



HAL
open science

Rendu visuel de surfaces nano-structurées : effet de l'ordre à courte distance

Natalia Matsapey

► **To cite this version:**

Natalia Matsapey. Rendu visuel de surfaces nano-structurées : effet de l'ordre à courte distance. Autre. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2013. Français. NNT : 2013EMSE0693 . tel-00862425

HAL Id: tel-00862425

<https://theses.hal.science/tel-00862425>

Submitted on 16 Sep 2013

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.



NNT : 2013 EMSE 0693

THÈSE

présentée par

Natalia MATSAPEY

pour obtenir le grade de
Docteur de l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne

Spécialité : Sciences des Matériaux

RENDU VISUEL DE SURFACES NANO-STRUCTURÉES : EFFET DE L'ORDRE À COURTE DISTANCE

soutenue à Saint-Etienne, le 6 juin 2013

Membres du jury

Président :	Mireille COMMANDRE	Professeur, Institut Fresnel - UMR 7249, Marseille
Rapporteurs :	Joël FONTAINE	Professeur, Laboratoire ICube UMR 7357 CNRS, Strasbourg
	Dominique JEULIN	Professeur, Centre de Morphologie Mathématique (MINES ParisTech), Paris
Directeur(s) de thèse :	David DELAFOSSÉ	Professeur, Ecole Nationale Supérieure des Mines, SMS-EMSE, CNRS: UMR5146, Saint- Etienne
	Manuel FLURY	Maitre de conférences, Laboratoire Hubert Curien, CNRS: UMR5516, Saint-Etienne
	Jenny FAUCHEU	Enseignant-chercheur, Ecole Nationale Supérieure des Mines, SMS-EMSE, CNRS: UMR5146, Saint-Etienne

Spécialités doctorales :
 SCIENCES ET GENIE DES MATERIAUX
 MECANIQUE ET INGENIERIE
 GENIE DES PROCÉDES
 SCIENCES DE LA TERRE
 SCIENCES ET GENIE DE L'ENVIRONNEMENT
 MATHEMATIQUES APPLIQUEES
 INFORMATIQUE
 IMAGE, VISION, SIGNAL
 GENIE INDUSTRIEL
 MICROELECTRONIQUE

Responsables :
 K. Wolski Directeur de recherche
 S. Drapier, professeur
 F. Gruy, Maître de recherche
 B. Guy, Directeur de recherche
 D. Graillet, Directeur de recherche
 O. Roustant, Maître-assistant
 O. Boissier, Professeur
 J.C. Pinoli, Professeur
 A. Dolgui, Professeur

EMSE : Enseignants-chercheurs et chercheurs autorisés à diriger des thèses de doctorat (titulaires d'un doctorat d'État ou d'une HDR)

AVRIL	Stéphane	PR2	Mécanique et ingénierie	CIS
BATTON-HUBERT	Mireille	PR2	Sciences et génie de l'environnement	FAYOL
BENABEN	Patrick	PR1	Sciences et génie des matériaux	CMP
BERNACHE-ASSOLLANT	Didier	PR0	Génie des Procédés	CIS
BIGOT	Jean Pierre	MR(DR2)	Génie des Procédés	SPIN
BILAL	Essaid	DR	Sciences de la Terre	SPIN
BOISSIER	Olivier	PR1	Informatique	FAYOL
BORBELY	Andras	MR(DR2)	Sciences et génie de l'environnement	SMS
BOUCHER	Xavier	PR2	Génie Industriel	FAYOL
BRODHAG	Christian	DR	Sciences et génie de l'environnement	FAYOL
BURLAT	Patrick	PR2	Génie Industriel	FAYOL
COLLOT	Philippe	PR0	Microélectronique	CMP
COURNIL	Michel	PR0	Génie des Procédés	DIR
DARRIEULAT	Michel	IGM	Sciences et génie des matériaux	SMS
DAUZERE-PERES	Stéphane	PR1	Génie Industriel	CMP
DEBAYLE	Johan	CR	Image Vision Signal	CIS
DELAFOSSÉ	David	PR1	Sciences et génie des matériaux	SMS
DESRAYAUD	Christophe	PR2	Mécanique et ingénierie	SMS
DOLGUI	Alexandre	PR0	Génie Industriel	FAYOL
DRAPIER	Sylvain	PR1	Mécanique et ingénierie	SMS
FEILLET	Dominique	PR2	Génie Industriel	CMP
FOREST	Bernard	PR1	Sciences et génie des matériaux	CIS
FORMISYN	Pascal	PR0	Sciences et génie de l'environnement	DIR
FRACZKIEWICZ	Anna	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
GARCIA	Daniel	MR(DR2)	Génie des Procédés	SPIN
GERINGER	Jean	MA(MDC)	Sciences et génie des matériaux	CIS
GIRARDOT	Jean-jacques	MR(DR2)	Informatique	FAYOL
GOEURIOT	Dominique	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
GRAILLOT	Didier	DR	Sciences et génie de l'environnement	SPIN
GROSSEAU	Philippe	DR	Génie des Procédés	SPIN
GRUY	Frédéric	PR1	Génie des Procédés	SPIN
GUY	Bernard	DR	Sciences de la Terre	SPIN
GUYONNET	René	DR	Génie des Procédés	SPIN
HAN	Woo-Suek	CR	Mécanique et ingénierie	SMS
HERRI	Jean Michel	PR1	Génie des Procédés	SPIN
INAL	Karim	PR2	Microélectronique	CMP
KLOCKER	Helmut	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
LAFORÉST	Valérie	MR(DR2)	Sciences et génie de l'environnement	FAYOL
LERICHE	Rodolphe	CR	Mécanique et ingénierie	FAYOL
LI	Jean Michel		Microélectronique	CMP
MALLIARAS	Georges	PR1	Microélectronique	CMP
MOI IMARD	Jérôme	PR2	Mécanique et ingénierie	CIS
MONTHEILLET	Franck	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
PERIER-CAMBY	Laurent	PR2	Génie des Procédés	DFG
PIJOLAT	Christophe	PR0	Génie des Procédés	SPIN
PIJOLAT	Michèle	PR1	Génie des Procédés	SPIN
PINOLI	Jean Charles	PR0	Image Vision Signal	CIS
POURCHEZ	Jérémy	CR	Génie des Procédés	CIS
ROUSTANT	Olivier	MA(MDC)		FAYOL
STOLARZ	Jacques	CR	Sciences et génie des matériaux	SMS
SZAFNICKI	Konrad	MR(DR2)	Sciences et génie de l'environnement	CMP
TRIA	Assia		Microélectronique	CMP
VALDIVIESO	François	MA(MDC)	Sciences et génie des matériaux	SMS
VIRICELLE	Jean Paul	MR(DR2)	Génie des Procédés	SPIN
WOLSKI	Krzysztof	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
XIE	Xiaolan	PR1	Informatique	CIS

ENISE : Enseignants-chercheurs et chercheurs autorisés à diriger des thèses de doctorat (titulaires d'un doctorat d'État ou d'une HDR)

FORTUNIER	Roland	PR	Sciences et Génie des matériaux	ENISE
BERGHEAU	Jean-Michel	PU	Mécanique et Ingénierie	ENISE
DUBUJET	Philippe	PU	Mécanique et Ingénierie	ENISE
LYONNET	Patrick	PU	Mécanique et Ingénierie	ENISE
SMUROV	Igor	PU	Mécanique et Ingénierie	ENISE
ZAHOUANI	Hassan	PU	Mécanique et Ingénierie	ENISE
BERTRAND	Philippe	MCF	Génie des procédés	ENISE
HAMDI	Hédi	MCF	Mécanique et Ingénierie	ENISE
KERMOUCHE	Guillaume	MCF	Mécanique et Ingénierie	ENISE
RECH	Joël	MCF	Mécanique et Ingénierie	ENISE
TOSCANO	Rosario	MCF	Mécanique et Ingénierie	ENISE
GUSSAROV	Andrey	Enseignant contractuel	Génie des procédés	ENISE

PR 0	Professeur classe exceptionnelle
PR 1	Professeur 1 ^{ère} classe
PR 2	Professeur 2 ^{ème} classe
PU	Professeur des Universités
MA (MDC)	Maître assistant
DR	Directeur de recherche

Ing.	Ingénieur
MCF	Maître de conférences
MR (DR2)	Maître de recherche
CR	Chargé de recherche
EC	Enseignant-chercheur
IGM	Ingénieur général des mines

SMS	Sciences des Matériaux et des Structures
SPIN	Sciences des Processus Industriels et Naturels
FAYOL	Institut Henri Fayol
CMP	Centre de Microélectronique de Provence
CIS	Centre Ingénierie et Santé

Remerciements

Je remercie l'Ecole des Mines de Saint-Etienne pour avoir proposé cette bourse de thèse. Merci à Saint-Etienne Métropole et à l'Institut Carnot SensoMines pour avoir participé au financement de ces travaux.

Je souhaite adresser mes plus profonds respects à mes directeurs de thèse, leur avis et leur soutien ont été déterminant dans la qualité de ce travail, et notamment de ce manuscrit. Je remercie chaleureusement David Delafosse pour m'avoir donné l'opportunité de réaliser ce travail et de m'avoir fait confiance durant ces trois années. Un immense merci à Jenny Faucheu d'avoir partagé sa passion pour la recherche, de m'avoir fait voir le monde de la science sous un autre angle, de m'avoir appris à prendre du recul sur mon travail, d'avoir toujours été disponible pour moi, même pendant la période de son congé maternité, et finalement pour son discours très touchant le jour de ma soutenance. Je remercie également Manuel Flury pour sa disponibilité pour ces encouragements lors des passages difficiles durant ces trois années.

Je voudrais exprimer toute ma reconnaissance à Pierre Chavel, je le remercie d'avoir trouvé du temps pour suivre l'avancement de ma thèse et pour ses remarques toujours pertinentes qui ont permis d'orienter ce travail vers la meilleure direction possible.

Je remercie mes rapporteurs M Jeulin et M Fontaine d'avoir lu et jugé ce travail, ainsi que Mme Commandré pour avoir accepté de faire partie du jury.

Je voudrais remercier Joël Monnatte pour son énorme aide dans la conception mécanique et informatique du goniomètre. Merci pour sa curiosité technique, pour sa capacité à expliquer des choses compliquées de manière simple. J'ai par ailleurs particulièrement apprécié sa bonne humeur. Merci également à deux stagiaires Hong Quang Luu et Audric Wonkam d'avoir apporté des premières briques dans le développement de l'interface du goniomètre, et à Hugues Faucheu pour son travail sur l'automatisation des mesures.

Je souhaite remercier chaleureusement Max Boudes pour la fabrication des structures présentées dans ce manuscrit. Je le remercie pour son implication dans le travail de cette thèse et de sa patience.

Merci à tous les membres de l'atelier mécanique de l'Ecole des Mines et plus particulièrement à Gilles Chauve pour son effort colossal pour la réalisation de nombreuses pièces métalliques du dispositif optique conçu.

Un grand merci aux membres du centre SMS de l'Ecole des Mines ainsi qu'à ceux du laboratoire Hubert Curien qui ont participé au travail de cette thèse d'une façon ou d'une autre.

Je souhaite aussi remercier les membres du personnel administratif et technique de l'Ecole des Mines de Saint Etienne pour les services qu'ils m'ont rendus.

Une pensée à toute l'équipe des doctorants de l'Ecole des Mines qui m'entouraient durant cette thèse et qui ont beaucoup contribué à la bonne humeur. Je garderai un bon souvenir de toutes les sorties au Soggy Bottom, de toutes les soirées, des sorties barbecue et des week ends qu'on a passé ensemble.

Mes derniers remerciements vont à ma famille et à mes amis qui m'ont soutenu pendant ces années et pendant la rédaction. En particulier, merci à Jinane Tarabay avec qui on a vécu ensemble cette expérience de thèse, surtout les derniers mois qu'on a passé en colocation.

Un grand merci à ma belle-famille pour leur intérêt pour mon travail et leurs encouragements. Je les remercie également d'avoir assisté à ma soutenance.

Le plus fort de ces remerciements est pour mon mari Julien. Je suis extrêmement reconnaissante pour sa patience, pour son aide et son soutien durant ma thèse et particulièrement pendant la rédaction de ce manuscrit.

Table des matières

CHAPITRE 1 . ETAT DE L'ART : LUMIERE ET EFFETS COLORES DE SURFACES NANO-MICRO-STRUCTUREES5

1.1	DESCRIPTIONS DE LA LUMIERE ET LUMIERE ONDULATOIRE.....	7
1.2	LUMIERE, SPECTRE ET COULEUR.....	11
1.2.1	<i>Lumière blanche.....</i>	11
1.2.2	<i>Vision colorée et classification des couleurs</i>	12
1.2.3	<i>Observateur standard et diagramme de chromaticité</i>	13
1.2.4	<i>Origines de la couleur</i>	17
1.3	COULEURS STRUCTURALES INTERFERENTIELLES	18
1.3.1	<i>Interférences d'une lame mince.....</i>	19
1.3.2	<i>Diffraction par un réseau</i>	20
1.3.3	<i>Cristaux photoniques : généralisation des phénomènes colorés d'origine physique.....</i>	25
1.4	MODELISATION DES PROPRIETES OPTIQUES DES MATERIAUX NANOSTRUCTURES PAR METHODE MODALE.....	27
1.5	STRUCTURATION SUBMICRONIQUE DE L'ALUMINIUM PAR ANODISATION.....	29
1.5.1	<i>Mécanisme de formation des couches anodiques</i>	30
1.5.2	<i>Conditions expérimentales de l'anodisation</i>	32
1.5.3	<i>Propriétés optiques des structures d'alumine poreuse</i>	33
1.6	CARACTERISATION OPTIQUE BIDIRECTIONNELLE	36
1.6.1	<i>Éléments de la radiométrie.....</i>	36
1.6.2	<i>De la radiométrie à la photométrie</i>	37
1.6.3	<i>Caractérisation optique bidirectionnelle.....</i>	39
1.6.3.1	<i>Instruments de caractérisation bidirectionnelle</i>	40
1.7	CONCLUSION DU CHAPITRE	42

CHAPITRE 2 . CONCEPTION DU GONIOMETRE OPTIQUE OPTIMINES43

2.1	MATERIAUX GONIO-APPARENTS : CAHIER DES CHARGES POUR LEUR CARACTERISATION	45
2.1.1	<i>Définition des matériaux gonio-apparents</i>	45
2.1.2	<i>Comment caractériser les matériaux gonio-apparents ?.....</i>	46
2.2	CONCEPTION ET REALISATION DU GONIOMETRE OPTIMINES	47
2.2.1	<i>Choix de la source, du détecteur et système optique.....</i>	47
2.2.1.1	<i>Conception du bras d'éclairage</i>	47
2.2.1.2	<i>Bras de détection</i>	51
2.2.1.3	<i>Supports mécaniques des optiques.....</i>	55
2.2.1.4	<i>Géométrie de l'échantillon et conception du porte-échantillon</i>	56
2.2.2	<i>Réglages optiques et mécaniques du système.....</i>	57
2.2.2.1	<i>Alignement des optiques des bras d'éclairage et de détection.....</i>	58
2.2.2.2	<i>Autres réglages sur la source et le détecteur</i>	59
2.2.2.3	<i>Positionnement de l'échantillon.....</i>	60
2.2.3	<i>Mesure de la BRDF.....</i>	63
2.2.3.1	<i>Incertitude de mesure</i>	65
2.2.3.2	<i>Dynamique de l'instrument et utilisation de filtres de densité neutre</i>	68
2.2.4	<i>Représentation de la BRDF</i>	69
2.2.5	<i>Moteurs et leurs déplacements</i>	71
2.2.5.1	<i>Moteurs pas à pas</i>	71
2.2.5.2	<i>Angle de pas des moteurs et jeu mécanique.....</i>	72

2.2.5.3	Changement de repères échantillon ($\theta_i, \theta_r, \phi_r$) – instrument ($\alpha, \beta, \gamma, \delta$).....	73
2.2.5.4	Définition de séquences de balayage de θ_r, ϕ_r	77
2.2.5.5	Optimisation des déplacements.....	79
2.2.6	<i>Gestion informatique et interface OptiMines</i>	81
2.2.6.1	Choix de l'environnement LabVIEW.....	81
2.2.6.2	Interface générale.....	82
2.2.6.3	Acquisition des données.....	84
2.2.6.4	Stockage des résultats.....	85
2.3	VALIDATION DE L'INSTRUMENT.....	87
2.3.1	<i>Matériau diffusant de référence Spectralon</i>	87
2.3.2	<i>Efficacité pour la caractérisation des matériaux gonio-apparents</i>	89
2.4	CONCLUSION DU CHAPITRE.....	94
CHAPITRE 3 . MATERIAUX A EFFETS COLORES OBTENUS PAR VOIE ELECTROCHIMIQUE		96
3.1	PREPARATION DES ECHANTILLONS.....	98
3.1.1	<i>Aluminium anodisé</i>	98
3.1.2	<i>Prélèvement de la couche d'alumine poreuse</i>	100
3.1.3	<i>Prélèvement du substrat d'aluminium</i>	100
3.2	ETUDE DES PROPRIETES OPTIQUES DU SUBSTRAT METALLIQUE : ALUMINIUM TEXTURE.....	101
3.2.1	<i>Caractérisation optique par OptiMines</i>	102
3.2.2	<i>Caractérisation structurale de l'échantillon</i>	105
3.2.2.1	Analyse de la topographie.....	105
3.2.3	<i>Modélisation des propriétés optiques en réflexion</i>	109
3.2.3.1	Modèle analytique basée sur une approche scalaire.....	109
3.2.3.2	Simulation par la Méthode Modale de Fourier (MMF).....	118
3.2.4	<i>Conclusion sur le comportement en réflexion aluminium texturé</i>	126
3.3	ETUDE DES PROPRIETES OPTIQUES DE L'ALUMINE MESOPOREUSE.....	126
3.3.1	<i>Sélection d'échantillons</i>	126
3.3.2	<i>Caractérisation structurale des échantillons</i>	127
3.3.2.1	Analyse de la surface.....	127
3.3.2.2	Analyse des paramètres géométriques des pores.....	128
3.3.2.3	Analyse de l'épaisseur de la couche.....	135
3.3.3	<i>Caractérisation optique par OptiMines</i>	138
3.3.3.1	Aluminium anodisé.....	138
3.3.3.2	Membrane d'alumine poreuse.....	143
3.3.4	<i>Modélisation par la méthode modale</i>	144
3.3.4.1	Modélisation par homogénéisation de la couche poreuse.....	145
3.3.4.2	Modélisation par une structure poreuse périodique.....	148
3.3.4.3	Modélisation par une structure poreuse désordonnée.....	151
3.3.4.4	Modélisation par une structure poreuse avec le désordre aléatoire.....	154
3.3.5	<i>Conclusion sur l'effet de la structure de la couche poreuse</i>	156
3.4	CONCLUSION DU CHAPITRE.....	157
CONCLUSION GENERALE.....		158
ANNEXE A. LA THEORIE ELECTROMAGNETIQUE RIGOUREUSE (METHODE MODALE DE FOURIER).....		162
ANNEXE B. ETUDE DES LENTILLES POUR LE BRAS D'ECLAIRAGE D'OPTIMINES.....		168

ANNEXE C. CODE MATLAB POUR LE CHANGEMENT DE REPERES ECHANTILLON ($\theta_i, \theta_r, \varphi_r$) – INSTRUMENT ($\alpha, \beta, \gamma, \delta$).....	177
ANNEXE D. FONCTIONS COLORIMETRIQUES DU SYSTEME XYZ CIE.....	182
ANNEXE E. LA MICROSCOPIE A FORCE ATOMIQUE	184
ANNEXE F. CODE MATLAB POUR LE CALCUL DE LA DIFFRACTION PAR UN RESEAU DE CUPULES.....	186
ANNEXE G. LA MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE	190
ANNEXE H. CALCUL DE LA DISTANCE MOYENNE ENTRE LES PORES ET DU RAYON MOYEN A PARTIR DES IMAGES BINAIRES.	192

Introduction générale

Les matériaux nanostructurés se sont développés dans les années 80 et font l'objet de nombreuses recherches car ils ouvrent la voie à un grand nombre d'applications industrielles. Dans certains cas, en créant des nanostructures de dimensions de l'ordre de la longueur d'onde du visible, des effets colorés sont obtenus. Ces couleurs dites structurales sont la conséquence d'une interaction complexe entre la lumière visible et les structures de la surface. La structuration aux longueurs d'onde du visible (qu'on appellera structuration submicronique) a constitué un véritable défi pour les micro-nano-technologies. Les procédés utilisés actuellement tels que la gravure laser ou la lithographie par faisceau d'électrons ou d'ions, sont souvent coûteux en infrastructure et permettent difficilement de produire des nanostructures sur de grandes surfaces. D'une manière générale, les méthodes actuellement utilisées pour obtenir une structuration de surface à l'échelle submicronique permettent d'obtenir une périodicité parfaite des structures mais restent cependant limitées en termes de surfaces traitées. Cette limitation de surface peut être due à des limitations technologiques et à des contraintes de coûts d'infrastructures. Dans le cadre de cette thèse, une méthode de nanostructuration de surface par anodisation est utilisée pour modifier l'aspect d'une surface d'aluminium. Cette technique présente l'avantage d'être mature industriellement et de permettre de structurer à la fois des grandes surfaces et des surfaces de forme complexe. Cependant cette méthode ne permet pas d'obtenir une périodicité parfaite de la structuration. Il n'en reste pas moins que des effets colorés ont été observés. Le but de cette thèse est d'établir une compréhension des phénomènes optiques mis en jeu dans l'obtention de ces effets colorés. En particulier l'impact de la non-périodicité et de l'ordre à courte distance sur ces effets sera exploré.

Cette thèse présente trois entrées possibles, premièrement le phénomène physique d'interaction lumière-matière nanostructurée, sa compréhension et sa modélisation deuxièmement le matériau, son élaboration et sa caractérisation morphologique, et enfin, troisièmement le développement instrumental permettant la caractérisation optique du rendu visuel du matériau étudié. Ainsi une revue bibliographique présentant elle aussi trois entrées est proposée dans le chapitre 1. Premièrement, les bases de la théorie électromagnétique de la lumière et plus particulièrement les phénomènes d'optique ondulatoire qui peuvent donner lieu aux couleurs dites structurales seront détaillés. Des notions utiles de colorimétrie ainsi qu'une présentation des méthodes de simulation numérique seront aussi présentées. Deuxièmement, une présentation du procédé de fabrication par voie électrochimique dite anodisation d'aluminium qui permet de produire des structures submicroniques de surface et procurant des effets colorés. Enfin troisièmement un état de l'art des différents équipements de

caractérisation optique de l'aspect de surfaces centré en particulier sur les instruments de caractérisation bidirectionnelle sera proposé.

Le chapitre 2 est dédié au travail de développement instrumental qu'a nécessité cette thèse. En effet un instrument de caractérisation optique bidirectionnelle présentant des spécifications particulières pour l'analyse de surfaces gonio-apparentes colorées a été développé et utilisé dans le cadre de cette thèse. Ce chapitre présente le développement complet du spectro-goniomètre OptiMines. Dans la première section, un cahier des charges du système établi selon les objectifs de caractérisation est présenté. Dans la seconde section, la conception et la réalisation du système sur le plan mécanique et optique avec les différents niveaux de réglages nécessaires sont exposées. De plus, la méthode de mesure de la fonction de distribution de réflectance bidirectionnelle avec les explications sur la gestion informatique d'un tel système est décrite. En effet, une telle mesure génère un grand nombre de données qu'il faut savoir exploiter facilement et efficacement.

Le but du chapitre 3 est de présenter l'étude des effets colorés apparaissant lors de l'observation de certaines surfaces d'aluminium anodisé. Nous avons étudiés deux séries de matériaux structurés à une échelle submicronique et présentant des effets colorés. Tous deux ont été fabriqués par anodisation d'aluminium. Lors de cette réaction électrochimique, une couche d'alumine poreuse se forme sur un échantillon en aluminium. Cette couche poreuse possède caractéristiques morphologiques particulières présentant une structuration auto-ordonnée à courte distance. En fonction des conditions expérimentales, la distance caractéristique de cet arrangement peut être contrôlée de sorte que des effets colorés soient observés. Ensuite, en dissolvant la couche d'alumine, une surface d'aluminium texturée présentant elle aussi un ordre à courte distance peut être révélée. Une fois encore, un choix adéquat de distance caractéristique permet d'obtenir des effets colorés. Les phénomènes d'interaction lumière-matière prenant place à la surface et à l'intérieur de ces deux séries d'échantillons sont au cœur des travaux de thèse présentés. En particulier ce chapitre 3 regroupe les données expérimentales de caractérisation optique des échantillons étudiés. Il expose également une compréhension des phénomènes mis en jeu lors de l'apparition d'effets colorés sur ces surfaces d'aluminium anodisé en nous basant sur les caractérisations optique et microstructurale des échantillons associées à une modélisation de l'interaction entre rayonnement et matière structurée. Dans la première section de ce chapitre, nous présenterons la préparation des échantillons. La deuxième section est consacrée à l'étude des propriétés structurales et optiques des échantillons d'aluminium texturés. Afin d'exposer clairement une compréhension des phénomènes optiques mis en jeu, nous nous proposons de comparer une double approche de simulation. Premièrement, une méthode scalaire simple et élémentaire en deux dimensions permettra d'illustrer qualitativement le phénomène. En complément, une simulation par méthode modale rigoureuse en deux dimensions et trois dimensions permettra

de valider ces premiers résultats et d'affiner la compréhension des effets colorés observés. La troisième section est consacrée à l'étude des propriétés structurales et optiques des échantillons d'aluminium anodisé présentant une couche d'alumine poreuse. Après une analyse fine des caractéristiques structurales et en particulier de la distance caractéristique de l'ordre à courte distance des échantillons. En complément, des mesures de BRDF seront présentées et mis en regard de résultats de simulations par méthode modale. Un accent sera mis sur l'impact du « désordre » de la structure, c'est-à-dire les effets du passage d'une structure périodique à une structure présentant un ordre à courte distance. En particulier, nous démontrerons que les effets colorés sont exacerbés dans les structures ordonnées à courte distance. Enfin, nous tenterons de proposer une quantification pertinente de la notion de « désordre » en lien avec l'outil de simulation de manière à proposer une démarche de simulation permettant d'une part d'explorer numériquement les effets colorés accessibles et d'autre part de lier les caractéristiques microstructurales et donc les conditions expérimentales à ces effets colorés.

Chapitre 1 . État de l'art : Lumière et effets colorés de surfaces nano-micro-structurées

Ce premier chapitre développera les différentes notions essentielles et les travaux antérieurs sous la forme d'un état de l'art dans le domaine de l'interaction de la lumière avec des matériaux permettant des effets colorés. Ainsi, dans la première section, nous exposerons les bases de la théorie électromagnétique de la lumière. Les notions de l'optique ondulatoire seront évoquées dans la section 1.1. La lumière polychromatique, la physique de la couleur et la classification de la couleur seront traitées dans la section suivante 1.2 avec l'approche de la colorimétrie. Nous détaillerons ensuite dans la section 1.3 les phénomènes de l'optique ondulatoire qui peuvent donner lieu aux couleurs dites structurales. La section 1.4 présentera une des méthodes de simulation de ces phénomènes lors de l'interaction de la lumière avec des structures submicroniques. La méthode de fabrication de telles structures sera exposée dans la section 1.5.

Nous passerons ensuite aux méthodes de caractérisation optique de l'aspect de surfaces et présenterons plus en détails l'état de l'art sur des instruments de caractérisation bidirectionnelle.

1.1	DESCRIPTIONS DE LA LUMIERE ET LUMIERE ONDULATOIRE	7
1.2	LUMIERE, SPECTRE ET COULEUR	11
1.2.1	<i>Lumière blanche</i>	11
1.2.2	<i>Vision colorée et classification des couleurs</i>	12
1.2.3	<i>Observateur standard et diagramme de chromaticité</i>	13
1.2.4	<i>Origines de la couleur</i>	17
1.3	COULEURS STRUCTURALES INTERFERENTIELLES.....	18
1.3.1	<i>Interférences d'une lame mince</i>	19
1.3.2	<i>Diffraction par un réseau</i>	20
1.3.3	<i>Cristaux photoniques : généralisation des phénomènes colorés d'origine physique</i>	25
1.4	MODELISATION DES PROPRIETES OPTIQUES DES MATERIAUX NANOSTRUCTURES PAR METHODE MODALE	27
1.5	STRUCTURATION SUBMICRONIQUE DE L'ALUMINIUM PAR ANODISATION	29
1.5.1	<i>Mécanisme de formation des couches anodiques</i>	30
1.5.2	<i>Conditions expérimentales de l'anodisation</i>	32
1.5.3	<i>Propriétés optiques des structures d'alumine poreuse</i>	33
1.6	CARACTERISATION OPTIQUE BIDIRECTIONNELLE.....	36
1.6.1	<i>Éléments de la radiométrie</i>	36
1.6.2	<i>De la radiométrie à la photométrie</i>	37
1.6.3	<i>Caractérisation optique bidirectionnelle</i>	39
1.6.3.1	Instruments de caractérisation bidirectionnelle.....	40
1.7	CONCLUSION DU CHAPITRE	42
3.3.2	<i>Caractérisation structurale des échantillons</i>	127
3.3.2.1	Analyse de la surface	127
3.3.2.2	Analyse des paramètres géométriques des pores	128
3.3.2.3	Analyse de l'épaisseur de la couche	135
3.3.3	<i>Caractérisation optique par OptiMines</i>	138
3.3.3.1	Aluminium anodisé	138
3.3.3.2	Membrane d'alumine poreuse	143
3.3.4	<i>Modélisation par la méthode modale</i>	144
3.3.4.1	Modélisation par homogénéisation de la couche poreuse.....	145
3.3.4.2	Modélisation par une structure poreuse périodique.....	148
3.3.4.3	Modélisation par une structure poreuse désordonnée	151
3.3.4.4	Modélisation par une structure poreuse avec le désordre aléatoire	154
3.3.5	<i>Conclusion sur l'effet de la structure de la couche poreuse</i>	156
3.4	CONCLUSION DU CHAPITRE	157

1.1 Descriptions de la lumière et lumière ondulatoire

On connaît trois descriptions de la lumière :

- La description géométrique (traitement des systèmes de type microscope, télescope, lentilles...) qui explique la propagation dans les milieux isotropes,
- La description ondulatoire expliquant les phénomènes interférentiels,
- La description corpusculaire (optique quantique) qui explique en particulier les phénomènes photoélectriques.

Approche géométrique

L'approche géométrique s'appuie sur des principes fondamentaux qui font appel à la notion de rayon lumineux. Un rayon lumineux est un objet théorique : il n'a pas d'existence physique. Il sert de modèle de base à l'optique géométrique où tout faisceau de lumière est représenté par un ensemble de rayons lumineux.

L'optique géométrique repose sur trois principes fondamentaux :

- La propagation rectiligne de la lumière. Dans un milieu transparent, homogène et isotrope, la lumière se propage en ligne droite : les supports des rayons sont des droites.
- L'indépendance des rayons lumineux : un milieu transparent homogène peut transporter simultanément des rayons lumineux issus d'une même source, ou de plusieurs sources, dont les propagations sont indépendantes.
- Principe du retour inverse de la lumière : si la lumière suit un trajet quelconque d'un point A à un point B (y compris dans un système optique), alors la lumière peut suivre exactement le trajet inverse de B vers A. Autrement dit, le trajet suivi par la lumière est indépendant du sens de propagation.

Le comportement de la lumière à l'interface de deux milieux est décrit par les lois de Snell-Descartes. Si un rayon se propage dans un milieu homogène et isotrope d'indice de réfraction n_1 et tombe sur une surface d'un milieu d'indice de réfraction n_2 , au niveau de l'interface :

- 1) Le rayon réfléchi et le rayon réfracté sont contenus dans le plan d'incidence.
- 2) L'angle de réflexion est égal et opposé à l'angle d'incidence.
- 3) L'angle de réfraction est lié à l'angle d'incidence par la formule :

$$n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2 \quad (1.1)$$

où θ_1 est l'angle d'incidence et θ_2 est l'angle de réfraction (Figure 1.1). Le rayon incident et le rayon réfracté sont toujours de part et d'autre de la normale.

L'utilisation exclusive de l'optique géométrique fournit des résultats suffisants dans un très grand nombre de problèmes, en particulier en ce qui concerne la formation des images dans les systèmes optiques. Par contre, l'étude complète de la propagation de la lumière ne peut se faire qu'en tenant compte de son caractère ondulatoire.

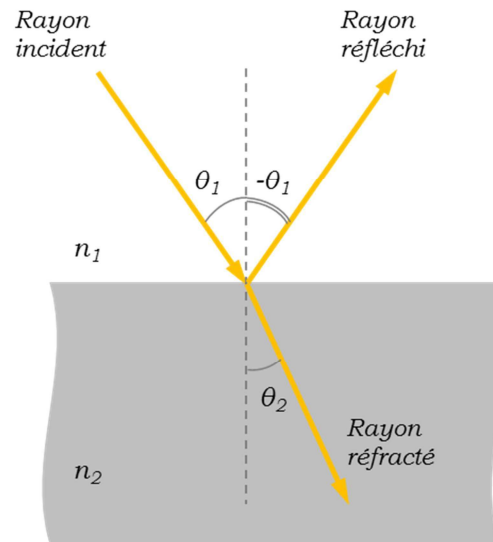


Figure 1.1. Schéma de la loi de Snell-Descartes : Réflexion et réfraction d'un rayon.

Description quantique

La description quantique de la lumière permet d'interpréter exactement les phénomènes d'émission et d'absorption ce qui n'est pas possible avec la théorie électromagnétique ni l'optique géométrique. Les échanges d'énergie entre matière et rayonnement ne se font que par « quanta » indivisibles, chaque quantum étant le produit de la fréquence ν émise ou absorbée par la constante de Planck $h=6.624 \cdot 10^{-34}$ J·s :

$$U = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad (1.2)$$

où c est la vitesse de la lumière et λ est la longueur d'onde de l'onde électromagnétique.

Les deux aspects quantique et ondulatoire ne sont pas contradictoires et coexistent dans le cadre de la théorie quantique.

Quand la lumière rencontre des objets dont les dimensions sont proches de sa longueur d'onde, sa propagation ne peut plus être expliquée par l'approximation de l'optique géométrique. Il convient d'utiliser une approximation plus fine, le modèle ondulatoire. L'interaction de la lumière avec de tels obstacles provoque des phénomènes particuliers, qui seront présentés au cours de ce manuscrit. Dans la suite nous allons donc présenter plus en détail les bases de la théorie de la lumière ondulatoire en considérant la lumière monochromatique (caractérisée par une seule longueur d'onde λ et donc fréquence ν).

La lumière est un phénomène vibratoire. Elle se propage à partir d'une source en transportant de l'énergie le long d'un rayon. Selon Maxwell [1], tout rayonnement lumineux monochromatique peut être considéré comme lié à la propagation par ondes d'un champ électrique \vec{E} et d'un champ magnétique \vec{H} , ayant tous deux la fréquence ν du rayonnement.

Dans le vide, dans les régions démunies de charge et de courant, les composantes en coordonnées cartésiennes du champ satisfont l'équation d'onde :

$$\frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial z^2} = -\frac{1}{c} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} \quad (1.3)$$

où c représente la célérité de la lumière dans le vide.

L'ensemble de l'électromagnétisme est décrit par les équations de Maxwell :

$$\begin{aligned} \nabla \times \vec{H} &= \vec{j} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} & \nabla \times \vec{E} &= -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \\ \nabla \cdot \vec{D} &= \rho & \nabla \cdot \vec{B} &= 0 \end{aligned} \quad (1.4)$$

où \vec{D} est le déplacement électrique, \vec{B} est l'induction magnétique, \vec{j} est la densité volumique de courant et ρ est la densité de charge.

Ces équations locales suffisent à décrire l'interaction d'une onde électromagnétique avec la matière. Toutes les grandeurs sont liées deux à deux lorsqu'il n'y a pas de dispersion :

$$\vec{j} = \bar{\sigma}_c \vec{E} \quad \vec{D} = \bar{\epsilon} \vec{E} \quad \vec{B} = \bar{\mu} \vec{H} \quad (1.5)$$

où $\bar{\sigma}_c$ est la conductivité électrique du matériau, $\bar{\epsilon}$ est sa permittivité électrique et $\bar{\mu}$ est sa perméabilité magnétique. Dans le cas général, ce sont des tenseurs. Pour un matériau isotrope, ce sont des scalaires.

En fonction de ces équations, \vec{D} et \vec{B} s'écrivent :

$$\begin{aligned} \vec{D} &= \bar{\epsilon} \vec{E} = \epsilon_0 \epsilon_r \vec{E} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \\ \vec{B} &= \bar{\mu} \vec{H} = \mu_0 \mu_r \vec{H} = \mu_0 \vec{H} + \vec{M} \end{aligned} \quad (1.6)$$

où \vec{P} et \vec{M} sont respectivement la polarisation et l'aimantation. ϵ_0 et μ_0 désignent respectivement la permittivité électrique et perméabilité magnétique du vide. ϵ_r et μ_r sont respectivement la permittivité électrique relative et perméabilité magnétique relative du milieu et $\mu_0 \epsilon_0 c^2 = 1$.

En optique, le matériau étudié est souvent un milieu diélectrique sans charges. Dans ce cas les termes sources des équations de Maxwell sont éliminés ($\rho = 0$, $\vec{j} = 0$). Par ailleurs, pour les matériaux non magnétiques $\mu_r = 1$.

Finalement, après ces simplifications, les solutions possibles des équations de Maxwell sont des ondes planes progressives du type :

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} \quad \vec{k} \cdot \vec{E} = 0 \quad (1.7)$$

avec $|\vec{k}| = k = \omega\sqrt{\epsilon_0\epsilon_r\mu_0}$, où ω est la pulsation de l'onde et \vec{k} est son vecteur d'onde. \vec{E}_0 est un vecteur constant qui désigne l'amplitude du champ électrique.

Dans chaque plan défini par $\vec{k} \cdot \vec{r} = Cte$, le champ électrique \vec{E} est une fonction sinusoïdale du temps. En posant $\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t = Cte$ on définit un plan normal au vecteur d'onde \vec{k} où toutes les ondes sont en phase au même instant t . On appelle ce plan un plan d'onde ou surface d'onde. Il se déplace dans la direction \vec{k} à la vitesse : $v = \omega / |\vec{k}|$, appelée vitesse de phase de l'onde, d'où :

$$v = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0\epsilon_r\mu_0}} = \frac{c}{\sqrt{\epsilon_r}} \quad (1.8)$$

Le rapport c/v est une caractéristique du milieu. Il s'agit d'un paramètre sans dimension qui peut être complexe. Il est appelé indice complexe du milieu et est noté \tilde{n} :

$$\tilde{n} = \frac{c}{v} = n + i\kappa \quad (1.9)$$

La partie réelle n est appelée indice de réfraction ou indice optique. La partie imaginaire κ est appelée indice d'extinction du milieu (ou coefficient d'absorption). κ dépend fortement de la longueur d'onde dans le domaine du visible pour les matériaux colorés.

De la même manière, la fonction diélectrique complexe d'un matériau est $\tilde{\epsilon}(\omega)$ définie par :

$$\tilde{\epsilon}(\omega) = \tilde{n}^2(\omega) = \epsilon' + i\epsilon'' \quad (1.10)$$

soit, en égalant les parties réelles et imaginaires : $n^2 - \kappa^2 = \epsilon'$ et $2n\kappa = \epsilon''$.

La relation bien connue entre la fréquence ν , la vitesse de la lumière v et la longueur d'onde λ du rayonnement dans un milieu d'indice de réfraction n est :

$$v = \frac{c}{n} = \lambda\nu \quad (1.11)$$

On peut établir la relation entre la pulsation ω et le nombre d'onde k ($k = 2\pi / \lambda$) :

$$\omega = 2\pi\nu = \frac{ck}{n} \quad (1.12)$$

Polarisation

Une onde électromagnétique est caractérisée par sa pulsation ω et sa direction de propagation. Celle-ci est définie par le vecteur d'onde \vec{k} , mais aussi par la direction des vecteurs champ électrique et champ magnétique. C'est par ce critère qu'on différencie l'état de polarisation de la lumière :

- Si le champ électrique est parallèle au plan d'incidence et le champ magnétique est alors perpendiculaire à ce plan, on parle de mode TE (ou polarisation p).
- Si le champ électrique est perpendiculaire au plan d'incidence, on parle de mode TM (ou polarisation s).

Dans la lumière dite naturelle les vibrations lumineuses sont réparties au hasard dans un plan perpendiculaire à la direction de propagation. Ainsi, la lumière naturelle est non polarisée. Néanmoins, il est commun de modéliser la lumière naturelle par une moyenne de deux polarisations TE et TM.

1.2 Lumière, spectre et couleur

1.2.1 Lumière blanche

Le rayonnement visible, souvent appelé simplement la lumière, est une partie du rayonnement électromagnétique qui a le pouvoir d'exciter les cellules visuelles de l'œil humain. Les longueurs d'onde de la lumière sont comprises entre 380 nm et 780 nm. Chaque longueur d'onde se caractérise par une couleur. On appelle lumière monochromatique une lumière qui est caractérisée par une longueur d'onde unique. En ce qui concerne la *lumière blanche*, elle est composée d'ondes de longueurs différentes et provoque sur la rétine de l'œil humain l'impression de blanc. C'est donc une lumière dite polychromatique, ou composée.

La référence de la lumière blanche est celle issue du soleil. Son spectre est représenté sur la Figure 1.2. Dans la partie du spectre comprise entre 300 nm et 2 500 nm, le rayonnement solaire extraterrestre peut être assimilé au rayonnement d'un radiateur de Planck d'environ 6 000 K ; son maximum d'émission se situe autour de 480 nm. Au niveau de la surface de la terre, le spectre solaire est fortement atténué et modifié différents composants de l'atmosphère : ozone, oxygène, vapeur d'eau, gaz carbonique, aérosols et poussières. Ainsi, le rayonnement solaire au sol dépend de la distance du soleil à la terre, de latitude et hauteur du soleil sur l'horizon, de l'état de l'atmosphère [2].

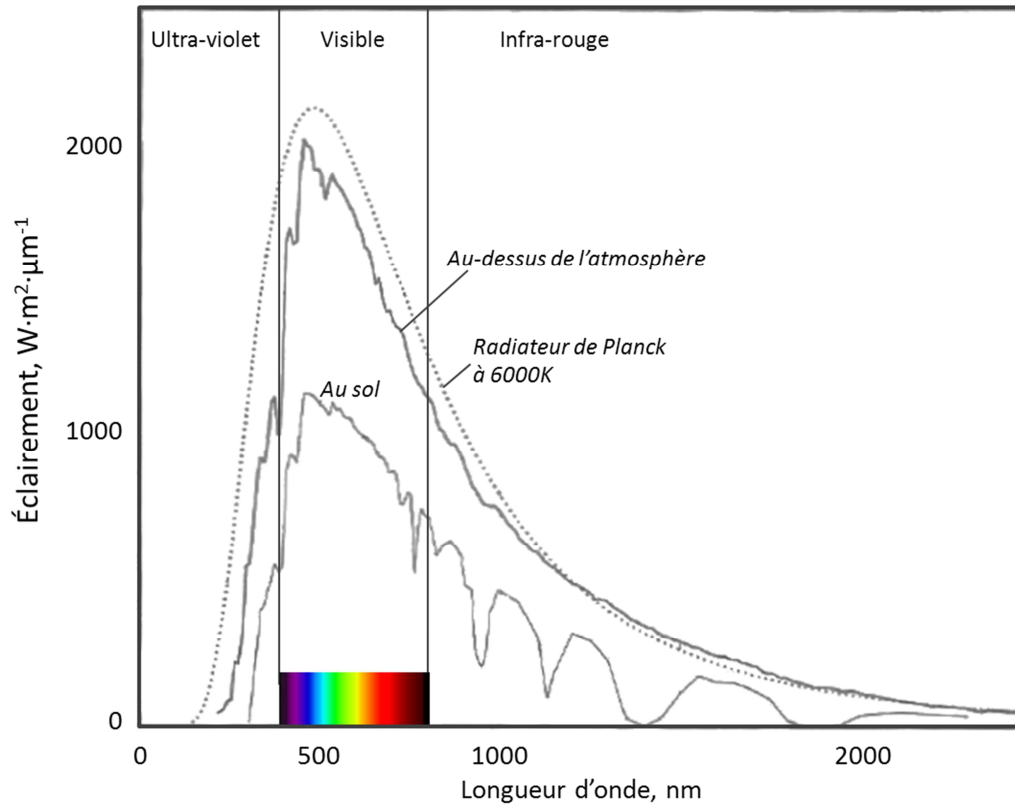


Figure 1.2. Répartition spectrale de l'éclairement solaire [2]. Le rayonnement au sol est évalué pour une hauteur moyenne du soleil en Europe, en milieu de journée par temps couvert.

1.2.2 Vision colorée et classification des couleurs

Le système visuel, c'est-à-dire le globe oculaire et le système nerveux associé, permet à l'homme de prendre conscience de son environnement. Tout d'abord, pour un sujet à vue normale, l'optique oculaire sélectionne les rayons lumineux émis, réfléchis ou transmis par les divers objets du monde extérieur et en forme une image sur la rétine, structure nerveuse active, qui tapisse le fond de l'œil. Puis cette image est codée sous forme d'impulsions électriques qui sont acheminées, par les fibres nerveuses constituant le nerf optique, aux aires visuelles cérébrales [3]. La vision des couleurs s'explique par la présence dans le système visuel humain de cellules sensibles aux rayonnements de composition spectrale différente, appelées cônes. À noter qu'il y a dans la rétine trois types de cônes ayant des courbes de sensibilité spectrale différentes, qui présentent respectivement un maximum dans le bleu (450 nm, cônes S pour *short*), le vert (530 nm, cônes M pour *medium*) et le rouge-orange (625 nm, cônes L pour *large*).

Dans les systèmes colorimétriques contemporains, la couleur est caractérisée par trois paramètres : teinte, clarté, saturation (Figure 1.3) [4].

La *teinte* distingue les sensations colorées : bleu, vert, jaune, rouge, bleu-vert, etc. Les teintes pures (celles qui correspondent à une seule longueur d'onde, et appelées de ce fait monochromatiques) sont réparties sur la circonférence d'un cercle. On parle dans ce cas de

couleurs pures. Entre les couleurs extrêmes du spectre visible, le rouge et le violet, on ajoute les pourpres correspondant à des proportions variables de ces deux couleurs.

La pureté (ou saturation) exprime degré de pureté relatif d'une couleur qualifiée de ni ternie ni grise. Dans un diagramme chromatique, la pureté diminue à mesure que l'on se déplace soit vers le noir, vers le blanc, ou vers un gris équivalent à sa clarté. On « désature » une couleur en ajoutant du blanc, ou du noir, ou du gris, ou encore sa couleur complémentaire. Une couleur totalement désaturée est en niveaux de gris.

La clarté est l'attribut de la sensation visuelle qui caractérise l'intensité lumineuse relative perçue d'une surface. Elle indique si une couleur est claire ou sombre et dans quelle mesure elle se rapproche du blanc ou du noir. Cette caractéristique s'applique également aux variétés progressives des gris qui se situent entre le noir et le blanc d'une échelle de gris neutre.

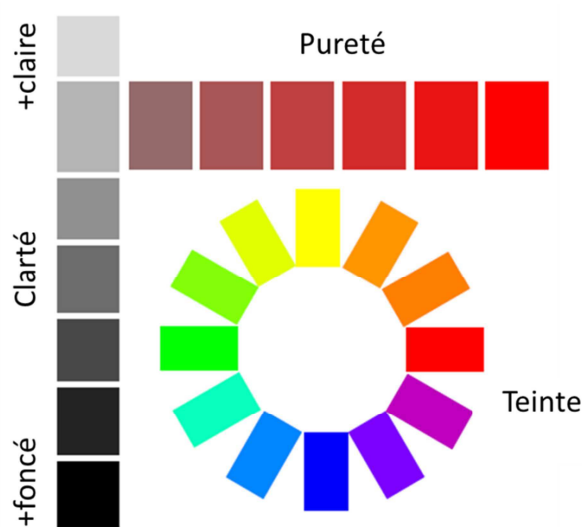


Figure 1.3. Illustration de trois paramètres de la couleur.

La teinte et de la pureté sont souvent groupées et appelées *chromaticité* [5]. Elle caractérise la couleur, tandis que la clarté est le degré d'intensité.

1.2.3 Observateur standard et diagramme de chromaticité

Afin de pouvoir définir et référencer universellement les couleurs, la Commission Internationale de l'Éclairage (CIE) a défini un sujet fictif, dit observateur standard ou de référence, dont la « vision » des couleurs a été définie à partir de résultats obtenus lors d'expériences d'égalisations colorées de Wright et de Guild (1929 à 1931) avec des de sujets réels, normaux et jeunes. C'est en 1931 qu'a été publié par la CIE le premier observateur colorimétrique standard ayant un angle d'ouverture du champ visuel de 2°. Par la suite, en 1964, un autre observateur colorimétrique de référence dit « supplémentaire » a été défini faisant intervenir des résultats expérimentaux pour un angle d'ouverture du champ visuel de 10°. . A

partir de ces résultats, les fonctions colorimétriques $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$, $\bar{z}(\lambda)$ sont définies [2], [6], [7]. Ces fonctions traduisent la sensibilité relative de l'observateur standard 2° ou 10°.

Dans la même démarche de standardisation, la CIE a entrepris la définition d'illuminants normalisés. Les illuminants de A à D et F correspondent à des différentes sources lumineuses existantes. La *source équiénergétique E* est une source étalon fictive intéressante ayant une répartition spectrale constante dans tout le spectre visible : cette source fictive est malheureusement irréalisable avec une bonne précision [3], [8].

A l'aide des fonctions colorimétriques, la CIE a développé un système colorimétrique XYZ permettant de représenter les couleurs à partir d'un spectre dans un diagramme plan en tenant compte des particularités de la vision humaine. Ainsi le calcul des composantes trichromatiques, appelées aussi coefficients tristimulaires, X, Y et Z s'effectue par des formules suivantes :

$$\begin{aligned}
 X &= K \int S(\lambda) \cdot \bar{x}(\lambda) \cdot R(\lambda) d\lambda \\
 Y &= K \int S(\lambda) \cdot \bar{y}(\lambda) \cdot R(\lambda) d\lambda \\
 Z &= K \int S(\lambda) \cdot \bar{z}(\lambda) \cdot R(\lambda) d\lambda \\
 K &= \frac{100}{\int S(\lambda) \cdot \bar{y}(\lambda) d\lambda}
 \end{aligned} \tag{1.13}$$

où $S(\lambda)$ est la distribution spectrale relative de l'illuminant, $R(\lambda)$ est le spectre de réflexion de l'échantillon, K est le coefficient de normalisation et le domaine d'intégration est le visible. Dans le cas de couleur en transmission, $R(\lambda)$ est remplacé par $T(\lambda)$, le spectre de transmission de l'échantillon.

Cette méthode de passage du spectre lumineux aux coefficients tristimulaires X, Y et Z, est illustrée sur la Figure 1.4.

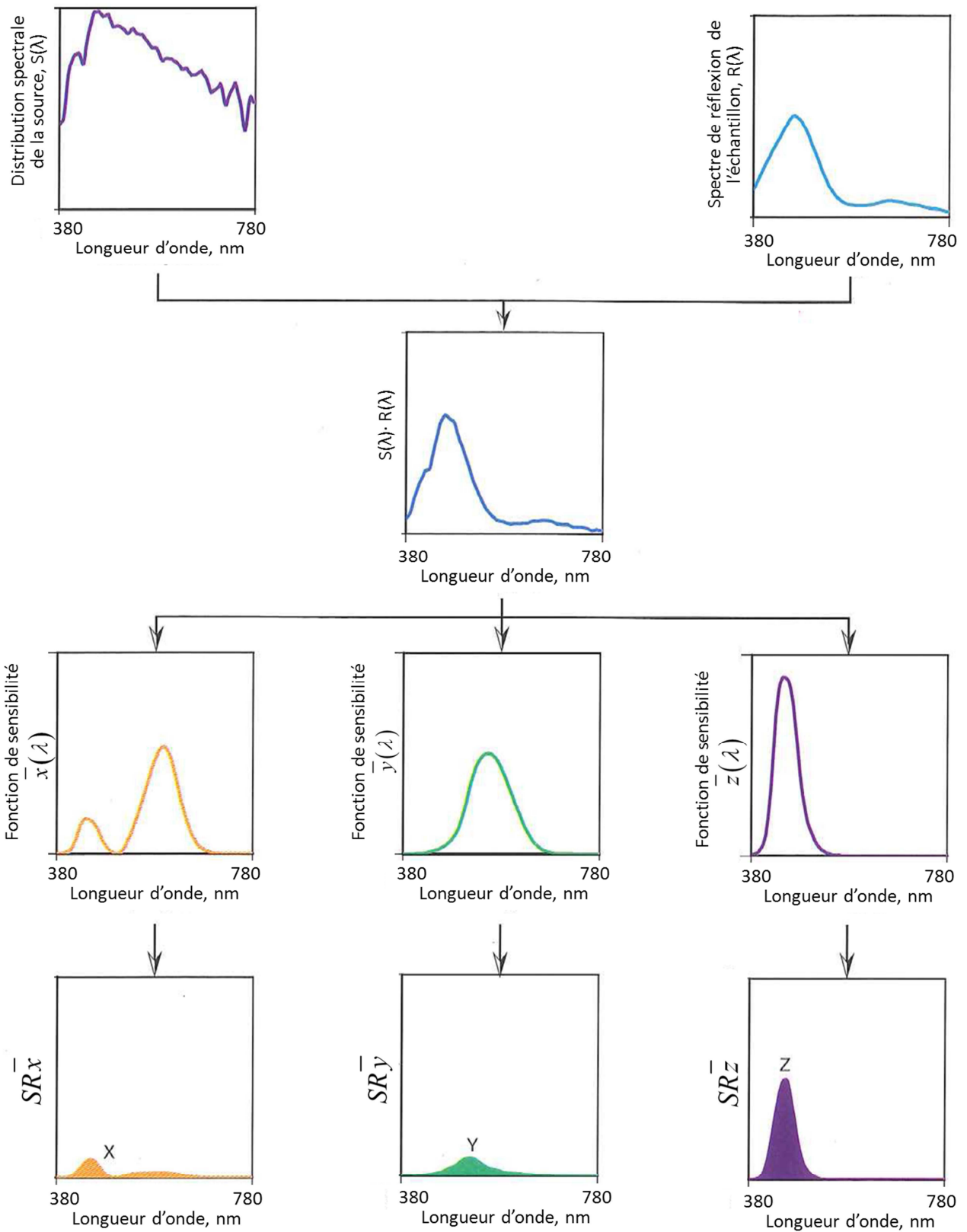


Figure 1.4. Illustration de la méthode de calcul des valeurs des composantes trichromatiques X, Y et Z [7].

Un mode de représentation communément utilisé est le diagramme de chromaticité. Il s'agit de la représentation des coordonnées (X,Y) normalisées notées (x,y) . Les coordonnées trichromatiques x et y sont reliées aux composantes trichromatiques X , Y et Z d'une couleur quelconque par des relations suivantes :

$$x = \frac{X}{(X + Y + Z)}, \quad y = \frac{Y}{(X + Y + Z)} \quad (1.14)$$

L'ensemble des couleurs que l'œil peut percevoir peut alors être présenté sur *le diagramme de chromaticité xy*. Les couleurs correspondant à des rayonnements monochromatiques, forment l'enveloppe limite des couleurs pures (*spectrum locus*), fermé par la droite des pourpres (Figure 1.5a). Toutes les couleurs perçues par l'oeil se trouvent à l'intérieur de la surface ainsi limitée, en particulier le stimulus blanc équiénergétique de coordonnées $(1/3,1/3)$

A partir de ce système de coordonnées, un autre couple de coordonnées du système CIE, souvent appelées les coordonnées de Helmholtz (λ_d, p_c) peut être définie où λ_d la longueur d'onde dominante et p_c la pureté [7].

Pour déterminer la longueur d'onde dominante d'une couleur, on considère la demi-droite partant du point représentant la couleur de l'illuminant et passant par le point représentant la couleur de la surface observée. Si cette demi-droite intercepte le spectrum locus, la longueur d'onde correspondant à cette intersection est λ_d (Figure 1.5b). Si cette demi-droite intercepte la droite des pourpres, on définit la longueur d'onde dominante complémentaire (Figure 1.5b). La pureté p_c d'une couleur sur le diagramme de chromaticité est le rapport entre la distance du point de l'illuminant au point de cette couleur (A) et la distance entre l'illuminant et le spectrum locus ($A+B$) :

$$p_c = \frac{A}{A + B} \quad (1.15)$$

Nous avons présenté dans cette section, les notions et les équations les plus importantes de la description ondulatoire de la lumière. Finalement, la couleur d'une surface perçue par l'œil humain provient de la modification du spectre de la lumière incidente après réflexion sur cette surface. La section suivante a pour but de présenter les origines possibles de cette modification du spectre de la lumière réfléchie.

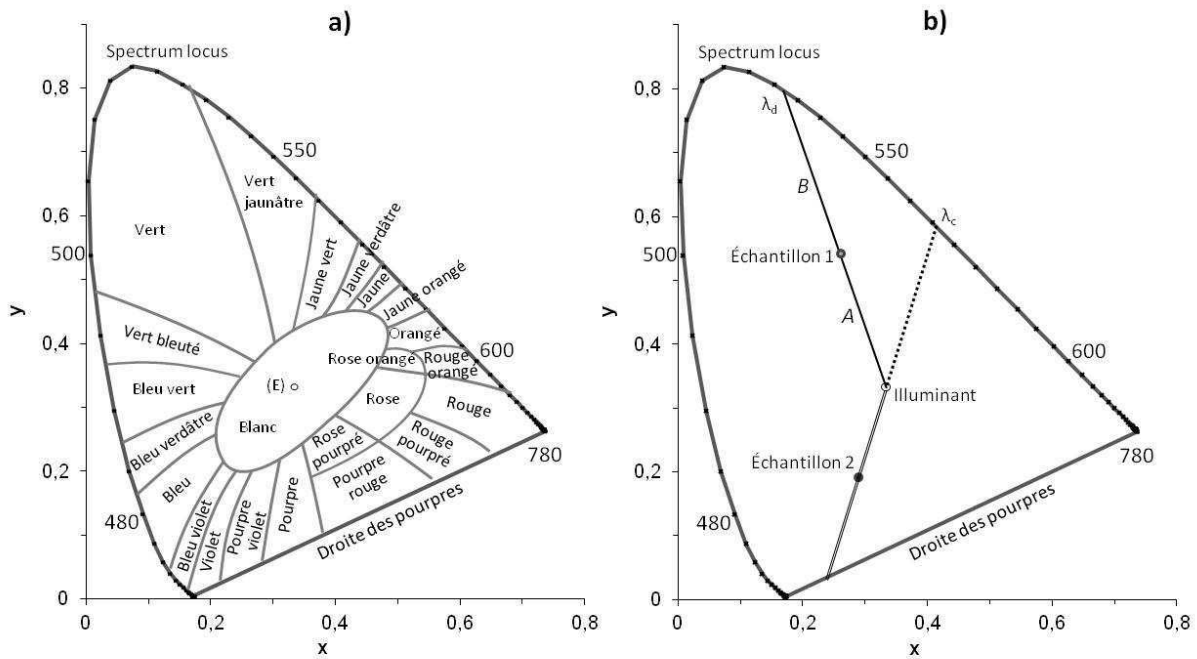


Figure 1.5. Système XYZ de CIE 1931 : principales tonalités portées dans le diagramme de chromaticité xy (a) [3] et les coordonnées de Helmholtz (b).

1.2.4 Origines de la couleur

La modification du spectre de la lumière réfléchiée par une surface peut avoir deux causes :

- La lumière de certaines parties du visible peut être absorbée par le matériau, ce qui est le cas des couleurs dues aux pigments et colorants.
- La lumière interagit avec les hétérogénéités spatiales de l'objet.

C'est selon ce principe que les couleurs sont souvent classées en deux catégories : les couleurs par absorption et les couleurs structurales. Les couleurs par absorption résultent de la nature chimique du matériau et de ce fait sont souvent appelées chimiques. Les couleurs structurales résultent des phénomènes physiques de l'interaction de la lumière avec la structure et sont également nommées physiques.

On parle de couleurs chimiques lorsque la nature chimique d'un objet joue un rôle dans la couleur perçue. Les colorants ou les pigments présents dans le matériau absorbent la lumière de certaines longueurs d'onde qui dépendent étroitement de la composition chimique. L'absorption de la lumière à certaines longueurs d'onde induit des transitions entre niveaux d'énergies des atomes ou des molécules [6]. Plus concrètement, ces derniers peuvent absorber un photon si son énergie ($E=h\nu$) correspond précisément à la différence d'énergie entre deux niveaux d'énergies de ces espèces. Si ce phénomène se produit dans le spectre visible, la lumière réfléchiée ou transmise est privée de certaines de ses composantes et la substance apparaît de la

couleur correspondant au spectre modifié. Si toutes radiations sont absorbées l'objet paraît noir. Si, au contraire, aucune des radiations n'est absorbée et l'objet les renvoie toutes, sa couleur est identique à celle de la lumière incidente.

Par définition, les couleurs physiques ne sont pas liées à la nature chimique du matériau. Elles sont dues à l'interaction des radiations lumineuses avec la structure. Les phénomènes physiques impliqués dans l'apparition de ces couleurs diffèrent selon la taille et la structure du matériau.

Si cette taille est supérieure aux longueurs d'onde du visible, des effets colorés sur un matériau transparent peuvent résulter des phénomènes de dispersion ou de diffusion de la lumière. Lorsque la lumière blanche traverse un prisme de verre, elle se décompose selon la longueur d'onde en faisant apparaître les couleurs de l'arc-en-ciel. Ce phénomène est appelé la *dispersion* : la déviation des rayons lumineux composant la lumière blanche (phénomène de réfraction) dépend de l'indice de réfraction et varie d'une longueur d'onde à l'autre. Lorsqu'un faisceau lumineux se propage dans un milieu transparent contenant de fines particules, une partie est déviée dans toutes les directions. C'est le phénomène de diffusion de la lumière. Si les particules sont plus petites que le dixième de la longueur d'onde, l'efficacité de ce phénomène est d'autant plus grande que la longueur d'onde λ est petite : l'intensité de la lumière diffusée est inversement proportionnelle à λ^4 . Ce phénomène porte le nom de *diffusion de Rayleigh*. On explique ainsi le bleu du ciel observé en dehors de la direction du soleil : les molécules de l'atmosphère diffusent plus fortement les courtes longueurs d'onde du rayonnement solaire. Par contre quand le Soleil est bas sur l'horizon, sa lumière traverse une part plus importante de l'atmosphère, ce qui atténue fortement le rayonnement bleu. Cela explique alors la couleur rouge-orange du coucher du soleil. Lorsque la taille des particules est supérieure au dixième de la longueur d'onde, la théorie de Rayleigh ne s'applique plus, et c'est la théorie de Mie qui prend le relais. La *diffusion de Mie* dépend très peu de la longueur d'onde : la lumière diffusée présente donc une couleur identique à celle de la lumière incidente. La couleur des nuages blancs et du blanc d'œuf battu en neige sont des exemples courants de la diffusion de Mie.

En revanche, si l'objet présente une structure à l'échelle de la longueur d'onde, les phénomènes d'interférences et de diffraction sont responsables des couleurs observées [9]. Ces phénomènes nous intéressent plus particulièrement dans le cadre de cette thèse et seront donc présentés plus en détail dans la section suivante.

1.3 Couleurs structurales interférentielles

Les phénomènes interférentiels interviennent dès qu'il y a des éléments structuraux de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde de la lumière visible. Les couleurs interférentielles

s'expliquent par des phénomènes d'interférence et de diffraction qui sont la conséquence de la nature ondulatoire de la lumière.

Lorsqu'un faisceau lumineux rencontre un diaphragme de petite dimension (comparable à la longueur d'onde), la répartition de la lumière après le diaphragme n'est pas celle qu'on pourrait déduire de la notion de propagation rectiligne : on observe une tache centrale entourée d'anneaux beaucoup moins intenses. Ce phénomène porte le nom de *diffraction*. Quand on éclaire deux ou plusieurs diaphragmes séparés par une petite distance, les ondes lumineuses transmises peuvent se superposer en donnant une nouvelle onde dont l'amplitude dépend du déphasage entre ces ondes : elles peuvent se renforcer si elles passent simultanément par un maximum (interférences constructives), ou au contraire s'annihiler lorsque l'une passe par un maximum à l'instant où l'autre passe par un minimum (interférences destructives). C'est le phénomène d'*interférence*.

La distinction des interférences et de la diffraction est uniquement historique. Il s'agit en fait du même phénomène, à savoir la répartition d'intensité résultant de la superposition d'ondes émises par plusieurs sources lumineuses.

Les parties 1.3.1 et 1.3.2 qui suivent se sont beaucoup inspirées du livre de Bertin [10]. Ces parties sont dédiées à l'interprétation de deux phénomènes « classiques » de la lumière ondulatoire : les interférences par une couche mince et la diffraction par un réseau. On notera que dans le cas d'ondes dont les directions de propagation sont voisines, le caractère vectoriel du champ électrique n'est pas nécessaire. Il est alors possible d'y associer une grandeur scalaire. On introduit alors la notion de vibration lumineuse s qui oscille de façon sinusoïdale à la pulsation ω en un point donné :

$$s = Ae^{i\varphi - i\omega t} \tag{1.16}$$

où A est l'amplitude de la vibration et φ est sa phase. L'intensité lumineuse perçue I est proportionnelle au carré de l'amplitude de la vibration scalaire propagée ($I = A^2$).

1.3.1 Interférences d'une lame mince

Dans une lame à faces parallèles d'épaisseur e d'un matériau d'indice de réfraction n , les phénomènes interférentiels se produisent entre les ondes réfléchies par les deux faces de la lame. L'onde d'incidence i est réfléchiée en partie sur la première face selon les lois de Descartes (Figure 1.6). L'onde qui pénètre dans la lame en subissant une réfraction se retrouve alors en position d'onde incidente sur la seconde face sous un angle r . Le même phénomène se produit sur la face arrière de la lame que sur la face supérieure : l'onde est principalement transmise (forte amplitude) mais une partie est réfléchiée (faible amplitude). Cette dernière, revenue sur la face supérieure, est de nouveau décomposée en une onde transmise et une onde réfléchiée et ainsi de suite. Les deux premiers rayons réfléchis sont d'intensité voisines (et faibles) et les

autres rayons réfléchis ont des intensités négligeables. Ainsi, le phénomène d'interférence par réflexion d'une lame mince peut être considéré comme le phénomène à deux ondes d'intensité voisines.

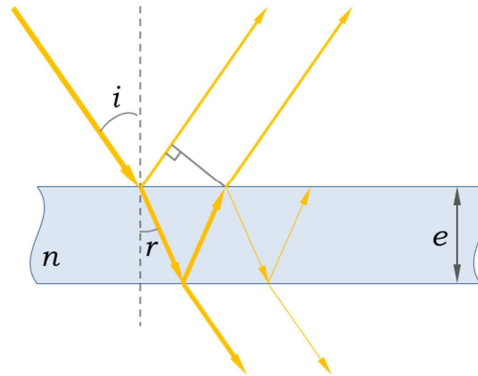


Figure 1.6. Chemins optiques des premiers rayons réfléchis et transmis par une couche mince.

Ces deux rayons réfléchis, issus d'un même rayon incident, sont cohérents et interfèrent. L'amplitude \mathcal{A} de l'onde résultante peut être exprimée en fonction des amplitudes des ondes qui interfèrent \mathcal{A}_1 et \mathcal{A}_2 :

$$A^2 = A_1^2 + A_2^2 + 2 \cdot A_1 \cdot A_2 \cos(\varphi_1 - \varphi_2) \quad (1.17)$$

Le déphasage $(\varphi_1 - \varphi_2)$ pour une longueur d'onde λ est proportionnel à la différence de marche δ entre les rayons réfléchis :

$$\varphi_1 - \varphi_2 = \frac{2\pi}{\lambda} \delta ; \delta = 2 \cdot n \cdot e \cdot \cos r + \frac{\lambda}{2} \quad (1.18)$$

Ainsi, la condition d'interférence constructive qui donne le maximum de la réflexion pour chaque longueur d'onde est :

$$\varphi_1 - \varphi_2 = 2\pi m ; 2 \cdot n \cdot e \cdot \cos r = \left(m - \frac{1}{2}\right) \lambda \quad (1.19)$$

où m est un nombre entier.

Dans une direction donnée, les deux ondes réfléchies ne seront en phase que pour une longueur d'onde donnée, ce qui conduit à des effets d'iridescence.

1.3.2 Diffraction par un réseau

Théorie élémentaire du réseau

On considère un réseau par transmission constitué d'un grand nombre de fentes équidistantes (Figure 1.7a). Une source ponctuelle et monochromatique envoie un faisceau de lumière parallèle sur le réseau sous l'angle d'incidence i .

Tous les rayons diffractés (issus de tous les motifs éclairés) selon la direction θ interfèrent à l'infini. La différence de marche entre deux rayons est :

$$\delta = a \cdot \sin \theta - a \cdot \sin i = a \cdot (\sin \theta - \sin i) \quad (1.20)$$

Comme nous avons vu dans (1.3.1), deux rayons interfèrent constructivement si leur déphasage est égal à $m\lambda$ avec m un nombre entier :

$$\varphi_1 - \varphi_2 = \frac{2\pi}{\lambda} \delta ; 2\pi \frac{\delta}{\lambda} = 2\pi m \Rightarrow \delta = m\lambda \quad (1.21)$$

Ainsi, pour un angle d'incidence i donné, les angles θ correspondant à un maximum de lumière sont donnés par la formule des réseaux :

$$\sin \theta - \sin i = m \frac{\lambda}{a} \quad (1.22)$$

m est appelé ordre du spectre ou encore l'ordre d'interférence.

Par analogie, on peut trouver la formule des réseaux en réflexion (Figure 1.7b) :

$$\sin \theta + \sin i = m \frac{\lambda}{a} \quad (1.23)$$

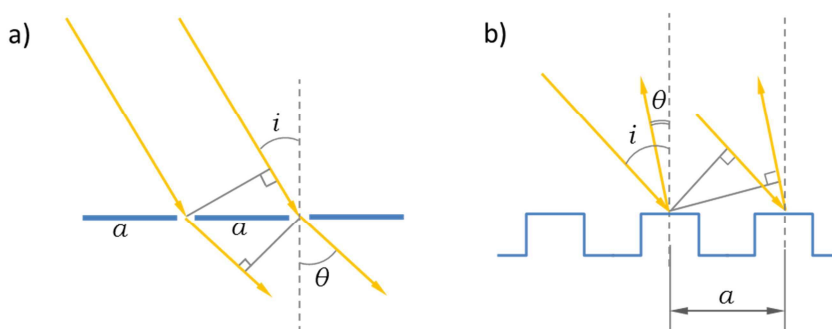


Figure 1.7. Schéma de coupe de réseaux de diffraction. (a) Par transmission, (b) par réflexion.

Cette théorie élémentaire du réseau met en évidence la dispersion de la lumière par un réseau : la position θ des maxima dépend de la longueur d'onde λ . Cependant elle ne traite que les maxima d'intensité lumineuse diffractée par un réseau. Dans le cas général, cette dernière s'exprime sous la forme d'un produit faisant intervenir la diffraction par un des motifs du réseau (fonction de diffraction) et la fonction d'interférences entre toutes les ondes dues à l'ensemble des motifs du réseau. Intéressons-nous à ces deux fonctions séparément.

Fonction de diffraction : diffraction par une fente unique

Considérons une fente fine : sa largeur b est très inférieure à sa longueur. Un faisceau lumineux parallèle de longueur d'onde λ éclaire le plan de la fente sous incidence i (Figure 1.8). La fente diffracte la lumière dans le plan xz .

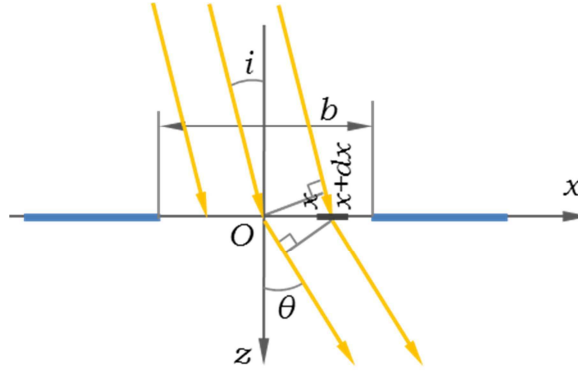


Figure 1.8. Géométrie pour le calcul de diffraction par une fente unique.

Pour calculer la vibration diffractée dans une direction, nous pouvons découper la fente en bandes parallèles à l'axe y et de largeur dx . Les rayons diffractés par les points de la bande située entre ses abscisses x et $x+dx$ parcourent le trajet supplémentaire par rapport au rayon diffracté en O :

$$\delta = -x \cdot (\sin \theta - \sin i) \quad (1.24)$$

Soit s_0 est la vibration diffractée par O dans la direction considérée et prise comme origine des phases. La contribution de la bande de la largeur dx est :

$$ds = B \cdot s_0 \cdot e^{i \frac{2\pi}{\lambda} \delta} \quad (1.25)$$

où B est une constante de proportionnalité.

On obtient s par intégration de $x=-b/2$ à $x=b/2$:

$$\begin{aligned} s &= s_0 \cdot B \cdot \int_{x=-b/2}^{x=b/2} e^{i \frac{-2\pi \cdot x \cdot (\sin \theta - \sin i)}{\lambda}} dx \\ &= s_0 \cdot \frac{B\lambda}{-2\pi \cdot (\sin \theta - \sin i)} \cdot e^{i \frac{-2\pi \cdot x \cdot (\sin \theta - \sin i)}{\lambda}} \Bigg|_{x=-b/2}^{x=b/2} \\ &= s_0 \cdot \frac{B\lambda}{\pi(\sin \theta - \sin i)} \cdot \sin \left(\frac{\pi b \cdot (\sin \theta - \sin i)}{\lambda} \right) = s_0 \cdot B \cdot b \cdot \sin c \left(\frac{\pi b(\sin \theta - \sin i)}{\lambda} \right) \end{aligned} \quad (1.26)$$

Calculons l'intensité lumineuse dans la direction θ , $I(\theta) = s \cdot s^*$:

$$I(\theta) = s_0^2 \cdot B^2 \cdot b^2 \cdot \sin^2 \left(\frac{\pi b(\sin \theta - \sin i)}{\lambda} \right) \quad (1.27)$$

Pour déterminer la constante B nous désignons par I_0 l'intensité lumineuse dans la direction $\theta=i$:

$$I_0 = \lim_{(\theta-i) \rightarrow 0} I(\theta=i) = s_0^2 \cdot B^2 \cdot b^2 \quad (1.28)$$

On obtient finalement :

$$I(\theta) = I_0 \cdot \sin^2 \left(\frac{\pi b (\sin \theta - \sin i)}{\lambda} \right) \quad (1.29)$$

La fonction $\sin^2 \left(\frac{\pi b (\sin \theta - \sin i)}{\lambda} \right)$ est appelée la fonction de diffraction $D(\theta)$. Elle décrit

la diffraction non-isotrope selon la direction diffractée θ . Nous pouvons voir sur la Figure 1.9 que presque toute l'intensité se trouve dans la tache centrale, deux fois plus large que des taches secondaires.

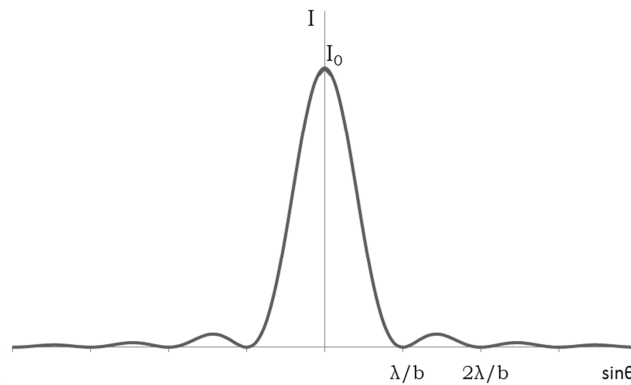


Figure 1.9. Variations de l'intensité lumineuse diffractée selon la direction θ ($i=0$).

Intéressons-nous maintenant au cas d'un réseau constitué par un grand nombre de fentes parallèles et équidistantes. D'après le principe d'Huyghens-Fresnel, toutes les bandes peuvent être considérées comme des sources secondaires dont les vibrations interfèrent. Etudions ce phénomène d'interférences à ondes multiples.

Fonction d'interférences : interférences à ondes multiples d'un réseau

Soit N le nombre total des fentes du réseau.

Désignons par s_1 la vibration diffractée par la première fente prise comme origine des phases. La vibration de la deuxième fente s_2 inclut son déphasage φ par rapport au premier rayon :

$$\begin{aligned} s_1 &= A e^{-i\omega t} \\ s_2 &= s_1 e^{i\varphi} = A e^{-i\omega t} e^{i\varphi} ; \varphi = \frac{2\pi}{\lambda} \delta \end{aligned} \quad (1.30)$$

où A est l'amplitude diffractée et δ est la différence de marche entre deux rayons diffractés consécutifs (voir équation (1.20)). Ainsi, la vibration diffractée par la p -ième fente est :

$$s_p = Ae^{-i\alpha x} e^{i(p-1)\varphi} \quad (1.31)$$

La vibration totale est :

$$\begin{aligned} s &= \sum_{p=1}^N s_p = Ae^{-i\alpha x} \left(1 + e^{i\varphi} + e^{2i\varphi} + \dots + e^{i(N-1)\varphi} \right) = \\ &= Ae^{-i\alpha x} \left(\frac{1 - e^{iN\varphi}}{1 - e^{i\varphi}} \right) \end{aligned} \quad (1.32)$$

En transformant cette expression on obtient :

$$s = Ae^{-i\alpha x} \frac{e^{i\frac{N\varphi}{2}}}{e^{i\frac{\varphi}{2}}} \left(\frac{e^{i\frac{N\varphi}{2}} - e^{-i\frac{N\varphi}{2}}}{e^{i\frac{\varphi}{2}} - e^{-i\frac{\varphi}{2}}} \right) = Ae^{-i\alpha x} e^{i(N-1)\frac{\varphi}{2}} \frac{\sin(N\varphi/2)}{\sin(\varphi/2)} \quad (1.33)$$

Ainsi, l'intensité diffractée par N fentes est $I(\varphi) = s \cdot s^*$:

$$I(\varphi) = A^2 \left(\frac{\sin(N\varphi/2)}{\sin(\varphi/2)} \right)^2 ; \varphi = \frac{2\pi a}{\lambda} \cdot (\sin \theta - \sin i) \quad (1.34)$$

Nous pouvons voir sur la Figure 1.10 que l'on obtient des maxima principaux à $\varphi = m2\pi$ (m étant un entier). En prenant en compte la deuxième expression de (1.34) on trouve que ces maxima correspondent aux directions définies par :

$$\delta = a \cdot \sin \theta - a \cdot \sin i = a \cdot (\sin \theta - \sin i) \quad (1.35)$$

Les maxima principaux d'intensité ont donc des positions prévues par la théorie élémentaire (1.23) et les maxima secondaires sont négligeables.

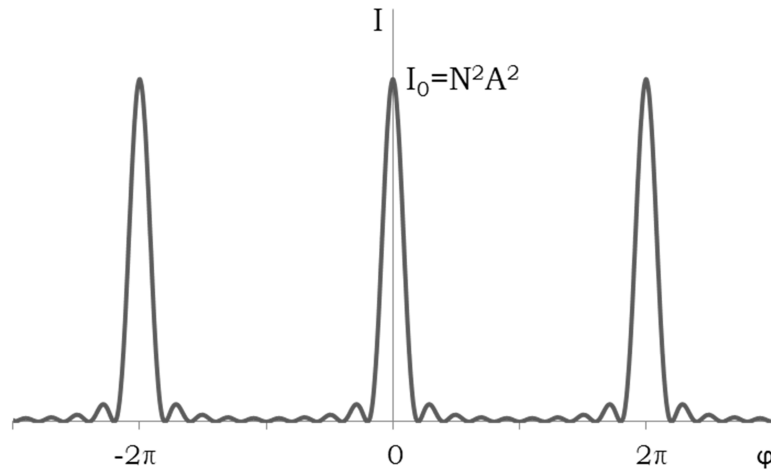


Figure 1.10. Variations de l'intensité diffractée en fonction du déphasage φ pour un réseau de $N=10$ fentes.

Intensité diffractée en tenant compte de la figure de diffraction de chaque fente

Dans la dernière expression, le terme A^2 représente l'intensité diffractée par chaque fente et dépend de la direction θ (équation (1.29)). En remplaçant A^2 par $I(\theta)$ de l'équation (1.29) nous obtenons la relation générale de l'intensité diffractée par un réseau de fentes fines :

$$I = I_0 \cdot \sin^2 \left(\frac{\pi b (\sin \theta - \sin i)}{\lambda} \right) \left(\frac{\sin(N\varphi/2)}{\sin(\varphi/2)} \right)^2 ; \quad \varphi = \frac{2\pi a}{\lambda} \cdot (\sin \theta - \sin i) \quad (1.36)$$

Comme le montre la Figure 1.11, le maximum principal de la fonction d'interférence ($m=0$) coïncide avec le maximum de la fonction de diffraction. L'intensité des autres maxima principaux d'interférence ($m \neq 0$) sont affaiblis selon la fonction $D(\theta)$.

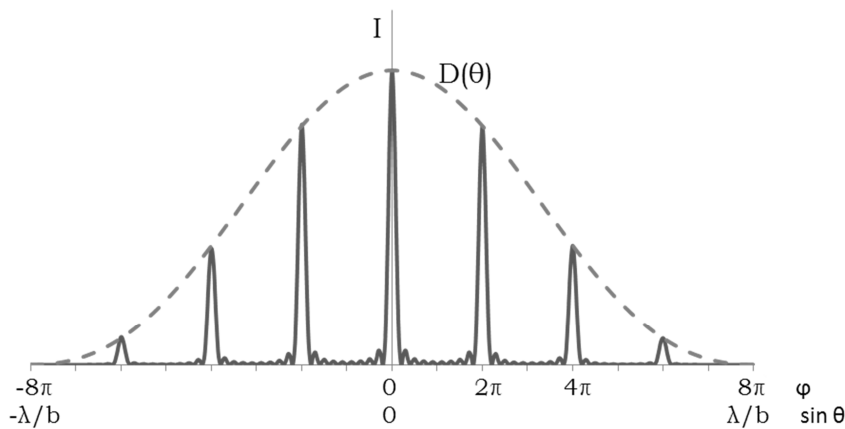


Figure 1.11. Variations de l'intensité diffractée en tenant compte de la figure de diffraction de chaque fente.

Les phénomènes d'interférence et de diffraction que nous venons de décrire interviennent dans la formation des couleurs structurales des matériaux-composites périodiques connus sous le nom de cristaux photoniques.

1.3.3 Cristaux photoniques : généralisation des phénomènes colorés d'origine physique

De façon générale, lorsqu'un matériau a une structure périodique avec une périodicité spatiale de l'ordre de grandeur des longueurs d'onde du visible, chaque élément de la structure renvoie séparément une onde lumineuse. Les ondes issues des divers éléments interfèrent en produisant des couleurs interférentielles.

Le matériau dont l'indice de réfraction est modulé périodiquement à l'échelle de la longueur d'onde de lumière est appelé cristal photonique. Pour certaines énergies des photons et certaines directions de propagation la lumière ne peut pas se propager dans le milieu et elle donc réfléchi. L'intervalle qui correspond à ces énergies est appelé la bande interdite

photonique (BIP), par analogie avec des cristaux semi-conducteurs (cristaux électroniques), dans lesquels le potentiel est périodique.

Les applications des cristaux photoniques sont nombreuses. En créant localement des défauts par lesquels la lumière est susceptible de se propager, il est possible de la guider de façon très efficace et de l'orienter sur des distances extrêmement courtes. Dans le cadre de cette thèse, les aspects de guidage d'onde ne sont pas au centre de nos considérations, nous nous intéresserons plutôt à leur sélectivité spectrale conduisant à des effets colorés.

Apparition d'une bande interdite photonique

Afin d'expliquer l'origine de la BIP, nous allons démontrer l'apparition des énergies interdites sur l'exemple le plus simple d'un cristal photonique 1D : un empilement de couches de deux matériaux.

La qualification du domaine spectral des ondes qui peuvent se propager ou pas apparaît clairement sur les relations de dispersion $\omega(\vec{k})$ reliant la pulsation d'onde ω au vecteur d'onde \vec{k} . Oublions un instant la réalité du cristal photonique 1D et considérons un matériau homogène, de permittivité diélectrique ϵ_h , auquel on attribue une périodicité fictive suivant une direction. Nous supposons que la période fictive vaut a . Le réseau réciproque « fictif » est aussi à une dimension avec comme vecteur élémentaire un vecteur de module $G = 2\pi/a$. Le matériau étant homogène, la relation de dispersion $\omega(k)$ est simplement linéaire : $\omega = \pm ck / \sqrt{\epsilon_h}$ (Figure 1.12a), le double signe correspondant aux deux sens de propagation possibles. Le fait que le système soit néanmoins périodique entraîne que la même relation de dispersion doit être vérifiée pour $(k \pm nG)$ où n est un entier quelconque (Figure 1.12b). En bord de zone $k = \pi/a$ on obtient une dégénérescence d'états : les droites $\omega = ck / \sqrt{\epsilon_h}$ et $\omega = -c(k - 2\pi/a) / \sqrt{\epsilon_h}$ se croisent en ce point. Toutes les ondes se propagent dans un tel milieu.

Revenons au véritable cristal photonique 1D : un milieu stratifié composé de deux matériaux ayant des permittivités différentes. Dans ce milieu la dispersion n'est plus linéaire et continue. On obtient deux solutions différentes ω_1 et ω_2 pour $k = \pi/a$ (Figure 1.12c). Autrement dit, les courbes de dispersion se séparent en formant une bande interdite. Pour les valeurs ω comprises entre ω_1 et ω_2 , la vitesse de propagation s'annule et l'onde ne se propage pas dans ce milieu, elle est totalement réfléchie.

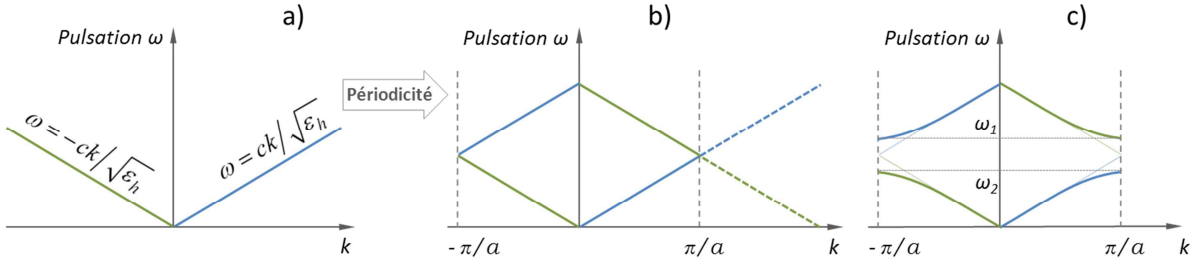


Figure 1.12. Relations de dispersion. (a) Dans un milieu homogène de permittivité ϵ_h . (b) Dans un milieu homogène avec une périodicité fictive. (c) Dans un milieu stratifié.

1.4 Modélisation des propriétés optiques des matériaux nanostructurés par méthode modale

Les caractéristiques optiques des milieux périodiques, dans le cas où la longueur d'onde est du même ordre que le pas de la structure, peuvent être obtenues en résolvant les équations de propagation pour \vec{E} et \vec{H} . Ces dernières peuvent être trouvées par manipulation des équations de Maxwell (1.4)-(1.6) :

$$\begin{aligned} \frac{1}{\epsilon(\vec{r})} \vec{\nabla} \times (\vec{\nabla} \times \vec{E}(\vec{r}, t)) &= -\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}(\vec{r}, t)}{\partial t^2} \\ \vec{\nabla} \times \left(\frac{1}{\epsilon(\vec{r})} \vec{\nabla} \times \vec{H}(\vec{r}, t) \right) &= -\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{H}(\vec{r}, t)}{\partial t^2} \end{aligned} \quad (1.37)$$

Le champ électrique associé à une onde électromagnétique se propageant dans un matériau doit donc être une solution de cette équation différentielle du second ordre.

Les méthodes numériques de modélisation des propriétés optiques des structures nano-micro-métrique sont nombreuses. Chacune d'elles a des avantages et des inconvénients, ainsi pour un problème donné, certaines seront plus adaptées que d'autres. Dans notre cas, nous allons nous attarder uniquement sur la méthode modale, aussi nommée méthode spectrale. Elles ont été appliquées avec succès aux problèmes de réseaux [11]–[15] et des cristaux photoniques [16]–[20]. Le calcul du champ électromagnétique est applicable à des structures de forme quelconque à condition que la structure soit coupée en tranches invariantes selon un axe. Une fois le découpage fait, on approxime les contours de l'objet dans chaque tranche par des rectangles. Cette approche est nécessaire pour assurer la condition d'invariance de la permittivité dans chaque tranche. Cela permet de faire l'intégration des équations de Maxwell dans une seule direction de l'espace. Le fait que pour ce type de profil, la permittivité ne dépende plus de la direction verticale dans la région du réseau ramène le problème à un système d'équations aux valeurs propres. Les méthodes modales, du fait de l'intégration analytique des équations de Maxwell dans une direction de l'espace, possèdent une signification physique

forte. Elles reposent sur le calcul des échanges d'énergie aux interfaces entre tous les modes, propagatifs et évanescents de la structure. Dans de nombreuses situations, peu de modes (souvent les quelques premiers modes propagatifs ou faiblement évanescents) participent réellement au transport de l'énergie. En identifiant ces modes, le calcul numérique permet une compréhension fine de phénomènes physiques observés expérimentalement ou prédits numériquement.

Il y a de nombreuses variantes de méthodes modales. La méthode la plus utilisée pour résoudre le problème des réseaux est la Méthode Modale de Fourier. C'est une méthode rigoureuse de calcul électromagnétique qui a été introduite pour la première fois par Knop en 1978 [21] pour la modélisation de réseaux plans diélectriques ou métalliques modulés sinusoidalement. Elle a été popularisée et généralisée ensuite par Mohorram [22] sous le nom de Rigorous Coupled Wave Analysis (RCWA), on la retrouve aujourd'hui dans la littérature dans de nombreuses références [23]–[25]. L'idée de base est de décomposer en série de Fourier toutes les composantes des champs, ainsi que les propriétés du matériau, et de résoudre le système aux valeurs propres issues des équations de Maxwell, ce qui permet de calculer les champs électrique et magnétique.

Cette méthode utilise la forme harmonique des équations de Maxwell :

$$\begin{aligned}\bar{\nabla} \times \bar{E}(\vec{r}, \omega) &= i\omega\mu_0 \bar{H}(\vec{r}, \omega) \\ \bar{\nabla} \times \bar{H}(\vec{r}, \omega) &= -i\omega\epsilon \bar{E}(\vec{r}, \omega)\end{aligned}\tag{1.38}$$

La résolution de ces équations dans le cas simple d'un réseau de diffraction lamellaire pour une onde plane incidente polarisée TE est présentée en Annexe A [26].

L'avantage de la méthode RCWA par rapport à d'autres méthodes de modélisation est sa rapidité de calcul mais son algorithme requiert que l'objet soit de forme périodique. Les problèmes de temps de calcul et de convergence pour la modélisation de la polarisation TM connus au début du développement des méthodes modales ont été résolus [27], [28].

La méthode de Fourier n'a pas de restriction sur la profondeur des structures et est très efficace pour les réseaux diélectriques. Elle peut cependant présenter des divergences ou des convergences lentes dans le cas des réseaux métalliques et est mise en difficulté lorsqu'il s'agit de réseaux avec des motifs très localisés et/ou des forts contrastes d'indices.

Dans le cadre de cette thèse, nous avons utilisé un code commercial Crossed Grating [29]. Il est basé sur la méthode modale de Fourier et est développé par Nikolai Lyndin de l'Institut de Physique Générale de Moscou. Ce code calcule l'interaction de l'onde plane électromagnétique avec une structure multicouche et fournit les efficacités de réflexion et de transmission des ondes diffractées ainsi que la distribution de champs complexes.

1.5 Structuration submicronique de l'aluminium par anodisation

Les structures submicroniques offrent non seulement la possibilité de manipuler la lumière mais peuvent aussi produire des couleurs structurales. Nous nous intéresserons dans la sous-section suivante aux techniques qui sont utilisées pour la structuration des matériaux à l'échelle des longueurs d'onde du visible et plus particulièrement à la structuration de l'aluminium par anodisation.

La structuration aux longueurs d'onde du visible (qu'on va appeler structuration submicronique) a constitué un véritable défi pour les micro-nano-technologies. Dans cette sous-section nous présenterons les principales solutions technologiques qui existent à ce jour pour la fabrication à ces échelles de structures uni-, bi- et tridimensionnelles. En ce qui concerne la fabrication de structures submicroniques sur une surface (réseaux par réflexion), deux types de sont actuellement disponibles : la méthode de gravure et la méthode holographique[30]. La *gravure* se fait à l'aide d'un diamant. C'est un processus complexe, lent et coûteux. Par contre, il offre la possibilité d'obtenir des réseaux blazés. La méthode *holographique* utilise les interférences produites par la recombinaison de deux faisceaux provenant d'un même laser. Une série de franges lumineuses produit un motif périodique sur une couche photosensible. On obtient une série de pics et de vallées, qui sont ensuite recouverts d'une couche d'aluminium. Un réseau interférométrique (holographique) standard présente des traits de forme sinusoïdale. Dès qu'on veut passer du stade planaire vers des structures volumiques, on a recourt aux procédés d'élaboration de la nanoélectronique. La lithographie par faisceau d'électron et la *lithographie* à deux photons [31] permettent de créer des structures très variées avec une résolution extrêmement élevée. La lithographie couche-par-couche est utilisée pour la fabrication de structures 3D [32]. En revanche, ces techniques, mises en œuvre sous atmosphère contrôlée dans un environnement de salle blanche, sont compliquées et très coûteuses. Il existe aujourd'hui une variété de techniques de gravure des semi-conducteurs, la plupart d'entre elles ayant été développées pour la fabrication de composants et circuits électroniques. L'une des plus répandues est la *gravure ionique réactive* (en anglais *reactive-ion-etching*, RIE) [33]. Cette technique s'applique parfaitement à la gravure des pores dans les guides membranaires. En revanche, ses performances sont typiquement limitées à la gravure de trous plus profonds que leur diamètre. La méthode *d'auto-assemblage colloïdale* est la méthode la plus simple de fabrication des cristaux photoniques 3D. Les opales artificielles sont ainsi formées à partir de billes de silice ou de latex monodisperses que l'on laisse sédimenter en solution sous l'action de la gravité ou par centrifugation. Les billes s'auto-organisent suivant un réseau cubique à faces centrées, d'où le nom d'opale par analogie aux pierres naturelles qui

possèdent la même structure microscopique. Cette méthode est efficace mais très limitée (la forme et l'arrangement des structures ne varient pas).

D'une manière générale, les méthodes actuellement utilisées pour obtenir une structuration de surface à l'échelle submicronique permettent d'obtenir une périodicité parfaite des structures mais restent cependant limitées en termes de surfaces traitées. Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes intéressés à une méthode électrochimique de structuration submicronique de surfaces d'aluminium oxydation anodique en milieu acide. Cette technique présente l'avantage d'être mature industriellement et de permettre de structurer de grandes surfaces. Cependant il est difficile d'obtenir une périodicité parfaite de la structuration par cette méthode, au moins sur des alliages d'aluminium l'utilisation desquels est intéressante de point de vue économique (voir 1.5.2). Il n'en reste pas moins que des effets colorés ont été observés (voir 1.5.3).

L'oxydation anodique d'aluminium a été découverte à la fin du XIX siècle. Ce procédé est aujourd'hui bien connu et a une grande importance industrielle du fait de nombreuses applications dans différents domaines. La couche d'alumine massive, obtenue dans des solutions de certains acides, permet d'améliorer la résistance à l'abrasion et à la corrosion de l'aluminium, elle est souvent utilisée pour ces propriétés d'isolation thermique et électrique. L'anodisation dans des solutions à base d'autres acides permet de former une couche poreuse d'alumine. De telles surfaces offrent une possibilité de coloration par remplissage des pores par des substances chimique colorées. L'idée d'utiliser l'anodisation de type poreux pour la production des structures périodiques à l'échelle submicronique a été proposée pour la première fois en 1995 par Masuda et Fukuda [34]. Depuis, l'étude des couches nano-poreuses et ordonnées a pris un véritable envol. Nous allons d'abord présenter le mécanisme de formation de couches anodiques poreuses et ferons ensuite un résumé de la littérature existante sur leurs propriétés optiques.

1.5.1 Mécanisme de formation des couches anodiques

Dans le cas où l'électrolyte choisi possède une action dissolvante sur le métal ou sur son oxyde (milieu acide ou alcalin), le processus d'évolution de la couche anodique relève d'une compétition entre deux phénomènes :

- l'élaboration de l'oxyde sous l'action du courant électrique ;
- la dissolution chimique de la couche.

La compréhension du processus de formation de l'alumine poreuse a donné lieu à un grand nombre d'études qui ont établi de nombreuses théories et modèles relatifs à l'initiation et à la croissance [35]. De manière schématique, le processus de formation de l'alumine s'effectue en deux temps. Dès la mise sous tension, une couche barrière se forme à la surface. À un moment, la dissolution chimique de l'oxyde commence en de nombreux points (Figure 1.13a). Pendant

que l'oxyde croît sous l'action du courant, un processus transitoire intervient : de nombreuses microporosités et irrégularités se forment et certaines vont évoluer vers la structure poreuse finale (Figure 1.13b). La croissance poreuse prend par la suite un caractère permanent (sous tension constante) et aboutit à une structure hexagonale.

La couche obtenue est composée d'une partie barrière qui fait l'interface avec le métal et par laquelle transite le courant (il s'agit donc du front de croissance de la couche), et d'une partie poreuse (Figure 1.13). La dissolution chimique, qui se poursuit lors du processus, concerne la surface de l'oxyde ainsi que les parois des pores. À cet égard, la température du bain joue un rôle prépondérant. L'épaisseur de la couche barrière, mais également des parois des pores, sont fonction de la tension d'élaboration et de l'électrolyte utilisé.

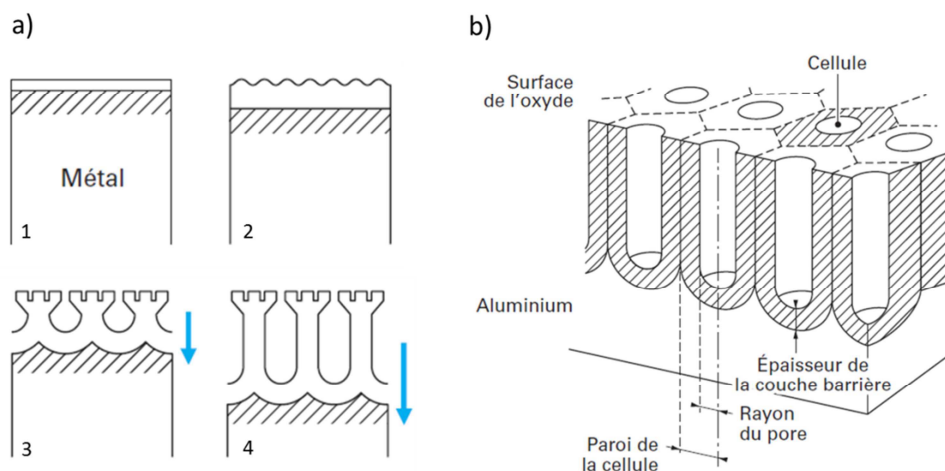


Figure 1.13. Formation de la couche poreuse par l'anodisation d'aluminium. (a) Etapes du processus. (b) Structure finale [35].

Par ailleurs, il est généralement admis que l'oxyde formé est anhydre et amorphe, ce qui est néanmoins discuté par certains auteurs[36]–[39].

Même si les épaisseurs obtenues par anodisation sont considérablement plus élevées que l'épaisseur moyenne de l'oxyde naturel, le processus de croissance ne peut pas se poursuivre indéfiniment. En effet, la résistance électrique de la couche augmente progressivement avec son épaisseur, ralentissant sa formation sous l'action du courant. Un équilibre finit par s'établir entre la formation de la couche et sa dissolution chimique par le bain. Les épaisseurs maximales varient selon les électrolytes utilisés. L'anodisation en milieu sulfurique étant un cas particulier qui permet, dans certaines conditions, d'atteindre une couche d'oxyde de plusieurs dizaines de micromètres.

Une des applications des couches d'alumine poreuse très répandue et de très grand potentiel, est leur utilisation en tant que masque ou moule pour la fabrication des nanomatériaux variés [40]–[43]. De nombreux travaux de recherche sont consacrés à la synthèse de ces nanostructures et à leurs propriétés morphologiques contrôlées (diamètre de

pores et les intervalles entre eux), ainsi qu'à une faible distribution de ces paramètres et une haute périodicité [44]–[48]. En marge de ces études, dans le cadre de cette thèse, nous avons porté notre attention sur les effets colorés des couches anodiques poreuses.

1.5.2 Conditions expérimentales de l'anodisation

La technique de préparation de l'alumine anodique poreuse est pratiquement la même dans toutes les publications. Le substrat utilisé est un échantillon plan d'aluminium de haute pureté (99.99%), dégraissé à l'acétone puis à l'éthanol. Ensuite, le nettoyage dans l'eau distillée et le séchage est suivi par le polissage électrochimique dans une solution de C_2H_5OH et $HClO_4$. L'anodisation se fait dans la solution d'acide oxalique ($H_2C_2O_4$), sulfurique (H_2SO_4) ou phosphorique (H_3PO_4) [47], [49]–[51]. L'espacement entre les pores formés dans les deux premiers cas est de 10-100 nm, tandis que pour le dernier, on peut obtenir des distances entre les pores plus élevées : 200-500 nm [52], [53]. À noter que les structures avec une grande distance entre les pores (supérieure à 300 nm) sont de plus en plus recherchées du fait que leurs dimensions deviennent comparables aux longueurs d'onde de la lumière visible et ouvrent de nombreuses applications dans le domaine photonique [53].

Les paramètres caractéristiques des structures des couches d'alumine poreuse (épaisseur, diamètre des pores, distances entre pores et périodicité) dépendent des conditions d'oxydation électrochimique [45], [46], [54], [55].

Une double anodisation favorise l'ordre des canaux formés [34], [40], [56]–[58]. Elle consiste en une dissolution chimique dans le mélange des solutions d'acides phosphorique (H_3PO_4) et chlorique (H_2CrO_4) de la couche d'alumine après une première anodisation et la réutilisation de cette surface d'aluminium ainsi prétexturé en tant que substrat pour une deuxième anodisation (Figure 1.14).

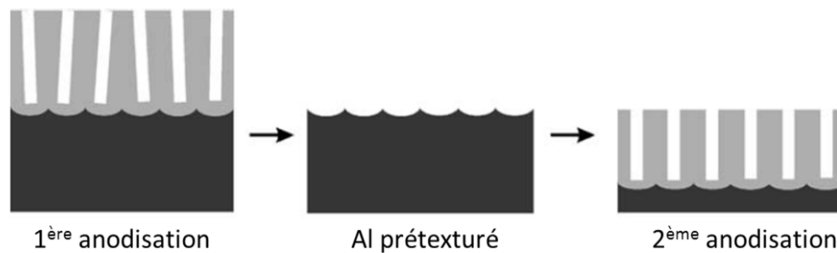


Figure 1.14. Étapes de la double anodisation.

Pour des raisons économiques, l'utilisation d'alliages d'aluminium est plus intéressante car le prix d'aluminium 99.5% est dix fois inférieur à celui d'aluminium de haute pureté. Ainsi, Zaraska [41] a étudié l'influence des éléments alliés sur la structure de la couche obtenue. Il a montré que la vitesse de croissance de la couche d'alumine, le diamètre de pores et leur densité sont peu influencés par les impuretés du substrat. En revanche, la circularité des pores et leur arrangement sont dégradés en présence des éléments alliés. Même une faible quantité

d'impuretés dans le substrat crée des pores transversaux (Figure 1.15). Un mécanisme de formation de ces pores transversaux a été proposé par Molchan [44].

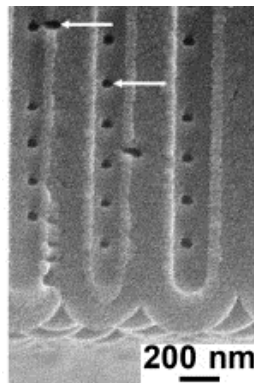


Figure 1.15. Micrographies MEB des couches d'alumine poreuse formées sur le substrat d'aluminium pure [44].

En 2007, Wang [50] a présenté une méthode de production de cristaux photoniques 3D basée sur une anodisation d'aluminium sous une tension périodique (Figure 1.16). Les canaux principaux se forment durant la phase basse-tension et chaque canal principal engendre plusieurs petits canaux sur les parois durant la phase haute tension. Des structures périodiques peuvent être formées par répétition de ce procédé. L'attaque chimique ultérieure (de durée appropriée) à l'acide phosphorique permet d'agrandir deux types de pores. Finalement, les parois les plus fines se dissolvent et on obtient une structure périodique tridimensionnelle.

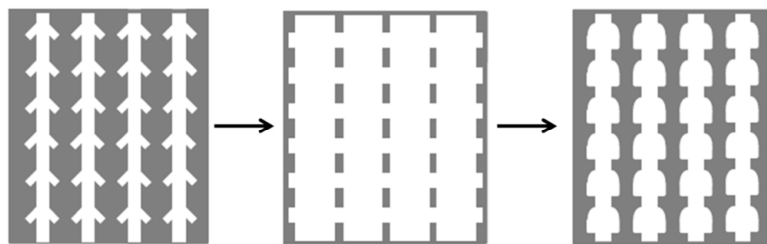


Figure 1.16. Schéma d'obtention d'une structure d'alumine tridimensionnelle [50].

1.5.3 Propriétés optiques des structures d'alumine poreuse

L'alumine massive est un matériau transparent à la lumière visible : son coefficient d'extinction est nul [37] et son indice de réfraction varie très peu dans le domaine du visible et est d'environ 1,7. En revanche l'alumine poreuse est susceptible de présenter des effets colorés dus à sa micro-structuration à l'échelle des longueurs d'onde du visible. Elle peut donc donner lieu aux différents phénomènes optiques d'interaction entre lumière et matière structurée : interférence, diffusion, effets de cristal photonique. En effet, certaines publications présentent des effets colorés obtenus sur des échantillons d'aluminium anodisés.

Xu et al. [60], [61] ont observé des couleurs sur des couches d'alumine poreuse d'épaisseur entre 200 et 300 nm après anodisation dans une solution d'acide oxalique. Les couleurs observées ont été attribuées à des phénomènes d'interférence dans une couche mince. Dans ce

cas, la couche poreuse a été assimilée à un matériau massif dont l'indice de réfraction est égal à l'indice effectif du composite alumine/air. Ainsi, la structure poreuse en elle-même ne joue aucun rôle dans les propriétés optiques de la couche, et la couleur observée est uniquement due à l'épaisseur de la couche.

Wang et al. [50] obtient des membranes de structures tridimensionnelles (Figure 1.16) qui présentent des couleurs en transmission. Les spectres de coefficient de transmission mettent en évidence une transmission proche de zéro pour une gamme de longueurs d'onde dans le cas d'une structure d'alumine poreuse tridimensionnelle. Cela est expliqué par l'existence d'une bande interdite photonique dans la région du visible.

Mikulskas et al. [51] présentent des spectres d'absorption d'une couche d'alumine formée dans une solution d'acide phosphorique (espacement entre les pores de 460 nm). Nous supposons que ces spectres ont été obtenus en mesurant le spectre de transmission des échantillons. Puis, supposant qu'aucune réflexion n'a lieu, Mikulskas et al. proposent ces spectres en tant que des spectres d'absorption. Sur ces spectres, la lumière est absorbée dans un certain intervalle du visible. Mikulskas et al. attribuent cette absorption à la présence d'une BIP. Sans autres preuves. Or ce raisonnement est contradictoire avec la définition d'une BIP puisque dans un cristal photonique la lumière qui appartient à la BIP ne peut donc pas se propager dans le matériau et est donc réfléchi et non pas absorbée. Ainsi, les résultats de Mikulskas et al. nécessiteraient de connaître le spectre de réflexion afin de pouvoir conclure sur les phénomènes mis en jeu. Dans ce cas où la réflexion est achromatique, le matériau serait à l'origine des phénomènes d'absorption. Dans le cas où le spectre de réflexion serait complémentaire du spectre de transmission, la présence d'une BIP pourrait être proposée. Ces deux cas extrêmes ne sont pas exhaustifs. Finalement, on observe dans la littérature, quelques publications faisant acte des effets colorés observables sur des surfaces d'aluminium anodisé. Cependant, aucune de ces publications ne propose une compréhension claire des phénomènes mis en jeu. La plupart des publications abordant le sujet, se contente de dresser un parallèle entre les effets colorés observés sur les surfaces d'aluminium anodisé et les effets colorés dits « de type cristal photonique » ou « ailes de papillon ». En effet, l'approche des cristaux photoniques est également souvent utilisée pour modéliser les effets colorés des structures ordonnées naturelles : ailes de papillon, plumes de paon [9], [62], [63]. Cette analogie a du sens car l'indice de réfraction de l'alumine (1,7) est fortement supérieur à celui de l'air (1). De ce fait, les pores d'air dans l'alumine sont tout à fait susceptibles d'engendrer des cristaux photoniques. Ainsi, quelques références concernant la modélisation des propriétés optiques de l'alumine poreuse sont disponibles. Ainsi, Zhang [64] présente le résultat de calcul de la bande interdite photonique pour l'alumine poreuse avec un arrangement de pores hexagonal parfait. Il est néanmoins important de noter que le calcul de ce diagramme de bande photonique se fait dans le plan perpendiculaire aux structures (pores), c'est-à-dire parallèlement à la surface. Ces

conditions d'observation sont très éloignées des conditions d'observation des effets colorés (observation de 0° à 60° par rapport à la normale à la surface. Nous pouvons voir sur les Figure 1.17 et Figure 1.18 qu'il existe un gap photonique notable dans le cas de la polarisation TE (pour des $\omega a/2\pi c$ autour de 0.5) et un gap très faible dans le cas de TM pour des fréquences plus grandes (autour de 1.2). Ainsi, l'alumine poreuse ne possède pas de bande interdite totale puisqu'il n'y a pas d'intersection des régions des bandes interdites TE et TM.

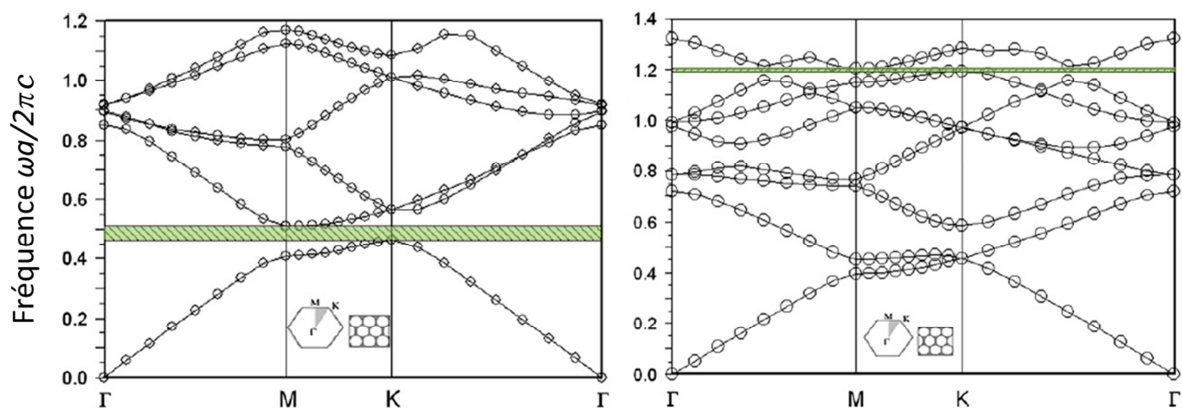


Figure 1.17. Diagrammes de bande d'un cristal photonique à base de l'alumine anodique nano-poreuse dans le plan perpendiculaire aux pores : polarisation TE (gauche) et polarisation TM (droite). Le rapport entre rayon des pores et leur espacement $r/c=0.4$.

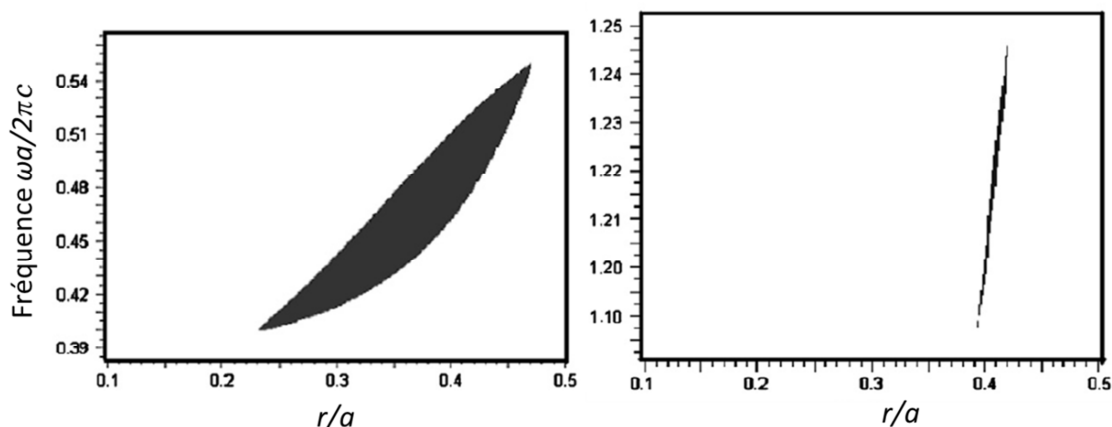


Figure 1.18. Cartes de bandes interdites d'un cristal photonique à base de l'alumine anodique nano-poreuse en fonction du rapport entre rayon des pores et leur espacement $r/c=0.4$: polarisation TE (gauche) et polarisation TM (droite).

Un arrangement imparfait de pores en structure hexagonale est pour la première fois pris en compte par Maksymov [65]. Il considère une désorientation de domaines ordonnés les uns par rapport aux autres. Comme précédemment, la transmission est calculée dans le plan perpendiculaire aux pores. Le spectre de transmission calculée pour une telle structure montre une transmission faible pour la même gamme de longueurs d'onde que dans le cas d'une structure parfaite avec les mêmes paramètres de maille.

On peut conclure de cette étude bibliographique que, premièrement, la caractérisation des propriétés optiques de l'alumine poreuse n'est pas très développée dans la littérature ;

deuxièmement, qu'à notre connaissance, la simulation numérique des spectres de réflexion ou de transmission des structures réelles n'a encore jamais été effectuée. Ainsi, le but de cette thèse est d'établir une compréhension des phénomènes optiques mis en jeu dans l'obtention de ces effets colorés. En particulier l'impact de la non-périodicité sur ces effets sera exploré. Pour cela une caractérisation optique de la réflectance des échantillons sera mise en œuvre et des outils numériques de modélisation optique seront utilisés.

1.6 Caractérisation optique bidirectionnelle

Nous avons traité au cours de ce chapitre les phénomènes optiques qui peuvent provenir de l'interaction de la lumière polychromatique avec la surface d'un matériau. Intéressons-nous à la métrologie en optique permettant quantifier les effets colorés.

1.6.1 Éléments de la radiométrie

La radiométrie traite l'ensemble des radiations (ultraviolettes, visibles, infra-rouges, etc.) et définit quatre grandeurs propres aux radiations : flux, éclairement, intensité et luminance [66], [67]. Ces grandeurs s'appliquent à la lumière et peuvent être mesurées par des instruments des laboratoires.

Le flux énergétique

Le flux énergétique F est la puissance émise, transmise ou reçue par une surface sous forme de rayonnement et peut être calculé comme l'énergie divisée par le temps. Il est exprimé en watts.

L'intensité énergétique

L'intensité énergétique I d'une source ponctuelle O est le flux par unité d'angle solide qui est émis, transporté ou reçu par un point dans une direction donnée (θ, φ) (exprimée en watts/stéradian) :

$$I(\theta, \varphi) = \frac{dF(\theta, \varphi)}{d\Omega} \quad (1.39)$$

où $d\Omega$ l'angle solide, de sommet O , autour de la direction considérée.

Eclairement énergétique

Cette grandeur concerne le récepteur exposé à la lumière. *L'éclairement énergétique* E est le flux énergétique reçu par une unité de surface ou la traversant :

$$E(\theta, \varphi) = \frac{dF(\theta, \varphi)}{dS} \quad (1.40)$$

L'éclairement énergétique s'exprime en watts/m².

Luminance énergétique

La notion de luminance énergétique s'applique alors aussi bien à une source (à distance fixe ou à l'infini) ou à un récepteur en un point sur le trajet du faisceau. La *luminance énergétique* L est le flux énergétique quittant, atteignant ou traversant un élément de surface en un point et se propageant dans des directions définies par un cône élémentaire (contenant la direction donnée) par le produit de l'angle solide $d\Omega$ du cône et de l'aire de la projection orthogonale de l'élément de surface sur un plan perpendiculaire à la direction donnée dS_p ($dS_p = dS \cos \theta$) :

$$L(\theta, \varphi) = \frac{d^2 F(\theta, \varphi)}{d\Omega \cdot dS_p} = \frac{d^2 F(\theta, \varphi)}{d\Omega \cdot dS \cos \theta} \quad (1.41)$$

La luminance énergétique s'exprime en watt par stéradian et par mètre carré.

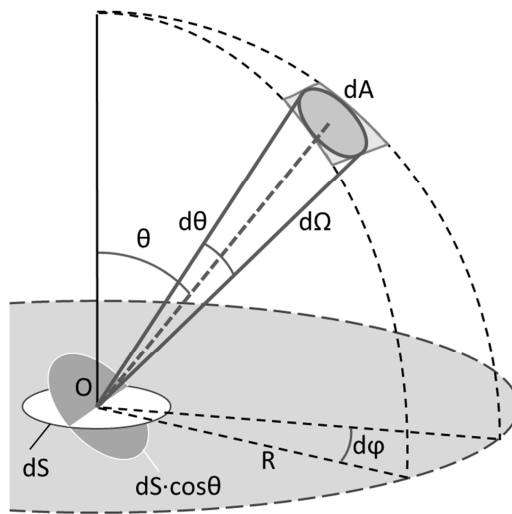


Figure 1.19. Géométrie pour la définition de l'angle solide et de la luminance.

1.6.2 De la radiométrie à la photométrie

Les grandeurs énergétiques caractérisent physiquement un rayonnement lumineux mais n'apporte aucune indication sur la façon dont celui-ci est perçu par l'œil. En effet, la sensibilité de l'œil dépend de la longueur d'onde. Totalement insensible aux infrarouges et aux ultraviolets, l'œil a la sensibilité maximale pour une longueur d'onde voisine de 555 nm en vision diurne (ou photopique). L'efficacité lumineuse relative spectrale de l'œil-type (Figure 1.20), $V(\lambda)$, représente la "sensibilité" de l'œil humain moyen en fonction de la longueur d'onde et permet de relier les grandeurs énergétiques (radiométrie) aux *grandeurs lumineuses* traitées par la photométrie. La photométrie s'intéresse non pas à la lumière en elle-même mais à la sensation que cette lumière produit sur la rétine d'un observateur.

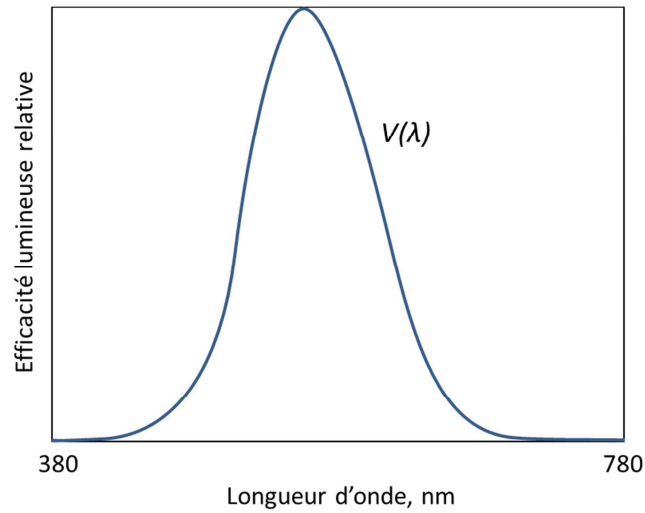


Figure 1.20. Efficacité lumineuse relative de l'observateur photométrique standard (CIE, 1924).

Le flux lumineux correspond au flux énergétique pondéré par la courbe de sensibilité $V(\lambda)$; il est généralement noté F_V . L'unité de flux lumineux est le lumen (lm). Une source monochromatique émettant à la longueur d'onde de 555 nm un flux énergétique de 1W fournit un flux lumineux de 683 lm par définition. La quantité $K_m=683 \text{ lm/W}$ est une constante de conversion. Ainsi, le flux lumineux est :

$$dF_V(\lambda) = K_m \cdot V(\lambda) \cdot F(\lambda) d\lambda \tag{1.42}$$

Le flux lumineux total s'obtient en intégrant la quantité ci-dessus sur l'ensemble du spectre visible :

$$F_V = \int_{380}^{780} K_m \cdot V(\lambda) \cdot F(\lambda) d\lambda \tag{1.43}$$

Les autres grandeurs photométriques peuvent être trouvées à partir du flux lumineux (équations (1.42) (1.43)). Leurs unités sont présentées dans le Tableau 1.1.

Grandeur radiométrique	Symbole	Unité	Équivalent photométrique	Symbole	Unité
Flux énergétique	F	W	Flux lumineux	F_V	lumen (lm)
Intensité énergétique	I	$\text{W}\cdot\text{sr}^{-1}$	Intensité lumineuse	I_V	candela (cd)
Eclairement énergétique	E	$\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$	Eclairement lumineux	E_V	lux (lx)
Luminance énergétique	L	$\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{sr}^{-1}$	Luminance	L_V	candela par mètre carré ($\text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$)

Tableau 1.1. Grandeurs photométriques fondamentales et grandeurs radiométriques qui leur sont associées.

1.6.3 Caractérisation optique bidirectionnelle

Un système de mesure des propriétés optiques en réflexion ou en transmission contient toujours une source lumineuse (éclairage diffus ou directionnel) et un détecteur optique. Un grand nombre de géométries standards a été défini. Elles sont généralement caractérisées par le mode d'éclairage et d'observation. On peut en citer plusieurs : $0^\circ/\text{diffus}$, $\text{diffus}/8^\circ$ (spéculaire inclus ou exclus), $45^\circ/0^\circ$, $45^\circ/45^\circ$, etc. [6], [67]. Néanmoins, la caractérisation dans une géométrie donnée n'est pas pertinente puisqu'il est évident que tous les matériaux (à l'exception du matériau fictif – diffuseur parfait) sont caractérisés par une dépendance directionnelle de la réponse à la lumière incidente. L'insuffisance de la caractérisation dans des géométries standard est surtout remarquable quand il s'agit des matériaux gonio-apparents (voir 2.1). La description plus complète de la lumière réfléchie (transmise) par une surface dans différentes directions de l'hémisphère est donnée par Fonction de Distribution de Réflectance/Transmittance Bidirectionnelle (BRDF/BTDF de l'anglais Bidirectional Reflectance/Transmittance Distribution Function).

Fonction de distribution de réflectance bidirectionnelle (BRDF)

La BRDF est définie comme le rapport de la luminance $L_r(\theta_r, \varphi_r, \lambda)$ réfléchie par une surface dans une direction particulière (θ_r, φ_r) et de l'éclairement $E_i(\theta_i, \varphi_i, \lambda)$ de la surface dans la direction d'incidence (θ_i, φ_i) (Figure 1.21) :

$$BRDF(\theta_i, \varphi_i, \theta_r, \varphi_r, \lambda) = \frac{L_r(\theta_r, \varphi_r, \lambda)}{E_i(\theta_i, \varphi_i, \lambda)} \quad (1.44)$$

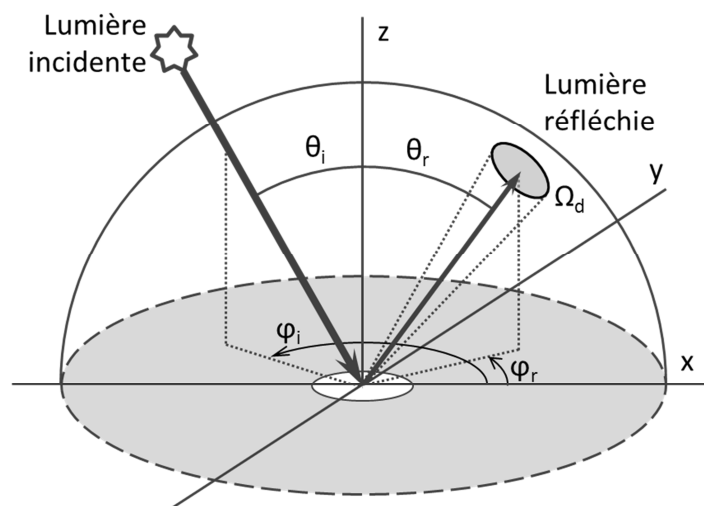


Figure 1.21. Géométrie pour la définition de la BRDF.

1.6.3.1 Instruments de caractérisation bidirectionnelle

Parmi les instruments de caractérisation bidirectionnelle existant, Ju Ren et al. [68] a proposé une approche intéressante. Son système contient une source laser mobile, un prisme-séparateur de faisceau, une CCD linéaire et miroir semi-parabolique. Ce dernier permet de mesurer la BRDF d'une surface dans un hémisphère complet instantanément. La distribution angulaire de la réflectance de la surface dans l'espace tridimensionnel (quart de sphère) est transformée en image bidimensionnelle enregistrée par la caméra CCD. La rapidité de mesure de la BRDF par ce système constitue son principal avantage. En revanche, l'utilisation d'une source monochromatique et le fait qu'un point unique de l'échantillon est caractérisé, limitent l'application de cet instrument.

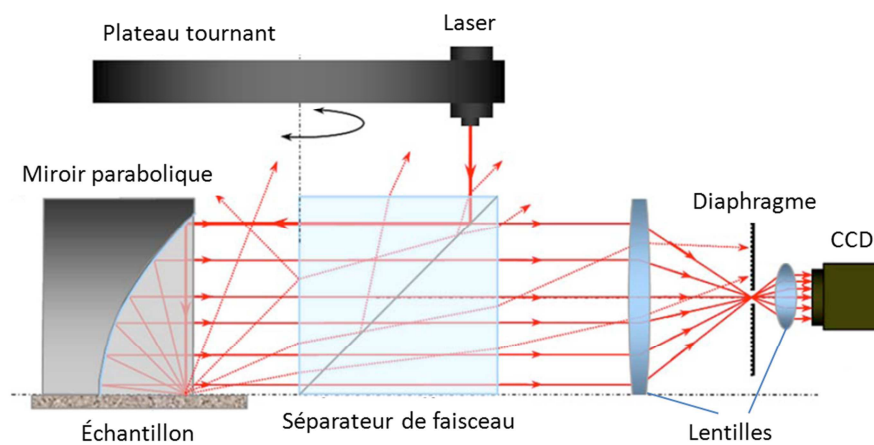


Figure 1.22. Schéma de l'instrument pour la mesure de la BRDF basé sur le miroir semi-parabolique de Ju Ren et al. [68].

Une autre façon de simplifier mécaniquement le système est de caractériser uniquement la réflexion dans le plan d'incidence au lieu d'analyser dans l'hémisphère complet. En effet, ce plan contient beaucoup d'information concernant le comportement de la surface en réflexion, surtout quand il s'agit des surfaces spéculaires. Ce type de configuration géométrique a été choisi par l'Institut National des Standards et des Technologies des USA (NIST) pour leur instrument STARR [69]. Son bras d'éclairage, le bras de détection et le plan perpendiculaire à l'échantillon se trouvent dans le plan horizontal. Ainsi, ce goniomètre permet la mesure bidirectionnelle mais uniquement dans un plan. Pour détecter la lumière dans l'hémisphère entier correspondant à la réflexion, la configuration géométrique la plus intuitive consiste en un échantillon fixe et en une source et un détecteur qui assurent deux degrés de liberté chacun en tournant autour de l'échantillon. Cette configuration a été choisie pour un gonio-photomètre industriel REFLET de STIL présenté sur la Figure 1.23 [70]. Cet instrument est compact mais pose des problèmes de précision directionnelle. La précision de positionnement est seulement de 0.5° . En ce qui concerne l'acceptance angulaire du détecteur qui introduit une erreur

directionnelle, elle dépend de la taille de la zone analysée. De plus, étant donné que c'est un équipement industriel, il est très peu modulable (par exemple en terme de balayage directionnel).

Afin d'avoir moins de degrés de liberté sur la source et le détecteur il est possible de rendre l'échantillon mobile. Telle configuration est utilisée pour le gonio-réfectomètre robotisé de Hünerhoff [71]. Le deuxième instrument du NIST (5-axes goniometer) [72], [73] est basé sur le même principe (Figure 1.24). Il est spécialement conçu pour les mesures bidirectionnelles des surfaces retro-réfléchissantes et des matériaux gonio-apparents. La compacité de cet instrument est sacrifiée pour atteindre une haute précision directionnelle : la longueur des bras d'éclairage et de détection choisie dépasse 1 m.

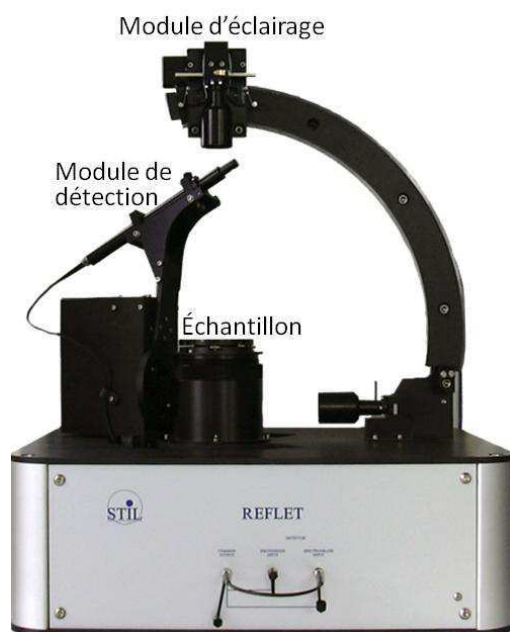


Figure 1.23. Configuration géométrique du gonio-photomètre industriel REFLET de STIL [70].

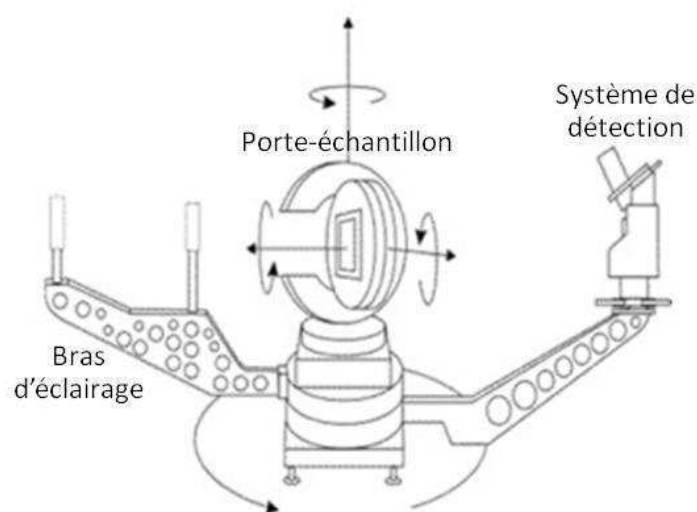


Figure 1.24. Configuration géométrique de Five-axis goniometer du NIST [74].

Nous pouvons tirer des conclusions suivantes de cette étude bibliographique des instruments de caractérisation bidirectionnelle existant :

- Chaque équipement étant développé pour des applications particulières a des avantages et des limitations. Certaines des caractéristiques sont privilégiées devant les autres. Cela peut être le temps d'acquisition complète, la résolution spectrale, la précision directionnelle, l'encombrement minimal, l'information spectrale ou non.
- Il est souvent nécessaire de trouver un compromis entre la distance détecteur-échantillon (et source-échantillon) et la précision directionnelle.

1.7 Conclusion du chapitre

L'état de l'art présenté dans ce chapitre a montré que les structures submicroniques offrent non seulement la possibilité de manipuler la lumière, mais dans certains cas aussi l'apparence colorée. Nous avons discuté des phénomènes de l'optique ondulatoire mis en jeu. Nous avons également présenté une méthode de nanostructuration de surface par anodisation de l'aluminium de type poreux qui est de plus en plus étudiée. Les effets colorés ont déjà été obtenus par cette méthode de structuration. Ils sont souvent expliqués par les phénomènes de cristaux photoniques : la non-propagation ou propagation de la lumière de certaines longueurs d'onde dans le milieu ordonné. Cependant, la périodicité de structures obtenues par anodisation n'est pas parfaite. À notre connaissance, l'impact du désordre sur les effets colorés observés n'a pas été étudié.

Pour l'analyse complète des surfaces structurées, il est impératif d'étudier expérimentalement les propriétés optiques. Nous avons discuté l'avantage des outils de caractérisation optique bidirectionnelle comparé à ceux utilisant une géométrie fixe. Nous avons présenté dans ce chapitre les équipements existants et évoqué leurs limitations. Cette étude bibliographique a montré la nécessité de développer un nouvel outil de caractérisation optique présentant une meilleure précision directionnelle.

Chapitre 2 . Conception du goniomètre optique OptiMines

Ce chapitre présente la mise en point complète d'un spectro-goniomètre au sein de l'Ecole des Mines de Saint-Etienne dans le but de mesurer des effets de lumière structurée de composants. Dans la première section, nous donnons un cahier des charges du système souhaité dans le cadre de nos objectifs. Dans la seconde section, nous expliquons la conception et la réalisation du système sur le plan mécanique et optique avec les différents niveaux de réglage nécessaire. De plus, nous décrivons la méthode de mesure de la fonction de distribution de réflectance bidirectionnelle avec les explications sur la gestion informatique d'un tel système. En effet, une telle mesure génère un grand nombre de données qu'il faut savoir facilement exploiter. Enfin dans la troisième section, nous validons notre système sur une mesure d'un matériau avec une réponse quasi-lambertienne et une structure aux effets colorés particuliers.

2.1	MATERIAUX GONIO-APPARENTS : CAHIER DES CHARGES POUR LEUR CARACTERISATION	45
2.1.1	DEFINITION DES MATERIAUX GONIO-APPARENTS	45
2.1.2	COMMENT CARACTERISER LES MATERIAUX GONIO-APPARENTS ?	46
2.2	CONCEPTION ET REALISATION DU GONIOMETRE OPTIMINES	47
2.2.1	CHOIX DE LA SOURCE, DU DETECTEUR ET SYSTEME OPTIQUE.....	47
2.2.1.1	<i>Conception du bras d'éclairage.....</i>	<i>47</i>
2.2.1.2	<i>Bras de détection</i>	<i>51</i>
2.2.1.3	<i>Supports mécaniques des optiques.....</i>	<i>55</i>
2.2.1.4	<i>Géométrie de l'échantillon et conception du porte-échantillon.....</i>	<i>56</i>
2.2.2	REGLAGES OPTIQUES ET MECANIQUES DU SYSTEME.....	57
2.2.2.1	<i>Alignement des optiques des bras d'éclairage et de détection.....</i>	<i>58</i>
2.2.2.2	<i>Autres réglages sur la source et le détecteur.....</i>	<i>59</i>
2.2.2.3	<i>Positionnement de l'échantillon.....</i>	<i>60</i>
2.2.3	MESURE DE LA BRDF	63
2.2.3.1	<i>Incertitude de mesure</i>	<i>65</i>
2.2.3.2	<i>Dynamique de l'instrument et utilisation de filtres de densité neutre.....</i>	<i>68</i>
2.2.4	REPRESENTATION DE LA BRDF	69
2.2.5	MOTEURS ET LEURS DEPLACEMENTS	71
2.2.5.1	<i>Moteurs pas à pas.....</i>	<i>71</i>
2.2.5.2	<i>Angle de pas des moteurs et jeu mécanique.....</i>	<i>72</i>
2.2.5.3	<i>Changement de repères échantillon ($\vartheta_i, \vartheta_r, \varphi_r$) – instrument ($\alpha, \beta, \gamma, \delta$).....</i>	<i>73</i>
2.2.5.4	<i>Définition de séquences de balayage de ϑ_r, φ_r.....</i>	<i>77</i>
2.2.5.5	<i>Optimisation des déplacements.....</i>	<i>79</i>
2.2.6	GESTION INFORMATIQUE ET INTERFACE OPTIMINES	81
2.2.6.1	<i>Choix de l'environnement LabVIEW.....</i>	<i>81</i>
2.2.6.2	<i>Interface générale.....</i>	<i>82</i>
2.2.6.3	<i>Acquisition des données.....</i>	<i>84</i>
2.2.6.4	<i>Stockage des résultats</i>	<i>85</i>
2.3	VALIDATION DE L'INSTRUMENT	87
2.3.1	MATERIAU DIFFUSANT DE REFERENCE SPECTRALON	87
2.3.2	EFFICACITE POUR LA CARACTERISATION DES MATERIAUX GONIO-APPARENTS	89
2.4	CONCLUSION DU CHAPITRE.....	94

2.1 Matériaux gonio-apparents : cahier des charges pour leur caractérisation

Comme nous avons vu précédemment, la description standard de l'apparence visuelle d'une surface consiste en la mesure : soit de la réflexion spéculaire, soit de la réflexion diffuse ou encore de sa couleur dans une direction précise. Nous allons voir pourquoi ces informations ne sont pas suffisantes quand il s'agit de la gonio-apparence.

2.1.1 Définition des matériaux gonio-apparents

Des matériaux sont dits gonio-apparents lorsqu'ils présentent des variations significatives de l'apparence visuelle avec la direction d'éclairage ou d'observation [75]. Ces variations de l'apparence sont dues aux changements des propriétés optiques de la surface, à savoir la distribution spectrale de la lumière réfléchie ou l'intensité (Figure 2.1). Pour illustrer ces deux types de gonio-apparence, voici deux exemples. Concernant la distribution spectrale, un des exemples classiques est celui des matériaux (peintures, revêtements) à base de pigments iridescents ou interférentiels. Un autre exemple peut être celui d'une surface métallique polie. Dans ce cas, c'est l'intensité de la lumière réfléchie qui change très fortement et brusquement entre les directions spéculaire et hors-spéculaire.

Les matériaux gonio-apparents offrent des effets visuels originaux et sont de fait de plus en plus utilisés pour des applications très variées : peinture pour l'automobile, matériaux de construction d'intérieur et d'extérieur, emballages, textile...

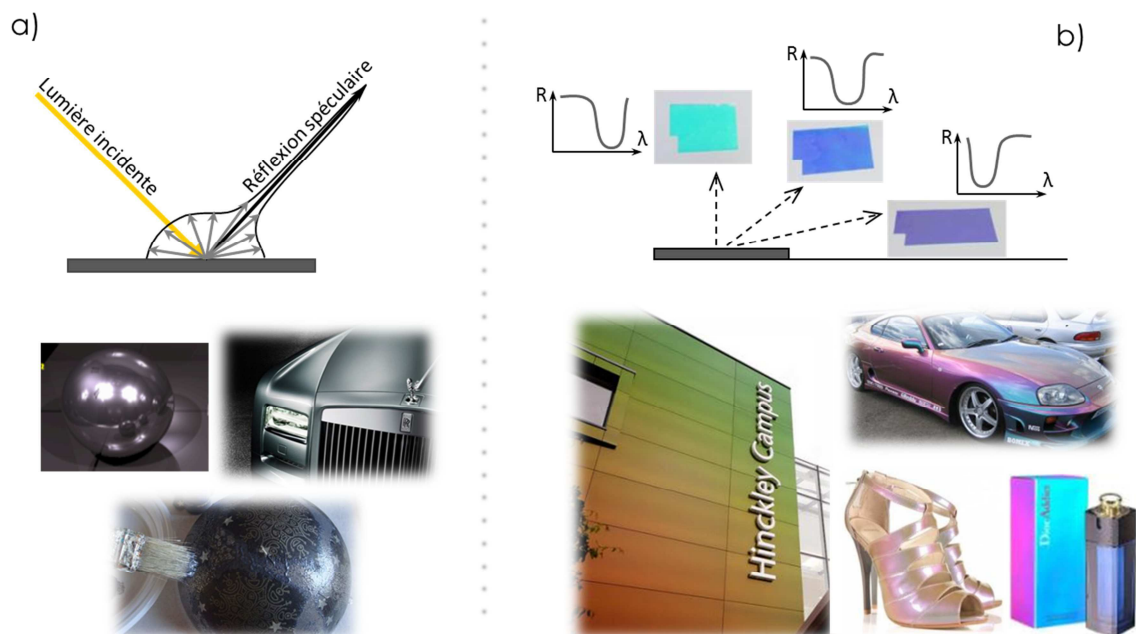


Figure 2.1. Définition et exemples de surfaces gonio-apparents : changement directionnel de l'intensité (a) et de la couleur (b).

2.1.2 Comment caractériser les matériaux gonio-apparents ?

La conception, la production, l'utilisation et le contrôle de ce type de surfaces nécessitent une description complète des propriétés optiques en réflexion. La complexité des effets visuels des matériaux gonio-apparents exige des outils de caractérisation spécifiques, différents des instruments unidirectionnels acceptables pour l'analyse des matériaux traditionnels [76], [77].

Ainsi, un des premiers objectifs de cette thèse est de concevoir et de réaliser un instrument de caractérisation optique – gonio-spectro-photomètre – adapté aux particularités des surfaces gonio-apparents. Le spectro-photo-goniomètre idéal doit remplir plusieurs critères dont en premier lieu : haute résolution spectrale, intervalle spectral étendu sur le domaine du visible, recouvrement d'un hémisphère de détection complet. Les matériaux gonio-apparents ont par définition, nous l'avons dit, des effets visuels directionnels. On comprend alors aisément que la précision directionnelle de mesure est essentielle. Or, on constate que la résolution mécanique (c'est-à-dire l'incrémentation spatiale) est souvent utilisée de façon impropre pour caractériser la précision directionnelle. En réalité, cette dernière est contrôlée à la fois par la précision mécanique et optique.

La précision directionnelle mécanique est relativement facile à obtenir grâce à la haute précision des déplacements des moteurs rotationnels pas à pas actuels. En revanche, une haute précision optique est beaucoup plus difficile à atteindre. En effet, on rencontre une difficulté du côté de l'émission et une autre du côté de la détection. Concernant l'émission, pour une source polychromatique incohérente, le faisceau lumineux n'est jamais parfaitement parallèle : on est alors toujours confronté à l'existence d'un cône d'émission (angle solide de la source). On comprend alors que pour augmenter la précision optique, il faut minimiser l'angle solide d'émission de la source. Concernant la détection, le capteur a lui aussi un angle solide d'acceptation. Donc le détecteur reçoit des informations provenant non seulement d'une direction donnée, mais du cône autour de celle-ci. La réponse finale est alors une moyenne. En minimisant cette acceptation angulaire, on est alors plus à même de discerner les informations dans des directions légèrement différentes.

Afin d'améliorer la précision optique, la solution souvent utilisée est d'augmenter les distances source-échantillon et détecteur-échantillon. Cette solution est satisfaisante, mais l'instrument prend alors des dimensions importantes [74], [78] et donc un poids important ce qui peut être contraignant. On comprend alors qu'il existe un compromis entre la compacité de l'appareil et sa précision.

Au cours de cette thèse, nous avons développé un instrument à la fois compact (surface occupée inférieure au mètre carré) et avec une bonne précision directionnelle et spectrale. Pour cela, nous avons travaillé sur la conception d'un système optique particulier pour l'éclairage et la détection.

2.2 Conception et réalisation du goniomètre OptiMines

Dans cette section, nous détaillerons tous les choix que nous avons faits lors de la conception du gonio-spectro-photomètre OptiMines concernant l'optique, la mécanique et l'informatique du système.

2.2.1 Choix de la source, du détecteur et système optique

2.2.1.1 Conception du bras d'éclairage

Source lumineuse

Dans le domaine de la photométrie, les qualités demandées à une source lumineuse touchent principalement à l'aspect chromatique des sources, à leur stabilité (intensité et spectre) et à leur durée de vie.

En ce qui concerne l'aspect chromatique, l'illuminant idéal devrait produire une répartition spectrale uniforme sur tout le domaine du visible. Malheureusement, une telle source n'existe pas. Pour obtenir de la lumière perçue comme « blanche », il faut disposer au minimum d'un émetteur qui permette une excitation équilibrée des trois familles de cônes présentes dans l'œil humain. Cela est généralement obtenu soit par un rayonnement continu dans le visible, entre 380 et 780 nm (c'est le cas du Soleil ou d'un corps incandescent), soit par un mélange de bleu, de vert et de rouge (LEDs et lasers), soit encore par un mélange de bleu et de jaune (certaines LEDs et lasers également).

Les sources de lumière blanche peuvent être regroupées en deux catégories : les lampes à incandescence et les lampes à décharge. Ces deux technologies vont conduire à des distributions spectrales différentes. La première catégorie regroupe les lampes à incandescence traditionnelles et les lampes à incandescence aux halogènes. Dans les deux cas, la lumière est émise par un filament de tungstène porté à une température de 2700 K à 3000 K. Une telle lampe émet un rayonnement proche de celui d'un corps noir. L'ajout d'un gaz halogène à l'intérieur de l'ampoule permet d'augmenter la durée de vie du filament et de décaler l'ensemble du spectre vers le visible. Pour la seconde catégorie, une décharge électrique est transformée en lumière visible par l'intermédiaire des composants de la lampe (gaz ou poudre). En fonction de la nature du gaz et de la présence de poudre fluorescente, le spectre de la lumière émise va être notablement différent. On peut ainsi obtenir un spectre à raies ou un spectre plutôt continu (Figure 2.2).

En général, les sources halogènes sont caractérisées par un spectre d'émission continu dans le visible et sans variations fortes (sans raies) et une excellente stabilité. Leur défaut principal est une faible émission dans des longueurs d'ondes courtes comparé à celle pour des longueurs d'ondes longues [79].

En ce qui concerne les sources à décharge au xénon, elles sont caractérisées par une forte excitation puisque l'arc électrique a la forme d'une minuscule sphère assimilable à une source ponctuelle. Elles sont donc plus faciles à collimater et à focaliser ensuite. Les sources à décharge offrent un spectre quasiment plat dans le domaine du visible, néanmoins avec la présence de quelques pics (Figure 2.2). Leurs autres inconvénients sont l'instabilité par rapport aux sources halogènes et leur coût élevé [79].

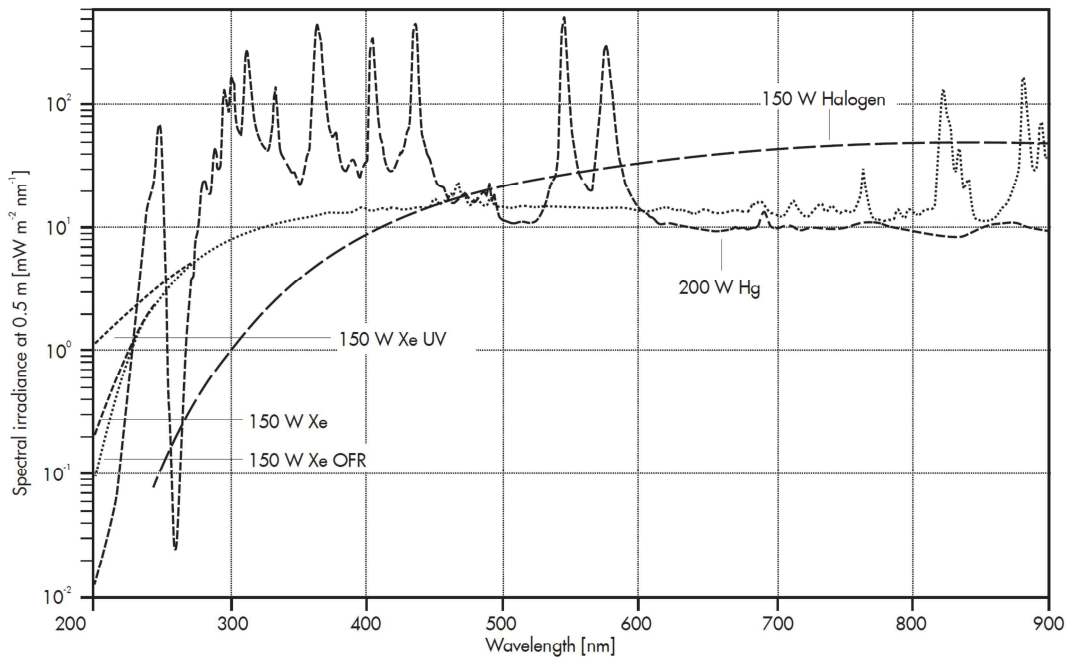


Figure 2.2. Spectres d'émission des sources blanches les plus courantes : à incandescence (Halogène) et à décharge (Xénon) [80]

Les objectifs que nous nous sommes donnés pour la conception de l'éclairage de notre instrument sont :

- D'avoir une émission dans la totalité du domaine du visible.
- D'obtenir l'éclairement maximal et le plus homogène possible au niveau de l'échantillon. En effet, plus l'éclairement est faible, plus le flux réfléchi à détecter sera faible et en dessous d'une certaine valeur il ne sera plus suffisant pour être mesuré. En revanche, si ce flux est trop grand, il pourra être mesuré en l'atténuant (cf. 2.2.3.2).
- De minimiser la divergence de la lumière. En compilant les performances de différents appareils commerciaux et de laboratoires, nous avons ciblé la valeur 0.1° .
- D'avoir le flux émis stable temporellement.

Nous avons choisi ainsi une source halogène stabilisée de LOT Quantum Design (LOT Oriel). Elle est compatible avec des ampoules de 10 à 150 W. Elle est munie d'un système permettant de focaliser la lumière dans une fibre optique. L'utilisation de la fibre est nécessaire car le bras de détection tourne autour de l'échantillon. De plus, la fibre permet d'uniformiser le

faisceau quand on collimate la lumière en sortie (sinon nous formons l'image du filament au loin).

Optiques

Directement à la sortie de la fibre nous avons placé le diffuseur afin d'améliorer l'homogénéité de la lumière. Le diffuseur utilisé est un LSD® Light Shaping Diffuser de Luminit [81]. Il possède une très haute transmission (90 %) grâce à la diffusion par la surface et non pas par le substrat comme dans le cas des diffuseurs traditionnels. De plus, il ne modifie que très légèrement la divergence du faisceau (de 25° à 25,5° dans notre cas) tout en diffusant.

La lumière est ensuite collimatée par une lentille achromatique L1. Sachant que la sortie de la fibre n'est pas ponctuelle, cette simple collimation n'est pas suffisante pour obtenir une faible divergence du faisceau incident. Afin de diminuer cette divergence, un objectif télécentrique est placé après L1 (Figure 2.3). La télécentricité signifie que les rayons principaux (passant par le centre du diaphragme) de tous les points de l'objet (source) et de l'image (échantillon) sont parallèles à l'axe optique. Cette propriété garantit que les coordonnées angulaires des rayons principaux qui définissent la direction de la lumière incidente sont les mêmes pour tous les points de la surface de l'échantillon. Cette configuration est inspirée des travaux de Lequime et al. [82] de l'Institut Fresnel. L'objectif télécentrique de notre bras d'éclairage est construit par deux lentilles achromatiques L1 et L2 et un diaphragme A placé au foyer commun de L1 et L2. Les diamètres et les distances focales des lentilles L1, L2 et L3 doivent être choisis de manière à ce que le maximum de lumière arrive sur l'échantillon et que l'encombrement du système soit minimisé. Pour les choisir il est également important de tenir compte des caractéristiques de la fibre utilisée. Nous allons les présenter dans le paragraphe suivant.

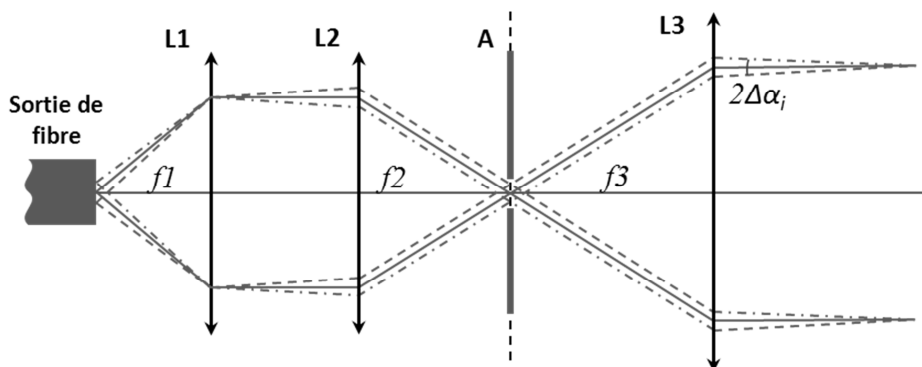


Figure 2.3. Schéma simplifié du bras d'éclairage : collimation et objectif télécentrique. Les doublets L1, L2 et L3 sont schématisés par des lentilles minces.

Guide optique

Plusieurs technologies de fibres optiques sont disponibles:

- Un toron de fibres en silice (diamètre maximal 3 mm).
- Une fibre en silice monobrin (diamètre maximal 1 mm).

- Une fibre liquide (diamètre maximal 8 mm).

Lors de la collimation du faisceau sortant de la fibre, la lentille de collimation forme l'image de la sortie de la fibre loin de sa focale. Si cette sortie est un assemblage de brins de fibres, le faisceau lumineux final ne sera pas uniforme. Cela rend l'utilisation du toron de fibres inadaptée. Par ailleurs, la taille du filament (point-source) est la taille minimale à considérer pour focaliser le maximum de lumière issue de la source sur la fibre. Ainsi, le choix du diamètre de la fibre dépend de la taille du filament.

Configuration 1 : Ampoule halogène de puissance maximale (150W) et fibre liquide

Dans un premier temps, cette configuration avec une ampoule de 150 W a été testée dans le but d'obtenir l'éclairement maximal au niveau de l'échantillon. La taille du filament est de $4.8 \times 3 \text{ mm}^2$ pour une ampoule de 150 W. Le diamètre de la fibre de 5mm (minimum) est donc nécessaire et seules les fibres liquides sont disponibles à ces diamètres. Le cône d'acceptation et donc le cône d'émission de la fibre liquide est très élevé : angle au sommet est de 72° . La collimation d'un tel faisceau nécessiterait l'utilisation d'une lentille de collimation (L1) ayant un rapport focale/diamètre (f/D) faible d'environ 0.7. Or, cette valeur est difficilement atteignable pour un système optique et les lentilles disponibles sur le marché ont un rapport f/D de 1 minimum. Dans cette configuration, la totalité de la lumière en sortie de fibre ne peut pas être récupérée. Par ailleurs, en sortie de l'ensemble du système optique du bras d'éclairage (après la lentille L3), nous avons observé une forte inhomogénéité du faisceau, attribuée aux aberrations sphériques des lentilles. Ces dernières sont dues à la différence de points de focalisation entre des rayons provenant du bord et d'autres du centre de la lentille. L'aberration sphérique vient du fait que la forme sphérique de la surface des lentilles n'est pas une forme théorique idéale. Cet effet est d'autant plus important que le rapport de la focale sur le diamètre utilisé des lentilles est faible. Des lentilles dites asphériques sont spécifiquement prévues pour corriger ce type d'aberration. Elles sont très coûteuses et présentent un choix de diamètres et de focales beaucoup plus restreint que pour des systèmes achromatiques simples. En particulier, les lentilles asphériques disponibles ont un rapport f/D de 1,5 minimum. Ainsi, l'utilisation des lentilles asphériques amènerait à une perte encore plus importante de flux. Nous pouvons donc conclure sur cette première configuration avec la fibre liquide qu'il est difficile de corriger la non-homogénéité d'éclairement due aux aberrations sphériques à cause du défaut majeur de ce type de fibre : le cône d'émission très élevé. Nous avons donc recouru à la dernière option : une fibre en silice monobrin.

Configuration 2 : Ampoule halogène de puissance maximale (150W) et fibre monobrin

La fibre en silice monobrin offre une transmission plus élevée que celle de la fibre liquide et le cône d'émission est égal à 25° pour une fibre en silice monobrin comparé à 72° pour une

fibre liquide. Cela rend possible l'utilisation d'une lentille L1 avec un rapport f/D plus élevé et une diminution des risques d'aberration sphérique. Les caractéristiques des lentilles L1, L2, L3, choisies grâce au logiciel de conception optique OSLO [83] (voir Annexe B), et du diaphragme A sont présentées dans le Tableau 2.1. Le diamètre utile de la lentille L3 détermine le diamètre du faisceau final souhaité (23 mm).

	L1	L2	L3	A
Type	achromatique	achromatique	achromatique asphérisée	sténopé de précision
Diamètre, mm	12.5	12.5	25	200 μm
Distance focale, mm	20	20	50	-

Tableau 2.1. Caractéristiques des éléments optiques du bras d'éclairage.

Le diamètre maximal de la fibre en silice monobrin disponible étant de 1 mm, il est nécessaire de trouver un compromis entre puissance de la source et taille du filament de manière à avoir un flux lumineux suffisant pour l'analyse. En prenant une source de puissance faible (taille de filament faible), il sera possible de récupérer la totalité de la lumière émise mais le flux total ne sera peut-être pas suffisant. A l'inverse en choisissant une source de puissance plus élevée, la totalité du filament ne sera pas forcément focaliser à cause de la taille limitée de la fibre. La configuration adoptée est une ampoule de 50W ayant un filament de $3.3 \times 1.6 \text{ mm}^2$. Dans cette configuration, un faisceau homogène est obtenu et on observe un éclairage sur l'échantillon plus élevé que dans la configuration précédente (ampoule de 150W).

2.2.1.2 Bras de détection

Optiques

Comme l'illustre la Figure 2.4, la lumière réfléchi par l'échantillon traverse d'abord une lentille achromatique L_d et entre ensuite dans une fibre optique dont l'extrémité est située au foyer de L_d (Figure 2.4). Cette fibre dirige la lumière vers le système de détection. L'entrée de la fibre joue, pour le système de détection, le même rôle que le diaphragme A de l'objectif télécentrique du système d'éclairage.

Le diaphragme A_d placé devant la lentille L_d délimite l'aire de l'échantillon qui sera considérée dans la détection. Dans notre montage, le diamètre de A_d est de 2 mm. Quand le bras de détection est perpendiculaire à l'échantillon, l'aire observée est un cercle de 2 mm de diamètre. Pour la détection à un angle θ_r par rapport à la normale de l'échantillon cette aire est une ellipse de petit-axe 2 mm et de grand-axe $2/\cos \theta_r$. Pour déterminer la BRDF de la surface, il est nécessaire de connaître la surface de l'intersection entre la surface éclairée et la surface de détection pour chaque mesure. Pour simplifier ce calcul, on adoptera une configuration que garantira que la surface de détection reste incluse dans la surface éclairée. Ainsi, avec un

faisceau incident de 23 mm, nous pouvons faire varier θ_r de 0° à $\arccos(2/23)=85^\circ$. L'aire de détection peut toutefois être agrandie en adaptant les paramètres de la lentille L3 et le diamètre de A_d . Cependant, il faut garder à l'esprit que l'augmentation des dimensions des éléments optiques utilisés risque d'augmenter aussi l'angle mort de l'instrument, ce dernier est de 10° dans notre configuration.

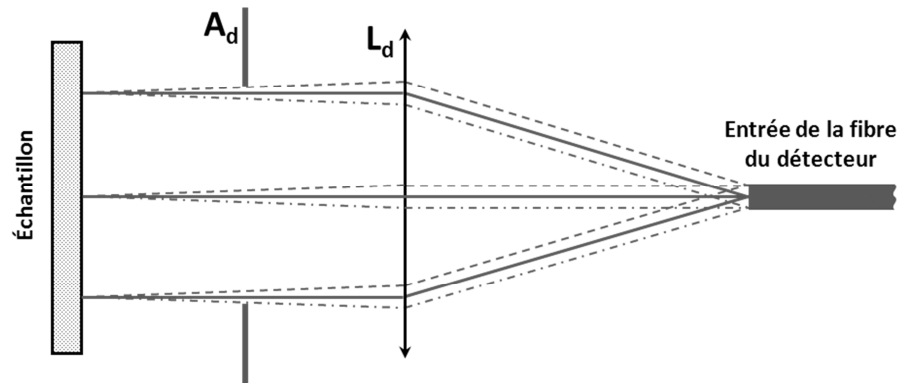


Figure 2.4. Bras de détection.

Détecteur

Le système de détection installé sur le goniomètre OptiMines est le spectromètre Maya2000 Pro de Ocean Optics [84]. La lumière entrante est collimatée sur un réseau de diffraction, puis focalisée sur un capteur Charge-Coupled Device (CCD) (Figure 2.5). Dans le paragraphe suivant, nous présenterons brièvement le principe de fonctionnement des CCD.



Figure 2.5. Schéma du système de détection Maya2000Pro [85].

Principe de fonctionnement des capteurs d'images CCD [86], [87]

Le capteur CCD est un dispositif qui assure la conversion du signal lumineux en un signal électrique grâce à l'effet photo-électrique. Le processus élémentaire à la base de la technologie des capteurs CCD est le transfert de charges (électrons créés par effet électrique). Le dispositif est réalisé sur une plaquette de silicium, par exemple de type P. Celle-ci est recouverte d'une couche d'oxyde isolant, puis d'une série d'électrodes métalliques dont on peut imposer le potentiel électrique par rapport au substrat de silicium. Chaque ensemble électrode-isolant-silicium forme ainsi un petit condensateur MOS (métal-oxyde-semiconducteur). En appliquant une tension positive sur l'électrode, tous les excès de trous dans le substrat P sont repoussés et se réfugient en dehors d'une zone appelée zone désertée (Figure 2.6a). C'est un puits de potentiel où le moindre électron pourra venir se réfugier à proximité de l'isolant. Ainsi, lorsqu'un photon avec une énergie suffisante permet à un électron de passer dans la bande de conduction, ce dernier est attiré vers la plaque positive, le trou étant repoussé hors de la zone désertée (Figure 2.6b). L'électron est piégé sous l'isolant. La quantité de tels électrons est proportionnelle à la quantité de lumière reçue. Ainsi nous avons un stockage de charges à l'image de la lumière.

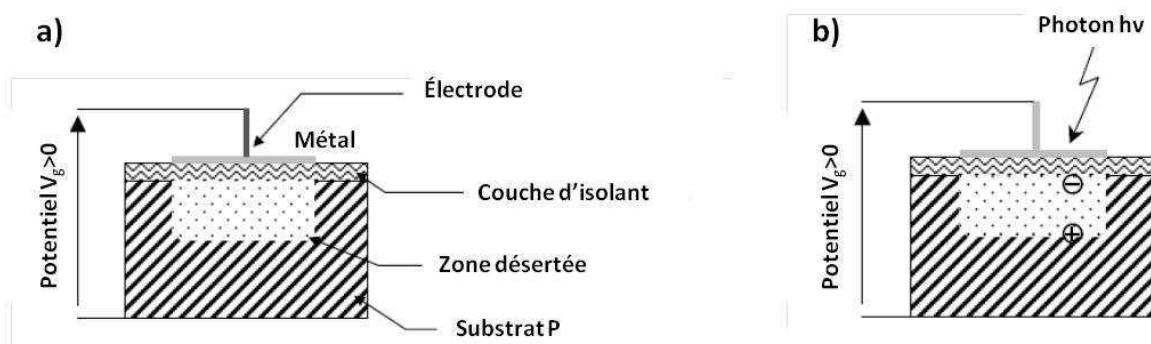


Figure 2.6. Création de puits de potentiel (a) et effet photo-électrique (b) dans un pixel de CCD.

L'efficacité du CCD s'exprime couramment en nombre d'électrons produits par photon incident. Cette quantité s'appelle rendement quantique équivalent (RQE) et varie avec la longueur d'onde. En général, le maximum de sensibilité est situé vers $0,6-0,7\mu\text{m}$ (dans le rouge), le domaine sensible va de $0,45$ à $1,0\mu\text{m}$. Une autre caractéristique importante des CCD est la profondeur des puits ou la capacité des pixels en nombre d'électrons. Plus le puits de potentiel est grand et plus la gamme dynamique de la CCD est grande.

Le capteur CCD de Maya2000Pro est fourni par Hamamatsu (référence S10420) [88]. Il est caractérisé par une matrice bidimensionnelle de 64×2048 pixels carrés ($14 \times 14\mu\text{m}$) qui est exploitée comme une matrice linéaire où chaque colonne correspond à une longueur d'onde (on somme l'ensemble des pixels d'une colonne). Ce capteur offre une efficacité quantique supérieure à 75 % dans le domaine du visible (Figure 2.7). Sa sensibilité est étendue vers les courtes longueurs d'onde grâce au CCD aminci éclairé par l'arrière. La capacité des pixels du

capteur Hamamatsu est de 200 k \bar{e} avec une sensibilité de 0.32 coups/ \bar{e} . Le temps d'exposition peut être choisi entre 6 ms et 10 s.

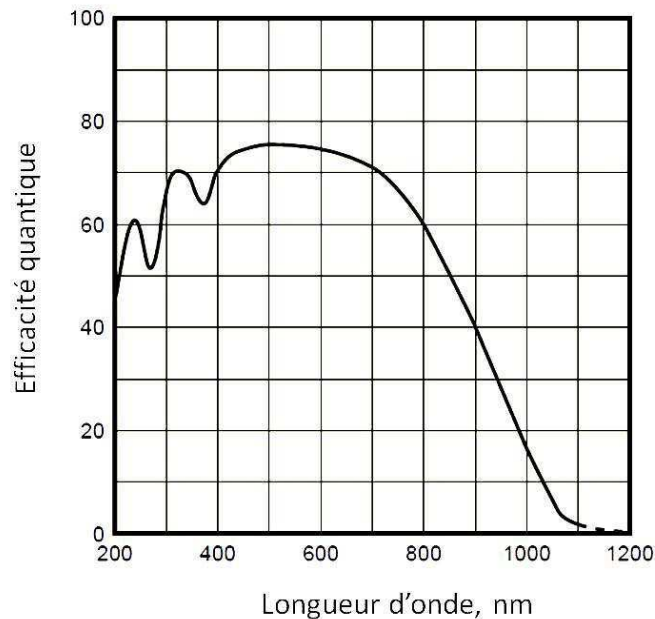


Figure 2.7. Efficacité quantique du capteur Hamamatsu référence S10420 [88].

Choix de la fibre

Le rapport signal/bruit du capteur CCD augmente significativement avec le nombre de pixels activés (exposés à la lumière) d'une colonne donnée et donc avec la hauteur de la fenêtre d'entrée du détecteur. D'un autre côté, la largeur de la fenêtre d'entrée du spectromètre contrôle la résolution spectrale de l'analyse. Par conséquent, pour assurer une meilleure exposition de la matrice CCD à la lumière sans diminuer la résolution spectrale, il est préférable que l'entrée du spectromètre soit rectangulaire. Ainsi pour que l'analyse spectrale soit effectuée sur la totalité du signal collecté, la sortie de la fibre de détection doit elle aussi être rectangulaire. A l'inverse, l'entrée de la fibre de détection doit être circulaire car cette dernière influence l'acceptation angulaire du détecteur (Figure 2.8a). En effet, si l'entrée de la fibre n'est pas circulaire l'acceptation angulaire ne serait pas la même pour des directions différentes du plan XY ($\Delta\alpha_X \neq \Delta\alpha_Y$) (Figure 2.8b). Ainsi, la fibre de détection sélectionnée dite « circle to line » est une fibre non-standard, fabriquée à la demande composée d'un toron de 7 fibres de 100 μm de diamètre, arrangées en disque à l'extrémité d'entrée et en ligne à l'extrémité de sortie. Cette configuration permet d'obtenir une résolution spectrale d'environ 3 nm et un angle de demi-acceptation du détecteur $\Delta\alpha_r$ de moins de 0.1°. Une résolution spectrale de 1.6 nm serait accessible en utilisant une autre configuration disponible composée d'un toron de 19 fibres de 50 μm de diamètre. Cependant, la fabrication d'un tel toron serait plus coûteuse.

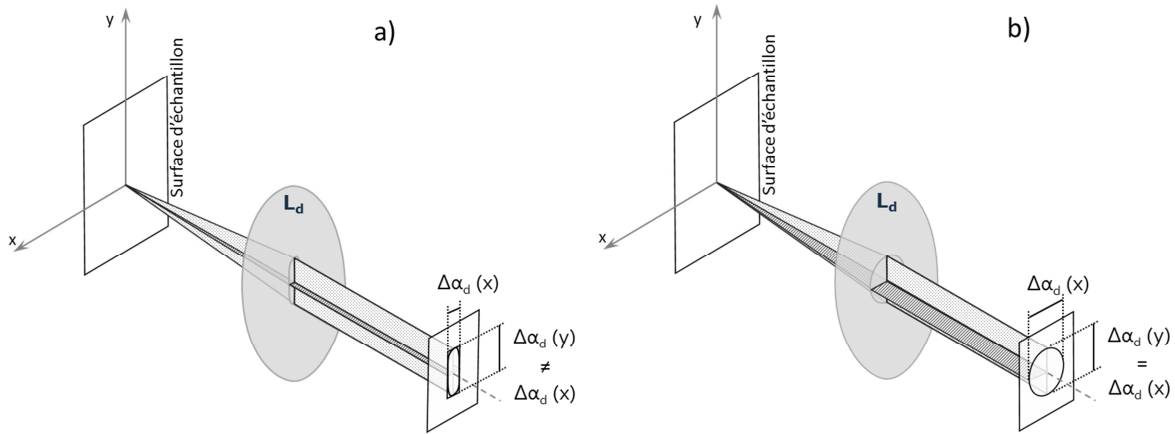


Figure 2.8. Représentation de l'angle solide de détection dans le cas d'entrée de la fibre de détection circulaire (a) et rectangulaire (b).

Le spectromètre sélectionné est suffisamment compact et léger pour être fixé directement sur le bras de détection. Cela permet d'une part de diminuer la longueur de la fibre, et donc d'augmenter sa transmission, et d'autre part d'éviter sa déformation lors des rotations du bras de détection.

Comme nous avons déjà dit précédemment, la sensibilité d'un capteur CCD dépend de la longueur d'onde. Cette fonction de transfert peut être déterminée en utilisant une source halogène de calibration d'énergie connue (HL2000-CAL, OceanOptics de température de couleur de 3100°).

2.2.1.3 Supports mécaniques des optiques

Tous les supports pour la fixation des éléments optiques permettent des déplacements très fins dans trois directions de l'espace afin d'assurer le positionnement précis des éléments lors des réglages optiques (Figure 2.9). La conception mécanique de toutes ces pièces a été effectuée par Joël Monnatte, ingénieur du centre SMS, à l'aide du logiciel Autodesk Inventor. Elles ont été usinées en aluminium dural par Gilles Chauve et Bernard Allirand, techniciens de l'atelier mécanique du Centre SMS. Après usinage, ces pièces sont anodisées et teintes en noir mat [89], [90] par un prestataire afin de minimiser les éventuelles réflexions parasites.

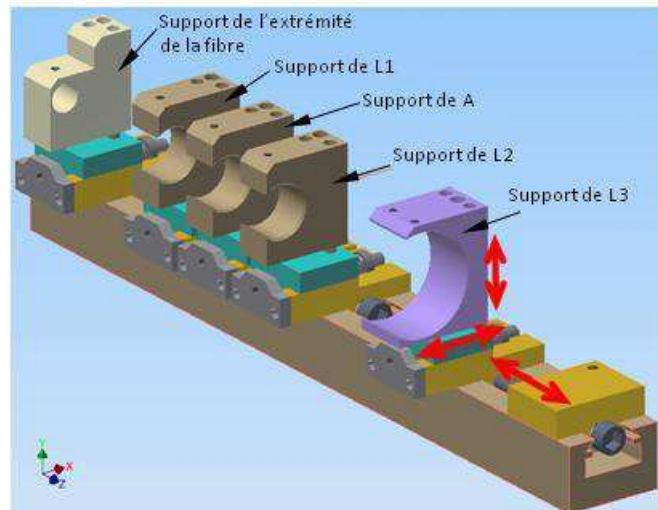


Figure 2.9. Supports pour les optiques d'OptiMines. Les flèches rouges indiquent les axes des mouvements possibles des supports.

2.2.1.4 Géométrie de l'échantillon et conception du porte-échantillon

On considère un échantillon circulaire ou présentant un disque analysable de rayon R . La surface de l'échantillon doit être plane. La présence de texturation ou de rugosité non négligeables en taille par rapport à la zone de détection (2mm) entraînera des artefacts de mesures. Le rayon minimal de l'échantillon est déterminé par les dimensions de la zone de détection qui elles-mêmes dépendent de l'angle de détection. La zone de détection est une ellipse de demi-grand axe $(1/\cos \theta_r)$ mm et de demi-petit axe 2mm. En général, on choisira un échantillon de rayon $R_M > 12$ mm pour permettre des analyse jusqu'aux angles rasant $\theta_r = 85^\circ$. Pour des échantillons plus petits, les mesures aux angles rasants ne pourront pas être réalisées c'est-à-dire pour $\theta_r > \arccos(1/R_m)$.

Porte-échantillon

La conception du porte échantillon a été prise en charge par Joël Monnatte. En premier lieu, le porte-échantillons possède deux axes de rotations de manière à garantir toutes les positions nécessaires à la collection de tous les points de la BRDF. Par ailleurs, par une translation du porte-échantillons, deux positions sont accessibles (Figure 2.10.a.b).

- La position « avant » correspond à la position d'analyse de l'échantillon en réflexion. Le porte-échantillons permet l'installation d'un échantillon d'épaisseur variable (jusqu'à 16mm) avec un ajustement manuel de sa position afin de compenser les différences d'épaisseur et de placer la surface dans le plan d'analyse.
- La position « arrière » est utilisée pour la mesure de la lumière incidente. Dans ce cas le porte-échantillon se place hors du champ de manière à ne pas avoir d'obstacle quand les

bras d'éclairage et de détection sont alignés. Cette position permettra également des analyses éventuelles d'échantillons en transmission.

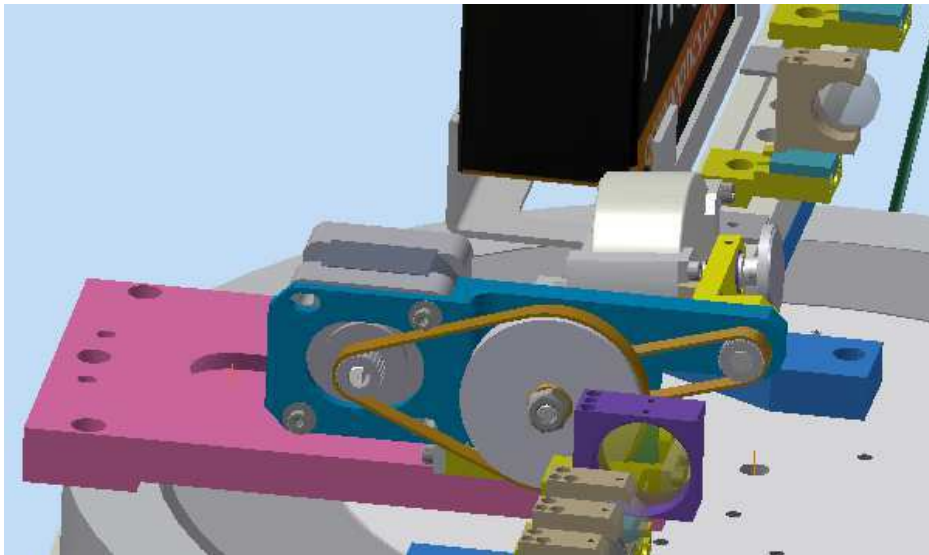


Figure 2.10.a. Porte-échantillon en position « avant »

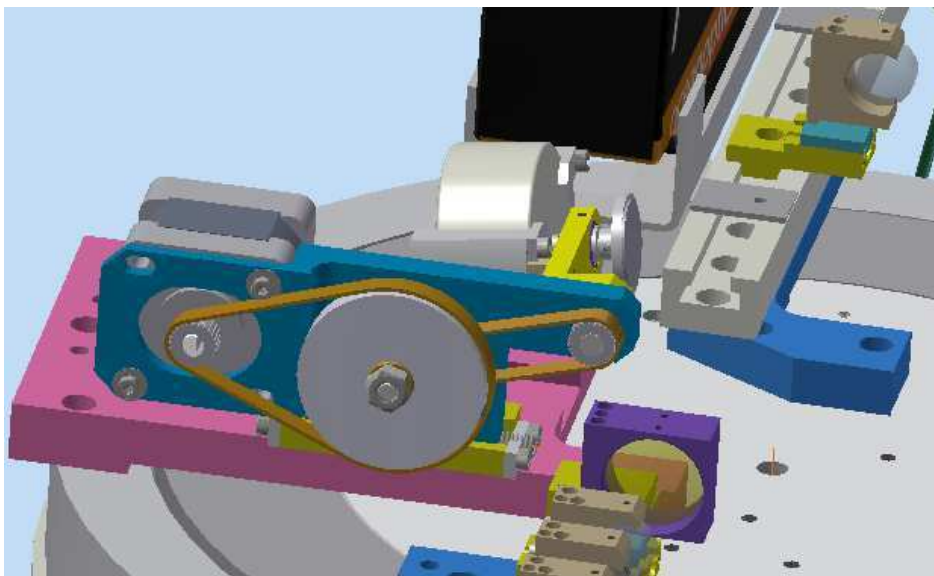


Figure 2.11.b. Porte-échantillon en position « arrière »

2.2.2 Réglages optiques et mécaniques du système

Avant de procéder aux mesures à l'aide de l'OptiMines, il y a un certain nombre de réglages à effectuer. Ces réglages concernent d'une part les systèmes d'éclairage et de détection et d'autre part, le positionnement de l'échantillon.

2.2.2.1 Alignement des optiques des bras d'éclairage et de détection

Cette étape consiste à aligner les éléments des deux bras afin que les axes d'éclairage et de détection soient parallèles au plan XZ et qu'ils passent par le centre du goniomètre et donc par leur centre de rotation.

L'alignement des supports des bras d'éclairage et de détection se fait à l'aide d'une cale métallique I (Figure 2.12). Les optiques de chaque axe sont alignées entre elle de manière à les placer précisément sur l'axe X. Pour effectuer cet alignement, la source est remplacée par un laser (très faible divergence). Nous effectuons les réglages selon les étapes suivantes :

- Nous plaçons le laser sur le bras d'éclairage pour que le faisceau soit parallèle à l'axe X. Le contrôle se fait à l'aide de la cale II présentant des graduations comme illustré sur la Figure 2.12.
- La position du laser est ensuite ajustée pour que le faisceau passe par le centre du système O.
- Nous mettons en place la lentille L2 en la centrant par rapport au faisceau du laser.
- Le diaphragme A est ensuite placé au point focal de L2.
- La lentille L3 est placée de telle sorte que le diaphragme se trouve en son point focal (par auto-collimation). La position de L3 est ajustée pour être centrée par rapport au faisceau.

Si L2, A et L3 sont correctement centrés, l'axe du faisceau final coïncidera avec l'axe X.

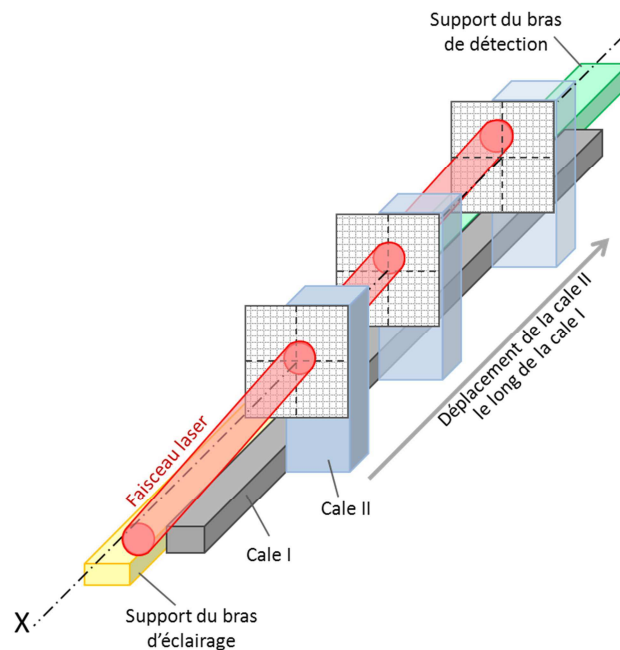


Figure 2.12. Procédure pour vérifier que le faisceau de laser est parallèle aux bras d'éclairage et de détection

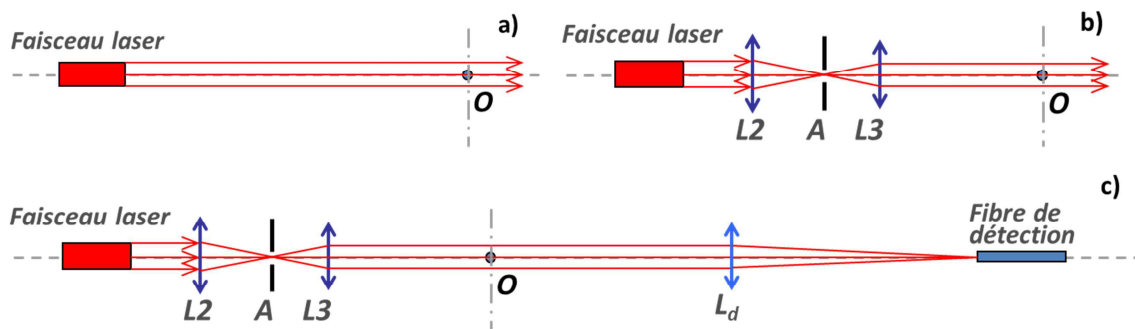


Figure 2.13. Etapes d'alignement de L2, A, L3 et L_d.

Une fois ces réglages effectués nous pouvons utiliser le faisceau obtenu pour régler le bras de détection. Pour cela :

- L'entrée de la fibre optique du détecteur est fixée à la distance d'environ $2 \cdot f_3$ du centre O. Sa position est ajustée pour être centrée par rapport au faisceau laser.
- La lentille L3 est placée devant l'entrée de la fibre de manière que cette dernière se trouve dans le point focal de L3.

La source laser est ensuite enlevée et remplacé par deux éléments : l'extrémité de la fibre qui guide la lumière de la source halogène et la lentille L1. La distance entre L1 et L2 n'a pas beaucoup d'importance (f_2 à $2 \cdot f_2$). L'extrémité de la fibre est placée au point focal de L1 (par auto-collimation). Le bon positionnement peut être vérifié en s'assurant que le point du faisceau focalisé par L_d reste centré sur l'entrée de la fibre de détection. Le dernier élément du bras de détection (le diaphragme A_d) est placé devant L_d et centré par rapport au faisceau incident.

Quand le détecteur est allumé nous pouvons ajuster de manière plus précise la position de la lentille L_d en s'assurant que l'extrémité de la fibre se trouve en son point focal. Lorsque le signal mesuré par le détecteur est maximum, la position de L_d est correcte.

2.2.2.2 Autres réglages sur la source et le détecteur

Le flux maximum de la lumière incidente est obtenu quand le filament se trouve en face de l'entrée de la fibre d'éclairage. Pour ajuster la position du filament, nous utilisons les vis d'ajustement à l'extérieur du boîtier de la source. Le signal maximal sur le détecteur indique la bonne position.

Comme nous avons vu précédemment (2.2.1.2), la sortie de la fibre de détection a une section rectangulaire. Afin de superposer cette extrémité avec l'entrée rectangulaire du spectromètre, nous cherchons la position pour laquelle le signal mesuré par le détecteur est maximal.

2.2.2.3 Positionnement de l'échantillon

La procédure de positionnement de l'échantillon n'est pas triviale. Le porte-échantillon est placé dans sa position de référence. Il est extrêmement important que la surface de l'échantillon passe par le centre du système et donc par l'axe autour duquel les bras d'éclairage et de détection tournent. Il est également important que la surface de l'échantillon soit verticale et parallèle aux bras d'éclairage et de détection quand ils sont alignés. Voyons comment nous avons procédé pour ce réglage.

Position de référence

Pour trouver la position de l'échantillon qui vérifie les trois critères notés précédemment (= position de référence), nous avons besoin d'un miroir métallique fixé à la place de l'échantillon. Le goniomètre est en configuration de mesure (réglages des optiques effectués et lampe lumière blanche).

- Pour vérifier que la surface du miroir parfaitement verticale, nous l'éclairons sous un angle quelconque. Après réflexion sur le miroir, le faisceau réfléchi doit se trouver à la même hauteur que le détecteur. Nous pouvons donc les superposer par rotation de bras de détection (Figure 2.14).
- Nous devons positionner maintenant la surface du miroir précisément dans le plan XOY. Pour cela, nous éclairons le miroir à γ_1 et fixons le détecteur à $\delta_1 = -\gamma_1$. En effectuant de faibles déplacements du porte-échantillon le long de l'axe Z, nous pouvons trouver la position de la surface du miroir pour laquelle le reflet se trouve centré autour de l'entrée de la fibre de détection. Cependant, cette position n'est pas unique. Nous pouvons voir sur la Figure 2.15 qu'en éclairant dans la direction γ_1 nous pouvons trouver plusieurs positions du miroir pour lesquelles le faisceau tombera précisément sur le détecteur. La position correcte est celle pour laquelle la surface passe par le centre O. Pour obtenir la position correcte, on répète l'étape précédente pour un angle γ_2 différent de γ_1 . Il faut alors que le reflet du miroir se trouve sur le détecteur ($\delta_2 = -\gamma_2$). De proche en proche, la position sera affinée.

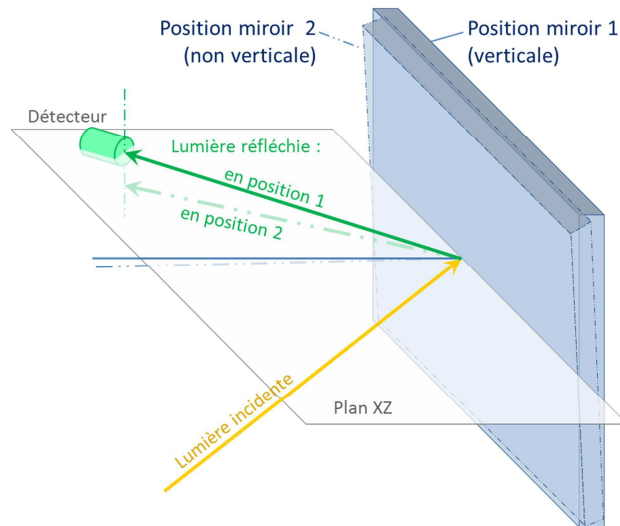


Figure 2.14. Méthode pour vérifier la verticalité de la surface du miroir.

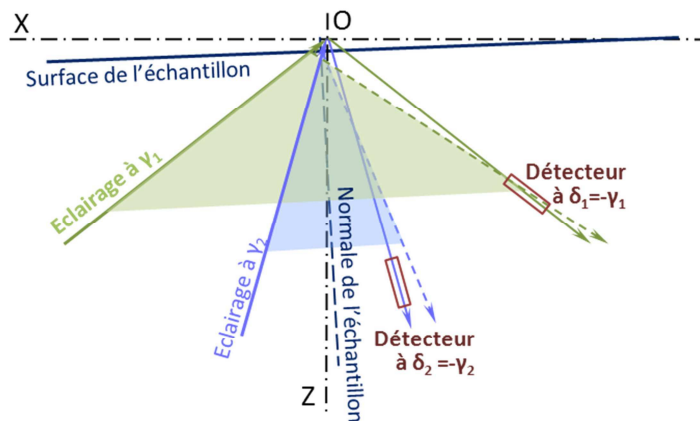


Figure 2.15. Illustration de la méthode optique pour vérifier que la surface de l'échantillon (miroir) est parallèle aux bras d'éclairage et de détection

Après ces réglages, il est nécessaire de repérer cette position de référence afin de pouvoir placer n'importe quel échantillon exactement dans la même position. En fonction de la nature de la surface à analyser et de sa fragilité, il est possible de placer l'échantillon selon une méthode optique sans contact, ou selon une méthode mécanique avec contact.

Positionnement optique

Le repérage optique de la surface se fait à l'aide d'une source laser équipée d'une tête de projection en raie installée au-dessus de sorte que le miroir de référence arrête une partie du faisceau et que la partie restante de ce dernier tombe précisément au centre du système (Figure 2.16a). Pour le positionnement de l'échantillon, nous utiliserons le même laser. L'échantillon sera placé de telle sorte que la projection du laser tombe au même endroit sur le repère du centre du système. Nous pouvons voir sur la Figure 2.16b que cette projection peut également être obtenue dans le cas où l'échantillon n'est pas vertical. Pour s'assurer de sa verticalité, nous

pouvons utiliser un diffuseur quelconque (une feuille de papier par exemple) mis directement au-dessous de l'échantillon pour visualiser la projection du laser. S'il n'y a aucun espace entre la surface de l'échantillon et la raie, l'échantillon est vertical.

Cette méthode de positionnement de l'échantillon nécessite l'utilisation de plusieurs sources laser à faisceau (raie) fin qui peuvent être assez coûteuses (environ 500€ par source). La solution mécanique qui ne demande pas de dépenses supplémentaires donne un résultat satisfaisant mais impose un contact avec la surface de l'échantillon.

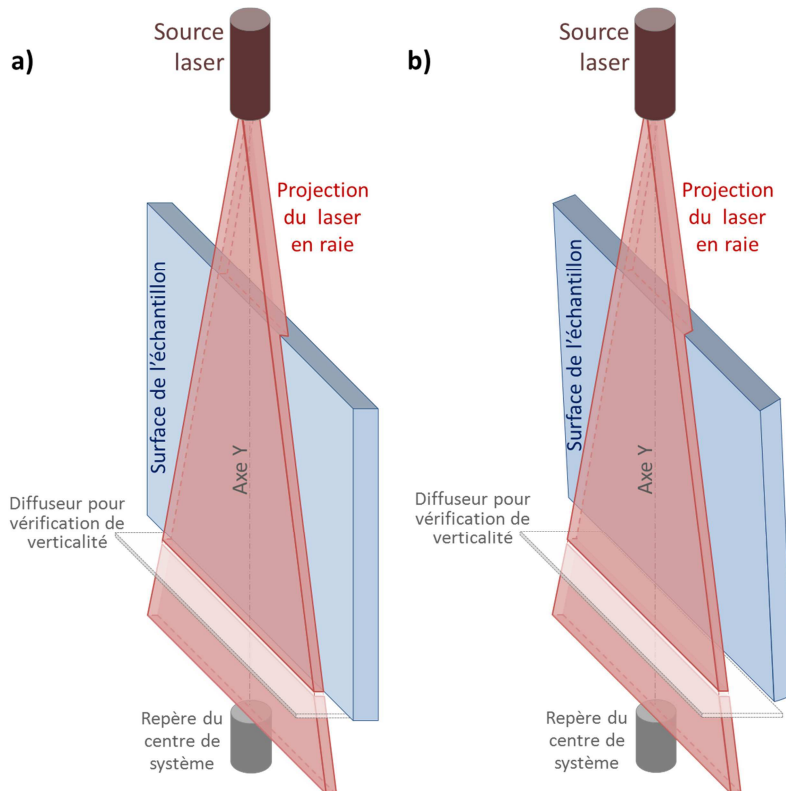


Figure 2.16. Utilisation de projection de laser en raie pour positionnement de l'échantillon : le cas d'échantillon vertical (a) et non (b)

Positionnement mécanique

La solution mécanique consiste à utiliser des cales métalliques fabriquées par usinage de précision comme repère de la position de référence. Pour cela nous avons fabriqué la cale III ayant un angle de 90° (Figure 2.17) qui servira positionner l'échantillon à la verticale. Quand cette cale est plaquée à la surface du miroir dans la position de référence, nous ajustons sa distance avec les bras d'éclairage et de détection grâce aux vis qui traversent la cale. Nous utilisons ensuite cette cale lors de l'installation de l'échantillon en le plaquant à la face V.

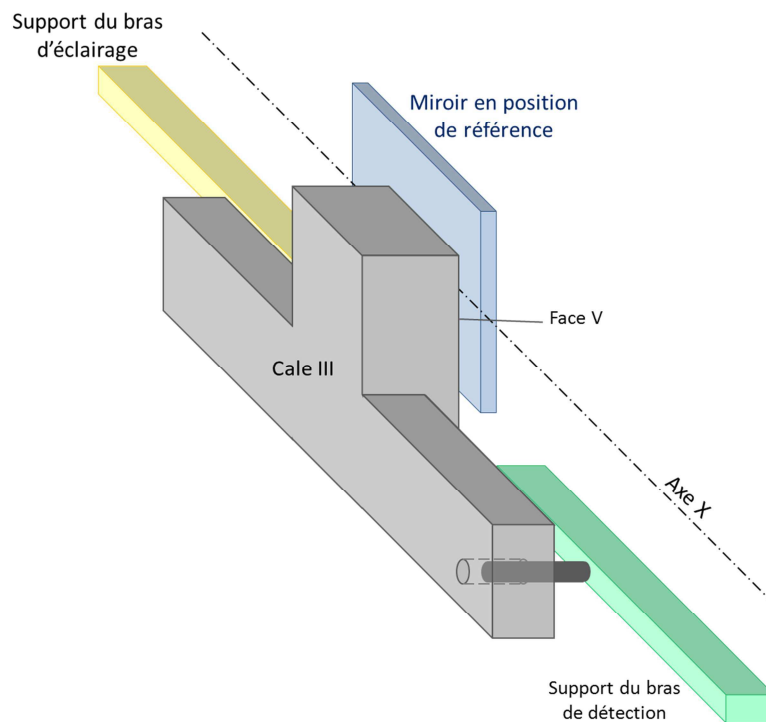


Figure 2.17. Cale pour le positionnement mécanique de l'échantillon.

2.2.3 Mesure de la BRDF

Avec notre goniomètre, nous utilisons le même système de détection pour la mesure de la lumière réfléchiée par l'échantillon que pour la lumière incidente. Pour cela, le support d'échantillon est mis dans la position « arrière » (Figure 2.11b) afin que le bras d'éclairage se trouve en face du bras de détection.

Dans la configuration adoptée pour ce goniomètre, les caractéristiques de la lumière incidente sont mesurées avant d'effectuer les mesures en réflexion sur l'échantillon. Cette configuration simplifie le système car ne nécessite pas l'installation d'un deuxième détecteur et d'une lame semi réfléchissante en sortie de la lampe. En revanche la stabilité de la lampe doit être contrôlée, connue et corrigée si nécessaire de manière à éviter l'introduction d'erreurs de mesure. Dans notre cas, le même système de détection est utilisé pour la mesure de la lumière réfléchiée par l'échantillon et pour la lumière incidente. Ainsi, le porte-échantillon peut être placé dans deux positions distinctes. Une position « avant » dédiée à la mesure en réflexion et une position « arrière » (Figure 2.10a) qui permet de placer le bras d'éclairage directement en face du bras de détection.

Il est important de noter que l'angle solide du détecteur Ω_d ($7 \cdot 10^{-6}$ sr) est plus faible que celui de l'éclairage Ω_s (et $12 \cdot 10^{-6}$ sr). Cela signifie que la source émet plus de lumière que ce qui arrive directement sur le détecteur lorsque les deux bras sont alignés. L'émission de la lumière est supposée uniforme à l'intérieur de son cône. Ainsi, le flux incident F_{direct} :

$$F_i = F_{direct} \cdot \frac{\Omega_s}{\Omega_d} \quad (2.1)$$

où F_{direct} est le flux mesuré quand les bras d'éclairage et de détection sont alignés.

La mesure de la BRDF de l'hémisphère complet peut prendre plusieurs heures. C'est pourquoi les stabilités temporelles de l'intensité de la lumière incidente et de la réponse du détecteur sont à prendre en considération. L'instabilité éventuelle du détecteur est due principalement aux variations du courant d'obscurité du capteur CCD. Ce courant d'obscurité est produit par des charges thermiques générées spontanément, même lorsque la matrice n'est pas éclairée. Pour un pixel donné, ce signal additif est proportionnel au temps d'exposition. Ce coefficient de proportionnalité ne dépend que de la température, à la dispersion statistique près. Pour un dispositif non-refroidi, ce qui est notre cas, la température du détecteur augmente pendant un certain temps après sa mise en tension avant de se stabiliser. Dans le but de déterminer ce temps nécessaire à la stabilisation du courant d'obscurité, nous avons effectué de nombreuses acquisitions du signal en l'absence de sources de lumière pendant plus de 10 h. La stabilité est atteinte au bout de 5 h. Ainsi, une correction du signal mesuré peut être appliquée en soustrayant le signal d'obscurité pris au même temps d'exposition.

En ce qui concerne la lumière incidente, l'évolution de son flux a été étudiée à partir du moment de sa mise en route et durant une période de 2 h. Nous avons utilisé pour cela notre système de détection après avoir atteint la stabilité de sa réponse. Nous observons un comportement linéaire au bout de 30 minutes après la mise en route de la source. La diminution du flux après cette période est d'environ 1 % par heure et est pris en compte lors du post-traitement.

Le signal généré dans le capteur CCD est proportionnel au nombre de photons et donc à l'énergie de la lumière qu'il reçoit. Ainsi, à partir de ce signal (en nombre de coups) et connaissant le temps d'exposition t_{exp} , nous pouvons directement obtenir le flux F :

$$F = \frac{\text{Energie reçue}}{t_{exp}} \quad (2.2)$$

L'éclairement de l'échantillon dans la direction (θ, φ) peut être déterminé à partir de la mesure du flux F_{direct} :

$$E_i(\theta_i, \varphi_i, \lambda) = \frac{F_i(\theta_i, \varphi_i, \lambda)}{S_0} = \frac{F_{direct}(\lambda) \cdot \Omega_s}{S_0 \cdot \Omega_d} \cdot \cos(\theta_i) \quad (2.3)$$

Pour la mesure de la luminance de l'échantillon, ce dernier est installé au centre du système (position « devant », Figure 2.10) et le flux de la lumière réfléchi F_r est mesuré à chaque direction de détection (θ_r, φ_r) . La luminance est déterminée selon l'équation suivante :

$$L_r(\theta_r, \varphi_r, \lambda) = \frac{F_r(\theta_r, \varphi_r, \lambda)}{\Omega_d \cdot S \cdot \cos \theta_r} = \frac{F_r(\theta_r, \varphi_r, \lambda)}{\Omega_d \cdot S_0} \quad (2.4)$$

Finalement, l'expression de la BRDF est la suivante :

$$\begin{aligned} BRDF(\theta_i, \varphi_i, \theta_r, \varphi_r, \lambda) &= \frac{L_r(\theta_r, \varphi_r, \lambda)}{E_i(\theta_i, \varphi_i, \lambda)} = \frac{F_r(\theta_r, \varphi_r, \lambda)}{\Omega_d \cdot S_0} \cdot \frac{S_0 \cdot \Omega_d}{F_{direct}(\theta_i, \varphi_i, \lambda) \cdot \Omega_s \cdot \cos(\theta_i)} \\ &= \frac{F_r(\lambda, \theta_r, \varphi_r)}{F_{direct}(\lambda, \theta_i, \varphi_i) \cdot \Omega_s \cdot \cos(\theta_i)} \end{aligned} \quad (2.5)$$

2.2.3.1 Incertitude de mesure

Outre ces caractéristiques de stabilité dans le temps du capteur CCD et des sources traitées précédemment, des fluctuations de la lumière incidente et du signal d'obscurité peuvent constituer une des sources d'erreur de mesure de la BRDF. Pour le calcul de la BRDF, comme détaillé ci-dessus, nous effectuons des actions arithmétiques avec plusieurs grandeurs mesurées. En effet, la BRDF le rapport des flux réfléchi et incident (voir l'équation (2.5)). Chacun de ces flux est le résultat de soustraction de deux signaux : signal mesuré sur l'échantillon/la source et signal d'obscurité au même temps d'exposition. La mesure de chacune de ces quatre grandeurs introduit l'incertitude dans la valeur finale de la BRDF. Ainsi, l'incertitude relative de la BRDF mesurée est égale à l'incertitude relative du rapport R :

$$R = \frac{E - be}{S - bs} \quad (2.6)$$

où E et S sont des signaux mesurés sur l'échantillon et sur la source (lumière incidente) respectivement ; be et bs sont des signaux d'obscurité mesurés au même temps d'exposition que E et S respectivement.

Afin de connaître l'incertitude des produits ou des sommes de plusieurs mesures expérimentales, on utilise les lois de propagation des incertitudes [91] :

- L'incertitude absolue sur la somme ou la différence de 2 grandeurs est égale à la somme quadratique de leurs incertitudes absolues.
- L'incertitude relative sur un produit ou un rapport de 2 grandeurs est égale à la somme quadratique de leurs incertitudes relatives.

Nous pouvons calculer l'incertitude relative $\varepsilon^{relative}(R)$ en utilisant ces lois :

$$\varepsilon^{relative}(R) = \frac{\Delta R}{R} = \sqrt{\left(\frac{\Delta(E - be)}{E - be}\right)^2 + \left(\frac{\Delta(S - bs)}{S - bs}\right)^2} \quad (2.7)$$

$$\Delta(E - be) = \sqrt{(\Delta E)^2 + (\Delta be)^2} \quad (2.8)$$

$$\Delta(S - bs) = \sqrt{(\Delta S)^2 + (\Delta bs)^2} \quad (2.9)$$

Les mesures de be et bs se font en absence de lumière. Ainsi, les incertitudes absolues Δbe et Δbs sont dues uniquement à l'instabilité temporelle du détecteur. En ce qui concerne ΔS et

ΔA , ils incluent l'incertitude supplémentaire due aux fluctuations de l'intensité émise par la source par rapport à son évolution temporelle linéaire.

Afin d'estimer l'incertitude des signaux d'obscurité, nous avons effectué de nombreuses acquisitions (>25) après avoir atteint la stabilité du détecteur à différent temps d'exposition : 10, 100, 1000, 3000 et 6000 ms. L'incertitude absolue Δb à un temps d'exposition et pour une longueur d'onde peut être calculée comme l'écart-type des valeurs mesurées b_i :

$$\Delta b(t_{\text{exp}}, \lambda) = 2 \cdot \sigma(b) = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_1^n (b_i(t_{\text{exp}}, \lambda) - \bar{b}(t_{\text{exp}}, \lambda))^2} \quad (2.10)$$

Nous avons constaté que Δb est d'autant plus grand que le signal (et donc que le temps d'exposition) est grand. Par contre, l'incertitude relative $\Delta b/b$ est du même ordre quel que soit le temps d'acquisition et est constante pour toutes les longueurs d'onde (Figure 2.18). Nous allons retenir la valeur 0.02 pour l'incertitude relative $\Delta b/b$ pour le calcul de l'incertitude de R pour une mesure quelconque. Ainsi, lorsque nous mesurons des signaux d'obscurité b_s et b_e , leurs incertitudes absolues Δb_s et Δb_e peuvent être trouvées comme produit de b_s ou b_e par 0,02.

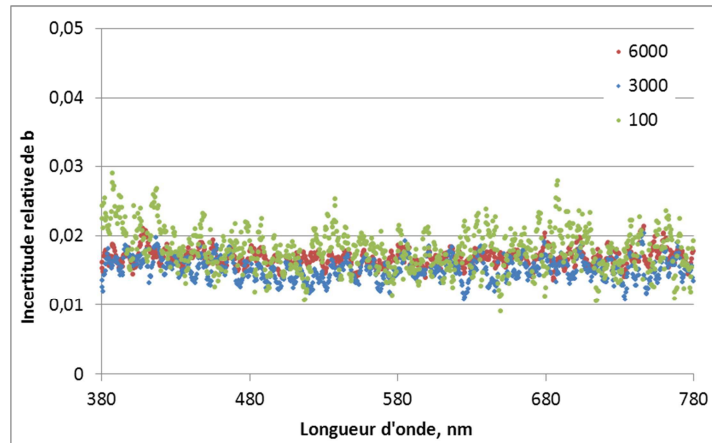


Figure 2.18. Incertitude relative du signal d'obscurité pour différents temps d'exposition.

L'intensité de la lumière incidente reste relativement constante d'une manipulation à l'autre. Ainsi, l'incertitude relative du flux incident $\frac{\Delta(S - bs)}{S - bs}$ est considérée comme constante. L'incertitude absolue $\Delta(S - bs)$ peut être trouvée en déterminant les incertitudes absolues des deux grandeurs séparément. Nous pouvons trouver l'incertitude absolue ΔS^* pour chaque longueur d'onde à partir des mesures pour l'étude de stabilité de la source comme l'écart-type des valeurs S^*_i par rapport à son évolution temporelle linéaire S^{lin} :

$$\Delta S^*(\lambda) = 2 \cdot \sigma(S^*) = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_1^n (S^*_i(\lambda) - S^{\text{lin}}(\lambda))^2} \quad (2.11)$$

Comme nous pouvons voir sur la Figure 2.19, la valeur $\Delta S/S$ reste constante pour des longueurs d'onde élevées (>500 nm) et augmente considérablement pour des longueurs d'onde plus courtes. Cette augmentation de l'incertitude relative peut être due, d'une part, à la diminution de l'efficacité quantique du capteur CCD du spectromètre (voir Figure 2.7) et, d'autre part, à la faible émission de la source halogène pour des courtes longueurs d'onde (voir Figure 2.2).

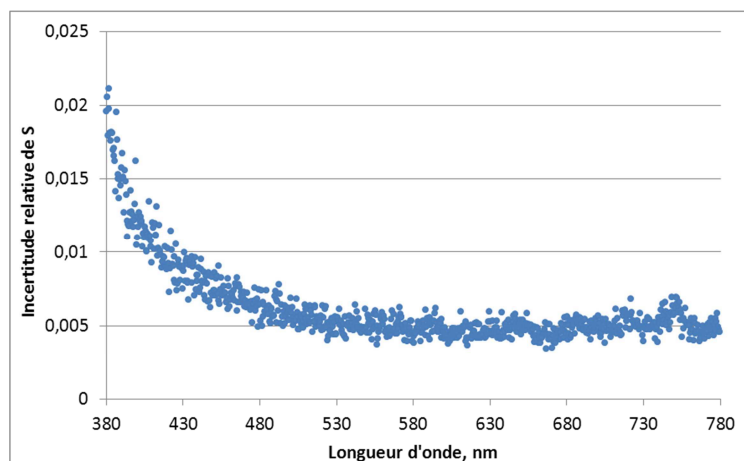


Figure 2.19. Incertitude relative de la mesure de S.

L'incertitude absolue Δd est estimée à partir de l'incertitude relative qui est constante pour tous les signaux d'obscurité (0,02). Nous trouvons ainsi l'incertitude relative $\frac{\Delta(S-d)}{S-d}$.

Pour déterminer l'incertitude de E, nous procédons de la même façon que pour les signaux d'obscurité. Nous avons étudié 5 signaux à différents temps d'exposition : 10, 100, 1000, 3000 et 6000 ms. Plus de 30 acquisitions ont été effectuées pour chaque signal afin de trouver $\Delta E(t_{\text{exp}}, \lambda)$ (voir équation (2.10)). Les résultats d'incertitude relative $\Delta E(t_{\text{exp}}, \lambda) / \Delta E(t_{\text{exp}}, \lambda)$ pour différents temps d'exposition sont montrés sur la Figure 2.20. Nous observons l'augmentation de l'incertitude relative pour des courtes longueurs d'onde. Ce phénomène, comme que dans le cas de S, peut être expliqué par la diminution de l'efficacité quantique du capteur CCD du spectromètre et une faible émission de la source halogène pour des courtes longueurs d'onde. Ainsi, l'incertitude relative de la mesure de signal quelconque peut être représentée par la courbe de $(\Delta E/E)$ en fonction de la longueur d'onde λ (Figure 2.20).

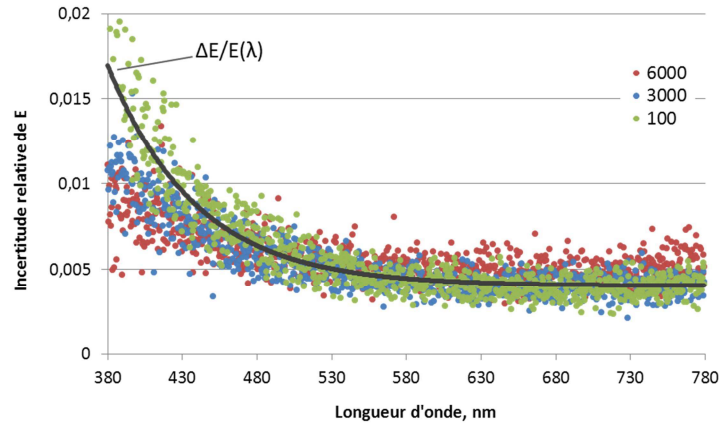


Figure 2.20. Incertitude relative de la mesure de E en fonction de la longueur d'onde.

Finalement, l'incertitude de mesure de R peut être trouvée comme ceci :

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_{BRDF}^{relative}(\lambda) &= \frac{\Delta R}{R}(\lambda) = \\ &= \sqrt{\left(\frac{\sqrt{\left(\frac{\Delta E^*}{E^*}(\lambda) \cdot E(\lambda) \right)^2 + \left(\frac{\Delta b^*}{b^*} \cdot be(\lambda) \right)^2}}{E(\lambda) - be(\lambda)} \right)^2 + \left(\frac{\sqrt{\Delta S^*(\lambda)^2 + \left(\frac{\Delta b^*}{b^*} \cdot bs(\lambda) \right)^2}}{S(\lambda) - bs(\lambda)} \right)^2} \end{aligned} \quad (2.12)$$

où $E(\lambda)$, $be(\lambda)$, $S(\lambda)$ et $bs(\lambda)$ sont des résultats de mesure et $(\Delta b/b)^*(\lambda)$, $\Delta S^*(\lambda)$ et $(\Delta E/E)^*(\lambda)$ sont des valeurs déterminées par l'étude des incertitudes.

2.2.3.2 Dynamique de l'instrument et utilisation de filtres de densité neutre

La dynamique d'un instrument est une propriété très importante qui caractérise les signaux maximal et minimal qui peuvent être mesurés. Afin de définir la dynamique d'OptiMines nous nous intéresserons d'abord à celle de notre système de détection Maya2000Pro et ensuite à la possibilité de l'élargir.

La dynamique d'un capteur (matrice CCD dans notre cas) est définie comme le rapport du signal maximal qui ne sature pas le capteur et la valeur efficace du signal d'obscurité. Elle est de 10^4 pour notre capteur. La possibilité de varier le temps d'intégration de 6 à 10000 ms augmente cette dynamique. Finalement, le détecteur possède une dynamique de 10^7 .

La dynamique d'un système optique peut être élargie en utilisant les filtres optiques de densité neutre. Ils sont dédiés à atténuer la lumière et permettent donc de mesurer des signaux lumineux plus élevés.

Pour en déduire les caractéristiques du signal avant atténuation, il est nécessaire de connaître les caractéristiques de transmission spectrale du filtre utilisé. Nous utilisons un filtre OD2.0 de Melles Griot [92] qui possède une densité optique 2.0 (transmission d'environ 0.01). Des mesures du spectre de transmission du filtre OD2.0 effectué sur OptiMines pour différents

ampérages de la source (2,4 A, 2,8 A et 3,25 A) sont présentées sur la Figure 2.21. Ces courbes se superposent et l'atténuation est uniforme sur tout l'intervalle du visible. Ces valeurs spectrales de transmission seront utilisées pour déterminer le flux lorsque le filtre est utilisé pour atténué le flux lors d'une mesure.

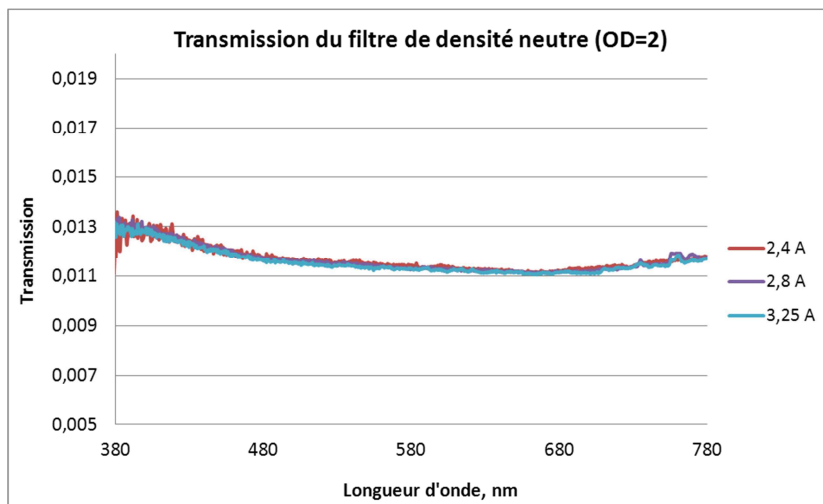


Figure 2.21. Transmission du filtre de densité optique neutre (OD=2) pour différents ampérages de la source.

2.2.4 Représentation de la BRDF

La mesure complète de la BRDF, qui est fonction de cinq variables, donne un très grand volume de données. Nous devons donc nous poser la question sur la représentation compréhensible de ces résultats.

La longueur d'onde est une des variables de la BRDF. Pour des directions données (θ_i, φ_i) et (θ_r, φ_r) la BRDF peut être présentée soit par un spectre dans l'intervalle du visible BRDF $(\lambda, \lambda=380-780 \text{ nm})$, soit par sa valeur pour une longueur d'onde λ BRDF (λ_i) , soit par son intégrale dans l'intervalle du visible. L'approximation de l'intégrale définie $BRDF_{\text{int}[380;780]}$ peut être trouvée en calculant la somme suivante :

$$BRDF_{\text{int}[380;780]} = \int_{380}^{780} BRDF(\lambda) d\lambda \approx \frac{780-380}{n} \sum_{i=0}^{n-1} BRDF \left(380 + i \cdot \frac{780-380}{n} \right) \quad (2.13)$$

où n est le nombre de point dans l'intervalle de longueurs d'onde considéré.

Pour une direction d'incidence donnée (θ_i, φ_i) la BRDF est fonction de trois variables : $\theta_r, \varphi_r, \lambda$. Il existe plusieurs façons de représenter la valeur de la BRDF pour une longueur d'onde λ_i BRDF (λ_i) ou par l'intégral dans l'intervalle du visible $BRDF_{\text{int}[380;780]}$ en fonction de deux variables de la direction de détection : θ_r, φ_r :

- 4) Par un lobe de diffusion en coordonnées sphériques, où r représente la BRDF (λ_i) ou la $BRDF_{\text{int}[380;780]}$ et les angles zénithal θ et azimutal φ correspondent aux directions de détection θ_r, φ_r (Figure 2.22).

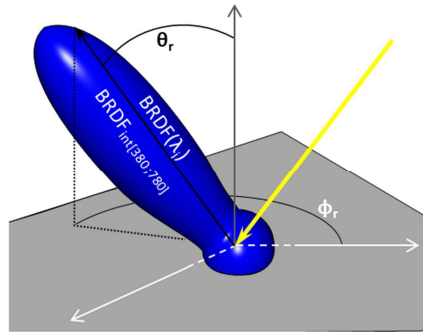


Figure 2.22. Exemple de représentation de la BRDF par un lobe de diffusion.

- 5) La représentation de la BRDF peut se faire dans ce qu'on appelle l'espace BRDF [93] à l'aide de plan de Fourier. Il consiste à la projection de l'hémisphère avec θ de 0 à 90° et ϕ de 0 à 360° (Figure 2.23). Dans ce cas, les axes X et Y sont définis comme ceci :

$$X = \theta \cdot \cos \varphi$$

$$Y = \theta \cdot \sin \varphi$$

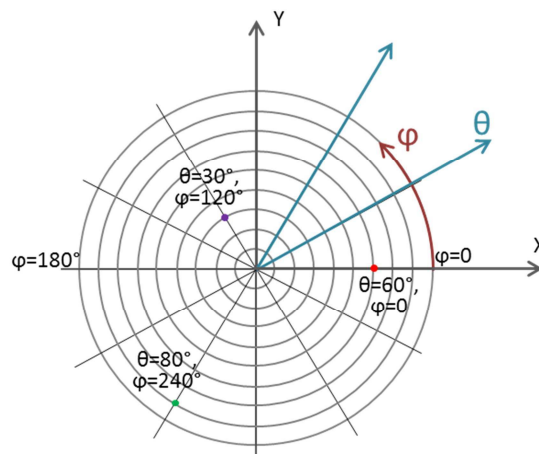


Figure 2.23. Espace BRDF.

La valeur de la BRDF peut être représentée :

- soit par le niveau de gris de chaque point sur le plan de Fourier (Figure 2.24a)
- soit en l'affichant sur l'axe Z (Figure 2.24b)

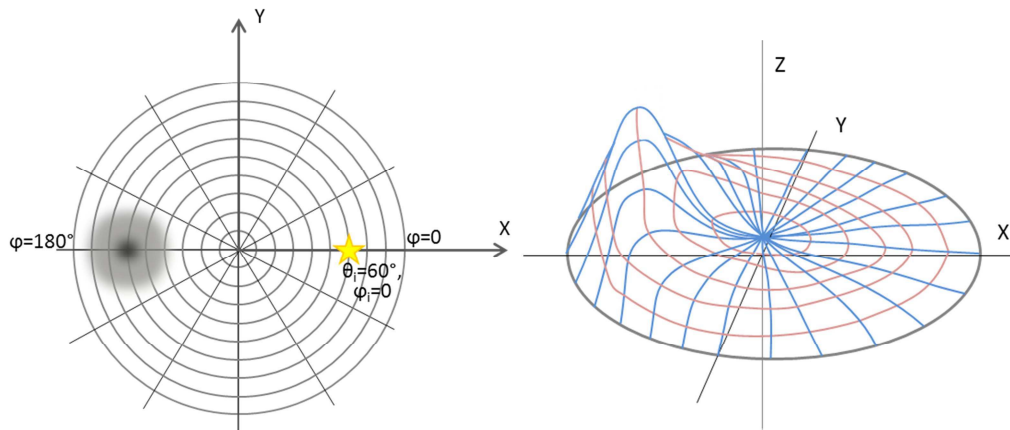


Figure 2.24. Représentation de la valeur de la BRDF dans l'espace BRDF : (a) par le niveau de gris et (b) sur l'axe Z.

6) Représentation 3D de la BRDF d'une partie de l'hémisphère

	de ...	à ...
θ_r	θ_1	θ_2
φ_r	φ_1	φ_2

Une coupe de l'hémisphère serait un cas particulier de ce type de représentation avec θ_r ou φ_r unique.

Pour visualiser la dispersion spectrale de la lumière réfléchiée, on peut représenter la BRDF en fonction de la longueur d'onde λ et une des variables de la direction de détection : θ_r ou φ_r .

2.2.5 Moteurs et leurs déplacements

Cette sous-section est consacrée aux moteurs dont dispose le goniomètre et au travail qui a été fait pour permettre leurs déplacements automatiques dans toutes les positions voulues de l'hémisphère afin d'effectuer la mesure complète de la BRDF d'un échantillon.

2.2.5.1 Moteurs pas à pas

Le moteur rotationnel pas-à-pas constitue un convertisseur électromécanique destiné à transformer le signal électrique (impulsion ou train d'impulsions de pilotage) en déplacement angulaire et peut donc diviser une rotation complète (360°) en plusieurs étapes de rotation (les pas). Le moteur pas-à-pas est actuellement le principal élément intermédiaire entre les dispositifs de traitement d'informations et le monde électromécanique extérieur car c'est un dispositif capable de convertir des informations de caractère discret [8, 9].

L'un des avantages les plus significatifs du moteur pas-à-pas est sa capacité à être commandé de façon très précise dans un système en boucle ouverte. Avec une commande en boucle ouverte, aucune information de retour sur la position de l'arbre n'est nécessaire. Ce type de commande, permettant un simple suivi des impulsions de pas en entrée, élimine la nécessité de recourir à des dispositifs de retour onéreux. Le moteur pas-à-pas est un bon choix pour les

applications nécessitant un contrôle des mouvements. Ils sont recommandés dans les applications pour lesquelles un contrôle de l'angle de rotation, de la vitesse, de la position et de la synchronisation est nécessaire.

2.2.5.2 Angle de pas des moteurs et jeu mécanique

Afin de déterminer le déplacement angulaire par pas de rotation, nous avons compté le nombre de pas permettant une rotation de 360° (voire plusieurs tours pour augmenter la précision). Cette caractéristique ($^\circ/\text{pas}$) sera utilisée lors du calcul de nombre de pas nécessaire pour un déplacement angulaire donné (en degrés).

Lors de l'inversion du sens de rotation de moteurs pas-à-pas, il peut y avoir un petit déplacement de moteur sans entraînement de l'élément de sortie (plateau source, plateau détecteur ou échantillon). Ce jeu angulaire est dû au jeu du système d'engrenage causé par les imperfections d'engrènement de chaque roue et à l'espace entre les dents. Le jeu d'un train d'engrenage est la rotation que peut effectuer l'arbre d'entrée sans faire tourner l'arbre de sortie. Il est source de discontinuité et d'incertitudes de placement. C'est pour cette raison qu'il est important d'évaluer ce jeu afin de pouvoir le prendre en compte lors de l'inversion du sens de rotation des moteurs. Néanmoins pour un retour en arrière d'un moteur, il est plus prudent d'effectuer une double inversion de sens de manière à ce que les jeux s'annulent. Par exemple, pour un déplacement négatif de $-n$ pas, on commande d'abord $-(n+N)$ pas (N étant considérablement supérieur à la valeur du jeu), et ensuite N pas qui donne le déplacement final de $-n-N+N=-n$.

- *Inclinaison d'échantillon β* . Un tour complet 360° est effectué en 48 000 pas. Ainsi, la résolution angulaire mécanique de β est de $360^\circ / 48\ 000 = 0.0075^\circ$. Sa vitesse est de 10 000 pas/s soit $75^\circ/\text{s}$ est atteinte au bout de 10 s (l'accélération est de 1 000 pas/s). Le jeu n'est pas encore évalué.
- *Rotation de la source γ* . Un tour complet 360° est effectué en 1 382 450 pas. Ainsi, résolution angulaire mécanique de γ est de 0.00026° . Sa vitesse est très faible : 1 600 tours/s soit $0.42^\circ/\text{s}$. Son accélération est seulement de 100 pas/s. Le jeu mécanique a été évalué au comparateur à $1\mu\text{m}$ et est de 10 pas.
- *Rotation du détecteur δ* . Un tour complet 360° correspond au 640 000 pas. Ainsi, résolution angulaire mécanique de γ est de 0.00056° . Sa vitesse est de 16 000 tours/s avec l'accélération de 8 000 pas/s. Le jeu mécanique a été évalué au comparateur à $1\mu\text{m}$ et est de 170 pas.
- La vitesse du moteur *a (rotation de l'échantillon)* est de 5 000 tours/s. En ce qui concerne l'angle par pas, ce moteur est particulier parce que son tour de 360° ne correspond pas à un nombre entier de pas. Il a été trouvé qu'il fallait plus de 3071 et moins de 3072 pas pour qu'il effectue un tour complet. En effet, 15359 pas correspondent à 5 tours.

Cette particularité est même avantageuse puisqu'elle nous permettra d'augmenter la résolution angulaire mécanique de α . Après le déplacement de 3072 pas, le déplacement effectué est de $360,023^\circ$ ou de $0,023^\circ$ (Figure 2.25). Ce sera le déplacement minimal réalisable en degré tandis que le déplacement d'un pas donne $0,117^\circ$.

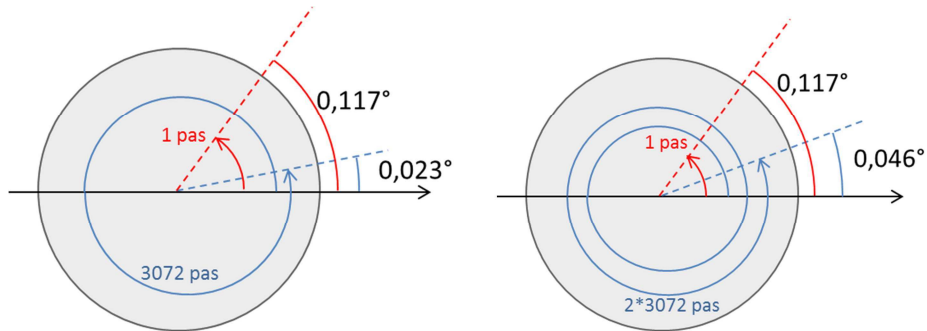


Figure 2.25. Schéma explicatif d'angle de pas pour le moteur α .

Ainsi, pour un déplacement quelconque, on aura la résolution de $0,023^\circ$ en effectuant 5 tours maximum. Cela est convenable pour ce moteur puisqu'il fait tourner l'échantillon autour de lui-même et peut donc faire des tours complets contrairement au moteurs β , γ , δ . Sa vitesse est assez élevée. De plus, en le tournant toujours dans le même sens nous ne rencontrons pas de problème de jeu mécanique dû à l'inversion de sens de rotation.

Pour α positif, le passage de degrés en pas peut être fait selon cette expression :

$$\alpha_{\alpha+}^{pas}(\alpha^\circ) = \text{floor}\left(\frac{\alpha^\circ}{360} \cdot 3071.8\right) + \text{round}\left(\frac{\frac{\alpha^\circ}{360} \cdot 3071.8 - \text{floor}\left(\frac{\alpha^\circ}{360} \cdot 3071.8\right)}{0.2}\right) \cdot 3072 \quad (2.14)$$

où la fonction $\text{floor}(x)$ rend le plus proche nombre entier inférieur ou égale à x et $\text{round}(x)$ arrondit x au plus proche nombre entier.

2.2.5.3 Changement de repères échantillon $(\theta_i, \theta_r, \varphi_r)$ – instrument $(\alpha, \beta, \gamma, \delta)$

Comme nous avons vu précédemment, dans OptiMines, la source et le détecteur portent chacun un axe de rotation et l'échantillon assure deux axes de rotation. Afin de calculer la position des moteurs $(\alpha, \beta, \gamma, \delta)$ pour que l'échantillon soit éclairé dans la direction $(\theta, \varphi_r=0)$ et observé dans la direction (θ_r, φ_r) , nous effectuons le changement de repères entre deux systèmes de coordonnées :

- celui lié à l'instrument XYZ ; les bras d'éclairage et de détection sont mobiles dans le plan XZ autour de l'axe Z et font les angles γ et δ respectivement avec l'axe Z,
- celui lié au plan de l'échantillon X'Y'Z' ; la normale de l'échantillon coïncide avec l'axe Z'.

Ces deux systèmes possèdent un centre commun.

À noter que le calcul de changement similaire de repères a déjà été effectué pour d'autres instruments de laboratoire [71], [96], [97]. Nous présentons dans ce paragraphe les transformations des coordonnées en tenant compte de particularités de notre configuration géométrique (mobilité de l'échantillon, les notations adoptées pour des coordonnées angulaires).

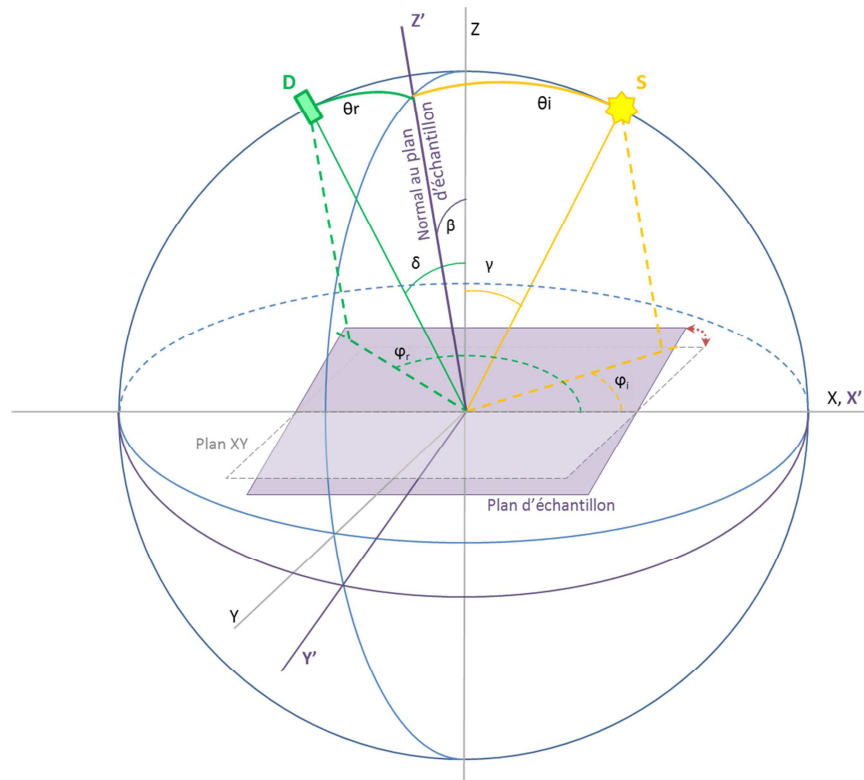


Figure 2.26. Systèmes de coordonnées XYZ et X'Y'Z'.

Considérons une sphère Sph de rayon unitaire avec le centre O qui se trouve au centre des systèmes des coordonnées cartésiennes XYZ et $X'Y'Z'$ (Figure 2.26). La surface de l'échantillon peut tourner autour de l'axe X (X') en formant l'angle β entre sa normale (l'axe Z') et l'axe Z . Il peut également tourner autour de sa normale. Les intersections des directions de l'éclairage et de détection avec Sph sont S et D respectivement. Ainsi, leurs coordonnées dans le système XYZ sont $S^{XYZ}(\sin \gamma, 0, \cos \gamma)$ et $D^{XYZ}(-\sin \delta, 0, \cos \delta)$ et les angles $ZOS = \gamma$ et $ZOD = \delta$.

Les mesures dans le plan d'incidence se font quand l'échantillon se trouve dans sa position initiale $\beta=0$. Dans ce cas, les deux systèmes XYZ et $X'Y'Z'$ coïncident. Pour toute mesure hors plan d'incidence l'échantillon est tourné autour de X' ($\beta \neq 0$). Afin de trouver les coordonnées cartésiennes de S et D dans le système $X'Y'Z'$ à partir de leurs coordonnées dans le système XYZ , nous utilisons la matrice de rotation $R_x(\beta)$:

$$\begin{pmatrix} X' \\ Y' \\ Z' \end{pmatrix} = R_x(\beta) \cdot \begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix}; R_x(\beta) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \beta & \sin \beta \\ 0 & -\sin \beta & \cos \beta \end{pmatrix} \quad (2.15)$$

Nous obtenons ainsi : $S^{X'Y'Z'}(\sin \gamma, \sin \beta \cdot \cos \gamma, \cos \beta \cdot \cos \gamma)$ et $D^{X'Y'Z'}(\sin \delta, \sin \beta \cdot \cos \delta, \cos \beta \cdot \cos \delta)$. A partir de ces coordonnées cartésiennes, nous pouvons maintenant calculer leurs coordonnées sphériques par rapport à l'échantillon r (rayon), θ (angle zénithal) and φ (angle azimutal par rapport au demi-axe positif X' :

$$S^{r\theta\varphi} \left(1, \arccos(\cos \beta \cdot \cos \gamma), \begin{cases} \arctan\left(\frac{\sin \beta \cdot \cos \gamma}{\sin \gamma}\right), & \text{if } \gamma \neq 0 \\ \pi, & \text{if } \gamma = 0 \end{cases} \right) \quad (2.16)$$

$$D^{r\theta\varphi} \left(1, \arccos(\cos \beta \cdot \cos \delta), \begin{cases} \arctan\left(\frac{\sin \beta \cdot \cos \delta}{\sin \delta}\right), & \text{if } \delta > 0 \\ \pi + \arctan\left(\frac{\sin \beta \cdot \cos \delta}{\sin \delta}\right), & \text{if } \delta < 0 \\ \pi, & \text{if } \delta = 0 \end{cases} \right) \quad (2.17)$$

Quand l'échantillon est incliné ($\beta \neq 0$), l'angle azimutal φ_s de la source n'est plus égal à zéro comme pour les mesures dans le plan d'incidence à $\beta = 0$. Il est différent pour chaque β . Pour que φ_i reste identique pour toutes les mesures sur un échantillon, il suffit de le tourner autour de sa normale à l'angle $\alpha = \varphi_s$. L'angle azimutal de la détection φ_r peut être trouvé selon l'expression suivante :

$$\varphi_r = \varphi_D - \varphi_S \quad (2.18)$$

Finalement, le système d'équation, suivant lie les angles $\theta_s, \theta_r, \varphi_r$ et les angles $\alpha, \beta, \gamma, \delta$:

$$\left\{ \begin{array}{l}
 \theta_i = \theta_s = \arccos(\cos \beta \cdot \cos \gamma) \\
 \theta_r = \theta_D = \arccos(\cos \beta \cdot \cos \delta) \\
 \varphi_s = \alpha = \begin{cases} \arctan\left(\frac{\sin \beta \cdot \cos \gamma}{\sin \gamma}\right), & \text{if } \gamma \neq 0 \\ \pi/2, & \text{if } \gamma = 0 \end{cases} \\
 \varphi_D = \begin{cases} \arctan\left(\frac{\sin \beta \cdot \cos \delta}{\sin \delta}\right), & \text{if } \delta > 0 \\ \pi + \arctan\left(\frac{\sin \beta \cdot \cos \delta}{\sin \delta}\right), & \text{if } \delta < 0 \\ \pi/2, & \text{if } \delta = 0 \end{cases} \\
 \varphi_r = \varphi_D - \varphi_s
 \end{array} \right. \quad (2.19)$$

Pour résoudre ce système de 5 équations, nous les transformons de façon à ce qu'il y ait 5 inconnues sous forme de cosinus ($\cos \alpha$, $\cos \beta$, $\cos \gamma$, $\cos \delta$, $\cos \varphi_D$):

$$\left\{ \begin{array}{l}
 \cos \theta_i = \cos \theta_s = \cos \beta \cdot \cos \gamma \\
 \cos \theta_r = \cos \theta_D = \cos \beta \cdot \cos \delta \\
 \cos^2 \varphi_s = \cos^2 \alpha = \frac{1 - \cos^2 \gamma}{1 - \cos^2 \gamma \cdot \cos^2 \beta} \\
 \cos^2 \varphi_D = \frac{1 - \cos^2 \delta}{1 - \cos^2 \delta \cdot \cos^2 \beta} \\
 (1 - \cos^2 \alpha) \cdot (1 - \cos^2 \varphi_D) = (\cos \varphi_r - \cos \alpha \cdot \cos \varphi_D)^2
 \end{array} \right. \quad (2.20)$$

$$\left\{ \begin{array}{l}
 \cos \theta_i = b \cdot c \\
 \cos \theta_r = b \cdot a \\
 d^2 = \frac{1 - c^2}{1 - c^2 \cdot b^2} \\
 e^2 = \frac{1 - a^2}{1 - a^2 \cdot b^2} \\
 (1 - d^2) \cdot (1 - e^2) = (\cos \varphi_r - d \cdot e)^2
 \end{array} \right. \quad \begin{array}{l}
 \alpha = \arccos(d) \\
 \beta = \arccos(b) \\
 \gamma = \arccos(c) \\
 \delta = \arccos(a) \\
 \varphi_D = \arccos(e)
 \end{array} \quad (2.21)$$

L'avantage de cette transformation est que l'on obtient des équations non-linéaires et non trigonométriques. De plus, la valeur interdite 0 des dénominateurs ($1 - \cos^2 \gamma \cdot \cos^2 \beta$) et ($1 - \cos^2 \delta \cdot \cos^2 \beta$) n'est jamais atteinte puisque β , γ , δ appartiennent à l'intervalle $(-90^\circ, 90^\circ)$. Un tel système d'équations peut être résolu à l'aide de MatLab (fonction « solve »). La solution

donnée par MatLab contient 8 solutions pour chaque inconnue. La seule solution appropriée est trouvée grâce à des critères suivants :

- γ et δ doivent être inférieurs à 90° .
- vérification de l'équation $\varphi_r = \varphi_D - \varphi_S$. Suite à la transformation des équations (...) toutes les 8 solutions obtenues vérifient l'équation $(1 - \cos^2 \alpha) \cdot (1 - \cos^2 \varphi_D) = (\cos \varphi_r - \cos \alpha \cdot \cos \varphi_D)^2$ et non pas forcément l'équation $\varphi_r = \varphi_D - \varphi_S$. La vérification de ce critère garantit que $\varphi_D > \varphi_S$. Cette condition est imposée par le positionnement impossible du bras d'éclairage entre celui de détection et le demi-axe positif X.

Le code MatLab présenté en Annexe2B permet de calculer les positions des moteurs α , β , γ , δ pour n'importe quelles valeurs de θ_i , θ_r , φ_r appartenant aux intervalles $[0^\circ ; 90^\circ[$, $[0^\circ ; 90^\circ[$ et $[0^\circ ; 360^\circ[$ respectivement. L'angle azimutal d'éclairage φ_i reste égal à zéro pour toutes les directions d'éclairage et de détection. Dans ce code, les cas de la mesure dans le plan d'incidence ($\varphi_r = 0^\circ$ pour l'éclairage et la détection du même côté de la normale de l'échantillon et $\varphi_r = 180^\circ$ l'éclairage et la détection du même côté de la normale de l'échantillon) est traité à part. Le cas de l'incidence normale $\theta_i = 0$ est aussi particulier. Pour effectuer la mesure à φ_r différent de 0 et de 180° , il suffit de tourner l'échantillon à $180^\circ - \varphi_r$. En ce qui concerne la détection à la direction normale $\theta_r = 0$, pour tous les φ_r la solution est unique. Pour tous les autres valeurs θ_i , θ_r , φ_r le système d'équations (2.20) est résolu et deux critères décrits sont vérifiés.

2.2.5.4 Définition de séquences de balayage de θ_r , φ_r .

Les rotations possibles des éléments du goniomètre OptiMines (α , β , γ , δ) sont assurées par quatre moteurs de type pas-à-pas qu'on va appeler Alpha, Beta, Gamma et Delta respectivement. Les mesures peuvent se faire dans un hémisphère complet ou dans une plage d'angles donnés. Pour une incidence quelconque (θ_i , φ_i) il y a de nombreuses directions d'observation (θ_r , φ_r). A chaque direction de détection (θ_r , φ_r) correspondent les positions précises des quatre moteurs α , β , γ , δ . Pour la mesure complète dans une plage d'angles θ_r , φ_r il est nécessaire de fournir au système une liste de toutes les positions des moteurs. Pour passer d'une direction de détection à l'autre, jusqu'à quatre moteurs doivent se déplacer. Il est important d'optimiser leurs déplacements en tenant compte de la précision mécanique et de la vitesse de rotation de différents moteurs.

Les étapes de création de la liste complète des déplacements des moteurs pour la mesure dans une plage des angles θ_r , φ_r pour une incidence donnée θ_i sont représentés sur la Figure 2.27:

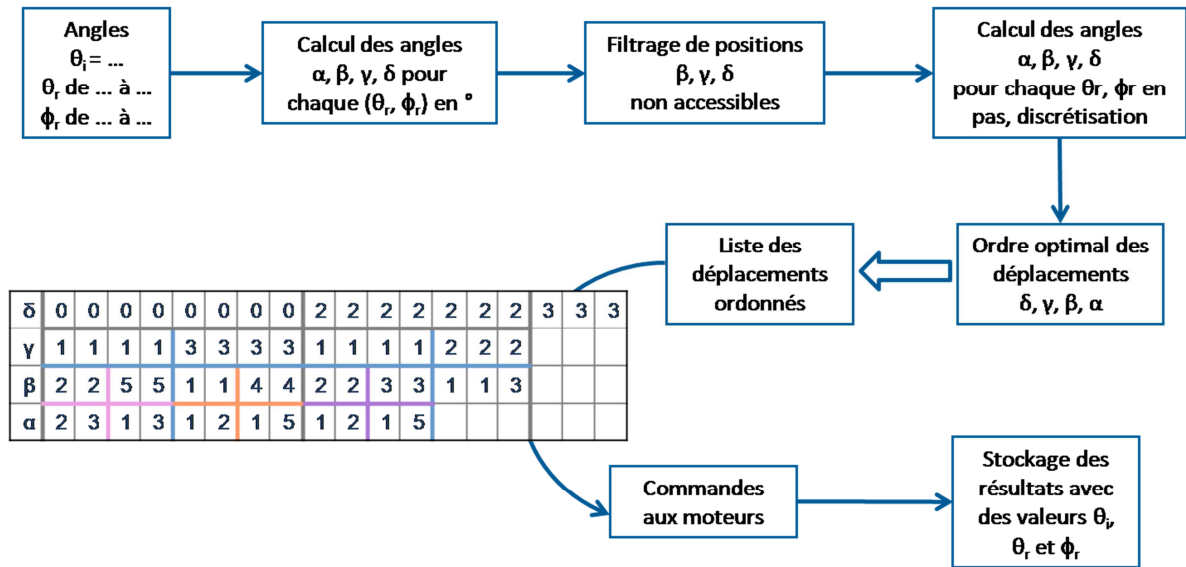


Figure 2.27. Représentation schématique des étapes de création de la base de données des déplacements des moteurs.

Le temps pour la réalisation d'un cycle de calcul des valeurs $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ pour $\theta_i, \theta_r, \varphi_r$ donnés est inférieur à une seconde ce qui peut paraître très court. Néanmoins, afin de préparer pour les moteurs la base des déplacements d'une manipulation complète, cette action est répétée autant de fois qu'il y a de directions (θ_r, φ_r) à analyser. Par exemple, le balayage de θ_r, φ_r avec l'incrément de 1° représente près de plus d'une heure de calcul.

Pour résoudre ce problème, la solution la plus simple est de réaliser pour des conditions d'analyse prédéfinies des bases de données de toutes les positions $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ qui sont réalisables. Ces bases seront calculées une seule fois et pourront être utilisées pour la mesure aux mêmes conditions. Parmi les conditions d'analyse qui influent les θ_r, φ_r à traiter sont :

- L'angle d'incidence θ_i . Nous avons choisi trois angles prédéfinis : $0, 30, 45$ et 60° .
- La vitesse de balayage des directions de détection qui dépendra du comportement général de l'échantillon.

La répartition directionnelle dans l'espace de la lumière réfléchiée par une surface diffuse est relativement homogène. Ainsi, le balayage des directions de la détection pour un échantillon diffus sera homogène. Compte tenu des changements faibles des propriétés avec la direction, l'incrément de 5° est suffisant pour ce type de surface. En revanche, la lumière réfléchiée par une surface spéculaire est très localisée autour de la direction de la réflexion spéculaire. De ce fait, plus on se rapproche de cette direction plus le balayage directionnel sera fin. Ainsi, la surface à analyser devra être classée après une observation visuelle dans une des catégories : spéculaire, diffus ou intermédiaire.

Les bras d'éclairage et de la détection peuvent se rapprocher jusqu'à la valeur de l'angle mort du système qui est de 10° pour OptiMines. Par conséquent, les positions non accessibles mécaniquement doivent être enlevées de la base des $\alpha, \beta, \gamma, \delta$. De plus, nous avons vu que

l'angle entre l'échantillon et le bras de détection est limité par la taille du faisceau d'éclairage (inférieur à 85° dans notre configuration). Les positions de moteurs non possibles peuvent être résumées par les conditions suivantes :

- $|\gamma - \delta| < 10^\circ$
- $|\beta|$ et/ou $|\delta| > 85^\circ$

Nous obtenons ainsi 12 bases de données constituées de toutes les directions θ_r, φ_r pour lesquelles l'acquisition est réalisable soit 12 tables des angles $\alpha, \beta, \gamma, \delta$. Le nombre de directions pour chacune des 12 options de conditions d'analyse est donné dans le Tableau 2.2. L'étape suivante est de les transformer en déplacements en nombre de pas que le moteur devra effectuer.

	0°	30°	45°	60°
Diffus	666	1322	1322	1322
Spéculaire	-	4194	4194	4194
Intermédiaire	992	1984	1984	1984

Tableau 2.2. Nombre de positions de mesure pour différentes conditions d'analyse.

Pour un échantillon dont le comportement n'est pas décrit par un des cas prédéfinis, il est possible d'utiliser une séquence des θ_r, φ_r différente de ces 12 cas prédéfinis. Le temps de calcul des positions $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ et l'optimisation des déplacements (voir 2.2.5.5) serait à prévoir.

2.2.5.5 Optimisation des déplacements

Pour chaque nouvelle direction (θ_r, φ_r) tous les quatre moteurs doivent se placer dans une nouvelle position. Comme nous avons vu la mécanique du système impose certaines contraintes comme le jeu au changement de sens, la vitesse de rotation, la résolution angulaire. Afin de minimiser les incertitudes de placement par moteurs et le temps de manipulation, il est nécessaire d'optimiser les déplacements des moteurs en fonction de leurs caractéristiques.

Pour cela, le premier critère est le jeu mécanique. En effet, même si la valeur du jeu peut être déterminée expérimentalement et prise en compte, il est préférable de minimiser les changements de sens de rotation pendant le balayage des positions de mesure par les moteurs du goniomètre. Le deuxième critère à prendre en compte est la vitesse de rotation. Cette fois-ci, c'est la durée de la manipulation qui nous optimisons. Le but est d'ordonner ses positions de manière à minimiser le nombre de demi-tours pour le moteur le plus lent.

Pour résumer, l'objectif est que le moteur le plus contraignant (le jeu le plus important ou la vitesse la plus faible) ne se déplace que d'un demi-tour pendant la manipulation et ne change donc jamais de sens de rotation. En revanche, le moteur le moins contraignant effectuera le changement de sens de rotation autant de fois que c'est nécessaire.

La résolution du moteur Alpha est la moins élevée (0.0075°). Néanmoins, il ne cumulera pas d'erreur supplémentaire après de nombreux déplacements puisque sa rotation se fait toujours dans le même sens. Pour ce moteur, l'ordre des positions a peu d'importance car il ne fait jamais de retour.

Parmi les trois moteurs qui restent, le moteur Beta effectuera des allers-retours pouvant introduire une imprécision de positionnement importante. Son jeu au changement de sens de rotation est le plus élevé. De plus, une variation même très faible de l'angle β peut entraîner de fortes variations de φ_r (pour petit γ) (Figure 2.28). Ainsi, en premier lieu, les positions des moteurs seront ordonnées selon les angles β croissants.

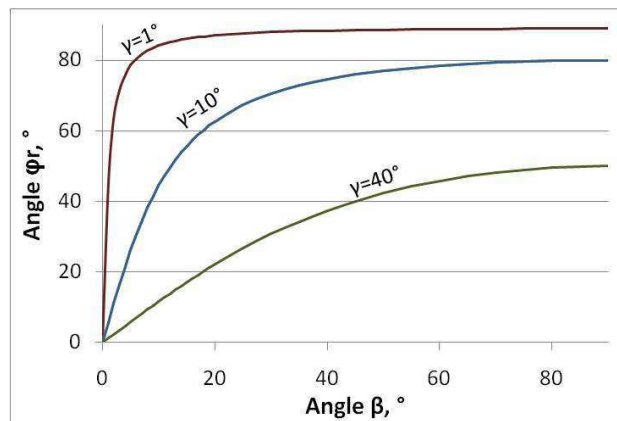


Figure 2.28. Variations de φ_r avec β pour différents γ .

Pour une incidence donnée θ_i et β fixe, la valeur de γ est donnée par les équations détaillée dans le paragraphe (voir 2.2.5.2). Pour le cas particulier $\beta=0$, deux valeurs de γ sont possibles. Ainsi, nous formons des « blocs » à l'intérieur desquels vont se trouver des positions α , β , γ , δ avec des valeurs β , γ identiques. Nous optimisons ensuite les déplacements du moteur Delta pour chaque « bloc » en ordonnant les valeurs δ en ordre croissant. Grâce à cela, le moteur Delta n'effectue qu'un retour par « bloc ». Enfin, nous obtenons la liste des déplacements optimisés (Tableau 2.3).

θ_i	θ_r	φ_r	β	γ	δ	α
30	31,8	178,5	60	115193	-56528	9222
30	31,7	178,5	60	115193	-56351	9222
30	31,6	178,5	60	115193	-56173	9222
30	28,6	178,4	60	115193	-50839	9222
30	28,5	178,4	60	115193	-50661	9222
30	28,4	178,4	60	115193	-50483	9222
30	20,0	178,0	60	115193	-35547	9222
30	32,4	178,5	60	115192	-57595	12294
30	32,3	178,5	60	115192	-57417	9222
30	32,2	178,5	60	115192	-57239	9222
30	32,1	178,5	60	115192	-57062	9222
30	32,0	178,5	60	115192	-56884	9222
30	31,9	178,5	60	115192	-56706	9222
30	29,1	178,4	60	115192	-51728	12294
30	29,0	178,4	60	115192	-51550	9222
30	28,9	178,4	60	115192	-51372	9222
30	28,8	178,4	60	115192	-51194	9222
30	28,7	178,4	60	115192	-51017	9222

Tableau 2.3. Extrait de la liste des pas de moteurs ordonnés : bloc de $\beta=60^\circ$.

2.2.6 Gestion informatique et interface OptiMines

Dans cette sous-section, nous allons présenter le développement informatique réalisé pour la commande des moteurs, l'acquisition de données, leur stockage et la représentation des mesures. Ce développement a été effectué en collaboration avec une PME d'éditeurs de logiciels.

2.2.6.1 Choix de l'environnement LabVIEW.

LabVIEW est un environnement de développement destiné principalement à la mesure. L'intérêt principal de l'utilisation de LabVIEW réside dans le fait qu'un ordinateur de bureau devient un instrument de mesure virtuel. L'avantage est évident : un seul ordinateur de bureau se transforme à volonté en un moyen de mesure conforme aux souhaits et très proche du besoin de l'utilisateur final. A partir de cartes d'acquisition ou d'appareils connectés à un PC, on peut réaliser n'importe quel instrument de mesures. Il permet de programmer rapidement des fonctions complexes pour piloter les machines électriques, des moteurs, de faire l'acquisition de signaux analogiques ou d'enregistrer des valeurs numériques.

La base de la programmation LabVIEW est intuitive, il n'y a plus de lignes de code mais des fonctions de bases symbolisées par des icônes. La programmation d'un instrument virtuel (VI) se résume à la construction d'un diagramme sans aucune contrainte syntaxique, en combinant des blocs fonctionnels où les données suivent le cheminement des fils et passent d'une fonction à l'autre. L'utilisateur consulte les informations fournies par l'ordinateur à l'aide d'interfaces graphiques. Elles sont désignées sous le nom de face avant et sont construites avec des boîtes à

outils spécifiques, (graphiques, boutons, etc...). Compte-tenu de cette interface de programmation intuitive, le choix de l'environnement LabVIEW permet d'envisager des évolutions futures du logiciel intégralement gérées en interne, c'est-à-dire sans faire appel à l'éditeur initial du logiciel.

2.2.6.2 Interface générale

L'interface générale d'OptiMines est présentée sur la Figure 2.29. Elle permet de préparer et de réaliser la mesure complète sur un échantillon étape par étape. Chaque étape est actionnable par des boutons affichés sur l'interface utilisateur. En amont de la mesure elle-même, des actions sur la source, le détecteur et les moteurs sont nécessaires. Dans la suite, nous détaillerons la succession d'étapes qui compose une procédure de prise de mesure et nous expliciterons les différentes actions accessibles sur l'interface utilisateur.

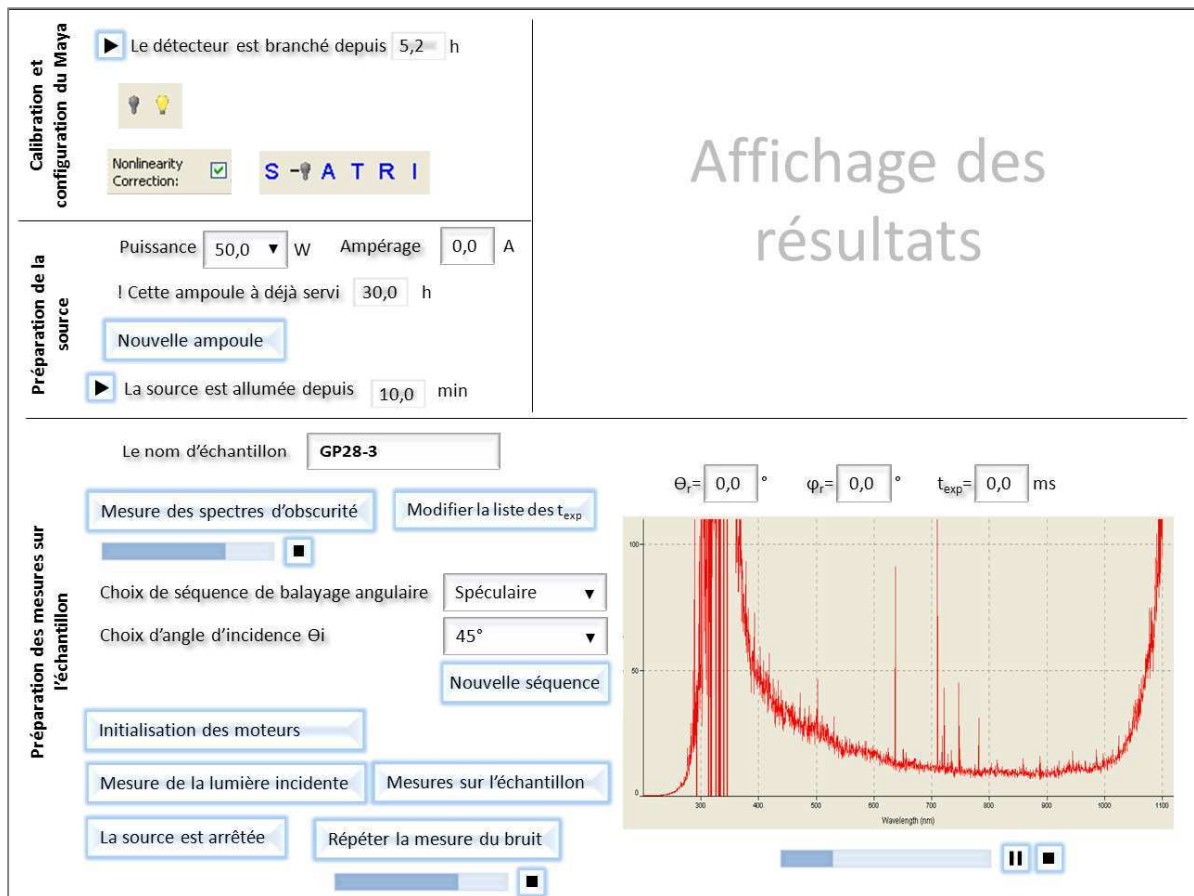


Figure 2.29. Face-avant de l'interface générale d'OptiMines.

L'interface utilisateur se divise en 3 zones :

- Une zone concerne *le détecteur* : « Calibration et configuration du Maya ».

Un compteur se met en route dès qu'on appuie sur le bouton « Le détecteur est branché ». Les mesures ne peuvent être commencées qu'après 5h (voir 0).

Les mesures peuvent être effectuées avec un détecteur calibré spectralement ou non. La calibration spectrale du détecteur nécessite l'acquisition du spectre d'émission de la source de calibration et du signal d'obscurité pour un même temps d'exposition. Il est possible d'utiliser un fichier de calibration enregistré antérieurement ou d'effectuer une nouvelle calibration.

- Une zone concerne *la source* : « préparation de la source ».

La puissance de la lampe utilisée (50, 100 ou 150 W) et l'ampérage utilisé (ajusté manuellement directement au niveau de l'alimentation de la source) sont à compléter sur l'interface. Un compteur permet de vérifier qu'une durée suffisante de préchauffage de la source a été effectuée avant de procéder aux mesures (30 min minimum). De plus la durée totale d'utilisation de l'ampoule est affichée afin d'anticiper son remplacement (durée de vie moyenne de 50 h).

- Une zone concerne *la mesure* : « préparation des mesures sur l'échantillon ».

Pour être exploitable, chaque spectre mesuré est corrigé par la soustraction du signal d'obscurité pris au même temps d'exposition. Ainsi, pour le traitement des résultats d'une manipulation complète, nous avons besoin d'une base de tous les signaux d'obscurité pour tous les temps d'exposition qui ont été utilisés lors des mesures sur l'échantillon. A priori, cette correction pourrait être effectuée en post-traitement et l'acquisition des spectres d'obscurité pourrait se faire après la manipulation une fois que la liste des temps d'exposition utilisés sera connue. Cependant pour éliminer ces temps de post-traitement, qui peuvent être très longs compte-tenu de la quantité de données, il serait intéressant d'effectuer les corrections de mesures parallèlement aux mesures. Pour cela, les spectres d'obscurité doivent être obtenus avant la manipulation. Or, une acquisition systématique des spectres d'obscurité pour tous les temps d'exposition de 6 ms à 10 s prendrait des dizaines d'heures. Dans le but de diminuer cette durée, nous avons réduit la liste des temps d'exposition accessibles à 120 valeurs. Ainsi, le temps d'exposition t_{exp} sélectionné pour une mesure devra être choisi dans cette liste réduite.

Une étape d'initialisation des moteurs permet de définir l'origine (« 0 ») de chaque axe intervenant dans une mesure.

L'acquisition des spectres de mesures peut se faire selon une configuration prédéfinie. La configuration est choisie à l'aide du choix de la séquence de balayage des directions de détection et de l'angle d'incidence. Cette configuration fait alors appel aux bases de déplacements optimisés des moteurs correspondant. Une Nouvelle configuration peut aussi être définie. La mise en place de la base de déplacements optimisés des moteurs nécessitera alors un temps de calcul avant d'être opérationnelle.

Avant de lancer une mesure sur l'échantillon, une mesure de la lumière incidente est effectuée. Enfin, en actionnant le bouton « mesure sur l'échantillon », l'acquisition de données est lancée. Le processus est détaillé ci-dessous.

2.2.6.3 Acquisition des données

Une fois l'initialisation des moteurs effectuée, nous pouvons passer à l'acquisition de données. Une mesure se décompose en plusieurs étapes.

Traitement des pixels non-actifs de la matrice CCD

Le système de détection possède une matrice de 2068 colonnes de pixels, chacune correspondant à une longueur d'onde donnée. Certains pixels ont perdu leur sensibilité et fournissent un résultat de mesure erroné. On les appelle non-actifs. Tels pixels peuvent facilement être identifiés puisque le résultat qu'ils donnent se traduit par un pic dans le spectre obtenu. Le problème peut être résolu en remplaçant ces valeurs aberrantes par une interpolation entre deux pixels voisins.

Premièrement, une interface « Test détecteur » a été réalisée. Elle permet à l'utilisateur de tester le détecteur et de trouver le nombre de pixels défectueux et leurs numéros d'ordre. Deuxièmement, le VI « Elimination de pixels non-actif » remplace les valeurs de ces pixels dans le tableau de résultats.

Choix automatique du temps d'exposition

Le temps d'exposition est la durée pendant laquelle la lumière est captée par le spectromètre. Le temps d'exposition de Maya2000Pro peut être varié entre 6 ms et 10 s. Pour chaque acquisition, sa valeur peut être rentrée manuellement. Elle doit permettre d'obtenir le signal élevé sans la saturation. L'objectif est de trouver automatiquement ce temps d'exposition ce qui évitera l'intervention de l'opérateur au moment de chaque acquisition.

Lors du choix manuel de temps d'exposition, nous effectuons la première acquisition toujours avec la même valeur. Ensuite, nous analysons le signal obtenu : s'il sature certains pixels, il faut diminuer le temps d'exposition, sinon on peut l'augmenter jusqu'à ce que la valeur maximale du spectre se trouve entre 50000 et 60000 coups (sachant que les pixels saturent à 64000 coups). Nous nous sommes inspirés de cette expérience pour proposer une première technique de choix automatique. Elle consiste en plusieurs étapes :

- 1) Première acquisition avec un temps d'exposition minimal $t_{\text{exp1}} = 6$ ms. Il faut noter que des pixels saturent pour un temps d'exposition de 6 ms, il est nécessaire d'utiliser un filtre de densité neutre (2.2.3.2) pour pouvoir mesurer ce signal. L'intensité du signal obtenu est comparée à l'intensité du spectre d'obscurité à 6 ms mesuré préalablement :

$$R = \frac{S_{\max 1} - S_{\min 1}}{(S_{\max 1} - S_{\min 1})_{\text{obscurité}}} \quad (2.22)$$

où S_{\max} et S_{\min} sont des valeurs maximale et minimale du signal.

- 2) Ensuite, nous cherchons à obtenir le spectre dont la valeur maximale est autour de 30000 coups. Le temps d'exposition $t_{\text{exp}2}$ pour cette deuxième acquisition peut être trouvé grâce à l'expression trouvée empiriquement :

$$t_{\text{exp}2} = t_{\text{exp}1} \cdot 1069.3 \cdot R^{-1.108} \quad (2.23)$$

où R est le rapport trouvé suite à la première acquisition avec $t_{\text{exp}1} = 6$ ms (équation 2.21). Nous déterminons alors la valeur maximale du spectre lors de la deuxième acquisition est $S_{\max 2}$.

- 3) Nous pouvons maintenant trouver $t_{\text{exp}3}$ auquel la valeur maximale du spectre est d'environ 50000 coups par extrapolation linéaire des valeurs maximales des deux premières acquisitions :

$$t_{\text{exp}3} = t_{\text{exp}2} + \frac{(50000 - I_{t_{\text{exp}2}}) \cdot (t_{\text{exp}2} - t_{\text{exp}1})}{I_{t_{\text{exp}2}} - I_{t_{\text{exp}1}}} \quad (2.24)$$

L'acquisition finale se fait à $t_{\text{exp}F} = t_{\text{exp}3}$ si $t_{\text{exp}3}$ est inférieur à 10 s, sinon $t_{\text{exp}F} = 10$ s.

Ainsi, l'acquisition d'un spectre optimisé (intensité maximale d'environ 50000 coups) nécessite 2 acquisitions intermédiaires.

Une procédure allégée peut être proposée en considérant que dans la plupart des cas le changement d'intensité de signal d'une position de mesure à l'autre n'est pas très grand (sauf près du pic spéculaire). Ainsi, la première acquisition de la mesure k se fera au même temps d'acquisition que la mesure précédente $t_{\text{exp}F, k-1}$. Le spectre obtenu est analysé afin de choisir le temps d'acquisition finale.

- Si aucun des pixels n'est saturé ($N_{64000}=0$), nous analysons le maximum du spectre $S_{\max 1}$ à $t_{\text{exp}1}$. Pour $S_{\max 1} > 15000$, le temps d'exposition pour l'acquisition finale peut directement être trouvé selon l'expression (2.24). Pour $S_{\max 1} < 15000$, deux acquisitions intermédiaire (étapes 2-3 de la procédure précédente).
- Dans le cas où certains pixels saturent, nous pouvons trouver le temps d'exposition convenable (avec le maximum du spectre autour de 50000) en fonction de leur nombre N_{64000} selon une expression empirique.

2.2.6.4 Stockage des résultats

Pour chaque position de mesure du goniomètre, le spectromètre va acquérir un spectre : l'énergie de lumière détectée en fonction de sa longueur d'onde. Chaque spectre contient 2068 lignes qui correspondent aux 2068 pixels de la matrice CCD du spectromètre. Sachant que la mesure complète par le goniomètre consiste en 4200 (maximum) positions de mesure (cf. Tableau 2.2), le nombre final des valeurs à stocker et de l'ordre de dix millions. Cette quantité

d'information nécessite non seulement une grande capacité de mémoire mais aussi une organisation facilitant la recherche et l'exploitation des données. Il faut donc construire une bibliothèque contenant des bases de données correspondant aux différents échantillons. Chaque base de données va se composer d'un grand nombre de fichiers, chacun correspondant à une position de mesure unique. Les informations importantes qui doivent être enregistrées dans chaque fichier sont :

- Nom de l'échantillon (à rentrer par l'utilisateur)
- Ampérage de la source (A) (à rentrer par l'utilisateur)
- La date est l'heure de la mesure afin de pouvoir tenir compte l'évolution de l'intensité de la lumière incidente
- Positions des moteurs α , β , γ , δ
- Angles θ_i , θ_r , φ_r
- Le spectre mesuré (l'énergie détectée en fonction de la longueur d'onde).

Il existe plusieurs logiciels capables de gérer la quantité de donnée aussi élevée (SQL, Microsoft Access). Le logiciel choisi est DIAdem, proposé par National Instruments et donc parfaitement compatible avec LabVIEW. Grâce à l'outil « LabVIEWDIAdemconnectivity » fourni par National Instrument, il devient facile d'établir la connexion entre ces deux logiciels et d'écrire dans une base de données DIAdem à partir des résultats acquis par LabVIEW. Le VI « Stockage » permet le stockage des résultats de mesure et de toutes les informations supplémentaires demandées dans un fichier DIAdem au nom de trois valeurs : θ_i , θ_r , φ_r . Ainsi, chaque spectre peut être retrouvé à l'aide d'une barre de recherche dans laquelle il suffit de mentionner les valeurs des angles voulus.

Les avantages de DIAdem peut être résumés en quelques points :

- Ce logiciel propose une capacité de stockage qui dépasse très largement les limites des autres logiciels de bases de données.
- DIAdem propose un outil de recherche des données enregistrées selon la date de création, de l'heure, de l'opérateur ayant effectué les mesures et permet donc plus de souplesse et d'efficacité lors de post-traitement.
- Lors de l'ouverture d'une base de données, DIAdem propose de l'ouvrir dans sa totalité ou d'en afficher qu'une partie. Par exemple, nous pouvons travailler uniquement avec des spectres d'une plage d'angles donnés.
- DIAdem possède un contenu important de fonctions mathématique permettant le post-traitement des données.
- Les données stockées dans DIAdem sont compatible avec Excel et avec d'autres bases de données existantes.

Son inconvénient important est que c'est un logiciel récent qui concerne une minorité d'utilisateurs et possède donc un support en ligne très peu alimenté.

2.3 Validation de l'instrument

Dans cette section, nous allons présenter les résultats expérimentaux obtenus à l'aide d'OptiMines qui permettent d'évaluer les capacités de cet instrument. Nous avons caractérisé deux types d'échantillon. Le premier est un diffuseur standard qui est couramment utilisé pour la validation des appareils en photométrie. Le deuxième est un matériau gonio-apparent commercial à l'aide duquel nous allons démontrer l'importance de la précision directionnel.

2.3.1 Matériau diffusant de référence Spectralon

Le Spectralon® est un matériau étalon de blanc. Il s'agit d'un matériau thermoplastique, chimiquement et thermiquement stable dont la porosité surfacique entraîne une diffusion de la lumière suite à des réflexions multiples. Il offre une réflectance diffuse élevée (proche de 99 %) lorsqu'il est éclairé de manière diffuse (dans une sphère intégrante par exemple) pour des rayonnements ultraviolet, visible et proche-infrarouge. Compte-tenu de ses caractéristiques de réflectance diffuse, le Spectralon® est souvent considéré comme une surface lambertienne. Une surface lambertienne théorique éclairée de manière directionnelle renvoie la lumière uniformément dans toutes les directions de l'hémisphère. Ainsi, la luminance émise par tel matériau, et donc la BRDF, est indépendante de la direction d'observation. Le comportement du Spectralon® s'approche de cette description mais dévie cependant du comportement lambertien théorique quelle que soit la direction d'incidence. En effet, Bhandari et al. [98] ont mesuré la BRDF du Spectralon® à l'aide d'un goniomètre pourvu d'une source directionnelle xénon (lumière incohérente quasi-monochromatique (680 nm)) et d'un détecteur photodiode. Ses résultats montrent bien que la BRDF du Spectralon® n'est pas un segment parfaitement horizontal, des inflexions notables apparaissent aux angles rasants.

Nous avons effectué la mesure de la BRDF du Spectralon® (LabSphere) dans le plan d'incidence pour les différents angles d'incidence θ_i : 0° , -30° , -45° , -60° *. La direction de la détection varie de -85° à 85° avec l'incrément de 5° . Les mesures proches de l'incidence ne sont pas possibles à cause de l'angle mort. Nos résultats pour la longueur d'onde de 680 nm sont comparés à ceux de Bhandari sont présentés sur la Figure 2.30 [98]. L'incertitude relative de la BRDF peut être calculée selon l'équation (2.12). La Figure 2.31 montre son évolution avec la longueur d'onde pour $\theta_i=0^\circ$ et $\theta_r=30^\circ$. Nous pouvons voir que l'incertitude relative de la BRDF est inférieure à 5% pour une grosse partie du spectre du visible ($\lambda > 420$ nm). Elle est élevée (>10 %) uniquement pour de longueurs d'onde inférieures à 400 nm. Néanmoins, nous estimons nos mesures fiables puisqu'une gamme très souvent acceptée du spectre visible est

* A noter que pour les mesures dans un plan, nous recourrons à l'utilisation de signe « - » pour les angles θ pour distinguer la direction avec $\phi = 0$ de celle avec $\phi = 180^\circ$ (à même θ)

400-700 nm. En ce qui concerne nos mesures à 680 nm sur le Spectralon®, l'incertitude relative de la BRDF se trouve entre 1 et 2 %.

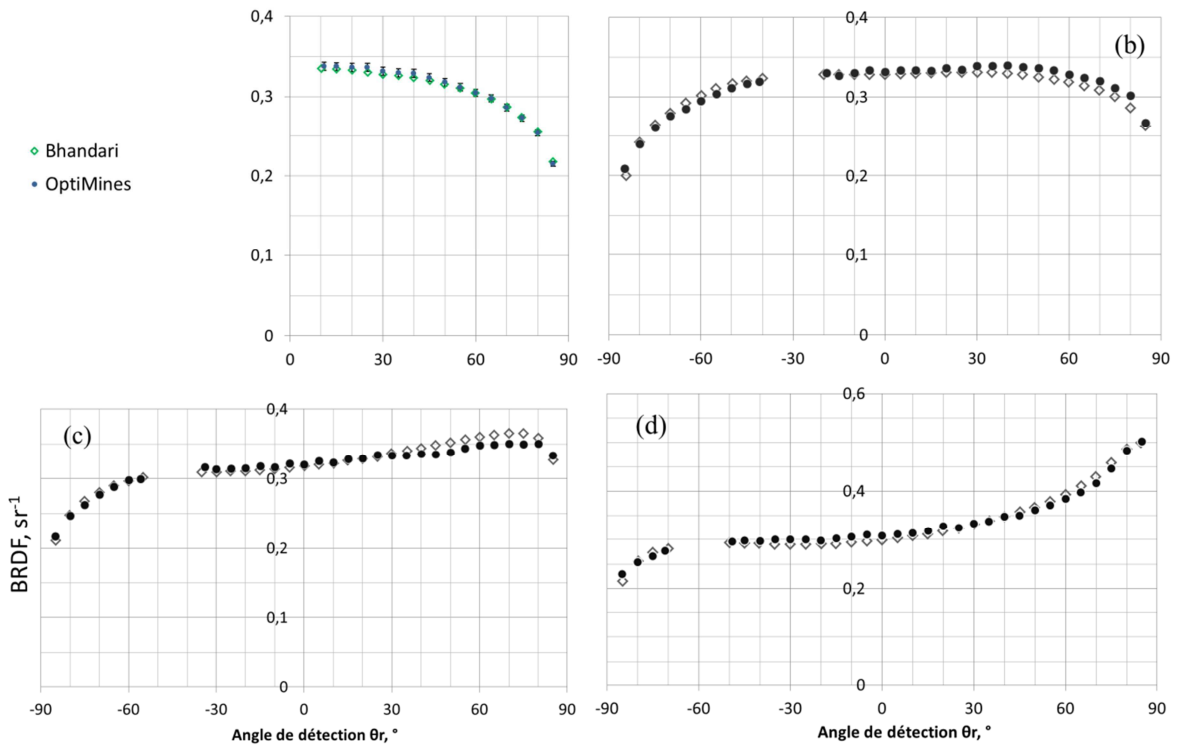


Figure 2.30. Résultats de la mesure de la BRDF du Spectralon® pour l'angle d'incidence de 0° (a), -30° (b), -45° (c) et -60° (d) par l'OptiMines comparé à ceux de la littérature (Bhandari).

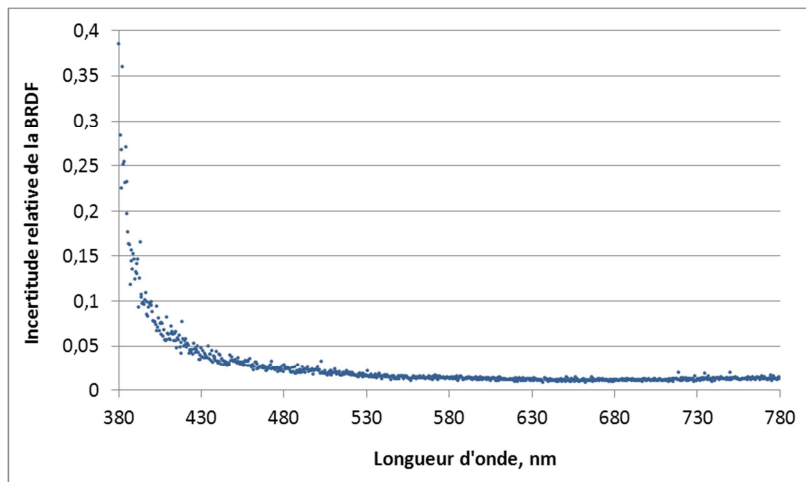


Figure 2.31. Incertitude relative de la mesure de la BRDF du Spectralon® pour l'angle d'incidence de 0° et l'angle de détection de 30° .

Les résultats présentés sur la Figure 2.30 sont en bon accord avec les données de référence. Seulement plusieurs points de référence se trouvent en dehors de l'intervalle de fluctuation de nos valeurs mesurées. N'ayant pas d'information sur l'incertitude des données de référence qui n'est pas nulle, nous approuvons nos mesures. Ainsi, OptiMines donne des résultats satisfaisant dans le cas d'analyse des surfaces diffusantes. Cependant, ce type de surface, caractérisé pas la

réflectance relativement uniforme dans l'espace, ne marque pas de variation significative dans l'intervalle $\theta_r \pm \Delta\alpha_r$. De ce fait, la précision directionnelle $\Delta\alpha_r$ n'a pas de grande importance quand il s'agit des matériaux diffus. Par contre, cette caractéristique devient une principale source d'erreur dans le cas de surfaces gonio-apparentes. Dans la suite de ce chapitre, nous allons donc démontrer l'influence de la précision directionnelle $\Delta\alpha_r$ sur les mesures de BRDF d'un matériau gonio-apparent.

2.3.2 Efficacité pour la caractérisation des matériaux gonio-apparents

Il n'existe pas de surface gonio-apparente étalon. Cependant, les revêtements commerciaux ChromaFlair sont utilisés dans plusieurs articles [96] comme exemple pertinent de surface gonio-apparente. Ce revêtement contient des pigments associés à des multicouches interférentiels. Chaque pigment est composé d'une couche métallique réfléchissante recouverte d'une couche vitreuse semi-transparente provoquant des effets interférentiels. Les revêtements ChromaFlair sont fortement spéculaires et leur couleur change selon la direction d'éclairage ou d'observation (Figure 2.32).



Figure 2.32. Peinture à pigments ChromaFlair appliquée sur une surface courbée. De gauche à droite : RedGold000, CyanPurple230, SilverGreen060.

Nous avons choisi d'analyser CyanPurple230. Sa surface a été éclairée à -45° et la mesure de la BRDF a été faite dans le plan d'incidence pour les angles de détection θ_r de 0 à 85° . La Figure 2.33 montre les résultats de la BRDF pour une longueur d'onde (700 nm) et de son intégrale dans l'intervalle visible. Comme on s'y attendait, un fort pic spéculaire est visible à $\theta_r=45^\circ$.

Nous allons maintenant démontrer l'importance de minimisation de l'acceptation angulaire de détection pour la caractérisation des variations fortes des propriétés des matériaux gonio-apparents. Pour cela, nous avons modifié le système de détection d'OptiMines de manière à obtenir l'acceptation angulaire plus élevée. La lentille L_d a été enlevée et un diaphragme de $600\text{ }\mu\text{m}$ de diamètre a été placé devant l'entrée de la fibre de détection. La demi-acceptance de cette nouvelle configuration est d'environ 0.4° ($\Delta\alpha_r'$) comparé à 0.1° ($\Delta\alpha_r$) dans la configuration originale.

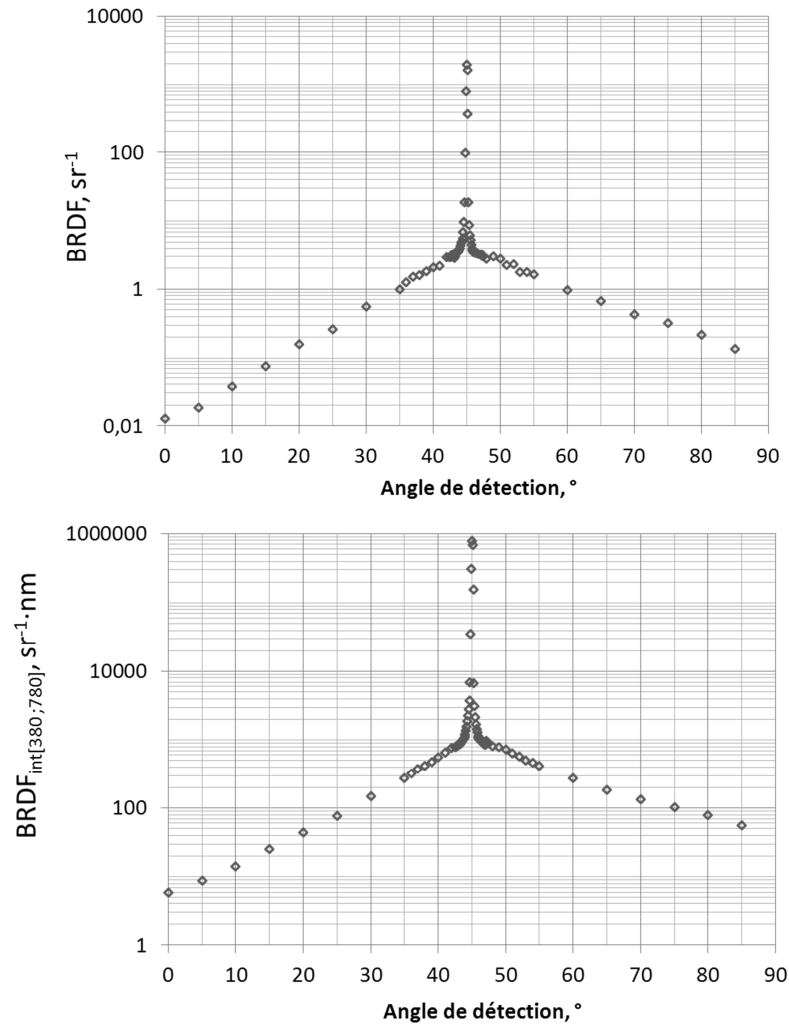


Figure 2.33. Résultats de mesure de la BRDF de ChromaFlair CyanPurple230 éclairée à -45° : à 700 nm (haut) et l'intégrale dans l'intervalle du visible (bas).

Pour afficher les résultats autour du pic spéculaire, nous recourrons à la notion d'angle aspéculaire : c'est un angle par rapport à la direction de réflexion spéculaire. L'angle aspéculaire est négatif pour des directions qui se trouvent du même côté que la normale à la surface (Figure 2.34). La BRDF mesurée par deux configurations pour des angles aspéculaires de -2 à 2° avec l'incrément de 0.1° est montrée sur la Figure 2.35. Nous pouvons constater que la pic est mieux résolu dans le cas où $\Delta\alpha_r=0.1^\circ$: il est plus fin est plus haut. En passant d'une demi-acceptance de 0.4° ($\Delta\alpha'_r$) à 0.1° ($\Delta\alpha_r$), la résolution du pic spéculaire (largeur du pic) est passé de 1.5° à 0.5° . Par ailleurs, la valeur maximale de la BRDF a été multipliée par quatre. Ce résultat confirme que l'acceptation angulaire du détecteur plus faible permet la meilleure résolution des changements forts de l'intensité réfléchie.

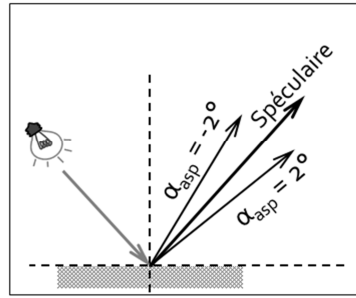


Figure 2.34. Définition d'angle aspéculaire.

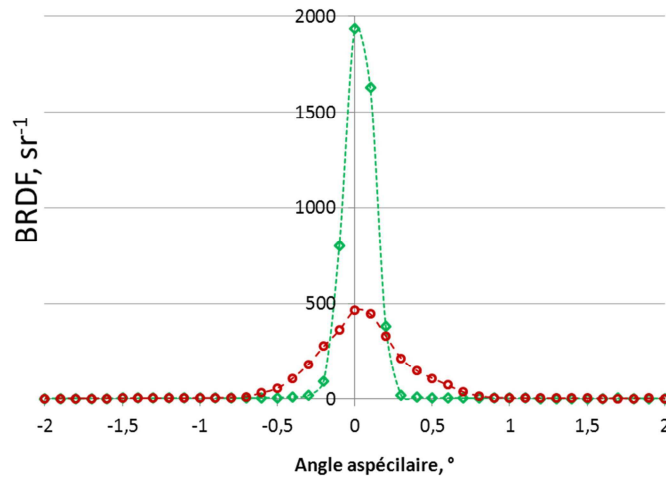


Figure 2.35. Résultats de mesure de la BRDF à 700 nm de ChromaFlair CyanPurple230 éclairée à -45° avec différentes acceptations angulaires du détecteur.

Cette amélioration du pouvoir de résolution angulaire est aussi intéressante pour la caractérisation des variations spectrales de la réflexion en fonction de l'angle de détection. Nous allons nous intéresser à la caractérisation de la couleur de ChromaFlair CyanPurple230. Pour s'affranchir des différences de l'intensité de la lumière réfléchie dans différentes directions et comparer uniquement leur distribution spectrale, nous normalisons les spectres de la BRDF suivant l'expression suivante :

$$BRDF_{norm[380;780]}(\lambda) = \frac{BRDF(\lambda)}{\max(BRDF_{[380;780]})} \quad (2.25)$$

La Figure 2.36 montre les courbes de $BRDF_{norm[380;780]}(\lambda)$ pour des différents angles de détection. Dans la direction spéculaire, cette valeur est quasiment constante dans tout l'intervalle du visible : cela signifie que le matériau n'est pas coloré dans cette direction comme pour la plupart des surfaces fortement réfléchissantes. Pour des directions hors-spéculaires, les spectres présentent des zones d'atténuation pour des gammes de longueurs d'onde différentes. Ces zones d'atténuation traduisent les effets colorés du matériau. Par ailleurs, la zone d'atténuation se décale vers des longueurs d'onde plus courtes pour des angles rasants. Ce

décalage traduit les variations de couleur observée lorsque l'angle d'observation varie. Ce décalage spectral n'est pas brusque : la distribution spectrale de la BRDF ne varie pas beaucoup à l'intérieur du cône de détection. En revanche, entre le spéculaire et l'angle $\alpha_{asp} = 0.5^\circ$, une zone d'atténuation est déjà observable : cela signifie que l'apparition d'une coloration à partir du spéculaire non coloré se fait, elle, de manière brusque.

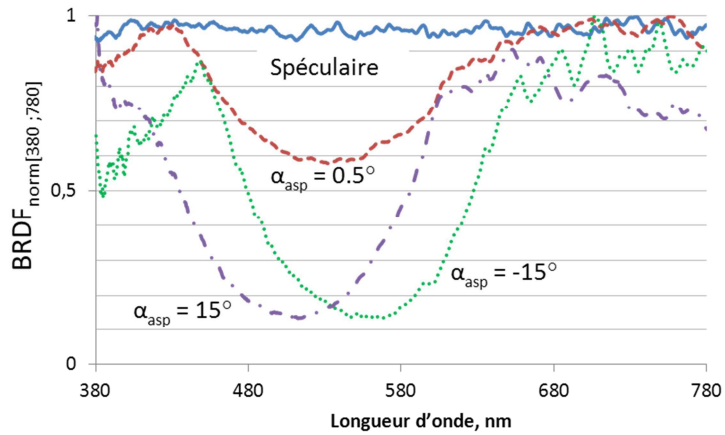


Figure 2.36. ChromaFlair CyanPurple230 : Distribution spectrale de la lumière réfléchie dans la direction spéculaire et pour des angles aspéculaires $\alpha_{asp} = 15^\circ, 0.5^\circ$ and -15° .

Pour représenter ces changements de couleur, les coordonnées colorimétriques calculées à partir des distributions spectrales pour un observateur standard CIE 2° (les tables de transformations sont données en Annexe D) et l'illuminant E. sont reportées sur le diagramme chromatique xy (Figure 2.37). Le point correspondant à la direction spéculaire se superpose quasiment avec le point d'illuminant. Cela traduit l'aspect incolore du ChromaFlair CyanPurple230 dans cette direction. Les mesures effectuées avec $\Delta\alpha_r = 0.4^\circ$ et $\Delta\alpha_r = 0.1^\circ$ donnent les résultats similaires pour des directions loin de la direction spéculaire tandis que pour des directions plus proches, des différences sont bien visibles.

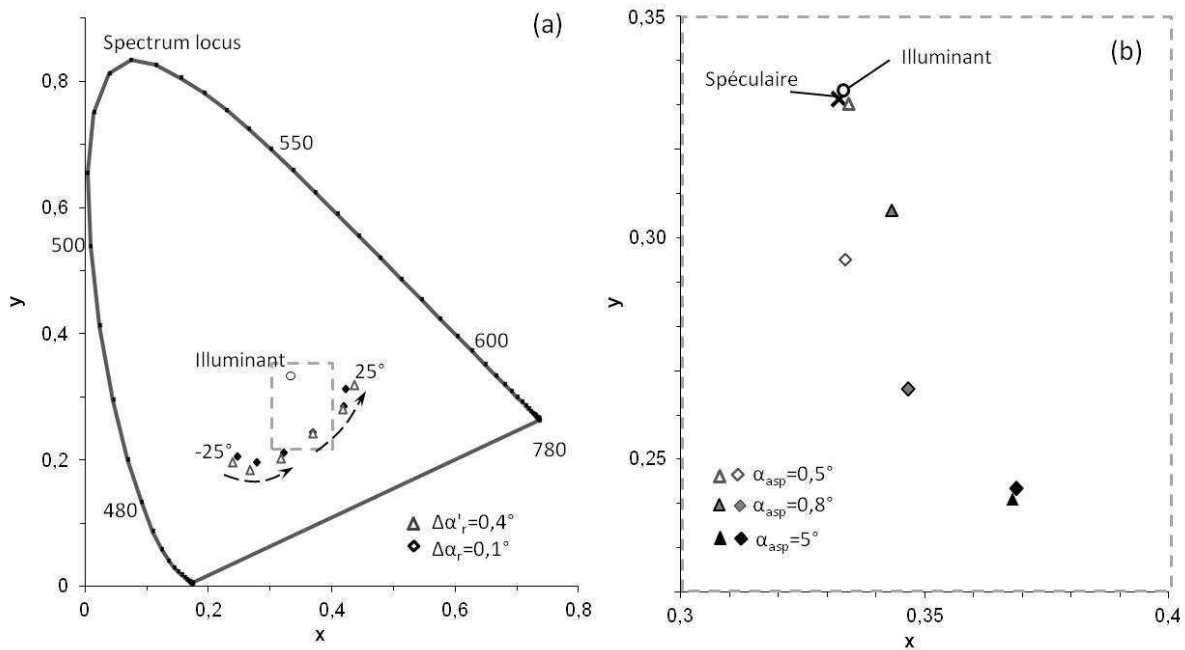


Figure 2.37. ChromaFlair CyanPurple230 : (a) Changement de la couleur entre des directions aspéculaires de -25 à 25° avec l'incrément de 10° et (b) couleurs proche de la direction spéculaire. $\Delta\alpha'_r=0.4^\circ$ (triangles) et $\Delta\alpha_r=0.1^\circ$ (rhombes)

Pour quantifier ces différences observées entre les mesures avec $\Delta\alpha'_r=0.4^\circ$ et $\Delta\alpha_r=0.1^\circ$, nous comparons les puretés de couleur p_c (voir la définition en Figure 1.5) pour des angles aspéculaires de 0 à 2° pour ces deux configurations (Figure 2.38). La valeur p_c est proche de zéro pour la direction spéculaire (0°) pour les deux configurations. Pour $\Delta\alpha_r=0.1^\circ$, la pureté augmente très rapidement dès qu'on s'éloigne de la direction spéculaire tandis que pour $\Delta\alpha'_r=0.4^\circ$, sa valeur reste proche de zéro pour des angles aspéculaires plus élevés. Cette information sur la couleur est perdue dans le cas de $\Delta\alpha_r$ plus grand parce que le signal est moyenné. Plus l'intervalle dans lequel on moyenne est petit, moins l'information spectrale est polluée par la réflexion spéculaire incolore. La configuration avec $\Delta\alpha_r=0.1^\circ$ permet d'obtenir l'information sur la couleur déjà à $\alpha_{asp}=0.5^\circ$.

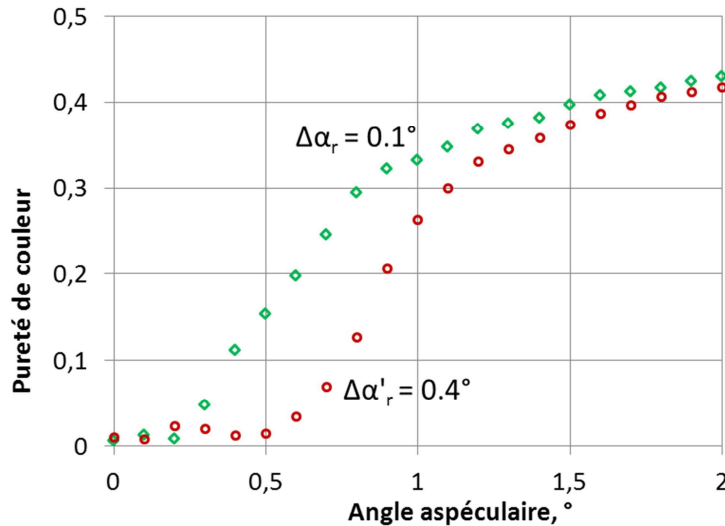


Figure 2.38. ChromaFlair CyanPurple230 : pureté de couleur proche de la direction spéculaire pour $\Delta\alpha'_r=0.4^\circ$ et $\Delta\alpha_r=0.1^\circ$.

La comparaison des mesures de la BRDF réalisées pour la demi-acceptation angulaire de détection de 0.1 et 0.4° a montré l'importance de cette caractéristique pour l'analyse des changements brutaux des propriétés optiques particulier aux surfaces gonio-apparentes. On s'attend à ce que la divergence de la lumière incidente a la même influence sur la précision directionnelle.

2.4 Conclusion du chapitre

Ce chapitre a présenté l'ensemble de la mise au point d'un instrument de mesure de la fonction de distribution de réflectance bidirectionnelle d'une surface. Nous avons présenté le cahier des charges et l'ensemble des objectifs du système pour notre laboratoire. Enfin, nous avons exposé l'ensemble de la méthode de conception sur le plan mécanique, électronique et optique avec les différents réglages nécessaires. En effet, l'avantage de notre système est la possibilité de faire le calibrage du système grâce à l'alignement du bras de mesure avec le bras d'émission. De plus, nous avons détaillé la problématique de réglages, mais aussi de l'émission demandant une illumination télécentrique et homogène de l'échantillon. De même, nous nous sommes posés la question des erreurs de mesure et des incertitudes provoqués, rarement étudiée dans la littérature, et de la manière d'enregistrer un tel flot de données. On peut résumer les performances par les mots clés suivants : bonne résolution spectrale (3 nm), faible divergence de la lumière incidente ($\pm 0.1^\circ$) et faible acceptation angulaire au niveau de détection ($\pm 0.1^\circ$), haute dynamique, flexibilité. Au niveau de l'erreur, nous démontrons qu'elle reste sensiblement faible (5 %) sur l'ensemble du spectre visible. Enfin, nous prouvons que notre instrument permet de faire des mesures très précises et comparable à la littérature en étudiant un matériau « spectralon » à la réponse quasi-lambertienne. De plus, l'étude d'une surface

gonio-apparente a montré que notre instrument a la capacité d'analyser des changements brutaux des propriétés optiques ou des couleurs grâce à une très bonne résolution angulaire.

Chapitre 3 . Matériaux à effets colorés obtenus par voie électrochimique

Nous avons exposé dans le Chapitre 1 la méthode d'anodisation d'aluminium de type poreux. Nous avons utilisé cette technique pour fabriquer deux types de matériaux nano-micro-structurés.

De nombreuses études actuelles concernent la recherche de l'ordre parfait des structures auto-ordonnées. Néanmoins, des effets colorés peuvent être obtenus sur des structures sans ordre particulier. Ainsi, nous allons expliquer les phénomènes à l'origine de cette coloration observée et en particulier de quelle manière on peut caractériser les structures obtenues.

Dans la première section, nous présenterons la technique de préparation des échantillons. Les deuxième et troisième sections sont consacrées à l'étude des propriétés structurales et optiques de deux types matériaux nano-micro-structurés : l'aluminium texturé et l'aluminium anodisé qui se présente comme une couche d'alumine poreuse sur le substrat d'aluminium. Dans le cas de l'aluminium texturé comme des demi-sphères inversées, nous proposons une double approche pour retrouver par simulation les résultats de la mesure optique : une méthode scalaire élémentaire et un procédé plus rigoureux utilisant une méthode modale. Dans le cas de l'aluminium anodisé, nous présentons des approches également originales en utilisant seulement une méthode modale sur les surfaces poreuses analysées.

3.1	PREPARATION DES ECHANTILLONS	98
3.1.1	ALUMINIUM ANODISE	98
3.1.2	PRELEVEMENT DE LA COUCHE D'ALUMINE POREUSE	100
3.1.3	PRELEVEMENT DU SUBSTRAT D'ALUMINIUM	100
3.2	ETUDE DES PROPRIETES OPTIQUES DU SUBSTRAT METALLIQUE : ALUMINIUM TEXTURE	101
3.2.1	CARACTERISATION OPTIQUE PAR OPTIMINES.....	102
3.2.2	CARACTERISATION STRUCTURALE DE L'ECHANTILLON	105
3.2.2.1	<i>Analyse de la topographie.....</i>	<i>105</i>
3.2.3	MODELISATION DES PROPRIETES OPTIQUES EN REFLEXION	109
3.2.3.1	<i>Modèle analytique basée sur une approche scalaire</i>	<i>109</i>
3.2.3.2	<i>Simulation par la Méthode Modale de Fourier (MMF).....</i>	<i>118</i>
3.2.4	CONCLUSION SUR LE COMPORTEMENT EN REFLEXION ALUMINIUM TEXTURE	126
3.3	ETUDE DES PROPRIETES OPTIQUES DE L'ALUMINE MESOPOREUSE	126
3.3.1	SELECTION D'ECHANTILLONS.....	126
3.3.2	CARACTERISATION STRUCTURALE DES ECHANTILLONS	127
3.3.2.1	<i>Analyse de la surface.....</i>	<i>127</i>
3.3.2.2	<i>Analyse des paramètres géométriques des pores</i>	<i>128</i>
3.3.2.3	<i>Analyse de l'épaisseur de la couche</i>	<i>135</i>
3.3.3	CARACTERISATION OPTIQUE PAR OPTIMINES.....	138
3.3.3.1	<i>Aluminium anodisé.....</i>	<i>138</i>
3.3.3.2	<i>Membrane d'alumine poreuse</i>	<i>143</i>
3.3.4	MODELISATION PAR LA METHODE MODALE	144
3.3.4.1	<i>Modélisation par homogénéisation de la couche poreuse.....</i>	<i>145</i>
3.3.4.2	<i>Modélisation par une structure poreuse périodique</i>	<i>148</i>
3.3.4.3	<i>Modélisation par une structure poreuse désordonnée.....</i>	<i>151</i>
3.3.4.4	<i>Modélisation par une structure poreuse avec le désordre aléatoire.....</i>	<i>154</i>
3.3.5	CONCLUSION SUR L'EFFET DE LA STRUCTURE DE LA COUCHE POREUSE	156
3.4	CONCLUSION DU CHAPITRE	157

3.1 Préparation des échantillons

Nous avons vu dans la sous-section 1.5.2 que l'anodisation d'aluminium permet sous certaines conditions de faire croître la couche d'alumine poreuse sur un substrat d'aluminium. Les caractéristiques des structures formées sont sensibles aux conditions de traitement, ainsi qu'à la composition chimique du substrat. Leur influence était explicitement étudiée par Thomas [48]. Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes intéressés uniquement à des surfaces colorées. Dans cette section, nous allons présenter un bref résumé des essais effectués à l'École des Mines :

- pour former les couches poreuses d'oxyde sur le substrat métallique ;
- pour isoler les deux parties de composite obtenu, la couche d'alumine ou le substrat métallique.

Toutes les anodisations ont été effectuées par Max Boudes, technicien au laboratoire de l'École des Mines de Saint Etienne. Les conditions expérimentales (tension appliquée et température du bain) sont directement inspirées des conditions adoptées dans le cadre de la thèse de Pascal Thomas [48] effectuée au centre SMS de l'École des Mines, soutenue en 2008.

3.1.1 Aluminium anodisé

Préparation de la surface

Afin de favoriser une croissance parallèle des pores de la couche d'alumine, nous avons poli les surfaces de l'aluminium (ou des alliages) avant de les anodiser. Nous avons effectué un polissage mécanique rotatif sur papiers abrasifs, puis sur feutre avec pâte de diamant (particules de 1 μm) pour la finition.

Alliages

Comme nous avons vu en 1.5.2, l'aluminium pur, comme substrat pour l'anodisation, est comme substrat pour l'anodisation l'aluminium pur est très souvent préféré aux substrats en alliages. Cette préférence est dictée par la volonté d'obtenir des structures poreuses les plus périodiques possibles. Pour améliorer encore la périodicité, une double anodisation est souvent pratiquée (Figure 3.1). Dans le cadre de cette thèse, le but était de produire des échantillons à effets colorés, nous avons effectué des anodisations sur des substrats d'aluminium pur, de plusieurs alliages de cuivre (AU4G, AU4G1) et un alliage de magnésium (AG3). Comme attendu, les essais sur les substrats d'aluminium pur ont donné des structures poreuses plus régulières que les essais sur substrats alliés. Par ailleurs, nous avons observé que la formation d'une structure poreuse n'était pas favorisée dans le cas des alliages de cuivre. En ce qui concerne l'alliage de magnésium, sa particularité est l'apparition de pores secondaires dans le

plan perpendiculaire aux pores principaux (Figure 3.2). Les dimensions standard des échantillons étaient 10 cm de longueur, 5 cm de largeur et 1 mm d'épaisseur.

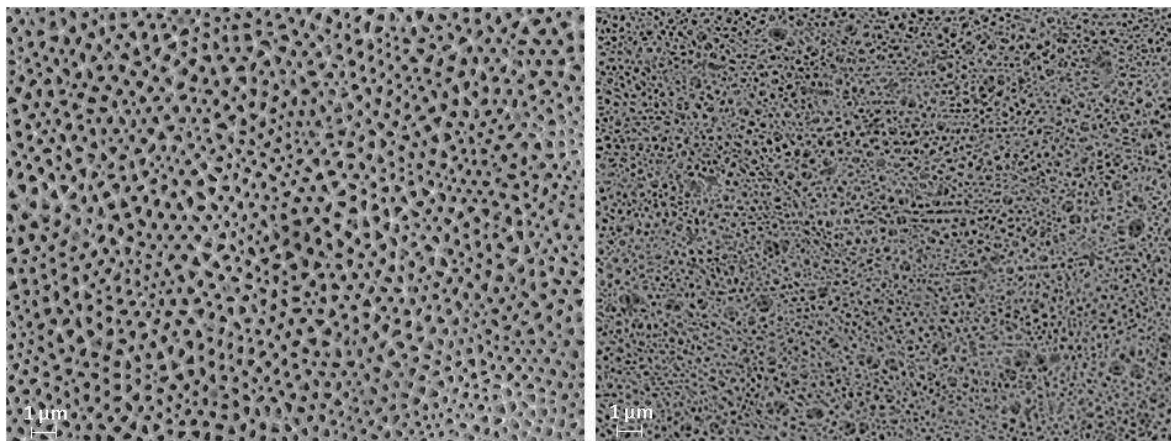


Figure 3.1. Micrographies MEB de structures poreuses obtenues sur l'aluminium pur (gauche) et allié (droite).

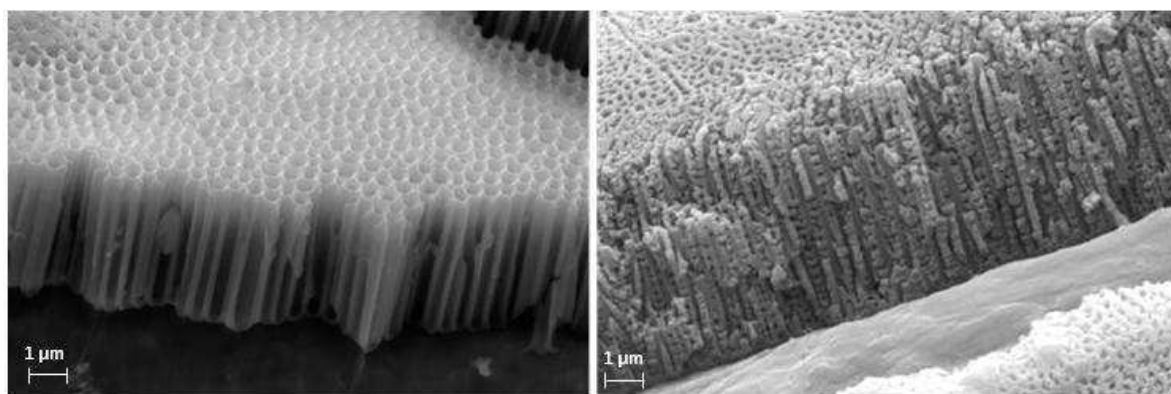


Figure 3.2. Micrographies MEB des couches d'alumine poreuse formées sur le substrat d'aluminium pure (gauche) et d'un alliage de magnésium (droite).

Électrolytes utilisées

Nous avons vu en 1.5.2 que des solutions d'acide sulfurique, oxalique ou phosphorique sont communément utilisées pour faire croître une couche d'alumine poreuse sur une surface d'aluminium. La nature de la solution utilisée influence essentiellement la distance entre les pores. Nous avons en effet vérifié ce constat comme le montre la Figure 3.3. Avec un traitement dans de l'acide sulfurique, les pores sont espacés d'environ 70 nm. Pour l'acide oxalique, c'est environ 100 nm. Dans le cas de l'acide phosphorique, les distances entre les pores sont considérablement plus importantes : elles peuvent aller de 300 à 500 nm.

En ce qui concerne l'aspect visuel des surfaces obtenues, les différences pour trois types d'acides sont évidentes. Dans le cas « acide sulfurique », le traitement est quasiment invisible (Figure 3.3), la couche d'alumine obtenue apparaît incolore et transparente à l'œil nu. Dans le cas « acide oxalique » on peut voir sur la surface une couche transparente (ou légèrement jaunâtre) et très brillante qui ressemble à un vernis. Quant à l'anodisation dans l'acide

phosphorique, les surfaces obtenues dans certaines conditions conduisent à des surfaces colorées. Ainsi, cet électrolyte sera exploré plus en détail pour la fabrication des échantillons qui seront étudiés dans le cadre de cette thèse.

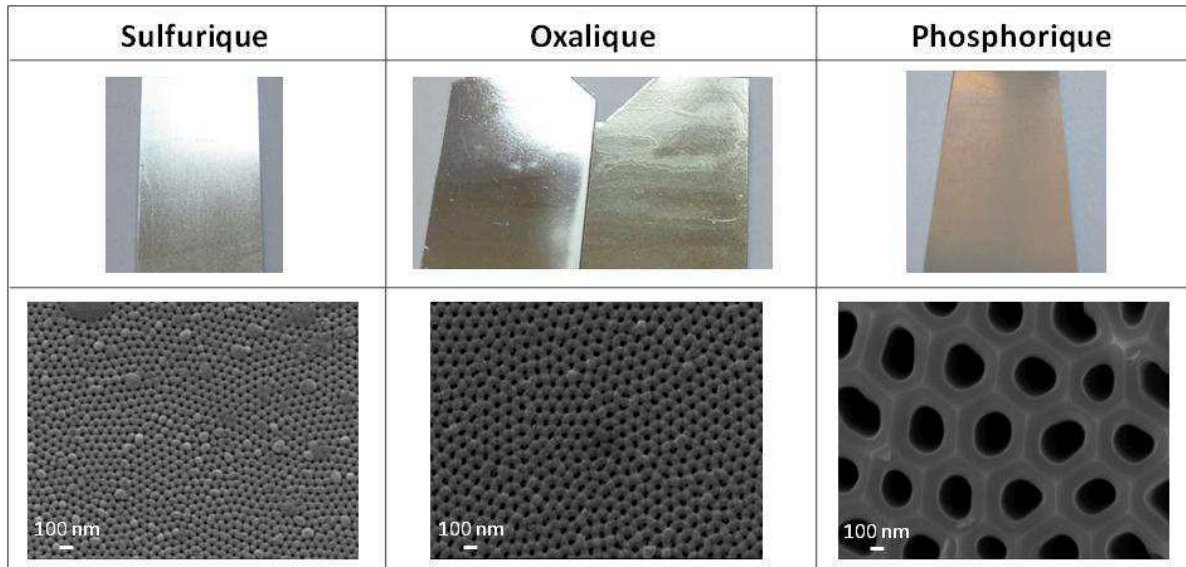


Figure 3.3. Photos et micrographies MEB (à la même échelle) des structures obtenues par anodisation de l'aluminium pur dans différentes solutions.

3.1.2 Prélèvement de la couche d'alumine poreuse

Le chlorure de cuivre (CuCl_2) ayant une action dissolvante sur l'aluminium, il a été utilisé pour dissoudre le substrat d'aluminium afin d'isoler la couche poreuse d'alumine. Cette technique est très difficile à mettre en place, car la couche d'alumine poreuse est fragile en l'absence du substrat. Néanmoins, cette opération a permis d'obtenir une membrane de quelques centimètres carrés à partir d'un échantillon d'aluminium anodisé. La couche récupérée étant extrêmement fragile, elle est déposée sur une plaque de verre pour toute manipulation.

3.1.3 Prélèvement du substrat d'aluminium

Un traitement par attaque chimique de l'aluminium anodisé dans un mélange d'acides phosphorique et chromique permet une dissolution lente de l'alumine anodique. Ainsi, en contrôlant la durée du traitement, il a été possible d'agrandir les pores en dissolvant partiellement les parois de chaque pore. En augmentant la durée d'attaque, la couche d'alumine peut être intégralement dissoute. Ainsi, nous avons récupéré un substrat texturé après une dissolution de la couche d'alumine dans un mélange d'acide phosphorique (H_3PO_4) 6% et d'acide chromique (CrO_3) 1.8% d'une durée de 2h. Il pourrait être utilisé pour effectuer une double anodisation, ce qui n'a pas été le cas dans le cadre de cette thèse. En effet, on observe que ce substrat texturé présente des effets colorés. Ainsi, la suite de ce manuscrit est dédiée à la caractérisation et la compréhension des phénomènes optiques à l'origine des effets colorés

observés sur ces substrats d'aluminium texturé et sur les échantillons constitués d'un substrat d'aluminium recouvert d'une couche d'alumine poreuse.

3.2 Etude des propriétés optiques du substrat métallique : aluminium texturé

En observant à l'œil nu la surface d'aluminium obtenue par la technique décrite en 3.1.3, on constate que :

- Dans une moitié d'hémisphère représentant la réflexion directe (Figure 3.4), la surface a un aspect conforme à de l'aluminium. En effet d'une part, la surface est très réfléchissante dans la direction spéculaire et aucune coloration particulière n'est observée (aspect légèrement jaunâtre). D'autre part, la surface est faiblement réfléchissante dans les autres directions de cette moitié d'hémisphère.
- Dans une moitié d'hémisphère représentant la retro-réflexion (Figure 3.4), la surface apparaît non seulement colorée mais sa couleur change avec la direction d'observation. En effet, la Figure 3.5 montre les photos du substrat texturé en retro-réflexion. Pour la prise de ces photos, l'échantillon a été éclairé par la lumière « blanche » d'une lampe d'un microscope binoculaire et l'appareil photo a été placé du même côté que l'éclairage. Les couleurs de l'échantillon perçues par l'œil dans des différentes directions correspondent aux patches d'un nuancier pantone, qui sont pris en photo à côté de l'échantillon (Figure 3.5).

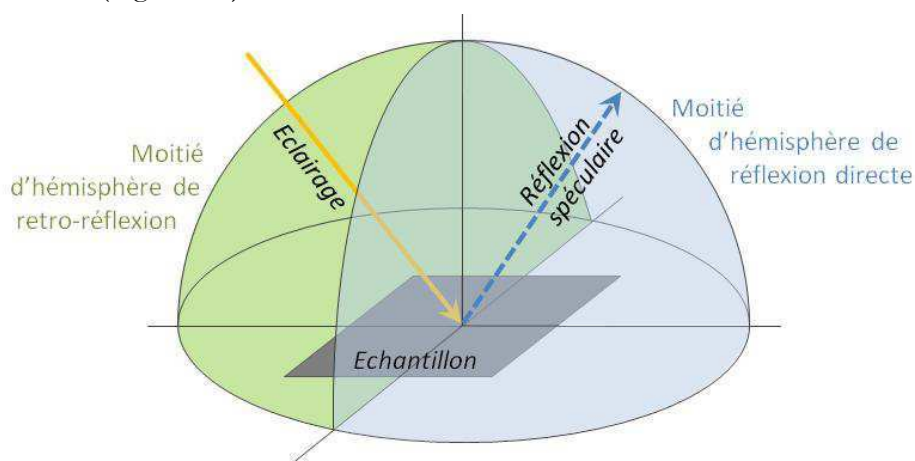


Figure 3.4. Définition de la réflexion directe et de la retro-réflexion.

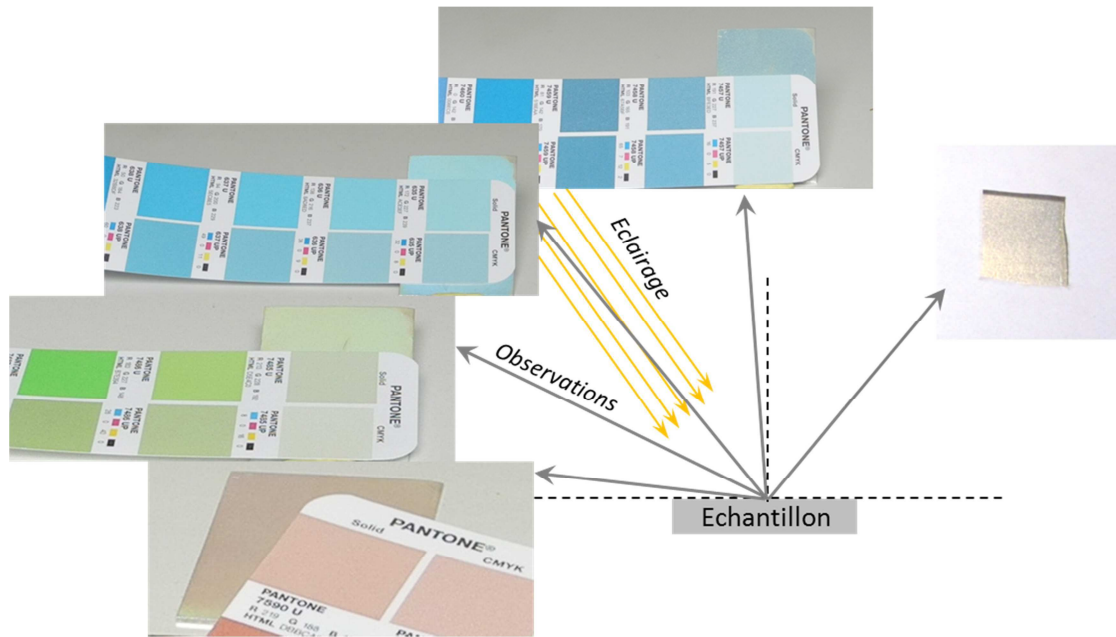


Figure 3.5. Observations à l'œil nu de la surface d'aluminium texturé.

Ces observations subjectives peuvent être complétées par la caractérisation plus objective et plus contrôlée de la lumière réfléchie dans les différentes directions en utilisant le goniomètre OptiMines.

3.2.1 Caractérisation optique par OptiMines

La caractérisation optique de la surface d'aluminium texturé a été effectuée avec le goniomètre OptiMines décrit dans le chapitre 2. Nous avons effectué la mesure dans le plan d'incidence avec un angle d'incidence $\theta_i = -45^\circ$.

La Figure 3.6 montre les spectres de la BRDF pour différents angles en retro-réflexion. Grâce aux barres d'erreur, nous pouvons voir que la mesure est moins précise pour les courtes longueurs d'onde. Les courbes de -20° à -80° présentent toutes un sommet plus ou moins prononcé. La position de ce sommet en fonction de la longueur d'onde dépend de l'angle d'observation. En effet, plus cet angle est rasant, plus la longueur d'onde du sommet est élevée. Dans le cas de 0° et -10° , les sommets ne sont pas visibles, nous pouvons supposer qu'ils existent et se trouvent hors de l'intervalle du visible, à une longueur d'onde inférieure à 380° .

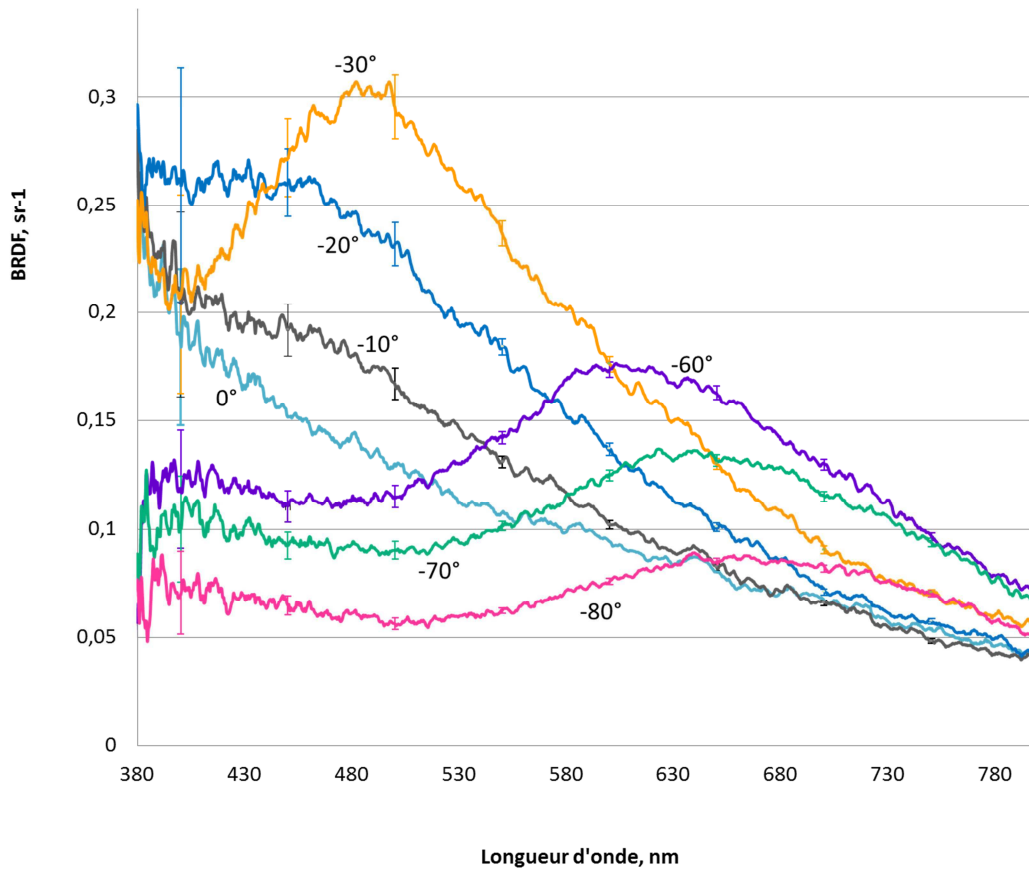


Figure 3.6. Résultats de mesure de la BRDF du substrat texturé dans le plan d'incidence avec $\theta_i = -45^\circ$ pour des différents angles de détection. Les barres d'erreur montrent l'erreur de la mesure de la BRDF à 400, 450, 500, 550, 600, 650, 700 et 750 nm.

En ce qui concerne la réflexion spéculaire, nous présentons sa BRDF sur la Figure 3.7. L'erreur relative de mesure de la BRDF, présentée en gris sur la même figure, est faible, elle ne dépasse 5% que pour l'intervalle 380-390 nm et est autour de 1% pour une partie majeure du spectre visible. Pour toutes les longueurs d'onde la BRDF est considérablement supérieure à celles mesurées en retro-réflexion. La réflexion de l'échantillon augmente avec la longueur d'onde ce qui explique son aspect légèrement jaunâtre.

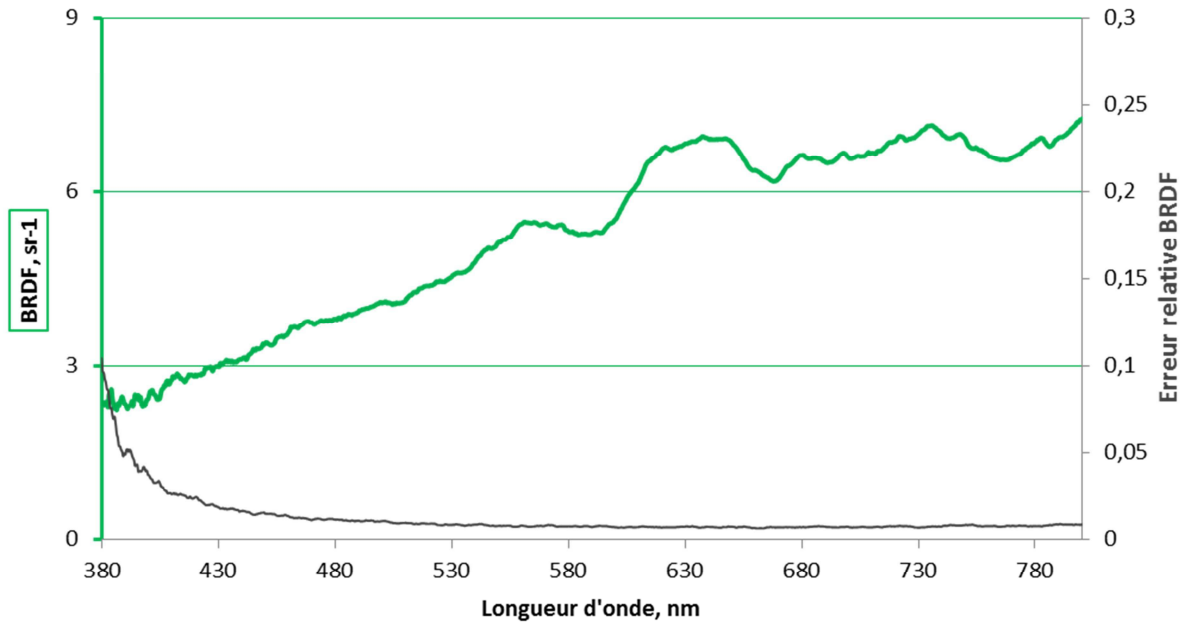


Figure 3.7. Résultats de mesure de la BRDF du substrat texturé dans le plan d'incidence avec $\theta_i = -45^\circ$ et la détection dans la direction spéculaire (en vert) et l'erreur relative de la mesure de la BRDF (en gris).

Afin de rendre compte des couleurs de la surface observée sous différents angles, nous calculons les coordonnées trichromatiques à partir des spectres mesurés pour un observateur standard CIE 2° (les tables de transformations sont données en Annexe D) et l'illuminant E. Les résultats pour des différentes directions en retro-réflexion ainsi que pour la direction spéculaire sont montrés sur la Figure 3.8. Ces résultats sont cohérents avec les observations (photographies) faites à l'œil nu présentées sur la Figure 3.5. Malgré le fait que les couleurs en retro-réflexion (de 0° à -80°) ne soient pas très saturées (proches du point de l'illuminant), nous pouvons observer le voyage des couleurs du bleu vers le rouge passant par le vert. La couleur de la direction spéculaire est plus saturée que certaines couleurs en retro-réflexion. Néanmoins, à l'œil nu la surface paraît plus colorée en retro-réflexion puisque cette dernière a un caractère diffus et l'œil n'est pas gêné par le reflet métallique comme dans le cas de la réflexion direct.

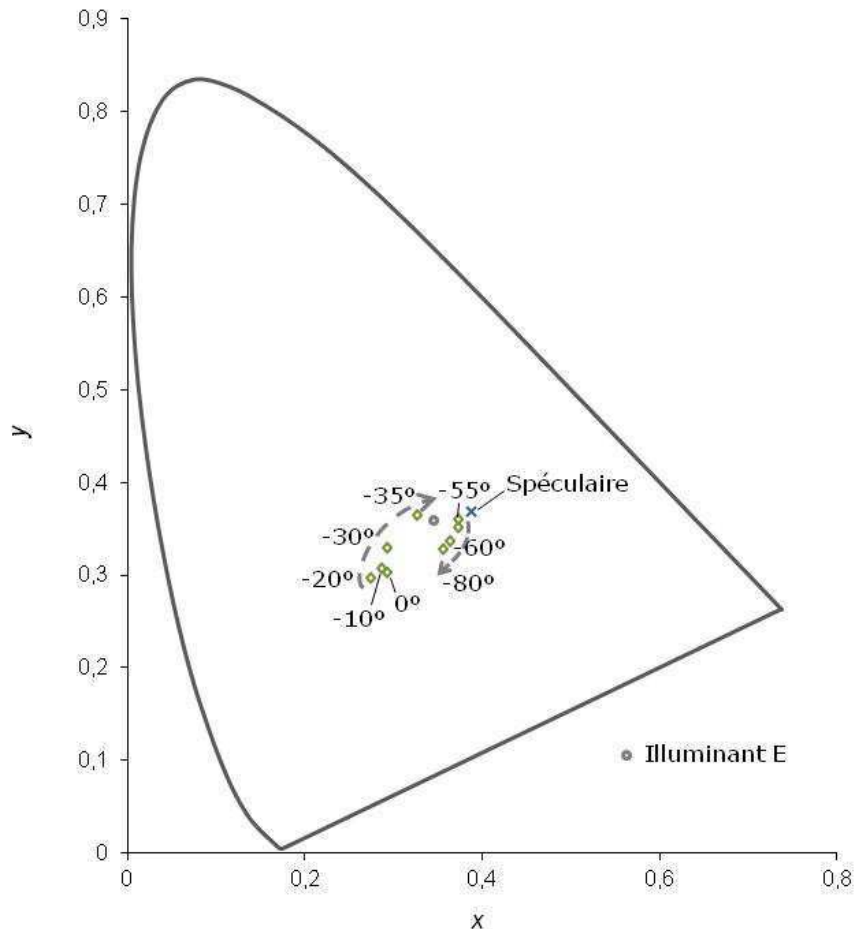


Figure 3.8. Couleurs de l'aluminium texturé dans différentes directions d'observation sur le diagramme trichromatique.

Pour faciliter la compréhension des phénomènes optiques mis en jeu dans l'obtention de ces effets colorés, une analyse fine de la topographie de surface a été effectuée et est présentée ci-après.

3.2.2 Caractérisation structurale de l'échantillon

3.2.2.1 Analyse de la topographie

La topographie de surface du substrat d'aluminium texturé a été caractérisée par microscopie à force atomique (Atomic Force Microscopy, AFM) dont le principe est expliqué en Annexe F. Les images AFM ont été prises par Matthieu Lenci et Yoann Garnier. Une représentation de la topographie est présentée sur la Figure 3.9. La surface est composée d'un arrangement compact de cavités circulaires (zones foncées) présentant une distribution de tailles apparemment assez étroite. Outre ces cavités, des amas (clairs) sont visibles en surface. Ces impuretés sont probablement dues à une dissolution incomplète de la couche d'alumine poreuse.

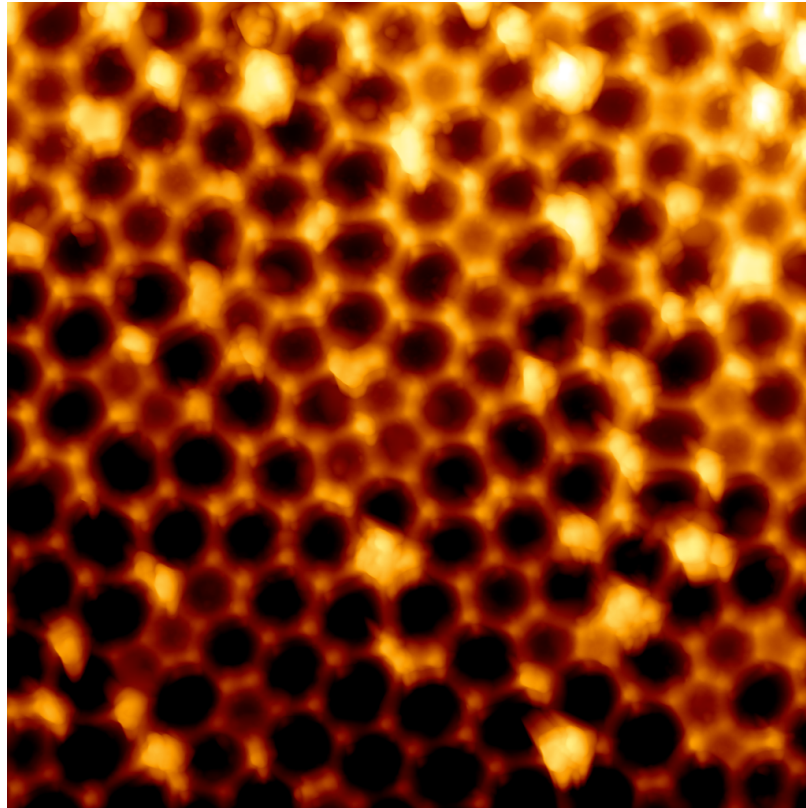


Figure 3.9. Image AFM (hauteur) du substrat d'aluminium texturé.

Par ailleurs, une analyse du profil de la topographie permet de constater que la forme des cavités est très proche d'une calotte sphérique, que nous appellerons cupule (Figure 3.10a). On notera tout de même la présence de profils non conformes à une calotte sphérique (Figure 3.10b). Ces défauts peuvent être dus à une dissolution incomplète de la couche d'alumine poreuse.

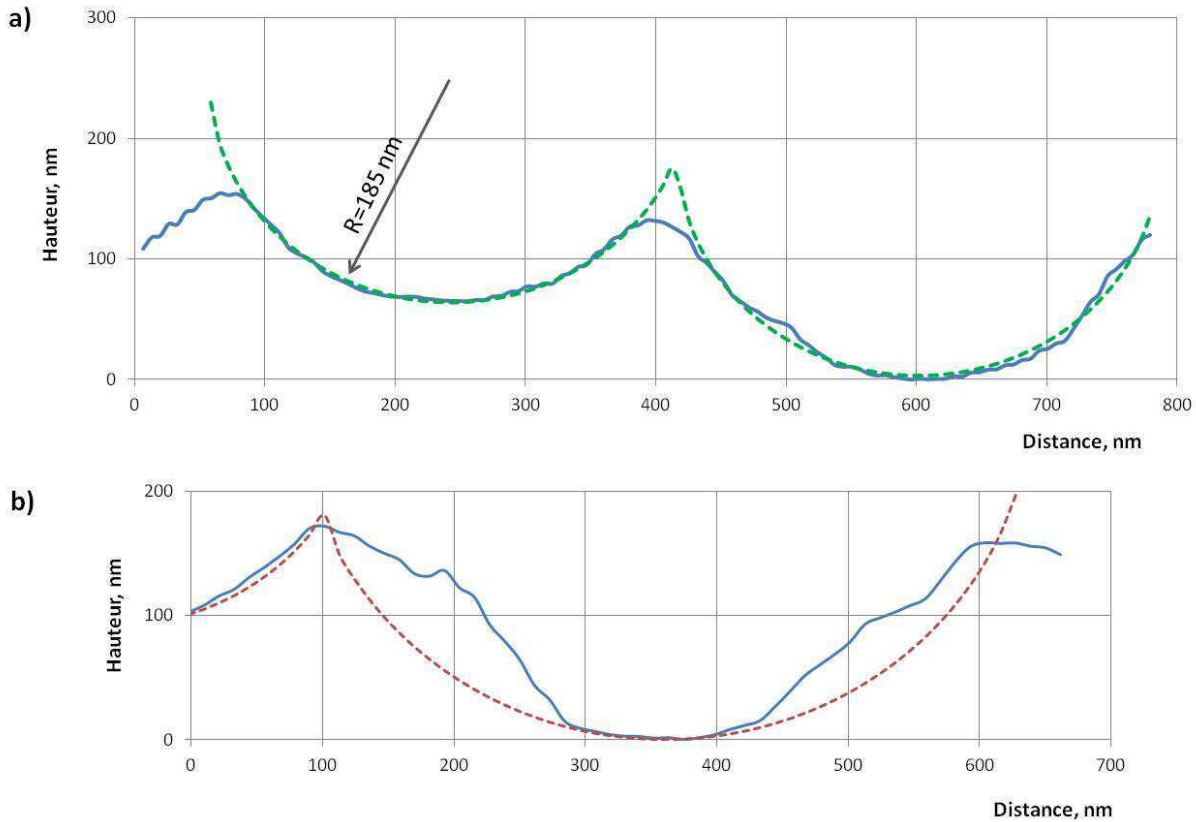


Figure 3.10. Profils extraits d'une image AFM : cupules qualifiables de calotte sphérique (a) et un exemple d'une cupule non conforme (b).

La distribution des distances entre les cupules effectuée sur 20 cupules est présentée sur la Figure 3.11. Cette distribution peut être modélisée par une distribution en loi normale de largeur à mi-hauteur allant de 358 nm à 432 nm de diamètre. De la même manière une distribution des rayons de courbures des cupules effectuée sur 30 cupules est présentée sur la Figure 3.12. Cette distribution peut être modélisée par une distribution en loi normale de largeur à mi-hauteur allant de 180 nm à 234 nm de diamètre. Les analyses de profils extraits des images AFM ont été effectuées à l'aide du logiciel Gwyddion [99].

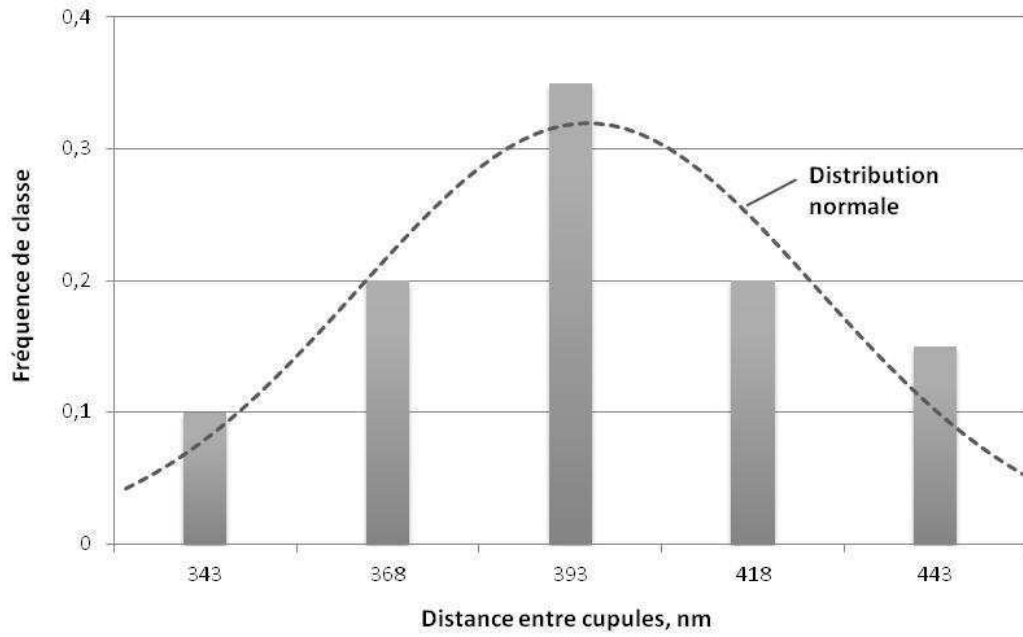


Figure 3.11. Distribution des distances entre les cupules circulaires.

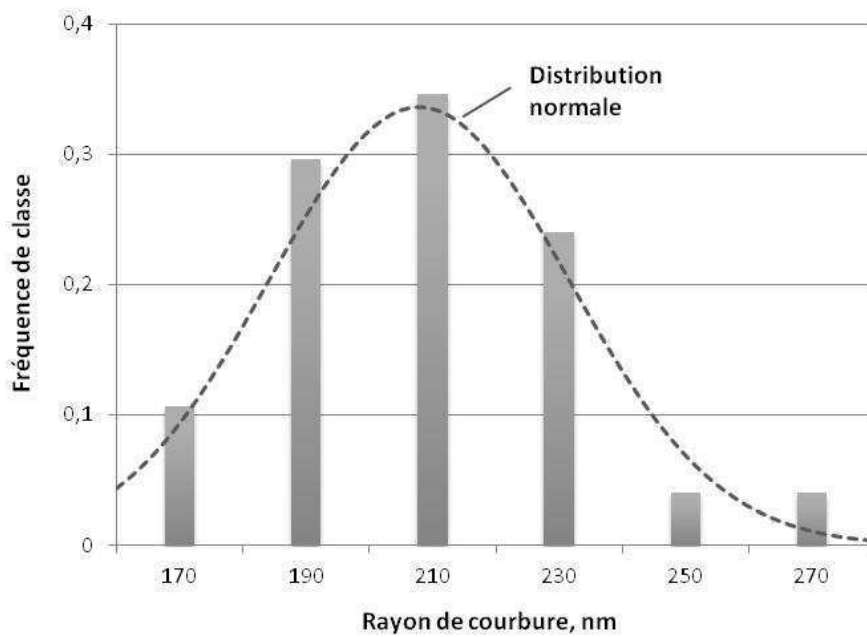


Figure 3.12. Distribution des rayons de courbure des cupules.

Une reconstruction en trois dimensions de la surface permet la représentation de la Figure 3.9. Malgré la présence de défauts, cette surface présente une régularité notable.

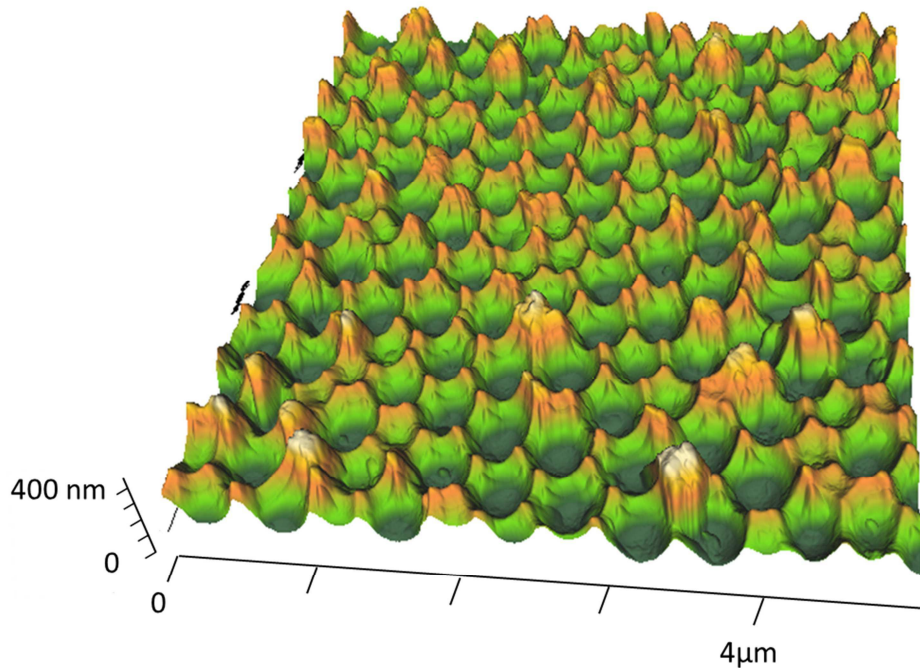


Figure 3.13. Topographie de la surface d'aluminium texturé.

Finalement, les paramètres caractéristiques de la topographie de surface du substrat d'aluminium texturé que nous retiendrons pour la modélisation des effets colorés sont :

- Une surface texturée par un arrangement compact de cupules.
- Une distance moyenne entre cupules de 390 nm, l'écart-type est d'environ 30 nm.
- Un rayon de courbure moyen de 210 nm, écart-type est de 20 nm.

3.2.3 Modélisation des propriétés optiques en réflexion

Nous venons de voir que la surface d'aluminium texturé est composée des cupules dont les dimensions sont comparables aux longueurs d'onde du visible. Ainsi, l'interaction de la lumière avec cette structure peut produire des effets électromagnétiques particuliers.

Dans cette partie, nous proposons de comparer deux approches de modélisation de l'interaction entre la lumière et la surface d'aluminium texturée. Une première approche est un modèle analytique basé sur une approche scalaire. Il s'agit d'une méthode utilisée lors de l'étude de la diffraction par des réseaux par exemple : nous démontrons que cette approche peut expliquer en partie le comportement observé. Une seconde approche est une méthode modale de Fourier communément appliquée aux structures périodiques.

3.2.3.1 Modèle analytique basée sur une approche scalaire

Pour simplifier la modélisation de la réflexion de notre réseau réel tridimensionnel des cupules sphériques, nous allons considérer un réseau bidimensionnel. Cette approximation permet de traiter la réflexion dans le plan d'incidence. A noter que dans le cas réel des cupules

sphériques, la lumière est réfléchiée dans toutes les directions de l'hémisphère et non seulement dans le plan d'incidence.

Pour le calcul analytique de l'intensité réfléchiée par un réseau de cupules, nous allons suivre la même démarche que pour le cas d'un réseau de fentes traité en 1.3.2. Cette démarche consiste à trouver tout d'abord la fonction d'interférences par le « réseau » dans son ensemble, ensuite la fonction de diffraction par un élément du « réseau », soit dans notre cas, une cupule. Finalement, il faut calculer l'intensité diffractée en fonction de l'angle d'observation et de la longueur d'onde en tenant compte de la forme des objets diffractant. Tout au long de cette partie sur le modèle analytique scalaire, nous allons afficher les résultats de l'intensité diffractée en unités arbitraires (u.a.). Les unités arbitraires permettent de comparer les résultats d'un calcul sans donner les valeurs absolues. C'est simplement un outil d'aide à la visualisation des amplitudes des résultats de calculs.

Calcul de la fonction d'interférences par un réseau des cupules

Considérons que notre réseau est composé de $N=50$ cupules. La fonction d'interférences par un réseau de N objets diffractant est donnée par l'équation (1.34). Le déphasage entre des rayons réfléchis par deux cupules successives (Figure 3.14) est :

$$\varphi = \frac{2\pi}{\lambda} \delta = e + d = \frac{2\pi}{\lambda} a (\sin \gamma + \sin \beta) \quad (3.1)$$

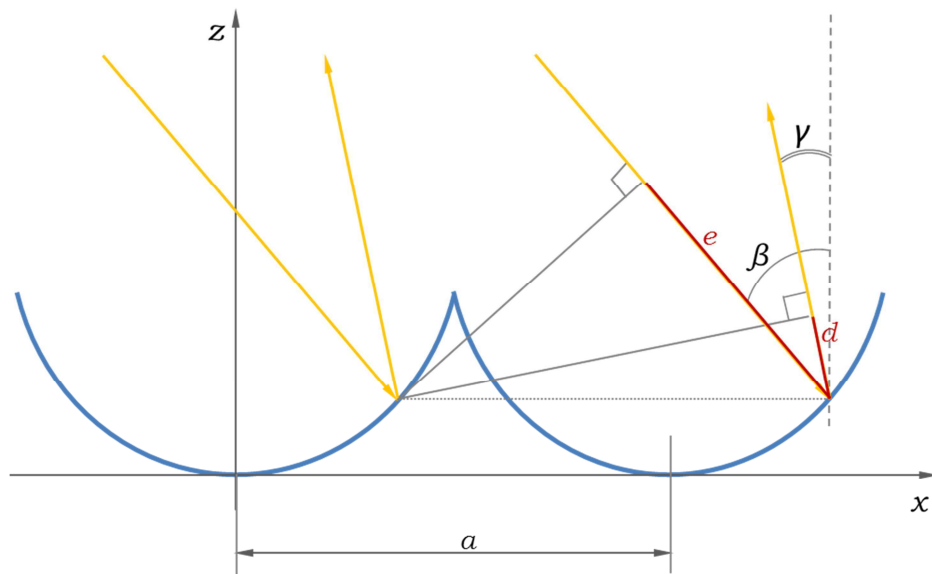


Figure 3.14. Géométrie pour le calcul de la fonction d'interférences pour un réseau de cupules.

Ainsi, l'intensité diffractée par N cupules est :

$$I = s \cdot s^* = A^2 \left(\frac{\sin \left(\frac{\pi Na (\sin \gamma + \sin \beta)}{\lambda} \right)}{\sin \left(\frac{\pi a (\sin \gamma + \sin \beta)}{\lambda} \right)} \right)^2 \quad (3.2)$$

L'expression (3.2) est appelée fonction d'interférences du réseau. La Figure 3.15 montre les variations en fonction de la longueur d'onde, de l'intensité diffractée par un réseau de 50 cupules pour des angles d'observation de -15° à -85° (retro-réflexion). Nous pouvons voir que la longueur d'onde à laquelle se trouvent les maxima d'intensité augmente avec l'angle d'observation. Nous remarquons également que seuls les pics issus du premier ordre d'interférence ($m=1$) apparaissent dans l'intervalle du visible. Les pics du second ordre ($m=2$) se trouvent dans l'ultraviolet et donc ne nous intéressent pas.

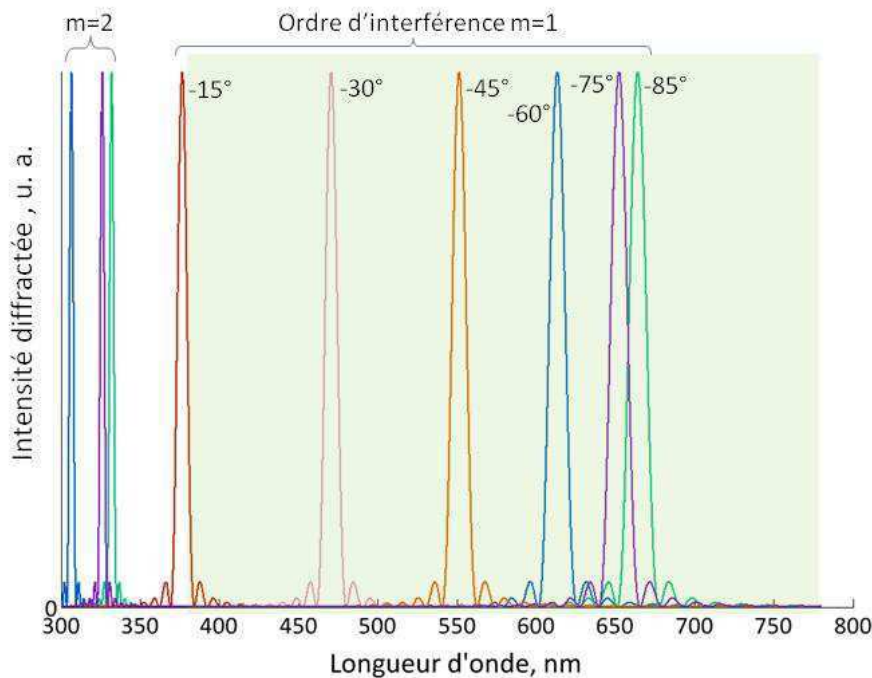


Figure 3.15. La fonction d'interférences par un réseau de 50 cupules éclairé à $\beta=45^\circ$ pour différents angles d'observation. Le carré vert délimite l'intervalle des longueurs d'ondes du visible.

D'après l'expression (4.2), le nombre d'objets diffractant influe sur la largeur des pics d'intensité : plus on considère de cupules pour le calcul, plus les pics sont étroits. La position des maxima (par longueur d'onde) reste la même quel que soit le nombre de cupules.

Ce modèle ne prend pas en compte la forme de l'objet diffractant, or celle-ci influence la distribution de l'intensité diffractée en fonction de la direction. Elle peut être décrite par la fonction de diffraction décrite ci-après.

Fonction de diffraction par une cupule unique

Considérons une cupule ayant le rayon de courbure R , la largeur a et la hauteur h (Figure 3.16). Le faisceau de lumière parallèle de longueur d'onde λ arrive sur la cupule sous incidence β . En ne considérant qu'une seule réflexion sur la surface de la cupule, la zone entre $-a/2$ et $x_{\text{écl}}$ se trouve dans l'ombre. La limite $x_{\text{écl}}$ peut être trouvée en résolvant le système d'équations suivant :

$$\begin{cases} z = -\tan\left(\frac{\pi}{2} - \beta\right) \cdot x_{\text{écl}} + h - \tan\left(\frac{\pi}{2} - \beta\right) \cdot \frac{a}{2} \\ x_{\text{écl}}^2 + (z - R)^2 = R^2 \end{cases} \quad (3.3)$$

La première expression est l'équation de la droite qui définit le rayon passant par le bord de la cupule $(-a/2, h)$ et la deuxième est l'équation définissant la forme de la cupule.

La partie de la cupule entre $x_{\text{écl}}$ et $a/2$ est éclairée et diffracte la lumière dans le plan xz .

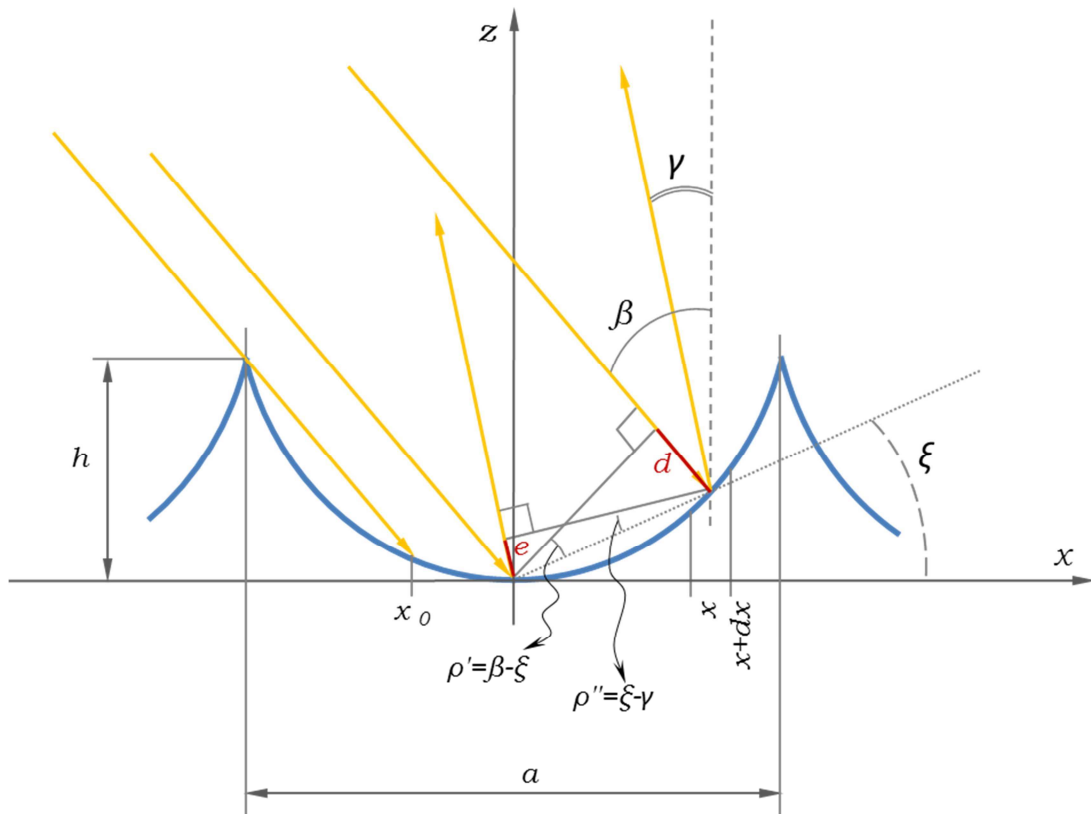


Figure 3.16. Géométrie pour le calcul de la fonction de diffraction par une cupule.

Soit s_0 la vibration diffractée par le fond de la cupule ($x=0$) dans la direction considérée (γ) et prise comme origine des phases. La différence de marche entre les rayons diffractés par les points de la bande située entre ses abscisses x et $x+dx$ le rayon diffracté en $x=0$ est :

$$\delta = e + d = \left(\sin \rho' \frac{|x|}{\cos \xi} + \sin \rho'' \frac{|x|}{\cos \xi} \right) = \frac{|x|}{\cos \xi} (\sin \rho' + \sin \rho'') \quad (3.4)$$

L'angle ξ est différent pour chaque point de la cupule :

$$\xi = \text{atan} \frac{z}{x} = \text{atan} \frac{(R - \sqrt{R^2 - x^2})}{x} \quad (3.5)$$

La contribution de la bande de largeur dx est :

$$ds = s_0 \cdot e^{i \frac{2\pi}{\lambda} \delta} \quad (3.6)$$

Soit x_0 et x_f des limites de la zone diffractant de la cupule. Leurs valeurs dépendent des angles d'observation et d'incidence et seront développées par la suite. Dans le cas général, on obtient s par intégration de $x=x_0$ à $x=x_f$:

$$s = s_0 \cdot \int_{x=x_0}^{x=x_f} e^{i \frac{2\pi}{\lambda} |x| \left(\frac{\sin(\beta - \xi) + \sin(\gamma - \xi)}{\cos \xi} \right)} dx \quad (3.7)$$

$$= s_0 \cdot \int_{x=x_0}^{x=x_f} e^{i \frac{2\pi}{\lambda} |x| \left(\frac{\sin\left(\beta - \text{atan}\left(\frac{R - \sqrt{R^2 - x^2}}{x}\right)\right) + \sin\left(\gamma - \text{atan}\left(\frac{R - \sqrt{R^2 - x^2}}{x}\right)\right)}{\cos\left(\text{atan}\left(\frac{R - \sqrt{R^2 - x^2}}{x}\right)\right)} \right)} dx$$

Le carré de cette vibration lumineuse donne l'intensité pour la longueur d'onde λ et dans la direction γ : $I(\gamma) = s \cdot s^*$.

Traisons trois cas où x_0 et x_f prennent des valeurs différents.

- Si l'angle de détection γ est inférieur à celui d'incidence ($\gamma < \beta$) la lumière de toute la zone éclairée peut être détectée. Ainsi, $x_0 = x_{id}$ et $x_f = a/2$.
- Si $\gamma > \beta$, certaines parties de la zone éclairée ne peuvent pas être observée (Figure 3.17a). Ainsi, les limites de la zone de détection sont x_0 et $x_f = a/2$. La valeur de x_0 dans ce cas ($\gamma > \beta$) dépend de l'angle d'observation et peut être trouvée du système suivant :

$$\begin{cases} z = -\tan\left(\frac{\pi}{2} - \gamma\right) \cdot x_0 + h - \tan\left(\frac{\pi}{2} - \gamma\right) \cdot \frac{a}{2} \\ x_0^2 + (z - R)^2 = R^2 \end{cases}, \text{ si } \gamma > \beta \quad (3.8)$$

- Pour γ négatif, c'est-à-dire pour la réflexion directe (Figure 3.17b), x_f est différent des cas précédents :

$$\begin{cases} z = \tan\left(\frac{\pi}{2} - \gamma\right) \cdot x_f + h - \tan\left(\frac{\pi}{2} - \gamma\right) \cdot \frac{a}{2} \\ x_f^2 + (z - R)^2 = R^2 \end{cases}, \text{ si } \gamma < 0 \quad (3.9)$$

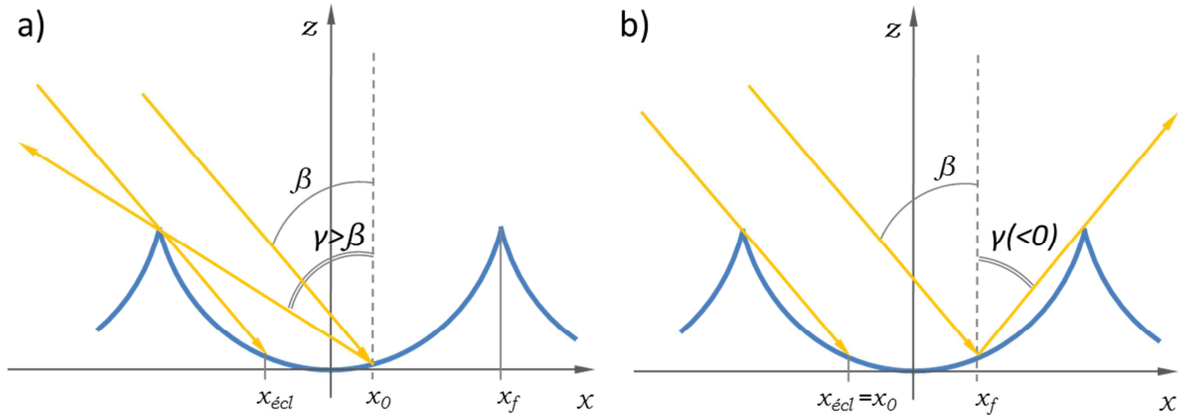


Figure 3.17. Définitions de x_0 et x_f dans deux cas particuliers : $\gamma > \beta$ (a) et $\gamma < 0$ (b).

En utilisant MatLab, nous avons calculé l'intégrale (3.7) en tenant compte des différences de x_0 et x_f en fonction des angles d'incidence et d'observation. Le code de ce calcul est présenté en Annexe F. La Figure 3.18 montre le résultat du calcul de l'intensité diffractée pour $\beta = 45^\circ$ et la longueur d'onde $\lambda = 450$ nm. L'intensité diffractée est élevée et reste du même ordre pour des angles d'observation entre 0° et -50° avec un maximum pour l'angle d'observation autour de -20° ($\gamma = 20^\circ$). Pour des angles d'observation plus rasants (-50° à -80°), l'intensité diminue progressivement.

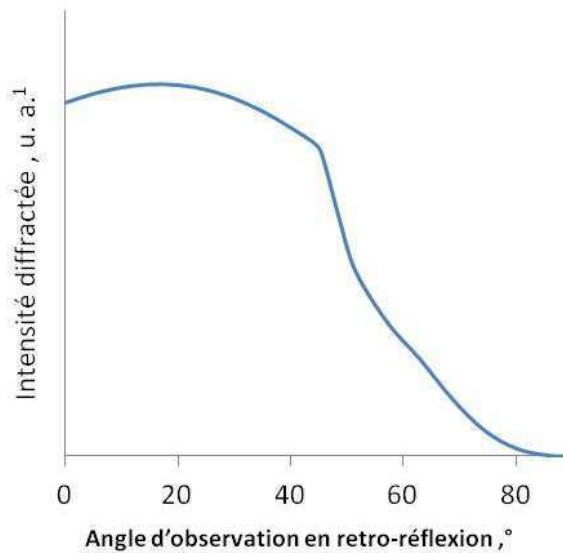


Figure 3.18. Variations de l'intensité diffractée par une cupule avec l'angle d'observation. L'angle d'incidence est de 45° , la longueur d'onde est de 450 nm.

Calcul de l'intensité diffractée en tenant compte de la diffraction par une cupule

Cette fonction de diffraction est utilisée pour corriger la fonction d'interférences présentée en (3.2). Pour ce faire, la fonction de diffraction est utilisée pour moduler la hauteur des maximums d'intensité calculés par la fonction d'interférences. On obtient ainsi une fonction d'interférence qui tient compte de la forme des objets diffractant (cupule). L'intensité ainsi corrigée pour différentes directions d'observation est montrée sur la Figure 3.19.

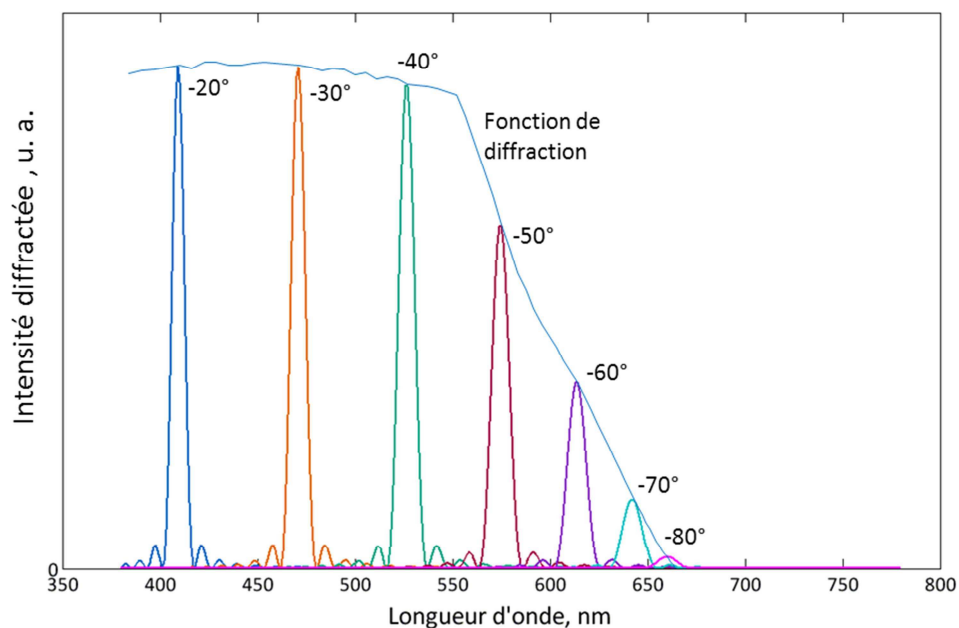


Figure 3.19. Intensité diffractée par le réseau de 50 cupules en prenant en compte la fonction de diffraction par une cupule. L'angle de détection est marqué à côté de chaque courbe.

Ce résultat est en très bon accord avec les mesures optiques (voir Figure 3.6), même si les spectres de réflexion peuvent paraître différents. En effet, les positions des pics d'intensité dans ce modèle coïncident avec ceux des mesures. De plus, une baisse d'intensité des maxima pour des angles rasants est obtenue dans les deux cas. En revanche, la forme générale des courbes reste différente. Dans ce modèle, on obtient des pics d'intensité, c'est-à-dire qu'à une certaine direction de retro-réflexion on observe la lumière d'une longueur d'onde uniquement. Dans le cas de la mesure, la BRDF présente des pics plus étalés et la ligne de base n'est pas au niveau d'une intensité nulle.

Le réseau « imparfait »

Pour améliorer notre modèle analytique, nous allons tenir compte du fait qu'en réalité, les distances entre les cupules ne sont pas toutes identiques. Nous considérons une distribution normale des distances avec une valeur moyenne de 390 nm et un écart-type de 20 nm. Cette

description permet de ne plus considérer un échantillon périodique tout en conservant un ordre à courte distance. La vibration totale de N cupules s'écrit alors comme ceci :

$$s = Ae^{-i\alpha x} \sum_{k=0}^{N-1} e^{ik\varphi(a_k)} \quad (3.10)$$

où a_k sont les distances entre les cupules qui sont des valeurs pseudo-aléatoires distribuées de façon gaussienne. Le déphasage φ en fonction de a_k peut être trouvé selon l'équation (3.1). L'intensité diffractée est ensuite trouvée comme carré de la vibration lumineuse (3.10) : $I = s \cdot s^*$. Le code de ce calcul est présenté en Annexe F1. La Figure 3.21 montre le résultat de calculs de l'intensité diffractée par 50 cupules avec des distances pseudo-aléatoires. Un extrait du profil de cupules utilisé pour le calcul est présenté sur la Figure 3.20.

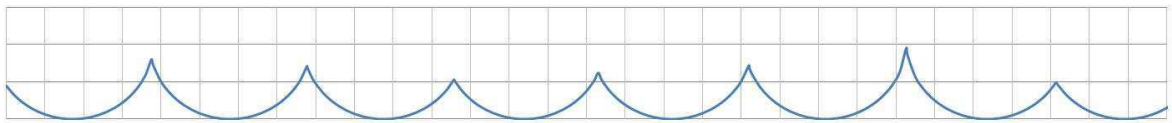


Figure 3.20. Extrait du profil de cupules d'un réseau « imparfait ».

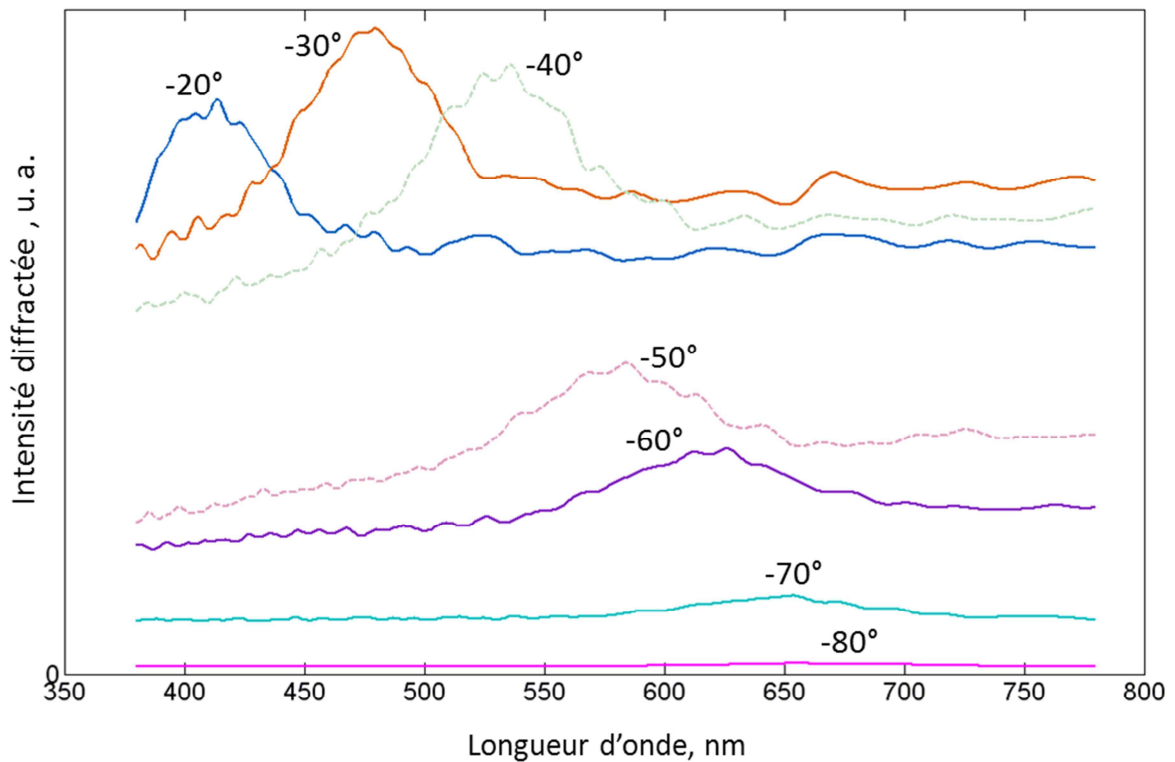


Figure 3.21. Intensité diffractée par un réseau de 50 cupules avec les distances pseudo-aléatoires (distribution gaussienne).

En comparant ces résultats à ceux obtenus précédemment pour un réseau parfait de cupules (voir Figure 3.19), les observations suivantes peuvent être exprimées :

- Dans les deux cas, un pic caractéristique est observé pour chaque direction d'observation. Les pics caractéristiques sont élargis dans le cas du réseau pseudo-aléatoire.
- Pour un angle de détection allant de -20° à -80° , la position du maximum des pics se déplace dans le sens croissant de longueurs d'onde.
- Dans le cas du réseau pseudo-aléatoire, la ligne de base (intensité hors-pic) n'est pas au niveau d'une intensité nulle.

En comparant maintenant ces résultats obtenus avec un réseau pseudo-aléatoire aux mesures expérimentales présentées dans la Figure 3.6, les observations suivantes peuvent être exprimées :

- Dans les deux cas, un pic caractéristique est observé pour chaque direction d'observation.
- Dans les deux cas, les pics sont larges. Cependant les pics caractéristiques mesurés sont plus larges que les pics calculés dans le cas du réseau pseudo-aléatoire.
- Dans les deux cas, pour un angle de détection allant de -20° à -80° , la position du maximum des pics se déplace dans le sens croissant de longueurs d'onde.
- Dans les deux cas, la ligne de base (intensité hors-pic) n'est pas au niveau d'une intensité nulle. Cependant, dans le cas de la mesure, la ligne de base semble être décroissante alors que la ligne de base calculée semble être horizontale.

Malgré le fait qu'on ne retrouve pas exactement les mêmes courbes de variation de l'intensité diffractée qu'expérimentalement (voir Figure 3.6), le passage du réseau parfait au réseau avec des distances pseudo-aléatoires permet de se rapprocher du comportement de la surface réelle. Les courbes d'intensité ainsi calculées présentent de nombreuses caractéristiques communes avec l'intensité mesurée expérimentalement.

La Figure 3.22 montre le résultat du même calcul de l'intensité diffractée par 50 cupules avec des distances pseudo-aléatoires pour la direction spéculaire (ordre de diffraction 0) comparée à l'intensité diffractée à -30° . Comme pour la mesure (Figure 3.7), l'intensité dans la direction spéculaire est bien supérieure à l'intensité diffractée à -30° . En revanche, la réflexion spéculaire calculée ne dépend quasiment pas de la longueur d'onde, ce qui n'est pas le cas de la mesure expérimentale (Figure 3.7). Cette modélisation analytique de la réflexion spéculaire par approche scalaire n'est pas satisfaisante.

Nous pouvons proposer plusieurs explications des différences observées entre les résultats du modèle en l'expérience dans les cas de la réflexion spéculaire et de la retro-réflexion :

- Le résultat de la mesure est une moyenne à l'intérieur du cône d'acceptance du détecteur, qui est faible dans notre cas mais non pas nul, tandis que le modèle s'applique à une direction précise.

- Le matériau a été modélisé par des cupules parfaitement sphériques ce qui n'est pas le cas (voir Figure 3.10). De plus, la couche fine d'alumine due à l'oxydation naturelle d'aluminium n'est pas considérée dans le modèle.
- Les limitations du modèle scalaire avec ses hypothèses conduisent évidemment à ne pas tenir compte du caractère vectoriel du champ électromagnétique et de l'interaction avec la matière.

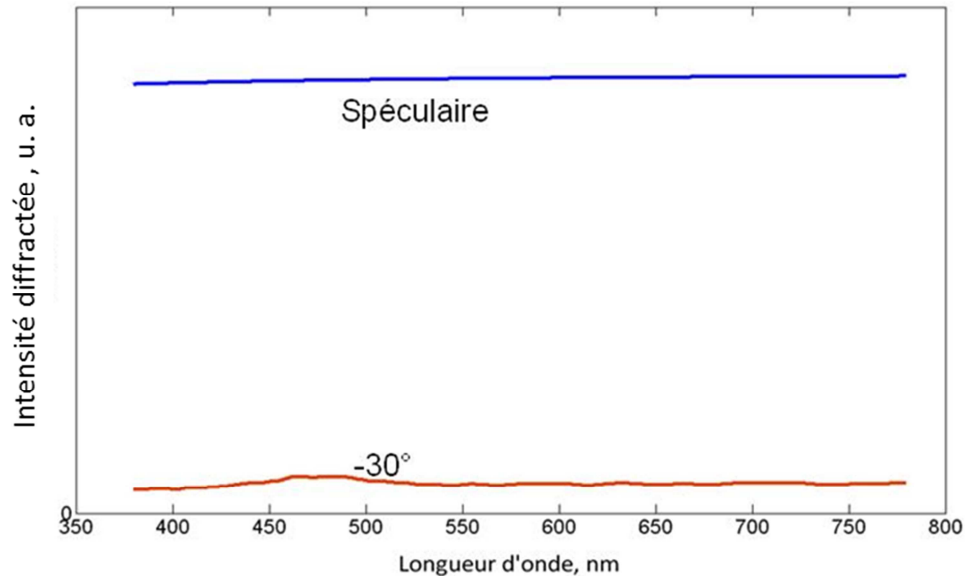


Figure 3.22. Intensité diffractée par 50 cupules avec des distances pseudo-aléatoires pour la direction spéculaire comparée à l'intensité diffractée à -30° .

Finalement, un modèle analytique par approche scalaire basée sur la théorie des réseaux de diffraction a été développé en prenant en compte la diffraction du réseau lui-même et aussi la diffraction de chaque élément du réseau (cupule). Le modèle proposé tient compte d'une distribution de distances entre chaque élément diffractant, introduisant ainsi un écart à une périodicité parfaite. Ce modèle analytique simple par approche scalaire permet d'illustrer convenablement la diffraction colorée observée et mesurée en retro-réflexion. En particulier, les longueurs d'onde caractéristiques ainsi que la forme du spectre d'intensité pour chaque angle de détection peuvent être modélisées. La différence d'intensité entre rétro-réflexion et réflexion spéculaire est elle aussi bien décrite.

3.2.3.2 Simulation par la Méthode Modale de Fourier (MMF)

Pour compléter les mesures expérimentales et le modèle analytique par approche scalaire présenté précédemment, nous avons simulé le comportement optique du substrat d'aluminium texturé en utilisant une méthode numérique dite méthode modale de Fourier (voir 3.2.1.1). En particulier, nous avons utilisé un code commercial Crossed Grating [100] développé par Nikolai Lyndin de l'Institut de Physique Générale de Moscou. Nous rappelons que la méthode modale

s'applique à des structures périodiques à l'infini en une ou deux directions et découpées en tranches invariantes selon la troisième.

Réseau bidimensionnel

De manière analogue au modèle analytique, nous considérons ici un réseau bidimensionnel de cupules. Celles-ci sont découpées en 14 couches invariantes selon l'axe z , les couches étant plus fines vers le fond de la cupule (Figure 3.23). Nous avons pris les mêmes paramètres géométriques (le rayon de courbure et l'espacement a) que dans le calcul analytique.

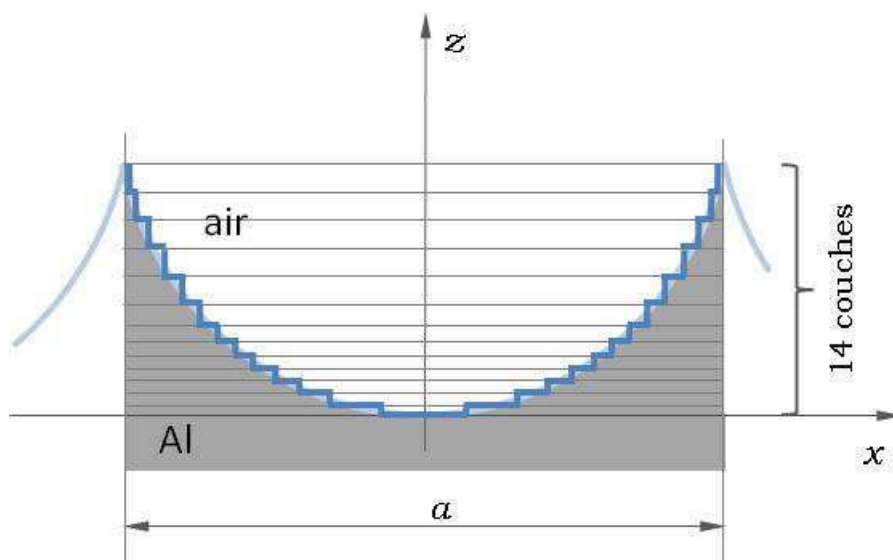


Figure 3.23. Découpage de la cupule en tranches invariantes selon z .

Nous effectuons la simulation pour l'angle d'incidence de 45° pour deux types de polarisation TE et TM. Pour chaque longueur d'onde (de 380 à 800 nm), nous obtenons deux ordres de diffraction :

- L'ordre 0 qui correspond à la réflexion spéculaire prévue par l'optique géométrique.
- L'ordre 1 dont la direction dépend de la longueur d'onde. Cette relation, étant définie par la formule de réseaux, correspond parfaitement au résultat du modèle analytique (Figure 3.24).

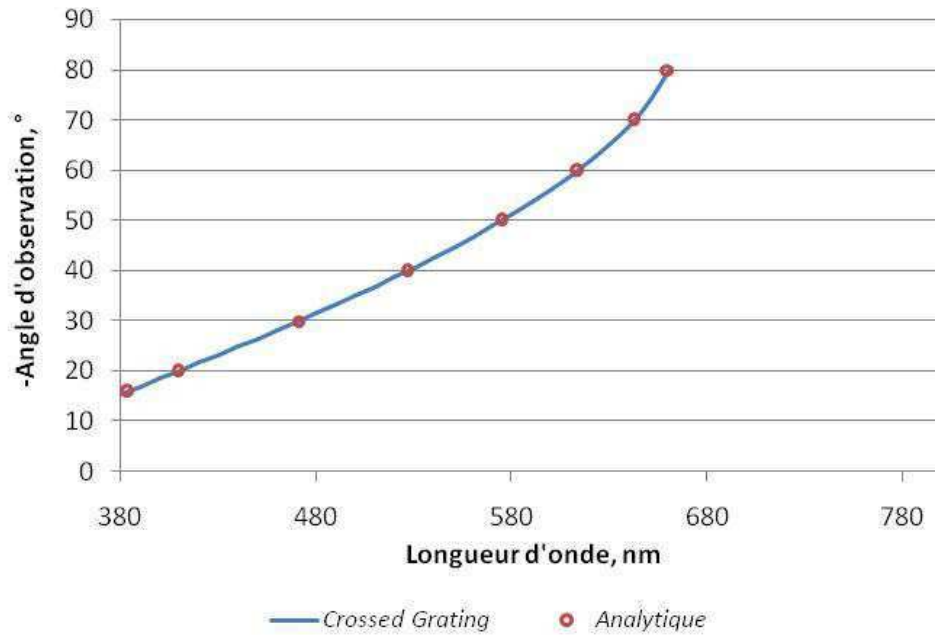


Figure 3.24. Variations de l'angle de la diffraction d'ordre 1 avec la longueur d'onde obtenue par la méthode modale de Fourier (Crossed Grating) et dans le modèle analytique.

Le coefficient de réflexion en ordre de diffraction 1 varie avec la direction dans laquelle la lumière est diffractée. La moyenne des résultats pour deux polarisations est présentée sur la Figure 3.25.

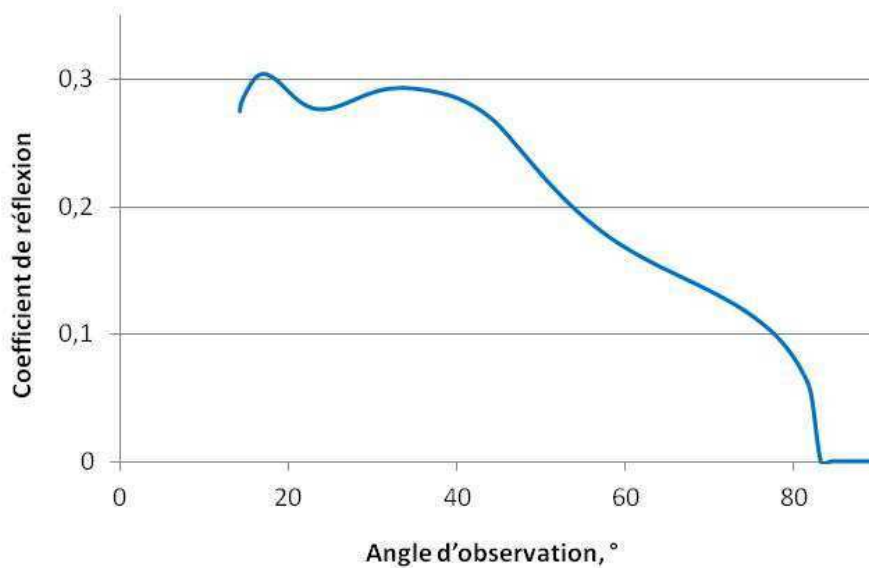


Figure 3.25. Coefficient de réflexion en ordre de diffraction 1 en fonction de l'angle d'observation en retro-réflexion.

Pour comparer ce résultat avec celui du modèle analytique, nous pouvons retracer la courbe de la Figure 3.25 en fonction de la longueur d'onde (Figure 3.26) et la superposer à la fonction de diffraction tracée dans la figure 4.16. La lumière de chaque longueur d'onde diffracte à un

angle donné et nous avons un pic d'intensité réfléchi. Le nombre d'objets diffractant étant infini dans la MMF, les pics sont infiniment étroits. L'ensemble des maxima de ces pics forment la courbe de la Figure 3.26. Sur cette courbe, quelques pics sont affichés à titre d'exemple. On retrouve bien la forme obtenue pour la fonction de diffraction utilisée pour le modèle analytique. L'intensité diffractée reste relativement constante pour les angles supérieurs à -40° dans les deux cas. Au-delà de cette valeur, le comportement observé est différent. Dans la méthode analytique, l'intensité descend progressivement jusqu'à 0 pour 90° . Dans le cas de la MMF, la baisse d'intensité diffractée est progressive jusqu'à environ 80° (à 660 nm) et est très rapide au-delà de cet angle. Ainsi, la réflexion aux angles rasants (70° et 80° par exemple) est plus forte dans la MMF que par le calcul analytique. Ce résultat est en meilleur accord avec les mesures expérimentales : les maxima de la BRDF pour -70° et -80° sont respectivement environ 2 et 3 fois plus faibles qu'à -30° .

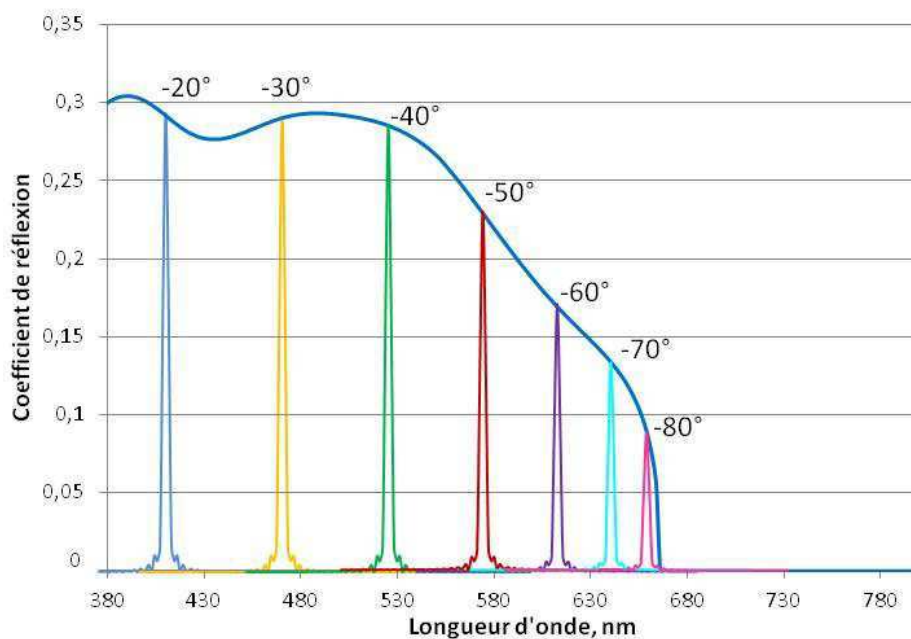


Figure 3.26. Coefficient de réflexion en ordre de diffraction 1 en fonction de la longueur d'onde.

Une des faiblesses du modèle analytique résidait dans une description vague de la réflexion spéculaire : la modélisation donnait une réflexion constante en fonction de la longueur d'onde alors que la réflexion mesurée était croissante en fonction de la longueur d'onde. La MMF permet une meilleure modélisation du comportement de la surface en réflexion spéculaire que le modèle analytique (Figure 3.27), en effet, une réflexion spéculaire croissante en fonction de la longueur d'onde est obtenue. La simulation ne transcrit cependant pas exactement la mesure expérimentale. Cette amélioration par rapport au modèle analytique peut être expliquée par le fait que la MMF ne considère pas simplement un matériau réfléchissant mais tient compte des propriétés optiques de l'aluminium.

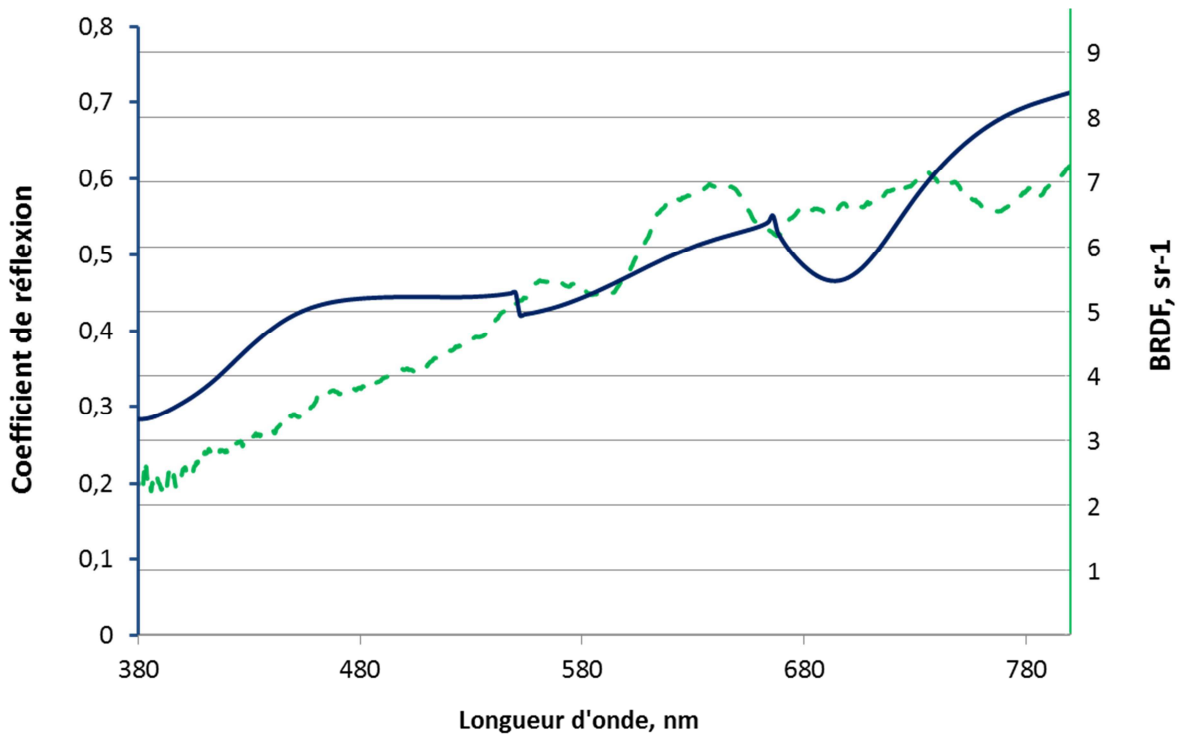


Figure 3.27. Réflexion spéculaire (diffraction d'ordre 0) d'un réseau de cupules d'aluminium (en bleu) comparée au spectre de la BRDF mesuré de l'aluminium texturé (en vert).

Le modèle analytique et la simulation MMF bidimensionnelle ont permis de transcrire les mesures expérimentales dans le plan d'incidence. Le code Crossed Grating offre la possibilité d'effectuer des calculs par MMF sur des structures tridimensionnelles. Ainsi, nous avons pu étudier le comportement optique du substrat d'aluminium texturé en dehors du plan d'incidence.

Réseau tridimensionnel – comportement hors du plan d'incidence

Afin d'aborder le comportement optique en réflexion du réseau de cupules en dehors du plan d'incidence, nous avons considéré un réseau simple composé d'une maille carrée répétée à l'infini dans deux directions x et y (Figure 3.28).

Comme pour le cas bidimensionnel, le système est composé d'une superposition de couches de manière à approcher la forme de calotte sphérique des cupules. Pour nos simulations, nous avons superposé 19 couches d'épaisseur de 2 à 10 nm (couches plus fines au fond de la cupule).

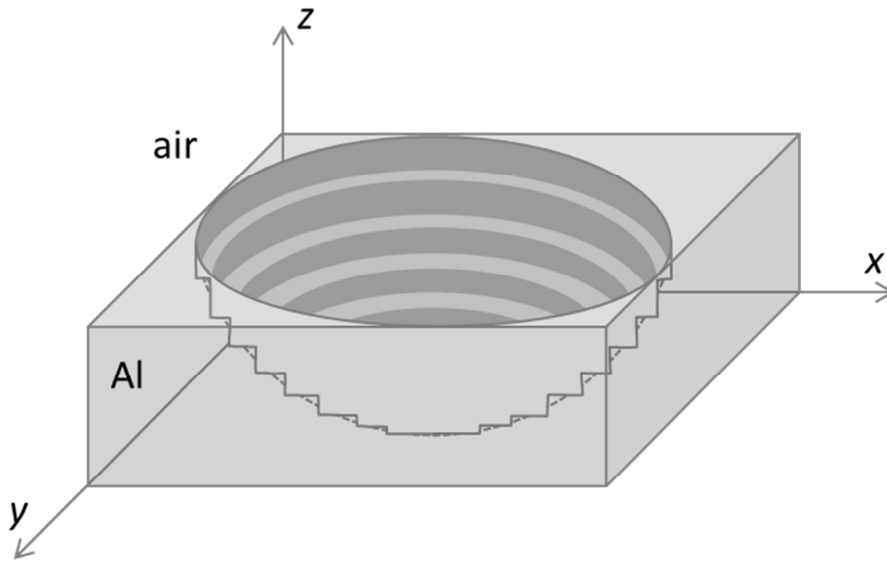


Figure 3.28. Représentation de la maille de réseau tridimensionnel pour le calcul de la réflexion par Crossed Grating.

En travaillant en trois dimensions, il est possible d'étudier différentes orientations de la maille par rapport au faisceau incident : angle P de 0 à 45° (Figure 3.29). Ainsi en étudiant le même système tridimensionnel à maille carrée, nous pourrions indirectement évaluer différentes « organisations » de cupules, ce qui permettra de nous rapprocher un peu plus de la configuration réelle.

Quand le plan d'incidence est parallèle à l'axe X , donc $P=0^\circ$ (Figure 3.28-Figure 3.29), dans l'ordre 1, on observe le comportement similaire à celui obtenu en cas de réseau bidimensionnel (Figure 3.26) avec la différence que la baisse de l'intensité diffractée avec l'angle en retro-réflexion (et donc la longueur d'onde qui diffracte) est encore plus lente (Figure 3.30).

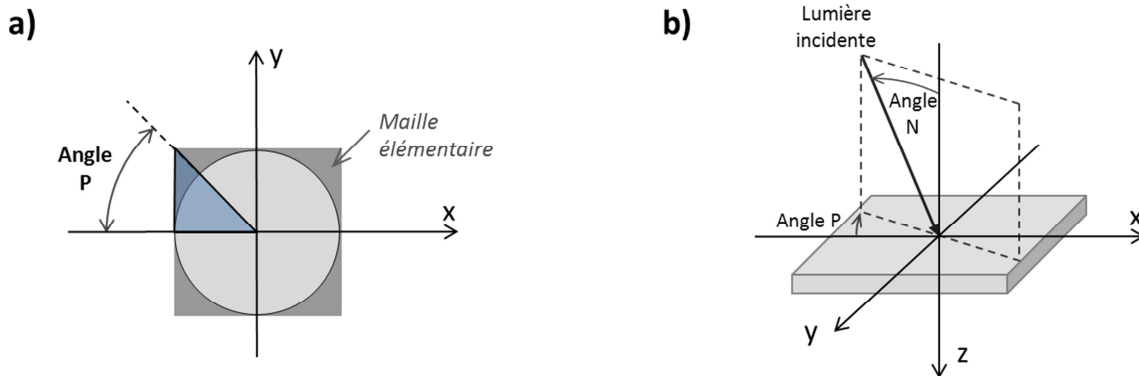


Figure 3.29. Maille carrée des cupules considérée (a) et description géométrique de la direction d'incidence (b).

Quand le plan d'incidence est parallèle à l'axe X , donc pour $P=0^\circ$ (Figure 3.28-Figure 3.29), le seul ordre de diffraction dans l'intervalle du visible est l'ordre 1. On y observe un comportement similaire à celui obtenu dans le cas du réseau bidimensionnel (Figure 3.26) à la

différence près qu'en retro-réflexion, la baisse d'intensité diffractée avec l'angle (et donc la longueur d'onde qui diffracte) est encore plus lente.

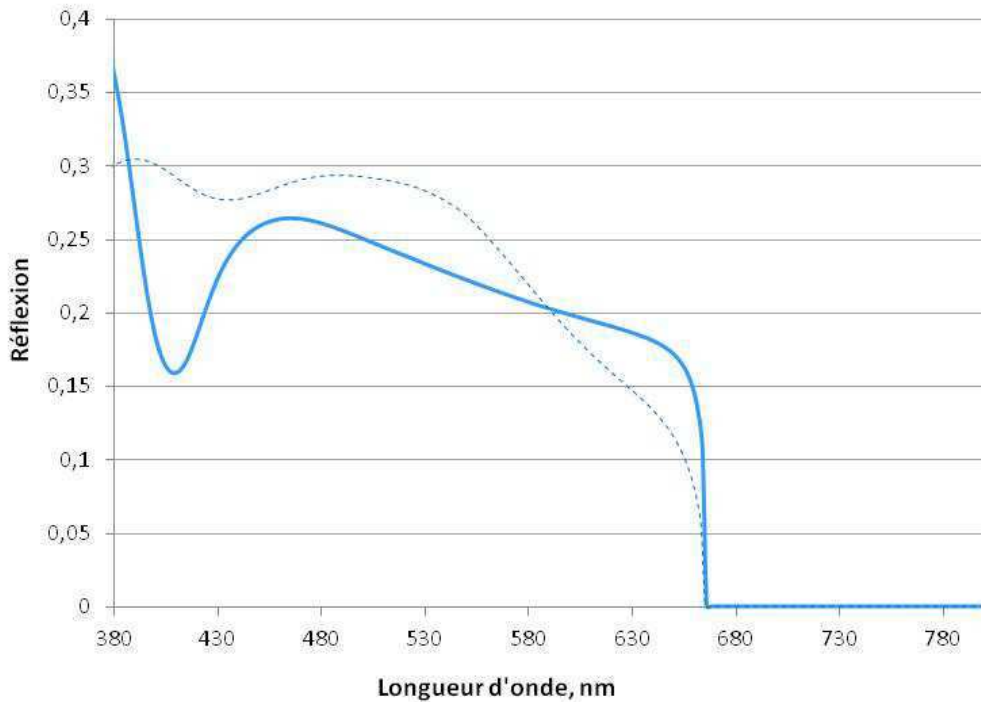


Figure 3.30. Diffraction d'ordre 1 (pour $P=0^\circ$) par un réseau de cupules en maille carrée (ligne continue) et par un réseau bidimensionnel de sillons (en pointiller).

Pour des valeurs de P différentes de 0, la diffraction d'ordre 1 a lieu hors du plan d'incidence. Par ailleurs, pour chaque longueur d'onde, la diffraction se fait dans une autre direction (par rapport à la normale) que dans le cas de $P=0$ (ordre 1 dans les deux cas). En considérant les calculs sur l'ensemble des valeurs de P comme une représentation du matériau réel, cela signifie que la lumière est non seulement dispersée dans le plan d'incidence, mais est également renvoyée hors plan. Deuxièmement, contrairement au modèle MMF bidimensionnel présenté précédemment, pour un angle donné par rapport à la normale, nous n'obtenons pas une réflexion monochromatique (pic d'intensité diffractée infiniment étroit à une longueur d'onde unique), mais une diffraction pour différentes longueurs d'onde et donc une lumière polychromatique. La Figure 3.31 présente l'angle de diffraction en fonction de la longueur d'onde pour des valeurs de P différentes (hors plan d'incidence à chaque P sauf $P=0$). La zone grise, bornée par les courbes correspondant aux valeurs de P extrêmes 0 et 45° , limite pour chaque angle N de détection des longueurs d'onde pour lesquelles il y a une diffraction.

Ce résultat montre que la modélisation du réseau tridimensionnel, comparée au cas bidimensionnel, permet de se rapprocher du résultat expérimental pour lequel on observe la lumière de toutes les longueurs d'onde à différente intensité à un angle donné et non pas un pic fin à une longueur d'onde unique.

Par contre, il est également intéressant d'étudier des différentes orientations de la maille par rapport au faisceau incident : angle P de 0 à 45° (Figure 3.29). On remarque que pour des P différents de 0, chaque longueur d'onde diffracte à un autre angle (par rapport à la normale) que dans le cas de P=0, et la diffraction a lieu hors plan d'incidence. Cela signifie que, premièrement, dans le cas du réseau tridimensionnel, la lumière est non seulement dispersée selon l'angle par rapport à la normale dans le plan d'incidence, mais est également renvoyée hors plan. Deuxièmement, à un angle donné par rapport à la normale, nous n'obtenons pas un pic à une longueur d'onde unique, mais un spectre. Nous présentons sur la Figure 3.31 le résultat de calcul de l'angle de diffraction en fonction de la longueur d'onde pour des P différents. La zone grise, bornée par les courbes des P extrêmes 0 et 45°, limite pour chaque angle N de détection des longueurs d'onde pour lesquelles il y a une diffraction.

Ce résultat montre que la modélisation du réseau tridimensionnel, comparée au cas bidimensionnel, permet de se rapprocher du résultat expérimental pour lequel on observe la lumière de toutes les longueurs d'onde à différente intensité à un angle donne et non pas un pic fin à une longueur d'onde unique.

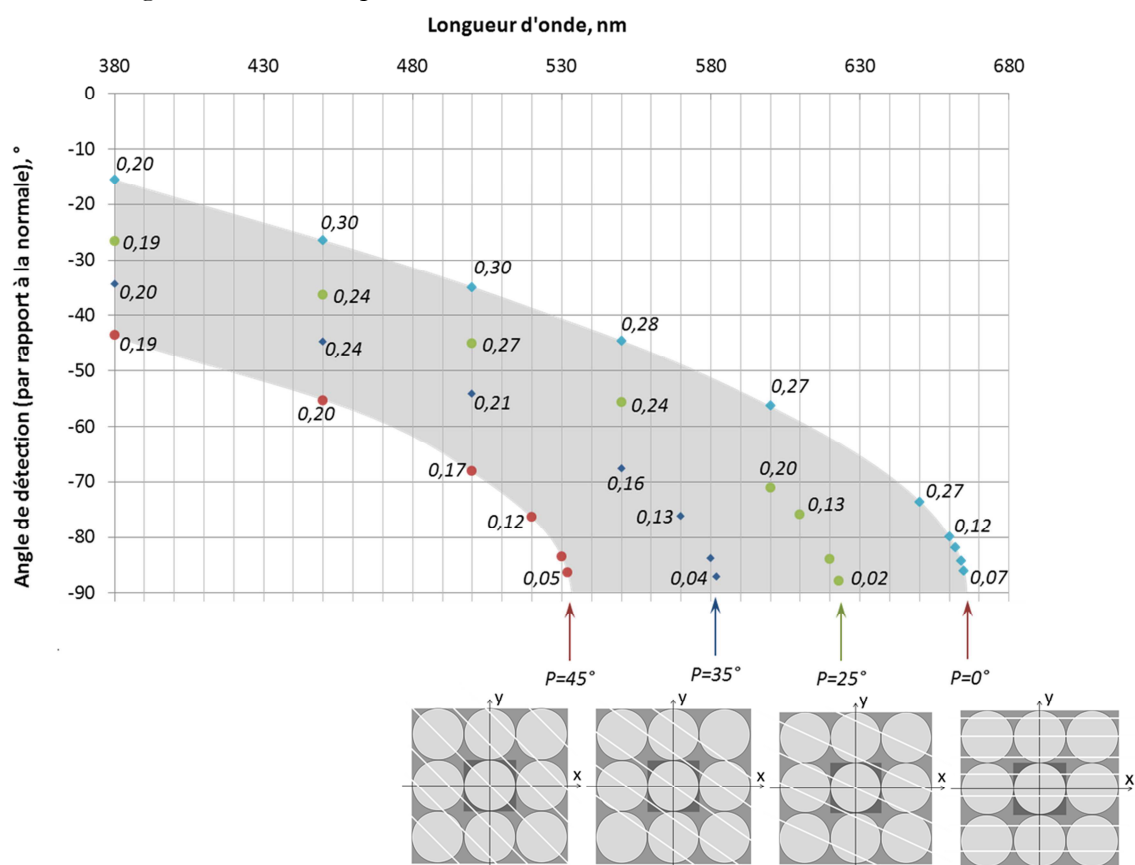


Figure 3.31. Angle de diffraction en fonction de la longueur d'onde pour différentes orientation de la maille : P=0, 25, 35 et 45°. Valeurs marquées à côté de chaque point correspondent à l'intensité de diffraction.

3.2.4 Conclusion sur le comportement en réflexion aluminium texturé

L'étude des propriétés optiques du substrat d'aluminium texturé a montré que les effets colorés observés en retro-réflexion s'expliquent par la diffraction d'ordre 1 de la lumière par cupules submicroniques texturant la surface. Les résultats de simulation de la réflexion d'un réseau bidimensionnel (sillons) en appliquant un modèle analytique scalaire et par la méthode modale de Fourier sont en bon accord. On obtient par ces deux méthodes les pics de diffraction en retro-réflexion (lumière monochromatique dans des différentes directions). Les positions et les intensités des maxima sont traduisent bien des observations expérimentales en retro-réflexion. Le modèle analytique proposé prend en compte la diffraction par le réseau et la diffraction de liée à chaque cupule. Le modèle a été amélioré en considérant une distribution pseudo-aléatoire des distances entre cupules autour d'une distance moyenne : un élargissement des pics de diffraction selon la longueur d'onde est alors obtenu. Le modèle MMF d'un réseau bidimensionnel transcrit bien la position des pics, en revanche il est trop simple. Finalement, en ce qui concerne la MMF d'un réseau tridimensionnelle, nous obtenons un spectre pour chaque angle de détection, ce qui est cohérent avec les mesures expérimentales.

3.3 Etude des propriétés optiques de l'alumine mésoporeuse

3.3.1 Sélection d'échantillons

Comme nous avons vu en sous-section 3.1.1, sous certaines conditions expérimentales, nous obtenons des effets colorés sur les surfaces d'aluminium anodisé. Dans cette section, nous concentrons notre étude uniquement sur trois échantillons : 54.10, 46.3 et 35.6 (Figure 3.32). Ce choix a été motivé par leurs caractéristiques structurales différentes. Ces dernières seront discutées dans la sous-section suivante et sont influencées par des conditions de préparation. L'échantillon 54.10 est obtenu après une double anodisation de l'aluminium pur (99.999 %). Pour les échantillons 46.3 et 35.6, l'alliage de magnésium AG3 a été utilisé avec le temps de traitement considérablement plus long pour le dernier.

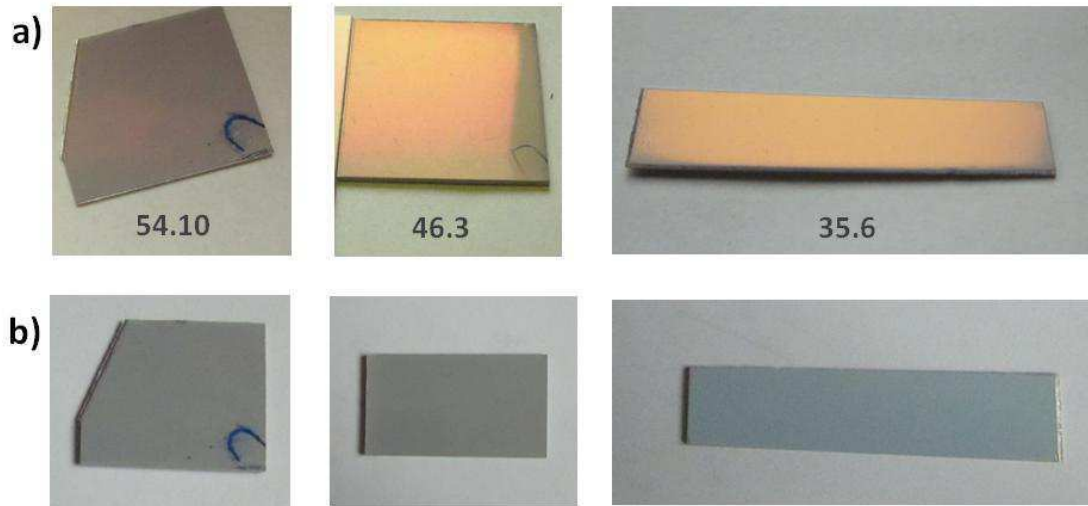


Figure 3.32. Photographies des échantillons d'aluminium anodisé proche de la direction spéculaire (a) et hors spéculaire (b).

3.3.2 Caractérisation structurale des échantillons

3.3.2.1 Analyse de la surface

La microscopie électronique à balayage (MEB) permet d'observer la surface de nos échantillons d'aluminium anodisé. Le principe de cette technique est présenté en Annexe G. Les surfaces sont préalablement métallisées afin de les rendre conductrices. Les images MEB de la surface des échantillons 54 et 35.6 sont présentées sur la Figure 3.33.

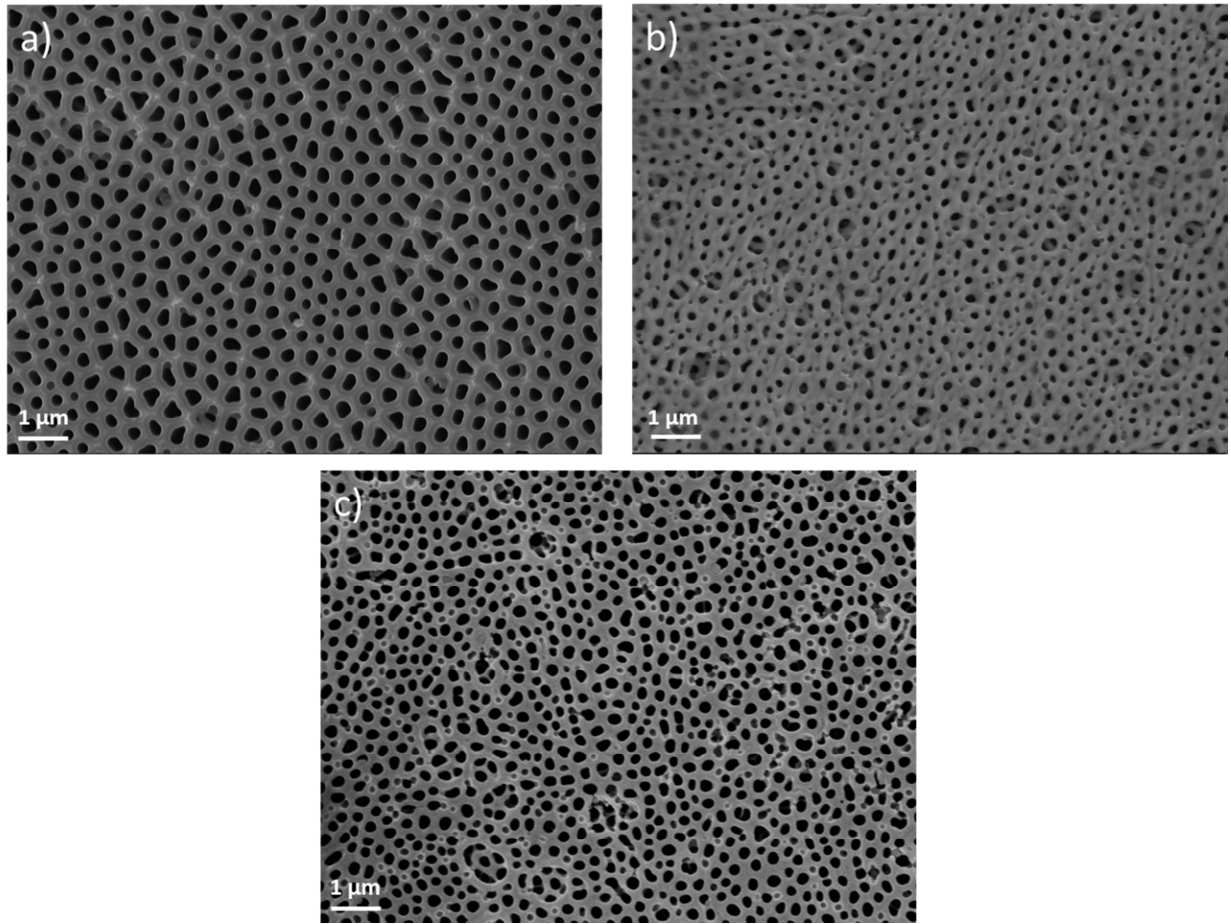


Figure 3.33. Images MEB de la surface des échantillons 54.10 (a), 46.3 (b) et 35.6 (c) à la même échelle.

3.3.2.2 Analyse des paramètres géométriques des pores

Traitement d'images MEB

Une analyse de ces images MEB a été effectuée afin de déterminer des paramètres géométriques caractéristiques de ces pores débouchant à la surface. Afin de séparer les deux phases, pore et alumine, nous appliquons quelques opérations classiques de traitement d'image [101] à l'aide du logiciel ImageJ [102] :

- la binarisation,
- la segmentation des particules concaves,
- l'ouverture (Figure 3.34).

Le contraste important entre les pores et l'alumine facilite l'étape de binarisation.

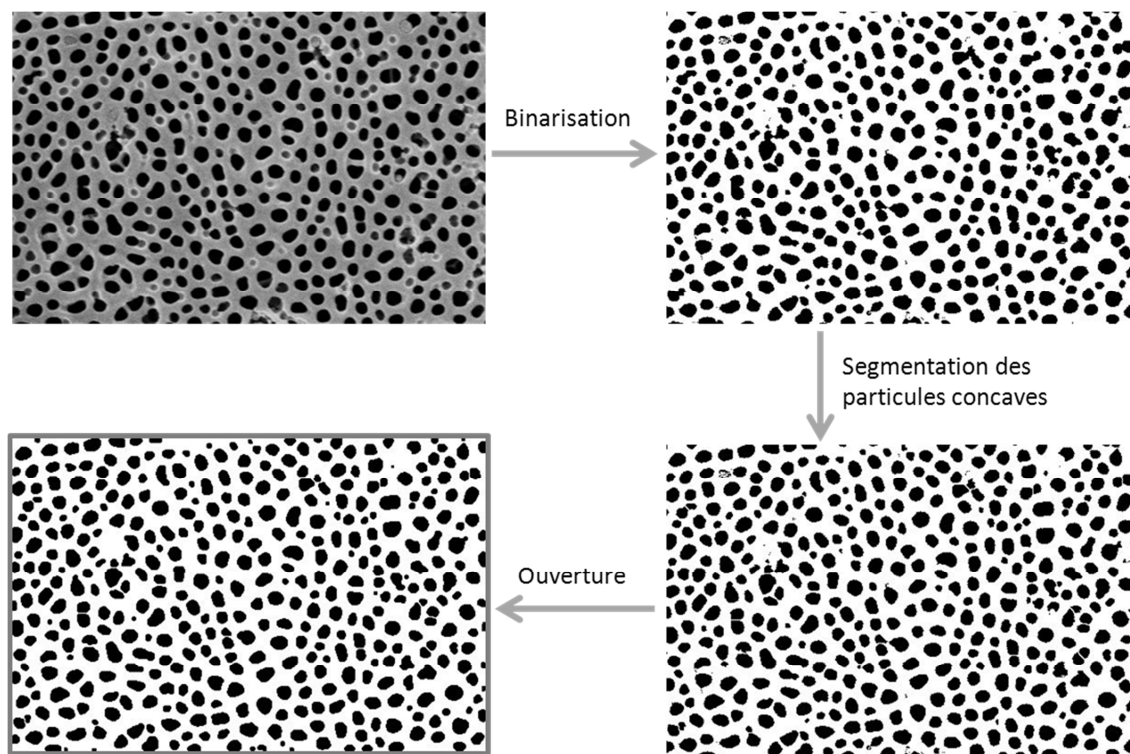


Figure 3.34. Etapes de traitement d'image MEB pour le calcul des paramètres structuraux des pores.

Les rayons des pores ont été déterminés en assimilant les pores à des disques de même aire (voir Annexe H). La distribution des rayons est asymétrique (Figure 3.35), elle présente un léger enrichissement en pores de rayon plus grand que la moyenne. La médiane décrit au mieux le centre de telles distributions [103], [104]. Nous utilisons donc cette grandeur pour caractériser le rayon r des pores de nos échantillons.

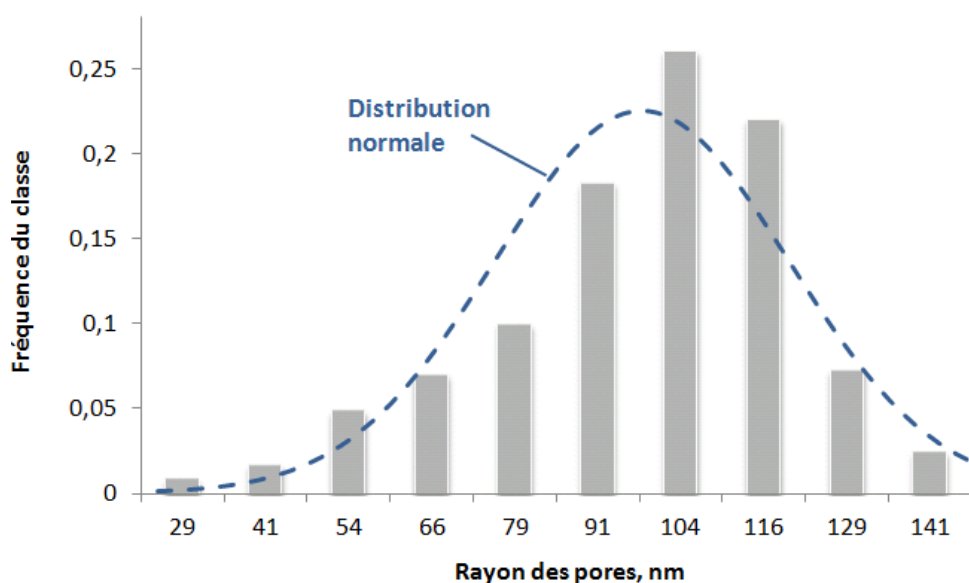


Figure 3.35. Histogramme de répartition de rayons de pores en 10 classes sur 254 pores de l'échantillon 35.6.

Le logiciel ImageJ permet d'obtenir les positions des centres de masse des pores et leurs aires en excluant les pores qui se trouvent sur le bord de l'image. A partir de ces données, nous avons déterminé le paramètre de distance moyenne entre pores a . Etant donné que l'arrangement parfait de pores est un arrangement hexagonal, nous avons choisi de considérer les six plus proches voisins de chaque pore afin de déterminer a (le calcul est détaillé en Annexe H). La distribution de D pour l'échantillon 35.6 est présentée sur la Figure 3.36. Cette distribution peut être représentée par une distribution normale centrée sur 334 nm et de largeur à mi-hauteur 77 nm.

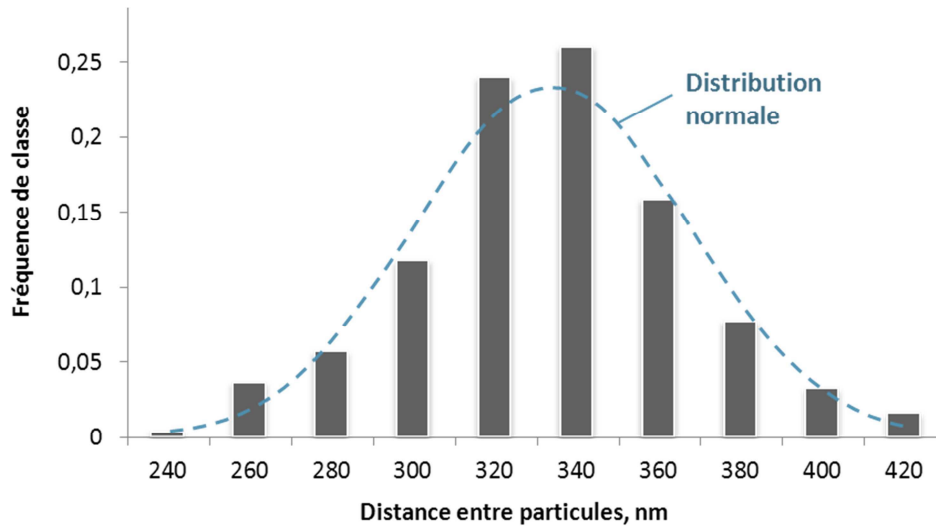


Figure 3.36. Histogramme de répartition de distances moyennes entre les pores avec leurs six prochains voisins en 10 classes sur 254 pores de l'échantillon 35.6.

Nous pouvons déterminer la part volumique des pores principaux, appelée porosité principale f_{pr} comme la somme des aires de tous les pores sur une image divisée par l'aire de l'image A_{tot} :

$$f_{pr} = \frac{\sum A_i}{A_{tot}} \quad (3.11)$$

Cette analyse a été effectuée pour les échantillons 54.10, 46.3 et 35.6. Les résultats sont résumés dans le Tableau 3.1.

Numéro de l'échantillon	54.10	46.3	35.6
Distance entre les pores, nm	497	354	334
Rayon des pores, nm	132	66	101
Porosité principale	0.253	0.134	0.319

Tableau 3.1. Paramètres structuraux des pores des couches d'alumine.

Analyse de la structure à l'aide de la transformée de Fourier

Pour déterminer les paramètres dimensionnels d'une structure périodique, une analyse par Transformée de Fourier Rapide (TFR) des images [105], [106] est souvent utilisée [41], [46], [107], [108]. La TFR permet de faire une analyse fréquentielle du motif spatial. Par exemple, dans le cas d'une distribution hexagonale parfaite, la TFR se présente comme six points formant un hexagone. Chaque couple de points sur une droite passant par le centre indique la présence de la périodicité spatiale dans la direction perpendiculaire à cette droite (Figure 3.37a et Figure 3.37b). La distance du centre aux points de forte intensité est liée à la période de la structure sur l'image initiale (Figure 3.37c). Ainsi, la TFR permet non seulement de révéler la périodicité de la structure mais aussi de quantifier la période.

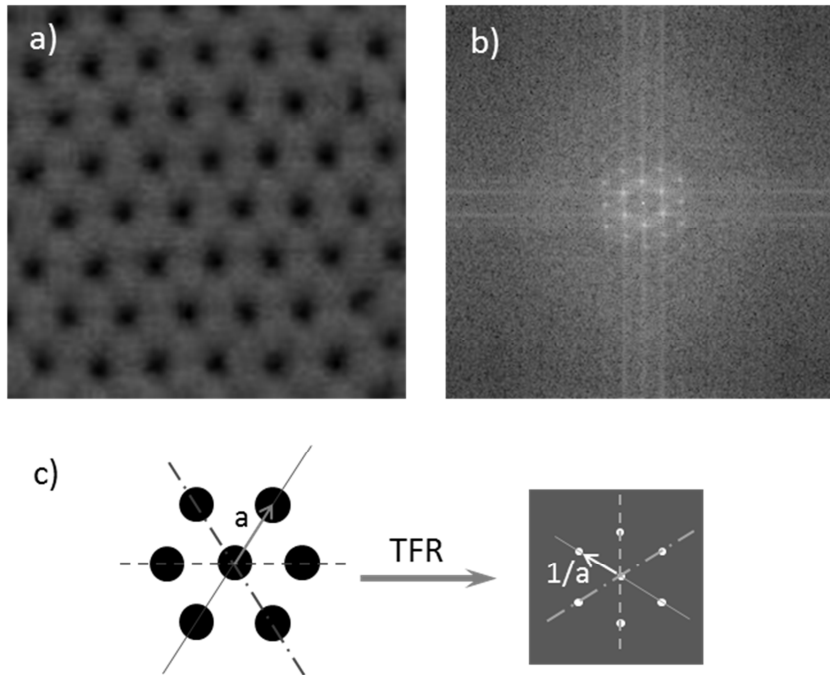


Figure 3.37. Exemple d'une structure ordonnée à maille hexagonale (a), sa TFR (b) et illustration de la relation entre la distance entre les points sur la TFR avec la période de la structure (c).

Dans notre cas, les structures ne sont pas périodiques. Cependant, la distribution de distances a présentée précédemment montre que la structure présente une distance caractéristique et donc un ordre à courte distance. La Figure 3.39 montre la TFR des images MEB des échantillons 54.10 et 35.6. Au centre de l'image TFR, nous n'obtenons pas des points comme dans l'exemple de la Figure 3.37, mais un ou plusieurs anneaux concentriques. Cela signifie d'une part que la distribution surfacique des pores est isotrope (il n'y a pas de direction privilégiée) et d'autre part que la structure présente un ordre à courte distance. La position des anneaux de l'image TFR permet de calculer une distance caractéristique qu'on appellera pseudo-période correspondant à la distance moyenne entre pores. Nous pouvons remarquer sur l'image TFR de l'échantillon 54.10 (Figure 3.39b) quatre cercles comparés à un seul (le deuxième est très peu visible) pour l'échantillon 35.6. Cela montre que la distance

caractéristique existe également avec des voisins d'ordre deux, trois et quatre pour 54.10 et donc un ordre à plus longue distance.

La distance caractéristique de l'image initiale d_{in} peut être calculée à partir du rayon du cercle sur l'image TFR R_{TFR} :

$$d_{in}(px) = \frac{P_{TFR}}{R_{TFR}} \quad (3.12)$$

où P_{TFR} est la taille de l'image TFR en pixels*.

Afin de déterminer le rayon du cercle sur l'image TFR dont l'intensité est maximale, nous analysons le profil de l'intensité suivant la distance du centre de l'image. Le plugiciel Radial Profile Plot [109] de l'ImageJ permet de tracer l'intensité intégrée autour de cercles concentriques en fonction de leur rayon. Les profils ainsi obtenus pour des images TRF des échantillons 54.10 et 35.6 (Figure 3.38 b et d) sont présentés sur la Figure 3.39. On observe clairement la présence d'un pic dans les deux profils. Par ailleurs pour l'échantillon 54.10, des oscillations après le pic sont aussi perceptibles. On notera que la ligne de base n'est pas horizontale. Cette « bosse » est attribuable aux contributions désordonnées, non périodiques de la structure.

* La transformée de Fourier rapide ne peut être utilisée que sur des images carrées dont la hauteur est une puissance de 2.

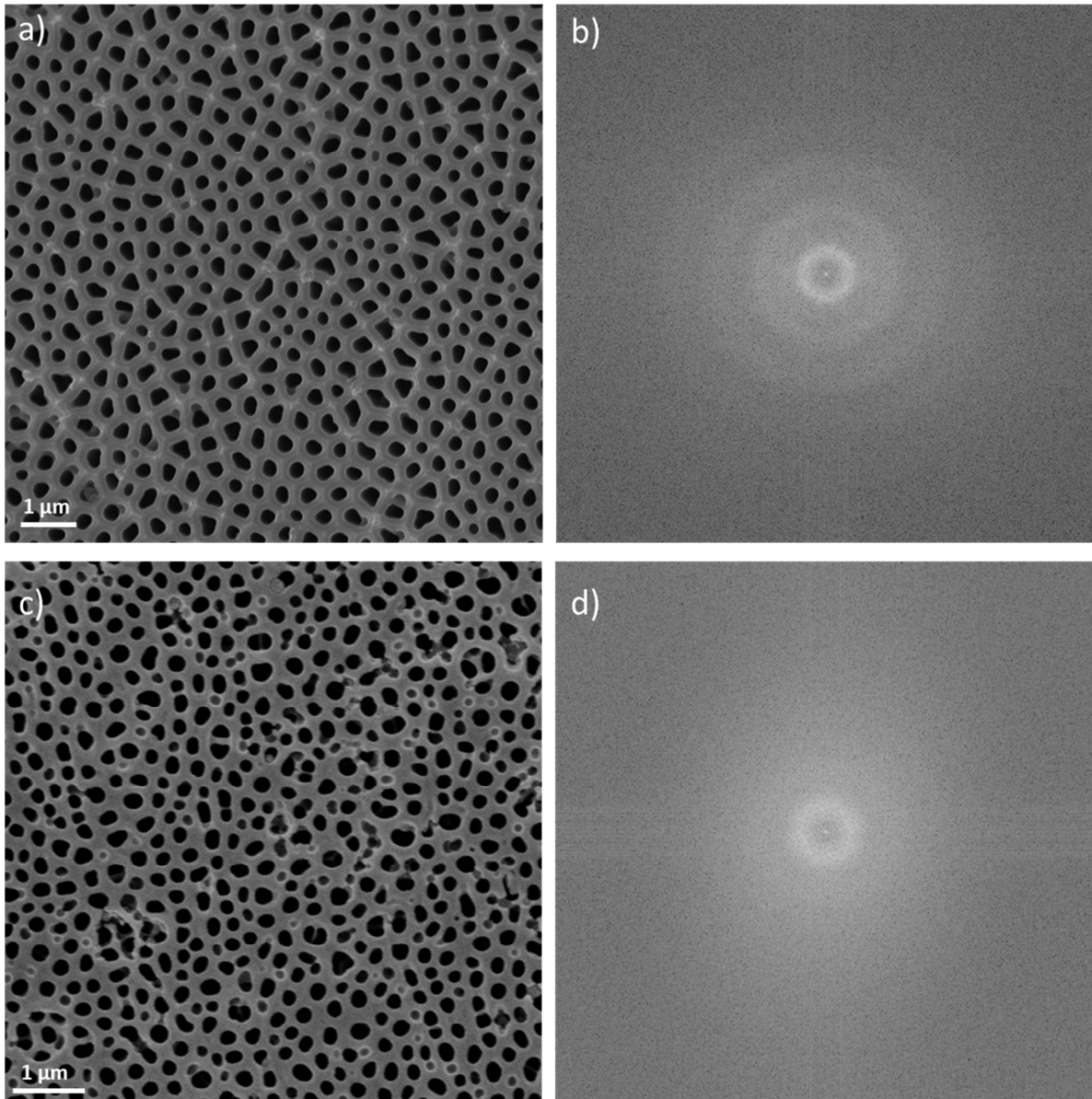


Figure 3.38. Zone de 512x512 pixels de l'image MEB des échantillons 35.6 (a) et 54 (c) et leur TFR (b et d respectivement).

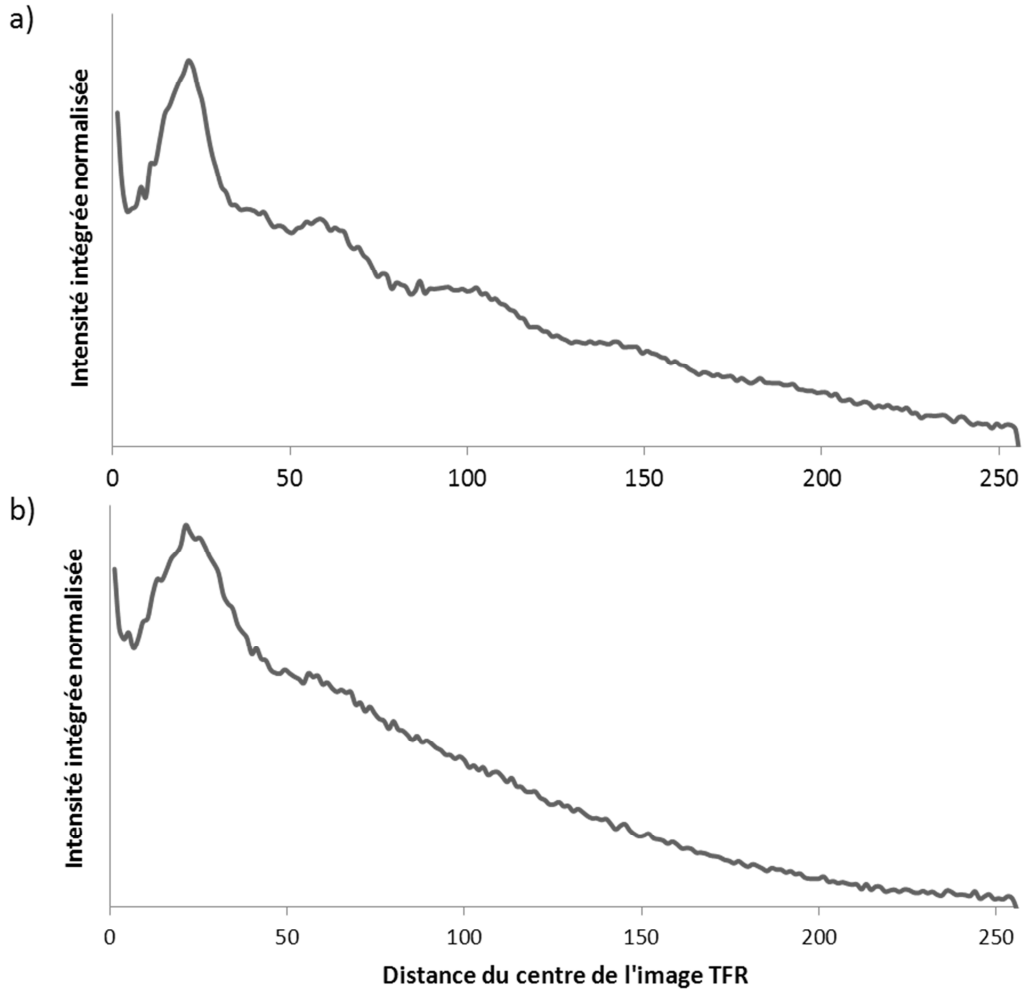


Figure 3.39. Profil radial d'intensité de la TFR de l'échantillon 54 (a) et 35.6 (b).

Les pseudo-périodes trouvées par la TFR sont données dans le Tableau 3.2. Ces résultats sont en bon accord avec le calcul effectué précédemment en considérant les six plus proches voisins de chaque pore.

Numéro de l'échantillon	54.10	46.3	35.6
Profil radial de l'image TFR	453	362	353
Calcul entre six prochains voisins	497	354	334

Tableau 3.2. Distances entre les pores (nm) des couches d'alumine trouvées à partir des images TFR comparées à celle trouvées par le calcul en considérant six voisins de chaque pore.

En conclusion, la distribution surfacique des pores n'est pas parfaitement périodique mais présente un ordre à courte distance, ce qui a été montré par l'analyse TFR. Nous allons retenir les valeurs des distances entre les pores calculées avec six prochains voisins et données dans le Tableau 3.1.

3.3.2.3 Analyse de l'épaisseur de la couche

En observant un faciès de rupture, la microstructure de la couche d'alumine dans l'épaisseur peut être caractérisée (Figure 3.2). En particulier, des pores secondaires perpendiculaires aux pores débouchant sur la surface (porosité principale) sont visibles sur les échantillons 46.3 et 35.6 (Figure 3.40). Compte tenu des conditions expérimentales de préparation et d'observation des échantillons, ces faciès de rupture sont toujours observés avec un angle par rapport à la normale à la tranche. Cet angle d'observation introduit des erreurs sur les mesures dimensionnelles effectuées sur la tranche de la couche d'alumine. Les images MEB ont été effectuées par Max Boudes.

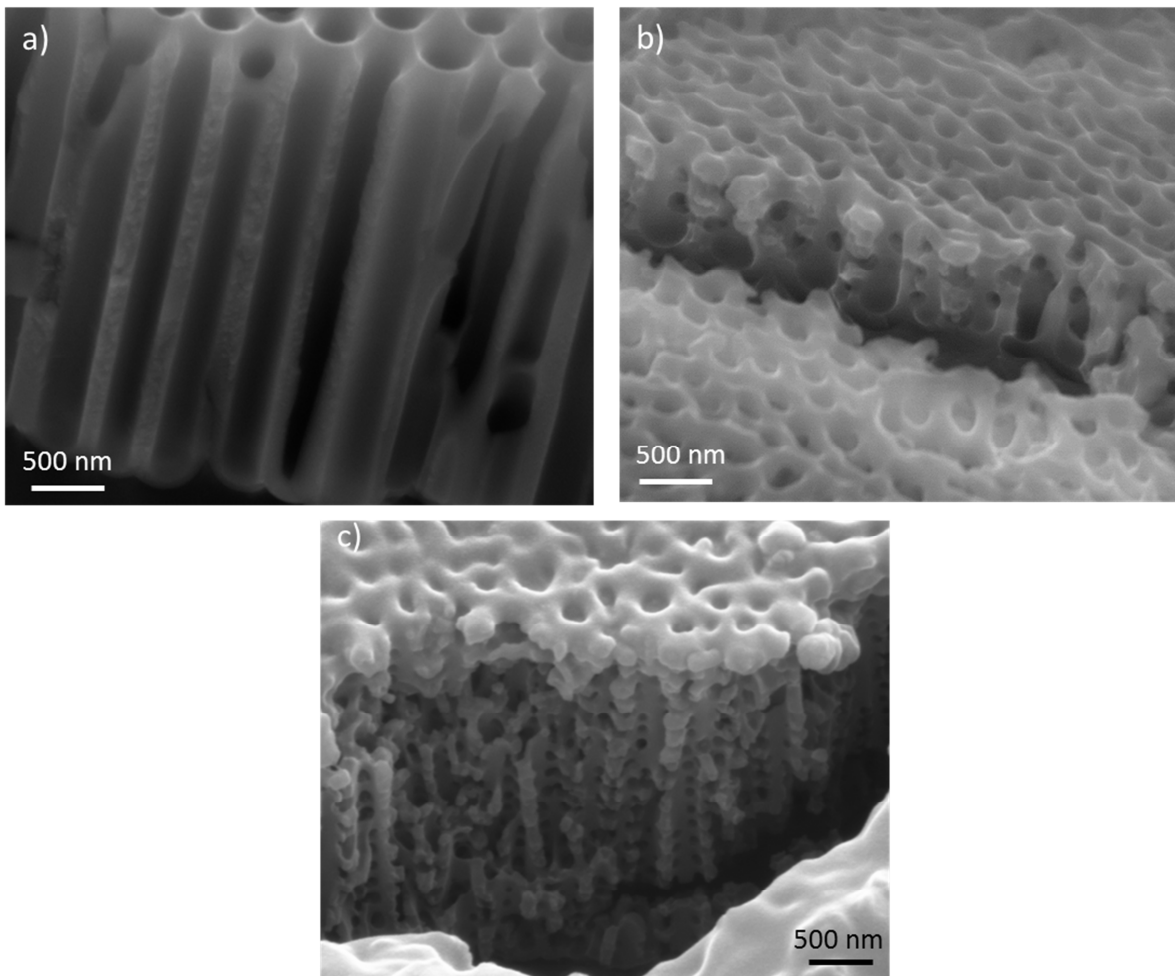


Figure 3.40. Images MEB des couches de l'alumine poreuse des échantillons 46.3 (a) et 35.6 (b).

Sur la base de ces images MEB transverse et sur des images MEB obtenues après abrasion successive par faisceau ionique focalisé (Focused Ion Beam FIB), une description idéalisée de l'architecture tridimensionnelle de la porosité peut être proposée. En supposant un arrangement hexagonal des pores principaux, les pores secondaires se déploient perpendiculairement à ces pores dans plusieurs directions. On observe que certains pores secondaires convergent pour former des intersections triples comme schématisé sur la Figure

3.41. Sur la base de cette architecture modèle, la porosité secondaire f_{sec} peut être évaluée en connaissant le rayon des pores secondaire r_{sec} et leur espacement b . Ces paramètres peuvent être estimés sur les images MEB.

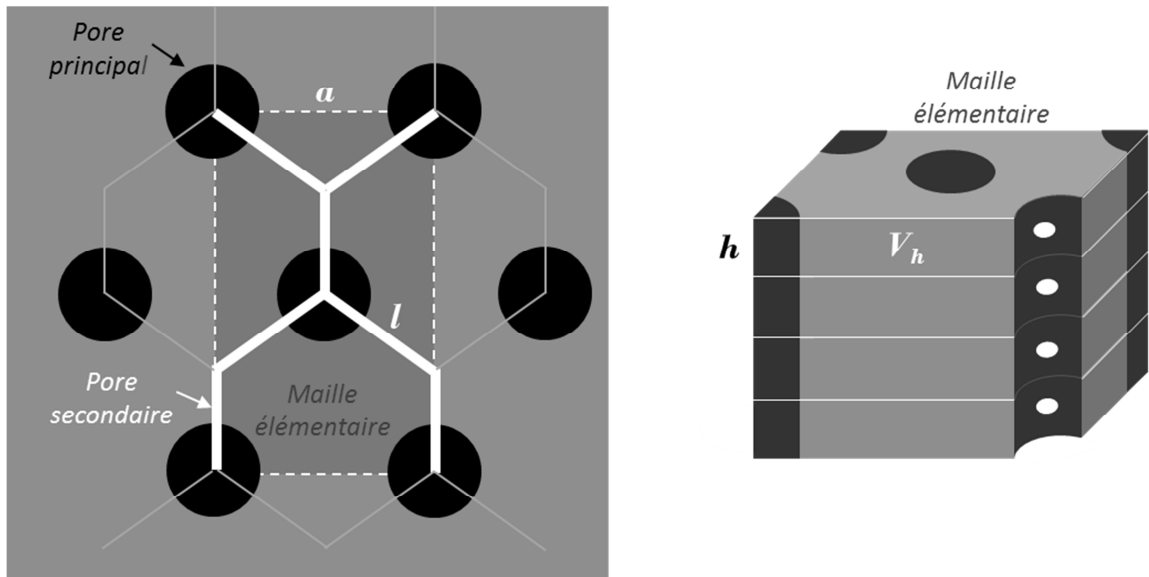


Figure 3.41. Pores secondaires dans une maille hexagonale des pores principaux.

La longueur de pore secondaire l en supposant la porosité principale nulle :

$$l = \frac{a}{2 \cdot \cos(30^\circ)} \quad (3.13)$$

où a est le paramètre de la maille hexagonale formée par les pores principaux (Figure 3.41).

Sachant qu'il y a six pores secondaires de longueur l (équation (3.13)) par tranche de hauteur h d'une maille élémentaire (Figure 3.41), la porosité secondaire est :

$$f_{sec} = \frac{6 \cdot V_{ps}}{V_h} = \frac{6 \cdot \pi \cdot r_{sec}^2 \cdot l}{2 \cdot a^2 \cdot \cos(30^\circ) \cdot h} = \frac{6 \cdot \pi \cdot r_{sec}^2}{4 \cdot a \cdot \cos^2(30^\circ) \cdot h} \quad (3.14)$$

où V_{ps} est le volume d'un pore secondaire de longueur l . Dans notre cas, l'architecture n'est pas périodique, on considérera que a est égal à la pseudo-période (distance moyenne entre les pores).

Finalement, la porosité totale peut être trouvée en tenant compte des pores principaux et secondaires :

$$f = f_{pr} + (1 - f_{pr}) f_{sec} \quad (3.15)$$

L'estimation des paramètres dimensionnels des pores secondaires des échantillons 54.10, 46.3 et 35.6 sont présentés dans le Tableau 3.3. Ces valeurs sont très approximatives à cause de l'angle d'observation des pores. De plus, dans le cas de l'échantillon 46.3, très peu de pores sont visibles.

Compte-tenu de l'angle d'observation, l'épaisseur de la couche d'alumine n'a pas été évaluée sur la base de ces images de faciès de rupture. Pour estimer l'épaisseur de la couche d'alumine, la tranche de l'échantillon a été observée après enrobage et polissage de l'échantillon (Figure 3.42). L'épaisseur pouvant varier d'un point à l'autre de l'échantillon, en particulier à causes d'effets de bord compte-tenu des petites dimensions des échantillons, ces mesures (tableau 3.3) ne sont qu'une estimation locale de l'épaisseur.

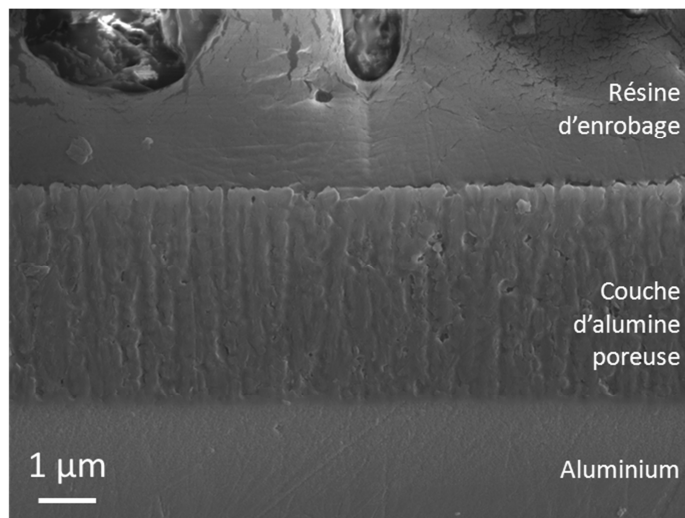


Figure 3.42. Image MEB de la tranche de l'échantillon 35.6.

Numéro de l'échantillon	54.10	46.3	35.6
Épaisseur, μm	4-5	~ 1	~ 3
Rayon des pores secondaires, nm	-	~ 40	30-40
Espacement des pores secondaires, nm	-	~ 180	~ 150
Porosité secondaire	-	~ 0.15	~ 0.2
Porosité totale	0.253	0.264	0.455

Tableau 3.3. Estimations des épaisseurs et des paramètres des pores secondaires des couches d'alumine.

Finalement, les différences de paramètres structuraux des trois échantillons sélectionnés peuvent se résumer ainsi :

- L'échantillon 54.10 présente un ordre à plus longue distance que les deux autres échantillons ce qui est cohérent avec la méthode de préparation. En effet l'échantillon 54.10 est en aluminium pur et a subi une double anodisation
- Les échantillons 46.3 et 35.6 ont une pseudo-période inférieure à celle de l'échantillon 54.10.

- Les échantillons 46.3 et 35.6 contiennent des pores secondaires.
- Les échantillons 46.3 et 35.6 ont des épaisseurs de la couche d'alumine poreuse considérablement différentes.
- Toutes ces remarques d'ordres structuraux seront prises en compte pour l'étude du comportement optique expérimental et simulé des surfaces.

3.3.3 Caractérisation optique par OptiMines

3.3.3.1 Aluminium anodisé

Nous avons effectué la mesure de la BRDF dans le plan d'incidence des échantillons 54.10, 46.3 et 35.6 pour une incidence à 45° . Les résultats de la mesure dans la direction spéculaire sont présentés sur les Figure 3.43-Figure 3.45. Les courbes en gris montrent les valeurs de l'erreur relative de la mesure de la BRDF. Cette erreur est très faible dans tout l'intervalle du visible, pour les échantillons 54.10 et 35.6 elle ne dépasse 2% qu'entre 380 et 390 nm. En ce qui concerne l'échantillon 46.3, l'augmentation de l'erreur relative de la mesure de la BRDF pour des courtes longueurs d'onde est plus importante (voir Figure 3.44). C'est pourquoi la remontée de la courbe de la BRDF de 46.3 est infirmée.

En analysant les spectres de la BRDF des échantillons 54.10, 46.3 et 35.6 (Figure 3.43Figure 3.45) nous pouvons constater :

- Une baisse de la BRDF pour des courtes longueurs d'onde.
- La présence d'oscillations plus ou moins espacées. Nous pouvons remarquer que l'espacement entre ces oscillations diminue lorsque l'épaisseur de la couche poreuse diminue (voir Tableau 3.3).

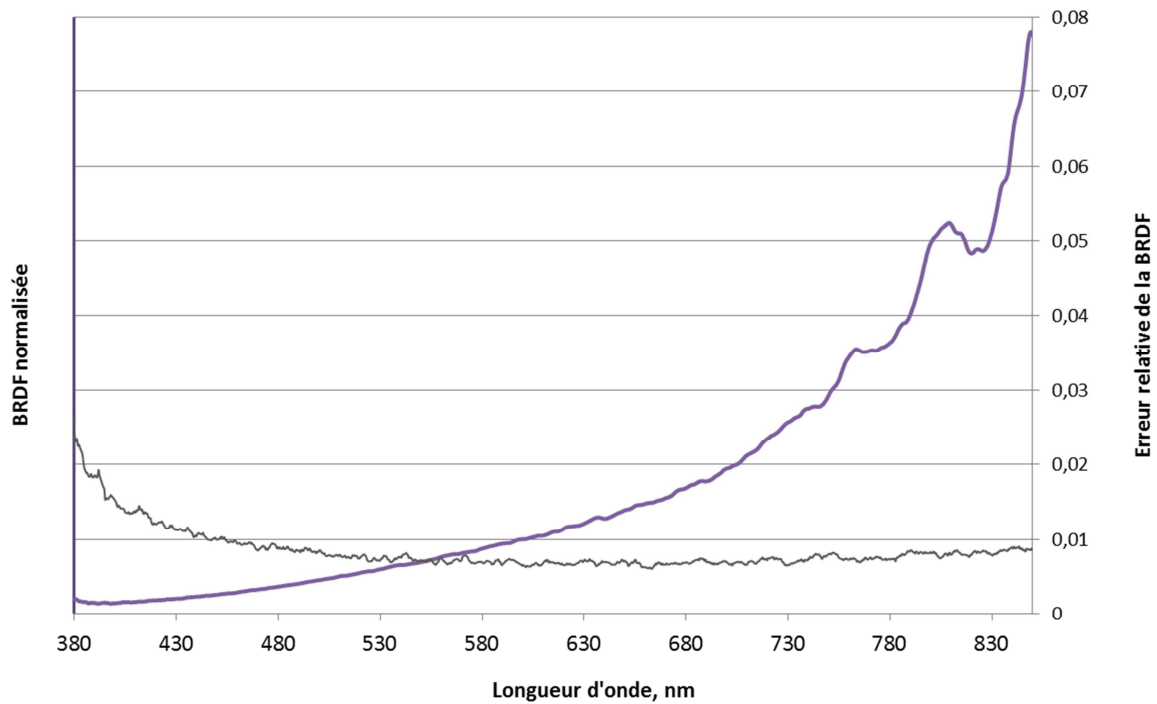


Figure 3.43. Echantillon 54.10 : la BRDF mesurée expérimentalement dans la direction spéculaire avec l'incidence à -45° (en violet) et l'erreur relative de la mesure de la BRDF (en gris).

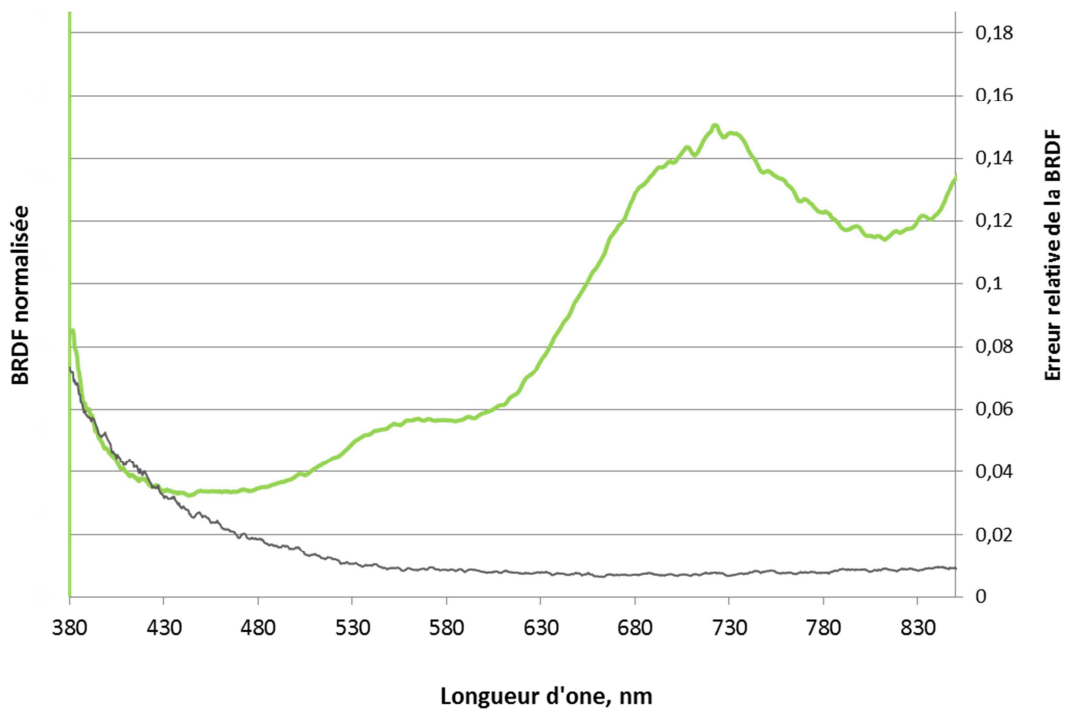


Figure 3.44. Echantillon 46.3 : la BRDF mesurée expérimentalement dans la direction spéculaire avec l'incidence à -45° (en vert) et l'erreur relative de la mesure de la BRDF (en gris).

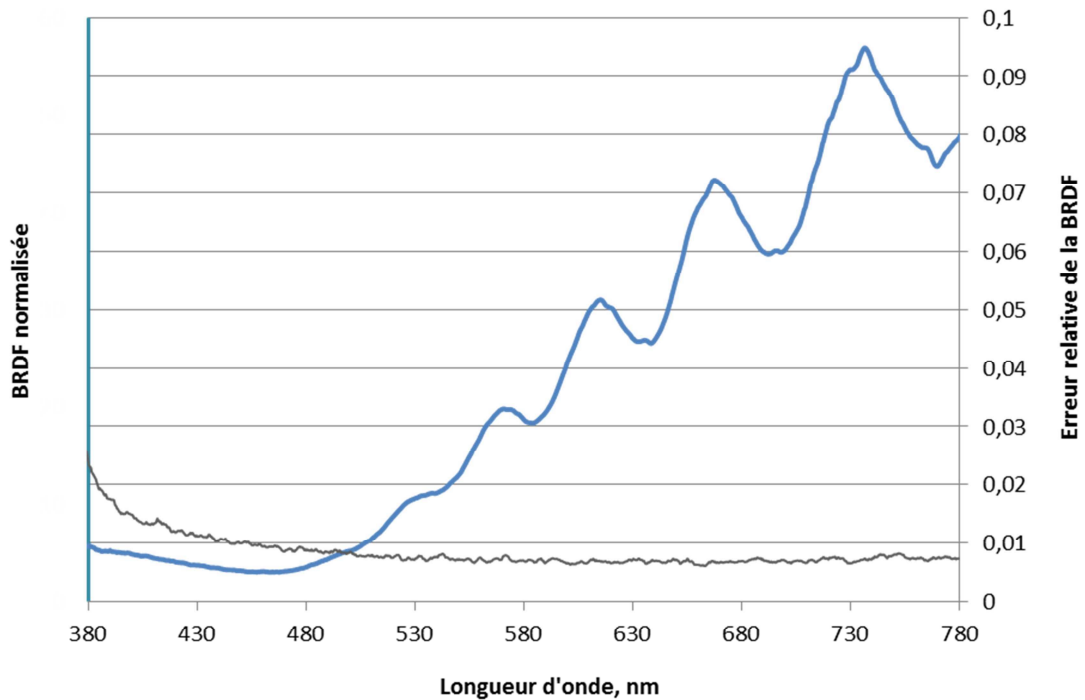


Figure 3.45. Echantillon 35.6 : la BRDF mesurée expérimentalement dans la direction spéculaire avec l'incidence à -45° (en bleu) et l'erreur relative de la mesure de la BRDF (en gris).

Ces mesures montrent que dans la direction spéculaire les échantillons réfléchissent plus fortement la lumière avec des grandes longueurs d'onde ce qui explique leur coloration jaune-rouge (Figure 3.32). On notera que cette caractéristique optique ne peut être attribuée à un phénomène d'absorption par la couche d'alumine poreuse, en effet l'alumine et l'air (pores) ont une absorption nulle dans le visible. L'aluminium qui forme le substrat, quant à lui, a une absorption non nulle certes, mais très faible et quasiment constante pour toutes les longueurs d'onde du visible [59]. Par ailleurs, la présence du substrat d'aluminium empêche la transmission de la lumière. Finalement, l'ensemble de la lumière incidente ne peut être que réfléchié dans l'hémisphère au-dessus de l'échantillon. Pour l'instant, seule la réflexion spéculaire a été caractérisée. Intéressons-nous donc maintenant, à la réflexion hors spéculaire, aussi appelée réflexion diffuse. La Figure 3.46 montre les spectres de la BRDF mesurée dans deux directions dans le plan d'incidence mais loin de la réflexion spéculaire pour l'échantillon 35.6. Comme attendu, la réflexion diffuse dans une direction donnée est bien plus faible que la réflexion spéculaire. Par ailleurs, la réflexion diffuse est plus forte pour des longueurs d'onde courtes. On notera tout de même grâce aux barres d'erreur que pour les longueurs d'onde inférieures à 450 nm une erreur de mesure est non négligeable. Nous pouvons constater néanmoins que la BRDF augmente pour des longueurs d'onde courtes.

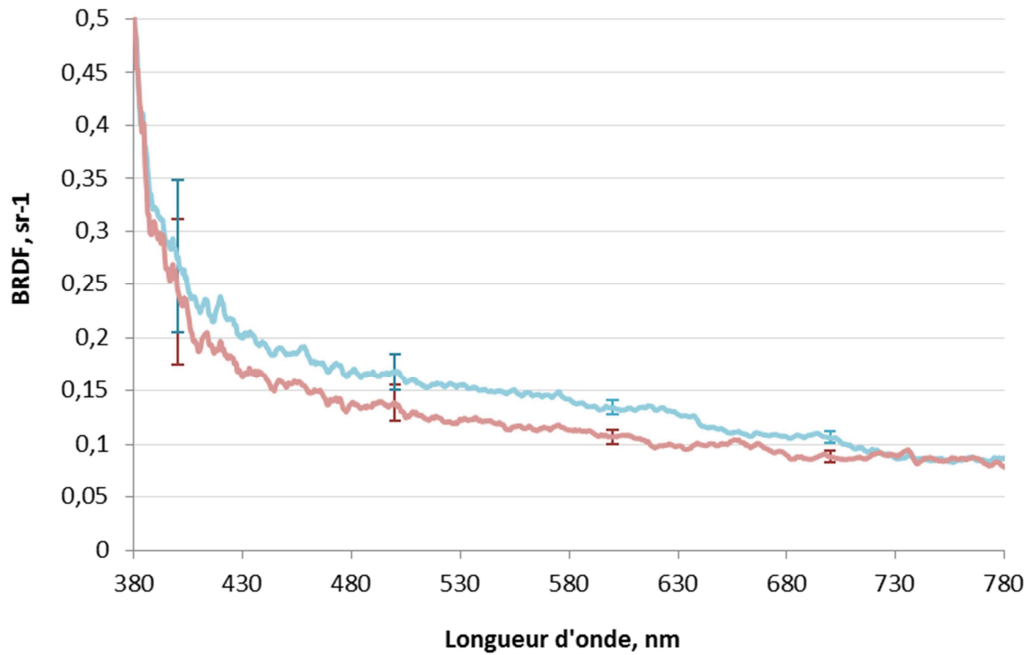


Figure 3.46. Echantillon 35.6 : la BRDF mesurée expérimentalement dans les directions hors spéculaire (-60° et 10°) avec l'incidence à -45°.

Afin de démontrer que toute la lumière incidente peut-être retrouvée dans l'hémisphère de réflexion, nous allons intégrer la BRDF dans l'hémisphère complet et ceci pour chaque longueur d'onde. Pendant cette thèse, la configuration du goniomètre OptiMines ne permettait que des mesures dans le plan d'incidence. Nous pouvons néanmoins estimer l'information dans l'hémisphère complet en nous basant sur la mesure dans le plan d'incidence. Pour ce faire, nous considérons que le pic de BRDF obtenu dans le plan θ sera identique dans le plan φ (Figure 3.47). Puis, nous attribuons à chaque spectre de la BRDF mesurée un poids en fonction de sa proximité avec le pic spéculaire.

Le poids S_0 de la BRDF du pic spéculaire peut être trouvé comme le rapport entre l'aire des éléments d'hémisphère inclus entre les angles zénithaux θ_1 et θ_2 , et entre les angles azimutaux φ_1 et φ_2 et l'aire S de l'hémisphère :

$$S_0 = \frac{\int_{\varphi_1}^{\varphi_2} \int_{\theta_1}^{\theta_2} r \cdot d\theta \cdot r \cdot \sin\theta \cdot d\varphi}{S} = \frac{r^2 \cdot (\cos\theta_1 - \cos\theta_2)(\varphi_2 - \varphi_1)}{2\pi r^2} = \frac{(\cos\theta_1 - \cos\theta_2)(\varphi_2 - \varphi_1)}{2\pi} \quad (3.16)$$

Le poids S_i d'une BRDF aspéculaire est donné par:

$$S_i = \frac{(\cos\theta_{1i} - \cos\theta_{2i})(\varphi_{2i} - \varphi_{1i})}{2\pi} - \sum_{k=0}^{i-1} S_k \quad (3.17)$$

Sachant qu'autour du pic spéculaire la mesure se fait avec un incrément de 0.2° , le poids de la BRDF mesurée dans la direction spéculaire ($\theta_r=45^\circ$, $\varphi_r=180^\circ$) est :

$$S_0 = \frac{(\cos 44.9^\circ - \cos 45.1^\circ)(179.9 - 180.1)}{2\pi} = 1.4 \cdot 10^{-6} \quad (3.18)$$

et pour la BRDF mesurée dans la direction $\theta_r=44.8^\circ$, $\varphi_r=180^\circ$ le poids S_1 est :

$$S_1 = \frac{(\cos 44.7^\circ - \cos 45.3^\circ)(179.7 - 180.3)}{2\pi} - S_0 = 1.1 \cdot 10^{-5} \quad (3.19)$$

Ce calcul itératif est effectué pour toutes les BRDF mesurées pour θ_r de 0 à 90° et φ_r de 135 à 225°. Pour le reste de l'hémisphère (φ_r de 0 à 135° et de 225° à 360°), nous attribuons les mêmes valeurs que celles mesurées dans le plan d'incidence à θ_r de 0 à 90° et $\varphi_r=0^\circ$. Finalement, nous obtenons le spectre de la BRDF intégrée présenté sur la Figure 3.48. Comme pour les courbes de BRDF présentée sur la Figure 3.46, la courbe représentant le spectre de la BRDF intégrée présente une forte augmentation dans l'intervalle de 380 à 430 nm. Outre ces valeurs, le spectre de la BRDF intégrée est relativement plat sur tout l'intervalle du visible. Ce résultat confirme que l'ensemble de la lumière incidente est réfléchi dans l'hémisphère de réflexion. De ce fait, il n'y a pas d'absorption de lumière dans la structure de la couche d'alumine poreuse sur le substrat d'aluminium contrairement à la proposition de [51].

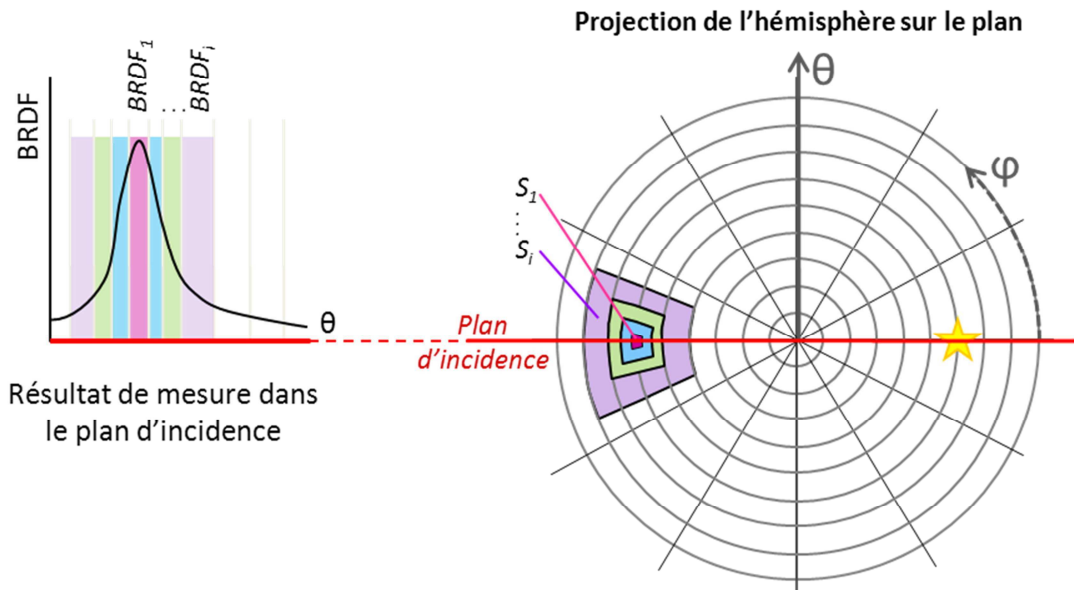


Figure 3.47. Estimation de l'information sur la réflexion hors plan à partir de la mesure dans le plan d'incidence.

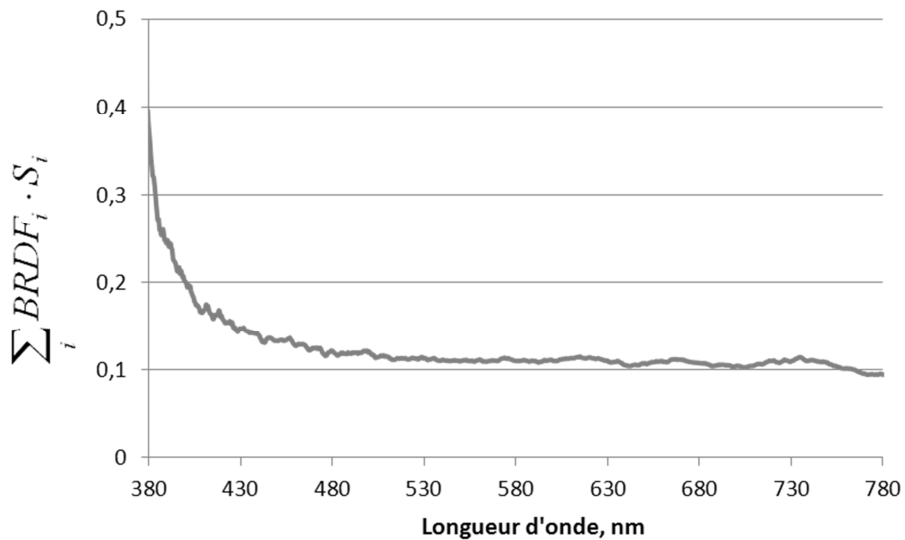


Figure 3.48. BRDF intégrée dans un hémisphère, estimée à partir des mesures dans le plan d'incidence.

Ainsi, ces mesures optiques en réflexion des échantillons d'aluminium anodisé permettent de conclure que

- les longues longueurs d'onde sont principalement réfléchies dans la direction spéculaire ce qui est à l'origine de la couleur observée dans la direction spéculaire (Figure 3.32a).
- les longueurs d'onde courtes sont essentiellement diffusées (réflexion hors spéculaire), ce qui est à l'origine de l'aspect verdâtre des échantillons (Figure 3.32b).
- Les phénomènes d'absorption ne sont pas à l'origine de la modification du spectre lumineux réfléchi (par rapport au spectre lumineux incident).

Afin de renforcer ces conclusions, nous pouvons observer la couche d'alumine poreuse dont le substrat a été dissout. L'absence de substrat permet sa caractérisation à la fois en réflexion et en transmission. Observé à l'œil nu, la lumière émise par le plafonnier du bureau apparaît orange (Figure 3.49a), on distingue bien que la lumière directe du plafonnier apparaît blanche sur la photographie. Observé en réflexion, cet échantillon ne présente pas de réflexion spéculaire ni de coloration forte. Nous pouvons néanmoins remarquer une teinte légèrement bleutée quelle que soit la direction d'observation en réflexion (Figure 3.49b). Ces observations sont cohérentes avec les conclusions précédentes. Ainsi, la couche d'alumine poreuse transmet principalement des longueurs d'onde longues : en présence de substrat, elles y sont réfléchies dans la direction spéculaire puisque, comme on a vu précédemment, le substrat malgré sa texture se comporte comme un miroir en réflexion directe. Quant aux longueurs d'onde courtes, elles sont essentiellement diffusées.

3.3.3.2 Membrane d'alumine poreuse

Afin de valider la conclusion du paragraphe précédent, nous pouvons observer la couche d'alumine poreuse sans substrat. La particularité d'un tel échantillon est qu'on peut l'observer

en transmission : il apparaît orange (Figure 3.49a). En réflexion la membrane ne présente pas de comportement spéculaire et ni coloration forte. Nous pouvons néanmoins remarquer sa couleur légèrement bleutée quelle que soit la direction d'observation en réflexion (Figure 3.49b). Cette expérience confirme que la couche d'alumine poreuse transmet principalement des longueurs d'onde longues : en présence de substrat, elles y sont réfléchies dans la direction spéculaire. Quant aux longueurs d'onde courtes, elles sont essentiellement diffusées.

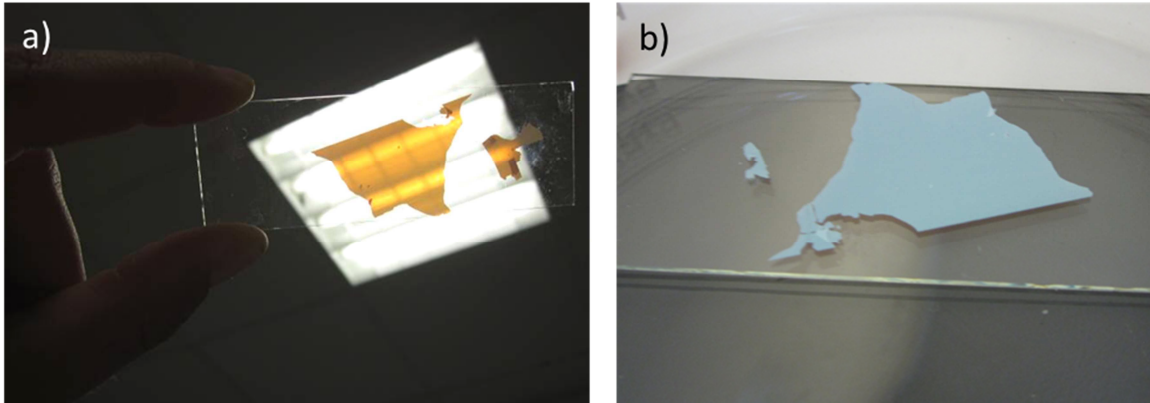


Figure 3.49. Photographie de la membrane d'alumine poreuse en transmission (a) et en réflexion (b).

L'analyse expérimentale de la BRDF des échantillons d'aluminium anodisé ont démontré que les effets colorés observés ne sont pas dus à des phénomènes d'absorption dans la couche poreuse mais bel et bien des phénomènes d'interaction physiques entre le rayonnement lumineux et la structure submicronique de la couche poreuse d'alumine. L'influence des paramètres structuraux sur les effets colorés sont étudiés dans la suite à l'aide de simulation numérique de la BRDF par la méthode modale.

3.3.4 Modélisation par la méthode modale

Dans cette sous-section, nous allons présenter les résultats de simulation par la méthode modale (code Crossed Grating [100]) des propriétés optiques en réflexion observées sur nos structures poreuses sur le substrat d'aluminium. Les caractéristiques structurale et optique de ce dernier ont été étudiées en détail dans la section 3.2. Cette étude a montré que la réflexion directe spéculaire substrat texturé est considérablement plus forte que la retro-réflexion. Ainsi pour les simulations présentées ci-après, le substrat d'aluminium texturé sera considéré comme une surface plane (idéale) en aluminium. Les simulations proposées dans la suite seront mises en regard de théories émises dans la littérature (détaillées dans la partie bibliographique, section 1.5.3) concernant les phénomènes mis en jeu dans les effets colorés de l'alumine poreuse obtenue par anodisation.

3.3.4.1 Modélisation par homogénéisation de la couche poreuse

Comme nous avons vu en sous-section 1.5.3, la coloration de l'aluminium anodisé est parfois expliquée par simple phénomène d'interférences dans la couche d'alumine poreuse qui agit alors comme un matériau homogène transparent. Afin d'évaluer cette théorie, une comparaison entre le spectre de réflexion simulé et la BRDF mesurée pour nos échantillons est présentée ci-après.

D'après la théorie de Maxwell-Garnett [110]–[112], le matériau composite formé d'inclusions discrètes dans un milieu hôte, peut être réduit au matériau homogène avec l'indice effectif qui dépend des indices de réfraction des deux phases (Figure 3.50). La loi de mélange de Maxwell-Garnett s'écrit comme ceci :

$$\varepsilon_{eff} = \varepsilon_1 + 3f\varepsilon_1 \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon_1 - f(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)} \quad (3.20)$$

où ε_{eff} est la constante diélectrique effective, ε_1 et ε_2 sont respectivement les constantes diélectriques des matériaux 1 et 2, et f est la part volumique du matériau 2.

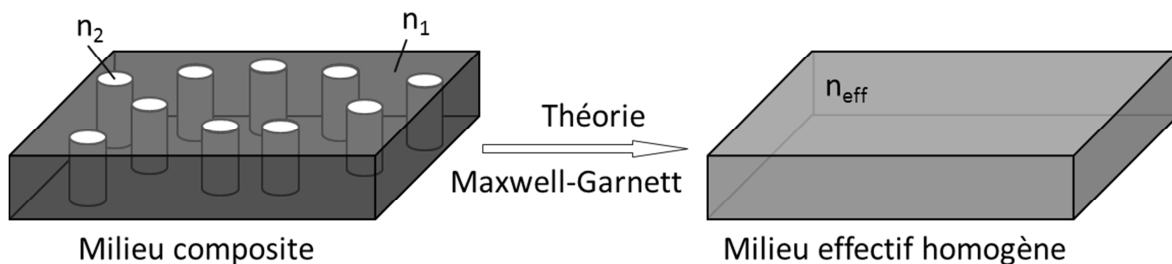


Figure 3.50. Exemple d'un milieu composite pouvant être décrit par la théorie de Maxwell-Garnett.

Les indices effectifs de nos échantillons 54.10, 46.3 et 35.6 ($n_{eff,54}$, $n_{eff,46}$ et $n_{eff,35}$ respectivement) calculés à partir de leur porosité (Tableau 3.3) et de l'indice de réfraction de l'alumine [59] sont montrés sur la Figure 3.51.

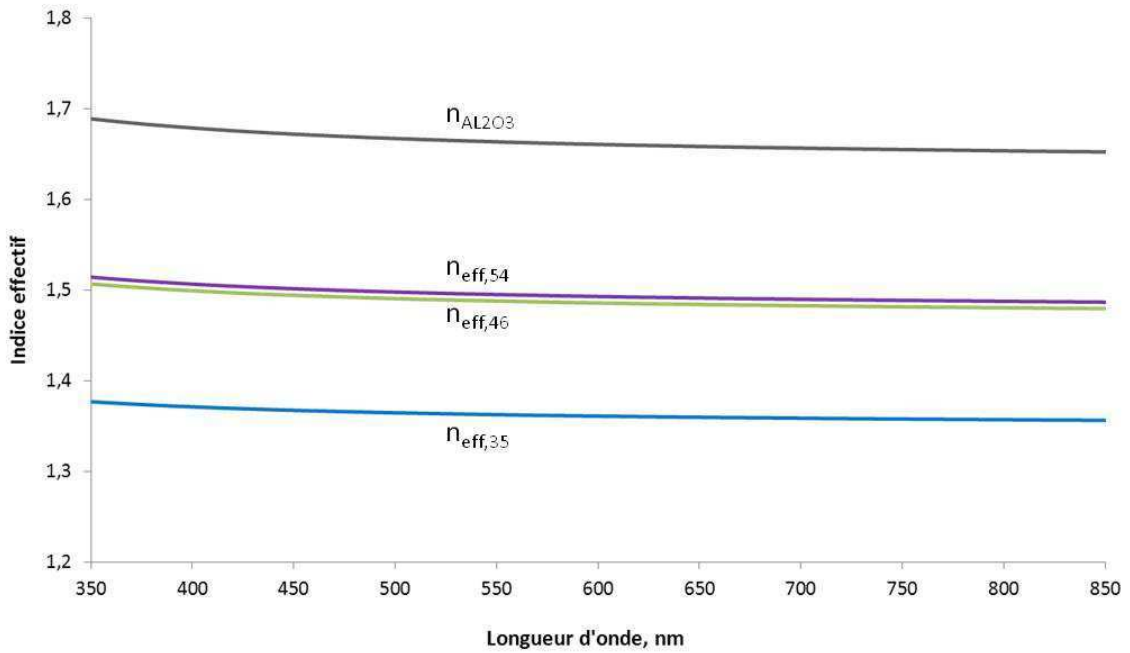


Figure 3.51. Indice de réfraction de l'alumine massive ($n_{\text{Al}_2\text{O}_3}$) et indices effectifs des couches d'alumine poreuse des échantillons 54.10, 46.3 et 35.6 : $n_{\text{eff},54}$, $n_{\text{eff},46}$ et $n_{\text{eff},35}$ respectivement.

Nous pouvons alors simuler par MMF le spectre de réflexion de couches ayant les indices $n_{\text{eff},54}$, $n_{\text{eff},46}$ et $n_{\text{eff},35}$ sur un substrat d'aluminium. Dans ces conditions, ce spectre de réflexion est caractérisé par des oscillations plus ou moins rapprochées en fonction de l'épaisseur et de l'indice effectif. Ces oscillations sont contenues dans une enveloppe constante (horizontale). Les résultats de simulations (moyenne pour les polarisations TE et TM) sont présentés sur les Figure 3.52-Figure 3.54 et comparés aux mesures expérimentales de la BRDF pour chacun des échantillons. La valeur de l'épaisseur (et donc l'espacement des oscillations) est choisie de manière à être cohérente avec l'ordre de grandeur des épaisseurs mesurées expérimentalement (tableau 4.3) puis est ajustée de manière à obtenir des oscillations en adéquation avec les oscillations apparaissant sur les mesures expérimentales de BRDF.

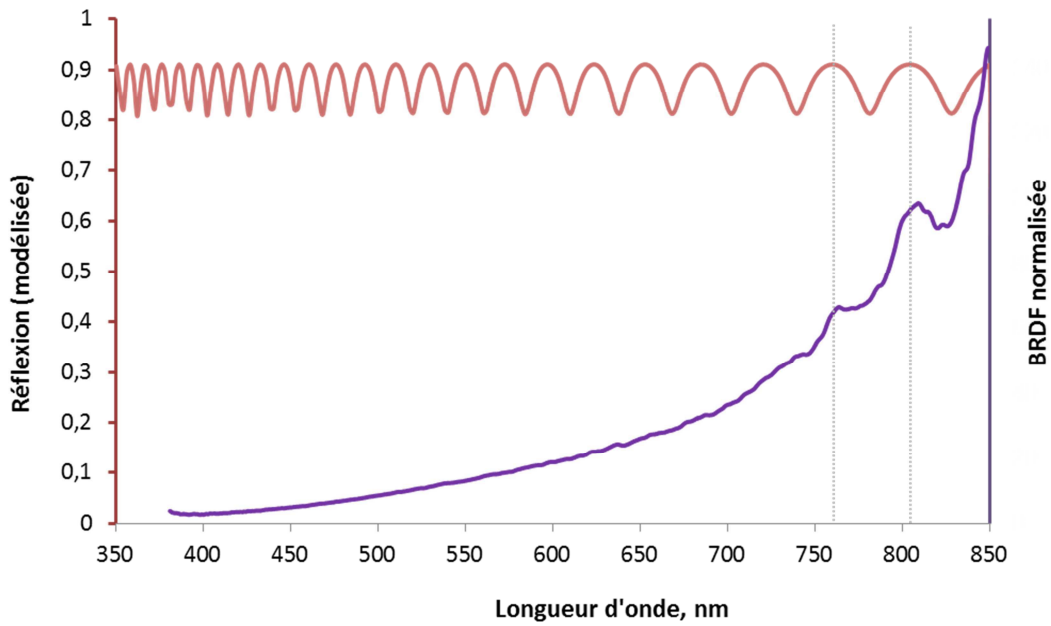


Figure 3.52. La réflexion modélisée par la MMF de la couche homogène d'indice effectif sur un substrat d'aluminium n_{eff}^{54} (en rose) et la BRDF mesurée de l'échantillon 54.10 (en violet).

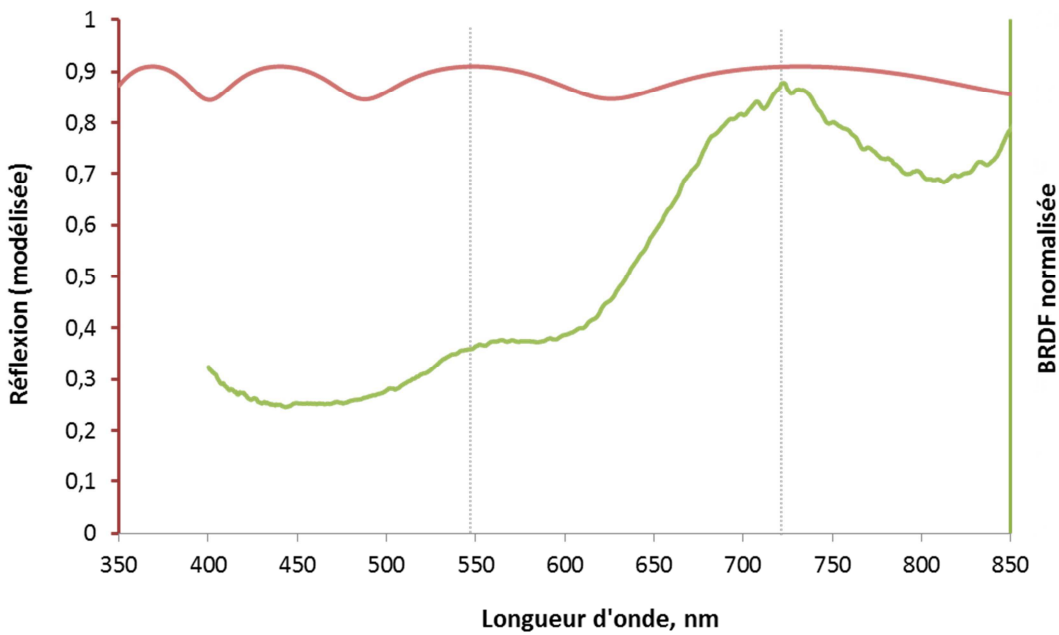


Figure 3.53. La réflexion modélisée par la MMF de la couche homogène d'indice effectif n_{eff}^{46} (en rose) et la BRDF mesurée de l'échantillon 46.3 (en vert).

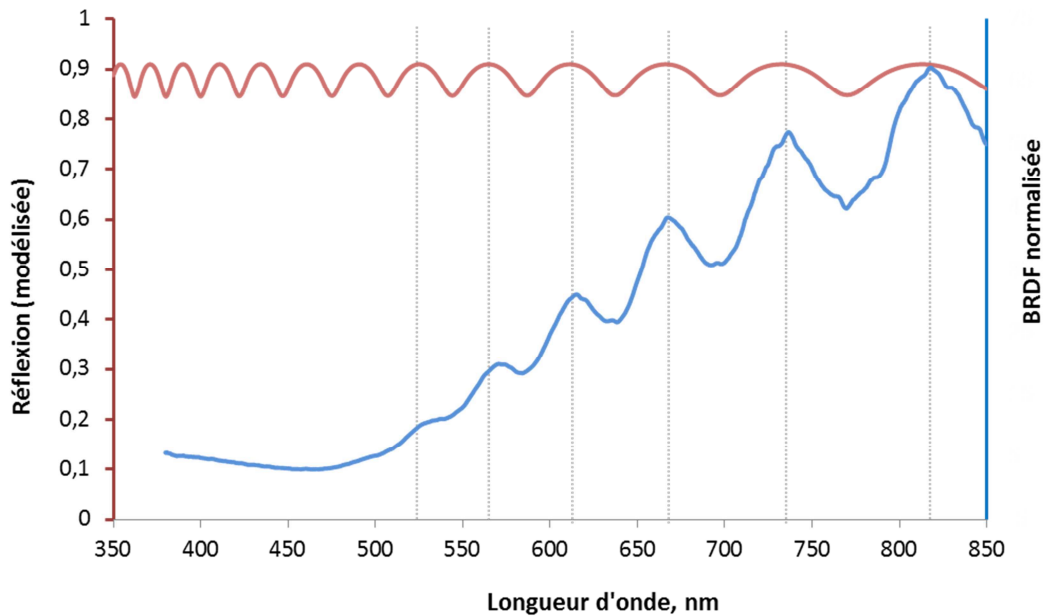


Figure 3.54. La réflexion modélisée par la MMF de la couche homogène d'indice effectif n_{eff}^{35} (en rose) et la BRDF mesurée de l'échantillon 35.6 (en bleu).

Dans cette modélisation par couches homogènes ainsi que pour les mesures, les oscillations du spectre de réflexion sont dues à l'interférence dans la couche de matériau transparent : leurs positions selon la longueur d'onde peuvent être décrites par la condition d'interférences (équation 3.14). En revanche, en assimilant les couches poreuses à des matériaux homogènes, nous ne retrouvons pas la baisse de réflexion pour les courtes longueurs d'onde, observée expérimentalement. Cela signifie, que l'alumine poreuse que nous étudions ne se comporte pas comme un matériau homogène. Les effets colorés ne peuvent s'expliquer simplement par l'interférence dans la couche. La structure et ses caractéristiques dimensionnelles ont donc une influence.

3.3.4.2 Modélisation par une structure poreuse périodique

Comme nous l'avons déjà détaillé dans la partie bibliographique en 3.3.2.3, la coloration des couches d'alumine poreuse est parfois expliquée par un effet de type « cristaux photoniques ». Cette théorie se traduit par la présence d'une bande interdite photonique et donc la non-propagation dans la couche poreuse de certaines gammes de longueurs d'onde. Pour évaluer cette théorie, nous avons modélisé nos couches d'alumine par une structure contenant des pores arrangés en maille hexagonale (Figure 3.55a) sur un substrat d'aluminium. Le spectre de réflexion sur une telle surface a été simulé par MMF. Afin de considérer toutes les orientations de la maille par rapport à la lumière incidente, l'angle avec la normale N (Figure 3.55b) étant toujours de 45° , nous avons balayé les valeurs de l'angle P de 0 à 30° avec un incrément de 5° .

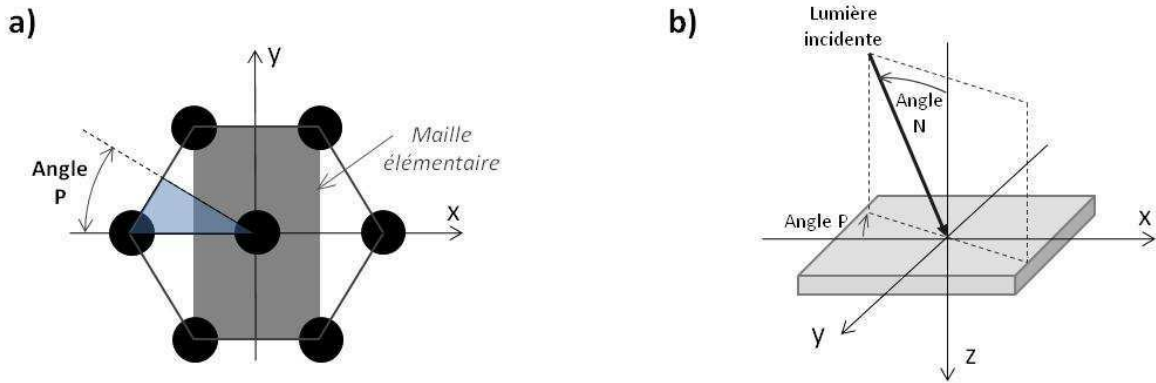


Figure 3.55. Maille hexagonale des pores d'air dans l'alumine considérée pour la modélisation (a) et description géométrique de la direction d'incidence (b).

Pour simuler la réflexion de l'échantillon 54.10, nous avons pris un paramètre de maille (distance entre les pores) de 497 nm et des pores de rayon de 131 nm, ce qui donne une porosité de 0.252. La moyenne des réflexions calculées avec des différents angles P et pour deux polarisations TE et TM est montrée sur la Figure 3.56 (ligne continue rouge). En tenant compte de la distribution des distances entre pores existant dans l'échantillon réel (Figure 3.36), nous avons simulé le spectre de réflexion pour des mailles de 470 et 525 nm (lignes pointillées). On observe que ces trois spectres simulés sont assez similaires.

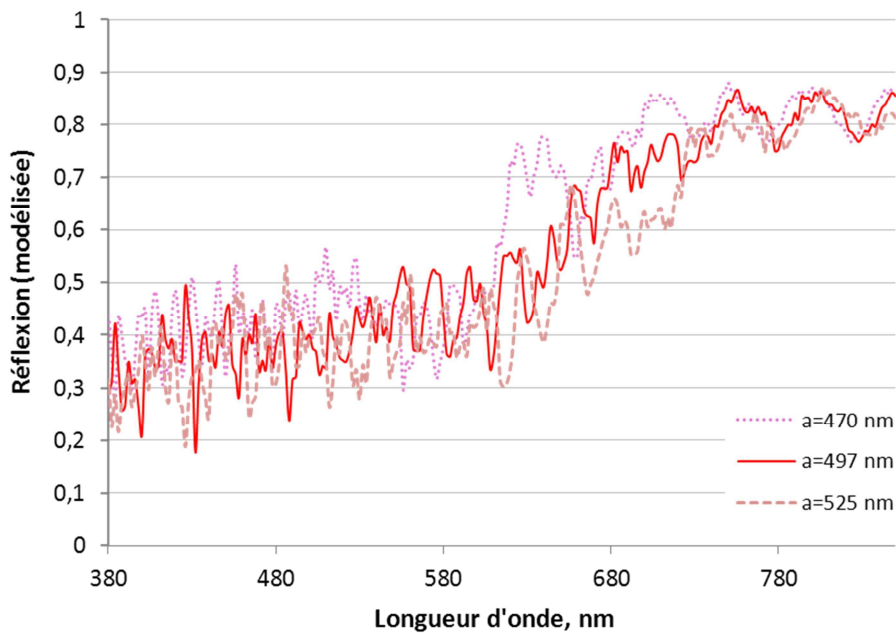


Figure 3.56. Réflexion de la couche d'alumine avec des pores ordonnés en maille hexagonale avec le paramètre de maille de 470, 497 et 525 nm.

La moyenne des spectres de réflexion simulés pour ces trois paramètres de maille est présentée sur la Figure 3.57 et comparée à la BRDF expérimentale.

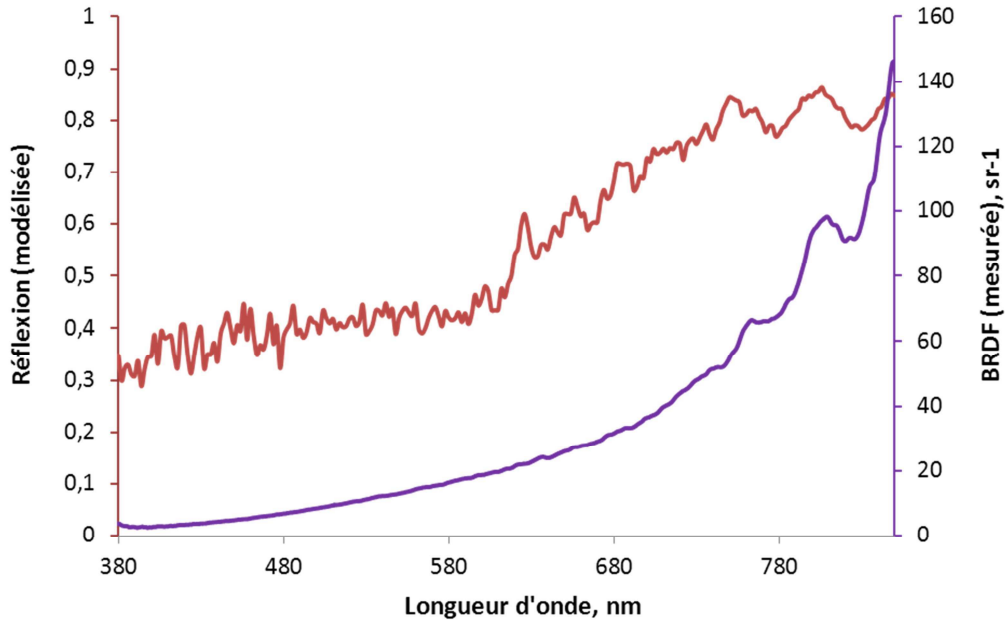


Figure 3.57. Réflexion modélisée par la MMF de la couche d'alumine avec des pores ordonnés en maille hexagonale (la moyenne pour des paramètres de maille de 470, 497 et 525 nm) (en rouge) et la BRDF mesurée de l'échantillon 54.10 (en violet).

De manière analogue, la structure de l'échantillon 35.6 a été représentée par une structure hexagonale avec le paramètre de maille de 334 nm. Sachant que les pores secondaires de cet échantillon sont petits par rapport à la longueur d'onde du visible (voir tableau 3.3), la porosité secondaire a été traitée par homogénéisation. Le résultat du spectre de réflexion simulé est donné sur la Figure 3.58.

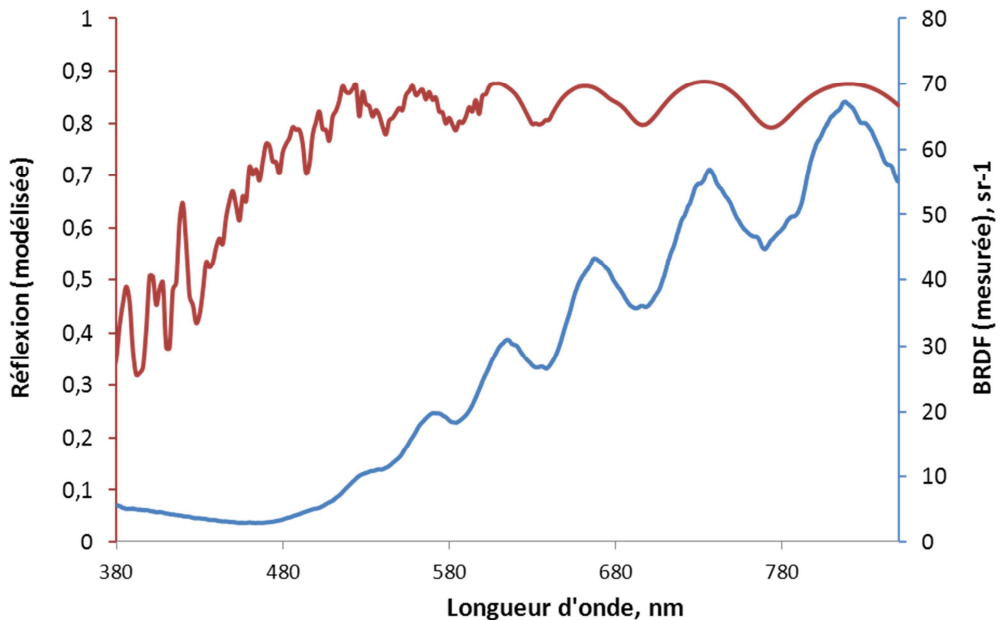


Figure 3.58. Réflexion modélisée par la MMF de la couche d'alumine avec des pores ordonnés en maille hexagonale avec le paramètre de maille de 334 nm (en rouge) et la BRDF mesurée de l'échantillon 35.6 (en bleu).

Sur les Figure 3.57 et Figure 3.58, les spectres simulés présentent encore quelques oscillations (aux grandes longueurs d'onde). Contrairement aux spectres obtenus par modélisation par homogénéisation de la couche (enveloppe horizontale), les spectres simulés présentent une diminution de réflexion pour les courtes longueurs d'onde. Cette diminution s'étale sur un intervalle de longueurs d'onde plus grand dans le cas de l'échantillon 54.10, qui est plus ordonné que le 35.6. Bien que plus pertinente que la modélisation par homogénéisation, la réflexion simulée en considérant la structure périodique n'est pas en bon accord avec le résultat obtenu expérimentalement. Cette simulation introduit une tendance en accord avec les observations expérimentales. En cela une réflexion plus faible aux courtes longueurs d'onde (bleu) est observée, alors qu'une réflexion élevée est observée aux longueurs d'onde longues (rouge). Cependant, le spectre mesuré présente un intervalle de longueurs d'onde pour lesquelles la réflexion est pratiquement nulle. Dans le cas du spectre simulé, les diminutions de réflexion restent légères. L'hypothèse que nous avançons est que le désordre (l'écart de la périodicité) présent dans la structure poreuse réelle est susceptible d'exacerber cette tendance illustrée par la structure périodique. Ainsi dans la suite, nous tenterons d'introduire du désordre dans la structure modèle, tout en gardant des temps de calculs acceptables de manière à simuler au mieux le comportement réel. Nous chercherons en quelque sorte à déterminer le degré de désordre minimal à introduire pour obtenir des effets simulés acceptables.

3.3.4.3 Modélisation par une structure poreuse désordonnée

Nous venons de voir que le comportement de nos structures réelles n'est pas bien décrit par des structures parfaitement ordonnées. Rappelons-nous que la méthode de simulation par MMF ne s'applique qu'à des structures périodiques. Cependant tout en gardant cette approche, nous allons introduire un critère de désordre en considérant une grande maille contenant un plus grand nombre de pores qu'une maille hexagonale. Cette grande maille sera extraite des images MEB de la surface poreuse. Pour illustrer cette approche, nous considérerons l'échantillon 35.6 qui présente une structure poreuse très désordonnée et des effets colorés bien marqués.

Nous avons prélevé plusieurs zones de tailles différentes (de 7 à 31 pores) sur l'image de la surface de l'échantillon réel (Figure 3.59). A partir de ces zones, des grandes mailles ont été construites de manière à respecter les conditions aux limites périodiques. Nous rappelons que dans la méthode modale MMF la maille étudiée est répétée à l'infini dans deux directions.

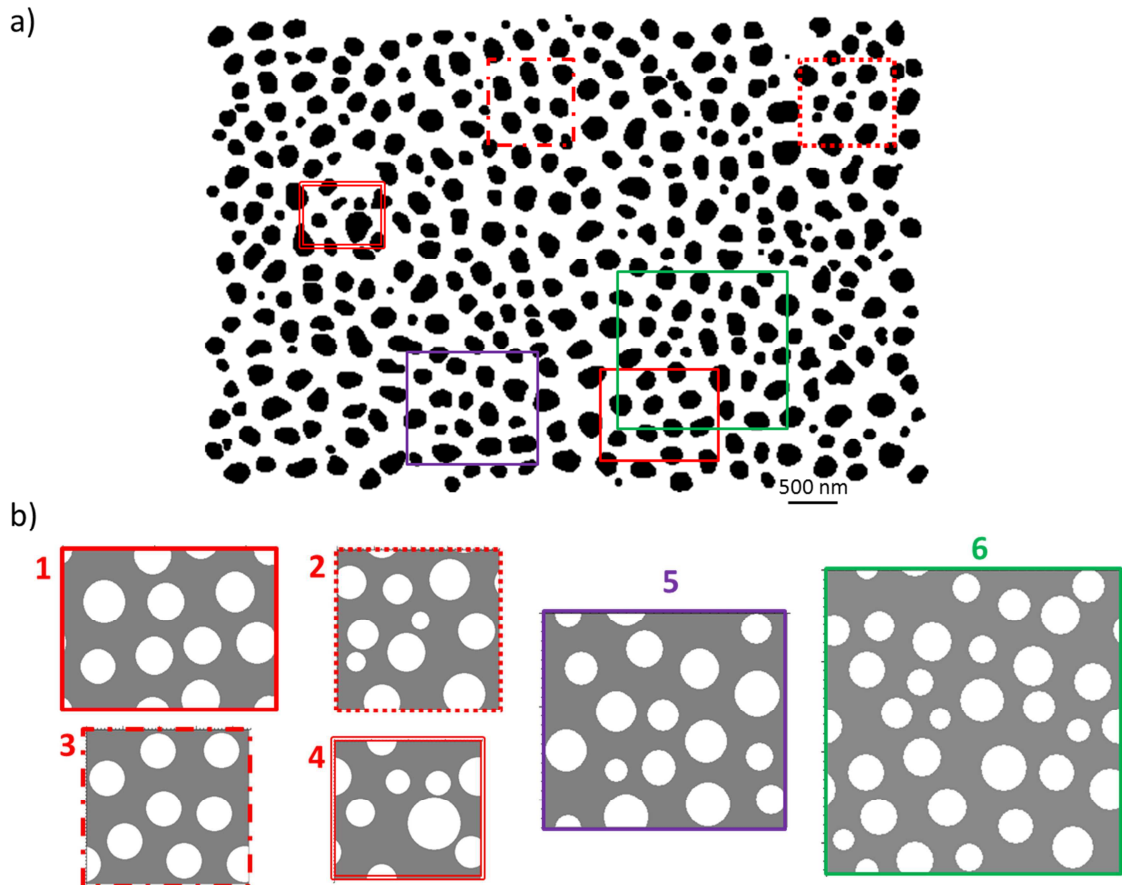


Figure 3.59. Zones 1-6 prélevées de l'image de la surface de l'échantillon 35.6 (a) et leur représentation pour la MMF (pores circulaires). En rouge : zones de 7 à 10 pores ; en violet : zone de 16 pores ; en vert : zone de 31 pores.

Ces grandes mailles ont été étudiées sous un balayage d'orientations par rapport à la lumière incidente (angle P, Figure 3.55b) de 0 à 150° avec incrément de 30°.

La couche d'alumine poreuse de l'échantillon 35.6 est caractérisée par porosité secondaire de 0.2 (voir tableau 3.3). Cette porosité secondaire a été traitée par homogénéisation. Ainsi, un indice effectif (voir l'équation 3.20) pour le matériau composite alumine-porosité secondaire a été utilisé à la place de l'indice de l'alumine.

Nous pouvons voir sur la Figure 3.60 le résultat de modélisation de la réflexion des 6 grandes mailles (moyenne des polarisations TE et TM et de l'ensemble des valeurs de P). Pour toutes les grandes mailles, la baisse de la réflexion pour des longueurs d'onde courtes est beaucoup plus importante que la baisse observée pour le spectre simulé en maille hexagonale (3.3.4.1 et 3.3.4.2). Par ailleurs, on observe une accentuation de la baisse avec l'augmentation de la taille de la grande maille. Cette observation conforte l'hypothèse que l'augmentation de désordre accentue cet effet.

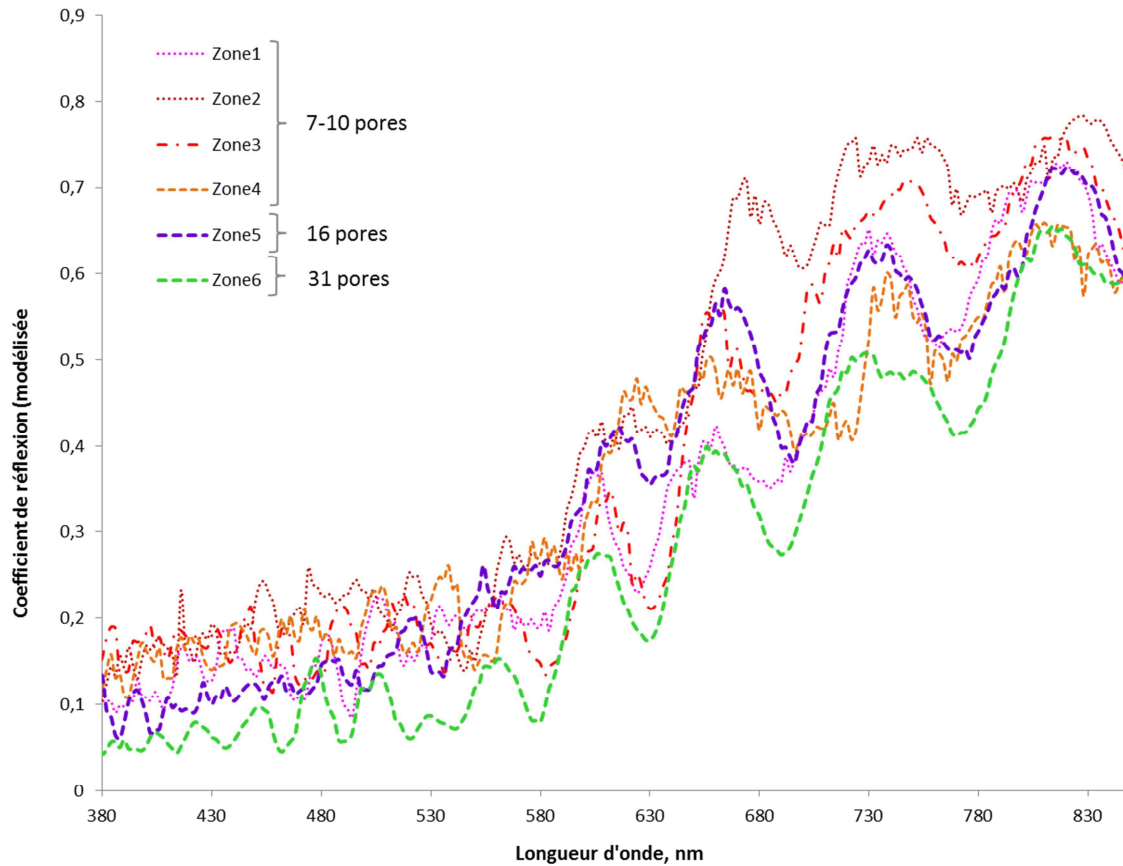


Figure 3.60. Résultat de modélisation par la MMF des zones 1-6 prélevées de l'image de la surface de l'échantillon 35.6. En rouge : zones de 7 à 10 pores ; en violet : zone de 16 pores ; en vert : zone de 31 pores.

Finalement, la Figure 3.61 montre la réflexion simulée obtenue pour les grandes mailles 5 et 6 comparée à la BRDF mesurée expérimentalement sur l'échantillon 35.6. Nous pouvons constater que le résultat de simulation par la MMF est en très bon accord avec l'expérience. Ainsi une grande maille contenant plus de 15 pores présentant un ordre à courte distance sans être périodique semble être représentative de l'échantillon réel. Par ailleurs, l'approche par homogénéisation pour la porosité secondaire semble être adaptée.

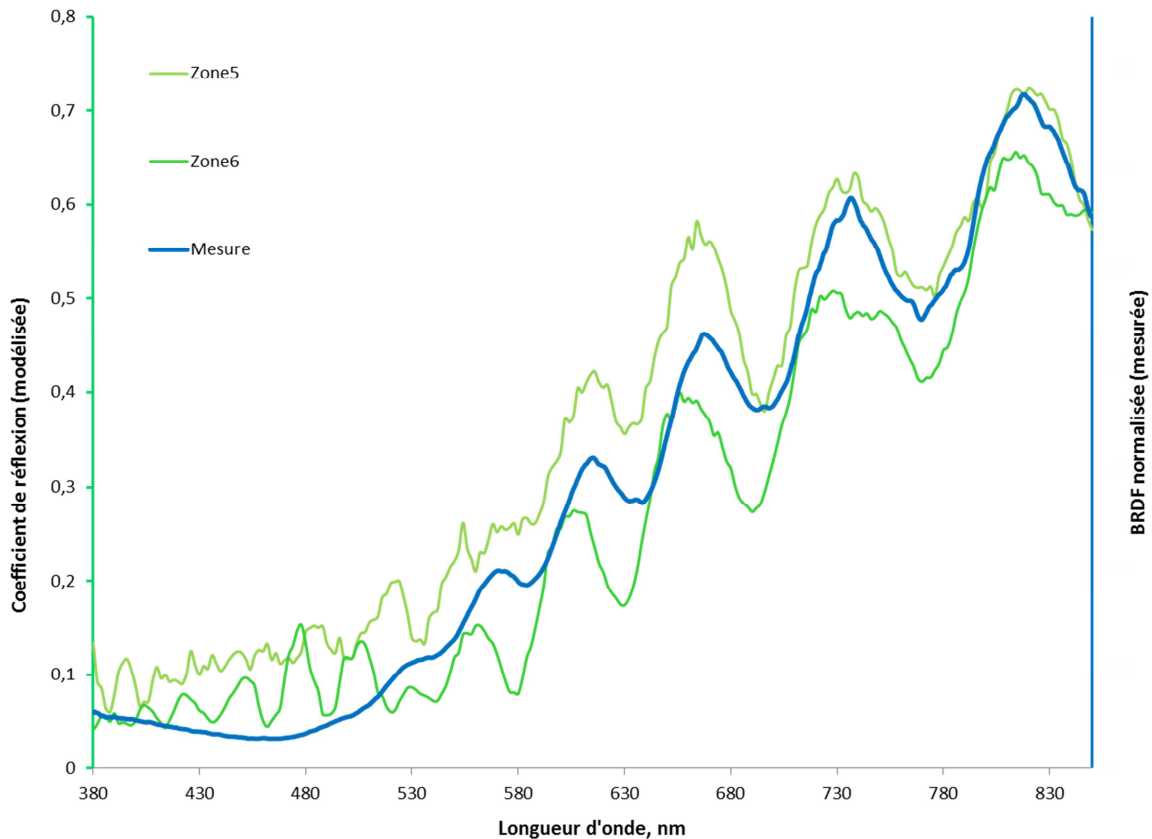


Figure 3.61. Résultat de modélisation par la MMF des zones 5 et 6 (en vert) la BRDF mesurée de l'échantillon 35.6 (en bleu).

3.3.4.4 Modélisation par une structure poreuse avec le désordre aléatoire

L'hypothèse que nous avançons est que le désordre (l'écart de la périodicité) présent dans la structure poreuse réelle est susceptible d'exacerber cette tendance illustrée par la structure périodique. Ainsi dans la suite, nous tenterons d'introduire du désordre dans la structure modèle, tout en gardant des temps de calculs acceptables de manière à simuler au mieux le comportement réel. Nous chercherons en quelque sorte à déterminer le degré de désordre minimal à introduire pour obtenir des effets simulés acceptables.

Pour les calculs du paragraphe précédent nous avons considéré le désordre de la structure réelle en étudiant les différentes zones de notre échantillon. Vu la ressemblance des résultats obtenus pour les distributions très différentes des pores dans l'alumine (zone 1 à 6), nous avons cherché une façon plus simple à introduire le désordre. Nous nous sommes donc intéressés à la possibilité de modéliser la structure réelle par une structure hexagonale « déformée ». Pour générer une telle structure nous pouvons décaler les centres des pores de la structure hexagonale à une distance aléatoire. Les coordonnées des centres (x_{al}, y_{al}) des pores dans une telle structure aléatoire sont déterminées à partir des coordonnées des centres des pores dans une structure hexagonale parfaite x_{al}, y_{al} (Figure 3.62a) :

$$\begin{aligned}x_{al} &= x_{hexa} \cdot (1 + aléat \cdot \varepsilon) \\y_{al} &= y_{hexa} \cdot (1 + aléat \cdot \varepsilon)\end{aligned}\tag{3.21}$$

où *aléat* est un nombre aléatoire entre 0 et 100 divisé par 100. ε est le degré de désordre ou de déformation du réseau hexagonal. Afin que le désordre soit remarquable, nous appliquons telle déformation à la structure de 9 mailles élémentaires d'un réseau hexagonal (Figure 3.62b). Nous obtenons ainsi une structure de 18 pores, ce qui est comparable à la zone 5 de l'échantillon 35.6 avec ces 16 pores.

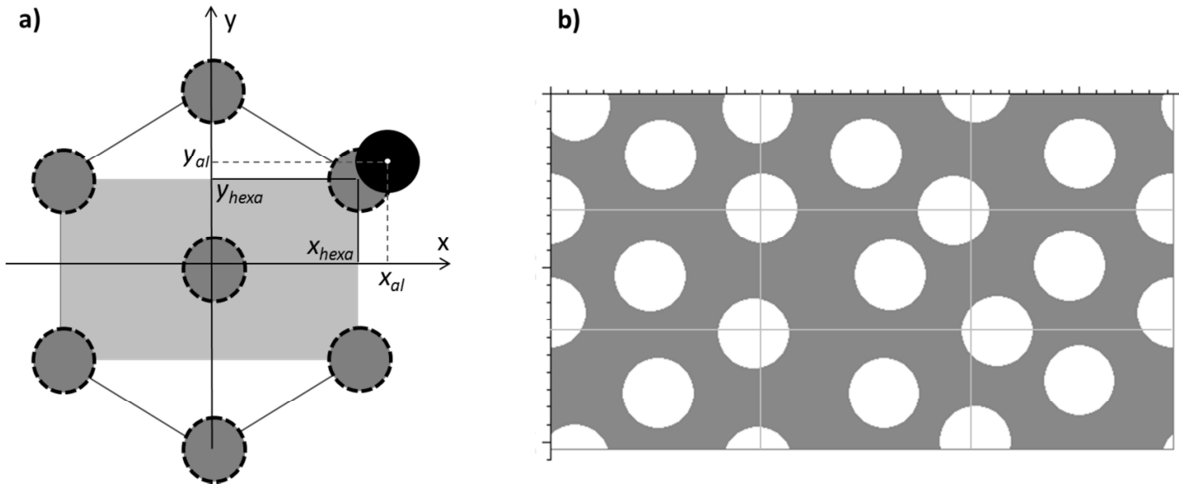


Figure 3.62. Coordonnées du centre de pore dans une maille hexagonale parfaite et déformée (a) ; exemple de la maille complexe d'un réseau hexagonal déformé (b).

Nous avons calculé par la MMF la réflexion d'un réseau hexagonal déformé avec un degré de déformation de 0.3 (valeur arbitraire). Le paramètre de la maille du réseau initial est de 334 nm, ce qui correspond à la distance moyenne entre les pores de l'échantillon 35.6. La Figure 3.63 montre le résultat de cette modélisation comparé à la réflexion modélisée de la zone 5 (3.3.4.3) et à la réflexion mesurée expérimentalement. Les trois courbes sont très similaires. Nous pouvons donc conclure que la structure réelle désordonnée peut être assimilée à une structure hexagonale déformée avec un certain degré de déformation contrôlable grâce au coefficient ε . Cette approche par une maille représentative déformée est beaucoup plus facile à manipuler que l'approche considérant des zones représentatives de l'échantillon réel obtenues à partir d'images MEB. On note que pour la structure d'alumine, la zone représentative correspond, dans les deux approches, à une zone contenant une quinze à vingt pores. Ainsi, en considérant la maille représentative déformée présentée ici, il est possible de simuler le comportement en réflexion d'une surface d'alumine nanostructurée afin de déterminer les réponses spectrales et donc les « couleurs » qu'il est possible d'obtenir par cette technique en fonction des dimensions caractéristiques de la maille et de degré de désordre. Cet outil de simulation pourra être croisé avec les données de la littérature présentant les conditions

expérimentales d'anodisation et les dimensions caractéristiques de la couche d'alumine associées, afin de proposer une palette des couleurs accessibles.

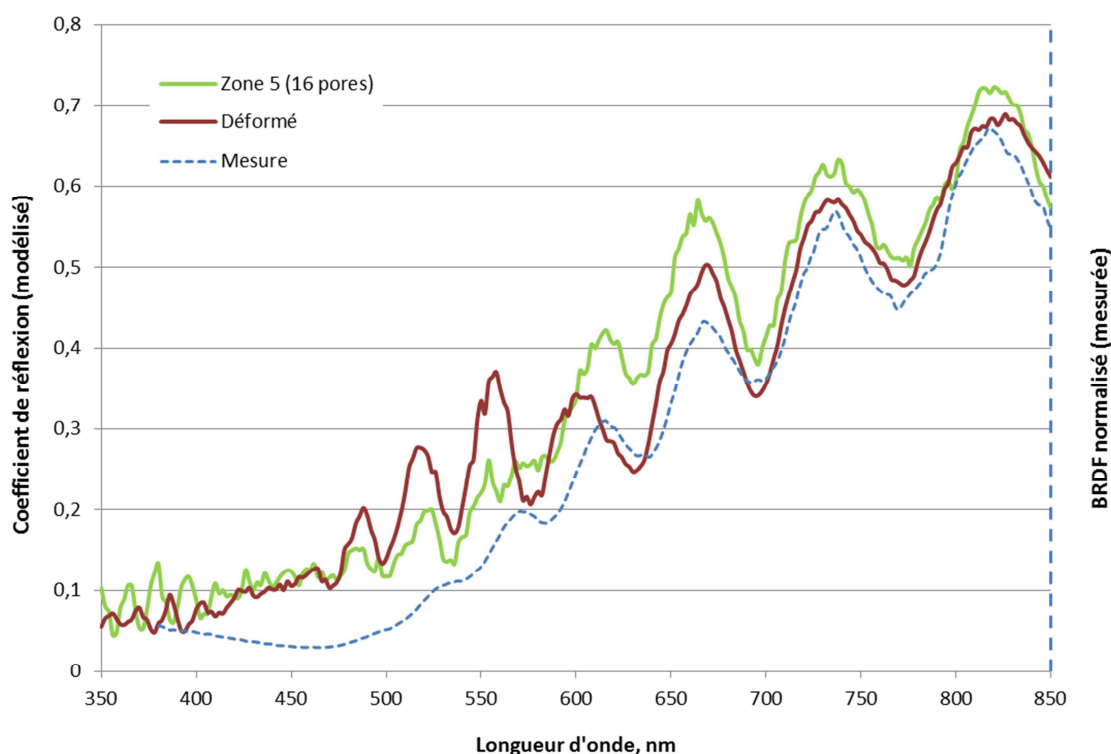


Figure 3.63. Résultat de modélisation par la MMF d'un réseau hexagonal déformé (en rouge) comparé à celle de la zone 5 (en vert) et à la BRDF mesurée de l'échantillon 35.6 (en bleu).

3.3.5 Conclusion sur l'effet de la structure de la couche poreuse

Nous pouvons résumer cette sous-section consacrée à la modélisation des effets colorés en réflexion des couches d'alumine poreuse sur un substrat d'aluminium par des conclusions suivantes :

- Les effets colorés observés ne s'expliquent pas simplement par l'interférence dans la couche : la couche d'alumine poreuse ne se comporte pas comme un matériau homogène, au moins dans le cas des pores de tailles de 300-500 nm qui est comparable avec les longueurs d'onde de la lumière visible. Ainsi, la structure alumine/aire influe sur les propriétés optiques.
- Les structures réelles, qui sont caractérisées par une distance caractéristique entre les pores mais ne présentent pas d'ordre particulier, ne peuvent être modélisés en les assimilant à des structures parfaitement ordonnées.
- Le résultat de modélisation des structures désordonnées représentatives de la structure de l'échantillon réel est en très bon accord avec l'expérience. Ainsi, le désordre dans la

distribution des pores dans l'alumine joue un rôle important dans le comportement de la couche en réflexion.

Rappelons-nous qu'afin de simplifier la modélisation des structures complexes nous avons considéré le substrat, sur lequel se trouve la couche poreuse, comme une surface parfaitement plate. Nous avons vu, néanmoins, que le substrat d'aluminium est en réalité nano-micro-structuré et ses propriétés en réflexion sont complexes. Pour affiner la modélisation des propriétés optiques de l'aluminium anodisé, il faudrait tenir compte de la réflexion du substrat nano-micro-structuré.

3.4 Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, nous avons montré la possibilité de fabriquer par voie électrochimique deux types de matériaux nano-micro-structurés à effets colorés.

L'aluminium nano-micro-structuré, obtenu après la dissolution de la couche d'alumine poreuse, est caractérisé par la coloration en retro-réflexion et le changement de la couleur avec la direction d'observation. Ses propriétés optiques particulières ont été analysées et modélisées. La coloration observée s'explique par le phénomène de diffraction qui a lieu quand la lumière rencontre sur la surface des objets dont la taille est comparable à sa longueur d'onde.

L'aluminium anodisé (anodisation de type poreux) offre des effets colorés quand la taille des pores d'aire dans l'alumine est comparable à des longueurs d'onde du visible. Les propriétés de trois échantillons d'aluminium anodisé ont été analysées expérimentalement. La modélisation par la méthode modale de Fourier nous a permis de démontrer que, premièrement, les couches poreuses ne se comportent pas comme un matériau homogène, et deuxièmement, que le désordre dans la distribution de pores dans l'alumine influe sur ses propriétés optiques. Finalement, le phénomène à l'origine de la coloration observée est le suivant : la couche poreuse transmet plus fortement des longueurs d'onde longues, qui sont ensuite réfléchies par le substrat métallique et apparaissent dans la direction de la réflexion spéculaire. En ce qui concerne des longueurs d'onde courtes, elles sont principalement diffusées.

L'anodisation d'aluminium pour l'obtention des effets colorés est largement étudiée depuis plusieurs années par de nombreux chercheurs. Par contre, la structuration d'aluminium grâce à la même technique, à notre connaissance n'a encore jamais été utilisée. Elle peut être proposée comme la méthode bon marché de nano-micro-structuration de la surface métallique qui offre des effets gonio-apparents.

Conclusion générale

Ce mémoire expose une approche originale de l'étude de surfaces nano-structurées ayant des effets de rendu visuel à l'aide de la mesure de la fonction de distribution de réflectance bidirectionnelle (BRDF). Les surfaces étudiées proviennent d'une technologie d'anodisation de l'aluminium. C'est une technique de structuration de surface à l'échelle submicronique, elle permet de structurer de grandes surfaces et est mature industriellement. Dans le cadre de cette thèse la technique d'anodisation est optimisée à la question d'obtention des couleurs structurales. Se conformant aux exigences de la radiométrie et de la colorimétrie, notre travail se situe également à la convergence de deux grands domaines qui sont l'électromagnétisme et le rendu visuel. Le but de ce travail a été de proposer une approche alternative des études ultérieures sur la question d'effets optiques singuliers.

Tout d'abord, nous avons rappelé l'état de l'art sur les questions développées dans notre travail. Le premier chapitre est donc une « boîte à outils » permettant de situer l'intérêt des différents moyens employés dans le mémoire : optique scalaire et électromagnétisme, approche radiométrique et colorimétrique, méthode de mesure et finalement nano-structuration par l'anodisation. En particulier, nous avons remarqué que l'influence de la structure des surfaces anodisées sur ses propriétés optiques n'a pas été étudiée.

En premier lieu, le projet a concerné la mise en place d'un outil inédit de caractérisation de la BRDF. L'instrument de mesure a été conçu tant sur le plan mécanique, optique et informatique afin d'atteindre des spécifications pour la caractérisation des surfaces gonio-apparentes. D'une part, nous avons réalisé un éclairage polychromatique basée sur un objectif télécentrique et permettant d'illuminer une grande surface en gardant une faible divergence de la lumière incidente. D'autre part, le système de réception permet d'acquérir la lumière de tout le spectre du visible simultanément, offre une très bonne dynamique, une bonne résolution spectrale et angulaire tout en évitant un angle mort important de mesure. Par ailleurs, nous avons adapté la partie électronique, mécanique et logicielle à la question des mesures de BRDF pour proposer une représentation conforme des données, comme la littérature le mentionne. De plus, la qualité de notre instrument a été étudiée sur le plan des erreurs de mesures. Des mesures avec un composant-étalon, le spectralon, confirment les performances de notre instrument. D'autres mesures sur une surface gonio-apparente industrialisée ont montré l'importance de nos choix lors de la conception de l'instrument (par exemple, haute résolution angulaire), pour caractériser des changements brusques des propriétés optiques.

Dans une troisième partie, nous faisons une étude systématique sur des surfaces nano-structurées avec deux cas très différents. Le premier cas est une surface d'aluminium

« texturée » après anodisation et dissolution par voie chimique de la matière diélectrique : elle correspond à une série de nano-sphères désignées par le nom de cupules dans ce mémoire. La surface possède un pavage quasi-aléatoire de ces cupules, mais une forme hexagonale s'observe à courte distance. Les effets optiques colorés en lumière blanche s'observent ici en rétro-réflexion. Après une caractérisation par technique d'AFM, nous avons proposé avec succès une approche optique scalaire très simplifiée pour expliquer le comportement optique d'une telle surface texturée. Ensuite, à l'aide d'une méthode électromagnétique rigoureuse, en utilisant une méthode modale, nous avons confirmé le comportement.

Enfin, nous avons étudié de manière très complète le cas d'une surface d'aluminium poreuse, constituée de deux matières : les pores cylindriques d'air dans la matrice d'alumine. Une caractérisation systématique avec la microscopie électronique a montré une surface aux propriétés spatiales bien précises. Sur le plan statistique, il a été possible d'observer des distributions quasi-gaussiennes des rayons des pores et des distances entre pores. De même, la transformée de Fourier des images à microscopie électronique a clairement démontré un ordre à courte distance, suivant la préparation de l'échantillon. Ces données recueillies ont permis d'alimenter une simulation électromagnétique rigoureuse qui a donné un excellent accord avec les mesures optiques tenant compte des erreurs de mesures. Ce passage de l'expérience à la simulation s'est fait avec une méthode très originale utilisant une moyenne de toutes les orientations possibles et de zones différentes sur la surface. On démontre clairement que les effets colorés observés en réflexion spéculaire ne s'expliquent pas simplement par des effets d'interférence en couche minces, mais résultent de l'interaction plus complexe avec les nanostructures sans ordre parfait.

Ce travail peut donner lieu à plusieurs perspectives. En premier, au niveau instrumental, des solutions de représentation, de classification, de perception et d'enregistrement des données sont à approfondir. En effet, la quantité de données disponibles est élevée et probablement redondante dans certaines situations. De même, pour l'instant, l'échantillon doit fonctionner en réflexion : le cas de la transmission peut aussi se trouver utile pour divers applications dans le visible. Enfin, l'accès à l'étude de la polarisation des surfaces nano- ou micro-structurées en lumière polychromatique donnera très probablement des informations supplémentaires sur le comportement optiques de ces surfaces.

Au niveau de la simulation électromagnétique, il est évident que la démarche proposée serait utile pour de nombreux cas d'effets colorés des structures submicronique avec l'ordre à courte distance. Il faudrait donc « alimenter » notre méthode par d'autres nanostructures exceptionnelles afin d'avoir un catalogue plus large d'effets. Les comparaisons entre simulation et expérience n'ont été faites ici que dans des cas précis où la vérification était simple, mais les cas plus complexe d'éclairément avec des sources aux propriétés spécifiques (réponse spectrale dans l'infrarouge, polarisation, etc...) serait à approfondir. De plus, le calcul complet de la

Conclusion générale

distribution de réflectance représente un potentiel non négligeable dans le domaine de la nanotechnologie. En effet, il existe encore de nombreux cas insoupçonnés de nanostructures à étudier comme dans la matière vivante. On peut également imaginer le cas inverse : à partir d'un catalogue d'effets colorés, proposer des nanostructures pour les mesurer avec notre instrument.

ANNEXE A. LA THEORIE ELECTROMAGNETIQUE RIGoureuse (METHODE MODALE DE FOURIER).....	162
ANNEXE B. ETUDE DES LENTILLES POUR LE BRAS D'ECLAIRAGE D'OPTIMINES	168
ANNEXE C. CODE MATLAB POUR LE CHANGEMENT DE REPERES ECHANTILLON ($\theta_i, \theta_r, \phi_r$) – INSTRUMENT ($\alpha, \beta, \gamma, \delta$).....	177
ANNEXE D. FONCTIONS COLORIMETRIQUES DU SYSTEME XYZ CIE	182
ANNEXE E. LA MICROSCOPIE A FORCE ATOMIQUE	184
ANNEXE F. CODE MATLAB POUR LE CALCUL DE LA DIFFRACTION PAR UN RESEAU DE CUPULES	186
ANNEXE G. LA MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE.....	190
ANNEXE H. CALCUL DE LA DISTANCE MOYENNE ENTRE LES PORES ET DU RAYON MOYEN A PARTIR DES IMAGES BINAIRES.....	192

Annexe A. La théorie électromagnétique rigoureuse (méthode modale de Fourier)

En dehors des approximations données par la théorie scalaire de la lumière, il est nécessaire d'utiliser une nouvelle approche plus rigoureuse se basant sur la résolution des équations de Maxwell.

Pour la résolution du cas de la diffraction, une solution analytique rigoureuse est trop difficile à trouver même pour des situations simples. En effet, il s'agit de satisfaire en même temps les conditions aux limites et les équations de Maxwell pour toutes les composantes du champ électromagnétique. La méthode modale a été retenue pour étudier et comprendre la diffraction d'une onde électromagnétique par des structures monodimensionnelles périodiques, c'est à dire des réseaux multi-niveaux infinis. La démonstration qui suit est essentiellement inspirée par l'ouvrage de Herzig [11] et traite les réseaux sont des composants modulés en relief. La Figure A.1 présente un exemple de composant périodique infini avec les notations nécessaires pour la suite de la démonstration.

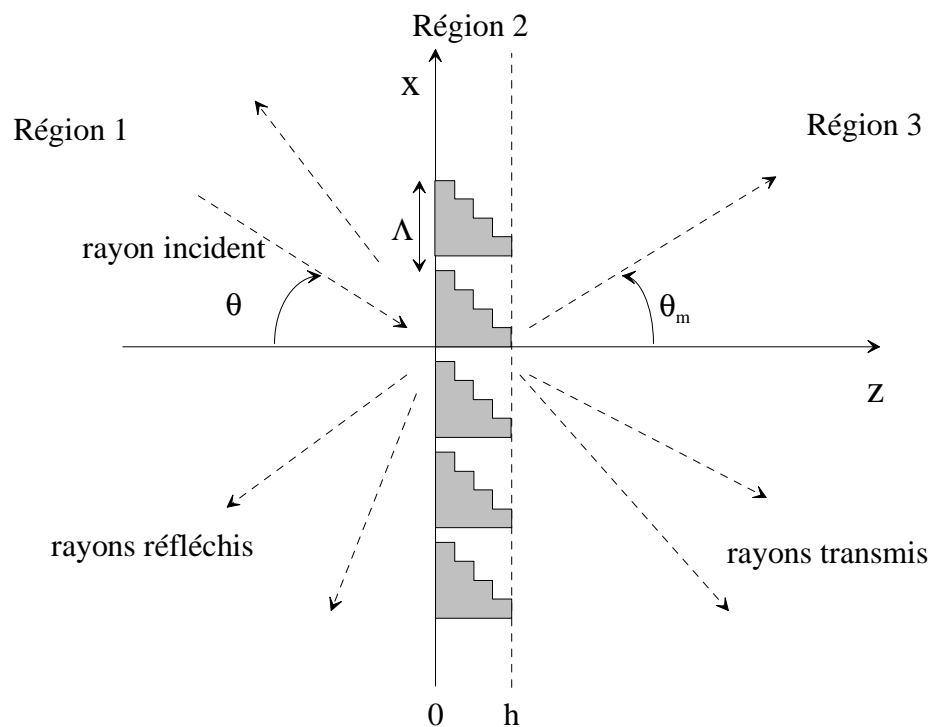


Figure A.1. Représentation de la diffraction d'une onde électromagnétique par un réseau périodique de pas Λ .

Dans la méthode modale, la résolution peut se diviser en trois étapes principales :

- il s'agit de trouver une expression du champ électromagnétique dans les régions 1, 2 et 3 définies dans la Figure A.1.
- Ensuite, il faut appliquer les conditions de continuité aux interfaces pour lier les champs des différentes régions du système étudié.
- Enfin, il faut résoudre un système d'équations linéaires par des moyens numériques adaptés.

Les équations de Maxwell appliquées à une structure monodimensionnelle périodique

Soit une onde électromagnétique de pulsation ω définie par son champ électrique $\vec{E}(\vec{r})$, son champ magnétique $\vec{B}(\vec{r})$, son champ d'induction électrique $\vec{D}(\vec{r})$ et son champ d'induction magnétique $\vec{H}(\vec{r})$ au point $\vec{r}(x, y, z)$. Si des solutions périodiques dans le temps sont recherchées, les équations de Maxwell deviennent :

$$\begin{aligned}\vec{\nabla} \times \vec{E}(\vec{r}) &= i\omega \vec{B}(\vec{r}) & \vec{\nabla} \cdot \vec{D}(\vec{r}) &= \rho(\vec{r}) \\ \vec{\nabla} \times \vec{H}(\vec{r}) &= \vec{J}(\vec{r}) - i\omega \vec{D}(\vec{r}) & \vec{\nabla} \cdot \vec{B}(\vec{r}) &= 0\end{aligned}\tag{A.1}$$

$\rho(\vec{r})$ et $\vec{J}(\vec{r})$ sont respectivement la densité de charge et de courant électrique.

Les relations de conservation des quatre champs de vecteurs sont également écrites à l'interface entre deux milieux. A la surface limite entre les milieux 1 et 2, nous définissons le vecteur unitaire normal à la surface et la densité de charge sur la surface ρ_s ainsi que la densité de courant de surface \vec{J}_s . Le vecteur de Poynting $\vec{s} = \vec{E} \times \vec{H}$ permet de mesurer les quantités d'énergie du champ électromagnétique par unité de surface et par unité de temps. A partir du spectre angulaire, il est possible de démontrer qu'un réseau périodique éclairé par une onde plane génère un ensemble d'ondes planes propagatives. La théorie développée par la suite permet de prédire les champs diffractés de ces ondes planes, si la géométrie du problème est connue.

Reprenons la Figure A.1 : il s'agit d'un réseau infini dans les directions transverses \vec{e}_x et \vec{e}_y . Le milieu modulé 2 est de période Λ dans la direction \vec{e}_x et son épaisseur est notée h . Les milieux 1 et 3 sont supposés homogènes et diélectriques.

Une onde plane d'angle d'incidence θ va être diffractée en ondes transmises et réfléchies dans des directions particulières.

Les milieux sont supposés isotropes et linéaires, les relations scalaires suivantes sont employées :

$$\begin{aligned}
\vec{D}(\vec{r}) &= \varepsilon(\vec{r})\vec{E}(\vec{r}) = \varepsilon_0 \varepsilon_r(\vec{r})\vec{E}(\vec{r}) \\
\vec{B}(\vec{r}) &= \mu(\vec{r})\vec{E}(\vec{r}) \\
\vec{J}(\vec{r}) &= \sigma(\vec{r})\vec{E}(\vec{r})
\end{aligned} \tag{A.2}$$

$\vec{\varepsilon}(\vec{r})$, $\vec{\mu}(\vec{r})$ et $\vec{\sigma}(\vec{r})$ sont respectivement la permittivité ou constante diélectrique, la perméabilité magnétique et la conductivité électrique. Comme ε_0 est la permittivité du vide, $\vec{\varepsilon}_r(\vec{r})$ est appelé la permittivité relative du matériau. Dans notre cas d'étude, les milieux ne sont pas magnétiques, ainsi la perméabilité magnétique est égale à celle du vide.

Il est possible de définir une permittivité relative complexe $\hat{\varepsilon}_r$ et donc un indice de réfraction complexe \hat{n} :

$$(\hat{n})^2 = \hat{\varepsilon}_r = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} + i \frac{\sigma}{\varepsilon_0 \omega} \tag{A.3}$$

A partir de l'expression (A.3), l'équation différentielle régissant le champ électrique s'écrit sous une forme connue :

$$\frac{\partial^2 E_y(x, z)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 E_y(x, z)}{\partial z^2} + k^2 \cdot \hat{\varepsilon}_r(x, z) \cdot E_y(x, z) = 0 \tag{A.4}$$

Le champ électrique \vec{E} est dirigé suivant la composante \vec{e}_y : nous parlons alors de polarisation transverse électrique (TE). L'expression de l'équation différentielle régissant le champ magnétique $H_y(x, z)$ (polarisation du mode transverse magnétique TM) se déduit de la même manière.

Le champ électromagnétique en dehors du réseau

Soit le champ total U pour une polarisation quelconque TE ou TM. Il est la somme de l'onde incidente U_I et de l'onde diffractée U_D . Traitons le cas d'une onde plane pour U_I avec un angle d'incidence θ . Le champ U_I est non-nul seulement dans la région 1 :

$$U_I(x, z) = e^{ikn_1(x \sin \theta + z \sin \theta)} \tag{A.5}$$

Le champ U_I est considéré d'amplitude unité. D'après le théorème de Floquet–Bloch et les conditions aux limites, le champ U_D est pseudo-périodique. U_D peut s'exprimer au moyen de séries de Fourier par rapport à x :

$$U_D(x, z) = \sum_{m=-\infty}^{m=\infty} G_m(z) e^{i\alpha_m x} \tag{A.6}$$

avec $G_m(z)$ les coefficients de Fourier et également :

$$\alpha_m = \alpha_o + \frac{2\pi m}{\Lambda} \quad (\text{A.7})$$

Dans les milieux 1 et 3, l'équation différentielle de propagation (A.4) peut se mettre sous la forme d'équations de Helmholtz à coefficients constants :

$$\frac{\partial^2 U(x, z)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 U(x, z)}{\partial z^2} + k^2 \cdot \hat{n}_p^2(x, z) \cdot U(x, z) = 0 \quad (\text{A.8})$$

avec $p = 1, 3$ correspondant aux milieux d'indice n_1 et n_3 .

Si cette dernière expression pour $U_D(x, z)$ est résolue à l'aide de (A.6) et de (A.7), nous obtenons pour le milieu 3 :

$$G_m(z) = T_m \cdot e^{it_m(z-h)} + R_m \cdot e^{it_m(z-h)} \quad (\text{A.9})$$

avec :

$$t_m = \begin{cases} \sqrt{(kn_3)^2 - \alpha_m^2} & \text{si } |\alpha_m| < kn_3 \\ i\sqrt{(kn_3)^2 - \alpha_m^2} & \text{si } |\alpha_m| > kn_3 \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \quad (\text{A.10})$$

Comme il n'y a pas de sources émettrices dans la région 3, R_m est nul. Le champ transmis s'exprime alors comme une expansion de Rayleigh :

$$U_D(x, z) = \sum_{m=-\infty}^{m=\infty} T_m e^{i(\alpha_m x + t_m(z-h))} \quad (\text{A.11})$$

Si les valeurs de t_m sont réelles, cette dernière expression donne le champ transmis des ordres de diffraction. Si ces mêmes valeurs sont imaginaires, elles représentent des ondes évanescentes du réseau et décroissent en s'éloignant du milieu modulé. De manière équivalente, le champ réfléchi dans le milieu 1 peut s'écrire :

$$U_R(x, z) = \sum_{m=-\infty}^{m=\infty} R_m e^{i(\alpha_m x + r_m z)} \quad (\text{A.12})$$

avec :

$$r_m = \begin{cases} \sqrt{(kn_1)^2 - \alpha_m^2} & \text{si } |\alpha_m| < kn_1 \\ i\sqrt{(kn_1)^2 - \alpha_m^2} & \text{si } |\alpha_m| > kn_1 \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \quad (\text{A.13})$$

L'objectif est également de calculer l'efficacité dans chaque ordre de diffraction : il est donc nécessaire de calculer la composante suivant \vec{e}_z du vecteur de Poynting normalisée par l'énergie de l'onde incidente. L'efficacité de diffraction dans l'ordre m réfléchi se met sous la forme :

$$\eta_R^m = |\mathbf{R}_m|^2 \cdot \operatorname{Re} \left(\frac{\mathbf{r}_m}{\mathbf{r}_o} \right) \quad (\text{A.14})$$

Re représente la fonction partie réelle. Les ordres m de diffraction transmis par le milieu modulé ont une efficacité donnée par l'expression :

$$\eta_T^m = \text{Cte} \cdot |\mathbf{T}_m|^2 \cdot \operatorname{Re} \left(\frac{\mathbf{t}_m}{\mathbf{r}_o} \right) \quad (\text{A.15})$$

La constante Cte est égale à 1 pour la polarisation TE. Elle est égale à $(n_1/n_3)^2$ pour la polarisation TM. Les ordres évanescents ne propagent pas d'énergie suivant la composante \vec{e}_z .

Le champ dans le milieu modulé

Attardons-nous surtout sur le cas de la polarisation TE. Il est possible de faire une séparation des variables du champ électrique, car le champ est seulement modulé suivant la composante en \vec{e}_x . Par une séparation des variables $\mathbf{E}_y(x, z) = \mathbf{X}(x) \cdot \mathbf{Z}(z)$ dans l'équation (A.4) (avec E_y d'amplitude unitaire), deux équations différentielles sont obtenues, l'une pour $\mathbf{X}(x)$:

$$\frac{d^2 \mathbf{X}(x)}{dx^2} + (k^2 \hat{\epsilon}_r(x) - \gamma^2) \cdot \mathbf{X}(x) = 0 \quad (\text{A.16})$$

et pour $\mathbf{Z}(z)$:

$$\frac{d^2 \mathbf{Z}(z)}{dz^2} + \gamma^2 \cdot \mathbf{Z}(z) = 0 \quad (\text{A.17})$$

où γ^2 est la constante de séparation. Ainsi, la solution de l'équation (A.17) se met sous la forme :

$$\mathbf{Z}(z) = a \cdot e^{i\gamma z} + b \cdot e^{-i\gamma(z-h)} \quad (\text{A.18})$$

où a et b sont les constantes à déterminer. Dans le cas de la première équation, la permittivité relative complexe et la fonction $\mathbf{X}(x)$ sont écrites à l'aide d'une série de Fourier :

$$\hat{\epsilon}_r(x) = \sum_{p=-\infty}^{\infty} \epsilon_p \cdot e^{i2\pi \frac{px}{\Lambda}} \quad (\text{A.19})$$

De plus, $\mathbf{X}(x)$ est exprimé sous la forme d'une solution pseudo-périodique :

$$\mathbf{X}(x) = \sum_{m=-\infty}^{\infty} P_m \cdot e^{i\alpha_m x} \quad (\text{A.20})$$

Ainsi, un système matriciel doit être résolu :

$$\left\{ \begin{array}{l} \sum_{m=-\infty}^{\infty} (k^2 \epsilon_{1-m} - \alpha_m^2 \delta_{lm}) \cdot P_m = \gamma^2 \cdot P_l \\ M \cdot P = \gamma^2 P \\ \text{avec } M = k^2 \epsilon_{1-m} - \alpha_m^2 \delta_{lm} \end{array} \right. \quad (\text{A.21})$$

Les valeurs γ_n sont les racines carrées des valeurs propres de la matrice M_{lm} . P_{ln} sont alors les vecteurs propres du système : le système matriciel peut être résolu numériquement sans grande difficulté. En tenant compte de (A.18) et de (A.20), il est donc possible de reconstituer le champ électrique $E_y(x,z)$ en polarisation TE avec la résolution numérique du système (A.21) :

$$E_y(x,z) = \sum_{l=-\infty}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} P_{ln} \cdot e^{i\alpha_l x} \cdot (a_n e^{i\gamma_n z} + b_n e^{-i\gamma_n(z-h)}) \quad (\text{A.22})$$

Annexe B. Etude des lentilles pour le bras d'éclairage d'OptiMines

Pour réaliser la configuration du bras d'éclairage d'OptiMines, montrée sur la Figure 2.3, nous avons étudié deux types d'achromat : sphérique et asphérique. Rappelons-nous que les achromats asphériques sont conçus pour diminuer des aberrations sphériques. Pour les lentilles L1 et L2 nous avons choisi le diamètre de 12.5 mm et la focale de 20 mm. Les tableaux B.1 et B.2 présentent les caractéristiques des achromats simple et asphérique ayant tous deux le même diamètre (12.5 mm) et la même distance focale (20 mm).

Surface	Rayon de courbure, mm	Épaisseur, mm	Rayon, mm	Matériau
1	13,98	5,25	6,25	S-BAH11
2	-9,35	1,1	6,25	N-SF10
3	-76,14	16,2	6,25	

Tableau B.1. Caractéristiques du doublet achromatique asphérique F 49659 (réf. Edmund Optics) de 12.5 mm de diamètre et avec la focale de 20 mm.

Surface	Rayon de courbure, mm	Épaisseur, mm	Rayon, mm	Matériau	Particularité surface	Coefficient de déformation	
						4 ^{ème} ordre	6 ^{ème} ordre
1	13,3	5	6,25	S-LAL8			
2	-20	1,5	6,25	S-TIH53			
3	0	0,08	6,25	GLASS1 (modèle, indice de réfraction 1,517)			
4	-204,488037		6,25		Asphérique	7,3056e-5	-3,713e-7

Tableau B.2. Caractéristiques du doublet achromatique asphérique F 49659 (réf. Edmund Optics) de 12.5 mm de diamètre et avec la focale de 20 mm.

Le logiciel de conception optique OSLO (CAE) permet la simulation et l'analyse de systèmes optiques utilisant des optiques à la fois géométriques et physiques. Nous avons utilisé la version gratuite OSLO-Edu afin d'analyser la qualité du faisceau lumineux traversant des optiques que nous utilisons pour notre bras d'éclairage.

La Figure B.1 montre le rapport d'analyse de la qualité du faisceau focalisé par le doublet-achromat simple F 32309. Nous allons utiliser cet exemple pour expliquer comment lire ce type de rapport [113], [114] :

- L'ensemble de 6 courbes à gauche de la Figure B.1a donne les valeurs des aberrations géométriques* en fonction du rayon de la pupille.
- Les courbes en haut à droite donnent les valeurs d'astigmatisme, d'aberration sphérique longitudinale et d'aberration chromatique selon la hauteur de la pupille.
- La courbe « distortion » montre les différences de grandissement.
- La courbe « lateral color » montre les différences entre les hauteurs des rayons rouge et vert, et entre les rayons bleu et vert en fonction de champ (angle entre le rayon et l'axe optique).
- Finalement, le diagramme du spot (Figure B.1b) montre comment une multitude de rayons provenant de la source va être imagé par un système optique. Ce diagramme n'est rien d'autre qu'une représentation graphique des points d'intersection d'un nombre donné de rayons avec le plan focal.

Dans un système optique parfait les aberrations sont nulles et un faisceau de rayons parallèles va converger parfaitement en un point. Ainsi, les informations sur les aberrations et la taille du spot permettent de juger la qualité de système optique quelconque.

Nous pouvons constater en analysant les Figure B.1 et Figure B.2 correspondant aux doublets achromatiques simple et achromatique respectivement que ce dernier permet une meilleure focalisation. En revanche, à l'utilisation de deux doublets successives en positions L1 et L2 de notre bras d'éclairage, c'est les doublets simples F 32309 qui donnent un meilleur résultat (voir Figure B.3 et B.4).

* L'approximation des petits angles (appelée aussi l'approximation de Gauss) est l'approximation linéaire de l'optique géométrique obtenue lorsque les angles d'incidence des rayons sont faibles et que le point d'incidence est proche de l'axe optique. On dit alors que l'on travaille avec des rayons paraxiaux. Les écarts à cette approximation sont appelés *aberrations géométriques*.

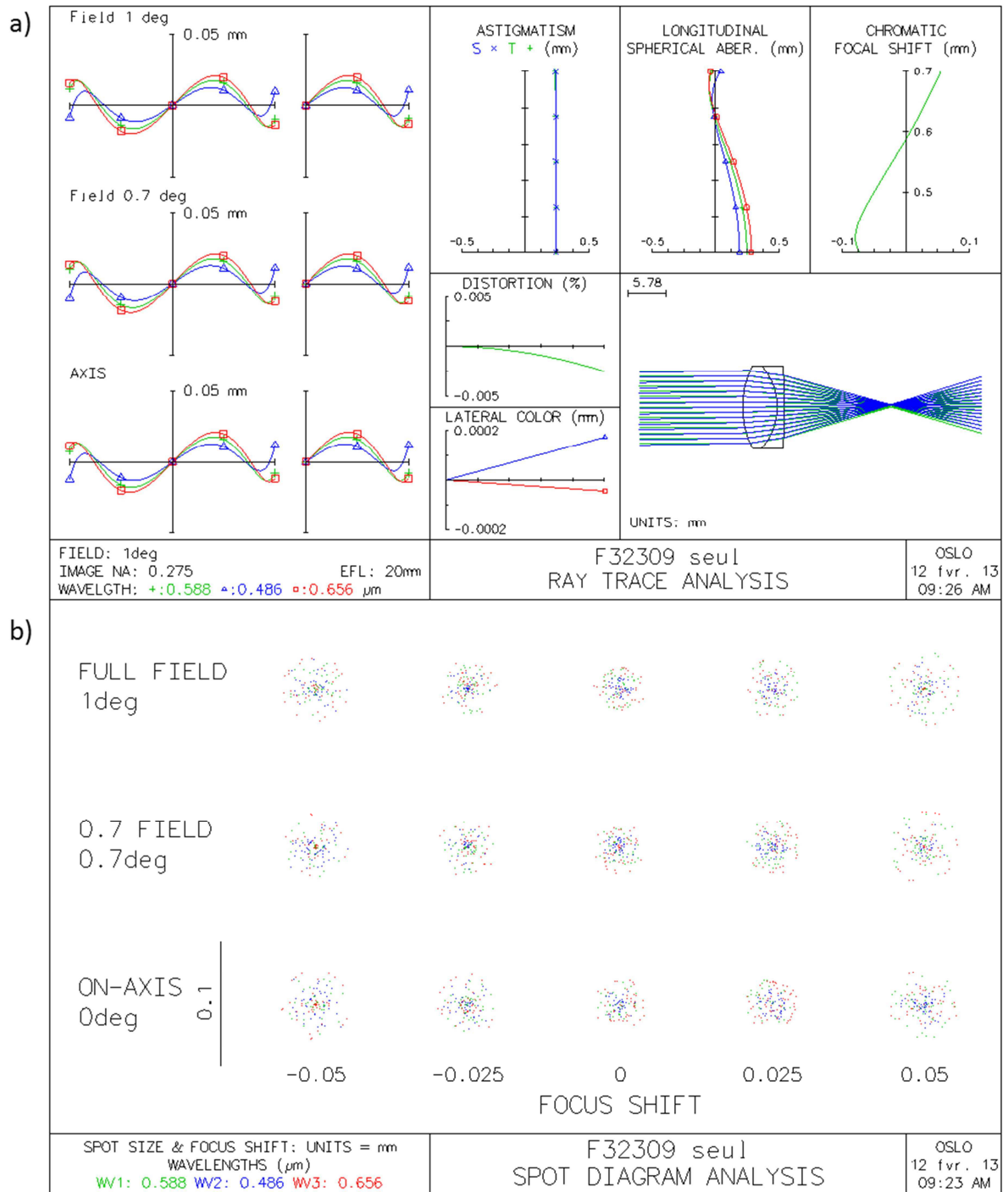


Figure B.1. Propriétés du faisceau focalisé par l'achromat simple F 32309 : aberrations (a) et qualité du spot au plan focal (b).

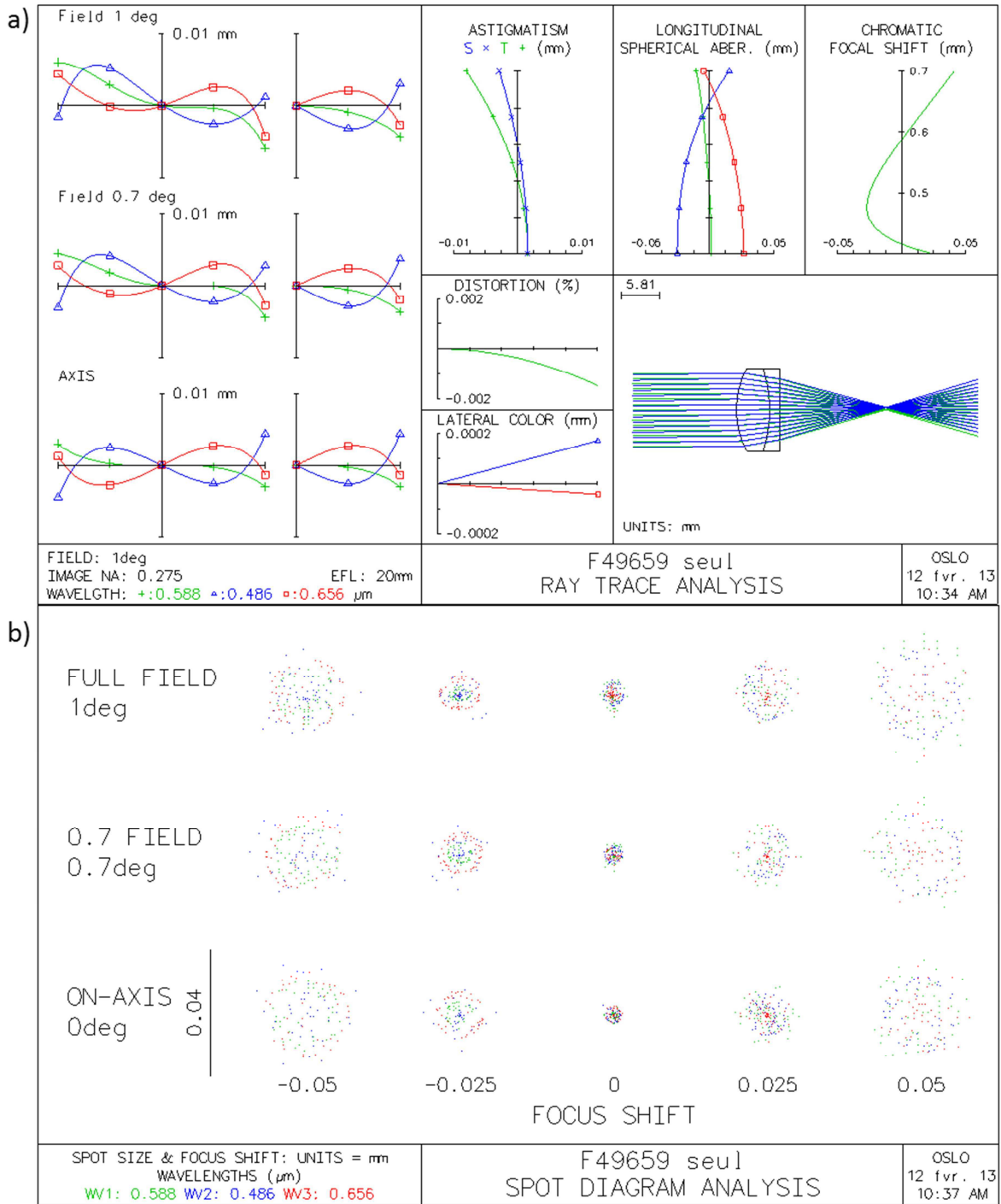


Figure B.2. Propriétés du faisceau focalisé par l'achromat asphérique F 49659 : aberrations (a) et qualité du spot au plan focal (b).

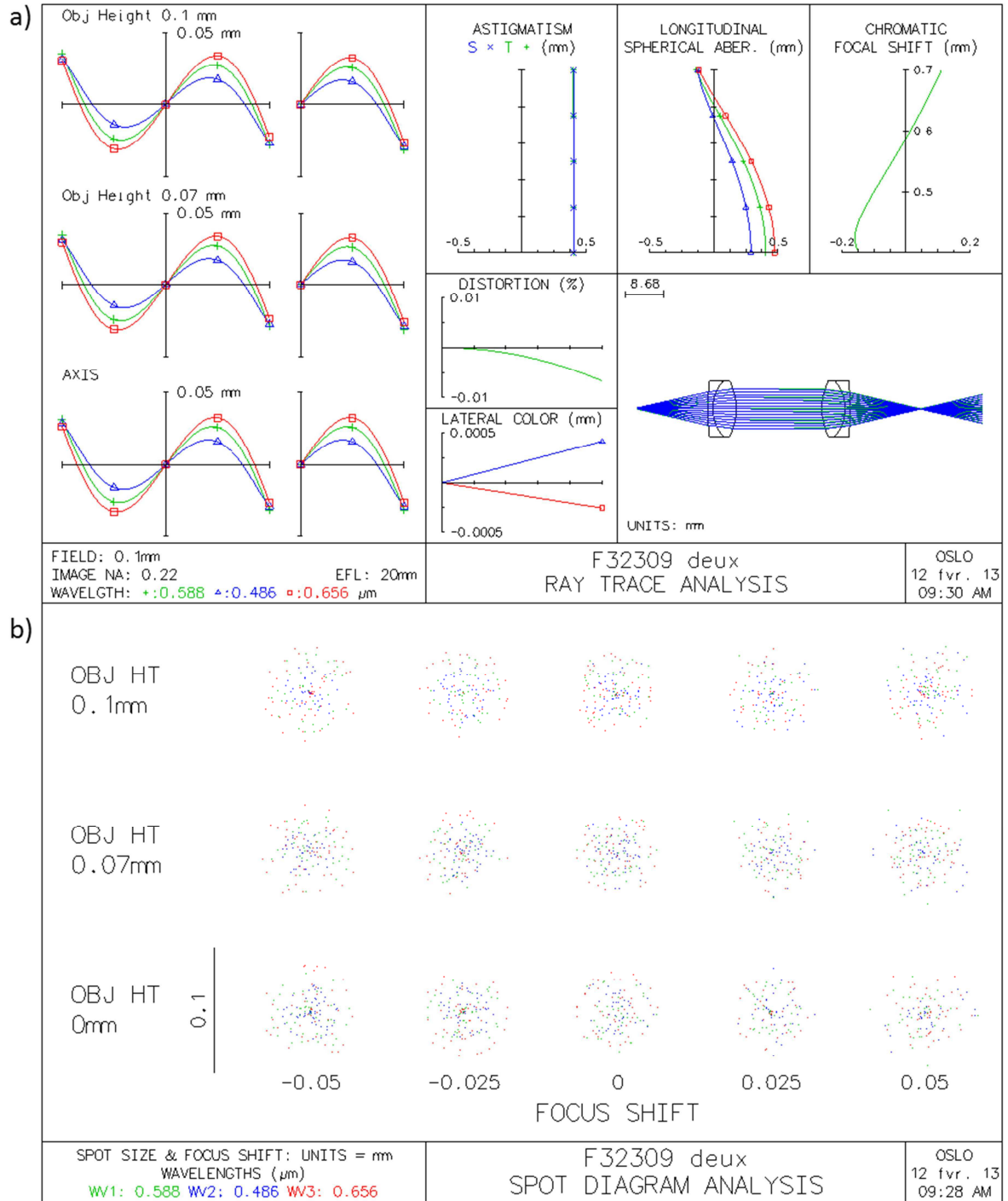


Figure B.3. Propriétés du faisceau focalisé par deux achromats simples F 32309 en position de L1 et L2 du bras d'éclairage d'OptiMines : aberrations (a) et qualité du spot au plan focal (b).

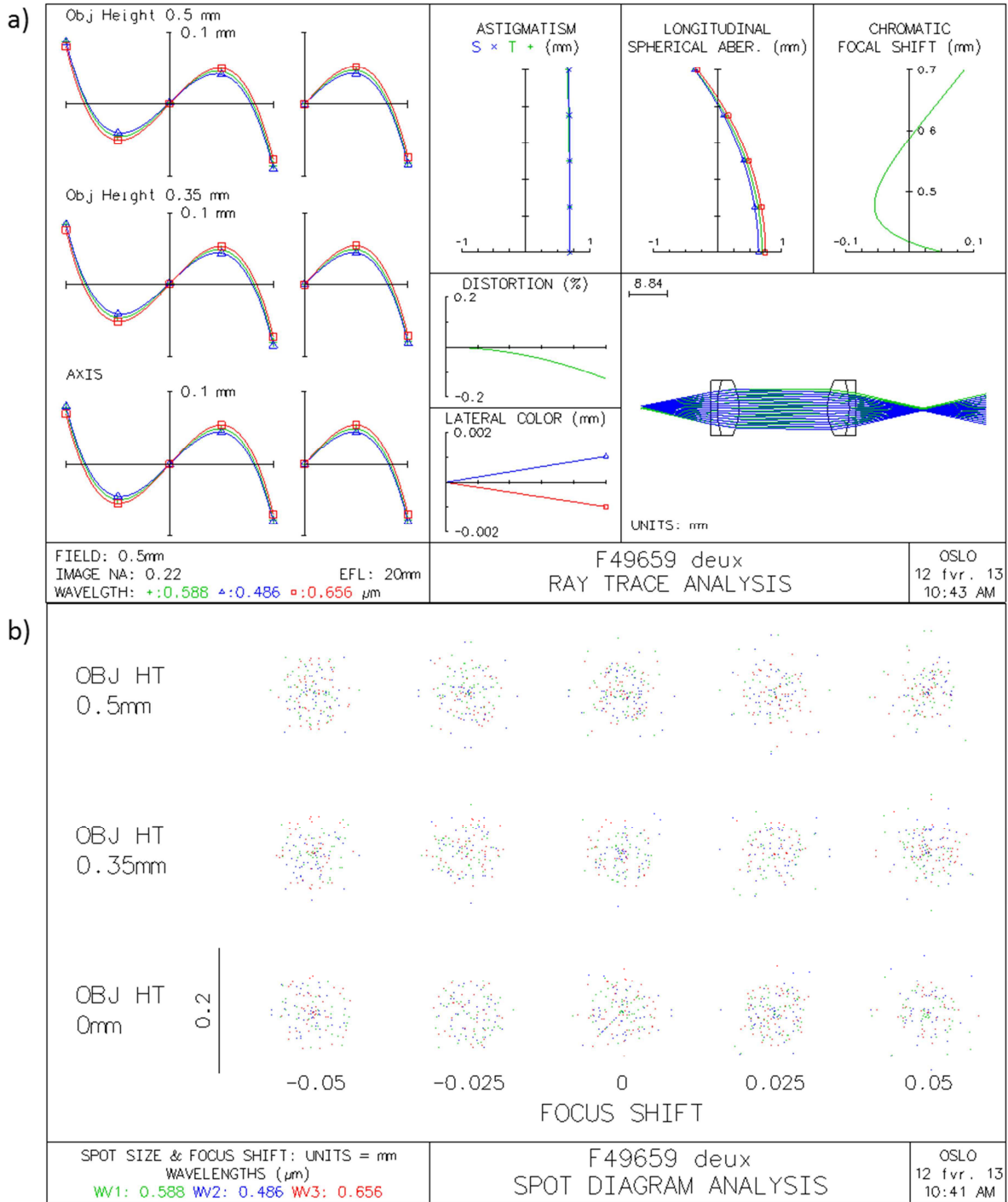


Figure B.4. Propriétés du faisceau focalisé par deux achromats asphériques F 49659 en position de L1 et L2 du bras d'éclairage d'OptiMines : aberrations (a) et qualité du spot au plan focal (b).

Les tableaux Tableau B.3 et Tableau B.4 montrent les caractéristiques des achromats simple et asphérique que nous avons étudiés pour la position L3 du bras d'éclairage d'OptiMines. Ils ont le diamètre de 25 mm et la distance focale de 20 mm.

Les rapports d'analyse de la qualité du faisceau par ces des achromats simple (F 32323) et asphérique (F 49665) sont présentés sur les Figure B.5 et B.6. Comme nous pouvons voir, les aberrations sont significativement réduites dans le cas du doublet asphérique. Nous préférons donc l'utilisation de F 49665 en position L3.

Surface	Rayon de courbure, mm	Épaisseur, mm	Rayon, mm	Matériau
1	34,53	9	12,5	S-BAH11
2	-21,98	2,5	12,5	N-SF10
3	-214,63	43,9	12,5	

Tableau B.3. Caractéristiques du doublet achromatique F 32323 (réf. Edmund Optics) de 25 mm de diamètre et avec la focale de 50 mm.

Surface	Rayon de courbure, mm	Épaisseur, mm	Rayon, mm	Matériau	Particularité surface	Coefficient de déformation	
						4 ^{ème} ordre	6 ^{ème} ordre
1	28,5	9	12,5	S-FSL5			
2	-31	2,5	12,5	S-TIH13			
3	-66	0,08	12,5	GLASS1 (modèle, indice de réfraction 1,517)			
4	-63	44,06	12,5		Asphérique	4,6625e-6	-8,0284e-9

Tableau B.4. Caractéristiques du doublet achromatique asphérique F 49665 (réf. Edmund Optics) de 25 mm de diamètre et avec la focale de 50 mm.

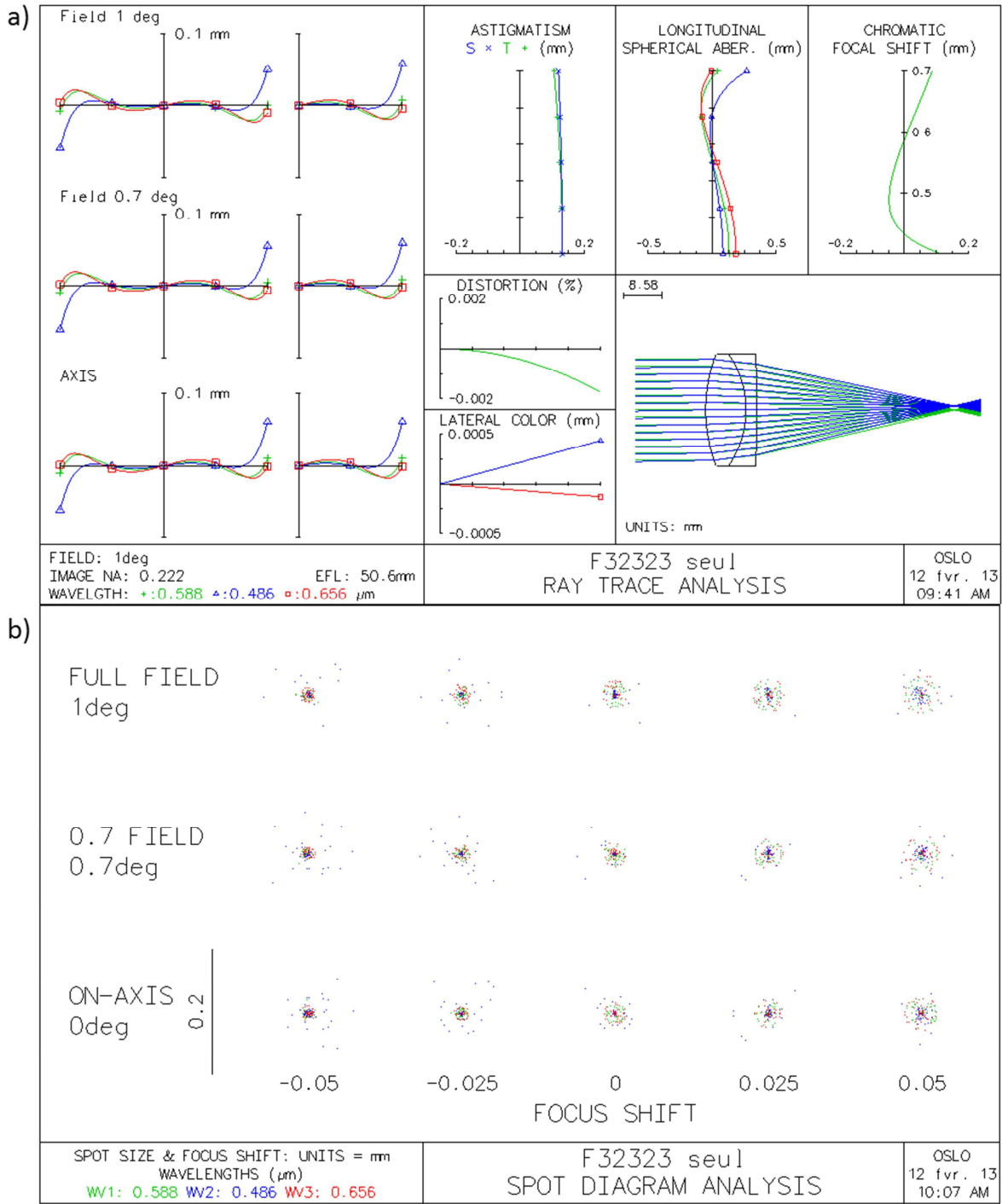


Figure B.5. Propriétés du faisceau focalisé par l'achromat simple F 32323 : aberrations (a) et qualité du spot au plan focal (b).

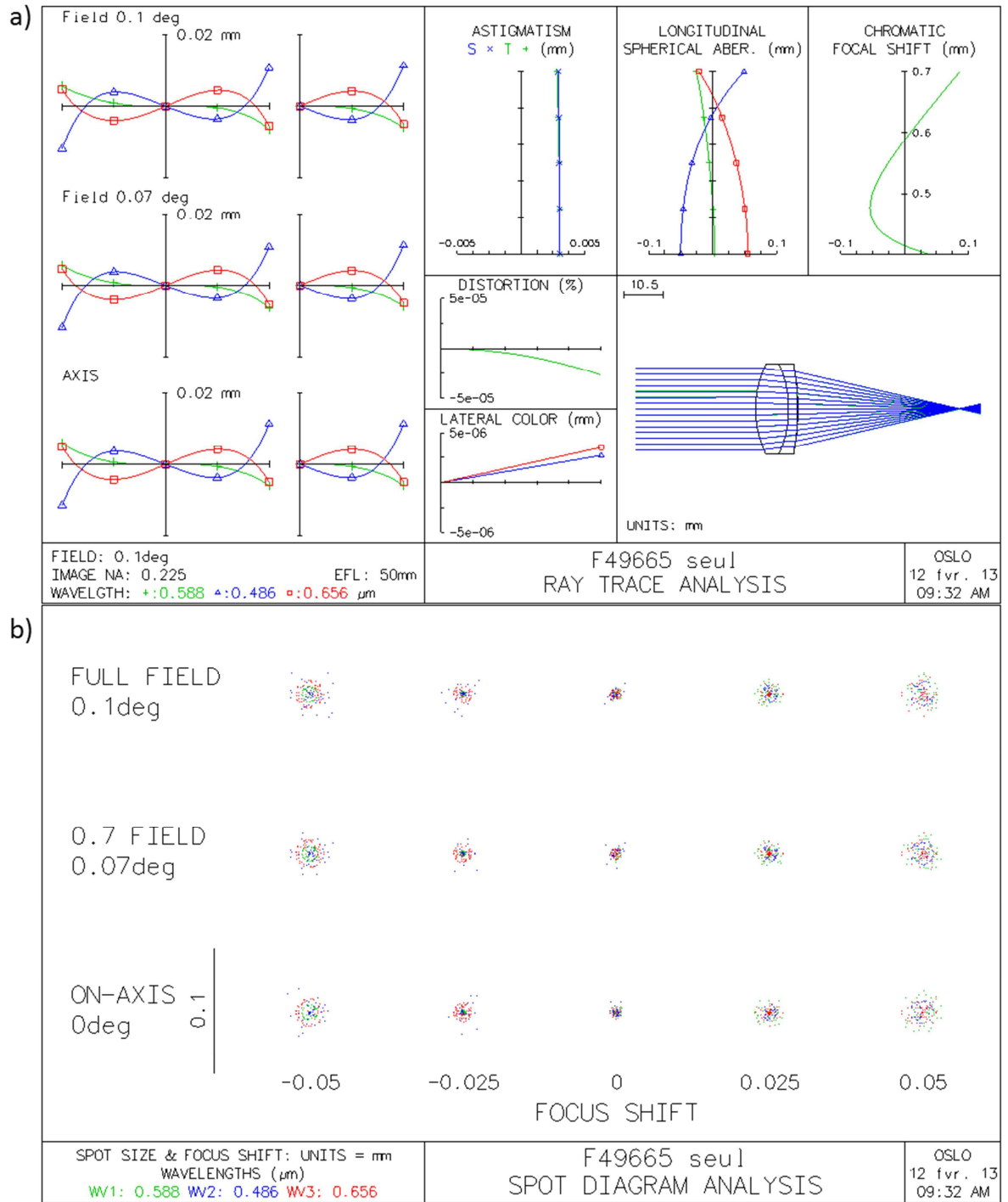


Figure B.6. Propriétés du faisceau focalisé par l'achromat asphérique F 49665 : aberrations (a) et qualité du spot au plan focal (b).

Annexe C. Code MatLab pour le changement de repères échantillon ($\theta_i, \theta_r, \varphi_r$) – instrument ($\alpha, \beta, \gamma, \delta$)

Ce code permet de calculer les positions des moteurs :

- Alpha (rotation d'échantillon)
- Beta (inclinaison d'échantillon)
- Gamma (rotation source)
- Delta (rotation détecteur)

en fonction des coordonnées sphériques par rapport à l'échantillon de l'éclairage et de détection :

- Thetai (angle zénithal d'éclairage) $[0^\circ ; 90^\circ[$
- Thetar (angle zénithal de détection) $[0^\circ ; 90^\circ[$
- Phirdv (angle azimutal de détection, par rapport au demi-axe positif X) $[0^\circ ; 360^\circ[$

étant donné que l'angle azimutal d'éclairage $\text{Phii}=0$.

```
function [alphad,betad,gammad,deltad] = AnglesGonio(thetaid,thetard,phirdv)

%8/08/12
thetaid=input(' Entrer la valeur Theta_i, °: ');
thetard=input(' Entrer la valeur Theta_r, °: ');
phirdv=input(' Entrer la valeur Phi_r, °: ');

if phirdv==90 | phirdv==270
    phird=phirdv-0.00001;
else
    phird=phirdv;
end

thetai=thetaid*pi/180;
thetar=thetard*pi/180;
phir=phird*pi/180;
cospr=cos(phir);
costr=abs(cos(thetar));
costi=cos(thetai);

if thetaid>=90 |thetaid<0
    disp('Theta_i doit appartenir à l"intervalle [0° ; 90°[ !!!')
elseif thetard>=90 |thetard<0
    disp('Theta_r doit appartenir à l"intervalle [0° ; 90°[ !!!')
elseif phird>=360 |phird<0
    disp('Phi_r doit appartenir à l"intervalle [0° ; 360°[ !!!')
%Cas particulier de Phir=0. Mesure dans un plan avec l'éclairage et la
%détection du même coté de la normale de l'échantillon.
elseif phir==0
    beta=0;
```



```

    if thetai>thetar
        alpha=0;
        gamma=thetai;
        delta=thetar;
    else
        alpha=pi;
        gamma=-thetai;
        delta=-thetar;
    end
%Cas particulier de Phir=180°. Mesure dans un plan avec l'éclairage et la
%détection des cotés oposés par rapport à la normale de l'échantillon.
elseif phir==pi
    beta=0;
    alpha=0;
    gamma=thetai;
    delta=-thetar;
%Cas particulier de l'éclairage normal. Pour effectuer la mesure à Phi
%différent de 0 et de 180° il suffit de tourner l'échantillon à 180-Phir.
elseif thetai==0
    alpha=pi-phir;
    beta=0;
    gamma=0;
    delta=-thetar;
else
%Résolution du système de 5 équations non-linéaires à 5 inconnues
%a=cos(delta)
%b=cos(beta)
%c=cos(gamma)
%d=cos(alpha)
%e=cos(phiD)
solsyst=solve('a*b-costr','b*c-costi','d^2-(1-c^2)/(1-c^2*b^2)','e^2-(1-
a^2)/(1-a^2*b^2)','(1-d^2)*(1-e^2)-(cospr-d*e)^2','a','b','c','d','e');
%A l'aide de cette fonction on obtient 8 solution par inconnue. Pour les
%afficher taper : solsyst.a, solsyst.b, etc.

a1=eval(solsyst.a(1));
a2=eval(solsyst.a(2));
a3=eval(solsyst.a(3));
a4=eval(solsyst.a(4));
a5=eval(solsyst.a(5));
a6=eval(solsyst.a(6));
a7=eval(solsyst.a(7));
a8=eval(solsyst.a(8));
b1=eval(solsyst.b(1));
b2=eval(solsyst.b(2));
b3=eval(solsyst.b(3));
b4=eval(solsyst.b(4));
b5=eval(solsyst.b(5));
b6=eval(solsyst.b(6));
b7=eval(solsyst.b(7));
b8=eval(solsyst.b(8));
c1=eval(solsyst.c(1));
c2=eval(solsyst.c(2));
c3=eval(solsyst.c(3));
c4=eval(solsyst.c(4));
c5=eval(solsyst.c(5));
c6=eval(solsyst.c(6));
c7=eval(solsyst.c(7));

```

```
c8=eval(solsyst.c(8));
d1=eval(solsyst.d(1));
d2=eval(solsyst.d(2));
d3=eval(solsyst.d(3));
d4=eval(solsyst.d(4));
d5=eval(solsyst.d(5));
d6=eval(solsyst.d(6));
d7=eval(solsyst.d(7));
d8=eval(solsyst.d(8));
e1=eval(solsyst.e(1));
e2=eval(solsyst.e(2));
e3=eval(solsyst.e(3));
e4=eval(solsyst.e(4));
e5=eval(solsyst.e(5));
e6=eval(solsyst.e(6));
e7=eval(solsyst.e(7));
e8=eval(solsyst.e(8));
```

```
b1=costi/c1;
b2=costi/c2;
b3=costi/c3;
b4=costi/c4;
b5=costi/c5;
b6=costi/c6;
b7=costi/c7;
b8=costi/c8;
```

```
alpha1=acos(d1);
alpha2=acos(d2);
alpha3=acos(d3);
alpha4=acos(d4);
alpha5=acos(d5);
alpha6=acos(d6);
alpha7=acos(d7);
alpha8=acos(d8);
```

```
beta1=acos(b1);
beta2=acos(b2);
beta3=acos(b3);
beta4=acos(b4);
beta5=acos(b5);
beta6=acos(b6);
beta7=acos(b7);
beta8=acos(b8);
```

```
gamma1=acos(c1);
gamma2=acos(c2);
gamma3=acos(c3);
gamma4=acos(c4);
gamma5=acos(c5);
gamma6=acos(c6);
gamma7=acos(c7);
gamma8=acos(c8);
```

```
delta1=acos(a1);
delta2=acos(a2);
delta3=acos(a3);
```

```

delta4=acos(a4);
delta5=acos(a5);
delta6=acos(a6);
delta7=acos(a7);
delta8=acos(a8);

phiD1=acos(e1);
phiD2=acos(e2);
phiD3=acos(e3);
phiD4=acos(e4);
phiD5=acos(e5);
phiD6=acos(e6);
phiD7=acos(e7);
phiD8=acos(e8);

%Si besoin on peut afficher toutes les solutions pour chaque inconnue
ALPHA=[alpha1*180/pi alpha2*180/pi alpha3*180/pi alpha4*180/pi
alpha5*180/pi alpha6*180/pi alpha7*180/pi alpha8*180/pi];
DELTA=[delta1*180/pi delta2*180/pi delta3*180/pi delta4*180/pi
delta5*180/pi delta6*180/pi delta7*180/pi delta8*180/pi];
GAMMA=[gamma1*180/pi gamma2*180/pi gamma3*180/pi gamma4*180/pi
gamma5*180/pi gamma6*180/pi gamma7*180/pi gamma8*180/pi];
BETA=[beta1*180/pi beta2*180/pi beta3*180/pi beta4*180/pi beta5*180/pi
beta6*180/pi beta7*180/pi beta8*180/pi];
PHID=[phiD1*180/pi phiD2*180/pi phiD3*180/pi phiD4*180/pi phiD5*180/pi
phiD6*180/pi phiD7*180/pi phiD8*180/pi];

%Etape de sélection de la solution unique. Le cas de mesure dans un plan
%correspond à Phir=0, 180° et est traité à part.
%Vérification de la condition PhiD-Phis=Phir (valeurs arrondies à 5
chiffres.
if round(10000*(phiD1-alpha1))/10000==round(10000*(abs(phir)))/10000
    if phir<pi
        beta=beta1;
        alpha=alpha1;
    else
        beta=-beta1;
        alpha=2*pi-alpha1;
    end
    if abs(alpha1)<=pi/2
        gamma=gamma1;
    else
        gamma=-gamma1;
    end
    if phiD1<=pi/2
        delta=delta1;
    else
        delta=-delta1;
    end
    disp('Solution 1')
elseif round(10000*(phiD2-alpha2))/10000==round(10000*(abs(phir)))/10000
    if phir<pi
        beta=beta2;
        alpha=alpha2;
    else
        beta=-beta2;
        alpha=2*pi-alpha2;

```

```

end
if abs(alpha2)<=pi/2
    gamma=gamma2;
else
    gamma=-gamma2;
end
if phiD2<=pi/2
    delta=delta2;
else
    delta=-delta2;
end
disp('Solution 2')
elseif round(10000*(phiD3-alpha3))/10000==round(10000*(abs(phir)))/10000
if phir<pi
    beta=beta3;
    alpha=alpha3;
else
    beta=-beta3;
    alpha=2*pi-alpha3;
end
if abs(alpha3)<=pi/2
    gamma=gamma3;
else
    gamma=-gamma3;
end
if phiD3<=pi/2
    delta=delta3;
else
    delta=-delta3;
end
disp('Solution 3')
else
if phir<pi
    beta=beta4;
    alpha=alpha4;
else
    beta=-beta4;
    alpha=2*pi-alpha4;
end
if abs(alpha4)<=pi/2
    gamma=gamma4;
else
    gamma=-gamma4;
end
if phiD4<=pi/2
    delta=delta4;
else
    delta=-delta4;
end
disp('Solution 4')
end
end

```

```

alphad=round(10000*alpha*180/pi)/10000
betad=round(10000*beta*180/pi)/10000
gammad=round(10000*gamma*180/pi)/10000
deltad=round(10000*delta*180/pi)/10000

```

Annexe D. Fonctions colorimétriques du système XYZ CIE

λ, nm	$\bar{x}(\lambda)$	$\bar{y}(\lambda)$	$\bar{z}(\lambda)$	λ, nm	$\bar{x}(\lambda)$	$\bar{y}(\lambda)$	$\bar{z}(\lambda)$
380	0,001368	0,000039	0,006450	585	0,978600	0,816300	0,001400
385	0,002236	0,000064	0,010550	590	1,026300	0,757000	0,001100
390	0,004243	0,000120	0,020050	595	1,056700	0,694900	0,001000
395	0,007650	0,000217	0,036210	600	1,062200	0,631000	0,000800
400	0,014310	0,000396	0,067850	605	1,045600	0,566800	0,000600
405	0,023190	0,000640	0,110200	610	1,002600	0,503000	0,000340
410	0,043510	0,001210	0,207400	615	0,938400	0,441200	0,000240
415	0,077630	0,002180	0,371300	620	0,854450	0,381000	0,000190
420	0,134380	0,004000	0,645600	625	0,751400	0,321000	0,000100
425	0,214770	0,007300	1,039050	630	0,642400	0,265000	0,000050
430	0,283900	0,011600	1,385600	635	0,541900	0,217000	0,000030
435	0,328500	0,016840	1,622960	640	0,447900	0,175000	0,000020
440	0,348280	0,023000	1,747060	645	0,360800	0,138200	0,000010
445	0,348060	0,029800	1,782600	650	0,283500	0,107000	0,000000
450	0,336200	0,038000	1,772110	655	0,218700	0,081600	0,000000
455	0,318700	0,048000	1,744100	660	0,164900	0,061000	0,000000
460	0,290800	0,060000	1,669200	665	0,121200	0,044580	0,000000
465	0,251100	0,073900	1,528100	670	0,087400	0,032000	0,000000
470	0,195360	0,090980	1,287640	675	0,063600	0,023200	0,000000
475	0,142100	0,112600	1,041900	680	0,046770	0,017000	0,000000
480	0,095640	0,139020	0,812950	685	0,032900	0,011920	0,000000
485	0,057950	0,169300	0,616200	690	0,022700	0,008210	0,000000
490	0,032010	0,208020	0,465180	695	0,015840	0,005723	0,000000
495	0,014700	0,258600	0,353300	700	0,011359	0,004102	0,000000
500	0,004900	0,323000	0,272000	705	0,008111	0,002929	0,000000
505	0,002400	0,407300	0,212300	710	0,005790	0,002091	0,000000
510	0,009300	0,503000	0,158200	715	0,004109	0,001484	0,000000
515	0,029100	0,608200	0,111700	720	0,002899	0,001047	0,000000
520	0,063270	0,710000	0,078250	725	0,002049	0,000740	0,000000
525	0,109600	0,793200	0,057250	730	0,001440	0,000520	0,000000
530	0,165500	0,862000	0,042160	735	0,001000	0,000361	0,000000
535	0,225750	0,914850	0,029840	740	0,000690	0,000249	0,000000
540	0,290400	0,954000	0,020300	745	0,000476	0,000172	0,000000
545	0,359700	0,980300	0,013400	750	0,000332	0,000120	0,000000
550	0,433450	0,994950	0,008750	755	0,000235	0,000085	0,000000
555	0,512050	1,000000	0,005750	760	0,000166	0,000060	0,000000
560	0,594500	0,995000	0,003900	765	0,000117	0,000042	0,000000
565	0,678400	0,978600	0,002750	770	0,000083	0,000030	0,000000
570	0,762100	0,952000	0,002100	775	0,000059	0,000021	0,000000
575	0,842500	0,915400	0,001800	780	0,000042	0,000015	0,000000
580	0,916300	0,870000	0,001650				

Tableau D.1. Fonctions colorimétriques de l'observateur de référence colorimétrique (2°) CIE 1931 [2].

λ, nm	$\bar{x}_{10}(\lambda)$	$\bar{y}_{10}(\lambda)$	$\bar{z}_{10}(\lambda)$	λ, nm	$\bar{x}_{10}(\lambda)$	$\bar{y}_{10}(\lambda)$	$\bar{z}_{10}(\lambda)$
380	0,000160	0,000017	0,000705	585	1,074300	0,825623	0,000000
385	0,000662	0,000072	0,002928	590	1,118520	0,777405	0,000000
390	0,002362	0,000253	0,010482	595	1,134300	0,720353	0,000000
395	0,007242	0,000769	0,032344	600	1,123990	0,658341	0,000000
400	0,019110	0,002004	0,086011	605	1,089100	0,593878	0,000000
405	0,043400	0,004509	0,197120	610	1,030480	0,527963	0,000000
410	0,084736	0,008756	0,389366	615	0,950740	0,461834	0,000000
415	0,140638	0,014456	0,656760	620	0,856297	0,398057	0,000000
420	0,204492	0,021391	0,972542	625	0,754930	0,339554	0,000000
425	0,264737	0,029497	1,282500	630	0,647467	0,283493	0,000000
430	0,314679	0,038676	1,553480	635	0,535110	0,228254	0,000000
435	0,357719	0,049602	1,798500	640	0,431567	0,179828	0,000000
440	0,383734	0,062077	1,967280	645	0,343690	0,140211	0,000000
445	0,386726	0,074704	2,027300	650	0,268329	0,107633	0,000000
450	0,370702	0,089456	1,994800	655	0,204300	0,081187	0,000000
455	0,342957	0,106256	1,900700	660	0,152568	0,060281	0,000000
460	0,302273	0,128201	1,745370	665	0,112210	0,044096	0,000000
465	0,254085	0,152761	1,554900	670	0,081261	0,031800	0,000000
470	0,195618	0,185190	1,317560	675	0,057930	0,022602	0,000000
475	0,132349	0,219940	1,030200	680	0,040851	0,015905	0,000000
480	0,080507	0,253589	0,772125	685	0,028623	0,011130	0,000000
485	0,041072	0,297665	0,570060	690	0,019941	0,007749	0,000000
490	0,016172	0,339133	0,415254	695	0,013842	0,005375	0,000000
495	0,005132	0,395379	0,302356	700	0,009577	0,003718	0,000000
500	0,003816	0,460777	0,218502	705	0,006605	0,002565	0,000000
505	0,015444	0,531360	0,159249	710	0,004553	0,001768	0,000000
510	0,037465	0,606741	0,112044	715	0,003145	0,001222	0,000000
515	0,071358	0,685660	0,082248	720	0,002175	0,000846	0,000000
520	0,117749	0,761757	0,060709	725	0,001506	0,000586	0,000000
525	0,172953	0,823330	0,043050	730	0,001045	0,000407	0,000000
530	0,236491	0,875211	0,030451	735	0,000727	0,000284	0,000000
535	0,304213	0,923810	0,020584	740	0,000508	0,000199	0,000000
540	0,376772	0,961988	0,013676	745	0,000356	0,000140	0,000000
545	0,451584	0,982200	0,007918	750	0,000251	0,000098	0,000000
550	0,529826	0,991761	0,003988	755	0,000178	0,000070	0,000000
555	0,616053	0,999110	0,001091	760	0,000126	0,000050	0,000000
560	0,705224	0,997340	0,000000	765	0,000090	0,000036	0,000000
565	0,793832	0,982380	0,000000	770	0,000065	0,000025	0,000000
570	0,878655	0,955552	0,000000	775	0,000046	0,000018	0,000000
575	0,951162	0,915175	0,000000	780	0,000033	0,000013	0,000000
580	1,014160	0,868934	0,000000				

Tableau D.2. Fonctions colorimétriques de l'observateur de référence colorimétrique supplémentaire (10°) CIE 1964 [2].

Annexe E. La microscopie à force atomique

L'utilisation première de la microscopie à force atomique (AFM : « atomic force microscopy ») a été l'analyse topographique tridimensionnelle des surfaces, avec une très haute résolution pouvant aller jusqu'à la résolution atomique. Cette technique est aussi capable de donner des informations sur les propriétés de surface : propriétés viscoélastiques, études tribologiques, mesure de forces d'adhésion, possibilité d'imager les composantes magnétiques ou électriques.

Les études peuvent être réalisées sur tous types d'échantillons : métaux, polymères, molécules adsorbées... échantillons sous forme de pièces, de films, de fibres, de poudres, que ce soit à l'air, en atmosphère contrôlée ou en milieu liquide.

Un schéma typique de microscope à force atomique est présenté sur la Figure E.1. Le principe de l'AFM est de mesurer les différentes forces d'interaction (attraction/répulsion) entre une pointe idéalement atomique fixée à l'extrémité d'un bras de levier (cantilever) et les atomes de la surface d'un matériau (forces de répulsion ionique, forces de van der Waals, forces électrostatiques, forces de friction, forces magnétiques...). La déflexion du cantilever est suivie en positionnant un faisceau laser sur la face supérieure du cantilever, le faisceau est réfléchi sur un miroir puis tombe sur des photodétecteurs qui enregistrent le signal lumineux. Les déplacements x , y , z se font grâce à une céramique piézo-électrique. Le balayage en x,y peut aller de quelques nanomètres au centaines de microns. La sensibilité en z étant de la fraction de nanomètre et le déplacement en z peut aller jusqu'à plusieurs microns.

La déflexion ou la torsion du ressort sous l'effet de la force d'interaction est mesurée par la déviation d'un faisceau laser réfléchi par l'extrémité du *cantilever* et collecté sur une diode photoélectrique segmentée (deux ou quatre cadrans).

Les différents types de forces mesurées dépendent de la variation de la distance entre la pointe et la surface analysée. C'est la raison pour laquelle, en fonction de ces trois modes découlent différents types de mesures et ainsi différentes applications.

- Le mode *contact* consiste à utiliser les forces répulsives : la pointe appuie sur la surface, elle est donc repoussée du fait du principe de Pauli, et le levier est dévié. La rétroaction s'effectue sur la mesure de la direction de la déviation. Sur certains échantillons, l'usure et les déformations engendrées par la pointe perturbent la qualité des images. Ce mode est cependant facile à utiliser, rapide et il est souvent couplé à des mesures simultanées de frottement, d'adhérence ou de raideur de contact.
- Le mode *tapping*, ou contact intermittent, est de loin le plus utilisé. Il consiste à faire vibrer le levier à sa fréquence propre de résonance (typiquement de l'ordre de la centaine de kHz), avec une certaine amplitude. Dans ce mode la position moyenne de la

pointe plus proche de la surface. Lorsque la pointe interagit avec la surface, l'amplitude décroît (parce que la fréquence de résonance change). La rétroaction se fait alors sur l'amplitude d'oscillation du levier. Ce mode est très utilisé pour connaître la topographie des échantillons. Les forces appliquées sur l'échantillon peuvent être très réduites et le temps de contact très court n'induit pratiquement pas de forces de frottement sur l'échantillon. On évite ainsi les déformations de certains échantillons et l'usure toujours possible en mode contact. De plus, à cause de la brièveté du contact (inférieure à la microseconde), l'adhésion n'a pas le temps de se développer. Les dimensions du contact sont réduites même sur des échantillons très déformables, conférant à ce mode une bonne résolution latérale.

- Le mode *résonnant* consiste à faire osciller le cantilever à sa fréquence de résonance, relativement loin de la surface et avec une petite amplitude. Le gradient de force d'interaction, fonction de la localisation sur la surface, décale la fréquence de résonance du cantilever. Inversement, à fréquence d'excitation donnée, l'amplitude des oscillations est modifiée et renseigne sur le gradient de force local. Un système de détection synchrone améliore généralement la qualité des enregistrements.

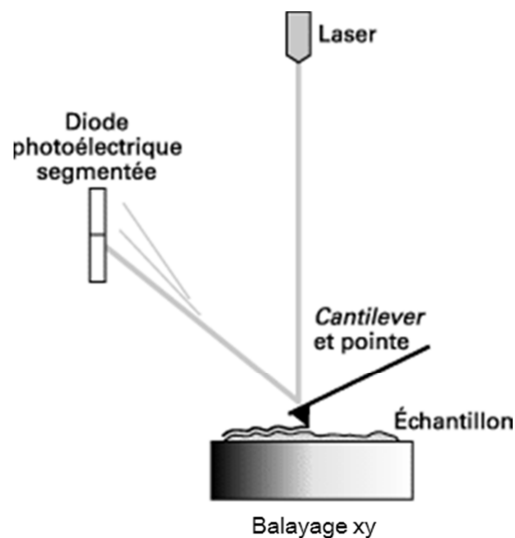


Figure E.1. Principe de microscope à force atomique.

Annexe F. Code MatLab pour le calcul de la diffraction par un réseau de cupules

1. Calcul de la fonction d'interférences par un réseau des cupules

Les valeurs initiales sont :

```
% Rayon de courbure de la cupule (nm)
R=210;
% Largeur de la cupule ou la distance entre les cupules (nm)
a=390;
% Angle d'incidence (radian)
inc=pi/4;
% Intervalle de longueurs d'onde (nm)
lambda=380:0.1:780;
% Angles d'observation (radian)
obs=80*pi/180;
% Nombre de cupules dans le réseau
N=50;
```

Calcul du déphasage (équation 4.1) :

```
% Le déphasage entre des rayons réfléchis par deux cupules voisines
phase=2*pi*a./lambda*(sin(inc)+sin(obs));
```

L'intensité diffractée par N cupules (4.2) :

```
sI=(sin(phase.*N/2)./sin(phase./2)).^2;
```

Nous pouvons tracer le spectre d'intensité diffracté :

```
plot(lambda,sI)
```

2. Calcule de la fonction de diffraction sur une cupule

Calcul de la hauteur de la cupule en fonction de la distance entre les cupules et leur rayon de courbure :

```
h=R-(R^2-(a/2)^2)^0.5;
```

Calcul du début de la zone éclairée $x_{\text{écl}}$ à partir du système d'équations (4.3) :

```
solve('(-tan(pi/2-inc))*x+h-tan(pi/2-inc)*a/2-R+(R^2-x^2)^0.5','x')
```

Ainsi, $x_{\text{écl}}$ est la première des solutions obtenues :

```
xecl=((4.0*R^2 - 4.0*R*a*tan(inc) + 8.0*R*h*tan(inc)^2 - 1.0*a^2 +
4.0*a*h*tan(inc) - 4.0*h^2*tan(inc)^2)^(1/2) -
2.0*R*tan(1.5707963267948966192313216916398 - 1.0*inc)*tan(inc) +
2.0*h*tan(1.5707963267948966192313216916398 - 1.0*inc)*tan(inc) -
1.0*a*tan(1.5707963267948966192313216916398 -
```

```
1.0*inc)^2*tan(inc))/(2.0*tan(inc)*tan(1.5707963267948966192313216916398 -
1.0*inc)^2 + 2.0*tan(inc));
```

```
zecl=R-(R^2-xecl^2)^0.5;
lambda=450;
```

```
h=R-(R^2-(a/2)^2)^0.5;
```

Calcul de l'intégrale (4.5) pour différents angles d'observation :

```
for obs=-1.16:0.05:1.5
obsd=obs*180/pi;
```

Les limites de l'intégrale x_0 et x_f prennent des valeurs différentes en fonction l'angle d'incidence et d'observation.

```
% Pour  $\gamma$  négatif, c'est-à-dire pour une direction d'observation qui se
trouve de l'autre côté de la normale par rapport à la direction
d'incidence :
```

```
if obs<0
x0=((4.0*R^2 - 4.0*R*a*tan(inc) + 8.0*R*h*tan(inc)^2 - 1.0*a^2 +
4.0*a*h*tan(inc) - 4.0*h^2*tan(inc)^2)^(1/2) -
2.0*R*tan(1.5707963267948966192313216916398 - 1.0*inc)*tan(inc) +
2.0*h*tan(1.5707963267948966192313216916398 - 1.0*inc)*tan(inc) -
1.0*a*tan(1.5707963267948966192313216916398 -
1.0*inc)^2*tan(inc))/(2.0*tan(inc)*tan(1.5707963267948966192313216916398 -
1.0*inc)^2 + 2.0*tan(inc));
```

```
obsn=-obs;
xf=(-(1.0*((4.0*R^2 - 4.0*R*a.*tan(obsn) + 8.0*R*h.*tan(obsn).^2 -
1.0*a^2 + 4.0*a*h.*tan(obsn) - 4.0*h^2.*tan(obsn).^2)^(1/2) -
2.0*R.*tan(1.5707963267948966192313216916398 - 1.0.*obsn).*tan(obsn) +
2.0*h.*tan(1.5707963267948966192313216916398 - 1.0.*obsn).*tan(obsn) -
1.0*a.*tan(1.5707963267948966192313216916398 -
1.0.*obsn).^2.*tan(obsn)))/(2.0.*tan(obsn).*tan(1.57079632679489661923132
16916398 - 1.0.*obsn).^2 + 2.0.*tan(obsn)));
```

```
% Pour  $\gamma > \beta$  :
```

```
elseif obs>inc
x0=((4.0*R^2 - 4.0*R*a.*tan(obs) + 8.0*R*h.*tan(obs).^2 - a^2 +
4.0*a*h.*tan(obs) - 4.0*h^2.*tan(obs).^2)^(1/2) -
2.0*R.*tan(1.5707963267948966192313216916398 - obs).*tan(obs) +
2.0*h.*tan(1.5707963267948966192313216916398 - obs).*tan(obs) -
1.0*a.*tan(1.5707963267948966192313216916398 -
obs).^2.*tan(obs))/(2.0.*tan(obs).*tan(1.5707963267948966192313216916398
- obs).^2 + 2.0.*tan(obs));
xf=a/2;
```

```
% Pour  $0 < \gamma < \beta$  :
```

```
else
x0=((4.0*R^2 - 4.0*R*a*tan(inc) + 8.0*R*h*tan(inc)^2 - 1.0*a^2 +
4.0*a*h*tan(inc) - 4.0*h^2*tan(inc)^2)^(1/2) -
2.0*R*tan(1.5707963267948966192313216916398 - 1.0*inc)*tan(inc) +
2.0*h*tan(1.5707963267948966192313216916398 - 1.0*inc)*tan(inc) -
1.0*a*tan(1.5707963267948966192313216916398 -
1.0*inc)^2*tan(inc))/(2.0*tan(inc)*tan(1.5707963267948966192313216916398 -
1.0*inc)^2 + 2.0*tan(inc));
xf=a/2;
```

```

end
s=0;
for x=x0:1.5:xf
    alpha=atan(x./(R^2-x.^2).^0.5);
    ksi=atan((R-(R^2-x.^2).^0.5)./x);
    gamma=atan(((R^2-x.^2).^0.5)./x);
    s=s+(exp(2i*pi*abs(x)./lambda.*(sin(inc-ksi)+sin(obs-
ksi))./cos(ksi)))./cos(alpha)*1.5;
end
Int=(s.*conj(s))
end

```

3. Le réseau « imparfait »

La distribution normale des distances avec une valeur moyenne de 390 nm et un écart-type de 20 nm :

```

% La valeur de la distance moyenne entre les cupules
a=390;
% L'écart-type des ditances
ec=20;
% Le nombre de répétitions de génération des nombres aléatoires
K=3000;
% Pour un angle d'observation donné :
obs=20*pi/180;

% Calcul de la fonction de diffraction
s=0;
if obs<0
x0=((4.0*R^2 - 4.0*R*a*tan(inc) + 8.0*R*h*tan(inc)^2 - 1.0*a^2 +
4.0*a*h*tan(inc) - 4.0*h^2*tan(inc)^2)^(1/2) -
2.0*R*tan(1.5707963267948966192313216916398 - 1.0*inc)*tan(inc) +
2.0*h*tan(1.5707963267948966192313216916398 - 1.0*inc)*tan(inc) -
1.0*a*tan(1.5707963267948966192313216916398 -
1.0*inc)^2*tan(inc))/(2.0*tan(inc)*tan(1.5707963267948966192313216916398 -
1.0*inc)^2 + 2.0*tan(inc));
obsn=-obs;
xf=(-(1.0.*((4.0*R^2 - 4.0*R*a.*tan(obsn) + 8.0*R*h.*tan(obsn).^2 -
1.0*a^2 + 4.0*a*h.*tan(obsn) - 4.0*h^2.*tan(obsn).^2)^(1/2) -
2.0*R.*tan(1.5707963267948966192313216916398 - 1.0*obsn).*tan(obsn) +
2.0*h.*tan(1.5707963267948966192313216916398 - 1.0*obsn).*tan(obsn) -
1.0*a.*tan(1.5707963267948966192313216916398 -
1.0*obsn).^2.*tan(obsn)))/(2.0.*tan(obsn).*tan(1.57079632679489661923132
16916398 - 1.0*obsn).^2 + 2.0.*tan(obsn)));
elseif obs>inc
x0=((4.0*R^2 - 4.0*R*a.*tan(obs) + 8.0*R*h.*tan(obs).^2 - a^2 +
4.0*a*h.*tan(obs) - 4.0*h^2.*tan(obs).^2)^(1/2) -
2.0*R.*tan(1.5707963267948966192313216916398 - obs).*tan(obs) +
2.0*h.*tan(1.5707963267948966192313216916398 - obs).*tan(obs) -
1.0*a.*tan(1.5707963267948966192313216916398 -
obs).^2.*tan(obs)))/(2.0.*tan(obs).*tan(1.5707963267948966192313216916398
- obs).^2 + 2.0.*tan(obs));
xf=a/2;
else

```

```

x0=((4.0*R^2 - 4.0*R*a*tan(inc) + 8.0*R*h*tan(inc)^2 - 1.0*a^2 +
4.0*a*h*tan(inc) - 4.0*h^2*tan(inc)^2)^(1/2) -
2.0*R*tan(1.5707963267948966192313216916398 - 1.0*inc)*tan(inc) +
2.0*h*tan(1.5707963267948966192313216916398 - 1.0*inc)*tan(inc) -
1.0*a*tan(1.5707963267948966192313216916398 -
1.0*inc)^2*tan(inc))/(2.0*tan(inc)*tan(1.5707963267948966192313216916398 -
1.0*inc)^2 + 2.0*tan(inc));
xf=a/2;
end
for x=x0:1.5:xf
ksi=atan((R-(R^2-x.^2).^0.5)./x);
gamma=atan((R^2-x.^2).^0.5)./x);
s=s+(exp(2i*pi*abs(x)./lambda.*(sin(inc-ksi)+sin(obs-
ksi))./cos(ksi)))*1.5;
end
IntD=(s.*conj(s));

% Calcul de la fonction d'interférences pour un réseau non-parfait
Int=0;
for k=1:K
s=1;
for j=1:N-1
a=random('Normal',390,ec);
s=s+exp(j*i*2*pi*a./lambda*(sin(inc)+sin(obs)));
end
Int=Int+s.*conj(s);
end
IntAl=Int/K;
IntFin=IntD.*IntAl;

```

Annexe G. La microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique puissante d'observation de la topographie des surfaces. L'instrument permet de former un pinceau quasi parallèle, très fin (jusqu'à quelques nanomètres), d'électrons fortement accélérés par des tensions réglables de 0,1 à 30 kV, de le focaliser sur la zone à examiner et de la balayer progressivement. Des détecteurs appropriés, détecteurs d'électrons spécifiques (secondaires, rétrodiffusés, parfois absorbés...), complétés par des détecteurs de photons, permettent de recueillir des signaux significatifs lors du balayage de la surface et d'en former diverses images significatives.

Lorsqu'un faisceau électronique d'énergie E_0 pénètre dans un échantillon solide, il subit un certain nombre d'interactions, élastiques et inélastiques. Les interactions inélastiques provoquent une perte progressive de son énergie, pour une grande part par transfert aux électrons des orbitales atomiques et pour une moindre part par perte radiative lors de l'interaction avec le noyau. Les interactions élastiques, principalement avec le noyau, induisent en outre des variations plus ou moins brutales de la direction des électrons incidents (« diffusion »). La résultante de ces interactions induit pour chaque électron une « trajectoire électronique », de longueur finie et de forme aléatoire. Ces interactions conduisent globalement, comme le schématise la Figure G.1 aux émissions suivantes :

- Une émission *électronique rétrodiffusée*, constituée d'électrons primaires qui, après avoir subi un certain nombre de chocs élastiques avec les noyaux atomiques et inélastiques avec les électrons orbitaux, retrouvent la surface et ressortent de la cible (avec une énergie plus ou moins proche de E_0).
- Une émission *électronique secondaire*, de faible énergie (typiquement de l'ordre de 10 eV) : celle-ci résulte soit de l'émergence d'électrons primaires très fortement ralentis par des chocs inélastiques, soit plus généralement de l'éjection d'électrons (principalement de valence) arrachés aux atomes par ionisation.
- Une émission d'*électrons Auger*, due à un mécanisme de désexcitation Auger après ionisation et constituée d'électrons d'énergie caractéristique (c'est-à-dire caractéristique de l'élément chimique excité).
- Un courant d'*électrons absorbés*, principalement constitué des électrons primaires qui ne se sont pas échappés et qui sont généralement évacués vers la masse ; mais aussi de courant induit dans les semi-conducteurs. Ce courant absorbé est à l'origine des phénomènes de charges dans les isolants.

- Une émission de photons très énergétiques (*rayons X*). Ils forment d'une part un spectre continu issu du freinage des électrons incidents dans le champ électrique du noyau et d'autre part une émission caractéristique de chaque espèce d'atomes présents, issue de leur ionisation par les électrons incidents.

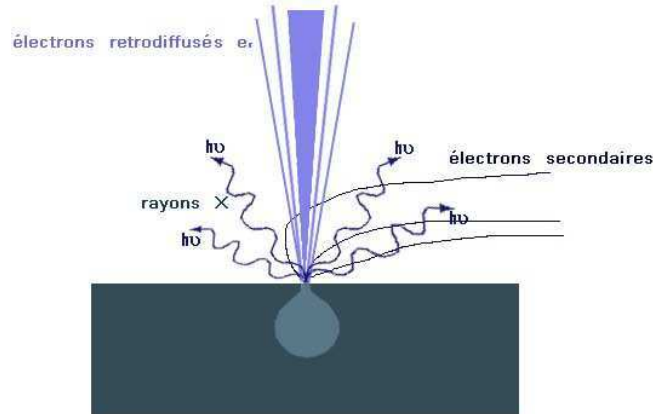


Figure G.1. Représentation schématique des émissions suite aux interactions d'un faisceau d'électrons avec une surface.

Les électrons secondaires sont émis lorsque le faisceau primaire qui a perdu une partie de son énergie excite les atomes de l'échantillon. Les électrons secondaires possèdent une énergie faible (autour de 50 eV). Les images obtenues grâce à la détection d'électrons secondaires représentent donc essentiellement la topographie de l'échantillon (le relief), car les électrons viennent de la surface grâce à l'énergie faible. Le détecteur des électrons secondaires permet détecter les électrons sortis de l'échantillon avec les angles différentes grâce à tension environs 300 V.

Annexe H. Calcul de la distance moyenne entre les pores et du rayon moyen à partir des images binaires.

Le logiciel ImageJ permet d'obtenir les positions des centres de masse des pores et leurs aires en excluant les pores qui se trouvent sur le bord de l'image. Nous calculons la distance moyenne entre les pores en plusieurs étapes :

- Pour chacun de N pores présent sur l'image, on calcule d'abord la distance avec toutes les autres : a_{ij} (Figure H.1).
- Nous considérons que chaque pore possède six prochains voisins (Figure H.2a). On trie alors les distances a_{ij} avec $j=1..N$ par ordre croissant pour chaque pore i et on choisit les six valeurs à partir de la deuxième : a_i^I à a_i^{VI} . A savoir que la première valeur dans la liste est $a_{ii}=0$ qui correspond à la distance de chaque pore avec lui-même ($i=i$). Pour les pores proches du bord, uniquement trois distances sont retenues.
- On calcule ensuite la distance moyenne entre chaque pore et ses six (ou trois) prochains voisins : \bar{a}_i . Une analyse statistique [115] est ensuite réalisée afin d'éliminer les valeurs qui ne se trouvent pas dans l'intervalle de confiance (contenant 99% de valeurs).

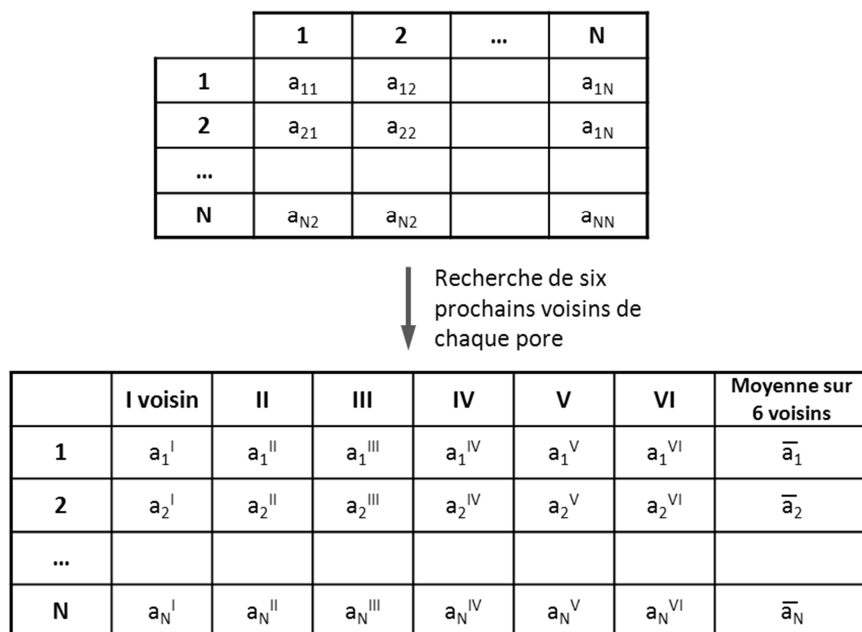


Figure H.1. Étapes pour le calcul de la distance moyenne entre les pores.

Le rayon r_i de pore i est calculé à partir de son aire A_i comme rayon de cercle ayant la même aire (Figure H.2b) :

$$r_i = \sqrt{\frac{A_i}{\pi}} \quad (\text{H.1})$$

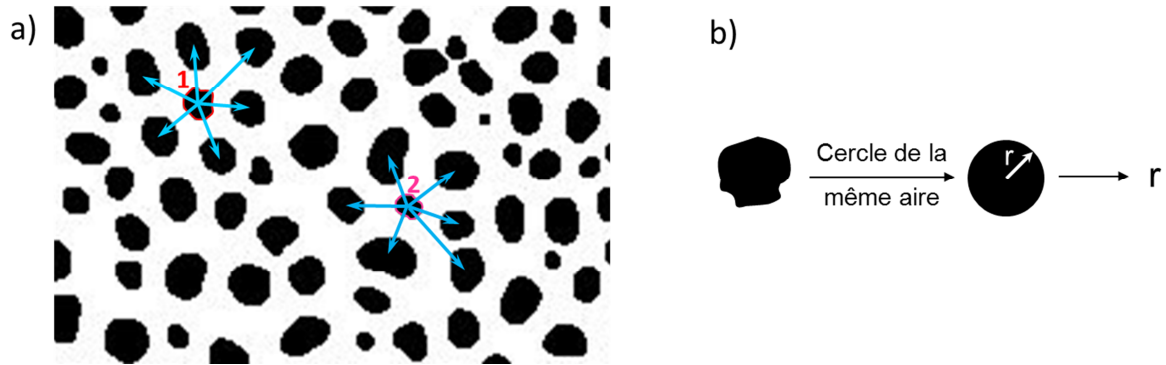


Figure H.2. Considérations pour le calcul de la distance moyenne entre les pores (a) et le rayon moyen des pores (b).

Bibliographie

- [1] L. D. Landau, L. P. Pitaevskii, et E. M. Lifshitz, *Electrodynamics of Continuous Media: Volume 8*, 2^e éd. Butterworth-Heinemann, 1984.
- [2] R. Sève, *Physique de la couleur: De l'apparence colorée à la technique colorimétrique*. Dunod, 1997.
- [3] D. STEEN et D. DUPONT, « Colorimétrie - Éléments théoriques », *Techniques de l'ingénieur Optique instrumentale*, vol. base documentaire : TIB449DUO., n° ref. article : r6440, 2004.
- [4] B. Valeur, *La couleur dans tous ses éclats*. BELIN LITTERATURE ET REVUES, 2011.
- [5] D. STEEN et D. DUPONT, « Colorimétrie Mesure des couleurs de surface », *Techniques de l'ingénieur Peintures et colorants*, vol. base documentaire : TIB567DUO., n° ref. article : r6442, 2004.
- [6] M. Elias, J. Lafait, et Collectif, *La couleur : Lumière, vision et matériaux*. Belin, 2006.
- [7] R. S. Berns, *Billmeyer and Saltzman's Principles of Color Technology, 3rd Edition*, 3^e éd. Wiley-Interscience, 2000.
- [8] P. CALLET, « Couleur et apparence visuelle Le transparent et l'opaque », *Techniques de l'ingénieur Optique instrumentale*, vol. base documentaire : TIB449DUO., n° ref. article : af3252, 2004.
- [9] S. Kinoshita, S. Yoshioka, et J. Miyazaki, « Physics of structural colors », *Reports on Progress in Physics*, vol. 71, n° 7, p. 076401, juill. 2008.
- [10] J. P. F., J. Renault M. Bertin, *Optique et physique ondulatoire*. Dunod, 1994.
- [11] H. P. Herzig, Éd., *Micro-Optics: Elements, Systems And Applications*, 1^{re} éd. CRC Press, 1997.
- [12] K. E. Weaver et A. Lakhtakia, « Simulation of the diffraction characteristics of a one-dimensional dual-periodicity superlattice », *Optik - International Journal for Light and Electron Optics*, vol. 119, n° 6, p. 276-285, mai 2008.
- [13] S.-K. Kim, « Aerial image formation of quantum lithography for diffraction limit », *Current Applied Physics*, vol. 12, n° 6, p. 1566-1574, nov. 2012.
- [14] S. Schroeter, M. Vlček, R. Poehlmann, et A. Fišerová, « Efficient diffractive optical elements in chalcogenide glass layers fabricated by direct DUV laser writing », *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 68, n° 5-6, p. 916-919, mai 2007.
- [15] M. H. Cho, H. Zheng, Y. Lu, Y. Lee, et W. Cai, « Improved rigorous coupled-wave analysis for polar magnetic gratings », *Computer Physics Communications*, vol. 182, n° 2, p. 360-365, févr. 2011.
- [16] X. Meng, G. Gomard, O. El Daif, E. Drouard, R. Orobtcouk, A. Kaminski, A. Fave, M. Lemiti, A. Abramov, P. Roca i Cabarrocas, et C. Seassal, « Absorbing photonic crystals for silicon thin-film solar cells: Design, fabrication and experimental investigation », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 95, Supplement 1, p. S32-S38, mai 2011.
- [17] C.-H. Lin, H.-L. Chen, W.-C. Chao, C.-I. Hsieh, et W.-H. Chang, « Optical characterization of two-dimensional photonic crystals based on spectroscopic ellipsometry with rigorous coupled-wave analysis », *Microelectronic Engineering*, vol. 83, n° 4-9, p. 1798-1804, avr. 2006.
- [18] J. Michallon, M. Zanucoli, A. Kaminski-Cachopo, V. Consonni, A. Morand, D. Bucci, F. Emieux, H. Szabolics, S. Perraud, et I. Semenikhin, « Comparison of optical properties of Si and ZnO/CdTe core/shell nanowire arrays », *Materials Science and Engineering: B*.
- [19] G. B. Farfan, R. Rammohan, M. F. Su, I. El-Kady, et M. M. Reda Taha, « Prediction of photonic crystal emitter efficiency using an optimized fuzzy learning approach », *Photonics and Nanostructures - Fundamentals and Applications*, vol. 6, n° 2, p. 154-166, nov. 2008.

- [20] M. Foldyna, L. Yu, et P. Roca i Cabarrocas, « Theoretical short-circuit current density for different geometries and organizations of silicon nanowires in solar cells », *Solar Energy Materials and Solar Cells*.
- [21] K. Knop, « Rigorous diffraction theory for transmission phase gratings with deep rectangular grooves », *J. Opt. Soc. Am.*, vol. 68, n° 9, p. 1206-1210, sept. 1978.
- [22] M. G. Moharam, E. B. Grann, D. A. Pommet, et T. K. Gaylord, « Formulation for stable and efficient implementation of the rigorous coupled-wave analysis of binary gratings », *J. Opt. Soc. Am. A*, vol. 12, n° 5, p. 1068-1076, mai 1995.
- [23] I. Gushchin et A. V. Tishchenko, « Fourier modal method for relief gratings with oblique boundary conditions », *J. Opt. Soc. Am. A*, vol. 27, n° 7, p. 1575-1583, juill. 2010.
- [24] J. Hench et Z. Strakos, « The RCWA method - A case study with open questions and perspectives of algebraic computations », *Electronic Transactions on Numerical Analysis*, vol. 31, p. 331-357, 2008.
- [25] N. M. Lyndin, O. Parriaux, et A. V. Tishchenko, « Modal analysis and suppression of the Fourier modal method instabilities in highly conductive gratings », *J. Opt. Soc. Am. A*, vol. 24, n° 12, p. 3781-3788, déc. 2007.
- [26] É. Silberstein, *Généralisation de la méthode modale de Fourier aux problèmes de diffraction en optique intégrée: application aux convertisseurs modaux par ingénierie des modes de Bloch*. 2002.
- [27] P. Lalanne et G. M. Morris, « Highly improved convergence of the coupled-wave method for TM polarization », *J. Opt. Soc. Am. A*, vol. 13, n° 4, p. 779-784, avr. 1996.
- [28] E. Popov et M. Nevière, « Grating theory: new equations in Fourier space leading to fast converging results for TM polarization », *J. Opt. Soc. Am. A*, vol. 17, n° 10, p. 1773-1784, oct. 2000.
- [29] N. M. Lyndin, « Modal and C Methods Crossed Grating Design and Analysis Software ». [En ligne]. Disponible sur: <http://crossed-grating.com/>. [Consulté le: 04-févr-2013].
- [30] J.-M. MERMET, « Systèmes dispersifs en spectrométrie atomique », *Techniques de l'ingénieur Spectrométries*, vol. base documentaire : TIB390DUO., n° ref. article : p2660, 2012.
- [31] P. N. Prasad, *Nanophotonics*, 1^{re} éd. Wiley-Interscience, 2004.
- [32] S. G. Johnson et J. D. Joannopoulos, « Three-dimensionally periodic dielectric layered structure with omnidirectional photonic band gap », *Applied Physics Letters*, vol. 77, n° 22, p. 3490-3492, nov. 2000.
- [33] J.-M. LOURTIOZ, « Cristaux photoniques et « gaps » de photons Propriétés et applications », *Techniques de l'ingénieur Optique physique*, vol. base documentaire : TIB528DUO., n° ref. article : af3711, 2012.
- [34] H. Masuda et K. Fukuda, « Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina », *Science*, vol. 268, n° 5216, p. 1466-1468, juin 1995.
- [35] J. S. SAFRANY, « Anodisation de l'aluminium et de ses alliages », *Techniques de l'ingénieur Traitements de surface des métaux en milieu aqueux*, vol. base documentaire : TIB359DUO., n° ref. article : m1630, 2012.
- [36] H. Habazaki, K. Shimizu, P. Skeldon, G. E. Thompson, et G. C. Wood, « Formation of amorphous anodic oxide films of controlled composition on aluminium alloys », *Thin Solid Films*, vol. 300, n° 1-2, p. 131-137, mai 1997.
- [37] G. . Thompson, « Porous anodic alumina: fabrication, characterization and applications », *Thin Solid Films*, vol. 297, n° 1-2, p. 192-201, avr. 1997.

- [38] A. Kirchner, K. J. D. MacKenzie, I. W. M. Brown, T. Kemmitt, et M. E. Bowden, « Structural characterisation of heat-treated anodic alumina membranes prepared using a simplified fabrication process », *Journal of Membrane Science*, vol. 287, n° 2, p. 264-270, janv. 2007.
- [39] P. P. Mardilovich, A. N. Govyadinov, N. I. Mukhurov, A. M. Rzhevskii, et R. Paterson, « New and modified anodic alumina membranes Part I. Thermotreatment of anodic alumina membranes », *Journal of Membrane Science*, vol. 98, n° 1-2, p. 131-142, janv. 1995.
- [40] H. Chik et J. M. Xu, « Nanometric superlattices: non-lithographic fabrication, materials, and prospects », *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 43, n° 4, p. 103-138, févr. 2004.
- [41] L. Zaraska, G. D. Sulka, et M. Jaskuła, « Porous anodic alumina membranes formed by anodization of AA1050 alloy as templates for fabrication of metallic nanowire arrays », *Surface and Coatings Technology*, vol. 205, n° 7, p. 2432-2437, déc. 2010.
- [42] Y. Piao, H. Lim, J. Y. Chang, W.-Y. Lee, et H. Kim, « Nanostructured materials prepared by use of ordered porous alumina membranes », *Electrochimica Acta*, vol. 50, n° 15, p. 2997-3013, mai 2005.
- [43] J. M. Montero-Moreno, M. Belenguer, M. Sarret, et C. M. Müller, « Production of alumina templates suitable for electrodeposition of nanostructures using stepped techniques », *Electrochimica Acta*, vol. 54, n° 9, p. 2529-2535, mars 2009.
- [44] I. S. MOLCHAN, T. V. MOLCHAN, N. V. GAPONENKO, P. SKELDON, et G. E. THOMPSON, « Impurity-driven defect generation in porous anodic alumina », *Electrochemistry communications*, vol. 12, n° 5, p. 693-696.
- [45] R. ZHANG, K. JIANG, et G. DING, « Surface morphology control on porous anodic alumina in phosphoric acid », *Thin solid films*, vol. 518, n° 14, p. 3797-3800.
- [46] Y. L. Rao, V. Anandan, et G. Zhang, « Fast fourier transform analysis of pore pattern in anodized alumina formed at various conditions », *J Nanosci Nanotechnol*, vol. 5, n° 12, p. 2070-2075, déc. 2005.
- [47] L. ZARASKA, G. D. SULKA, J. SZEREMETA, et M. JASKULA, « Porous anodic alumina formed by anodization of aluminum alloy (AA1050) and high purity aluminum », *Electrochimica acta*, vol. 55, n° 14, p. 4377-4386.
- [48] P. Thomas, *Elaboration électrochimique, caractérisation et compréhension des mécanismes de formation des films d'oxyde d'aluminium nano-poreux organisés*. Etienne, 2008.
- [49] X. Hu, Y. J. Pu, Z. Y. Ling, et Y. Li, « Coloring of aluminum using photonic crystals of porous alumina with electrodeposited Ag », *Optical Materials*, vol. 32, n° 2, p. 382-386, déc. 2009.
- [50] B. Wang, G. T. Fei, M. Wang, M. G. Kong, et L. D. Zhang, « Preparation of photonic crystals made of air pores in anodic alumina », *Nanotechnology*, vol. 18, n° 36, p. 365601, sept. 2007.
- [51] I. Mikulskas, S. Juodkazis, A. Jagminas, Š. Meškinis, J. G. Dumas, J. Vaitkus, et R. Tomašiūnas, « Aluminium oxide film for 2D photonic structure: room temperature formation », *Optical Materials*, vol. 17, n° 1-2, p. 343-346, juin 2001.
- [52] L. Vojkuvka, L. F. Marsal, J. Ferré-Borrull, P. Formentin, et J. Pallarés, « Self-ordered porous alumina membranes with large lattice constant fabricated by hard anodization », *Superlattices and Microstructures*, vol. 44, n° 4-5, p. 577-582, oct. 2008.
- [53] J. Martín, C. V. Manzano, et M. Martín-González, « In-depth study of self-ordered porous alumina in the 140–400 nm pore diameter range », *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 151, p. 311-316, mars 2012.
- [54] G. D. Sulka et K. G. Parkoła, « Anodising potential influence on well-ordered nanostructures formed by anodisation of aluminium in sulphuric acid », *Thin Solid Films*, vol. 515, n° 1, p. 338-345, sept. 2006.

- [55] J. M. Montero-Moreno, M. Sarret, et C. Müller, « Self-ordered porous alumina by two-step anodizing at constant current: Behaviour and evolution of the structure », *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 136, n° 1-3, p. 68-74, déc. 2010.
- [56] X. Y. Han et W. Z. Shen, « Improved two-step anodization technique for ordered porous anodic aluminum membranes », *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 655, n° 1, p. 56-64, mai 2011.
- [57] J. ZHOU, J. HE, G. ZHAO, C. ZHANG, J. ZHAO, et H. HU, « Alumina nanostructures prepared by two-step anodization process », *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 17, n° 1, p. 82-86, janv. 2007.
- [58] P. Erdogan, B. Yuksel, et Y. Birol, « Effect of chemical etching on the morphology of anodic aluminum oxides in the two-step anodization process », *Applied Surface Science*, vol. 258, n° 10, p. 4544-4550, mars 2012.
- [59] E. D. Palik, *Handbook of Optical Constants of Solids*, 1^{re} éd. Academic Press, 1997.
- [60] Q. Xu, H.-Y. Sun, Y.-H. Yang, L.-H. Liu, et Z.-Y. Li, « Optical properties and color generation mechanism of porous anodic alumina films », *Applied Surface Science*, vol. 258, n° 5, p. 1826-1830, déc. 2011.
- [61] Q. Xu, Y. Yang, J. Gu, Z. Li, et H. Sun, « Influence of Al substrate on the optical properties of porous anodic alumina films », *Materials Letters*, vol. 74, p. 137-139, mai 2012.
- [62] Y. Li, Z. Lu, H. Yin, X. Yu, X. Liu, et J. Zi, « Structural origin of the brown color of barbules in male peacock tail feathers », *Phys. Rev. E*, vol. 72, n° 1, p. 010902, juill. 2005.
- [63] J. Zi, X. Yu, Y. Li, X. Hu, C. Xu, X. Wang, X. Liu, et R. Fu, « Coloration strategies in peacock feathers », *PNAS*, vol. 100, n° 22, p. 12576-12578, oct. 2003.
- [64] L. Zhang, M. Xin, J. Teng, et S. Chua, « Photonic band structure of nanoporous anodized aluminum oxide with radius-to-period ratio modulation », *Computational Materials Science*, vol. 49, n° 1, Supplement, p. S153-S156, juill. 2010.
- [65] I. Maksymov, J. Ferre-Borrull, J. Pallares, et L. F. Marsal, « Photonic stop bands in quasi-random nanoporous anodic alumina structures », *arXiv:1105.0736*, mai 2011.
- [66] M. PERRAUDEAU, « Lumière et couleur », *Techniques de l'ingénieur Espace visuel et circulation intérieure*, vol. base documentaire : TIB228DUO., n° ref. article : c3340, 2004.
- [67] M. Hébert, « Compositional Model for Predicting Multilayer Reflectances and Transmittances in Color Reproduction », ÉCOLE POLYTECHNIQUE FÉDÉRALE DE LAUSANNE, Lausanne, EPFL, 2006.
- [68] J. Ren et J. Zhao, « Measurement of a bidirectional reflectance distribution and system achievement based on a hemi-parabolic mirror », *Optics Letters*, vol. 35, p. 1458, avr. 2010.
- [69] M. E. Nadal, E. A. Early, et R. R. Bousquet, « 0:45 Surface Color », *NIST Special Publication*, n° SP250-71, janv. 2008.
- [70] « REFLET de STIL est un goniophotometer pour la mesure de lobes de diffusion ». [En ligne]. Disponible sur: http://www.stilsa.com/FR/prod/reflet/reflet_scat.htm. [Consulté le: 15-juin-2012].
- [71] D. Hünerhoff, U. Grusemann, et A. Höpe, « New robot-based gonioreflectometer for measuring spectral diffuse reflection », *Metrologia*, vol. 43, n° 2, p. S11-S16, avr. 2006.
- [72] M. E. Nadal et G. Obein, « NIST Goniospectrometer for Surface Color Measurements », présenté à CIE Symposium on Advances in Photometry and Colorimetry, 2008, p. 134-138.
- [73] G. Obein, R. R. Bousquet, et M. E. Nadal, « New NIST Reference Goniospectrometer », *Proceedings of SPIE*, vol. 5880, p. T1-T10, août 2005.
- [74] N. US Department of Commerce, « NIST Five-axis goniometer for BRDF measurements ». [En ligne]. Disponible sur: http://www.nist.gov/pml/div685/grp03/color_goniometer.cfm. [Consulté le: 04-févr-2013].

- [75] E12 Committee, « Terminology of Appearance », ASTM International, 2009.
- [76] M. E. McKnight et J. W. Martin, « Advanced methods and models for describing coating appearance », *Progress in Organic Coatings*, vol. 34, n° 1-4, p. 152-159, juill. 1997.
- [77] F. Leloup, P. Hanselaer, M. R. Pointer, et J. Versluys, « Characterization of gonio-apparent colours », *Proceedings of AIC Colour 05, 10th Congress of the International Colour Association*, Granada, Spain, p. 515-518, 2005.
- [78] OPTIS, « OMS4: OPTIS Material Scanner ». [En ligne]. Disponible sur: <http://www.optis-world.com/products/hardware/OMS4.html>. [Consulté le: 14-févr-2013].
- [79] Lot Quantum Design, « Arc or Halogen Lamp? Note technique ». .
- [80] Lot Quantum Design, « Lamp Spectra and Irradiance. Note technique ». .
- [81] Luminit, « Lighting Shaping Diffusers. Technical Data Sheet ». .
- [82] M. Lequime, M. Zerrad, C. Deumié, et C. Amra, « A goniometric light scattering instrument with high-resolution imaging », *Optics Communications*, vol. 282, n° 7, p. 1265-1273, avr. 2009.
- [83] « Lambda Research, Lens Design Software, OSLO® Leading Lens Design Software ». [En ligne]. Disponible sur: http://www.lambdaresearch.com/software_products/oslo/. [Consulté le: 13-févr-2013].
- [84] Ocean Optics, « Maya2000 and Maya2000Pro Data Sheet ». .
- [85] Ocean Optics, « Maya2000, Maya2000Pro, and Maya2000Pro VIS-NIR Spectrometers. Installation and Operation Manual. Document Number 020-00000-000-02-201207. ». .
- [86] G. Holst, *CMOS CCD sensors and camera systems*. Winter Park FL ;Bellingham Wash.: JCD Pub. ;;SPIE, 2007.
- [87] P. Arnaudet, « Principe de fonctionnement des CCD ». Club d'Astronomie QUASAR 95., 2002.
- [88] Hamamatsu, « CCD image sensors. S11071/S10420-01 series ». .
- [89] Lefebvre Jacques, « Traitements anodiques de l'aluminium et de ses alliages », *Techniques de l'ingénieur*, 1990.
- [90] Safrany Jean Sylvestre, « Anodisation de l'aluminium et de ses alliages », *Techniques de l'ingénieur*, 2008.
- [91] « NIST/SEMATECH e-Handbook of Statistical Methods ». [En ligne]. Disponible sur: <http://www.itl.nist.gov/div898/handbook/>. [Consulté le: 17-nov-2012].
- [92] Melles Griot, CVI Laser Optics, « Metallic Neutral-Density Filters, BK7 and Fused Silica ». [En ligne]. Disponible sur: <https://www.cvimellesgriot.com/Products/Metallic-Neutral-Density-Filters.aspx>. [Consulté le: 20-févr-2013].
- [93] L. Simonot et G. Obein, « Geometrical considerations in analyzing isotropic or anisotropic surface reflections », *Appl Opt*, vol. 46, n° 14, p. 2615-2623, mai 2007.
- [94] « Présentation des moteurs pas à pas - Ressources pour ingenieurs - Johnson Electric ». [En ligne]. Disponible sur: <http://www.johnsonelectric.com/fr/resources-for-engineers/motors/basics-of-motors/stepper-motor-overview.html>. [Consulté le: 17-nov-2012].
- [95] Correvon, « Systèmes électromécaniques. Les moteurs pas à pas. » Institut d'Automatisation Industrielle.
- [96] F. B. Leloup, S. Forment, P. Dutré, M. R. Pointer, et P. Hanselaer, « Design of an instrument for measuring the spectral bidirectional scatter distribution function », *Appl. Opt.*, vol. 47, n° 29, p. 5454-5467, oct. 2008.
- [97] R. Baribeau, W. S. Neil, et É. Côté, « Development of a robot-based gonioreflectometer for spectral BRDF measurement », *Journal of Modern Optics*, vol. 56, n° 13, p. 1497-1503, 2009.
- [98] A. Bhandari, B. Hamre, O. Frette, L. Zhao, J. J. Stamnes, et M. Kildemo, « Bidirectional reflectance distribution function of Spectralon white reflectance standard illuminated by

- incoherent unpolarized and plane-polarized light », *Appl. Opt.*, vol. 50, n° 16, p. 2431-2442, juin 2011.
- [99] « Gwyddion – Free SPM (AFM, SNOM/NSOM, STM, MFM, ...) data analysis software ». [En ligne]. Disponible sur: <http://gwyddion.net/>. [Consulté le: 24-févr-2013].
- [100] « Crossed Grating Software, Diffraction Grating Analysis ». [En ligne]. Disponible sur: <http://crossed-grating.com/about.html>. [Consulté le: 30-déc-2012].
- [101] D. Lingrand, *Introduction au traitement d'images*. Vuibert, 2004.
- [102] « ImageJ Tutorial ». [En ligne]. Disponible sur: <http://www.imagingbook.com/index.php?id=102>. [Consulté le: 03-janv-2013].
- [103] D. S. Moore et G. P. McCabe, *Introduction to the Practice of Statistics*. W.H. Freeman & Company, 2006.
- [104] D. S. Moore, *Statistics: Instructor's Manual to 3r.e: Concepts and Controversies*. W.H. Freeman & Co Ltd, 1991.
- [105] J. LE ROUX, « La transformée de Fourier et ses applications (partie 2) », *Techniques de l'ingénieur Applications des mathématiques*, vol. base documentaire : TIB102DUO., n° ref. article : af1441, 2007.
- [106] C. CATZ, « Analyseurs de Fourier », *Techniques de l'ingénieur Mesures des télécommunications*, vol. base documentaire : TIB317DUO., n° ref. article : r1156, 1996.
- [107] G. D. Sulka, J. Kapusta-Kołodziej, A. Brzózka, et M. Jaskuła, « Fabrication of nanoporous TiO₂ by electrochemical anodization », *Electrochimica Acta*, vol. 55, n° 14, p. 4359-4367, mai 2010.
- [108] P. Vukusic, B. Hallam, et J. Noyes, « Brilliant whiteness in ultrathin beetle scales », *Science*, vol. 315, n° 5810, p. 348-348.
- [109] P. Baggethun, « Radial Profile Plot ». [En ligne]. Disponible sur: <http://rsbweb.nih.gov/ij/plugins/radial-profile.html>. [Consulté le: 16-janv-2013].
- [110] S. Lanneber, « Étude théorique de métamatériaux formés de particules diélectriques résonantes dans la gamme submillimétrique : magnétisme artificiel et indice de réfraction négatif », Université Bordeaux 1, 2011.
- [111] V. Julien, « Propriétés optiques effectives de films composites de polymère et de nanoparticules d'or », Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2011.
- [112] S. G. Moiseev, « Optical properties of a Maxwell–Garnett composite medium with nonspherical silver inclusions », *Russ Phys J*, vol. 52, n° 11, p. 1121-1127, nov. 2009.
- [113] Lambda Research Corporation, « OSLO, Optics Software for Layout and Optimization. Optics Reference. » 2011.
- [114] Lambda Research Corporation, « OSLO, Optics Software for Layout and Optimization. User guide. » 2009.
- [115] S. Morgenthaler, *Introduction à la statistique*. Lausanne: Presses polytechniques et universitaires romandes, 1997.

NNT : 2013 EMSE 0693

Natalia MATSAPEY

VISUAL RENDERING OF NANO-STRUCTURED SURFACES: EFFECT OF SHORT-DISTANCE ORDER

Speciality: Material Sciences

Keywords: BRDF, visual rendering, structural colours, nano-porous alumina, electromagnetic simulations

Abstract :

Nano-structured surfaces allow obtaining of colored gonio-apparent effects when the nano-structures dimensions are of the order of the visible spectrum wavelengths. These colors that are the consequence of a complex interaction between the visible light and surface structures are usually modeled by means of interactions types so-called « interferences type » ou « photonic crystals type » between the luminous radiation and a periodic bi- or three-dimensions structure.

In this thesis, anodization of aluminum substrates is used to produce surface structures at the submicron scale. This technique is industrially mature and allows to structure large surfaces. Through thus technique, perfectly ordered structures cannot be fabricated and a certain level of disorder always exists in the material structure. But nevertheless, color effects were observed. The aim of this thesis is the understanding of the optical phenomena involved in the production of such effects. In particular, the influence of periodicity, aperiodicity and disorder on such effects is investigated by means of numerical simulations using Fourier Modal Method. In order to draw a parallel between experimental characterization and numeric simulations, one part of this thesis covers the development of a tool for bidirectional optical characterization (gonio-spectrophotometer) presenting high directional precision, so that to optimize the angular spectral analyze. So, this thesis is divided into two parts, both based on the existing literature analysis. The first part presents the instrumental development of the optical characterization instrument. The second one is dedicated to the study of color effect that are observed on some anodized aluminum surfaces. This part proposes an understanding of the interaction phenomena between the light and the anodized aluminum structure, based on the optical characterization and the samples microstructure, associated to a modeling of the interaction between light and structured matter. This study shows that such structures without being perfectly periodic present a short-distance order. The color effects are simulated numerically by Fourier modal method by the means of model-structures that present a certain disorder degree representing aperiodicity.

NNT : 2013 EMSE 0693

Natalia MATSAPEY

RENDU VISUEL DE SURFACES NANO-STRUCTUREES : EFFET DE L'ORDRE A COURTE DISTANCE

Spécialité : Sciences des Matériaux

Mots clefs : BRDF, rendu visuel, couleurs structurales, alumine nano-poreuse, simulations électromagnétiques

Résumé :

Les surfaces nanostructurées permettent d'obtenir des effets colorés gonio-apparents lorsque les nanostructures présentent des dimensions de l'ordre des longueurs d'onde du spectre visible. Ces couleurs, conséquence d'une interaction complexe entre lumière visible et structures de surface, sont habituellement modélisées par le biais d'interactions de types « interférences » ou « cristaux photoniques » entre le rayonnement lumineux et une structure périodique modèle bi- ou tridimensionnelle.

Dans cette thèse, l'anodisation d'aluminium est utilisée comme méthode de structuration à l'échelle submicronique. Cette technique présente l'avantage d'être mature industriellement et de permettre de structurer de grandes surfaces. Cependant, elle ne permet pas d'obtenir des structures parfaitement ordonnées. Des effets colorés sont néanmoins observés. Le but de cette thèse est de comprendre les phénomènes optiques mis en jeu dans l'obtention de ces effets. En particulier, l'influence de la non-périodicité sur ces effets est explorée par le biais de simulations numériques par la méthode modale de Fourier. Afin d'établir un parallèle entre caractérisation expérimentale et simulation numérique, une partie de cette thèse est dédiée au développement d'un outil de caractérisation optique bidirectionnel (gonio-spectrophotomètre) présentant une précision directionnelle élevée, de manière à optimiser les analyses spectrales angulaires. Cette thèse se divise donc en deux parties principales, toutes deux basées sur une étude de la littérature existante. Une première partie présente les développements instrumentaux de l'outil de caractérisation optique. La seconde partie est dédiée à l'étude des effets colorés apparaissant lors de l'observation de certaines surfaces d'aluminium anodisé. Cette partie propose une compréhension des phénomènes d'interaction de la lumière avec la structure d'aluminium anodisé se basant sur les caractérisations optiques et microstructurales des échantillons, associées à une modélisation de l'interaction entre rayonnement et matière structurée. Cette étude montre que les structures réelles, sans être parfaitement périodiques, présentent un ordre à courte distance. Les effets colorés sont simulés numériquement par la méthode modale de Fourier par le biais de structures modèles présentant un certain niveau de désordre traduisant cette non-périodicité.