Étude et analyse de couches minces par techniques multi-spectroscopiques pour une application sur une ligne de galvanisation

Morgan Ferté

▶ **To cite this version:**

Morgan Ferté. Étude et analyse de couches minces par techniques multi-spectroscopiques pour une application sur une ligne de galvanisation. Autre. Université de Lorraine, 2014. Français. NNT : 2014LORR0206 . tel-01751175

HAL Id: tel-01751175
https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01751175

Submitted on 2 Oct 2019

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.

AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

Faculté des Sciences et Technologies
Ecole doctorale SESAMES

Thèse

présentée pour l'obtention du titre de

Docteur de l'Université de Lorraine

en Chimie

par Morgan FERTE

CONFIDENTIEL

Soutenue le 13 novembre 2014

Etude et analyse de couches minces par techniques multi-spectroscopiques pour une application sur une ligne de galvanisation

Membres du jury :

Rapporteurs :	M. Jesus ANGULO	Chercheur HDR, CMM, Mines ParisTech
	M. Alain MOISSETTE	Professeur, LASIR, Université Lille 1
Examinateurs :	M. Cédric CARTERET	Professeur, LCPME, Université de Lorraine
	M. David GLIJER	Docteur-Ingénieur, ArcelorMittal Corporate Europe
	M. Hervé RINNERT	Professeur, IJL, Université de Lorraine
Invité :	M. Gabriel FRICOUT	Docteur-Ingénieur, ArcelorMittal Global R&D

LCPME – Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour l'Environnement
UMR 7564 – CNRS- Université de Lorraine
405 rue de Vandoeuvre, 54600 Villers-lès-Nancy

Jenot Jean Marie (1961 -)
Destin

« Choisissez un travail que vous aimez et vous n'aurez pas à travailler un seul jour de votre vie ».
Confucius

« La connaissance s'acquiert par l'expérience, tout le reste n'est que de l'information ».
Albert Einstein

Ce travail de thèse s'est déroulé en collaboration entre le centre de recherche et développement ArcelorMittal Maizières Research (AMMR) à Maizières-lès-Metz, au sein du cluster Mesure et Contrôle (MC) et le Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour l'Environnement (LCPME) à Villers-lès-Nancy au sein de l'équipe Chimie et Spectroscopie des Interfaces (CSI). Au cours de mes trois dernières années, j'ai eu la chance de pouvoir rencontrer et travailler avec un grand nombre de personnes qui m'ont enrichi professionnellement et personnellement. Je voudrais les en remercier.

Tout d'abord je tiens à remercier les membres du jury Jesus Angulo et Alain Moissette pour l'intérêt qu'ils ont accordé à mon travail en acceptant d'en être les rapporteurs. Mais également Hervé Rinnert, David Glijer, Cédric Carteret et Gabriel Fricout pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse.

Au sein du LCPME, je tiens à remercier Alain Walcarius, directeur du LCPME, pour son accueil au sein de son laboratoire. Je tiens également à remercier, Jerôme Grausem pour son appui technique pour les mesures Raman, Aurélien Renard pour son aide pour les mesures XPS et plus particulièrement Erwan André pour son aide, son temps et ses explications concernant la partie modélisation moléculaire.

Un grand et particulier merci à Cédric Carteret, mon directeur de thèse, pour son aide, son orientation et pour les diverses discussions qui m'ont permis de découvrir toute la beauté de la spectroscopie.

Au sein du cluster MC, je tiens à remercier l'ensemble des personnes avec lesquelles j'ai pu travailler. Plus particulièrement je tiens à remercier Pierre Jean Krauth, chef du cluster MC pour son accueil au sein de son unité de recherche de développement. Un merci particulier à Luigi Depalo pour sa patience avec moi au début de ma thèse et son appui technique pour la réalisation des simulations de chauffe. Je tiens également à remercier Sophie Lafourcade pour son aide concernant l'implantation des capteurs en contions industrielles, Noëlle Micque pour avoir partagé son expérience industrielle, Natalie Labbe pour son appui en fin de thèse. Je tiens également à remercier Albiha Hacini, Fabienne Damoiselet, Jean Michel Turon, Jean pierre Lebacq, Didier Muller et Laurette Duarte Domingues pour leurs discussions diverses et variées au cours de ces trois dernières années.

Parmi mes collègues stagiaires et maintenant thésards, je tiens à remercier Safia Benkoula pour nos discussions cherchant à allier religion et mécanique quantique, mais également Xavier Renard pour nos diverses conversations professionnelles ou personnelles.

Sur la fin de ma thèse, je tiens également à remercier Cyrielle Roquelet pour sa relecture mais également pour avoir supporté mes soupirs et mes marmonnages liés à la rédaction de thèse. Un grand merci à Gabriel Fricout, pour sa façon de manager et pour sa rigueur scientifique toute mathématique. D'un point de vue plus personnel, merci pour, entre autre, la découverte de l'alpinisme et du ski de randonnée.

Parmi mes autres collègues d'AMMR, je tiens également à remercier Jonas Staudte pour ses discussions sur l'oxydation sélective, Fanny Collignon et Franco Del Frate pour les expérimentations sur le Rhesca et l'approvisionnement en matière première et Sébastien Cremel pour nos diverses discussions.

Pour en terminer avec mes collègues d'ArcelorMittal, je tiens à remercier tout particulièrement David Glijer, mon directeur de thèse en entreprise qui m'a encadré pendant ces quelques années. À celui qui, pour une raison encore obscure à mes yeux, m'a donné ma chance, à celui qui m'a aidé, orienté, recadré et conseillé, je tenais à lui dire un sincère, immense et inconditionnel merci.

Une partie de mon travail a été réalisée dans le cadre d'un projet Européen en collaboration avec les entreprises finlandaise VTT et Specim et avec l'Université de Paderborn en Allemagne. Pour l'ensemble des personnes avec qui j'ai pu travailler et échanger régulièrement, un grand merci à eux.

Pour toute ma famille et parmi mes ami(e)s qui n'ont pas encore été cités : pour m'avoir supporté pendant ces trois dernières années, avec une mention particulière pour les six derniers mois et pour m'avoir posé la question « quel est ton sujet de thèse ? » en vous intéressant à la réponse, merci à vous.

Un merci spécial à mon frère tout simplement pour être mon frère. Enfin j'en terminerai là où tout a commencé, en remerciant ma mère et mon père pour leur amour et les principes de vie qu'ils m'ont transmis et qui font de moi ce que je suis aujourd'hui.

Table des matières

Contexte de l'étude et introduction générale – p. 1

CHAPITRE 1 : Approche théorique, méthodes analytiques de caractérisation et méthodologies développées – p. 7

Caractérisation de couches nanométriques : de la théorie à la nouvelle méthodologie développée..... 11

1. Les principes physiques liées aux caractérisations optiques d'une couche mince 12

1.1. Rappel sur le rayonnement ou onde électromagnétique..... 12
1.2. Rappel sur l'interaction rayonnement-matière..... 12
1.2.1. Réflexion et réfraction de la lumière à l'interface entre deux matériaux..... 12
1.2.2. Propagation et absorption d'une onde dans un matériau. 13
1.3. Les modes de vibrations d'une molécule..... 13
1.3.1. Energie de vibration d'un oscillateur diatomique..... 13
1.3.2. Cas d'une molécule polyatomique..... 14
1.3.3. Interaction des vibrations moléculaires avec une onde électromagnétique 15
1.3.4. Intensité infrarouge des différents modes de vibration 15
1.4. Résumé des principes physiques liés à l'interaction rayonnement-matière dans l'infrarouge..... 16

2. Propriétés radiatives d'un corps à haute température 17

2.1. Propriétés radiatives et propagation dans un matériau..... 17
2.1.1. Rappel des propriétés radiatives d'un matériau..... 17
2.1.2. Propagation du rayonnement électromagnétique dans un milieu 18
2.1.3. Cas particulier de la caractérisation d'une couche mince d'oxyde sur un substrat d'acier via une mesure en émission..... 19
2.2. Modes de vibration à haute température (> 400 °C)..... 20
2.2.1. Caractérisation des propriétés vibrationnelles en absorption et en émission..... 20
2.2.2. Influence de la température sur la largeur des pics observés 21
2.3. Résumé des caractéristiques des propriétés radiatives à haute température 22

3. La croissance des oxydes sélectifs: influence de la cinétique et de la thermodynamique dans les conditions d'un recuit de galvanisation..... 23

3.1. Le rôle du recuit de galvanisation..... 23
3.2. L'oxydation des éléments sélectifs lors d'un recuit de galvanisation..... 24
3.2.1. Les mécanismes de l'oxydation sélective interne et externe..... 24
3.2.2. Cinétique de croissance pour une oxydation externe 25
3.2.3. Stabilité thermodynamique des oxydes..... 25
3.3. Résumé des processus liés à la croissance d'oxydes sélectifs dans le cadre d'un recuit de galvanisation. 26

4. Les méthodes analytiques de caractérisation..... 27

4.1. Composition de la couche mince 27
4.1.1. La spectroscopie infrarouge (FTIR)..... 27
4.1.2. La spectroscopie Raman..... 29
4.2 Epaisseur de la couche mince 29
4.2.1. L'ellipsométrie spectroscopique..... 29
4.2.2. La spectroscopie à décharge luminescente (SDL)..... 31
4.3. Topographie de surface du substrat (rugosité)..... 32
4.4. Résumé des différentes méthodes de caractérisation..... 33

5. La technologie hyperspectrale : du principe physique au traitement de données 34

5.1. Introduction à la technologie hyperspectrale 34
5.1.1. Gammes spectrales couvertes 34
5.1.2. Applications de cette méthode de caractérisation 34
5.1.3. Décomposition spatiale et spectrale de la lumière par une caméra hyperspectrale 35
5.1.4. Les caméras hyperspectrales utilisées durant la thèse 36
5.2. Traitements appliqués à des données hyperspectrales 36
5.2.1. Acquisition des données brutes 36
5.2.2. Pré-traitement des données hyperspectrales 36
5.2.3. Traitement des données: Dé-mélange (Unmixing) et quantification des éléments 38
5.3. Résumé concernant la technologie hyperspectrale 40

6. Méthodologies et matériels développés pour la mesure de couches nanométriques par imagerie hyperspectrale : de l'idée à la mise en œuvre 41

6.1. Méthode expérimentale et traitement de données appliqués pour la caractérisation d'une couche mince nanométrique sur un produit en défilement à température ambiante 41
6.1.1. Matériels développés pour les besoins de l'étude 41
6.1.2. Configuration optique et montage 42
6.1.3. Traitement des données hyperspectrales – Mesure en réflexion 43
6.2. Méthode expérimentale et traitement de données appliqués pour la caractérisation d'une couche mince sur un produit à haute température 45
6.2.1. Méthode expérimentale et montage optique 45
6.2.2. Traitement des données hyperspectrales – Mesure en émission 46
6.3. Résumé de la méthodologie développée et lien avec la suite de la thèse 47

7. Conclusion sur la caractérisation d'une couche nanométrique 48

Bibliographie – Chapitre 1 49

CHAPITRE 2 : Etat de l'art, synthèse et caractérisation d'échantillons modèles pour l'industrie sidérurgique – p.51

Intérêts de la création d'une base d'échantillons de référence 53

1. Etat de l'art sur les oxydes et oxyhydroxydes - Fe, Si, Mn, Al, Ti 54

1.1. Les oxydes de fer 54
1.2. Les oxyhydroxydes de fer 54
1.3. Les oxydes sélectifs 55
1.4. Les oxydes silicatés (oxydes mixtes) 55
1.5. Les caractéristiques vibrationnelles des différentes structures cristallographiques 56
1.6. Résumé du travail bibliographique 56

2. Fabrication et caractérisation d'échantillons de référence caractéristiques de l'industrie sidérurgique 57

2.1. Les oxyhydroxydes de fer 57
2.1.1. Fabrication par synthèse chimique des oxyhydroxydes de fer en poudre 57
2.1.2. Caractérisation physico-chimique de la surface des oxyhydroxydes de fer 57
2.2. Les oxydes de fer 60
2.2.1. Fabrication par dépôt physique sous phase gazeuse en évaporation suivi d'un recuit sur un substrat inerte (KBr) 60
2.2.2. Caractérisation physico-chimique des couches minces d'oxydes de fer 60
2.3. Les oxydes sélectifs 63
2.3.1. Fabrication des couches minces d'oxydes sélectifs sur des substrats métalliques 63
2.3.2. Caractérisation physico-chimique des échantillons d'oxydes sélectifs 65
2.4. Les oxydes silicatés (ou mixtes) 72
2.4.1. Croissance de couches minces d'oxydes silicatés sur un substrat métallique 72
2.4.2. Caractérisation physico-chimique des échantillons recouverts d'oxyde silicaté 72

3. Résumé des échantillons fabriqués en laboratoire et caractérisés par des méthodes analytiques 77

Bibliographie – Chapitre 2. 78

CHAPITRE 3 : Caractérisation d'une couche nanométrique sur un substrat d'acier en défilement par la technologie hyperspectrale – p. 81

Introduction à la caractérisation dans la largeur de couches nanométriques sur un substrat d'acier en défilement 83

1. Caractérisation de couches minces d'oxydes et d'oxyhydroxydes par la technologie hyperspectrale 8-12 µm sur une surface acier en défilement 84

1.1. Rappel sur les signatures spectroscopiques et comparaison des deux méthodes expérimentales 84
1.2. Calcul de la résolution spatiale pour une mesure pleine largeur 85
1.3 Acquisition et traitement des données 85
1.4. Validation de la caméra hyperspectrale 8-12 µm pour la caractérisation de couches minces nanométriques sur une surface d'acier en défilement 86
1.4.1. Les oxyhydroxydes de fer 86
1.4.2. Caractérisation des oxydes de fer en hyperspectrale 8-12 µm 88
1.4.3. Les oxydes sélectifs 88
1.4.4. Les oxydes silicatés 90
1.4.5. Résumé des capacités de la caméra hyperspectrale 8-12 µm LWIR pour la caractérisation de couches nanométriques sur un produit en défilement. 91
1.5. Détermination de l'épaisseur de la couche d'oxyde nanométrique à partir des spectres d'absorption 92
1.5.1. Influence de l'angle d'observation sur la mesure 92
1.5.2. Corrélation entre l'épaisseur traversée et la pseudo absorbance intégrée 92
1.5.3. Analyse des spectres FTIR et LWIR en vue d'une analyse semi-quantitative 93
1.6. Calibration de la caméra hyperspectrale 8-12 µm pour la caractérisation d'une couche nanométrique dans la largeur sur une surface acier en défilement 94
1.6.1. Traitement des données appliqué sur une cartographie complète 94
1.6.2. Calibration pour une mesure automatique de l'épaisseur nanométrique de la couche. 96
1.7. Conclusion sur la caractérisation d'une couche d'oxyde nanométrique sur une surface d'acier en défilement 97

2. Caractérisation de couches minces organiques par la technologie hyperspectrale 3-5 µm sur un produit en défilement 98

2.1. Introduction à la caractérisation d'une couche mince organique en conditions industrielles 98
2.2. Calcul de la résolution spatiale et acquisition des données 98
2.3. Résultats de la caractérisation d'une fine couche d'huile par la caméra hyperspectrale 3-5 µm 99
2.3.1. Signature spectrale de l'huile et validation de la mesure 99
2.3.2. Détection d'un manque d'huile sur une surface d'acier 99
2.3.3. Corrélation entre l'épaisseur de la couche d'huile et l'absorption mesurée à 3,4 µm 101
2.4. Conclusion sur la mesure en réflexion spéculaire d'une couche d'huile 102

3. Conclusion sur la caractérisation spatiale et spectrale de couche mince à température ambiante par la technologie hyperspectrale 103

Bibliographie – Chapitre 3 104

CHAPITRE 4 : Suivi en continu de la croissance d'oxydes sélectifs nanométriques sur un substrat acier à haute température – p. 105

Intérêts de la caractérisation de couche mince d'oxydes sélectifs sur une surface acier à haute température 107

1. Suivi de la croissance d'une couche d'oxyde nanométrique sur un acier à 800 °C 108

1.1. Validation de la mesure – Recuit d'un acier faiblement chargé en éléments d'alliage 108
1.1.1. Chauffe et analyse post recuit de l'échantillon 108
1.1.2. Analyse de l'état de surface d'un acier classique à 800 °C 109
1.1.3. Corrélation entre la caractérisation à froid et la mesure optique à chaud d'un acier classique 111
1.2. Croissance d'oxydes – recuit d'un acier chargé en éléments d'alliage 111
1.2.1. Chauffe et analyse post recuit de l'échantillon 111
1.2.2. Analyse en continu de l'état de surface d'un acier chargé en éléments d'alliage à 800 °C 112
1.2.3. Corrélation entre la caractérisation à froid et la mesure hyperspectrale à 800 °C 114

1.2.4. Etude de la cinétique de croissance *114*
1.3. Conclusion sur le suivi de la croissance d'une couche nanométrique d'oxyde via une mesure hyperspectrale en émission 115

2. Influence de la température sur les modes de vibration de couches minces d'oxydes sélectifs 116

2.1. Evolution des modes de vibration avec la température 116
2.1.1. Chauffe et analyse post recuit *116*
2.1.2. Analyse des spectres en fonction de la température *117*
2.2. Evolution des modes de vibration de l'oxyde d'aluminium avec la température 118

3. Conclusion et perspectives sur la caractérisation à haute température d'une couche d'oxyde nanométrique par la technologie hyperspectrale 120

Bibliographie – Chapitre 4 121

CHAPITRE 5 : Développement d'un capteur hyperspectral 8-12 µm fibré et premier essai industriel sur une ligne de galvanisation – p. 123

Introduction 125

1. Description et problématiques environnementales d'une ligne de galvanisation 126

1.1. Informations générales sur une ligne de galvanisation 126
1.2. Les conditions environnementales présentes au cours du recuit de galvanisation 126
1.3. L'expérience d'un appareil de mesure déjà installé dans le four de recuit: le pyromètre 127

2. L'adaptation de la caméra hyperspectrale 8-12 µm pour une industrialisation 128

2.1. Les emplacements possibles pour l'installation du capteur 128
2.2. Contraintes thermiques et physiques subies par les appareils de mesure 128
2.3. Développement d'une caméra hyperspectrale 8-12 µm fibrée 128
2.4. Validation en laboratoire de la caméra hyperspectrale en mode fibré 130
2.4.1. En réflexion spéculaire *130*
2.4.2. Pour une mesure en émission *130*

3. Premier essai industriel avec une caméra hyperspectrale fibrée 131

3.1. Modification du four de recuit et implantation du capteur en P3 131
3.2. Corrélation entre les données « process » et la mesure hyperspectrale 132
3.2.1. Les données « process » *132*
3.2.2. Détection du changement de bobine via la mesure de température en coin *132*
3.2.3. Interprétation physique des évolutions brutales de la température mesurée en P3 coin *133*
3.2.4. Traitements appliqués aux données hyperspectrales *133*
3.2.5. Corrélation entre la mesure P3CO et la mesure hyperspectrale *135*
3.3. Analyse spectrale de la surface 136
3.3.1. Analyse spectrale de la nuance faiblement chargée (Grade 1) *136*
3.3.2. Analyse spectrale de la nuance fortement chargée (Grade 3 : < 1,4 % d'Al et < 1,6 % de Mn) *137*
3.4. Conclusion sur ce premier essai de faisabilité 138

4. Perspectives et suite de l'étude 139

4.1. Les prochains essais industriels 139
4.2. Une caméra hyperspectrale en mode « multi-fibré » 139
4.3. Idée pour une mesure hyperspectrale en pleine largeur dans un four recuit 140

5. Conclusion sur l'implantation d'une caméra hyperspectrale sur une ligne industrielle 142

Bibliographie – Chapitre 5 143

Conclusion générale et perspectives – p. 145

Annexes – p.149

Contexte industriel et introduction générale

Contexte industriel de la thèse

Le suivi des états de surface d'un acier au cours de son processus de fabrication est de première importance pour garantir sa qualité et un niveau de satisfaction élevé pour les clients. Cela représente l'un des objectifs majeur du numéro 1 mondial de la fabrication d'acier qu'est ArcelorMittal.

Compte tenu des conditions très spécifiques présentes au cours des étapes de fabrication, l'acier est soumis à des contraintes mécaniques et atmosphériques très spécifiques (température élevée, atmosphère oxydante,…). Ces conditions peuvent entraîner en surface **la formation d'une couche d'oxyde ou d'oxyhydroxyde de fer (**également nommé rouille ou calamine). Afin d'en nettoyer sa surface, l'acier est décalaminé via des procédés physiques ou chimiques. La qualité de surface finale étant influencée par la présence résiduelle de ces oxydes et oxyhydroxydes de fer, un contrôle très fin de l'état de surface est souhaitable.

En raison du développement de nouvelles nuances d'aciers (FeMn, Dual phase, …) présentant du fait de leur composition (haut pourcentage en Si et ou en Mn) une réactivité de surface plus élevée que les aciers standards, la compréhension fine de la chimie des états de surface le long du processus de fabrication est de plus en plus complexe et de faibles variations de l'environnement telles que des changements de température ou d'atmosphère, peuvent entraîner à la fin du processus de fabrication, une **mauvaise mouillabilité du produit lors de l'étape de galvanisation**. Il est connu que des oxydes spécifiques peuvent générer des défauts en aval (galvanisation, traitement de surface, revêtements organiques) et que la compréhension du mécanisme d'oxydation à l'origine de l'anomalie nécessite parfois un travail difficile et complexe en terme d'analyse de surface et d'exploitation de données. Les oxydes formés au cours du recuit de galvanisation portent la dénomination **d'oxydes sélectifs**. Un contrôle très fin de la présence ou absence de ces oxydes sélectifs serait source de création de valeur pour la filière automobile.

Outre ces oxydes de fer, oxyhydroxydes de fer et oxydes sélectifs, il est également possible de rencontrer des composés organiques à la surface de l'acier comme par exemple l'huile qui est utilisée comme lubrifiant au moment du laminage et comme protection contre la corrosion pendant le stockage. Le contrôle et la mesure de cette fine couche en pleine largeur pourraient également être source de création de valeur.

Considérés comme prioritaires par les spécialistes du domaine, ces différents systèmes ont fait l'objet d'une étude spécifique dans le cadre de cette thèse :
- **les oxyhydroxydes de fer** présents soit lors d'un mauvais décapage en présence d'acide, soit en raison d'un processus de ré-oxydation dans un milieu humide,
- **les oxydes de fer** présents soit du fait d'un mauvais décapage, soit en raison d'un processus de ré oxydation de la bande dans les fours de recuit,
- **les oxydes sélectifs et des oxydes mixtes dits également oxydes silicatés**, présents lors d'un recuit de galvanisation pour des nuances fortement chargées en éléments d'alliage. Ces oxydes sont spécifiques et difficiles à éliminer.
On peut citer des oxydes tels que $Mn_xSi_yO_z$ des oxydes d'aluminium ou de manganèse,
-les **couches minces d'huile**, déposées sur toute la largeur de la bande.

Ces couches et résidus présents à la surface de façon involontaire (croissance d'oxyde) ou volontaire (dépôt d'huile) ont une influence sur la qualité de l'état de surface de l'acier et il est critique de pouvoir les identifier, les caractériser et les quantifier. Cette thèse s'inscrit ainsi dans l'étude et l'analyse de couches minces nanométriques par des techniques de spectroscopie sur une surface d'acier en défilement.

Introduction à la problématique de la caractérisation en pleine largeur de couches minces nanométriques en milieu industriel

Le suivi de l'état de surface de l'acier de même que la mesure d'épaisseur des revêtements déposés ou la détection de défauts surfaciques sont des problématiques importantes et récurrentes pour l'industrie sidérurgique. Certains de ces contrôles sont déjà réalisés en ligne à l'aide d'appareils spécifiques. Devenus des enjeux critiques pour la galvanisation de l'acier en raison de la haute réactivité de surface des nouvelles nuances d'acier, la caractérisation des états de surface doit maintenant être réalisée avec une finesse de l'ordre du nanomètre et cela sur toute la largeur de l'acier. L'historique de l'état de surface étant non négligeable au cours des différentes étapes de fabrication, l'amélioration du contrôle doit être continue. En 2011, aucun appareil ne permettait une telle caractérisation en milieu industriel.

En effet, en raison des espaces restreints et des expositions aux hautes températures, **les problématiques liées à l'implantation d'un capteur en ligne sont complexes et nombreuses**. Des limitations propres au capteur sont également à prendre en compte avec parmi elles : le coût, la maintenance, les vitesses d'acquisition, la résolution spectrale et spatiale, la fiabilité de la mesure ou encore le temps de traitements des données. La prise en compte de tous ces paramètres est nécessaire afin de permettre une bonne implémentation d'un capteur. Bien qu'il existe actuellement un grand nombre de capteurs disponibles sur le marché, aucun ne permettait de répondre à des problématiques de **mesure en pleine largeur** (600-2000 mm) d'une couche mince nanométrique présente à la surface de **l'acier en défilement** à plusieurs dizaines de mètre par minute (50 à 600 m/min).

L'imagerie **hyperspectrale** est une méthode d'analyse non destructive qui permet à la fois de caractériser **spatialement et spectralement la surface** d'un objet. Cette technologie est déjà utilisée dans diverses applications telles que la caractérisation de la surface terrestre ou encore pour la recherche spatiale avec l'exploration extra planétaire. Employée également pour le contrôle des produits finis dans l'industrie pharmaceutique et pour le contrôle sanitaire dans l'industrie alimentaire, cette technologie n'a toutefois jamais été utilisée pour caractériser des couches minces présentes sur des surfaces métalliques. **Cette étude est une première dans l'industrie sidérurgique.**

C'est dans ce contexte que s'inscrit cette thèse dont l'objectif est la **compréhension, l'étude et l'analyse de couches minces nanométriques** (oxydes de fer, oxyhydroxydes de fer, oxydes sélectifs et composés organiques) **sur une surface d'acier en défilement pour une mesure en pleine largeur**. Afin de répondre à cette problématique, cette thèse est organisée en 5 chapitres.

En lien avec la caractérisation de couches nanométriques, mon premier chapitre porte sur une analyse théorique de la problématique. Ainsi l'interaction rayonnement-matière en lien avec couches minces dans la gamme de l'infrarouge, les propriétés radiatives d'un matériau à haute température et la croissance d'oxydes dans les conditions particulières d'un recuit de galvanisation seront discutées. Elle sera suivie par une description des méthodes de laboratoire utilisées dans cette thèse pour l'analyse de la surface. Ayant le potentiel de répondre à des enjeux industriels critiques, l'imagerie hyperspectrale sera également détaillée dans ce premier chapitre. Enfin, la dernière partie est dédiée à la présentation de la méthodologie développée spécifiquement pour permettre la caractérisation de couches nanométriques par une caméra hyperspectrale.

Dans le chapitre 2, **un travail de bibliographie puis de synthèse et de caractérisation** a été réalisé. Celui-ci a permis l'obtention d'une base de plus de 30 échantillons composés de couches nanométriques déposées sur un substrat métallique, ayant des structures cristallographiques et des épaisseurs connues. Ces échantillons ont été conservés scrupuleusement afin de ne pas altérer leur état pendant les trois années de la thèse. Ce travail a ainsi permis de se doter d'une base d'échantillons représentatifs des problématiques liées à l'industrie sidérurgique.

Le chapitre 3 est dédié à la **validation en laboratoire de la technologie hyperspectrale** pour la caractérisation des couches minces nanométriques, sur toute la largeur d'un produit en défilement à plusieurs dizaines de mètres par minute. Cette étude est réalisée à l'aide des échantillons de référence présentés dans le chapitre 2.

Le chapitre 4 se place dans un environnement plus particulier : **les conditions atmosphériques d'un recuit de galvanisation** (haute température et atmosphère contrôlée). En effet, la thématique de la croissance d'oxydes sélectifs, les propriétés radiatives de la matière à haute température et l'influence de la température sur les modes de vibration moléculaire ayant été abordées dans le chapitre 1, ce chapitre 4 mettra en avant d'un point de vue expérimental s'il est possible de suivre la croissance d'une couche d'oxyde **nanométrique** à l'aide d'une caméra hyperspectrale via ses propriétés radiatives.

Réalisés dans le but de répondre aux problématiques industrielles, les développements optiques qui ont été réalisés sur une caméra hyperspectrale afin de pouvoir déporter la mesure sont présentés dans le chapitre 5. Le couplage d'une fibre optique et d'une caméra hyperspectrale n'ayant jamais été réalisé dans cette gamme spectrale (8-12 µm), chacune des étapes a été scrupuleusement validée en laboratoire. Le chapitre 5 présente également **les premiers résultats de l'implantation d'une caméra hyperspectrale sur une ligne industrielle de galvanisation** dans le but de contrôler la surface des aciers de dernière génération sujets à la croissance de couches nanométriques d'oxydes sélectifs.

Enfin, la conclusion viendra résumer le travail réalisé au cours de ces trois années de thèse et met en avant les possibilités offertes par l'imagerie hyperspectrale dans son ensemble pour l'industrie sidérurgique en termes de caractérisation des états de surface en pleine largeur sur un produit en défilement, à température haute ou ambiante.

Chapitre 1

Approche théorique, méthodes analytiques de caractérisation et méthodologies développées

Sommaire du chapitre 1

CARACTERISATION DE COUCHES NANOMETRIQUES : DE LA THEORIE A LA NOUVELLE METHODOLOGIE DEVELOPPEE 11

1. LES PRINCIPES PHYSIQUES LIEES AUX CARACTERISATIONS OPTIQUES D'UNE COUCHE MINCE 12

1.1. RAPPEL SUR LE RAYONNEMENT OU ONDE ELECTROMAGNETIQUE 12
1.2. RAPPEL SUR L'INTERACTION RAYONNEMENT-MATIERE 12
1.2.1. Réflexion et réfraction de la lumière à l'interface entre deux matériaux 12
1.2.2. Propagation et absorption d'une onde dans un matériau. 13
1.3. LES MODES DE VIBRATIONS D'UNE MOLECULE 13
1.3.1. Energie de vibration d'un oscillateur diatomique 13
1.3.2. Cas d'une molécule polyatomique 14
1.3.3. Interaction des vibrations moléculaires avec une onde électromagnétique 15
1.3.4. Intensité infrarouge des différents modes de vibration 15
1.4. RESUME DES PRINCIPES PHYSIQUES LIES A L'INTERACTION RAYONNEMENT-MATIERE DANS L'INFRAROUGE 16

2. PROPRIETES RADIATIVES D'UN CORPS A HAUTE TEMPERATURE 17

2.1. PROPRIETES RADIATIVES ET PROPAGATION DANS UN MATERIAU 17
2.1.1. Rappel des propriétés radiatives d'un matériau 17
2.1.2. Propagation du rayonnement électromagnétique dans un milieu 18
2.1.3. Cas particulier de la caractérisation d'une couche mince d'oxyde sur un substrat d'acier via une mesure en émission 19
2.2. MODES DE VIBRATION A HAUTE TEMPERATURE (> 400 °C) 20
2.2.1. Caractérisation des propriétés vibrationnelles en absorption et en émission 20
2.2.2. Influence de la température sur la largeur des pics observés 21
2.3. RESUME DES CARACTERISTIQUES DES PROPRIETES RADIATIVES A HAUTE TEMPERATURE 22

3. LA CROISSANCE DES OXYDES SELECTIFS: INFLUENCE DE LA CINETIQUE ET DE LA THERMODYNAMIQUE DANS LES CONDITIONS D'UN RECUIT DE GALVANISATION 23

3.1. LE ROLE DU RECUIT DE GALVANISATION 23
3.2. L'OXYDATION DES ELEMENTS SELECTIFS LORS D'UN RECUIT DE GALVANISATION 24
3.2.1. Les mécanismes de l'oxydation sélective interne et externe 24
3.2.2. Cinétique de croissance pour une oxydation externe 25
3.2.3. Stabilité thermodynamique des oxydes 25
3.3. RESUME DES PROCESSUS LIES A LA CROISSANCE D'OXYDES SELECTIFS DANS LE CADRE D'UN RECUIT DE GALVANISATION 26

4. LES METHODES ANALYTIQUES DE CARACTERISATION 27

4.1. COMPOSITION DE LA COUCHE MINCE 27
4.1.1. La spectroscopie infrarouge (FTIR) 27
4.1.2. La spectroscopie Raman 29
4.2 EPAISSEUR DE LA COUCHE MINCE 29
4.2.1. L'ellipsométrie spectroscopique 29
4.2.2. La spectroscopie à décharge luminescente (SDL) 31
4.3. TOPOGRAPHIE DE SURFACE DU SUBSTRAT (RUGOSITE) 32
4.4. RESUME DES DIFFERENTES METHODES DE CARACTERISATION 33

5. LA TECHNOLOGIE HYPERSPECTRALE : DU PRINCIPE PHYSIQUE AU TRAITEMENT DE DONNEES 34

5.1. INTRODUCTION A LA TECHNOLOGIE HYPERSPECTRALE 34
5.1.1. Gammes spectrales couvertes 34
5.1.2. Applications de cette méthode de caractérisation 34
5.1.3. Décomposition spatiale et spectrale de la lumière par une caméra hyperspectrale 35
5.1.4. Les caméras hyperspectrales utilisées durant la thèse 36
5.2. TRAITEMENTS APPLIQUES A DES DONNEES HYPERSPECTRALES 36
5.2.1. Acquisition des données brutes 36
5.2.2. Pré-traitement des données hyperspectrales 36
5.2.3. Traitement des données: Dé-mélange (Unmixing) et quantification des éléments 38
5.3. RESUME CONCERNANT LA TECHNOLOGIE HYPERSPECTRALE 40

6. METHODOLOGIES ET MATERIELS DEVELOPPES POUR LA MESURE DE COUCHES NANOMETRIQUES PAR IMAGERIE HYPERSPECTRALE : DE L'IDEE A LA MISE EN ŒUVRE . 41

6.1. METHODE EXPERIMENTALE ET TRAITEMENT DE DONNEES APPLIQUES POUR LA CARACTERISATION D'UNE COUCHE MINCE NANOMETRIQUE SUR UN PRODUIT EN DEFILEMENT A TEMPERATURE AMBIANTE 41
6.1.1. Matériels développés pour les besoins de l'étude 41
6.1.2. Configuration optique et montage 42
6.1.3. Traitement des données hyperspectrales – Mesure en réflexion 43
6.2. METHODE EXPERIMENTALE ET TRAITEMENT DE DONNEES APPLIQUES POUR LA CARACTERISATION D'UNE COUCHE MINCE SUR UN PRODUIT A HAUTE TEMPERATURE 45
6.2.1. Méthode expérimentale et montage optique 45
6.2.2. Traitement des données hyperspectrales – Mesure en émission 46
6.3. RESUME DE LA METHODOLOGIE DEVELOPPEE ET LIEN AVEC LA SUITE DE LA THESE 47

7. CONCLUSION SUR LA CARACTERISATION D'UNE COUCHE NANOMETRIQUE 48

BIBLIOGRAPHIE – CHAPITRE 1 49

Caractérisation de couches nanométriques : de la théorie à la nouvelle méthodologie développée

La **caractérisation fine d'un état de surface** et plus particulièrement la caractérisation **de couches minces nanométriques** de revêtements ou d'oxydes sur un substrat métallique est une problématique complexe.

Afin de mieux appréhender cette problématique, **une approche théorique** concernant l'interaction rayonnement-matière avec des couches minces est nécessaire. Spécifique aux ondes électromagnétiques situées dans la gamme spectrale de l'infrarouge, l'influence des modes de vibrations des molécules sur l'absorption sera également discutée. Ce premier travail permettra de comprendre le fonctionnement de la spectroscopie infrarouge pour un matériau situé à température ambiante.

Sur une ligne de production, pour diverses raisons, les produits sont régulièrement montés **à hautes températures** ($400 < T < 900$ °C). Dans cette deuxième partie et afin de comprendre les phénomènes présents à cette température, les caractéristiques des **propriétés radiatives** des matériaux à haute température seront étudiées. Une partie a été spécifiquement dédiée à l'influence de la température sur les modes de vibrations d'un matériau en lien avec ses propriétés radiatives. Les notions seront utilisées pour l'interprétation des résultats dans le chapitre 4.

Dans un troisième temps, **la croissance d'oxyde dans les conditions d'un recuit de galvanisation** sera discutée. Cela permettra de comprendre l'influence de l'atmosphère très particulière présente sur ce type de ligne ainsi que la stabilité, le mécanisme de croissance et la cinétique de croissance des oxydes sélectifs. Cette partie permettra la synthèse d'échantillons de référence dans le chapitre 2 et l'interprétation des résultats dans le chapitre 4.

Il existe un **grand nombre de méthodes** basées sur l'interaction rayonnement-matière **utilisées pour la caractérisation physico-chimique de couche nanométrique d'oxyde** en laboratoire, un état de l'art sera présenté dans cette quatrième partie. La méthodologie et les principes physiques mis en jeux seront détaillés. Un tableau comparatif des intérêts et des limitations des différentes méthodes de caractérisation sera présenté à la fin de cette partie.

Limitées par certains aspects physiques et techniques, les méthodes de référence ne permettent pas à ce jour de réaliser une caractérisation physico-chimique d'une surface à grande vitesse. C'est dans cette optique qu'une nouvelle technique de caractérisation physico-chimique sera mise en avant : **la technologie hyperspectrale**. Le principe physique, les avantages et les applications de cette technique innovante seront ainsi discutés et détaillés. Dans un second temps, un état de l'art sur le traitement des données hyperspectrales sera réalisé.

La technologie hyperspectrale est surtout utilisée pour réaliser des mesures à grande distance de la surface analysée et la source de lumière utilisée est le soleil. Dans l'industrie sidérurgique, la technologie hyperspectrale n'a jamais été utilisée pour répondre à des besoins de mesures de couches minces de revêtement (oxydes ou composés organiques) en pleine largeur sur un substrat d'acier en défilement. Ainsi, **la méthodologie,** mais également **la source et le banc de caractérisation étaient inexistants au début de ma thèse**. Toutes ces innovations sont détaillées dans la partie 6 de ce chapitre.

1. Les principes physiques liées aux caractérisations optiques d'une couche mince

Problématique récurrente dans le cadre de ma thèse, **la caractérisation d'une couche mince nanométrique** est abordé de façon théorique dans la partie qui va suivre.

1.1. Rappel sur le rayonnement ou onde électromagnétique

Le rayonnement ou onde électromagnétique (plus vulgairement la lumière) peut être défini comme une onde électromagnétique de longueur d'onde λ ou bien comme une particule élémentaire d'énergie (en joule) $E = h\upsilon$ avec h la constante de Planck et υ sa fréquence (en Hz). La relation $\upsilon = c/\lambda$ permet de relier les deux notions entre elles, avec c la vitesse de la lumière dans le vide (en m/s). Dans le cas de la traversée d'un milieu d'indice complexe de réfraction $\tilde{n}$, la vitesse de la lumière devient c' telle que $c' = c/\tilde{n}$. Utilisée par les spectroscopistes et régulièrement dans cette thèse, la notion de nombre d'onde (en cm^{-1}) notée $\bar{\upsilon}$ représente l'inverse de la longueur d'onde λ (en cm).

Une onde électromagnétique est composée d'un vecteur champ électrique E et d'un vecteur champ magnétique B. L'amplitude des deux vecteurs oscille dans le temps dans la direction de propagation de l'onde. Toutefois, seul le vecteur champ électrique présente une importance pour la description de l'onde électromagnétique. Cela est dû au fait que la vitesse de mouvement du moment magnétique des électrons et des noyaux est trop lent par rapport à l'oscillation de l'onde électromagnétique. Ils se définissent par :

$$E = E_0 \sin(2\pi\upsilon t - \varphi) \text{ et } B = B_0 \sin(2\pi\upsilon t - \varphi) \qquad \textbf{Équation 1}$$

avec E_0 et B_0 les amplitudes des champs et φ le déphasage. Les deux champs oscillent en phase avec une fréquence de $2\pi\upsilon$. La fréquence υ étant fonction de l'indice complexe du milieu, on en déduit que le rayonnement électromagnétique est sensible aux propriétés du matériau qu'elle traverse.

1.2. Rappel sur l'interaction rayonnement-matière

1.2.1. Réflexion et réfraction de la lumière à l'interface entre deux matériaux

Lorsqu'un rayonnement, ou onde électromagnétique, arrive à l'interface entre deux milieux, différents phénomènes physiques peuvent être observés. **L'onde peut être réfléchie par l'interface, transmise, absorbée ou réfractée.** La réaction du milieu est décrite par son indice complexe de réfraction $\tilde{n} = n + ik$ avec n l'indice de réfraction et k le coefficient d'extinction.

Si l'on considère que l'onde électromagnétique arrive à l'interface avec un angle d'incidence θ_0, une partie est réfléchie à l'interface avec un angle θ_r tel que :

$$\theta_0 = \theta_r \qquad \textbf{Équation 2}$$

Pour la partie qui est transmise, son angle de propagation par rapport à la normale est modifié. Arrivant à θ_0, le rayonnement électromagnétique est réfracté avec un angle θ_1 suivant la loi de Snell-Descartes [TOL_03] tel que :

$$\tilde{n}_0 Sin\,\theta_0 = \tilde{n}_1 Sin\,\theta_1 \qquad \textbf{Équation 3}$$

La figure 1 résume ces deux principes physiques de réflexion et de réfraction.

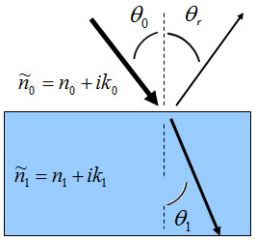


Figure 1 : Réflexion et réfraction de la lumière à l'interface entre deux matériaux

1.2.2. Propagation et absorption d'une onde dans un matériau.

Lors de la traversée d'un matériau, **l'intensité** de l'onde électromagnétique I **diminue** suivant:

$$I = I_0 e^{-\alpha.z} \qquad \textbf{Équation 4}$$

avec α le coefficient d'absorption et z l'épaisseur traversée.

$$\alpha = \frac{4\pi.k}{\lambda} \qquad \textbf{Équation 5}$$

Par convention, lorsque $I/I_0 = e^{-1}$, c'est-à-dire que I est égale à ~ 37 % de l'intensité initiale I_0, la distance traversée est nommée la profondeur de pénétration D_p. Celle-ci est fonction du coefficient d'extinction du matériau k et de la longueur d'onde λ tel que :

$$D_p = \frac{\lambda}{4\pi k} \qquad \textbf{Équation 6}$$

Dans le cas où l'épaisseur du matériau sondé serait supérieure à quatre fois l'épaisseur de pénétration, la lumière transmise est ainsi considérée comme nulle. L'épaisseur ne peut plus être déterminée et le matériau est alors considéré comme étant opaque. On parle également de bulk. **Cette notion d'épaisseur de pénétration est importante car c'est un facteur très limitant dans la mesure de couche mince.** Dans le cas d'une analyse non destructive de l'épaisseur d'une couche mince, il est ainsi nécessaire d'adapter la gamme spectrale (λ) utilisée en fonction des caractéristiques du matériau étudié (k).

1.3. Les modes de vibrations d'une molécule

1.3.1. Energie de vibration d'un oscillateur diatomique

Pour le modèle simple, un oscillateur diatomique harmonique est décrit comme **deux masses ponctuelles** m_x et m_y reliées entre elle par un **ressort de constante** K correspondant à la force de liaison. L'énergie potentielle de cette liaison est fonction du déplacement interatomique (Δd) tel que :

$$U = \frac{1}{2} K(\Delta d)^2 \qquad \textbf{Équation 7}$$

La fréquence de vibration de l'oscillateur (en Hz) est définie par υ_0 telle que :

$$\upsilon_0 = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{K}{\mu_m}} \qquad \textbf{Équation 8}$$

avec μ_m la masse réduite de la molécule définie par

$$\mu_m = \frac{m_x m_y}{m_x + m_y} \qquad \textbf{Équation 9}$$

Dans **le modèle quantique**, l'énergie d'un oscillateur n'est pas continue mais prend des valeurs discrètes. La figure 2 illustre ce principe. L'abscisse correspond à l'évolution de la distance entre deux atomes lors de leur vibration et l'ordonnée au niveau d'énergie. Le chiffre *v* représente les différents niveaux vibrationnels. La courbe bleue représente une approximation très simplifiée de l'énergie potentielle d'une molécule diatomique. La courbe orange représente la courbe de Morse qui est une meilleure approximation car elle prend en compte l'asymétrie du puits de potentiel et la rupture des liaisons.

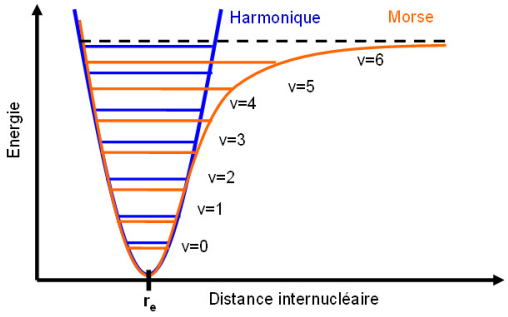


Figure 2: Différence d'énergie entre une approximation harmonique et la courbe de morse

Dans le cadre de la modélisation moléculaire quantique, lors de la résolution de l'équation de Schrödinger dans l'approximation harmonique, on obtient l'énergie E_0 tel que $E_0 = (1/2)h\upsilon_0$ qui correspond à l'énergie de l'état fondamental avec *h* la constante de Planck. L'énergie E_0 est non nulle car correspondant à l'énergie du point zéro liée à l'incertitude du principe d'Heisenberg. Il est alors possible de calculer l'énergie vibrationnelle E_v d'un système au niveau *v* via l'équation :

$$E_v = h\upsilon_0(v + \frac{1}{2}) \qquad \textbf{Équation 10}$$

avec *v* le nombre quantique vibrationnel (0, 1, 2, …, cf. figure 2).

1.3.2. Cas d'une molécule polyatomique

Une molécule polyatomique (plus de deux atomes) est composée d'un certain nombre d'atomes reliés entre eux par des liaisons. Chacun des atomes de la molécule possède trois degrés de liberté (x, y et z). Soit N le nombre d'atome de la molécule, celle-ci a donc 3N degrés de liberté (pour une molécule polyatomique, non linéaire). Parmi ces 3N degrés, trois correspondent à une translation de la molécule le long d'un de ces axes (x, y ou z) et trois autres correspondent à des rotations également le long des axes. La molécule a donc 3N-6 degrés de liberté, donc **3N-6 modes normaux** de vibration (3N-5 pour une molécule linéaire).

Dans le cas d'une molécule composée de trois atomes (comme H_2O), celle-ci possède donc 3x3-6=3 modes normaux de vibrations. Ces trois modes sont : **l'élongation symétrique, l'élongation asymétrique ou de déformation angulaire** (figure 3). Dans le cas d'une élongation symétrique (symmetric stretching), la longueur des liaisons de la molécule augmente et diminue de façon symétrique. Une élongation asymétrique (asymmetric stretching) est également caractéristique d'une variation de la longueur des liaisons mais celle-ci est en opposition de phase. Dans le cas d'une déformation angulaire, ce sont les angles entre les liaisons qui varient.

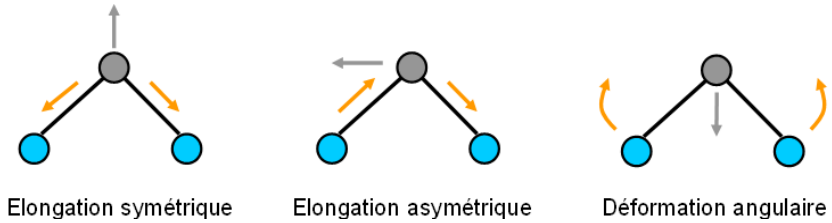


Figure 3 : Modes normaux de vibration d'une molécule polyatomique

Dans le cas d'un système composé de plusieurs molécules agencées sous une forme cristallographique particulière (un cristal), ces vibrations peuvent se propager de liaisons en liaisons : on parle alors de phonon (cf. partie 2.2.). En effet, lorsqu'un cristal vibre à une fréquence (υ) caractéristique d'un mode de vibration, cette énergie ($h\upsilon$) se déplace sous la forme d'un phonon, qui peut être considéré comme une onde ou comme une quasi-particule.

1.3.3. Interaction des vibrations moléculaires avec une onde électromagnétique

Compte tenu de la masse des atomes et de la force des liaisons, il est possible de déterminer que les fréquences des vibrations moléculaires se situent dans **la gamme spectrale correspondant aux infrarouges**. C'est-à-dire que les photons (ou ondes électromagnétiques) situés dans l'infrarouge vont pouvoir interagir avec les oscillateurs que représentent les liaisons interatomiques. La figure 4 représente les noms donnés aux différentes gammes spectrales.

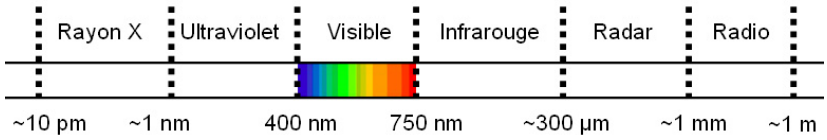


Figure 4 : Noms des différents domaines spectraux associés aux fréquences des ondes électromagnétiques

Pour qu'un **mode de vibration soit actif**, il est nécessaire que la variation du moment dipolaire ($d\mu_d/dr$) générée par la vibration de fréquence υ_0 soit différente de zéro.

$$\mu = \mu_0 + \frac{d\mu_d}{dr}\cos(2\pi\upsilon_0 t) \qquad \textbf{Équation 11}$$

Pour donner deux exemples, les élongations symétriques (cf. figure 3) sont souvent inactives en infrarouge car ce mode n'entraine pas ou peu de variation du moment dipolaire. Par opposition, les élongations asymétriques présentent une plus grande activité en infrarouge. Dans le cas d'une mesure expérimentale en transmission, absorption ou réflexion, la détermination de la fréquence de l'onde ayant ainsi interagi fournit donc des informations sur le matériau sondé.

1.3.4. Intensité infrarouge des différents modes de vibration

Pour qu'un mode de vibration soit actif, il est nécessaire que celui-ci entraine une variation du moment dipolaire de la molécule (cf. équation 11). Cette variation va être plus ou moins intense en fonction du type de vibration (Les modes symétriques étant beaucoup moins intenses que les modes antisymétriques). **L'intensité infrarouge** observable I_m^{IR} pour chacun des modes de vibration m **est proportionnelle à la variation de ce moment dipolaire** μ et il est relié par la formule suivante :

$$I_m^{IR} \propto d_m \left| \frac{\partial \mu_d}{\partial Q_m} \right| \qquad \textbf{Équation 12}$$

Avec d_m le degré de dégénérescence et Q_m la coordonnée normale associée au mode de vibration.

1.4. Résumé des principes physiques liés à l'interaction rayonnement-matière dans l'infrarouge

Une onde électromagnétique peut être décrite par un grand nombre de paramètres parmi lesquels sa longueur d'onde et sa fréquence angulaire. Cette onde a la propriété d'interagir avec le milieu qu'elle est amenée à rencontrer ou traverser pendant sa propagation. Cette **interaction rayonnement-matière** peut être de différentes natures (nucléaire, électronique, vibrationnelle) et est **fonction de la nature de l'onde** (longueur d'onde et polarisation) mais également de **la nature du matériau rencontré** (épaisseur et indice complexe de réfraction).

Les points les plus importants qui ont été évoqués précédemment sont la possibilité d'obtenir une **information sur l'épaisseur** via l'atténuation d'un rayonnement lors de la traversée d'une couche mince et la possibilité d'obtenir des **informations sur la composition** de la couche via l'identification des fréquences de vibrations des molécules qui la composent.

Afin de réaliser cette caractérisation, le rayonnement interagissant est généralement émis par une source externe : on parle alors de mesure en réflexion (ou en transmission). Dans la partie qui va suivre nous aborderons le cas plus complexe de **la caractérisation de la matière via ses propriétés radiatives**, c'est-à-dire via le rayonnement directement émis par celle-ci: on parlera ainsi de mesure en émission.

2. Propriétés radiatives d'un corps à haute température

Tout corps possédant **une température supérieure à 0 K** est soumis à une agitation thermique et son énergie oscille autour d'un point d'équilibre [PLA_14]. Dans le cas où cette **agitation thermique** entraîne un **mouvement désordonné** des molécules et des atomes, on parle alors de l'énergie thermique ou cinétique. Cette énergie fait partie de l'énergie interne d'un corps. Le déplacement de cette énergie thermique d'un corps à un autre ou au sein d'un même corps est appelé **transfert thermique**. Dans le cas où cette agitation entraine **un mouvement ordonné** au sein de la matière présente sous forme cristalline, l'énergie est transmise sous la forme d'un **phonon** au sein du matériau. L'énergie ainsi transmise est caractéristique de la matière qu'elle traverse.

Enfin, cette énergie peut également se **transférer de façon immatérielle**, via l'émission d'un photon. Dans la suite du document, en raison des conventions dans le domaine de la caractérisation des propriétés radiatives, nous utiliserons le terme de **rayonnement électromagnétique** plutôt que photon ou onde et nous le définirons par sa longueur d'onde λ.

En lien avec les **propriétés radiatives** d'un matériau, le principe du rayonnement électromagnétique dans le cadre **d'un mouvement désordonné** sera abordé ci-dessous. Les notions de corps noir et la loi de Planck y seront explicitées. Dans un second temps, les problématiques en lien avec le **mouvement ordonné** seront détaillées. Cela permettra de mieux appréhender les notions de phonon et modes de vibration dans le cadre de la caractérisation des propriétés radiatives d'un matériau.

2.1. Propriétés radiatives et propagation dans un matériau

2.1.1. Rappel des propriétés radiatives d'un matériau

Le terme **intensité énergétique** I_e désigne la mesure de puissance du rayonnement émis par une source ponctuelle. Son unité est le watt par stéradian ($W.Sr^{-1}$). Si l'on considère un angle solide $d\Omega$ et $d\Phi_e$ le flux énergétique élémentaire, on obtient l'équation suivante pour l'intensité énergétique I_e. Dans le cas d'un matériau isotrope, le flux énergétique est homogène dans toutes les directions.

$$I_e = \frac{d\Phi_e}{d\Omega} \qquad \textbf{Équation 13}$$

Si le rayonnement mesuré n'est plus caractéristique d'une source ponctuelle mais d'une surface, on parle alors de **luminance énergétique** (ou radiance, R). Son unité est le Watt par mètre carré par stéradian ($W.m^{-2}.Sr^{-1}$) et sa formule est fonction de la surface observée dS et de l'angle θ (angle d'observation par rapport à la normale de la surface).

$$R = \frac{dI_e}{dS.\cos\theta} \qquad \textbf{Équation 14}$$

Un **corps noir** est un objet idéal dont l'intensité énergétique émise ne dépend que de sa température. Cette intensité est régie par la **loi de Planck** et est définie comme l'intensité énergétique par unité d'angle solide à une longueur d'onde donnée telle que :

$$L_\lambda = \frac{2hc_\lambda{}^2}{\lambda^5}\frac{1}{\exp\left(\frac{hc_\lambda}{k\lambda T}\right)-1} \qquad \textbf{Équation 15}$$

Son unité est le $W.m^{-2}.Sr^{-1}.m^{-1}$ avec C_λ la vitesse de propagation du rayonnement dans le milieu de propagation et k la constante de Boltzmann. De plus, la loi de Wien dit que le maximum d'émission est présent avec une intensité $L_{\lambda_{\max}}$ à la longueur λ_{max} d'onde telle que :

$$\lambda_{max} \approx \frac{2{,}898.10^{-3}}{T}$$ **Équation 16**

avec λ en mètre et T en Kelvin. Son intensité peut être approximée par :

$$L_{\lambda_{max}} \approx 4{,}067.10^{6}.T^{5}$$ **Équation 17**

La figure 5 montre l'intensité émise d'après la loi de la Planck à différentes températures en fonction de la longueur d'onde. On observe qu'en dessous de 600 °C, un corps noir n'émet pas de rayonnement dans le visible.

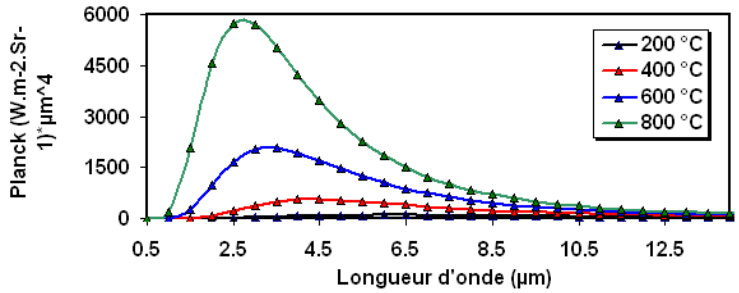


Figure 5 : Intensité émise d'après la loi de Planck à différentes températures en fonction de λ (µm)

Dans le cas d'un matériau, l'intensité énergétique émise lui est caractéristique. On parle de son **émissivité**. Cette notion représente le rapport entre l'intensité énergétique émise par le matériau et celle émise par un corps noir à la même température. On parle plus souvent d'émissivité directionnelle monochromatique car dépendant d'une longueur d'onde donnée et observée dans une direction donnée. Dans le cas où un matériau possède une émissivité constante à toutes les longueurs d'onde mais différente de 1, on parle alors de **corps gris**.

2.1.2. Propagation du rayonnement électromagnétique dans un milieu

Lors de la traversée d'un milieu, l'intensité de l'onde électromagnétique se propageant va voir son intensité diminuer, plus ou moins vite en fonction du matériau traversé (cf. équation 4, 5 et 6). Dans le cas d'une **propagation dans le vide**, $n=1$ et $k=0$. La propagation est alors considérée comme infinie. Dans la **propagation à travers un gaz**, comme par exemple l'atmosphère terrestre, la propagation peut se faire à travers de grandes distances. Cette propagation peut-être fortement diminuée dans le cas où les ondes électromagnétiques se propageant possèdent des fréquences caractéristiques des modes de vibration des molécules de l'atmosphère comme H_2O ou le CO_2. Dans le cas d'une **propagation à travers un liquide**, le coefficient d'absorption propre au liquide traversée étant plus élevé, l'atténuation de l'intensité énergétique va s'en trouver augmenté. Enfin, dans le cas d'une **propagation à travers un solide**, les coefficients d'extinctions k étant plus grands, l'intensité énergétique va diminuer beaucoup plus rapidement. Lorsque le matériau laisse passer une partie de l'intensité, il est considéré comme semi-transparent. Lorsque la totalité du rayonnement est absorbée, on parle alors de matériau opaque ou bulk. D'une façon générale, le bilan énergétique peut s'écrire comme ci-dessous :

$$\alpha_\lambda + R_\lambda + T_\lambda = 1$$ **Équation 18**

avec α_λ le coefficient d'absorptivité, R_λ le coefficient de réflexion et T_λ le coefficient de transmission. De plus, d'après la loi de Kirchhoff, à l'équilibre thermodynamique, l'émissivité spectrale est égale à l'absorptivité spectrale. On peut donc écrire pour un corps semi-transparent ($T \neq 0$) :

$$\varepsilon_\lambda + R_\lambda + T_\lambda = 1$$ **Équation 19**

Et pour un corps opaque ($T=0$), l'équation devient :

$$\varepsilon_\lambda + R_\lambda = 1$$ **Équation 20**

Les phénomènes liés aux interfaces sont également à prendre en compte (équations 2 et 3).

2.1.3. Cas particulier de la caractérisation d'une couche mince d'oxyde sur un substrat d'acier via une mesure en émission

Le terme « caractérisation d'une couche mince » sous entend la recherche de la composition et de l'épaisseur de celle-ci. Afin de nous placer dans le cas le plus général possible, la température et les épaisseurs de la couche ne seront pas précisées.

Comme présenté précédemment, l'énergie d'un corps chaud peut se dissiper via l'émission d'un rayonnement électromagnétique. Si l'émission n'a pas lieu en surface mais au sein du matériau, il est très fortement probable que le rayonnement interagisse avec les particules du matériau et soit absorbé avant d'atteindre la surface. Cette probabilité et l'interaction qui en découle sont fonction de la profondeur de pénétration du matériau et de la longueur d'onde du rayonnement émis (cf. équation 4, 5 et 6). Lorsque l'émission a lieu proche de la surface, le rayonnement est susceptible de rejoindre l'interface solide/gaz (ou vide) et de s'y propager.

Le système que nous étudions dans le cadre de ma thèse est **un substrat métallique recouvert d'une fine couche d'un matériau semi-transparen**t, comme par exemple une couche d'oxyde sur un acier, qui est placé à $T \neq 0$ K dans une atmosphère terrestre. Pour l'explication ci-dessous, nous nous plaçons dans les hypothèses suivantes : le système est stable thermodynamiquement (température constante et constante de réaction très faible devant le temps de mesure) et il est considéré comme la seule source d'émission lors de la mesure (le rayonnement pouvant se réfléchir à la surface de la zone mesurée est considéré comme négligeable).

Ainsi, un appareil de mesure est installé avec un angle d'incidence proche de la normale par rapport aux interfaces gaz/matériau semi-transparent et matériau semi-transparent/substrat métallique. Le rayonnement électromagnétique émis par le système est mesuré par un appareil placé à sa normale avec un temps d'intégration de quelques millisecondes. Ce rayonnement est ainsi caractéristique :
- de la température du système étudié,
- de l'atmosphère traversée,
- de la fine couche d'oxyde, via l'indice optique de la couche n_c, du coefficient d'extinction de couche k_c, de l'épaisseur de la couche $Ep_{c,}$
- du substrat métallique, via l'indice optique du substrat métallique n_s et du coefficient d'extinction du substrat métallique k_s.

Le schéma présenté sur la figure 6 a) résume le chemin optique du rayonnement émis à l'interface oxyde/acier. Sur ce chemin, une partie du rayonnement émis par l'acier est absorbée par la couche d'oxyde. Si l'épaisseur de la couche devenait trop importante, la totalité du rayonnement serait alors absorbée et les propriétés radiatives du substrat seraient impossibles à mesurer (figure 6 b)). La couche d'oxyde deviendrait opaque (partie 1.3.) et le rayonnement mesuré serait alors uniquement caractéristique de l'oxyde. La conséquence est qu'il serait alors impossible d'obtenir une information sur l'épaisseur de la couche d'oxyde.

Figure 6: Couche mince d'oxyde sur un substrat d'acier – avec a) une faible épaisseur et b) une forte épaisseur d'oxyde

2.2. Modes de vibration à haute température (> 400 °C)

D'après les lois de Planck et de Wien (paragraphe 2.1.1., équations 15 et 16), si T ≠ 0 K, tout corps va émettre un rayonnement électromagnétique d'autant plus intense et d'autant plus décalé vers le visible que la température de ce corps est élevée. A titre d'exemple, le Soleil, à ~ 5400 °C, nous apparaît plutôt jaune alors que l'acier chauffé à 800 °C apparaitra plutôt rouge.

Si de l'énergie est apportée à un système composé de plusieurs molécules agencées sous une forme cristallographique particulière (un cristal), celui-ci peut se mettre à vibrer (cf. partie 1.3). Dans la partie ci-dessous, nous verrons comment ces deux propriétés vont se combiner et comment il est envisageable de les utiliser pour caractériser des couches minces.

2.2.1. Caractérisation des propriétés vibrationnelles en absorption et en émission

Dans le cas d'une **mesure en absorption**, les photons ou ondes électromagnétiques absorbés par le matériau peuvent soit, se dissiper sous forme de chaleur (agitation thermique désordonnée), soit sous forme de phonon (agitation thermique ordonnée) ou bien encore sous forme radiative via l'émission d'un photon de même longueur d'onde.

Dans le cas d'une **mesure en émission**, le matériau est placé à haute température. La chaleur ou capacité calorifique contenu par le corps apporte de l'énergie au système et permet de peupler les états excités de celui-ci. La chaleur peut ainsi se déplacer à travers le matériau sous la forme d'une agitation thermique désordonnée ou ordonnée. La figure 7 représente a) un réseau cristallin à 0 K, c'est-à-dire sans agitation thermique, b) un réseau cristallin soumis à une agitation thermique désordonnée et c) une agitation thermique ordonnée de type phonon. Ce dernier état est possible car les états excités sont peuplés.

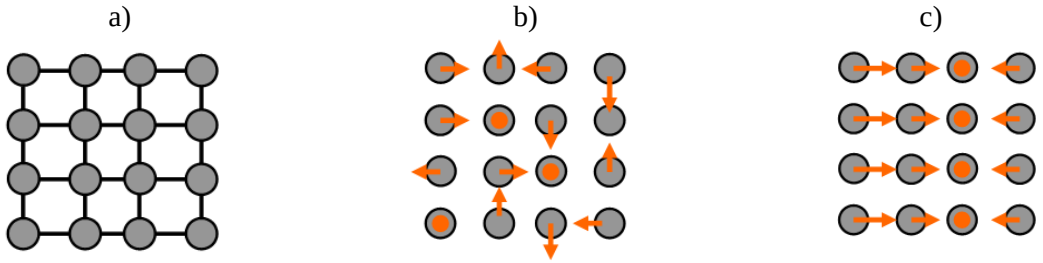


Figure 7 : a) Réseau cristallin (2D) à 0 K (sans agitation thermique), b) un réseau cristallin (2D) soumis à une agitation thermique désordonnée et c) une agitation thermique ordonnée du type phonon (2D)

Dans le cas de cette **agitation thermique désordonnée**, il est possible d'observer une dissipation de l'énergie via l'émission d'un rayonnement électromagnétique continue sur toute la gamme spectrale. De par la résolution des appareils de mesure, il peut être considéré comme un fond continu. Dans le cas de **l'agitation thermique ordonnée**, l'apparition des phonons étant fonction des propriétés des modes de vibrations des molécules, ils sont ainsi quantifiés en fréquence. Lors de la désexcitation de ces phonons, le rayonnement émis est caractéristique des fréquences de vibration du matériau l'ayant émis.

Tout comme en absorption, **l'intensité du rayonnement** est caractéristique de la **quantité de matière observée**. Dans notre cas, elle est caractéristique de l'épaisseur de la couche. L'intensité est également proportionnelle à la variation du moment dipolaire : elle est d'autant plus grande que la variation du moment dipolaire est importante [STE_71].

2.2.2. Influence de la température sur la largeur des pics observés

Dans le cas idéal d'un système monocristallin pur, la signature spectrale d'un mode de vibration devrait se présenter comme un pic de Dirac. Mais expérimentalement, celui-ci a davantage la forme d'une gaussienne. Cela est imputable à différents facteurs comme la présence d'impuretés dans la structure cristalline ou encore une structure polycristalline dans le système étudié. Un autre facteur qui peut influencer l'élargissement d'un pic de vibration est la température [SIL_13].

En effet, dans le cas où la température du système est élevée, l'agitation thermique est telle que les états quantiques vibrationnels disponibles sont plus nombreux. Ainsi la largeur du puits de potentiel va augmenter (figure 2) donnant plus de liberté aux atomes pour se déplacer autour de leur point d'équilibre. À un instant donné, les caractéristiques des liaisons sont donc modifiées ce qui a pour conséquence d'autoriser un plus grand nombre de fréquences de vibration. Ainsi le mode de vibration ne change pas (élongation, déformation,…) mais l'énergie nécessaire à faire apparaître cette vibration est quant à elle modifiée. A température ambiante, ce processus d'élargissement existe déjà mais il est beaucoup moins intense qu'à 600-800 °C.

La figure 8 a) représente l'élargissement d'un pic lié à un mode de vibration d'une molécule. Soit $\vec{\upsilon}_0$ la fréquence de vibration de la molécule caractéristique de la transition vibrationnelle $E_0 \rightarrow E_1$. Avec l'augmentation de la température, les valeurs ΔE_0 et ΔE_1 s'élargissent rendant ainsi possible un plus grand nombre de transitions vibrationnelles. D'autres transitions de fréquences différentes ($\vec{\upsilon}_1$ et $\vec{\upsilon}_2$) sont alors possibles. Un observe l'apparition d'une gaussienne de plus en plus large. La largeur à mi-hauteur $\delta\vec{\upsilon}$ va donc s'en trouver augmentée.

Or de par la loi de Beer-Lambert, l'absorption d'un rayonnement électromagnétique est fonction de la quantité de matière traversée. De la même façon, l'aire sous la courbe d'un pic d'absorption vibrationnel est fonction du nombre de molécules en présence. En considérant le nombre de molécules constantes et la température élargissant le pic, c'est l'intensité maximale qui doit donc diminuer. La figure 8 b) représente ce principe pour deux températures : la courbe rouge est caractéristique de la température la plus haute.

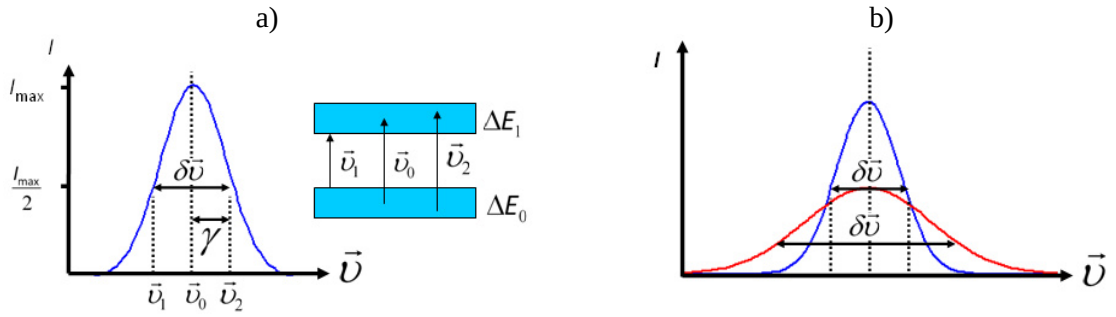


Figure 8 : a) Représentation schématique de l'élargissement d'un pic lié aux modes de vibrations d'une molécule et b) représentation schématique du phénomène de l'élargissement d'un pic lié aux modes de vibrations d'une molécule en fonction de la température

D'autres facteurs minoritaires tels que l'effet Doppler influencent également la largeur à mi-hauteur des pics. Son effet est à prendre en compte dans le cas de l'étude d'un gaz ou d'un liquide si la largeur à mi hauteur est inférieure à 2 cm^{-1}. Dans le cas d'un solide, la vitesse de déplacement des atomes est plus faible que dans un liquide ou un gaz, l'effet Doppler (effet Stark dans un solide) peut donc être considéré comme négligeable dans l'étude des pics. Enfin, la fréquence caractéristique du maximum d'intensité peut également se déplacer avec l'augmentation de la température (déformation des mailles). Pour certains matériaux, la variation de température entre -190 et 250 °C entraine des variations en fréquence de l'ordre de 1 à 2 cm^{-1}.

2.3. Résumé des caractéristiques des propriétés radiatives à haute température

Dans cette partie, nous avons vu que tout corps à une température différente de 0 K émet un rayonnement électromagnétique modélisé par la loi de Planck et fonction son émissivité. La mesure de ce rayonnement est donc directement caractéristique de l'état de la matière sondée. Nous avons également vu que dans le cas d'une couche mince déposée sur un substrat (comme par exemple une couche d'oxyde déposée sur de l'acier), le rayonnement émis peut-être caractéristique à la fois de la couche et du substrat. L'influence des deux éléments est fonction de la longueur d'onde d'analyse et de l'épaisseur de la couche. Enfin, nous avons abordé l'influence de l'agitation thermique ordonnée et désordonnée sur l'activité des vibrations moléculaires. L'élargissement des modes de vibration des molécules en fonction de la température a été mis en avant. Ainsi, **la caractérisation d'une couche mince par des techniques optiques, en se servant directement de ses propres propriétés radiatives,** est donc envisageable.

3. La croissance des oxydes sélectifs: influence de la cinétique et de la thermodynamique dans les conditions d'un recuit de galvanisation

Contrairement aux oxydes de fer ou aux oxyhydroxydes de fer qui peuvent être présents à différents endroits d'une ligne de production, la famille des oxydes dits sélectifs n'est rencontrée de façon majoritaire qu'à une seule étape du procédé de fabrication : le recuit de galvanisation. Dans la partie ci-dessous, le rôle et les caractéristiques d'un recuit de galvanisation seront abordés.

Afin d'apporter de nouvelles propriétés aux aciers, quelques pourcents d'éléments d'alliage (Si, Mn, Cr, Al, …) ont été rajoutés dans la composition de celui-ci. Afin de comprendre ce que cet ajout implique, nous verrons comment réagissent ces éléments lors d'un recuit de galvanisation, et plus particulièrement comment ils s'oxydent.

3.1. Le rôle du recuit de galvanisation

La **galvanisation** est un procédé employé en particulier pour les tôles destinées à l'industrie automobile. Ce traitement consiste à tremper une tôle en défilement dans un bain chauffé à 470 °C composé majoritairement de zinc et minoritairement d'aluminium. Cette couche de protection ainsi déposée permet d'isoler la surface de l'acier de l'atmosphère et lui confère un aspect brillant.

Toutefois, avant de pouvoir réaliser cette étape, **un recuit** dit de **galvanisation** [QUA_93] est nécessaire. Celui-ci est réalisé pour deux raisons :
- donner à l'acier les propriétés métallurgiques désirées grâce à un cycle dédié (voir un exemple sur la figure 9). Ainsi l'acier est chauffé jusqu'à 800 °C avec une montée en température d'environ 6 °C/s. Cette chauffe est suivie d'un maintien d'environ 1 minute à 800 °C et enfin un refroidissement rapide jusqu'à environ 470 °C avant de rentrer dans le bain de zinc,
- réduire les oxydes de fer encore présents à la surface de l'acier pour obtenir une meilleure mouillabilité du zinc sur l'acier.

En effet, ce recuit a lieu dans une atmosphère très contrôlée qui se compose d'environ 95 % de diazote, 5 % de dihydrogène avec un point de rosée de -30 à -40 °C. Le terme « point de rosée » (PR, ou dew point, DP) est un paramètre fonction de la pression partielle d'H_2O et de la température ([CRE_04] [OLI_09]). Dans cette atmosphère particulière, la présence de H_2 et le faible pourcentage d'O_2 permettent la réduction complète des oxydes de fer :

$$Fe_2O_3 + 3\,H_2 \rightarrow 2\,Fe + 3\,H_2O \qquad \textbf{Équation 21}$$

Cette réaction rend ainsi la surface propice à la formation d'une couche d'alliage ternaire de quelques nanomètres de type Fe_2Al_5 - x Zn_x lorsque la bande entre dans le bain de zinc.

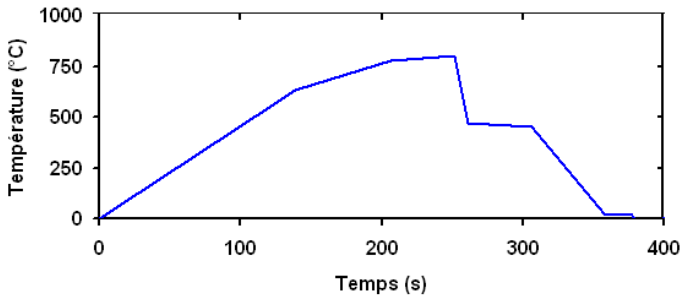


Figure 9: Exemple d'un profil de température au cours d'un recuit de galvanisation

Ce recuit et cette méthode de galvanisation sont utilisés depuis un grand nombre d'années sur les aciers peu chargés en éléments d'alliage. Toutefois, sur les aciers de dernière génération plus fortement chargés, une nouvelle problématique voit le jour : la croissance d'oxydes sélectifs.

3.2. L'oxydation des éléments sélectifs lors d'un recuit de galvanisation

3.2.1. Les mécanismes de l'oxydation sélective interne et externe

Avec les aciers fortement chargés en éléments d'alliage, lors de la montée en température, sous une atmosphère composée de N_2 et H_2 (environ 5 %) dite également HNx, pour un point de rosée compris entre -20 et -60 °C et une température comprise entre 780 et 840 °C, il y a une réduction des oxydes de fer, un déplacement simultané des éléments d'alliage en direction de la surface puis une oxydation de ceux-ci.

Au cours de ce processus, l'**oxydation sélective** peut être décomposée en différentes étapes :
- les quelques molécules d'eau présentes dans l'atmosphère se dissocient à l'interface gaz/métal,

$$2\,H_2O_{(gaz)} \Leftrightarrow 2\,H_2 + O_2 \qquad \textbf{Équation 22}$$

- les molécules de dioxygène se dissocient et l'oxygène est absorbé en direction du cœur du matériau.

$$O_2 \Leftrightarrow 2\,O_{(abs)} \qquad \textbf{Équation 23}$$

- dans le même temps, les éléments sélectifs migrent en direction de la surface. Le coefficient de diffusion est fonction des éléments d'alliage, de la matière traversée et de la température. Le tableau ci-dessous, extrait de l'article [LUI_11], présente les vitesses de diffusion en cm^2/s de différents éléments en fonction de la structure cristallographique de l'acier à 800 °C. Il est également connu que vers 550 °C, c'est l'oxydation du manganèse qui est prédominante alors qu'au dessus de 650 °C, c'est l'oxydation du silicium est qui est majoritaire [VDP_09]. Enfin, les coefficients de diffusion en dessous de 600 °C sont extrêmement faibles (documents internes ArcelorMittal).
-La formation des oxydes dits sélectifs a lieu lorsque les éléments rencontrent l'oxygène. Si cette rencontre a lieu en surface, on parle d'une oxydation externe. Si elle a lieu à l'intérieur du matériau, on parle d'une oxydation interne.

cm^2/s à 800 °C	C	Al	Mn	Si	O
dans la ferrite	1.61×10^{-6}	5.59×10^{-12}	8.93×10^{-12}	8.00×10^{-12}	6.57×10^{-7}
dans l'austenite	3.79×10^{-8}	1.10×10^{-11}	2.51×10^{-14}	3.04×10^{-13}	3.49×10^{-8}

Tableau 1 : Vitesse de diffusion de différents éléments d'alliage en fonction de la phase de l'acier

La figure 10 a) présente les réactions ayant lieu à l'interface dans le cas d'une oxydation sélective. La figure 10 b) représente les mécanismes ayant lieu lors d'une oxydation interne et lors d'une oxydation externe. M représente le déplacement des éléments d'alliage présents au sein de l'acier.

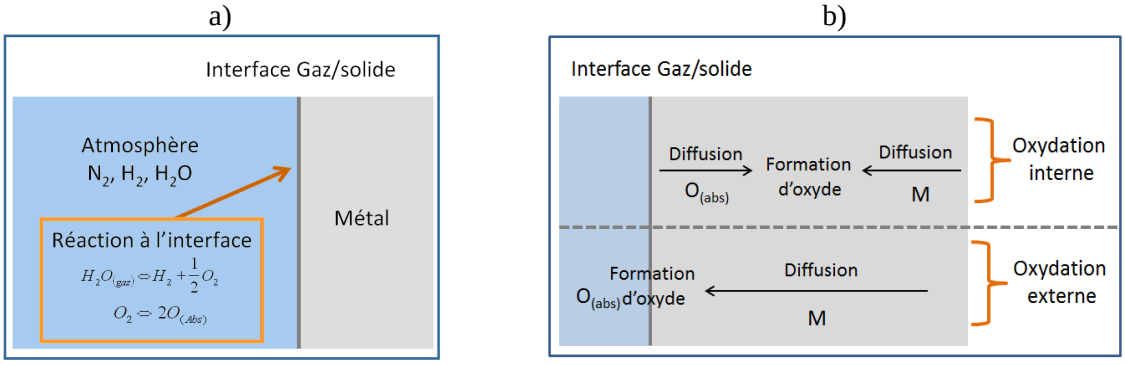


Figure 10 : Les mécanismes de l'oxydation sélective
a) réaction de la dissociation de l'eau à l'interface puis b) comparaison entre oxydation interne et externe

Pour un **point de rosée inférieur à -40 °C**, la pression partielle de H_2O étant faible, la quantité de O_2 pouvant diffuser à l'intérieur de l'acier est donc également faible. Ainsi, les éléments sélectifs vont pouvoir diffuser à travers l'acier en direction de la surface avant de rencontrer de l'oxygène. L'oxydation devient donc **une oxydation externe** et il est possible d'observer la formation d'une couche pouvant varier de 10 à 200 nm (ou même des nodules) d'oxydes dits sélectifs (MnO, SiO_2, Cr_2O_3, Al_2O_3, …). Dans le cas où l'acier est composé de plusieurs éléments sélectifs en quantité suffisamment importante, des oxydes dits mixtes peuvent également se former (Mn_2SiO_4). Si la couche est couvrante, il n'y a plus de Fe^{2+} en surface et la mouillabilité de l'acier devient mauvaise.

Pour un point de rosée plus élevé, compris **entre -40 °C et 0 °C**, l'oxygène va pouvoir diffuser à travers l'acier et rejoindre les éléments sélectifs avant que ceux-ci n'aient pu atteindre complètement la surface. La position exacte du front d'oxydation est fonction de la température et de la composition de l'acier. Si le front d'oxydation est en profondeur, la mouillabilité de l'acier est assurée. Toutefois, un autre problème peut survenir lors de la mise en forme de l'acier, les contraintes appliquées risquent d'entrainer une rupture au niveau du front d'oxydation.

La problématique abordée en détail dans cette thèse étant uniquement liée à la croissance d'oxydation purement externe, seule cette partie sera abordée dans la partie suivante via la théorie de Wagner. Les autres processus mis en jeu (germination, cinétique de germination et lois de Fick de diffusion) sont explicités plus en détail dans les documents bibliographiques suivants : [SAR_00], [OLI_09] et [CRA_75].

3.2.2. Cinétique de croissance pour une oxydation externe

La couche d'oxyde présente à la surface va dépendre de la vitesse de diffusion des différents éléments. Sa croissance sera fonction de racine carrée du temps car la première couche formée ralentit la diffusion des autres éléments à travers celle-ci. Dans le cas d'oxydation dans une atmosphère pauvre en eau [SAR_00], la croissance de la couche d'oxyde en surface peut être décrite par la théorie de la cinétique de Wagner qui définit la prise de masse (donc la croissance de l'épaisseur de la couche) comme proportionnelle à la racine carrée du temps. L'équation est la suivante :

$$\Delta_m \propto S * \sqrt{t} \quad \textbf{ou} \quad Ep \propto \sqrt{t} \qquad \textbf{Équation 24}$$

avec Δ_m la prise de masse, S la surface étudiée et E_P l'épaisseur de la couche formée.

3.2.3. Stabilité thermodynamique des oxydes

Les oxydes susceptibles de se former à la surface dans les conditions d'un recuit sont fonction des énergies libres de Gibbs G. Ces énergies sont disponibles et issues des documents suivants [RIS_30] et [RIS_33].

La formation de ces oxydes est liée aux équations décrites ci-dessous dans le cas d'un oxyde simple et dans le cas d'un oxyde mixte [OLI_09].

$$\frac{x}{z}M + H_2O \rightarrow \frac{1}{z}M_xO_z + H_2 \qquad \textbf{Équation 25}$$

$$\frac{x}{z}M + \frac{y}{z}N + H_2O \rightarrow \frac{1}{z}M_xN_yO_z + H_2 \qquad \textbf{Équation 26}$$

Avec M et N des éléments d'alliage et x, y et z les coefficients stœchiométriques. On obtient ainsi la variation de l'énergie libre de Gibbs $\Delta G_{M_xN_yO_z}$ qui est donnée par la formule suivante :

$$\Delta G_{M_xN_yO_z} = \Delta G^0_{M_xN_yO_z} + RT \ln \frac{pH_2 (a_{M_xN_yO_z})^{\frac{1}{z}}}{pH_2O.a_M^{\frac{x}{z}}.a_N^{\frac{y}{z}}} \quad \textbf{Équation 27}$$

$$\Delta G^0_{M_xN_yO_z} = \frac{1}{z}\Delta G_{M_xN_yO_z} + G_{H_2} - \frac{x}{z}G_M - \frac{y}{z}G_N - G_{H_2O} \quad \textbf{Équation 28}$$

avec $\Delta G^0_{M_xN_yO_z}$ la variation d'énergie de Gibbs standard de formation de l'oxyde $M_xN_yO_z$, pH_2 la pression partielle de dihydrogène, pH_2O la pression partielle d'eau, a_{MxNyOz} l'activité de l'oxyde, a_m et a_n les activités des métaux et G les énergies de Gibbs standard de formation des différents éléments.

En approximant que les coefficients d'activités sont égaux à 1, c'est-à-dire que les éléments d'alliage n'interagissent pas entre eux et que leur activité est égale à leur fraction molaire F_M et F_N, on obtient l'équation suivante :

$$\Delta G_{M_xN_yO_z} = \Delta G^0_{M_xN_yO_z} + RT \ln \frac{pH_2}{pH_2O.F_M^{(x/z)}.F_N^{(y/z)}} \quad \textbf{Équation 29}$$

Bien qu'inexacte, cette approximation nous permet d'avoir une idée des domaines de stabilité des différents éléments et de leurs oxydes.

Dans les conditions standards d'un recuit de galvanisation, compte tenu de la faible quantité de H_2O (point de rosée bas) et de la faible quantité d'O_2, la composition peut être approximée à 5 % de H_2 et 95 % de N_2. La pression partielle de H_2 peut donc s'écrire :

$$\frac{pH_2}{pH_2 + pN_2} = 0{,}05 \quad \textbf{Équation 30}$$

La pression partielle de l'eau est à prendre en compte lorsque le point de rosée dépasse -10 °C. Les fractions molaires des différents éléments sont calculées à l'aide de la formule suivante :

$$F_M = \frac{T_M}{T_M + M_M\left(\frac{100 \quad T_M \quad T_N}{M_{Fe}} + \frac{T_N}{M_N}\right)} \quad \textbf{Équation 31}$$

avec T_M la teneur massique de l'élément dans l'alliage et M_M, M_N et M_{Fe} les masses molaires des différents éléments.

Les diagrammes de stabilité des oxydes de fer et des oxydes sélectifs ont été calculés pour une concentration de 5 % en H_2. Ils sont présentés dans l'annexe A. Compte tenu des conditions atmosphériques simulées dans la suite de ce chapitre (point de rosée compris entre -30 et -50 °C), les oxydes fer sont toujours réduits et les éléments sélectifs toujours susceptibles de s'oxyder.

3.3. Résumé des processus liés à la croissance d'oxydes sélectifs dans le cadre d'un recuit de galvanisation

Dans les conditions spécifiques d'un recuit de galvanisation, les éléments sélectifs migrent à travers l'acier en direction de la surface, à l'interface acier / gaz, car son potentiel chimique y est le plus bas (présence de quelques ppm d'oxygène). L'épaisseur, la famille, la localisation et la stabilité des oxydes formées sont autant de paramètres qui sont fonction de la température, de l'atmosphère et de la composition de l'acier. Dans cette partie nous avons abordé la croissance des oxydes sélectifs dans le cadre d'un recuit de galvanisation. Cette connaissance sera exploitée dans le chapitre 2 afin de se doter d'échantillons de référence.

4. Les méthodes analytiques de caractérisation

Une couche mince sur un substrat métallique peut être décrite par trois paramètres : sa composition, sa topographie de surface (rugosité) et son épaisseur. La partie ci-dessous décrit le principe physique puis la méthodologie des techniques utilisées dans ma thèse pour obtenir ces trois informations. Un tableau de synthèse viendra résumer les spécificités de chacune des techniques en termes de profondeur d'analyse, de temps de mesure ou la taille de la surface observée.

4.1. Composition de la couche mince

Comme cela sera abordé plus en détail dans le chapitre 2, les oxydes et les oxyhydroxydes ont la particularité de présenter des modes de vibration caractéristiques de leurs liaisons dans le domaine de l'infrarouge et plus précisément dans la gamme 1500-400 cm^{-1} (6,6-25 µm). Dans le cas d'un composé organique de type huile, c'est la gamme spectrale 3-5 µm (3300-2000 cm^{-1}) qui peut être considérée comme caractéristique (chapitre 3). Pour ces raisons, la spectroscopie infrarouge est tout à fait pertinente pour l'identification de ces molécules. La spectroscopie Raman qui est une méthode complémentaire est également très intéressante. Les deux méthodes et les méthodologies appliquées pour les mesures sont décrites dans la partie ci-dessous.

4.1.1. La spectroscopie infrarouge (FTIR)

La spectroscopie infrarouge est basée sur les principes d'interaction rayonnement-matière qui ont été décrits précédemment dans la partie 1. Ainsi cette technique va étudier la capacité d'un matériau à réfléchir, transmettre ou absorber la lumière **en fonction de la longueur d'onde**, d'où le terme de « **spectroscopie** ». Concernant le terme « **infrarouge** », il s'agit de la gamme spectrale s'étendant de 12500 à 40 cm^{-1} (0,8-250 µm). Cette gamme spectrale peut être divisée entre trois parties que sont le proche (12500-4000 cm^{-1} ou 0,8-2,5 µm), le moyen (4000-400 cm^{-1} ou 2,5-25 µm), et le lointain infrarouge (400 - 40 cm^{-1} ou 25-250 µm). Pour chacune des trois parties, les processus physiques étudiés sont différents. Dans le cas des vibrations infrarouges d'un solide, c'est le moyen infrarouge qui est à privilégier.

En fonction des échantillons à analyser, il existe différents modes de mesure [DAL_45]. Lorsque le système étudié est une couche mince, deux modes sont possibles : en transmission si le substrat est transparent, en réflexion-absorption si le substrat est métallique. Les deux modes de mesure sont détaillés ci-dessous. Outre la mesure en transmission ou en réflexion spéculaire, **il est possible d'obtenir des informations sur la matière via une caractérisation en émission, mais cela n'a encore jamais été réalisé pour la caractérisation de couche nanométrique d'oxyde.**

A. Pour une mesure par transmission

Une couche mince est déposée sur un substrat transparent et inerte (de type KBr). Cette pastille est positionnée dans l'axe optique entre la source et le détecteur. Le signal obtenu après avoir traversé cet échantillon est appelé $R_{échantillon}$. Une pastille du même substrat sans couche est utilisée comme référence ($R_{référence}$). Le ratio entre les deux spectres est caractéristique de la transmission du matériau. Un schéma de principe est présenté sur la figure 11.

$$T = \frac{R_{échantillon}}{R_{référence}} \qquad \textbf{Équation 32}$$

Si les échantillons sont sous forme de poudre, ils sont mélangés à du KBr (1 mg pour 100 mg) et compressés en forme de pastille. Le principe de mesure reste le même, un échantillon et une référence.

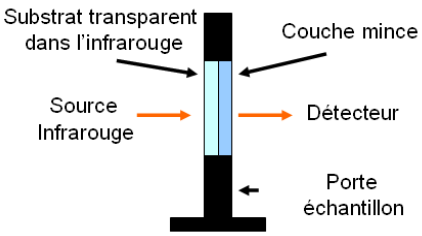


Figure 11 : Schéma de principe d'une mesure en transmission en spectrométrie infrarouge

B. Pour une mesure en réflexion-absorption (ou réflexion spéculaire)

Dans le cas où le matériau n'est pas métallique et d'une épaisseur suffisamment faible (quelques centaines de nanomètres) et qu'il a été déposé sur un substrat métallique, il est possible de réaliser une mesure en pseudo-absorbance. On parle également de mesure IRRAS (Spectroscopie Infrarouge de réflexion absorption). Au moyen d'un montage optique via des miroirs en or, le rayonnement est envoyé sur la surface de l'échantillon avec un angle d'incidence important (45 à 80°). Le rayonnement interagit donc avec la couche à analyser avant d'être réfléchi par la surface du substrat puis d'être mesuré ($R_{échantillon}$). La référence se compose du rayonnement réfléchi par la surface du substrat sans couche déposé ($R_{référence}$). La valeur en pseudo-absorbance est obtenue via l'équation ci-dessous et un schéma de principe est présenté sur la figure 12.

$$Pseudo\ \ absorbance = -\log_{10}\left(\frac{R_{échantillon}}{R_{référence}}\right) \qquad \textbf{Équation 33}$$

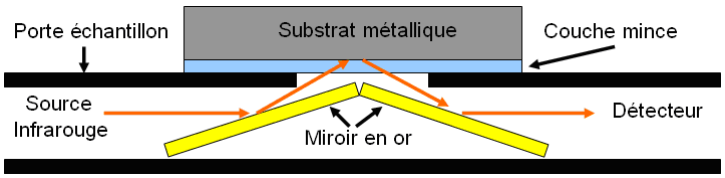


Figure 12 : Schéma de principe d'une mesure en pseudo-absorbance via une mesure en réflexion spéculaire à 80°en spectrométrie infrarouge

C. Méthodologie en spectroscopie infrarouge

Les mesures de caractérisation spectroscopique infrarouge ont été réalisées avec un spectromètre infrarouge à transformé de Fourrier (FTIR) de type Nicolet 8700. Le principe expérimental de la mesure est le suivant : Une source infrarouge émet un rayonnement couvrant la gamme 4000–200 cm^{-1}. Ce rayonnement traverse un interféromètre de Michelson qui le transforme en un interférogramme modulé dans le temps. Le rayonnement est ensuite envoyé en direction de l'échantillon. Après avoir interagi avec celui-ci (de plusieurs façons possibles : réflexion, absorption, transmission), le rayonnement traverse une lame séparatrice en KBr et il est mesuré et analysé par un détecteur de type DTGS (Deuterated TriGlycine Sulfate). Il s'agit d'un détecteur mois sensible qu'un détecteur de type MCT (Mercure Cadmium Tellurure) mais couvrant une gamme spectrale très étendue et ne nécessitant pas de refroidissement à l'azote. Une transformée de Fourrier est appliquée sur le spectre temporel pour le transformer en spectre fréquentiel. Les spectres acquis sont moyennés sur cent acquisitions avec une résolution spectrale de 4 cm^{-1} dans la gamme 4000-400 cm^{-1}.

La surface analysée par la spectroscopie infrarouge est généralement de quelques mm^2 avec un temps de mesure de l'ordre de quelques secondes. L'épaisseur sondée va dépendre de la profondeur de pénétration du matériau en présence. La limitation de cette technique est la ponctualité de la mesure et son avantage majeur est sa capacité à identifier les molécules présentes voire les structures cristallographiques de celles-ci de manière non destructive et sans préparation des échantillons.

4.1.2. La spectroscopie Raman

Le rayonnement électromagnétique utilisé pour sonder la matière en spectroscopie Raman est monochromatique (LASER) et généralement situé dans le visible. Ce rayonnement est envoyé via l'intermédiaire d'un microscope confocal à la surface du matériau. Celui-ci va absorber le rayonnement et via la diffusion Stokes (en annexe A), il va réémettre une partie du rayonnement incident décalé en longueur d'onde. Ce rayonnement est collecté par le même microscope puis acheminé en direction d'un détecteur. La décomposition spectrale du rayonnement est réalisée à l'aide d'un réseau permettant d'identifier la longueur d'onde observée [DEL_65].

Méthodologie en spectroscopie Raman

Les mesures de caractérisation spectroscopique Raman ont été réalisées avec un spectromètre Raman Jobin-Yvon T6400 avec un LASER à λ = 514,5 nm avec un objectif 50. Compte tenu de la particularité des échantillons, et afin de ne pas détériorer le matériau et éviter les transitions de phase, la puissance du faisceau est inférieure à 1 mW/μm^2. De façon standard, les spectres acquis sont moyennés sur trois acquisitions de 300 secondes avec une résolution spectrale de 3-4 cm^{-1} dans la gamme 1200 - 200 cm^{-1}. Le schéma de principe est présenté sur la figure 13.

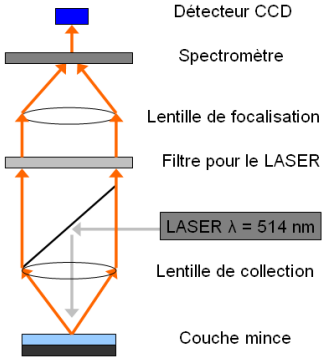


Figure 13 : Schéma de principe d'une mesure Raman d'une couche mince sur un substrat métallique

La surface analysée par cette méthode est de quelques μm^2 avec un temps de mesure de l'ordre de quelques secondes à plusieurs heures en fonction du matériau analysé. L'épaisseur sondée va dépendre de la profondeur de pénétration du matériau en présence (du nanomètre au micromètre) et de la longueur d'onde du LASER utilisé. La limitation de cette technique est la ponctualité de la mesure (même s'il est possible de réaliser des cartographies en multipliant le temps de mesure par le nombre de points mesurés), la nécessité de travailler dans le noir complet et le temps de mesure. L'avantage majeur de cette technique est sa capacité à identifier les molécules présentes voire les structures cristallographiques de celles-ci sans aucune préparation des échantillons.

4.2 Epaisseur de la couche mince

Afin de déterminer l'épaisseur des couches minces, deux méthodologies ont été employées : l'ellipsométrie spectroscopique et la spectroscopie à décharge luminescente (SDL ou GDOES en anglais).

4.2.1. L'ellipsométrie spectroscopique

L'ellipsométrie spectroscopique est une méthode de caractérisation optique non destructive [HAR_05] et permet d'observer un changement d'état de polarisation. La figure 14 présente ce principe lors d'une mesure en transmission. Pour une mesure en réflexion, le principe de polarisation reste le même. Les notions physiques liées à la polarisation de la lumière sont expliquées plus en détail en annexe A.

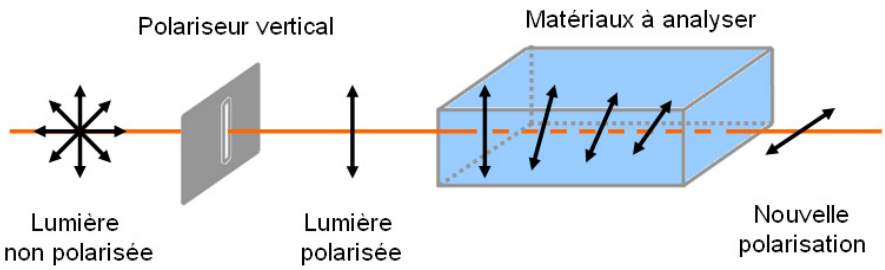


Figure 14 : Principe de mesure de la variation de polarisation lors de l'interaction avec un matériau

Grâce à cela, l'ellipsométrie permet de mesurer le déphasage Δ entre la composante perpendiculaire et la composante parallèle de l'onde après son interaction avec le système étudié. Le changement de polarisation ψ peut également être mesuré. Ces deux paramètres, Δ et ψ sont appelés les angles éllipsométriques et permettent la caractérisation du matériau sondé.

Les valeurs obtenues pour les différentes longueurs d'ondes de la gamme spectrale étudiée sont ensuite comparées aux valeurs simulées par des modèles physiques de diffusion de la lumière afin de remonter à un grand nombre de propriétés du matériau analysé. Pour réaliser cela, les modèles physiques utilisés prennent en compte l'interaction rayonnement-matière en fonction des caractéristiques du système. En effet, la rugosité, les interfaces, les interférences constructives et destructives due à la présence d'une couche, les électrons libres dans un métal ou encore l'énergie de gap dans un semi-conducteur sont autant de paramètres qui vont influencer les mesures de l'ellipsométre. Ces modèles ne sont pas décrits dans cette thèse mais ils sont détaillés dans le « Handbook » [HAR_05] et dans le guide d'utilisation d'HORIBA Jobin Yvon [HOR_08].

Dans le cas spécifique d'une couche mince déposée sur un substrat métallique, il est nécessaire de prendre en compte à la fois la lumière réfléchie par la couche mais également la partie de la lumière transmise à travers la couche et réfléchie par le substrat lors de l'analyse des valeurs mesurées et la création du modèle adapté. Un schéma de principe est présenté sur la figure 15. Les détails de la démarche qui permet de remonter à l'épaisseur *d* d'une couche mince sont présentés dans l'annexe A. Comme décrit précédemment, le modèle physique doit être adapté en fonction des caractéristiques de la couche mince étudiée

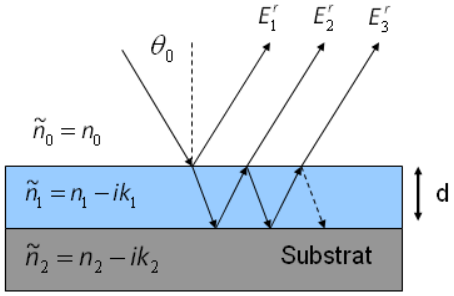


Figure 15 : Principe de multi-réflexion avec une couche mince

Méthodologie en ellipsométrie spectroscopique

Les mesures éllipsométriques sont réalisées avec un ellipsomètre spectroscopique UVISEL HORIBA Jobin Yvon couvrant la gamme spectrale 245-2100 nm. Une lumière polychromatique polarisée est envoyée en direction d'un échantillon et interagit avec celui-ci. La variation de l'état de polarisation de la lumière est mesurée via un analyseur tournant et un monochromateur permet ensuite de sélectionner gamme spectrale par gamme spectrale avec un pas de quelques nanomètres [DEF_91]. Un schéma de principe de l'appareil est présenté sur la figure 16 a). La figure 16 b) représente les deux angles ellipsométriques Δ et ψ (décrits plus en détail dans l'annexe A).

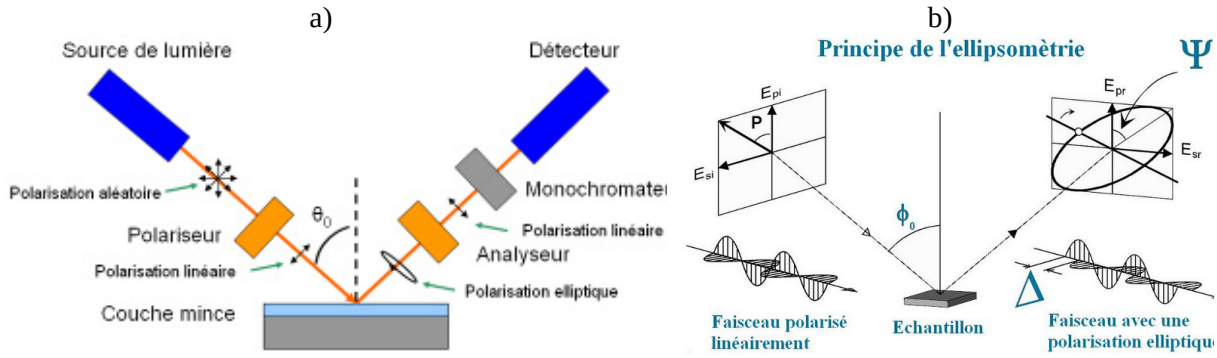


Figure 16 : a) Schéma de principe d'une mesure éllipsométrique et b) image de la signification des angles Δ et ψ

La surface analysée est de quelques mm^2 avec un temps de mesure de l'ordre de la seconde à plusieurs minutes en fonction de la gamme spectrale étudiée et du pas de mesure. L'épaisseur sondée va dépendre de la profondeur de pénétration du matériau en présence (du nanomètre au micromètre). La limitation de cette technique est la ponctualité de la mesure et la nécessité d'avoir quelques informations sur la matière en présence afin de pouvoir développer un modèle permettant de déterminer la bonne épaisseur. Il s'agit d'une méthode indirecte. L'avantage majeur de cette technique est la sensibilité de la mesure qui permet de fournir une épaisseur avec une précision supérieure au nanomètre (10^{-9} m) si la couche est homogène et qu'il n'y a pas ou peu de rugosité.

4.2.2. La spectroscopie à décharge luminescente (SDL)

La spectrométrie de décharge luminescente (SDL) ou Glow Discharge Mass Spectroscopy (GDOES) en anglais est une méthode de caractérisation optique destructive [LAU_93]. L'échantillon est positionné contre une électrode en cuivre (c'est l'anode). Placée sous basse pression, des atomes d'argon sont injectés dans la cavité. Un plasma est généré par la création d'une décharge entre l'anode et la cathode. Cela entraîne l'érosion de l'échantillon qui constitue la cathode. Les atomes victimes de cette érosion, sont éjectés de la surface en direction d'un plasma d'argon qui va alors les faire transiter de l'état fondamental à un état excité. Lors du retour à l'état fondamental, des photons caractéristiques des atomes présents seront alors émis puis mesurés. Les photons ainsi détectés permettent d'identifier et de quantifier les atomes présents, respectivement en fonction de leur longueur d'onde et de leur nombre. L'analyse dans le temps couplée à l'érosion continue de la surface permet d'obtenir le profil en profondeur des éléments présents dans le matériau étudié. Le schéma de principe de la mesure est présenté sur la figure 17. La zone sondée est d'environ 4 mm de diamètre.

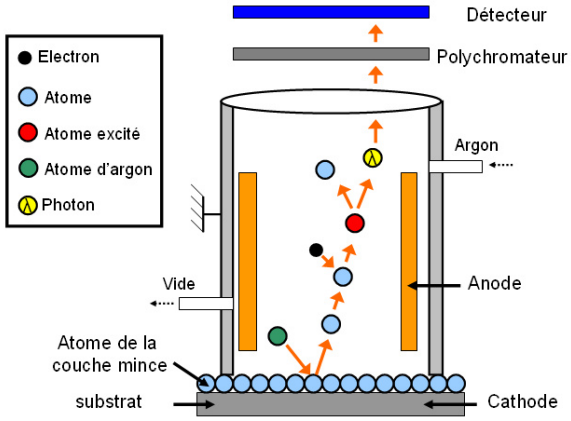


Figure 17: Schéma de principe d'une mesure en spectroscopie à décharge luminescente (SDL ou GDOES)

Méthodologie en spectrométrie de décharge luminescente (SDL)

L'appareil utilisé fonctionne en mode courant continu de 14 W avec une anode de 4 mm et des conditions d'excitation de la lampe de 20 mA et 700 V. L'appareil utilisé est un Léco GDS750A.

La surface analysée est de quelques mm^2. L'avantage de cette technique est de permettre la détermination de la couvrance d'une couche d'oxyde sélectif sur un substrat métallique. En effet, si lors d'une analyse, du fer est détecté dès le début de l'analyse, cela signifie que la couche d'oxyde à la surface de l'acier n'est pas couvrante. De plus, il est connu que chaque structure cristallographique possède une vitesse d'érosion qui lui est propre. Ainsi, il est possible d'obtenir une valeur d'épaisseur d'une couche analysée après calibration sur des échantillons de référence. Toutefois, si la couche n'est pas homogène, les différents éléments présents à la surface vont s'éroder à des vitesses différentes, entrainant une erreur dans la quantification de leur concentration en fonction de la profondeur.

4.3. Topographie de surface du substrat (rugosité)

De façon simplifiée, la surface d'un matériau peut être considérée comme lisse ou rugueuse. La distinction entre les deux états de surface est fonction de la topographie de la surface ou rugosité qui est définissable par un grand nombre de paramètres (hauteur maximale, minimale, valeurs moyenne, présence de plateaux et de puits ou encore présence de variations peu abruptes). Pour la mesure de ces paramètres, l'une des méthodes de caractérisation disponible est la microscopie interférométrique qui permet une analyse 3D de la surface sans contact. La lumière émise par une source est divisée en deux par un miroir séparateur. Une partie du flux est envoyée en direction de la surface à analyser, l'autre en direction d'un miroir de référence. Après leur réflexion respective, les deux faisceaux se retrouvent suivant le même chemin optique. La différence de chemin optique entre les deux faisceaux entraine la formation de franges d'interférences. Il est ainsi possible de calculer les hauteurs de chacun de points de la surface en réalisant un déplacement du miroir de référence [RAP_31]. Le schéma de principe est présenté sur la figure 18.

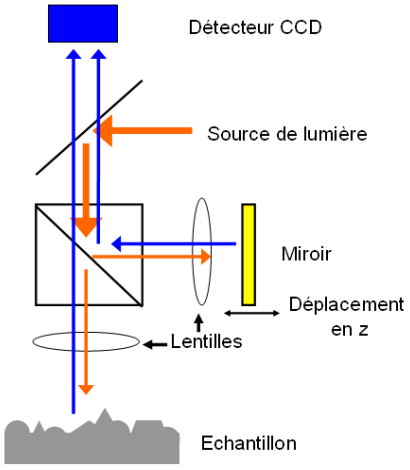


Figure 18 : Schéma de principe d'une mesure de la rugosité par microscopie interférométrique

A partir des hauteurs relatives mesurées, il est possible de calculer un grand nombre de paramètres propres à la topographie de surface (ISO 4287) parmi lesquels le paramètre « Sa » qui représente la moyenne arithmétique de la hauteur *Z(x,y)* dans une surface d'échantillonnage. Son équation est la suivante :

$$Sa = \frac{1}{NM}\sum_{x=0}^{N-1}\sum_{y=0}^{M-1}\left|Z(x,y)\right| \qquad \textbf{Équation 34}$$

Le paramètre « *Sq* » représente l'écart-type de la distribution des hauteurs *Z(x,y)* dans une surface d'échantillonnage. On parle également de hauteur moyenne quadratique. Son équation est la suivante :

$$Sq = \sqrt{\frac{1}{NM}\sum_{x=0}^{N-1}\sum_{y=0}^{M-1}\left|Z(x,y)\right|^2} \qquad \textbf{Équation 35}$$

Le paramètre « *Sdq* » est quant à lui caractéristique de l'écart quadratique moyen de la valeur des pentes de coordonnée *dZ/dX* une surface d'échantillonnage. Son équation est la suivante :

$$Sdq = \sqrt{\frac{1}{A}\iint_A \left(\frac{d}{dx}Z(x,y)\right)^2 + \left(\frac{d}{dy}Z(x,y)\right)^2 dxdy} \qquad \textbf{Équation 36}$$

Le paramètre « Ssk » est caractéristique du facteur d'asymétrie de la distribution des hauteurs. Son équation est la suivante :

$$Ssk = \frac{1}{NMSq^3}\sum_{x=0}^{N-1}\sum_{y=0}^{M-1}Z(x,y)^3 \qquad \textbf{Équation 37}$$

Enfin « Sku » représente le facteur d'aplatissement de la distribution des hauteurs. Il s'agit du quotient de la moyenne quadratique des valeurs de coordonnée Z(x) et des valeurs puissance 4 de Sq une surface d'échantillonnage. Son équation est la suivante :

$$Sku = \frac{1}{NMSq^4}\sum_{x=0}^{N-1}\sum_{y=0}^{M-1}Z(x,y)^4 \qquad \textbf{Équation 38}$$

Méthodologie en microscopie interférométrique

Le microscope interférométrique utilisé est un Zygo NewView 6000. La gamme de rugosité mesurable est comprise entre quelques dizaines de nanomètres et quelques centaines de micromètres. La surface étudiée est d'environ 2 x 1,5 mm^2 et le temps de mesure est de l'ordre de la minute. Cette technique a apporté une information sur la topographie dont les valeurs ont été prises en compte par la suite lors de l'étude de l'interaction rayonnement-matière lors d'une mesure en réflexion.

4.4. Résumé des différentes méthodes de caractérisation

Chacune des méthodes présentées précédemment a été utilisée par la suite pour caractériser des couches minces nanométriques. Elles offrent toutes des informations sur l'état de surface d'un matériau. Le tableau 2 résume les caractéristiques des différentes techniques.

Nom de la technique	Informations disponibles (facilement)				Caractéristiques de l'analyse		
	Type d'oxyde	Homogénéité	Epaisseur	Topographie	Zone étudiée	Temps	Autres
Raman	√	√ (avec un mapping)	X	X	$<cm^2$	>min	Mapping
FTIR	√	X	X	X	$<cm^2$	>min	/
Ellipsométrie	X	X	√	X	$<cm^2$	>min	Modèle nécessaire
SDL	X	√	√	X	$<cm^2$	>min	Destructif
Microscope Interférométrique	X	√	X	√	$<cm^2$	>min	/

Tableau 2 : Résumé des différentes méthodes de caractérisation

La modélisation moléculaire peut-être également considéré comme un outil de caractérisation dans le cadre de la comparaison des spectres calculés théoriquement (IR, Raman, DRX) et ceux obtenus par l'analyse des échantillons (cf. annexe C).

Toutes ces méthodes présentent certaines limitations techniques qui limitent leur utilisation à un cadre de laboratoire (destructif, temps d'analyse, zone analysée) et il n'existe à ce jour aucune méthode permettant à la fois de caractériser des couches nanométriques et de répondre à des problématiques industrielles telles qu'une analyse non destructive sur une largeur de 2 mètres, avec un temps d'analyse très court. Pour essayer de répondre à ce besoin, nous avons envisagé l'utilisation d'une nouvelle technique : l'imagerie hyperspectrale.

5. L'imagerie hyperspectrale : du principe physique au traitement de données

Sur une ligne de production industrielle, **le contrôle de l'état de surface du produit est une problématique récurrente** car cet état influence la qualité finale du produit. Présents sur les lignes, des jauges et appareils de mesure sont utilisés pour suivre cet état de surface (système d'inspection automatique de surface, jauge de mesure d'épaisseur d'eau ou d'huile, mesure de température, jauge de planéité ou même ellipsométrie). Toutefois, **aucun des appareils ne permet de répondre à une problématique de mesure d'une couche nanométrique en pleine largeur**. Dans cette partie, nous mettrons en avant une nouvelle méthode qui pourrait répondre à cette problématique: la technologie hyperspectrale [ELM_10]. Principe physique, gamme spectrale, applications, puis traitements de données adaptés à cette technologie seront décrits dans la partie ci-dessous.

5.1. Introduction à l'imagerie hyperspectrale

La technologie hyperspectrale est **une technique de mesure optique non destructive qui permet d'accéder à des caractéristiques physico-chimiques de la zone ciblée.** Cette technologie est la combinaison entre une caméra linéaire fournissant des images résolues spatialement et un spectromètre (UV, visible ou infrarouge) décomposant spectralement la lumière. En fonction des gammes spectrales étudiées (visible, proche, moyen ou lointain infrarouge), cette technologie permet ainsi un accès simultané à une analyse spectrale (avec une résolution de quelques cm^{-1}) et une analyse spatiale (avec une résolution pouvant descendre en dessous de 1 mm) et cela de façon très rapide (jusqu'à une centaine de Hz).

5.1.1. Gammes spectrales couvertes

La technologie hyperspectrale **couvre un grand nombre de gammes spectrales**, et pour chaque gamme est associée une caméra dédiée. Il existe ainsi des caméras pour la gamme spectrale de l'ultraviolet (200-400 nm) où il est possible d'observer les transitions électroniques. D'autres caméras existent et couvrent respectivement les gammes du **visible** (400-750 nm ; transitions électroniques), du **proche infrarouge** (0,75-1 µm) et du **moyen infrarouge** (1-3 et 3-5 µm ; vibrations moléculaires type C-H). Enfin, la gamme 8-12 µm est également couverte, celle-ci permet d'observer les vibrations moléculaires de type M-O comme par exemple les oxydes. Les tableaux dans l'annexe A donnent une liste non exhaustive de caméras et spectrographes actuellement disponibles sur le marché.

5.1.2. Applications de cette méthode de caractérisation

La première apparition du terme « caméra hyperspectrale » date de 1982 [CNE_08]. Il s'agissait du capteur nommé « AIS » fabriqué par la compagnie JPL pour la NASA. Ce capteur couvrait la gamme spectrale 800-2400 nm et était destiné à la détection et à la classification des minéraux, de la végétation et des roches. Par la suite et jusqu'au début des années 2000, l'utilisation de cette technologie est restée réservée à la recherche scientifique [ROC_94] et au domaine militaire [AIR_99] [TOE_97] en raison des limitations techniques et des coûts.

Grâce aux nombreux développements réalisés au cours de ces dernières années (amélioration des détecteurs, traitement de données approprié,…), cette technologie est désormais capable de répondre à de nouvelles demandes. Parmi ces nouvelles applications, le domaine de l'aérospatiale [CNE_08] est très demandeur de ce type de technologie. L'étude des sols terrestre [GOE_09], de Mars [DOU_13] ou de Titan, la classification des forêts amazoniennes, la quantification des zones argileuses en France ou encore l'analyse de la répartition géographique des huitres sur les littoraux sont autant de sujets d'études réalisés avec cette technologie. On parle alors de **télédétection**. De la même manière, des sujets liés à l'agriculture ou bien à l'étude de l'urbanisme [VAN_09] sont étudiés via une mesure aéroportée (dans un avion ou hélicoptère et non plus via un satellite). Comme

l'atteste le nombre des articles scientifiques contenant le mot « hyperspectral » qui ont été publiés au cours des dernières années (figure 19), la technologie hyperspectrale est **une technique** de caractérisation physico-chimique de la surface **en plein essor**.

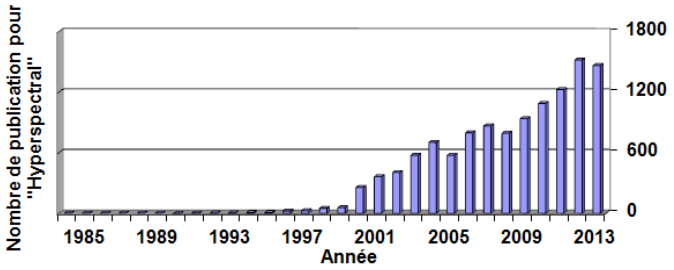


Figure 19 : Nombre de publications scientifiques pour le terme « hyperspectral » sur Web of science

Enfin, ces dernières années, **la technologie hyperspectrale s'est invitée dans des secteurs industriels**. Ainsi l'industrie pharmaceutique (contrôle qualité), le secteur de l'agro-alimentaire [GOW_07], l'industrie du papier ou du plastique [TAT_05] ou encore le secteur du recyclage (tri des déchets) [PIC_09] utilisent déjà ce type de technologie de façon industrielle. Une liste non exhaustive des applications est détaillée dans un tableau situé dans l'annexe A.

5.1.3. Décomposition spatiale et spectrale de la lumière par une caméra hyperspectrale

Cet outil de caractérisation physico-chimique qu'est la technologie hyperspectrale se compose principalement d'une **optique, d'un spectrographe et de détecteurs photosensibles.** La figure 20 est un schéma de principe d'une caméra hyperspectrale. De gauche à droite de l'image on peut y observer en jaune le chemin optique des photons. Après avoir interagi avec la surface à caractériser (par émission, réflexion ou transmission), ils sont collectés et orientés en fonction de leur provenance spatiale à l'aide de l'**optique** (comme un appareil photo). Ils passent ensuite à travers un **spectrographe** (un prisme sur l'image mais il s'agit le plus souvent d'un réseau de diffraction). Celui-ci va alors séparer les différentes composantes spectrales de la lumière (par exemple dans le domaine du visible, l'appareil décompose la lumière blanche en rouge, bleu, vert, orange, violet,...). La lumière ainsi décomposée spectralement et spatialement est envoyée en direction d'une **matrice de détecteurs photosensibles** dont le rôle est de convertir les photons en électrons afin de numériser l'information.

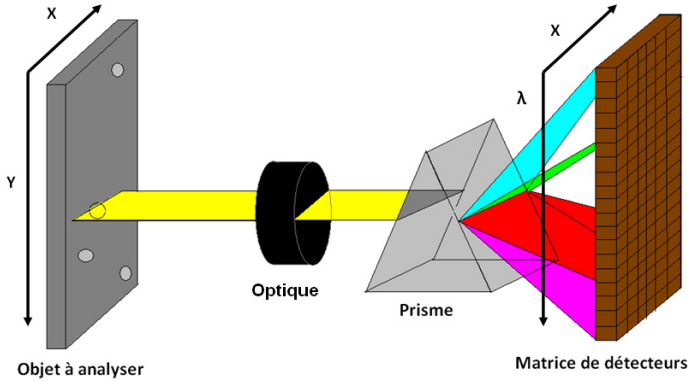


Figure 20: Décomposition spatiale et spectrale de la lumière par une caméra hyperspectrale

Les axes X, Y et λ de l'image représentent respectivement l'information spatiale en largeur, l'information spatiale en longueur (si le produit défile) ou dans le temps (si la surface analysée et la caméra sont immobiles) et l'information spectrale (dont la gamme spectrale et la résolution spectrale dépendent de la matrice et du spectrographe). Ces trois informations sont mesurées par la caméra

hyperspectrale, cela finit par représenter des données en trois dimensions, on parle également de données cubes.

Bien que moins bien défini spectralement qu'un spectromètre infrarouge FTIR, la technologie hyperspectrale offre la possibilité de caractériser spectralement et spatialement un échantillon à une grande distance grâce aux données acquises dans les trois dimensions. L'analyse d'un produit en défilement sur une ligne de production semble donc une thématique tout à fait envisageable technologiquement grâce à cette technologie.

5.1.4. Les caméras hyperspectrales utilisées durant la thèse

Durant ma thèse, **deux modèles de caméras hyperspectrales** ont été utilisés pour deux problématiques bien distinctes. L'une était dédiée à l'observation de la **gamme 8-12 µm** (1250 à 830 cm^{-1}), et donc destinée à l'observation de **oxydes et des oxyhydroxydes**. Il s'agit d'une caméra se nommant « SPECTRAL CAMERA LWIR HS » qui a été développée par l'entreprise finlandaise SPECIM (SPECIM ltd Oulu Finlande). Elle se compose d'une optique de collection en ZnSe, un spectrographe à réseau de diffraction et d'une matrice détecteur dédiée à l'infrarouge avec une sensibilité spectrale pour la gamme 8-12 µm. L'autre caméra utilisée est dédiée à la **gamme 3-5 µm** (3300 à 2000 cm^{-1}), est destinée à l'observation des **composés organiques** tels que l'huile. Il s'agit d'un couplage entre une caméra « FLIR SC6000 » et un spectrographe «INSPECTOR M50M » de la société SPECIM. Les détails techniques des deux caméras se situent dans le tableau 3. Une liste des autres modèles existant est (UV, Visible, Proche infrarouge) en annexe A.

Gamme spectrale de la caméra	Champ de vision (FOW)	Type de détecteur	Nombre de pixel spatiaux	Nombre de pixel spectraux	Fréquence de la mesure	Spectrographe
3-5 µm	45°	InSb	640	512	100 Hz	INSPECTOR M50M
8-12 µm	30°	µ-bolomètre non refroidi	380	50	60 Hz	Propre à la caméra

Tableau 3 : Caractéristiques techniques des caméras hyperspectrales utilisées pendant la thèse

5.2. Traitements appliqués à des données hyperspectrales

5.2.1. Acquisition des données brutes

Les données brutes acquises par les différents pixels de la matrice sont fonction de plusieurs paramètres :
- l'intensité de la source de lumière (naturelle comme le soleil, artificielle comme une lampe ou bien directement du matériau s'il est à haute température)
- les propriétés du matériau analysé et le mode de mesure utilisé (sa transmission, son émissivité et sa réflectivité via des mesures en transmission, émission ou réflexion).
- les caractéristiques de la caméra (transmission de l'optique de collection, couplage spectrographe / détecteur et sensibilité des détecteurs).

Compte tenu de tous ces paramètres et afin de pouvoir extraire l'information utile recherchée, un traitement de données adapté est nécessaire.

5.2.2. Pré-traitement des données hyperspectrales

A partir des données brutes, il est possible de réaliser différents pré-traitements. Dans la bibliographie (annexe A), l'un des traitements le plus utilisé est le **calcul de la réflectance de la surface** qui traduit les propriétés de réflexion d'un matériau en normalisant les données brutes de celui-ci par les données brutes d'une surface considérée comme une référence (par exemple de l'or qui

ne possède pas de caractéristiques spectrales très marquées). L'équation de la réflectance est présentée ci-dessous :

$$R_{\lambda,x} = \frac{S_{\lambda,x} - D_{\lambda,x}}{W_{\lambda,x} - D_{\lambda,x}}$$ **Équation 39**

D correspond au bruit du capteur, on parle également de « Dark ». *W* correspond au signal mesuré pour la surface considérée comme « référence », on parle également de White ou d'I_0. Enfin *S* correspond au signal utile mesuré : il est caractéristique des propriétés de surface du matériau étudié. Le couplage des indices λ et x représente les différents pixels de la matrice de la caméra hyperspectrale. λ est gamme spectrale couverte et x de la localisation spatiale (figure 21). En raison de la gamme spectrale étudiée dans la suite de la thèse (3-5 et 8-12 µm), les détecteurs sont fortement sensibles aux variations de température. Une stabilisation de la caméra ou un bon suivi de l'évolution du bruit dans le temps est nécessaire. Cette correction est encore plus problématique compte tenu de la sensibilité nécessaire à la mesure de couche nanométrique.

De la même manière, il est possible de réaliser des **mesures en transmittance**. Le signal mesuré n'est plus celui qui est réfléchi par la surface mais celui qui est transmis. La source, l'échantillon et la caméra sont sur le même axe optique. Dans cette configuration, le signal de référence est réalisé en retirant le matériau à analyser du chemin optique lors de la mesure. L'équation de la transmittance est similaire dans sa formule à la réflectance mais de part la configuration optique de la mesure, les propriétés sondées sont différentes.

$$T_{\lambda,x} = \frac{S_{\lambda,x} - D_{\lambda,x}}{W_{\lambda,x} - D_{\lambda,x}}$$ **Équation 40**

Dans le cas de mesure d'une couche mince (nanométrique) déposée sur un substrat réfléchissant de type métallique, c'est **le calcul de la pseudo absorbance** qui est fréquemment utilisé.

$$\text{Pseudo absorbance} = -\log_{10}\left(\frac{S_{\lambda,x} - D_{\lambda,x}}{W_{\lambda,x} - D_{\lambda,x}}\right)$$ **Équation 41**

Un dernier pré-traitement des données qui est régulièrement utilisé par les spectroscopistes est la **correction de la ligne de base**. En effet, lors de l'étude d'un spectre vibrationnel, la mise en avant des signatures peut être perturbée par une déviation de l'intensité en fonction des longueurs d'onde : on nomme ce phénomène **une ligne de base**. Celle-ci peut être due à des phénomènes de diffraction du rayonnement en présence d'impuretés, à des différences expérimentales (par exemple d'angle dans le cas d'une mesure en réflexion) ou bien encore à une variation de réflectivité du substrat entre les courtes et les grandes longueurs d'onde. La normalisation par rapport à une surface de référence peut également engendrer une erreur dans le calcul de l'absorbance.

Cette **correction de la ligne de base** peut être réalisée de façon manuelle ou de **façon automatique** comme c'est le cas dans l'article de Vincent Mazet *et al.* [MAZ_05]. Dans ce dernier, un algorithme dédié à l'analyse des spectres et à la correction de la ligne de base calcule une fonction polynomiale à partir du spectre mesuré. Un seuil de variation est à prendre en compte afin de ne pas se rendre sensible aux bruits de mesure. La figure 21 représente le principe de cette correction. La courbe en bleue représente le spectre expérimental et la courbe rouge la correction de ligne de base calculée. La soustraction des deux courbes donne le spectre corrigé (non présenté ici).

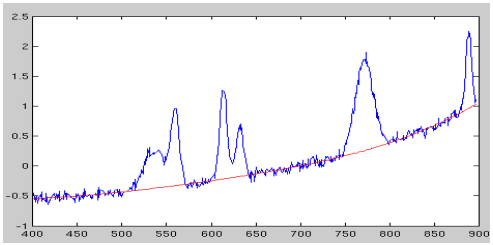


Figure 21 : Exemple d'une correction de la ligne de [MAZ_05].

Toutefois, cette méthode demande d'avoir un grand nombre de données spectrales afin de permettre à l'algorithme de réaliser une bonne correction de la ligne de base. De plus, bien que relativement rapide, il ne pourrait pas répondre à des problématiques de mesures en ligne. Afin de pallier ces deux problèmes, une autre méthode a été utilisée. Celle employée par Paul H.C. Eilers *et al.* [EIL_03] fonctionne différemment de la précédente. Il suffit en effet de définir trois longueurs d'ondes que l'on considère comme non représentatives des vibrations de l'espèce chimique présente comme par exemple, 450, 700 et 850 cm^{-1} pour le spectre de la figure 21 ci-dessus. Par la suite, une fonction polynomiale est calculée à partir de ces trois points. Bien que supervisée en termes de connaissance de l'élément chimique présent, les deux principaux avantages de cette technique sont sa rapidité de calcul et la non nécessité d'avoir une grande gamme bien résolue spectralement.

Grâce à l'ensemble de ces prétraitements, les spectres ainsi obtenus sont facilement exploitables par un spectroscopiste. Mais afin qu'une personne non spécialiste puisse également en extraire l'information désirée, nous verrons par la suite des méthodes supervisées d'identification des éléments présents et des méthodes de calibration.

5.2.3. Traitement des données: Dé-mélange (Unmixing) et quantification des éléments

A. Identification des éléments présents avec une méthode de dé-mixage linéaire et supervisé

Lors de l'analyse d'une surface, celle-ci peut être composée de plusieurs éléments placés les uns à côté des autres. Dans le cas où la résolution spatiale est suffisamment bonne (ou bien que les éléments observés sont suffisamment grands), chacun des pixels spatiaux peut être considéré comme contenant un élément pur. Dans le cas où la résolution spatiale serait moins bonne (ou bien que les éléments observés trop petits), les pixels représenteraient un mélange d'éléments [SMI_85]. La figure 22 représente cette problématique. On y observe une image couleur (RVB) en haute définition d'une montagne enneigée. Le quadrillage noir sur l'image simule une dégradation de la résolution spatiale (ici 11*10 pixels). Dans cette image, certains pixels resteraient donc purement caractéristiques d'un élément pur (ciel, neige, arbre, pierre) mais certains autres pixels deviendraient caractéristiques d'un mélange (Mixing) de plusieurs éléments (70 % pierre + 30 % ciel ou 50 % arbre + 50 % neige).

Figure 22 : Image RVB avec dégradation de la résolution pour simuler une problématique de mélange d'éléments dans un pixel.

Afin de pouvoir extraire les informations caractéristiques de chacun des éléments et de quantifier leur proportion, il est nécessaire de réaliser un dé-mélange (unmixing) des pixels. En considérant que le mélange des pixels est linéaire et en connaissant les caractéristiques spectrales des éléments purs, il est possible de remonter aux poids des différents éléments présents dans un pixel mélangé. Si l'on considère Sp_1, Sp_2 et Sp_3 les spectres purs des éléments « pierre », « neige » et « arbre » et ρ_1, ρ_2 et ρ_3 les poids ($\rho_1 + \rho_2 + \rho_3 = 1$) des différents éléments dans le pixel spatial étudié, on obtient une intensité mesurée définie par l'équation :

$$I_m = Sp_1 * \rho_1 + Sp_2 * \rho_2 + Sp_3 * \rho_3 \qquad \textbf{Équation 42}$$

Les figures 23 a) et 23 b) ci-dessous représentent le principe de ce mélange linéaire de trois éléments dans un même pixel spatial, du point de vue de la mesure et de l'analyse du spectre obtenu.

Figure 23 : Mélange linéaire de trois éléments dans un même pixel spatial – a) principe de la mesure b) spectre en intensité mesurée décomposé pour les trois éléments

La réalisation de ce dé-mélange a été rendu possible car certains pixels possèdent une information spectrale pure et nous avons pu attribuer cette informations spectrale à un élément (ici : Le bleu est le ciel, le blanc est la neige, le brun la pierre et le vert les arbres). Cela signifie que nous avons une connaissance préalable de la zone observée. D'où le terme **d'analyse supervisée**.

B. Quantification à partir d'une régression linéaire multiple en vue d'une calibration

Dans le cas où la signature spectrale des différents éléments est connue (Sp_1, Sp_2 *et* Sp_3) et que nous possédons des pixels purs de chaque élément ($\rho_1=\rho_2=\rho_3=1$ sur le pixel), il devient alors possible de résoudre l'équation 42 pour les autres pixels mélangés.

Dans le cas de données hyperspectrales, pour réaliser cela de manière optimisée, il faut prendre en compte que nous nous trouvons dans une problématique de données multi-variées, c'est-à-dire que les différentes espèces ne sont pas représentées par une seule intensité (ou trois sur la photo de la figure 22 via le rouge, le vert et le bleu) mais en plusieurs dizaines. Ces différentes intensités mesurées mises bout à bout forment la signature spectrale de l'élément, son spectre *Sp*.

Ainsi, pour chacun des différents éléments purs *n*, et pour chacune des différentes longueurs d'ondes λ, un coefficient $\alpha_{n,\lambda}$ est calculé à partir de l'intensité pure $I_{n,\lambda}$ tel que :

$$I_{n,\lambda} = \alpha_{n,\lambda} * X_n + \beta \qquad \textbf{Équation 43}$$

avec X_n la quantité de l'espèce présence (ici 1 car le spectre, i.e. le pixel est pur) et β l'erreur de mesure. Le coefficient $\alpha_{n,\lambda}$ peut être optimisé en travaillant sur plusieurs intensités extraites de plusieurs spectres purs et en employant la méthode des moindres carrée.

Par la suite, lors de l'analyse d'un autre spectre issu d'un pixel, il est alors possible de remonter à la valeur X_n caractéristique de la présence de l'élément *n* dans le pixel. La problématique reste la même s'il y a plusieurs espèces différentes. Dans le cas particulier d'une problématique de mesure de couche mince, si l'épaisseur est connue, il est alors possible d'attribuer une valeur à X_n. Les résultats ne seraient alors plus fournis en pourcentage de présence mais directement en épaisseur de couche. Ainsi, l'aide d'une calibration basée sur des spectres d'éléments purs de différentes épaisseurs, il est possible à partir d'une régression linéaire multiple (MLR) d'identifier et de quantifier des éléments et cela de façon complètement automatique.

Introduction à d'autres méthodes d'analyse des données hyperspectrales

Il existe également d'autres méthodes, utilisées mais non présentées, ici, pour le traitement des données hyperspectrales telles que :

- une analyse en composante principale (PCA) : il s'agit d'une analyse non supervisée pour décomposer les spectres mesurés en différentes composantes aussi différentes que possible,
- une régression en composante principale (PCR) : il s'agit d'une régression qui s'applique après une PCA,
- une régression des moindres carrés partiels (PLS) : cette méthode utilise une approche de type PCA et une régression dans le but de définir des variables latentes liées à la fois à X et Y afin de définir Y à partir de celles-ci, puis d'exprimer directement Y en fonction de X,
- ou encore une analyse en composante par vertex (VCA) : cette dernière méthode qui est la plus complexe, utilise un modèle linéaire de dé-mixage avec une approche non supervisée.

5.3. Résumé concernant la technologie hyperspectrale

Il existe un grand nombre de caméras hyperspectrales, chacune couvrant une gamme spectrale bien définie. Le modèle de la caméra doit ainsi être adapté en fonction des besoins et de la problématique de l'étude. Dans la suite de ma thèse, j'ai travaillé avec deux caméras couvrant la gamme 3-5 µm et la gamme 8-12 µm pour étudier respectivement la détection de composés organiques (huile) et composés inorganiques (oxydes et oxyhydroxydes).

Les données obtenues via les deux caméras ont dues être traitées: la combinaison qui nous a semblé parfaitement appropriée pour une mesure de couches nanométriques, en direct, sur un produit en défilement fut un calcul en pseudo absorbance avec une correction de la ligne de base. En vue de réaliser une calibration, ce prétraitement a pu être suivi par une régression linéaire (simple ou multiple) supervisée à partir d'échantillons de référence parfaitement connus et contrôlés.

Afin de valider la capacité de la technologie hyperspectrale (matériel) et afin de permettre une calibration des outils mathématiques (logiciel), une base d'échantillons de référence est donc absolument nécessaire (cf. chapitre 2).

6. Méthodologies et matériels développés pour la mesure de couches nanométriques par imagerie hyperspectrale : de l'idée à la mise en œuvre

D'après la bibliographie, cette problématique de mesure de couches minces nanométriques sur un substrat métallique n'avait encore jamais été étudiée via l'intermédiaire de la technologie hyperspectrale. La méthodologie complète a due être développée en partant du matériel utilisé jusqu'au traitement de données appropriées et en passant par le mode de mesure. C'est ce qui est présenté dans la partie ci-dessous. Le montage et le traitement des données étant spécifiques, une distinction est réalisée dans la partie suivante entre une mesure en réflexion sur un produit à température ambiante et une mesure en émission sur un produit à haute température (>400 °C).

6.1. Méthode expérimentale et traitement de données appliqués pour la caractérisation d'une couche mince nanométrique sur un produit en défilement à température ambiante

Afin de pouvoir étudier cette problématique, il a été nécessaire de réaliser un montage optique alliant une source infrarouge, un porte échantillon permettant de réaliser des translations contrôlées et une caméra hyperspectrale. Les spécificités du montage optique développé pour cette problématique ainsi que le traitement de données qui a été appliqué sont détaillés ci-dessous.

6.1.1. Matériels développés pour les besoins de l'étude

A. Source de lumière infrarouge pour une mesure pleine largeur dans la gamme spectrale 3-12 µm (3330-830 cm^{-1})

Dans le domaine de l'hyperspectral, la majeure partie des utilisateurs travaillent en se servant de **la lumière du soleil comme source de lumière**. De façon plus minoritaire, principalement pour les applications industrielles, certains des utilisateurs utilisent quant à eux de la **lumière artificielle** (tableau 3 de l'annexe A). Toutefois, aucun des articles trouvés au cours de ce travail bibliographique ne faisait mention de l'utilisation d'une **source artificielle étendue dans le moyen infrarouge**. Une demande a ainsi été formulée auprès d'une société du nom d'Heraeus pour la réalisation d'une source infrarouge dédiée à une mesure sur une largeur d'un mètre. La source qui a ainsi été développée est représentée sur la figure 24. Celle-ci est optimisée pour l'émission d'un rayonnement électromagnétique dans **la gamme spectrale infrarouge allant de 2,5 à 14 µm** (4000 - 715 cm^{-1}). Les radiations sont émises par un élément tubulaire nickel/chrome blindé chauffé par une résistance électrique. Le barreau électrique est alimenté en 240 volts avec 1000 W. Ses dimensions sont de 8 mm de diamètre et 1 000 mm de longueur. Grâce à des miroirs plaqués or, les radiations lumineuses sont collectées et concentrées à la surface de l'échantillon situé dans le plan focal. Le plan de focalisation des radiations est situé à 45 ° d'incidence à une distance de 8 cm du barreau métallique. Cette source a été utilisée pour des mesures de couches nanométriques sur des substrats en acier à température ambiante via une mesure en réflexion spéculaire. Les résultats sont présentés dans le chapitre 3.

Figure 24: Schéma de principe de la source de rayonnement infrarouge

Banc de mesure dédié à la mesure pleine largeur

Il n'existait pas d'équipement permettant d'installer une source infrarouge aussi large et possédant un aussi bon réglage pour permettre une optimisation des angles au début de cette thèse. Un cahier des charges a donc été réalisé et un banc de mesure commandé pour pouvoir répondre aux besoins de l'étude. Celui-ci fut donc doté de 4 bras de fixation réglables en angle afin de couvrir toutes les possibilités angulaires (figure 25). Bien que limité à 30 mètres par minute contre 50 à 100 mètres pour certaines lignes industrielles, la vitesse de défilement du plateau de translation installé dans l'axe optique des bras a permis de simuler le défilement d'un produit.

Figure 25: Banc de mesure optique développé pour l'étude

6.1.2. Configuration optique et montage

La configuration optique sélectionnée est **une mesure en réflexion spéculaire**. L'angle le plus rasant possible a été sélectionné afin de permettre une meilleure interaction entre le rayonnement électromagnétique et la couche mince, car l'épaisseur traversée est fonction de l'épaisseur de la couche Ep et de l'angle d'observation θ et de l'indice de réfraction n de la couche telle que :

$$Ep_{Tra} = 2 * Ep_{couche} / Cos\theta_r \qquad \text{et} \qquad n_{air} Sin\theta_i = n_{couche} Sin\theta_r$$

Compte tenu de l'encombrement et du poids des appareils utilisés, le montage optique a ainsi été optimisé pour un angle de 60° par rapport à la normale. Les distances entre la source et l'échantillon ont été optimisées pour prendre en compte la focalisation de la source (d = 100 mm) et la focalisation de la caméra (ici d = 600 mm, mais ajustable via la lentille de collection). Compte tenu des caractéristiques de la source (plus d'un mètre de large, plus de 4 kg) et compte tenu du fait qu'une incertitude de seulement 1° au niveau des angles étant suffisante pour entrainer une erreur dans la mesure, le montage optique a du être réalisé avec soin. La caméra est placée à la spéculaire de la source par rapport à l'échantillon. Son positionnement a également été réalisé avec le plus grand soin. Le schéma de principe est présenté sur la figure 26 a). Le principe de l'interaction avec la couche mince est présenté sur la figure 26 b).

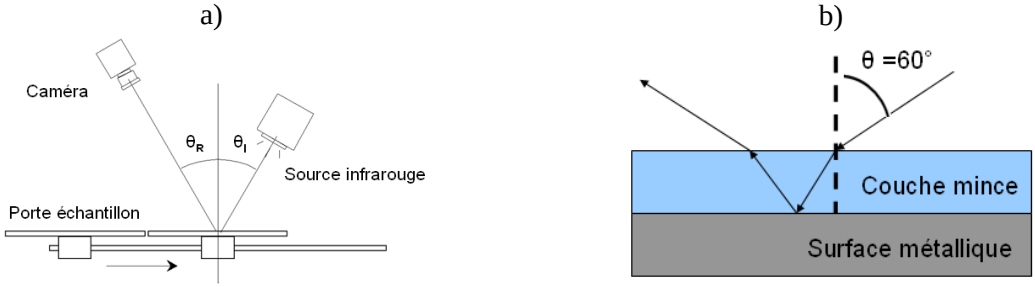


Figure 26: Montage optique d'une caractérisation en réflexion spéculaire - a) Schéma de principe et b) interaction avec une couche mince

La figure 27 à gauche est une photo de ce montage optique équipé avec la caméra 3-5 µm (MWIR). De la même manière, la figure 27 à droite est une photo de ce montage optique équipé avec la caméra 8-12 µm (LWIR). Cette méthodologie est utilisée pour analyser les couches minces via une mesure en réflexion dans le chapitre 3.

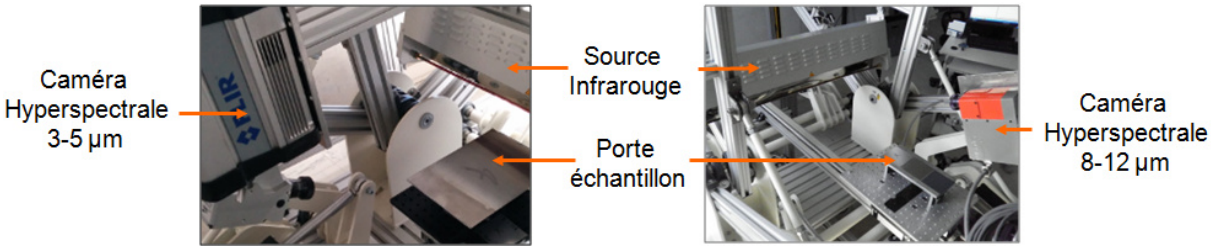


Figure 27 : Image du montage optique développé pour une mesure en réflexion spéculaire avec la caméra hyperspectrale 3-5 µm (à gauche) et 8-12 µm (à droite)

6.1.3. Traitement des données hyperspectrales – Mesure en réflexion

Le traitement des données brutes présenté ici est celui que nous avons considéré comme le plus adapté pour des problématiques d'identification et de mesure de couches minces nanométriques sur un substrat métallique via une réflexion spéculaire à température ambiante : il s'agit d'un calcul en pseudo-absorbance et d'une correction de la ligne de base des spectres. Par convention, les abscisses des spectres ont été représentées en longueur d'onde (µm) et non pas en nombre d'onde (cm^{-1}). Le passage de l'un à l'autre est régi par la relation : µm = 10 000 / cm^{-1}.

A. Acquisition des données brutes

Pour la caméra hyperspectrale 8-12 µm (LWIR), la matrice se compose de 380 pixels spatiaux (X) et 50 pixels spectraux (λ). Pour la caméra 3-5 µm (MWIR), la matrice se compose de 640 pixels spatiaux (X) et 512 pixels spectraux (λ). Une image acquise se compose donc de 19 000 (380*50) et 332 800 (640*512) valeurs comprises entre 0 et 16 000 unités arbitraires. Le volume d'une matrice est respectivement de 37 et 640 KB. Les fréquences des caméras étant respectivement de 60 et 100 Hz, les volumes de données pour une heure d'acquisition sont d'environ 8 GB et 230 GB. Le tableau 4 résume ces différentes caractéristiques.

Gamme spectrale de la caméra	Nombre de pixel spatiaux	Nombre de pixel spectraux	Fréquence de la mesure	Volume pour une image	Volume pour une heure de mesure
3-5 µm	640	512	100 Hz	37 KB	230GB
8-12 µm	380	50	60 Hz	640 KB	8 GB

Tableau 4 : Caractéristiques du volume des données acquises pour les deux caméras hyperspectrales

B. Calcul de la pseudo-absorbance

Le traitement de données réalisé lors d'une mesure en réflexion spéculaire est un calcul en pseudo-absorbance en fonction de la longueur d'onde. Comme discuté précédemment dans la partie 5.2.2 portant sur le traitement des données hyperspectrales, *S* correspond au signal, *D* le bruit (ou Dark) et *W* le signal de référence (ou White). Toutes ces informations spectrales et spatiales sont acquises par les différents pixels de la matrice (380 x 50 pixels pour la LWIR et 640 x 512 pour la MWIR). λ est pour l'information spectrale et *x* pour la localisation spatiale du pixel [ELM_10].

La figure 28 ci-dessous représente le « Dark » mesuré de la caméra 8-12 µm, le « white » (acier nu) et le « signal » utile (acier avec une couche nanométrique d'oxyde) pour un pixel spatial et 50 pixels spectraux. Le « dark » est caractéristique du bruit interne de la caméra, et le « white » est caractéristique de la source de lumière utilisée, du couplage spectro-détecteur et de la sensibilité des détecteurs en fonction des longueurs d'ondes et bien sur de la réflectivité du substrat. Enfin le « signal utile » est également caractéristique de la réflectivité du substrat mais également de la couche traversée.

La figure 29 représente le spectre obtenu après un calcul de pseudo absorbance. Le pic observé sera discuté dans le chapitre 3. Présenté ici seulement pour un spectre, un pixel spatial, le même traitement est réalisable sur l'**ensemble des pixels caractéristiques de l'information spatiale**. Les gammes spectrales 4-7,5 µm et 11,2-12 µm sont volontairement ignorées car les spécificités de la caméra sont telles que très peu de signal est transmis à ces pixels spectraux. Le rapport signal sur bruit est trop faible pour les considérer.

La démarche est similaire pour la caméra hyperspectrale 3-5 µm. La figure 30 représente le « Dark » mesuré de la caméra 3-5 µm, le « white » (acier nu) et le « signal » utile (acier avec une couche nanométrique d'un revêtement organique). La figure 30 représente le spectre obtenu après un calcul de pseudo absorbance. Les gammes spectrales 2-3 µm et 5-6 µm sont volontairement ignorées pour la même raison que l'autre caméra.

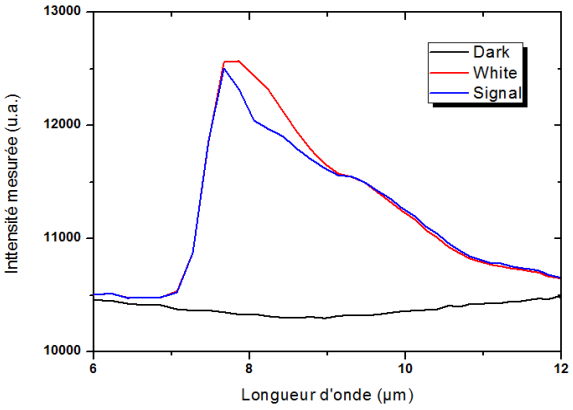


Figure 28 : Données brutes acquises par la caméra 8-12 µm

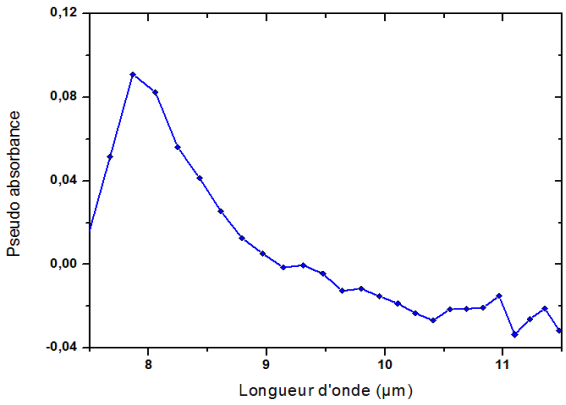


Figure 29 : Calcul de la pseudo-absorbance pour un échantillon recouvert d'une couche nanométrique

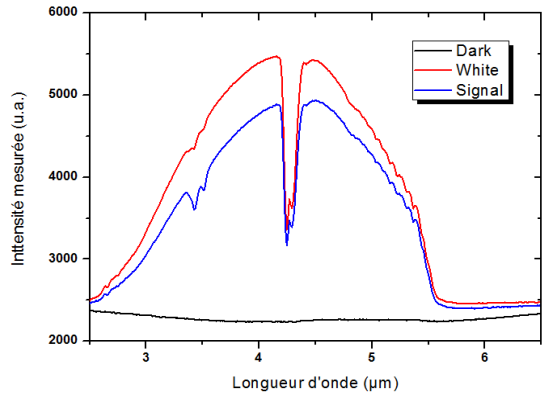


Figure 30 : Données brutes acquises par la caméra 3-5 µm

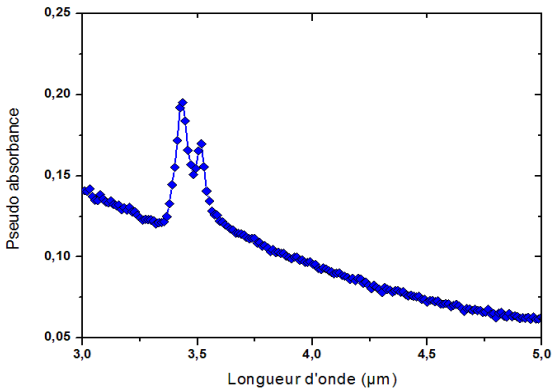


Figure 31 : Calcul de la pseudo-absorbance pour un échantillon recouvert d'une couche nanométrique

C. Correction de la ligne de base

Comme observé sur les deux figures 29 et 31 en pseudo-absorbance ci-dessus, outre les signatures spectrales observées, le signal n'est ni parfaitement plat et ni égal à zéro sur la gamme spectrale étudiée. Afin de palier ce problème et de pouvoir mettre en avant les signatures spectrales que nous avons cherchées à observer, nous avons réalisé une correction de ligne de base (cf. partie 5.2.2.).

6.2. Méthode expérimentale et traitement de données appliqués pour la caractérisation d'une couche mince sur un produit à haute température

Les systèmes étudiés représentent des couches de quelques dizaines de nanomètres sur un produit à plus de 700 °C et ne se forment que dans des conditions atmosphériques très particulières (voir les oxydes sélectifs et le recuit de galvanisation en partie 3). Pour pouvoir étudier cette problématique, nous avons développé une méthode expérimentale permettant de favoriser la croissance d'une couche nanométrique d'oxyde, tout en observant ce phénomène à l'aide d'une caméra hyperspectrale. Les spécificités du montage optique développé ainsi que le traitement de données qui a été appliqué sont détaillés ci-dessous.

6.2.1. Méthode expérimentale et montage optique

A. Simulateur de chauffe

L'appareil utilisé pour réaliser la simulation du recuit de galvanisation est conçu pour recevoir des échantillons d'une taille de 148 x 20 mm d'une épaisseur inférieure à 3 mm. Les échantillons d'acier de composition spécifique à l'étude sont positionnés au sein du simulateur, entre deux mors de maintien (voir la figure 32 a)). Outre la fixation, ces mors servent également à faire passer un courant électrique dans l'échantillon, ce qui par effet joule permet de le faire chauffer. Recouverte d'une peinture noire possédant une émissivité connue ($\varepsilon \sim 0{,}93$ entre 0,8 - 1,6 µm) et résistante à l'augmentation de la température (jusqu'à 900 °C), la face arrière de l'échantillon est utilisée pour réguler la température (figure 32 b). L'appareil qui permet de mesurer une température à distance à partir du rayonnement émis par la surface se nomme un pyromètre [CAB_90]. Dans sa configuration standard, le simulateur peut contrôler la température entre 300 °C et 1000 °C et la montée en température de l'échantillon est ajustable entre 1 °C/s à 40 °C/s. Les mors sont refroidis à l'eau afin de préserver le système.

Afin de simuler une atmosphère particulière, l'échantillon peut être placé sous une cavité étanche qui peut être inertée (figure 32 c). Un cycle de température est paramétrable et permet de réaliser des montées en température et des paliers contrôlés. De chaque côté de la cavité, des fenêtres permettent de regarder la surface de l'échantillon. Sur la figure 32 c), on observe une fenêtre en ZnSe.

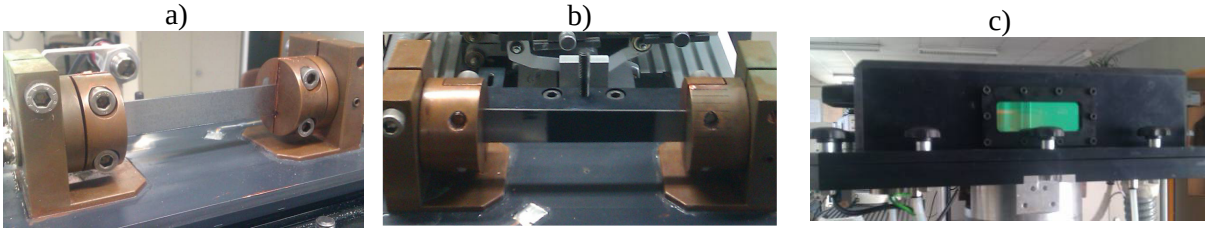


Figure 32: Image du simulateur de chauffe utilisé pour la croissance d'oxydes sélectifs par diffusion à travers l'acier – a) face avant, b) face arrière et c) avec la cavité d'inertage

La composition du gaz entourant l'échantillon peut être de différentes natures telles que l'air libre, l'azote, du HNx (95,5 % d'azote et 4,5 % d'hydrogène) sec ou humide (avec ou sans injection d'H_2O) ou un gaz quartenaire (CO, CO_2, N_2 et H_2).

Afin de simuler la croissance d'oxydes sélectifs, c'est un inertage de type HN_x sec qui est nécessaire. Le nombre de ppm d'O_2 et le point de rosée sont des paramètres à ajuster pour favoriser la croissance des oxydes sélectifs (mesurable par un analyseur O_2 TOA-P-Arelco et un hygrométre DMP 248).

B. Montage optique

En même temps que l'appareil de chauffe fait subir à l'échantillon un recuit de galvanisation, une caméra hyperspectrale 8 - 12 µm est positionnée en visée directe. Cette observation est permise via une fenêtre en ZnSe recouverte d'une couche anti réflexion (~ T = 95 % entre 3 - 12 µm). La caméra est placée à la perpendiculaire de la zone à analyser à une distance de 60 cm. Le schéma de principe (sans et avec cavité étanche) est présenté sur la figure 33. La zone représentée en jaune représente la zone d'observation de la caméra.

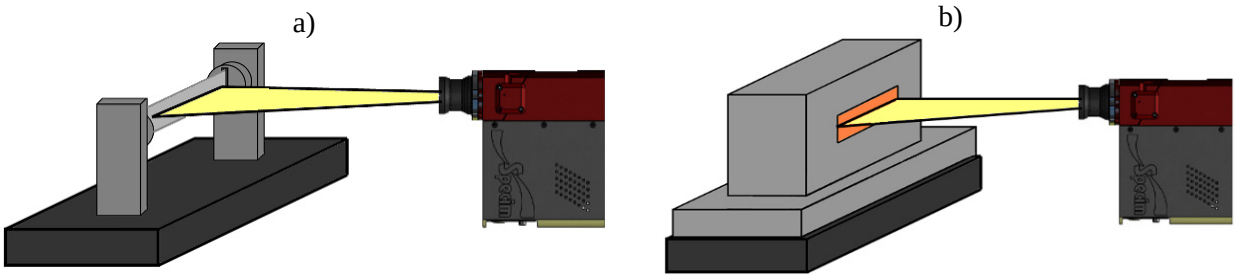


Figure 33: Schéma de principe du montage optique pour le suivi de la croissance d'oxydes sélectifs à haute température par la caméra hyperspectrale 8-12 µm via une mesure en émission - a) à l'air libre et b) sous atmosphère contrôlée à travers une fenêtre en ZnSe

La figure 34 représente le profil en X obtenu à l'aide de la caméra hyperspectrale 8-12 µm sur un acier chauffé à 800°C à λ = 8,06 µm. L'échantillon présente une homogénéité en température sur un peu plus de 2 cm de large (caractéristique liée au simulateur). Compte tenu de la configuration optique présente, la zone homogène est d'environ 20 pixels et est représentée en orange sur la figure. Ce montage expérimental a été utilisé dans le cadre du chapitre 4 pour le suivi de la croissance des oxydes sélectifs via une mesure des propriétés radiatives de la surface.

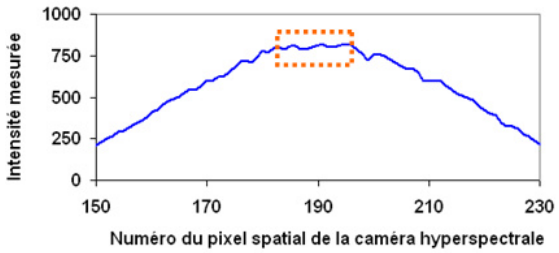


Figure 34 : Signal mesuré par la caméra hyperspectrale 8-12 µm (LWIR) sur toute la largeur de l'échantillon à 800 °C pour λ = 8,06 µm

6.2.2. Traitement des données hyperspectrales – Mesure en émission

Le traitement des données brutes présenté ici est celui qui a été considéré comme le plus approprié pour une caractérisation des propriétés radiatives d'un matériau à haute température. Il s'agit du calcul de l'émissivité relative en fonction de la longueur d'onde.

$$Emission\ relative = \frac{S_{\lambda,x} - D_{\lambda,x}}{W_{\lambda,x} - D_{\lambda,x}} \qquad \textbf{Équation 44}$$

Comme discuté précédemment dans la partie 5.2.2. portant sur le traitement des données hyperspectrales, S correspond au signal, D au bruit (ou Dark) et W au signal de référence (ou White).

Comme pour la mesure en réflexion, toutes ces informations spectrales et spatiales sont acquises par les différents pixels de la matrice (380 * 50 pixels). λ est pour l'information spectrale et x

pour la localisation spatiale du pixel. Toutefois, la température n'étant homogène que sur 20 pixels, ce sont les 10 pixels du milieu qui ont été étudiés et moyennée pour le besoin de l'étude.

La figure 35 représente le « Dark » mesuré de la caméra 8-12 µm, le « white » (acier nu) et le « signal » utile (acier avec une couche nanométrique d'oxyde) pour un pixel spatial et 50 pixels spectraux. La figure 36 représente le spectre après un calcul d'émission relative, ce qui permet de mettre en avant des signatures spectrales (qui seront discutées dans le chapitre 4).

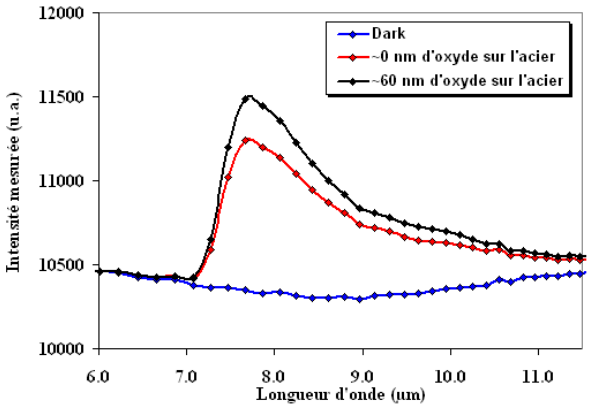


Figure 35 : Données brutes acquises par la caméra 8-12 µm

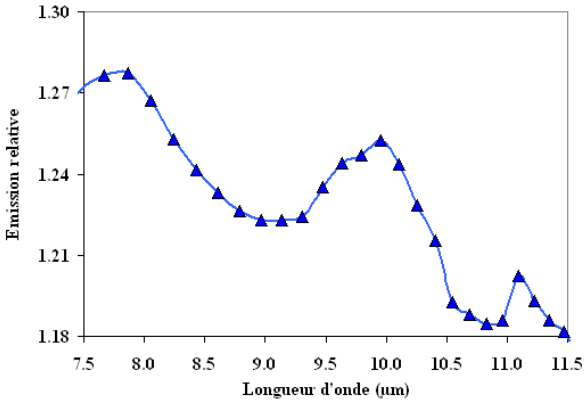


Figure 36 : Calcul de la pseudo-absorbance pour un échantillon recouvert d'une couche nanométrique

6.3. Résumé de la méthodologie développée et lien avec la suite de la thèse

Afin de pouvoir répondre aux **besoins de mesure de couches nanométriques en pleine largeur**, deux méthodologies ont été développées. Elles sont respectivement dédiées à la mesure en réflexion spéculaire sur une surface à température ambiante et à la mesure en émission sur une surface à haute température (> 400 °C).

Pour **la mesure en réflexion spéculaire**, une source infrarouge et un banc ont été spécialement développés pour l'étude. Le montage optique et le traitement des données sont issus des connaissances liées de la spectroscopie infrarouge (FTIR) et ont été adaptés aux spécificités de l'étude et aux caractéristiques de la technologie hyperspectrale. Le travail et les résultats qui en sont issus sont présentés dans le chapitre 3.

De la même manière, pour **la mesure en émission**, le montage optique et le traitement des données sont issus des connaissances liées à la mesure de la température à distance (mesures pyrométriques) et ont été adaptés aux spécificités de l'étude et aux caractéristiques de la technologie hyperspectrale. Le travail et les résultats qui en sont issus sont présentés dans le chapitre 4.

7. Conclusion sur la caractérisation d'une couche nanométrique

Nous avons abordé tout au long de ce chapitre **différentes problématiques en lien avec la caractérisation de couches minces nanométriques**, de la théorie à la présentation de nouvelles méthodes d'analyse en passant par un état de l'art des méthodes analytiques.

Les **trois premières parties** furent dédiées **à l'introduction des notions nécessaires à la compréhension de la suite de ma thèse**. Les thématiques de propagation de l'onde dans un matériau, de propriétés vibrationnelles des molécules, de mesure des propriétés radiatives d'une couche mince et de croissance d'une couche d'oxydes sélectifs lors d'un recuit de galvanisation ont été abordées.

La quatrième partie fut quant à elle dédiée à **la réalisation d'un état de l'art sur les différentes méthodes de caractérisation** de couches minces nanométriques utilisées en laboratoire. Les principes physiques mais également les méthodologies employées avec ces appareils pendant ma thèse ont été décrits. Résumant les caractéristiques, les avantages et les limitations des différentes techniques, le tableau situé en 4.4 a permis de mettre en avant qu'aucune d'entre elles ne permet d'obtenir simultanément une caractérisation physique et chimique sur une grande surface.

C'est pour cette raison que nous avons mis en avant dans la partie cinq une nouvelle méthode de caractérisation: **la technologie hyperspectrale**. De par ses caractéristiques techniques, elle devrait être en mesure de répondre à cette problématique de caractérisation physico-chimique d'une grande surface. Son principe physique, ses applications et son traitement de données ont ainsi été introduits.

Afin d'adapter la technologie hyperspectrale à nos besoins de caractérisation de couches minces nanométriques, nous avons **développé des montages expérimentaux et des méthodologies**. Tout cela a été présenté dans la partie six en différenciant la problématique de caractérisation de couches minces nanométriques via une mesure en réflexion à température ambiante et la problématique via une mesure en émission à haute température (> 400 °C).

Ces développements n'avaient encore jamais été réalisés et ces problématiques n'avaient encore jamais été étudiées par la technologie hyperspectrale. Afin de pouvoir valider ces concepts, il a été **nécessaire de se doter d'une base d'échantillons** de référence. Ce travail de création et de caractérisation de plus de 30 échantillons est présenté dans le chapitre 2.

Bibliographie – Chapitre 1

[AIR_99]: *Air & space Europe*, **vol. 1**, 1999, n°576.

[BRO_25] : Louis de Broglie, Anales de physique, 1925, 10 ème série, tome III.

[CAB_90]: François Cabannes, *Techniques de l'ingénieur*, 1990, **r 2610**.

[CNE_08]: Groupe de Synthèse Hyperspectral, « Synthèse sur l'imagerie Hyperspectrale », Rapport 2008 CNES.

[CRA_04]: C. J. Cramer *et al.*, *Essentials of computational chemistry: theories and models*. Chichester, West Sussex, England: Wiley, **2nd ed**., 2004.

[CRA_75]: Crank, J *et al.*, *The Mathematics of diffusion*, Oxford Science Publications, 1975.

[DAL_45]: Michel Dalibart *et al.*, *Techniques de l'ingénieur*, **p 2845**.

[DEF_91]: Christophe Defranoux *et al.*, *Techniques de l'ingénieur*, **r 6491**.

[DEL_65]: Michel Delhaye *et al.*, *Techniques de l'ingénieur*, **p 2865**.

[DOU_13] : S.Douté *et al.*, Planetary and Space Science, 2013, **vol. 85**, pp. 38-52.

[EIL_03] : Paul H.C. Eiler *et al.*, Anal. Chem, 2003, **vol. 75**, pp. 3631-3636.

[ELM_10]: Gamal Elmarsy *et al.*, Chapitre 1, 2010, pp. 3-43.

[FER_11]: Jean-Baptiste Féret, *Remote Sensing of Environment*, 2011, **vol. 115**, pp. 2742-2750.

[GOE_09]: Alexander F. H. Goetz, Remote Sensing of Environment, 2009, **vol. 113**, pp. 5-16.

[GOW_07]: A.A. Gowena *et al.*, *FriasTrends in Food Science & Technology*, 2007, **vol. 18**, pp. 590-598.

[HAR_05]: Harland G. Tompkins, *Handbook of ellipsometry*, 2005, **William Andrew Publishing**.

[HOR_08]: HORIBA Jobin Yvon, *Spectroscopic Ellipsometry: User guide*, France, 2008. P/N 31 087 134.

[LAU_93]: Jean-Pierre Laude *et al.*, Techniques de l'ingénieur, 1993, **p. 2715**.

[LIU_11]: Huachu Liu *et al.*, Surface and Coatings Technology, 2011, **vol. 206**, iss. 6, pp. 1237-1243.

[MAZ_05]: Vincent Mazet *et al.*, *Chemometrics and Intelligent Laboratory* Systems, 2005, **vol. 76**, pp. 121-133.

[OLI_09]: Amélie Oliver Leduc, Thèse présentée pour l'obtention du grade de Docteur de l'École Centrale des Arts et Manufactures, 2009.

[OLI_11] : A. Olivier Leduc *et al.*, *Corrosion science*, 2011, **vol. 53**, pp. 1375-1382.

[PIC_09]: Artzai Picón *et al.*, *IEEE transactions on industrial informatics*, 2009, **vol. 5**, no. 4.

[PLA_14]: M. Planck, *The theory of heat radiation*, 1914, **P.Blakiston's Son & Co.**

[QUA_93]: Danièle Quantin *et al.Techniques de l'ingénieur*, 1993**, m 1534**.

[RAM_28]: C.V. Raman, *Indian Journal of Physics*, 1928, **vol. 2**, pp. 387-398.

[RAP_31] : Bernard Raphet, *Techniques de l'ingénieur*, **r 1231**.

[RIS_30] : André Rist *et al.*, *Techniques de l'ingénieur*, **m 1 730**.

[RIS_33]. André Rist *et al.*, *Techniques de l'ingénieur*, **m 1 733**.

[ROC_94]: B.N.Rock, *Remote Sensing of Environment*, 1994, **vol. 47**, iss. 2, pp. 176-189.

[SAR_00] : Pierre Sarrazin *et al.*, Livre sur « Les mécanismes de la corrosion sèche », collection Monographie materiologie, 2000.

[SMI_85]: Milton O. Smith, *Journal of Geophysical Research*, 1985, **vol. 90**, pp. 797-804.

[SIL_13]: R.X. Silva *et al.*, *Vibrational Spectroscopy*, 2013**, vol. 64**, pp. 172-177.

[STE_71]: D. Steele, *Theory of vibrational spectroscopy*, 1971, W.B. Saunders.

[TAT_05]: De Petrz Tatze *et al.*, *Real-time imaging*, 2005, pp. 99-107.

[TOE_97]: A. Toet, *Displays*, 1997, **vol. 18**, pp. 85-95.

[TOL_03]: Valeri P. Tolstoy *et al.*, *Handbook of infrared spectroscopy of ultrathin films*, A JOHN WILEY & SONS, INC., PUBLICATION.

[VAN_09]: S. Van Der Linden *et al.*, *Remote Sensing of Environment*, 2009, **vol. 113**, pp. 2298-2305.

[VDP_09]: T. Van De Putte *et al.*, *Revue de métallurgie*, 2009, **vol. 106**, iss. 4, pp. 175-181.

Chapitre 2

Etat de l'art, synthèse et caractérisation d'échantillons modèles pour l'industrie sidérurgique

Sommaire du chapitre 2

INTERETS DE LA CREATION D'UNE BASE D'ECHANTILLONS DE REFERENCE 53

1. ETAT DE L'ART SUR LES OXYDES ET OXYHYDROXYDES - FE, SI, MN, AL, TI 54

1.1. LES OXYDES DE FER 54
1.2. LES OXYHYDROXYDES DE FER 54
1.3. LES OXYDES SELECTIFS 55
1.4. LES OXYDES SILICATES (OXYDES MIXTES) 55
1.5. LES CARACTERISTIQUES VIBRATIONNELLES DES DIFFERENTES STRUCTURES CRISTALLOGRAPHIQUES 56
1.6. RESUME DU TRAVAIL BIBLIOGRAPHIQUE 56

2. FABRICATION ET CARACTERISATION D'ECHANTILLONS DE REFERENCE CARACTERISTIQUES DE L'INDUSTRIE SIDERURGIQUE 57

2.1. LES OXYHYDROXYDES DE FER 57
2.1.1. Fabrication par synthèse chimique des oxyhydroxydes de fer en poudre 57
2.1.2. Caractérisation physico-chimique de la surface des oxyhydroxydes de fer 57
2.2. LES OXYDES DE FER 60
2.2.1. Fabrication par dépôt physique sous phase gazeuse en évaporation suivi d'un recuit sur un substrat inerte (KBr) 60
2.2.2. Caractérisation physico-chimique des couches minces d'oxydes de fer 60
2.3. LES OXYDES SELECTIFS 63
2.3.1. Fabrication des couches minces d'oxydes sélectifs sur des substrats métalliques 63
2.3.2. Caractérisation physico-chimique des échantillons d'oxydes sélectifs 65
2.4. LES OXYDES SILICATES (OU MIXTES) 72
2.4.1. Croissance de couches minces d'oxydes silicatés sur un substrat métallique 72
2.4.2. Caractérisation physico-chimique des échantillons recouverts d'oxyde silicaté 72

3. RESUME DES ECHANTILLONS FABRIQUES EN LABORATOIRE ET CARACTERISES PAR DES METHODES ANALYTIQUES 77

BIBLIOGRAPHIE – CHAPITRE 2. 78

Intérêts de la création d'une base d'échantillons de référence

Sur les lignes de production industrielles, au cours des différentes étapes de fabrication de l'acier, des couches nanométriques d'oxydes sont susceptibles de se former. Ces oxydes sont indésirables et peuvent entrainer des problèmes de qualité.

Pour des raisons de coût, il est le plus souvent impossible d'arrêter la production industrielle afin de prélever des échantillons caractéristiques des problématiques rencontrées. A cela viennent s'ajouter des **problématiques de stabilité de l'échantillon** ou bien encore la **difficulté d'obtenir des échantillons purs et homogènes** en termes d'état de **surface avec des couches de différentes épaisseurs nanométriques.**

Afin de **valider la méthodologie développée- la caméra hyperspectrale-** et afin de **réaliser une calibration** il a été nécessaire de se doter d'une base représentative des états de surface présents en ligne. Compte tenu des problématiques citées précédemment, il a donc été nécessaire **de fabriquer cette base en laboratoire**.

C'est dans cette problématique que s'inscrit ce chapitre. Celui-ci porte sur la synthèse puis la caractérisation physico-chimique d'une base d'échantillons en lien avec l'industrie sidérurgique. Le but est de se doter d'échantillons dont les états de surface sont parfaitement connus (oxyde, aspect de surface, épaisseur de la couche). **Les échantillons ont été conservés dans une armoire sous une atmosphère contrôlée en température et en humidité durant la durée de la thèse afin de les protéger et ne pas altérer les couches nanométriques.** Ainsi, la première partie de ce chapitre introduit les raisons de la présence et de la formation des différents oxydes et oxyhydroxydes. **Les structures cristallographiques et les propriétés spectroscopiques** des oxydes de fer, des oxyhydroxydes de fer ou encore des oxydes sélectifs seront également introduits. Basées sur ce travail bibliographique, certaines **méthodes de synthèse** ont été sélectionnées (dépôt physique, chimique, synthèse chimique ou recuit) puis utilisées pour **créer plus de 30 échantillons de référence**. En parallèle de cette synthèse, des analyses de **caractérisation de l'état de surface** ont été menées. Elles ont permis de caractériser la composition, la topographie de surface et l'épaisseur de la couche. Ce chapitre se terminera par **un résumé de la base d'échantillons créée et caractérisée** dans le but de valider la méthodologie développée et la technologie hyperspectrale**.**

1. Etat de l'art sur les oxydes et oxyhydroxydes - Fe, Si, Mn, Al, Ti

Les trois familles étudiées dans cet état de l'art sont les **oxyhydroxydes** de fer, les **oxydes de fer et les oxydes sélectifs. La première famille se compose** généralement de trois éléments atomiques que sont le **fer**, l'**oxygène** et l'**hydrogène** [COR_03]. La famille des **oxydes de fer** est quant à elle composée uniquement de deux éléments : le **fer** et l'**oxygène** [COR_03]. Enfin la famille des **oxydes sélectifs** regroupe l'ensemble des oxydes composés d'un cation (sauf le fer) et d'un anion (oxygène) en proportion variable.

Ces trois familles ont été sélectionnées car elles sont problématiques pour l'industrie sidérurgique. En effet, au cours du procédé de fabrication, **l'acier est soumis à des contraintes mécaniques et atmosphériques** très spécifiques (haute température, atmosphère oxydante,…) ce qui a pour conséquence de permettre leur formation et entraîner des problèmes sur la qualité de surface de l'acier. Les **oxydes et hydroxydes de fer représentent la grande majorité des structures présentes** en raison de la composition de l'acier (majoritairement du fer). Toutefois, dans **des conditions de chauffe très particulières** présentes sur les lignes de recuit de galvanisation, il est possible d'observer la création d'**oxydes sélectifs** en surface.

Dans la suite de cette partie, après une **description des différentes familles étudiées, les raisons de la formation** de ces molécules à la surface de l'acier seront explicitées. Enfin, les propriétés vibrationnelles (Infrarouge et Raman) issues d'un travail bibliographique des molécules seront énumérées dans un tableau récapitulatif à la fin de cette partie. L**a structure cristallographique** de chacun des oxydes est détaillée dans l'annexe B.

1.1. Les oxydes de fer

Les différentes phases des **oxydes de fer** présentent un ratio Fe/O et des états de valence du fer variables. À température et pression ambiante, ils peuvent se présenter sous trois phases cristallographiques différentes: la magnétite (Fe_3O_4), la maghémite (γ-Fe_2O_3) et l'hématite (α-Fe_2O_3) [COR_03]. Une quatrième phase, la Wüstite existe également à l'air libre et à pression ambiante si la température est au dessus de 570 °C [BRU_69]. Les **différentes phases** correspondent à **des degrés différents d'oxydation** du fer que sont Fe^{2+}et Fe^{3+}. En effet, un oxyde composé à la fois de Fe^{2+} et Fe^{3+} est un oxyde de fer magnétique. De plus, si le ratio $Fe^{2+}/Fe^{3+} = 0,5$, on parle alors de la phase « magnétite ». Un oxyde composé uniquement de Fe^{3+} est un oxyde ferrique. Dans le cas où la structure cristalline est similaire à la magnétite, on parle alors de la phase « maghémite ». Si la structure évolue vers une phase de type corundum, on parle alors de la phase « hématite ». La quatrième phase, la Wüstite se compose uniquement de Fe^{2+}, on parle alors d'un oxyde ferreux.

Les **oxydes de fer** sont les oxydes les plus courants dans l'industrie sidérurgique. Le terme **calamine** est utilisé pour qualifier l'ensemble des phases des oxydes de fer (hématite, maghémite et magnétite et même Wüstite). Cette calamine est susceptible de se former dès que la surface de l'acier est exposée à une atmosphère oxydante. Compte tenu de la température de la bande en acier et des atmosphères oxydantes utilisées à différentes étapes du procédé de fabrication, les oxydes de fer sont quasiment omniprésents tout au long du procédé de fabrication.

1.2. Les oxyhydroxydes de fer

La formule chimique générale d'un **oxyhydroxyde** de fer est FeO(OH). Il se compose d'un oxyde de fer de type ferrique (degré 3 pour l'oxydation du fer, Fe^{3+}) et d'un anion OH^-. À température et pression ambiante, il peut être stable sous différentes phases cristallographiques. Nous pouvons ainsi citer la goethite (α-FeOOH), la lépidocrocite (γ-FeOOH) ou enfin la ferrihydrite (Fe_5O_8, $4H_2O$) qui est une forme peu cristallisée et hydratée. En présence de chlore sous forme anionique (Cl^-), il est

également possible d'observer la formation de l'akaganéite (β-FeOOH) ou de formule béta Fe^{3+}(O,OH,Cl). La préférence pour l'une ou l'autre des phases est liée au pH du milieu réactionnel [COR_03].

La présence des oxyhydroxydes de fer dans l'industrie sidérurgique est généralement due à **une mauvaise réaction lors de l'étape de décapage chimique**. En effet, afin de nettoyer la surface des oxydes de fer, la bande d'acier traverse un bain d'acide (généralement de l'acide chlorhydrique) afin de réaliser un décapage chimique. L'acide va ainsi réagir avec l'oxyde de fer présent en surface via la réaction :

$$Fe_2O_3 + 6HCl \rightarrow 2\,FeCl_3 + 3\,H_2O \qquad \textbf{Équation 1}$$

Toutefois, en cas de problème sur la ligne de production, il est possible de voir apparaitre des réactions non désirées pouvant entrainer la formation d'oxyhydroxyde de fer de formule FeO(OH) et cela sous différentes phases cristallines. La réaction est décrite ci-dessous :

$$4\,Fe + 3\,O_2 + 2\,H_2O \rightarrow 4\,FeO(OH) \qquad \textbf{Équation 2}$$

1.3. Les oxydes sélectifs

L'acier est historiquement composé en très grande majorité de fer de et quelques pourcents de carbone. En raison du développement des nouvelles nuances d'acier et afin de modifier les propriétés mécaniques (plus léger avec la même résistance), des éléments sont rajoutés à cette composition avec des concentrations de l'ordre du quelques pourcents. Nous pouvons par exemple citer le silicium, le manganèse, l'aluminium ou encore le titane. Ces éléments sont appelés des **éléments d'alliage**.

Ces éléments d'alliage présents en plus grande quantité dans les aciers de dernière génération peuvent également s'oxyder et former des oxydes dits sélectifs. Toutefois, la quantité de fer étant largement dominante, à atmosphère ambiante, c'est la formation d'oxyde de fer qui est et reste majoritaire. Cependant, dans les conditions atmosphériques bien particulières qui sont celles **d'un recuit de galvanisation**, **les éléments vont migrer** à travers l'acier en direction de la surface. Ils vont ensuite interagir avec l'atmosphère et entrainer **la formation de nodules ou de couches d'oxydes sélectifs dont l'épaisseur peut varier entre 10 et 200 nm**. La présence de ces oxydes sélectifs en surface induit une mauvaise mouillabilité lors de la galvanisation de l'acier. Les caractéristiques d'un recuit de galvanisation et le processus de croissance des oxydes sélectifs ont déjà été discutés plus en détail dans le chapitre 1, partie 3.

1.4. Les oxydes silicatés (oxydes mixtes)

Les oxydes silicatés (ou mixtes) présentant une **structure cristallographique de type olivine** ne se forment qu'à très haute température ou haute pression. A l'état naturel, ces structures sont présentes lors du refroidissement de la lave de volcan (haute température), sous terre (haute température et haute pression) ou bien encore sur les météorites. Le cation pouvant prendre la position M dans la structure M_2SiO_4 est variable. Ainsi, la présence de manganèse conduira à la formation de tephroïte de formule Mn_2SiO_4, le fer à de la fayalite de formule Fe_2SiO_4, le magnésium à de la forstérite de formule Mg_2SiO_4 ou encore le calcium pour Ca_2SiO_4 .La formulation peut également se compliquer et la structure peut être du type $M_xN_{1-x}SiO_4$. C'est-à-dire que deux cations sont présents au sein de la même structure et que les proportions peuvent être variables. Pour notre part, nous ne nous intéresserons qu'à **la tephroïte et la fayalite**.

La tephroïte (Mn_2SiO_4) est un oxyde silicaté qui se compose de Mn, Si, O. La formation d'une phase extrêmement pure est très complexe car le mélange Mn, Si, O est une réaction eutectoïde (création de deux phases en même temps). A pression atmosphérique, l**a température minimale à sa formation est 750 °C.** Une atmosphère contrôlée et une stœchiométrie parfaite sont des paramètres nécessaires à la formation de cette phase [RED_98]. De la même manière, la fayalite (Fe_2SiO_4) se forme au dessus de 1180 °C via le mélange de Fe, Si, O.

1.5. Les caractéristiques vibrationnelles des différentes structures cristallographiques

Comme cela a été abordé dans le chapitre 1, chaque molécule peut se mettre à vibrer lorsque de l'énergie lui est apportée. Chaque molécule possède également différents modes de vibration qui ont tous une fréquence propre. Issues d'un travail bibliographique, les signatures vibrationnelles caractéristiques des différents oxydes sont présentées dans le tableau 1 ci-dessous. Les fréquences des modes les plus actifs en infrarouge et en spectroscopie Raman y sont référencées. La structure cristallographique de chacun des oxydes est détaillée dans l'annexe B.

Nom	Formule	Vibrations les actives en infrarouge		Vibrations les plus actives en Raman / cm^{-1}	Bibliographie	
		µm	cm^{-1}		Raman	FTIR
Lépidocrocite	γ-FeOOH	8,6 ; 9,8, 13,3	1160 ; 1024 ; 750	250 ; 343 ; 526	[NEF_06]	[WEC_98] et [MUR_10]
Goethite	α-FeOOH	11,0 ; 12,5 ; 16,2 et 25,0	905 ; 797 ; 616 et 399	240 ; 302 ; 398 ; 685	[NEF_06]	[WEC_98] et [MUR_10]
Akaganéite	β-FeOOH	11,8 ; 14,1 ; et 23,5	847 ; 685 et 420	312 ; 391 ; 723	[NEF_06]	[WEC_98] et [MUR_10]
Ferrihydrite	$Fe_5(OH)O_7.4H_2O$	6,8 ; 7,2 ; 9,3 et 11,9	1480 ; 1385 ; 1070 et 840	355 ; 720	[NEF_06]	[WEC_98] et [MUR_10]
Magnétite	Fe_3O_4	17,4 et 17,9	576 et 558	310 ; 554 et 672	[JUB_10] [FAR_97]	[JUB_10]
Maghémite	γ -Fe_2O_3	18,1 ; 18,2 ; 22,1 et 22,7	572 ; 550 ; 453 et 440	365 ; 511 et 700	[JUB_10] [FAR_97]	[JUB_10]
Hématite	α-Fe_2O_3	15,0 ; 19,1 ; 20,2 ; 22,9 ; 24,1 ; 33,0	622 ; 524 ; 494 ; 437 ; 662 ; 414 et 299	229 ; 249 ; 295 ; 332 ; 414 ; 500 ; 600 et 615	[JUB_10] [FAR_97]	[JUB_10]
Oxyde de silicium	α-SiO_2	8 ; 8,5 et 9,3	1250 ; 1170 et 1070	465	[KIN_94]	[NAG_01]
Oxyde de silicium	β-SiO_2	8 ; 8,5 et 9,3	1250 ; 1170 et 1070	…	…	[NAG_01]
Oxyde de titane	TiO_2 - Amorphous	10,8	930	108 ; 425 et 627	[GON_96]	[LEF_07]
Oxyde de titane	TiO_2 - anatase	11,4	880	145 ; 398 ; 521 et 637	[GON_96]	[LEF_07]
Oxyde de titane	TiO_2 - rutile	12,0	830	230 ; 440 et 610	[GON_96]	[LEF_07]
Alumine	Amorphe Al_2O_3	10,2	980	/	/	[LEF_07]
Alumine	γ -Al_2O_3	10,8	930	/	[CAV_07]	[LEF_07]
Alumine	α-Al_2O_3	10,9	920	383 et 420	[CAV_07]	[LEF_07]
Manganosite	MnO	15,4-25	650 et 400	531 et 654	[JUL_04]	[NIL_03]
Bixbyite	Mn_2O_3	20,5	488	314 et 592	[JUL_04]	[ISB_09]
Haussmanite	Mn_3O_4	16,6 et 20,9	603 et 478	318, 370, 660	[JUL_04]	[ISB_09]
Tephroïte	Mn_2SiO_4	10,6 ; 11,0 ; 11,7 ; 11,8 ; 12,3 ; 18 ; 19,8 et 21	944 ; 913 ; 855 ; 845 ; 810 ; 557 ; 504 et 476	807 ; 838 et 932	[RRU_42]	[FRA_85]
Fayalite	Fe_2SiO_4	10,6 ; 11,5 ; 12,1 ; 17,7 ; 20,2 et 21,3	943 ; 866 ; 827 ; 565 ; 496 et 469	819 ; 847 et 915	[RRU_77]	[DYA_09]

Tableau 1 : Résumé des propriétés vibrationnelles des différents oxydes et oxyhydroxydes

1.6. Résumé du travail bibliographique

Ce travail bibliographique a été réalisé afin de mieux comprendre les propriétés des différents oxydes. Il a également été très utile dans la suite de la thèse pour l'identification des structures cristallographiques des échantillons qui ont été synthétisés (voir ci-dessous). Enfin, ce travail a servi de base de données pour simuler les propriétés vibrationnelles de certains oxydes via la modélisation moléculaire quantique d'un solide (cf. annexe C).

2. Fabrication et caractérisation d'échantillons de référence caractéristiques de l'industrie sidérurgique

Comme explicité en détail dans l'introduction, compte tenu de diverses problématiques industrielles d'arrêt de ligne, de représentativité, d'homogénéité et de pureté, il est réellement difficile de se doter d'une base d'échantillons industriels de référence. C'est pour ces raisons qu'un gros travail de synthèse a été mené afin de se doter d'une base destinée à la validation de la caméra hyperspectrale pour la mesure de couches minces d'oxydes. Dans la partie qui va suivre, nous verrons la synthèse et la caractérisation de plus de 30 échantillons purs et homogènes en termes d'état de surface (type d'oxyde, rugosité de surface et épaisseur de la couche).

2.1. Les oxyhydroxydes de fer

2.1.1. Fabrication par synthèse chimique des oxyhydroxydes de fer en poudre

Dans le livre de R.M.Cornell et U.Schwertmann **[COR_03], plusieurs oxyhydroxydes de fer ont été synthétisés en se basant sur les méthodes proposées.** En contrôlant le pH, il est ainsi possible d'influencer la formation de l'une ou l'autre des phases des oxyhydroxydes. Les échantillons obtenus sont présents sous forme de poudre. Le tableau 2 résume les conditions de formation des oxyhydroxydes de fer par synthèse chimique.

La limitation de cette technique de synthèse par voie chimique réside dans la très grande difficulté à réaliser des dépôts de couches nanométriques d'oxyhydroxydes de fer sur un substrat métallique (au moment de la recherche bibliographique, aucun article n'a été trouvé sur le sujet).

Protocole	N°1	N°2	N°3	N°4
Formule	γ-FeO(OH)	α-FeO(OH)	β-FeO(OH)	$Fe_4(OH)O_7.4H_2O$
Oxyde	Lépidocrocite	Goethite	Akaganéite	Ferrihydrite
Ajouter	$FeCl_2$ (0.06 M)	$Fe(NO_3)_3$ (100 ml)	$FeCl_3$	$Fe(NO_3)_3$ (500 ml)
à	NaOH	KOH (180 ml)	un récipient fermé	KOH (300 ml)
Temps	3 h	60 h	48 h	/
pH	7 ± 0.1	/	chute de 1,7 à 1,2	Ne pas dépasser 7
Température	ambiante	70 °C	70 °C	/
Rendement	6 grammes	9 grammes	5 grammes	10 grammes

Tableau 2 : Récapitulatif des conditions de formation des oxyhydroxydes de fer par synthèse chimique

2.1.2. Caractérisation physico-chimique de la surface des oxyhydroxydes de fer

A. Analyse des poudres en spectroscopie Raman

Les quatre poudres synthétisées ont été caractérisées par spectrométrie Raman (figure 1) et ont été comparées à la bibliographie afin d'identifier les structures cristallographiques présentes (tableau 3).

	Bibliographie [NEF_06]
Lépidocrocite	250; 343; 379; 525; 660
Goethite	240; 302; 398; 685
Akaganéite	312; 391; 723
Ferrihydrite	355; 720

	Echantillons synthétisés
n°1	251; 349; 377; 527; 653
n°2	242; 297; 386; 398; 683
n°3	306; 388;716
n°4	325; 713

Tableau 3 : Comparatif des fréquences de vibration entre la bibliographie et les spectres Raman obtenus avec les poudres synthétisées en laboratoire

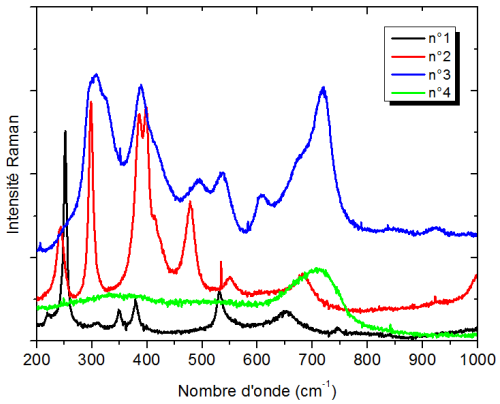


Figure 1: Spectres Raman des hydroxydes de fer des quatre poudres

Le spectre Raman obtenu en analysant **la poudre issue du protocole n°1** est représenté sur **la courbe noire de la figure 1** on observe sur le spectre Raman des pics à 251 ; 349 ; 377 ; 527 et 653 cm^{-1}. À quelques cm^{-1} près, ils sont tous attribuables à la lépidocrocite [NEF_06].

De la même manière, sur le courbe rouge provenant de **la poudre issue du protocole n°2** on observe sur le spectre Raman des pics à 242 ; 297 ; 386 ; 398 et 683 cm^{-1}. Mis à part celui à 386, ces pics sont tous attribuables à une structure de type goethite [NEF_06]. Le dernier est cependant observable dans un autre spectre de référence [RRU_42]. La présence ou non de ce pic est expliquée par l'angle de polarisation du laser par rapport à un plan cristallographique du matériau sondé [CHE_07].

Sur **la courbe bleue** provenant de **la poudre issue du protocole n°3,** on observe des pics à 306, 388 et 716 cm^{-1}. Les fréquences et la forme sont similaires à la bibliographie [NEF_06]. Nous sommes bien en présence d'akaganéite.

Enfin, le spectre Raman obtenu en analysant **la poudre issue du protocole n°4** est représenté par **la courbe verte,** on observe des pics à 325 et 713 cm^{-1}. Bien que la bibliographie annonce des modes à 355 et 720, compte tenu de la mauvaise définition du pic à 355 (très large) et de l'absence de correction de ligne de base, nous pouvons considérer être en présence de ferrihydrite.

En résumé, les spectres Raman obtenus ont permis d'identifier les structures cristallographiques des oxyhydroxydes présents. Les 4 poudres se composent bien d'oxyhydroxyde de fer ayant des phases pures de la lépidocrocite (γ-FeO(OH)), de la goethite (α-FeO(OH)), de l'akaganéite (β-FeO(OH)) et de ferrihydrite ($Fe_5(OH)O_7$, $4H_20$).

B. Analyse des poudres en spectroscopie infrarouge FTIR

Pour les 4 types de poudres synthétisées, 1 mg a été mélangé puis compressé avec 99 mg de poudre de KBr. Ces pastilles ont ainsi pu être analysées par spectroscopie infrarouge via une mesure en transmission (figure 2). La référence (I_0) utilisée est une poudre pure de KBr. Les fréquences sont comparées à la bibliographie dans le tableau 4.

	[WEC_98] et [MUR_10] (cm^{-1})
Lépidocrocite (γ)	1160 ; 1024 ; 750
Goethite (α)	905 ; 797 ; 616 et 399
Akaganéite (β)	847 ; 685 et 420
Ferrihydrite	1480 ; 1385 ; 1070 et 840

	Echantillons synthétisés (cm^{-1})
n°1	1160 ; 1019 ; 748
n°2	889 ; 791 ; 630
n°3	826 ; 650 et 412
n°4	1330 ; 1068

Tableau 4 : Comparatif des modes de vibration entre la bibliographie et les spectres infrarouges obtenus avec les poudres synthétisées en laboratoire

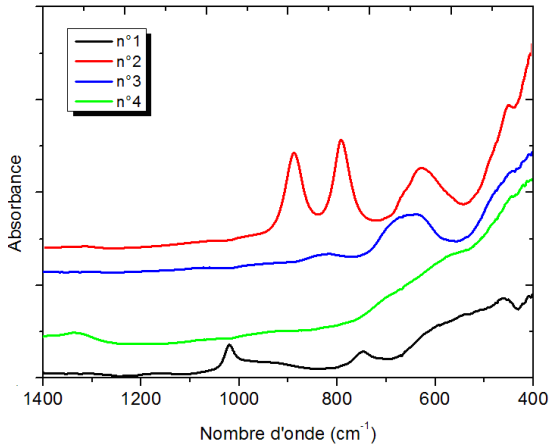


Figure 2: Spectres infrarouges des quatre poudres d'oxyhydroxydes de fer.

Le spectre infrarouge obtenu à partir de la pastille contenant la **poudre n°1** est représenté sur **la courbe noire.** On observe des pics d'absorption à 1160, 1019 et 748 cm^{-1} qui sont caractéristiques de la **lépidocrocite** (γ-FeO(OH)).

Le spectre de la **poudre n°2** est représenté sur **la courbe rouge**. On y observe des pics d'absorption à 889, 791 et 630 cm^{-1}. D'intensité et de formes similaires, les pics observés dans la bibliographie [WEC_98] sont légèrement décalés en fréquence (6 à 15 cm^{-1}). Cela peut s'expliquer par une différence de cristallisation entre les échantillons. Les fréquences exactes observées sur le spectre infrarouge de la poudre n°2 sont retrouvés dans l'article de P.S.R. Prasad [PRA_06]. La poudre n°2 est donc bien constitué de goethite (α-FeO(OH)).

Le spectre de la **poudre n°3** est représenté sur **la courbe bleue.** On observe des pics d'absorption à 830 et 650 cm^{-1} (12,1 et 15,4 µm). D'intensité et de formes similaires, les pics observés dans la bibliographie [WEC_98] sont légèrement décalés en fréquence ce qui peut être explicité par une différence de cristallisation entre les échantillons. La poudre n°3 est donc bien constituée de l**'akaganéite** (β-FeO(OH)).

Le spectre de la **poudre n°4** est représenté sur **la courbe verte.** On observe des pics d'absorption à 1330, 1070 et 840 cm^{-1}. Bien que les intensités et les formes des spectres soient similaires, les pics observés dans la bibliographie [WEC_98] sont légèrement décalés en fréquence (6 à 15 cm^{-1}). La poudre n°4 est donc bien constituée de la **ferrihydrite** ($(Fe_5HO_8, 4H_2O)$).

L'analyse infrarouge a permis d'identifier les différents oxyhydroxydes de fer. Elle est parfaitement en accord avec les résultats obtenus en spectroscopie Raman.

C. Résumé des échantillons

Les analyses Raman et infrarouges concordent avec les structures cristallographiques présentes (cf. en annexe B les informations sur la cristallographie). Tous les pics observés par échantillon sont attribuables à une seule phase. Les 4 poudres synthétisées présentent donc une très grande pureté. Les échantillons n'ont pas été analysés en termes d'épaisseur et de rugosité car il s'agit de poudre.

2.2. Les oxydes de fer

2.2.1. Fabrication par dépôt physique sous phase gazeuse en évaporation suivi d'un recuit sur un substrat inerte (KBr)

Comme décrit par Aaron M. Jubb et Heather C. Allen dans la publication [JUB_10], la méthode de **dépôt physique sous phase gazeuse** (PVD : Physical Vapor Desposition) **par évaporation** permet à la fois de fabriquer une phase pure d'oxyde de fer mais également de **contrôler de façon très précise l'épaisseur de la couche d'oxyde déposé**. Afin de se doter d'échantillons similaires, nous avons réalisé cette fabrication en collaboration avec l'Université de Paderborn en Allemagne.

Le **choix du substrat** a été défini par les deux propriétés suivantes : une non réactivité avec la couche lorsque l'échantillon a été porté jusqu'à 575 °C et une absence d'activité spectrale dans la gamme de l'infrarouge (absorption plate entre 6 et 25 µm). C'est pour cela que nous avons porté notre choix sur du KBr. La procédure que nous avons utilisée pour **déposer une couche nanométrique de fer** contrôlée en épaisseur est détaillée dans l'annexe B.

Une fois la couche de fer pur déposée, les échantillons ont été respectivement chauffés à 175, 350 et 575 °C pendant 4 heures dans un four sous atmosphère ambiante (Carbolite, RHF 1500). Les différentes températures avaient pour objectifs de favoriser la croissance de trois phases distinctes que sont la **magnétite** (Fe_3O_4), **la maghémite** (γ-Fe_2O_3) ou **l'hématite** (α-Fe_2O_3).

En prenant en compte les paramètres de maille et le nombre d'atomes de fer par maille des différentes phases cristallines du fer [TAN_03], il est également possible de déterminer **l'épaisseur théorique des couches d'oxydes** ainsi formées à la surface du substrat inerte après chauffage. Les détails des calculs sont situés annexe B. Le tableau 5 résume les valeurs cibles, les températures de chauffage et les oxydes ciblés par cette technique de fabrication.

N° de l'échantillon	Epaisseur cible de fer contrôlée par microbalance (nm)	Température de chauffage (°C)	Oxyde cible	Epaisseur théorique de la couche (nm)
1	20	575	α-Fe_2O_3	46
2	20	350	γ-Fe_2O_3	47
3	20	175	Fe_3O_4	42

Tableau 5 : Création des couches minces d'oxyde de fer sur un substrat KBr inerte

2.2.2. Caractérisation physico-chimique des couches minces d'oxydes de fer

A. Détection de la structure cristallographique des oxydes de fer

A.1. Analyse des échantillons en spectroscopie Raman

Les trois échantillons composés d'une couche mince nanométrique de fer pur déposée par évaporation et chauffée à différentes températures ont été caractérisés par spectrométrie Raman (figure 3). Les pics observés sont répertoriés dans le tableau 6 et comparés aux fréquences issues de la bibliographie.

La courbe noire représente le spectre de l'échantillon « 20nm de Fer – 575 °C ». On observe des pics situés à 225; 291; 411; 616 et 664 cm^{-1} qui sont tous attribuables à l'hématite [JUB_10]. La courbe bleue représente le spectre de l'échantillon « 20nm de Fer – 350 °C ». On observe des pics situés à 365; 511 et 721 cm^{-1} qui sont tous attribuables à la maghémite [JUB_10]. Enfin, la courbe bleue représente le spectre de l'échantillon « 20nm de Fer – 175 °C ». On observe des pics situés à 365; 511 et 721 cm^{-1} qui sont tous attribuables à la magnétite [JUB_10].

Numéro de l'échantillon	Nom de l'échantillon	Décalage Raman (cm^{-1})	Bibliographie (cm^{-1})	Phase	Commentaires
1	20 nm de fer – 575 °C	225; 291; 411; 616; 664	Hématite 225;291;411;616;664	~100 % Hématite	En accord avec [JUB_10]
2	20 nm de fer – 350 °C	365; 511; 721	Maghémite 365; 511; 724	~100 % Maghémite	En accord avec [JUB_10]
3	20 nm de fer – 175 °C	310; 550; 667	Magnétite 310; 554; 672	~100 % Magnétite	En accord avec [JUB_10]

Tableau 6 : Comparaison entre la bibliographie et les intensités maximales observées pour la couche de 20 nm de fer chauffée à 175, 350 et 575 °C.

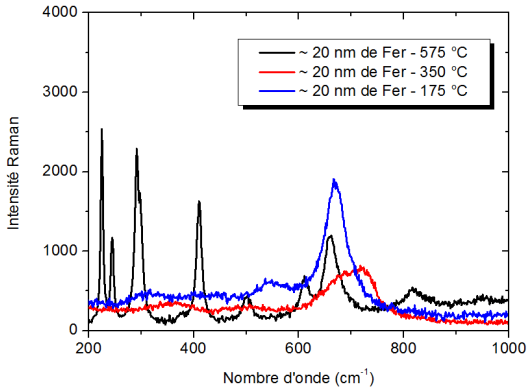


Figure 3: Spectres Raman des échantillons avec 20 nm de fer déposé et chauffé à différentes températures

D'après les analyses Raman, la chauffe de la couche de 20 nm de fer pur à 175 °C a formé une couche d'oxyde de fer composée à 100 % de la phase Fe_3O_4. De la même manière, la chauffe à 350 °C a formé du γ-Fe_2O_3 et celle à 575 °C a formé du α-Fe_2O_3. Ces trois échantillons sont parfaitement en accord avec les résultats d'Aaron M. Jubb et Heather C. Allen [JUB_10].

A.2. Analyse des échantillons en spectroscopie infrarouge FTIR

Une analyse de spectrométrie infrarouge a également été pratiquée sur les trois échantillons (figure 6). La couche étant nanométrique et le substrat étant du KBr, transmettant parfaitement dans l'infrarouge, il a été possible de réaliser la mesure en transmission. La référence (I_0) utilisée est une poudre pure de KBr issu du même fournisseur que les autres substrats. Les pics observés sont répertoriés dans le tableau 7 et comparés aux fréquences issues de la bibliographie.

La courbe noire représente le spectre de l'échantillon « 20nm de Fer – 575 °C ». On observe des pics situés à 521 et 438 cm^{-1} qui sont tous attribuables à l'hématite [JUB_10]. La courbe rouge représente le spectre de l'échantillon « 20 nm de Fer – 350 °C ». On observe un pic situé 540 cm^{-1} qui est attribuable à la maghémite [JUB_10]. Enfin, la courbe bleue représente le spectre de l'échantillon « 20 nm de Fer – 175 °C ». On observe un pic situé 552 cm^{-1} qui est attribuable à la maghémite [JUB_10].

D'après les analyses infrarouges, la chauffe de la couche de 20 nm de fer pur à 175 °C a formé une couche d'oxyde de fer composée en très grande majorité de la phase Fe_3O_4. De la même manière, la chauffe à 350 °C a formé du γ-Fe_2O_3 et celle à 575 °C a formé du α-Fe_2O_3.

Les analyses infrarouges sont parfaitement en accord avec les analyses Raman. La zone d'analyse étant plus grande en infrarouge (quelques mm^2 contre quelques μm^2), cela confirme bien l'homogénéité et la pureté des ces trois échantillons. Ces trois échantillons et leurs signatures spectrales sont parfaitement en accord avec la publication d'Aaron M. Jubb et Heather C. Allen.

Numéro de l'échantillon	Nom de l'échantillon	Pic (cm^{-1})	Bibliographie (cm^{-1})	Phase	Commentaires
1	20 nm de fer – 575 °C	521 et 438	Hématite 524 et 437	~100 % Hématite	En accord avec [JUB_10]
2	20 nm de fer – 350 °C	540	Maghémite 540 et 440 (très faible)	~100 % Maghémite	En accord avec [JUB_10]
3	20 nm de fer – 175 °C	552	Magnétite 558	~100 % Magnétite	En accord avec [JUB_10]

Tableau 7 : Comparaison entre la bibliographie et les intensités maximales observées

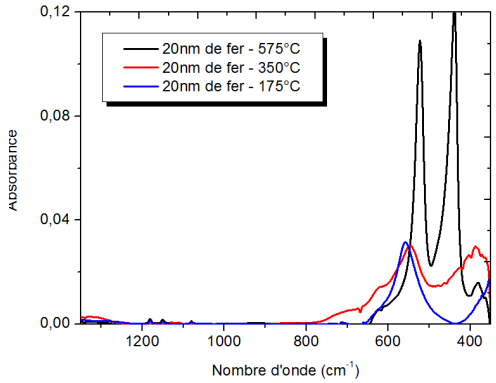


Figure 4: Spectres infrarouges des échantillons avec 20 nm de fer déposé sur du KBr et chauffés à différentes températures pendant 3h à l'air libre

B. Caractérisation de la topographie de surface des oxydes de fer

Les 3 échantillons d'oxydes de fer ont été caractérisés par microscopie interférométrique en analysant une surface de 2 x 1,5 mm. Les paramètres obtenus en topographie de surface sont détaillés dans le tableau 8.

Numéro de l'échantillon	Nom de l'échantillon	Sq		Sdq	Ssk	Sku
		µm	µm	<pas d'unité >	<pas d'unité >	<pas d'unité >
1	20 nm de fer – 575 °C	0,10	0,06	0,01	-6,50	232,05
2	20 nm de fer – 350 °C	0,02	0,01	0,00	-1,13	24,64
3	20 nm de fer – 175 °C	0,03	0,02	0,00	-12,52	345,98

Tableau 8: Valeurs topographiques de surface des oxydes de fer sur un substrat KBr

Compte tenu des paramètres de rugosité des échantillons (Sa et Sq << 1 µm), celle-ci peut donc être considérée comme négligeable lors de l'analyse des modes de vibration, observables entre 8 et 25 µm (entre 1250 et 400 cm^{-1}).

C. Mesure de l'épaisseur de la couche d'oxyde de fer

Pour les différents échantillons, les atomes de fer ont été déposés par évaporation et contrôlés en masse par microbalance. Après le recuit aux différentes températures, les échantillons ont été analysés par ellipsométrie. Compte tenu de la difficulté à obtenir les échantillons, une analyse par spectroscopie à décharge luminescente, qui est une mesure destructive, a été écartée. Les mesures ont été réalisées dans le cadre d'une collaboration avec l'Université de Paderborn en Allemagne à l'aide d'un ellipsométre monochromatique à la longueur d'onde λ = 530 nm. Les résultats sont présentés dans le tableau 9.

En considérant les poids des atomes de fer déposés comme exacts, nous pouvons dire que les épaisseurs éllipsométriques et les épaisseurs théoriques déposées sont relativement proches pour les échantillons chauffés à 575 et 350 °C. Les erreurs au niveau de la mesure pourraient être imputable à une erreur au niveau du modèle ou de la mesure (monochromatique donc plus sensible à une erreur de mesure). Pour les échantillons chauffés à 175 °C, les écarts sont plus importants. Cette différence peut être imputable à la présence d'atome de fer métallique. Cela aurait pour conséquence de modifier le comportement de l'interaction rayonnement matière et donc de fausser le modèle utilisé pour le calcul de l'épaisseur. L'explication la plus probable est la sélection d'un mauvais indice de réfraction pour cette phase d'oxyde lors du calcul de l'épaisseur.

N° de l'échantillon	Epaisseur cible de fer contrôlée par microbalance (nm)	Température de chauffage (°C)	Oxyde cible	Epaisseur théorique de la couche (nm)	Ep mesurée (nm)
1	20	575	α-Fe_2O_3	46	52
2	20	350	γ-Fe_2O_3	47	45
3	20	175	Fe_3O_4	42	82

Tableau 9: Mesures éllipsométriques sur les oxydes de fer déposées sur Substrat KBr

D. Conclusions sur les dépôts nanométriques d'oxydes de fer

Pour les trois échantillons, les analyses Raman et infrarouges concordent sur la présence de phases cristallographiques bien distinctes entre les trois échantillons. Ainsi nous disposons de trois échantillons recouverts d'une couche de quelques dizaines de nanomètres d'oxyde présentant chacun une phase cristallographique parfaitement pure.

2.3. Les oxydes sélectifs

Après les oxyhydroxydes de fer et les oxydes de fer, un travail de synthèse d'échantillon a été réalisé sur les oxydes sélectifs. Compte tenu de la difficulté pour obtenir des échantillons industriels d'une grande pureté, des techniques laboratoires ont été utilisées.

2.3.1. Fabrication des couches minces d'oxydes sélectifs sur des substrats métalliques

A. Dépôt de SiO_2 et d'Al_2O_3 en laboratoire par pulvérisation cathodique

La méthode de **dépôt par pulvérisation cathodique** permet à la fois de fabriquer une phase d'oxyde pur mais également de **contrôler de façon très précise l'épaisseur de la couche d'oxyde déposée**. Afin de se doter de ces échantillons, nous avons ainsi réalisés 4 dépôts (détails de dépôt en annexe B). Les substrats destinés à recevoir les couches minces d'oxydes sélectifs sont des petits échantillons d'acier de 14 x 14 mm^2. Ils ont été polis par étapes successives des disques composés de grains de carbure de silicium allant de 36 µm à quelques µm (Nomenclature CAMI : 500 à 2400). Deux derniers polissages ont été réalisés avec de la poudre de diamant en rinçant à l'éthanol.

Différents oxydes ont ainsi été déposés et pour chacun d'entre eux, deux épaisseurs cibles ont été visées. Le tableau 10 résume les oxydes et les épaisseurs ciblées pendant le dépôt. Les résultats de la caractérisation sont présentés par la suite.

Oxyde visé	Nom	Taille (mm)	Substrat	Epaisseur cible (nm)
SiO_2	Oxyde de silicium	14 x 14	Acier poli	10 ; 100
Al_2O_3	Oxyde d'aluminium	14 x 14	Acier poli	50 ; 150

Tableau 10 : Dépôt par pulvérisation cathodique d'oxydes sélectifs sur un substrat d'acier

B. Dépôt de TiO_2 en sur une ligne pilote par pulvérisation cathodique

Des échantillons issus d'un projet européen RFCS ont été obtenus par une méthode de **déposition par pulvérisation** sous pression atmosphérique. Cette déposition a été réalisée sur une ligne pilote industrielle d'ArcelorMittal. La déposition a été réalisée sur des aciers de type packaging (faible épaisseur et faible rugosité du substrat). Les échantillons ont ensuite été découpés en petits morceaux de 40 x 40 mm^2. Les oxydes de titane ont ainsi été déposés et pour chacun d'entre eux, des épaisseurs de couche ont été visées. Deux phases différentes ont également été visées : amorphe et anatase. Le tableau 11 résume les oxydes et les épaisseurs ciblées pendant le dépôt. Les résultats de la caractérisation sont présentés par la suite.

Oxyde visé	Nom	Taille (mm)	Substrat	Epaisseur cible (nm)
TiO_2	Oxyde de titane amorphe	40 x 40	Acier packaging	35 ; 70 ; 110 ; 180
TiO_2	Oxyde de titane anatase			35 ; 70 ; 110

Tableau 11: Dépôt de TiO_2 par évaporation sur un substrat d'acier

C. Dépôt de SiO_2 sur une ligne pilote par déposition chimique en phase vapeur

Des échantillons issus d'un projet européen RFCS ont été obtenus par une méthode de **déposition chimique en phase vapeur assistée par plasma** sous pression atmosphérique (CVD : Chemical vapor desposition). Cette déposition a été réalisée sur une ligne pilote industrielle d'ArcelorMittal. Les conditions exactes sont détaillées dans la publication suivante [ROH_08].

La déposition a été réalisée sur des aciers de type packaging (Faible épaisseur et faible rugosité du substrat). Les échantillons ont ensuite été découpés en petits morceaux de 40 x 40 mm. Différentes épaisseurs de dépôt de la couche mince nanométrique ont ainsi été ciblées [ROH_08]. Le tableau 12 résume les oxydes et les épaisseurs ciblés pendant le dépôt. Les résultats de la caractérisation sont présentés par la suite

Oxyde visé	Nom	Taille (mm)	Substrat	Epaisseur cible (nm)
SiO_2	Oxyde de silicium	40 x 40	Acier packaging	25 ; 40 ; 60 ; 100

Tableau 12: Dépôt de SiO_2 par évaporation sur un substrat d'acier

D. Croissance de Mn_xO_y par simulation d'un recuit de galvanisation

Des recuits simulant les conditions atmosphériques d'un four de galvanisation ont été réalisés sur des échantillons fortement chargés en manganèse afin de favoriser la croissance d'une couche d'oxydes sélectifs de type Mn_xO_y.

Une analyse en spectroscopie d'émission optique à source étincelle (SEO) [MEI_05] sur un échantillon avant recuit a permis d'évaluer à 22 % la quantité de manganèse dans l'acier (pour des raisons de confidentialité, la composition exacte est volontairement non présentée ici). Mis à part le fer, le manganèse représente donc 93 % en masse des éléments oxydables. Ramené au nombre d'atomes, on obtient le nombre de 84% d'atomes de manganèse.

Les substrats d'acier sont des échantillons de 30 x 30 mm^2. Ils ont été polis avant le recuit par étapes successives avec des grains de carbure de silicium (80, 320, 500, 1200 et 2400). Deux derniers polissages ont été réalisés avec de la poudre de diamant en rinçant à l'éthanol.

Un point de rosée compris entre - 40 et - 50 °C a été maintenu pendant les différents recuits. Le temps de recuit et la température de chauffe ont pu être modifiés afin de faire varier la couche d'oxyde en surface. Le tableau 13 ci-dessous résume les conditions des différents recuits.

Nom de l'échantillon	Atmosphère	Point de rosé	Vitesse de montée (°C/s)	Température de maintien (°C)	Temps de maintien (seconde (s))
Fe-Mn-n°1	HN_X (95 % de N_2 et 5 % H_2	-40≤PR≤-50 °C	6	600	1
Fe-Mn-n°2				700	1
Fe-Mn-n°3				800	1
Fe-Mn-n°4				800	60
Fe-Mn-n°5			~40	800	1
Fe-Mn-n°6					10
Fe-Mn-n°7					60
Fe-Mn-n°8					100

Tableau 13: Conditions de recuit des aciers chargés en manganèse

2.3.2. Caractérisation physico-chimique des échantillons d'oxydes sélectifs

Les différents échantillons ont été analysés par spectroscopie infrarouge, Raman ou les deux. Les épaisseurs annoncées des couches d'oxydes sont les épaisseurs ciblées lors de la création. Elles seront contrôlées par ellipsométrie dans le paragraphe C.

A. Détection de la structure cristallographique des oxydes sélectifs

Les échantillons ont été caractérisés par spectrométrie infrarouge (en réflexion spéculaire à 80 ° par rapport à la normale). La référence utilisée pour réaliser le calcul de l'absorbance est un substrat d'acier ayant subit le même polissage mais n'ayant pas été recouvert d'une couche nanométrique d'oxyde. Une correction de ligne de base est réalisée afin de ramener l'absorbance proche d'une valeur de zéro. La mesure a été réalisée à plusieurs endroits de l'échantillon afin de valider l'homogénéité de la surface. Pour une meilleure lisibilité, seulement un spectre par échantillon sera représenté. Lorsque cela était nécessaire, des analyses Raman ont été réalisées. Le temps d'intégration pour les mesures a été adapté en fonction des activités des différentes molécules.

Comme décrit précédemment dans la partie théorique, en spectroscopie infrarouge, il est connu que l'absorbance est proportionnelle à l'épaisseur de la couche traversée [TOL_03]. Ce principe physique est observable pour les échantillons d'une même famille, en fonction de l'épaisseur de la couche mince présente sur le substrat.

A.1. SiO_2 (PVD)

Les deux échantillons ont été analysés par spectroscopie infrarouge (figure 5). Sur la base des connaissances spectroscopiques sur l'oxyde de silicium [HAR_85], [NAG_01] [PRI_97] et [INN_02], le pic d'absorption principal (en incidence rasante) à 1250 cm^{-1} (8 µm) peut être associé au mode longitudinal Si-O-Si asymétrique étirage (LO_3). De plus, deux autres modes sont confondus avec le premier. En effet, le spectre présente un pic d'absorption à 1170 cm^{-1} (8,5 µm) associé au mode asymétrique d'étirage longitudinal (LO_4) et un autre pic d'absorption à 1070 cm^{-1} (9,3 µm) qui sont affectés aux modes transversaux asymétriques d'élongation (TO_3).

Les spectres infrarouges obtenus ont permis d'identifier et de valider la présence de l'oxyde de silicium (SiO_2). Compte tenu de la zone observée par l'analyse, les échantillons peuvent être considérés comme purs et homogènes en termes de structure cristallographique.

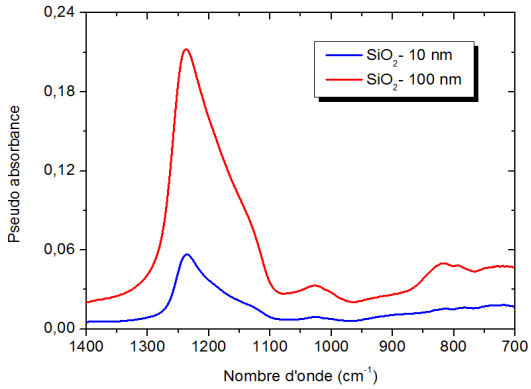


Figure 5 : Spectres infrarouges (FTIR) des oxydes de silicium (PVD)

A.2. Al_2O_3 (PVD)

Les spectres infrarouges de la figure 6 a) montrent un pic d'absorption situé à 930 cm^{-1} (10,8 µm). En comparant cette signature avec la bibliographie [LEF_07], cela a permis d'identifier et de valider la présence de l'oxyde d'aluminium. Les échantillons ont également été caractérisés par spectrométrie Raman (figure 6 b)). Le pic situé a 650 cm^{-1} n'est pas directement attribuable par la bibliographie. De plus, les spectres ne présentent pas de signatures caractéristiques à 380 et 420 cm^{-1}. Cela permet de dire que la phase présente n'est pas de type α. De plus, le pic infrarouge aurait été légèrement plus décalé vers 920 cm^{-1} (10,9 µm) si la phase était α. On peut donc supposer que la phase est de type γ-Al_2O_3. Enfin, compte tenu de la zone observée par l'analyse infrarouge, les échantillons peuvent être considérés comme purs et homogènes en termes de structure cristallographique.

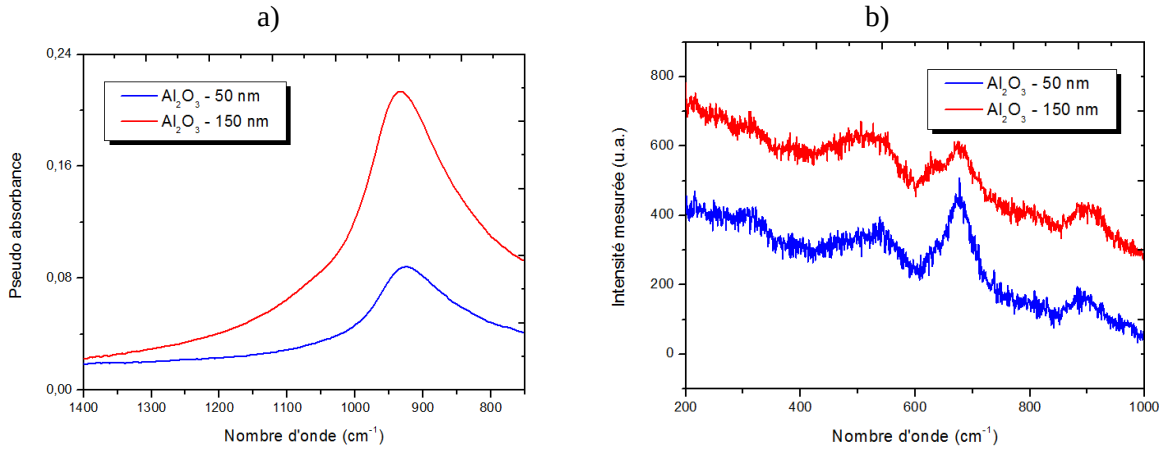


Figure 6: Spectres a) infrarouges (FTIR) et b) Raman des oxydes d'aluminium (PVD)

A.3. TiO_2 (PVD)

Les échantillons ont été caractérisés par spectrométrie Raman (figure 7) et les signatures observées ont été comparées à la bibliographie afin d'identifier les structures cristallographiques présentes. Les pics observés sont répertoriés dans le tableau 14.

Sur la figure 7 a), on observe des pics à 425 et vers 620 cm^{-1} qui sont attribuables aux oxydes de titane amorphe comme le montre R.J. Gonzalez *et al.* dans l'article [GON_97] et dans sa thèse [GON_96]. Les formes des spectres sont également très similaires. Sur la figure 7 b), les pics observés à 145, 398, 517 et 637 cm^{-1} sont caractéristiques l'oxyde de titane sous sa forme anatase [GON_96].

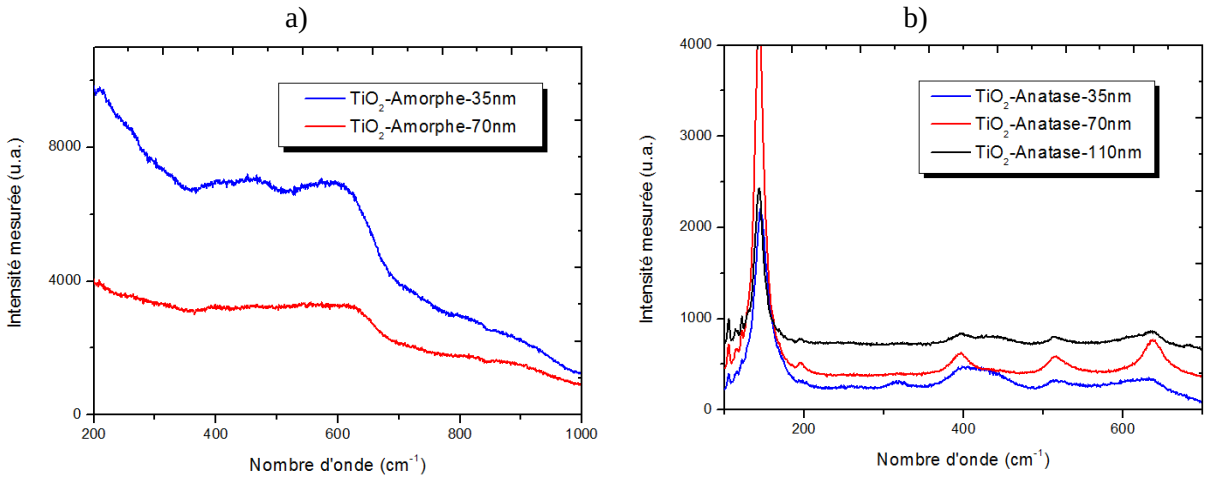


Figure 7 : Spectres Raman (FTIR) des oxydes de titane sous forme a) amorphe et b) anatase

	Bibliographie [GON_96] (cm^{-1})	Echantillons synthétisés (cm^{-1})
TiO_2 - Amorphe	180 ; 425 ; 627	425 ; 610
TiO_2 - Anatase	145 ; 398 ; 521 ; 637	145 ; 398 ; 517 ; 637

Tableau 14 : Comparatif des fréquences entre la bibliographie et les spectres Raman obtenus pour TiO_2

Les oxydes de titane ont ensuite été analysés par spectroscopie infrarouge (figure 8). On observe sur la figure a) et b) des pics situés à respectivement 920 cm^{-1} (10,8 µm) et 850 cm^{-1} (11,8 µm) qui sont attribuables respectivement à un oxyde de titane amorphe et un oxyde de titane anatase [LEF_97]. La spectroscopie infrarouge confirme bien les résultats de l'analyse Raman.

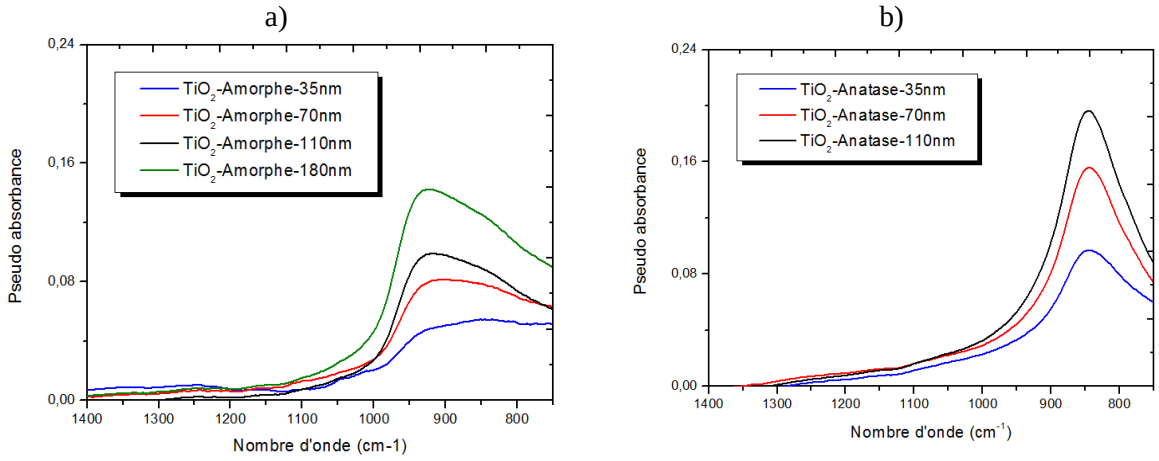


Figure 8 : Spectres infrarouges (FTIR) des oxydes de titane sous forme a) amorphe et b) anatase

A.4. SiO_2 (CVD)

Les quatre échantillons ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge (figure 9 a)). L'attribution des pics est similaire aux échantillons recouverts de SiO_2, fabriqués par PVD et détaillés ci-dessus. La présence d'une couche nanométrique de SiO_2 est donc validée. On peut également observer que l'intensité de l'absorption semble proportionnelle à l'épaisseur théoriquement déposée. Compte tenu de la zone observée par l'analyse, les échantillons peuvent être considérés comme purs et homogènes.

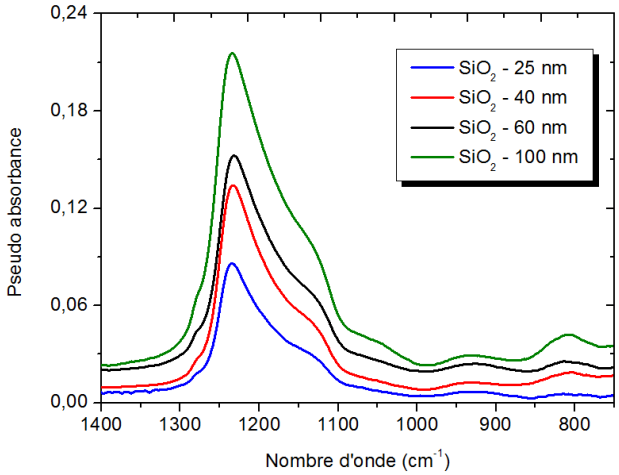


Figure 9 : Analyses spectrométriques infrarouge (FTIR) des oxydes de silicium (CVD)

A.5. Oxyde visé : Mn_xO_y (Croissance par diffusion)

Les huit échantillons recuits ont été caractérisés par spectrométrie Raman. Dans les graphiques ci-dessous, ils sont séparés en deux parties. La figure 10 a) représente les spectres Raman des échantillons ayant subit une montée en température très lente (6 °C/s) à différentes températures. La figure 10 b) représente les spectres Raman des échantillons ayant subit une montée en température très rapide (~ 40 °C/s) puis avec un maintien pendant des temps différents.

Sur la figure 10 a), on observe sur le spectre de l'échantillon chauffé à 600 °C deux pics situés vers 550 et 654 cm^{-1}. Ces deux pics sont caractéristiques de la structure « Manganosite » de type MnO ([MIR_09] et [JUL_04]). La présence d'un pic très intense et très fin à 650 cm^{-1} aurait été caractéristique du Mn_3O_4 (Haussmanite). Aucun pic caractéristique d'une autre phase cristallographique n'est visible.

Avec l'augmentation de la température et également du temps de maintien, les signatures semblent diminuer. Cela peut signifier que la couche d'oxyde, bien que de plus en plus importante présente une structure cristallographique moins active en Raman. Cette absence de signature est d'après la publication de N. Mironova-Ulmane *et al.* [MIR_09] également caractéristique d'une structure cristallographique de type MnO.

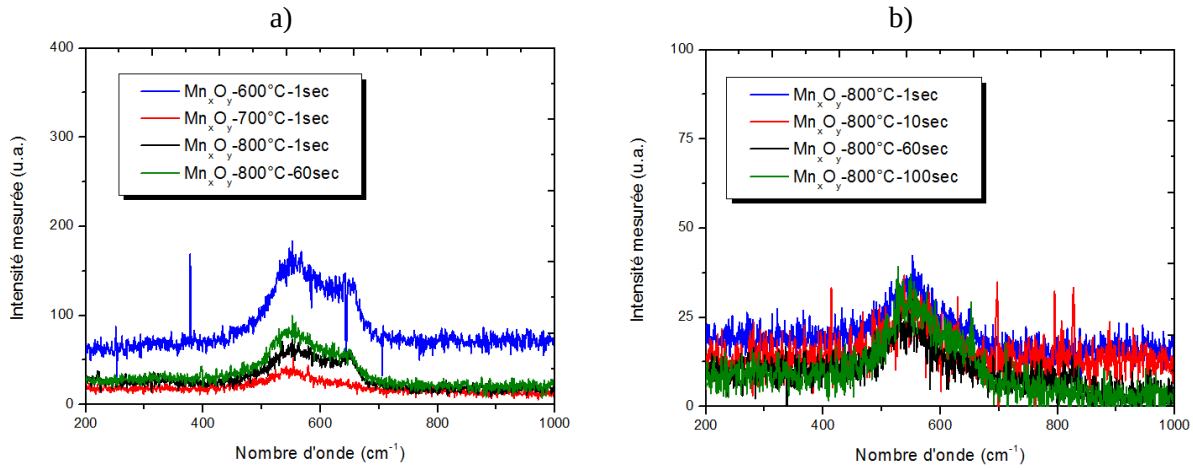


Figure 10: Analyse spectrométrique Raman des oxydes de manganèse après une montée a) lente et b) rapide lors du recuit de galvanisation

Sur les spectres infrarouges présentés sur la figure 11, on observe la présence d'un pic d'absorption très important à 550-560 cm^{-1} (17,6–18,2 µm) ainsi qu'une signature beaucoup plus faible à 960-1000 cm^{-1}. D'après les articles de B.B. Burton *et al.* [BUR_09] et de Shosuke Mochizuki *et al.* [MOC_89], il s'agirait d'un « monocristal de MnO ». Des analyses complémentaires ont été réalisées en spectroscopie à décharge luminescente (SDL, cf. chapitre 1, partie 4) sur certains échantillons et ont montré que la couche d'oxyde se compose en très grande majorité de manganèse. Compte tenu de la zone observée par l'analyse infrarouge (~ 0,25 cm^2 par point), les échantillons peuvent être considérés comme purs et homogènes avec une structure cristallographique MnO Pure.

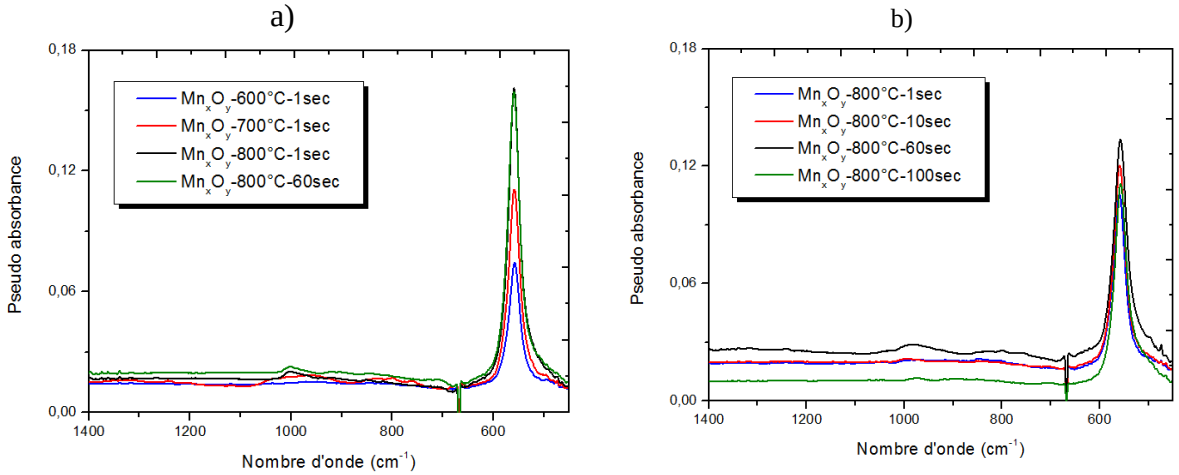


Figure 11: Analyse spectrométrique infrarouge des oxydes de manganèse après une montée a) lente et b) rapide lors du recuit de galvanisation

B. Mesure de la topographie de surface des échantillons d'oxyde sélectif

Les différents échantillons d'oxydes sélectifs ont été caractérisés par microscopie interférométrique en analysant une surface de 2 x 1,5 mm. Les différents paramètres ont été définis dans le chapitre 1 (partie 4.3., équations 34 à 38).

B.1. SiO_2 et Al_2O_3 (PVD)

Nom de l'échantillon	Sa	Sq	Sdq	Ssk	Sku
	µm	µm	<pas d'unité >	<pas d'unité >	<pas d'unité >
SiO_2 – 10 nm	0,12	0,17	0,00	-1,09	10,73
SiO_2 – 100 nm	0,07	0,11	0,00	-2,89	22,41
Al_2O_3 – 50 nm	0,01	0,02	0,00	-6,56	124,45
Al_2O_3 – 150 nm	0,01	0,01	0,00	-5,07	210,86

Tableau 15 : Paramètres de rugosité de surface des oxydes de silicium et d'aluminium déposés par PVD

B.2. SiO_2 (CVD)

Nom de l'échantillon	Sa	Sq	Sdq	Ssk	Sku
	µm	µm	<pas d'unité>	<pas d'unité >	<pas d'unité >
SiO_2 – 25 nm	0,34	0,43	0,06	-0,24	3,88
SiO_2 – 40 nm	0,34	0,43	0,06	-0,13	3,18
SiO_2 – 60 nm	0,38	0,47	0,07	-0,07	2,96
SiO_2 – 100 nm	0,38	0,48	0,06	-0,12	3,29

Tableau 16 : Paramètres de rugosité de surface des oxydes de silicium déposés par CVD

B.3.TiO_2 (PVD)

Les substrats sont similaires aux substrats utilisés pour le SiO_2 déposé par CVD (tableau 16).

B.4. MnO

Nom de l'échantillon	Sa	Sq	Sdq	Ssk	Sku
	µm	µm	<pas d'unité >	<pas d'unité >	<pas d'unité >
600 °C-Lent-1s	0,03	0,04	0,01	-5,43	202,37
700 °C-Lent-1s	0,03	0,04	0,00	-0,33	4,29
800 °C-Lent-1s	0,03	0,04	0,01	-1,50	12,48
800 °C-Lent-60s	0,03	0,04	0,01	-6,29	229,81
800 °C-Rapide-1s	0,03	0,04	0,01	-0,66	11,20
800 °C-Rapide-10s	0,03	0,04	0,00	-0,51	9,54
800 °C-Rapide-60s	0,03	0,04	0,01	-3,85	74,40
800 °C-Rapide-100s	0,02	0,03	0,00	-0,19	3,81

Tableau 17 : Paramètres de rugosité de surface des oxydes de manganèse (diffusion)

Compte tenu des paramètres mesurés (Sa et Sq << 1 µm), la rugosité des échantillons peut donc être considérée comme négligeable lors de l'analyse des modes de vibration, observables entre 8 et 25 µm (entre 12500 et 400 cm^{-1}).

C. Mesure de l'épaisseur de la couche d'oxydes sélectifs

Pour certains des échantillons recouverts d'oxydes sélectifs, la couche nanométrique a le plus souvent été déposée par une méthode complexe (PVD ou CVD). Compte tenu de la difficulté à obtenir les échantillons, c'est l'analyse par ellipsométrie qui a été privilégiée car elle est non destructive. Les résultats obtenus sont comparés aux valeurs théoriques de déposition.

C.1. SiO_2 et Al_2O_3 (PVD)

Nom de l'échantillon	Epaisseur cible (nm)	Ellipso (nm)
SiO_2 – 10 nm	10	10
SiO_2 – 100 nm	100	97
Al_2O_3 – 50 nm	50	40
Al_2O_3 – 150 nm	150	144

Tableau 18 : Analyses Éllipsométriques des échantillons de SiO_2 (PVD)

C.2. TiO_2 (PVD)

Nom de l'échantillon	Epaisseur cible	Ellipso (nm)
TiO_2 – 35 nm - Amorphous	35	38
TiO_2 – 70 nm - Amorphous	70	68
TiO_2 – 110 nm - Amorphous	110	98
TiO_2 – 180 nm - Amorphous	180	149
TiO_2– 35 nm - Anatase	35	36
TiO_2 – 70 nm - Anatase	70	70
TiO_2 – 110 nm - Anatase	110	108

Tableau 19: Analyses Éllipsométriques des échantillons de Al_2O_3 (PVD)

C.2. SiO_2 (CVD)

Nom de l'échantillon	Epaisseur cible	Ellipso (nm)
SiOx – 25 nm	25	24
SiOx – 40 nm	40	39
SiOx – 60 nm	60	59
SiOx – 100 nm	100	108

Tableau 20 : Analyses Éllipsométriques des échantillons de SiOx (CVD)

C.4. MnO (Croissance par diffusion)

Les échantillons de MnO étant plus grands, il a été possible d'en détruire une petite partie via une analyse en spectroscopie à décharge luminescente (SDL) afin de mesurer l'épaisseur de la couche. Tous les échantillons n'ont pas été analysés par SDL car cette technique est couteuse et longue. Les résultats sont présentés dans le tableau 21 montrent une bonne corrélation entre les deux techniques.

Nom de l'échantillon	**SDL (nm)**	**Ellipso (nm)**
600 °C-Lent-1 s	~50	60
700 °C-Lent-1 s	/	94
800 °C-Lent-1 s	~150	162
800 °C-Lent-60 s	~170	160
800 °C-Rapide-1 s	~90	95
800 °C-Rapide-10 s	/	113
800 °C-Rapide-60 s	/	126
800 °C-Rapide-100 s	~100	133

Tableau 21 : Analyses Éllipsométriques et SDL des échantillons de MnO

Pour l'ensemble des échantillons, les épaisseurs cibles et les épaisseurs mesurées présentent une très bonne corrélation. Les épaisseurs de couche peuvent donc être considérées avec un bon degré de confiance.

D. Conclusions sur les échantillons en acier recouverts d'une couche nanométrique d'oxydes sélectifs

Cinq familles d'oxydes sélectifs (SiO_2, TiO_2 amorphe et anatase, Al_2O_3, MnO – cf. annexe B pour la structure cristallographique) pour un total de 23 échantillons composés de couches minces nanométriques présentes sur des substrats d'acier ont été caractérisées par des techniques de référence.

Pour tous les échantillons, il a ainsi été possible de déterminer avec certitude l'oxyde sélectif présent à la surface de l'échantillon. De plus, pour certaines familles, la structure cristallographique a également été déterminée. L'analyse de la topographie de surface des échantillons polis a permis de mettre en avant que la rugosité extrêmement faible de la surface par rapport à la gamme spectrale qui sera étudiée par la suite (> 8 µm) pourra être négligée dans l'analyse des données.

Enfin les épaisseurs des couches nanométriques ont également été mesurées par différentes techniques et celles-ci ont été comparées. Cela nous a permis de mettre en avant que les épaisseurs ciblées et mesurées peuvent être prises en considération avec un bon degré de confiance.

2.4. Les oxydes silicatés (ou mixtes)

2.4.1. Croissance de couches minces d'oxydes silicatés sur un substrat métallique

Afin de favoriser la croissance d'une couche d'oxydes mixtes de type Mn_2SiO_4 à la surface de l'échantillon d'acier, les conditions d'un recuit de galvanisation ont été simulées pour un acier industriel comportant une composition spécifique : ~ 1,6 % de silicium et ~ 1,7 % de manganèse en masse (déterminé par SEO). L'atome de manganèse étant deux fois plus lourd que celui de silicium, il y a donc environ deux fois plus de silicium que de manganèse dans l'acier. Pour des raisons de confidentialité, la composition complète est volontairement absente.

Les substrats d'acier avant croissance sont des échantillons de 150 x 20 mm. Ils ont été déshuilés avant de subir le recuit. Etant trop grands, ils n'ont pas subi de polissage. Un point de rosée compris entre -40 et -50 °C a été maintenu pendant les différents recuits. Le temps et la température ont pu être modifiés afin de faire varier la couche d'oxyde en surface. Le tableau 22 ci-dessous résume les conditions des différents recuits.

Nom de l'échantillon	Atmosphère	Point de rosé	Vitesse de montée (°C/s)	Température de maintien (°C)	Temps de maintien (minute)
MnSi – 1 min	HN_X 95 % de N_2 et 5 % H_2	-40≤PR≤-50 °C	6	800	1
MnSi – 4 min				800	4
MnSi – 16 min				800	16

Tableau 22 : Conditions de recuit des aciers chargés en silicium et en manganèse

2.4.2. Caractérisation physico-chimique des échantillons recouverts d'oxyde silicaté

A. Caractérisation de la couche d'oxyde mixte

Les échantillons ont été analysés en spectroscopie Raman. Sur les spectres de la figure 12, on observe deux pics situés à 550 et 650 cm^{-1} qui attestent de l'existence de la liaison Mn-O [JUL_04]. Les deux plus petits pics situés à 808 et 838 cm^{-1} sont quant à eux caractéristiques de l'existence d'un tétraèdre de silicate (SiO_4) entouré par un cation de type manganèse suivant une structure de type olivine [RRU_62] qui se nomme la tephroïte. Les trois signatures situées à 553 ; 648 et 766 cm^{-1} sont plus difficilement attribuables. La largeur des pics laisse présager une phase très bien cristallisée et la localisation des fréquences laissent penser que la structure ne se compose pas d'un silicate (SiO_4). De plus, la présence d'une structure de type rhodonite ($Mn^{2+}SiO_3$) est écartée car le spectre Raman ne présente aucune des ses signatures caractéristiques situées à 974 et 999 cm^{-1} [MIL_05]. De la même manière, la pyrogmangite ($Mn^{2+}SiO_3$) et la braunite ($Mn^{2+}Mn^{3+}{}_6SiO_{12}$) ont également été écartées. Le tableau 23 compare les fréquences issues de la bibliographie et celles issues des échantillons. Trois pics ne sont pas directement attribuables.

Ainsi les analyses Raman laissent présager que la couche d'oxyde comporte deux phases distinctes : MnO et Mn_2SiO_4 et une troisième phase bien cristallisée ayant des signatures à 553 ; 648 et 766 cm^{-1}.

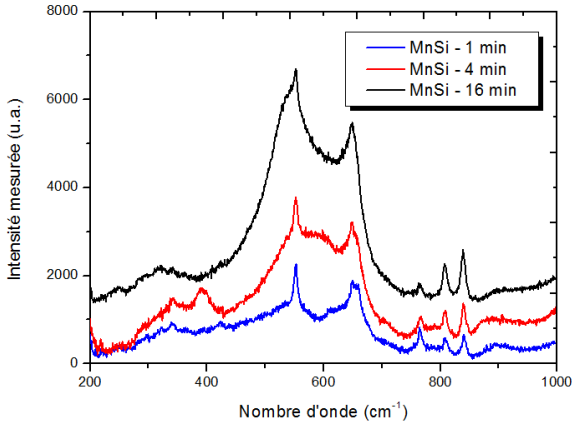


Figure 12: Analyse spectroscopique Raman d'un oxyde silicaté

	[JUL_04] et [RRU_62] (cm^{-1})	Echantillons synthétisés (cm^{-1})
Phase inconnue	/	553 ; 648 et 766
MnO	531 et 654	550 et 650
Mn_2SiO_4 - Tephroïte	807 et 839	807 et 839

Tableau 23 : Comparatif des pics entre la bibliographie et les spectres Raman obtenus

Les échantillons ont également été analysés en spectroscopie infrarouge. Les spectres présents sur la figure 13 mettent en avant trois zones d'absorption bien distinctes. Les pics observés entre 1300 et 1200 cm^{-1} sont attribuables au Si-O-Si (cf. SiO_2 mentionné précédemment). Les pics entre 700 et 500 cm^{-1} sont attribuables aux liaisons Mn-O (cf. MnO discuté précédemment) et enfin les pics situés entre 800 et 950 cm^{-1} sont les modes caractéristiques du tétraèdre SiO_4 inclus dans une structure de type olivine [FRA_85]. Le tableau 24 compare les fréquences issues de la bibliographie et celles issues des échantillons.

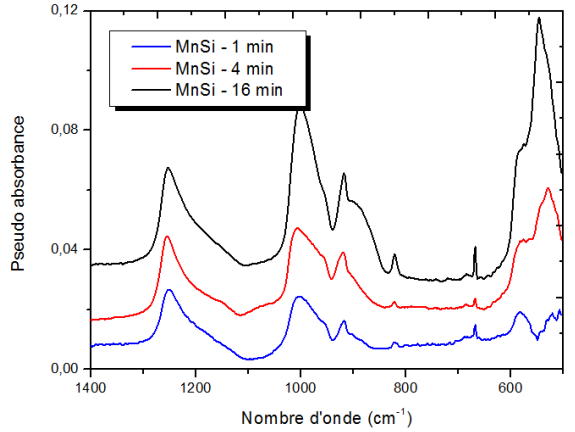


Figure 13: Spectres infrarouges (FTIR) des oxydes silicatés (croissance par diffusion)

	[NAG_01] ; [FRA_85] et [BUR_89] (cm^{-1})	Echantillons synthétisés (cm^{-1})
SiO_2	1300-1200	1300-1200
MnO	540-560	540-560
Mn_2SiO_4	943 ; 909 ; 860 ; 817 ; 564	**1000** ; 952 ; 918 ; 877 ; 820 ; 584

Tableau 24 : Comparatif des modes de vibration entre la bibliographie et les spectres infrarouges obtenus sur les oxydes de silicium, de manganèse et de tephroïte

Toutefois, la signature située entre 1050 et 950 cm^{-1} est plus difficile à attribuer. La structure de type $MnSiO_3$ [RRU_41] aurait pu être envisageable dans cette gamme de longueur d'onde mais aucune signature spectrale n'a été observée en Raman [MIL_05]. En suivant le même raisonnement, la structure $MnAl_2O_4$ [KIM_14] est également écartée. De plus, l'aluminium détecté lors de l'analyse SDL (figure 14) est en bien trop faible concentration pour expliquer le pic situé vers 1000 cm^{-1}. En effet, l'analyse SDL met en avant que la couche d'oxyde se compose en surface en très grande majorité de silicium, manganèse et oxygène. Elle indique également que la couche est couvrante (pas de fer en surface) et que l'épaisseur est d'environ 60 nm.

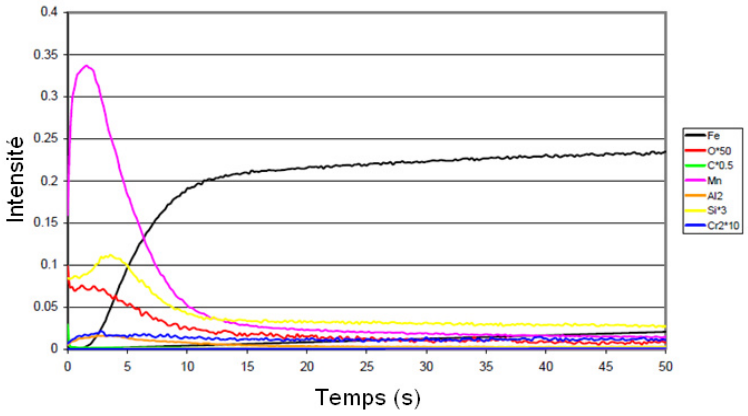


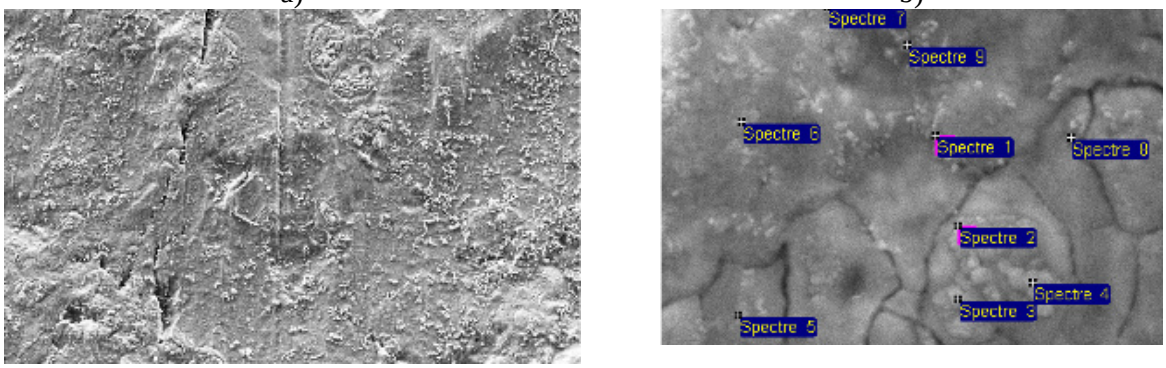
Figure 14: Analyse SDL d'un acier « MnSi » ayant subi une chauffe de 16 minutes dans les conditions d'un recuit de galvanisation.

Une autre explication de la présence de cette signature à 1000 cm^{-1} serait une vibration de la structure MnO [BUR_89] dont l'activité infrarouge serait modifiée et intensifiée par la présence du tétraèdre SiO_4. Toutefois, cela n'explique toujours pas la présence des trois pics situés à 553 ; 648 et 766 cm^{-1} en Raman. De plus, la modélisation moléculaire qui a été réalisée sur une structure de type olivine composée exclusivement d'un cation manganèse n'a pas mis en avant de signature spectrale à 1000 cm^{-1} (annexe C).

Afin de compléter l'étude, une analyse en microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM en anglais) a été réalisée sur l'échantillon ayant subi le recuit de 16 minutes. Sur la figure 15 a), la cartographie MEB démontre la présence d'hétérogénéité à la surface. En arrêtant le faisceau d'électron sur une zone précise (1 à 9 sur la figure 15 b)), il est possible d'obtenir la composition de la zone visée en pourcentage atomique (via la spectrométrie de fluorescence X : SFX). La profondeur sondée étant de l'ordre du micron, on détecte bien la présence de fer (tableau de la figure 15 c)). Le ratio observé de Mn/Si varie de 1 à 5. Cela confirme la présence de différentes phases composées de silicium et de manganèse (SiO_2, Mn_xO_y et Mn_2SiO_4). Cela permet également d'envisager l'existence d'une autre phase composée de silicium et de manganèse en proportion indéterminée.

En conclusion, les différentes analyses réalisées sur ces trois échantillons obtenus à partir d'un acier industriel ont permis d'identifier et de valider la présence d'une couche d'oxyde composé de SiO_2, MnO et Mn_2SiO_4. Elles ont également permis de mettre en avant la présence d'une quatrième phase composée de silicium, de manganèse et d'oxygène en proportion indéterminée (une analyse XPS n'a pas non plus apporté d'information claire sur la question). Cette phase extrêmement bien cristallisée présente des signatures à 1000 cm^{-1} en infrarouge et à 553 ; 648 et 766 cm^{-1} en Raman. Ces signatures n'ont pas pu être identifiées par des recherches bibliographiques. Les conditions de croissance très particulières qui sont celles d'un recuit de galvanisation (800 °C dans une atmosphère très pauvre en oxygène) sont sans doute à l'origine de la présence de cette phase.

a) b)



c)

Spectre	N°1	N°2	N°3	N°4	N°5	N°6	N°7	N°8	N°9
Oxygène	15,2	21,3	27,3	28,1	16,7	15,9		30,4	15,6
Aluminium	1				0,64	0,74			
Silicium	4,1	4,3	2,9	2,3	4,4	4,3	4,8	5,1	4,4
Manganèse	4,4	6,7	14	14,8	4,1	5,4	4,5	12	5,2
Fer	75,4	67,7	55,8	54,8	74,1	73,6	60,7	54,5	74,8

Figure 15 : a) Analyse SEM de la surface d'un acier de type chargé « Mn Si » ayant subi une chauffe caractéristique d'un recuit de galvanisation pendant 16 minutes – b) Localisation des mesures SFX et c) composition atomique obtenue pour les différents spectres

B. Mesure de la topographie de surface des échantillons d'oxyde sélectif

Les échantillons d'oxydes sélectifs ont été caractérisés par microscopie interférométrique en analysant une surface de 2 x 1,5 mm. Les rugosités obtenues sont détaillées dans le tableau 25.

Nom de l'échantillon	Sa	Sq	Sdq	Ssk	Sku
	µm	µm	<pas d'unité >	<pas d'unité >	<pas d'unité >
MnSi – 1 min	0,81	1,18	61,20	-6,78	204,00
MnSi – 4 min	0,69	1,00	51,60	-8,15	283,00
MnSi – 16 min	0,60	0,79	30,90	-3,27	78,9
MnSi – 16 min - Zoom	0,18	0,24	0,79	0,68	4,34

Tableau 25 : Valeurs des paramètres de rugosité de la surface des oxydes de tephroïte

Les rugosités des différents échantillons sont beaucoup plus importantes que celles présentes sur les échantillons précédents (polis). Le *Sa* est 20 à 30 fois plus grand et le *Sq*, 2 à 3 fois. Comme montré sur la figure 16 représentant 2 x 1,5 mm, la topographie de surface peut être décrite majoritairement comme un plateau avec des creux repartis sur la surface. Si l'on ne s'intéresse qu'à l'un des plateaux (carré bleu sur la figure 16), les valeurs des différents paramètres s'en trouvent largement diminuées (voir le tableau 25, l'échantillon nommé MnSi -16 min -Zoom) et l'on retrouve des paramètres très proches des échantillons précédents qui ont été polis.

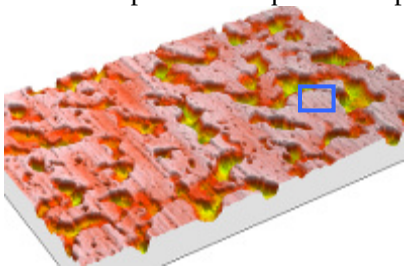


Figure 16 : Profil de l'état de surface en 3D de l'échantillon après 16 minutes de chauffe

C. Mesure de l'épaisseur de la couche d'oxyde

Les échantillons ont été analysés en ellipsométrie (tableau 26). Les épaisseurs obtenues sont cohérentes avec celles attendues car elles sont fonction de la racine du temps de chauffe. Bien qu'il n'y ait que 4 points, ce phénomène est mis en avant sur la figure 17 avec un coefficient de corrélation supérieur à 0,99.

Nom de l'échantillon	Mesure de l'épaisseur de la couche d'oxyde externe (nm)
MnSi – 1 min	13
MnSi – 4 min	32
MnSi – 16 min	68

Tableau 26 : Analyses Éllipsométriques des échantillons d'oxyde silicaté

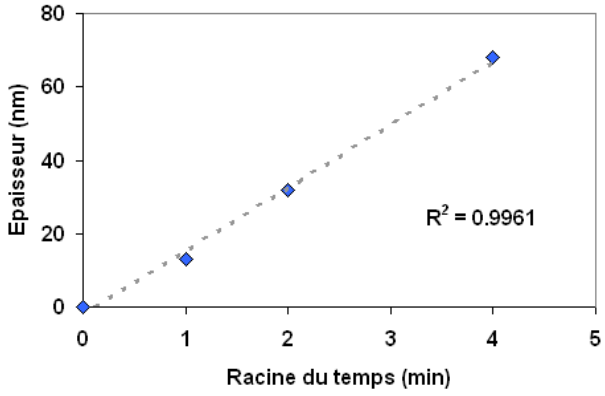


Figure 17 : Corrélation entre la croissance de la couche d'oxyde en surface en fonction de la racine du temps de chauffe.

D. Conclusions sur les échantillons recouverts d'une couche nanométrique d'oxyde mixte

Grâce à ces différents recuits de galvanisation, nous disposons maintenant de trois échantillons recouverts d'une couche nanométrique composée de différentes phases que sont le SiO_2, le MnO, le Mn_2SiO_4 et une quatrième phase inconnue. Les épaisseurs obtenues de 13, 32 et 68 nm, peuvent être considérées avec un bon degré de confiance.

Bien que discuté dans l'état de l'art et réalisé par S. A. T. Redfern *et al*. dans l'article [RED_98], il ne nous a pas été possible de synthétiser des échantillons contenant une phase cristallographique pure de Mn_2SiO_4 ou de Fe_2SiO_4 en raison des spécificités atmosphériques nécessaires (une chauffe pendant 4 heures à une température de 1150 °C et une parfaite maitrise de la pression des Gaz CO/CO_2). L'obtention des signatures spectrales de ces deux oxydes silicatés n'étant pas possible expérimentalement dans l'état, nous avons opté pour la voie de la modélisation moléculaire. La démarche et les résultats obtenus sont détaillés dans l'annexe C pour les trois structures cristallographiques que sont Mn_2SiO_4 Fe_2SiO_4 et $(Mn_{0,5}; Fe_{0,5})_2SiO_4$.

3. Résumé des échantillons fabriqués en laboratoire et caractérisés par des méthodes analytiques

L'obtention d'une base d'échantillons industriels de référence est une problématique récurrente pour nombre d'industriels en raison de la difficulté à l'obtenir et du temps nécessaire à la caractériser. Le travail qui a été réalisé ici a permis de nous doter d'une base de plus de 30 échantillons représentatifs des différents problèmes pouvant être rencontrés en ligne. Le tableau 27 résume l'ensemble des échantillons créés et caractérisés.

Type d'oxyde	Formule	Nom	Taille (mm)	Substrat	Création	Nombre d'échantillon	Epaisseur (nm)
Oxyhydroxyde de fer	α-FeO(OH)	Goethite	Ø = 12	Pastille (KBr)	Réaction chimique	1	/
	γ-FeO(OH)	Lépidocrocite	Ø = 12	Pastille (KBr)	Réaction chimique	1	/
	β-FeO(OH)	Akaganéite	Ø = 12	Pastille (KBr)	Réaction chimique	1	/
	$Fe_5(OH)O_7.4\ H_2O$	Ferrihydrite	Ø = 12	Pastille (KBr)	Réaction chimique	1	/
Oxyde de fer	α-Fe_2O_3	Hématite	Ø = 20	KBr	évaporation + chauffage	1	46
	γ-Fe_2O_3	Maghémite	Ø = 20	KBr	évaporation + chauffage	1	47
	Fe_3O_4	Magnétite	Ø = 20	KBr	évaporation + chauffage	1	42
Oxyde sélectifs	SiO_2	Oxyde de silicium	14 x 14	Acier poli	pulvérisation	2	10 et 100
	Al_2O_3	Oxyde d'aluminium	14 x 14	Acier poli	pulvérisation	2	50 et 150
	MnO	Oxyde de manganèse	30 x 30	Acier poli	Croissance par diffusion	8	60 à 160
	SiO_2	Oxyde de silicium	40 x 40	Acier poli	CVD	2	25 à 100
	TiO_2	Oxyde de titane - Anatase	40 x 40	Acier poli	CVD	2	35 à 110
	TiO_2	Oxyde de titane - Amorphe	40 x 40	Acier poli	CVD	2	35 à 180
Oxyde mixtes	Mn_2SiO_4	Tephroite	20 x 20	Acier	Croissance par diffusion	3	13 à 68

Tableau 27 : Résumé des oxydes et oxyhydroxydes crées et caractérisés

Cette base d'échantillons a été conservée au cours de la thèse dans une armoire de stockage permettant une régulation de la température et du taux d'humidité. Ces échantillons ont été ensuite utilisés dans le but de valider la méthodologie développée pour la caractérisation de couches minces nanométriques en pleine largeur par une caméra hyperspectrale (chapitre 3). Les échantillons les plus sensibles à une transition de phase ont été analysés plusieurs fois au cours de la thèse.

Bibliographie – Chapitre 2

[BLA_97]: Kenneth W. Bladh *et al.*, *The Handbook of Mineralogy - Mineralogical Society of America*, 1997, **vol. 3.**

[BUR_09]: B.B. Burton *et al.*, *Thin Solid Films*, 2009, **vol. 517**, pp. 5658–5665.

[BRU_69]: D.Bruce et P.Hancock, *British Corrosion Journal*, 1969, **vol. 4**, iss. 4, pp. 221-222.

[CAV_07]: S. Cava *et al.*, *Materials Chemistry and Physics*, 2007, **vol. 103**, pp. 394-399.

[COR_03]: R.M.Cornell et U.Schwertmann, *The iron oxides*, Wiley-VCH, 2003.

[CHE_07]: Hui Chen *et al.*, *Optical Society of America*, 2007.

[CUD_03]: Y.Cudennec *et al.*, *C.R.Chimie*, 2003, **vol. 6**, pp. 437-444.

[DAI_07] : Min Daia *et al.*, *ECS Transactions*, 2007, **vol. 11**, iss. 7, pp. 91-101.

[DYA_09] : M.D. Dyar *et al.*, *American Mineralogist*, 2009, **vol. 94**, pp. 883–898.

[FAR_97]: D. L. A. de faria *et al.*, *Journal of Raman spectroscopy*, 1997, **vol. 28**, pp. 873-878.

[FRA_85]: Carl A. Francis, *American Mineralogist*, 1985, **vol. 70**, pp. 568-575.

[FUJ_81]: Fujino K, Sasaki *et al.*, *Acta Crystallographica B*, 1981, **vol. 37**, pp. 513-518.

[GON_96]: R.J.Gonzalez, document de thèse « Raman, Infrared, X-ray, and EELS Studies of Nanophase Titania, 26 juin 1996.

[GON_97: R.J.Gonzalez *et al.*, *Physical review B*, 1997, **vol. 55**, num. 11, pp. 7014-7017.

[HAA_00]: Haavik C *et al.*, *American Mineralogist*, 2000, **vol. 85**, pp. 514-523.

[HAR_85]: B.Harbecke, B. Heinz, et P. Grosse, *Appl.Phys.A*, 1985, **vol. 38**, pp. 263-267.

[HOW_91] : C.J.Howard *et al.Acta Crystallographica B*, 1991, **vol. 47**, pp.462-468.

[INN_02]: Plinio Innocenzi *et al.*, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2003, **vol. 316**, pp. 309-319.

[ISB_09]: S. Isber *et al.*, *Thin Solid Films*, 2009, **vol. 517**, pp. 1592-1595.

[JAN_02]: Jansen E *et al.*, *Applied Physics A*, 2002, **vol. 74**, pp. 1004-1006.

[JUB_10]: Aaron M.Jubb *et al.*, *Applied material and interfaces*, 2010, **vol. 2**, pp. 2804-2812.

[JUL_04]: C.M.Julien *et al.*, *Spectrochimica Acta Part A*, 2004, **vol. 60**, pp. 689-700.

[KIM_14]: Yunkyum Kim *et al.*, *Materials characterization*, 2014, **vol. 89**, pp. 138-145.

[KIN_94]: Kathleen J.Kingma *et al.*, *Americain mineralogist*, 1994, **vol. 79**, pp. 269-273.

[KIH_90]: Kihara K *et al.*, *European Journal of Mineralogy*, 1990, **vol. 2**, pp. 63-77.

[LAU_79]: J.W. Laughner *et al.*, *Physics and Chemistry of Minerals*, 1979, **vol. 4**, iss. 2, pp. 129-137.

[LEF_07]: B. Lefez *et al.*, *Thin Solid Films*, 2007, **vol. 516**, pp. 349-354.

[LEV_80]: Levien *et al.*, *American mineralogist*, 1980, **vol. 65**, pp. 920-930.

[MAS_94]: Maslen E N *et al.*, *Acta Crystallographica B*, 1994, **vol. 50**, pp. 435-441

[MEI_05] : Raymond Meilland, techniques de l'ingénieur, 2005, **p 2755**.

[MIL_05]: Stuart J. Mills, *Spectrochimica Acta*, 2005, **vol. 62**, issue 1, pp.171-175.

[MIR_09]: N. Mironova-Ulmane *et al.*, *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, **vol. 480**, pp. 97-99.

[MOC_89]: Shosuke Mochizuki, *J. Phys. Condens. Matter*, 1989, **vol. 1**, pp. 10351-10359.

[MUR_10]: Riley Murphy *et al.*, *Chemical Geology*, 2010, **vol. 271**, pp. 26-30.

[NAG_01]: N.Nagai *et al.*, *Applied Surface Science*, 2001, **vol. 172**, pp. 307-311.

[NEF_06]: Delphine Neff *et al.*, *J. Raman Spectrosc*. 2006, **vol. 37**, pp.1228-1237

[NIL_03] : O.Nilsen *et al.*, *Thin Solid Films*, 2003, **vol. 444**, pp. 44-51.

[PEC_95]: Pecharroman C *et al.*, *Physics and Chemistry of Minerals*, 1995, **vol. 22**, pp. 21-29.

[PRA_06]: P.S.R. Prasad**,** *Journal of Asian Earth Sciences*, 2006, **vol. 27**, pp. 503-511.

[PRI_97]: N.Prim *et al.*, *Thin solids films*, 1997, pp. 47-56.

[RED_98]: S. A. T. Redfern *et al.*al, *Mineralogical Magazine*, 1998, **Vol. 62**, issue 5, pp. 607-615

[ROH_08]: V. Rohani *et al.*, *Surface & Coatings Technology*, 2008, **vol. 203**, pp. 862-867.

[RRU_77]: RRUFF ID: X050077 (http://rruff.info/Fayalite/X050077).

[RRU_41]: RRUFF ID R040041 (http://rruff.info/Rhodonite/R040041)

[RRU_42]: RRUFF ID: R050142 (http://rruff.info/Goethite/R050142)

[RRU_62]: RRUFF ID: X050162 (http://rruff.info/Tephroite/X050162)

[SCH_91]: Andreas Schmidt-Mumm *et al.*, *Physics and Chemistry of Minerals*, 1991, **vol. 17**, issue 6, pp. 546-553.

[SWO_95]: R.J.Swope, *Americain Mineralogist*, 1995, **vol. 80**, pp. 448-453.

[TOL_03]: Valeri P. Tolstoy *et al.*al, *Handbook of infrared spectroscopy of ultrathin films*, A JOHN WILEY & SONS, INC., PUBLICATION

[WEC_98]: B.Weckeler *et al*,, Eur.j., *Solid State Inorg.Chem*, 1998, **vol. 35**, pp. 531-544.

[WYC_63]: Wyckoff R W G, *Crystal Structures*, 1963, **vol. 1**, pp. 290-295

Chapitre 3

Caractérisation d'une couche nanométrique sur un substrat d'acier en défilement par la technologie hyperspectrale

Sommaire du chapitre 3

INTRODUCTION A LA CARACTERISATION DANS LA LARGEUR DE COUCHES NANOMETRIQUES SUR UN SUBSTRAT D'ACIER EN DEFILEMENT 83

1. CARACTERISATION DE COUCHES MINCES D'OXYDES ET D'OXYHYDROXYDES PAR LA TECHNOLOGIE HYPERSPECTRALE 8-12 µM SUR UNE SURFACE ACIER EN DEFILEMENT 84

1.1. RAPPEL SUR LES SIGNATURES SPECTROSCOPIQUES ET COMPARAISON DES DEUX METHODES EXPERIMENTALES 84
1.2. CALCUL DE LA RESOLUTION SPATIALE POUR UNE MESURE PLEINE LARGEUR 85
1.3 ACQUISITION ET TRAITEMENT DES DONNEES 85
1.4. VALIDATION DE LA CAMERA HYPERSPECTRALE 8-12 µM POUR LA CARACTERISATION DE COUCHES MINCES NANOMETRIQUES SUR UNE SURFACE D'ACIER EN DEFILEMENT 86
1.4.1. Les oxyhydroxydes de fer 86
1.4.2. Caractérisation des oxydes de fer en hyperspectrale 8-12 µm 88
1.4.3. Les oxydes sélectifs 88
1.4.4. Les oxydes silicatés 90
1.4.5. Résumé des capacités de la caméra hyperspectrale 8-12 µm LWIR pour la caractérisation de couches nanométriques sur un produit en défilement. 91
1.5. DETERMINATION DE L'EPAISSEUR DE LA COUCHE D'OXYDE NANOMETRIQUE A PARTIR DES SPECTRES D'ABSORPTION 92
1.5.1. Influence de l'angle d'observation sur la mesure 92
1.5.2. Corrélation entre l'épaisseur traversée et la pseudo absorbance intégrée 92
1.5.3. Analyse des spectres FTIR et LWIR en vue d'une analyse semi-quantitative 93
1.6. CALIBRATION DE LA CAMERA HYPERSPECTRALE 8-12 µM POUR LA CARACTERISATION D'UNE COUCHE NANOMETRIQUE DANS LA LARGEUR SUR UNE SURFACE ACIER EN DEFILEMENT 94
1.6.1. Traitement des données appliqué sur une cartographie complète 94
1.6.2. Calibration pour une mesure automatique de l'épaisseur nanométrique de la couche. 96
1.7. CONCLUSION SUR LA CARACTERISATION D'UNE COUCHE D'OXYDE NANOMETRIQUE SUR UNE SURFACE D'ACIER EN DEFILEMENT 97

2. CARACTERISATION DE COUCHES MINCES ORGANIQUES PAR LA TECHNOLOGIE HYPERSPECTRALE 3-5 µM SUR UN PRODUIT EN DEFILEMENT 98

2.1. INTRODUCTION A LA CARACTERISATION D'UNE COUCHE MINCE ORGANIQUE EN CONDITIONS INDUSTRIELLES 98
2.2. CALCUL DE LA RESOLUTION SPATIALE ET ACQUISITION DES DONNEES 98
2.3. RESULTATS DE LA CARACTERISATION D'UNE FINE COUCHE D'HUILE PAR LA CAMERA HYPERSPECTRALE 3-5 µM 99
2.3.1. Signature spectrale de l'huile et validation de la mesure 99
2.3.2. Détection d'un manque d'huile sur une surface d'acier 99
2.3.3. Corrélation entre l'épaisseur de la couche d'huile et l'absorption mesurée à 3,4 µm 101
2.4. CONCLUSION SUR LA MESURE EN REFLEXION SPECULAIRE D'UNE COUCHE D'HUILE 102

3. CONCLUSION SUR LA CARACTERISATION SPATIALE ET SPECTRALE DE COUCHE MINCE A TEMPERATURE AMBIANTE PAR LA TECHNOLOGIE HYPERSPECTRALE 103

BIBLIOGRAPHIE – CHAPITRE 3 104

Introduction à la caractérisation dans la largeur de couches nanométriques sur un substrat d'acier en défilement

Les systèmes étudiés ici sont des **couches d'oxydes ou de composés organiques** présents à l'échelle de **quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres** sur un substrat métallique (ici de l'acier). Les termes « grande largeur » et « produit en défilement » signifient que la bande observée est **large de plus d'un mètre** et qu'elle peut **défiler entre 50 et 600 mètres par minute** en fonction de la ligne étudiée. Pour des raisons évidentes de coûts et de risques, il n'est pas possible de venir installer un capteur sur une ligne de production industrielle **sans une validation préalable en laboratoire**.

En se basant sur le montage optique créé (chapitre 1), sur la méthodologie développée (chapitre 1) et sur la base d'échantillons créée et caractérisée (chapitre 2), l'objectif de ce chapitre est de **démontrer en laboratoire la capacité** de la caméra hyperspectrale 8-12 µm (LWIR) puis de la caméra 3-5 (MWIR) pour **identifier et quantifier des couches minces**, respectivement, **d'oxydes et de revêtements organiques** (huile). Pour des raisons pratiques évidentes, il n'est pas possible de reproduire les conditions exactes d'une mesure industrielle. Nous avons tout de même pu nous en approcher en utilisant une vitesse de défilement de 30 m/min et des échantillons de quelques dizaines de centimètres pour les plus grands.

La première partie de ce chapitre est dédiée **aux résultats** de caractérisation de couches nanométriques d'oxydes et d'oxyhydroxydes par la **caméra hyperspectrale 8-12 µm** (LWIR). Après avoir étudié les différentes familles d'oxydes, une étude semi-quantitative des spectres permettra d'obtenir une information sur l'épaisseur de la couche nanométrique. Enfin, une étude spatiale plus poussée et les étapes nécessaires à la calibration de la caméra seront présentées. La seconde partie de ce chapitre sera dédiée **aux résultats** obtenus avec la **caméra hyperspectrale 3-5 µm** (MWIR) pour l'étude de couches nanométriques de composés organiques. Représentant **une première mondiale dans le domaine**, les perspectives d'une caractérisation physico-chimique d'une couche nanométrique en défilement seront mises en avant dans la conclusion.

1. Caractérisation de couches minces d'oxydes et d'oxyhydroxydes par la technologie hyperspectrale 8-12 µm sur une surface acier en défilement

1.1. Rappel sur les signatures spectroscopiques et comparaison des deux méthodes expérimentales

Les échantillons préalablement fabriqués et caractérisés (chapitre 2) présentent des signatures spectrales caractéristiques de modes de vibration situés dans la gamme 8-20 µm (1250-500 cm^{-1} - tableau 1). De façon plus précise, cette gamme spectrale peut encore être divisée en deux parties, la gamme 8-12 µm (en blanc dans le tableau) et la gamme 16-20 µm (625-500 cm^{-1} - en gris).

Dans le chapitre 2, les spectres infrarouges destinés à une analyse spectroscopique ont été présentés en nombre d'onde (cm^{-1}). Dans ce chapitre 3, ils seront présentés en longueur d'onde (µm) car la lecture est plus commode pour un physicien. Le passage d'une unité à l'autre est régi par la relation « µm = 10 000 / cm^{-1} ».

Type d'oxyde	Formule	Nom	Spectrométrie infrarouge	
			Nombre d'onde (cm^{-1})	Longueur d'onde (µm)
Hydroxyde de fer	α-FeO(OH)	Goethite	890	11,2
	γ-FeO(OH)	Lépidocrocite	1020	9,8
	β-FeO(OH)	Akaganéite	826	12,1
	$Fe_5(OH)O_7.4\ H_2O$	Ferrihydrite	1330 et 1070	7,5 et 9,3
Oxyde de fer	α-Fe_2O_3	Hématite	520	19,2
	γ-Fe_2O_3	Maghémite	540	18,45
	Fe_3O_4	Magnétite	520	19,2
Oxyde sélectifs	SiO_2	Oxyde de silicium	1240	8,1
	Al_2O_3	Oxyde d'aluminium	930	10,5
	MnO	Oxyde de manganèse	560	17,8
Oxyde silicaté	Mn_2SiO_4	Tephroïte	1007 et 920	9,9 et 10,8

Tableau 1: Fréquences de vibrations des oxydes et hydroxydes observées en spectrométrie infrarouge (chapitre 2)

L'objectif de la partie qui va suivre est de valider la capacité de la technologie hyperspectrale pour l'observation de ces couches d'oxydes nanométriques en comparant les spectres hyperspectraux (LWIR) aux spectres de spectrométrie infrarouge (FTIR). Toutefois, les différences expérimentales existantes entre les méthodes devront être prises en compte lors de la comparaison des spectres (tableau 2).

Nom de la méthode	Gamme spectrale	Résolution spatiale	Type de mesure	Angle de mesure	Source
Caméra hyperspectrale LWIR	8-12 µm	Cartographie ~1 mm par pixel (380 pixels)	Réflexion absorption	60 °	Etendue et large (1 m et ø = 8 mm)
Spectrométrie infrarouge FTIR	2-25 µm	Analyse ponctuelle (~4 mm^2)	Transmission ou réflexion absorption	0 ou 80 °	Ponctuelle (~4 mm^2)

Tableau 2 : Différences de configuration optique entre les deux méthodes d'analyse (FTIR et LWIR)

1.2. Calcul de la résolution spatiale pour une mesure pleine largeur

La caméra hyperspectrale LWIR couvre la gamme spectrale 8-12 µm avec une résolution d'environ 100 nm et permet d'acquérir simultanément 380 points de mesure spatiaux. À la manière d'une caméra linéaire (figure 1 a)), la zone observée par les 380 points de mesure est fonction de la distance *D* et des caractéristiques de l'optique placée devant la caméra, on parle également de champ de vision (*FOV*).

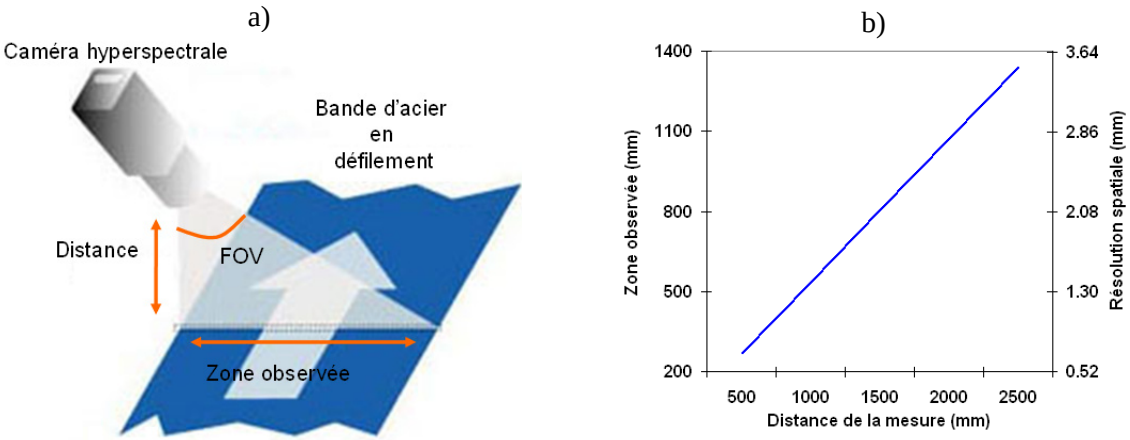


Figure 1 : a) Schéma de la caractérisation en pleine largeur via une caméra linéaire et b) dimension de la zone observée et résolution spatiale en fonction de la distance de mesure

L'équation 1 permet de remonter à la dimension de la zone observée à partir des paramètres de la caméra.

$$Zone\ \ observée = 2 * D * Tan(\ \frac{FOV}{2} * \frac{\pi}{180}\ )$$ **Équation 1**

On obtient ainsi la résolution spatiale (R_s) en fonction du nombre de pixel (N_p) de la caméra.

$$R_s = \frac{Zone\ \ observée}{N_p}$$ **Équation 2**

Par exemple, pour une distance de 500 mm et un champ de vision de 30°, la zone observée est de 268 mm et la résolution spatiale est de 0,7 mm. La figure 1 b) donne la dimension de la zone observée et la résolution spatiale pour quelques distances de mesure.

1.3 Acquisition et traitement des données

En appliquant la méthodologie développée et présentée dans la chapitre 1, partie 6, tous les échantillons ont été analysés via une mesure en réflexion spéculaire à l'aide de la caméra hyperspectrale 8-12 µm.

La camera LWIR a été positionnée à une distance de 600 mm de l'échantillon avec un angle de 60 ° par rapport à la normale (limitations techniques, *cf* chapitre 1). La zone analysée est de 320 mm avec une résolution spatiale de 1,2 mm. La vitesse de défilement du plateau a été réglée à 60 mm par seconde (3,6 m/min) dans le but d'obtenir une image hyperspectrale d'aspect XY assez proche de la réalité physique des échantillons (fonction de la vitesse de défilement et de la vitesse d'acquisition). La source infrarouge est positionnée à la spéculaire de la caméra (à 60 °, de l'autre côté de la normale).

La figure 2 a) représente l'un des échantillons étudiés, d'une dimension de 80 x 80 mm sur la photo. La figure 2 b) représente l'image hyperspectrale brute du même échantillon à la longueur

d'onde λ = 8,06 µm (1240 cm^{-1}). On observe l'échantillon en gris clair car fortement réfléchissant, les bords du porte échantillon en gris foncé car moins réfléchissant et le vide en noir car il n'y a pas de signal provenant de cette direction. Les lignes le long de l'axe Y sont caractéristiques de **la différence de sensibilité individuelle des pixels**. De plus, sur un même échantillon on peut observer des variations très importantes en termes d'intensité réfléchie et donc mesurée (représenté ici par un niveau de gris sur l'image). Ces différences sont explicables par **la non planéité de l'échantillon** fixé.

Figure 2: Image de l'échantillon avec environ 100 nm de SiO_2 sur une surface d'acier a) en couleur (RVB) et b) en niveau de gris à λ = 8,06 µm obtenu avec la caméra hyperspectrale

Comme introduit dans le chapitre 1, partie 6.1.3, afin de pouvoir faire ressortir l'information utile, **un calcul de pseudo-absorbance** a été réalisé. Le *dark* (bruit du capteur) a été réalisé avant la mesure, le *white* (acier sans oxyde en surface) est calculé pixel par pixel et enfin le *signal* est mesuré (acier recouvert d'une couche nanométrique d'oxyde). La figure 3 a) représente des spectres hyperspectraux mesurés avant traitement et la figure 3 b) un spectre en pseudo absorbance.

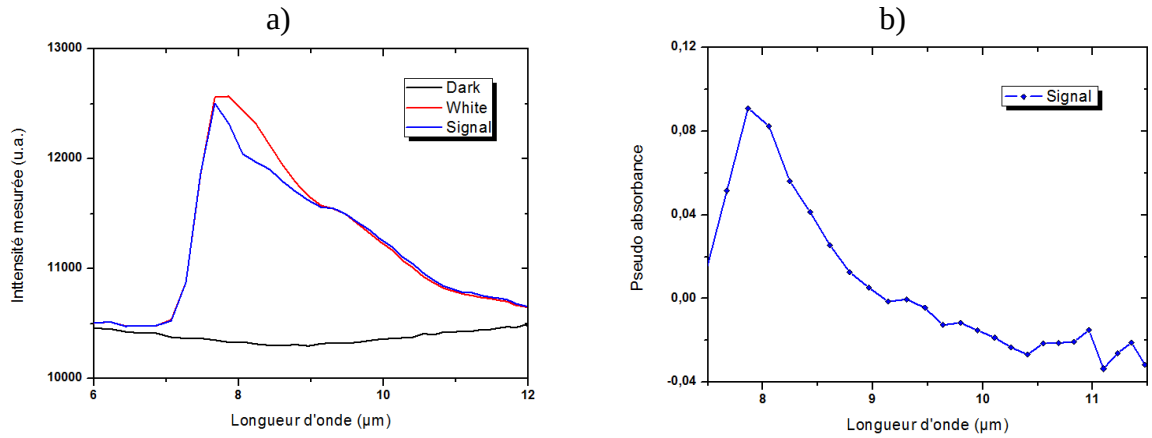


Figure 3 : a) Données brutes et b) spectre après un calcul de pseudo absorbance

Dans la suite de la thèse, cette méthodologie sera appliquée sur des spectres moyennés sur 3 pixels spatiaux fois 3 pixels temporels. Une correction de la ligne de base est appliquée si nécessaire.

1.4. Validation de la caméra hyperspectrale 8-12 µm pour la caractérisation de couches minces nanométriques sur une surface d'acier en défilement

1.4.1. Les oxyhydroxydes de fer

Les oxyhydroxydes de fer synthétisés sont présents sous forme de poudre. Afin de les caractériser en réflexion spéculaire, les poudres ont été mélangées à du KBr (1mg d'oxyde pour 100 mg de KBr) puis comprimées sous la forme de pastille. Elles ont ensuite été positionnées sur une plaque d'acier (format A4) afin de servir de substrat mais également de *White*. Le schéma du montage est représenté sur la figure 4 a). Une image des échantillons est présentée en couleur (RVB) sur la figure 4 b). Les images des figures 4 c) et 4 d) représentent respectivement les données hyperspectrales

brutes et les données hyperspectrales en pseudo absorbance à λ = 10,0 µm. Pour chacun des pixels spatiaux de ces images (*XY*), des informations spectrales entre 8 et 12 µm sont disponibles (*λ*). Ces spectres (figure 5 b)) ont été extraits de l'image hyperspectrale afin de les comparer aux spectres de référence FTIR (figure 5 a)).

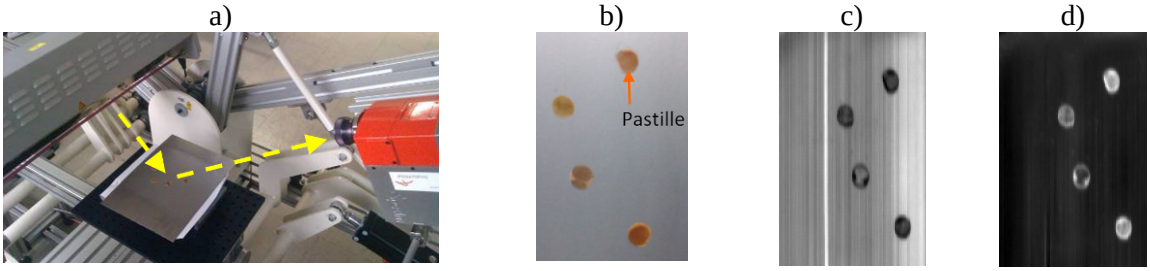


Figure 4 : a) Montage expérimental pour la caractérisation d'oxyhydroxyde de fer par la caméra 8-12 µm, b) image couleur des échantillons, c) Image hyperspectrale brute à λ = 10,0 µm et d) image hyperspectrale en pseudo absorbance à λ = 10,0 µm (1000 cm^{-1})

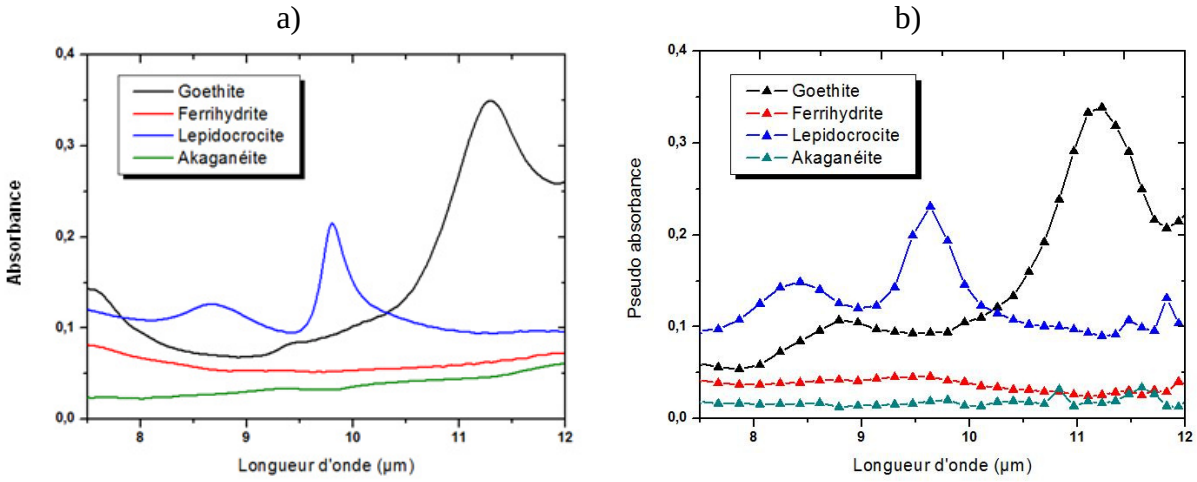


Figure 5: a) Spectres FTIR en absorbance après une mesure en transmission et b) spectres LWIR en pseudo-absorbance des oxyhydroxydes de fer

Pour les pastilles contenant respectivement de la **goethite** et de la **lépidocrocite**, on observe des signatures très similaires en FTIR et en LWIR respectivement à 11,2 (892) et 9,8 µm (1020 cm^{-1}) sur les courbes noires et bleues des figures 5 a) et 5 b). Des faibles différences spectrales sont tout de même observées. Celles-ci peuvent être expliquées par les différences du mode de mesure, en transmission contre une réflexion spéculaire (tableau 2). Toutefois, ces différences n'empêchent pas l'identification de l'espèce présente. Les pics situés après 11,5 µm sont attribuables aux bruits de mesure. Par la suite, cette zone sera laissée de côté dans l'analyse des spectres.

L'oxyde de structure de type **ferrihydrite** ne possède pas de maximum d'intensité dans la gamme 8-12 µm. Toutefois elle possède un pic situé à 7,4 µm et comme le montre la figure 5 a), courbe rouge, on peut observer que l'absorption augmente légèrement entre 7,5 et 9,0 µm. Sa différenciation peut donc être envisagée mais risque d'être plus difficile dans des conditions industrielles. Cette augmentation n'est toutefois pas clairement visible sur la figure 5 b). La dilution de la poudre dans la pastille est peut-être trop forte.

L'**akaganéite** quant à elle possède un maximum d'absorption à 12,05 µm (cf. figure 2, chapitre 2, 830 cm^{-1}). Comme le montre la courbe verte sur la figure 5 a) en FTIR, on observe que l'absorption augmente légèrement entre 11 et 12 µm. Trop sensible au bruit de mesure, cette augmentation n'est pas clairement identifiable sur la figure 5 b).

1.4.2. Caractérisation des oxydes de fer en hyperspectrale 8-12 µm

Les oxydes de fer se présentent sous forme d'une couche mince déposée sur une pastille de KBr (cf. chapitre 2). Ce substrat étant non réfléchissant, les échantillons ont été positionnés sur une plaque d'acier servant de substrat et de *white* (montage similaire à la figure 4).

Comme représenté sur le spectre FTIR de la figure 6 a), les oxydes de fer ont des signatures dans la gamme 18-24 µm. La zone orange de la même figure montre la gamme spectrale couverte par la caméra hyperspectrale 8-12 µm. Il est donc normal qu'aucune signature spectrale ne soit détectable en hyperspectrale 8-12 µm (figure 6 b)).

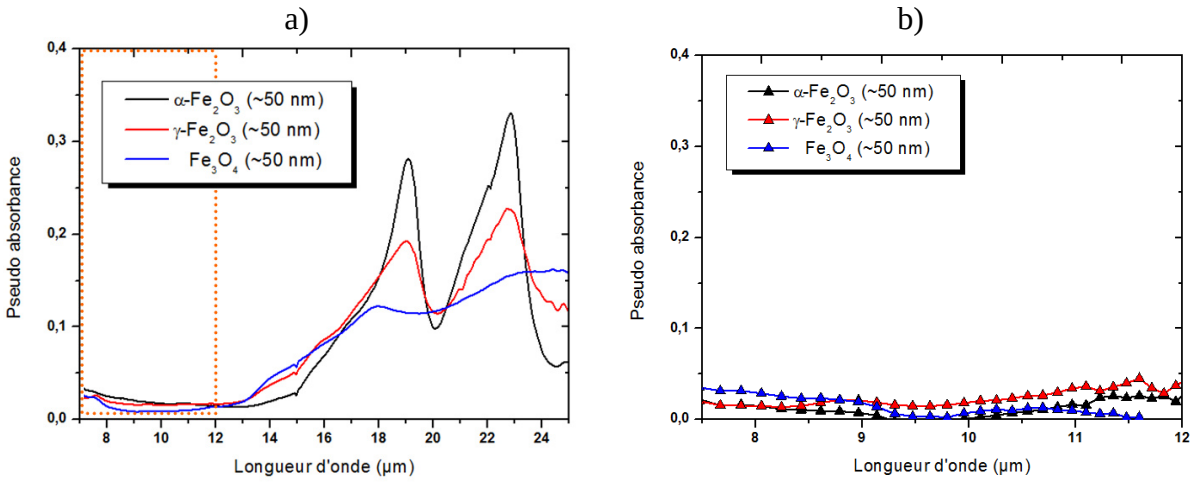


Figure 6: a) Spectres FTIR et b) spectres LWIR en pseudo-absorbance des oxydes de fer

Actuellement, aucune caméra hyperspectrale ne couvre la gamme spectrale 18-22 µm car il existe des limitations en termes de sensibilité des détecteurs et d'efficacité des spectrographes. Des développements technologiques dans ce domaine permettraient de pouvoir détecter les oxydes de fer, voire même de différencier les phases cristallographiques.

1.4.3. Les oxydes sélectifs

Les oxydes sélectifs se présentent tous sous la forme d'une couche mince d'oxyde sur un substrat métallique. La figure 7 représente une image hyperspectrale brute (λ = 10,0 µm) d'environ 30 x 200 mm obtenue en défilement. Le premier rond est un miroir en or, puis, situé juste à sa droite, on observe la référence, le white (acier sans oxyde). Enfin, positionnés à la suite, on observe différents échantillons de référence (cf. chapitre 2). La même expérience a été réalisée pour l'ensemble des oxydes sélectifs.

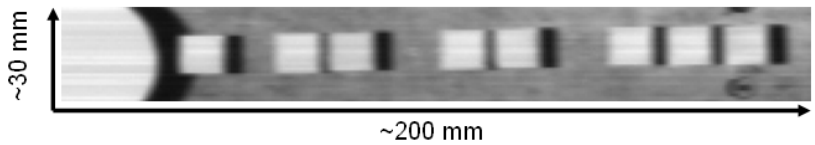


Figure 7 : Image hyperspectrale brute (λ = 10,0 µm) d'oxydes sélectifs

A. Les oxydes de silicium - SiO_2 (PVD et CVD)

Sur les spectres FTIR et les spectres LWIR des oxydes de silicium déposés par PVD (figure 8 a), on observe le même pic vers 8,1 µm (1230 cm^{-1}) caractéristique des liaisons Si-O-Si. On observe également que l'intensité de l'absorbance est fonction de l'épaisseur de la couche.

Pour l'analyse FTIR, l'angle d'incidence est de 80 °, contre 60 ° pour la mesure LWIR. Cela explique la différence d'intensité d'absorbance pour un même échantillon. La légère différence de forme des spectres de l'échantillon « SiO_2 – 100 nm » s'explique par la plus faible résolution spectrale de la mesure LWIR (tableau 2). Pour l'échantillon « SiO_2 - 10 nm » la limite de sensibilité de la mesure LWIR peut expliquer la différence de forme. Toutefois, l'intensité de l'absorption et le maximum du pic reste cohérent avec l'analyse FTIR. Les observations sont similaires pour les oxydes de silicium déposés par CVD dont les spectres sont présentés sur la figure 8 b).

En résumé, la caméra hyperspectrale 8-12 µm est capable d'observer une couche d'oxyde de silicium de seulement 10 nm.

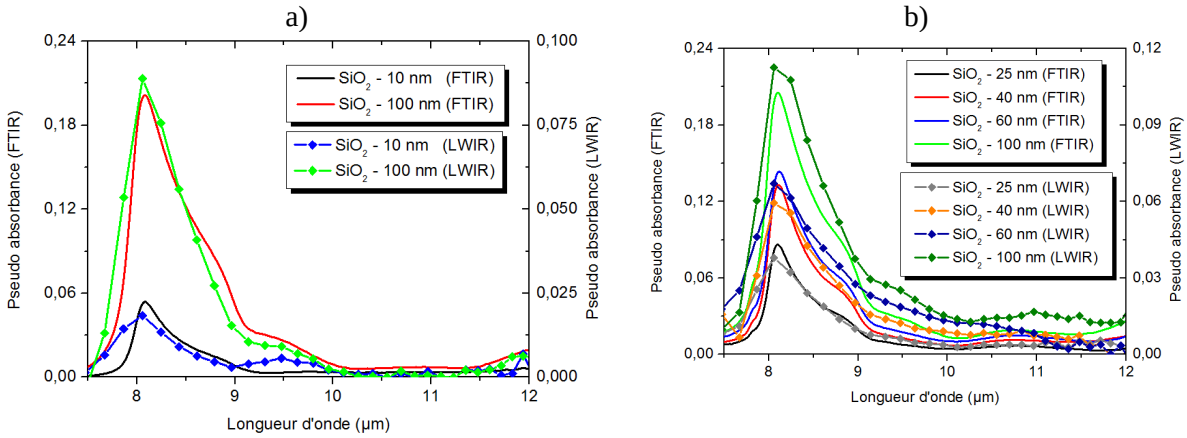


Figure 8: Spectres FTIR et spectres LWIR des oxydes de silicium – a)Dépôt par PVD et b) par CVD

B. Les oxydes d'aluminium - Al_2O_3 (PVD)

Sur les spectres FTIR et les spectres LWIR des oxydes d'aluminium déposés par PVD (figure 9), on observe le même pic vers 10,8 µm (925 cm^{-1}) caractéristique de l'oxyde d'aluminium. Comme précédemment, on observe également que l'intensité de l'absorbance est fonction de l'épaisseur de la couche. La différence entre les spectres FTIR et LWIR dans la gamme 11,5-12 µm peut s'expliquer par la mauvaise sensibilité des capteurs dans cette gamme spectrale.

En résumé, la caméra hyperspectrale 8-12 µm est capable d'observer une couche d'oxyde d'aluminium de 50 nm.

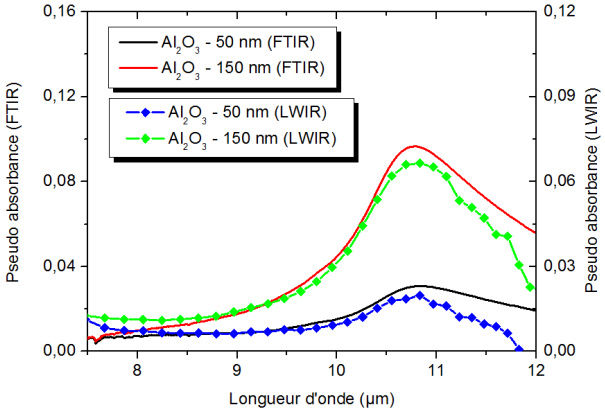


Figure 9: Spectres FTIR et spectres LWIR des oxydes d'aluminium (PVD)

C. Les oxydes de titane – TiO_2 (amorphe et anatase)

Sur les spectres FTIR et les spectres LWIR (figure 10 a)), on observe le même pic vers 10,8 µm (925 cm^{-1}) caractéristique des oxydes de titane amorphes. Les observations sont similaires pour les oxydes de titane anatase (figure 10 b)) avec un pic situé à 11,8 µm (925 cm^{-1}). Dans les deux cas, la différence de forme des spectres dans la gamme 11,5-12 µm peut-être expliquée par la plus faible sensibilité des capteurs.

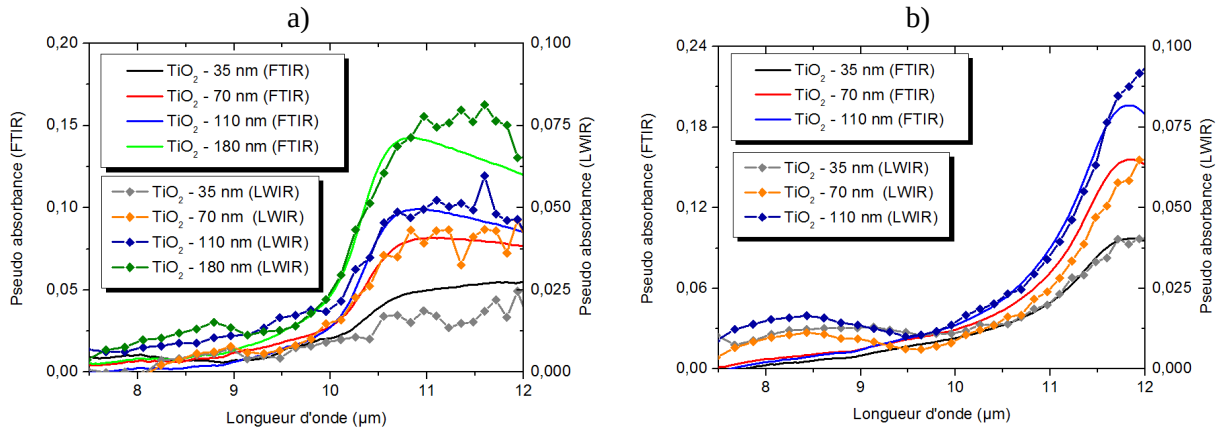


Figure 10: Spectres FTIR et spectres LWIR des oxydes de titane a) amorphe et b) anatase

D. Les oxydes de manganèse - MnO

Comme le montrent les spectres FTIR (figure 11 b), les signatures de l'oxyde de manganèse sont majoritairement présentes dans la gamme 18-24 µm. Il est donc normal qu'aucune signature spectrale significative ne soit détectée dans la gamme 8-12 µm (figure 11 b)). Comme introduit pour les oxydes de fer, le développement d'une caméra hyperspectrale 18-22 µm devrait permettre d'observer les modes de vibrations des oxydes de manganèse.

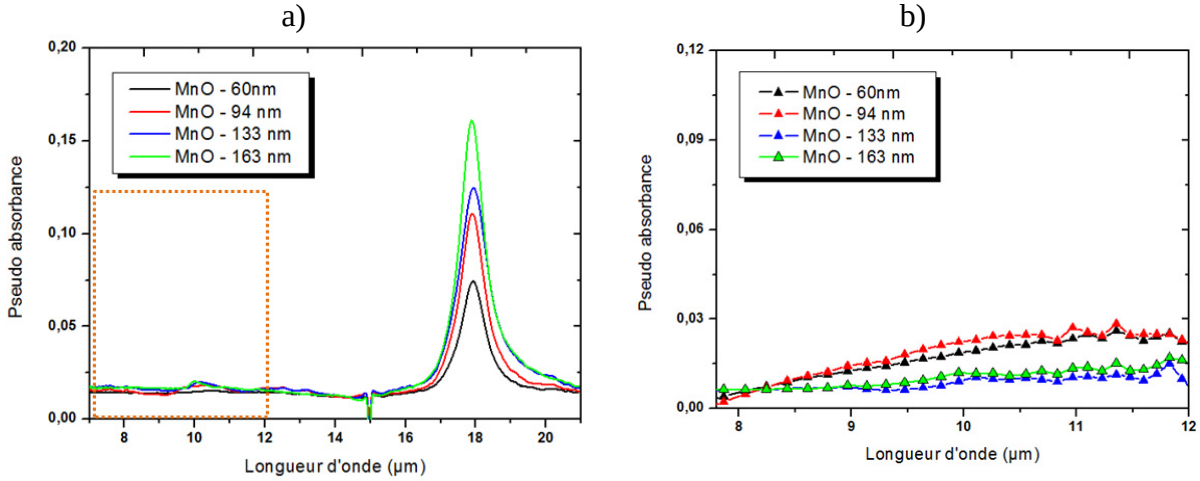


Figure 11: a) Spectres FTIR et b) Spectres LWIR des oxydes de manganèse (Croissance par diffusion)

1.4.4. Les oxydes silicatés (Mixtes)

Sur les spectres FTIR de la figure 12 a), on observe la présence de trois zones spectrales très actives. Le pic situé à 8,0 µm est caractéristique d'un oxyde de silicium (SiO_2), les pics situés à 9,9 et 10,8 µm sont caractéristiques de la présence du tétraèdre (SiO_4) et les modes entre 17 et 20 µm sont caractéristiques de la liaison Mn-O (voir discussion chapitre 2).

Sur la figure 12 b), les spectres obtenus avec la caméra hyperspectrale 8-12 µm dénotent la présence de ces mêmes signatures spectrales. Les oxydes silicatés sont donc détectables.

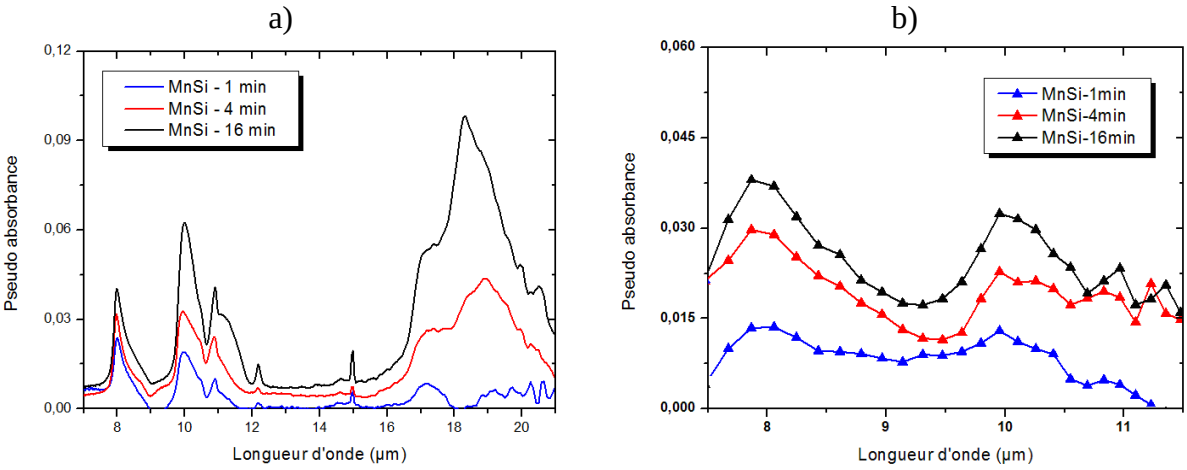


Figure 12: a) Spectres FTIR et b) spectres LWIR des oxydes silicatés

1.4.5. Résumé des capacités de la caméra hyperspectrale 8-12 µm LWIR pour la caractérisation de couches nanométriques sur un produit en défilement.

L'ensemble des échantillons de référence a été analysé par la caméra hyperspectrale 8-12 µm via une mesure en réflexion spéculaire en simulant un défilement de produit. Non présentés ici, les résultats sont similaires pour un défilement à 3 ou à 30 mètres par minute. Ce travail est une première mondiale car cela n'avait jamais été réalisé pour des couches d'oxydes nanométriques.

Comme la théorie le prévoyait, les spectres acquis à l'aide de la caméra hyperspectrale (LWIR) présentent les mêmes signatures spectrales que ceux acquis en spectrométrie infrarouge (FTIR). Les faibles différences qui ont pu être observées peuvent être expliquées par la différence entres les deux modes de mesure (tableau 2). Des épaisseurs de seulement 10 nanomètres ont pu être détectées et identifiées par cette méthodologie.

Le tableau 3 ci-dessous présente les différentes familles d'oxydes et d'oxyhydroxydes qui ont été analysées. Il précise également si la caméra hyperspectrale 8-12 µm est capable de les détecter compte tenu de la gamme spectrale étudiée.

Type d'oxyde	Formule	Nom	Fréquence de vibration (µm)	Identifiable par la caméra hyperspectrale 8-12 µm LWIR
Oxyhydroxyde de fer	α-FeO(OH)	Goethite	11,2	√
	γ-FeO(OH)	Lépidocrocite	9,8	√
	β-FeO(OH)	Akaganéite	12,1	/
	$Fe_4(OH)O_7.4H_2O$	Ferrihydrite	7,4	/
Oxyde de fer	α-Fe_2O_3	Hématite	19,2	X
	γ-Fe_2O_3	Maghémite	18,5	X
	Fe_3O_4	Magnétite	19,2	X
Oxydes sélectifs	SiO_2	Oxyde de silicium	8,1	√
	Al_2O_3	Oxyde d'aluminium	10,8	√
	MnO	Oxyde de manganèse	17,8	X
	TiO_2	Oxyde de titane - Amorphe	10,8	√
	TiO_2	Oxyde de titane - Anatase	11,8	√
Oxyde mixtes	Mn_2SiO_4	Tephroïte	9,9 et 10,8	√

Tableau 3 : Résumé des capacités de la caméra hyperspectrale 8-12 µm LWIR pour l'identification d'oxydes et d'oxyhydroxydes par mesure en réflexion spéculaire

1.5. Détermination de l'épaisseur de la couche d'oxyde nanométrique à partir des spectres d'absorption

1.5.1. Influence de l'angle d'observation sur la mesure

Il est connu en spectroscopie infrarouge ([HAM_11] et [ANT_04]) que les spectres d'absorption obtenus pour un échantillon donné sont influencés par l'angle d'observation. Pour valider ce principe, l'échantillon « SiO_2 – 100 nm » a été analysé par FTIR puis par LWIR en réflexion spéculaire pour différents angles. La source infrarouge et la caméra sont toujours situées en spéculaire l'un par rapport à l'autre. En raison des limitations techniques liées à la mesure et au montage de la caméra LWIR, les angles d'observation varient seulement entre 40 et 60 ° par rapport à la normale. Les figures 13 a) et b) représentent les spectres obtenus: les deux analyses montrent de fortes variations d'intensité en fonction de la configuration optique.

Entre les deux méthodes d'analyse, on observe également une différence d'intensité pour un même angle et une différence au niveau de la forme du pic d'absorption. La faible directivité de l'éclairage pour la mesure LWIR peut expliquer cela. C'est-à-dire que le signal qui est mesuré n'est pas uniquement caractéristique d'un unique angle d'incidence.

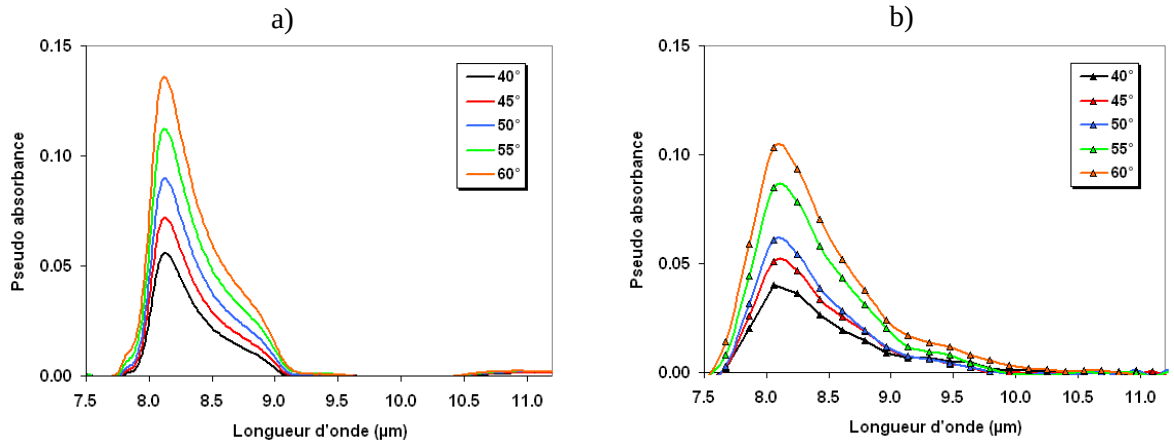


Figure 13: Caractérisation d'un échantillon avec 100 nm de SiO_2 en surface via a) une mesure en FTIR et b) une mesure LWIR

1.5.2. Corrélation entre l'épaisseur traversée et la pseudo absorbance intégrée

Il est théoriquement connu dans l'analyse spectroscopique de couche mince que l'aire sous la courbe d'absorbance est en première approximation proportionnelle à l'épaisseur de la couche traversée ([AXN_03] et [TOL_03] ou équation 7 du chapitre 1). Toutefois, une bonne corrélation est expérimentalement compliquée à vérifier car il est nécessaire d'avoir un grand nombre d'échantillons recouverts de couches d'oxydes de composition et d'épaisseurs parfaitement connues. Afin de valider ce principe physique nous avons donc utilisé à notre avantage le fait que l'épaisseur de la couche traversée varie en fonction de l'angle d'analyse. Ainsi, à l'aide d'un unique échantillon avec une épaisseur de couche fixe, il a été possible de vérifier expérimentalement cette corrélation entre l'épaisseur traversée et l'aire sous la courbe.

Pour cela, l'aire sous la courbe de chacun des spectres de la figure 13 a) et 13 b) ci-dessus a été intégrée entre 7,5 et 9,5 µm. De plus, afin d'obtenir l'épaisseur théorique traversée la plus exacte possible, la réfraction de l'onde à l'interface a été prise en compte (équation 6 du chapitre 1) avec des indices de réfraction de 1 pour l'air et de 1,46 pour l'oxyde de silicium. Sur les figures 14 a) et b), la pseudo absorbance intégrée est comparée à l'épaisseur de la couche traversée. Les coefficients de

corrélation trouvés, pour l'analyse FTIR (figure 14 a)) ou pour l'analyse LWIR (figure 14 b)) sont supérieurs à 0,99. Cela valide expérimentalement que l'aire sous la courbe est fonction de l'épaisseur traversée, que cela soit en FTIR ou en LWIR.

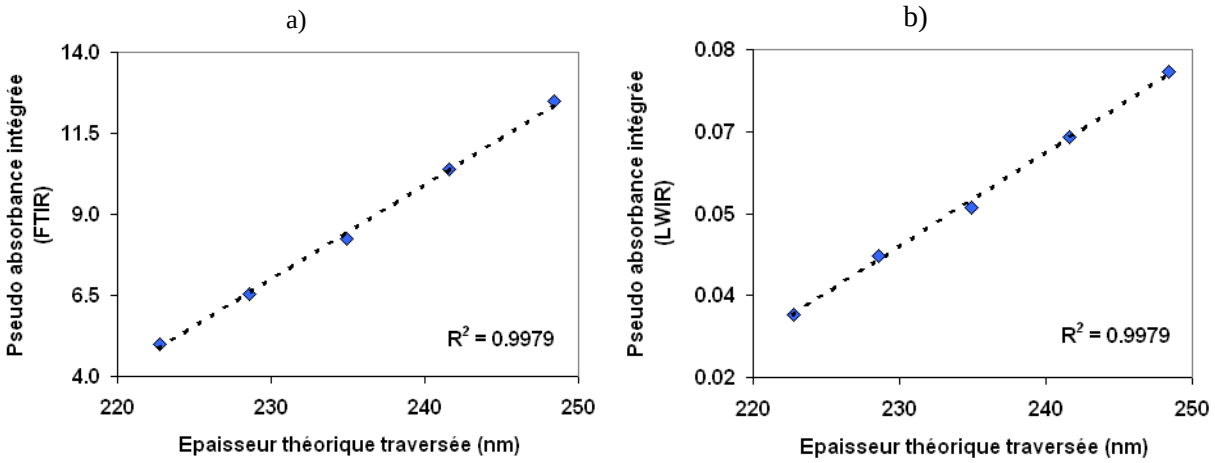


Figure 14: Aire sous la courbe en fonction de l'épaisseur traversée- pour a) la spectrométrie infrarouge et b) la technologie hyperspectrale LWIR

1.5.3. Analyse des spectres FTIR et LWIR en vue d'une analyse semi-quantitative

A partir des spectres présentés dans la partie 1.4, pour les différents oxydes sélectifs (SiO_2, Al_2O_3 et TiO_2 amorphe), la pseudo absorbance intégrée mesurée par LWIR a été corrélée avec les épaisseurs des différents échantillons. Pour les trois oxydes, le coefficient de corrélation R^2 est supérieur à 0,99 (figure 15). De plus, les coefficients directeurs des courbes, pour les trois oxydes sont relativement proches (~0,0006). Cela présage, quid de la façon de mesurer la pseudo absorbance intégré, que la variation du moment dipolaire des trois oxydes est relativement proche. Avec la condition sine qua none d'un étalonnage correct, la linéarité entre l'épaisseur de la couche et son absorbance rend possible l'utilisation de la caméra hyperspectrale LWIR pour une étude quantitative de l'épaisseur de la couche mince d'oxyde.

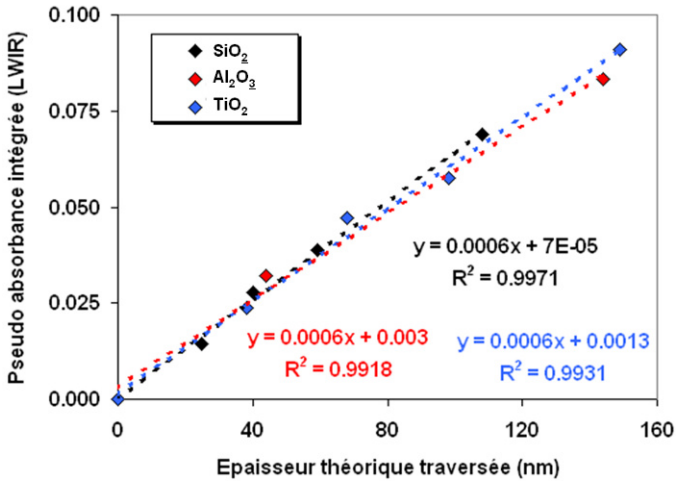


Figure 15 : Corrélation entre l'aire sous la courbe (LWIR) et l'épaisseur de la couche d'oxyde pour du SiO_2 (Courbe noire), Al_2O_3 (courbe rouge) et TiO_2 amorphe (courbe bleue)

1.6. Calibration de la caméra hyperspectrale 8-12 µm pour la caractérisation d'une couche nanométrique dans la largeur sur une surface acier en défilement

1.6.1. Traitement des données appliqué sur une cartographie complète

Les échantillons sélectionnés pour cette étude de calibration sont ceux recouverts d'une couche d'oxyde de silicium (SiO_2) d'une épaisseur de 40 et 100 nm. Un échantillon sans oxyde (0 nm) est utilisé comme référence. Les échantillons d'une dimension de 100 x 100 mm ont été fixés à la suite sur le porte échantillon afin d'obtenir trois gammes d'épaisseur sur un même fichier de données.

La figure 16 a) représente les trois échantillons en image couleur (RVB). La différence de couleur observée sur les échantillons est due aux phénomènes d'interférences ayant lieu avec les couches minces (fonction de l'indice complexe du matériau et de l'épaisseur de la couche). La figure 16 b) représente l'image hyperspectrale brute à la longueur λ = 8,06 µm qui correspond au pic d'absorption Si-O-Si. Les lignes verticales sont dues à l**a différence de sensibilité individuelle des pixels. Les structures visibles traduisent une mauvaise planéité de l'échantillon** (phénomènes expliqués en 1.3 de ce chapitre).

Figure 16: a) Image couleur (RVB) et b) image hyperspectrale à λ = 8,06 µm des trois échantillons avec 0, 40 et 100 nm d'oxyde de silicium

À partir de cette image hyperspectrale, les informations spectrales ont été extraites. Un spectre de chaque échantillon, issu des données brutes, est représenté sur la figure 17 a). Un calcul de pseudo-absorbance (figure 17 b) a été réalisé afin de pouvoir faire ressortir l'information utile. On retrouve bien les signatures spectrales déjà observées pour ces échantillons (figure 8).

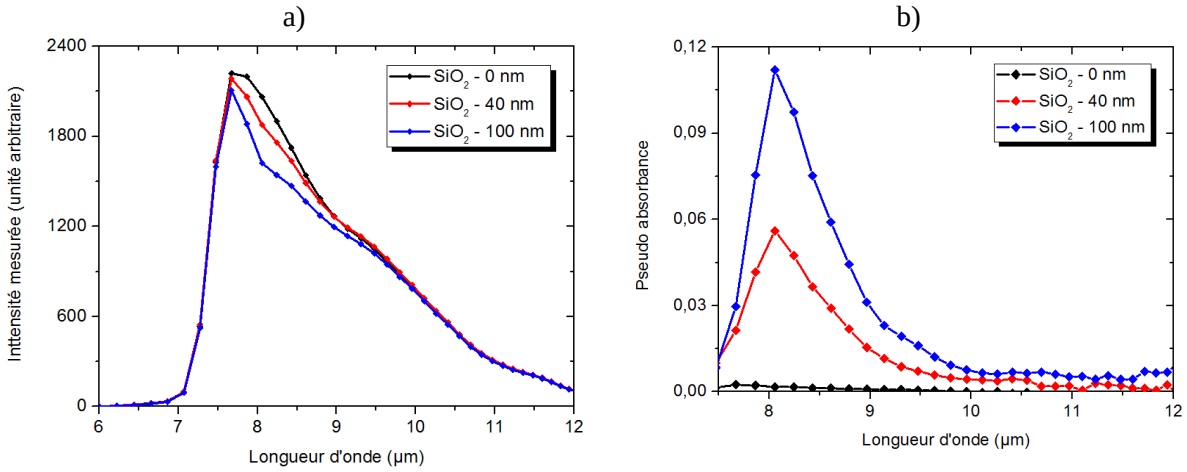


Figure 17 : a) Spectres bruts et b) spectres en pseudo absorbance obtenus pour chacun des échantillons

Ce même calcul de la pseudo absorbance a été réalisé sur la totalité de l'image spectrale : 74 (X) x 250 (Y) x 50 (λ), soit sur 925 000 points spatiaux. **Cette image de 74 x 250 pixels en pseudo absorbance** est représentée à la longueur d'onde 8,06 µm sur la figure 18 a). Cette longueur d'onde a été sélectionnée car le pic d'absorption y est le plus intense. Le noir de l'image correspond à l'absorbance la plus faible (~ 0) et le blanc à l'absorbance la plus forte (~ 0,12). Le niveau de gris est ensuite échelonné entre ces deux valeurs (via 255 valeurs possibles).

La figure 19 représente le profil Y (i.e. dans la longueur de l'image de la figure 18) à λ = 8,06 µm en pseudo absorbance. On distingue un palier entre Y = 0 et Y = 80. Celui correspond à l'échantillon sans oxyde (0 nm). Les deux autres échantillons situés entre Y=80-180 et Y=180-250 sont eux difficilement observables. La variation de l'intensité de l'absorbance à 8,06 µm s'explique par la non planéité des échantillons qui influence l'intensité du signal mesuré (figure 16 b) et donc les résultats en pseudo absorbance également.

Figure 18 : Image hyperspectrale à λ = 8,06 µm après calcul de la pseudo absorbance

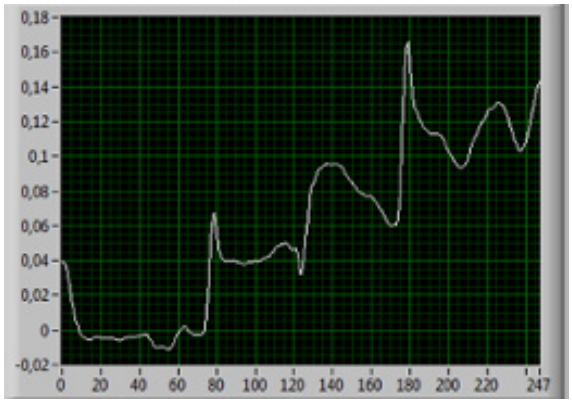


Figure 19 : Profil Y (dans la hauteur) à λ = 8,06 µm en pseudo absorbance

Afin de s'affranchir de cette variation dommageable pour la sensibilité de la mesure, nous avons réalisé une correction de la ligne de base sur l'ensemble des points de mesure. En se basant sur le spectre d'absorption du SiO_2, les trois longueurs d'onde sélectionnées pour la correction ont été λ = 7,6 ; 9,5 et 11,0 µm et la fonction polynomiale utilisée était d'ordre 1 (cf. chapitre 1 partie 5 pour plus de détails). L'image hyperspectrale obtenue en pseudo absorbance après correction de la ligne de base est présentée sur la figure 20. Le profil en Y à λ = 8,06 µm est présent sur la figure 21. Sur les deux images, on peut observer que les trois zones caractéristiques des trois échantillons sont beaucoup plus homogènes. **Les trois paliers sont beaucoup mieux définis et la présence de la couche d'oxyde est mieux visible.**

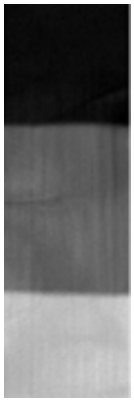


Figure 20 : Image hyperspectrale à λ = 8,06 µm après un calcul en pseudo absorbance et une correction de la ligne de base

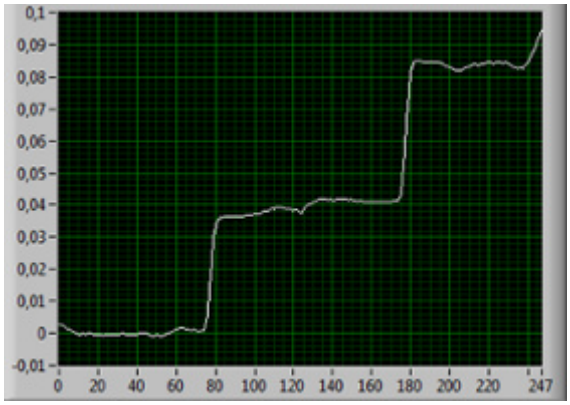


Figure 21: Profil en Y (dans la hauteur) à λ = 8,06 µm en pseudo absorbance après une correction de la ligne de base.

1.6.2. Calibration pour une mesure automatique de l'épaisseur nanométrique de la couche.

En partant de ces données prétraitées de manière physico-chimique, la question posée fut de savoir s'il était possible de pouvoir déterminer l'épaisseur de la couche d'oxyde nanométrique de façon automatisée via une approche mathématique. Ainsi, deux traitements de données ont été utilisés : une **estimation de la concentration** via une régression linéaire et une **régression des moindres carrés partielles (PLS)** [GEL_86], méthode qui combine une analyse en composante principale et une régression linéaire.

Pour **l'estimation de la concentration**, la calibration a été réalisée à partir d'un spectre mesuré sur l'échantillon recouvert de 100 nm d'oxyde de silicium à sa surface. Ainsi, une valeur de 1 en ordonnée signifie que l'on retrouve ce spectre, avec la même intensité. De même, une valeur de 0,5 signifie que le spectre est détecté avec une intensité deux fois plus faible. Comme il a été démontré précédemment que l'intensité de l'absorption est directement proportionnelle à l'épaisseur de la couche, cela signifie bien que l'épaisseur est deux fois plus faible. Ainsi, sur le graphique 22 a), on retrouve bien les ordres de valeurs caractéristiques des trois échantillons : 0 pour la référence, environ 0,40 pour l'échantillon avec 40 nm de couche et 0,85-1 pour l'échantillon avec 100 nm de couche.

Concernant **la régression des moindres carrés partiels** (PLS), trois spectres ont été utilisés pour le calcul des paramètres de régression. Ces trois spectres sont caractéristiques des trois échantillons. Après avoir réalisé cette calibration, l'ensemble des données a été analysé. La figure 22 b) représente les résultats obtenus sur le profil Y. On peut observer que les valeurs des ordonnées sont comprises entre 0 et 95. On retrouve bien les ordres de valeurs caractéristiques des trois échantillons : 0 pour la référence, environ 40 nm pour l'échantillon avec 40 nm de couche et 88-92 pour l'échantillon avec 100 nm de couche.

a) b)

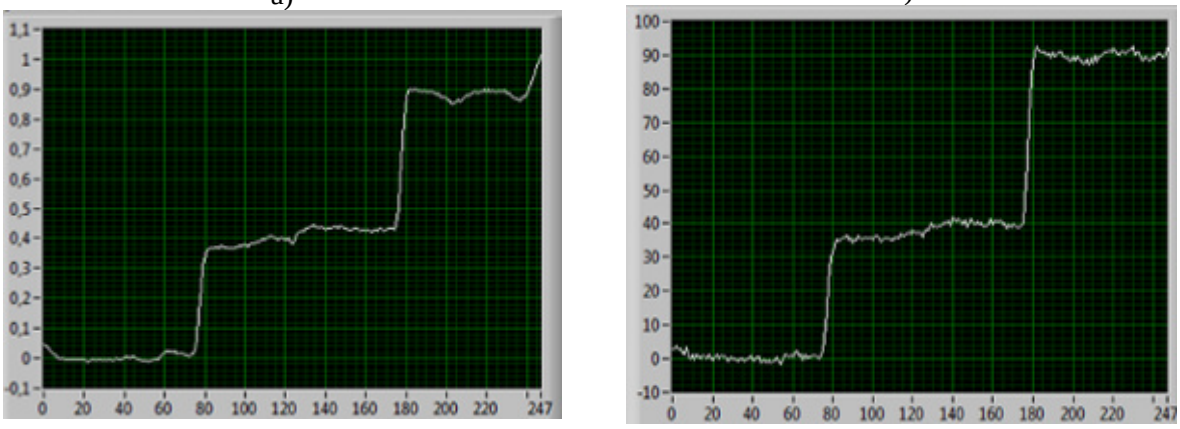


Figure 22 : Profil en Y après a) une estimation de la concentration et b) une régression des moindres carrées partielles

Les deux méthodes (expliquées plus en détails dans le chapitre 1) ont permis d'obtenir de façon directe l'épaisseur de la couche d'oxyde. Ainsi, grâce à une calibration préalable, la quantification de l'épaisseur d'une couche d'oxyde sur un produit en défilement devient possible.

Tous les traitements de données détaillés ont été développés sous LabView et sont utilisables via une interface graphique. Ce traitement est réalisable en temps réel, une mesure en ligne est donc tout à fait envisageable.

1.7. Conclusion sur la caractérisation d'une couche d'oxyde nanométrique sur une surface d'acier en défilement

Dans le cadre de ce travail, plus de 30 échantillons de référence ont été analysés par la camera hyperspectrale 8-12 µm via une mesure en réflexion spéculaire. Ce travail n'avait encore jamais été entrepris et a permis de démontrer **la capacité de détection et d'identification de couches nanométriques d'oxydes de la caméra hyperspectrale**.

Comme mise en avant théoriquement dans le chapitre 1, la sensibilité de la méthodologie développée pour une mesure de l'épaisseur de la couche par hyperspectrale a également été démontrée. Cette propriété permet, avec un étalonnage préalable, d'envisager une analyse semi-quantitative de n'importe quelle couche d'oxyde si celui-ci possède des modes de vibrations moléculaires dans la gamme spectrale observée (ici 8-12 µm ou 1250-833 cm^{-1}). Parmi les oxydes qui ont été identifiés par la caméra hyperspectrale 8-12 µm, nous pouvons ainsi citer les oxydes de silicium, aluminium, titane amorphe et anatase ainsi que la tephroïte, la goethite et la lépidocrocite.

Pour les oxydes de fer et les oxydes de manganèse, nous avons pu observer que les signatures spectrales ne se trouvaient pas dans la gamme 8-12 µm mais plutôt dans la gamme 18-22 µm. N'existant pas encore à ce jour, une caméra dédiée à l'observation de cette gamme spectrale plus éloignée pourrait permettre l'identification et l'étude quantitative de ces oxydes.

Des traitements de données dédiés à la mesure de couches nanométriques d'oxydes ont été développés au cours de ce travail. Ils nous permettent à ce jour de posséder un logiciel d'acquisition et de traitement des données adapté à des problématiques industrielles telles qu'une grande vitesse de traitement des données.

Sur une ligne de production industrielle, les problématiques de mesure de couches minces sont assez variées. La mesure de peinture, vernis ou composés organiques en pleine largeur peut être également nécessaire. Parmi les composés organiques, l'huile est souvent utilisée comme protection contre la corrosion ou pour le laminage. Validée pour la mesure de couche nanométrique d'oxyde, la technologie hyperspectrale sera dans la partie suivante, selon le même principe physique testée pour une mesure de couche mince d'huile. La gamme spectrale étudiée ne sera plus 8-12 µm mais 3-5 µm.

2. Caractérisation de couches minces organiques par la technologie hyperspectrale 3-5 µm (3333-2000 cm^{-1}) sur un produit en défilement

La partie précédente a fait l'objet d'un article qui n'a, pour des raisons de brevetabilité, pas pu être publié. La partie qui va suivre, moins stratégique pour l'entreprise a pu être publiée via la soumission d'un article dans le cadre de la conférence internationale Whispers 2013, conférence dédiée à l'imagerie hyperspectrale, le traitement de données et la télédétection.

2.1. Introduction à la caractérisation d'une couche mince organique en conditions industrielles

Dans l'industrie sidérurgique, la mesure de l'épaisseur de la couche d'huile sur la bande d'acier est d'une grande importance pour la qualité du produit. En effet, l'huile peut être utilisée à différentes étapes du processus en tant que fluide, en tant que lubrifiant dans le procédé de laminage ou en tant que protection contre la corrosion dans le stockage et le transport de l'acier. Dans une autre partie du processus, comme lors du laminage, le film d'huile doit être maintenu en dessous des tolérances spécifiques. Ainsi, pour des raisons de qualité, la couche déposée doit être homogène et d'épaisseur contrôlée et pour des raisons de coût, le film doit être aussi mince que possible.

Pour répondre à ce besoin industriel, il existe sur le marché différents capteurs dédiés à la mesure de l'épaisseur de l'huile dont certains travaillent dans la gamme spectrale de l'infrarouge, où l'huile présente des signatures spectroscopiques. Certains de ces capteurs réalisent des mesures avec contact, rendant ainsi l'implémentation difficilement réalisable dans des conditions industrielles. D'autres sont dédiés à des mesures en ligne, mais fournissent une mesure ponctuelle et ont besoin d'un système de déplacement (translation) pour observer la largeur de la bande (environ deux mètres). Cette absence d'information spatiale est problématique pour les raisons citées précédemment.

La technologie hyperspectrale permet à la fois d'obtenir une signature spectrale et d'avoir cette information sur une certaine largeur spatiale. La prochaine partie du chapitre est dédiée à l'étude des couches d'huile nanométriques par la caméra hyperspectrale 3-5 µm (ou caméra MWIR – Middle Wavelength InfraRed) en vue de détecter la présence ou l'absence de l'huile sur une bande d'acier en défilement.

2.2. Calcul de la résolution spatiale et acquisition des données

La méthodologie employée est celle décrite dans la chapitre 1, partie 6 et utilisée pour la partie 1 de ce chapitre (source infrarouge, banc de mesure, plateau en défilement et configuration optique). Seule la caméra hyperspectrale 8-12 µm (LWIR) a été remplacée par une caméra hyperspectrale 3-5 µm (MWIR).

Cette caméra hyperspectrale couvre la gamme spectrale 3-5 µm avec une résolution d'environ 40 nm et permet d'acquérir 650 points de mesure spatiaux simultanément. Placée à 800 mm de l'échantillon avec une optique de champ de vision de 24 °, la zone analysée fut de 638 mm avec une résolution spatiale de 1 mm (voir les équations 1 et 2 de ce chapitre, partie 1.2).

2.3. Résultats de la caractérisation d'une fine couche d'huile par la caméra hyperspectrale 3-5 µm

2.3.1. Signature spectrale de l'huile et validation de la mesure

L'huile est un composé organique qui possède des signatures spécifiques dans l'infrarouge. Les modes de vibration les plus intenses sont situés autour de 3,43 µm (2915 cm^{-1}) et correspondent aux vibrations des liaisons C-H [MOR_09].

Un échantillon recouvert d'une couche d'huile a été analysé en spectroscopie infrarouge (FTIR) via une mesure en réflexion spéculaire. Le spectre est représenté sur la figure 23. On observe plusieurs maxima obtenus aux fréquences 3,50 ; 3,41 ; 3,38 µm (2860, 2930 et 2960 cm^{-1}) qui sont respectivement caractéristiques des liaisons atomiques créés par les éléments suivants : CH_3, CH_2 et C=C.

Un autre échantillon a ensuite été analysé par la caméra hyperspectrale 3-5 µm (MWIR) afin de valider la capacité de la technologie hyperspectrale à détecter l'huile sur un substrat métallique (figure 24). Les signatures observées via les deux méthodes sont similaires. Les petites différences entre les deux spectres peuvent être explicables par la différence de résolution entre les deux appareils de mesure, respectivement de 5 nm (~ 2 cm^{-1}) et 40 nm (15 cm^{-1}) pour la mesure en FTIR et pour la mesure MWIR.

En conclusion, nous pouvons dire que la caméra hyperspectrale 3-5 µm (MWIR) est bien en mesure de détecter les modes de vibrations liés à l'huile via une mesure en réflexion spéculaire.

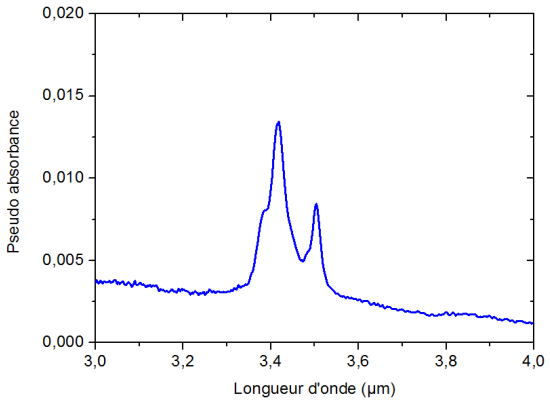


Figure 23: Spectre FTIR d'un échantillon d'acier recouvert d'une couche d'huile

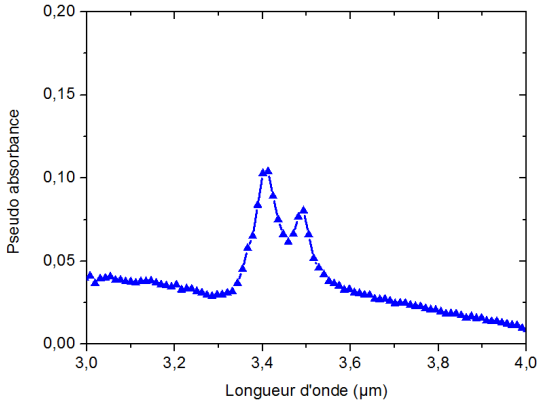


Figure 24: Spectre MWIR d'un échantillon d'acier recouvert d'une couche d'huile

2.3.2. Détection d'un manque d'huile sur une surface d'acier

Un échantillon de type industriel d'une taille de 200 x 300 mm^2 présentant un aspect de surface très inhomogène a été analysé. Afin de simuler un manque d'huile, la surface a été frottée à l'aide d'un tissu imbibé de produit dégraissant. L'échantillon a ensuite été analysé par la caméra hyperspectrale 3-5 µm via une mesure en réflexion spéculaire.

La figure 25 a) présente une image couleur (RVB) de l'échantillon analysé. La figure 25 b) est quant à elle caractéristique de l'image brute hyperspectrale à λ = 3,4 µm. Les tâches sombres sont caractéristiques d'une forte épaisseur d'huile car le rayonnement est plus absorbé. Les tâches blanches sont caractéristiques d'un manque d'huile car la longueur d'onde est plus réfléchie par d'acier.

Figure 25 : Echantillon industriel avec des manques d'huile à sa surface - a) image couleur (RVB) et b) image hyperspectrale de l'échantillon à λ = 3,42 µm

Un calcul de pseudo-absorbance sur l'ensemble de points a été réalisé. La zone d'intérêt étant de 210 (X) x 250 (Y) x 512 (λ) pixels, ce calcul a donc été réalisé sur 26 880 000 points. Des spectres bruts caractéristiques de trois zones distinctes sont présentés sur la figure 26 a). On observe un pic d'absorption à λ = 4,3 µm caractéristique de la vibration C-O de la molécule du CO_2 et une autre zone d'absorption vers 3,4 µm est caractéristique des liaisons C-H.

Sur la figure 26 b), on observe sur les spectres en pseudo absorbance des pic d'absorption situés entre 3,3 et 3,5 µm. Ils attestent de la présence des vibrations C-H, donc de la présence de l'huile. On observe également que l'absorption augmente sur toute la gamme spectrale (courbe rouge et bleue). Cette augmentation globale est due à l'absorption du rayonnement par la couche d'huile (équations 4 et 5 du chapitre 1).

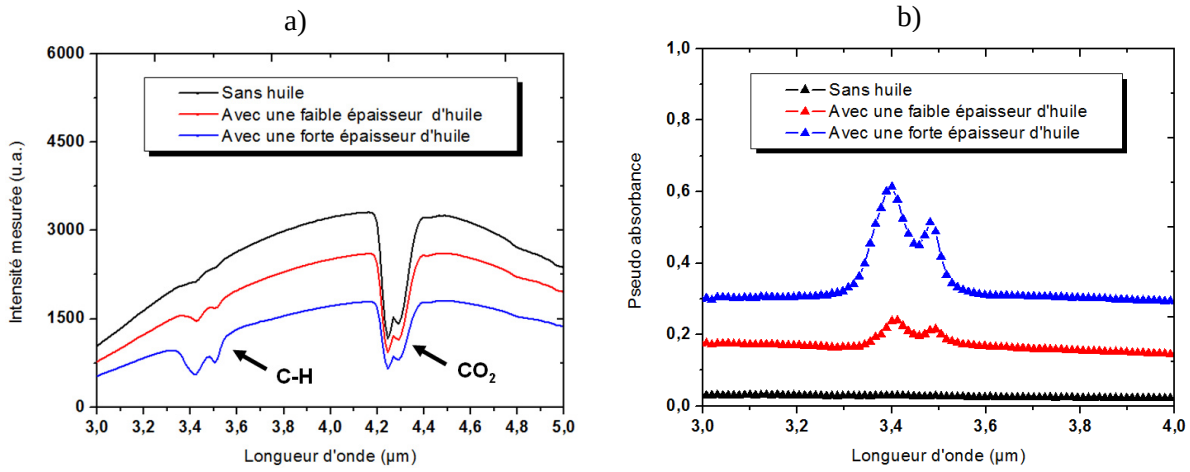


Figure 26 : Spectres obtenus via la caméra hyperspectrale 3-5 µm– a) données brutes entre 3 et 5 µm et b) après un calcul de pseudo-absorbance entre 3 et 4 µm

Outre la couche d'huile, l'échantillon étant industriel, nous ne pouvons pas exclure que cette variation peut être imputable à la rugosité du produit ou à la présence de particules de fer (ou fines de fer) dans la couche d'huile traversée. En vue de s'affranchir de ces paramètres, une correction de la ligne de base a été réalisée [EIL_03]. Celle-ci a pour objectif de ramener à zéro l'absorption afin de mettre en avant les signatures spectrales.

La figure 27 a) représente l'image en pseudo absorbance à λ = 3,4 µm avec une correction de la ligne de base. Le noir correspond à une absorbance nulle (~ 0) alors que le blanc représente une forte absorption (~ 0,30). Le niveau de gris est ensuite échelonné entre ces deux valeurs (via 255 valeurs possibles). Grâce à ce traitement, les caractéristiques vibrationnelles de l'huile sont mises en avant. Les spectres extraits de trois zones sont représentés sur la figure 27 b).

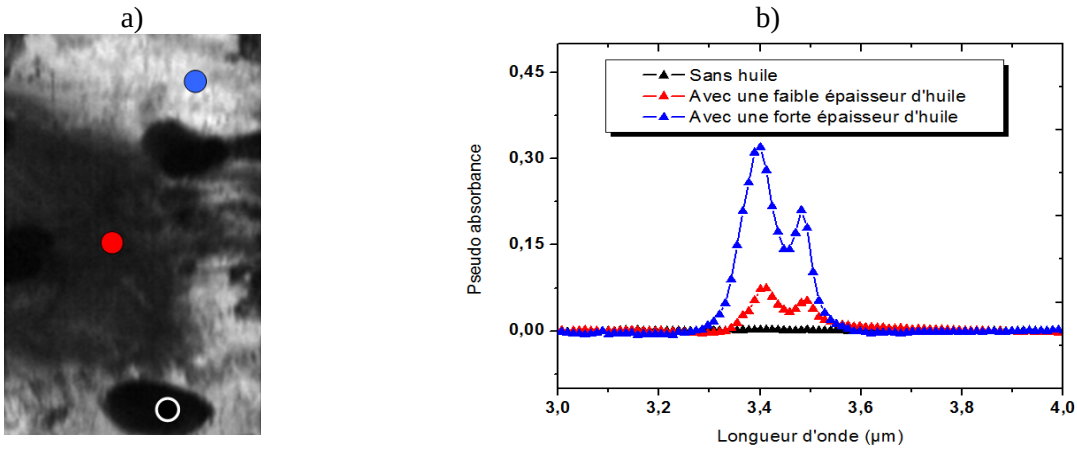


Figure 27: a) Image hyperspectrale en pseudo absorbance après une correction de la ligne de base de l'échantillon avec des manques d'huile à sa surface et b) spectres extraits de trois zones de l'image

En conclusion, la caméra hyperspectrale 3-5 µm (MWIR) est capable de détecter la présence ou l'absence d'huile sur une surface d'acier en défilement, mais également d'avoir une information sur l'épaisseur de la couche.

2.3.3. Corrélation entre l'épaisseur de la couche d'huile et l'absorption mesurée à 3,4 µm

Des échantillons ont été fabriqués sur une ligne pilote du Centre de Recherche et Développement d'ArcelorMittal Maizières Research. Les conditions de dépôts ont été modifiées afin de faire varier l'épaisseur de la couche d'huile à la surface de l'acier et dix échantillons de 100 x 100 mm ont été extraits de la ligne pilote. Une zone d'intérêt (le milieu de l'échantillon) a été repérée puis analysée par ellipsométrie. Les mêmes échantillons ont ensuite été analysés par la caméra hyperspectrale 3-5 µm (MWIR) et l'absorbance à la longueur d'onde 3,4 µm après une correction de la ligne de base a été mesurée. L'absorbance en fonction de l'épaisseur de la couche d'huile est présentée sur la figure 28. On observe un coefficient de corrélation $R^2 > 0,97$ ce qui confirme le lien entre l'épaisseur de la couche et l'absorbance. L'écart entre les deux mesures peut s'expliquer par la non-planéité des échantillons lors de la mesure et la différence de taille entre les zones mesurées.

En résumé, grâce à cette technique, et via une calibration préalable, **la quantification de l'épaisseur d'une couche d'huile nanométrique en pleine largeur sur une surface en acier en défilement devient possible à l'aide de la caméra hyperspectrale 3-5 µm (MWIR).**

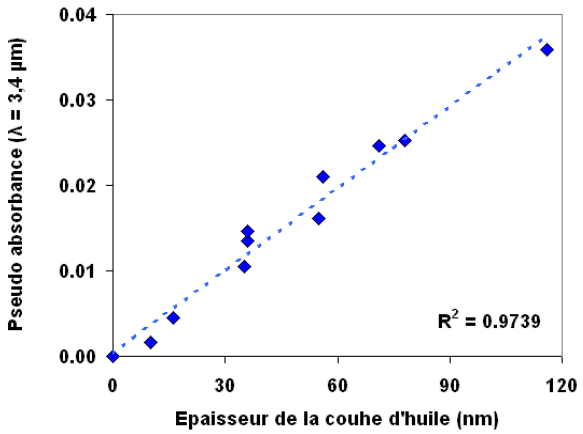


Figure 28: Corrélation entre l'épaisseur de la couche d'huile et l'absorption à λ = 3,42 µm

La méthodologie employée ici pour des couches nanométriques est également valable pour des couches d'huile avec des épaisseurs plus importantes. La configuration optique et la ou les longueurs d'ondes à suivre pourront être adaptées en fonction des gammes visées. La limitation supérieure, qui approche les quelques µm, est fonction du coefficient d'extinction de l'huile dans cette gamme spectrale (équation 4 et 5 du chapitre 1).

2.4. Conclusion sur la mesure en réflexion spéculaire d'une couche d'huile

Les échantillons industriels ont permis de démontrer **la possibilité de la caméra hyperspectrale 3-5 µm (MWIR) à observer une couche nanométrique d'huile à la surface d'un acier**. **Ce travail n'avait à ce jour jamais été réalisé**.

Comme présenté théoriquement dans le chapitre 1, la sensibilité de la technologie à l'épaisseur de la couche analysée a également été démontrée. Cette propriété permet, avec un étalonnage préalable, d'envisager une analyse semi-quantitative de n'importe quelle couche si celle-ci se compose d'une molécule possédant des modes de vibrations moléculaires dans la gamme spectrale observée (ici 3-5 µm ou 3300-2000 cm^{-1}).

En résumé, les résultats présentés ici confirment l'intérêt de la technologie hyperspectrale dédiée à la gamme 3-5 µm pour répondre à des besoins industriels de détection et de quantification d'une couche mince d'huile sur la largueur pour un acier en défilement.

De la même façon que pour les oxydes, des traitements de données dédiés à la mesure de couches minces organiques ont été développés au cours de ce travail. Ils nous permettent à ce jour de posséder un logiciel d'acquisition et de traitement des données adapté à des problématiques industrielles.

3. Conclusion sur la caractérisation spatiale et spectrale de couche mince à température ambiante par la technologie hyperspectrale

Tout au long du procédé de fabrication de l'acier, le contrôle, l'identification et **la mesure d'une couche mince est une problématique récurrente** et très importante pour la qualité de surface de l'acier.

De nos jours, la caractérisation de ces états de surface est réalisée par différents appareils de mesure présents aux différentes étapes du procédé de fabrication. Toutefois, **aucune des techniques utilisées** jusqu'à aujourd'hui ne permet de **caractériser une couche mince nanométrique** sur **la largeur complète** d'une surface acier en défilement.

Par rapport aux autres méthodes d'analyse, la technologie hyperspectrale permet de réaliser à grande vitesse une **cartographie chimique résolue spatialement en même temps**. Démontré dans deux gammes spectrales (8-12 puis 3-5 µm), **la technologie hyperspectrale permet de répondre à la problématique de mesure de couche mince nanométrique sur la largeur complète d'une surface acier en défilement**.

En sélectionnant la gamme de la caméra hyperspectrale adaptée au besoin, il a ainsi été possible **d'identifier un grand nombre d'oxydes** (gamme spectrale 8-12 µm) et de **composés organiques** tels que l'huile (gamme spectrale 3-5 µm). Inexistante à ce jour, le développement d'une caméra hyperspectrale dédiée à la gamme 18-22 µm permettrait d'envisager la détection d'oxyde de fer et de manganèse. Les limitations actuelles d'un tel développement portent sur la transmission des optiques et sur l'efficacité des spectrographes dans ces grandes longueurs d'ondes.

La problématique de mesure de couche nanométrique a nécessité le développement d'un traitement de données spécifique à ce besoin (calcul de la pseudo absorbance et correction de la ligne de base). Cela nous permet à ce jour de disposer d'un logiciel d'acquisition et de traitement de données permettant une analyse en direct et une visualisation des informations utiles pour une mesure en réflexion spéculaire. La technologie hyperspectrale est une technique maintenant suffisamment mature pour être installée sur une ligne de production industrielle.

Au moment de la soutenance de cette thèse, les préparatifs pour l'implantation d'une caméra hyperspectrale 3-5 µm sont en cours pour la mesure de couche d'huile en pleine largeur.

Bibliographie – Chapitre 3

[ANT_04]: H. Antony *et al.*, *Electrochimica Acta*, 2004, **vol. 50**, pp. 1015-1021.

[AXN_03]: Ove Axner *et al.*, *Spectrochimica Acta Parta B: Atomic spectroscopy*, 2003, **vol. 58**, iss. 11, pp. 1997-2014.

[EAS_96]: T. Easwarakhanthan *et al.*, *Thin Solid Films*, 1996, **vol. 280**, pp.183-187.

[ELM_10]: Gamal ElMarsy *et al.*, *Hyperspectral imaging for food quality analysis and control*, 2010, pp. 3-43.

[EIL_03] : Paul H.C. Eilers, *Anal. Chem*, 2003, **vol. 75**, pp. 3631-3636.

[GEL_86]: Paul Geladi *et al.*, *Analytica chimica acta*, 1986, **vol.185**, pp. 1-17.

[GOW_07]: A.A. Gowena *et al.*, *FriasTrends in Food Science & Technology*, 2007, **vol. 18**, pp. 590-598.

[HAM_11]: Robert J. Hamers *et al.*, *Diamond & Related Materials*, 2011, **vol. 20**, pp. 733-742.

[HAR_85]: B.Harbecke *et al.*, *Appl.Phys.A*, 1985, **vol. 38**, pp. 263-267.

[INN_02]: Plinio Innocenzi *et al.*, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2003, pp. 309-319.

[JOS_06]: José A. Sobrino *et al.*, *Remote Sensing of Environment*, 2006, **vol. 102**, pp. 99-115.

[LER_02]: C. Leroux *et al.*, *Solid-State Electronics*, 2002, **vol. 46**, pp. 1849-1854.

[MAZ_05]: Vincent Mazet *et al.*, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 2005, **vol. 76**, pp. 121-133.

[MOR_09]: Javier Moros *et al.*, *Food chemistry*, 2009, **vol. 114**, iss. 4, pp. 1173-1590.

[NAG_01]: N.Nagai *et al.*, *Applied Surface Science*, 2001, **vol. 172**, pp. 307-311.

[PIC_09]: Artzai Picón *et al.*, *IEEE transactions on industrial informatics*, 2009, **vol. 5**, N4, pp. 483-494.

[TOL_03]: Valeri P. Tolstoy *et al.*, Handbook of infrared spectroscopy of ultrathin films, A John Wiley & Sons, INC, publication.

Chapitre 4

Suivi en continu de la croissance d'oxydes sélectifs nanométriques sur un substrat acier à haute température

Sommaire du chapitre 4

INTERETS DE LA CARACTERISATION DE COUCHE MINCE D'OXYDES SELECTIFS SUR UNE SURFACE ACIER A HAUTE TEMPERATURE 107

1. SUIVI DE LA CROISSANCE D'UNE COUCHE D'OXYDE NANOMETRIQUE SUR UN ACIER A 800 °C 108

1.1. VALIDATION DE LA MESURE – RECUIT D'UN ACIER FAIBLEMENT CHARGE EN ELEMENTS D'ALLIAGE 108
1.1.1. Chauffe et analyse post recuit de l'échantillon 108
1.1.2. Analyse de l'état de surface d'un acier classique à 800 °C 109
1.1.3. Corrélation entre la caractérisation à froid et la mesure optique à chaud d'un acier classique 111
1.2. CROISSANCE D'OXYDES – RECUIT D'UN ACIER CHARGE EN ELEMENTS D'ALLIAGE 111
1.2.1. Chauffe et analyse post recuit de l'échantillon 111
1.2.2. Analyse en continu de l'état de surface d'un acier chargé en éléments d'alliage à 800 °C 112
1.2.3. Corrélation entre la caractérisation à froid et la mesure hyperspectrale à 800 °C 114
1.2.4. Etude de la cinétique de croissance 114
1.3. CONCLUSION SUR LE SUIVI DE LA CROISSANCE D'UNE COUCHE NANOMETRIQUE D'OXYDE VIA UNE MESURE HYPERSPECTRALE EN EMISSION 115

2. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LES MODES DE VIBRATION DE COUCHES MINCES D'OXYDES SELECTIFS 116

2.1. EVOLUTION DES MODES DE VIBRATION AVEC LA TEMPERATURE 116
2.1.1. Chauffe et analyse post recuit 116
2.1.2. Analyse des spectres en fonction de la température 117
2.2. EVOLUTION DES MODES DE VIBRATION DE L'OXYDE D'ALUMINIUM AVEC LA TEMPERATURE 118

3. CONCLUSION ET PERSPECTIVES SUR LA CARACTERISATION A HAUTE TEMPERATURE D'UNE COUCHE D'OXYDE NANOMETRIQUE PAR LA TECHNOLOGIE HYPERSPECTRALE.. 121

BIBLIOGRAPHIE – CHAPITRE 4 122

Intérêts de la caractérisation de couche mince d'oxydes sélectifs sur une surface acier à haute température

La **galvanisation** est un processus qui a pour objectif **de recouvrir une tôle d'acier d'une couche protectrice de zinc** en l'isolant de l'atmosphère et en la protégeant contre la corrosion (chapitre 1, partie 3). Ce processus est principalement utilisé pour **protéger les tôles destinées à l'industrie automobile**. Avant d'être immergée dans un bain de zinc à 470 °C, la tôle d'acier subit ce que l'on appelle un **recuit de galvanisation.** L'objectif de celui-ci est double : **recristalliser l'acier** pour lui redonner les propriétés mécaniques désirées et optimiser l'adhérence de la couche de zinc à la surface de l'acier en nettoyant la surface de ces **oxydes de fer**. Cette étape de galvanisation est employée de manière industrielle depuis de nombreuses années.

Aujourd'hui, afin de réduire la quantité d'acier dans une voiture et donc de réduire sa consommation énergétique, pour les mêmes propriétés mécaniques, de **nouvelles nuances d'acier** sont en cours de développement. Ces nouvelles caractéristiques mécaniques sont possibles via la modification de la composition de l'acier grâce à l'ajout d'éléments d'alliage tels que le silicium, le manganèse ou l'aluminium dont les proportions varient de 0,2 à 3 % massique. Toutefois, avec cette nouvelle composition, **la réactivité de surface de l'acier est beaucoup plus élevée** que pour les aciers standards. En effet, les éléments d'alliage migrent en direction de la surface lors du recuit de galvanisation, entrainant la formation de petits nodules, voire des couches d'**oxydes sélectifs** (se référer au chapitre 1 ou 2) et donc une mauvaise adhérence du revêtement, synonyme de défauts de surface. La détection et la quantification de ces oxydes de surface représentent donc un intérêt certain pour la filière automobile.

Directement après le recuit et sans sortir du four, la tôle est plongée dans le bain de zinc à une vitesse entre 50 et 100 mètres par minute pour être galvanisée, rendant la détection de ces oxydes nanométriques beaucoup plus difficile par la suite. L'information de leur présence ou non doit donc être obtenue entre leur croissance et avant le bain de zinc, en d'autres termes, lorsque l'acier est confiné dans le four de recuit à une température de 800 °C.

En raison de la complexité d'une mesure à un tel endroit, aucun appareil de mesure industrialisable n'avait à ce jour permis de réaliser une caractérisation nanométrique sur un acier à 800 °C. La haute température de l'acier a ainsi été tournée à notre avantage en nous servant directement du rayonnement émis par la surface (chapitre 1, partie 2) pour la caractériser. L'acier et une couche d'oxyde ayant des propriétés radiatives différentes, il est théoriquement envisageable de les différencier : c'est cette problématique qui est étudiée dans la suite de ce chapitre.

Les mesures présentées par la suite ont été réalisées en laboratoire et ont pour objectif de simuler les conditions spécifiques d'un recuit de galvanisation afin de favoriser la croissance d'une couche d'oxyde sélective. En parallèle de cette croissance, les propriétés radiatives de la couche nanométrique ont été mesurées par la caméra hyperspectrale. Dans la partie 2 de ce chapitre, nous montrerons l'influence de la température sur la mesure. Enfin la dernière partie est dédiée aux perspectives offertes par un tel système pour une mesure en émission dans le cadre de l'industrie sidérurgique.

1. Suivi de la croissance d'une couche d'oxyde nanométrique sur un acier à 800 °C

L'objectif de ce chapitre est d'étudier la capacité de la caméra hyperspectrale 8-12 µm à caractériser des couches minces d'oxydes sélectifs nanométriques sur un acier à 800 °C via une mesure en émission. Le montage expérimental développé (cf. chapitre 1, partie 6) permet à la fois de simuler la croissance d'une couche mince d'oxyde nanométrique tout en permettant une visée directe sur la surface de l'acier où cette croissance à lieu.

1.1. Validation de la mesure – Recuit d'un acier faiblement chargé en éléments d'alliage

Cette première étude a pour but de mettre en avant la stabilité de la régulation de la température au cours de la chauffe et devrait également permettre de mettre en avant que l'émissivité et donc l'état de surface d'un acier classique subit très peu d'évolution lors du maintien en température.

1.1.1. Chauffe et analyse post recuit de l'échantillon

La nuance utilisée pour cette expérience est un acier classique (IF : Interstitial Free) comportant moins de 0,2 % d'éléments d'alliage (analyse en spectroscopie d'émission optique à source étincelle (SEO) [MEI_05] complète réalisée sur un des échantillons mais volontairement non présentée ici). L'échantillon a été recuit dans des conditions très réductrices avec un point de rosée inférieur à -37 °C et quelques ppm d'O_2. Le recuit a été réalisé avec une vitesse de chauffe de 6 °C/s et un maintien à 800 °C pendant 16 minutes.

Après la chauffe, l'échantillon a ensuite été analysé par spectroscopie Raman (figure 1a)) puis par spectroscopie infrarouge (figure 1 b). Comme présentées dans le chapitre 1, ces deux méthodes sondent les propriétés vibrationnelles des oxydes. Elles sont complémentaires car elles permettent de détecter des modes de vibration différents. Par convention le spectre Raman est représenté en nombre d'onde (cm^{-1}). Le spectre infrarouge est présenté en longueur d'onde (µm) pour pouvoir plus facilement être comparé avec les spectres de la caméra hyperspectrale. Le passage d'une unité à l'autre est réalisé par la formule : « $cm^{-1} = 10\,000 / \mu m$ ».

Sur le spectre Raman, aucun pic significatif n'est observé. Il n'y a donc pas d'oxyde présentant des modes de vibrations Raman à la surface de l'échantillon ou que compte tenu de l'activité des molécules, l'épaisseur est trop faible pour être détectée par Raman (inférieure à ~10 nm).

En spectroscopie infrarouge, la référence (I_0) utilisée pour le calcul de la pseudo-absorbance est constituée du même acier n'ayant pas subi de recuit de galvanisation. Le spectre ne présente pas de signature particulière très marquée. Compte tenu de la sensibilité de détection de la mesure infrarouge, on peut déterminer qu'il y a moins de quelques nanomètres d'oxyde en surface ou pas du tout.

En résumé, l'échantillon a subi un recuit de type recuit de galvanisation pendant 16 minutes. Les analyses Raman et infrarouge ne font pas apparaitre de signatures spectroscopiques significatives laissant présager une faible évolution de la surface d'un point de vue spectroscopique. L'épaisseur obtenue par ellipsométrie pour le milieu de l'échantillon est de 8 nm ce qui représente une très faible épaisseur compte tenu du temps de chauffe.

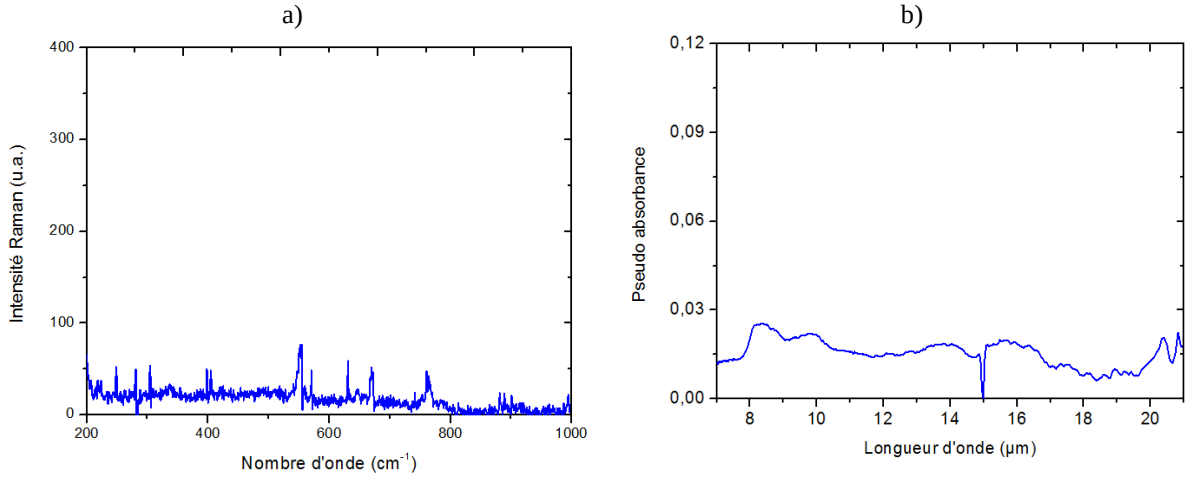


Figure 1: Spectre a) Raman et b) FTIR d'un acier classique après une chauffe de 16 minutes dans les conditions atmosphériques simulant un recuit de galvanisation

1.1.2. Analyse de l'état de surface d'un acier classique à 800 °C

La température est régulée via les propriétés radiatives de la face arrière de l'échantillon peinte en noire, via une mesure réalisée par un pyromètre 0,8-1,6 µm. Sur la face avant de l'échantillon, trois appareils de mesure (figure 2 a)) observent l'échantillon à travers la fenêtre en ZnSe. La figure 2 b) présente le montage lorsque le capot d'inertage est installé. Les trois appareils utilisés sont:

-Un pyromètre Land avec une gamme spectrale intégrée de 0,88-1,65 µm (M2)
-Un pyromètre Land avec une gamme spectrale intégrée de 8-14 µm (M8)
-Une caméra hyperspectrale 8-12 µm (LWIR) – en orange et gris

Deux pyromètres couvrant deux gammes spectrales différentes ont été utilisés car il est connu que leur sensibilité à l'oxydation est différente.

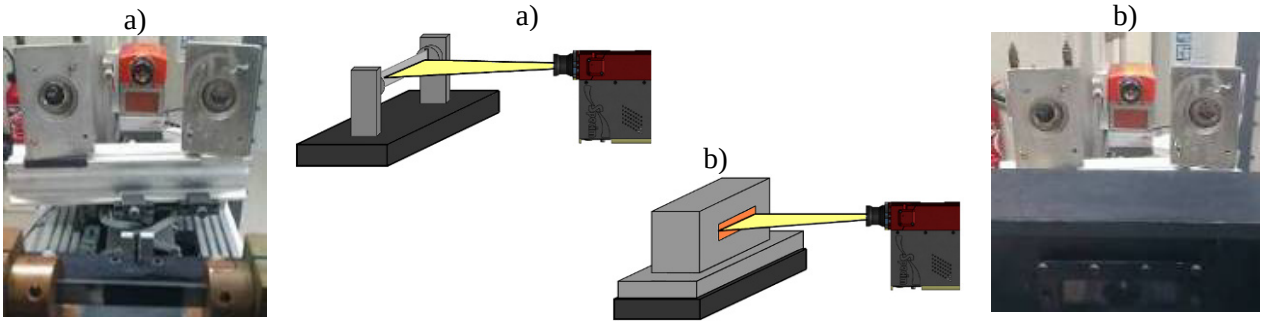


Figure 2: Banc de mesure développé pour le suivi de l'état de surface via une camera hyperspectrale LWIR et deux pyromètres - a) sans et b) avec la cavité d'inertage

La courbe noire de la figure 3 a) représente la courbe de régulation de la température du milieu de la face arrière de l'échantillon : la température y est constante pendant le maintien. Sur la face avant, trois appareils de mesure regardent le milieu de l'échantillon. Les courbes rouge et bleue de la figure a) représentent la température mesurée par les deux pyromètres : la température est également constante pendant le maintien. La courbe verte (figure 3 b)) représente elle le signal brut mesuré par la caméra hyperspectrale 8-12 µm à la longueur d'onde 8,06 µm là où la température de l'échantillon est homogène (cf. chapitre 1, partie 6). Le signal est également constant pendant le maintien.

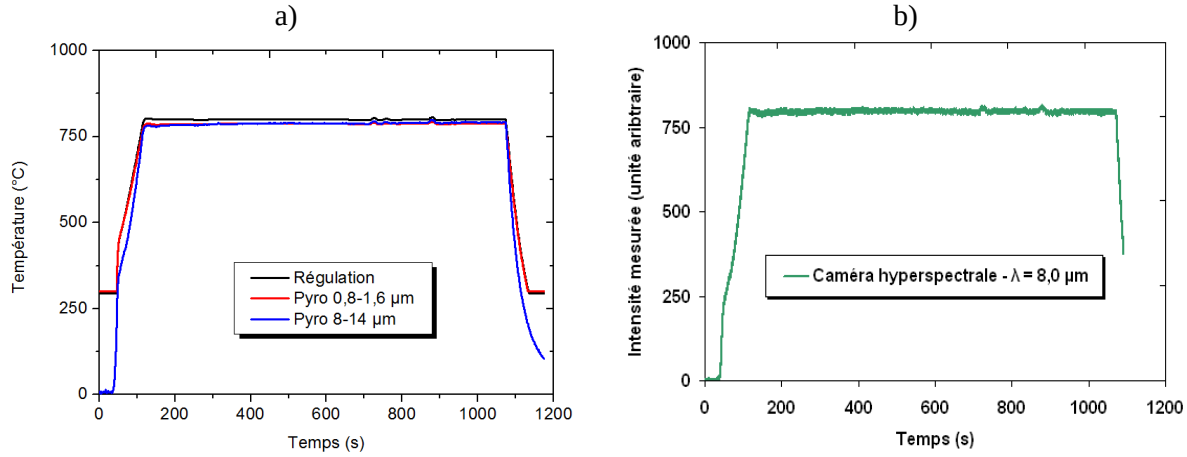


Figure 3 : a) Température mesurée par le pyromètre de contrôle sur la face arrière (courbe noire) et températures mesurées par les pyromètres M2 (courbe rouge) et M8 (courbe bleue) sur la face avant. b) Signal mesuré par la caméra hyperspectrale à λ = 8,06 µm

Par rapport au pyromètre qui intègre l'information spectrale sur toute leur gamme de mesure, la caméra hyperspectrale peut décomposer le rayonnement mesuré dans la gamme 8-12 µm sur 30 gammes spectrales (8,0 à 8,1 µm ; 8,1 à 8,2 µm ; …). Les spectres bruts mesurés et moyennés sur 9 pixels (chapitre 1, partie 6) après 0 minute ; 1 ; 4 et 16 minute(s) de maintien sont représentés sur la figure 4 a). Les spectres se superposent parfaitement ce qui signifie que le rayonnement mesuré est constant dans toute la gamme spectrale observée (pas seulement à 8,06 µm comme sur la figure 3 b)).

Afin d'observer l'évolution des propriétés radiatives de la surface dans le temps, l'émissivité relative est calculée (équation 52 chapitre 1) en divisant le spectre au temps T par celui mesuré juste après le maintien, soit au temps T = 0 minute. Les spectres en émissivité relative sont représentés sur la figure 4 b). On observe également que le spectre en émission est relativement constant dans la durée. Les variations au-delà de 11,2 µm sont imputables à un mauvais rapport signal sur bruit.

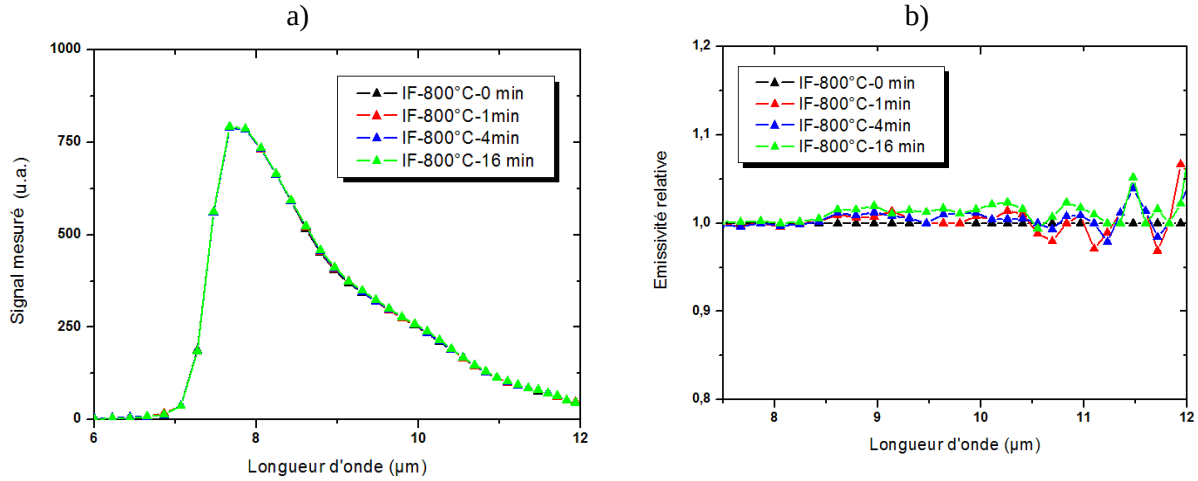


Figure 4 : Spectre en émission dans la gamme 8-12µm d'un acier classique (IF) ayant subi une chauffe de type recuit de galvanisation pendant 16 minutes – a) spectres bruts et b) normalisés par rapport au spectre caractéristique du début du maintien

Comme attendu, cette première étude met en avant la stabilité de la régulation de la température au cours de la chauffe. De plus, on observe également que l'émissivité et donc l'état de surface d'un acier classique subit très peu d'évolution lors du maintien en température.

1.1.3. Corrélation entre la caractérisation à froid et la mesure optique à chaud d'un acier classique

La stabilité de la température mesurée en face avant par les pyromètres et l'absence de signatures (en FTIR et Raman) après la chauffe démontre la stabilité de l'état de surface sur cet acier classique malgré la chauffe. Cet état de surface constant est également observé à l'aide de la caméra hyperspectrale 8-12 µm (LWIR).

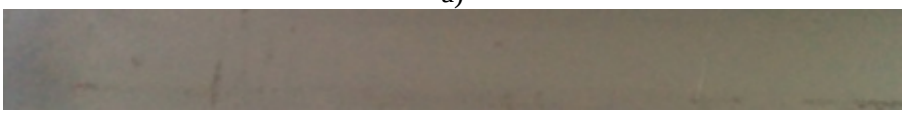
1.2. Croissance d'oxydes – recuit d'un acier chargé en éléments d'alliage

1.2.1. Chauffe et analyse post recuit de l'échantillon

La nuance utilisée pour cette expérience est un acier fortement chargé en éléments d'alliage (TRIP : Transformation Inducted Plasticity) comportant entre autre plus de 1,5 % de silicium et 1,5 % de manganèse, nommé « MnSi » par la suite (Analyse SEO complète volontairement non présentée ici). Les échantillons ont été recuits dans des conditions très réductrices avec un point de rosée inférieur à -37 °C et quelques ppm d'O_2. Le recuit a été réalisé avec une vitesse de chauffe de 6 °C/s et un maintien à 800 °C pendant 16 minutes afin de faire croitre des oxydes sélectifs.

La figure 5 a) représente l'échantillon (150 x 20 x 1 mm) avant la chauffe et la figure 5 b) représente l'échantillon après les 16 minutes de chauffe. On observe une couleur bleutée au milieu de l'échantillon et plus claire sur les côtés. Cette différence de couleur peut être expliquée par des phénomènes d'interférences constructives et destructives en raison de la présence d'une couche plus épaisse au milieu que sur les extrémités de l'échantillon (en raison de la différence de température obtenu par effet Joule).

a)



b)

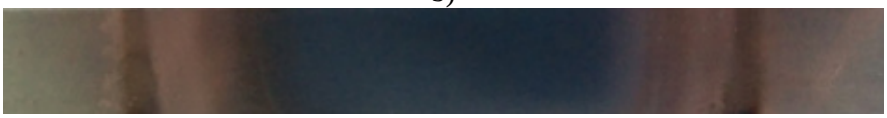


Figure 5 : Image couleur de l'échantillon de « MnSi » avant a) et après b) la chauffe

L'échantillon a également été analysé en spectroscopie Raman (figure 6 a)). Les deux pics situés à 808 et 841 cm^{-1} indiquent la présence d'une structure de type olivine, et plus particulièrement celle de la tephroïte (Mn_2SiO_4) [RRU_62]. Sur le spectre Raman, les modes situés à 552 et 648 sont caractéristiques de la présence de l'oxyde de manganèse [JUL_04]. Enfin, comme présenté dans le chapitre 2, partie 2.4., les pics situés à 553 ; 648 et 766 cm^{-1} sont caractéristiques d'une phase extrêmement bien cristallisée composée de silicium et de manganèse en proportion indéterminée

L'échantillon a également été analysé en spectroscopie infrarouge (figure 6 b). Les pics présents aux alentours de **7,8** µm (1282 cm^{-1}) sont caractéristiques des différentes modes de vibrations d'un tétraèdre de silicate entouré d'autres tétraèdres similaires (SiO_2) [HAR_85]**.** Le pic observé à **10,8** µm (925 cm^{-1}) est caractéristique des modes de vibrations d'un tétraèdre de silicate entouré de cation présentant une structure de type olivine (M_2SiO_4) [FRA_85]. Les pics observés entre **17 et 19** µm (588 et 526 cm^{-1}) en FTIR peuvent être attribués aux modes de vibrations liées à la liaison de type **Mn-O** [BUR_09]. Les deux molécules à considérer sont celles de type **MnO** et **Mn_2SiO_4**. Enfin le mode à **10** µm (1000 cm^{-1}) est attribuable à une phase extrêmement bien cristallisée composée de silicium et de manganèse en proportion indéterminée.

En résumé, après la chauffe, une couche d'oxyde de 68 nm d'oxydes sélectifs (mesurée par ellipsométrie) est présente sur la surface de l'acier. La couche d'oxyde est entièrement couvrante (chapitre 2 – oxyde silicaté) et les signatures observées en spectroscopie (FTIR et Raman) sont caractéristiques de la coexistence de plusieurs phases que sont le SiO_2, le MnO, le Mn_2SiO_4 et une quatrième phase indéterminée, composée de manganèse et de silicium.

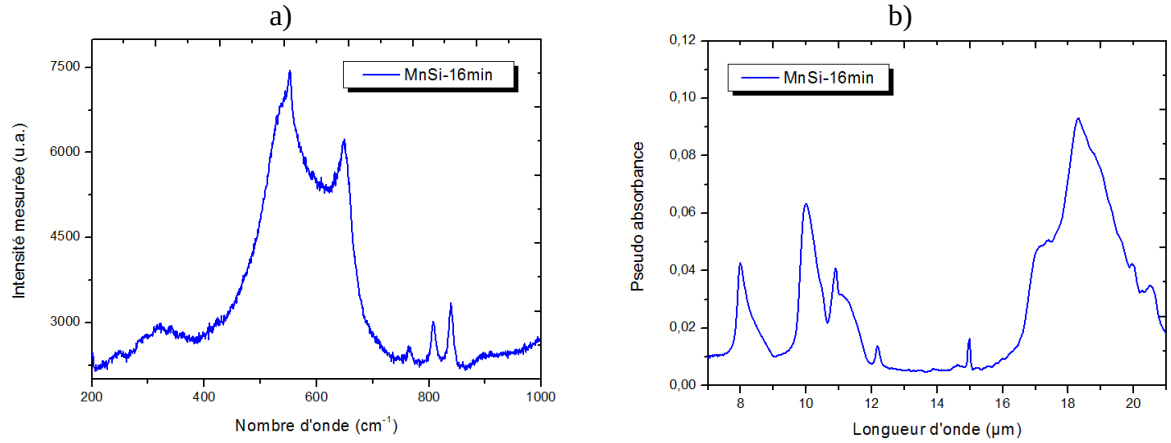


Figure 6 : a) Spectre Raman et b) spectre FTIR d'un acier « MnSi » chargé en éléments d'alliage après une chauffe de 16 minutes dans les conditions atmosphériques simulant un recuit de galvanisation

1.2.2. Analyse en continu de l'état de surface d'un acier chargé en éléments d'alliage à 800 °C

Au cours du maintien, la température mesurée par le pyromètre de régulation est de 800 °C pendant toute la phase de maintien (courbe noire de la figure 7 a)). Sur la face avant, contrairement à l'expérience réalisée avec un acier classique, les températures mesurées (figure 7 a)) par les pyromètres 0,8-1,6 µm (courbe rouge) et 8-14 µm (courbe bleue) augmentent au cours du maintien. La température réelle de l'échantillon étant constante, cette augmentation indique une évolution de son émissivité. La figure 7 b) représente le signal mesuré par la caméra hyperspectrale à la longueur d'onde λ = 8,06 µm. On observe également une augmentation du signal mesuré.

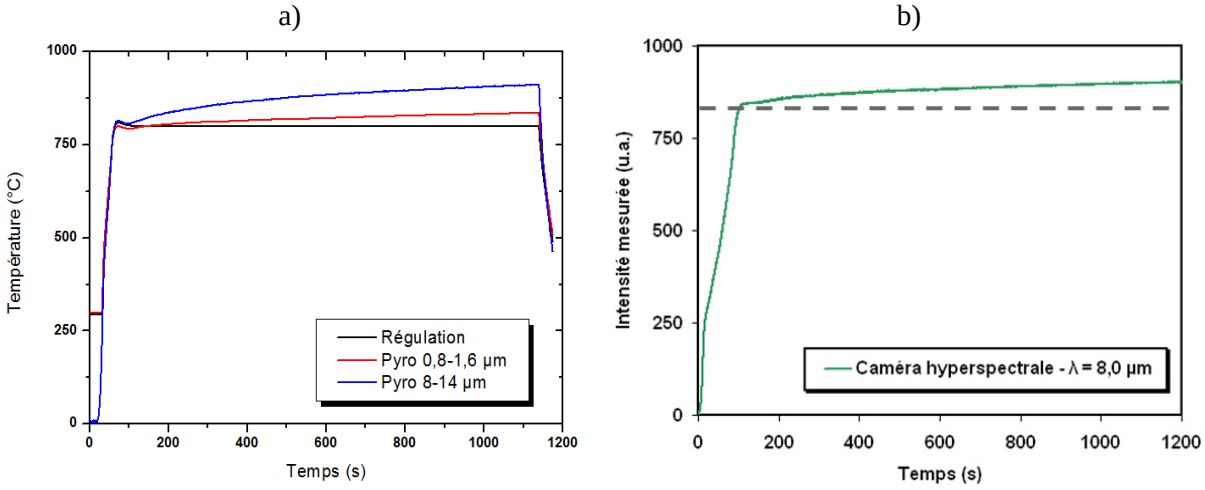


Figure 7 : a) Température mesurée par les différents pyromètres au cours de la chauffe et b) signal mesuré (à λ = 8,06 µm) par la caméra hyperspectrale LWIR au cours de la chauffe

Les spectres bruts mesurés après différents temps de maintien sont présentés sur la figure 8 a). On observe une augmentation du signal mesuré en fonction du temps. Afin de mettre en avant

l'évolution du signal, un calcul d'émissivité relative est réalisé avec comme référence le spectre obtenu au début du maintien (t = 0 min). Les spectres ainsi obtenus sont présentés sur la figure 8 b). On observe que l'émissivité relative passe de 1 à 1, 20. L'état de surface évolue en fonction du temps de maintien [SHI_14]. On observe également que l'augmentation de l'émissivité relative n'est pas identique pour toutes les longueurs d'ondes. En effet, des pics semblent observables vers 7,7 ; 10,1 et 10,9-11,0 µm.

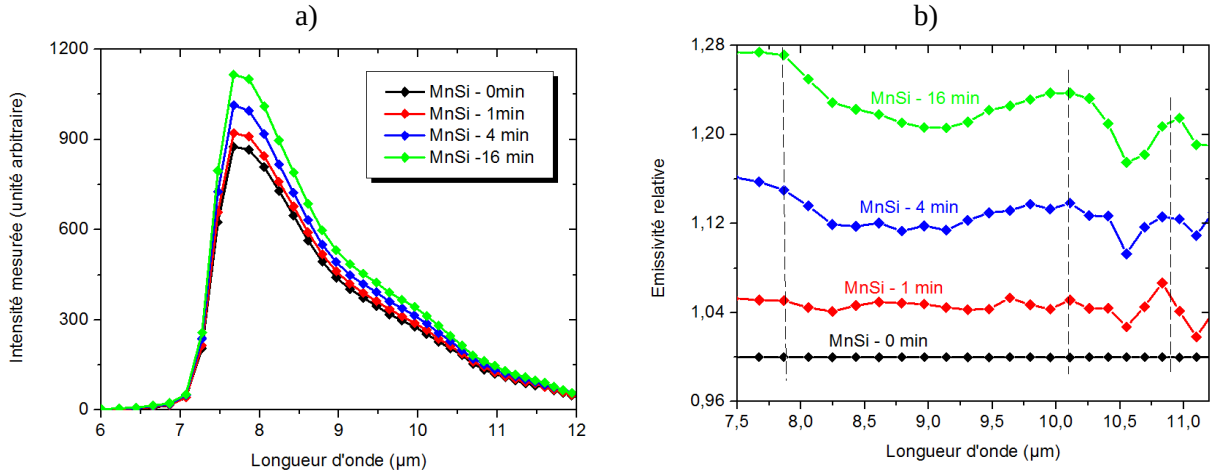


Figure 8 : a) Spectres bruts et b) spectres en émission relative d'un acier MnSi à 800 °C pendant une chauffe de 16 minutes caractéristique des conditions d'un recuit de galvanisation

Compte tenu de la forte teneur en éléments d'alliage et de leurs constantes thermodynamiques, la modification de l'état de surface est susceptible de débuter dès 600 °C, soit avant le début du maintien [VDP_09]. Ainsi, lorsque l'acier aura atteint la température de 800 °C, il est probable que la surface présente une couche d'oxyde de quelques nanomètres. Afin de chercher à s'extraire de cette problématique, il est nécessaire de sélectionner un signal de référence d'un acier à 800 °C sans oxyde. Comme présenté précédemment, l'acier standard ne montrait pas d'évolution de l'état de surface significative pendant le recuit. La figure 9 a) présente l'émissivité relative de l'acier chargé à différents temps de chauffe avec comme référence le signal mesuré lors de l'analyse de l'acier standard. Ce nouveau traitement permet de mettre en avant une variation de l'émissivité relative plus importante (environ + 0,1) pour tous les temps de chauffe. De plus, bien que très faibles, des pics semblent visibles. Cela peut signifier qu'à t = 0 min de maintien, la surface d'un acier de type MnSi est peut-être légèrement recouverte d'oxydes sélectifs. Les échelles du graphique 8 b) et 9 a) sont éclatées sur 0,4 en émissivité. La figure 9 b) représente le spectre « MnSi – 16 min » avec deux références différentes. La différence entre les deux spectres met en avant la nécessité de sélectionner une bonne référence lors d'une analyse des spectres en émissivité relative.

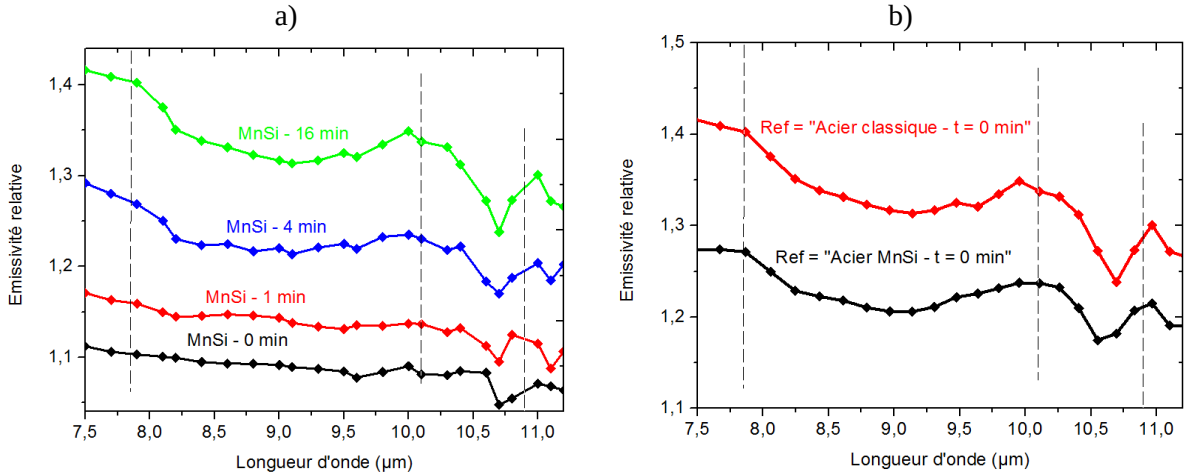


Figure 9: a) Spectres en émission relative d'un acier fortement chargés en éléments sélectifs à 800 °C normalisés par un spectre d'un acier classique et b) spectre de l'acier MnSi après 16 min de chauffe pour deux références différentes

En résumé, l'observation de l'émission relative de la surface d'un acier chargé en éléments d'alliage par la caméra hyperspectrale 8-12 µm laisse présager une très forte évolution de son état de surface. L'attribution des trois pics est discutée ci-dessous via la comparaison avec des analyses post chauffe.

1.2.3. Corrélation entre la caractérisation à froid et la mesure hyperspectrale à 800 °C

Nous avons vu que l'échantillon est recouvert d'une couche de 68 nanomètres composée de quatre phases: SiO_2, de MnO de Mn_2SiO_4 et d'une phase inconnue composée de silicium et de manganèse que l'on nommera $Mn_xSi_yO_z$. Les signatures spectroscopiques situées dans la gamme 8-12 µm sont caractéristiques du SiO_2, du Mn_2SiO_4 et de $Mn_xSi_yO_z$ (figure 6 b)). Observés directement pendant la chauffe, les spectres mesurés par la caméra hyperspectrale 8-12 µm (LWIR) ont montré trois pics à 7,7 ; 10,1 et 10,9 µm (spectre rouge de la figure 9 b)). Ces deux modes de collecte donnent accès une information sur les modes de vibration d'un solide ce qui permet son identification.

La figure 10 représente sur le même graphique le spectre FTIR obtenu à froid (25 °C) en pseudo absorbance et à chaud (800 °C) en LWIR en émissivité relative. Sur les deux spectres, on observe trois pics. Cette corrélation spectrale permet de déduire que la caméra hyperspectrale est capable d'observer via une mesure en émission la croissance d'une couche nanométrique d'oxyde sélectifs mixte de type $SiO_2/Mn_2SiO_4/Mn_xSi_yO_z$.

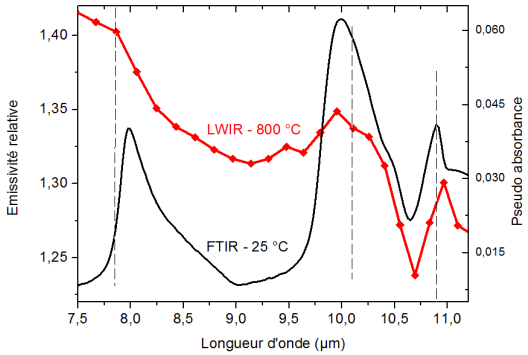


Figure 10 : Spectre FTIR à 25 °C en pseudo absorbance (noir) et spectre LWIR à 800 °C en émissivité relative (rouge)

On observe tout de même deux différences entre les spectres : un décalage en fréquence et un élargissement des pics. Pour expliquer le décalage en fréquence (de l'ordre de 0,3 µm), l'hypothèse la plus plausible est que la haute température (800 °C) entraine une dilatation de la maille cristallographique ([VOI_15] et [ACK_15]), entrainant ainsi une modification de la longueur des liaisons ce qui a pour conséquence de modifier les fréquences de vibration ([ZHA_12]). L'élargissement des pics est aussi explicable par la température. En effet, le nombre d'états quantiques vibrationnels disponibles étant plus nombreux, la largeur du puits de potentiel va augmenter donnant ainsi plus de liberté aux atomes pour se déplacer autour de point d'équilibre (chapitre 1, partie 2).

1.2.4. Etude de la cinétique de croissance

Afin de compléter l'étude précédente, le même cycle de recuit a été réalisé à la seule différence que le temps de maintien de 16 minutes a été raccourcit à 1 puis 4 minutes. Analysés à froid (figure 1), ils se composent de différentes phases (SiO_2, MnO, Mn_2SiO_4 et $Mn_xSi_yO_z$) avec des

épaisseurs de couches de 13, 32 et 68 nm. Comme présenté dans la figure 17 du chapitre 2 (et [MCG_91]), il existe une bonne corrélation entre l'épaisseur et la racine carrée du temps (figure 17 du chapitre 2 et [MCG_91]).

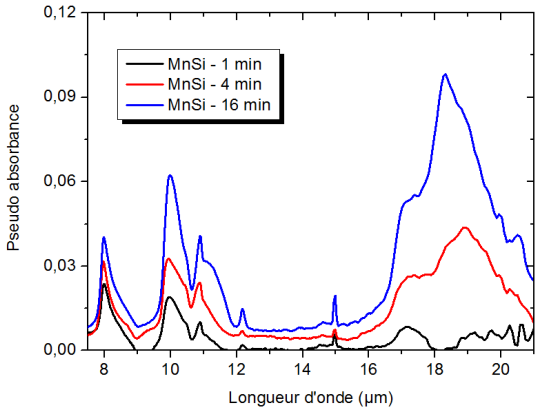


Figure 11: Spectres infrarouges (FTIR) des oxydes silicatés après différents temps de chauffe

Cette croissance d'oxyde proportionnelle à la racine carrée du temps est également retrouvée lors des différents recuits avec la caméra hyperspectrale (figure 7 b) et 9 a)). Cette relation est confirmée avec un coefficient de corrélation > 0,98 par la figure 12 qui représente la valeur de l'émissivité relative moyennée dans la gamme 7,6-11,2 µm pour des spectres hyperspectraux extraits toutes les minutes lors de la chauffe de 16 minutes, en fonction de la racine carrée du temps (cf. équation 24 page 25).

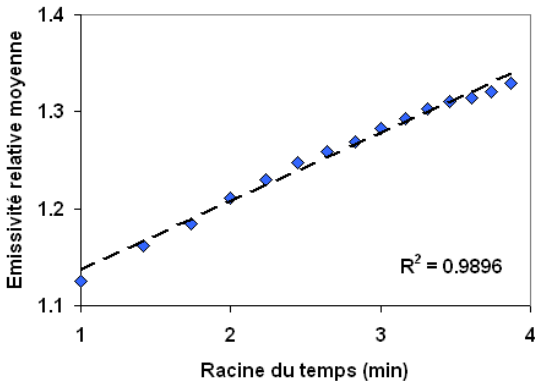


Figure 12 : Corrélation entre la variation de l'émissivité moyenne et la racine carrée du temps

1.3. Conclusion sur le suivi de la croissance d'une couche nanométrique d'oxyde via une mesure hyperspectrale en émission

La méthodologie développée au cours de cette étude a permis de démontrer la capabilité de la caméra hyperspectrale 8-12 µm (LWIR) à observer la croissance d'une couche d'oxydes mixtes. Des épaisseurs de seulement une dizaine de nanomètres d'oxyde ont pu être observées. De plus, la résolution spectrale de la caméra permet de différencier les oxydes présents. **La caractérisation d'une épaisseur si fine sur un acier à haute température représente une première mondiale**

L'avantage par rapport à une mesure en FTIR, outre le coût de l'appareil, est la vitesse d'acquisition de la mesure (60 Hz) et la possibilité de réaliser une caractérisation spatiale via les 380 points de mesure et non plus uniquement ponctuelle.

2. Influence de la température sur les modes de vibration de couches minces d'oxydes sélectifs

L'objectif de cette seconde étude est d'observer l'influence de la température sur l'activité des modes de vibration. Des recuits avec des paliers à différentes températures ont été réalisés afin d'obtenir les différents spectres en émission.

2.1. Evolution des modes de vibration avec la température

2.1.1. Chauffe et analyse post recuit

De la même façon que dans la partie précédente, un échantillon d'acier chargé en manganèse (~1,5 % massique) et en silicium (~1,5 % massique) a subi une chauffe dans les conditions atmosphériques simulant un recuit de galvanisation pendant 16 minutes.

Afin de pouvoir obtenir les spectres en émission à différentes températures, après le recuit de 16 minutes à 800 °C, l'échantillon a subi différents paliers de 30 secondes à différentes températures (700, 600, 500 et 470 °C). Le cycle nommé A est représenté sur la figure 13 a).

Enfin, afin de pouvoir obtenir des spectres en émission sans la couche d'oxyde à la surface, un échantillon d'acier classique a subi un cycle de chauffe avec des montées en température en palier (470, 500, 600, 700 et 800 °C). Le cycle B est représenté sur la figure 13 b). Ce second cycle a été sélectionné afin d'obtenir le spectre d'un acier à différentes températures aussi dépourvu d'oxyde que possible.

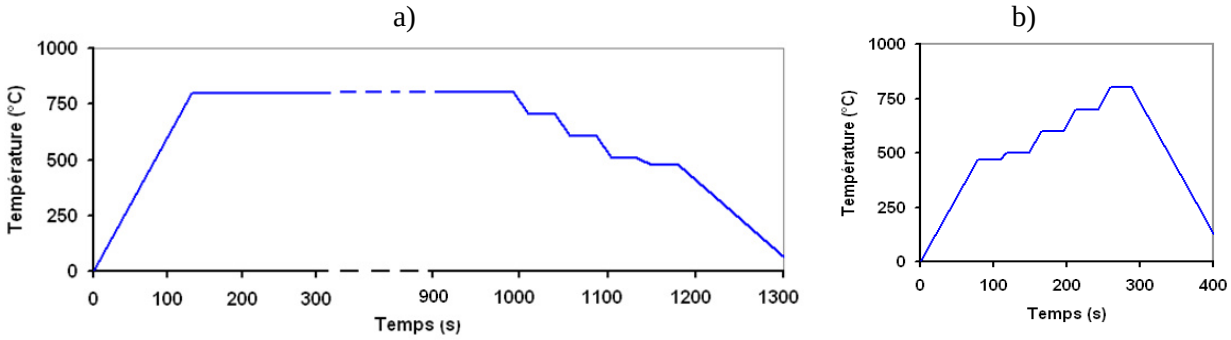


Figure 13 : Cycle de recuit A et B avec des paliers a) après et b) avant la chauffe à 800 °C

L'échantillon d'acier chargé en éléments d'alliage a subi le recuit A et l'échantillon d'acier classique a subi le recuit B. Sur la figure 14 a), on observe la présence des pics situés à 8,0 ; 10,0 ; 10,8 ; 17 et 19 µm.

Compte tenu de la composition de l'acier et des précédents résultats, ce spectre infrarouge nous permet de détecter la présence de SiO_2, $Mn_xSi_yO_z$ et Mn_2SiO_4. Le pic situé à 17 µm est caractéristique des liaisons Mn-O inclus dans la structure du Mn_2SiO_4. La signature située à 19 µm caractéristique de la phase MnO est moins présente que dans les recuits précédents. Une hypothèse serait que le refroidissement plus lent à cause des différents paliers a favorisé la formation de Mn_2SiO_4 au détriment du MnO et du SiO_2. La figure 14 b) représente le spectre infrarouge de l'échantillon d'acier classique qui a subi un recuit de type B. Il ne présente pas de signatures spectroscopiques. Les échantillons ont également été analysés par ellipsométrie. Les épaisseurs mesurées sont de 66 nm pour l'acier chargé et de 4 nm pour l'acier classique.

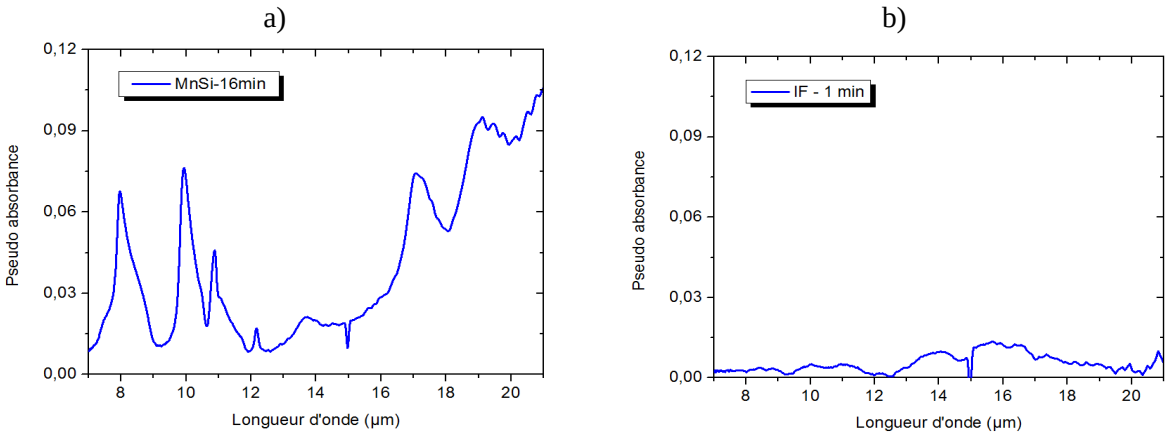


Figure 14: Spectres FTIR à 25 °C de a) l'échantillon d'acier « MnSi » fortement chargé après le recuit A (66 nm d'oxyde) et de b) l'échantillon d'acier classique (IF) après le recuit B (4 nm d'oxyde)

2.1.2. Analyse des spectres en fonction de la température

Sur la figure 15 a), on observe les spectres mesurés par la caméra hyperspectrale pendant la chauffe, représentés en émission relative (les spectres sont manuellement décalés en émissivité relative pour simplifier la lecture). Les références utilisées sont les spectres issus de l'acier classique. En raison des basses températures observées (470 °C) et afin d'obtenir un bon rapport signal sur bruit, les spectres sont moyennés sur 9 pixels spatiaux et 9 pixels temporels (soit 81 spectres acquis). Pour l'ensemble des températures, on observe la présence des trois mêmes pics caractéristiques de SiO_2 (~ 7,9 µm), $Mn_xSi_yO_z$ (~ 10,0) et Mn_2SiO_4 (~ 10,8 µm). On observe également que le maximum des pics de vibrations évolue avec la température : le pic situé aux environs de 10 µm passe de 9,8 µm à 470 °C pour atteindre 10,1 µm à 800 °C. Comme discuté dans la partie 1.2.3., ces différences sont dues à la température. La résolution de la caméra étant relativement basse (~ 0,1-0,15 µm), il est difficile d'en dire plus à ce propos.

Toujours sur la figure 15 a), on observe également que l'augmentation de la température rend l'observation des pics plus difficile. Afin de quantifier cette évolution, les aires sous la courbe entre 9 et 10,7 µm ont été calculées pour les différents spectres. L'augmentation globale de l'émissivité est caractéristique de la croissance d'oxyde mais c'est la variation spectrale au dessus de cette ligne de base qui permet d'identifier l'oxyde présent. C'est pour cette raison que l'aire sous la courbe est calculée uniquement à partir de la ligne de base. Le principe du calcul est présenté en grisé sur la courbe orange (800 °C) de la figure 15 a). Les résultats des mesures en fonction des différentes températures sont présentés sur la figure 15 b).

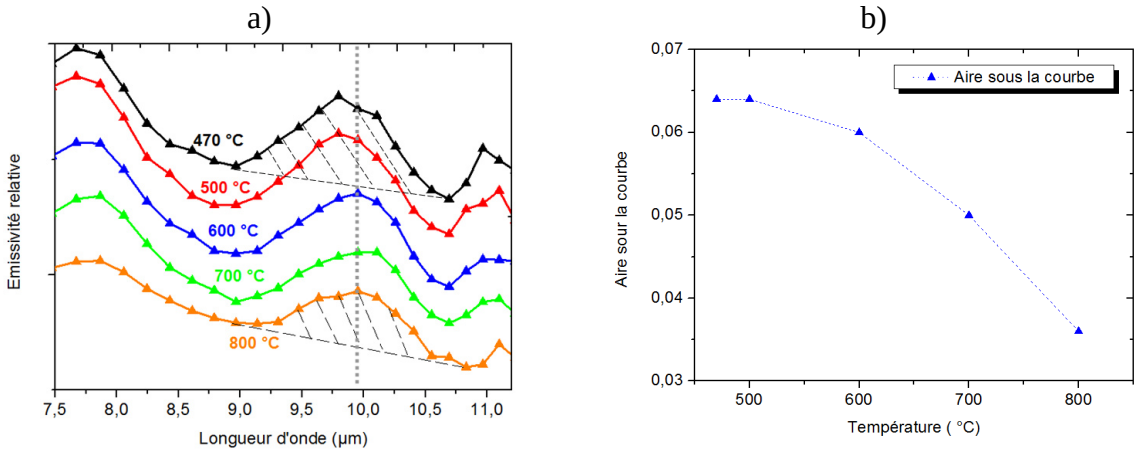


Figure 15 : a) Spectres en émission relative décalés d'une couche d'oxydes mixtes d'environ 70 nanomètres obtenus via la caméra hyperspectrale LWIR pour différentes températures et b) aires sous la

courbe entre 9,0 et 10,7 µm en fonction de la température

L'aire sous la courbe diminue fortement avec la température en passant de 0,064 à 500 °C à 0,036 à 800 °C. Pour expliquer cette diminution, nous avons postulé que **l'épaisseur de la couche était constante aux différentes températures** du cycle A de recuit. Cette supposition peut être réalisée pour deux raisons :
- la cinétique de croissance est fonction de la racine carrée du temps. Après 16 minutes et la formation d'une couche d'environ 60 nanomètres, les 5 paliers (à 700, 600, 500 et 470 °C) de 30 secondes ne sont donc pas significatifs.
- la baisse de la température diminue fortement la cinétique de croissance de la couche d'oxyde (cf. partie 3.2.1.). La vitesse peut même être considérée comme nulle à partir de 600 °C (documents internes ArcelorMittal et [VDP_09]).

Ainsi, pour une épaisseur d'oxyde constante, l'aire sous la courbe devrait également rester constante ([AXN_03] et [TOL_03]). Cette diminution serait donc due à une erreur dans la façon de la calculer. En effet, l'aire est calculée dans une certaine gamme spectrale, ici entre 9 et 10,7 µm. Mais comme nous l'avons mis en avant dans la partie précédente, l'augmentation de la température entraine un élargissement des signatures spectrales. Ainsi, les signatures bien distinctes (ici à 7,5 et 10 µm) vont finir par se recouvrir et entrainer une erreur dans la mesure de l'aire.

La figure 16 illustre ce problème également présent pour une mesure à 25 °C en réflexion spéculaire. Si l'échantillon ne se composait que de SiO_2 (courbe rouge), l'aire sous la courbe de l'absorbance (vert pointillé), serait proportionnelle à l'épaisseur traversée. Si l'échantillon présente plusieurs phases différentes (ici SiO_2 et Al_2O_3), la valeur de l'aire sous la courbe calculée serait alors erronée (noir pointillé). L'augmentation de la température ne fait qu'intensifier ce phénomène de recouvrement.

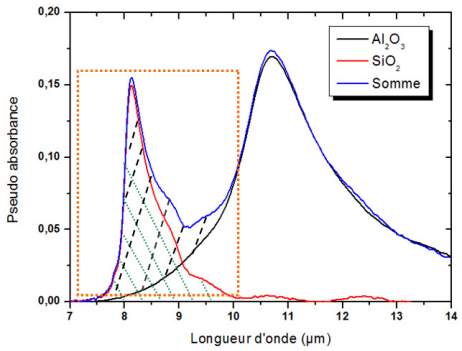


Figure 16 : Exemple d'une erreur sur la ligne de base lors du chevauchement de deux spectres infrarouges – en réflexion spéculaire à température ambiante

Une autre explication est que la descente en température favorise la formation du $Mn_xSi_yO_z$ au détriment des deux autres phases MnO et SiO_2. Si tel était le cas, le pic situé à 8 µm qui est caractéristique du SiO_2 devrait suivre avoir un comportement opposé à celui du pic à 10 µm. Le comportement étant similaire (augmentation de l'aire sous la courbe lors de la descente en température), cette hypothèse peut être écartée. Afin de valider cela, la même étude a été réalisée sur un acier ne favorisant la croissance que d'une seule phase d'oxyde. Les résultats sont présentés ci-dessous.

2.2. Evolution des modes de vibration de l'oxyde d'aluminium avec la température

Un échantillon d'acier fortement chargé en aluminium (~ 8 % massique) a subi une chauffe dans les conditions atmosphériques simulant un recuit de galvanisation (point de rosée inférieur à -37 °C et de quelques ppm) pendant 16 minutes en suivant le cycle A (figure 13 a)). L'analyse FTIR réalisée après la chauffe (figure 17) montre un pic d'absorbance à 10,5 µm caractéristique de l'oxyde d'aluminium (Al_2O_3). L'épaisseur mesurée en ellipsométrie est de 14 nm.

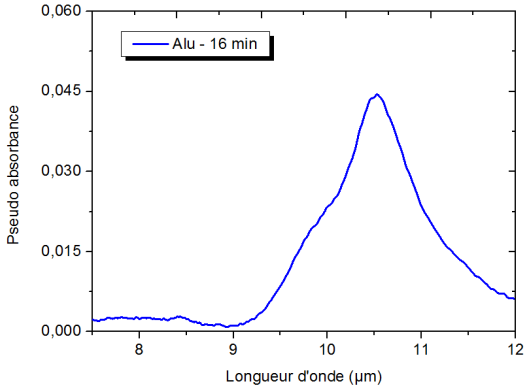


Figure 17: Spectre FTIR à 25 °C de l'échantillon d'acier fortement chargé en aluminium après recuit

L'émissivité de cet acier est réellement différente de celle d'un acier classique ; calculer le ratio entre les spectres risque d'entrainer une perte d'information compte tenu de la finesse des variations que nous cherchons à observer. Dans les figures ci-dessous, les spectres utilisés comme référence (I_0) pour le calcul de l'émissivité relative ne sont pas issu du recuit d'un acier classique mais d'un acier fortement chargé en aluminium après un recuit de type B (figure 13 b)).

La figure 17 a) représente les spectres d'une couche d'oxyde d'aluminium à différentes températures. Les spectres sont extraits du milieu de l'échantillon moyennés sur 9 x 9 pixels. Pour l'ensemble des températures, on observe la présence d'un pic vers 10,4-10,5 µm (968 cm^{-1}). On observe également que l'augmentation de la température, rend l'observation des signatures spectrales plus difficile. Les aires sous la courbe entre 8 et 11 µm en fonction de la température de mesure sont représentées sur la figure 17 b).

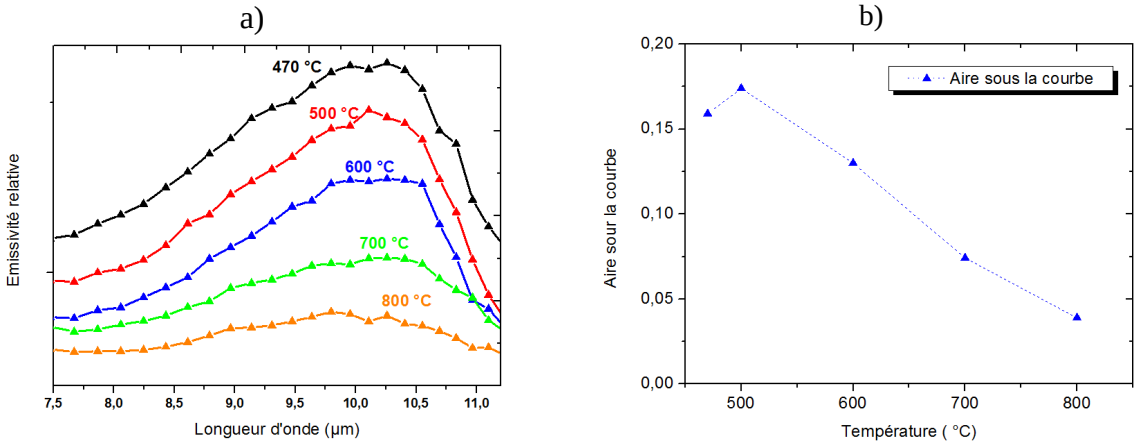


Figure 18 : a) Spectres en émission relative décalés d'une couche d'oxyde d'aluminium à différentes températures et b) aires sous la courbe entre 8 et 11 µm en fonction de la température pour l'oxyde d'aluminium

Pour l'explication suivante, on raisonne à épaisseur constante lors de la descente en température. L'évolution de l'aire sous la courbe semble suivre une décroissance linéaire en fonction de la température. Par comparaison, l'évolution pour l'acier précédent « MnSi » la décroissance était supérieure. Cette différence peut s'expliquer par la présence d'un seul type d'oxyde pour l'acier « Alu » contre deux oxydes différents, donc deux signatures, pour l'acier « MnSi », ce qui entrainait un recouvrement des signatures.

Outre la capacité de détection d'une couche de 14 nanomètres d'oxyde d'aluminium, l'information à retenir de cette étude est que la sensibilité de la mesure est influencée par la

température. Plus la température est haute, plus le pic s'élargit et plus il est difficile d'observer la signature de la molécule.

3. Conclusion et perspectives sur la caractérisation à haute température d'une couche d'oxyde nanométrique par la technologie hyperspectrale

Le **contrôle de l'état de surface** est une problématique très importante pour garantir la bonne qualité des produits. Actuellement, **en raison des conditions très particulières** présentes au sein d'un recuit de galvanisation telles que la température de la bande à ~800 °C, la température du four à ~1000 °C et en raison du fait que la bande ne sort jamais à l'air libre, la caractérisation de la surface par des moyens conventionnels est extrêmement complexe. Pourtant cette caractérisation est nécessaire sur les nouvelles nuances d'acier fortement chargés en éléments d'alliage car **une couche d'oxydes sélectifs est susceptible de se former à la surface**, entrainant ainsi **une mauvaise revêtabilité** de l'acier par le zinc.

Etudié au cours de ce chapitre, **la technologie hyperspectrale** dans la gamme 8-12 µm a répondu à ce besoin **de mesure d'épaisseur d'une couche d'oxyde nanométrique grâce à la caractérisation des propriétés radiatives et spectrales**. Certains oxydes présents en surface ont ainsi pu être observés et identifiés grâce aux fréquences spécifiques de leurs modes de vibration. Dans le cas de cette étude, ce sont les vibrations liées aux molécules silicatées (SiO_2 et Mn_2SiO_4 et $Mn_xSi_yO_z$) et aux oxydes d'aluminium (Al_2O_3) qui ont été observées La cinétique de croissance d'un oxyde a également été observée *in situ*, de même que **l'influence de la température sur l'élargissement des modes de vibration** à haute température (470 à 800 °C).

Bien que la zone étudiée au cours de cette étude ne soit que de deux centimètres sur un produit statique, du point de vu technologique, la caméra hyperspectrale présente les avantages d'offrir une vitesse d'analyse importante et de permettre une caractérisation à la fois physique et chimique de la surface. Enfin, elle présente des caractéristiques techniques susceptibles de répondre aux problématiques industrielles présentes au niveau du recuit de galvanisation. Le chapitre suivant porte justement sur l'adaptation puis l'implantation de la caméra hyperspectrale 8-12 µm en ligne. Les premiers résultats des essais industriels sont également présentés.

Bibliographie – Chapitre 4

[ACK_15]: W. Ackermann, *Ann. Phys*., 1915, **vol. 46**, pp. 197-220.

[AXN_03]: Ove Axner *et al.*, *Spectrochimica Acta Parta B: Atomic spectroscopy*, 2003, **vol. 58**, iss. 11, pp. 1997-2014.

[BUR_09]: B.B. Burton *et al.*, *Thin Solid Films*, 2009, **vol. 517**, pp. 5658-5665.

[CRE_04] : Bernard Cretinon, *Techniques de l'ingénieur*, 2004, **r 3047**.

[FRA_85]: Carl A. Francis, *American Mineralogist*, 1985, **vol. 70**, pp. 568-575.

[HAR_85]: B.Harbecke, B. Heinz, et P. Grosse, *Appl.Phys.A*, 1985, **vol. 38**, pp. 263-267.

[JUL_04]: C.M.Julien *et al.*, *Spectrochimica Acta Part A*, 2004, **vol. 60**, pp. 689-700.

[MCG_91] : G.E. McGuire, D.C. McIntyre, Stefan G. Hofmann, *Metallurgical Coatings and Thin Films*, Elsevier, 1991, **vol. 1**, p. 350.

[MEI_05] : Raymond Meilland, *Techniques de l'ingénieur*, 2005, p 2755.

[OLI_09]: Amélie Oliver Leduc, THÈSE présentée pour l'obtention du grade de Docteur de l'École Centrale des Arts et Manufactures, 2009.

[QUA_93]: Danièle Quantin, *Techniques de l'ingénieur*, 1993, **m 1534.**

[RRU_62]: RRUFF ID: X050162 (http://rruff.info/Tephroite/X050162)

[SHI_14] : Deheng Shi *et al.*, *Infrared Physics & Technology*, 2014, **vol. 66**, pp. 6-12.

[TOL_03]: Valeri P. Tolstoy *et al.*, *Handbook of infrared spectroscopy of ultrathin films*, A John Wiley & Sons, INC, publication.

[VOI_15]: W. Voigt, *Ann. Phys*. , 1915, **vol. 46**, pp. 221-230.

[VDP_09]: T. Van De Putte *et al.*, *Revue de métallurgie*, 2009, **vol. 106**, iss. 4, pp. 175-181.

[ZHA_12]: Changchun Zhao, *Vibrational Spectroscopy*, 2012, **vol. 62**, pp. 28-34.

Chapitre 5

Développement d'un capteur hyperspectral 8-12 µm fibré et premier essai industriel sur une ligne de galvanisation

Sommaire du chapitre 5

INTRODUCTION 125

1. DESCRIPTION ET PROBLEMATIQUES ENVIRONNEMENTALES D'UNE LIGNE DE GALVANISATION 126

1.1. INFORMATIONS GENERALES SUR UNE LIGNE DE GALVANISATION 126
1.2. LES CONDITIONS ENVIRONNEMENTALES PRESENTES AU COURS DU RECUIT DE GALVANISATION 126
1.3. L'EXPERIENCE D'UN APPAREIL DE MESURE DEJA INSTALLE DANS LE FOUR DE RECUIT: LE PYROMETRE ... 127

2. L'ADAPTATION DE LA CAMERA HYPERSPECTRALE 8-12 µM POUR UNE INDUSTRIALISATION 128

2.1. LES EMPLACEMENTS POSSIBLES POUR L'INSTALLATION DU CAPTEUR 128
2.2. CONTRAINTES THERMIQUES ET PHYSIQUES SUBIES PAR LES APPAREILS DE MESURE 128
2.3. DEVELOPPEMENT D'UNE CAMERA HYPERSPECTRALE 8-12 µM FIBREE 128
2.4. VALIDATION EN LABORATOIRE DE LA CAMERA HYPERSPECTRALE EN MODE FIBRE 130
2.4.1. En réflexion spéculaire 130
2.4.2. Pour une mesure en émission 130

3. PREMIER ESSAI INDUSTRIEL AVEC UNE CAMERA HYPERSPECTRALE FIBREE 131

3.1. MODIFICATION DU FOUR DE RECUIT ET IMPLANTATION DU CAPTEUR EN P3 131
3.2. CORRELATION ENTRE LES DONNEES « PROCESS » ET LA MESURE HYPERSPECTRALE 132
3.2.1. Les données « process » 132
3.2.2. Détection du changement de bobine via la mesure de température en coin 132
3.2.3. Interprétation physique des évolutions brutales de la température mesurée en P3 coin 133
3.2.4. Traitements appliqués aux données hyperspectrales 133
3.2.5. Corrélation entre la mesure P3CO et la mesure hyperspectrale 135
3.3. ANALYSE SPECTRALE DE LA SURFACE 136
3.3.1. Analyse spectrale de la nuance faiblement chargée (Grade 1) 136
3.3.2. Analyse spectrale de la nuance fortement chargée (Grade 3 : < 1,4 % d'Al et < 1,6 % de Mn) 137
3.4. CONCLUSION SUR CE PREMIER ESSAI DE FAISABILITE 138

4. PERSPECTIVES ET SUITE DE L'ETUDE 139

4.1. LES PROCHAINS ESSAIS INDUSTRIELS 139
4.2. UNE CAMERA HYPERSPECTRALE EN MODE « MULTI-FIBRE » 139
4.3. IDEE POUR UNE MESURE HYPERSPECTRALE EN PLEINE LARGEUR DANS UN FOUR RECUIT 140

5. CONCLUSION SUR L'IMPLANTATION D'UNE CAMERA HYPERSPECTRALE SUR UNE LIGNE INDUSTRIELLE 142

BIBLIOGRAPHIE – CHAPITRE 5 143

Introduction

Le contrôle des états de surface de l'acier au cours de production est d'une grande importance pour garantir une bonne qualité des produits. Aujourd'hui, en raison du développement de **nouvelles nuances d'aciers** fortement chargés en éléments d'alliage (Si, Mn, Al,…), celles-ci possèdent **une réactivité de surface plus élevée** que les aciers dits standards, la compréhension fine de la chimie des états de surface le long du processus de fabrication est de plus en plus complexe et de faibles variations de l'environnement **peuvent entraîner à la fin du processus de fabrication, une mauvaise mouillabilité du produit lors de l'étape de galvanisation**.

Il est connu des experts sidérurgistes que des oxydes spécifiques peuvent générer des défauts en aval (galvanisation, traitement de surface, revêtements organiques) et que la compréhension du mécanisme d'oxydation à l'origine de l'anomalie nécessite parfois un travail difficile et complexe en terme d'analyse de surface et d'exploitation de données. Avoir accès à une mesure ponctuelle des états de surface donne l'occasion d'obtenir des informations en termes de compréhension de chimie de surface.

En raison du manque d'espace à certains endroits du procédé de fabrication, il est parfois **complexe de démultiplier le nombre de capteurs sur la ligne**. C'est pourquoi il y a un grand intérêt d'avoir accès à une mesure en ligne et en continu des variations physico-chimiques de surface via une nouvelle technologie optique et multipoint spécialement conçue et adaptée pour l'environnement industriel sidérurgique (décapage, recuit, galvanisation, revêtement,..). Cela pourrait représenter un soutien considérable dans le processus de fabrication de l'acier et aura des conséquences en termes de **retombées économiques**. En effet, s'il est possible de détecter, dans les parties critiques du procédé, des variations très petites des propriétés de surface de l'acier sur lequel les experts en processus savent qu'ils vont générer un défaut de surface, il sera alors possible de réagir afin **d'éviter l'apparition de défaut ou de limiter la zone affectée par des défauts**. Cela représenterait **une amélioration de la productivité globale** de la ligne et une **réduction des coûts**.

Les variations des états de surface les plus problématiques pour la mouillabilité sont celles qui peuvent avoir lieu sur **les nuances fortement chargées au moment du recuit de galvanisation**, étape du procédé où les conditions environnementales sont peu propices à une mesure en ligne. Dans ce dernier chapitre, nous présenterons les spécificités d'une ligne de galvanisation et plus spécifiquement l'étape du recuit de galvanisation. Nous aborderons également les modifications que nous avons réalisées sur la caméra hyperspectrale afin de permettre son implantation et sa validation en laboratoire. Jamais réalisé à ce jour, la suite de ce chapitre portera **sur le 1er essai industriel pour un capteur de ce type**. Les adaptations de la ligne et l'analyse des premières données seront présentées. Enfin, les prochaines étapes de cette industrialisation seront présentées.

1. Description et problématiques environnementales d'une ligne de galvanisation

1.1. Informations générales sur une ligne de galvanisation

Le schéma d'une ligne de galvanisation est présenté sur la figure 1. De droite à gauche : les bobines (coils) sont déroulées (DR) et soudées entre elles (S) puis envoyées en direction de l'accumulateur (A). La surface de la bande est alors dégraissée (D) avant d'entrer dans le four de recuit de galvanisation (F). En sortie de four, la bande est plongée dans un bain de zinc liquide (B), essorée (ES), chauffée si nécessaire (EQ) et ensuite refroidie (R). La bande ainsi recouverte est dite galvanisée. La bande passe ensuite au « Skin pass » qui va imprégner une certaine rugosité à la surface. Un éventuel traitement de surface peut par la suite être appliqué (T). Après être repassée dans un accumulateur, la bande est ensuite inspectée avant d'être découpée et ré-embobinée (ER). La partie qui concentrera notre intérêt par la suite est le four (F) de recuit de galvanisation en orange sur la figure 1.

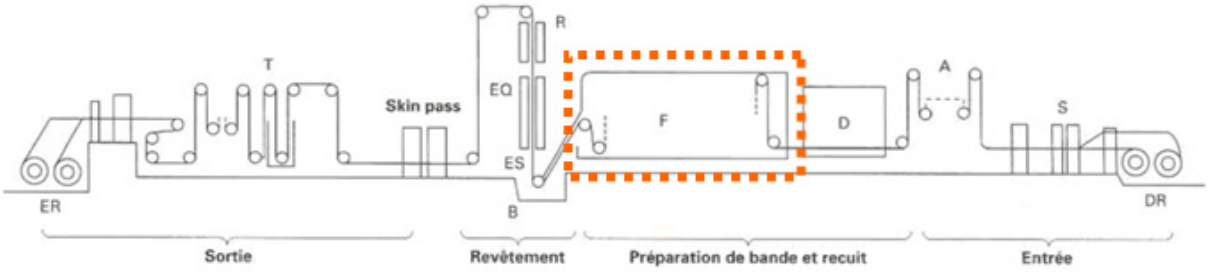


Figure 1 : Schéma de principe d'une ligne de galvanisation [BUR_96]

1.2. Les conditions environnementales présentes au cours du recuit de galvanisation

Le recuit de galvanisation se caractérise par un cycle de température de quelques minutes dans une atmosphère contrôlée (*cf.*. chapitre 1, partie 3). La bande défile entre **50 et 150 mètres par minute** et sa température atteint 800 °C. Elle redescend ensuite à 470 °C puis est envoyée dans un bain de zinc liquide pour être galvanisée (figure 3).

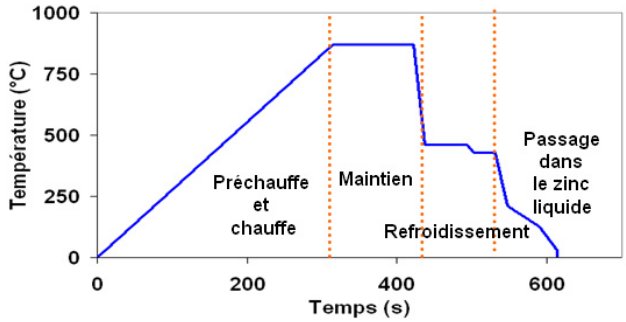


Figure 2 : a) Cycle de température d'un recuit de galvanisation et b) légende du graphique

Dans la partie chauffe et maintien, pour obtenir une **température de 800 °C pour la bobine d'acier en défilement**, l'intérieur du four est chauffé (par résistance ou bruleur) à **environ 1000 °C**. L'ensemble du four est placé sous une **atmosphère contrôlée** (~95 % N_2 et 5 % H_2) avec un point de rosée contrôlé (~-30 ; -40 °C). Pour ces deux raisons, l'installation d'un capteur pour observer la surface est complexe.

1.3. L'expérience d'un appareil de mesure déjà installé dans le four de recuit: le pyromètre

En différents points du recuit, afin de contrôler et d'asservir la régulation de la température du four, il est nécessaire de connaitre la température de la bande. La mesure par contact n'étant pas envisageable industriellement sur un produit en défilement, la mesure de la température est réalisée à distance à l'aide d'un pyromètre ([CAB_90] [UED_93]). Afin de pouvoir supporter les conditions industrielles, ce dernier est inséré dans une protection thermique refroidie à l'eau (figure 3 a)) pour le protéger de la température (ou water jacket). De plus, afin de protéger l'optique de collection, un flux d'azote est en balayage permanent (figure 4 b)). Ce genre de système est installé depuis des dizaines d'années sur les lignes de galvanisation [BRU_96].

Figure 3 : a) Image d'un pyromètre industriel et b) d'une installation industrielle

Afin d'obtenir une mesure pertinente, il est nécessaire de s'affranchir d'un problème spécifique : les flux parasites. En effet, les parois intérieures du four étant à 1000 °C, le rayonnement émis par celles-ci peut venir se réfléchir à la surface de la bande en acier ce qui va introduire une erreur dans la mesure de température (figure 4 a)). Afin de s'en affranchir, un tube de visée (ou tube écran) muni d'une assiette refroidie à l'eau (figure 4 b) est installé afin d'absorber les flux parasites provenant des parois.

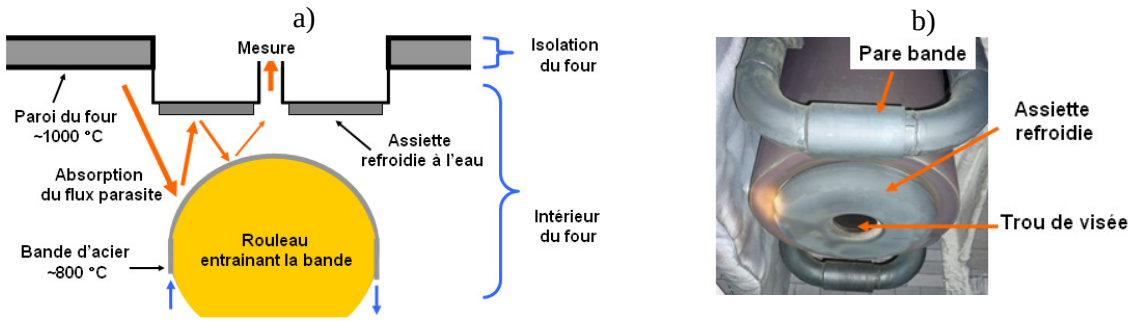


Figure 4 : Introduction à la problématique des flux parasites – a) schéma et b) photographie

La mesure de température présentée précédemment est dite « directe » car elle est placée à la normale du produit. La figure 5 présente une autre configuration optique : la mesure en coin (figure 5 et document interne à ArcelorMittal Maizières Research). Dans cette configuration optique, le flux mesurée est influencé par les multi-réflexions entre la bande et le rouleau, ce qui a pour effet de reproduire les propriétés d'un corps noir (émissivité = 1). L'information obtenue n'est donc plus fonction de l'état de surface du produit ou des flux parasites mais uniquement de la température de la bande et la précision de la mesure de température s'en trouve augmentée.

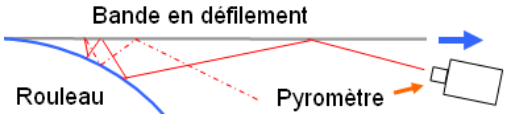


Figure 5 : Schéma de principe d'une mesure en coin

2. L'adaptation de la caméra hyperspectrale 8-12 µm pour une industrialisation

2.1. Les emplacements possibles pour l'installation du capteur

Les essais industriels ont été réalisés sur une ligne d'ArcelorMittal Atlantique et Lorraine, site de Mardyck (Nord-Pas-de-Calais, France), sur une ligne de galvanisation verticale (dénomination interne : Galma1). Au cours de la visite de la ligne et des discussions qui ont suivi, les emplacements d'installation du capteur qui ont été proposées sont ceux situés après la chauffe, à la fin du maintien et après le refroidissement rapide. Les dénominations internes de ces trois emplacements sont respectivement **P3, P4 et P8**. La lettre P signifie « Position » et les chiffres (1 à 11) représentent différents emplacements le long de la ligne. Les différents emplacements sont localisés schématiquement sur la figure 6 représentant le cycle thermique du recuit. Ces positions ont été sélectionnées afin de limiter les modifications à apporter sur la ligne de production. En effet, soit des pyromètres y sont déjà installés, soit les modifications à réaliser sont peu importantes.

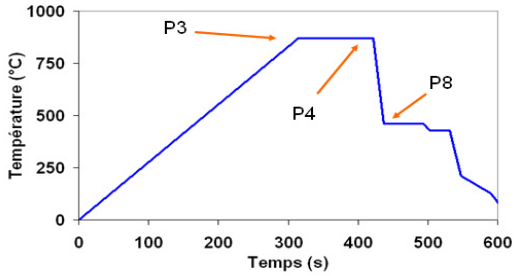


Figure 6 : Cycle de température pour un recuit de galvanisation : localisation des mesure P3, P4 et P8 sur la ligne

2.2. Contraintes thermiques et physiques subies par les appareils de mesure

Le four de recuit de galvanisation est une boite hermétique d'une centaine de mètres de long sur 30 mètres de hauteur. Les températures maximales intérieures et extérieures sont respectivement de 1000 et 50 °C. Comme beaucoup de capteurs, la caméra hyperspectrale contient de l'électronique qui ne supporte pas les hautes températures. Par sécurité, la température de la caméra ne devra pas dépasser les 40 °C. De plus, cette caméra se compose d'une **matrice composée de détecteurs de type microbolomètre non refroidie** qui sont très sensibles à leur propre variation de température. **Une température stabilisée est donc nécessaire pour une bonne mesure**. Dans le cas d'une mesure en P3, le tube écran d'environ 1,5 mètre de longueur déjà présent limite la zone observable du produit à 5 cm de diamètre. L'information spatiale disponible étant limitée, **nous avons entrepris des modifications de la caméra hyperspectrale afin de répondre aux mieux aux besoins de l'étude**.

2.3. Développement d'une caméra hyperspectrale 8-12 µm fibrée

Imposées par les conditions industrielles, **les trois spécificités techniques** sont le contrôle de la température de la caméra à moins de 40 °C, l'observation d'une zone restreinte de 5 cm de diamètre et une mesure à une distance de 1500 mm du produit. Afin de répondre à ces trois spécificités simultanément, le couplage de la caméra avec une fibre optique et une sonde de collection a semblé la meilleure solution. Ce genre de système couplé (détecteur + fibre optique) existait déjà avec un mono-détecteur pour la mesure de température (pyromètre fibré). De même, ce couplage avait déjà été réalisé avec une caméra hyperspectrale (détecteur matriciel + spectrographe) par le centre de recherche finlandais (VTT) mais dans les deux cas, les gammes spectrales de travail se situaient dans le visible ou dans le proche infrarouge. **Un couplage dans la gamme spectrale 8-12 µm (1250-833 cm^{-1}) n'avait encore jamais été réalisé et représente une première mondiale.**

La première étape fut de valider la faisabilité de ce couplage **caméra / spectro / fibre optique / sonde de mesure**. Le premier montage expérimental (figure 7) qui fut réalisé coupla une fibre optique PIR (Polycrystalline infrared (AgCl :AgBr)) de diamètre de cœur 400 µm (de chez ART photonics), une lentille en ZnSe avec une distance focale de 50 mm (Thorlabs) et la caméra hyperspectrale 8-12 µm (après suppression de son optique de collection). Ce travail a permis de mettre en avant la faisabilité de cette mesure.

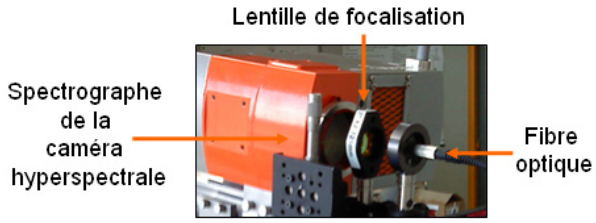


Figure 7 : Premier couplage d'une caméra hyperspectrale 8-12 µm avec une fibre optique

Après cette première validation expérimentale en laboratoire, des simulations numériques ont été réalisées afin d'optimiser la qualité du couplage. Différentes lentilles de focalisation, différents diamètres de cœur de fibre (400, 600 et 900 µm) et différentes tailles de fente (0,15 ; 0,22 et 0,33 mm) ont ainsi été testés. Le système présentant la meilleure efficacité de couplage a été fabriqué par la suite. La figure 8 a) représente la sonde de collection, constituée de deux lentilles, optimisées pour le diamètre de cœur de la fibre et pour une mesure de 5 cm de diamètre à 1500 mm. Afin de garder une certaine flexibilité au niveau de la distance de mesure, celle-ci se termine par un connecteur (de type SMA) qui peut être avancé ou être reculé, influençant ainsi la distance de focalisation de la sonde de mesure. La figure b) représente le couplage fibre optique / caméra hyperspectrale. Ce système vient se positionner en lieu et place de l'optique de collection. Enfin la figure c) représente le couplage de la caméra avec ce système.

En résumé, ce développement est caractérisé par **le couplage** d'une **caméra 8-12 µm** composée d'une matrice de 380 x 50 pixels avec **une fibre optique PIR** de 5 mètres de longueur et une **sonde de collection** en ZnSe optimisée pour une mesure à 1500 mm. Ce travail a pris part dans le cadre d'un projet européen lancé en 07/2011.

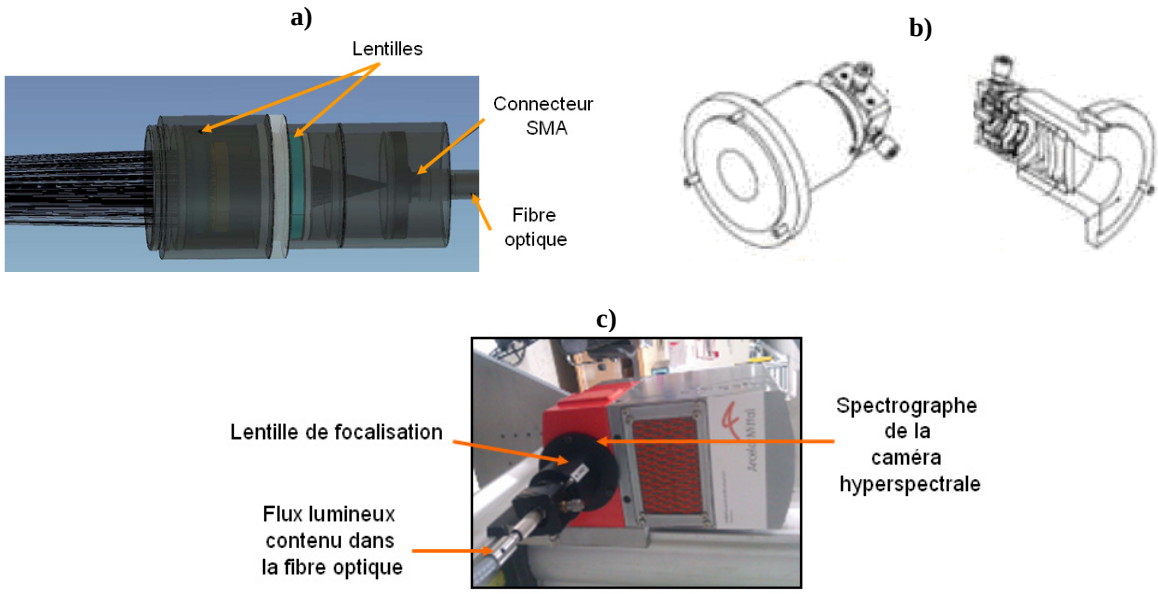


Figure 8 : a) Sonde de collection couplée avec une fibre optique, b) schéma du système de couplage développé et c) image de la caméra couplée

2.4. Validation en laboratoire de la caméra hyperspectrale en mode fibré

2.4.1. En réflexion spéculaire

La caméra hyperspectrale en mode fibré a été installée sur le banc de mesure développé dans le cadre de cette thèse (figure 9). L'angle de la source et de la sonde de mesure sont de 60 ° par rapport à la normale. La sonde a été positionnée à 1000 mm de l'échantillon (distance maximale pour le banc) et les échantillons ont défilé à une vitesse de 30 m/min (500 mm/sec). Trois échantillons composés de 0, 40 et 100 nm d'oxyde de silicium sur un substrat acier ont été analysés. La figure 9 b) représente les spectres en pseudo absorbance. On retrouve les signatures caractéristiques de cet oxyde à 8,1 µm. Le couplage « caméra + fibre optique + sonde de mesure » est donc validé pour la mesure d'une couche mince de quelques dizaines de nanomètres sur un produit en défilement via une mesure en réflexion.

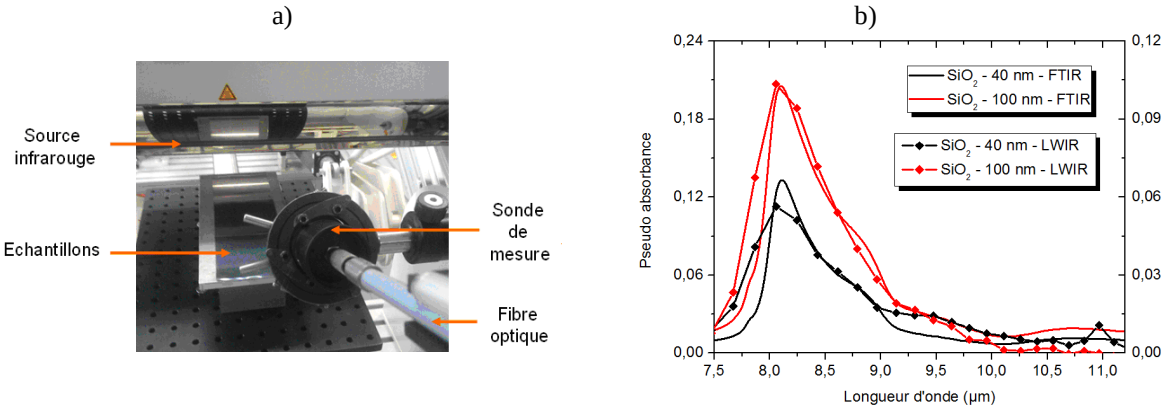


Figure 9 : Image du montage optique réalisé pour la validation de la caméra en mode fibré lors d'une mesure en réflexion et b) Spectres de couche minces de SiO_2 mesurés à V=30 m/min

2.4.2. Pour une mesure en émission

La caméra en mode fibré a été installée en face du simulateur de chauffe. La sonde de mesure a été positionnée à 500 mm de l'échantillon (limitation technique). La même expérimentation que dans le chapitre 4 a été réalisée (simulation d'un recuit de galvanisation sur un acier « MnSi ». Les analyses post chauffe ont indiqué la présence d'une couche d'oxyde mixte de 58 nm d'épaisseur (spectre FTIR sur la figure 10 a)). Le cadre orange représente la gamme spectral 7,5-11,2 µm. Sur la figure 10 b), on observe l'émission relative après 16 minutes de chauffe (référence = début de la chauffe) qui est caractéristique du milieu de l'échantillon (ø =1 cm). On retrouve les trois pics caractéristiques (8, 10 et 11 µm) déjà observés dans le chapitre 4. En résumé, **le système fibré est donc également capable de détecter et d'identifier une couche d'oxyde nanométrique.**

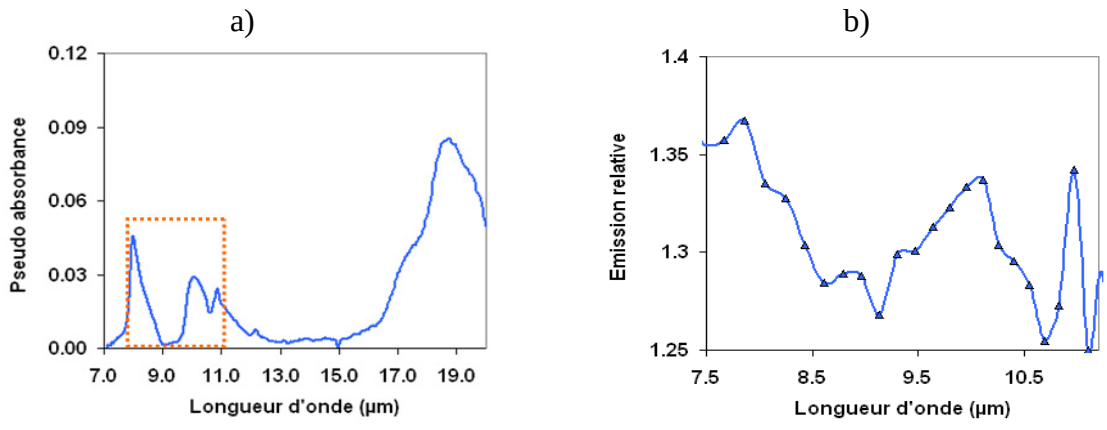


Figure 10 : a) Spectre FTIR et b) spectre LWIR fibré d'un acier « MnSi » après une chauffe

3. Premier essai industriel avec une caméra hyperspectrale fibrée

Les modifications étant encore en cours pour les autres emplacements (en P4 et P8) au moment de la rédaction de la thèse, le premier essai de faisabilité qui est présenté dans ce chapitre a été réalisé en P3. Ces essais ont eu lieu pendant 3 jours (28-30 avril 2014). Pendant ce laps de temps, différentes nuances (grade d'acier) sont passées en production et ont ainsi pu être analysées.

Après avoir décrit les modifications de la ligne et présenté l'installation du capteur, nous verrons que parmi les différentes nuances d'acier, certaines sont de dernière génération et donc fortement chargées en éléments d'alliage. Ces bobines seront plus particulièrement étudiées. De plus, et afin de valider la cohérence de la mesure, les données spécifiques à la ligne, ou données **« process »**, ont pu être récupérées et analysées et comparées aux données hyperspectrales. En cas de fonctionnement correct de la ligne, pour les nuances en production standard, la revêtabilité de l'acier est assurée. Cela signifie que soit il n'y a pas d'oxyde sélectifs en surface, soit la couche d'oxydes sélectifs est non couvrante. La ligne n'ayant pas eu de problème de revêtabilité pendant la période des essais, on peut donc supposer qu'aucune couche d'oxyde ne peut pas être observée sur les données hyperspectrales. Ainsi l'analyse des données qui est réalisée ci-dessous nous permet de mieux appréhender les variabilités présentes au sein d'une même nuance.

3.1. Modification du four de recuit et implantation du capteur en P3

Juste après la chauffe et avant le maintien, la température de la bande à la position « P3 » oscille entre 700 et 850 °C et est mesurée par deux pyromètres en coin. Egalement présent en P3, un pyromètre mesure également la température. En se servant de l'expérience accumulée pour la mesure de température, nous avons demandé la modification de four afin de pouvoir installer notre sonde de mesure couplée à la caméra hyperspectrale 8-12 µm en lieu et place de ce pyromètre P3. Nous avons dû concevoir un système permettant de refroidir la sonde de mesure, réaliser un balayage azote devant l'optique afin d'empêcher son encrassement et protéger le four de fuites éventuelles (figure 11 a) et b)). La fibre est amenée jusqu'à la caméra située dans une boite (en blanc sur la figure 12 a) et 12 b)). La température est régulée via une climatisation (figure 12 c)).

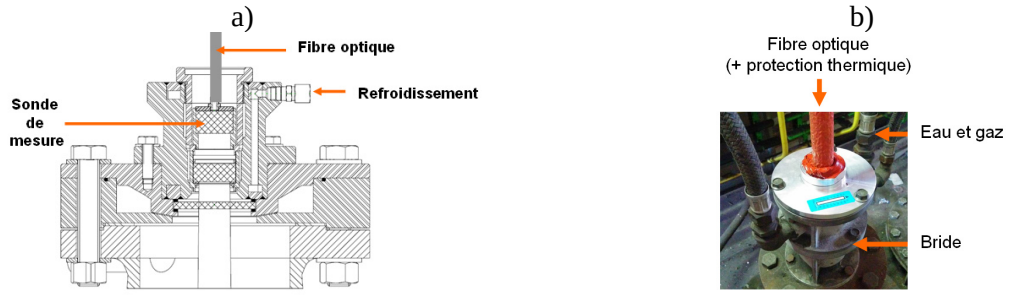


Figure 11 : Sonde de mesure insérée dans la bride – a) schéma de principe et b) image de l'installation

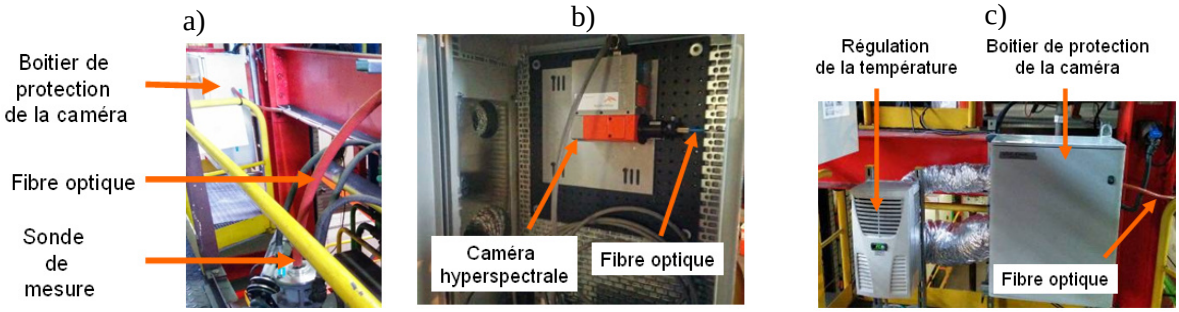


Figure 12 : a) Image de la caméra implantée – b) vue de l'intérieur de la boite et c) de vue de l'extérieur

3.2. Corrélation entre les données « process » et la mesure hyperspectrale

3.2.1. Les données « process »

Sur une ligne industrielle, plus de 1000 paramètres sont mesurés en continu :
-Les paramètres de température à différents endroits de la ligne (P1 à P11 lors du recuit),
-Les paramètres atmosphériques (point de rosée, % de H_2) à différents endroits de la ligne,
-Des informations sur la bande (vitesse, taille, nuance, largeur, épaisseur, …).

Les bobines sont également analysées afin d'obtenir sa composition élémentaire. Grâce aux numéros des bobines, il est possible de corréler les données températures d'une bobine mesurées en ligne avec la composition chimique de cette même bobine. Pour permettre cela, il est nécessaire de recaler les données temporellement entre elles.

3.2.2. Détection du changement de bobine via la mesure de température en coin

Pour la compréhension de la suite, il est nécessaire d'introduire deux notions : le terme « Top soudure » et le terme « P3 coin ». Le premier terme représente un signal binaire (0 ou 1) mesuré à l'entrée du four qui est caractéristique de la soudure entre deux bobines. Celui-ci permet de distinguer le passage d'une bobine à l'autre et donc potentiellement d'une nuance à l'autre. Le terme « **P3 coin** » signifie que la mesure est réalisée en position 3 (cf. figure 7) et que le pyromètre qui est installé vise le coin formé par le rouleau et la bande (cf. figure 5). Le pyromètre utilisé comme référence pour la température est le P3CO, c'est-à-dire le pyromètre situé du côté opérateur.

La figure 13 a) représente la température mesurée en P3CO en fonction du temps (courbe bleue). Les pics rouges représentent les tops soudures représentés de façon binaire (0 ou 1). Ainsi, à chaque pic rouge, le numéro de bobine change et potentiellement la composition de la nuance avec. De plus, sur le zoom temporel (figure 13 b)), on peut mesurer un décalage d'environ 4 minutes entre le « top soudure » d'entrée de four et une variation significative de la température. D'après les plans de l'usine, la bande parcourt une distance de 314 mètres pour aller de l'entrée du four à la fin de la chauffe. Avec une vitesse de bande d'environ 50 m/min, cela permet d'expliquer le décalage en temps.

Cette même corrélation entre le « top soudure » et une variation brutale de la température en P3 coin est visible tout au long des données process. L'intérêt d'une telle observation est de pouvoir attribuer facilement aux données températures une composition de l'acier, ce qui permettra par la suite de corréler la composition chimique, la température et la mesure hyperspectrale.

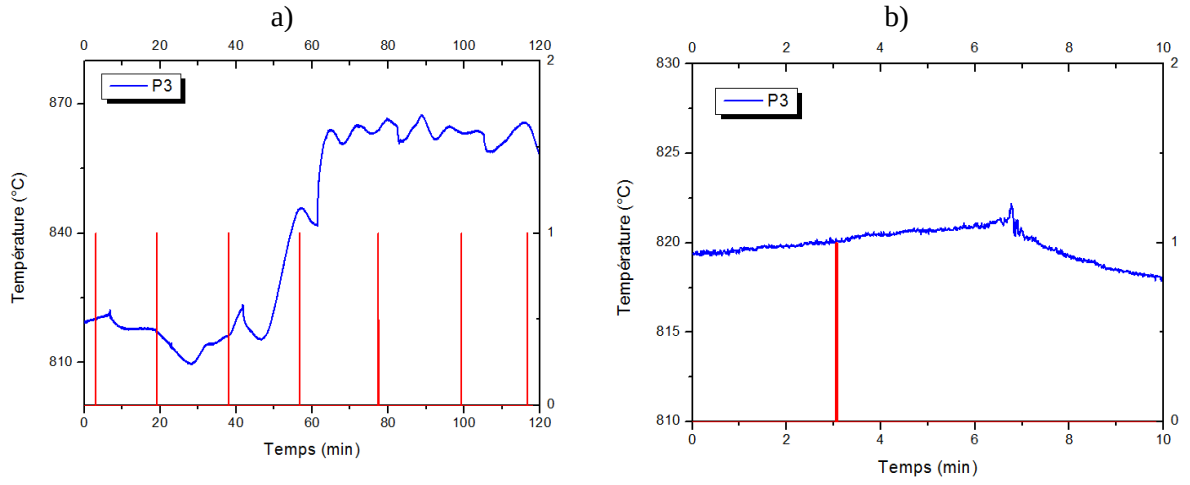


Figure 13 : a) Température mesurée par le P3 coin et détection du top soudure en fonction de temps et b) zoom temporel

3.2.3. Interprétation physique des évolutions brutales de la température mesurée en P3 coin

L'évolution très rapide de la température observée sur la figure 13 (~ 5 °C/s) ne peut pas être expliquée par une variation de la température du four en raison de son inertie et de ses paramètres de régulation (variation plus proche de 4 °C/min). La mesure P3 étant en coin, la variation de l'état de surface et la variation de l'émissivité des différentes nuances d'acier, en tant que telles, sont également des facteurs à éliminer. La seule explication restante est la propriété de la bande à s'échauffer plus ou moins rapidement.

En effet, **la soudure** et **les nuances plus ou moins chargées** ne possèdent pas la même capacité à s'échauffer lorsqu'elles sont soumises à un rayonnement : on parle de son absorptivité totale [ROG_09]. Ce paramètre définit le coefficient de conversion entre l'énergie électromagnétique et l'énergie électronique. Si cette énergie n'est pas réémise (via un photon), celle-ci peut se transformer en agitation particulaire et se traduire au niveau macroscopique par une augmentation de la température. Ce phénomène permet d'expliquer la différence de température au niveau des tops soudures et les variations abruptes entre les différentes nuances d'acier.

Plus difficile à décorréler des variations dues au four lui-même, **les variations de température au sein d'une même bobine** peuvent également être expliquées par des différences d'absorptivité totale. En effet, les bobines d'acier sont des produits industriels ayant subi un grand nombre d'opérations avant d'arriver à l'entrée du four. Ainsi, la surface peut être recouverte par des couches d'huile et/ou une couche d'oxyde de fer plus ou moins épaisse. Toutefois, en P3, vers 800 °C, au moment de la mesure, l'huile (C_xH_y) s'est déjà évaporée (à environ 200 °C) et les oxydes de fer ont déjà été réduits (en raison de la présence de 5 % de H_2 dans l'atmosphère). Cette variation de température n'est donc certainement pas due à la variation d'absorptivité totale au moment de la mesure de température mais plutôt à son historique entre le début de la chauffe et cette même mesure ; où elle passe de la température ambiante à 800 °C en quelques minutes. Cette variabilité de température est principalement observable en début et en fin de bande (document interne ArcelorMittal Maizières Research) car c'est à ce moment là que la surface est plus facilement sujette à une forte variabilité d'absorptivité totale (plus d'huile et/ou d'oxydation)

3.2.4. Traitements appliqués aux données hyperspectrales

Le rayonnement électromagnétique émis par les 5 cm de diamètre de la surface observée est collecté par la sonde puis envoyé sur plusieurs pixels spatiaux. On observe la répartition spatiale du flux à λ = 8,06 µm sur la figure 14 a). Ce signal est moyenné entre les pixels 214 et 228 afin d'obtenir le spectre (figure 14 b).

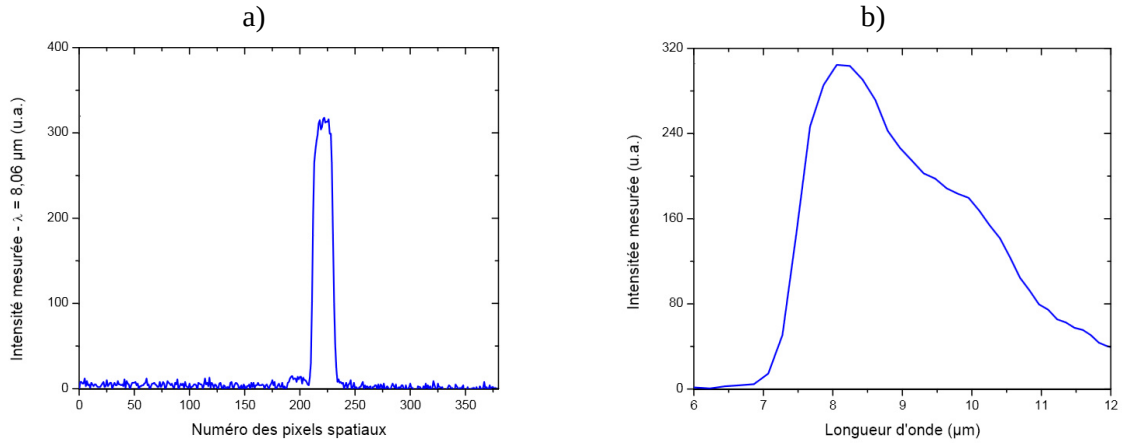


Figure 14 : a) Exposition des pixels spatiaux à λ = 8,06 µm, et b) spectre moyenné (X=214 à 228) pour un acier standard à environ 800 °C

La caméra a été installée dans une boite hermétique afin de contrôler sa température (figure 12). La figure 15 a) montre l'évolution du signal à λ = 8,06 µm par le pixel spectral n°1 considéré comme aveugle sur 20 minutes de mesure. On voit que la température de la boite de protection semble évoluer dans le temps de façon cyclique. Ce qui est en accord avec les observations réalisées en ligne par rapport à la régulation du système de contrôle de la température (la régulation s'active de façon cyclique). Calculé en laboratoire, cette variation de + ou – 50 unités arbitraires représente une variation d'environ 0,3 °C. Pour une mesure en direct, c'est le niveau mesuré par le pixel aveugle à l'acquisition précédente qui sert de correction. La figure 15 b) donne un exemple du bruit une fois corrigé avec le signal de l'image précédente.

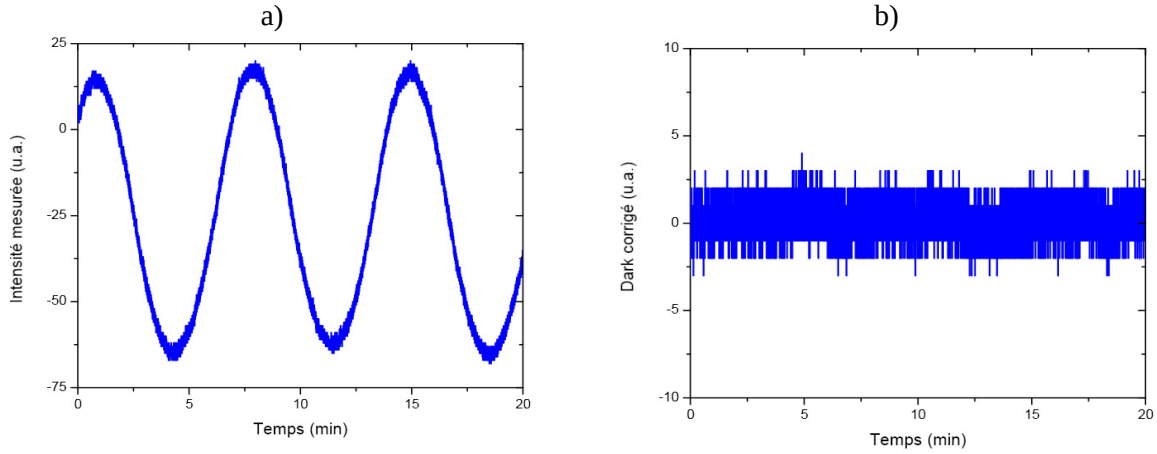


Figure 15 : Evolution du Dark à λ = 8,06 µm a) sans correction du pixel aveugle et b) avec correction

Deux heures de mesure (parmi les plusieurs jours acquis) sont présentées sur la figure 16. On observe le signal mesuré à λ = 8,06 µm en fonction du temps. On peut remarquer environ toutes les 20-25 minutes l'apparition d'un pic très net pendant moins de 1 seconde: cette variation correspond à la soudure entre deux bobines. Cette variation est beaucoup plus marquée que sur la mesure P3CO car la mesure hyperspectrale est en visée directe, le rayonnement est donc fonction de la température mais également de l'évolution de l'état de surface. De plus la gamme spectrale utilisée est différente : 0,8-1,6 µm pour le pyromètre contre λ = 8,06 µm pour la mesure hyperspectrale.

En corrélant les différentes données (process et hyperspectrales), il nous est possible d'attribuer une nuance d'acier aux différentes zones. La nuance nommé « 1 » est considérée comme peu chargée en éléments d'alliage (<0,1 % en aluminium et <0,4 % en manganèse), la nuance « 2 » est très peu chargée (<0,1 % en aluminium et <0,1 % en manganèse) alors que la nuance « 3 » est fortement chargée (>1,5 % en aluminium et > 1,5 % en manganèse). Le changement observable à la minute 65 est caractéristique du passage entre une nuance faible chargée à une nuance plus fortement chargée. **En résumé, on observe très clairement la présence des soudures et également que la variation du signal est beaucoup plus intense et chahutée pour les aciers fortement chargés.**

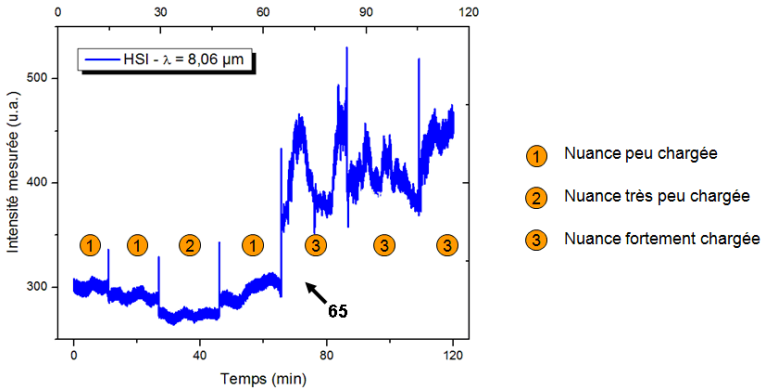


Figure 16 : Intensité mesurée en fonction du temps λ = 8,06 µm

3.2.5. Corrélation entre la mesure P3CO et la mesure hyperspectrale

La mesure hyperspectrale est positionnée sur le dessus du four en P3 pour une mesure directe, elle est donc sensible aux variations de surface et elle observe une zone de 5 cm de diamètre située à 350 mm du milieu de la bande, en face supérieure. Le pyromètre est positionné sur le côté du four en P3CO pour une mesure en coin, il n'est pas non sensible à la variation de l'état de surface et il observe une zone de 2 cm de diamètre située au milieu de la bande en face supérieure. Les figures 17 représentent la zone P3, a) vue de face et b) de côté. Enfin la figure c) représente l'installation industrielle. Les zones de visée des deux appareils sont distinctes de 1843 mm. En prenant la vitesse de ligne la plus basse enregistrée pendant cet essais (V = 50 m/min), on obtient un décalage temporel de maximum **2,5 secondes**. On peut donc considérer que la mesure hyperspectrale et la mesure de température observe une surface aux propriétés très proches.

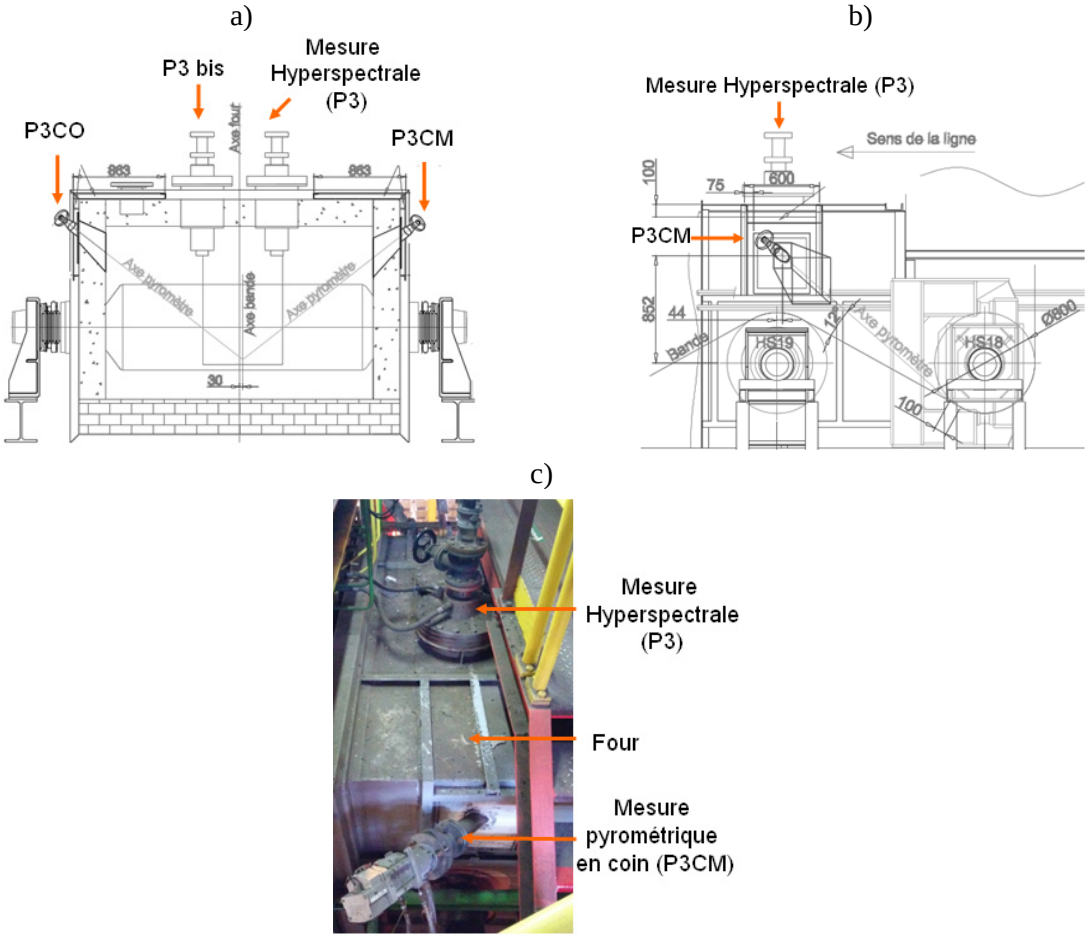


Figure 17 : Schémas et image de la zone P3 où sont installés les appareils de mesure

Les données hyperspectrales ont été recalées dans le temps avec les températures mesurées par le P3CO. La figure 18 a) représente cette corrélation pendant les 120 minutes de mesure. Les figures 18 b), c) et d) sont des zooms sur différentes parties. L'analyse de ces figures est la suivante :
- sur la figure 18 b), entre la première et la 60ème minute, les variations semblent évoluer suivant une même tendance mais avec des amplitudes de variation différentes.
- sur la figure 18 c), entre la 65 et la 66ème minute, on observe une forte variation du signal qui est attribuable au passage d'une nuance peu chargée à une nuance chargée.
- sur la figure 18 d), à partir de la 66ème minute, les tendances d'évolution ne sont plus aussi similaires entre les deux mesures. De plus la mesure hyperspectrale à λ = 8,06 µm semble plus chahutée et l'on observe une évolution du signal mesuré parfaitement en opposition entre les minutes 70 à 75.

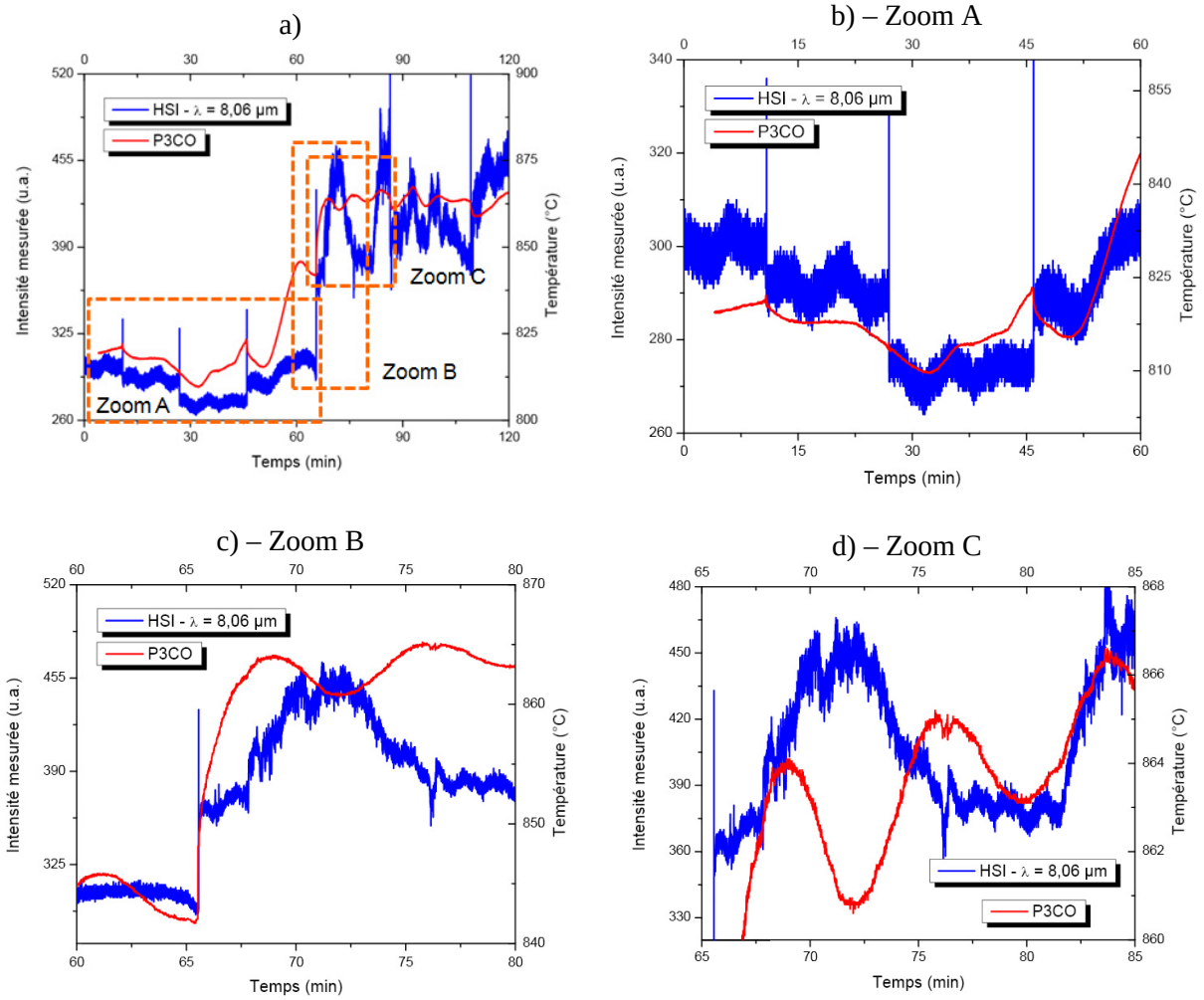


Figure 18 : a) Corrélation entre la température mesurée en P3 coin et l'intensité mesurée à λ = 8,06 µm pendant 120 minutes, b) uniquement pour des nuances faiblement chargées, c) au niveau du passage entre nuance faiblement et fortement chargée et d) uniquement pour des nuances fortement chargées.

En raison du faible temps séparant les deux mesures (< 3 s) et de la faible distance entre les deux zones observées (~ 350 mm), cette étrange variation sur une nuance fortement chargée pourrait être certainement attribuable à une variation d'état de surface de la bobine.

3.3. Analyse spectrale de la surface

Après avoir observé l'évolution du signal à la longueur d'onde λ = 8,06 µm, nous allons maintenant nous intéresser à l'ensemble des informations spectrales disponibles : entre 7,6 et 11,2 µm avec une résolution spectrale d'environ 0,15 µm.

3.3.1. Analyse spectrale de la nuance faiblement chargée (Grade 1)

Entre les minutes 60 et 65, la nuance observée est faiblement chargée en éléments d'alliage (grade n°1), la température observée est peu fluctuante et le signal mesuré en hyperspectral est relativement stable (figure 19 a)). Des spectres ont été extraits de cette zone de façon aléatoire en fonction du temps (figure 19 b), Y représente le numéro de l'image hyperspectrale. Que les données soient en intensité brute (figure b)) ou en émission relative (figure c)), les variations d'intensité et les variations spectrales sont quasiment inexistantes. On considère donc que l'état de surface est constant dans le temps.

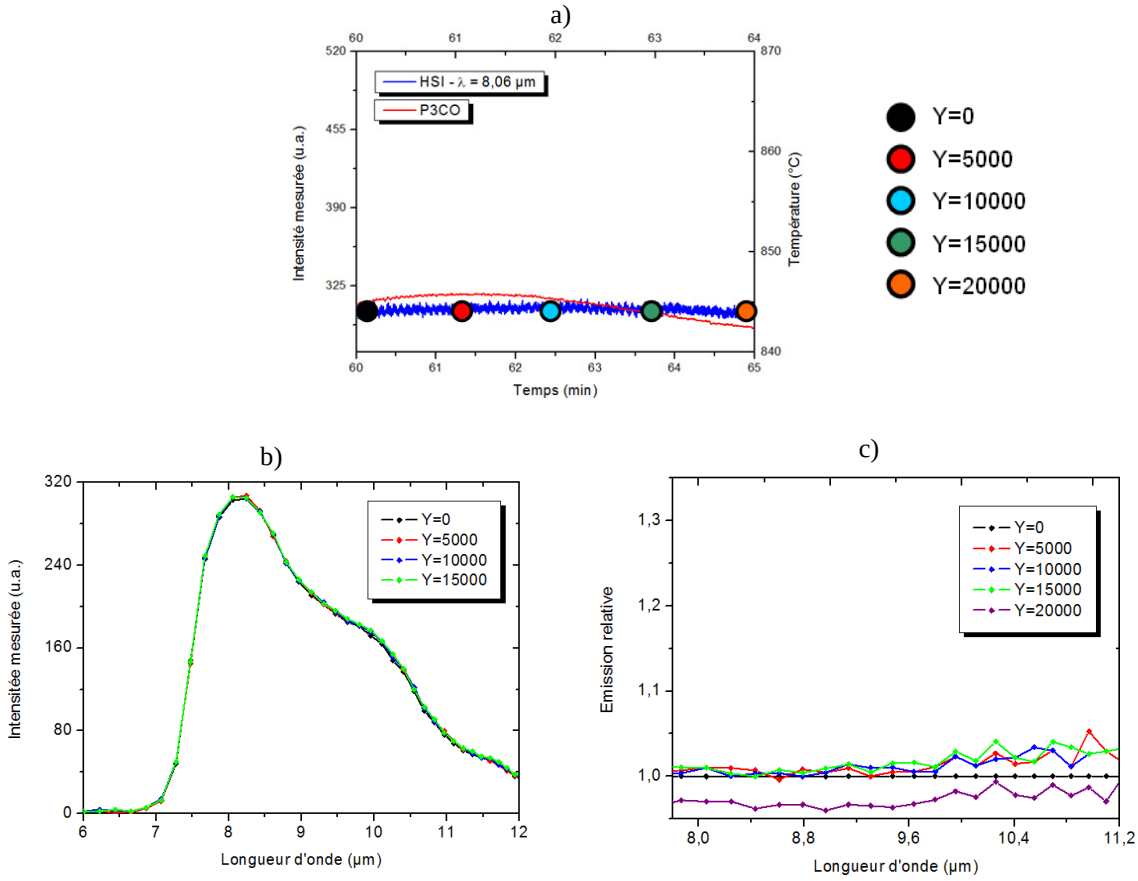


Figure 19 : a) Spectres extraits dans la zone d'intérêt (60-65 ème minute) d'un acier faiblement chargé b) spectres en intensités brutes et c) émission relative

3.3.2. Analyse spectrale de la nuance fortement chargée (Grade 3 : < 1,4 % d'Al et < 1,6 % de Mn)

Entre la minute 68 et 78, le signal mesuré à λ = 8,06 µm est fortement décorrélé de la mesure de température. Des spectres ont ainsi été prélevés à différents moments dans cette zone (figure 20 a)). On observe que l'intensité brute (figure 20 a) est beaucoup plus variable que sur la première nuance présentée.

Les spectres en émission relative, avec comme référence Y=0, sont présentés sur la figure 20 b). On observe une grande variabilité d'émissivité de surface mais aucune signature spectrale n'est clairement identifiable. Alors que la variation de la température n'est que de + ou - 2 °C, cette variation de prés de 25 % du signal mesuré peut être attribuable à une variation de l'état de surface via une variation de l'émissivité. **La caméra hyperspectrale en mode fibré est capable d'observer des variations de l'état de surface.**

Comme discuté précédemment, la couche d'oxydes sélectifs ne peut pas être couvrante. Pour expliquer cette variation d'état de surface, il y a plusieurs autres hypothèses :
- la présence de presque 4 % d'éléments d'alliage (1,4 % + 1,6 % + …) qui vont s'oxyder et entrainer des modifications de l'émissivité,
- une plus grande réactivité entre les éléments d'alliage et la suie (résidus liées à la combustion incomplète de l'huile présente à sur la bande à l'entrée du four).

La réactivité au sens large des aciers de dernière génération en conditions industrielles est un sujet à part entière très important.

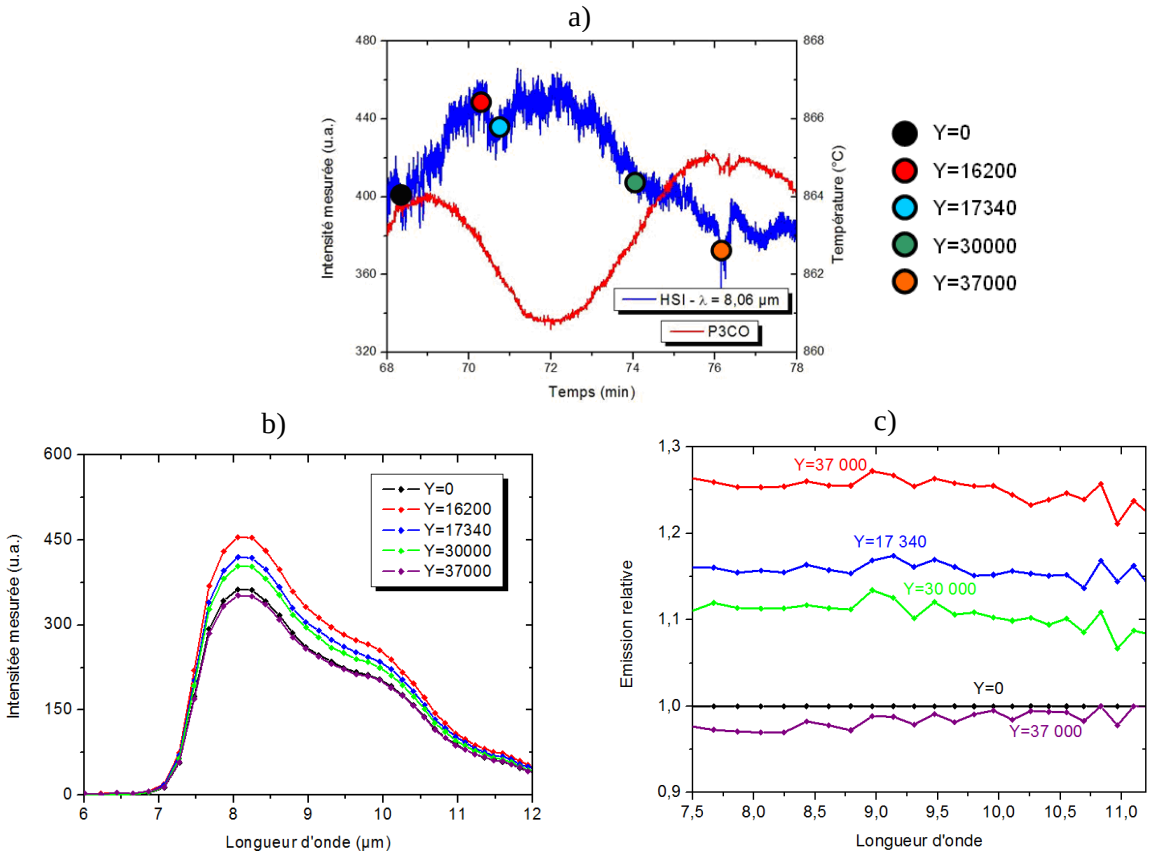


Figure 20 : a) Spectres prélevés dans la zone d'intérêt (68-78 ème minute) d'un acier fortement chargé b) spectres en intensités brutes et c) émission relative

3.4. Conclusion sur ce premier essai de faisabilité

L'installation de la caméra hyperspectrale fibrée 8-12 µm au niveau du P3 s'est bien déroulée. La détection des soudures entre deux bobines a permis de mettre en avant la bonne configuration optique de l'appareil et sa sensibilité à la variation de l'état de surface. Il a également été observé, après décorrélation avec la température de surface, une très faible variation du signal pour les nuances faiblement chargées et une forte variabilité du signal pour les nuances fortement chargées. Cela a permis d'en déduire que les nuances chargées présentent une variabilité d'état de surface beaucoup plus importante.

Au cours de **ce premier essai de faisabilité dédié à la validation de la chaine de mesure**, aucun problème de revêtabilité de l'acier n'est survenu, et cela même pour les nuances chargées. L'hypothèse qu'aucune couche couvrante d'oxydes sélectifs ne se soit formée est donc plus que probable. Il est donc normal qu'aucun oxyde n'ait été détecté pendant ces premiers essais de faisabilité.

Le **deuxième essai industriel** qui se déroulera en octobre 2014 aura pour but de dégrader les conditions de la ligne afin de favoriser la croissance d'une couche couvrante d'oxydes sélectifs.

4. Perspectives et suite de l'étude

4.1. Les prochains essais industriels

Parmi les nuances de dernière génération, nous pouvons citer trois types de nuances : « MnSi », « MnAl » et « Mn-LowSi ». La première nuance est celle qui a été étudiée en détail pendant ma thèse (chapitre 4), toutefois celle-ci n'est pas présente sur cette ligne de production en raison de son état de surface trop réactive. Les coûts inhérents au passage d'une bobine encore non testée cumulés aux coûts en cas d'une revêtabilité trop mauvaise ont rendu difficile le passage d'une telle nuance sur cette ligne dans le temps imparti de la thèse. La deuxième nuance « MnAl » est celle qui est passée en production durant les essais de faisabilité. Le point de rosée fixé lors du passage de cette nuance est de - 20 °C. Un point de rosée si élevé permet d'oxyder les éléments d'alliage directement en interne (chapitre 1, partie 3.2., figure 10). Enfin, la troisième nuance fortement chargée en manganèse et beaucoup plus faiblement en silicium présente un aspect de surface plus inhomogène mais est utilisée en production avec un point de rosée de - 40 °C.

Dans le cadre des prochains essais, les nuances « MnAl » et « Mn-LowSi » vont être employées sur la ligne de production. Les conditions atmosphériques vont être modifiées pour favoriser la croissance d'une couche d'oxyde sélectif externe importante en jouant sur le point de rosée. Ces essais seront réalisés en septembre-octobre 2014. Les bobines seront ensuite échantillonnées puis dézinguées et enfin la surface sera analysée spectralement en laboratoire dans le but de comparer ces analyses laboratoires aux spectres obtenus à chaud par la caméra hyperspectrale en ligne. De plus, durant l'arrêt de la ligne au mois d'août, il aura été possible de réaliser des modifications sur la ligne et des mesures vont être réalisées en P4 (après le maintien) et en P8 (juste avant le bain de zinc, vers 470 °C). Des mesures hyperspectrales seront réalisées en mode caméra et en mode multifibres au niveau du P8.

4.2. Une caméra hyperspectrale en mode « multi-fibré »

Comme son nom l'indique, la caméra n'est plus couplée à une seule fibre mais à plusieurs. Ce mode apporte l'avantage de pouvoir réaliser plusieurs analyses à partir d'une seule caméra, diminuant alors d'autant le coût d'une mesure. En parallèle du développement de la caméra hyperspectrale avec une seule fibre optique (présenté précédemment), une étude a été menée pour la réalisation d'un capteur couplé à 5 fibres. Le schéma de principe d'un tel système est présenté sur l'image 21.

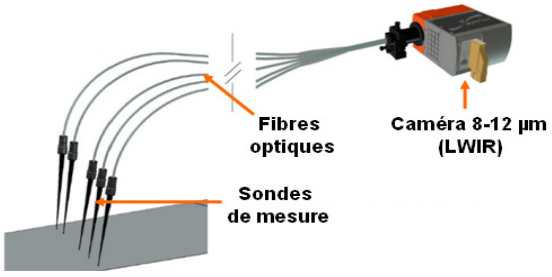


Figure 21 : Schéma de la caméra hyperspectrale couplée avec 5 fibres

Tout comme pour la caméra hyperspectrale couplée à une fibre optique, des simulations numériques ont été réalisées afin d'optimiser le couplage avec 5 fibres optiques. La configuration optimale que nous avons sélectionnée se compose de cinq fentes d'une largeur de 175 µm, de quatre fibres optiques PIR de 5 mètres de long avec un diamètre de cœur de Ø = 900 µm et d'une fibre optique PIR de 10 mètres de long et Ø = 600 µm (car elle n'existe pas avec Ø = 900 µm).

Bien que plus intéressante de par sa longueur, le choix de ne mettre qu'une seule fibre de 10 mètres a été fait en raison de sa grande atténuation. En effet, ces fibres optiques sont à la limite de ce

que les fabricants sont capables de faire et leur transmissivité n'a encore rien à voir avec celle d'une fibre optique télécom dans le proche infrarouge (0.1 dB/m contre 0.1 dB/km). De plus, pour la fibre de 10 mètres, son diamètre de cœur étant plus petit, le signal collecté pour la sonde à cette distance est également diminué. Ces deux paramètres cumulés rendent le rapport signal sur bruit beaucoup trop faible pour la détection de couche nanométrique. En fonction de l'évolution de la technologie, le choix technique pourra être amené à évoluer [KOR_14].

Les schémas de principe et la réalisation physique de capteur couplé avec 5 fibres sont présentés sur la figure 22. La figure a) représente le raccord des 5 cœurs de fibres en une seule avec la fibre de 10 mètres située au milieu. La figure b) représente le chemin optique du rayonnement entre la sortie des fibres et le passage au niveau des fentes situées devant le spectrographe. Enfin la figure c) représente le couplage de la caméra hyperspectrale en mode multifibré.

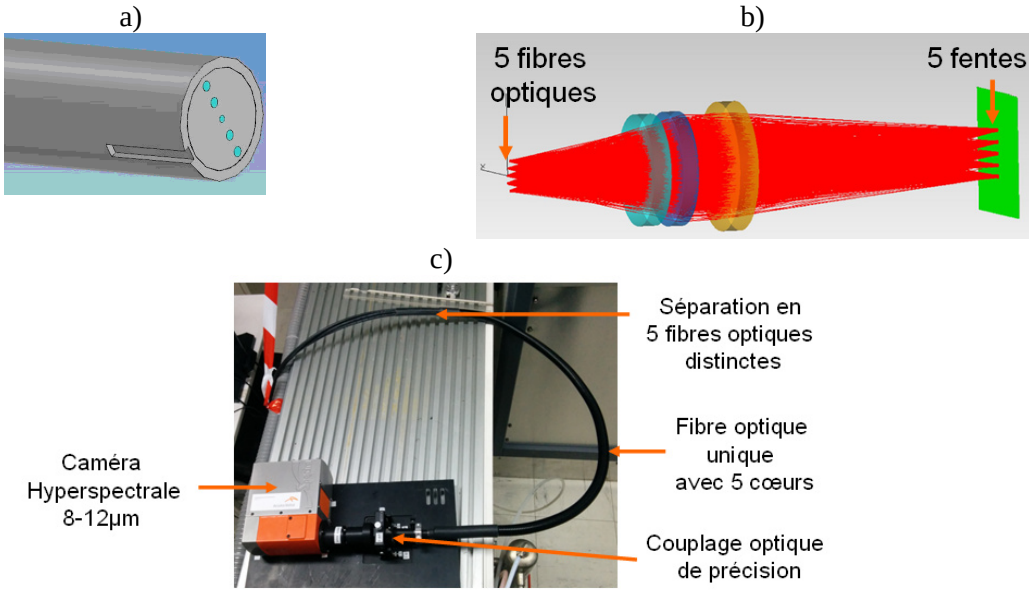


Figure 22 : Principe du couplage de la caméra hyperspectrale avec 5 fibres optiques

Tout comme le mode « monopoint » présenté précédemment, ce système avec 5 fibres a été testé en face du four corps noir, sur le banc de mesure en réflexion et sur le banc de mesure en émission. Les résultats obtenus sont similaires, sauf pour la fibre de 10 mètres car le rapport signal sur bruit est vraiment trop faible. Ce mode de mesure sera testé en septembre 2014 pour une mesure en P8.

4.3. Idée pour une mesure hyperspectrale en pleine largeur dans un four recuit

L'idée présentée ici n'a pas été développée pendant la thèse mais peut être une piste de travail pour des prochains essais.

En raison du flux parasite, un tube de visée est nécessaire pour éviter une erreur de mesure. La figure 23 a) illustre ce problème de flux parasite. Le point orange représente la zone visée par l'appareil de mesure. En ligne, afin de s'en affranchir, une mesure se situe dans les conditions de la figure 23 b) (cf. partie 1.3.).

Dans le cas où l'on désirerait réaliser une mesure pleine largeur sur la bande, ce problème de flux parasite serait également rencontré (figure 24 a)). L'idée proposée ici est de réaliser un tube de visée pour une mesure pleine largeur comme présenté sur la figure 24 b).

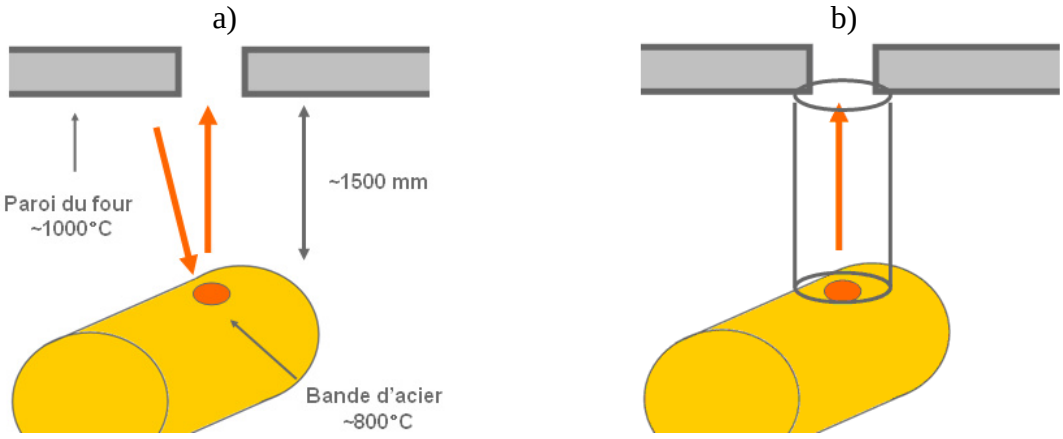


Figure 23 : Principe d'une mesure ponctuelle a) sans et b) avec un tube écran de protection

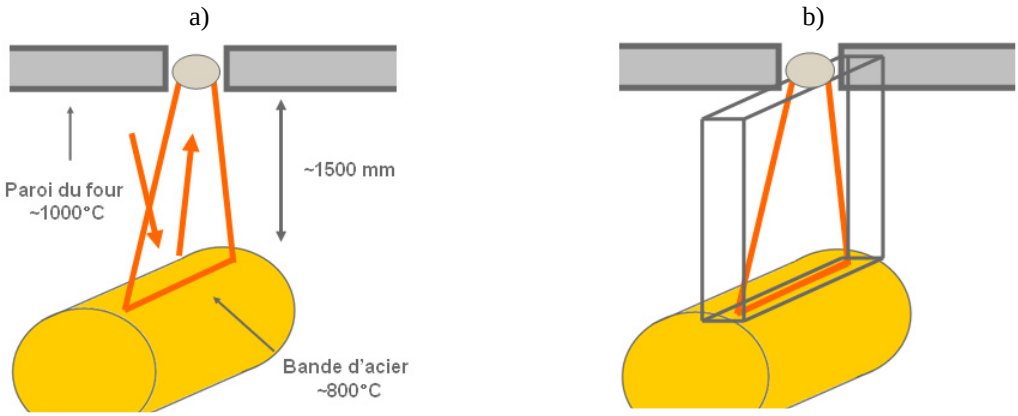


Figure 24 : Principe d'une mesure pleine largeur a) sans et b) avec tube écran de protection

Le poids et la circulation de l'eau dans un tel système devraient être optimisés et l'installation en ligne entrainerait des modifications du four de chauffe relativement importantes mais cela pourrait, en contre partie, apporter une information pleine largeur encore jamais obtenue. La figure 25 a) représente un tube de visée industriel (déjà présenté et annoté en figure 4) et la figure 25 b) donne une idée de ce que pourrait représenter un tube de visée pour une mesure en pleine largeur.

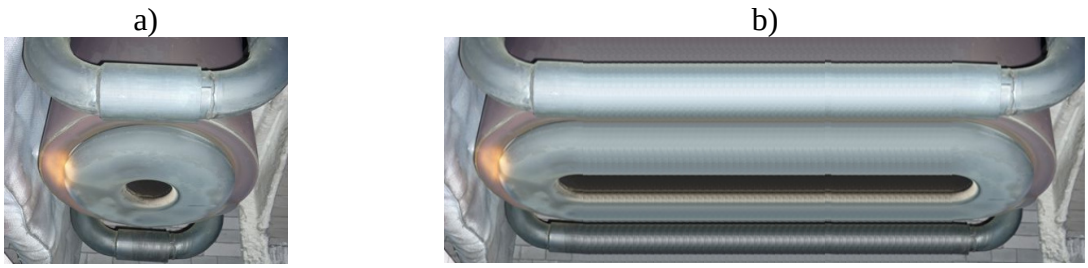


Figure 25 : a) Photographie d'un tube de visée industriel pour une mesure ponctuelle et b) photographie retouchée pour imager à quoi pourrait ressembler une mesure pleine largeur

5. Conclusion sur l'implantation d'une caméra hyperspectrale sur une ligne industrielle

L'implantation d'une caméra hyperspectrale fibrée 8-12 µm sur un four de recuit d'une ligne de galvanisation n'avait encore jamais été réalisée. Installée pendant la dernière année de cette thèse, ce travail a permis le déroulement du premier essai de faisabilité de ce genre en avril. La chaine de mesure et la capacité de la technique à observer les variations de l'état de surface de l'acier ont été validées. Enfin, il a permis de se faire une idée sur la variabilité d'état de surface d'une nuance fortement chargée.

La prochaine étape est la réalisation en octobre 2014 de nouveaux essais industriels. Ceux-ci auront pour but de modifier les conditions atmosphériques de la ligne afin de favoriser la croissance d'une couche couvrante d'oxydes sélectifs sur des nuances fortement chargées en éléments d'alliage. Les bobines seront ensuite analysées et la corrélation entre mesure à chaud et mesure à froid sera réalisée. Ces futurs essais permettront également de tester la caméra hyperspectrale en mode « multifibres » au niveau du P8.

Bibliographie – Chapitre 5

[BRU_96]: Charles Brun, *Techniques de l'ingénieur*, 1996, **m 7955**

[CAB_90]: François Cabannes, *Techniques de l'ingénieur*, 1990, **r 2610**.

[UED_93]: T.Ueda *et al.*, *CIRP Annals - Manufacturing Technology*, 1993, **vol. 2**, iss. 1, pp. 405-408.

[ROG_09]: Jacques Rogez *et al.*, *Techniques de l'ingénieur*, 2009, **r 2 516v2.**

[KOR_14]: Alexandre Korsakov *et al.*, *Journal of Crystal Growth*, 2014, **vol. 386**, pp. 94–99.

Conclusion générale et perspectives

L'étude de l'état de surface est une problématique récurrente dans le milieu industriel afin d'assurer une qualité toujours optimale des produits finis à destination du client. Afin de s'assurer de cette qualité de surface, celle-ci a besoin d'être observée et contrôlée tout au long de la vie du produit. En lien avec l'industrie sidérurgique, certains des mécanismes influençant l'état de surface sont connus depuis de nombreuses années et certains, en lien avec le développement des aciers de dernière génération, sont plus récents. Toutefois, au début de ma thèse aucun appareil ne permettait une caractérisation couplant une analyse très fine de la surface et une analyse sur toute la largeur en sur des temps courts.

Il est connu depuis de nombreuses années que l'une des méthodologies la plus répandue pour l'analyse de couches minces est la spectroscopie infrarouge (ou FTIR). Technique adaptée pour le laboratoire, les conditions expérimentales de la mesure et l'information ponctuelle obtenue limitent fortement l'intérêt de son implantation dans un milieu industriel. Mis en avant dans le cadre de ma thèse, la technologie hyperspectrale est basée sur le même principe que la spectroscopie infrarouge (décomposition de la lumière en fonction de la longueur d'onde) avec l'avantage majeur de réaliser cette caractérisation chimique sur une grande surface sur des temps courts. On parle également de caractérisation physico-chimique de la surface. Les dispositifs expérimentaux et les méthodologies mis au point dans le cadre de ma thèse (chapitre 1) couplés à la synthèse d'une base d'échantillons caractéristiques de l'industrie sidérurgique (chapitre 2) ont permis d'étudier puis de valider la capacité de la technologie hyperspectrale à observer une couche nanométrique sur un substrat métallique.

Dans le cas d'une mesure en réflexion spéculaire (chapitre 3), nous avons montré la capacité de caractériser une couche de seulement quelques nanomètres présente sur un substrat en défilement à température ambiante. Un composé organique (huile) a ainsi pu être analysé via une caméra hyperspectrale 3-5 µm. Le signal enregistré a révélé les caractéristiques spectrales de cette couche d'huile et la corrélation entre l'intensité mesurée et l'épaisseur de la couche rend possible l'estimation de l'épaisseur d'une couche de même nature sur des échantillons d'épaisseurs inconnues. Des résultats similaires ont pu être obtenus via la caméra hyperspectrale 8-12 µm pour la caractérisation de couches minces de composés inorganiques tels que SiO_2, Al_2O_3, Mn_2SiO_4 ou encore TiO_2. Les signatures spectrales observées autorisent l'identification de ces différents oxydes à la surface d'un acier. La méthodologie liée au traitement de données qui a été employée dans cette partie a permis de mettre en avant son efficacité pour la détection, l'identification et la quantification d'une couche d'oxyde ou de composé organique nanométrique sur une surface en défilement. Cette capacité de caractérisation de la surface dans des conditions proches de celles d'une ligne sidérurgique représente une première mondiale.

Dans la suite de la thèse (chapitre 4), nous avons étudié la possibilité à caractériser une couche nanométrique d'oxyde à 800 °C via une mesure des ses propriétés radiatives. Cette approche n'avait encore jamais été entreprise pour une caractérisation si fine de la surface. Nous avons ainsi pu mettre en évidence la sensibilité suffisante de la caméra hyperspectrale pour la détection d'une couche de moins de 20 nanomètres composée d'oxydes de silicium ou de silicates (SiO_2 ou Mn_2SiO_4) ou d'oxyde d'aluminium (Al_2O_3) dans la gamme 8-12 µm. De plus, nous avons observé *in situ* la croissance par diffusion d'une couche d'oxyde nanométrique. Enfin, nous avons évalué l'influence de la température sur les fréquences et sur la largeur des signatures spectrales.

Les résultats obtenus sur le banc en mesure en laboratoire nous ont encouragés au développement et à l'implantation de la technologie hyperspectrale en milieu industriel (chapitre 5). C'est dans ce contexte que nous avons apporté des modifications à la caméra afin de réaliser un appareil fibré répondant mieux aux besoins de l'étude. Après un travail sur la compréhension d'une ligne de galvanisation et le traitement des données, les premiers résultats des essais de faisabilité ont permis de valider la capacité de la caméra hyperspectrale fibrée à l'observation des variations de l'état de surface d'une nuance d'acier chargée via ses propriétés radiatives. Ce premier essai de faisabilité ouvre des perspectives quant à la réalisation de futurs essais plus spécifiques qui auront lieu en octobre 2014. Si ces essais industriels permettent de mettre en avant les mêmes résultats que ceux observés en

laboratoires, les perspectives offertes seront alors nombreuses. De plus, les options pour une mesure en pleine largeur dans le four et la mesure mode multifibres permettront de donner une flexibilité pour l'implantation en fonction des besoins et des possibilités des différentes lignes de production.

Un autre enjeu industriel concerne la mesure en réflexion spéculaire de couche mince pour une mesure en pleine largeur. Testée et présentée dans ma thèse pour de l'huile, la mesure hyperspectrale a également été testée sur d'autres composés organiques tels que le vernis ou bien encore pour une mesure de film d'eau. Au moment de la rédaction de ma thèse, l'installation sur une ligne de production d'une caméra hyperspectrale (3-5 µm) pour une mesure en réflexion spéculaire en pleine largeur est déjà planifiée pour de l'huile et de l'eau.

Ces deux études via une mesure en réflexion-absorption et en émission ouvrent la voie à l'observation d'une couche nanométrique en pleine largeur sur une ligne industrielle avec pour objectif une amélioration continue de la qualité de surface des aciers tout au long du procédé de fabrication. Créée et scrupuleusement conservée durant ma thèse, la base de plus de 30 échantillons ouvre également des perspectives pour de futures études de caractérisation de couches minces afin de développer d'autres méthodes d'analyse.

Bien qu'actuellement non couverte par la technologie hyperspectrale, la gamme 18-25 µm présente également un grand intérêt en raison des signatures spectrales des différentes structures cristallographiques des oxydes de fer et des oxydes de manganèse. Le développement d'un tel capteur en lien avec les fabricants de caméras hyperspectrales est à l'étude mais nous sommes confrontés aux limites physiques actuelles en termes de transmittivité des fibres optiques et des lentilles, des spécificités du spectrographe ou encore des sensibilités des détecteurs.

Des questions restent en suspens quant à la détection des modes de vibrations pour d'autres structures d'oxydes ou pour des températures plus hautes. La problématique de caractérisation d'un matériau en fusion via l'étude de ces signatures spectrales est également très intéressante mais relativement complexe. Enfin, la modélisation moléculaire quantique pourrait également apporter sa pierre à l'édifice pour une meilleure compréhension du comportement de la matière dans le cadre des différentes étapes de fabrication de l'acier au sein de l'industrie sidérurgique.

Annexe A - Compléments du chapitre 1

Sommaire de l'annexe A

1. DIAGRAMME DE STABILITE DES OXYDES DE FER ET DES OXYDES SELECTIFS 150

1.1. DIAGRAMME DE STABILITE DES OXYDES DE FER EN LIEN AVEC LE POINT DE ROSEE ET EN FONCTION DE LA TEMPERATURE 150
1.2. DIAGRAMME DE STABILITE DES OXYDES SELECTIFS EN LIEN AVEC LE POINT DE ROSEE ET EN FONCTION DE LA TEMPERATURE 150

2. L'EFFET STOKES EN SPECTROSCOPIE RAMAN 151

3. LES VARIATIONS DE POLARISATION MESUREES PAR L'ELLIPSOMETRIE 152

3.1. DETAILS SUR LA POLARISATION DE LA LUMIERE 152
3.2. DE LA VARIATION DE POLARISATION A L'EPAISSEUR DE LA COUCHE 153

4. LA TECHNOLOGIE HYPERSPECTRALE : LISTE DES CAMERAS ET APPLICATIONS 154

4.1. LISTES DE CAMERAS ET SPECTROGRAPHES HYPERSPECTRAUX DISPONIBLES SUR LE MARCHE (NON EXHAUSTIVE) 154
4.2. EXEMPLES D'APPLICATIONS DE L'UTILISATION D'UNE CAMERA HYPERSPECTRALE 155

BIBLIOGRAPHIE - ANNEXE A 156

1. Diagramme de stabilité des oxydes de fer et des oxydes sélectifs

Les oxydes susceptibles de se former à la surface dans les conditions d'un recuit sont fonction des énergies libres de Gibbs (*G*). Ces énergies sont disponibles et issues des documents [RIS_30] et [RIS_33]. Présentées dans le chapitre 1 partie 3.2.2., les équations ont été employées afin de déterminer le diagramme de stabilité des oxydes de fer puis des oxydes sélectifs en fonction du point de rosée et de la température. Les diagrammes de stabilités des oxydes de fer et des oxydes sélectifs ont été calculés pour une concentration de 4.5% en H_2.

1.1. Diagramme de stabilité des oxydes de fer en lien avec le point de rosée et en fonction de la température

Le diagramme de la figure 1 a) représente les domaines de stabilité des oxydes de fer en fonction de la température et du point de rosée. Comme nous pouvons le voir, le fer commence à s'oxyder sous la forme FeO à partir de 570 °C pour un point de rosée de 10 °C. On observe également que lorsque le point de rosée augmente, l'oxyde de fer évolue vers une forme cristallographique plus stable. Bien que non présenté dans le document de thèse, un travail sur la création d'oxyde de fer a été réalisé à partir de cette méthode en faisant chauffer des échantillons dans une atmosphère contrôlée. Compte tenu des domaines de validité des calculs (570-1377 °C pour le FeO et 800-1400 pour Fe_2O_3 et Fe_3O_4) et des contraintes techniques, la température de 800 °C a été sélectionnée. Toutefois les résultats, en termes de pureté des structures cristallographiques, ont été peu concluants car au cours de la montée et de la descente en température, les domaines de stabilités des différentes structures ont été croisés.

1.2. Diagramme de stabilité des oxydes sélectifs en lien avec le point de rosée et en fonction de la température

Le diagramme de la figure 1 b) représente les domaines de stabilité des oxydes sélectifs en fonction de la température et du point de rosée. Comme nous pouvons le voir, en cas de présence d'oxygène, c'est le silicium qui s'oxyder en premier, suivi l'aluminium et puis par le manganèse. On peut également remarquer qu'une fois l'oxyde formé, ils sont stable tous stables même si le point de rosée descend à -50 °C. Ce travail a permis de mieux appréhender les problématiques de l'oxydation dite sélective et donc de mieux comprendre ce qu'il se passait lors d'un recuit de galvanisation. Cette compréhension a été utilisée par la suite (Chapitre 2) pour faire croitre les oxydes sélectifs et créer des échantillons de référence.

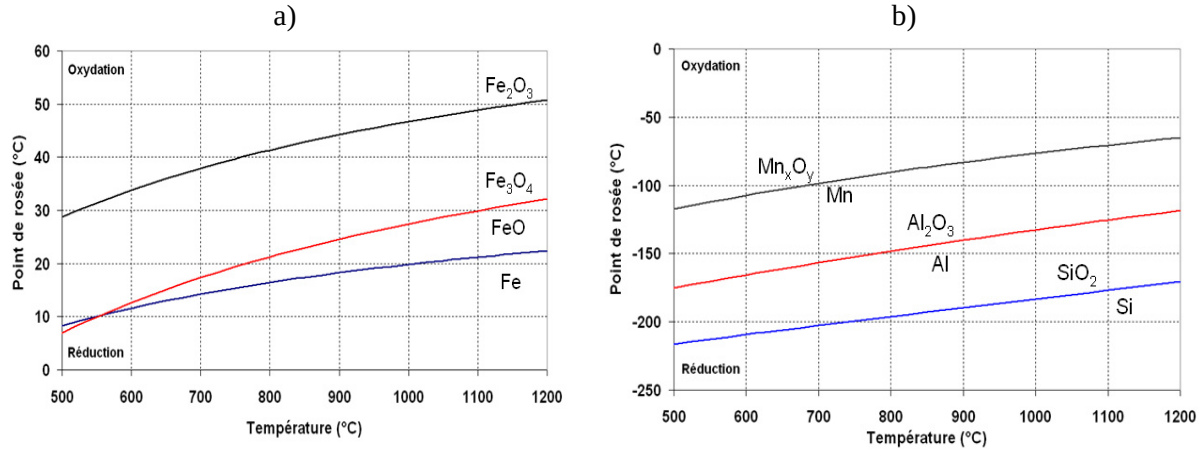


Figure 1 : Diagramme de stabilité des différentes phases a) des oxydes de fer et b) des oxydes sélectifs Avec (N_2 – 4,5 % H_2)

2. L'effet Stokes en spectroscopie Raman

Par opposition à la spectroscopie infrarouge où la source de rayonnement est polychromatique dans l'infrarouge, celle utilisée pour la spectroscopie Raman est monochromatique et possède une longueur d'onde située généralement dans le visible.

Ainsi, à cette longueur d'onde, le rayonnement incident (ou photon de fréquence υ) ne va plus directement interagir avec les modes de vibration des molécules mais va dans un premier temps être absorbé par les électrons situés sur les orbitales moléculaires. Toutefois, l'électron ne transite pas vers un état excité mais vers un état virtuel. L'électron va alors pouvoir émettre un photon possédant la même fréquence que le photon incident (υ). On parle alors de diffusion élastique ou diffusion de Rayleigh. L'électron peut également émettre un photon à une autre fréquence (probabilité beaucoup plus faible mais non nulle). On parle alors de diffusion inélastique ou diffusion Raman [RAM_28]. La différence d'énergie entre le photon incident et celui réémis est caractéristique du système étudié et résulte d'une transition énergétique du système. Un diagramme résumant ces différentes transitions est présenté sur la figure 2.

Si la fréquence du photon émis est plus faible que celle du photon incident, on parle alors de l'émission d'une **raie Raman Stokes**. La différence d'énergie est due au fait que les électrons situés sur les bandes de conduction ne sont pas redescendus à l'état fondamental mais se sont arrêtés sur un état vibrationnel *v*. On peut également parler de la création d'un phonon optique induisant un décalage de la lumière émise vers les plus grandes longueurs d'ondes.

Si la fréquence du photon émis est plus élevée que celle du photon incident, on parle alors de l'émission d'une **raie Raman anti-Stokes**. La différence d'énergie est due au fait que les électrons situés sur les bandes de conduction n'étaient pas à l'état fondamental lorsque qu'ils ont été excités. On peut également parler de l'annihilation d'un phonon optique induisant un décalage de la lumière émise vers les plus courtes longueurs d'ondes.

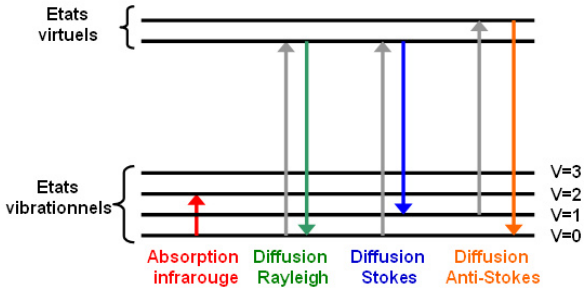


Figure 2 : Diagramme des niveaux d'énergie – Absorption infrarouge et diffusion Raman

3. Les variations de polarisation mesurées par l'ellipsométrie

Le principe de la mesure éllipsométrique a déjà été présenté dans le chapitre 1. Dans cette annexe, nous nous intéresserons donc seulement à une description plus fine de la manière dont la variation de la polarisation est mesurée.

3.1. Détails sur la polarisation de la lumière

Le champ électrique se propageant en direction de *z* peut être décomposé en deux composantes suivant *x* et *z*. Nous nommerons E_s la composante perpendiculaire au plan d'incidence (de la surface de l'échantillon) et E_p le plan parallèle au plan d'incidence. Lors de la réflexion à la surface du matériau, le comportement des deux composantes n'est pas similaire. Cela a pour conséquence un changement de l'état de polarisation de lumière.

Afin de pouvoir quantifier l'évolution des composantes E_s et E_p lors de leur interaction avec la lumière, il est nécessaire de connaitre leur état initial. Pour cela il est possible de **polariser** la lumière. Ce terme défini le comportement du vecteur champ électrique de la lumière observé à un point fixe de l'espace en fonction du temps. Les différentes polarisations de la lumière sont détaillées ci-dessous.

-La polarisation linéaire de la lumière

Si l'on considère la lumière se déplaçant suivant l'axe *z*. La lumière est considérée comme polarisée linéairement si son oscillation dans le temps reste fonction d'un axe unique (par exemple *x*). Les différents états de polarisation linéaire peuvent également être décrits par la superposition de deux champs électriques suivant les axes *x* et *y*. Les amplitudes des deux champs peuvent varier mais elles doivent rester en phase.

- La polarisation circulaire de la lumière

La lumière est considérée comme polarisée si circulairement les deux composantes la décrivant sont d'amplitudes égales et si leur décalage en phase est proportionnel à un facteur de $\lambda/2$.

- La polarisation elliptique de la lumière

La lumière est considérée comme polarisée elliptiquement si les deux composantes la décrivant sont d'amplitudes différentes. Leur décalage en phase n'est généralement pas proportionnel à un facteur de $\lambda/2$.

- La non polarisation de la lumière

La lumière est considérée comme non polarisée si les photons émis par une source de lumière sont émis dans toutes les directions. Il est alors plus difficilement possible de définir la lumière comme deux composantes variant dans le temps.

A l'exception de la lumière non polarisée, la figure 3 représente ces différents états.

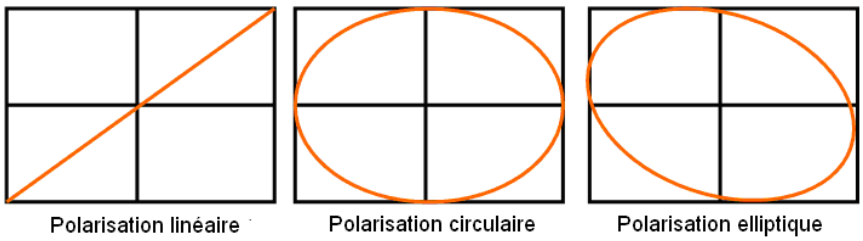


Figure 3 : Les différents états de polarisation de la lumière

3.2. De la variation de polarisation à l'épaisseur de la couche

Dans le cas d'une mesure éllipsométrique, nous polarisons la lumière linéairement. Après avoir interagi avec la matière, la variation de l'état de polarisation est mesurée. Cela nous permet d'obtenir des informations sur le matériau et sur son épaisseur dans le cas d'une couche mince.

Pour remonter à ces informations, la démarche est la suivante. On définit par r_s et r_p les coefficients de réflexion des composantes E_s et E_p de la lumière tels que :

$$r_p = \frac{E_p{}^r}{E_p{}^i} = |r_p| \exp(i\delta_p) \text{ et } r_s = \frac{E_s{}^r}{E_s{}^i} = |r_s| \exp(i\delta_s) \qquad \textbf{Équation 1}$$

Avec $|r|$ la modification de l'amplitude respective des deux composantes et δ le déphasage respectif des deux composantes par rapport à leur état à l'incidence.

Les coefficients de réflexion dits coefficients de Fresnel sont dépendants de l'angle d'incidence.

$$r_p = \frac{\tilde{n}_1 \cos\theta_0 \quad \tilde{n}_0 \cos\theta_1}{\tilde{n}_0 \cos\theta_0 + \tilde{n}_1 \cos\theta_1} \text{ et } r_s = \frac{\tilde{n}_0 \cos\theta_0 \quad \tilde{n}_1 \cos\theta_1}{\tilde{n}_0 \cos\theta_0 + \tilde{n}_1 \cos\theta_1} \qquad \textbf{Équation 2}$$

L'ellipsomètre mesure quant à lui le ratio ρ entre les coefficients r_s et r_p .

$$\rho = \frac{r_p}{r_r} = \frac{|r_p| \exp(i\delta_p)}{|r_s| \exp(i\delta_s)} = \tan\Psi e^{i\Delta} \text{ avec } \tan\Psi = \frac{|r_p|}{|r_s|} \text{ et } \Delta = \delta_p - \delta s \qquad \textbf{Équation 3}$$

Les paramètres Ψ et Δ sont appelés les angles éllipsométriques et permettent la caractérisation du matériau.

Si le **matériau est considéré comme semi-infini** et qu'il ne possède pas de couche à sa surface, alors le signal mesuré est uniquement due à la réflexion. Il devient alors possible de calculer directement sa fonction diélectrique $\tilde{\varepsilon}$ via la formule :

$$\tilde{\varepsilon} = \tilde{n}_1^2 = \tilde{n}_0^2 \sin^2\theta_0 [1 + (\frac{1-\rho}{1+\rho})^2] \tan^2\theta_0 \qquad \textbf{Équation 4}$$

Dans le cas où nous le système étudié se compose **d'une couche mince semi-transparente sur un substrat réfléchissant**, il est nécessaire de prendre en compte la partie de la lumière transmise à travers la couche et réfléchie par le substrat. Ainsi les coefficients de Fresnel mesurés par l'appareil sont fonction des propriétés optiques du film traversé. Les coefficients de réflexion mesurés pour ce système couche mince / substrat deviennent ainsi:

$$r_{total}^p = \frac{E_{p\,total}^r}{E_p^i} = \frac{r_{01}{}^p + r_{12}{}^p \exp(\ i.2\beta)}{1 + r_{01}{}^p r_{12}{}^p \exp(\ i.2\beta)} \text{ et } r_{total}^s = \frac{E_{s\,total}^r}{E_s^i} = \frac{r_{01}{}^s + r_{12}{}^s \exp(\ i.2\beta)}{1 + r_{01}{}^s r_{12}{}^s \exp(\ i.2\beta)} \qquad \textbf{Équation 5}$$

$$\text{avec } \beta = (\frac{2\pi \quad d}{\lambda})\tilde{n}_1 \cos\theta_1 \Leftrightarrow d = \frac{\beta \quad \lambda}{2\pi \quad \tilde{n}_1 \cos\theta_1}$$

Avec d l'épaisseur de la couche, θ_1 l'angle d'incidence à l'intérieur de la couche et $\tilde{n}_1$ l'indice complexe de la couche.

4. La technologie hyperspectrale : liste des caméras et applications

4.1. Listes de caméras et spectrographes hyperspectraux disponibles sur le marché (non exhaustive)

La technologie hyperspectrale est présentée dans le chapitre 1. En fonction de la gamme spectrale observée (UV, Visible, proche IR,…), les propriétés sondées et donc les applications ne sont pas les mêmes. Le tableau 1 ci-dessous présente une liste non exhaustive des différentes caméras hyperspectrales disponibles sur le marché. Le tableau 2 est spécifiquement dédié au spectrographe (appareil pouvant être couplée avec une caméra matricielle standard).

Constructeur		SPECIM								
Nom de la caméra		UV	PS-VNIR	HS-VNIR	PFD-VNIR	NIR	SWIR	LWIR - C	LWIR -	LWIR - HS
Gamme spectrale		0.2-0.4µm	0.4-1µm	0.4-1µm	0.4-1µm	0.9-	0.9-2.5µm	8-12µm	8-14µm	8-12µm
Caractéristiques optiqes	Pixels spectraux	/	1040	1200	1024	360	256	84	85	30
	Pixels spatiaux	/	1392	1600	1312	640	320	384	384	384
	Fréquence d'acquisition	/	11Hz/62Hz	33/120Hz	65/180Hz	50/350Hz	100Hz	up to	60Hz	60Hz
	Type de détecteur	/	CCD	CCD	CMOS	cooled InGaAs	MCT	MCT	µ-bolometer uncooled	

Constructeur		TELOPS								
Nom de la caméra		LW	MW	MWE	TEL 1000 MW	TEL 1000 MW	FAST-IR 1000	HD-IR 1280	TEL 1000	TEL 1000 VLW
Gamme spectrale		8.0-11.0µm	3.0-5.0µm	1.5-5.0µm	3.6-4.9µm	3.6-	3.0-5.0µm	3.6-	8-9.6µm	7.7-
Caractéristiques optiqes	Pixels spectraux	256	256	256	512	512	256	1024	512	256
	Pixels spatiaux	320	320	320	640	640	320	1280	640	320
	Fréquence d'acquisition	/	/	/	115Hz	200/600	1000Hz	50Hz	115Hz	300Hz
	Type de détecteur	/	/	/	MCT	InSb	InSb	InSb	MCT	MCT

Constructeur		HySpex				Think spectraly			
Nom de la caméra		VNIR-640	VNIR-1600	SWIR-320i	SWIR-320m	RODA-VIS	RODA-NIR-10	RODA-NIR-10	RODA-NIR-25
Gamme spectrale		0.4-1µm	0.4-1µm	1-1.7µm	1.3-2.5µm	0.4-	0.65-1µm	0.85-	1.2-
Caractéristiques optiqes	Pixels spectraux	640	1200	256	256	520/204	520/2048	256/480	256
	Pixels spatiaux	640	1600	320	320	696/204	696/2048	320/640	320
	Fréquence d'acquisition	500/850Hz	120Hz	350Hz	100Hz	/	/	/	/
	Type de détecteur	CDD (Si)	CDD (Si)	InGaAs	MCT (HgCdTe)	/	/	/	/

Constructeur		ITRES				
Nom de la caméra		CASI -550	CASI - 1500	SASI - 600	MASI - 600	TASI - 600
Gamme spectrale		0,4-1,0µm	0,38-1,05µm	0,95-2,45µm	3-5µm	8,0-11,5µm
Caractéristiques optiques	Pixels spectraux	288	288	100	64	32
	Pixels spatiaux	550	1550	600	600	600
	Fréquence	/	/	/	/	/
	Type de détecteur	/	/	/	/	/

Tableau 1: Liste (non-exhaustive) des caméras hyperspectrales disponibles sur le marché.

Constructeur		SPECIM				
Nom du spectrographe		UV 4E	VNIR	NIR	NIR-SWIR	MWIR
Gamme spectrale		0.2-0.4µm	0.4-1µm	0.9-1.7µm	1-2.5µm	3.0-5.0µm
Caractéristiques optiques	Dispersion	56.5nm/mm	65/139nm/mm	110/208nm/mm	208nm/mm	560nm/mm
	Résolution spectrale	<4.5nm	2/11nm	5/8nm	8nm	35nm
	Taille de l'image	3.54*8.8mm	4.3/6.6*6.6/14.2mm	7.6*14.2mm	7.6*14.2mm	3.57*9.6mm
	Ouverture numérique	F/2.8	F/2.4 or 2.8	F/2.0	F/2.0	F/2.0

Tableau 2: Liste (non-exhaustive) des spectrographes disponibles sur le marché.

4.2. Exemples d'applications de l'utilisation d'une caméra hyperspectrale

Le tableau 3 présente une liste non exhaustive de différentes applications employant déjà une caméra hyperspectrale. Les différentes informations sont issues d'articles scientifiques référencés à la fin du tableau.

Domaine d'activité	Mode de mesure	Gamme spectrale	Constructeur de la caméra	Applications	Traitement des données	à retenir	auteur(s)	Référence
Mesure en extérieur	Réflexion	400-900 nm	ITRES	Estimation de la quantité de matière organique sur les sols	Analyses en composantes principales (PCA)	La technologie hyperspectrale aéroportée est un outil puissant pour la cartographie d'une vaste zone	Y.Uno et al	[UNO_05]
Mesure en extérieur	Réflexion	1.3-2.5 µm	NEO-Hyspex	Cartographie d'un flan de montagne	End-members	Difficulté dans la mesure de la réflectance -couplage avec la technologie LIDAR	T.H.Kurz et al	[KUR_10]
Mesure en extérieur	Réflexion	350-2500 nm	ASD FieldSpec	Contrôle du zinc libéré dans la végétation	Wavelet analysis	Outil potentiel pour permettre la surveillance de la contamination des sols	Meiling Liua et al	[LIU_11]
Mesure en extérieur	Réflexion	400-900 nm	/	Contrôle du CO2 libéré dans la végétation	Régression linéaire	Outil potentiel pour permettre la surveillance de l'intégrité du stockage du CO2 dans les sols	Charlie J. Keith et al	[KEI_09]
Mesure Laboratoire	Transmission	380-780 nm	Specim	Cartographie et quantification de la répartition des cellules de collagènes	Calcul de la transmittance aux longueurs d'ondes spécifiques du produit	La caractérisation du collagène (et sa répartition) est réalisée de façon indirecte, en utilisant un révélateur	Akira Soda et al	[SOD_08]
Industrie Agro-alimentaire	Réflexion / Fluorescence	400-1000nm	Specim	Détection de contaminants (sur des pommes)	Ratio entre deux longueurs d'ondes + seuillage	Sélection de seulement quelques longueurs d'ondes lors de l'acquisition pour gagner du temps en calcul	Kim M.S et al	[KIM_06]
Industrie Agro-alimentaire	Réflexion et transmission	400-1000 nm	Specim	Détection de défauts (sur des cornichons)	Calcul de la réflectance et de la (transmittance)	Une grande résolution spectrale n'est pas forcement nécessaire et une sélection des bonnes longueurs d'ondes est parfois plus avantageuse	Diwan P. Arianaa et al	[ARI_10]
Industrie du recyclage	Réflexion	400-1000 nm	Specim	Détection et classification d'éléments nobles	4 techniques utilisées, mises en avant de la technique Fuzzysets	98% de classification d'un tas de ferraille contenant 6 éléments différents (le cuivre, l'aluminium, le plomb, le laiton et l'acier inoxydable)	Artzai Picon et al	[PIC_09]
Industrie du plastique et du papier	Réflexion	900-1700 nm	Specim	Classification et classification des produits finis	Combinaison entre PCA et LDA (Analyse discriminante linéaire)	Une vitesse de défilement du produit de 2m/s, une classification de l'ordre de 90% et un traitement en ligne de l'ordre de 60Hz	Petra Tatzer et al	[TAT_05]
Industrie du bois	Réflexion	400-1000 nm	Specim	Détection de la qualité des troncs	Réflectance + comparaison avec spectres de références	Précision globale de 91% de détection. Vitesse limitée à 1.25mm/sec	Philipp Duncker et al	[DUN_09]
Industrie de l'acier	Réflexion	900-2500 nm	/	La classification des laitiers	4 techniques utilisées, mise en avant de la technique Fuzzy sets	97% de classification, Réalisation d'une base de données spectrale et mise en avant de l'intérêt de mesurer l'émission d'un produit	José A. Gutiérrez et al	[GUT_10]

Tableau 3: Applications extraites d'articles scientifiques relatifs à la technologie hyperspectral

Bibliographie - Annexe A

[ARI_10]: Diwan P. Arianaa *et al.*, *Computers and Electronics in Agriculture*, 2010, **vol. 74**, pp. 137-144.

[DUN_09]: Philipp Duncker *et al.*, *IAWA Journal*, 2009, **vol. 30**(1), pp. 59–70.

[GUT_10]: José A. Gutiérrez *et al.*, "*The application of hyperspectral image processing to the steel foundry process*", 2010.

[KEI_09]: Charlie J. Keith *et al.*, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2009, **vol. 3**, pp. 626-632.

[KIM_06]: Kim M.S *et al.*, *IHC2006*: International Symposium on The Role of Postharvest Technology in the Globalisation of Horticulture, ISHS Acta Horticulturae 768: XXVII International Horticultural Congress, 2006

[KUR_10]: T.H. Kurz *et al.*, *Remote Sensing and Spatial Information Sciences*, 2008, pp. 1229-1234.

[LUI_11]: Meiling Liua *et al.*, *International Journal of Applied Earth Observation and Geoinformation*, 2011, **vol. 13**, pp. 246-255.

[PIC_09]: Artzai Picón *et al.*, *IEEE transactions on industrial informatics*, 2009, **vol. 5**, no. 4, pp. 483-494.

[SOD_08]: Akira Soda *et al.*, *The Journal of Medical Investigation*, 2008, **vol. 55,** p. 267.

[TAT_05]: De Petrz Tatze *et al.*, *Real-time imaging*, 2005, pp. 99-107.

[UNO_05]: Y.Uno *et al.*, *Computers and Electronics in Agriculture*, 2005**, vol. 47**, pp. 149-161.

Annexe B - Compléments du chapitre 2

Sommaire de l'annexe B

1. STRUCTURES CRISTALLOGRAPHIQUES DES OXYHYDROXYDES ET OXYDES DE FER..... 158

1.1. LES OXYHYDROXYDES DE FER..... 158
1.2. LES OXYDES DE FER 158
1.3. LES OXYDES SELECTIFS 159
1.4. LES STRUCTURES CRISTALLOGRAPHIQUES DES OXYDES SILICATES 160
1.5. LES CARACTERISTIQUES CRISTALLOGRAPHIQUES DES DIFFERENTES MOLECULES 160

2. COMPLEMENTS SUR LA SYNTHESE DES OXYDES DE FER..... 161

3. COMPLEMENTS SUR LA SYNTHESE DES OXYDES SELECTIFS 162

4. LES DIFFERENTS ECHANTILLONS EN IMAGE 163

4.1. LES OXYDES DE FER 163
4.2. LES OXYDES SELECTIFS 163
4.3. LES OXYDES SILICATES (MIXTES) 164

1. Structures cristallographiques des oxyhydroxydes et oxydes de fer

1.1. Les oxyhydroxydes de fer

La **lépidocrocite** est oxyhydroxyde de couleur rouge-brun. Il possède une structure cristalline de type orthorhombique de classe dipyramidal avec comme paramètres de maille a=2,240, b=0,387 et c=0,306 nm [CUD_03] et [WYC_63]. Il appartient au groupe d'espace Pbmm (n°63). Sa formule brute est γ –FeO(OH) ou γ –Fe^{3+}O(OH).

La **goethite** est un oxyhydroxyde de couleur jaune-brunâtre. Il possède une structure cristalline de type orthorhombique de classe cristalline dipyramidal avec comme paramètres de maille a=0,991, b=0,301, c=0,458 nm [COR_03]. Il appartient au groupe d'espace Pnma (n°62). Sa formule brute est α–FeO(OH) ou α –Fe^{3+}O(OH).

L'**akaganéite** est un oxyhydroxyde de couleur brun rouge. Il possède un système cristallin de type monoclinique de classe cristalline prismatique de groupe d'espace I2/m avec des paramètres de maille a=1.059, b=0,303 et c=1,052 nm avec β=90,3 [COR_03]. Sa formule brute est β-FeO(OH) ou de formule béta Fe^{3+} (O,OH,Cl).

Enfin la **ferrihydrite** est un oxyhydroxyde de couleur jaune-brunâtre-noirâtre. Il s'agit d'un composé relativement mal cristallisé [JAN_02]. Il existe deux états de cristallisation, en 2-line et 6-line. Dans le cas du deuxième état de cristallisation, la structure peut être décrite comme la combinaison de deux sous-ensembles cristallins [COR_03] de groupe d'espace P-31c et P3 (n°159 et 143) de paramètres de maille respectifs a = 0,296 et c = 0,937 nm et a= 0,296 et c = 0,469 nm. Sa composition chimique est $Fe_5(OH)O_7$, $4H_2O$ ou $Fe^{3+}{}_5(OH)O_7$, $4H_2O$.

1.2. Les oxydes de fer

La **magnétite** est un oxyde ferreux-ferrique (Fe^{2+}-Fe^{3+}) de couleur noire. Il possède une structure cristalline de type isométrique de classe cristalline hexakisoctaédrique avec un paramètre de maille a = 0,840 nm [HAA_00]. Il appartient au groupe d'espace Fd3m (n°227). Les sites octaédriques (O) de la maille sont occupés par les ions ferreux Fe^{2+}. Les ions ferriques Fe^{3+} vont quant-à eux se répartir à la fois sur les sites octaédriques (O) et tétraédriques (T). Enfin les atomes d'oxygène sont répartis le long de l'axe [111]. La magnétite est considérée comme stœchiométrique lorsque le rapport Fe^{2+}/Fe^{3+} = 0,5 et que le Fe^{3+} est répartie entre (O) et (T) de façon égale. Sa formule est Fe_3O_4 (formule brute $Fe^{2+}Fe_2{}^{3+}O_4$). C'est une structure fortement magnétique.

La maghémite (contraction de « magnétite » et « hématite ») est un oxyde ferrique (Fe^{3+}) pouvant être de différentes couleurs, allant du brun au jaune. Par rapports à la maghémite, les ions ferreux Fe^{2+} ont été remplacés par des ions ferriques Fe^{3+} et afin de compenser cette oxydation, des lacunes cationiques se sont crées dans la maille. Ainsi, Il possède une structure cristalline de type tetragonal de classe tetartoidal avec un avec un paramètre de maille a = 0,833 nm et c=2,499 nm [PEC_95]. Il appartient au groupe d'espace $P4_32_12$ (n°96). Sa formule est γ-Fe_2O_3 et sa formule brute $Fe_2{}^{3+}O_3$. C'est une structure fortement magnétique.

Enfin l'**hématite** est un oxyde ferrique (Fe^{3+}) de couleur rouge. . Il possède une structure cristalline de type trigonal de classe cristalline hexagonale-scalénoédrique (type corundum) avec comme paramètres de maille a = 0,504 nm et c = 2,275 nm [MAS_94]. Il appartient au groupe d'espace $R\bar{3}C$ (n°167). C'est l'oxyde le plus stable thermodynamiquement et il est obtenu à partir de l'oxydation à haute température de la magnétite [JUB_10]. Sa formule est α-Fe_2O_3 (de formule brute est $Fe2^{3+}O_3$). C'est une structure faiblement magnétique voire paramagnétique.

1.3. Les oxydes sélectifs

Un **oxyde dit sélectif** est une molécule composée de deux éléments, un cation métallique (M^{z+}) et un anion d'oxygène (O^{2-}). Parmi les cations, nous pouvons citer le silicium, le manganèse, l'aluminium et le titane.

L'**oxyde de silicium** ou dioxyde de silicium est un composé chimique présentant les proportions d'un atome de silicium pour deux atomes d'oxygène. Il peut être présent sous forme amorphe ou cristalline. Sous sa forme cristalline (Quartz), il peut se présenter sous plusieurs phases en fonction de la température. Les deux plus fréquentes sont la phase α et la phase β qui existent respectivement au dessus et en dessous de 573°C [LAU_79]. **La phase α** présente un système cristallin de type trigonal de classe cristalline trapézoidale de paramètres de maille a = 0,491 et c = 0,540 nm [LEV_80]. Il appartient au groupe d'espace $P3_121$ou $P3_221$ (n°152 ou 154) suivant le sens de l'enroulement des hélices du tétraèdre SiO_4. Sa formule est α-SiO_2. **La phase β** présente une structure cristalline de type hexagonale de classe trapézoédrique avec comme paramètre de maille a = 0,500 nm et c = 0,546 nm [KIH_90]. Il appartient au groupe d'espace $P6_422$ (n°181) Sa formule brute est β-SiO_2.

L'**oxyde de titane** est un composé chimique présentant les proportions d'un atome de titane pour deux atomes d'oxygène. Il peut être présent sous forme amorphe ou cristalline. Sous sa forme cristalline, les deux phases sont de type anatase et rutile. La transition d'amorphe à anatase puis de anatase à rutile commence respectivement vers 250 °C et vers 800 °C [GON_97]. **La phase anatase** présente un système cristallin de type tétragonal de classe cristalline ditetragonale-dipyramidale de paramètre de maille a = 0,378 et c=0,951 nm [HOW_91] Il appartient au groupe d'espace $I4_1/amd$ (n°141). Sa formule est TiO_2 anatase. **La phase rutile** présente un système cristallin de type tétragonal de classe cristalline ditetragonale-dipyramidale de paramètre de maille a = 0,459 et c=0,296 nm [SWO_95]. Il appartient au groupe d'espace $P4_2/mmm$ (n°136). Sa formule est α-TiO_2 rutile.

L'oxyde d'aluminium ou **alumine** ou est un composé chimique présentant les proportions de deux atomes d'aluminium pour trois atomes d'oxygène. Cet oxyde peut se présenter sous différentes phases cristallines telles que α et γ**. La phase α** présente une structure cristalline de type hexagonale (type corundum) de classe trigonal-scalenohedral avec comme paramètre de maille a = 0,476 nm et c = 2,299 nm [BLA_97]. Il appartient au groupe d'espace R-3C (n°167) Sa formule brute est α-Al_2O_3. **La phase γ** présente une structure cristalline de type isométrique de classe hexakisoctaédrique avec comme paramètre de maille a = 0,795 nm [CAV_07]. Il appartient au groupe d'espace Fd3m (n°227) Sa formule brute est γ -Al_2O_3.

L'**oxyde de manganèse** est composé d'atome de manganèse et d'atome d'oxygène dans des proportions variables. Il possède comme l'oxyde de fer des phases cristallines bien différenciées en fonction du ratio Mn/O et du degré d'oxydation du manganèse (Mn^{2+} ou Mn^{3}). Il peut se retrouver sous la forme **MnO (Manganosite)** avec uniquement des ions Mn^{2+}. Il présente un système cristallin de type isométrique de classe cristalline hexoctahedral de paramètre de maille a = 0,444 nm [JUL_04]. Il appartient au groupe d'espace Fm3m (n°225). L'oxyde de manganèse peut également se trouver sous la forme **Mn_2O_3 (Bixbyite)** avec des ions Mn^{3+}. Il présente un système cristallin de type isométrique de classe cristalline ditetragonal avec comme paramètre de maille a = 0,941 nm [JUL_04]. Il appartient au groupe d'espace $Ia\bar{3}$ (n°206). Enfin, il existe sous une troisième forme **Mn_3O_4 (Haussmanite)** avec un mixte entre des ions Mn^{2+} et Mn^{3+}. Il présente un système cristallin de type tetragonal de classe ditetragonale avec comme paramètre de maille a = 0,577 et c = 0,946 nm [JUL_04]. Il appartient au groupe d'espace $I4_1$ (n°80). Il s'écrit également sous la forme $MnO.Mn_2O_3$.

1.4. Les structures cristallographiques des oxydes silicatés

La **tephroïte** est composée d'atome de manganèse, de silicium et d'oxygène. Elle présente une structure cristalline de type orthorhombique de classe cristalline dipyramidale avec comme paramètre de maille a=1,060, b=0,626 et c=0,490 [FUJ_81]. Il appartient au groupe d'espace Pnma (n°62). Sa formule brute est Mn_2SiO_4 et sa formule β est $Mn^{2+}{}_2SiO_4$.

La **fayalite** est composée d'atome de fer, de silicium et d'oxygène. Elle présente une structure cristalline de type orthorhombique de classe dipyramidale avec comme paramètre de maille a=0,8195, b=1.048 et c=0,609 [FUJ_81]. Il appartient au groupe d'espace Pnma (n°62). Sa formule brute est Fe_2SiO_4 et sa formule β est $Fe^{2+}{}_2SiO_4$.

1.5. Les caractéristiques cristallographiques des différentes molécules

Il est possible de calculer les propriétés vibrationnelles en modélisation moléculaire avec le logiciel Crystal (se référer à l'annexe D). Le travail bibliographique présenté dans le tableau 1 a servi de base de données pour les simulations. Pour les références bibliographiques, se référer au chapitre 2.

Nom	Equation	Système cristallin	Classe cristalline	Symboles Hermann-Mauguin	Groupe d'espace	Numéro du groupe d'espace	a (nm)	b (nm)	c (nm)	α	β	γ	Biblio
Lépidocrocite	γ-FeOOH	Orthorhombique	Dipyramidal	2/m 2/m 2/m	Pbmm	63	2,240	0,387	0,306	90	90	90	[CUD_03]
Goethite	α-FeOOH	Orthorhombique	Dipyramidal	2/m 2/m 2/m	Pnma	62	0,991	0,301	0,458	90	90	90	[COR_93]
Akaganéite	β-FeOOH	Monoclinique	Prismatic	2/m	I2/m		1,059	0,303	1,052	90	90,03	90	[COR_93]
Ferrihydrite	$Fe_5(OH)O_7.4H_2O$	Hexagonale	scalenohedral	-32/m	P-31C et P3	159 et 143	0,296 et 0,296	0,296 et 0,296	0,947 et 0,467	90	90	120	[COR_93]
Magnétite	Fe3O4	Isométrique	Hexakisoctaédrique	4/m 3 2/m	Fd3m	227	0,840	0,840	0,840	90	90	90	[HAA_00]
Maghémite	γ -Fe_2O_3	Tetragonal	Tetartoidal	2 3	$P4_12_12$	92	0,833	0,833	2,499	90	90	90	[PEC_95]
Hématite	α-Fe_2O_3	Trigonal	Hexagonal scalenohedral	32/m	R-3C	167	0,504	0,504	2,275	90	90	120	[JUB_10]
Oxyde de silicium (phase α)	α-SiO_2	Trigonal	Trapézoédrique	32	$P3_121$ ou $P3_221$	152 ou 154	0,491	0,491	0,540	90	90	120	[LEV_80]
Oxyde de silicium (phase β)	β- SiO_2	Hexagonale	Trapézoédrique	622	$P6_422$	181	0,500	0,500	0,546	90	90	120	[KIH_90]
Oxyde de titane Anatase	TiO_2	Tetragonal	Ditetragonal-Dipyramidal	4/m 2/m 2/m	$I4_1/amd$	141	0,378	0,378	0,951	90	90	90	[HOW_91]
Oxyde de titane Rutile	TiO_2	Tetragonal	Ditetragonal-Dipyramidal	4/m 2/m 2/m	$P4_2/mmm$	136	0,459	0,459	0,296	90	90	90	[SWO_95]
Alumine (phase α)	α-Al_2O_3	Trigonal	Hexagonal scalenohedral	32/m	R-3C	167	0,476	0,476	2,299	90	90	120	[BLA_97]
Alumine (phase γ)	β-Al_2O_3	Isométrique	Hexakisoctaédrique	4/m 3 2/m	Fd3m	227	0,795	0,795	0,795	90	90	90	[CAV_07]
Manganosite	MnO	Isométrique	hexoctahedral	4/m32/m	Fm3m	225	0,444	0,444	0,444	90	90	90	[JUL_04]
Bixbyite	Mn_2O_3	Isométrique	Ditetragonal	2/m-3	Ia-3	206	0,941	0,941	0,941	90	90	90	[JUL_04]
Haussmanite	Mn_3O_4	Tetragonal	Ditetragonal	4/m 2/m 2/m	I41 / amd'	80	0,577	0,577	0,946	90	90	90	[JUL_04]
Tephroïte	Mn_2SiO_4	Orthorhombique	Dipyramidal	2/m 2/m 2/m	Pnma	62	1,060	0,626	0,490	90	90	90	[FUJ_81]
Fayalite	Fe_2SiO_4	Orthorhombique	Dipyramidal	2/m 2/m 2/m	Pbnm	62	0,482	1,048	0,609	90	90	90	[FUJ_81]

Tableau 1: Résumé des structures cristallographiques des différents oxydes et oxyhydroxydes

2. Compléments sur la synthèse des oxydes de fer

Trois échantillons d'oxyde de fer ont été présentés dans le chapitre 2. Pour les synthétiser, nous avons déposé une couche nanométrique de fer sur un substrat en KBr inerte puis nous avons placé les échantillons dans un four à différentes températures afin de favoriser l'une ou l'autre des phases cristallographiques des oxydes de fer [JUB_10]. Cette synthèse et la caractérisation qui a suivi sont déjà détaillées dans le chapitre 2. Dans la partie suivante, nous aborderons en détails la technique qui a permis de déposer la couche de fer nanométrique sur un substrat de KBr.

Pour réaliser le dépôt d'une couche de quelques nanométres, une technique de déposition physique sous phase vapeur (PVD) par évaporation thermique (Tectra - E-Beam Evapo–ator) a été employée. Placé dans une enceinte de faible pression (10^{-1} mbar), un échantillon de fer pur (fe 99,95% Goodfellow) est soumis un flux d'électron émis par un filament de tungstène chauffé jusqu'à 3100K. Sous l'effet de ces électrons, les atomes de fer vont s'évaporer et se déplacer en direction du substrat et venir se condenser à sa surface. La quantité d'atome de fer déposée sur l'échantillon est contrôlée par une microbalance (QCM-TETRA-MTM-10A).

Les valeurs cibles de dépôt des couches de fer sont 5 ; 20 et 30 nm Le paramètre contrôlable étant la masse déposée par microbalance, les masses cibles ont donc été 1,11 µg pour 5 nm ; 4,46 µg pour 20 nm et 6,69 µg pour 30 nm. Ces valeurs ont été obtenues via le calcul :

$$m_{dep} = \rho * Ep * S_{KBr} \qquad \textbf{Équation 1}$$

Avec S_{sub} la surface du substrat et Ep l'épaisseur cible de la couche de fer. La densité du fer utilisé pour le calcul a été ρ =7874 Kg/m^3 et la surface du KBr $S_{sub}=\pi * r^2=2{,}8310^{-5}$m^2

Il est également possible de calculer l'épaisseur théorique déposée en prenant directement en compte le nombre de mailles. Soit $N_{at(fe)}$ le nombre d'atomes de fer déposé :

$$N_{at(fe)} = \frac{M_{Fe}}{M_{measured}} \qquad \textbf{Équation 2}$$

Avec M_{Fe} la masse atomique d'un atome de fer (55.845/NA) et $M_{Measured}$ la masse mesurée par la microbalance. En connaissant la structure cristallographique de la couche que l'on cherche à déposer, on peut remonter à l'épaisseur de la couche. Par exemple, le fer se structure suivant un système cristallin cubique centré de paramètres de maille a= 0.287 [WIL_78] avec 2 atomes de fer par maille élémentaire ($N_{Atome\ Fe/maille}$). On obtient ainsi :

$$N_{maille} = \frac{N_{At(Fe)}}{N_{Atome_Fe/maille}} \ ; \ V_{maille} = abc \ ; \ V_{Fe} = V_{maille} * N_{maille} \ ; \ Ep_{Fe} = \frac{V_{Fe}}{S_{KBr}} \qquad \textbf{Équation 3}$$

Avec N_{maille} le nombre de maille, a ; b et c les paramètres de la maille cristalline, S_{KBr} la surface de la pastille et Ep_{Fe} l'épaisseur de la couche sur toute la surface du substrat.

Les valeurs obtenues par les deux calculs sont identiques au dixième de nanomètre (cf. page 60, tableau 5). Chaque épaisseur a été déposée sur un substrat en trois exemplaires, soit un total de neuf échantillons. De la même manière, il est également possible de calculer les épaisseurs des différentes couches d'oxydes. En effet, en prenant en compte les paramètres de maille et le nombre d'atomes de fer par maille des différentes phases cristallines du fer, respectivement 24, 21.33 et 12 pour la magnétite, la maghémite et l'hématite [TAN_03], il est également possible de déterminer l'épaisseur théorique des couches d'oxydes ainsi formées à la surface du substrat inerte après chauffage.

3. Compléments sur la synthèse des oxydes sélectifs

Quatre échantillons composés de SiO_2 et Al_2O_3 ont été réalisés via un dépôt par pulvérisation cathodique. La caractérisation des échantillons est discutée dans le chapitre 2 et les conditions expérimentales du dépôt le sont ci-dessous.

Les dépôts des couches nanométriques d'oxyde ont été réalisés en laboratoire par pulvérisation cathodique. Plus exactement, un mode en courant direct (DC) pulsé en atmosphère réactive dans un régime de pulvérisation du composé (RPC) a été utilisé. Les paramètres du dépôt sont les suivants :

- distance cible-substrat (8cm),
- débit O_2 : 3,5 centimètres cubes par minute (sccm),
- Ar : 30 centimètres cubes par minute (sccm),
- intensité de régulation de la décharge : 0,5 A en DC pulsé 150 kHz ,
- Pression de travail 0,5 Pa,
- tps de dépôt : 2 min pour une épaisseur de 10 nm de SiO_2.

Pour mesurer l'épaisseur du dépôt, un profilomètre tactile a été utilisé. De façon similaire à la microscopie à force atomique (AFM), un stylet se déplace à la surface d'un échantillon et les changements de hauteur du bras entrainent un changement dans l'inductance du circuit électrique. L'analyse de ces variations permet de calculer les mouvements en hauteur du bras du stylet le long de l'axe *z*. La précision de la mesure est proche des 20 nm. Ainsi, les échantillons avec une forte épaisseur ont été réalisés en premier, le temps du dépôt a été mesuré. Pour les épaisseurs plus faibles, l'épaisseur a été ciblée en adaptant le temps de dépôt.

4. Les différents échantillons en image

La synthèse et la caractérisation de l'ensemble des échantillons ont été décrites dans le chapitre 2. La partie ci-dessous se compose uniquement d'images des échantillons afin d'avoir une idée de ce à quoi ressemble des couches nanométriques d'oxyde sur des substrats de KBr (pour les oxydes de fer) ou des substrats métalliques (pour les oxydes sélectifs). Ces échantillons sont conservés dans une armoire sous une atmosphère contrôlée.

4.1. Les oxydes de fer

Figure 1 : Neuf échantillons de KBr avec des oxydes de fer nanométriques à la surface

4.2. Les oxydes sélectifs

A. Dépôt de SiO_2 et d'Al_2O_3 en laboratoire par pulvérisation cathodique

a) b)

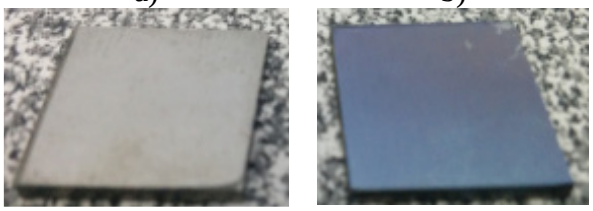


Figure 2 : Deux échantillons d'acier recouverts d'une couche d'oxyde de silicium de valeur cible a) 10 et b) 100 nm

a) b)

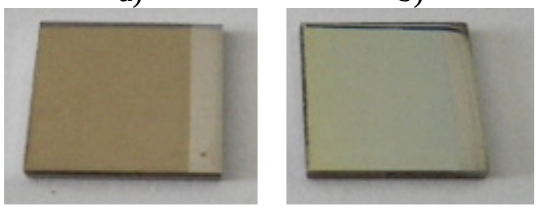


Figure 3 : Deux échantillons d'acier recouverts d'une couche d'oxyde d'aluminium de valeur cible a) 50 et b) 150 nm

B. Dépôt de TiO_2 en sur une ligne pilote par pulvérisation cathodique

B.1. Oxyde de titane amorphe

a) b) c) d)

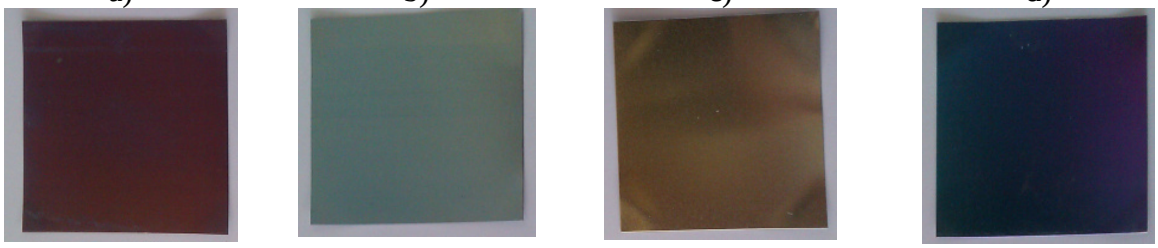


Figure 4: Quatre échantillons d'acier recouverts d'une couche d'oxyde de titane amorphe Respectivement a) 35 nm, b) 70 nm, c) 110 nm et d) 180 nm

B.2. Oxyde de titane anatase

a) b) c)

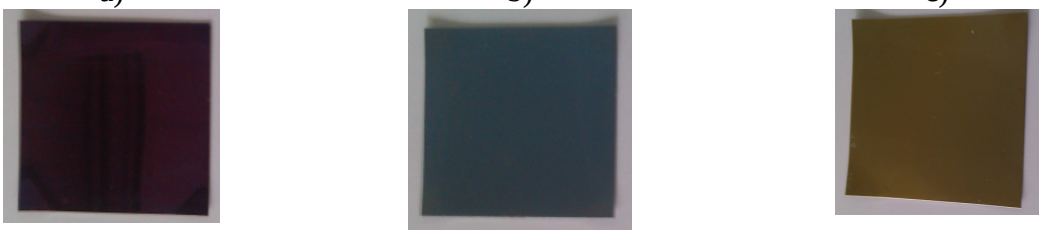


Figure 5: Trois échantillons d'acier recouverts d'une couche d'oxyde de titane anatase Respectivement a) 35 nm, b) 70 nm et c) 110 nm

D. Dépôt de SiO_2 en sur une ligne pilote par déposition chimique en phase vapeur [ROH_08]

a) b) c) d)

Figure 6 : Quatre échantillons d'acier recouverts d'une couche d'oxyde de silicium de différentes épaisseurs : a) 25 nm, b) 40 nm, c) 52 nm et d) 96 nm

E. Croissance de Mn_xO_y par simulation d'un recuit de galvanisation

a) b)

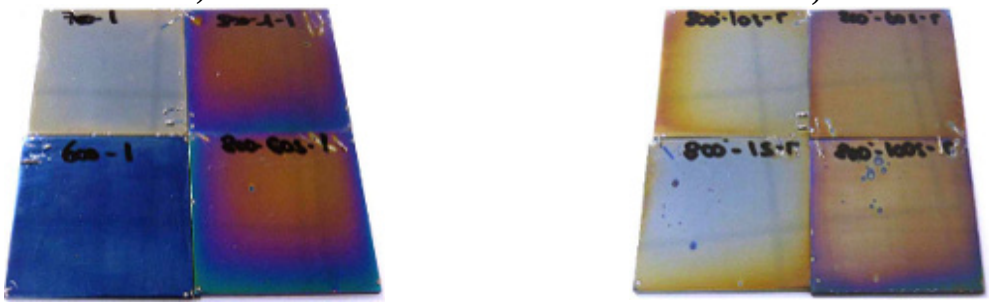


Figure 7: Huit échantillons d'acier recouverts de couche d'oxyde de manganèse de différentes épaisseurs –a) avec un cycle lent et b) avec un cycle rapide

4.3. Les oxydes silicatés (mixtes)

a) b) c)

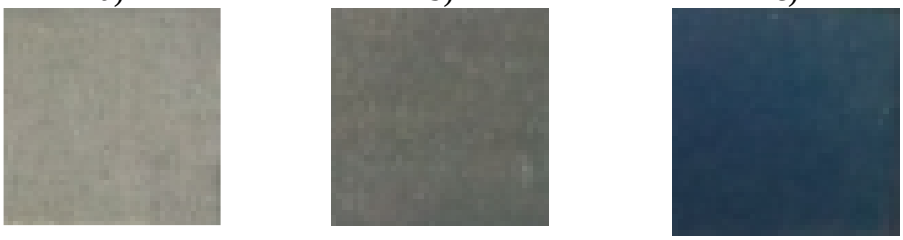


Figure 8: Trois échantillons d'acier fortement chargés en Si et Mn ayant subit un recuit de galvanisation –a) 1 min, b) 4 min et b) 16 min

Annexe C – Modélisation moléculaire

Sommaire de l'annexe C

1. MODELISATION DES PROPRIETES OPTIQUES D'UNE STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE 166

1.1. INTRODUCTION A LA MODELISATION MOLECULAIRE 166
1.2. LA MODELISATION VIA LA THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE 167
1.2.1. De l'équation de Schrödinger à la théorie de la fonctionnelle de la densité 167
1.2.2. Introduction à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) 168
1.2.3. Introduction au formalisme mathématique 169
1.2.4. Méthodes de Kohn-Sham 169
1.2.5. Les fonctionnelles d'échange-corrélation 170
1.3. REPARTITION DES ELECTRONS AUTOUR DES ATOMES ET FONCTIONS DE BASE 171
1.3.1. Rappel sur la répartition des électrons et introduction aux fonctions de base 171
1.3.2. Jeu de fonctions de base: approximation de la combinaison linéaire d'orbitales atomiques (CLOA) 172
1.4. CALCULS DE PROPRIETES VIBRATIONNELLES DU SYSTEME ETUDIE 173
1.5. LA MODELISATION MOLECULAIRE EN PRATIQUE AVEC LE LOGICIEL CRYSTAL 174

2. RESULTATS DE LA MODELISATION MOLECULAIRE D'OXYDES SILICATES $(MN_{0,5}$;$FE0_{0,5})_2SIO_4$ 176

2.1. CONTEXTE DE L'ETUDE 176
2.2. LES CHOIX DES PARAMETRES DE LA MODELISATION MOLECULAIRE 176
2.3. ETUDE DES STRUCTURES FERROMAGNETIQUES ET ANTIFERROMAGNETIQUE DE LA TEPHROÏTE (Mn_2SiO_4) ET CHOIX DE LA MEILLEURE FONCTIONNELLE 177
2.3.1. Comment forcer les moments magnétiques à l'échelle de quelques mailles 177
2.3.2. Comparaison des spectres infrarouges ferro et antiferromagnétique obtenus par modélisation moléculaire entre eux et avec la bibliographie 178
2.3.3. Sélection de la meilleur fonctionnelle pour la tephroïte – Mn_2SiO_4 180
2.4. INFLUENCE D'UN CHANGEMENT DE CATION DANS UNE STRUCTURE DE TYPE OLIVINE 180
2.4.1. Les paramètres de maille des différentes structures étudiées après une optimisation de géométrie 181
2.4.2. Les propriétés vibrationnelles des trois structures modélisées 181
2.5. CONCLUSION SUR LA MODELISATION MOLECULAIRE D'OXYDES SILICATES 187

3. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES SUR LA MODELISATION MOLECULAIRE 188

BIBLIOGRAPHIE – ANNEXE C 189

1. Modélisation des propriétés optiques d'une structure cristallographique

1.1. Introduction à la modélisation moléculaire

La modélisation moléculaire est outil de **simulation numérique** permettant de modéliser le comportement de systèmes chimiques (moléculaire ou solide). Pour cela, elle calcule l'énergie du système et optimise les paramètres structuraux de celui-ci pour obtenir l'**énergie minimale** (état fondamental). L'intérêt de cette technique est de pouvoir déterminer les **propriétés** de molécules isolées ou d'un cristal et notamment de calculer les spectres infrarouges, Raman ou de DRX en s'affranchissant des contraintes pratiques liées à ces analyses. Mais elle permet également de pouvoir **comparer la théorie à la pratique** pour aller plus loin dans la compréhension des systèmes étudiés et dans certain cas de réaliser des économies de temps et d'argent.

Il existe **différentes sortes de modélisations moléculaires** qui peuvent être séparées selon trois facteurs d'influence que sont la prise en compte du temps, des effets quantiques et enfin de la périodicité du système étudié.

Si le **facteur temps** est pris en compte, on parle alors de dynamique moléculaire. Ces techniques permettent de calculer le temps de vie d'une espèce et de simuler une réponse dynamique d'un système à une perturbation. Le temps de simulation est limité à une centaine de nanosecondes. La modélisation moléculaire indépendante du temps permettent quant-à elle d'explorer l'espèce configurationel d'un système et permet d'avoir accès à ses états stationnaires (minima, états de transition).

Lorsque la modélisation moléculaire ne prend **pas en compte les électrons** et que les caractéristiques des liaisons entre les atomes sont paramétrisés, on parle alors de **mécanique moléculaire**. Dans ces conditions, la taille des systèmes étudiés peut aller jusqu'à 100 000 atomes. Dans le cas où les **électrons sont pris en compte**, on parle alors de **mécanique quantique** et **calcul ab initio** car aucune supposition n'est réalisée sur l'état du système. La complexité de ce mode de calcul limite la taille des systèmes étudiés à ~100 atomes.

Enfin le dernier paramètre qui permet de différencier les différentes modélisations moléculaires est la différence entre l'étude d'un **système isolé**, tel une molécule dans un solvant, et d'un système périodique, tel système cristallin périodique.

Compte tenu des problématiques liées à la thèse, c'est la **modélisation moléculaire indépendante du temps, prenant en compte les effets quantiques et étudiant des systèmes cristallins périodiques qui présente le plus d'intérêt**. Les deux techniques les plus utilisés répondant à ces contraintes sont les méthodes de type post-Hartree-Fock et les méthodes basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Dans la partie ci-dessous, en partant de l'équation de Schrödinger, nous verrons le raisonnement qui permet d'arriver aux méthodes utilisées en modélisation moléculaire quantique. La méthode de la DFT sera par la suite présentée plus en détail.

1.2. La modélisation via la théorie de la fonctionnelle de la densité

1.2.1. De l'équation de Schrödinger à la théorie de la fonctionnelle de la densité

Considérons l'équation de Schrödinger indépendante du temps

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \qquad \textbf{Équation 1}$$

Avec E l'énergie du système, Ψ la fonction d'onde du système et $\hat{H}$ l'opérateur hamiltonien non relativiste tel que :

$$\hat{H} = -\sum_{I}^{N}\frac{1}{2M_I}\nabla_I^2 - \sum_{i}^{n}\frac{1}{2}\nabla_I^2 - \sum_{I}^{N}\sum_{i}^{n}\frac{Z_I}{r_{Ii}} + \sum_{j>i}^{n}\frac{1}{r_{ij}} + \sum_{j>i}^{n}\frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}} \qquad \textbf{Équation 2}$$

Les deux premiers termes de l'équation sont caractéristiques respectivement de l'énergie cinétique des noyaux et des électrons avec M_I la masse du noyau I. N désigne le nombre de noyaux et n le nombre d'électrons. Les trois derniers sont caractéristiques de l'énergie potentielle de l'hamiltonien. Le premier désigne l'interaction d'attraction électrostatique entre les noyaux et les électrons. Avec r_{Ii} la distance entre l'atome I et l'électron i. Z_I est le numéro atomique du noyau. Le second désigne le potentiel de répulsif lié aux interactions électron-électron, avec r_{ij} la distance entre les électrons i et j. Enfin le dernier terme est à attribuer au potentiel de répulsif lié aux interactions noyau-noyau, avec R_{IJ} la distance entre les noyaux I et J de numéro atomique Z_I et Z_J.

Dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer, la vitesse des noyaux peut être considérée comme faible devant la vitesse des électrons voire même nulle. Cette approximation permet de négliger l'énergie cinétique des noyaux (premier terme) mais également de considérer l'énergie potentielle de répulsion entre les noyaux constante (dernier terme). La fonction de l'opérateur hamiltonien dans l'approximation de Born-Oppenheimer nommé $\hat{H}_{elec}$ peut donc être réduite à la formule ci-dessous.

$$\hat{H}_{elec} = \sum_{i}^{n}\frac{1}{2}\nabla_I^2 - \sum_{I}^{N}\sum_{i}^{n}\frac{Z_I}{r_{Ii}} + \sum_{j>i}^{n}\frac{1}{r_{ij}} \qquad \textbf{Équation 3}$$

Toutefois, même approximé de cette façon, la résolution de manière exacte de cette équation est impossible dès que le nombre d'électrons dépasse deux. Seule la résolution exacte de l'équation de Schrödinger possible est pour les atomes hydrogènoïdes (un noyau et un électron). Ce problème insoluble est appelé le problème des N corps. Une approche empirique est donc nécessaire.

Il existe un certain nombre d'approche permettant d'obtenir une solution approchée correcte de l'équation de Schrödinger pour des systèmes plus complexes que l'atome d'hydrogène. Parmi les plus utilisées, nous pouvons citer la méthode Hartree-Fock (et post-Hartree-Fock) et la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

La méthode Hartree Fock est basée sur l'approximation que les électrons n'interagissent pas entre eux. Cela permet de ne s'intéresser que l'évolution d'un électron évoluant dans un potentiel moyen caractéristique à la fois de tous les atomes mais également de tous les autres électrons. Avec cette approximation, la fonction d'onde des n électrons étudiés peut-être défini par le produit asymétrique (pas de corrélation) de n fonction d'onde d'un seul électron. Ce produit peut-être condensé sous la forme d'une matrice nommée le déterminant de Slater [LEB_11]. Toutefois, les problématiques associées à la présence des trous de Coulomb (impossibilité d'avoir la présence d'une autre particule chargée négativement) et des trous de Fermi (impossibilité d'avoir la présence d'une autre particule de même spin) ne sont pas prises en compte. On dit que la corrélation électronique n'est pas prise en compte.

Pour pallier à ce problème, des méthodes dites **post-Hartree-Fock** ont été mises aux points. Ainsi la corrélation électronique est introduite dans le calcule de l'énergie soit comme une perturbation (ex : MP2 ; La théorie de la perturbation de Møller-Plesset d'ordre 2), soit de manière variationnelle en multipliant le nombre de déterminant définissant la fonction d'onde (Ex : Le champ auto-cohérent dans l'espace actif complet). Dans tous les cas la prise en compte de la corrélation électronique conduit à des temps de calculs beaucoup plus élevés. Dans la suite de ce document et dans le cadre de la thèse, c'est une autre méthode qui a été employé. Ainsi les méthodes Hartree-Fock et post-Hartree-Fock ne seront pas plus détaillées dans la thèse.

Une autre méthode couramment utilisée est la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Pour cette **méthode DFT**, les électrons ne sont plus considérés comme des particules lors du calcul de l'énergie mais celle-ci est calculée directement à partir de la densité électronique. La corrélation électronique est prise en compte dans la définition de la fonctionnelle de la densité, limitant ainsi le surcoût en temps de calcul. Toutefois, la forme mathématique exacte de cette fonctionnelle n'a pas été trouvé à ce jour. Il existe ainsi un grand nombre de fonctionnelles pouvant être plus ou moins adaptées à la description d'une propriété ou d'un système particulier. Le raisonnement pour arriver aux équations liées à cette méthode est explicité ci-dessous.

1.2.2. Introduction à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Dans le cas de l'étude d'un système composé de *N* électrons avec $d\vec{r}$ un sous espace volumique du système. La probabilité de trouver un électron dans cette espace est donnée par :

$$\rho(\vec{r})d\vec{r} \qquad \textbf{Équation 4}$$

Avec $\vec{r}$ la position de l'espace étudiée $\rho(\vec{r})$ la densité de probabilité électronique possédant deux spécificités :

$$\rho(\vec{r} \to \infty) = 0 \qquad \textbf{Équation 5}$$

$$\int \rho(\vec{r})d\vec{r} = N \qquad \textbf{Équation 6}$$

Les théorèmes établis par Hohenberg et Kohn permettent de poser la base de la théorie de de DFT via deux principes fondamentaux [HOH_64] :
-Pour un état fondamental non dégénéré, la densité électronique $\rho(\vec{r})$ détermine le potentiel extérieur $V_{ext}(\vec{r})$ défini par le potentiel d'attraction électrons-noyaux. Ce théorème permet de valider que toutes les caractéristiques moléculaires peuvent être déterminées par la connaissance de la densité électronique car elle est caractéristique de l'hamiltonien du système ([PAR_89] et [CRA_04]).
-Pour un état fondamental non dégénéré, la détermination de la densité électronique approchée conduit à une surestimation de l'énergie exacte du système. La recherche de cette énergie fondamentale est réalisée par la minimisation de celle-ci en jouant sur la densité électronique du système étudiée. C'est le même principe que pour d'autres méthodes ab-initio (Hartree Fock) qui elles basent le calcul sur l'étude la fonction d'onde Ψ .

En se basant sur ces deux théorèmes, l'hamiltonien peut être réécrit de la forme suivante :

$$\hat{H} = \sum_{i}^{n} \frac{1}{2}\nabla_i^2 + V_{ext}(\vec{r}) + \sum_{j>i}^{n} \frac{1}{r_{ij}} \qquad \textbf{Équation 7}$$

$$\text{Avec } V_{ext}(\vec{r}) = -\sum_{I}^{N}\sum_{i}^{n} \frac{Z_I}{r_{Ii}} \qquad \textbf{Équation 8}$$

1.2.3. Introduction au formalisme mathématique

Soir f une fonction associant à une variable x un scalaire y=f(x). Une fonctionnelle associe un scalaire x=F[f] à toute fonction f. Ainsi une intégrale définie de f(x) est une fonctionnelle de f. On peut, par exemple, réécrire l'équation de Schrödinger pour montrer que l'énergie apparait comme une fonctionnelle de la fonction d'onde Ψ :

$$E[\Psi] = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$$ Équation 9

Comme discuté précédemment et énoncé par les théorèmes de Hohenberg et Kohn (HK) et de Kohn et Sham (KS) : pour un système à l'état fondamental, toutes ses propriétés observables sont entièrement déterminée par sa densité électronique $\rho(\vec{r}) = \rho(x, y, z)$. L'une des ces propriétés observable étant l'énergie, il est possible d'écrire que celle-ci est une fonctionnelle de la densité. On obtient ainsi l'équation suivante :

$$E = F[\rho]$$ **Équation 10**

Cela permet donc de calculer l'énergie d'un système non plus en partant d'une fonction d'onde Ψ à 3n variables d'espace mais à partir d'une fonction ρ à 3 variables.

1.2.4. Méthodes de Kohn-Sham

Tout comme l'opérateur hamiltonien non relativiste dans l'approximation de Born-Oppenheimer $\hat{H}_{elec}$ (équation 3), l'énergie d'un système peut être décomposé entre différents termes tel $T[\rho]$ la fonctionnelle de l'énergie cinétique du système, $V_{Ne}[\rho]$ la fonctionnelle de l'énergie potentielle noyaux-électrons et $V_{ee}[\rho]$ la fonctionnelle de l'énergie potentielle électrons-électrons. L'énergie peut alors être décrite par la formule suivante :

$$E = T[\rho] + V_{Ne}[\rho] + V_{ee}[\rho]$$ **Équation 11**

Le deuxième terme de cette équation (énergie potentielle noyaux-électrons) est facilement calculable car il n'est fonction que de la charge élémentaire $\rho(r)$ dans un volume donnée dv_r de coordonnées d'espace r. On obtient pour l'étude d'un système complet :

$$V_{Ne}[\rho] = \int_{\infty} \sum_{il} \frac{Z_I \rho(r) dv_r}{R_{il}}$$ **Équation 12**

Avec Z_J le numéro atomique de l'atome étudié et R_{iI} la distance entre l'électron i et le noyau I.

Il reste donc deux termes à déterminer de manière exacte : l'énergie cinétique des électrons et l'énergie potentielle électrons-électrons. Compte tenu de leur complexité, une résolution analytique exacte est impossible. Afin de simplifier la résolution, L'énergie totale du système est réécrite en séparant les différents termes selon un autre raisonnement :

$$E = T_s[\rho] + V_{Ne}[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho]$$ **Équation 13**

Avec $T_s[\rho]$ la fonctionnelle de l'énergie cinétique du système fictif, $J[\rho]$ la fonctionnelle de l'énergie de répulsion coulombienne électron-électron classique qui peut être écrit sous la forme de la répulsion de deux charges $\rho(\vec{r})dv$ placées en deux point 1 et 2 distant de r_{12} tel que :

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \iint_{\infty} \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} dv_1 dv_2$$ **Équation 14**

Enfin $E_{xc}[\rho]$ est la fonctionnelle de l'énergie d'échange-corrélation qui regroupe les interactions électroniques non-classiques. En effet cette énergie échange-corrélation peut ensuite être divisée en une énergie d'échange $E_x[\rho]$ et une énergie de corrélation $E_c[\rho]$ tel que :

$$E_{xc}[\rho] = E_x[\rho] + E_c[\rho]$$ **Équation 15**

L'énergie d'échange prend en compte le principe d'exclusion de Pauli défini par l'impossibilité pour deux électrons de même spin de se trouver au même point d'espace, ce qui entraine une surestimation de l'énergie liée à la répulsion électronique. L'énergie de corrélation prend quant' à elle la spécificité de la fonction d'onde totale qui s'annule lorsque deux électrons de spin opposés sont situés au même point de l'espace, ce qui n'est pas calculé dans l'approximation des électrons indépendants et entraine également une surestimation de l'énergie liée à la répulsion électronique. Bien que les erreurs d'énergie soient faibles, elles sont du même ordre de grandeur que les énergies mises en jeu au cours d'une réaction chimique.

Pour résumer, avec les méthodes mises au point par Kohn et Sham via leurs équations, il est possible de réaliser le calcul de l'énergie d'un système de façon exacte à l'exception de la partie de l'énergie nommée énergie d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho]$. Le calcul de cette énergie se fait au travers d'une fonctionnelle dont la forme mathématique reste à déterminer.

1.2.5. Les fonctionnelles d'échange-corrélation

En se basant sur les travaux de Kohn-Sham, comme nous l'avons vu précédemment, de par sa complexité, l'énergie d'échange-corrélation est la seule partie de l'équation à ne pouvoir être calculée de manière exacte. Ainsi, il est nécessaire de trouver des méthodes de résolutions numériques approchées afin de pouvoir résoudre ce problème.

La plus simple des méthodes se base sur l'approximation de la densité locale (ou LDA). Dans ce modèle, la répartition des électrons est considérée comme étant uniforme autour des noyaux et cela se rapproche assez des électrons de la bande de conduction dans un métal. En considérant la densité électronique comme constante dans un élément de volume de petite taille *dr*, l'expression de l'énergie d'échange-corrélation du système réel s'exprime alors à partir de l'énergie d'échange-corrélation $e_{xc}(\rho)$ d'un gaz uniforme d'électrons de même densité via la relation :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) e_{xc}(\rho) dr$$ **Équation 16**

Après avoir connu un grand succès dans le monde de la physique du solide, les chimistes ont cherché à améliorer le modèle LDA. Pour cela ils ont introduit un paramètre correctif dépendant du gradient de la densité $\nabla\rho$. Ce modèle est connu sous le nom de l'approximation du gradient généralisé (ou GGA). Il est valide pour tout système tant que la densité électronique ne varie pas trop brusquement. Les résultats obtenus sont aussi bien fonction de la densité électronique que du gradient de cette densité. Ces deux contributions pouvant être ajustée à l'aide différent paramètres.

Afin de fixer ces paramètres, les résultats théoriques sont comparés aux données expérimentales pour une collection de systèmes chimiques et pour différentes propriétés. Les énergies d'ionisation, les affinités électronique ou encore les enthalpies standard de formation sont les principaux critères utilisés pour juger de la performance d'une fonctionnelle.

Plus complexe donc plus gourmand en temps de calcul, les fonctionnelles méta-GGA améliorent encore la description de l'énergie d'échange-corrélation en incorporant le Laplacien de la densité $\nabla^2\rho$ en plus de son gradient.

Enfin, il existe un dernier type de fonctionnelle dite hybride. Celle-ci, afin de calculer l'énergie d'échange corrélation, prend en compte avec une certaine fraction, l'énergie d'échange calculée de manière exacte par la méthode de Hartree-Fock (HF). La plus populaire des fonctionnelles hybrides est nommée B3LYP. Son équation est donnée ci-dessous :

$$E_{xc}^{B3LYP} = E_{xc}^{LDA} + a_0(E_x^{HF} - E_x^{LDA}) + a_x(E_x^{GGA} - E_x^{LDA}) + a_c(E_c^{GGA} - E_c^{LDA})$$ Équation 17

Le terme B3LYP est l'acronyme de B pour Becke, développeur de la fonctionnelle d'échange électronique en Hartree-Fock, 3 pour le nombre de paramètres (ici quantité d'échange HF, corrections GGA pour les parties d'échange et de corrélation) et LYP pour les trois noms de famille des développeurs de la fonctionnelle de corrélation (ici Lee, Yang et Parr). Une seconde fonctionnelle hybride particulièrement populaire pour la modélisation des solides est la fonctionnelle PBE0 (pour Perdew, Becke et Ernzerhof). Ce sont ces deux fonctionnelles qui seront utilisées pour les calculs en DFT présentés par la suite.

Une fois la fonctionnelle choisie, il est alors possible, en partant d'une supposition sur la densité du système, de résoudre de manière itérative les équations de Kohn-Sham. Lors de ce processus, l'énergie est minimisée et la densité électronique d'essai converge vers la densité réelle. On voit donc que pour pouvoir calculer l'énergie minimum d'un système, c'est-à-dire répartir de façon optimisée les électrons autour des noyaux composant la matière, il est nécessaire de fournir au programme une première position aux électrons afin qu'il puisse avoir une idée de comment s'organisent et se positionnent les électrons autour des atomes. C'est ce que l'on appelle la configuration électronique de départ (nommé « guess » en anglais).

Enfin, la dernière information à fournir au programme est de lui préciser l'espace dans lequel peut évoluer la densité électronique autour des noyaux en paramétrant la forme de l'orbitale. C'est ce que l'on appelle les fonctions de base.

1.3. Répartition des électrons autour des atomes et fonctions de base

1.3.1. Rappel sur la répartition des électrons et introduction aux fonctions de base

Comme nous l'avons vu dans la partie précédente, il est théoriquement possible à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité de déterminer une structure cristallographique qui s'approche du niveau d'énergie le plus bas, et donc de la structure la plus stable. Pour cela et afin de permettre au programme de lancer le premier calcul, il est nécessaire de lui fournir des informations sur la façon dont sont répartis les électrons au sein de l'atome au début du calcul.

Pour rappel, un atome se compose d'un noyau (proton(s) et neutron(s)) et d'un ou plusieurs électrons. Prenons l'exemple du fer qui est l'élément n°26 du tableau périodique. Il possède donc 26 protons au sein du noyau avec 26 électrons gravitant autour. Les électrons sont répartis sur les couches K, L, M et N et au sein des orbitales atomiques de type s, p et d suivant la règle d'exclusion de Klechkoswki. La structure du fer métallique est donc : K ($1s^2$) L ($2s^2$ $2p^6$) M ($3s^2$ $3p^6$ $3d^6$) N ($4s^2$). Dans le cas où le fer serait de type Fe^{2+} et Fe^{3+}, les couches 3d respectivement remplis par 4 et 3 électrons. Les couches 4s gardent leurs deux électrons. On obtient donc:

- K ($1s^2$) L ($2s^2$ $2p^6$) M ($3s^2$ $3p^6$ $3d^6$) N ($4s^2$) pour Fe,
- K ($1s^2$) L ($2s^2$ $2p^6$) M ($3s^2$ $3p^6$ $3d^4$) N ($4s^2$) pour Fe^{2+},
- K ($1s^2$) L ($2s^2$ $2p^6$) M ($3s^2$ $3p^6$ $3d^3$) N ($4s^4$) pour Fe^{3+}.

De la même façon, on obtient :

-K ($1s^2$) L ($2s^2$ $2p^6$) M ($3s^2$ $3p^6$ $3d^5$) N ($4s^2$) pour le manganèse (n°25),
-K ($1s^2$) L ($2s^2$ $2p^6$) M ($3s^2$ $3p^2$) pour le silicium (n°14),
-K ($1s^2$) L ($2s^2$ $2p^4$) pour l'oxygène (n°8).

Ce sont ces répartitions des électrons sur les orbitales atomiques qui sont utilisées comme **configuration électronique de départ** pour chacun des atomes utilisés au cours de la modélisation moléculaire.

Il convient ensuite de définir comment vont être numériquement construites ces configurations. Cela pose la question plus générale du choix d'une famille de fonctions paramétrables pouvant décrire l'ensemble des positions que les électrons sont susceptibles d'adopter : en d'autres termes il faut choisir **un jeu de fonctions formant une base** pour décrire la densité électronique.

1.3.2. Jeu de fonctions de base: approximation de la combinaison linéaire d'orbitales atomiques (CLOA)

L'une des stratégies pour construire la configuration électronique de départ est de répartir les électrons de manière **complètement homogène** dans le système étudié. A l'aide de combinaisons **d'ondes planes** (comme par exemple des combinaisons de fonctions sinusoïdales), le programme va alors essayer de trouver la distribution de probabilité des électrons qui conduit à l'énergie la plus basse. Cette méthode ne demande aucune connaissance de chimiste et conduit à de très bons résultats pour les métaux (électrons délocalisés) mais moins bons pour les semi-conducteurs. Elle n'a pas été utilisée et étudiée au cours de ma thèse.

Une autre stratégie consiste à répartir les électrons autour des noyaux comme si **les atomes étaient complètements isolés**. Ils sont ainsi répartis sur les **orbitales atomiques**. Lors de la recherche de l'énergie minimale du système, le programme va alors pouvoir déplacer et échanger les électrons situés en périphérie entre les différents atomes, permettant ainsi de créer des **orbitales moléculaires** : c'est ce que l'on appelle l'approximation de la combinaison linéaire d'orbitales atomiques (CLOA). Cette méthode est plus intuitive pour les chimistes et elle donne de très bons résultats pour les semi-conducteurs. C'est cette dernière qui a été utilisée dans ma thèse. La forme d'une orbitale étant difficile à modéliser mathématiquement, la stratégie retenue est d'employer des formes simples et des les combiner pour s'approcher de la réalité physique.

Les orbitales atomiques utilisées étaient initialement décrites par des fonctions de Slater (exp-αr) puis ont été remplacées par des combinaisons linéaire de fonction gaussiennes (exp-αr^2) offrant ainsi des gains de temps pour le calcul (pour le recouvrement des fonctions et le calcul des intégrales). Le tableau 1 ci-dessous en donne des exemples de ces fonctions gaussiennes en fonction des orbitales. La figure 1 situé à côté représente la densité des électrons en fonction de la distance par rapport au noyau pour les différentes orbitales s,p et d.

Type d'orbitale atomique (AO)	Forme de la fonction
S	Exp ($-\alpha r^2$) * b
Px	X* Exp ($-\alpha r^2$) * b
Py	Y* Exp ($-\alpha r^2$) * b
Pz	Z* Exp ($-\alpha r^2$) * b
d_x^2	X^2* Exp ($-\alpha r^2$) * b
d_y^2	Y^2* Exp ($-\alpha r^2$) * b
d_z^2	Z^2* Exp ($-\alpha r^2$) * b
d_{xy}	XY* Exp ($-\alpha r^2$) * b
d_{xz}	XZ* Exp ($-\alpha r^2$) * b
d_{yz}	YZ* Exp ($-\alpha r^2$) * b

Tableau 1 : Forme de la fonction gaussienne pour la description des différentes orbitales

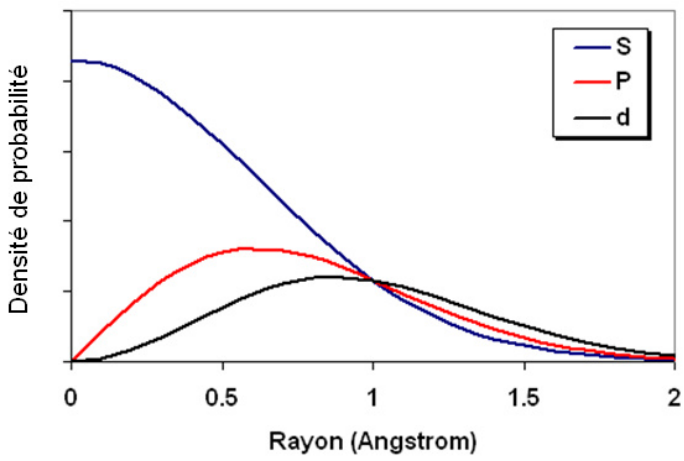


Figure 1 : Exemple de la probabilité de répartition des électrons en fonction de la distance par rapport au noyau pour les différentes orbitales s,p et d

Afin de décrire au mieux le comportement des électrons autour des noyaux, ces fonctions gaussiennes peuvent être additionnées : on parle alors de gaussiennes contractées. Pour cela les paramètres α et b des fonctions gaussiennes sont adaptés en fonction des besoins.

La figure 2 représente deux orbitales S_1 et S_2 avec comme paramètre α_1=1.309 et α_2=0.233 ; et b_1=0.43 et b_2=0.68. La courbe $S_{(1+2)}$ représente la somme des deux. Celle-ci permet de mieux décrire le comportement à proximité du noyau (probabilité haute) mais également le comportement à longue

distance (la probabilité ne tombe pas à zéro très rapidement). Une seule orbitale (s,p ou d) peut être décrite par une combinaison d'un nombre infini de fonctions gaussiennes. Dans la pratique, ce nombre est généralement compris entre 3 et 10.

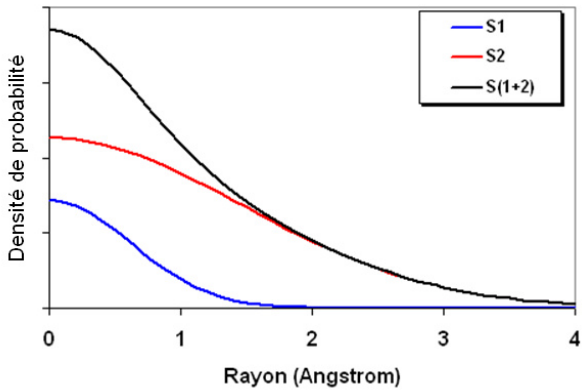


Figure 2 : Exemple la combinaison de deux fonctions gaussiennes pour optimiser la représentation de la probabilité de présence des électrons autour du noyau.

La base la plus courante (dite également base minimale) est la STO-nG avec STO l'acronyme de l' « orbitale de type Slater » (OTS en français), n un entier qui défini le nombre de fonctions gaussiennes par orbitale et enfin G l'initiale de « Gaussienne ». Celles-ci peuvent être améliorées en ajoutant des fonctions supplémentaires pour autoriser l'orbitale à se déformer afin d'optimiser son recouvrement avec d'autres orbitales. La fonction de polarisabilité sera signalée avec un astérisque (STO-nG*) et la fonction diffusion par un + (STO-nG+).

Une autre technique utilisée pour améliorer la description de la structure électronique en limitant l'augmentation en coût de calcul est de se concentrer sur les électrons de valence (ceux qui participent à la formation des liaisons). L'idée est alors d'utiliser une combinaison linéaire de plusieurs fonctions de base (pouvant être des gaussiennes contractées ou non) pour décrire une même orbitale (s,p,d..) . C'est ce que proposent les bases à valences séparées, nommées également double, triple ou quadruple zéta (ζ) selon le nombre de fonctions de base utilisées pour décrire l'orbitale. Pour exprimer ces bases, on utilise le formalisme de Pople.

Dans la littérature, il existe des jeux de fonctions de base déjà optimisées pour les différents atomes. Les paramètres α et r des différentes gaussiennes composant la base ont été déterminés de manière à minimiser l'énergie de l'atome pour un coût de calcul donné. Lors de la sélection de la fonction de base, pour chacun des atomes composant le système, un compromis doit être réalisé entre la précision souhaitée (la taille du jeu de fonctions de base) et le temps de calcul que l'on considère comme acceptable.

1.4. Calculs de propriétés vibrationnelles du système étudié

Une molécule (non linéaire) possède 3N-6 modes normaux de vibration (N = Nombre d'atome de la molécule). Pour observer ces modes de façon expérimentale, il existe différentes techniques telles que la spectroscopie infrarouge ou bien la spectroscopie Raman**. Les différents modes de vibrations ne sont pas tous actifs** via ces deux modes de mesure et **les intensités des modes sont également variables** en fonction de la technique utilisée et de la molécule.

En effet, les modes de vibration sont actifs **en spectroscopie infrarouge** seulement si la vibration de la molécule entraine **une variation du moment dipolaire (**$(d\mu_d/dr) \neq 0$) de la molécule tel que :

$$\mu = \mu_0 + \frac{d\mu_d}{dr}\cos(2\pi\upsilon_0 t) \qquad \textbf{Équation 18}$$

Avec μ_0 le moment dipolaire de la molécule à l'état fondamental et fréquence υ_0.

De plus, l'intensité du mode de vibration est fonction de l'intensité de la variation du moment dipolaire. En terme mathématique, **l'intensité infrarouge** observable I_m^{IR} pour chacun des modes de vibration m est proportionnelle à la variation de ce moment dipolaire μ_d et il est calculable par la formule suivante :

$$I_m^{IR} \propto d_m \left| \frac{\partial \mu_d}{\partial Q_m} \right| \qquad \textbf{Équation 19}$$

Avec d_m le degré de dégénérescence et Q_m la cordonnée du mode normal associée au mode de vibration.

En spectroscopie Raman, les modes de vibration sont actifs si et seulement si la vibration de la molécule entraine **une modification de la polarisation de la molécule** (déformation du nuage électronique) sous l'influence d'un champ électrique uniforme : on parle de sa **polarisabilité** α .

$$\alpha = \frac{\vec{P}}{\vec{F}} \qquad \textbf{Équation 20}$$

avec $\vec{P}$ le moment induit par le champ électrique et $\vec{F}$ le champ électrique local. α est un tenseur d'ordre 2. L'intensité d'une raie Raman est proportionnelle au carrée de la variation de la polarisabilité produite lors de la vibration, soit

$$I_{ij}^R \propto \mathrm{C}(\alpha_{ij}^k)^2 \qquad \textbf{Équation 21}$$

Avec i et j les directions cristallographique du cristal étudié à la fréquence υ_0. α_{ij}^k est le tenseur Raman de la molécule et C un facteur fonction de la longueur d'onde du LASER et de la température (Voir tutoriel de Crystal14).

D'un point de vu pratique, pour simuler les propriétés vibrationnelles, le programme va déplacer un par un les atomes dans la maille des atomes invariants et à partir des différences d'énergies calculées, va reconstruire la matrice hessienne (d^2E/dr^2) dans le cadre de l'approximation harmonique. Les intensités infrarouges sont obtenues directement à partir du tenseur de charge effective de Born ($d\mu/dQ$). Pour simuler le spectre Raman, il faut tout d'abord calculer le tenseur de polarisabilité (α) en appliquant un champ électrique uniforme au système et en suivant la déformation de la densité électronique dans le système perturbé. Dans un second temps le tenseur Raman est obtenu en suivant une procédure analogue à l'IR (on calcule $d\alpha/dQ$).

1.5. La modélisation moléculaire en pratique avec le logiciel Crystal

La première étape du calcul est de **déterminer la structure cristallographique correspondant à l'énergie minimale**, donc la structure la plus stable. Comme cela a été présenté dans la partie précédente, afin de permettre au programme de réaliser ce calcul, il est nécessaire de lui fournir des données d'entrée contenant la fonctionnelle de la densité, les positions des atomes dans la maille, la configuration électronique de départ et les jeux de fonctions de base pour les différents atomes présent dans la maille. Pour réaliser le calcul, **l'ensemble des paramètres sont à renseigner sous la forme d'un fichier texte**. Celui-ci est divisible en trois parties distinctes.

La première partie est dédiée à la **définition du système chimique**. Elle contient les paramètres de maille initiale, son groupe de symétrie et les positions en coordonnées fractionnaire (x.a, y.b et z.c) des atomes invariants dans la maille. Cette partie se termine par une série de mots clés définissant le type de calcul (optimisation de la géométrie, calcul des spectres IR et Raman…) La

deuxième partie consacrée à la construction de la densité électronique : Elle se compose donc de la description du jeu de fonctions de base choisi pour chaque atome, ainsi que l'occupation des différentes orbitales dans la configuration électronique de départ.

Enfin la troisième partie est dédiée **au choix de la fonctionnelle de densité et la définition des paramètres du calcul** : contrôle des algorithmes d'optimisation, échantillonnage de la zone de Brillouin, précision pour le calcul de l'énergie ou des intégrales électronique.

Une fois le calcul lancé, le programme va alors **modifier les paramètres de maille** et/ou la position des atomes ainsi que répartir les électrons sur les différentes orbitales afin de minimiser l'énergie du système. Il réalise cette opération **de manière itérative** et arrête le calcule lorsque **la précision demandée en énergie est atteinte** (généralement entre 10^{-8} et 10^{-11} Hartree).

A la fin du calcul, un fichier texte est édité avec à l'intérieur un grand nombre d'informations telles que les nouveaux paramètres de maille, les nouvelles positions des atomes dans la maille ou encore la répartition des électrons sur les différentes orbitales.

En se basant sur ces informations, toutes sortes de paramètres du système étudié peuvent être par la suite calculées. Nous pouvons citer le spectre DRX, le spectre infrarouge, le spectre Raman, la structure de bande ou encore les propriétés diélectriques. Dans la partie suivante, nous étudierons en particulier **les propriétés vibrationnelles des structures étudiées** par l'intermédiaire les spectres infrarouges et Raman.

2. Résultats de la modélisation moléculaire d'oxydes silicatés $(Mn_{0,5}$;$Fe0_{0,5})_2SiO_4$

2.1. Contexte de l'étude

La **tephroïte** (Mn_2SiO_4) est un oxyde silicaté qui se compose de manganèse (Mn), de silicium (Si), et d'oxygène (O). La formation d'une phase extrêmement pure est très complexe car le mélange Mn, Si, O est une réaction eutectoïde. A pression atmosphérique, l**a température minimum à sa formation est 750 °C.** De la même manière, la **fayalite** (Fe_2SiO_4) est un oxyde silicaté qui se compose de fer (Fe), de silicium (Si), et d'oxygène (O) et dont la réaction de formation est également eutectoïde. À pression atmosphérique, l**a température minimum à sa formation est 1180 °C.** Comme cela été abordée dans le chapitre 2, bien que réalisé par S. A. T. Redfern *et al.* en 1998 [RED_98], obtenir des échantillons purs de ces structures est extrêmement difficile (atmosphère parfaitement contrôlée et une stœchiométrie parfaite). C'est pour ces raisons, et afin de comprendre ces structures complexes, que nous avons étudiés ces systèmes via la modélisation moléculaire.

Ces deux composés cristallisent dans une structure de type olivine de groupe d'espace Pbnm de formule (M_2SiO_4) où M représente le cation. Celui-ci peut être un manganèse, un fer ou encore un calcium ou un magnésium. De plus, il est également possible d'avoir différents cations, dans des proportions variables. Compte tenu de nos problématiques et du temps de calcul, nous avons centré notre travaille sur trois compositions d'olivine : la tephroïte (Mn_2SiO_4), la fayalite (Fe_2SiO_4) et un composé mixte des deux premiers ($Fe_{0,5}$;$Mn_{0,5})_2SiO_4$)). Par la suite, les structures ont été optimisées dans le groupe d'espace Pbnm. L'objectif de l'étude est d'observer l'influence des différents cations sur les fréquences de vibration de la structure silicatée SiO_4.

En effet, dans une même structure cristallographique, remplacer un cation par un autre va modifier les caractéristiques des liaisons atomiques et donc influer sur les fréquences des vibrations. De plus, pour une même structure cristallographique, outre les cations, il existe d'autres paramètres qui peuvent influencer ces fréquences. Le premier et le second paramètres sont propres à la modélisation moléculaire : il s'agit du choix du jeu de fonction de base et du choix de la fonctionnelle utilisée. Le troisième paramètre est quant à lui propre à la structure: il s'agit de son état de spin. Avant de comparer les fréquences de nos trois structures qui se différencient en composition atomique, nous avons étudié l'influence de ces trois paramètres pour une même composition atomique (la tephroïte).

2.2. Les choix des paramètres de la modélisation moléculaire

Après différents essais et en se basant sur l'expérience personnelle, nous avons sélectionné un jeu de fonction de base pour les différents atomes (tableau 2). Un compromis a été réalisé entre la précision des calculs (via l'utilisation d'une base plus grande) et le temps du calcul lui-même. Concernant la fonctionnelle, son choix est détaillé en fonction des études.

		Mn_2SiO_4	Fe_2SiO_4	$(Fe_{0,5}, Mn_{0,5})_2SiO_4$	Biblio
Fonctionnelle utilisée		PBE0 ou B3LYP			[PER_96]
Nom de la base utilisé pour les atomes	Fe	Fe_86-411d41G_towler_1992a avec deux fonctions de diffusion			[CAT_95]
	Mn	Mn_86-411d41G_towler_1992			[TOW_94]
	Si	Si_86-311G**_pascale_2005			[PAS_05]
	O	O_8-411d11G_valenzano_2006			[VAL_06]

Tableau 2 : Fonctionnelle et fonctions de base utilisées pour la modélisation

2.3. Etude des structures ferromagnétiques et antiferromagnétique de la tephroïte (Mn_2SiO_4) et choix de la meilleure fonctionnelle

2.3.1. Comment forcer les moments magnétiques à l'échelle de quelques mailles

Afin de pouvoir comprendre la façon dont nous avons étudié l'influence du magnétisme dans les structures, les notions liées à la levée de dégénérescence et aux moments magnétiques sont introduites ci-dessous. La démarche utilisée pour obtenir les structures ferromagnétique puis antiferromagnétique de la tephroïte est présentée par la suite.

A. Levée de dégénérescence et moments magnétiques

Le silicium n'a pas d'électrons répartis sur une orbitale 3d contrairement au manganèse qui est un métal de transition et qui possède 5 électrons sur l'orbitale *3d*. Dans le cadre de la théorie du champ cristallin [VAN_32], il y a une levée de dégénérescence des 5 orbitales *d* due à l'abaissement de la symétrie entre un état sans ligand et l'état complexé. Les 5 orbitales nommées d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}, d_z^2 et $d_{x^2-y^2}$ sont alors séparées en deux niveaux d'énergies nommés e_g et t_{2g}. La figure 3 représente cette levée de dégénérescence dans le cadre de la théorie du champ cristallin en symétrie octaédrique.

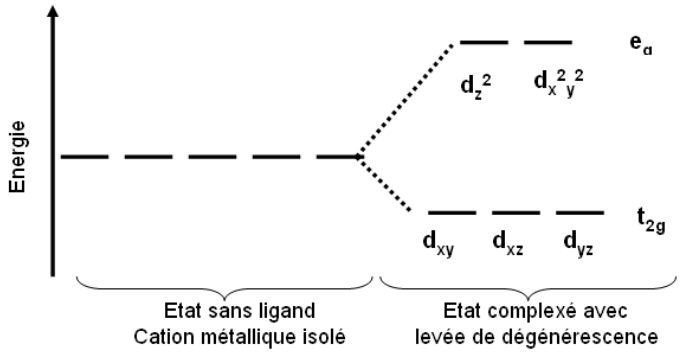


Figure 3 : Levée de dégénérescence dans le cadre de la théorie du champ cristallin

Si la levée de dégénérescence entraine une différence d'énergie élevée entre les deux niveaux, le remplissage du groupe t_{2g} sera prioritaire : on parle alors d'une répartition dite de champ fort ou bas spin (figure 4 a)). Dans le cas où la différence d'énergie est faible, si la température est élevée ou encore si l'atome est soumis à une irradiation lumineuse, les électrons vont remplir les différents niveaux avant de s'apparier: on parle alors d'une répartition dite de champ faible ou haut spin (figure 4 b)).

Figure 4 : Répartition de 5 électrons sur une orbitale 3d en a) bas spin et en b) haut spin.

L'atome de manganèse possède 5 électrons sur la couche 3d. Le nombre étant impair, l'atome possède forcement un moment magnétique. Il est de S = ± 1/2 en bas spin et peut aller jusqu'à S = ± 5/2 en haut spin. A l'échelle macroscopique, si tous les moments magnétiques sont parallèles, on parle

alors d'une structure ferromagnétique (généralement sous l'effet d'un champ magnétique). A l'inverse, si 50 % des spins sont dans un sens et 50 % dans l'autre sens, on parle alors d'une structure antiferromagnétique. Cette différence entre une structure ferromagnétique et antiferromagnétique peut entrainer une variation des paramètres de maille de la structure. Cette influence a été étudiée et elle est présentée dans la partie ci-dessous.

La transition bas spin / haut spin a généralement lieu, à pression atmosphérique, pour des températures bien inférieur à la température ambiante [GLI_06], [MAR_03]. Pour la modélisation, il aurait été possible de forcer un état, en augmentant ou diminuant artificiellement l'énergie entre les niveaux t_{2g} et e_g, mais celui-ci a volontairement été laissé libre afin de permettre au programme de converger vers l'état le plus stable : dans les deux cas ci-dessous, un état haut spin.

B. Comment modéliser un oxyde de type Mn_2SiO_4 ferromagnétique

La maille étudiée ici est de 28 atomes (8 atomes de manganèse, 4 de silicium et 16 d'oxygène). Les 5 électrons des 8 atomes de manganèse ont été fixés à un spin de +1/2, entrainant un moment magnétique de +5/2 par atome. Cet état a été imposé pendant 12 cycles d'optimisation de géométrie lors du calcul de l'énergie afin d'orienter le résultat vers la structure désirée. L'optimisation a été obtenue après 56 cycles avec un seuil de convergence de 10^{-11} Hartree. Libre d'évoluer pendant 44 cycles (56-12), le spin de la maille est pourtant resté aux alentours de la valeur initiale. Les propriétés vibrationnelles infrarouges ont ensuite été calculées à partir des paramètres optimisés pour une maille complètement ferromagnétique. Les paramètres de maille, le spectre obtenu et les fréquences de vibrations sont discutés ci-dessous.

C. Comment modéliser un oxyde de type Mn_2SiO_4 antiferromagnétique

Pour l'état paramagnétique, le spin de la maille dans son ensemble a été bloqué à 0 pendant 12 cycles. De plus, les 8 atomes de manganèse ont vu leur état de spin imposé afin de simuler un moment magnétique nul dans toute la maille. De façon arbitraire, les 4 premiers ont été positionnés dans un sens, et les 4 suivant dans l'autre sens. Comme pour la structure ferromagnétique, les propriétés vibrationnelles infrarouges ont ensuite été calculées à partir des paramètres optimisés pour une maille complètement antiferromagnétique. Les paramètres de maille, le spectre obtenu et les fréquences de vibrations sont discutés ci-dessous.

2.3.2. Comparaison des spectres infrarouges ferro et antiferromagnétique obtenus par modélisation moléculaire entre eux et avec la bibliographie

Les paramètres de maille obtenus par modélisation sont présentés dans le tableau 3. Dans les deux cas, les variations par rapport à la bibliographie sont inférieures à 1,3 % ce qui est un bon résultat. On observe également que les paramètres de la structure antiferromagnétique (AFM) sont les plus proches de la bibliographie que ceux de la structure ferromagnétique (Ferro). Enfin, le paramètre qui a le plus évolué dans le cas de la structure ferromagnétique est le paramètre a. Cette évolution particulière d'un seul paramètre est peut-être due à la façon dont nous avons forcé le magnétisme dans la maille.

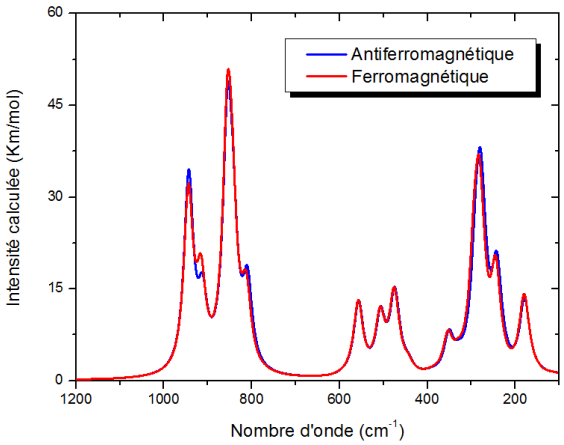
	Paramètres de maille (Å)			Variation des paramètres de maille (%)		
Tephroite - B3LYP	a	b	c	a	b	c
Ferromagnétique (Ferro)	10,74	6,29	4,95	1,29	0,60	0,85
Antiferromagnétique (AFM)	10,70	6,29	4,95	0,97	0,50	0,86
Bibliographie [FUJ_81]	10,60	6,26	4,90	0,00	0,00	0,00

Tableau 3 : Variation des paramètres de maille des structures ferro et antiferromagnétique par rapport à la bibliographie,

Les spectres infrarouges des deux structures calculées sont présentés sur la figure 5 a). On observe une grande similarité au niveau des fréquences de vibration que cela soit en fréquence ou en

intensité (en kilomètre par mol). Ces différences de l'ordre du cm^{-1} et de quelques % sont présentées dans le tableau de la figure 5 b). Ce qui montre que l'ordre magnétique des Mn a peu d'effet sur la structure du matériau, Notons tout de même que les deux plus fortes variations d'intensité (12 et 23 %) sont observées vers 915 et 943 cm^{-1}. Ces vibrations sont celles des élongations antisymétriques Si-O des tétraèdres de silicate. Cela pourrait signifier que le passage d'une structure ferromagnétique et une structure antiferromagnétique perturbe plus les liaisons Si-O que les liaisons Mn-O.

a)



b)

AFM (cm^{-1})	Intensité calculée pour l'AFM (Km/mol)	Ferro (cm^{-1})	Intensité calculée pour la Ferro (Km/mol)	Différence (cm^{-1})	Différence d'intensité (%)
943	2462	944	2200	1	12
912	832	916	1078	4	23
855	3004	855	2995	0	0
842	1320	844	1447	2	9
810	1025	812	900	2	14
556	933	557	934	1	0
507	678	508	680	1	0
474	945	476	964	2	2
466	133	466	117	0	14

Figure 5 : Spectres infrarouges de la structure ferromagnétique en rouge et anti ferromagnétique en bleu de la tephroïte et b) différence en fréquence

En comparant les fréquences des deux structures à la bibliographie (tableau 4), on observe qu'elles sont extrêmement similaires et cela à quelques cm^{-1} près. Une seule fréquence située à 842 cm^{-1} est calculée en modélisation mais n'est pas référencée dans la bibliographie, Celle peut s'expliquer car elle est située à seulement 13 cm^{-1} d'un autre mode qui est 3 fois plus intense ce qui a pu la rendre difficilement identifiable dans la bibliographie. Ce mode n'est d'ailleurs pas détectable sur les spectres de la figure 5 a).

Les différences entre la bibliographie et les deux structures ferromagnétique et antiferromagnétique sont en moyenne inférieures à 7 cm^{-1} ce qui représente d'excellents résultats, La structure antiferromagnétique est plus stable que la structure ferromagnétique, de 0,00756 Hartree soit 4,74 kcal/mol. En considérant la loi de distribution de Boltzmann, l'état antiferromagnétique est peuplé plus de 99,96 %, Les deux structures modélisées étant quasiment similaires au niveau des fréquences, dans la suite du document nous avons opté pour une structure antiferromagnétique.

Bibliographie - Tephroïte [FRA_85] (cm^{-1})	Différence avec la bibliographie	
	Tephroïte AFM – B3LYP (cm^{-1})	Tephroïte Ferro – B3LYP (cm^{-1})
943	0	-1
909	-3	-8
860	5	6
/	/	/
817	7	4
564	8	6
510	3	3
486	12	10
461	-5	17

Tableau 4 : Comparaison des fréquences de vibration en infrarouge attribuées à la tephroïte (Mn_2SiO_4)

2.3.3. Sélection de la meilleure fonctionnelle pour la tephroïte – Mn_2SiO_4

Nous avons dans un premier temps étudié l'influence de l'état de spin via la comparaison d'une maille ferromagnétique et d'une maille antiferromagnétique. La structure ferromagnétique nous a semblé être la plus adaptée pour poursuivre notre étude. De plus, ces deux premières structures ont été étudiées à l'aide de la fonctionnelle B3LYP car c'est la plus utilisée.

Dans un second temps nous nous somme posé la question de savoir si cette fonctionnelle était la plus adaptée à nos structures particulières, C'est pour cela que nous avons également étudié la deuxième fonctionnelle la plus utilisée : la PBE0.

Pour réaliser cette comparaison, nous sommes partis des paramètres issus de la bibliographie et nous avons réalisé une optimisation de géométrie de la structure de type tephroïte antiferromagnétique (AFM) avec les deux fonctionnelles. Les paramètres de maille obtenus sont présentés et comparés dans le tableau 5. La fonctionnelle PBE0 donne des variations de paramètres de maille de moins de 0,2 % par rapport à la bibliographie contre 0,5 à 1 % pour la B3LYP. Cela nous permet de penser que la fonctionnelle PBE0 décrit mieux cette structure cristallographique. Elle sera donc utilisée pour la suite de l'étude.

	Paramètres de maille (Å)			Variation des paramètres de maille (%)		
	a	b	c	a	b	c
Bibliographie [FUJ_81]	10,60	6,26	4,90	0,00	0,00	0,00
Tephroïte – AFM – B3LYP	10,70	6,29	4,95	0,97	0,50	0,86
Tephroïte – AFM – PBE0	10,60	6,24	4,91	0,03	0,20	0,11

Tableau 5 : Paramètres de maille calculés pour la tephroïte avec deux fonctionnelles différentes

2.4. Influence d'un changement de cation dans une structure de type olivine

Le travail présenté ci-dessus nous a permis de mettre en avant la très faible sensibilité de la structure au magnétisme et le fait que la fonctionnelle la plus adaptée à notre structure est la PBE0. Dans la partie ci-dessous, nous détaillerons les propriétés vibrationnelles des trois structures de nous avons étudié : la tephroïte de formule Mn_2SiO_4, la fayalite de formule Fe_2SiO_4 et une combinaison entre les deux oxydes, de formule $(Fe_{0,5}, Mn_{0,5})_2SiO_4$. Pour rappel, l'objectif de cette étude étant de pouvoir déterminer comment évoluent les propriétés vibrationnelles d'une structure lors d'un changement de cation (passage d'un cation manganèse à un cation fer), Dans la structure mixte à 0,5 de manganèse et 0,5 de fer, le cation Mn^{2+} a été positionné sur son site préférentiel M2 [RED_98].

Pour la suite, il est important de souligner qu'en modélisation moléculaire, le calcul nous donne une intensité et une fréquence, Le spectre qui est calculée est donc un enchainement de pic de Dirac. Afin de le rapprocher au plus près de la forme d'un spectre infrarouge ou Raman, nous répartissons ensuite l'intensité mesurée en une fonction pseudo-Voigt (mélange de gaussienne et de

lorentzienne) autour de la fréquence. La largeur et la forme des modes de vibrations est donc artificielle et arbitraire. Cette particularité est à prendre en compte lors de la comparaison des spectres calculés et des spectres expérimentaux.

2.4.1. Les paramètres de maille des différentes structures étudiées après une optimisation de géométrie

Pour modéliser ces trois structures, nous sommes partis de structures cristallographiques issues de la bibliographie puis nous avons réalisé une optimisation de géométrie. Les résultats obtenus par modélisation et présentés sur le tableau 6 se différencient de moins de 1 %, ce qui est un bon accord pour ce genre de modélisation. En partant de ces trois structures cristallographiques, nous avons ensuite calculé les fréquences de vibration en infrarouge et en Raman.

	Tephroite (Mn_2SiO_4)			Fayalite (Fe_2SiO_4)			Olivine ($Fe_{0,5}$, $Mn_{0,5})_2SiO_4$		
Paramètres de maille	a	b	c	a	b	c	a	b	c
Bibliographie	10,60	6,26	4,90	10,48	6,09	4,82	10,58	6,17	4,86
Modélisés	10,60	6,24	4,91	10,51	6,10	4,84	10,65	6,13	4,87
Différence (%)	0,0	0,2	0,1	0,3	0,2	0,4	0,7	0,6	0,2
Référence	[FUJ_81]			[FUJ_81]			[RED_98]		

Tableau 6 : Paramètres de maille avant et après une optimisation de géométrie pour trois structures d'oxydes silicatés

2.4.2. Les propriétés vibrationnelles des trois structures modélisées

A - Tephroite – Mn_2SiO_4

Les propriétés vibrationnelles de la tephroïte antiferromagnétique ont été calculées en Infrarouge et en Raman après une optimisation de géométrie en PBE0.

A.1. Fréquences infrarouges de la tephroïte

Pour les fréquences infrarouges, les résultats obtenus sont comparés à la bibliographie (tableau 7) et peuvent être considérés comme bons.

	Tephroïte – AFM - PBE0		
Bibliographie [FRA_85] (cm^{-1})	Modélisation (cm^{-1})	Intensité calculée (Km/mol)	Différence (cm^{-1})
943	960	2351	17
909	938	883	29
860	868	2954	8
/	861	1907	/
817	833	457	-4
564	561	949	3
510	510	615	0
486	477	954	9
461	473	214	12

Tableau 7 : Comparaison des fréquences de vibration en infrarouge attribuées à la tephroïte (Mn_2SiO_4)

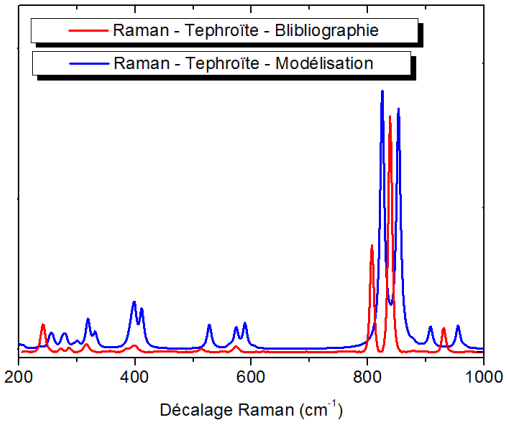
Toutefois, et bien que les paramètres de maille soient meilleures en PBE0 (tableau 5), on observe que les fréquences de vibration sont plus éloignées de la bibliographie que ne l'étaient celles calculées en B3LYP (tableau 4).

A.2. Fréquences Raman de la tephroïte

Le calcul des spectres Raman est quelque chose de plus récent en modélisation moléculaire car plus complexe. En conséquence, l'accord entre le calcul et l'expérimental est plus difficile à trouver car un grand nombre de paramètres rentrent en compte tant du côté théorique que expérimental.

Sur le spectre de la figure 6, issu de la bibliographie on observe les deux modes les plus intenses situés à 807 et 838 cm^{-1} caractéristiques de la tephroïte. Ces deux pics sont décalés d'environ 18 cm^{-1} en modélisation. Les intensités sont également différentes. De façon expérimentale, si les deux intensités des pics situés à 807 et 838 cm^{-1} ne sont pas égales, cela signifie qu'il y a une orientation préférentielle. Un rapport d'un tiers entre les deux laisse présager une orientation bb de l'échantillon analysé [STI_76]. L'influence des conditions expérimentales est confirmée car aucun pic n'est détecté à 890 cm^{-1} alors qu'il est observable dans une orientation ab ou cb. Ces résultats illustrent bien la difficulté à accorder les mesures expérimentales et la modélisation.

a)



b)

Décalage Raman Bibliographie [RRU_62] (cm^{-1})	Modélisation Raman PBE0 (cm^{-1})	Différence (cm^{-1})
807	825	18
838	853	15
/	908	/
932	950	18

Figure 6 : a) Spectres infrarouges de la tephroïte et b) différence en fréquence entre la bibliographie et la modélisation moléculaire

A.3. Structure cristallographique de la tephroïte

La figure 7 représente la structure cristallographique de la tephroïte. Le violet représente les atomes de manganèse, les blancs ceux de silicium et les rouges ceux d'oxygène. La figure 7 a) permet de mieux observer les tétraèdres de silicium, la figure b) les octaèdres de manganèse et la figure c) est une représentation globale de la maille,

a) b) c)

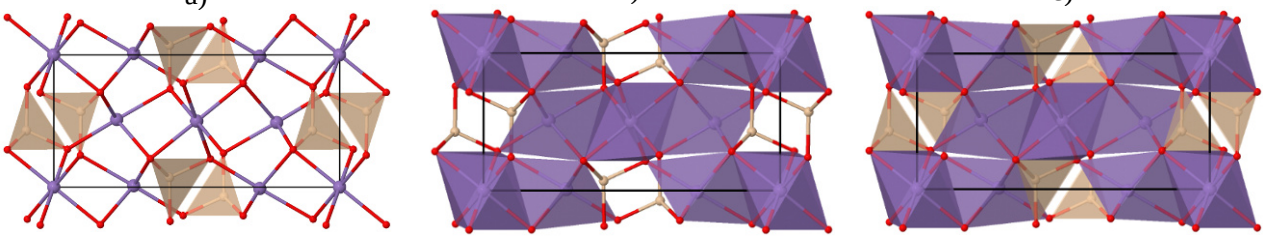


Figure 7 : Représentation de la structure cristallographique des mailles de la tephroïte – a) avec les tétraèdres de silicium, b) les octaèdres de manganèse et c) est la maille complète

Grâce au logiciel Jmol, nous avons pu relier les pics de vibration observés en infrarouge et en Raman aux déplacements des différents atomes dans la maille. Cela est discuté dans la partie D.

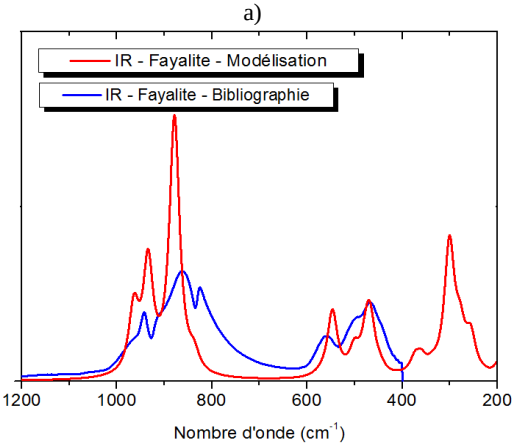
B – Fayalite – Fe_2SiO_4

Les propriétés vibrationnelles de la fayalite antiferromagnétique ont été calculées en infrarouge et en Raman après une optimisation de géométrie en PBE0.

B.1. Fréquences infrarouges de la fayalite

Les fréquences infrarouges obtenus en modélisation moléculaire et ceux issus de la bibliographie ([RRU_74] et [DYA_09]) présentent une bonne similarité que cela soit en intensité (figure 8 a)) ou en fréquence (figure 8 b)). la figure permet de souligner le fait que la modélisation permet d'obtenir les modes situés dans le lointain infrarouge (avec éventuellement la nécessité de considérer plusieurs mailles pour décrire correctement les phonons). Par opposition, le modèle harmonique employé pour calculer les fréquences ne permet pas de calculer les harmoniques et les combinaisons c'est-à-dire de simuler les spectres dans le proche infrarouge.

a)



b)

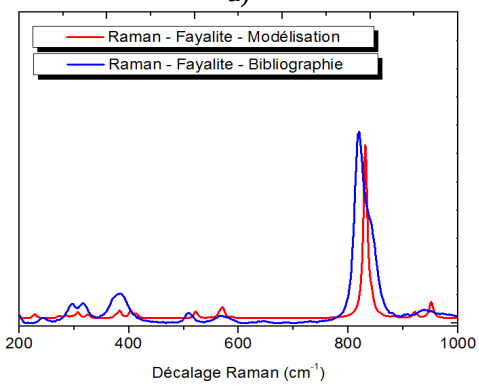
Bibliographie [DYA_09] (cm^{-1})	Fayalite – AFM - PBE0		
	Modélisation (cm^{-1})	Intensité calculée (Km/mol)	Différence (cm^{-1})
965	963	1008	2
943	934	236	9
862	879	2036	17
825	841	3322	16
560	546	1200	14
498	493	520	5
465	470	298	5

Figure 8 : a) Spectres infrarouges (en unité arbitraire) de la fayalite modélisé (en rouge) et issus du de la bibliographie [RRU_74] (en bleu) et b) fréquences des modes de vibration

B.2. Fréquences Raman de la fayalite

Les fréquences Raman obtenues en modélisation moléculaire et celles issues de la bibliographie ([RRU_77]) présentent une bonne similarité que cela soit en intensité (figure 9 a)) ou en fréquence (figure 9 b)). Comme précédemment (cf. spectre Raman de la tephroïte), les différences d'intensités expérimentales et de modélisation sont liées à l'orientation préférentielle lors de la mesure. Néanmoins, cela n'empêche pas l'attribution des différents pics.

a)



b)

Décalage Raman [RRU_77] (cm^{-1})	Fayalite – AFM - PBE0 - Raman		
	Modélisation (cm^{-1})	Intensité calculée (Km/mol)	Différence (cm^{-1})
819	831	1198	12
840	842	73	2
939	951	105	12

Figure 9 : a) Spectres Raman de la fayalite (en unité arbitraire) modélisé (en rouge) et issus du de la bibliographie [RRU_77] (en bleu) et b) fréquences des modes de vibration

B.3. Structure cristallographique de la fayalite

La figure 10 représente la structure cristallographique de la fayalite, Le brun représente les atomes de fer, les blancs ceux de silicium et les rouges ceux d'oxygène. La figure 10 a) permet de mieux observer les tétraèdres de silicium, la figure b) les octaèdres de fer et la figure c) est une maille complète. La corrélation entre les pics observés dans les spectres et les déplacements des atomes est discutée dans la partie D.

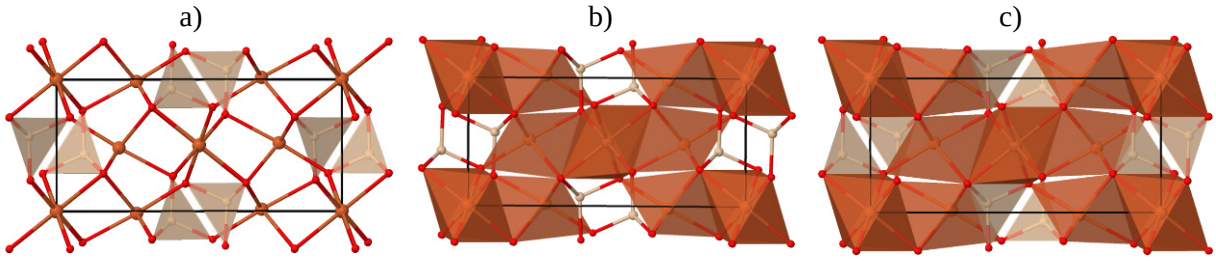


Figure 10 : Représentation de la structure cristallographique des mailles de la tephroïte – a) avec les tétraèdres de silicium, b) les octaèdres de manganèse et c) est une maille complète

C – Oxyde silicaté de type olivine $(Fe_{0,5} ; Mn_{0,5})_2SiO_4$

Les propriétés vibrationnelles de cet oxyde silicaté ont été calculées en Infrarouge et en Raman après une optimisation de géométrie en PBE0. Les fréquences obtenues par modélisation sont présentées sur la figure 11. Elles n'ont pas pu être comparées à la bibliographie car il n'existait pas à ce jour de spectre infrarouge et Raman d'une structure de même composition.

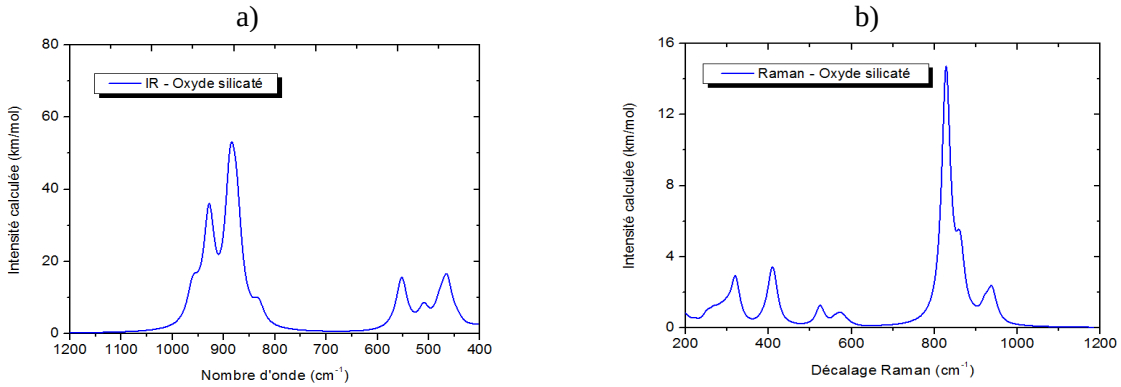


Figure 11 : Spectre a) infrarouge et b) Raman de l'oxyde silicaté $(Fe_{0,5} ; Mn_{0,5})_2SiO_4$ obtenus par modélisation moléculaire

L'oxyde silicaté est représenté sur la figure 12. La figure a) permet de mieux observer les tétraèdres de silicium (en gris clair) et la figure b) les octaèdres de manganèse (en violet) et les octaèdres de fer (en brun). Enfin la figure c) est une représentation globale de la maille.

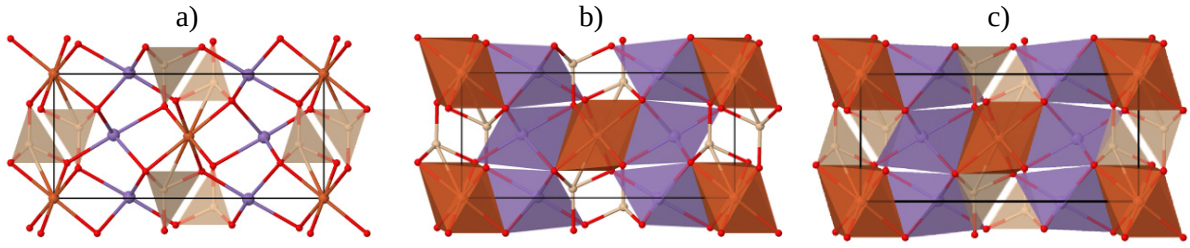


Figure 12 : Représentation de la structure cristallographique des mailles de la tephroïte – a) avec les tétraèdres de silicium, b) les octaèdres de manganèse et de fer et c) est une maille complète

D – Comparaison des trois structures et discussion des spectres

D.1. Fréquences infrarouges

Les spectres obtenus par modélisation pour les 3 structures différentes sont présentés sur la figure 13. D'une façon générale, on observe que les spectres présentent une forme assez similaire. Ceux-ci peuvent être séparés en trois zones distinctes situées à 1000-800 ; 600-400 et 400-150 cm^{-1} avec une modification plus importante pour la première zone. La corrélation entre les pics observés et les déplacements des atomes de la maille sont discuté ci-dessous.

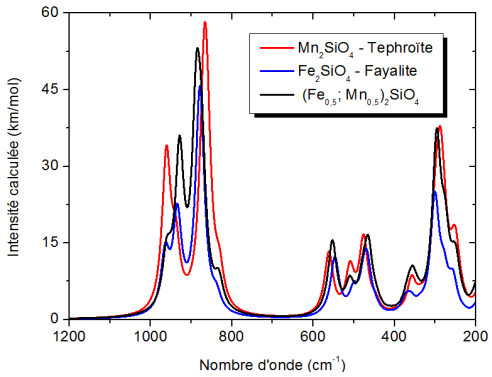


Figure 13 : Spectres infrarouges des structures de type olivine obtenus en modélisation moléculaire

La figure 14 a) représente un zoom sur la zone spectrale 1000-800 cm^{-1}. On distingue pour les trois structures quatre pics intenses situés vers 950, 910, 860 et 810 cm^{-1}. Ils sont tous caractéristiques des élongations antisymétriques Si-O des tétraèdres SiO_4 (figure 14 b)) dans les différentes directions. Si le tétraèdre était seul, les modes seraient dégénérés (superposés car de même fréquence) mais comme ils se situent dans un environnement de cation plus ou moins dense suivant les différentes directions (milieu anisotrope), les fréquences sont éclatées.

Une analyse des charges partielles montre que la liaison Si-O dans le tétraèdre SiO_4 est plus polarisée dans le cas de la tephroïte que de la fayalite. Cela pourrait permettre d'expliquer que les vibrations de la tephroïte ont tendance à se situer à des nombres d'ondes plus bas (spectre rouge) que les vibrations de la fayalite (spectre bleu).

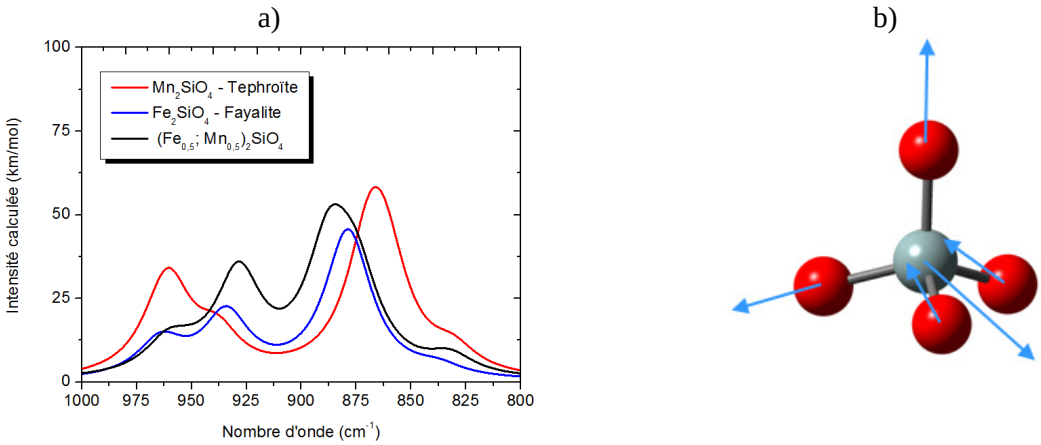


Figure 14 : a) Spectres infrarouges des structures de type olivine dans la gamme 1000-800 cm^{-1} et b) représentation d'une élongation antisymétrique Si-O dans un tétraèdre SiO_4

On peut également noter que pour la structure mixte (courbe noire), l'éclatement des modes est moins important. La bande la plus intense située vers 880 cm^{-1} est-elle même deux modes situés à 884 et 872 cm^{-1}. Pour le cas particulier du mode à 884 qui est fortement décalé, le déplacement de l'atome de silicium est parallèle à l'alignement le plus dense des octaèdres de fer. C'est également l'axe où les tétraèdres de silicate sont les plus proches (axe b).

La figure 15 a) représente un zoom sur la zone spectrale 600-400 cm^{-1}. On observe le couplage entre la déformation des angles O-Si-O dans les tétraèdres de SiO_4 et l'élongation asymétrique des liaisons Mn-O ou Fe-O dans l'octaèdre. La dominante reste la déformation des angles O-Si-O. Les modes observés étant couplés, il est plus difficile d'interpréter les spectres. Néanmoins nous pouvons dire que la bande située à 550 cm^{-1} n'est caractéristique que d'un seul mode de vibration. Sa fréquence semble varier linéairement en fonction de la composition du matériau. Ce mode pourrait servir de sonde pour déterminer la composition d'un matériau de type olivine.

La figure 15 b) représente un zoom sur la zone spectrale 350-150 cm^{-1}. Cette gamme spectrale qui est beaucoup plus difficile à atteindre expérimentalement représente presque exclusivement les élongations Mn-O ou Fe-O. La principale différence se situe au niveau de la bande 180 cm^{-1} qui contient plusieurs modes de vibration de l'octaèdre. Ces modes de vibration sont relativement dégénérés pour la fayalite avec des 5 vibrations qui s'étendent sur 20 cm^{-1} mais beaucoup moins pour la tephroïte avec un étalement de 3 modes sur seulement quelques cm^{-1}.

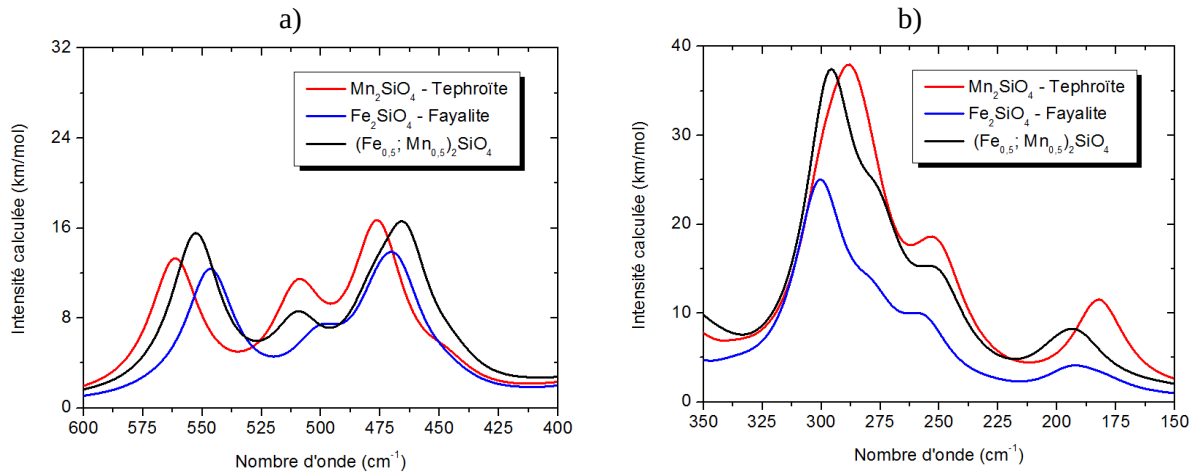


Figure 15 : Spectres infrarouges obtenus en modélisation moléculaire dans la gamme a) 600-400 cm^{-1} et b) dans la gamme 350-150 cm^{-1}

D.2. Fréquences Raman

Les spectres Raman des trois structures de type olivine obtenus par modélisation sont présentés sur la figure 16 a). Ils présentent des pics d'intensités maximales dans la gamme 810-860 cm^{-1} (figure 16 b).

Le spectre Raman de la fayalite (courbe bleue) se caractérise par la présence d'un pic très intense situé vers 830 cm^{-1}. Celui-ci correspond à l'élongation totalement symétrique des quatre liaisons Si-O des tétraèdres SiO_4.

Pour la tephroïte (courbe rouge), les quatre liaisons Si-O ne sont plus équivalentes ce qui entraine un éclatement de ce mode en deux bandes. Le mode situé vers 850 cm^{-1} est dominé par l'élongation des trois liaisons de la base du tétraèdre, Le mode situé vers 830 cm^{-1} est lui dominé par l'élongation des la quatrième liaison du tétraèdre. Dans ces deux bandes, chacune des composantes est présente et vibrent en opposition de phase (figure 16 c)).

Enfin, sur le spectre Raman de la structure mixte représentée par la courbe noire. Comme sur la tephroïte on observe bien les deux bandes mais celle vers 830 cm^{-1} est beaucoup plus intense.

D'un point de vue expérimental, le décalage de la fréquence maximum du pic vers 830 cm^{-1} pourrait permettre de déterminer la composition de la structure olivine.

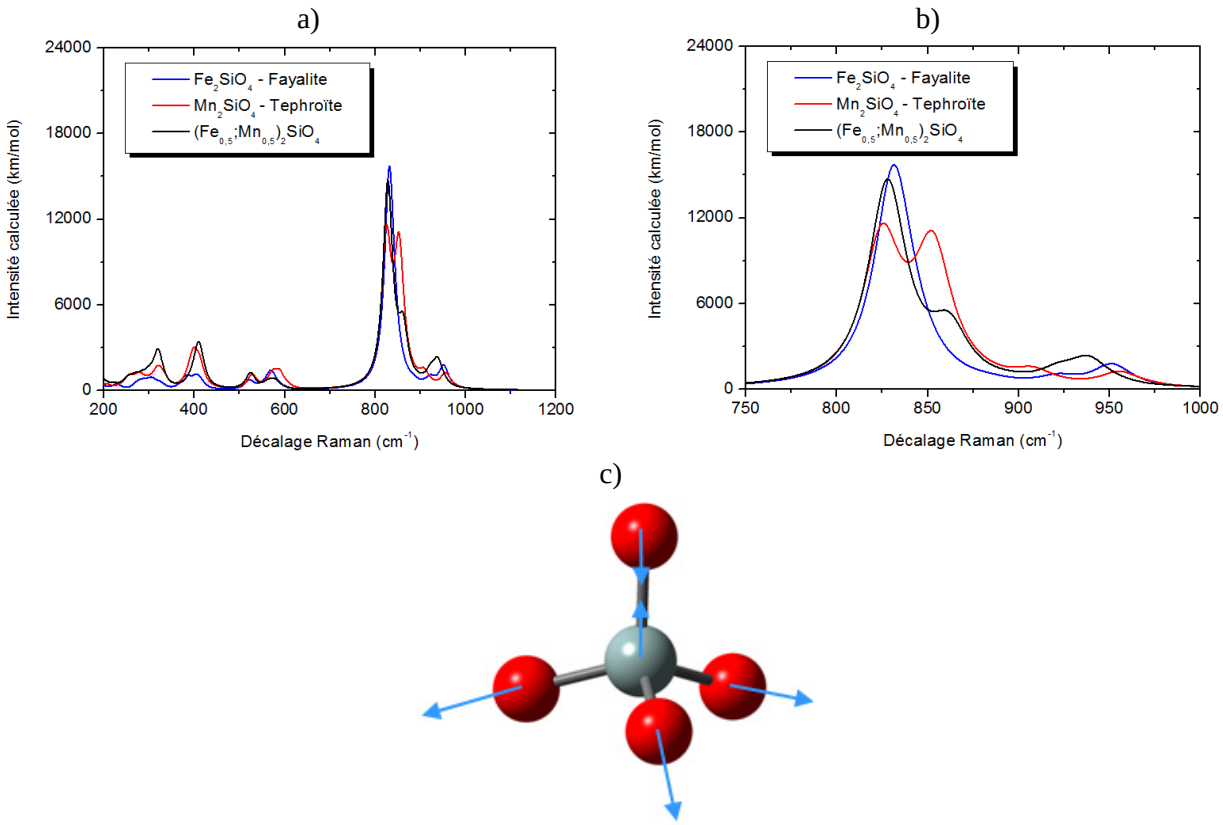


Figure 16 : a) Spectres Raman des structures obtenus en modélisation moléculaire, b) zoom sur la gamme 1000-800 cm^{-1} et c) représentation de la vibration active à entre 810 et 860 cm^{-1}

2.5. Conclusion sur la modélisation moléculaire d'oxydes silicatés

Au cours de notre étude, nous nous sommes intéressés aux différents paramètres qui peuvent influencer les propriétés vibrationnelles d'une structure de type olivine (M_2SiO_4). Après avoir déterminé que la structures antiferromagnétique et la fonctionnelle PBE0 étaient les paramètres les plus adaptés pour la modélisation de cette structure, nous avons modélisé trois oxydes : la tephroïte (Mn_2SiO_4), la fayalite (Fe_2SiO_4) et une structure mixte ($Fe_{0,5}$;$Mn_{0,5}$)$_2SiO_4$. En observant les spectres infrarouges et Raman, nous avons pu observer que lors de la substitution d'un cation par un autre, ce sont les fréquences de vibration du tétraèdre de SiO_4 qui étaient les plus influencées. Ce tétraèdre représente donc une bonne sonde expérimentale pour la détermination de la composition cationique d'une structure de type olivine.

3. Conclusions et perspectives sur la modélisation moléculaire

Dans le cadre de ma thèse, la modélisation moléculaire m'a permis de mieux appréhender la matière à l'échelle atomique. Elle a été utilisée pour simuler les propriétés vibrationnelles de différents oxydes sous différentes phases afin d'obtenir des spectres infrarouges de structures parfaitement pures.

Dans ce chapitre, nous avons ainsi choisi de vous présenter la modélisation de trois structures de type olivine en modifiant les cations présents. Les résultats obtenus ont montré une bonne corrélation avec la bibliographie au niveau des paramètres de maille et des fréquences de vibration, Ces résultats permettent de valider les modèles utilisés avec tout de même un petit bémol pour les intensités Raman. De plus, l'analyse des spectres modélisés nous a permis de faire le lien entre les pics et les modes de vibration. Nous avons ainsi pu assigner les principaux modes de vibration et mettre en évidence l'influence de la substitution d'un cation sur ces spectres de vibration. Cela nous a également permis de mettre en avant que le pic situé à 1000 cm^{-1} observé en spectroscopie infrarouge sur nos échantillons n'est pas caractéristique de la tephroïte mais d'un autre oxyde (cf. chapitre 2, oxydes silicatés).

Les perspectives de la modélisation moléculaire sont nombreuses. Des structures constituées de molécules, de polymères, de surfaces ou encore de cristaux à trois dimensions sont étudiables par ce biais. La simulation de différents spectres tels que la DRX, Raman ou infrarouge permet de confronter assez facilement les résultats obtenus par calculs avec les spectres expérimentaux. De plus, la répartition des charges sur les différentes orbitales permet d'appréhender certains phénomènes qui seraient beaucoup plus difficilement explicables sans la modélisation. D'autres problématiques complexes sont également possibles avec parmi l'étude de l'interface entre deux couches atomiques, l'influence de la température sur la stabilité d'une structure et l'étude d'oxydes aux structures encore plus complexes.

Bibliographie – Annexe C

[CAT_95]: M. Catti *et al.*, *Phys, Rev,B,* 1995, **vol. 51**, pp. 7441-7450.

[CRA_04]: C.J. Cramer, *Essentials of computational chemistry: theories and models* ,Chichester, West Sussex, England: Wiley, **2nd ed**., 2004.

[DYA_09]: M.D. Dyar *et al,*, *American Mineralogist,* 2009, **vol. 94**, pp. 883–898.

[FUJ_81]: Fujino K. Sasaki *et al,*, *Acta Crystallographica B*, 1981,**vol. 37**, pp. 513-518.

[FRA_85]: Carl A. Francis, *American Mineralogist,* 1985, **vol. 70**, pp. 568-575.

[GLI_06]: David Glijer, thèse soutenue le 7 décembre 2006.

[HOH_64]: P. Hohemberg *et al.*, *Phy,Rev,* 1964, **vol. 136**, pp. 864-887.

[LEB_11]: François Lebreau, thèse soutenue 7 juin 2011.

[MAR_03] : Mathieu Marchivie, thèse soutenue le 25 novembre 2003.

[PAR_89]: R, G, Parr *et al.*, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules,New-York : Oxford University Press,* 1989.

[PAS_05]: F. Pascale *et al.*, *J, Phys, Chem, B,* 2005, **vol. 109**, pp. 6146-6152.

[PER_96]: John P. Perdew *et al.*, *J, Chem, Phys,*, 1996, **vol. 105**, pp. 9982–9985.

[RED_98]: S. A. T. Redfern *et al.*, *Mineralogical Magazine*, 1998, **Vol. 62**, iss 5, pp. 607–615.

[RRU_62]: RRUFF ID: X050162 (http://rruff.info/Tephroite/X050162).

[RRU_74]: RRUFF ID: R070374.2 (http://rruff.info/Fayalite/R070374).

[RRU_77]: RRUFF ID: X050077 (http://rruff.info/Fayalite/X050077).

[TOW_94]: M.D. Towler *et al.*, *Phys, Rev, B,* 1994, **vol. 50**, pp. 5041-5054.

[STI_76]: H.D. Stidham *et al.*, *the journal of physical chemistry,* 1976, **vol. 80**, n°11.

[VAL_06]: L. Valenzano *et al.*, *Z, Phys, Chem,*, 2006, **vol. 220**, pp. 893-912.

[VAN_32]: J.H. Van Vleck, *Physical Review,* 1932, **vol. 41**, n^{o} 2, pp. 208-215.

Résumé :

Avec l'émergence des nouveaux aciers chargés en éléments réactifs, la caractérisation des états de surface a pris une nouvelle dimension. En effet, différentes familles d'oxyde sont dommageables pour la qualité de surface de l'acier et peuvent nuire à l'application de revêtements annexes. Aussi, afin d'assurer une bonne qualité aux produits finis, le besoin de caractériser, en ligne, la surface de l'acier sur toute sa largeur est de plus en plus nécessaire. L'imagerie hyperspectrale est une technologie en plein essor qui permet à la fois la caractérisation spatiale et spectrale d'une surface. Elle n'avait cependant encore jamais été employée pour la caractérisation de couche mince dans l'industrie sidérurgique. Durant ma thèse, deux méthodologies ont ainsi été développées pour répondre à ce besoin: l'une via une mesure en réflexion spéculaire et l'autre via une mesure en émission. En complément d'un travail de synthèse d'échantillons de référence, un développement expérimental complet allant d'un banc de simulation aux traitements des données a été réalisé. Ce travail a permis de démontrer la capabilité de l'imagerie hyperspectrale pour la détection de couche mince d'oxyde sur un acier parfois à plusieurs centaines de degrés Celsius. Ces résultats encourageants ont conduit à réaliser la première implantation industrielle de cette technologie. Ce travail de thèse a permis d'étudier théoriquement et expérimentalement les phénomènes mis en jeu et de passer du concept répondant à un besoin industriel à l'implémentation en ligne d'un capteur dédié à la caractérisation d'une couche mince d'oxyde sur une surface en défilement dans des conditions industrielles.

Mots clés: Imagerie hyperspectrale, spectroscopie infrarouge, couches minces, oxydes et oxyhydroxydes de fer, oxydes sélectifs, réflexion spéculaire, émission, propriétés radiatives, capteur fibré.

Abstract:

With the emergence of new steel loaded in reactive elements, the characterization of the physico-chemical properties of the surface states has taken a new dimension. Indeed, the thin films of oxide formed are damaging for the surface quality of the steel and may adversely affect the application of varied coatings. Also, to ensure a good quality on finished products, the need to characterize, online, the steel surface over its entire width is increasingly necessary. The hyperspectral imaging is an emerging technology that allows both spatial and spectral characterization of a surface. It had never been used to characterize thin layers in the steel industry. During my PhD, both methodologies have been developed to meet this need: one via a measurement in specular reflection and the other via a measurement in emission. In addition to a synthesis of reference samples, a full experimental development ranging from a simulation bench to the data processing was performed. This work has demonstrated the capability of the hyperspectral imaging to detect thin surface oxide layers on a steel surface, sometimes at several hundred degrees Celsius. These encouraging results led to the first industrial implementation of this technology. This thesis made it possible to study theoretically and experimentally the phenomena involved and to move from the concept that meets an industrial need to the implementation of an online sensor dedicated to the characterization of a thin oxide layer on a moving surface in industrial conditions.

Key words: Hyperspectral imaging, infrared spectroscopy, thin layer, iron oxides and oxihydroxides, selective oxides, specular reflection, emission, radiative properties, fiber sensor.