



**HAL**  
open science

# Comportement infrarouge de milieux hétérogènes : mesure et restitution par différentes techniques d'homogénéisation

Alima Nzie

► **To cite this version:**

Alima Nzie. Comportement infrarouge de milieux hétérogènes : mesure et restitution par différentes techniques d'homogénéisation. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université d'Orléans, 2021. Français. NNT : 2021ORLE3132 . tel-03641850

**HAL Id: tel-03641850**

**<https://theses.hal.science/tel-03641850>**

Submitted on 14 Apr 2022

**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.

## UNIVERSITÉ D'ORLÉANS

*ÉCOLE DOCTORALE : Énergie - Matériaux - Sciences de la Terre et  
de l'Univers*

Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation  
CEMHTI UPR 3079 CNRS

**THÈSE** présentée par :

**Alima NZIE**

soutenue le 23 Avril 2021

Pour obtenir le grade de : **Docteur de l'Université d'Orléans**

Discipline/S spécialité : Sciences Physiques

**Comportement infrarouge de milieux hétérogènes :  
mesure et restitution par différentes techniques  
d'homogénéisation**

**THÈSE** dirigée par :

Mr. DE SOUSA MENESES Domingos Professeur, Université d'Orléans

Mr. BLANCHARD Cédric Maître de conférences, Université d'Orléans

**RAPPORTEURS :**

Mme FORAY Geneviève Maître de Conférences-HDR, INSA de Lyon

Mr. SAUVAN Christophe Chargé de Recherche-HDR, IOGS de Paris

**JURY**

Mr. ENGUEHARD Franck

Président du jury, Professeur, Université de Poitiers

Mr. SINTUREL Christophe

Professeur, Université d'Orléans

Mr. ROUSSEAU Benoit

Directeur de Recherche, Université de Nantes

Mme SAKAT Émilie

Chargé de recherche, Université Paris Saclay

Mme FORAY Geneviève

Maître de Conférences, INSA de Lyon

Mr. SAUVAN Christophe

Chargé de Recherche, IOGS de Paris

Mr. BLANCHARD Cédric

Maître de conférences, Université d'Orléans

Mr. DE SOUSA MENESES Domingos

Professeur, Université d'Orléans



*«Le courage et la persévérance ont un talisman magique devant lequel les difficultés disparaissent et les obstacles s'évaporent.»* **John Quincy Adams**

*À ma fille Darakhshan  
À toute la famille Fossi  
À mes feus grand-parents*





## REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au laboratoire Conditions Extrêmes Matériaux : Hautes Températures et Irradiation (CEMHTI UPR 3079 CNRS) dans l'équipe Optique Rayonnement Thermique des Matériaux (ORTM). Ce projet de thèse a été financé par le ministère de l'enseignement supérieur, de la recherche et de l'innovation dont j'adresse toute ma reconnaissance.

Durant ses trois années et plus de thèse, j'ai eu la chance d'être entouré de personnes exceptionnelles, autant sur le plan scientifique comme personnel. Je ne saurais finir sans leur adresser ma gratitude.

Ce fût un grand plaisir pour moi d'être supervisé par le professeur Domingos DE SOUSA MENESES. Je lui suis éternellement reconnaissant de m'avoir permis de faire ce doctorat sous son orientation en partageant ses brillantes connaissances avec moi. Je le remercie également pour sa gentillesse, sa patience, et sa disponibilité permanente. Grâce à ses grandes qualités scientifiques, ses conseils enrichissants, ses remarques constructives, et surtout la grande liberté de décision qu'il m'a donnée sur ce travail, j'en suis grandie de cette belle expérience, de mes réflexions puisqu'elle a accru mon sens de la rigueur, la précision et de l'autonomie.

Je tiens à remercier mon co-encadrant Dr. Cédric BLANCHARD, avec qui j'ai réalisé les simulations numériques de ce travail. Il m'a inculqué le goût du travail soigné. Sa pédagogie rédactionnelle de qualité et ses critiques pragmatiques, m'ont permis d'améliorer la clarté et la concision. En plus de son épaullement scientifique, qu'il soit remercié pour ses conseils et son intégrité qu'il m'a prodigués au cours de ses trois dernières années.

Toute ma profonde gratitude à Madame Geneviève FORAY et Monsieur Christophe SAUVAN qui m'ont fait l'honneur de rapporter cette thèse. Merci pour votre temps que vous avez consacré à la lecture de ce manuscrit et surtout vos remarques enrichissantes.

Un grand Merci à l'endroit du président du jury, Monsieur Franck ENGUEHARD et les examinateurs, Messieurs Benoit ROUSSEAU, Christophe SINTUREL, et Madame Émilie SAKAT d'avoir participé à mon jury de thèse et les échanges intéressants durant la soutenance orale.

J'exprime mes sincères remerciements à la directrice du laboratoire CEMHTI Madame CATHERINE BESSADA qui en plus de m'accueillir dans son laboratoire, m'a apporté beaucoup de soutien et d'encouragement pour mener à bien ce travail. Un remerciement en l'endroit de toute la direction et les membres du CEMHTI pour leurs services administratifs, scientifiques et leur sympathie au quotidien.

Un merci spécial à toute l'équipe ORTM notamment à Patrick SIMON le responsable de l'équipe, Yann VAILLS, Mohammed MALKI et Philippe MELIN pour leur bienveillance, leurs aides techniques et scientifiques. Un merci spécial à Lionel COSSON qui m'a fait découvrir l'équipement de la spectroscopie infrarouge, et à Leire DEL CAMPO, Olivier ROZENBAUM pour leurs conseils scientifiques et leurs bonnes humeurs.

Un merci vivement à Cécile GENEVOIS, Emmanuel VERON, Sandra ORY, et Mathieu ALLIX, de m'avoir aidé avec leurs expertises techniques et scientifiques sur l'ensemble des expériences réalisées en diffraction des rayons X, en microscopie électronique en transmission et en calorimétrie différentielle à balayage.

Je remercie également François VIVET d'avoir installé la machine de calcul «BELISAMA» sur laquelle une grande partie des simulations numériques de ce travail a été réalisée et merci aussi à Florent POUPARD pour son assistance technique en informatique.

Un merci à l'endroit du professeur Esidor NTSOENZOK pour ses conseils et son soutien qui m'a apporté tout au long de cette thèse.

Je remercie, mes encadrants de stage, le professeur Jean-Marie NDJAKA de l'université de Yaoundé 1, Dr Emeline DUDOGNON de l'université de Lille, et Dr. Ottou Martin de l'université de Yaoundé 1, d'avoir cru en moi et m'avoir donné l'opportunité de vivre cette belle expérience.

Je remercie de tout coeur mon ami Getaneh Diress, pour son soutien incommensurable, qui a partagé mes moments de peines et de joies durant ses trois années. Ce fût ma plus belle rencontre à Orléans.

Un merci spéciale à mes collègues pour les bons moments de convivialité passés ensemble en particulier Ruth, Kana, Babacar, Mouna ma prof, Alexey et mes voisins de bureau Maxime, César, Marina. Un merci spécial à Ylhem pour ses chocolats et thé énergétiques quotidiennes.

Un grand merci à Jeanne Annick BAMA pour sa compagnie, son écoute, et son soutien quotidien. Je tiens à témoigner ma reconnaissance à Éric Fotso pour ses conseils et son encouragement. Merci à Ange Ndjaka, Vero Brice, Mouhamed Sani pour leur disponibilité et leurs services précieuses.

J'adresse vivement ma gratitude à Garba Mouhaman pour sa compréhension, qui malgré mes humeurs a toujours été là pour m'aider, me soutenir et m'épauler ces trois dernières années de thèse.

Pour finir, un merci chaleureux s'adresse à la team « tu soutiens quand ? » ma famille, mes parents FOUKAP Mariatou et FOSSI Ousmanou, mon frère MOUNCHILI MOUHAMED Tédjani et toute la famille FOSSI pour leur amour, leur soutien et les encouragements. Malgré la distance ils ont toujours su me procurer du bonheur. Je vous aime de tout mon cœur ! Et enfin, Merci à mon rayon de soleil Darakhshan Emna qui est venue illuminer ma vie pendant cette thèse et qui a été très sage pendant ma rédaction.



# TABLE DES MATIÈRES

<b>Remerciements</b>	<b>i</b>
<b>Table des figures</b>	<b>ix</b>
<b>Liste des tableaux</b>	<b>xix</b>
<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>1 Comportement électromagnétique des milieux hétérogènes finement divisés</b>	<b>5</b>
1.1 Introduction . . . . .	6
1.2 Intérêt de l'étude . . . . .	9
1.3 Généralités sur les matériaux hétérogènes . . . . .	10
1.3.1 Définition . . . . .	10
1.3.2 Différence de tailles au sein des matériaux nanodivisés . . . . .	11
1.4 Propriétés électromagnétiques . . . . .	12
1.4.1 Équations de Maxwell et fonctions optiques d'un milieu linéaire homogène et isotrope . . . . .	12
1.4.2 Diffusion par une particule . . . . .	17
1.4.2.1 Théorie de Mie . . . . .	17
1.4.2.2 Approximations de Rayleigh et de l'optique géométrique	20
1.4.2.3 Impact du paramètre de taille sur la diffusion . . . . .	21
1.4.3 Homogénéisation d'un ensemble de particules . . . . .	23

1.5	Théories des milieux effectifs et fonction de la densité spectrale . . . . .	29
1.5.1	Relation de Clausius-Mossotti . . . . .	30
1.5.2	Représentation spectrale de Bergman . . . . .	31
1.5.3	Modes transverses et longitudinaux optiques . . . . .	32
1.5.4	Théorie de la percolation . . . . .	36
1.5.5	Théories de milieux effectifs approchées . . . . .	39
1.5.5.1	Particules sphériques isolées dans une matrice . . . . .	39
1.5.5.2	Milieux ayant une structuration complexe . . . . .	42
1.6	Délimitation des frontières de la fonction diélectrique effective . . . . .	46
1.6.1	Limites de Wiener . . . . .	47
1.6.2	Limites de Hashin-Shtrikman . . . . .	48
1.7	Conclusion . . . . .	49
<b>2</b>	<b>Méthodologies numériques et expérimentales</b>	<b>51</b>
2.1	Introduction . . . . .	52
2.2	Développement multipolaire et outils numériques associés . . . . .	53
2.2.1	Choix de la technique numérique de résolution des équations de Maxwell . . . . .	53
2.2.2	Génération des échantillons numériques . . . . .	55
2.2.2.1	Forme des inclusions et structuration spatiale des milieux numériques . . . . .	55
2.2.2.2	Les différents types de distributions . . . . .	56
2.2.3	Réponse spectrale d'agglomérats de nanoparticules : délimitation de la zone d'étude . . . . .	59
2.2.4	Étude de convergence des degrés multiplicaires . . . . .	61
2.2.5	Extraction des indices effectifs d'agglomérats de nanoparticules . . . . .	64
2.2.5.1	Technique utilisée . . . . .	64
2.2.5.2	Volume élémentaire représentatif . . . . .	66
2.2.5.3	Parties cohérente et incohérente . . . . .	70
2.2.6	Comparaison avec les théories des milieux effectifs . . . . .	72
2.2.7	Domaine de validité du régime quasi-statique . . . . .	73
2.2.8	Influence du facteur de remplissage et de la distance interparticulaire . . . . .	74
2.3	Analyse des indices effectifs obtenus par simulation numérique . . . . .	79
2.3.1	Méthodes d'approximation de la densité spectrale . . . . .	79
2.3.1.1	Approximant de Padé . . . . .	79

2.3.1.2	Fonction polynomiale définie par morceaux : interpolation de Fritsch-Carlson . . . . .	80
2.3.2	Extraction de la densité spectrale par analyse des indices de réfraction obtenus par l'approche multipolaire . . . . .	82
2.4	Caractérisation expérimentale des milieux hétérogènes nanostructurés . .	87
2.4.1	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier . . . . .	87
2.4.2	Microscopie électronique en transmission . . . . .	92
2.4.3	Mesure de la densité . . . . .	93
2.5	Spectres infrarouges de nanocomposites . . . . .	93
2.5.1	Propriétés optiques de MgO et CaO-SiO <sub>2</sub> . . . . .	94
2.5.2	Milieux poreux numériques : impact de la structure . . . . .	95
2.5.3	Extraction de la fonction de densité spectrale . . . . .	97
2.6	Conclusion . . . . .	99
<b>3</b>	<b>Généralisation de l'approche et application aux matériaux réels</b>	<b>101</b>
3.1	Introduction . . . . .	101
3.2	Nanopoudre de silice amorphe . . . . .	102
3.2.1	Origine de la silice et fabrication des échantillons . . . . .	103
3.2.2	Caractérisation microstructurale . . . . .	104
3.2.3	Propriétés optiques du verre de silice massif . . . . .	105
3.2.4	Fonction diélectrique et FDS des nanopoudres de silice compactées	107
3.2.4.1	Spectres infrarouges . . . . .	107
3.2.4.2	Applicabilité de l'homogénéisation . . . . .	109
3.2.4.3	Extraction des fonctions optiques . . . . .	110
3.2.4.4	Évaluation de la fonction de densité spectrale . . . . .	113
3.2.4.5	Estimation du facteur de remplissage . . . . .	115
3.2.4.6	Comparaison avec des théories de milieux effectifs approchées . . . . .	116
3.3	Verres de gallogermanate de zinc . . . . .	121
3.3.1	Caractérisation expérimentale . . . . .	122
3.3.1.1	Synthèse des verres . . . . .	122
3.3.1.2	Images MET des verres synthétisés . . . . .	123
3.3.1.3	Propriétés optiques des verres . . . . .	125
3.3.1.4	Fonction diélectrique du verre GeO <sub>2</sub> . . . . .	127
3.3.1.5	Identification de la composition chimique des nodules . .	129
3.3.2	Simulation numérique . . . . .	135



3.3.2.1	Textures numériques des verres de gallogermante de Zinc	136
3.3.2.2	Détermination de la FDS . . . . .	137
3.3.3	Étape de validation des résultats . . . . .	141
3.4	Conclusion . . . . .	142
<b>Conclusion</b>		<b>145</b>
<b>Bibliographie</b>		<b>155</b>

## TABLE DES FIGURES

1	Chaîne méthodologique employée pour déterminer les inconnues de la représentation de Bergman ( $\varepsilon_i, \varepsilon_m, \varepsilon_{eff}, m_f$ ) . . . . .	3
1.1	Designs de lentilles ayant une distance focale de 4 mm et une ouverture de 4 mm sans (a) et avec (b) un matériau nanocomposite [1]. Pour le design (a), le polymère PMMA a été utilisé seul, tandis que pour (b) la lentille est réalisée avec un nanocomposite $ZrO_2/PMMA$ . L'utilisation d'un composite diminue le volume et augmente les performances de l'objectif. Les flèches indiquent les rayons optimisés du spot à une longueur d'onde de 550 nm. D'après la Réf. [1]. . . . .	7
1.2	Revêtement spectralement sélectif (SSC) pour l'énergie solaire à concentration. (a) Schéma d'un absorbeur solaire constitué d'un tube en acier inoxydable (SS) revêtu du SSC. (b) Réflectance d'un SSC idéal. Dans le spectre solaire (courtes longueurs d'onde), la réflectance est nulle (absorbance égale à 100%); dans le domaine infrarouge, la réflectance est de 100% (émission nulle). Un tel SSC, considéré comme idéal, aura une absorptivité maximale pour l'énergie solaire et une perte de chaleur par rayonnement minimale [2]. . . . .	7

1.3	Schéma (a) d'un microdispositif thermoélectronique et (b) thermophotovoltaïque utilisant un absorbeur d'alumine nanoporeuse recouvert d'un miroir et pouvant être facilement intégré à un émetteur d'électrons ou thermique selon les applications. Une couche d'alumine noire de grande surface est fabriquée avec d'excellentes propriétés photo-thermiques et une absorption supérieure à 93 % sur une large gamme de longueurs d'onde allant du proche infrarouge à l'ultraviolet, c'est-à-dire 250 nm-2500 nm [3].	8
1.4	a) Fluorescence de nanoparticules CdSe-CdS coeur-enveloppe d'un diamètre de 1,7 nm (bleu) à 6 nm (rouge), témoignant du gap d'énergie de la bande interdite des semi-conducteurs en fonction de la taille des particules. b) Représentation schématique de l'effet de taille sur l'écart entre la bande de valence (VB) et la bande de conduction (CB) et sur l'absorption (flèche vers le haut) et la fluorescence (flèche vers le bas). Les particules plus petites ont une bande interdite plus large [4]. . . . .	12
1.5	Parties réelle $\varepsilon'$ et imaginaire $\varepsilon''$ de la fonction diélectrique d'un matériau modèle dans différentes gammes de fréquences (micro-ondes, infrarouge et ultra-violet). La présence d'une bande d'absorption induit de la dispersion dans le milieu. . . . .	15
1.6	Diffusion d'une onde plane monochromatique de longueur d'onde $\lambda$ par une particule sphérique de rayon $r$ et d'indice de refraction $\tilde{n}_i$ plongée dans un milieu d'indice $\tilde{n}_m$ . Les grandeurs $Q_{ext}$ , $Q_{abs}$ et $Q_{diff}$ décrivent respectivement les efficacités d'extinction, d'absorption et de diffusion de l'onde par la particule. . . . .	18
1.7	Distribution angulaire du rayonnement de longueur d'onde $\lambda = 5 \mu\text{m}$ par des particules de tailles variables R (0,1 ; 1 et 50 $\mu\text{m}$ ). Cette figure met en évidence l'influence du paramètre de taille sur la diffusion, illustrant les régimes de Rayleigh, de Mie et de l'optique géométrique. . . . .	21
1.8	Comportement de l'efficacité d'extinction en fonction du rayon $R$ des particules pour différentes valeurs de la longueur d'onde ( $\lambda = 1; 2; 5 \mu\text{m}$ ). Les barres bleu (Rayleigh), rouge (Mie) et verte (optique géométrique) indiquent le domaine d'applicabilité des différents régimes de diffusion associés à chaque distribution angulaire des particules de tailles variables (0,1 $\mu\text{m}$ , 1 $\mu\text{m}$ et 50 $\mu\text{m}$ ). La zone encadrée correspond au régime de diffusion négligeable. . . . .	22

1.9	Conditions d'homogénéisation d'un système hétérogène constitué des particules de diamètre $d$ , de fonction diélectrique $\tilde{\epsilon}_i$ plongées dans une matrice de fonction diélectrique $\tilde{\epsilon}_m$ . L'ensemble est soumis à un rayonnement incident de longueur d'onde $\lambda$ . La condition $\lambda \gg \gg d$ est valable dans le régime quasi-statique. $\tilde{\epsilon}_{eff}$ est la fonction diélectrique du système homogénéisé. . . . .	25
1.10	Régimes de milieux effectifs et théories de milieux effectifs appropriées (MG-Maxwell Garnett; MGM-Maxwell Garnett-Mie; MGMm Maxwell Garnett-Mie avec une réponse magnétique dipolaire). Notons que le régime magnétique dans le cadre du régime effectif restreint n'existe que si le dipôle magnétique domine sur le quadripôle électrique [1]. . . . .	29
1.11	Ajustement avec des modèles de fonction diélectrique, des réflectivités de l'oxyde de magnésium (a), du Quartz (b), et du verre de silice (c). . . . .	34
1.12	Parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique et de l'opposé de l'inverse de la fonction diélectrique de l'oxyde de magnésium (a, b), du Quartz (c, d), et du verre de silice (e, f). Dans l'intervalle de nombres d'onde délimités par $\omega_{TO}$ et $\omega_{LO}$ , la partie imaginaire de $\epsilon$ est presque nulle dans le cas des cristaux mais reste à des valeurs élevées dans le matériau désordonné (SiO <sub>2</sub> vitreuse). . . . .	35
1.13	Parties réelle et imaginaire du paramètre matériau $s$ de la représentation de Bergman pour trois différents matériaux hétérogènes constitués des matrices d'air et d'inclusions l'oxyde de magnésium(a), du Quartz(b), et de la silice vitreuse(c). En dessous : Zoom des zones encadrées décrivant le comportement de $s$ dans la gamme de fréquence $\omega_{TO} - \omega_{LO}$ . . . . .	37
1.14	Représentation schématique des évolutions non linéaires de propriétés des composites (les quatre courbes illustrent le comportement de différentes propriétés) près du seuil de percolation $f_c$ (ligne bleue en pointillé). Les images insérées montrent la répartition spatiale des particules pour différents facteurs de remplissage (avant, au seuil et après la percolation). . . . .	38
1.15	Représentation schématique de la microstructure d'un milieu hétérogène correspondant aux hypothèses de la théorie de Maxwell Garnett. Les inclusions sont des sphères isolées dans la matrice. . . . .	40
1.16	Fonction de densité spectrale réduite $m_f/f$ associée à la théorie de milieux effectif proposée par Felderhof pour différents facteurs de remplissage allant de 5 à 50%. . . . .	42

1.17	Représentation schématique donnée par Milton de la microstructure hiérarchique multiéchelles d'un milieu hétérogène dont le comportement effectif est décrit par la théorie de Bruggeman [5]. À droite, fonction de densité spectrale réduite $m_f/f$ associée à la théorie de Bruggeman pour différents facteurs de remplissage et force de percolation $A_0$ en fonction du facteur de remplissage $f$ . . . . .	43
1.18	Fonction de densité spectrale réduite $m_f/f$ associée à la théorie de milieux effectifs LLL pour différents facteurs de remplissage et force de percolation $A_0$ en fonction du facteur de remplissage $f$ . . . . .	46
1.19	Représentation des limites maximale (a) et minimale (b) de la fonction diélectrique effective selon Wiener. L'association parallèle et perpendiculaire au champ électrique correspondent respectivement à ces limites. . .	47
1.20	Structure périodique présentant la fonction diélectrique effective selon les limites de Hashin-Shtrikman. Chaque coeur de sphère correspond aux inclusions et le revêtement correspond à la matrice [6]. . . . .	48
2.1	a) illustration de la loi normale représentant la distribution des diamètres des particules présentes dans un composite. b) échantillon synthétique de 3 $\mu\text{m}$ de côté généré à partir des caractéristiques de la loi normale, un facteur de remplissage $f = 10\%$ et une distance minimale entre les particules $\delta_m = 6$ nm. c) coupe de la texture cubique. . . . .	57
2.2	Échantillons hétérogènes de forme cubique (40 $\mu\text{m}$ de côté) constitués d'une matrice et d'inclusions sphériques de rayon $r_p = 100$ nm réparties aléatoirement. Un facteur de remplissage de $f = 15\%$ et des distances minimales $\delta_m = 0, 40, 70$ nm ont été utilisés pour la synthèse. Des coupes de 2 $\mu\text{m}$ de coté ont été prélevées sur les images 3D. . . . .	58
2.3	Clusters de particules extraits à partir des échantillons 3D de la figure 2.2. Ces agglomérats de particules sont sous une forme sphérique de rayon effectif $R = 0,85$ $\mu\text{m}$ . La fonction diélectrique de la matrice vaut $\varepsilon_m = 1$ et celle des inclusions est $\varepsilon_i$ de l'équation 2.3. . . . .	59
2.4	Flux rayonnant pour une suspension aléatoire de 90 particules dans l'air par rapport à la fréquence, normalisée à la fréquence de Fröhlich. La distance minimale surface à surface entre les particules est de $\delta_m = 0, 40, 70$ nm. Les parties réelle $\Re(n_p)$ et imaginaire $\Im(n_p)$ de l'indice de réfraction des particules sont également tracées. La gamme $\omega_{TO} - \omega_{LO}$ correspond à la gamme de fréquence où $\Re(n_p) = 0$ . . . . .	60

2.5	Étude de convergence du degré multipolaire d'un cluster de particules de rayon $R$ , de fraction volumique $f$ et de distance minimale interparticulaire $\delta_m$ . Le calcul est réalisé à la longueur d'onde $\lambda$ . Le rayon des particules est $r_p$ et l'indice de réfraction $n_p$ est pris loin des résonances dans la gamme $\omega_{TO} - \omega_{LO}$ . . . . .	62
2.6	Étude de convergence de degré multipolaire dans la zone de résonance d'un agglomérat de particules de taille $R = 1 \mu\text{m}$ , de facteur de remplissage $f = 15\%$ et de distance minimale inter-particules $\delta_m = 40 \text{ nm}$ . Ce calcul a été fait pour $s = 0,35$ . On voit clairement une résonance qui se stabilise pour les degrés multipolaires supérieurs à 12. . . . .	63
2.7	Processus d'extraction de l'indice de réfraction d'un ensemble d'agglomérats de volume sphérique $R = 0,3 \mu\text{m}$ constitués chacun de $N$ particules sphériques d'indice de réfraction $n_p$ . L'étape 1 correspond à l'échantillonnage de 1000 agglomérats dont les particules constitutives de chacun sont réparties différemment et leur fraction volumique est identique. L'étape 2, correspond au calcul du diagramme de diffraction de l'ensemble des clusters moyenné sur 1000 réalisations. L'étape 3 présente le diagramme de diffraction obtenu par la théorie de Mie pour une particule homogène de rayon $R = 0,3 \mu\text{m}$ . Et l'étape 4 montre l'ajustement obtenu en utilisant la méthode des moindres carrés sur les deux diagrammes de diffraction en 2D. . . . .	65
2.9	Puissance individuellement diffusée par 2744 réalisations différentes. $R = 700 \text{ nm}$ , $n_p = 1,780i$ . Le résultat est normalisé par la puissance diffusée par les mêmes systèmes de particules mais sous l'hypothèse d'une diffusion unique. . . . .	69
2.10	Partie réelle de l'indice de réfraction effectif en fonction des longueurs d'ondes $\lambda$ dans la gamme de fréquence $\omega_{TO} - \omega_{LO}$ . Mise en évidence de la transition du régime dynamique vers le régime quasi-statique. . . . .	74
2.11	Évolution de l'écart-type relatif ( $C_\lambda$ ) de la partie réelle de $n_{eff}$ entre $\lambda = 100 \mu\text{m}$ et $\lambda = 10 \mu\text{m}$ pour différentes valeurs de $s$ . . . . .	75
2.15	Partie réelle de l'indice de réfraction effectif à différents facteurs de remplissage. La distance minimale entre les particules est $\delta_m = 40 \text{ nm}$ et la longueur d'onde utilisée pour le calcul est de $\lambda = 100 \mu\text{m}$ . . . . .	83

3.1	Diffractogramme (DRX) de la nanopoudre de silice amorphe commercialisée par IOLITEC, enregistré à température ambiante. Les larges pics de diffusion marquent le caractère amorphe de la nanopoudre de silice. . . .	104
3.2	Images MET, visualisées en champ clair, illustrant la morphologie et la répartition de tailles des particules composant la nanopoudre de silice. Ces images mettent en évidence la présence de fortes interconnexions entre les particules, ce qui conduit à des nanoagrégats très poreux et rigides. . . .	105
3.3	(a) Ajustement du spectre de réflexion du verre de silice avec le modèle de fonction diélectrique gaussien. (b) Parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique du verre obtenues à partir de l'ajustement. . . . .	106
3.4	Réflexivités spéculaires des pastilles de SiO <sub>2</sub> amorphe compactées à différents niveaux de pression. Les lignes épaisses sont les moyennes et les écarts types d'un total de 25 spectres enregistrés pour chaque échantillon. (f) présente la moyenne des 25 spectres acquis pour chaque échantillon. .	108
3.5	Spectres de réflexion spéculaire et normale hémisphérique (NH) de deux pastilles de silice pressées à 0,2 et 1 tonne. La quasi superposition des courbes spéculaires et NH confirme que la diffusion de la lumière par la surface des échantillons est négligeable. . . . .	109
3.6	Mesures de transmission acquises sur des pastilles de KBr contenant 0.5% massique (courbe verte) et quelques traces notées x% (courbe rose) des nanopoudres de SiO <sub>2</sub> . Les courbes discontinues sont des ajustements des spectres réalisés avec l'expression de l'équation 3.1. . . . .	111
3.7	Réflexivités expérimentales des pastilles de silice élaborées à différentes pressions (lignes continues) et ajustements basés sur la théorie de Bergman (lignes en pointillés). . . . .	111
3.8	Comparaison des parties réelles (a) et imaginaires (b) des fonctions diélectriques de la nanopoudre de silice amorphe (rouge) et du verre de SiO <sub>2</sub> (bleu). . . . .	113
3.9	Fonction de densité spectrale ( $m_f$ ) des pastilles compactées avec différents niveaux de pression. Les noeuds correspondent aux points d'interpolation de la méthode FCH. . . . .	114
3.10	Dépendances au facteur de remplissage des paramètres associés aux comportements percolant ( $A_0$ ) et non percolant ( $A_{m_f}$ ) des pastilles de silice (points). Les lignes sont obtenues avec l'équation 1.47 du chapitre 1. . . .	115

3.11	Facteurs de remplissage et barres d'erreur obtenus indépendamment avec des mesures de densité (barres roses) et le moment d'ordre zéro de la FDS apparaissant dans la représentation de Bergman (barre violette). . . . .	116
3.12	Comparaison du spectre de réflectivité de la pastille $P_{0.4t}$ avec les prédictions issues de différentes théories d'homogénéisation. . . . .	117
3.13	Spectre de réflectivité expérimentale de la pastille $P_{0.4t}$ et prédictions obtenues avec le modèle de Lichteneker pour différentes valeurs de $\alpha$ . . . . .	118
3.14	Ajustements de la réflectivité des pastilles obtenus à différentes pressions de compactage avec le modèle de MG. (a) les facteurs de remplissage $f_{MD}$ (obtenus par la mesure de densité) sont fixés et $\varepsilon_i$ varie. (b) les deux quantités varient. . . . .	118
3.15	Parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique des nanoparticules de $\text{SiO}_2$ extraites des ajustements de spectres de réflectivité des pastilles obtenues à différentes pressions de compactage avec la TMEA de MG. Dans le cas ((a) et (b)), les facteurs de remplissage $f_{MD}$ (obtenus par la mesure de densité) sont fixés et $\varepsilon_i$ varie. Dans le second cas ((c) et (d)), les deux quantités varient. Comparaison avec la fonction diélectrique de la silice massive et la fonction diélectrique extraite avec la théorie de Bergman.	119
3.16	Comparaison de la transmittance expérimentale d'une pastille de KBr contenant quelques traces de nanopoudre de $\text{SiO}_2$ avec des spectres calculés à partir des fonctions diélectriques issues de la théorie de la représentation de Bergman et du modèle de Maxwell-Garnett pour deux pressions de compactage ( $P_{0.4t}$ et $P_{0.6t}$ ). . . . .	120
3.17	Processus de synthèse des verres de gallogermanate de zinc par la méthode classique de fusion-trempe. . . . .	123
3.18	Images MET, visualisées en champ clair, illustrant la morphologie et la répartition de taille des nanoparticules dans les systèmes $90\text{GeO}_2$ , $95\text{GeO}_2$ et $97\text{GeO}_2$ . Ces images montrent la présence d'une nanophase (particules sphériques sombres) isolée dans une matrice claire. . . . .	124
3.19	Images MET, visualisées en champ clair, montrant la présence de nanoparticules dans le verre $99\text{GeO}_2$ . Les zones sombres (entourées en blanc) sont des nanoparticules caractéristiques du phénomène de démixtion dans ce système. . . . .	125
3.20	Moyennes des 25 spectres de réflexion des systèmes $100\text{GeO}_2$ , $99\text{GeO}_2$ , $97\text{GeO}_2$ , $95\text{GeO}_2$ et $90\text{GeO}_2$ . . . . .	126



3.21	Ajustement de la réflectivité du système $100\text{GeO}_2$ avec le modèle gaussien.	128
3.22	Parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique du verre $100\text{GeO}_2$ .	128
3.23	Réflectivités des verres $99\text{GeO}_2$ , $97\text{GeO}_2$ , $95\text{GeO}_2$ et $90\text{GeO}_2$ et leurs ajustements basés sur les modèles de MG et Felderhof. L'ajustement du $95\text{GeO}_2$ est réalisé sur une gamme spectrale plus large. . . . .	130
3.24	Facteurs de remplissage de Felderhof en fonction de $\% \text{ZnGa}_2\text{O}_4$ , ajustés par une droite de régression linéaire (bleu). Cette droite passant par l'origine indique le faible pourcentage de $\% \text{ZnGa}_2\text{O}_4$ dans la matrice $\text{GeO}_2$ . .	131
3.25	Parties imaginaires des fonctions diélectriques du verre de $\text{GeO}_2$ (a) et de la nanophase (b) ainsi que leurs décompositions en contributions gaussiennes.(c) Comparaison de (a) et (b). . . . .	133
3.26	Image STEM-HAADF d'une vitrocéramique nanostructurée $80\text{GeO}_2 - 10\text{Ga}_2\text{O}_3 - 10\text{ZnO} (+2, 5\text{Na}_2\text{O})$ avec des cartographies élémentaires associées de Zn (rouge), Ge (jaune) et Ga (bleu) montrant la localisation de Zn et Ga dans les nanophases. (d) Profil de la composition cationique d'un nodule cristallisé. La localisation des 12 points d'analyse est illustrée sur l'image STEM-HAADF associée (en haut) [7]. . . . .	135
3.27	Distribution de taille des verres $99\text{GeO}_2$ , $97\text{GeO}_2$ , $95\text{GeO}_2$ et $90\text{GeO}_2$ . . .	136
3.28	Textures numériques (3D) des verres, $97\text{GeO}_2$ , $95\text{GeO}_2$ et $90\text{GeO}_2$ , générées à l'aide du logiciel Ellipsoid Builder. Les coupes représentées en dessous sont équivalentes à leurs images MET associées. . . . .	137
3.29	Échantillonnages des textures $97\text{GeO}_2$ , $95\text{GeO}_2$ et $90\text{GeO}_2$ , pour l'extraction de $n_{eff}$ . . . . .	138
3.30	Indices de réfractifs effectifs des systèmes $97\text{GeO}_2$ , $95\text{GeO}_2$ et $90\text{GeO}_2$ , ajustés avec la méthode de FCH (à gauche) et la méthode MP(à droite). Comparaison avec les indices selon le modèle MG (à droite). . . . .	139
3.31	Fonctions de densité spectrale des systèmes $97\text{GeO}_2$ , $95\text{GeO}_2$ et $90\text{GeO}_2$ , obtenues par la méthode de MP(a) et la méthode FCH(b). . . . .	140
3.32	Ajustement des spectres expérimentaux des systèmes $97\text{GeO}_2$ , $95\text{GeO}_2$ et $90\text{GeO}_2$ avec le modèle de Bergman, obtenu à partir des résultats expérimentales et numériques. Comparaison avec les modèles approchés de MG et Felderhof. . . . .	142

33 Configuration d'un cluster de sphères de centre commun O et de position  $r_i$ . L'interaction entre une sphère et toutes les autres sphères est prise en compte par le développement en HSV. Le développement de la sphère de rayon  $a_i$  est centré sur l'origine de la sphère de rayon  $a_j$ . . . . . 152



## LISTE DES TABLEAUX

2.1	Écart-type relatif des réalisations sur le système moyenné . . . . .	68
2.2	Ratio des composantes incohérentes et cohérentes du champ diffusé[%]. .	71
2.3	Comparaison des indices effectifs obtenus par la technique des multipôles avec les approches des milieux effectifs et l'approximation dipôles-dipôles	73
2.4	Facteurs de remplissages $f_0$ , $f_E$ , $f_{MP}$ et $f_{FCH}$ correspondant respectivement à la cible théorique, à la fraction volumique d'inclusions des textures générées par le logiciel, les valeurs extraites à l'aide des méthodes de Padé et FCH. Les nomenclatures $f_{5MD40}$ , $f_{10MD40}$ , $f_{15MD40}$ et $f_{20MD40}$ désignent les textures générées pour des facteurs de remplissage $f = 5, 10, 15, 20\%$ respectivement et une distance minimale entre les sphères $\delta_m = 40$ nm . .	87
2.5	Facteurs de remplissage extraits, à l'aide du modèle FCH de la représentation de Bergman, des milieux synthétiques poreux issus de la théorie des milieux effectifs MG. Les constituants de ces milieux sont le MgO et le CaO-SiO <sub>2</sub> . . . . .	99
2.6	Facteurs de remplissage, extraits à l'aide du modèle FCH de la représentation de Bergman, des milieux synthétiques poreux issus de la théorie des milieux effectifs LLL. Les constituants de ces milieux sont le MgO et le CaO-SiO <sub>2</sub> . Les paramètres $A_0$ et $A_{mf}$ , correspondent respectivement aux forces de percolations et aux poids des parties non percolantes.	99

---

3.1	Valeurs des paramètres $A_0$ et $A_{m_f}$ utilisés pour ajuster les moyennes des spectres de réflectivité, de la hauteur mesurée ( $h$ ), des facteurs de remplissage obtenus par des mesures de densité ( $f_{MD}$ ), par la théorie de Bergman ( $f$ ) et de MG ( $f_{MG}$ ) pour chaque échantillon. . . . .	117
3.2	Facteurs de remplissage $f_{MG}$ , $f_F$ correspondant aux fractions volumiques de la nanophase présente dans les verres démixés de gallogermanate de zinc obtenus à l'aide de TMEA (MG et Felderhof). . . . .	131
3.3	Aires des gaussiennes composant les contributions aux parties imaginaires des fonctions diélectriques des nodules et du verre de $\text{GeO}_2$ dans la gamme des nombres d'ondes supérieurs à $700 \text{ cm}^{-1}$ . Le ratio des sommes présenté sur la dernière ligne du tableau donne une estimation de la fraction volumique occupée par les tétraèdres $\text{GeO}_4$ dans la nanophase. . . . .	134
3.4	Facteurs de remplissage des verres démixés et des textures numériques. $f_{MG}$ , $f_F$ donne les valeurs extraites avec les TMEA de MG et de Felderhof à partir des réflectivités infrarouges des verres démixés. $f_{TN}$ correspond aux valeurs des textures numériques évaluées par la méthode de Monte Carlo. $f_{FCH}$ et $f_{MP}$ correspondent aux facteurs de remplissage des textures numériques extraits à l'aide des méthodes FCH et MP. . . . .	141

## Acronymes

PMMA	Polyméthacrylate de méthyle
TME	Théories des milieux effectifs
TMEA	Théories des milieux effectifs approchées
MG	Maxwell Garnett
MGMm	Maxwell Garnett Mie
LLL	Landau-Lifshitz-Looyenga
TE	Mode transverse électrique
TM	Mode transverse magnétique
NH	Normal hémisphérique
UEMA	Unrestricted Effective-Medium Approximation
MDM	Méthodes de Développement Multipolaires
FIR	Far infrared
MIR	Middle infrared
NIR	Near infrared
HSV	Harmoniques Sphériques Vectorielles
VER	Volume Élémentaire Représentatif
MP	Approximant de Padé
FCH	Fritsch-Carlson-Hilbert
MCT	Mercure-Cadmium-Tellure
FEM	Finite Element Method
MET	Microscopie Électronique en Transmission
FDTD	Finite Difference Time Domain
DDA	Discrete Dipole approximation

## Symboles

$r, d$	Rayon et diamètre des particules
$D, R$	Rayon et diamètre de l'agglomérat des particules
$\lambda$	Longueur d'onde du rayonnement
$x$	Paramètre de taille
$\vec{E}$	Champ électrique
$\vec{H}$	Champ magnétique
$\omega$	la pulsation
$\omega_{TO}$	Fréquence optique transverse
$\omega_{LO}$	Fréquence optique longitudinale
$\varepsilon_i$	Fonction diélectrique des inclusions
$\varepsilon_m$	Fonction diélectrique de la matrice
$\varepsilon_{eff}$	Fonction diélectrique effective
$m_f$	Fonction de densité spectrale
$n_m$	Indice de réfraction du milieu hôte
$n_i$	Indice de réfraction des inclusions
$R$	Réflexion à l'interface
$K_m$	Vecteur d'onde
$C_{ext}$	Section efficace d'extinction
$C_{abs}$	Section efficace d'absorption
$C_{diff}$	Section efficace de diffusion
$Q_{ext}$	Efficacité d'extinction
$Q_{abs}$	Efficacité d'absorption
$Q_{diff}$	Efficacité de diffusion
$I_0$	Intensité incidente
$a_l^r$	Coefficients de diffusion magnétique de Mie
$b_l^r$	Coefficients de diffusion électrique de Mie
$\langle \vec{E}_{diff} \rangle$	Champ moyen
$\delta \vec{E}$	Champ diffusé
$c$	Vitesse de la lumière dans le vide
$\langle \vec{S}_{tot} \rangle$	Moyenne du vecteur de Poynting total
$\langle \vec{S}_{tot} \rangle$	Vecteur moyenné du champ cohérent
$\delta_i$	Distance interparticulaire
$P_{incoh}, P_{coh}$	Composantes incohérente et cohérente du champ diffusé

$\gamma_{jTO,LO}$	Amortissements associés aux modes transverse et longitudinal
$\omega_{TO,LO}$	Nombres d'onde associés aux modes transverse et longitudinal
$s$	Paramètre matériau
$d_E$	dimension de l'espace
$A_0$	Force de percolation
$f$	Facteur de remplissage
$\delta_m$	Distance minimale interparticule
$H$	Fonction d'Heaviside
$p$	Paramètre lié au matériau
$t$	Exposant critique
$f_c$	Seuil de percolation
$\delta$	Fonction de Dirac
$G_s$	Réponse scalaire
$\bar{T}$	Matrice de transfert
$u$	variable aléatoire
$\sigma$	Écart type
$\bar{u}$	Moyenne
$P$	Densité de probabilité
$\omega_p$	Fréquence plasma
$\omega_F$	Fréquence de Fröhlich
$L$	Degré multipolaire
$A_n$	Résidus
$s_n$	Positions des pôles
$q$	Nombre total de pôles
$H_k$	Fonctions de base de Hermite cubiques
$R_{NH}$	Réflexivité normale hémisphérique
$I_E$	Interférogramme du flux mesuré pour l'échantillon
$I_M$	Interférogramme de la référence infragold
$I_S$	Interférogramme de la sphère sans échantillon
$I_0$	Interférogramme de l'échantillon sans source
$TF$	Transformée de Fourier
$R_{FIR}$	Réflexion spéculaire
$I_E^A$	Interférogramme du flux mesuré pour l'échantillon sans source
$I_M^A$	Interférogramme du flux mesuré pour le miroir sans source



$m_p$	Masse de l'échantillon
$V$	Volume
$d_p$	Diamètre de la pastille
$h_p$	Hauteur de la pastille
$\rho$	Densité du matériau

## Signes mathématiques

- \* Conjugaison d'un nombre complexe
- $\wedge$  Produit vectoriel

## Indices

<i>abs</i>	absorption
<i>ext</i>	extinction
<i>inc</i>	incident
<i>sca</i>	diffusion
<i>eff</i>	effectif
<i>i</i>	inclusion
<i>m</i>	matrice
<i>coh</i>	cohérent
<i>incoh</i>	incohérent
<i>tot</i>	total

# INTRODUCTION GÉNÉRALE

Le secteur des matériaux vit actuellement une révolution qui résulte de la conjonction et de la concomitance de plusieurs facteurs. Aujourd'hui, les nouvelles voies de synthèse et de récentes avancées technologiques permettent d'élaborer des structures complexes basées sur un mélange de phases et des designs intégrant plusieurs échelles. Les progrès fulgurants des techniques de caractérisation et la puissance de calcul accessible à la simulation numérique rendent possible une nouvelle forme d'ingénierie des matériaux où la créativité et l'optimisation prennent tous leurs sens. Ces progrès ouvrent la voie à l'émergence de nouvelles classes de composites aux propriétés très prometteuses.

Dans les domaines de l'optique et du rayonnement thermique, une compréhension approfondie du comportement électromagnétique de ces matériaux devrait faciliter la conception et la fabrication de matériaux ayant des propriétés inédites que l'on ne trouve pas dans la nature. L'intérêt croissant pour ce champ d'investigation explique la forte croissance du nombre de publications scientifiques traitant de problématiques de design et d'optimisation des matériaux [8, 9, 10, 11]. Ces travaux montrent l'importance de disposer de données solides sur les constituants et de bien comprendre les mécanismes physiques à l'origine de leurs comportements.

L'un des principaux axes de recherche de l'équipe ORTM<sup>1</sup> du laboratoire CEMHTI est orienté vers la caractérisation des propriétés thermo-optiques des milieux hétérogènes à différentes échelles. Le domaine d'étude est fonction de la longueur d'onde et de la taille des hétérogénéités. Les comportements aux longueurs d'onde petites par rapport à la dimension caractéristique des hétérogénéités sont étudiées dans le cadre de l'optique géométrique. Le recourt à la résolution numérique des équations de Maxwell est inévitable pour caractériser leurs réponses aux échelles intermédiaires, de l'ordre de

---

1. ORTM : Optique et Rayonnement Thermique des Matériaux

la longueur d'onde. En revanche, pour les systèmes hétérogènes intégrant une échelle d'hétérogénéité bien plus petite que la longueur d'onde du rayonnement, la diffusion de la lumière est négligeable et il est possible de travailler dans le cadre du régime quasi statique. Sous certaines conditions, ces milieux se comportent comme des milieux homogènes et leur comportement peut être décrit à l'aide de grandeurs effectives.

Cette thèse utilise le cadre général de la représentation de Bergman pour étudier et prédire le comportement de nanocomposites biphasiques. Il s'agit d'une théorie de milieux effectifs qui permet d'évaluer la fonction diélectrique effective d'un milieu hétérogène homogénéisable à partir des propriétés des constituants et la répartition spatiale de la matière. Sa formulation nous donne la possibilité de déterminer une des quatre quantités apparaissant dans son expression intégrale, (i) la fonction diélectrique de la matrice ( $\varepsilon_m$ ) (ii) celle des inclusions ( $\varepsilon_i$ ) (iii) la fonction diélectrique effective ( $\varepsilon_{eff}$ ) et (iv) la fonction de densité spectrale (FDS) prenant en compte l'influence de l'arrangement spatial de la matière ( $m_f$ ), à partir de la connaissance des trois autres.

L'originalité de ce travail s'exprime à travers le développement d'une méthodologie dédiée à la caractérisation fine des propriétés optiques et structurales des milieux hétérogènes nanodivisés (voir fig.1). Elle repose sur des outils expérimentaux (spectroscopie infrarouge et microscopie électronique en transmission), des codes numériques (approche multipolaire) et des procédures pour déterminer ces inconnues. Le volet numérique permettra de générer des textures virtuelles et d'extraire leur indice de réfraction effectif en utilisant l'approche multipolaire basée sur le formalisme de la T-matrix. En ce qui concerne la partie expérimentale, la microscopie électronique en transmission (MET) donnera accès à la microstructure des nanocomposites. De son côté, la spectroscopie infrarouge permettra de caractériser les propriétés optiques des nanocomposites (fonctions diélectriques des hétérogénéités, de la matrice et effective).

Ce manuscrit est constitué de trois chapitres structurés de la manière suivante :

- Le premier chapitre est consacré à la présentation de l'état des connaissances sur le comportement électromagnétique des nanocomposites et de l'intérêt de cette étude. L'influence de la différence de taille au sein des nanocomposites et leurs propriétés électromagnétiques sont évoquées. Nous présentons également les différentes théories des milieux effectifs qui seront utilisées dans la suite et leurs FDS respectives.
- Le second chapitre décrit les approches numérique et expérimentale de la méthodologie développée au cours de cette thèse. Cette section est scindée en quatre

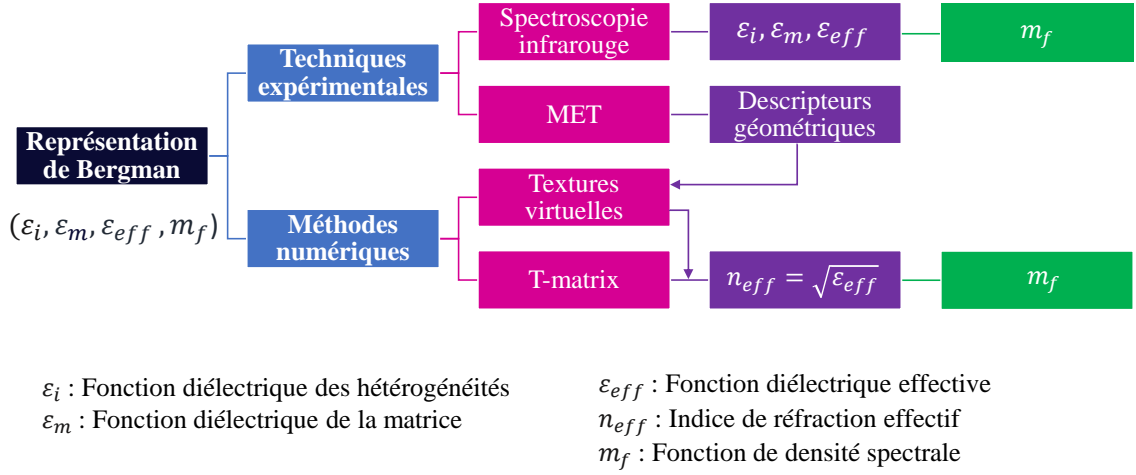


FIG. 1 – Chaîne méthodologique employée pour déterminer les inconnues de la représentation de Bergman  $(\varepsilon_i, \varepsilon_m, \varepsilon_{eff}, m_f)$ .

parties. Dans la première, sont présentées la génération des échantillons numériques et la procédure d'extraction des indices effectifs dans la gamme  $\omega_{TO} - \omega_{LO}$  en utilisant la technique T-matrix. La deuxième partie est consacrée à l'analyse des indices de réfraction effectifs, à la présentation de l'approximant de Padé et de la méthode d'interpolation de Fritsch-Carlson permettant d'extraire la FDS. La troisième partie est dédiée à la présentation des techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation des nanocomposites. Enfin, la dernière section montre à travers l'étude de milieux poreux numériques l'impact de la microstructure sur les propriétés optiques et la procédure d'extraction de la FDS à partir des spectres infrarouges.

- Au dernier chapitre, la méthodologie est généralisée et étendue à l'étude de milieux hétérogènes réels. Nous décrivons dans un premier temps la procédure utilisée pour récupérer la fonction diélectrique et la FDS de pastilles d'une nanopoudre de silice compactées à différents niveaux de pression. Puis, nous montrons qu'il est possible d'identifier les fonctions optiques des constituants d'un jeu de verres démixés de gallo-germanates de zinc ainsi que leurs compositions chimiques et le facteur de remplissage de la nanophase.



# CHAPITRE 1

## COMPORTEMENT ÉLECTROMAGNÉTIQUE DES MILIEUX HÉTÉROGÈNES FINEMENT DIVISÉS

### Sommaire

---

<b>1.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>6</b>
<b>1.2</b>	<b>Intérêt de l'étude</b>	<b>9</b>
<b>1.3</b>	<b>Généralités sur les matériaux hétérogènes</b>	<b>10</b>
1.3.1	Définition	10
1.3.2	Différence de tailles au sein des matériaux nanodivisés	11
<b>1.4</b>	<b>Propriétés électromagnétiques</b>	<b>12</b>
1.4.1	Équations de Maxwell et fonctions optiques d'un milieu linéaire homogène et isotrope	12
1.4.2	Diffusion par une particule	17
1.4.3	Homogénéisation d'un ensemble de particules	23
<b>1.5</b>	<b>Théories des milieux effectifs et fonction de la densité spectrale</b>	<b>29</b>
1.5.1	Relation de Clausius-Mossotti	30
1.5.2	Représentation spectrale de Bergman	31
1.5.3	Modes transverses et longitudinaux optiques	32
1.5.4	Théorie de la percolation	36
1.5.5	Théories de milieux effectifs approchées	39

<b>1.6</b>	<b>Délimitation des frontières de la fonction diélectrique effective . . . . .</b>	<b>46</b>
1.6.1	Limites de Wiener . . . . .	47
1.6.2	Limites de Hashin-Shtrikman . . . . .	48
<b>1.7</b>	<b>Conclusion . . . . .</b>	<b>49</b>

---

## 1.1 Introduction

L'intérêt pour les matériaux hétérogènes ayant une structuration spatiale à l'échelle nanométrique n'a cessé de croître ces dernières décennies. L'innovation dans le domaine des méthodes de synthèse et les leviers de contrôle que ces systèmes intègrent naturellement ont fortement contribué à leur développement et sont à l'origine du large éventail de nouvelles applications auxquelles ils sont associés. En effet, leurs propriétés et plus particulièrement leur réponse électromagnétique peuvent être contrôlées en ajustant des paramètres tels que la fraction volumique de l'une des phases en présence, la taille et la forme des inclusions, plus généralement la répartition spatiale de la matière, ainsi que la composition des éléments constitutifs [12, 13, 8, 1]. La faculté de pouvoir sélectionner un mélange de phases et de construire des structures intégrant potentiellement plusieurs échelles, rend envisageable des designs complexes qui ouvrent le champ des possibles et autorisent l'émergence de propriétés originales. Il devient possible de concevoir des matériaux avec des propriétés optiques adaptées à une application particulière. Nous pouvons citer par exemple :

- Les nanocomposites à matrice polymère, contenant des nanoparticules d'oxyde, utilisés pour dimensionner des composants permettant d'optimiser les performances de systèmes d'imagerie optique [1]. L'ajout d'inclusions nanométriques d'oxyde de zirconium dans une matrice en polyméthacrylate de méthyle (PMMA) permet d'améliorer fortement la qualité d'une lentille par rapport au PMMA seul, en réduisant la taille du spot de 278  $\mu\text{m}$  à 124  $\mu\text{m}$  (figure 1.1).
- Les revêtements à absorption sélective pour les capteurs solaires (SSC). La figure 1.2 illustre le design d'un revêtement spectralement sélectif à haute performance. Il peut être utilisé dans le but de concevoir des absorbeurs solaires avec des efficacités thermiques élevées pour des systèmes d'énergie à concentration solaire à hautes températures. Moon *et al.* [2] ont fabriqué un SSC à partir de nanostructures multi-

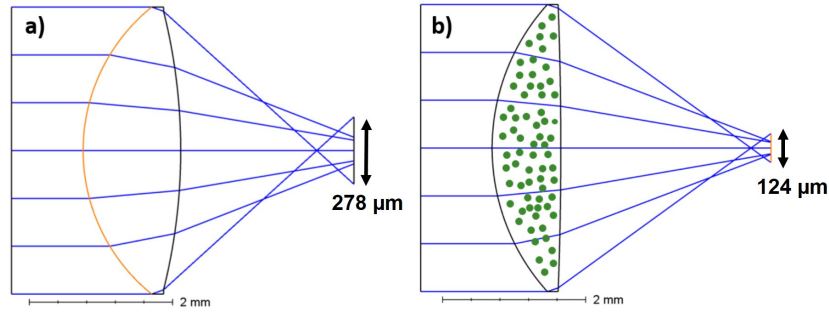


FIG. 1.1 – Designs de lentilles ayant une distance focale de 4 mm et une ouverture de 4 mm sans (a) et avec (b) un matériau nanocomposite [1]. Pour le design (a), le polymère PMMA a été utilisé seul, tandis que pour (b) la lentille est réalisée avec un nanocomposite  $ZrO_2/PMMA$ . L'utilisation d'un composite diminue le volume et augmente les performances de l'objectif. Les flèches indiquent les rayons optimisés du spot à une longueur d'onde de 550 nm. D'après la Réf. [1].

échelles (10 nm - 10  $\mu$ m) et se sont servis de théories des milieux effectifs (TME) pour optimiser les propriétés optiques de ces structures.

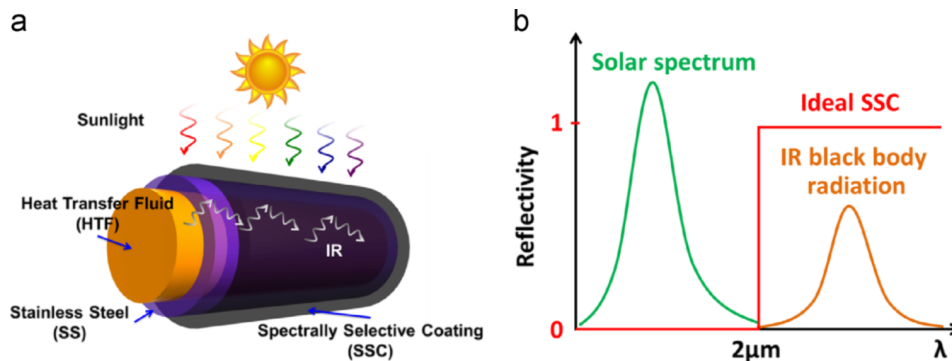


FIG. 1.2 – Revêtement spectralement sélectif (SSC) pour l'énergie solaire à concentration. (a) Schéma d'un absorbeur solaire constitué d'un tube en acier inoxydable (SS) revêtu du SSC. (b) Réflectance d'un SSC idéal. Dans le spectre solaire (courtes longueurs d'onde), la réflectance est nulle (absorbance égale à 100%) ; dans le domaine infrarouge, la réflectance est de 100% (émission nulle). Un tel SSC, considéré comme idéal, aura une absorptivité maximale pour l'énergie solaire et une perte de chaleur par rayonnement minimale [2].

□ Les matériaux nanoporeux sont souvent utilisés dans des applications où une isolation thermique haute performance est nécessaire, ou encore en tant que revêtements fortement absorbants comme par exemple les films d'alumine nanoporeux déposés sur



un substrat d'alumine. Ces systèmes sont utilisés dans des dispositifs de conversion d'énergie en thermophotovoltaïque et en thermoélectronique (figure 1.3) pour obtenir une capacité d'absorption supérieure à 93 % sur une large gamme de longueurs d'onde [250 – 2500 nm] [3].

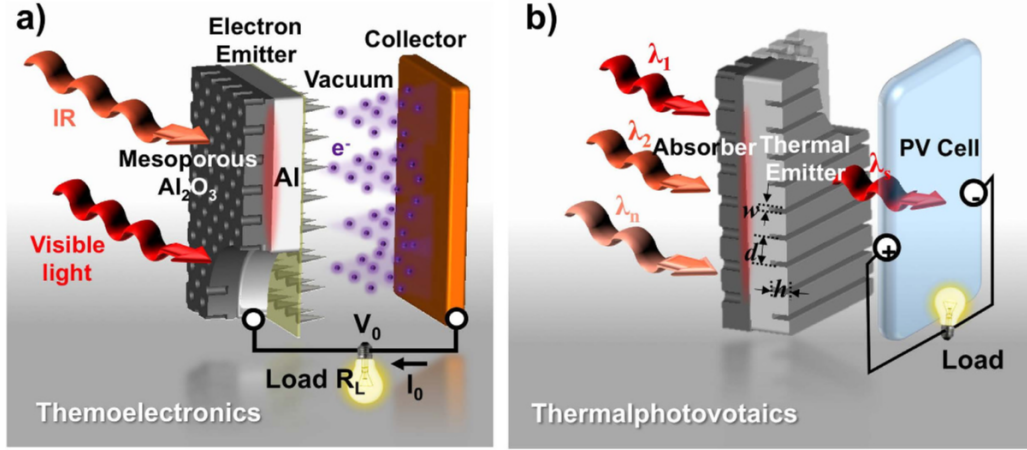


FIG. 1.3 – Schéma (a) d'un microdispositif thermoélectronique et (b) thermophotovoltaïque utilisant un absorbeur d'alumine nanoporeuse recouvert d'un miroir et pouvant être facilement intégré à un émetteur d'électrons ou thermique selon les applications. Une couche d'alumine noire de grande surface est fabriquée avec d'excellentes propriétés photo-thermiques et une absorption supérieure à 93 % sur une large gamme de longueurs d'onde allant du proche infrarouge à l'ultraviolet, c'est-à-dire 250 nm-2500 nm [3].

Une meilleure compréhension du comportement de ces matériaux et de la relation entre leur microstructure et leurs propriétés est indispensable pour optimiser leur développement. Ceci explique l'existence de nombreuses publications [14, 15, 8, 16, 17, 18] visant à comprendre les mécanismes physiques à l'origine de comportements électromagnétiques inhabituels. Plusieurs approches spécifiques de milieux effectifs comme celles de Maxwell Garnett [19], Felderhof [20], Bruggeman [21], Lichtenecker [22] et le cadre plus général proposé par Bergman [23, 24] permettent de prédire les propriétés diélectriques de nanocomposites. Bien évidemment, ces TME ne s'appliquent que pour des conditions très spécifiques qui seront précisées ultérieurement. La taille des hétérogénéités ou la dimension caractéristique liée à l'interpénétration des composants,  $r$ , doivent être très largement inférieures à la longueur d'onde  $\lambda$  du rayonnement ( $r \ll \lambda$ ) pour que le milieu hétérogène puisse être homogénéisé. Dans ces conditions, les champs électrique  $\vec{E}$  et magnétique  $\vec{H}$  peuvent être considérés comme étant constants sur une distance bien plus grande que la dimension caractéristique des hétérogénéités. Cette approximation est dite quasi-statique car le cadre

de l'électrostatique est alors suffisant pour rendre compte du comportement de ces structures. Les propriétés électromagnétiques (fonction diélectrique ou indice de réfraction complexe) caractéristiques de ce type de milieu sont dites «effectives». Dans ce chapitre, nous allons présenter l'idée générale de la thèse et les notions indispensables à la compréhension du comportement électromagnétique des nanocomposites telles que :

(i) la procédure de résolution des équations de Maxwell pour ces types de matériaux et en particulier la théorie généralisée de Mie [25].

(ii) les conditions d'applicabilité des TME en lien avec leurs microstructures.

La représentation de Bergman sera au centre de notre étude grâce à sa capacité à découpler les fonctions diélectriques des constituants, la fonction diélectrique effective et l'influence de la distribution spatiale des hétérogénéités du milieu. Enfin, notons que seuls des mélanges de phases binaires seront étudiés dans ce mémoire.

## 1.2 Intérêt de l'étude

Le comportement électromagnétique des nanocomposites est souvent complexe. Cela rend leur étude difficile et explique l'intérêt de la communauté des matériaux de disposer de nouvelles approches et d'outils adaptés pour la caractérisation de ces structures ainsi que des propriétés de leurs constituants. En particulier, la question de l'impact de l'aspect des hétérogénéités et de leur distribution spatiale sur leur réponse doit être traitée très précisément car elle conditionne la qualité des résultats obtenus et la robustesse des conclusions issues des études. L'utilisation de fonctions optiques ou de TME approchées est fréquemment à l'origine des difficultés rencontrées par les outils numériques d'analyse lors de la simulation de leurs réponses. En effet, le choix d'une TME doit être basé sur sa capacité à rendre compte de l'architecturation de la microstructure (distribution spatiale, forme et taille des hétérogénéités) du milieu composite. C'est l'une des raisons pour lesquelles la représentation de Bergman est de première importance quand il s'agit d'étudier dans les moindres détails et de façon fiable les propriétés optiques de ce type de matériaux. Le principal avantage de cette théorie est sa capacité à séparer la dépendance à la composition chimique (fonctions diélectriques de la matrice et des hétérogénéités) de l'impact de la géométrie (arrangement spatial des hétérogénéités) sur la fonction diélectrique effective. Par conséquent, s'il est possible de déterminer indépendamment, grâce à des outils numériques et/ou expérimentaux, trois des quatre quantités (fonctions diélectriques de (i) la matrice, (ii) des inclusions, (iii) effective ainsi que (iv) la fonction de densité spectrale décrivant l'arrangement spatial des hétérogénéités) qui apparaissent

dans la théorie de Bergman, celle-ci permet l'extraction de la quatrième quantité. Dans ce mémoire de thèse, nous développons une nouvelle méthodologie basée sur la théorie de Bergman qui combine des outils expérimentaux (la spectroscopie infrarouge et la microscopie électronique en transmission) et des outils numériques (développement multipolaire) pour extraire les propriétés optiques de milieux hétérogènes finement divisés. Cette procédure nous permettra d'établir des règles sur le choix des TME appropriées à chaque microstructure et de mettre en place une procédure de caractérisation des milieux composites selon la ou les quantités que l'on cherche à déterminer lors d'une étude. Une fois que le lien entre ces paramètres est établi, on peut alors conduire un travail d'optimisation de la fonctionnalité optique souhaitée.

## 1.3 Généralités sur les matériaux hétérogènes

### 1.3.1 Définition

Un matériau hétérogène ou matériau multiphasé est constitué d'au moins deux phases de natures différentes non miscibles ayant des propriétés physico-chimiques spécifiques. Les matériaux hétérogènes peuvent être classés en différentes catégories parmi lesquelles :

- Les composites sont constitués soit d'une matrice et d'inclusions qui composent la phase discontinue du milieu (hétérogénéités pouvant avoir la forme de particules ou de fibres), soit de phases interpénétrées. Leurs propriétés électromagnétiques dépendent de celles des phases qui les composent, généralement appelées constituants, du facteur de remplissage (fraction volumique) et de l'arrangement spatial de la matière. On verra plus tard que dans le cadre de la théorie de Bergman, l'information sur la géométrie est contenue dans une fonction de densité spectrale, déjà mentionnée plus haut.
- Les multicouches sont constituées d'une superposition de couches homogènes de natures différentes. Leurs propriétés électromagnétiques dépendent de celles des couches constituant l'ensemble, de leurs épaisseurs, du nombre et de l'ordre de leur superposition.

Ce mémoire de thèse se focalisera essentiellement sur les composites. Il faut également noter que nous nous sommes intéressés uniquement aux matériaux hétérogènes biphasiques incluant des composants isotropes.

### 1.3.2 Différence de tailles au sein des matériaux nanodivisés

Lorsque la taille des inclusions ou la dimension caractéristique de l'enchevêtrement se situe à l'échelle nanométrique, c'est à dire, est comprise entre 1 et 100 nm [26], ces matériaux sont dits nanodivisés. De tels milieux ont la particularité de pouvoir présenter des propriétés singulières par rapport à leur analogue de dimension macroscopique. En dessous d'un certain seuil de taille, les propriétés électromagnétiques des nanocomposites dépendent de leur dimension caractéristique. Ce paramètre « taille » fait leur intérêt, et il peut être mis à profit dans les applications. En d'autres termes, la taille étant contrôlable lors de leur synthèse, il est possible de l'ajuster pour optimiser une propriété physique en fonction du besoin. Cependant, une distribution de tailles dans ce domaine peut rendre l'analyse de la réponse complexe car dans ce cas les propriétés optiques du composite dépendent de celles de chacune des hétérogénéités. L'hypothèse d'un milieu constitué de deux phases n'est donc pas valide et les TME présentées plus loin dans ce chapitre ne sont plus directement applicables [27] pour une distribution de particules de très petites tailles (typiquement inférieures à 1 nm dans le cas des oxydes et à 10 nm dans le cas des semi-conducteurs pour des longueurs d'onde situées dans la gamme du visible). En effet, la permittivité diélectrique d'un composite est une quantité macroscopique qui s'obtient en faisant la moyenne sur un volume contenant un grand nombre d'atomes ou de molécules, mais dont la taille reste petite par rapport à la longueur d'onde du rayonnement [28]. Dans le cas de particules de faibles dimensions, un effet de confinement<sup>1</sup> quantique peut subvenir et affecter la permittivité diélectrique à des rayons de l'ordre du rayon de Bohr de l'exciton [29]. Ce rayon de Bohr dépend de la nature du matériau. En cas de confinement, la fonction diélectrique du matériau varie en fonction de la taille des hétérogénéités. La figure 1.4 illustre un exemple concret de la variation de la fluorescence en fonction de la taille des nanoparticules colloïdales CdSe-CdS. La fluorescence est bleu pour les particules de diamètre 1,7 nm et devient rouge pour des particules de l'ordre de 6 nm de diamètre. En principe, lorsque la taille des nanoparticules devient suffisamment grande, le phénomène de confinement disparaît et ses propriétés convergent rapidement vers celles du matériau massif. Pour éviter cette variabilité des propriétés optiques au sein d'un même milieu composite, tous les échantillons caractérisés dans ce travail ont été choisis de manière à ne pas présenter ce phénomène de confinement.

---

1. Le confinement d'un exciton (paire électron-trou) se produit lorsque la taille de la particule devient proche du rayon de Bohr (distance électron-trou).

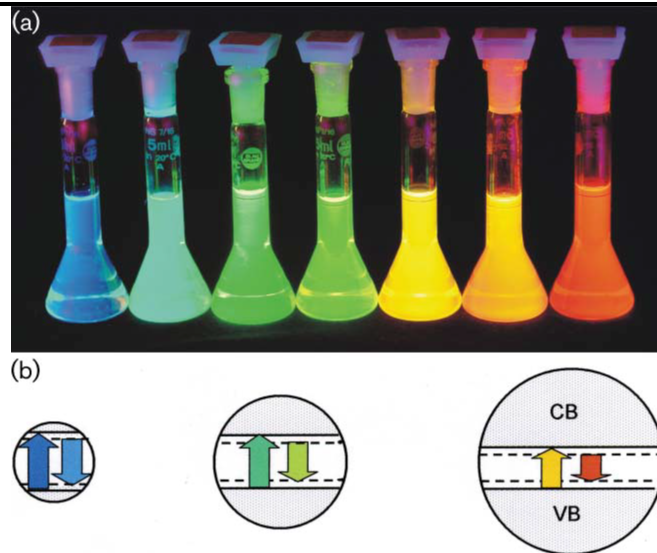


FIG. 1.4 – a) Fluorescence de nanoparticules CdSe-CdS coeur-enveloppe d'un diamètre de 1,7 nm (bleu) à 6 nm (rouge), témoignant du gap d'énergie de la bande interdite des semi-conducteurs en fonction de la taille des particules. b) Représentation schématique de l'effet de taille sur l'écart entre la bande de valence (VB) et la bande de conduction (CB) et sur l'absorption (flèche vers le haut) et la fluorescence (flèche vers le bas). Les particules plus petites ont une bande interdite plus large [4].

## 1.4 Propriétés électromagnétiques

Cette section commence par un rappel des équations de Maxwell et introduit les grandeurs physiques permettant de décrire le comportement électromagnétique de nano-composites absorbants ou diffusants. La théorie de Mie qui est une solution particulière des équations de Maxwell pour une particule sphérique illuminée par une onde plane sera introduite. De plus, une étude plus détaillée sur le régime des milieux effectifs sera présentée.

### 1.4.1 Équations de Maxwell et fonctions optiques d'un milieu linéaire homogène et isotrope

L'interaction lumière/matière est décrite par les équations de Maxwell. Ces dernières permettent de déterminer le comportement d'un milieu caractérisé par une distribution de charges et de courants, soumis à une onde électromagnétique définie elle-même par son champ électrique  $\vec{E}$  et son champ magnétique  $\vec{H}$ . Dans le cas d'un milieu diélectrique homogène et isotrope (sans charge libre, ni courant libre), les équations de Maxwell sont

les suivantes :

$$\overrightarrow{\text{rot}} \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}, \quad (1.1)$$

$$\overrightarrow{\text{rot}} \vec{H} = \frac{\partial \vec{D}}{\partial t}, \quad (1.2)$$

$$\text{div} \vec{D} = 0, \quad (1.3)$$

$$\text{div} \vec{B} = 0, \quad (1.4)$$

où  $\vec{B}$  est l'induction magnétique et  $\vec{D}$  désigne le déplacement électrique. Lors de l'interaction avec le milieu matériel, l'onde électromagnétique génère une polarisation  $\vec{P}$  du milieu. Cette polarisation, dite induite, est engendrée par une redistribution des charges dans la matière. Dans le cas d'un milieu linéaire isotrope, elle est reliée à la susceptibilité électrique complexe  $\tilde{\chi}$  par la relation :

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \tilde{\chi} \vec{E}, \quad (1.5)$$

où  $\varepsilon_0 = 8,8541878128(13) \times 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$  est la permittivité du vide. Le déplacement électrique  $\vec{D}$  engendré au sein du matériau est la somme de la polarisation du vide et de la polarisation induite.

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \varepsilon_0 (1 + \tilde{\chi}) \vec{E} = \varepsilon_0 \tilde{\varepsilon} \vec{E}. \quad (1.6)$$

Dans cette expression,  $\tilde{\varepsilon}$  représente la permittivité relative complexe aussi appelée fonction diélectrique. C'est l'une des principales grandeurs qui caractérisent le comportement électromagnétique d'un milieu homogène. Elle sera fondamentale dans le cadre de l'utilisation de la représentation de Bergman.

De façon analogue, l'induction magnétique  $\vec{B}$  s'obtient à partir de la relation constitutive suivante :

$$\vec{B} = \mu_0 \tilde{\mu} \vec{H}, \quad (1.7)$$

*CHAPITRE 1. COMPORTEMENT ÉLECTROMAGNÉTIQUE DES MILIEUX  
HÉTÉROGÈNES FINEMENT DIVISÉS*

---

où  $\mu_0 = 1,25663706212(19) \times 10^{-7} \text{ N} \cdot \text{A}^{-2}$  et  $\tilde{\mu}$  sont respectivement la perméabilité du vide et la perméabilité relative du matériau. Si le milieu est non magnétique ( $\tilde{\mu} = 1$ ), l'indice de réfraction complexe  $\tilde{n}$  correspond simplement à la racine carrée de la fonction diélectrique :

$$\boxed{\tilde{n} = n + ik = \sqrt{\tilde{\varepsilon}} = \sqrt{\varepsilon' + i\varepsilon''}}. \quad (1.8)$$

Dans le cas d'un dioptre plan,  $\tilde{n}$  décrit le comportement d'une onde électromagnétique au niveau de l'interface à travers les lois de Snell-Descartes et les relations de Fresnel. Cette grandeur physique décrit également la diffusion du rayonnement par une particule ou par un milieu hétérogène. Elle est composée d'une partie réelle  $n$  nommée indice de réfraction et d'une partie imaginaire  $k$  appelée indice ou coefficient d'extinction. Dans le cas d'un milieu linéaire homogène et isotrope ces deux grandeurs sont des scalaires. A partir de l'équation 1.8, on obtient les relations suivantes :

$$\varepsilon' = n^2 - k^2, \quad (1.9)$$

$$\varepsilon'' = 2nk, \quad (1.10)$$

$$n = \sqrt{\frac{\sqrt{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} + \varepsilon'}{2}}, \quad (1.11)$$

$$k = \sqrt{\frac{\sqrt{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} - \varepsilon'}{2}}. \quad (1.12)$$

Les grandeurs  $\tilde{n}$  et  $\tilde{\varepsilon}$  sont des fonctions optiques qui décrivent le comportement électromagnétique de milieux homogènes et isotropes en fonction de la fréquence. Les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique quantifient respectivement la dispersion du rayonnement dans le milieu et son absorption. La figure 1.5 illustre une évolution typique des parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique d'un matériau diélectrique en fonction du nombre d'onde dans les différents domaines de fréquences (micro-ondes, infrarouge et ultra-violet). Sur cet exemple on peut observer les trois prin-

ci-dessous, les différents mécanismes physiques à l'origine de contributions à la fonction diélectrique :

$$\tilde{\varepsilon} = 1 + \tilde{\chi}_r + \tilde{\chi}_v + \tilde{\chi}_e. \quad (1.13)$$

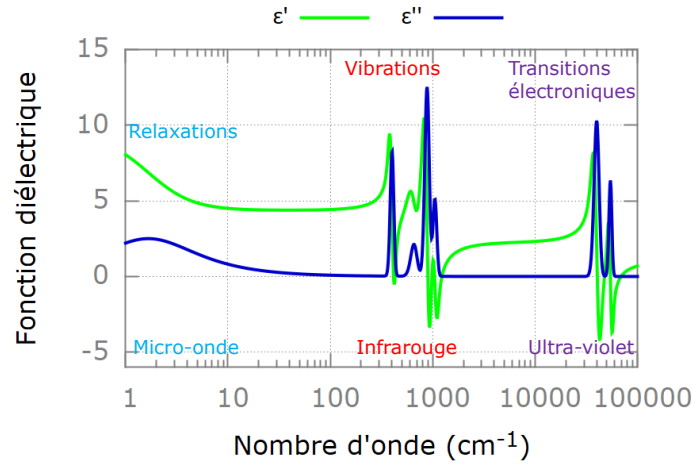


FIG. 1.5 – Parties réelle  $\varepsilon'$  et imaginaire  $\varepsilon''$  de la fonction diélectrique d'un matériau modèle dans différentes gammes de fréquences (micro-ondes, infrarouge et ultra-violet). La présence d'une bande d'absorption induit de la dispersion dans le milieu.

- $\tilde{\chi}_e$  désigne la susceptibilité électronique. Elle regroupe les contributions situées à haute fréquence dues aux transitions électroniques caractéristiques du milieu (domaine du rayonnement ultraviolet). Cette contribution sert également à définir la constante diélectrique haute fréquence :  $\varepsilon_\infty = 1 + \tilde{\chi}_e$
- $\tilde{\chi}_v$  intègre les contributions des bandes d'absorption apparaissant dans le domaine de l'infrarouge lointain et moyen. Elles sont générées par les phonons actifs infrarouge dans les milieux cristallins et plus généralement par les mouvements vibrationnels polaires.
- $\tilde{\chi}_r$  correspond à la contribution située à basse fréquence. Elle est liée aux processus de relaxation pouvant être associés à la mobilité de charges au sein des structures ou aux mouvements de réorientation de dipôles.

Si on s'intéresse uniquement au comportement des milieux diélectriques dans le domaine de l'infrarouge, leur fonction diélectrique peut être reproduite à l'aide de deux



types de modèles. Le premier rend compte de la réponse de la dynamique vibrationnelle des cristaux. Il s'agit du modèle de Lorentz ou modèle à trois paramètres qui est défini par l'expression suivante :

$$\tilde{\varepsilon}(\omega) = \varepsilon_\infty + \sum_{j=1}^n \frac{\Delta\varepsilon_j \omega_{jTO}^2}{\omega_{jTO}^2 - \omega^2 - i\gamma_{jTO}\omega}, \quad (1.14)$$

La contribution diélectrique  $\Delta\varepsilon_j$ , le nombre d'onde<sup>2</sup>  $\omega_{jTO}$  et l'amortissement  $\gamma_{jTO}$  correspondent aux caractéristiques de la composante transverse optique (TO) du phonon  $j$ .

Lorsque la microstructure du milieu est dominée par le désordre, le modèle précédent n'est plus adapté et il faut le remplacer par un modèle prenant en compte l'élargissement inhomogène des bandes d'absorption. Lorsque celui-ci domine et c'est le cas pour une grande majorité de verres, le modèle gaussien permet de réaliser un ajustement précis des spectres de ces milieux. Sa formulation mathématique s'écrit de la façon suivante [30] :

$$\tilde{\varepsilon}(\omega) = \varepsilon_\infty + \sum_{j=1}^n \tilde{g}_j(\omega) = \varepsilon_\infty + \sum_{j=1}^n \frac{2A_j}{\sqrt{\pi}} [D(\bar{\omega}_{j,+}) - D(\bar{\omega}_{j,-})] + iA_j [e^{-\bar{\omega}_{j,-}^2} - e^{-\bar{\omega}_{j,+}^2}], \quad (1.15)$$

Dans cette expression  $A_j$  correspond à l'amplitude de la bande d'absorption d'indice  $j$  et  $\bar{\omega}_{j,\pm} = 2\sqrt{\ln 2} \frac{\omega \pm \omega_j}{\sigma_j}$  sont des grandeurs réduites incluant la position  $\omega_j$  de la gaussienne et sa largeur à mi-hauteur  $\sigma_j$ .  $D$  désigne la fonction spéciale de Dawson  $D(u) = e^{-u^2} \int_0^u e^{t^2} dt$ .

Ces modèles satisfont le principe de causalité, les parties réelle  $\varepsilon'$  et imaginaire  $\varepsilon''$  sont reliées par les relations de Kramers-Krönig [31]. Ils permettent également d'évaluer des grandeurs expérimentales. Pour une surface plane et optiquement lisse située à la frontière d'un milieu opaque, le spectre de réflexion à l'interface  $R$  est fixé par les relations de Fresnel. Sous incidence normale, il peut être calculé à l'aide de la formule suivante :

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\tilde{\varepsilon}(\omega)} - 1}{\sqrt{\tilde{\varepsilon}(\omega)} + 1} \right|^2, \quad (1.16)$$

---

2. Dans la suite, les dépendances spectrales des grandeurs sont exprimées en fonction du nombre d'onde  $\omega$  qui correspond à l'inverse de la longueur d'onde ( $\omega = \frac{1}{\lambda}$ ). Son unité est le  $\text{cm}^{-1}$ .

Dans le cas des milieux composites, d'autres phénomènes physiques tels que la diffusion du rayonnement peuvent apparaître et les relations précédentes ne s'appliquent plus en toutes circonstances. Nous allons décrire dans la suite quelques aspects du comportement général de ces matériaux et préciser les conditions qui doivent être satisfaites pour qu'un milieu hétérogène soit homogénéisable.

### 1.4.2 Diffusion par une particule

La diffusion par une particule dépend de sa taille, de sa morphologie, de son indice de réfraction complexe et de la longueur d'onde du rayonnement incident. Il existe trois principaux régimes de diffusion selon le rapport entre la taille caractéristique de la particule (assimilable à un rayon  $r$ ) et la longueur d'onde  $\lambda$  du rayonnement dans le vide. Pour identifier les différentes situations, on définit généralement un paramètre de taille  $x$  par la relation suivante :

$$x = \frac{2\pi r n_m}{\lambda}, \quad (1.17)$$

où  $n_m$  est l'indice de refraction du milieu hôte encore appelé matrice. Le paramètre de taille  $x$  permet de caractériser le régime de diffusion et de se placer potentiellement dans le cadre d'approximations permettant de faciliter la résolution du problème électromagnétique.

- Si  $x \ll 1$ , la diffusion est faible et peut être traitée dans le cadre de l'approximation de Rayleigh.
- Si  $x \sim 1$ , la diffusion est complexe et nécessite la résolution des équations de Maxwell. Il existe de nombreux cas pratiques où les particules sont sphériques ou quasi-sphériques, l'utilisation de la théorie de Mie doit être alors privilégiée.
- Si  $x \gg 1$ , l'approximation de l'optique géométrique est applicable et le lancer de rayons est approprié pour résoudre ce type de cas.

Nous allons discuter en détail chaque cas de figure dans la section suivante.

#### 1.4.2.1 Théorie de Mie

Issue de la théorie électromagnétique, la théorie de Mie encore appelée théorie de Lorentz-Mie a été introduite par le physicien danois Ludvig Lorentz et le physicien allemand Gustav Mie en 1908 [32] comme une solution rigoureuse des équations de Maxwell. Elle traite le problème de diffusion d'une particule homogène unique, sphérique

de taille arbitraire [33]. Lorsqu'une onde monochromatique de longueur  $\lambda$  illumine une particule sphérique de rayon  $r$  et d'indice de refraction  $\tilde{n}_i$  immergée dans un milieu hôte non absorbant d'indice de refraction  $\tilde{n}_m = n_m + i0$ , la particule absorbe et diffuse une partie du rayonnement. La grandeur caractéristique de ces phénomènes physiques est la section efficace d'extinction  $C_{ext}$  qui est la somme des sections efficaces d'absorption  $C_{abs}$  et de diffusion  $C_{diff}$  de la particule définie par :

$$C_{ext} = C_{abs} + C_{diff}. \quad (1.18)$$

Ces sections efficaces s'obtiennent en calculant les flux des vecteurs de Poynting de diffusion et d'extinction à travers une surface entourant le diffuseur et en faisant le ratio avec  $I_0$ , la puissance incidente par unité de surface [34]. Elles sont donc homogènes à une surface (en  $\text{m}^2$ ) et représentent une mesure de la capacité d'une particule à intercepter le flux incident. Cette surface peut s'étendre en dehors des limites géométriques de la particule. Elle dépend de la morphologie, la taille de la particule, la longueur d'onde du rayonnement, des fonctions optiques de la particule et du milieu hôte.

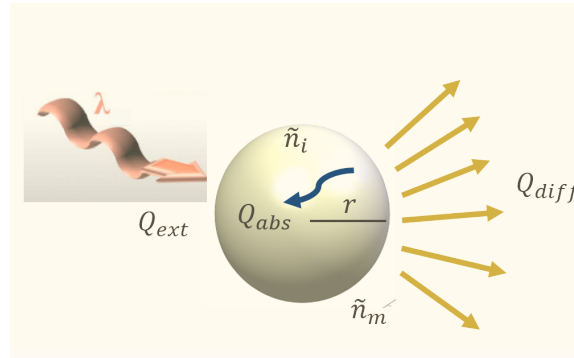


FIG. 1.6 – Diffusion d'une onde plane monochromatique de longueur d'onde  $\lambda$  par une particule sphérique de rayon  $r$  et d'indice de refraction  $\tilde{n}_i$  plongée dans un milieu d'indice  $\tilde{n}_m$ . Les grandeurs  $Q_{ext}$ ,  $Q_{abs}$  et  $Q_{diff}$  décrivent respectivement les efficacités d'extinction, d'absorption et de diffusion de l'onde par la particule.

Dans ce qui précède, nous avons supposé que le milieu hôte est non-absorbant. Il est utile, ici, de préciser que la théorie de Mie est valable quand le milieu hôte est absorbant. En revanche, le calcul des quantités d'échelle mésoscopique de l'équation 1.18 est beaucoup plus délicat puisque l'intensité incidente  $I_0$  n'est pas constante ; elle décroît à mesure qu'elle pénètre dans le milieu. Autrement dit, on ne peut pas affirmer que l'onde incidente sur une particule de forme sphérique et de rayon  $r$  voit une section

géométrique de  $\pi r^2$  en milieu absorbant. En milieu non-absorbant on peut, au contraire, définir les efficacités d'extinction  $Q_{ext}$ , d'absorption  $Q_{abs}$  et de diffusion  $Q_{diff}$  comme le rapport entre la section efficace de la particule et celle associée à sa géométrie :

$$Q_{ext} = \frac{C_{ext}}{\pi r^2}, \quad (1.19)$$

$$Q_{abs} = \frac{C_{abs}}{\pi r^2}, \quad (1.20)$$

$$Q_{diff} = \frac{C_{diff}}{\pi r^2}. \quad (1.21)$$

Sous forme de séries infinies, les sections efficaces sont exprimées comme suit (la démonstration détaillée des équations ci-dessous se trouve dans les références [34, 33]) :

$$C_{ext} = \frac{2\pi}{k_m^2} \Re \sum_{l=1}^{\infty} (2l+1)(a_l^r + b_l^r), \quad (1.22)$$

$$C_{diff} = \frac{2\pi}{k_m^2} \sum_{l=1}^{\infty} (2l+1)(|a_l^r|^2 + |b_l^r|^2), \quad (1.23)$$

où  $\Re$  représente la partie réelle,  $k_m = \frac{2\pi n_m}{\lambda}$  est le vecteur d'onde.  $a_l^r$  et  $b_l^r$  sont les coefficients de diffusion magnétique et électrique de Mie. En pratique, ils sont exprimés via les dérivées logarithmiques des fonctions de Riccati-Bessel [33]. Ces coefficients dépendent des paramètres de taille, du ratio ( $\tilde{m} = \frac{\tilde{n}_i}{\tilde{n}_m}$ ) entre les indices de réfraction de la particule et celui de la matrice et de  $l$ , l'ordre du développement ;  $l = 1$  correspondant au dipôle,  $l = 2$  au quadripôle, etc. Pour les applications numériques, il est important de bien dimensionner  $l$  afin d'alléger les calculs tout en ayant un résultat qui converge. Plusieurs conditions sont utilisées dans la littérature pour fixer les valeur de  $l$ . Par exemple, Modest *et al.* [35] ont montré que, connaissant la longueur d'onde et le rayon de la particule, il est possible de négliger tous les termes d'ordre  $l$  supérieur au double du paramètre de taille  $x$ . On peut aussi citer les travaux de Bohren et Huffman [36] qui donnent une

valeur limite maximale  $l_{max}$  définie par :

$$l_{max} = (x + 4x^{\frac{1}{3}} + 2), \quad (1.24)$$

Pour une particule, la valeur  $l = 1$  est suffisante pour résoudre un problème de diffusion si  $x \ll 1$ . Mais en toute rigueur, une étude préalable de convergence est nécessaire, notamment, comme nous le montrerons dans la suite de cet exposé, pour des particules, même petites, en interaction.

Un autre paramètre important pour quantifier la diffusion des particules est la fonction de phase. Elle correspond à la distribution angulaire du rayonnement diffusé par les particules. Autrement dit, c'est la probabilité pour qu'une onde incidente soit diffusée dans une direction donnée. Dans le cadre de la théorie de Mie, il est possible de calculer la fonction de phase à partir des coefficients  $a_l^r$  et  $b_l^r$  [33].

#### 1.4.2.2 Approximations de Rayleigh et de l'optique géométrique

La théorie de Rayleigh a été développée par John William Strutt Rayleigh en 1871 bien avant celle de Mie. Elle décrit la diffusion de la lumière par des petites particules et est contenue à l'intérieur de la théorie de Mie. Cette solution de diffusion unique est utilisée pour expliquer un certain nombre de phénomènes physiques dans la nature. Par exemple, la couleur bleu du ciel et celle du coucher du soleil. La particule est considérée comme un dipôle oscillant qui émet des ondes secondaires de fréquence identique dans toutes les directions de l'espace. L'onde diffusée est donc l'ensemble de ces ondes secondaires. La diffusion est dite élastique c'est-à-dire que l'onde émise ne devrait pas avoir une longueur d'onde différente de l'onde incidente. En principe, dans ce cas de figure, les particules sont considérées être non absorbantes mais il est bien connu que pour un faible paramètre de taille, la formulation de Rayleigh apparaît comme un cas limite de la solution de Mie et il n'est, par conséquent, pas nécessaire de faire des restrictions sur la nature absorbante ou non des particules.

À l'autre bout du spectre, lorsque le paramètre de taille devient grand devant la longueur d'onde du rayonnement ( $x \gg 1$ ), on retrouve l'approximation de l'optique géométrique. Ce régime est qualifié d'asymptotique en raison du fait que les fonctions de Bessel – apparaissant dans le développement en harmoniques sphériques de la théorie de Mie – se simplifient largement dans ce cas de figure. En outre, la diffusion s'effectue essentiellement vers l'avant dans ce régime. Dans une représentation schématique, on

peut imaginer pouvoir suivre la propagation du faisceau incident à travers la particule puisque la taille de cette dernière est beaucoup plus grande que la longueur d'onde. Cette vision, associée aux lois de Fresnel et de Descartes, constitue le socle des méthodes de tracer de rayons ou de lancer de photons.

En résumé, la théorie de Mie est une théorie générale pour résoudre un problème de diffusion par une particule sphérique homogène de rayon arbitraire bien qu'il existe des méthodes pour étudier également les particules non homogènes [37, 38] et de forme arbitraire (ellipsoïde, cylindre) [39, 40, 41].

### 1.4.2.3 Impact du paramètre de taille sur la diffusion

On a pu remarquer à la lecture des paragraphes précédents sur les théories appropriées pour résoudre un problème de diffusion que le paramètre de taille est une grandeur qui fixe l'indicatrice de diffusion par une particule. Pour évaluer l'impact de  $x$  sur la diffusion, on peut évaluer la fonction de phase de particules de tailles différentes puisque cette dernière dépend de la direction des rayonnements incident et diffusé. Considérons à titre d'exemple trois particules sphériques de rayons 0, 1; 1 et 50  $\mu\text{m}$ , toutes homogènes et de même indice optique  $n = 1,5$ , plongées chacune dans un milieu hôte d'indice  $n_m = 1$  (le vide). De plus, nous supposons qu'elles sont soumises à un rayonnement incident dirigé de la gauche vers la droite de longueur d'onde  $\lambda = 5 \mu\text{m}$ . La figure 1.7

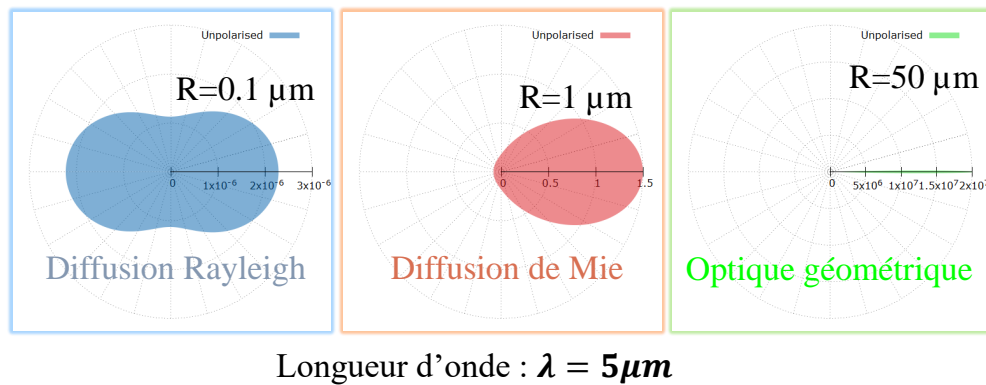


FIG. 1.7 – Distribution angulaire du rayonnement de longueur d'onde  $\lambda = 5 \mu\text{m}$  par des particules de tailles variables  $R$  (0,1; 1 et 50  $\mu\text{m}$ ). Cette figure met en évidence l'influence du paramètre de taille sur la diffusion, illustrant les régimes de Rayleigh, de Mie et de l'optique géométrique.

présente les distributions angulaires de la diffusion des particules dans les trois régimes

de diffusion (Rayleigh, Mie et optique géométrique). Au fur et à mesure que la taille de la particule augmente par rapport à la longueur d'onde du rayonnement, la fonction de phase se rapproche d'un pic vers l'avant et la quantité de lumière rétro-diffusée diminue par rapport à celle diffusée vers l'avant. Pour le régime de diffusion de Rayleigh ( $R = 0,1 \mu\text{m}$ ), une diffusion relativement isotrope ayant la forme d'un rayonnement dipolaire est observée, alors que dans le régime de Mie ( $R = 1 \mu\text{m}$ ) le rayonnement diffusé devient asymétrique. L'optique géométrique ( $R = 50 \mu\text{m}$ ) est, quant à elle, caractérisée par une forte diffusion vers l'avant.

Sur la figure 1.8, nous avons tracé l'évolution de  $Q_{ext}$  en fonction du rayon de la particule pour trois longueurs d'onde ( $\lambda = 1, 2$  et  $5 \mu\text{m}$ ).

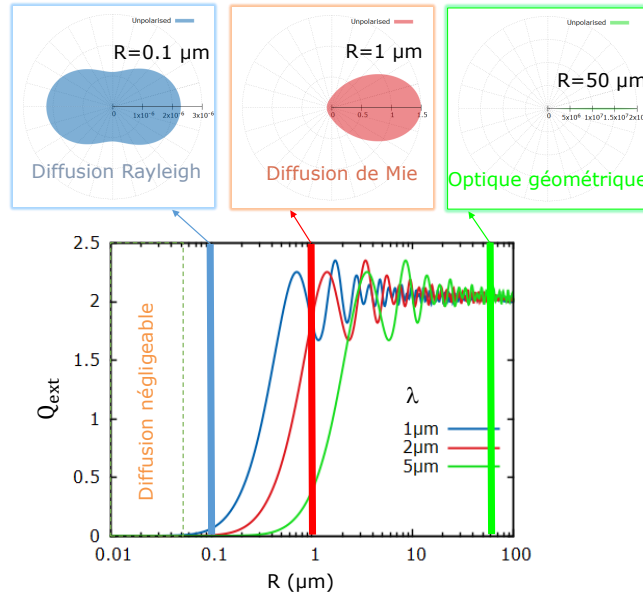


FIG. 1.8 – Comportement de l'efficacité d'extinction en fonction du rayon  $R$  des particules pour différentes valeurs de la longueur d'onde ( $\lambda = 1; 2; 5 \mu\text{m}$ ). Les barres bleu (Rayleigh), rouge (Mie) et verte (optique géométrique) indiquent le domaine d'applicabilité des différents régimes de diffusion associés à chaque distribution angulaire des particules de tailles variables ( $0, 1 \mu\text{m}$ ,  $1 \mu\text{m}$  et  $50 \mu\text{m}$ ). La zone encadrée correspond au régime de diffusion négligeable.

Si la taille de la particule (verte) est très grande devant la longueur d'onde du rayonnement (optique géométrique), les efficacités d'extinction sont presque constantes en fonction de  $R$ . Les efficacités oscillent de moins en moins et tendent vers une valeur  $Q_{ext} = 2$ . Cette valeur différente de l'unité constitue le paradoxe de l'extinction, c'est-

à-dire la capacité d'une grosse particule à atténuer une énergie deux fois supérieure à celle interceptée par sa section géométrique[42]. En fait, le paradoxe n'est qu'apparent et s'explique si on prend en compte la part d'énergie diffractée par le contour de la sphère. Lorsque le paramètre de taille est très grand, l'onde est essentiellement diffractée vers l'avant et les sections efficaces d'absorption et de diffusion prennent des valeurs identiques, d'où la valeur deux pour l'efficacité d'extinction.

Quand la taille du diffuseur est de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde du rayonnement (régime de Mie), l'efficacité d'extinction augmente progressivement jusqu'à une valeur maximale : c'est le phénomène de résonance géométrique ou morphologique conséquence des interférences entre l'onde incidente et l'onde diffusée. Puis, ces efficacités d'extinction diminuent et oscillent autour de  $Q_{ext} = 2$ .

Pour une particule de paramètre de taille  $x \ll 1$  (bleu), on observe la fameuse loi de puissance en  $x^4$ , signature du régime de Rayleigh quand l'absorption est négligeable. En effet, pour de petites particules, il est possible d'estimer les coefficients d'extinction et de diffusion à l'aide des formules suivantes :

$$Q_{ext}^{Rayleigh} = 4x\Im\frac{\tilde{m}^2 - 1}{\tilde{m}^2 + 2} + \frac{8}{3}x^4\Re\left[\left(\frac{\tilde{m}^2 - 1}{\tilde{m}^2 + 2}\right)^2\right], \quad (1.25)$$

$$Q_{diff}^{Rayleigh} = \frac{6}{x^2}|a_1^r|^2 = \frac{8}{3}x^4\left|\frac{\tilde{m}^2 - 1}{\tilde{m}^2 + 2}\right|^2, \quad (1.26)$$

où on a supposé ici que  $|\tilde{m}|x \ll 1$ . En outre, l'efficacité d'absorption  $Q_{abs}^{Rayleigh}$  peut être évaluée en utilisant la différence des deux expressions précédentes.

Lorsque la taille du diffuseur est extrêmement petite par rapport à la longueur d'onde du rayonnement (zone encadrée), la diffusion devient négligeable.

### 1.4.3 Homogénéisation d'un ensemble de particules

Cette partie décrit le phénomène de diffusion d'une onde par un ensemble de particules et s'intéresse également aux conditions où l'homogénéisation devient possible. Plusieurs paramètres comme l'indice de réfraction des particules, le nombre de



particules, la fraction volumique et la distance inter-particules<sup>3</sup> sont pris en compte pour décrire le comportement électromagnétique d'un milieu hétérogène finement divisé.

Considérons un ensemble constitué de très nombreuses particules ayant un diamètre identique  $d$  et la même fonction diélectrique  $\tilde{\epsilon}_i$ . Les particules sont réparties aléatoirement dans une matrice sphérique de diamètre  $D$  et de fonction diélectrique  $\tilde{\epsilon}_m$ . Soumettons l'ensemble à un rayonnement dont la longueur d'onde  $\lambda$  est très grande devant la dimension des diffuseurs et bien supérieure à la taille du système (Figure 1.9). Dans ces conditions et si le système particules/matrice constitue un volume représentatif du milieu hétérogène associé, son comportement optique macroscopique est similaire à celui d'un milieu homogène puisque la diffusion devient négligeable dans la limite des grandes longueurs d'onde [44, 45]. En effet, un champ électromagnétique traversant une section caractéristique d'un tel système peut être considéré, d'un point de vue microscopique, comme uniforme à chaque instant si l'observateur se trouve en champ lointain, on parle d'une approximation quasi-statique. Les particules polarisables peuvent interagir les unes avec les autres par leurs champs électriques induits sur une échelle de temps beaucoup plus petite que celle du changement de phase du rayonnement et la réponse peut suivre le champ extérieur instantanément. Une description sur la base de l'électrostatique peut donc être autorisée. En outre, la réponse diélectrique de ce système hétérogène peut être décrite par une fonction diélectrique moyennée  $\tilde{\epsilon}_{eff}$  qui est la fonction diélectrique effective du système, on parle alors d'homogénéisation. Les équations constitutives pour un système effectif sont similaires à celles d'un milieu homogène. En effet, la fonction diélectrique  $\tilde{\epsilon}$  est simplement remplacée par la résultante effective  $\tilde{\epsilon}_{eff}$ . Le déplacement électrique devient alors :

$$\vec{D} = \epsilon_0 \tilde{\epsilon}_{eff} \vec{E}, \quad (1.27)$$

L'indice de réfraction effectif est également défini par :

$$\tilde{n}_{eff} = \sqrt{\tilde{\epsilon}_{eff}}, \quad (1.28)$$

---

3. La distance entre les particules nous renvoie à la notion de phénomène de diffusion dépendante ou indépendante [43] qui marque la frontière, parfois floue, entre des régimes où l'interaction entre les particules doit être prise en compte ou pas.

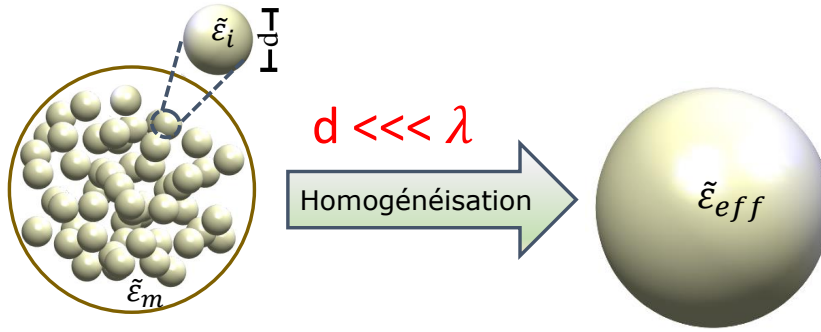


FIG. 1.9 – Conditions d’homogénéisation d’un système hétérogène constitué des particules de diamètre  $d$ , de fonction diélectrique  $\tilde{\epsilon}_i$  plongées dans une matrice de fonction diélectrique  $\tilde{\epsilon}_m$ . L’ensemble est soumis à un rayonnement incident de longueur d’onde  $\lambda$ . La condition  $\lambda \gg d$  est valable dans le régime quasi-statique.  $\tilde{\epsilon}_{eff}$  est la fonction diélectrique du système homogénéisé.

Cependant en pratique, l’approximation quasi-statique ne peut s’appliquer qu’avec un certain degré d’approximation. Il existe toujours des effets dynamiques dont l’intensité peut être importante et qui doivent donc être préalablement évalués. Par exemple, il existe des gammes de fréquences où des effets de champ proche entraînent des comportements résonants [46]. L’homogénéisation n’est alors pas respectée en ce sens qu’on peut observer une diffusion non négligeable du rayonnement. Ce phénomène de résonances est un des points importants étudiés dans ce mémoire, il sera développé au chapitre suivant. De plus, contrairement aux milieux homogènes où la réponse électromagnétique est constante, on peut observer une variation de comportement pour différentes réalisations du système constituées d’hétérogénéités distribuées de façon aléatoire. Dans ce cas, pour pouvoir extraire précisément la fonction  $\tilde{\epsilon}_{eff}$  (donc un indice de réfraction effectif) il est nécessaire de décomposer le champ électrique en deux composantes : le champ moyen  $\langle \vec{E}_{diff} \rangle$  correspondant à la partie cohérente du rayonnement et le champ variant diffus  $\delta \vec{E}$  qui décrit la partie incohérente [47, 48].

$$\vec{E}_{diff} = \langle \vec{E}_{diff} \rangle + \delta \vec{E}, \quad (1.29)$$

où  $\langle \delta E \rangle = 0$  est la moyenne d’ensemble sur de nombreuses réalisations spatiales différentes. Les équations de Maxwell dans un milieu diélectrique composite peuvent toujours se réduire à une équation de Helmholtz mais, alors, c’est la fonction diélectrique

effective de l'ensemble du composite et le champ moyen qui sont mis en jeu :

$$\vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \langle \vec{E}_{diff} \rangle + \tilde{\epsilon}_{eff} \frac{\omega^2}{c^2} \langle \vec{E}_{diff} \rangle = 0, \quad (1.30)$$

où  $c$  et  $\omega$  correspondent respectivement à la vitesse de la lumière dans le vide et la pulsation. Ces équations ont pour solution des ondes planes comme dans le cas des milieux homogènes. Le découplage du champ diffusé en partie cohérente et incohérente permet d'avoir une partie invariante translationnelle (cohérente) du rayonnement dans un milieu hétérogène qui aura toujours des propriétés habituelles (cohérence spatiale, direction de propagation et une polarisation bien définie) d'une onde dans un milieu homogène. Théoriquement, on peut toujours associer un indice effectif au champ moyen, quelle que soit l'intensité de la partie incohérente [48].

La détermination de l'indice de réfraction effectif est généralement basée sur le calcul des champs électromagnétiques suivant différentes techniques. (i) soit en calculant le rapport du déplacement électrique  $\langle \vec{D} \rangle$  et du champ électrique  $\langle \vec{E} \rangle$  moyennés sur un volume représentatif du milieu hétérogène étudié :  $\tilde{\epsilon}_{eff} = \langle \vec{D} \rangle / (\epsilon_0 \langle \vec{E} \rangle)$  [11]. (ii) soit en calculant les coefficients de réflexion et de transmission d'une plaque inhomogène constituée d'une distribution de particules et en les comparant avec les coefficients analytiques qui s'appliquent à une plaque homogène [6]. La méthode employée dans ce mémoire, consiste à calculer le champ électromagnétique diffusé par plusieurs agglomérats sphériques constituées de particules sphériques<sup>4</sup>, puis à comparer avec la réponse d'une sphère homogène pour laquelle le champ diffusé est donné par la théorie de Mie. Pour cela,  $\tilde{n}_{eff}$  est déterminé à partir du vecteur de Poynting qui décrit l'intensité du rayonnement diffusé par les agglomérats. Le vecteur de Poynting total noté  $\langle \vec{S}_{tot} \rangle$  est donné par la relation :

$$\langle \vec{S}_{tot} \rangle = \langle \vec{E}_{diff} \wedge \vec{H}_{diff}^* \rangle, \quad (1.31)$$

où  $\vec{H}_{diff}^*$  est le conjugué du champ magnétique diffusé. Cette équation donne l'information sur le champ total diffusé par le milieu inhomogène. Pour évaluer la partie cohérente et la partie incohérente du champ diffusé (Eq.1.29), on est amené à plutôt considérer le

---

4. Dans toutes les réalisations, la fraction volumique est maintenue constante alors que la position des particules varie.

vecteur de Poynting construit à partir des champs moyennés. On notera cette quantité  $\langle \vec{S}_{coh} \rangle$  :

$$\langle \vec{S}_{coh} \rangle = \langle \vec{E}_{diff} \rangle \wedge \langle \vec{H}_{diff}^* \rangle . \quad (1.32)$$

À partir des équations 1.31 et 1.32, la partie incohérente du rayonnement diffusé peut être évaluée en intégrant  $\langle \vec{S}_{coh} \rangle$  et  $\langle \vec{S}_{tot} \rangle$  sur une surface fermée  $A$  en champ lointain :

$$P_{tot} = \oiint \langle \vec{S}_{tot} \rangle \cdot d\vec{A}, \quad (1.33)$$

$$P_{coh} = \oiint \langle \vec{S}_{coh} \rangle \cdot d\vec{A}. \quad (1.34)$$

Ainsi, le ratio des composantes incohérente et cohérente se définit comme suit :

$$\frac{P_{incoh}}{P_{coh}} = \frac{P_{tot} - P_{coh}}{P_{coh}} \quad (1.35)$$

Pour  $P_{incoh}/P_{coh} \rightarrow 0$ , la partie incohérente devient négligeable par rapport à la partie cohérente. L'homogénéisation peut être alors appliquée mais il reste à savoir si l'indice de réfraction effectif est suffisant pour décrire avec précision le comportement de l'onde électromagnétique par l'ensemble des diffuseurs. Un critère plus strict d'homogénéisation correspond à la condition  $P_{incoh} \rightarrow 0$ ; le milieu effectif ne diffuse pas la lumière, et l'indice de réfraction effectif peut reproduire précisément la propagation de l'onde [48]. En tout état de cause, les frontières d'application de ces conditions restent arbitraires et dépendent de la précision souhaitée ou même de la précision du calcul numérique.

En tenant compte des champs cohérent et incohérent, il est clair qu'en dehors de l'approximation quasi-statique, on devrait ajouter l'un des deux critères ci-dessus afin de pouvoir considérer qu'un milieu hétérogène est homogénéisable. Mais à strictement parler, le régime quasi-statique n'est valable que si  $x \ll 1$ , c'est à dire un critère susceptible de s'éloigner des cas pratiques. Dans ce contexte, plusieurs études [36, 1] ayant trait aux milieux effectifs discutent de la notion de régime non restrictif. Ce dernier est caractérisé par une diffusion négligeable et un indice de réfraction effectif qui reproduit la réponse électromagnétique complète du milieu hétérogène. Cette notion a été évoquée pour la première fois par Bohren en 1998 [33], comme étant une approximation du

milieu effectif non restrictif (UEMA - Unrestricted Effective-Medium Approximation) qui permet d'obtenir des fonctions diélectriques effectives ayant la même plage de validité que celles des milieux habituellement considérés comme homogènes. Ses expériences sur l'eau pure et des gouttelettes sphériques de lait suspendues dans cette eau de taille comparable à la longueur d'onde du visible ont montré que lorsque la partie cohérente du champ total est prépondérante sur la partie incohérente, l'homogénéisation peut être appliquée. Par contre, l'indice effectif obtenu ne permet pas de prédire une information complète sur le comportement électromagnétique du milieu hétérogène. Récemment, Mishchenko *et al* [49] ont confirmé l'hypothèse de Bohren par une quantification de l'indice effectif non restrictif en résolvant numériquement les équations de Maxwell dans le domaine fréquentiel. Ils sont parvenus à conclure que l'UEMA est valable pour un milieu hétérogène si et seulement si le paramètre de taille des inclusions est très petit et que chaque élément de volume utilisé pour la moyenne spatiale contient un très grand nombre d'inclusions avec des positions suffisamment aléatoires et fixes [50]. Cependant, il faut noter que leurs calculs ont été réalisés hors des zones de résonance. Ceci pose le problème de l'hypothèse de UEMA lorsqu'on se trouve dans un régime résonant. Par ailleurs, Werdehausen *et al* [27, 1] ont montré que le caractère non dipolaire des diffuseurs et l'inhomogénéité du champ peuvent influencer l'indice de réfraction effectif d'un nanocomposite. Ils soulignent également que l'existence d'une partie incohérente du champ électrique est incompatible avec l'approche UEMA. Ces auteurs ont ainsi quantifié la gamme de validité des approches des milieux effectifs de Maxwell Garnett et Maxwell Garnett-Mie [1] (on reviendra sur ces approches dans la suite) en distinguant trois différents régimes pour les milieux effectifs (figure 1.10) :

□ **Régime de milieu effectif non restrictif**

Il suppose que la diffusion est négligeable et que le champ électrique de diffusion ne comporte pas de partie incohérente. De plus, les diffuseurs sont considérés comme des dipôles.

□ **Régime de milieu effectif restrictif**

Il est marqué par une certaine quantité de diffusion. Si cette dernière reste modérée, l'onde plane est reconstituée à une certaine distance de l'agglomérat et on peut alors définir un indice de réfraction effectif qui ne décrit alors que la partie cohérente du champ [36]. Dans ce cas, seule la partie réelle de  $\tilde{n}_{eff}$  peut donner les informations sur la direction de l'onde.

□ **Régime hétérogène**

Ce régime se caractérise par une diffusion importante. La notion d'indice de réfraction

effectif perd son sens. Werdehausen affirme que ce régime est atteint dès que des degrés multipolaires sont nécessaires pour modéliser la réponses des nanoparticules.

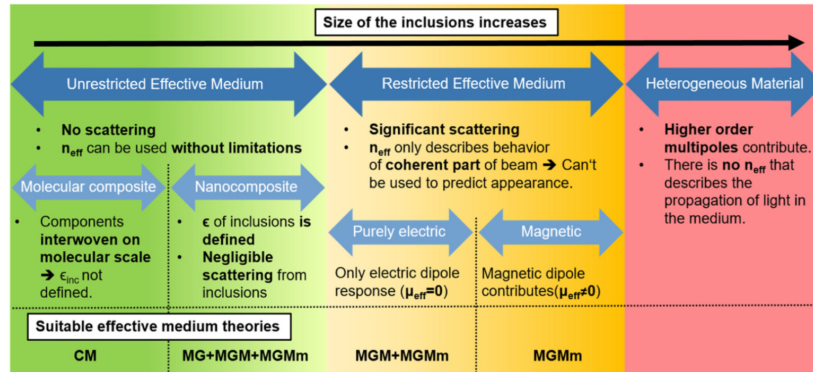


FIG. 1.10 – Régimes de milieux effectifs et théories de milieux effectifs appropriées (MG-Maxwell Garnett ; MGM-Maxwell Garnett-Mie ; MGMm Maxwell Garnett-Mie avec une réponse magnétique dipolaire). Notons que le régime magnétique dans le cadre du régime effectif restreint n'existe que si le dipôle magnétique domine sur le quadripôle électrique [1].

Cependant, il faut garder à l'esprit que ces délimitations du régime des milieux effectifs décrites par Werdehausen ont été analysées uniquement dans le cas des interactions dipolaires et quadripolaires. Se pose la question de sa validité si des multipôles d'ordres supérieurs sont pris en compte. Par conséquent, quel que soit le critère d'applicabilité du concept de l'indice de réfraction effectif, il conviendra d'être vigilant dans l'UEMA et de vérifier si les conditions d'homogénéisation sont remplies ou pas avant de déterminer cette grandeur. En particulier pour des fréquences à partir desquelles la partie incohérente du champ devient dominante sur la partie cohérente.

## 1.5 Théories des milieux effectifs et fonction de la densité spectrale

Les différentes théories d'homogénéisation présentées ici sont non exhaustives. Elles sont applicables dans le cadre de l'approximation quasi-statique et ont chacune leurs limites. Afin d'identifier la théorie de milieu effectif la plus adaptée à la caractérisation d'un milieu hétérogène, il faut regarder en détail l'architecture du système car la réponse dépend fortement de celle-ci. Pour cette raison, le cadre le plus complet de détermination des propriétés effectives des matériaux en régime quasi-statique est ce-

lui proposé par Bergman [51] passant par l'introduction d'une fonction géométrique décrivant la microstructuration du système ; la fonction de densité spectrale. La connaissance de cette grandeur est indispensable à une étude fiable et précise des milieux hétérogènes pouvant être homogénéisés.

De manière générale, l'applicabilité des approches de type milieux effectifs est satisfaite sous deux principales conditions [45, 52, 44] : (i) la taille de la structure composant le mélange doit être suffisamment grande par rapport à la taille de ses hétérogénéités afin de préserver localement leur comportement électromagnétique, (ii) la taille des hétérogénéités doit être très petite par rapport à la longueur d'onde du rayonnement en interaction.

### 1.5.1 Relation de Clausius-Mossotti

Les travaux de Clausius [53] et de Mossotti [54] concernant la réponse d'un milieu hétérogène constitué de deux phases sont à l'origine de la première théorie de mélange. Le modèle, aujourd'hui connu sous le nom de formule ou de relation de Clausius-Mossotti [55] est définie par l'expression suivante :

$$\sum_k \frac{N_k \alpha_k}{3\epsilon_0} = \frac{\tilde{\epsilon}_{eff} - 1}{\tilde{\epsilon}_{eff} + 2}, \quad (1.36)$$

Cette équation met en relation la densité de particules  $N_k$ , leur polarisabilité dipolaire  $\alpha_k$  et la fonction diélectrique effective du milieu hétérogène dans lequel sont insérées les particules. Cette formule est établie sous certaines hypothèses comme le fait que chaque particule soit décrite par un moment dipolaire  $\vec{P}_{dip} = \alpha_k \vec{E}_{loc}$  et que  $\langle \vec{E}_{loc} \rangle = \vec{E}_{ext}$  (ceci est vrai si les particules sont distribuées de façon aléatoire ou sont logées sur les nœuds d'un réseau cubique primitif [56]), où  $\langle \vec{E}_{loc} \rangle$  est le champ moyen local et  $\vec{E}_{ext}$  le champ externe. En principe dans les deux cas, la relation de Clausius-Mossotti tient effectivement compte des interactions entre les particules donc traite le problème de diffusion dépendante [57]. Par conséquent, cette relation reste valable pour des facteurs de remplissage élevés supérieurs à 20% [57]. Mais, cela n'exclut pas qu'il existe une limite sur la précision de la réponse lorsque les facteurs de remplissage deviennent très importants en raison du fait que les nanoparticules impénétrables dans un volume fini ne peuvent jamais atteindre une distribution parfaitement aléatoire et une correction de champ local peut être nécessaire à cause des interactions de Van der

Waals ou multipolaires. Pour conclure, les principales TME ont été dérivées à partir de la relation de Clausius-Mossotti et du choix de microstructures variés.

### 1.5.2 Représentation spectrale de Bergman

En 1975, Fuchs [58] a montré que la fonction diélectrique effective d'un composite pouvait être décrite par la somme de facteurs de dépolarisation, en considérant que chaque particule produit un facteur différent selon sa forme. La conclusion importante de ce papier est le fait que le terme de sommation donne la concentration des formes individuelles des particules. Trois ans plus tard, une règle de sommation des facteurs de dépolarisation a été développée par Bergman [51, 23]. Plusieurs améliorations de cette théorie ont été proposées au cours des années suivantes. Milton [59] a notamment corrigé les erreurs dans la dérivation originale de Bergman, et Golden et Papanicolaou [60] ont publié une démonstration rigoureuse de la théorie de la représentation spectrale. Une analyse fine des approches selon Bergman et Fuchs montre que les deux conduisent au même formalisme qui est celui de la représentation de la densité spectrale d'un milieu hétérogène de structure quelconque. Cette dernière intègre une fonction  $m_f$  appelée la fonction de densité spectrale (FDS) qui rend compte de l'influence de la distribution spatiale des hétérogénéités du milieu composite. Le principal avantage de la représentation de Bergman est la capacité qu'elle a de séparer mathématiquement l'impact, sur les propriétés du milieu hétérogène, de la structuration spatiale et des propriétés diélectriques des constituants [61, 52, 10]. Contrairement aux théories approchées de milieux effectifs, elle ne repose pas sur une forme caractéristique, ni sur une distribution particulière des hétérogénéités.

Dans le cadre de l'analyse de mélanges binaires, la fonction diélectrique effective  $\varepsilon_{eff}$  d'un milieu hétérogène selon Bergman est exprimée par une fonction  $F$  sous la forme [62] :

$$F(s) = 1 - \frac{\tilde{\varepsilon}_{eff}}{\tilde{\varepsilon}_m} = \frac{A_0}{s} + \int_{0+}^1 \frac{m_f(z)}{s - z} dz, \quad (1.37)$$

où  $A_0$  désigne la force de percolation des inclusions [63, 24] que nous décrirons par la suite et  $s$  est le paramètre matériau défini par :

$$s = s' + is'' = \frac{\tilde{\varepsilon}_m}{\tilde{\varepsilon}_m - \tilde{\varepsilon}_i}, \quad (1.38)$$



où  $s'$  et  $s''$  sont des nombres réels. La fonction de densité spectrale peut être obtenue en recherchant la limite de la partie imaginaire de  $F$  pour des valeurs de  $s$  s'approchant de l'axe des réels :

$$m_f(z) = -\frac{1}{\pi} \lim_{y \rightarrow 0^+} \text{Im}(F(z + iy)). \quad (1.39)$$

Cela est valable uniquement pour des valeurs de  $z \in [0, 1]$  [51, 23]. Cette FDS satisfait aux relations mathématiques suivantes [64, 65, 23, 10] :

$$\int_{0_+}^{\infty} m_f(z) dz + A_0 = f, \quad (1.40)$$

$$\int_{0_+}^{\infty} z m_f(z) dz = \frac{f(1-f)}{d_E}. \quad (1.41)$$

Ces deux équations lient directement la FDS au facteur de remplissage  $f$  (fraction volumique) des inclusions. La seconde, intégrant la dimension de l'espace  $d_E$ , n'est valide que si le milieu est également isotrope. Il est clair que la FDS ne dépend pas de la nature des phases composant le milieu. Dans la mesure où elle intègre les résonances liées à la structuration spatiale, elle est uniquement fixée par les caractéristiques géométriques du composite. Ainsi, l'équation 1.37 montre bel et bien une séparation des effets de la microgéométrie et des constantes matérielles sur la grandeur effective.

Quelle que soit la microstructure ou la composition chimique du milieu hétérogène, on peut donc déterminer l'une des quatre quantités ( $\tilde{\epsilon}_m$ ,  $\tilde{\epsilon}_i$ ,  $\tilde{\epsilon}_{eff}$ ,  $m_f$ ) si les trois autres sont connues. La représentation de Bergman sera au centre de ce travail de thèse car en plus de la détermination indépendante de ces quatre quantités par des méthodes appropriées, elle peut par sa force de prédiction être utilisée pour développer de nouvelles classes de matériaux hétérogènes en menant des études paramétriques sur la nature des constituants et sur des descripteurs géométriques de la microstructure.

### 1.5.3 Modes transverses et longitudinaux optiques

Dans le domaine de l'infrarouge moyen et lointain, la réflectivité des cristaux diélectriques polaires est essentiellement fixée par leurs dynamiques vibrationnelles. Le réseau de ces structures est le support de modes normaux de vibration que l'on appelle phonons. Le groupe d'espace caractérisant la symétrie cristalline, la composition, le nombre de motifs composant leur cellule primitive et les règles de sélection définissent

le nombre de modes présentant une activité. Chaque phonon actif infrarouge contribue à la fonction diélectrique sous la forme d'une résonance qui induit une dispersion dans le milieu. La signature de ces modes se matérialise par la présence d'autant de bandes de réflexion dans le spectre du composé que de phonons polaires supportés par le réseau cristallin. La position, l'intensité et la forme de chacune des bandes est caractéristique des propriétés du phonon qui est à leur origine.

Théoriquement, la fonction diélectrique de ces cristaux est bien décrite par un modèle de fonction diélectrique à quatre paramètres dont l'expression est donné par [66] :

$$\tilde{\varepsilon}(\omega) = \varepsilon_\infty \prod_{j=1}^n \frac{\omega_{jLO}^2 - \omega^2 - i\gamma_{jLO}\omega}{\omega_{jTO}^2 - \omega^2 - i\gamma_{jTO}\omega}, \quad (1.42)$$

Les nombres d'onde ( $\omega_{jTO}$ ,  $\omega_{jLO}$ ) et les amortissements ( $\gamma_{jTO}$ ,  $\gamma_{jLO}$ ) sont associés aux modes transverse (TO) et longitudinal (LO) optiques du phonon d'indice  $j$ . Ces quatre paramètres fixent complètement le comportement du phonon qu'ils définissent.

Pour un matériau diélectrique idéal comportant un seul phonon non amorti ( $\gamma_{jLO} = \gamma_{jTO} = 0$ ) et caractérisé par une constante diélectrique haute fréquence égale à un ( $\varepsilon_\infty = 1$ ), l'équation 1.42 devient :

$$\varepsilon'(\omega) = \frac{\omega_{LO}^2 - \omega^2}{\omega_{TO}^2 - \omega^2}, \quad (1.43)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{\pi(\omega_{LO}^2 - \omega_{TO}^2)}{2\omega_{TO}} [\delta(\omega - \omega_{TO}) - \delta(\omega + \omega_{TO})], \quad (1.44)$$

où  $\delta$  désigne la fonction de Dirac. Il est clair à partir de l'équation 1.43 que la partie réelle de la fonction diélectrique est négative dans la gamme de nombres d'onde situés entre  $\omega_{TO}$  et  $\omega_{LO}$ . Quant aux pics apparaissant dans la partie imaginaire, ils marquent la position en fréquence de la composante transverse optique  $\omega_{TO}$  du mode de vibration. La partie imaginaire de l'opposé de l'inverse de la fonction diélectrique indique la position  $\omega_{LO}$  de la composante longitudinale.

Pour illustrer des modes (TO) et (LO), reprenons à titre d'exemple trois matériaux dont les réponses infrarouges sont connues dans la littérature à savoir l'oxyde de

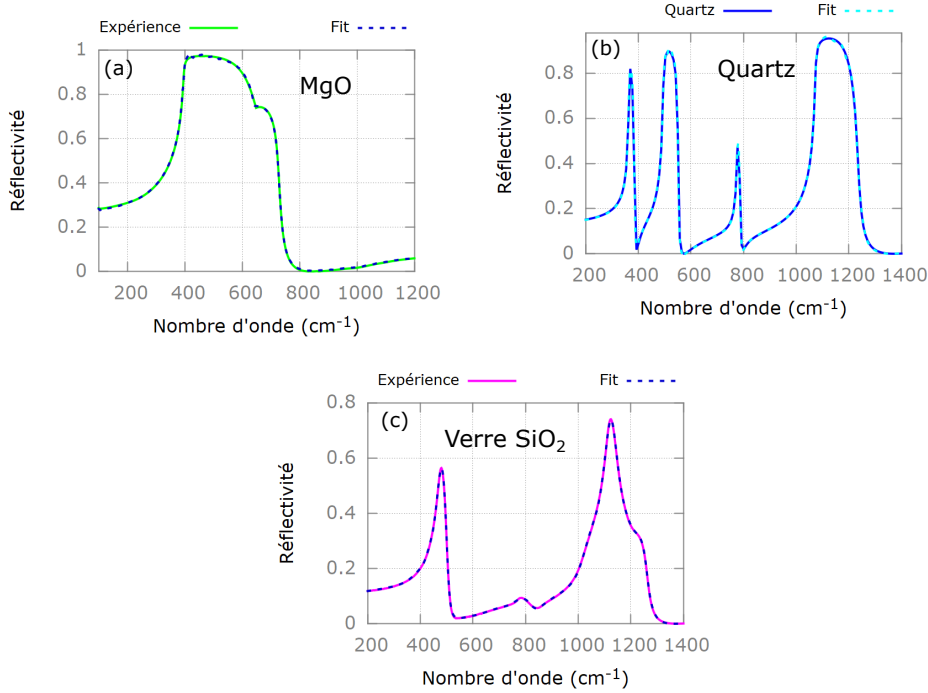


FIG. 1.11 – Ajustement avec des modèles de fonction diélectrique, des réflectivités de l’oxyde de magnésium (a), du Quartz (b), et du verre de silice (c).

magnésium (MgO) [67], le quartz [68], et la silice vitreuse [69]. Les ajustements de leurs spectres de réflexion (Fig.1.11) avec les modèles de fonction diélectrique semi-quantique (MgO), le modèle à 4 paramètres (Quartz) et le modèle gaussien ( $\text{SiO}_2$ ) conduisent aux fonctions diélectriques présentées sur la figure 1.12.

Les graphes (a) et (b) de la figure 1.12 illustrent les modes (TO) et (LO) de l’unique mode actif infrarouge du cristal d’oxyde de magnésium. La réponse optique de ce composé, de structure cubique, est proche de celle du matériau diélectrique idéal défini précédemment. Un amortissement modéré du phonon fait que la partie imaginaire de la fonction diélectrique devient presque nulle entre  $\omega_{TO}$  et  $\omega_{LO}$  et la partie réelle est négative. Dans le cas d’une structure cristalline plus complexe, possédant plusieurs phonons faiblement amortis, il existe plusieurs intervalles spectraux caractérisés par un comportement optique similaire. Les graphes (c) et (d) présentent ce cas de figure pour les deux symétries  $A_2$  ( $\parallel c$ ) et  $E$  ( $\perp c$ ) du quartz qui est un matériau biréfringent uniaxe. Il apparaît plusieurs modes TO et LO et pour chaque phonon on observe le même type de comportement que pour MgO. Pour les milieux composites intégrant ce type de cristaux, par exemple MgO/air, il est possible d’obtenir une forme relativement précise de

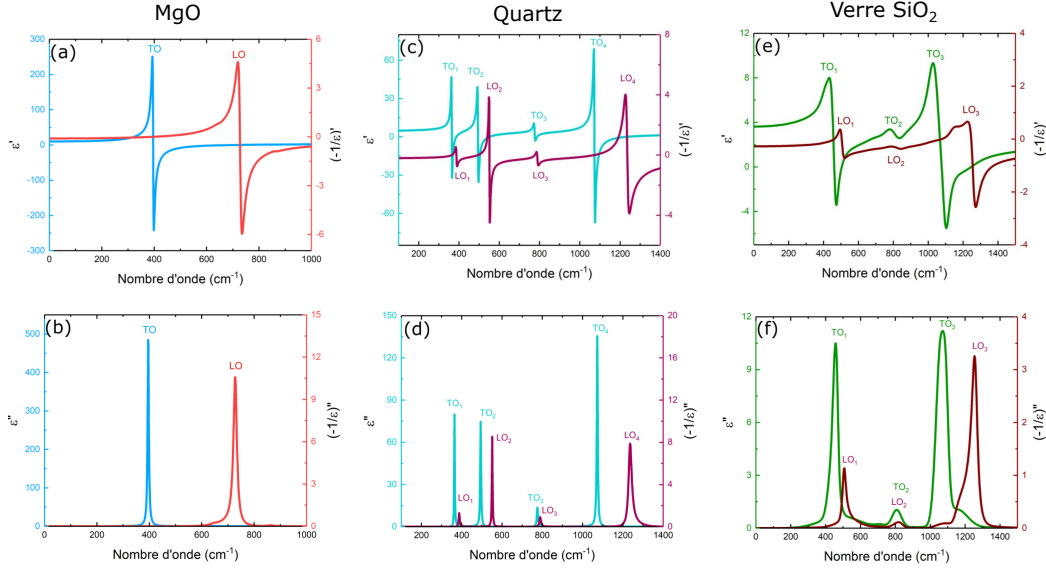


FIG. 1.12 – Parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique et de l’opposé de l’inverse de la fonction diélectrique de l’oxyde de magnésium (a, b), du Quartz (c, d), et du verre de silice (e, f). Dans l’intervalle de nombres d’onde délimités par  $\omega_{TO}$  et  $\omega_{LO}$ , la partie imaginaire de  $\epsilon$  est presque nulle dans le cas des cristaux mais reste à des valeurs élevées dans le matériau désordonné ( $\text{SiO}_2$  vitreuse).

la densité spectrale à partir de la connaissance de la fonction diélectrique effective qui peut être extraite à partir de leur spectre de réflexion infrarouge. En effet, l’extrapolation de la partie imaginaire de la fonction  $F$  associée (équation 1.39) est envisageable sur l’intervalle de nombres d’onde délimité par  $\omega_{TO}$  et  $\omega_{LO}$  puisque la partie imaginaire est faible et la partie réelle est négative et varie fortement dans cette gamme spectrale. Dans le cas du verre de silice, graphes (e) et (f) de la figure (1.12), la partie imaginaire de la fonction diélectrique présente un niveau relativement important sur l’ensemble de la gamme  $\omega_{TO} - \omega_{LO}$  en raison de l’élargissement inhomogène des bandes d’absorption induit par sa structure désordonnée. Ce niveau d’absorption élevé dans cette gamme rend plus difficile la récupération de la forme exacte de la densité spectrale car il cache la structure fine de celle-ci en atténuant les résonances.

Pour illustrer ce phénomène, considérons des milieux composites élaborés à partir de ces différents matériaux et de porosité. Le paramètre matériau de la représentation de Bergman (équation 1.38) devient :

$$s = \frac{1}{1 - \epsilon_i}. \quad (1.45)$$

On note  $\varepsilon_i$  la fonction diélectrique du matériau et  $\varepsilon_m = 1$  celle de la porosité correspondant à la fonction diélectrique du vide. La figure 1.13 présente les dépendances spectrales des parties réelle et imaginaire de  $s$  pour trois types de milieux composites à savoir les systèmes oxyde de magnésium/air, quartz/air et silice vitreuse/air. Pour un composite à base de MgO, il est clair que la partie imaginaire  $s''$  est faible dans la gamme  $\omega_{TO} - \omega_{LO}$  sauf au voisinage du pic localisé à  $650 \text{ cm}^{-1}$  qui correspond à une absorption multiphonon, et la partie réelle prend des valeurs comprises entre zéro et un. Un comportement similaire est observé pour le système composite à base de quartz. Cela confirme que pour le cas particulier des milieux cristallins, la gamme spectrale incluant la meilleure sensibilité à  $m_f$  est la plage de nombres d'onde située entre  $\omega_{TO}$  et  $\omega_{LO}$ . En ce qui concerne le verre de composition  $\text{SiO}_2$ , cet intervalle spectral constitue également la gamme d'intérêt (valeurs de  $s' \in [0, 1]$ ). En revanche, ce milieu désordonné est caractérisé par une partie imaginaire de  $s$  très élevée sur l'ensemble de cette même gamme, valeurs comprises dans l'intervalle  $[0,07-0,3]$  alors qu'elles sont inférieures à 0,1 dans le cas du MgO. Ceci se traduit dans la pratique, par une sensibilité beaucoup plus faible à la structure fine de la fonction de densité spectrale de la réponse optique des verres. On peut également identifier des relations sur les limites de  $s$  en fonction de  $\varepsilon_i$  pour un cristal harmonique (amortissements  $\gamma_{jTO,LO}$  nuls) :

$$\begin{cases} \varepsilon_i = -\infty, \rightarrow s = 0 \\ \varepsilon_i = 0, \rightarrow s = 1, \end{cases} \quad (1.46)$$

Cela confirme que les limites de l'intervalle  $[0, 1]$  de valeurs de  $s$  coïncident avec les pôles et zéro de la fonction diélectrique qui correspondent respectivement aux nombres d'onde  $\omega_{TO}$  et  $\omega_{LO}$  du modèle à quatre paramètres (équation 1.43).

Une étude fine de la gamme des nombres d'onde situés entre  $\omega_{TO}$  et  $\omega_{LO}$  peut donc s'avérer pertinente pour étudier l'influence de la structuration spatiale sur les propriétés optiques des milieux hétérogènes et pour caractériser les résonances intervenant dans leur spectre de diffusion [46].

### 1.5.4 Théorie de la percolation

La notion de percolation est capitale pour développer une compréhension basique de la relation entre la microstructure et les propriétés électromagnétiques des matériaux hétérogènes au voisinage du seuil de percolation, un paramètre important caractéristique

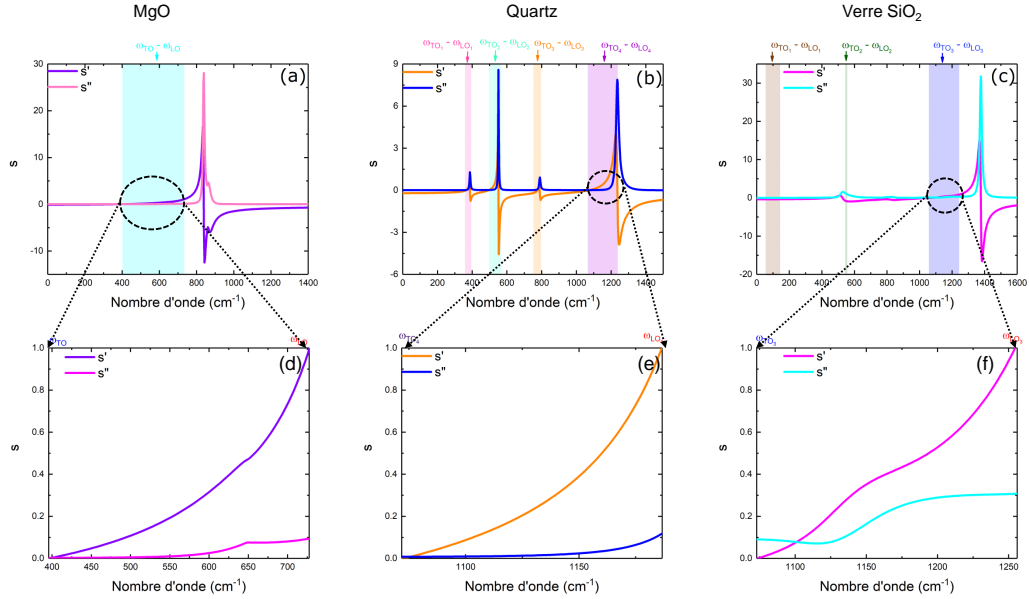


FIG. 1.13 – Parties réelle et imaginaire du paramètre matériau  $s$  de la représentation de Bergman pour trois différents matériaux hétérogènes constitués des matrices d'air et d'inclusions l'oxyde de magnésium(a), du Quartz(b), et de la silice vitreuse(c). En dessous : Zoom des zones encadrées décrivant le comportement de  $s$  dans la gamme de fréquence  $\omega_{TO} - \omega_{LO}$ .

de ce type de milieux. C'est d'ailleurs sur cette base qu'a été introduite la théorie de la percolation des inclusions pour la première fois en 1956 par Broadbent et Hammersley [70] lors d'une étude sur l'écoulement d'un fluide dans des matériaux poreux. Cette théorie décrit statistiquement le comportement d'un ensemble d'inclusions interconnectées entre-elles au sein d'une matrice. Dans un tel système, le nombre d'inclusions et le degré d'interconnectivité peuvent déterminer s'il s'agit d'une communication à longue ou à courte distance. La figure 1.14 illustre schématiquement l'évolution de la percolation en fonction du facteur de remplissage. Le passage d'un état de connectivité à courte distance vers un état de connectivité à longue distance (infinie) est délimité par une valeur critique  $f = f_c$  appelée seuil de percolation. Le paramètre  $f_c$  correspond au plus faible facteur de remplissage au-delà duquel apparaît un chemin (ou amas) infini traversant l'ensemble du milieu. Pour  $f < f_c$ , seuls des chemins de tailles finies peuvent coexister au sein du système. Lorsque  $f > f_c$ , il y a coexistence des chemins de tailles finies et un chemin de taille infinie.

Le but de la percolation étant de trouver un chemin infini au sein de la structure, il est possible d'identifier plusieurs types de percolation qui seront plus ou moins indiqués pour traiter un problème physique particulier. Il existe deux types de percolation : (i)

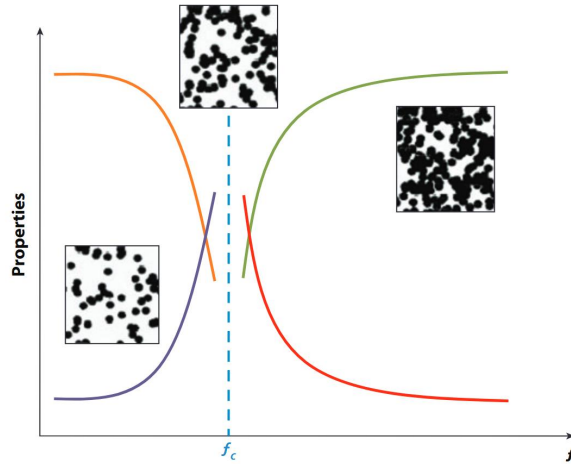


FIG. 1.14 – Représentation schématique des évolutions non linéaires de propriétés des composites (les quatre courbes illustrent le comportement de différentes propriétés) près du seuil de percolation  $f_c$  (ligne bleue en pointillé). Les images insérées montrent la répartition spatiale des particules pour différents facteurs de remplissage (avant, au seuil et après la percolation).

la percolation par liens s'intéresse à définir des chemins à partir d'une interconnection par liaison entre une particule et ses voisines les plus proches. (ii) la percolation par sites regarde l'occupation des sites premiers voisins d'un réseau pour constituer des agrégats de particules appelés amas ou clusters. Par conséquent, le seuil de percolation  $f_c$  intervient après l'apparition d'un chemin infini traversant la structure [71]. Dans le but d'étudier le comportement critique de la fonction diélectrique complexe au voisinage du seuil de percolation d'un matériau hétérogène, Bergman et Imry [63] ont développé une expression analytique basée sur une loi de puissance en fonction du facteur de remplissage et de la fréquence. Suite à cela, la représentation de Bergman a permis de décrire l'évolution de la connectivité entre les clusters à longue distance avec une dépendance au facteur de remplissage et suivant une loi d'échelle au voisinage du seuil de percolation [62, 72, 73] :

$$A_0 = f - A_m = H(f - f_c) \times p(f - f_c)^t, \quad (1.47)$$

avec  $A_m = \int_{0+}^{\infty} m_f(z) dz$ .  $H$  est la fonction d'Heaviside [74],  $p$  désigne un paramètre lié au matériau et  $t$  est l'exposant critique expliquant le comportement de  $A_0$  proche du seuil de percolation  $f_c$ . En principe, la théorie de percolation n'est applicable qu'au voisinage du seuil de percolation. Dans la représentation de Bergman, la force de percolation est prise en compte par ce paramètre  $A_0$  qui apparaît dans l'équation 1.37. La théorie de Bergman s'applique à tout type de textures qu'elles soient percolentes ou non.

### 1.5.5 Théories de milieux effectifs approchées

Contrairement à la représentation de Bergman, de nombreuses théories des milieux effectifs sont considérées comme des approximations parce qu'elles sont établies pour des conditions particulières et s'adressent uniquement à des milieux hétérogènes ayant une structuration spécifique. Parmi ces approches, certaines comme les théories de Maxwell Garnett et de Felderhof n'inclut pas de seuil de percolation car elles ont été développées pour des inclusions sphériques isolées dans une matrice. D'autres, comme les théories de Bruggeman et de Lichteneker s'appuient sur des structures beaucoup plus complexes où les deux phases sont enchevêtrées. Ces dernières théories prévoient l'existence d'un seuil de percolation. Cette section, se limite à la présentation de ces quatre approximations car elle sont représentatives de ces types de modèles. Leurs prévisions seront ensuite comparées aux résultats issus de la résolution directe des équations de Maxwell sur des milieux générés numériquement et ceux issus de la représentation de Bergman.

#### 1.5.5.1 Particules sphériques isolées dans une matrice

Les théories de Maxwell Garnett et de Felderhof sont bien adaptées aux milieux hétérogènes contenant des inclusions sphériques réparties aléatoirement dans une matrice homogène et isotrope. Elles sont dérivées de la théorie du champ moyen de Clausius-Mossotti.

##### □ Théorie de Maxwell Garnett

C'est l'un des modèles de milieux effectifs les plus utilisés pour décrire le comportement d'un milieu hétérogène composé de sphères isolées dans un milieu hôte. Elle a été établie par Maxwell Garnett en 1904 [19] pour décrire la réponse électromagnétique de ce type de milieu en faisant l'hypothèse que chaque inclusion se comporte comme un dipôle (figure 1.15). Les dipôles étant isolés, il n'existe aucune interaction entre les inclusions. C'est la raison pour laquelle cette approche est valable uniquement pour des composites ayant des faibles facteurs de remplissage, c'est-à-dire, des grandes dis-



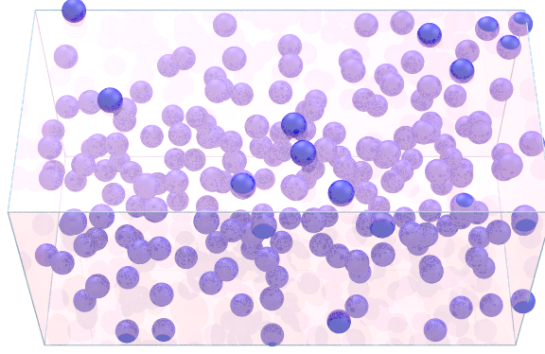


FIG. 1.15 – Représentation schématique de la microstructure d'un milieu hétérogène correspondant aux hypothèses de la théorie de Maxwell Garnett. Les inclusions sont des sphères isolées dans la matrice.

tances interparticulaires. Sous ces conditions particulières, la fonction diélectrique du milieu effectif est définie par :

$$\frac{\tilde{\epsilon}_{eff} - \tilde{\epsilon}_m}{\tilde{\epsilon}_{eff} + (d_E - 1)\tilde{\epsilon}_m} = f \frac{\tilde{\epsilon}_i - \tilde{\epsilon}_m}{\tilde{\epsilon}_i + (d_E - 1)\tilde{\epsilon}_m}, \quad (1.48)$$

où  $d_E$  correspond à la dimension de l'espace, 3 en 3D et 2 en 2D. En se replaçant dans le cadre de la représentation de Bergman, la fonction de densité spectrale associée à la théorie de Maxwell Garnett est définie pour des milieux à trois dimensions par [61] :

$$m_f(z) = f \delta\left(z - \frac{1-f}{3}\right), \quad (1.49)$$

où  $\delta$  correspond à la fonction de Dirac. Des études ont montrées que le domaine d'application de cette théorie se limite à des facteurs de remplissage inférieurs à 15% [75, 76]. De plus, si des diffuseurs de grandes dimensions sont présents dans le milieu hétérogène, il est nécessaire de sortir du cadre du régime quasi-statique. Pour cela une extension de la théorie de Maxwell Garnett est requise. La théorie de Mie décrite précédemment pour rendre compte de la réponse d'une seule particule sphérique peut être utilisée pour déterminer sa polarisabilité en dehors du régime quasi-statique [77]. Cette extension, appelée théorie de Maxwell Garnett-Mie [1] permet de prendre en compte des effets dynamiques. Elle est également intéressante pour estimer un écart aux prédictions de la théorie classique faisant l'hypothèse du

régime quasi-statique.

□ **Théorie de Felderhof**

Felderhof et al [20] ont considéré un système de taille conséquente dans lequel un ensemble de sphères polarisables identiques sont distribuées aléatoirement dans une matrice homogène. Au niveau macroscopique, la réponse à un potentiel appliqué est décrite par les équations de Maxwell et une équation constitutive intégrant une constante diélectrique uniforme pour l'ensemble du système. La résolution numérique des équations, prenant en compte les interactions d'ordres supérieurs (multipôles) entre les sphères, a permis de déterminer la fonction diélectrique effective du milieu hétérogène pour sept facteurs de remplissage allant de 0.05 à 0.5. Cela a conduit à une amélioration significative de l'approximation des milieux effectifs de Maxwell Garnett [78, 20] et à une correction du modèle de Clausius-Mossotti. La prise en compte des interactions multipolaires incluant un niveau de degrés élevé étend le domaine d'application de la théorie à des facteurs de remplissage beaucoup plus importants comparés à la limite de validité du modèle de Maxwell Garnett. La fonction diélectrique effective associée est déterminée à partir de la moyenne statistique de la réponse microscopique d'un grand nombre de réalisations du système. Elle est définie en utilisant la réponse scalaire<sup>5</sup>  $G_s$  grâce à la relation suivante [20] :

$$\frac{\tilde{\epsilon}_{eff} - \tilde{\epsilon}_m}{\tilde{\epsilon}_{eff} + 2\tilde{\epsilon}_m} = \frac{1}{3}G_s, \quad (1.50)$$

La FDS de la représentation de Bergman, associée à cette nouvelle expression, peut être déduite de la limite prise par la fonction  $G$  lorsque  $\beta$  tend vers zéro à l'aide de l'expression suivante :

$$m_f(z) = \frac{1}{\pi} \lim_{\beta \rightarrow 0} G(z - i\beta), \quad (1.51)$$

la fonction  $G$  étant liée à  $G_s$  via l'expression :

$$G = \frac{-G_s}{1 - \frac{1}{3}G_s}. \quad (1.52)$$

---

5. La réponse scalaire  $G_s$  est définie par une fraction continue. Les valeurs des coefficients apparaissant dans son expression sont listées dans le tableau II de la référence [20].

Cette FDS est significativement différente de celle obtenue pour l'approximation dipolaire [79], ou celle d'un modèle intégrant uniquement les interactions dipolaires et quadrupolaires [80]. La prise en compte des interactions entre multipôles d'ordres

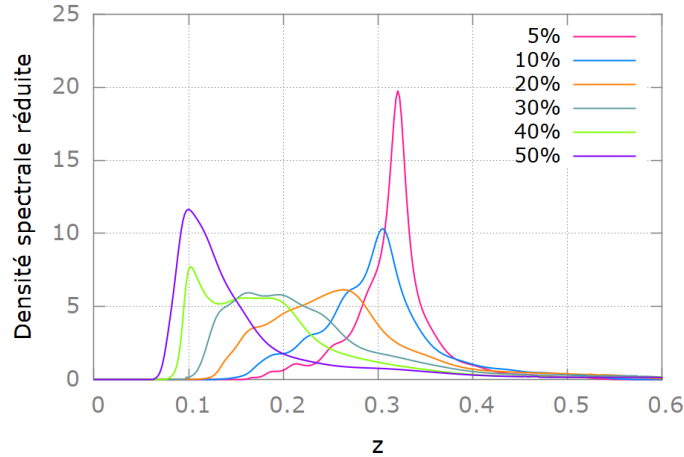


FIG. 1.16 – Fonction de densité spectrale réduite  $m_f/f$  associée à la théorie de milieux effectif proposée par Felderhof pour différents facteurs de remplissage allant de 5 à 50%.

supérieurs entraîne un élargissement du spectre de résonances formant la FDS du système. La théorie de Felderhof représente donc une avancée considérable par rapport à celle de Maxwell Garnett, mais reste limitée à des formes d'inclusions sphériques.

### 1.5.5.2 Milieux ayant une structuration complexe

Lorsque les inclusions ont une morphologie quelconque ou que les phases sont interpénétrées, les théories de Maxwell Garnett et de Felderhof deviennent inappropriées. D'autres approximations comme les théories de Bruggeman et celle de Lichteneker peuvent avoir un intérêt pour des milieux appartenant à ce type de catégorie.

#### □ Théorie de Bruggeman

Cette approximation [21] est largement utilisée en électromagnétisme pour décrire la réponse effective de structures hétérogènes ne respectant pas les hypothèses de la théorie de Maxwell Garnett. Dans ce modèle, tous les composants du milieu hétérogène sont traités de manière équivalente (symétrique) [75, 81]. Certaines microstructures hiérarchiques multiéchelles intégrant des agrégats granulaires de différentes tailles forment un milieu effectif dont la fonction diélectrique effective suit parfaitement ce modèle [82]. Une représentation schématique proposée par Milton [5] de ce type de structure est illustrée sur la figure 1.17. La fonction diélectrique effective est

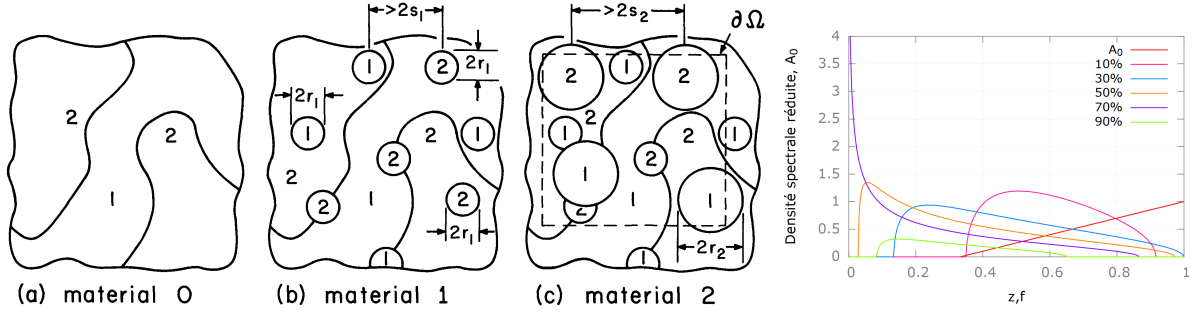


FIG. 1.17 – Représentation schématique donnée par Milton de la microstructure hiérarchique multiéchelles d’un milieu hétérogène dont le comportement effectif est décrit par la théorie de Bruggeman [5]. À droite, fonction de densité spectrale réduite  $m_f/f$  associée à la théorie de Bruggeman pour différents facteurs de remplissage et force de percolation  $A_0$  en fonction du facteur de remplissage  $f$ .

dérivée en faisant l’hypothèse de l’auto-cohérence [83]. Chaque inclusion est entourée par un environnement possédant la même fonction diélectrique que celle du milieu effectif. Cette condition d’auto-cohérence permet d’obtenir une équation en fonction de  $f$ ,  $\tilde{\epsilon}_i$ ,  $\tilde{\epsilon}_m$ , et  $\tilde{\epsilon}_{eff}$  sous la forme :

$$(1 - f) \frac{\tilde{\epsilon}_m - \tilde{\epsilon}_{eff}}{\tilde{\epsilon}_m + 2\tilde{\epsilon}_{eff}} + f \frac{\tilde{\epsilon}_i - \tilde{\epsilon}_{eff}}{\tilde{\epsilon}_i + 2\tilde{\epsilon}_{eff}} = 0. \quad (1.53)$$

Au contraire du modèle de Maxwell Garnett, l’approximation de Bruggeman prévoit un seuil de percolation ce qui en fait un outil largement utilisé dans le domaine des matériaux.

La FDS de ce modèle est définie par [84, 85, 86] :

$$m_f(z) = \frac{3f - 1}{2} H(3f - 1) \delta(z) + \frac{3}{4\pi z} \sqrt{(z - z_L)(z_R - z) H(z - z_L) H(z_R - z)}, \quad (1.54)$$

avec  $z_{R/L} = \frac{1}{3}(1 + f \pm 2\sqrt{(2f + 2f^2)})$ .  $H$  est la fonction d’Heaviside et  $\delta$  est la fonction de Dirac. Le premier terme de l’équation 1.54 correspond à la partie percolante du milieu. Celle-ci augmente avec des valeurs élevées de  $f$  et devient nulle en dessous du seuil de percolation  $f_c = 1/3$ . Le deuxième terme tient compte de l’interaction entre les inclusions.

La théorie de Bruggeman est relativement appropriée pour analyser des composites ayant des facteurs de remplissage élevés. En revanche, elle n’est pas capable de

prédire quantitativement le seuil de percolation de bon nombre de matériaux, ni la résonance anormale des composites plasmoniques.

□ **Théorie de Lichteneker**

C'est une formule de mélange logarithmique introduite par Lichteneker [22] en 1926. Elle est basée sur les limites de la fonction diélectrique de Wiener [87, 88] qui sera détaillée dans la section suivante. La fonction diélectrique effective d'un tel composite est satisfaite par l'équation :

$$\tilde{\varepsilon}_{eff}^{\alpha} = (1 - f)\tilde{\varepsilon}_m^{\alpha} + f\tilde{\varepsilon}_i^{\alpha}, \quad (1.55)$$

où  $\alpha$  peut prendre des valeurs dans la gamme  $[-1, 1]$ . Les valeurs extrêmes correspondent aux limites de Wiener [88]. Bien que différentes valeurs de  $\alpha$  spécifient différents types de microstructures pour le composite, ce paramètre peut être considéré comme une transition de l'anisotropie de  $\alpha = -1$  à l'anisotropie  $\alpha = 1$  [89]. Les cas extrêmes  $\alpha = \pm 1$ , peuvent être réalisés pour des milieux hétérogènes ayant une symétrie macroscopique uniaxiale. En outre, la théorie de Lichteneker peut être aussi appliquée à des composites isotropes. L'équation 1.55 coïncide, pour  $\alpha = 1/3$ , avec le modèle de Landau-Lifshitz-Looyenga (LLL) développé indépendamment par Landau-Lifshitz [90] et Looyenga [91]. Le modèle LLL est largement utilisé dans la littérature lorsqu'il s'agit de décrire les propriétés diélectriques de systèmes dispersés composés de poudres ou présentant une structure poreuse [92, 93]. L'hypothèse de LLL est basée sur une faible variation du champ local et de la permittivité qui favorise l'ajout d'une quantité infinitésimale d'inclusions entraînant une augmentation de la perméabilité effective moyenne pondérée [85]. Par ailleurs la FDS  $m_f^{\alpha}$  associée à la théorie de Lichteneker dans la représentation de Bergman peut être donnée en fonction de la valeur de  $\alpha$  [89].

1. Pour  $\alpha = -1$ , la FDS s'écrit :

$$m_f^{-1}(z) = \delta(z - 1 + f). \quad (1.56)$$

Cette valeur correspond à des microstructures caractérisées par des inclusions orientées perpendiculairement au champ électrique. Ce cas extrême est

en particulier adapté aux systèmes similaires au silicium poreux et aux zéolithes.

2. Pour  $\alpha = 0$ ,

$$m_f^0(z) = \frac{1}{\pi f} \left(\frac{1}{z} - 1\right)^f \sin(f\pi). \quad (1.57)$$

Ce cas décrit un système constitué de sphéroïdes orientés de manière aléatoire et uniformément répartis dans un milieu hôte.

3. Pour  $\alpha = 1$ ,

$$m_f^1(z) = \delta(z). \quad (1.58)$$

La SDF est un Dirac centré à l'origine, elle peut être utilisée pour décrire la réponse d'un milieu hétérogène constitué de disques disposés en couches planes parallèles qui sont également parallèles au champ électrique.

4. Pour  $\alpha = \frac{1}{3}$ ,

$$m_f^{\frac{1}{3}} = f^3 \delta(z) + \frac{3\sqrt{3}f}{2\pi} \left( (1-f)^2 \left| \frac{z-1}{z} \right|^{\frac{1}{3}} + f(1-f) \left| \frac{z-1}{z} \right|^{\frac{2}{3}} \right), \quad (1.59)$$

Dans ce cas,  $f_c = 0$  [85], c'est-à-dire que quel que soit le facteur de remplissage il existe toujours une partie percolante pour cette valeur de  $\alpha$ . La théorie de Lichteneker est appliquée à une gamme de matériaux composites bien plus large que celles de Maxwell Garnett, Felderhof et Bruggeman qui n'ont pas de paramètre libre lié à la microstructure.

En résumé, la théorie de Bergman est une généralisation des différentes approximations présentées ici car elle permet de reproduire l'impact de la structuration spatiale de tout type de composites.

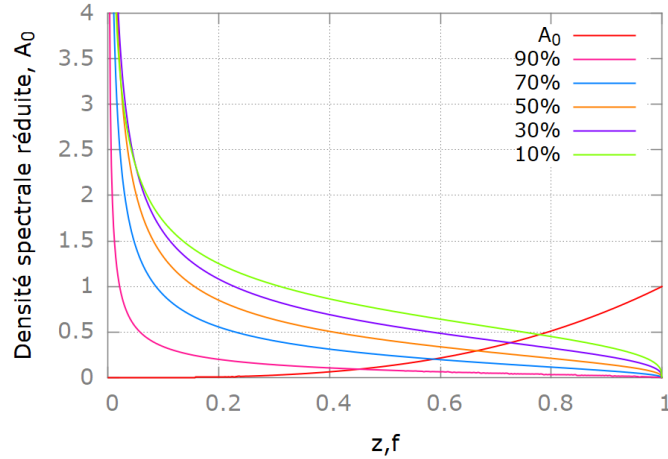


FIG. 1.18 – Fonction de densité spectrale réduite  $m_f/f$  associée à la théorie de milieux effectifs LLL pour différents facteurs de remplissage et force de percolation  $A_0$  en fonction du facteur de remplissage  $f$ .

## 1.6 Délimitation des frontières de la fonction diélectrique effective

Conscients des difficultés à prédire des valeurs exactes de la fonction diélectrique effective, notamment à cause du manque d'information concernant une géométrie spécifique relative au volume occupé par les inclusions, de nombreux auteurs ont travaillé à la détermination de limites théoriques de  $\varepsilon_{eff}$ . La plupart d'entre elles ont été obtenues pour des fonctions diélectriques des constituants ( $\varepsilon_m, \varepsilon_i$ ) réelles et positives. Sous ces conditions, la fonction diélectrique effective est naturellement, et ce quelle que soit sa microstructure, délimitée par les bornes supérieures et inférieures des fonctions diélectriques des constituants du milieu composite [94].

$$\min(\varepsilon_i, \varepsilon_m) \leq \varepsilon_{eff} \leq \max(\varepsilon_i, \varepsilon_m). \quad (1.60)$$

D'autres limites sont plus strictes que celles définies par l'équation 1.60. Les plus connues sont les limites de Wiener [87] qui correspondent à une connexion en série ou en parallèle de condensateurs plans formés de deux matériaux diélectriques. Les limites de Hashin-Shtrikman (HS) [95] sont encore plus restrictives, mais elles ne s'appliquent que pour des milieux hétérogènes présentant une isotropie de la répartition des phases et composés de constituants eux-mêmes isotropes. Ces limites sont formulées comme les lois de

mélanges décrites précédemment. C'est-à-dire, qu'elles sont fonction de  $\varepsilon_m$ ,  $\varepsilon_i$  et  $f$  mais ne dépendent pas de la structure.

### 1.6.1 Limites de Wiener

Ces limites ont été décrites pour la première fois par Wiener en 1912 [88]. Il a introduit un encadrement optimal pour  $\varepsilon_{eff}$  en considérant l'uniformité du champ électrique dans le composite pour obtenir la limite basse est celle du déplacement électrique pour déterminer la limite haute. La borne supérieure  $\varepsilon_{eff}^{max}$  est atteinte lorsque le milieu composite est sous la forme d'une succession de couches correspondant alternativement aux deux phases du composite (matrice et inclusions) et dont l'orientation est parallèle au champ électrique. Ce système est équivalent à un circuit de condensateurs montés en parallèle (figure 1.19 a). Quant à la limite inférieure  $\varepsilon_{eff}^{min}$ , elle est atteinte pour un système similaire, mis à part que les couches sont perpendiculaires au champ électrique, ce qui est équivalent à un circuit de condensateurs montés en série (figure 1.19 b). Dans ces

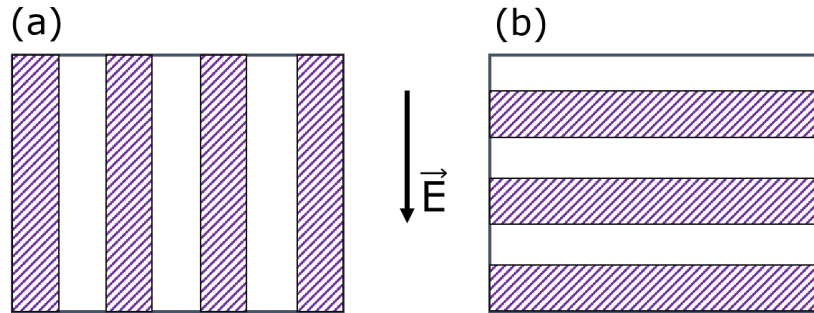


FIG. 1.19 – Représentation des limites maximale (a) et minimale (b) de la fonction diélectrique effective selon Wiener. L'association parallèle et perpendiculaire au champ électrique correspondent respectivement à ces limites.

deux cas, les fonctions diélectriques sont exprimées par :

$$\varepsilon_{eff}^{min} = \left( \frac{f}{\varepsilon_i} + \frac{1-f}{\varepsilon_m} \right)^{-1}, \quad (1.61)$$

$$\varepsilon_{eff}^{max} = f\varepsilon_i + (1-f)\varepsilon_m. \quad (1.62)$$

En définitive, pour qu'une fonction effective ait un sens physique, elle doit être comprise entre ces deux bornes.



### 1.6.2 Limites de Hashin-Shtrikman

Ces bornes de  $\varepsilon_{eff}$  démontrées par Hashin et Shtrikman [95] sont largement utilisées dans la littérature et sont plus restrictives que celles de Wiener, mais ne s'appliquent qu'à des composites isotropes. Elles ont été établies sur la base de l'étude d'un milieu dont la microstructure est constituée d'inclusions sphériques de différentes tailles. Les sphères, elles mêmes enrobées d'une couche concentrique du matériau de la matrice, occupent tout le volume (figure 1.20 ) et la fraction volumique est conservée à travers le rapport des volumes du noyau et de la coque des structures ainsi formées [6]. Les

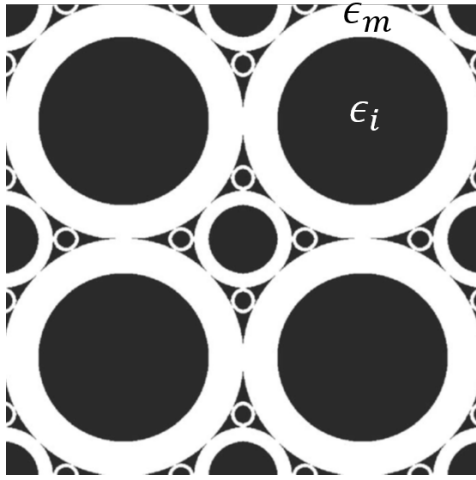


FIG. 1.20 – Structure périodique présentant la fonction diélectrique effective selon les limites de Hashin-Shtrikman. Chaque coeur de sphère correspond aux inclusions et le revêtement correspond à la matrice [6].

deux limites sont obtenues pour deux réalisations de cette même structuration spatiale, la seule différence entre les deux configurations est l'inversion des fonctions diélectriques des deux constituants. Le modèle de HS est soluble analytiquement quelle que soit la valeur de  $f$ . Les valeurs des bornes sont données par les expressions suivantes [89], dans l'hypothèse où  $\varepsilon_m < \varepsilon_i$  :

$$\varepsilon_{eff}^{min} = \varepsilon_m \left[ 1 + f \frac{d_E(\varepsilon_i - \varepsilon_m)}{d_E \varepsilon_m + (1 - f)(\varepsilon_i - \varepsilon_m)} \right], \quad (1.63)$$

$$\varepsilon_{eff}^{max} = \varepsilon_i \left[ 1 + (1 - f) \frac{d_E(\varepsilon_m - \varepsilon_i)}{d_E \varepsilon_i + f(\varepsilon_m - \varepsilon_i)} \right], \quad (1.64)$$

où  $d_E$  désigne la dimension de l'espace. En comparant ces deux équations, il est clair que le rôle des inclusions et de la matrice est interchangeable. Ces limites correspondent à l'équation de Maxwell Garnett et à son inverse. Donc il n'y a pas de percolation entre les particules même pour les facteurs de remplissage au voisinage de l'unité. Il est à noter que les limites de HS coïncident également avec les propriétés effectives données par un arrangement périodique d'inclusions cubiques [6].

## 1.7 Conclusion

En résumé, pour caractériser les propriétés de milieux hétérogènes nanostructurés, il faut s'intéresser à des grandeurs telles que les propriétés intrinsèques, la réponse effective et la microstructure du milieu. Dans ce chapitre, les différents types de diffusion ont été présentés notamment pour une particule de forme sphérique décrite par la théorie de Mie et pour un ensemble de particules dont la solution peut être obtenue par la méthode de développement multipolaire. Dans le cadre de l'approximation quasi-statique, les théories d'homogénéisation dérivées des équations de Maxwell ont été discutées. Il en ressort que la représentation spectrale de Bergman, avec sa capacité à rendre compte de l'influence exacte de la structuration spatiale, est plus robuste pour décrire finement les milieux nanocomposites par comparaison aux possibilités offertes par les théories de milieux effectifs approchées qui font l'hypothèse d'un type particulier de microstructure. Elle permet également de déterminer de façon indépendante les fonctions diélectriques des inclusions, de la matrice, du milieu effectif, et la fonction de densité spectrale. Les bornes de Wiener et de HS sont également intéressantes pour délimiter la fonction diélectrique et vérifier la consistance des résultats. Toutes les notions évoquées dans ce chapitre permettront de mieux comprendre la méthodologie développée au chapitre suivant pour déterminer les propriétés optiques de nanocomposites. On verra que celle-ci est basée sur la théorie de Bergman et combine des outils numériques et expérimentaux.



## CHAPITRE 2

# MÉTHODOLOGIES NUMÉRIQUES ET EXPÉRIMENTALES

### Sommaire

---

<b>2.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>52</b>
<b>2.2</b>	<b>Développement multipolaire et outils numériques associés</b>	<b>53</b>
2.2.1	Choix de la technique numérique de résolution des équations de Maxwell	53
2.2.2	Génération des échantillons numériques	55
2.2.3	Réponse spectrale d'agglomérats de nanoparticules : délimitation de la zone d'étude	59
2.2.4	Étude de convergence des degrés multipolaires	61
2.2.5	Extraction des indices effectifs d'agglomérats de nanoparticules	64
2.2.6	Comparaison avec les théories des milieux effectifs	72
2.2.7	Domaine de validité du régime quasi-statique	73
2.2.8	Influence du facteur de remplissage et de la distance interparticulaire	74
<b>2.3</b>	<b>Analyse des indices effectifs obtenus par simulation numérique</b>	<b>79</b>
2.3.1	Méthodes d'approximation de la densité spectrale	79
2.3.2	Extraction de la densité spectrale par analyse des indices de réfraction obtenus par l'approche multipolaire	82

<b>2.4</b>	<b>Caractérisation expérimentale des milieux hétérogènes nanostructurés . . . . .</b>	<b>87</b>
2.4.1	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier . . . . .	87
2.4.2	Microscopie électronique en transmission . . . . .	92
2.4.3	Mesure de la densité . . . . .	93
<b>2.5</b>	<b>Spectres infrarouges de nanocomposites . . . . .</b>	<b>93</b>
2.5.1	Propriétés optiques de MgO et CaO-SiO <sub>2</sub> . . . . .	94
2.5.2	Milieux poreux numériques : impact de la structure . . . . .	95
2.5.3	Extraction de la fonction de densité spectrale . . . . .	97
<b>2.6</b>	<b>Conclusion . . . . .</b>	<b>99</b>

---

## 2.1 Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons présenté les différents phénomènes physiques à prendre en compte pour résoudre un problème dans lequel la diffusion des ondes électromagnétiques par un nanocomposite est négligeable. Comprendre et optimiser le comportement de tels milieux nécessite d'être en capacité d'extraire les propriétés intrinsèques des constituants et d'évaluer l'impact de la structuration spatiale de la matière. Pour y parvenir, nous avons mis en place un ensemble d'outils numériques et expérimentaux dédiés à leur caractérisation.

Dans le présent chapitre, nous allons exposer une nouvelle méthodologie développée au cours de cette thèse. Elle est centrée sur la représentation de Bergman. Cette méthodologie est axée sur deux volets, le premier est numérique et le second est expérimental. La partie numérique débute par la description de la procédure de génération d'échantillons numériques. Ensuite, la réponse électromagnétique de ces échantillons virtuels sera évaluée en utilisant la technique basée sur le développement multipolaire associée à la théorie généralisée de Mie [96] et en particulier le formalisme de la matrice de transfert (T-matrix) proposé par Mackowski et Mishchenko [97].

Par ailleurs, le volet expérimental est centré sur deux techniques : i) la spectroscopie infrarouge qui donne accès aux propriétés optiques des nanocomposites à travers la mesure de grandeurs telles que la réflectivité et la transmission, ii) l'acquisition d'images de ces milieux par microscopie électronique en transmission (MET). Cette dernière permettra de se faire une idée de la structuration spatiale de la matière afin de choisir d'une part, une théorie d'homogénéisation appropriée et d'autre part de reconstruire des échantillons numériques permettant d'estimer la forme de la densité spectrale.

La dernière partie de ce chapitre sera consacrée à l'analyse des réponses obtenues via les deux approches (numérique et expérimentale). C'est la phase menant à l'extraction des inconnues de la représentation de Bergman à travers l'analyse des données issues de l'expérience et de la simulation numérique. Cette méthodologie servira de guide pour la résolution d'un problème de rayonnement électromagnétique impliquant des milieux nanodivisés non diffusants.

## 2.2 Développement multipolaire et outils numériques associés

Dans cette section, nous allons présenter la méthode T-matrix que nous allons utiliser pour résoudre le problème de diffusion d'une onde électromagnétique par un ensemble de particules de forme sphérique. Ensuite, la procédure de génération des échantillons numériques sera exposée. Pour finir, la méthodologie d'extraction de l'indice effectif des milieux hétérogènes nanodivisés dans la gamme de fréquences  $\omega_{TO} - \omega_{LO}$  sera étudiée en détail.

### 2.2.1 Choix de la technique numérique de résolution des équations de Maxwell

La détermination des propriétés radiatives d'une onde électromagnétique diffusée par une particule nécessite de résoudre les équations de Maxwell. Pour ce faire, plusieurs méthodes numériques existent dans la littérature dont les plus utilisées sont les méthodes formulées en équation différentielle [98, 99], les méthodes d'éléments de frontière [100, 101, 102], les méthodes d'intégrale de volumes [103, 104, 105, 106] et les méthodes de développement multipolaires (MDM) [11, 107, 108, 109]. Le choix de la méthode dépend de la nature du problème et de la géométrie des particules. Parmi ces méthodes, nous allons nous focaliser sur les MDM parce qu'elles sont plus adaptées pour modéliser les ensembles de petites particules de forme sphérique que nous allons étudier.

Les MDM regroupent un grand nombre de formalismes qui permettent de déterminer les propriétés effectives par calcul direct des interactions microscopiques. On peut citer :

les méthodes itératives [110, 111, 112], les multipôles rapides [113, 114, 108], la T-matrix [109, 115, 116]. Cette dernière fera l'objet de notre investigation.

La méthode T-matrix est considérée comme étant une théorie généralisée de Mie. En effet, la théorie de Mie fournit la réponse électromagnétique d'une sphère. Pour un ensemble de sphères, on cherche à calculer par la méthode T-matrix les effets de diffusion dépendante en utilisant des théorèmes d'addition, des techniques de superpositions ou des tenseurs d'interactions multipolaires (la procédure est détaillée en annexe 3.4). Ainsi, la T-matrix est une formulation du comportement électromagnétique d'un agglomérat de sphères.

Elle consiste à calculer le champ diffusé par l'ensemble de sphères en utilisant le principe de superposition (cf. annexe 3.4). Ce champ diffusé par l'ensemble est en fait la superposition des champs individuels produits par chacune des sphères. Les champs individuels sont exprimés par un ensemble de développements d'harmoniques sphériques vectorielles (HSV) décrites sur l'origine d'une sphère. La matrice de transfert  $\bar{\bar{T}}$  proprement dite relie les coefficients multipolaires des champ diffusés par chacune des particules individuels de l'agglomérats en réponse à une onde incidente donnée. Elle généralise pour un agglomérat la notion de polarisabilité multipolaire d'une particule. L'utilisation du théorème d'addition – à travers lequel les harmoniques sphériques relatives à l'origine d'une sphère donnée peuvent être exprimées en fonction des harmoniques sphériques relatives aux origines de tous les autres diffuseurs de l'agglomérat – permet d'obtenir un système d'équations permettant de déterminer les coefficients de diffusion des particules, chacune illuminée par le champ incident ainsi que celui produit par toutes les autres particules. Tout l'enjeu se trouve dans la détermination des coefficients de diffusion. Pour y parvenir, nous utilisons un algorithme de la méthode T-matrice codé sous Matlab.

La T-matrix s'applique à des particules de formes complexes [117]. Dans ce cas, il faut tenir compte des conditions aux limites donnant accès au système d'équations qui relie les coefficients de développement de l'onde incidente et les coefficients de diffusion [118]. Cela peut être difficile pour certaines formes de particules car l'évaluation de leur polarisabilité peut être compliquée voire impossible à réaliser. Par contre, la polarisabilité des particules de forme sphérique est connue, elle est simplement donnée par la théorie de Mie. En plus de cela, la T-matrix pour des formes de particules sphériques est plus

rentable en temps de calcul que d'autres méthodes en raison de la gestion des symétries des particules.

Dans ce manuscrit, nous allons utiliser la T-matrix pour déterminer l'indice de réfraction effectif d'un ensemble de particules de forme sphérique. Pour cela, il faudra d'abord générer les échantillons numériques sur lesquels les calculs seront réalisés.

## 2.2.2 Génération des échantillons numériques

Du point de vue théorique, la caractérisation électromagnétique des milieux numériques pris comme modèle des matériaux réels peut être assimilée à des expériences, grâce auxquelles des théories pour des modèles spécifiques de milieux hétérogènes peuvent être testées [119]. Les milieux numériques offrent donc un moyen d'étudier des systèmes modèles qui peuvent être trop difficiles à traiter théoriquement et expérimentalement. Comme nous l'avons montré au chapitre précédent, les propriétés effectives des composites sont le résultat de leur microstructure et des propriétés intrinsèques des constituants. Donc fixer les paramètres d'entrée telles que la forme, les dimensions du milieu (très souvent représentatif de l'échantillon réel), la fraction volumique et la distribution de taille se révèle de ce fait être important pour générer un matériau virtuel.

### 2.2.2.1 Forme des inclusions et structuration spatiale des milieux numériques

Tous les échantillons numériques présentés dans ce manuscrit ont été générés avec le logiciel « Ellipsoïd Generator » développé au laboratoire CEMHTI par Domingos De Sousa Meneses. Ce programme permet de construire des milieux multiphasiques virtuels à partir de la donnée d'une géométrie stipulant la forme et les limites de la matrice dénommée milieu 1 et d'une ou de plusieurs autres phases correspondant au milieu 2. Généralement, le milieu 1 (matrice) est sous la forme d'un cylindre ou d'un parallélépipède rectangle et est constitué de vide d'indice de réfraction  $n_m = 1$ . Le milieu 2 représente les inclusions pouvant être sous formes sphéroïdales, sphériques et ellipsoïdales. Une fois la texture générée, on peut la visualiser à l'aide du logiciel POV-Ray<sup>1</sup>. Dans le cadre de cette thèse nous avons étudié uniquement des milieux biphasiques constitués d'inclusions sphériques, d'indice de réfraction identique  $n_p$  appartenant

---

1. <http://hof.povray.org/>.



à la gamme  $\omega_{TO} - \omega_{LO}$  et d'une matrice cubique d'indice  $n_m = 1$ . Pour générer ces échantillons, nous avons envisagé trois principales hypothèses :

- Les inclusions sont constituées de populations de sphères définies par un facteur de remplissage et des distributions de taille.
- Les inclusions ne se chevauchent pas et la distance minimale entre elles est fixée selon le cas d'étude envisagée.
- Elles sont réparties aléatoirement dans la matrice.

La distribution aléatoire des inclusions dans la matrice joue un grand rôle sur la forme de la densité spectrale et peut avoir une influence importante sur les propriétés effectives du milieu hétérogène [119]. Nous allons amplement étudier cela dans la suite.

### 2.2.2.2 Les différents types de distributions

Les paramètres qui caractérisent une distribution de taille sont : i) la moyenne d'une distribution qui indique la taille centrale des particules et ii) l'écart-type correspondant à la largeur de dispersion de la distribution autour de sa moyenne. Dans ce mémoire, les échantillons ont été générés principalement en utilisant deux types de distributions.

#### □ Distribution normale

Encore appelée distribution gaussienne, c'est une distribution symétrique par rapport à la moyenne. Sa densité de probabilité associée à la variable aléatoire  $u$  est décrite par l'expression mathématique suivante :

$$P(u) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{1}{2}\left(\frac{u - \bar{u}}{\sigma}\right)^2\right), \quad (2.1)$$

où  $\bar{u}$  représente la valeur moyenne et  $\sigma$  l'écart-type. Son intégrale vérifie :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} P(u)du = 1. \quad (2.2)$$

Cette dernière relation correspond au moment d'ordre zéro de  $P$ . Dans le cas de milieux hétérogènes composés d'inclusions sphériques, cette densité de probabilité peut représenter la distribution des rayons des inclusions réparties dans la matrice. La figure 2.1.a illustre un exemple de distribution des diamètres des inclusions d'un matériau quelconque. La courbe en forme de cloche est le résultat obtenu en ajustant

l’histogramme de tailles issu d’une analyse d’images avec une loi normale. Cette distribution traduit une répartition de la taille des sphères ayant un écart-type  $\sigma = 3,2$  nm et une valeur moyenne ( $\bar{u} = 18,5$  nm). À partir de ces informations, nous avons généré un échantillon de forme cubique de  $3\ \mu\text{m}$  de côté (dans lequel les inclusions de forme sphérique sont suspendues) pour un facteur de remplissage  $f = 10\%$  (Fig. 2.1.b). Une coupe de l’échantillon est également présentée sur la figure 2.1.c). Le choix de la position des particules dans le volume est réalisé de façon aléatoire et en imposant une distance minimale entre elles. On constate sur la figure que les sphères sont effectivement isolées et que la densité est visuellement compatible avec le facteur de remplissage ciblé. Après la production de l’échantillon, il est possible d’estimer sa valeur réelle avec le logiciel en utilisant la méthode de Monte-Carlo. Il vaut  $f = 9,98 \pm 0,02\%$  pour ce cas, celui-ci est proche du facteur de remplissage initial d’entrée  $f = 10\%$ . La distance minimale entre les particules a été imposée ici à  $\delta_m = 6$  nm.

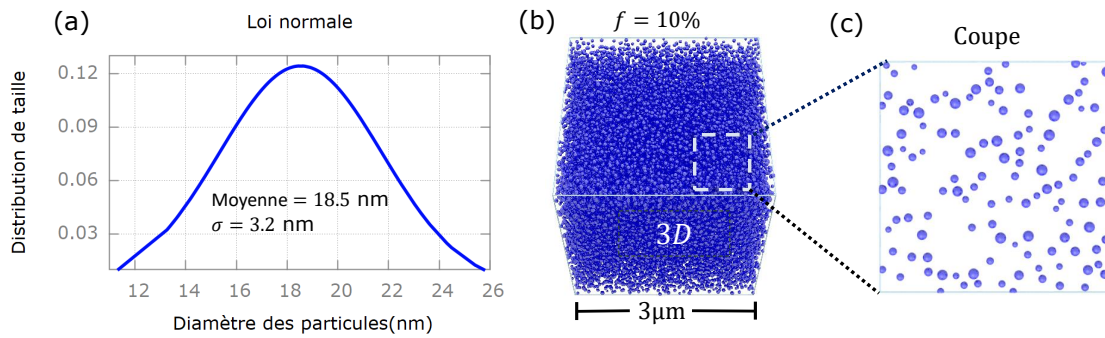


FIG. 2.1 – a) illustration de la loi normale représentant la distribution des diamètres des particules présentes dans un composite. b) échantillon synthétique de  $3\ \mu\text{m}$  de côté généré à partir des caractéristiques de la loi normale, un facteur de remplissage  $f = 10\%$  et une distance minimale entre les particules  $\delta_m = 6$  nm. c) coupe de la texture cubique.

#### □ Distribution de Dirac

La distribution de Dirac permet de sélectionner une taille unique. Ainsi, toutes les particules sont identiques et réparties de façon aléatoire dans la matrice en imposant une distance minimale entre elles. La figure 2.2 illustre des textures numériques de forme cubique de  $40\ \mu\text{m}$  de côté. Elles ont été générées pour un facteur de remplissage  $f = 15\%$  et des distances minimales  $\delta_m = 0, 40, 70$  nm. Le rayon des sphères vaut  $r_p = 100$  nm. La distinction visuelle des textures est difficile en 3D car elles se ressemblent toutes. En revanche, une coupe de  $2\ \mu\text{m}$  de côté issue d’un prélèvement permet de mieux visualiser la microstructure du milieu. Pour  $\delta_m = 0$  nm, la connexion

entre les sphères est bel et bien visible. Puis naturellement, les particules sont de plus en plus isolées à mesure que  $\delta_m$  augmente. Enfin, notons que la fraction volumique réelle vaut  $14,98 \pm 0,03 \%$ .

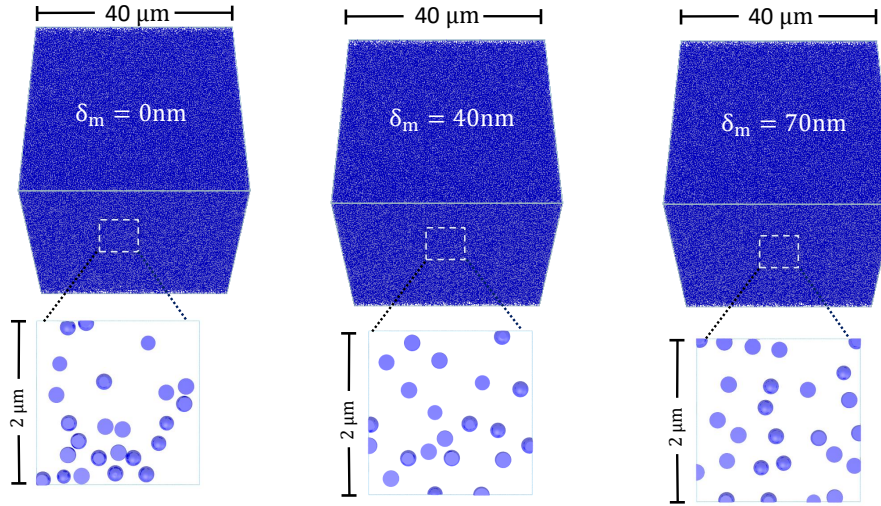


FIG. 2.2 – Échantillons hétérogènes de forme cubique ( $40 \mu\text{m}$  de côté) constitués d'une matrice et d'inclusions sphériques de rayon  $r_p = 100 \text{ nm}$  réparties aléatoirement. Un facteur de remplissage de  $f = 15\%$  et des distances minimales  $\delta_m = 0, 40, 70 \text{ nm}$  ont été utilisés pour la synthèse. Des coupes de  $2 \mu\text{m}$  de coté ont été prélevées sur les images 3D.

En dehors de ces deux types, le logiciel traite également d'autres distributions telles que la loi log-normale, Weibull, Cauchy, gamma, loi de puissance, etc.

En résumé, la distribution de taille, la fraction volumique, et la distance minimale entre les particules sont les principaux paramètres d'entrée qu'il faut renseigner dans le logiciel pour générer la texture souhaitée. Le générateur d'ellipsoïde présente des limites dans la génération des textures ayant des niveaux de remplissages élevés et/ou des distances minimales entre objets importantes. Par exemple, le cas d'une texture composée de sphères de rayon  $r_p = 100 \text{ nm}$ , de facteur de remplissage  $f = 20\%$  et  $\delta_m = 70 \text{ nm}$  est impossible même en réduisant les dimensions du cube.

Une fois les échantillons numériques générés, leurs propriétés électromagnétiques peuvent être déterminées par la technique T-matrix.

### 2.2.3 Réponse spectrale d'agglomérats de nanoparticules : délimitation de la zone d'étude

Afin d'étudier l'interaction lumière-matière dans la gamme  $\omega_{TO} - \omega_{LO}$ , nous considérons trois agglomérats qui ne diffèrent que par la distance minimale  $\delta_m$  entre les particules constitutives. Nous avons choisi  $\delta_m = 0, 40, 70$  nm, comme indiqué sur la figure 2.2. Les autres paramètres texturaux sont identiques ; le rayon des agglomérats, la fraction volumique, le rayon des particules valent respectivement :  $R = 0,85 \mu\text{m}$ ,  $f = 15\%$  et  $r_p = 100$  nm. Cela correspond typiquement à une centaine de particules. Les particules sont placées dans le vide, c'est-à-dire que la fonction diélectrique de la

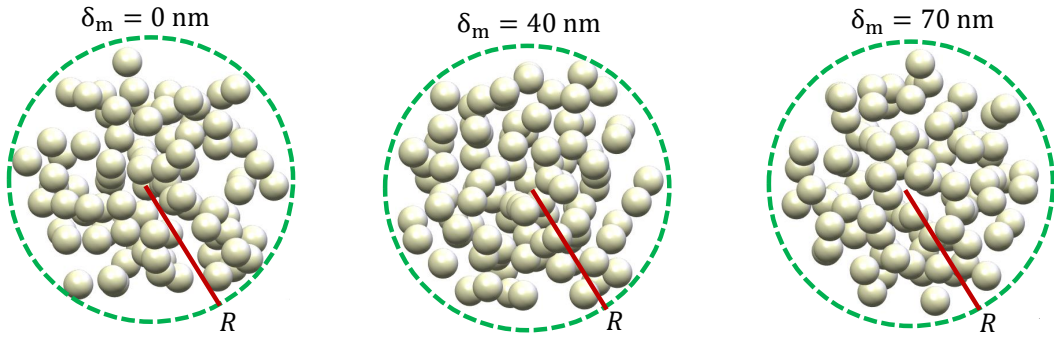


FIG. 2.3 – Clusters de particules extraits à partir des échantillons 3D de la figure 2.2. Ces agglomérats de particules sont sous une forme sphérique de rayon effectif  $R = 0,85 \mu\text{m}$ . La fonction diélectrique de la matrice vaut  $\varepsilon_m = 1$  et celle des inclusions est  $\varepsilon_i$  de l'équation 2.3.

matrice vaut  $\varepsilon_m = 1$ , tandis qu'on suppose une dépendance spectrale de type Drude pour la fonction diélectrique  $\varepsilon_i$  de ces dernières [120] :

$$\varepsilon_i(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}, \quad (2.3)$$

où  $\omega_p = 3,39 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ , correspond à la fréquence plasma. Pour  $\varepsilon_i(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ , la fréquence de résonance des dipôles est déterminée par la relation  $\varepsilon_1(\omega) = -2\varepsilon_m$  à condition que  $\varepsilon_2(\omega)$  ne soit pas trop grand [34, 33]. Dans ce cas, la fréquence correspond à celle de Fröhlich<sup>2</sup> notée  $\omega_F$  [33]. Les clusters sont ensuite soumis à une onde circulaire polarisée avec une longueur d'onde  $\lambda$  qui varie. L'application de la polarisation circulaire

2. La fréquence de Fröhlich est la fréquence pour laquelle une particule unique subit des résonances polaritons plasmoniques de surface.

permet d'activer un grand nombre de modes dans le cluster, car la polarisation se trouve ainsi être une superposition des modes transverse électrique (TE) et transverse magnétique (TM).

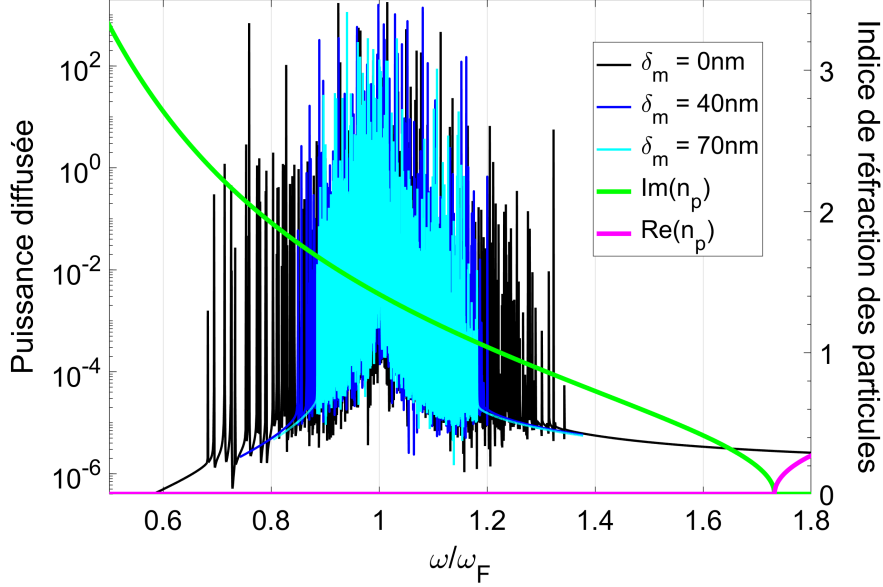


FIG. 2.4 – Flux rayonnant pour une suspension aléatoire de 90 particules dans l'air par rapport à la fréquence, normalisée à la fréquence de Fröhlich. La distance minimale surface à surface entre les particules est de  $\delta_m = 0, 40, 70$  nm. Les parties réelle  $\Re(n_p)$  et imaginaire  $\Im(n_p)$  de l'indice de réfraction des particules sont également tracées. La gamme  $\omega_{TO} - \omega_{LO}$  correspond à la gamme de fréquence où  $\Re(n_p) = 0$ .

La figure 2.4 présente le comportement de la puissance diffusée en fonction de la fréquence normalisée par  $\omega_F$ . Les fluctuations aiguës sont bien visibles dans le spectre de diffusion des agrégats. Ce sont des résonances provenant d'effets de coopérations interparticulaires et résultant de la décomposition du mode de Fröhlich d'une seule particule. On constate que la largeur de la fenêtre spectrale de résonance augmente avec la diminution de la distance minimale entre les particules. Le cas d'un faible nombre de diffuseurs a été traité par le passé, études qui ont montré que le nombre de résonances augmente avec le nombre de particules [121, 122]. Notre étude est une généralisation de ces résultats pour des clusters beaucoup plus grands dans la gamme spectrale  $\omega_{TO} - \omega_{LO}$ .

Les parties réelle  $\Im(n_p)$  et imaginaire  $\Re(n_p)$  de l'indice de réfraction des particules, qui découlent de l'équation 2.3 ont été représentées sur la même figure en fonction du ratio des fréquences ( $\frac{\omega}{\omega_F}$ ). Cette représentation permet d'identifier la gamme des indices

de réfraction qui conduit à des fortes résonances. Comme décrit au chapitre précédent, la gamme  $\omega_{LO} - \omega_{TO}$  est caractérisée par  $\Re(n_p) = 0$ .

Le nombre de multipôles  $L$  considéré pour le calcul est un paramètre pouvant impacter la zone de résonance. Nous avons observé que plus  $L$  est grand, plus l'intervalle spectrale dans lequel ont lieu les résonances s'élargit [46]. C'est un résultat important, car cela signifie que, dans le cœur de  $\omega_{TO} - \omega_{LO}$ , il est possible d'exciter des résonances d'ordres multipolaires supérieurs. Par conséquent, le nombre de multipôles doit être correctement dimensionné afin d'éviter de fortes approximations dans le calcul des champs électromagnétiques. Dans le cas présent, nous avons choisi  $L = 3$ , qui dans la zone de résonance, n'est pas suffisant pour entièrement capturer le comportement électromagnétique de l'agglomérat. Néanmoins, en dégradant ainsi le calcul, nous pouvons traiter en des temps de calcul raisonnables un grand nombre de réalisations et donc obtenir les informations qualitatives sur la réponse spectrale dans la gamme  $\omega_{TO} - \omega_{LO}$ . Cependant, il sera question dans la suite du manuscrit d'extraire l'indice de réfraction qui nécessite le calcul précis des champs électromagnétiques et donc l'étude préalable de la convergence du degré multipolaire.

### 2.2.4 Étude de convergence des degrés multipolaires

La diffusion dépendante dans un cluster de particules suppose la prise en compte des effets collectifs. Pour cela, il faut activer un certain nombre de multipôles pour correctement modéliser l'interaction entre les particules. Pour extraire l'indice de réfraction effectif d'un agglomérat de particules, la première étape est la détermination du nombre de multipôles nécessaire à la convergence du calcul. Pour ce faire, on peut par exemple calculer le flux diffusé par un cluster de particules en fonction des degrés multipolaires et ainsi identifier le seuil à partir duquel la valeur obtenue atteint un plateau. Les paramètres de calculs utilisés pour cette étude sont les suivants : le rayon de l'agglomérat  $R = 1 \mu\text{m}$ , le facteur de remplissage  $f = 15\%$  et la distance minimale entre les particules  $\delta_m = 40 \text{ nm}$ . Nous avons considéré la dépendance du flux diffusé en fonction du paramètre matériau discrétisé de la représentation de Bergman noté  $s$ , qui correspond à,  $s = \frac{1}{1 - n_p^2}$  avec  $s \in [0, 1]$  si les particules sont plongées dans le vide (rappelons que cet intervalle est l'équivalence de la gamme  $\omega_{TO} - \omega_{LO}$ ). Pour la présente étude, nous avons choisi  $s = 0,05$  ce qui conduit à  $n_p = 4,36i$  et, d'après la figure 2.4 correspond à un régime non résonant. De plus la longueur d'onde est  $\lambda = 100 \mu\text{m}$  et le rayon de chaque particule est  $r_p = 100 \text{ nm}$ .

La figure 2.5 montre l'étude de convergence pour un tel agglomérat (constitué de 200

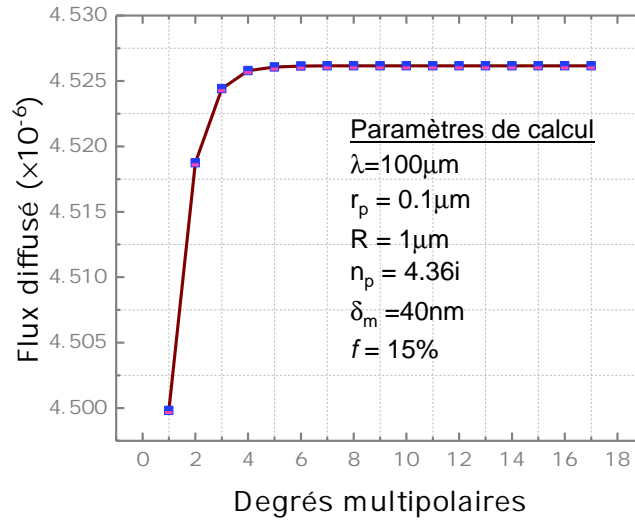


FIG. 2.5 – Étude de convergence du degré multipolaire d'un cluster de particules de rayon  $R$ , de fraction volumique  $f$  et de distance minimale interparticulaire  $\delta_m$ . Le calcul est réalisé à la longueur d'onde  $\lambda$ . Le rayon des particules est  $r_p$  et l'indice de réfraction  $n_p$  est pris loin des résonances dans la gamme  $\omega_{TO} - \omega_{LO}$ .

particules environ). Le flux diffusé évolue vers un plateau qui nous indique selon la précision désirée le nombre de degrés multipolaires à considérer. À titre d'illustration, la déviation relative entre la dernière valeur calculée, correspondant à  $L = 17$  et celles calculées à  $L = 1, 3, 7$  valent respectivement :  $\Delta L_{1-17} = 0,58\%$ ,  $\Delta L_{3-17} = 0,0384\%$  et  $\Delta L_{7-17} = 9,17 \times 10^{-5}\%$ . Il ne semble donc pas nécessaire de pousser le calcul au delà. Cette dernière affirmation n'est vraie que si l'on se trouve hors des zones de résonances de la gamme  $\omega_{TO} - \omega_{LO}$ . En tout état de cause, il ressort de tout ceci qu'une simple approximation dipolaire n'est pas valable pour calculer correctement l'indice de réfraction effectif dans la gamme  $\omega_{TO} - \omega_{LO}$  pour des petites particules.

Dans la zone de résonance de la figure 2.4, le calcul devient extrêmement délicat. Pour illustrer cela, nous nous plaçons à  $s = 0,35$  en conservant la géométrie de l'agglomérat et en calculant de nouveau le flux diffusé en fonction de  $L$ . Nous constatons sur la figure 2.6 que les variations du flux en fonction de  $L$  sont erratiques et peuvent entraîner des erreurs dans l'estimation du nombre de degrés multipolaires nécessaire. En effet, après ce qui ressemble à un plateau de  $L = 1$  à  $6$ , un brusque saut apparaît. Puis,

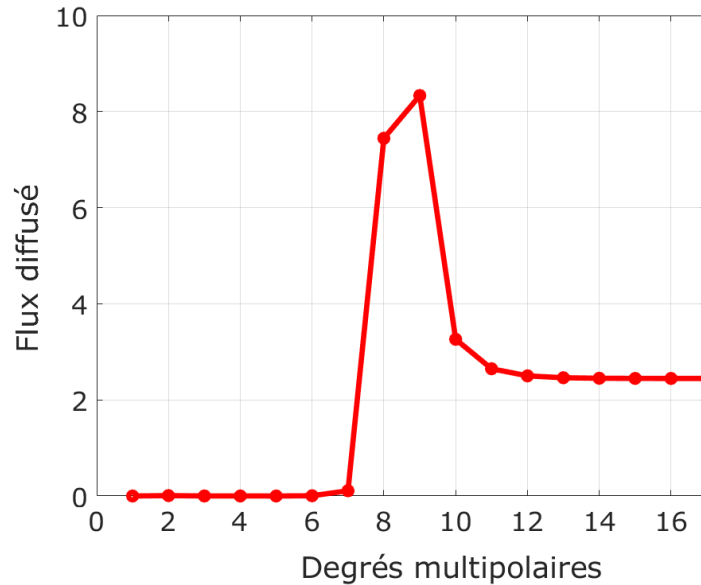


FIG. 2.6 – Étude de convergence de degré multipolaire dans la zone de résonance d’un agglomérat de particules de taille  $R = 1 \mu\text{m}$ , de facteur de remplissage  $f = 15\%$  et de distance minimale inter-particules  $\delta_m = 40 \text{ nm}$ . Ce calcul a été fait pour  $s = 0,35$ . On voit clairement une résonance qui se stabilise pour les degrés multipolaires supérieurs à 12.

le flux semble se stabiliser à partir de  $L = 12$ . Ce type de comportement est d’autant plus significatif que  $\delta_m$  est réduit. Nous avons par exemple observé des agglomérats dont la réponse électromagnétique n’a pas convergé pour  $L = 20$  si  $\delta_m = 0 \text{ nm}$ . En raison de limites de calcul<sup>3</sup>, nous n’avons pas pu aller plus loin dans l’augmentation de la valeur de  $L$  pour ces derniers agglomérats et ainsi déterminer le nombre de multipôles nécessaires. Ces considérations sur les degrés multipolaires sont une généralisation à de gros agglomérats des travaux de Gérardy *et al* [121] qui ont mis en évidence l’activation des modes de degrés supérieurs pour quelques particules en interaction dans la zone de résonance.

3. Les calculs ont été réalisés avec un serveur intégrant une mémoire de 512 Go.



## 2.2.5 Extraction des indices effectifs d'agglomérats de nanoparticules

### 2.2.5.1 Technique utilisée

Nous avons basé notre processus d'extraction de l'indice de réfraction effectif sur quatre principales étapes :

- 1) Dans la première étape, plusieurs agglomérats de particules de forme sphérique et de rayon  $R$  sont prélevés à partir des larges échantillons représentés en figure 2.2. Ces agglomérats diffèrent par la répartition spatiale de leurs particules constitutives.
- 2) Vient ensuite le calcul des propriétés électromagnétiques de l'ensemble des agglomérats, qui consiste à illuminer ces derniers par une onde plane polarisée circulairement de longueur d'onde  $\lambda = 100 \mu\text{m}$ . Notons que les calculs ont été effectués tout au long de ce travail avec des valeurs de  $r_p$  comprises entre 5 nm et 100 nm. Par conséquent, la longueur d'onde est au moins 1000 fois plus grande que le rayon des particules constitutives des agglomérats.
- 3) La puissance rayonnée par chacun des agglomérats est calculée numériquement pour 12600 angles solides (140 angles azimutaux et 90 angles polaires). Le nombre d'agglomérats, et donc le nombre de diagrammes de diffraction considérés est un point sensible sur lequel nous reviendrons dans la section 2.2.5.3. Puis la moyenne de tous ces diagrammes est calculée dans le but de lisser la réponse électromagnétique sur un grand nombre de réalisations. Nous verrons en section 2.2.5.2 que cette étape ne revient pas exactement à extraire la partie cohérente du rayonnement.
- 4) La dernière étape consiste à utiliser la solution de Mie pour obtenir le modèle de diffusion directionnelle tridimensionnelle d'une sphère homogène de rayon  $R$ , qui diffracterait angulairement de la même manière que la moyenne des agglomérats. Pour cela, les deux données numériques calculées (sphère homogène et ensemble des agglomérats) sont ajustées par la méthode des moindres carrés en prenant comme valeur initiale pour l'indice de réfraction effectif la valeur donnée par le modèle de Maxwell Garnett. Notons que proche d'une zone de résonance, prendre MG comme valeur initiale alors que le  $n_{eff}$  attendu en est éloigné, peut être inefficace [46]. L'indice de réfraction de la sphère homogène qui présente le même diagramme de diffusion angulaire que l'agglomérat hétérogène est finalement pris comme indice de réfraction effectif que l'on note  $n_{eff}$ .

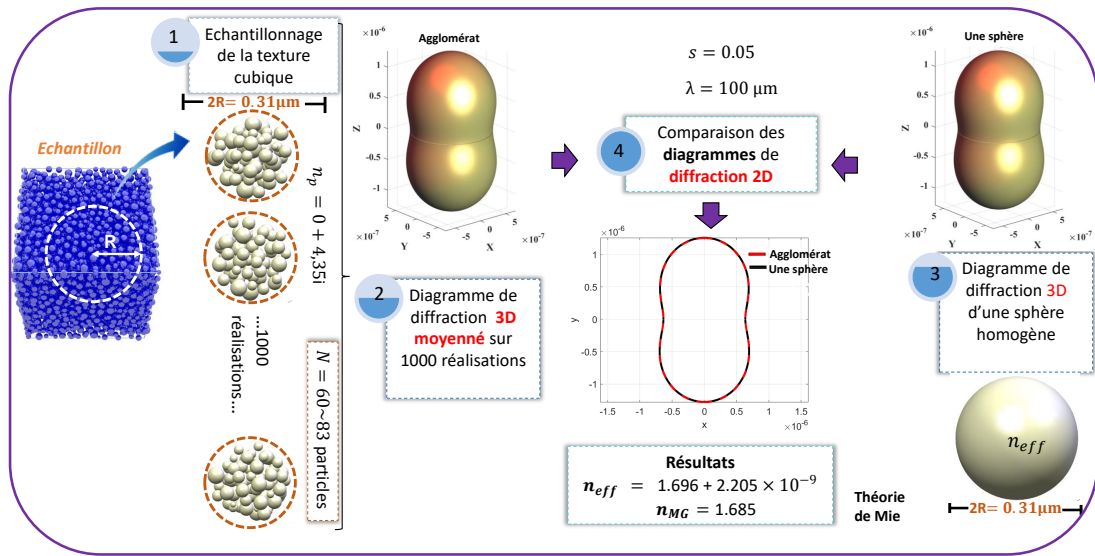


FIG. 2.7 – Processus d’extraction de l’indice de réfraction d’un ensemble d’agglomérats de volume sphérique  $R = 0,3 \mu\text{m}$  constitués chacun de  $N$  particules sphériques d’indice de réfraction  $n_p$ . L’étape 1 correspond à l’échantillonnage de 1000 agglomérats dont les particules constitutives de chacun sont réparties différemment et leur fraction volumique est identique. L’étape 2, correspond au calcul du diagramme de diffraction de l’ensemble des clusters moyenné sur 1000 réalisations. L’étape 3 présente le diagramme de diffraction obtenu par la théorie de Mie pour une particule homogène de rayon  $R = 0,3 \mu\text{m}$ . Et l’étape 4 montre l’ajustement obtenu en utilisant la méthode des moindres carrés sur les deux diagrammes de diffraction en 2D.

La figure 2.7 représente un récapitulatif pour une texture que nous allons étudier au chapitre 3, de distribution normale, donc la taille des particules est comprise entre 18 et 74 nm. Dans cet exemple, l’ensemble statistique est constitué de 1000 agglomérats sphériques de rayon  $R = 155 \text{ nm}$ , ce qui représente un nombre de particules compris entre 60 et 83. Afin de mieux visualiser l’ajustement entre les diagrammes de diffraction du système hétérogène et de la sphère homogène ayant pour indice le  $n_{eff}$  obtenu par la méthode des moindres carrés, nous réalisons la moyenne des angles azimutaux. Nous observons un parfait accord qui valide l’approche présentée, en tout cas pour l’indice  $n_p = 2,1i$  ( $s = 0,05$ ) que nous avons choisi ici. D’autre part, la taille de l’agglomérat choisi mise en regard avec le nombre de réalisations contenu dans l’ensemble, semble ici suffisant pour assurer l’homogénéisation. Autrement dit, nous pourrions être tentés d’affirmer que notre distribution est représentative du matériau de départ. Cependant,

il est bien connu qu'un volume trop petit peut entraîner un biais dans la valeur de  $n_{eff}$  obtenue [123]. Ceci pose le problème du volume élémentaire représentatif que nous adresserons dans la section 2.2.5.2.

### 2.2.5.2 Volume élémentaire représentatif

Nous avons récemment montré que l'augmentation du nombre de particules dans l'agglomérat n'a pas d'impact sur la largeur de la zone de résonance [46]. De plus, en augmentant le volume de l'agglomérat, l'écart-type relatif ( $\sigma_v$ ) sur la puissance rayonnée par les différents agglomérats a tendance à diminuer. Bien entendu, ce dernier point s'explique par le nombre de diffuseurs contenus dans chaque agglomérats qui s'écarte de moins en moins d'une valeur moyenne à mesure que la taille de l'agglomérat est augmentée. Mais, en régime de diffusion dépendante, il existe aussi des effets collectifs qui tendent à se moyennner quand  $R$  augmente. L'indice effectif étant une description du comportement moyen des champs électromagnétiques, nous comprenons que le volume de l'agglomérat doit être choisi avec soin. Le concept de volume élémentaire représentatif (VER) est fondamental pour l'extraction de l'indice effectif. Le VER est défini comme le volume minimal des agglomérats qui permet la représentation statistique de la texture étudiée afin d'estimer la propriété effective pour une précision donnée.

Il a été montré en section 2.2.4 qu'un nombre conséquent de multipôles peut être nécessaire à la convergence du calcul des champs électromagnétiques en régime résonant. Pour de larges agglomérats, cet état de fait peut devenir prohibitif en terme de coût numérique. Or nous avons vu en Fig. 2.4 que la gamme des résonances tend à recouvrir une zone plus restreinte du  $\omega_{TO} - \omega_{LO}$  si les particules ne sont pas autorisées à se rapprocher de leurs voisines au delà d'une certaine limite. Dans cette section, nous considérons le cas  $\delta_m = 40$  nm de la figure 2.2 qui permet l'accès à une large bande non résonante dans laquelle l'extraction des propriétés effectives ne pose pas de problèmes majeurs, tout en s'assurant que les particules sont en interaction forte. D'autre part, il convient de rappeler que  $r_p = 100$  nm et  $\lambda = 100$   $\mu$ m.

Afin de réaliser l'étude du VER, nous faisons varier les volumes des agglomérats ; concrètement nous considérons des rayons de 400, 700, 1000, et 1300 nm. Nous calculons ensuite  $n_{eff}$  en suivant la procédure présentée en section 2.2.5.1, en augmentant itérativement le nombre de réalisations considérés dans la moyenne de  $\ell = 1$  à 2744. En principe, si le volume et le nombre de micro-états de l'ensemble sont suffisants pour être

représentatifs de l'échantillon étudié,  $n_{eff}$  obtenu ne devrait plus varier quand ces deux paramètres sont poussés plus en avant.

La figure 2.8.a présente l'évolution de la partie réelle de l'indice de réfraction effectif en

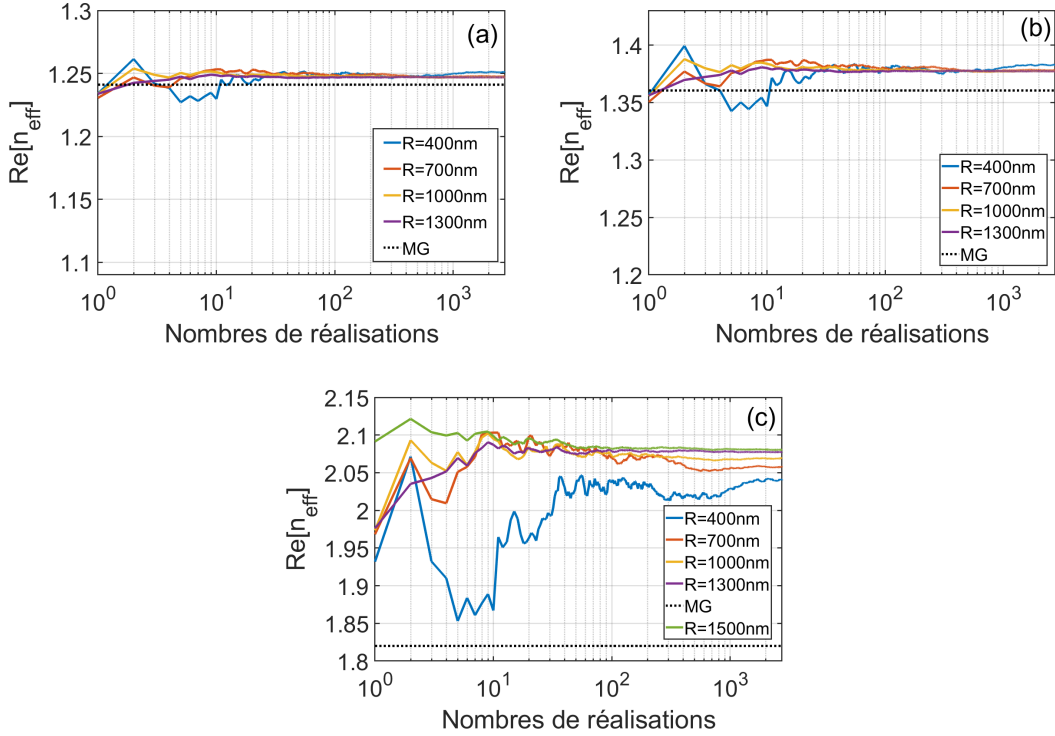


FIG. 2.8 – Évolution de l'indice de réfraction effectif calculé en fonction du nombre de réalisations sur la moyenne de l'ensemble. Les simulations ont été réalisées pour trois indices de particules : (a)  $n_p = 9,950i$ , (b)  $n_p = 2,845i$ , et (c)  $n_p = 1,883i$ . Pour chaque composition, le calcul est effectué avec des volumes différents. Le VER est atteint pour les rayons  $R = 1000, 1300$  nm. Le modèle de Maxwell-Garnett (MG) représenté en pointillés noirs s'éloigne de l'indice effectif simulé lors qu'on se rapproche des résonances.

fonction de  $\ell$  pour  $n_p = 9,950i$ , une valeur qui se trouve en bord de zone  $\omega_{TO} - \omega_{LO}$ . Pour  $R = 1000$  nm et  $R = 1300$  nm, l'indice effectif se stabilise rapidement vers la même valeur  $n_{eff} = 1,247$ . Pour  $R=700$ nm, la convergence est un peu moins rapide et il existe un léger écart avec la valeur obtenue pour de plus gros agglomérats puisque  $n_{eff} = 1,248$ . Ces résultats sont en accord avec les travaux de Kanit *et al* [123] qui ont montré que le volume de l'échantillon considéré pour extraire l'indice peut être réduit, à condition d'augmenter le nombre de réalisations. Cependant,  $R$  ne peut pas être indéfiniment réduit, il existe un seuil en-dessous duquel l'indice effectif calculé est biaisé, indépendamment du nombre de réalisations. Cet effet est visible pour  $R = 400$  nm ; bien qu'un plateau a été

	R = 400nm	R = 700nm	R = 1100nm	R = 1300nm
$n_p = 9,950i$	32,0	12,4	6,6	4,1
$n_p = 2,845$	32,4	12,6	6,7	4,2
$n_p = 1,883i$	36,7	15	8,5	5,6
$n_p = 1,780i$	876,0	765,6	1616,9	1477,9

TAB. 2.1 – Écart-type relatif des réalisations sur le système moyenné

atteint,  $n_{eff}$  s'écarte sensiblement des valeurs précédemment obtenues. Cependant, il est intéressant de noter que le résultat conserve une valeur qualitative malgré le nombre réduit des particules constitutives, une dizaine tout au plus, à  $R = 400$  nm [46].

Sur la même figure, nous avons représenté à l'aide de la ligne noire en pointillés l'indice effectif prédit par l'équation de Maxwell Garnett; celle-ci conduit ici à  $n_{MG} = 1,241$ . Cette valeur est proche de nos résultats, ce qui était attendu du fait d'effets collectifs modérés en bord de zone  $\omega_{TO} - \omega_{LO}$ .

Pour soumettre la gamme  $\omega_{TO} - \omega_{LO}$  à un examen plus approfondi, nous réalisons la même étude pour des indices de réfraction proches des résonances. Nous choisissons  $n_p = 2,845i$  et  $n_p = 1,883i$ , ce qui conduit aux courbes des Fig. 2.8.b et c. La première observation est une discordance forte avec  $n_{MG}$ , avec une différence de plus de 10% pour  $n_p = 1,883i$ . Cet écart met en évidence une défaillance du modèle de MG dans la bande  $\omega_{TO} - \omega_{LO}$  bien que les particules soient non résonantes. La deuxième observation est l'évolution plus lente de  $n_{eff}$  vers une valeur qui converge, indiquant par là-même un accroissement du nombre de réalisations nécessaires. Enfin, la troisième observation est que, selon le volume choisi,  $n_{eff}$  converge vers des valeurs différentes. Le biais mentionné un peu plus haut dépend donc de  $n_p$ , cela étant particulièrement visible à  $n_p = 1,883i$ , un cas de figure où nous avons dû considérer un volume supplémentaire ( $R = 1500$  nm) afin d'obtenir une valeur effective qui converge.

Pour compléter ces informations, nous avons également déterminé l'écart type relatif sur le flux diffracté  $\sigma_v$  par les 2744 configurations considérées précédemment (tableau 2.1).

Les trois premières lignes de ce tableau montrent que  $\sigma_v$  diminue à mesure que la taille de l'agglomérat augmente ; ce résultat est en accord avec l'apparition plus ou moins rapide des plateaux observés en figure. 2.8 et confirme que la représentativité d'un système est meilleure lorsqu'on augmente le volume de l'agglomérat [123]. Néanmoins il est intéressant de noter que  $\sigma_v$  augmente sensiblement lorsqu'on se rapproche des résonances.

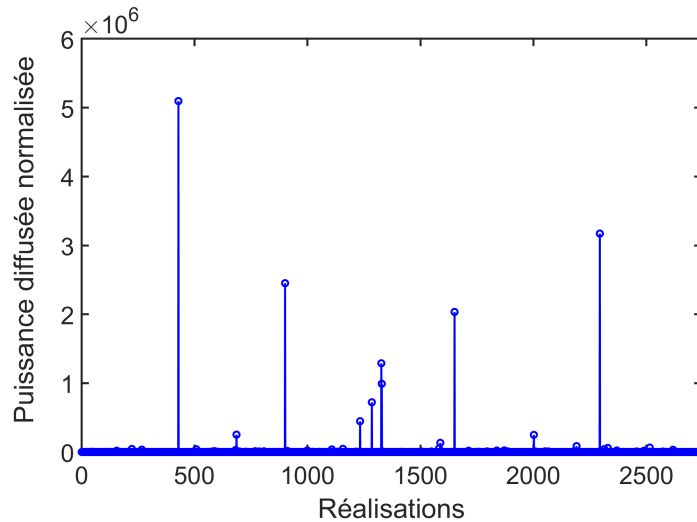


FIG. 2.9 – Puissance individuellement diffusée par 2744 réalisations différentes.  $R = 700$  nm,  $n_p = 1,780i$ . Le résultat est normalisé par la puissance diffusée par les mêmes systèmes de particules mais sous l'hypothèse d'une diffusion unique.

La dernière ligne du tableau met en évidence une brutale augmentation de  $\sigma_v$  lorsqu'on est dans la zone des résonances, ici  $n_p = 1,780i$ . Pour mieux comprendre ce phénomène, nous représentons en figure 2.9 la puissance diffusée, normalisée par celle qui serait diffusée si les interactions entre les particules étaient négligées, pour 2744 agglomérats de rayon  $R = 700$  nm. On observe de fortes fluctuations, de plusieurs ordres de grandeurs, entre les différentes réponses des agglomérats constituant l'ensemble moyenné. Se pose alors la question de l'homogénéisation dans ce régime où ces effets de champs proches deviennent prépondérants. Il a été récemment montré par Schilder *et al* [124] que de telles fluctuations – dans un système où les particules sont modélisées par de simples dipôles alors que plusieurs degrés multipolaires sont considérés dans ce travail – tendent vers zéro quand le volume augmente. Mais la taille des agglomérats qu'il faudrait alors considérer, un rayon de l'ordre de la dizaine de microns à  $\lambda = 100$   $\mu\text{m}$ , est inaccessible avec nos moyens de calcul numérique. Nous avons néanmoins lancé au sein de l'équipe une ligne de recherche visant à étudier cette zone, où l'homogénéisation est

discutable, sur des agglomérats bidimensionnels, relaxant ainsi en partie les contraintes numériques. Les résultats préliminaires montrent que, même si les fluctuations tendent à disparaître avec l'augmentation du volume, l'extraction d'un indice effectif dans ce régime reste délicat. Pour cette raison, nous nous sommes limités dans cette thèse aux zones du  $\omega_{TO} - \omega_{LO}$  où l'extraction de l'indice n'est pas entravé par ces considérations.

### 2.2.5.3 Parties cohérente et incohérente

L'écart type important obtenu à  $n_p = 1,780i$  (tableau. 2.1) provient des fortes fluctuations semblant incompatibles avec l'homogénéisation. Cela empêche d'extraire les propriétés effectives des milieux inhomogènes. Se pose également la question de la séparation du champ diffusé en composantes cohérente et incohérente (cf. section 1.4.3 du chapitre 1). Le champ devrait être très incohérent lorsque des résonances sont susceptibles de se produire. Le tableau 2.2 présente l'évaluation du ratio des parties incohérente et cohérente du champ, calculé à partir de l'équation 1.35 pour  $n_p = 9,950i, 2,845i, 1,883i$  et  $1,780i$  en fonction du rayon de l'agglomérat. La première ligne indique l'évolution du ratio dans le régime de diffusion indépendante. L'objectif de donner des informations relatives au régime à cette diffusion, est de distinguer l'incohérence résultant du simple hasard des positions des particules dans les agglomérats et celle générée par les interactions électromagnétiques. La première s'observe dans toute suspension et tend naturellement à disparaître à mesure que le volume augmente, tandis que la seconde est une composante supplémentaire qui s'intensifie considérablement à proximité des résonances et à fortiori dans le régime résonant.

Pour les trois premières valeurs, la composante incohérente du champ est négligeable par rapport à sa contrepartie cohérente, en particulier lorsque le volume des agglomérats augmente. Ce résultat observé aux extrémités de  $\omega_{TO} - \omega_{LO}$  correspond typiquement aux définitions du régime de milieu non restrictif proposées par Mishchenko [49] et par Werdehausen [27, 15]. Mais, nous rajoutons aux définitions de ces deux auteurs que la notion du régime non restrictif est valable uniquement dans la zone non résonante qui correspond aux extrémités de la gamme  $\omega_{TO} - \omega_{LO}$ . Une conséquence de ce régime non restrictif est qu'on peut extraire l'indice effectif en ajustant la moyenne du vecteur de Poynting des sphères homogènes et hétérogènes (Eq.1.31). Cela n'aura pas d'impact sur la valeur de  $n_{eff}$  parce que la partie incohérente est négligeable.

	400 nm	700 nm	1100 nm	1300 nm
diff.Indép	2,48	0,34	0,11	0,05
$n_p = 9,950i$	2,63	0,37	0,12	0,05
$n_p = 2,845i$	2,81	0,40	0,13	0,06
$n_p = 1,883i$	4,76	0,86	0,29	0,14
$n_p = 1,780i$	241,31	542,03	3878,82	17105,81

TAB. 2.2 – Ratio des composantes incohérentes et cohérentes du champ diffusé[%].

Cependant,  $n_{eff}$  dans les équations de Maxwell est obtenu à partir du champ électromagnétique. S'il existe une partie incohérente non négligeable, l'ajustement devrait s'effectuer sur le champ électromagnétique des sphères homogènes et hétérogènes.

En outre, puisque l'hypothèse de diffusion indépendante et le cas  $n_p = 9,950i$  et  $2,845i$  donnent presque le même résultat, on peut affirmer que l'incohérence est simplement liée à la constitution structurale des agglomérats. Ce n'est plus vrai dans le régime semi-résonant, ce qui veut dire que les interactions deviennent significatives. Une fluctuation de la partie incohérente est observée pour  $n_p = 1,883i$ , mais reste négligeable (0,14% pour  $R = 1300$  nm) par rapport à la partie cohérente si on se fixe une limite à 1%. Donc on reste dans le régime non restrictif. Néanmoins, cela montre que nous sommes en train de quitter le régime non restrictif pour aller vers le régime restrictif. Contrairement au régime restrictif évoqué par Werdehausen, dans notre cas le paramètre de taille n'évolue pas et,  $n_{eff}$  est extrait en calculant le vecteur de Poynting moyenné  $\langle \vec{S}_{coh} \rangle$  du champ cohérent (voir équation 1.32). En effet, pour que l'indice effectif ait un sens, il est préférable de considérer uniquement le champ cohérent pour l'extraire.

La dernière ligne du tableau, correspondant à  $n_p = 1,780i$ , indique que la composante incohérente du rayonnement est importante. Néanmoins, il convient de réaliser que les valeurs précises du ratio incohérent/cohérent n'ont ici qu'un sens qualitatif étant donné que les fluctuations observées en figure 2.9 biaisent le calcul moyen du champ sur des agglomérats dont la taille est bien inférieure à la longueur d'onde. Est-ce qu'un nombre largement supérieur de réalisations permettrait un calcul statistiquement correct de la partie incohérente? Ceci reste une question ouverte. Des calculs sur des



agglomérats bidimensionnels montrent qu'il est nécessaire de considérer des agglomérats dont la taille caractéristique est de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde pour que les écarts à la moyenne soient suffisamment petits, et permettent par là-même la séparation du champ en deux composantes. En 3D, les ressources informatiques qui seraient nécessaires à un tel calcul sont rédhibitoires. Il nous est donc impossible de trouver une sphère homogène qui se comporte comme la sphère hétérogène dans ce cas, et plus généralement pour une certaine plage de valeurs de  $n_p$ . C'est le régime hétérogène où la notion de l'indice effectif semble perdre de son sens.

### 2.2.6 Comparaison avec les théories des milieux effectifs

L'objet de cette section est de comparer les indices effectifs obtenus par résolution des équations de Maxwell avec les théories approchées des milieux effectifs à savoir MG, Felderhof, Bruggeman et LLL. Le tableau 2.3 fournit la comparaison de  $n_{eff}$ , pour les valeurs de  $n_p = 9,95i$ ,  $2,8445i$ ,  $1,883i$ . De plus, nous donnons l'indice effectif dans la limite de l'approximation dipolaire, où les particules sont considérées comme de simples dipôles ( $L = 1$ ).

Il est clair que l'approximation dipolaire ne permet pas de rendre compte de la complexité de l'interaction lumière-matière dans la gamme  $\omega_{TO} - \omega_{LO}$  malgré le rapport de taille des particules en regard de la longueur d'onde. En d'autres mots, les multipôles d'ordre supérieur transportent une part importante de l'énergie électromagnétique et ces derniers sont nécessaires à l'optimisation de la valeur de l'indice effectif. Nous retrouvons également le fait que le modèle de MG n'est pas fiable dans la gamme  $\omega_{TO} - \omega_{LO}$ . De plus, on remarque que les valeurs de  $n_{eff}$  simulées par la technique des multipôles se situent entre MG et Felderhof comme prévu pour cette catégorie de textures. Par contre, les valeurs de Bruggeman et LLL sont très différentes, ce qui n'est en fait pas surprenant car les textures des matériaux utilisés sont très différentes de celles qui sont étudiées ici.

	$n_p = 9,950i$	$n_p = 2,845i$	$n_p = 1,883i$
Multipôles	1,247	1,377	2,080
Dipôles	1,170	1,254	1,950
MG	1,241	1,360	1,820
Felderhof	1,257	1,432	$1,674 + 0,556i$
Bruggeman	1,369	$1,328 + 0,499i$	$1,052 + 0,474i$
LLL	$1,186 + 0,982i$	$0,976 + 0,387i$	$0,933 + 0,288i$

TAB. 2.3 – Comparaison des indices effectifs obtenus par la technique des multipôles avec les approches des milieux effectifs et l’approximation dipôles-dipôles

### 2.2.7 Domaine de validité du régime quasi-statique

Jusqu’ici, tous les calculs ont été réalisés pour une longueur d’onde  $\lambda = 100\mu\text{m}$ . Ce choix a été fait afin que le ratio  $\frac{r_p}{\lambda}$  correspondant soit suffisamment petit pour s’assurer que nous sommes en régime quasi-statique, en tout cas en dehors de la zone de résonance, où la théorie de Bergman est opérante. Mais cette dernière étant, stricto sensu, uniquement applicable à fréquence nulle, on se pose la question du seuil de longueur d’onde en dessous duquel l’approximation quasi-statique n’est plus valable.

À cet effet, nous réalisons une étude visant à calculer l’indice effectif en fonction de la longueur d’onde pour les indices  $n_p$  correspondant à  $s = 0,01 ; 0,05 ; 0,15$  et  $0,19$  (voir Eq.1.45). Les valeurs ainsi sélectionnées permettent de se rapprocher graduellement de la zone de résonances. De plus, la texture précédemment traitée est conservée – facteur de remplissage  $f = 15\%$ ,  $\delta_m = 40$  nm et  $r_p = 100$  nm. Nous avons choisi un ensemble d’agglomérats de rayon  $R = 800$  nm pour accélérer les temps de calculs, ce qui nous oblige à considérer au moins 1000 réalisations pour correctement moyenner le champ électromagnétique. Pour la même raison, on choisit  $L = 3$ , ce qui est suffisant pour atteindre la convergence pour les  $s$  ici considérés.

La principale observation que l’on peut faire à partir de la figure 2.10 est l’évolution de  $n_{eff}$  vers un plateau au fur et à mesure qu’on augmente la longueur d’onde. À priori, la convergence de  $n_{eff}$  est assurée à partir  $\lambda = 10 \mu\text{m}$  principalement pour les trois premières valeurs de  $s$ . En dessous de cette longueur d’onde,  $n_{eff}$  varie fortement, ce qui est la signature d’un régime dynamique. Donc pour cette microstructure, l’approximation

quasi-statique reste applicable même à des longueurs d'onde  $\lambda$  de l'ordre de  $10 \mu\text{m}$ .

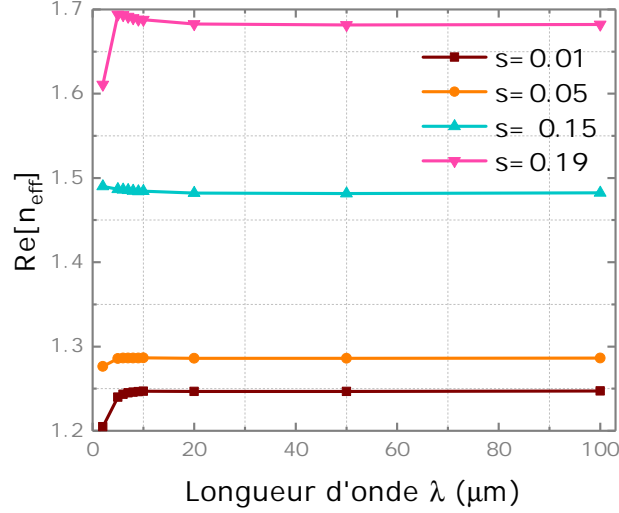


FIG. 2.10 – Partie réelle de l'indice de réfraction effectif en fonction des longueurs d'ondes  $\lambda$  dans la gamme de fréquence  $\omega_{TO} - \omega_{LO}$ . Mise en évidence de la transition du régime dynamique vers le régime quasi-statique.

Pour justifier cette affirmation, nous sommes allés plus loin en déterminant la déviation relative ( $C_\lambda$ ) de la partie réelle de l'indice effectif entre  $\lambda = 100 \mu\text{m}$  et  $\lambda = 10 \mu\text{m}$  en fonction de  $s$  que nous échantillonnons de manière beaucoup plus fine que précédemment. La figure 2.11 montre une augmentation rapide de  $C_\lambda$  en fonction de  $s$  lorsque qu'on s'approche des résonances (ici, la zone de résonance se trouve dans l'intervalle des  $s \in [0, 22; 0, 51]$ ). Cependant, il est important de noter que  $C_\lambda$  reste modeste en régime non résonant étant donné que nous sommes en dessous de 1% de déviation. Par conséquent, l'approximation quasi-statique reste valide pour  $\lambda = 10 \mu\text{m}$ . Cela est un résultat important pour les études que nous avons réalisées avec les instruments de spectroscopie infrarouge dont nous bénéficions au laboratoire, car cela confirme que dans ces conditions, la représentation de Bergman s'applique aussi au domaine de l'infrarouge contenant la signature de la dynamique vibrationnelle de milieux nanostructurés.

### 2.2.8 Influence du facteur de remplissage et de la distance interparticulaire

Dans ce qui précède, le facteur de remplissage et la distance interparticulaire minimale étaient respectivement fixés à  $f = 15\%$  et  $\delta_m = 40 \text{ nm}$ . Nous nous pro-

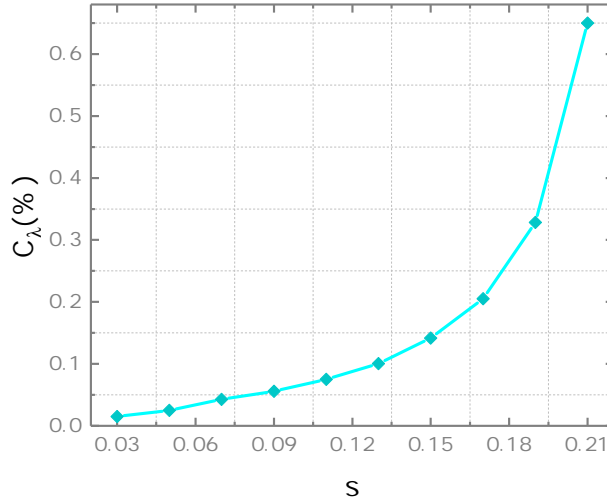


FIG. 2.11 – Évolution de l'écart-type relatif ( $C_\lambda$ ) de la partie réelle de  $n_{eff}$  entre  $\lambda = 100 \mu\text{m}$  et  $\lambda = 10 \mu\text{m}$  pour différentes valeurs de  $s$ .

posons ici d'examiner l'impact de ces deux paramètres sur l'homogénéisation dans la gamme  $\omega_{TO} - \omega_{LO}$ . Concrètement, nous considérons les cas  $f = 5, 10, 15, 20\%$  et  $\delta_m = 20, 40, 70 \text{ nm}^4$  en conservant le rayon des particules à  $r_p = 100 \text{ nm}$  et la longueur d'onde à  $\lambda = 100\mu\text{m}$  (nous n'avons pas pu générer la texture numérique pour  $f=20\%$  et  $\delta_m = 70 \text{ nm}$  à cause de la limite imposée au logiciel sur l'emplacement des objets dans la matrice cubique). Pour effectuer une comparaison raisonnable, nous avons choisi les volumes des agglomérats de telle sorte que le nombre de particules constitutives soit du même ordre de grandeur pour chaque facteur de remplissage, et ce quel que soit  $\delta_m$ . Cela nous conduit à traiter les facteurs de remplissage  $f = 5, 10, 15, 20\%$  avec, respectivement, des agglomérats de rayons  $R = 1100, 900, 800, 750 \text{ nm}$ , soit  $N = 50 \sim 95$  particules environ. Pour les indices des particules considérées dans cette étude, nous avons vérifié que  $L = 3$  et 1000 réalisations dans l'ensemble permettent de calculer  $n_{eff}$  avec un niveau de précision meilleur que 1%. En principe, loin des résonances, l'indice effectif ne devrait pas dépendre de  $\delta_m$  pour une fraction volumique donnée.

La figure 2.12 décrit le comportement de  $n_{eff}$  dans la gamme  $\omega_{TO} - \omega_{LO}$ . Plusieurs phénomènes sont mis en évidence. Tout d'abord, il convient de remarquer sur chaque

4. Nous avons également considéré le cas  $\delta_m = 0 \text{ nm}$  (milieu complètement aléatoire) mais le système résonne alors dans l'ensemble de la gamme  $\omega_{TO} - \omega_{LO}$ . Dans ce cas,  $n_{eff}$  ne peut pas être extrait pour le simple fait que le système n'est pas homogénéisable.

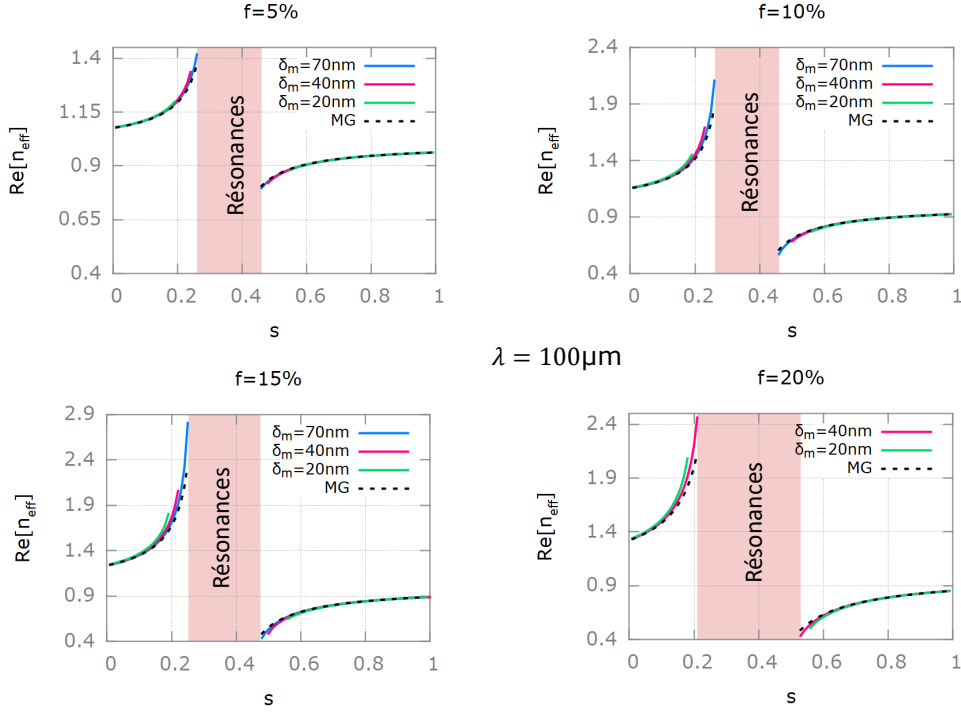


FIG. 2.12 – Partie réelle de l'indice de réfraction effectif des agglomérats de particules à des facteurs de remplissage  $f = 5, 10, 15, 20\%$ , avec des distances minimales  $\delta_m = 20, 40, 70$  nm. Les calculs ont été réalisés à  $\lambda = 100 \mu\text{m}$ . Le nombre de particules est maintenu plus ou moins constant pour chaque ensemble de clusters en jouant sur leur volume. On distingue une évolution des spectres au cœur de  $\omega_{TO} - \omega_{LO}$  lorsqu'on se rapproche des résonances (zone en rose). La zone de résonance s'élargit lorsque  $f$  augmente et  $\delta_m$  diminue. La prédiction de  $n_{eff}$  selon Maxwell-Garnett ( $n_{MG}$ ) est plus proche de la technique multipolaire pour  $\delta_m = 70$  nm et  $f = 5, 10\%$ .

graphe la fenêtre représentée en rose qui correspond à la délimitation de la zone de résonance. Cette région s'élargit lorsque  $f$  augmente et  $\delta_m$  diminue. Cela n'a rien de surprenant étant donné que les effets de champs proches sont favorisés par une plus grande proximité entre les particules.

Sur la même figure, on observe que loin de la zone résonante, on obtient sensiblement les mêmes valeurs de  $n_{eff}$  pour un facteur de remplissage donné. Cela constitue la signature du régime quasi-statique.

En se rapprochant des résonances, les indices effectifs obtenus en fonction de  $\delta_m$  s'écartent notablement les uns des autres, montrant par là-même les limites des théories qui ne donnent les propriétés effectives qu'en fonction de  $f$  et de l'indice de chacune des

phases. Cela est notamment le cas de la loi de MG. Afin de mieux visualiser les limites de celle-ci, nous l'avons tracée avec la ligne en pointillée noire. Nous voyons qu'en bord de gamme  $\omega_{TO} - \omega_{LO}$ , MG fournit de bonnes prédictions, notamment pour  $\delta_m = 70$  nm et de faibles facteurs de remplissage ( $f = 5, 10\%$ ). Mais la différence devient visible au cœur de  $\omega_{TO} - \omega_{LO}$ . De plus, les décalages s'accroissent à partir de  $f = 15\%$ , confirmant l'invalidité de la théorie de Maxwell-Garnett pour des fractions volumiques supérieures à  $15\%$  [75].

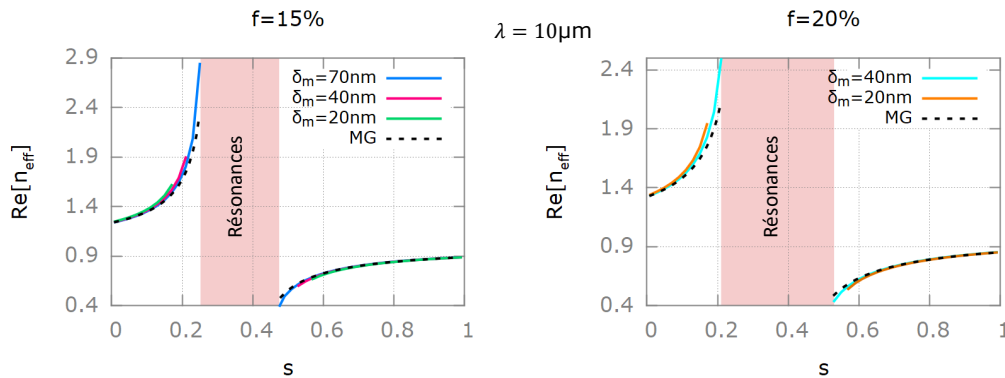


FIG. 2.13 – Partie réelle de l'indice de réfraction effectif des agglomérats de particules à des facteurs de remplissage  $15\%$  et  $20\%$ . Les calculs ont été réalisés dans les mêmes conditions que ceux de la figure 2.12 pour une longueur d'onde  $\lambda = 10 \mu\text{m}$ . Le comportement est similaire à la figure 2.12. Cela confirme la validité du régime quasi-statique à cette longueur d'onde.

Pour compléter ce qui a été dit dans la section précédente sur la validité du régime quasi-statique en fonction de la longueur d'onde, nous avons également extrait  $n_{eff}$  à  $\lambda = 10 \mu\text{m}$  en nous limitant au cas  $f = 15, 20\%$  (figure 2.13). Le comportement de l'indice effectif est similaire au cas précédent. Cela prouve qu'à  $\lambda = 10 \mu\text{m}$ , on reste bel et bien dans la limite quasi-statique. Cela est important pour la suite de l'exposé, où on pourra donc appliquer la théorie de Bergman à cette longueur d'onde pour l'analyse de la réponse électromagnétique de composites nanostructurés.

Pour évaluer la précision de la valeur moyenne du flux pour les différents agglomérats, nous avons normalisé l'écart type du flux par l'écart type du nombre de particules constitutives des agglomérats sur 1000 réalisations. Cela a été réalisé selon le concept de Kanit [123], afin de faire une comparaison raisonnable des erreurs. En effet, l'erreur absolue sur le flux calculé sur 1000 réalisation avec  $N$  particules est indépendante du

volume de l'agglomérat des particules. Le nombre de particules varie selon les différentes réalisations et les facteurs de remplissage pour un même volume. Dans la figure 2.14, nous évaluons cette erreur par le ratio  $\sigma_v/\sigma_N$  en fonction de  $s$  pour les textures de  $\delta_m = 20, 40$  nm de la figure 2.12. Où  $\sigma_v$  est l'écart-type relatif sur le flux diffusé par les micro-états et  $\sigma_N$  l'écart-type relatif du nombre de particules constitutives des agglomérats.

Il apparaît une ligne de base autour d'une valeur fixe qui vaut 2 environ aux bords de  $\omega_{TO} - \omega_{LO}$ . La ligne de base tend vers la même valeur quelle que soit la distance entre les particules. On observe également une nette augmentation de  $\sigma_v/\sigma_N$  au voisinage des résonances à mesure que le facteur de remplissage augmente, montrant l'importance croissante des effets collectifs.

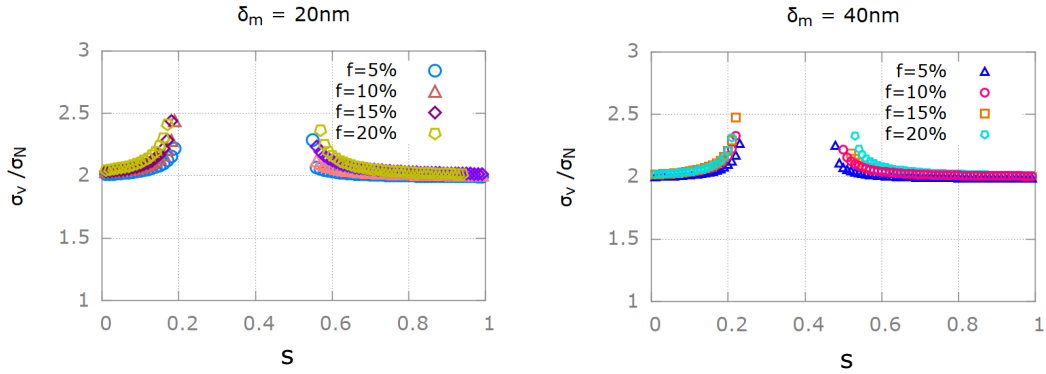


FIG. 2.14 – Ratio des incertitudes relatives sur le flux diffusé  $\sigma_v$  et le nombre de particules constitutives de l'agglomérats  $\sigma_N$  des différents échantillons à des facteurs de remplissage 5%, 10%, 15% et 20% avec des distances minimales  $\delta_m = 20, 40$  nm. La longueur d'onde est de  $100 \mu\text{m}$ .

Pour conclure cette section, il est pertinent de mettre en regard les indices effectifs des figures 2.12 et 2.13 avec les considérations statistiques, discutées en section 2.2.5.2, qui sont derrière l'extraction de ces indices. Commençons par rappeler que les ensembles ayant servi au tracé de ces deux figures sont constitués de 1000 agglomérats. Comme nous l'avons déjà mentionné, chaque agglomérat est susceptible de s'écarter plus ou moins d'une valeur moyenne selon l'intensité des interactions de champ proche. On peut noter au passage que cela nous permet, une fois encore, de réinterpréter les limites du

modèle de Maxwell-Garnett en termes des effets collectifs que ce dernier ne peut pas, par essence, capturer.

## 2.3 Analyse des indices effectifs obtenus par simulation numérique

Nous avons décrit dans la section 2.2.7, la méthodologie d'extraction de l'indice de réfraction effectif d'un milieu hétérogène homogénéisable par la méthode de développement multipolaire. Nous allons voir maintenant comment identifier la FDS de Bergman à partir de la connaissance de  $n_{eff}$  pour une collection de valeurs de  $s$  appartenant à l'intervalle  $[0, 1]$ .

### 2.3.1 Méthodes d'approximation de la densité spectrale

Les résultats présentés dans la suite ont été obtenus par l'utilisation de deux méthodes d'approximation de la FDS. La première, correspondant à un approximant de Padé, utilise une fonction rationnelle pour approcher la réponse du milieu. La seconde reproduit la forme de la FDS à l'aide d'une fonction polynomiale définie par morceaux. Le cas particulier de l'interpolation de Fritsch-Carlson sera alors exposé.

#### 2.3.1.1 Approximant de Padé

L'approximant de Padé (MP) permet de récupérer une approximation de la FDS en utilisant un jeu de pôles et de résidus associés à chacun des pôles. Cette méthode est basée sur le concept dit d'homogénéisation inverse [125] qui consiste à reconstruire la FDS à partir de la fonction diélectrique effective du milieu composite. On utilise dans ce cas une fonction rationnelle  $\hat{F}$  pour approcher la fonction  $F$  [126] :

$$\hat{F}(s) = \sum_{n=1}^q \frac{A_n}{s - s_n} \approx F(s). \quad (2.4)$$

Les paramètres  $A_n$ ,  $s_n$  et  $q$  sont respectivement les amplitudes spectrales appelées résidus, les positions des pôles et le nombre total de pôles. Rappelons également que  $s = \frac{\varepsilon_m}{\varepsilon_m - \varepsilon_i}$ . Cela revient à définir la fonction de densité spectrale  $\hat{m}_f$  de Bergman sous



une forme discrète, un peigne de Dirac, comme suit [127] :

$$\hat{m}_f(z) = \sum_{n=1}^q A_n \delta(z - s_n), \quad z \in [0, 1), \quad (2.5)$$

où  $\delta$  est la fonction de Dirac. L'équation 2.5 est valide si les paramètres  $A_n$  et  $s_n$  satisfont aux conditions suivantes :

$$0 \leq A_n < 1, \quad 0 \leq s_n < 1. \quad (2.6)$$

Avec la contrainte supplémentaire :

$$0 \leq \sum_{n=1}^q A_n < 1. \quad (2.7)$$

Bergman [128] a montré que le facteur de remplissage  $f$ , correspondant à la fraction volumique occupée par les inclusions dans un composite, équivaut à la somme de tous les résidus dans la représentation analytique de la FDS lorsque celle-ci est sous une forme discrète :

$$\sum_{n=1}^q A_n = f. \quad (2.8)$$

À partir de ces équations, une approximation de la fonction diélectrique  $\hat{\varepsilon}_{eff}$  peut s'écrire sous la forme suivante :

$$\hat{\varepsilon}_{eff} = \varepsilon_m \left( 1 - \hat{F}(s) \right) = \varepsilon_m \left( 1 - \sum_{n=1}^q \frac{A_n}{s - s_n} \right). \quad (2.9)$$

En résumé, l'approximant de Padé permet de reconstruire une forme discrétisée de la FDS et d'identifier le facteur de remplissage associé aux inclusions à partir de la seule connaissance de la fonction  $F$  ou de  $\varepsilon_{eff}$  ou encore de  $n_{eff}$ .

### 2.3.1.2 Fonction polynomiale définie par morceaux : interpolation de Fritsch-Carlson

Contrairement à la méthode précédente qui extrait une approximation discrète, l'utilisation d'une fonction polynomiale définie par morceaux permet de rendre compte du caractère généralement continu de la FDS. L'idée est de définir une collection de points

réalisant un maillage de l'intervalle  $I = [0, 1]$ . On considère pour cela une partition incluant  $N$  points  $(z_k, \hat{m}_f(z_k))$  vérifiant :  $0 = z_1 < z_2 < \dots < z_N = 1$ . On réalise ensuite une interpolation entre les points de la grille à l'aide d'un jeu de  $N - 1$  polynômes  $P_{v,k}$  de degré  $v$ , définissant la valeur de la fonction entre les abscisses de deux points consécutifs du maillage ( $z_k = a$  et  $z_{k+1} = b$ ). Ces polynômes sont définis par :

$$P_{v,k}(z) = \sum_{i=0}^v c_{k,i} z^i. \quad (2.10)$$

La transformée de Hilbert [129] du polynôme  $P_{v,k}$  sur l'intervalle  $[a, b]$  peut être évaluée en intégrant par parties l'intégrale. Le résultat est donné par l'expression suivante :

$$I_{P_{v,k}}^{[a,b]}(s) = \int_a^b \frac{P_{v,k}(z)}{s-z} dz = P_{v,k}(s) \ln\left(\frac{s-a}{s-b}\right) + \sum_{i=1}^v \frac{a^i - b^i}{i} \left(\sum_{j=0}^{v-i} c_{k,i+j} s^j\right) s^{v-i}. \quad (2.11)$$

À partir de l'équation 2.10, il est possible de construire une fonction polynomiale définie par morceaux  $\hat{m}_f^v$ , approximation de la FDS, en sommant l'ensemble des contributions apportées par les polynômes  $P_{v,k}$ . Elle est donnée par la relation suivante :

$$\hat{m}_f^v(z) = \sum_{k=1}^{N-1} [H(z - z_k) - H(z - z_{k+1})] P_{v,k}(z) = \sum_{k=1}^{N-1} P_{v,k}^{[z_k, z_{k+1}]}(z), \quad (2.12)$$

où  $H$  est la fonction de Heaviside. En utilisant l'équation 2.11, la transformée de Hilbert de l'équation 2.12 s'écrit :

$$\hat{F}_v(s) = \int_0^1 \frac{\hat{m}_f^v(z)}{s-z} dz = \sum_{k=1}^{N-1} I_{P_{v,k}}^{[z_k, z_{k+1}]}(s). \quad (2.13)$$

L'équation 2.13 constitue une nouvelle approximation  $\hat{F}_v$  pour la fonction  $F$ . C'est une formule générale qui peut être déclinée en un ensemble de modèles en fonction du choix du degré  $v$  des polynômes  $P_{v,k}$  et de la méthode d'interpolation qui fixe les valeurs des coefficients  $c_{k,i}$ . Elle est également à l'origine d'un ensemble de formules permettant d'extraire des approximations de la FDS à partir de la fonction diélectrique effective :

$$\hat{\varepsilon}_{eff}^v = \varepsilon_m \left( 1 - \sum_{k=1}^{N-1} I_{P_{v,k}}^{[z_k, z_{k+1}]}(s) \right). \quad (2.14)$$

Ces expressions analytiques rendent possible une modélisation précise de la réponse d'un milieu composite et suppriment certains problèmes liés à l'inversion numérique de l'équation intégrale associée à la représentation de Bergman. La formulation est flexible de part la possibilité de choisir le nombre de points constituant la grille et offre la possibilité d'adapter le nombre de paramètres d'ajustement à la complexité et la raideur de la FDS qu'elle doit reproduire. Les degrés de liberté du modèle sont les abscisses  $z_k$  et les ordonnées  $\hat{m}_f(z_k)$  des points (ou nœuds) du maillage.

L'analyse des données présentées dans la suite utilise l'algorithme d'interpolation de Fritsch-Carlson [130] pour la définition du degré et des valeurs des coefficients des polynômes constituant la fonction définie par morceaux. Un avantage majeur de cette formule d'interpolation réside dans ses propriétés mathématiques, qui sont pertinentes pour prendre en compte certaines caractéristiques de la FDS. En effet, elle limite l'apparition d'oscillations parasites et permet de respecter la contrainte de positivité imposée par la nature de la solution du problème. Les polynômes  $P_{v,k}$  sont de degré trois et la fonction définie par morceaux résultante  $\hat{m}_f \in C^1[I]$ . On impose des contraintes sur les coefficients de sorte que la fonction soit également monotone sur chaque domaine  $I_k = [z_k, z_{k+1}]$ . L'interpolation est construite sur chaque sous-intervalle  $I_k$  à l'aide des quatre fonctions de base de Hermite cubiques  $H_k$  comme suit :

$$\hat{m}_f(z) = \hat{m}_f(z_k)H_1(z) + \hat{m}_f(z_{k+1})H_2(z) + d_k H_3(z) + d_{k+1}H_4(z). \quad (2.15)$$

Avec  $d_j = \hat{m}'_f(z_j)$ ,  $j = k, k + 1$  et  $H_1(z) = \phi((z_{k+1} - z)/u_k)$ ,  $H_2(z) = \phi((z - z_k)/u_k)$ ,  $H_3(z) = -u_k\psi((z_{k+1} - z)/u_k)$ ,  $H_4(z) = u_k\psi((z - z_k)/u_k)$ . Dans les expressions précédentes  $u_k = z_{k+1} - z_k$ ,  $\phi(t) = 3t^2 - 2t^3$  et  $\psi(t) = t^3 - t^2$ .

Le modèle de fonction diélectrique effective basé sur cette forme particulière d'interpolation sera nommé méthode de Fritsch-Carlson-Hilbert (FCH) dans la suite.

### 2.3.2 Extraction de la densité spectrale par analyse des indices de réfraction obtenus par l'approche multipolaire

Pour illustrer l'applicabilité et la performance des méthodes d'approximation de la FDS (MP et FCH), nous les avons utilisé pour reproduire le jeu de spectres d'indice de réfraction effectif numériques obtenus précédemment dans la gamme  $\omega_{TO} - \omega_{LO}$  à une longueur d'onde  $\lambda = 100 \mu\text{m}$  sur des textures de facteurs de remplissage  $f = 5, 10, 15, 20\%$

et avec une distance minimale inter-particules  $\delta_m = 40$  nm (figure 2.15). Notons que même si la partie imaginaire n'est pas représentée sur la figure 2.15, l'évolution de l'indice de réfraction complexe est analysée dans sa globalité. Les modèles ont été implantés dans le logiciel de traitement de spectres infrarouges Focus et tous les ajustements ont été réalisés en cherchant la solution du problème d'optimisation associé, basé sur la méthode des moindres carrés, à l'aide de l'algorithme de Levenberg-Marquardt. La fonction coût intègre avec un même poids les carrés des écarts issus des parties réelles et imaginaires de l'ensemble des points constituant le spectre de  $n_{eff}$ .

Dans le cas de la méthode de Padé, on évalue d'abord la fonction  $F$  grâce à l'équation

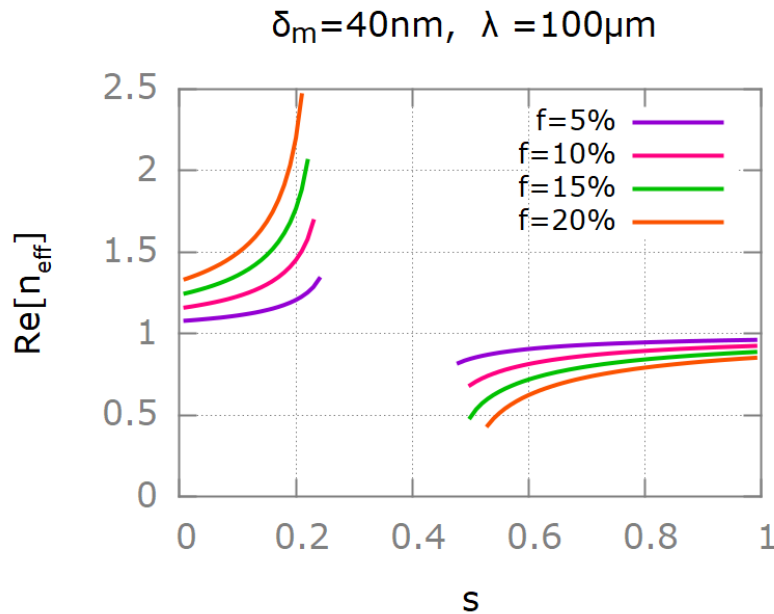


FIG. 2.15 – Partie réelle de l'indice de réfraction effectif à différents facteurs de remplissage. La distance minimale entre les particules est  $\delta_m = 40$  nm et la longueur d'onde utilisée pour le calcul est de  $\lambda = 100$   $\mu\text{m}$ .

2.4, puis la fonction diélectrique effective à l'aide de l'équation 2.9 et enfin l'indice de réfraction complexe s'obtient simplement en calculant la racine carré du résultat intermédiaire. Les parties réelle et imaginaire de  $n_{eff}$  sont reproduites simultanément avec ce modèle en ajustant les paramètres  $A_n$  et  $s_n$  correspondant respectivement aux résidus et aux pôles de la fonction rationnelle. La figure 2.16 montre qu'il est possible d'obtenir un excellent accord entre les données numériques de  $n_{eff}$  et le spectre simulé en utilisant trois composantes ( $q = 3$ ) et ce quel que soit le facteur de remplissage.

La méthode FCH repose, quant à elle, sur l'évaluation des équations 2.13 et 2.14 avec un jeu de coefficients issus de l'interpolation entre les nœuds du maillage. Les paramètres

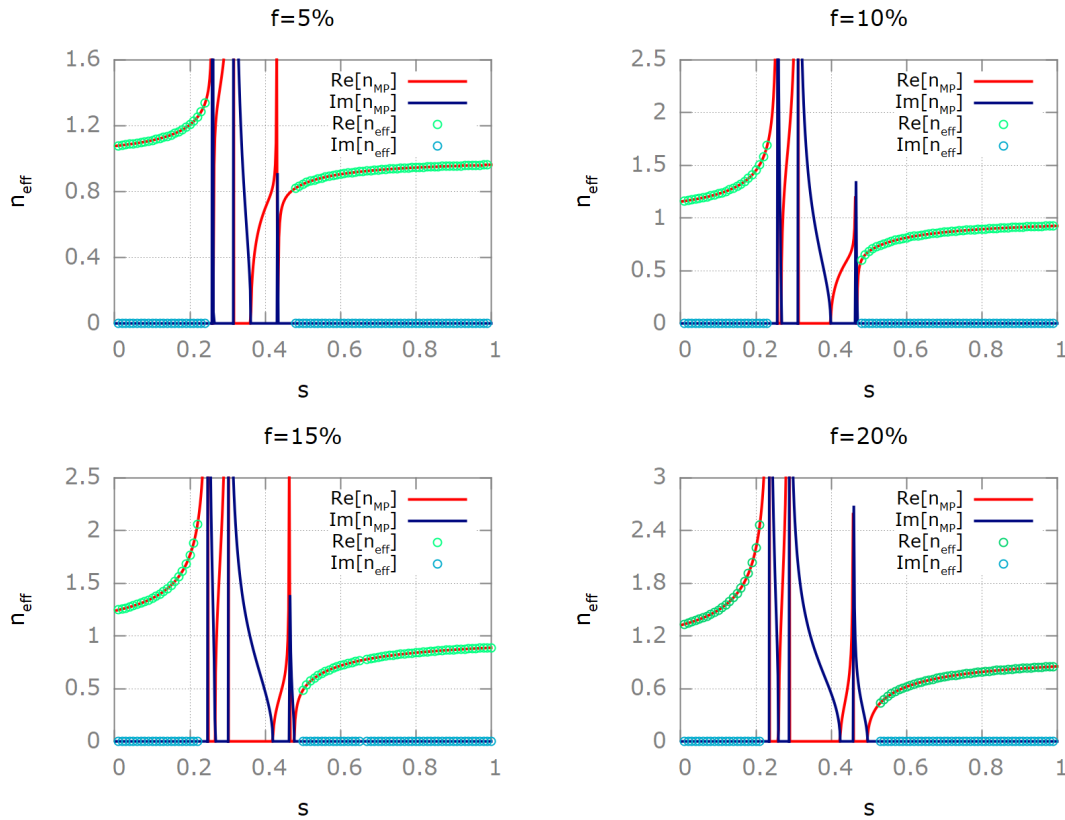


FIG. 2.16 – Ajustement simultané des parties réelle et imaginaire de l'indice de réfraction effectif par la méthode de Padé . Le fit est réalisé sur le  $n_{eff}$  d'une série de textures de distance minimale  $\delta_m = 40$  nm, de longueur d'onde  $\lambda = 100$   $\mu\text{m}$  et  $f = 5, 10, 15, 20\%$ . On observe un bon accord entre le modèle de Padé et  $n_{eff}$ .

du modèle sont les coordonnées de ces points. Là encore, en introduisant suffisamment de points dans le maillage, il est possible de réaliser une reproduction fidèle de l'ensemble des spectres. La figure 2.17 illustre les ajustements obtenus avec la méthode FCH pour les différents facteurs de remplissage.

Bien que très différentes, les deux méthodes d'extraction de la densité spectrale sont donc capables de reproduire l'ensemble des données numériques. Les FDS associées aux ajustements sont représentées sur la figure 2.18. Comme on peut le voir dans le cas de la méthode de Padé, le spectre correspondant à  $f = 5\%$  est décrit par une FDS dont la forme est principalement fixée par la composante située au voisinage de  $z = 1/3$ . Ce résultat est cohérent avec une texture constituée de sphères suffisamment isolées dans la matrice pour que les interactions entre elles soient faibles. Avec l'augmentation du facteur

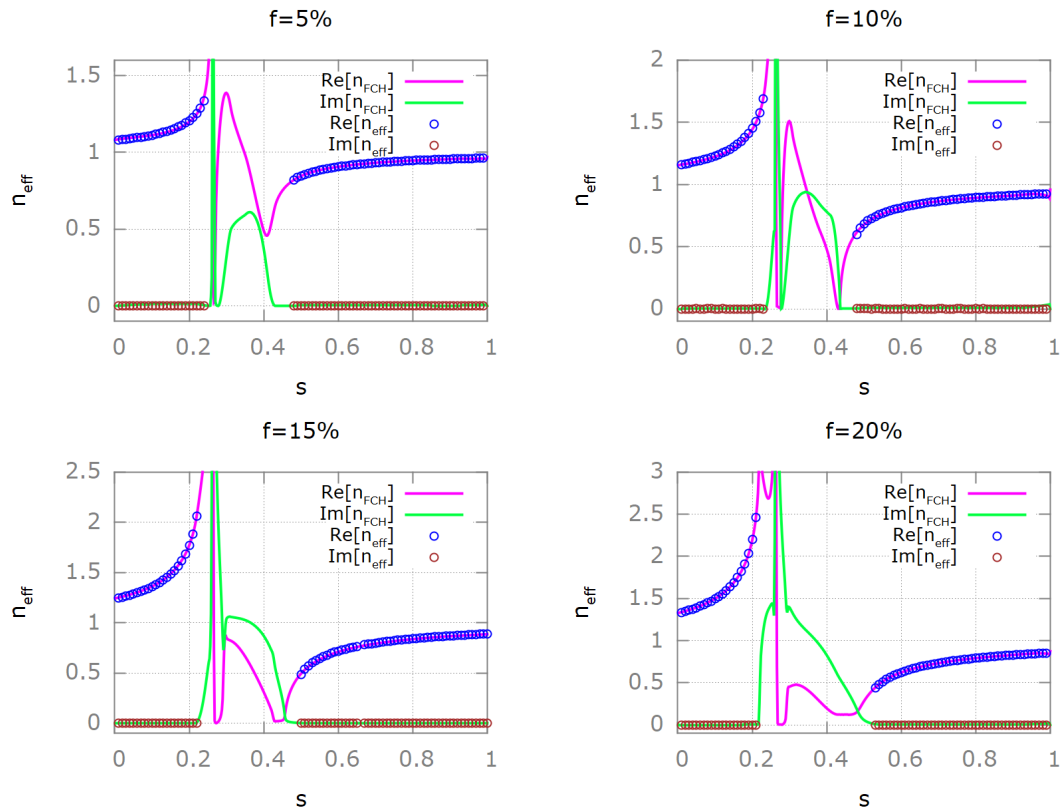


FIG. 2.17 – Ajustement des parties réelle et imaginaire de  $n_{eff}$  numérique utilisant la méthode d'interpolation de Fritsch-Carlson-Hilbert. L'ajustement est réalisé sur une série de textures de distance minimale  $\delta_m = 40$  nm à une longueur d'onde  $\lambda = 100$   $\mu$ m.

de remplissage, les autres composantes croissent progressivement et celle en dessous de  $z = 0,25$  devient même la principale composante pour le facteur de remplissage le plus élevé. Cette répartition du poids spectral sur plusieurs composantes signe le renforcement de l'interaction entre les particules avec leur rapprochement et confirme un écart à la théorie de MG. Les formes continues issues de l'ajustement avec la méthode FCH sont différentes de celles extraites avec la méthode de Padé. En revanche, elles présentent des similarités comme une étendue de valeurs de  $s$ , où elles sont non nulles, comprises entre 0,2 et 0,5 et une distribution du poids spectral approximativement répartie sur les même zones. Il est aussi clair que différentes formes de FDS permettent de reproduire avec un niveau de précision identique les données numériques pour un même facteur de remplissage. La mauvaise nouvelle est que le problème inverse n'est pas suffisamment contraint, dans ce cas, pour conduire à une estimation précise de la FDS (mauvais conditionnement). Comme le montre l'équation 1.39, le problème vient de l'absence

d'information sur une partie de l'intervalle  $I$ . Afin de pouvoir identifier la forme exacte de la FDS, il est nécessaire de connaître  $n_{eff}$  sur l'intégralité de cet intervalle, c'est-à-dire pour des valeurs uniformément réparties entre 0 et 1 et suffisamment nombreuses pour pouvoir capturer la raideur de la solution. Notre analyse confirme cet aspect et montre de ce fait également qu'il n'est pas indispensable de connaître très précisément la FDS pour obtenir une excellente précision sur l'évaluation de la fonction diélectrique effective en dehors de la zone où siègent les résonances. Ceci représente un résultat très important car la faible sensibilité à la forme exacte de la FDS, dans les zones hors résonances, facilitera dans la suite l'extraction des indices optiques des inclusions d'un nanocomposite.

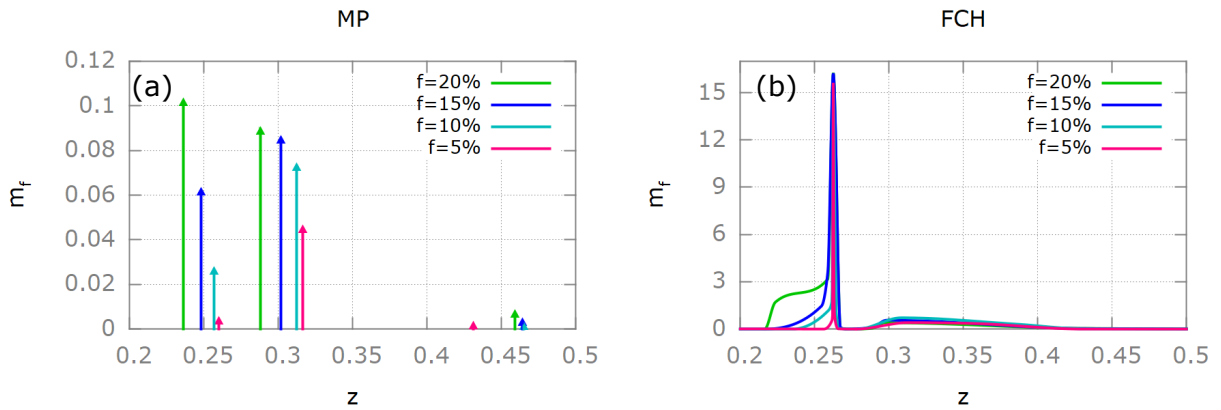


FIG. 2.18 – Fonctions de la densité spectrale obtenues à partir des méthodes d'approximation de Padé (a) et d'interpolation de FCH (b). Ces FDS sont issues de l'ajustement des figures 2.16 (a) et 2.17(b) respectivement.

On peut se demander qu'elle est la conséquence du manque d'information sur l'estimation du facteur de remplissage? Les valeurs obtenues pour les deux méthodes sont présentées dans le tableau 2.4. Contrairement à la forme de la FDS, le facteur de remplissage est extrait dans les deux cas avec un niveau de précision élevé.

En conclusion, si la structuration spatiale du milieu composite est connue, la résolution des équations de Maxwell permet d'obtenir une estimation de la FDS via le calcul des indices effectifs pour l'ensemble des valeurs de  $s$  comprises entre 0 et 1. Cette connaissance doit permettre ensuite d'extraire les fonctions optiques d'un des constituants du nanocomposite si celles de l'autre constituant sont connues. C'est le cas par exemple des matériaux incluant une nanoporosité. Par ailleurs, les deux méthodes Padé et FCH peuvent être utilisées pour obtenir des approximations de la FDS. La méthode de Padé,

Textures	$f_0(\%)$	$f_E(\%)$	$f_{MP}(\%)$	$f_{FCH}(\%)$
$f_{5MD40}$	5,00	$4,98 \pm 0,03$	4,95	4,96
$f_{10MD40}$	10,00	$9,96 \pm 0,03$	9,98	9,98
$f_{15MD40}$	15,00	$14,98 \pm 0,05$	14,96	15,01
$f_{20MD40}$	20,00	$19,83 \pm 0,04$	19,85	20,02

TAB. 2.4 – Facteurs de remplissages  $f_0$ ,  $f_E$ ,  $f_{MP}$  et  $f_{FCH}$  correspondant respectivement à la cible théorique, à la fraction volumique d’inclusions des textures générées par le logiciel, les valeurs extraites à l’aide les méthodes de Padé et FCH. Les nomenclatures  $f_{5MD40}$ ,  $f_{10MD40}$ ,  $f_{15MD40}$  et  $f_{20MD40}$  désignent les textures générées pour des facteurs de remplissage  $f = 5, 10, 15, 20\%$  respectivement et une distance minimale entre les sphères  $\delta_m = 40$  nm

même si elle est théoriquement applicable dans tous les cas [127], est davantage adaptée à l’identification de formes présentant des contributions isolées et étroites. Dans le cas de FDS présentant un étalement important, l’utilisation de la méthode FCH est préférable. C’est cette dernière méthode qui sera utilisée dans la suite.

## 2.4 Caractérisation expérimentale des milieux hétérogènes nanostructurés

Cette section présente la méthodologie expérimentale développée au cours de la thèse pour déterminer les propriétés optiques et visualiser la structure des nanocomposites. Elle repose principalement sur deux techniques de caractérisation : la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et la microscopie électronique en transmission (MET). Une méthode de détermination de la porosité de pastilles réalisées à partir de la compaction de nanopoudres est également présentée. Elle permettra de vérifier la robustesse de l’analyse utilisant la représentation de Bergman.

### 2.4.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La spectroscopie infrarouge est une technique permettant de caractériser la réponse électromagnétique de milieux à partir de la mesure de différentes grandeurs expérimentales telles que la réflexion, la transmission et l’émission. Comme son nom l’indique, elle donne accès à la gamme du rayonnement infrarouge et est donc



particulièrement adaptée pour la caractérisation de la dynamique vibrationnelle des matériaux et l'étude du comportement de milieux hétérogènes homogénéisables. En effet les grandeurs mesurées peuvent être utilisées pour extraire  $\varepsilon_{eff}$  via l'utilisation des relations de Kramers-Kronig ou l'emploi des modèles de fonction diélectrique introduits dans le premier chapitre. Cette technique expérimentale constitue donc un moyen puissant pour obtenir les données d'entrée nécessaires à l'utilisation de la représentation de Bergman, c'est-à-dire potentiellement l'identification des fonctions diélectriques  $\varepsilon_{eff}$ ,  $\varepsilon_m$  et  $\varepsilon_i$  qui constituent trois des quatre inconnues de l'équation intégrale.

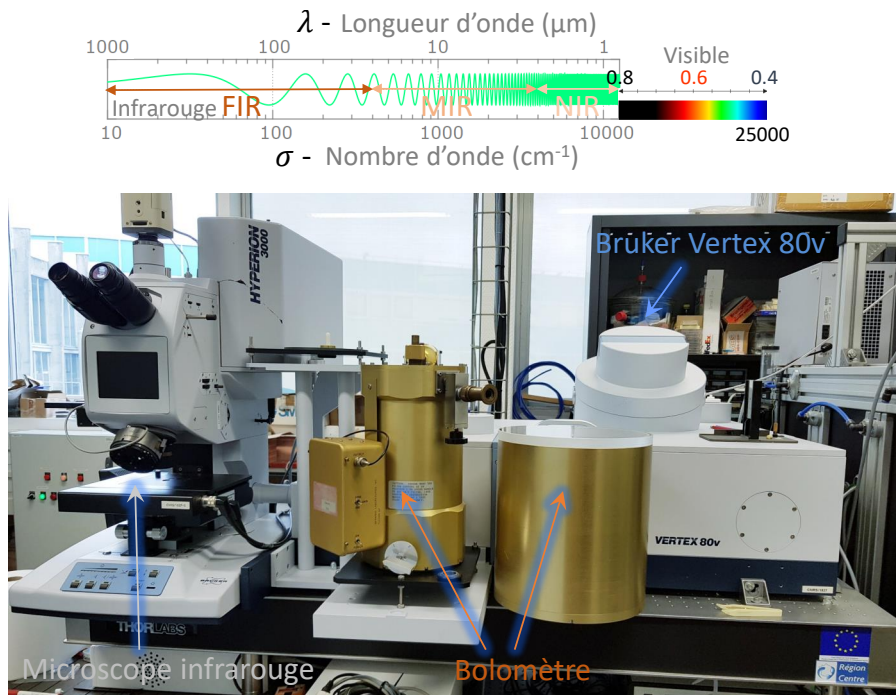


FIG. 2.19 – Dispositif expérimental de l'infrarouge à transformée de Fourier configuré avec un spectromètre Bruker Vertex 80v, connecté au microscope infrarouge et au bolomètre.

Le laboratoire CEMHTI possède un dispositif de mesure regroupant plusieurs instruments et accessoires permettant de réaliser différents types d'acquisitions sur une gamme spectrale allant de l'infrarouge lointain jusqu'au domaine du visible. Une photographie de l'appareil est illustrée sur les figures 2.19. Il inclut un spectromètre Bruker Vertex 80v qui fonctionne sous vide. Ce premier instrument a été configuré pour acquérir des spectres dans les domaines de l'infrarouge lointain (FIR) et moyen (MIR). Le second spectromètre est un Bruker Vertex 70 (Fig.2.20) purgé par de l'air sec. Il a été adapté pour réaliser des mesures dans une plage spectrale incluant les infrarouges moyen (MIR)

et proche (NIR) ainsi que le domaine du visible. Les configurations optiques utilisées pour acquérir les spectres dans les différentes gammes spectrales sont détaillées dans la référence [131]. Ces spectromètres peuvent être équipés avec différents accessoires pour réaliser des mesures de réflexion, de transmission et d'émission. La procédure de mesure d'émission est détaillée ailleurs par De Sousa Meneses *et al* [131]. Nous allons nous attarder ici sur la mesure de spectres de réflexion et de transmission puisque se sont ces dernières qui seront utilisées tout au long de ce travail.

Le système (Fig. 2.19 et 2.20) comporte trois accessoires connectés aux spectromètres pour les mesures en mode réflexion et en mode transmission :

□ **Microscope Bruker Hyperion 3000**

C'est un équipement constitué de nombreux moyens permettant d'obtenir des images chimiques et la mesure de spectres de réflexion et de transmission dans le domaine de l'infrarouge. Pour plus d'information sur les possibilités de ce microscope, voir le lien du concepteur<sup>5</sup>. Au laboratoire, l'Hyperion est connecté au spectromètre Vertex 80v et couvre la gamme spectrale de 500 à 8000  $\text{cm}^{-1}$ . En mode réflexion, il permet d'effectuer des mesures de réflexion spéculaire. Les mesures sont réalisées avec une résolution instrumentale de 4  $\text{cm}^{-1}$  et la référence interne du microscope est un miroir en or. Les flux de référence et de l'échantillon sont acquis par un détecteur Mercure-Cadmium-Tellure (MCT) à travers un objectif cassegrain 15× ayant une ouverture numérique de 0,4. La taille du spot analysé est de l'ordre de  $200 \times 200 \mu\text{m}^2$  et il est possible de réaliser des mesures de façon automatique sur une grille de points. Cette option a permis de caractériser l'homogénéité de la réponse infrarouge des composites étudiés.

Le microscope a également été utilisé pour mesurer l'épaisseur des échantillons. Il possède une table motorisée micrométrique permettant de réaliser des mesures précises sans dégrader la surface de l'échantillon.

□ **Sphère intégrante**

Des spectres de réflectivité normale hémisphérique  $R_{NH}$  ont été enregistrés en utilisant une sphère intégrante de 6 pouces de diamètre (revêtement infragold). Cet accessoire est couplé au spectromètre Bruker Vertex 70 (voir Fig.2.20).

Les données sont recueillies dans l'infrarouge moyen (MIR) dans une plage spectrale de 500 à 2000  $\text{cm}^{-1}$  à l'aide d'une source global avec une ouverture de 3.5 mm, une

---

5. <https://www.bruker.com/fr/products/infrared-near-infrared-and-raman-spectroscopy/ft-ir-microscopes-raman-microscopes/hyperion.html>

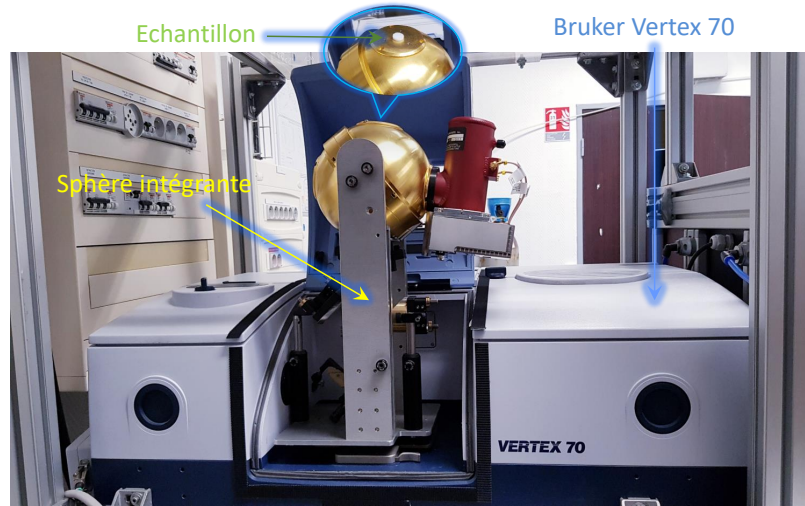


FIG. 2.20 – Dispositif expérimental d'une sphère intégrante connectée à un spectromètre Bruker Vertex 70v.

séparatrice Ge/KBr et un détecteur MCT. La référence utilisée pour les mesures est un étalon infragold dont la réflectivité normale hémisphérique  $R_{NH}^{infragold}$  est connue et vaut 0,94 sur la gamme spectrale étudiée. En principe, la  $R_{NH}$  est définie par le ratio des flux réfléchis par la surface de l'échantillon et par la référence diffuse corrigée de sa réponse. Cependant, les mesures des flux sont affectées par des contributions parasites. Par conséquent, il faut effectuer des mesures de flux supplémentaires pour pouvoir éliminer ces contributions provenant du fond instrumental ou d'un signal parasite liée à l'électronique. En prenant en compte cela, les spectres de réflectivité normale hémisphérique peuvent être calculés à l'aide de l'expression suivante :

$$R_{NH} = \frac{TF[I_E - (I_S - I_0)]}{TF[I_M - (I_S - I_0)]} R_{NH}^{infragold}, \quad (2.16)$$

où  $I_E, I_M, I_S$  et  $I_0$  correspondent respectivement aux interférogrammes des flux mesurés pour l'échantillon, la référence infragold, la sphère sans échantillon et l'échantillon sans source.  $TF$  désigne la transformée de Fourier. Les mesures de réflectivité normale hémisphérique ont été effectuées avec une résolution instrumentale de  $4 \text{ cm}^{-1}$ .

Ces mesures sont fondamentales dans l'établissement de la méthodologie de caractérisation car la comparaison du spectre de réflexion spéculaire acquis à l'aide du spectromètre Vertex 80v ou du microscope Hyperion et du spectre de réflectivité normale hémisphérique permet de vérifier si la surface est optiquement lisse pour

la gamme spectrale considérée et que l'homogénéisation est possible. L'obtention de spectres identiques pour  $R$  et  $R_{NH}$  confirme que la diffusion du rayonnement infrarouge est négligeable et que la représentation de Bergman peut être utilisée pour analyser les données.

□ **Bolomètre**

Un bolomètre est un détecteur thermique extrêmement sensible au rayonnement infrarouge. Il est parfaitement adapté à la caractérisation de la réponse des matériaux dans la gamme spectrale de l'infrarouge lointain. Le flux incident, absorbé par la surface de l'élément sensible du capteur, entraîne une élévation de température qui modifie la résistance électrique du bolomètre. C'est cette dernière grandeur qui est mesurée. Le dispositif du CEMHTI intègre un bolomètre au silicium, refroidi à l'hélium liquide et enveloppé dans un cryostat lui même maintenu à la température de l'azote liquide. Afin de pouvoir utiliser ce détecteur, le paramétrage du spectromètre Vertex 80v se compose d'une source global et d'une séparatrice multicouches (Multilayer). Avec cette configuration la gamme spectrale accessible va de  $50 \text{ cm}^{-1}$  à  $500 \text{ cm}^{-1}$ . Le détecteur fonctionne à très basse température et mesure des flux de faible intensité, il est de ce fait très sensible à la présence de parasites. Comme pour les mesures avec la sphère intégrante, il est nécessaire d'éliminer cette contribution supplémentaire. La mesure de la réflectivité spéculaire effectuée avec ce détecteur nécessite quatre acquisitions. Le spectre de réflexion spéculaire  $R_{FIR}$  est ensuite évalué à l'aide de la relation suivante :

$$R_{FIR} = \frac{TF(I_E - I_E^A)}{TF(I_M - I_M^A)}, \quad (2.17)$$

où  $I_E$ ,  $I_E^A$ ,  $I_M$  et  $I_M^A$  désignent les interférogrammes des flux mesurés pour l'échantillon avec et sans source et les flux mesurés pour le miroir avec et sans source. Les quatre mesures sont effectuées avec des conditions instrumentales identiques (même position, même ouverture...) pour chaque configuration optique.

Même si la mise en œuvre de ce détecteur est longue et relativement difficile, il constitue un élément indispensable à de nombreuses études car il permet de compléter les spectres vers les grandes longueurs d'onde. Il y a deux intérêts à cela, le premier est d'avoir accès à l'intégralité de la réponse vibrationnelle des matériaux, le second est que le régime d'homogénéisation est plus facilement atteint aux grandes longueurs d'onde.

### 2.4.2 Microscopie électronique en transmission

La microscopie électronique en transmission (MET) est utilisée pour observer la microstructure des nanocomposites afin de déterminer leur arrangement spatial, leur connectivité et leur morphologie. La procédure d'analyse est simple. Tout d'abord, on disperse l'échantillon sous forme de poudre dans de l'éthanol, après l'avoir broyé si nécessaire, et une goutte de la solution est ensuite déposée sur une grille de cuivre recouverte de carbone. Les images présentées dans ce manuscrit ont été recueillies à l'aide d'un microscope électronique à transmission Philips CM20 équipé d'un analyseur EDAX EDS et fonctionnant à 200 keV.

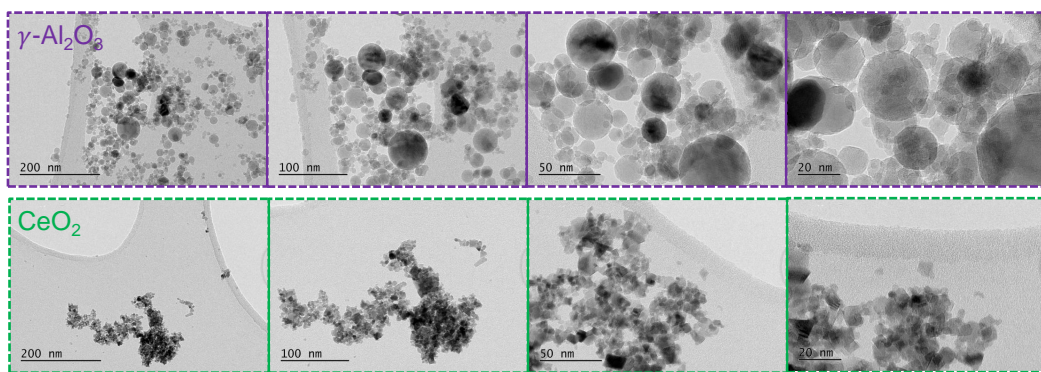


FIG. 2.21 – Images MET, visualisées en champ clair, illustrant la morphologie, la taille et la répartition spatiale des particules de l'alumine gamma ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) et de l'oxyde de cérium ( $\text{CeO}_2$ ).

Des exemples d'images MET de nanopoudres d'alumine gamma ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) et d'oxyde de cérium ( $\text{CeO}_2$ ) sont présentées sur la figure 2.21. Pour  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , la nanopoudre est constituée de particules plus ou moins isolées de forme sphérique. Le fait d'avoir des particules avec une faible connectivité permet d'obtenir une forte densité après le compactage de la poudre, ce qui veut dire pressions de compactage élevées. En ce qui concerne la nanopoudre de  $\text{CeO}_2$ , elle présente des particules fortement connectées entre-elles ayant des formes variables. Les agglomérats en zone sombre résultent du chevauchement entre les particules. Cette structure rigide comprend une grande porosité inter et intra-agglomérats qui rend la compaction de la poudre moins dense. Ces différentes informations recueillies sur les images MET permettent d'avoir une idée de la forme des FDS de ces matériaux et des théories d'homogénéisation appropriées pour les caractériser.

### 2.4.3 Mesure de la densité

C'est un moyen extérieur et indépendant développé au laboratoire pour estimer la densité du matériau. La première étape consiste à mesurer la masse  $m_p$  et le volume  $V$  de l'échantillon. Dans notre cas, nous utilisons des nanopoudres compactées sous forme de pastilles ayant une géométrie cylindrique, le diamètre  $d_p$  de la pastille est connu au préalable et sa hauteur  $h_p$  est mesurée en utilisant le microscope Bruker Hyperion 3000. Comme la surface peut présenter localement des défauts de planéité et qu'il est possible que ses deux faces ne soient pas parfaitement parallèles, il est conseillé d'effectuer la mesure de  $h_p$  aux pôles nord, sud, ouest et est de l'échantillon, puis considérer la moyenne pour obtenir une meilleure précision. Ensuite, une comparaison de la densité de la pastille obtenue avec la valeur de densité  $\rho$  du matériau étudié permet de déterminer le facteur de remplissage à partir de la relation suivante :

$$f_{MD} = \frac{4m_p}{\pi d_p^2 h_p \rho}, \quad (2.18)$$

À la seule condition de connaître la densité du matériau composant la poudre, cette méthode permet de déterminer avec précision la porosité des pastilles. La comparaison de cette valeur avec celle obtenue dans le cadre de l'analyse utilisant la représentation de Bergman est un moyen qui a participé à la vérification de la robustesse de cette dernière. Des résultats utilisant cette méthode seront présentés au chapitre suivant.

## 2.5 Spectres infrarouges de nanocomposites

Cette partie montre l'impact de la structuration spatiale d'un matériau hétérogène sur sa réponse infrarouge et vérifie ensuite s'il est possible d'extraire la FDS à partir de cette information. Afin d'illustrer cela pour différents types de milieux et de textures, quatre jeux de milieux poreux numériques ont été élaborés à partir des théories de milieux effectifs de Maxwell-Garnett et de Lichteneker. Deux séries ont été fabriquées avec les indices optiques d'un matériau cristallin l'oxyde de magnésium (MgO) et les deux autres à partir de ceux d'un verre de silicate de calcium (CaO-SiO<sub>2</sub>).

### 2.5.1 Propriétés optiques de MgO et CaO-SiO<sub>2</sub>

Le MgO et le verre de silicate de calcium sont de bons candidats pour sonder l'influence de la FDS car ils sont très différents du point de vue de leur comportement optique. Le MgO possède un seul mode actif en infrarouge. Ce phonon, fortement polaire et faiblement amorti, est à l'origine d'une large bande de réflexion. Le CaO-SiO<sub>2</sub> est un milieu désordonné présentant une dynamique vibrationnelle plus complexe qui se traduit par la présence de larges bandes d'absorption. La différence de comportement

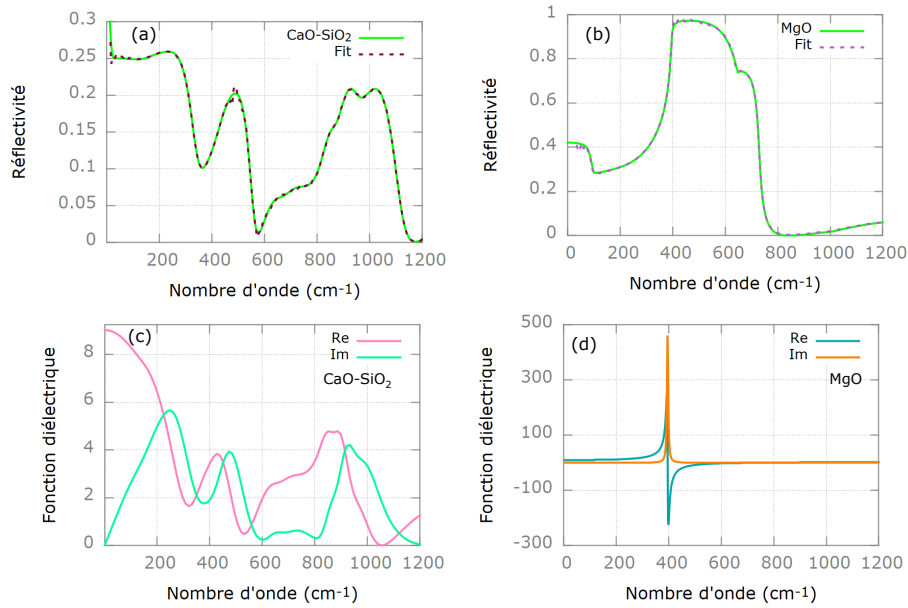


FIG. 2.22 – Réflectivités ajustées avec un modèle de fonction diélectrique gaussien pour CaO-SiO<sub>2</sub> (a) et un modèle semi-quantique pour le MgO(b). Leurs fonctions diélectriques respectives sont représentées sur les figures (c) et (d).

dans le domaine de l'infrarouge est directement visible sur la figure 2.22 qui présente les réflectivités spéculaires de ces deux composés. Les spectres ont été mesurés sur des lames à faces parallèles polies. Les fonctions diélectriques des deux composés (figure 2.22 (c) et (d)) ont été déterminées en ajustant leurs spectres de réflexion spéculaire avec des modèles de fonction diélectrique. Un modèle semi-quantique a permis d'identifier celle de MgO [67] et l'expression basée sur des composantes gaussiennes (Eq.1.15) a été utilisé pour extraire celle de CaO-SiO<sub>2</sub> [132]. Comme on peut le vérifier sur la figure, les profils d'absorption (partie imaginaire de la fonction diélectrique) sont très différents pour ces deux composés : pic unique localisé autour de la fréquence TO pour MgO et nombreuses bandes se chevauchant pour couvrir l'ensemble de la gamme spectrale présentée pour le verre CaO-SiO<sub>2</sub>. Cette différence est à l'origine de la plus ou

moins grande sensibilité à la FDS de la réponse de composites élaborés à partir de ces composés ainsi que nous allons le voir dans la suite.

### 2.5.2 Milieux poreux numériques : impact de la structure

À partir des fonctions diélectriques présentées précédemment, quatre séries de spectres de réflexion ont été générées en utilisant les théories de milieux effectifs de MG et LLL. Elles correspondent à la réponse infrarouge de milieux hétérogènes constitués d'une matrice (vide) et d'inclusions composées de CaO-SiO<sub>2</sub> pour les deux premières séries et de MgO pour les deux autres. Chaque série est élaborée en modifiant uniquement le facteur de remplissage  $f$ . Les quatre jeux d'échantillons (LLL-CaO-SiO<sub>2</sub>, LLL-MgO, MG-CaO-SiO<sub>2</sub> et MG-MgO)<sup>6</sup> ont été synthétisés avec  $f = 5, 15, 30, 50, 75, 90\%$  pour LLL et  $f = 5, 10, 15\%$  pour MG. Les modèles LLL et MG ont été choisis pour leur capacité à reproduire les propriétés optiques des nanopoudres dispersées dans une matrice d'air [93](LLL) et des verres(MG). La figure 2.23 présente la réflectivité spéculaire de tous les milieux synthétiques. La première remarque est que quelle que soit la nature du constituant et le type de structuration spatiale, la réponse infrarouge est fortement dépendante de  $f$ . Les séries élaborées à partir de MgO et plus particulièrement les facteurs de remplissage  $f = 5, 15\%$  montre une extrême sensibilité de la forme de la réponse infrarouge à la FDS. Pour les faibles valeurs de  $f$ , le maximum de la bande de réflexion est centrée à 400 cm<sup>-1</sup> dans le cas de la série (LLL) et autour de à 600 cm<sup>-1</sup> pour la série (MG). La forme des spectres est également très différente. En revanche, les spectres générés pour le verre CaO-SiO<sub>2</sub>, même s'ils ne sont pas identiques, montrent une dépendance à la FDS beaucoup moins marquée.

Cet effet, très contrasté, trouve son origine dans la gamme de valeurs prises par la partie imaginaire de  $s$  dans l'intervalle spectral  $[\omega_{TO}, \omega_{LO}]$  (valeurs de  $s'$  entre 0 et 1). Comme on peut le voir sur la figure 2.24, elle est comprise entre 0,3 et 1 dans le cas du verre CaO-SiO<sub>2</sub> et reste toujours plus élevée que la partie réelle. Au contraire, elle est toujours plus basse que 0,1 dans le cas de MgO et devient même inférieure à 0,01 en dessous de 550 cm<sup>-1</sup>. Or, lorsque  $s''$  se rapproche de zéro pour toutes les valeurs de  $s'$  comprises entre 0 et 1, la forme de la fonction  $F$  converge vers la FDS. Ceci explique donc pourquoi la réponse des composites à base de MgO est fortement impactée par la

---

6. Ces nomenclatures désignent le modèle utilisé pour la synthèse du milieu composite et des constituants CaO-SiO<sub>2</sub> et MgO associés.



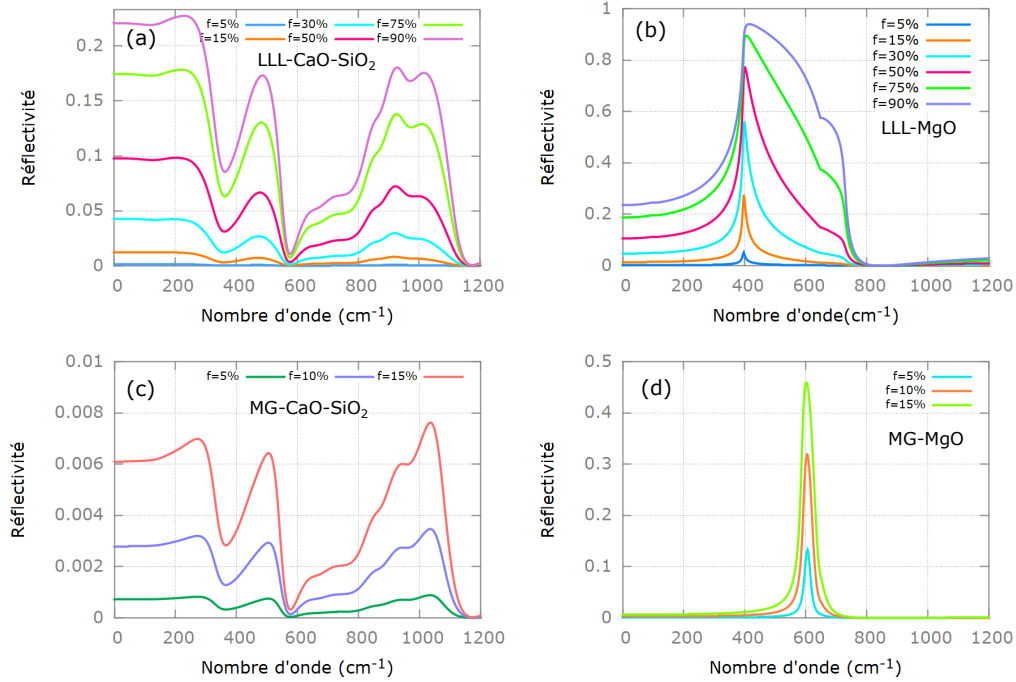


FIG. 2.23 – Spectres de réflexion spéculaire des milieux synthétiques fabriqués à partir du verre CaO-SiO<sub>2</sub> (a,c) et de MgO (b,d) avec différents facteurs de remplissage. Ces spectres ont été synthétisés à partir des modèles LLL et MG avec des facteurs de remplissage  $f = 5, 10, 15, 20, 30, 50, 75, 90\%$ .

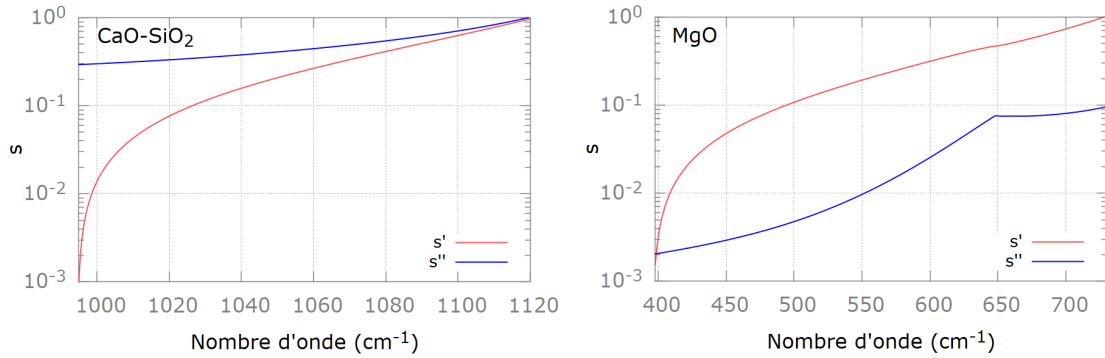


FIG. 2.24 – Gamme spectrale et valeur de  $s$  pour le verre CaO-SiO<sub>2</sub> et le cristal MgO correspondant aux valeurs  $s'$  comprises entre 0 et 1.

structure fine de la forme de la FDS. Au contraire, dans le cas du verre CaO-SiO<sub>2</sub>, les fortes valeurs de  $s''$  diminue largement la sensibilité à la forme exacte de la FDS. La donnée de son poids spectral et une connaissance même grossière de sa répartition dans l'intervalle  $[0, 1]$  sont généralement suffisantes pour obtenir une excellente approximation

du comportement effectif du milieu hétérogène. Nous allons vérifier cela dans la section suivante.

### 2.5.3 Extraction de la fonction de densité spectrale

Le comportement des milieux hétérogènes à base de MgO étant très sensible à la forme exacte de la FDS, il est attendu que le problème inverse cherchant à extraire la FDS à partir de la réflectivité spectrale soit bien conditionné. Cette section présente les résultats de l'inversion obtenue en approchant la FDS avec la méthode FCH. Le cadre de la représentation de Bergman et les équations de Fresnel ont été utilisés pour produire un modèle de réflectivité spectrale. En plus des points d'interpolation, la force de percolation  $A_0$  est ajoutée aux paramètres d'ajustement pour les spectres de réflexion générés à l'aide de la théorie de milieux effectifs LLL. Ainsi que le montre la figure 2.25 (a), un très bon accord peut être obtenu entre les spectres synthétiques et les ajustements en utilisant une vingtaine de noeuds répartis dans l'intervalle  $[0, 1]$ . Les FDS issues de

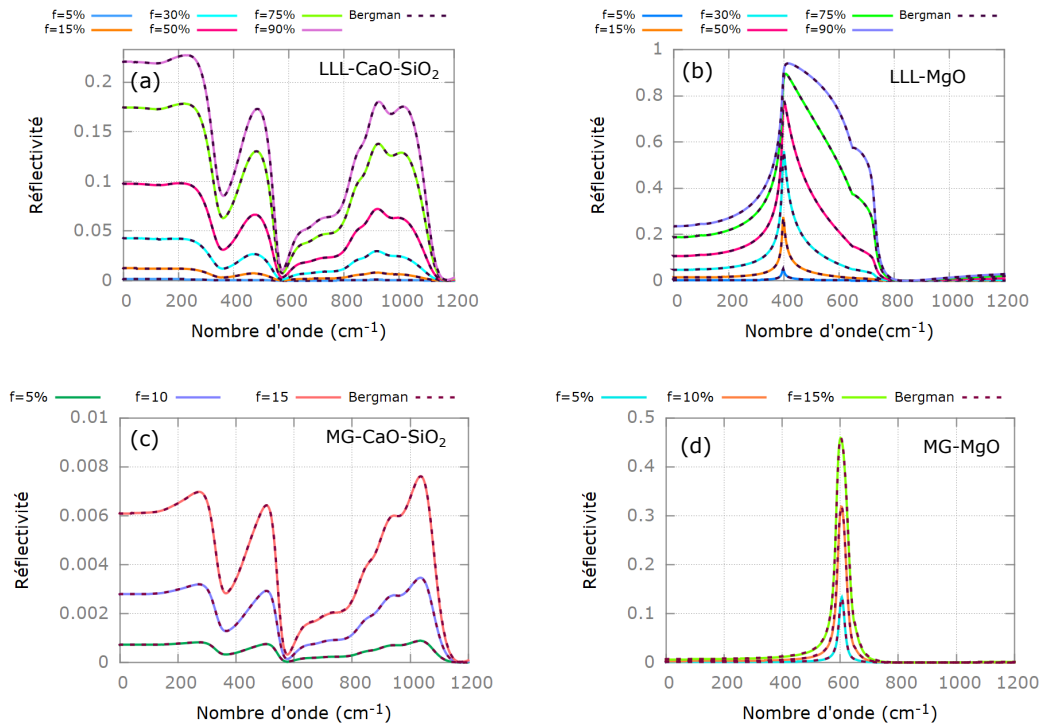


FIG. 2.25 – Ajustements des spectres de réflexion de la figure 2.23 réalisés avec le modèle FCH.

l'optimisation sont représentées sur la figure 2.26. Ces résultats ont été obtenus en traitant d'abord les spectres de réflexion des milieux hétérogènes à base de MgO et en utilisant

ensuite les FDS obtenues comme point de départ pour ajuster les réflectivités des séries de matériaux poreux constitués de  $(\text{CaO-SiO}_2)$ . Le premier constat est que les deux jeux de résultats sont presque identiques, ceci confirme que les propriétés optiques du milieu cristallin  $\text{MgO}$  sont effectivement favorables à la détermination de la FDS. Le second constat est que des variations relativement importantes de la forme de la FDS ne dégradent pas significativement la qualité de l'ajustement des réflectivités spectrales des séries constituées de  $(\text{CaO-SiO}_2)$ . La comparaison avec la forme exacte [81, 127] confirme qu'il est possible, en appliquant la méthode FCH, d'obtenir une très bonne précision sur la détermination de la FDS même avec un nombre modéré de noeuds. Par ailleurs, les résultats obtenus pour les séries de milieux synthétiques fabriqués avec la théorie MG confirment également la capacité de la méthode FCH à approcher des FDS présentant des variations rapides. Les forces de percolation  $A_0$  de LLL- $\text{CaO-SiO}_2$  et LLL- $\text{MgO}$  sont

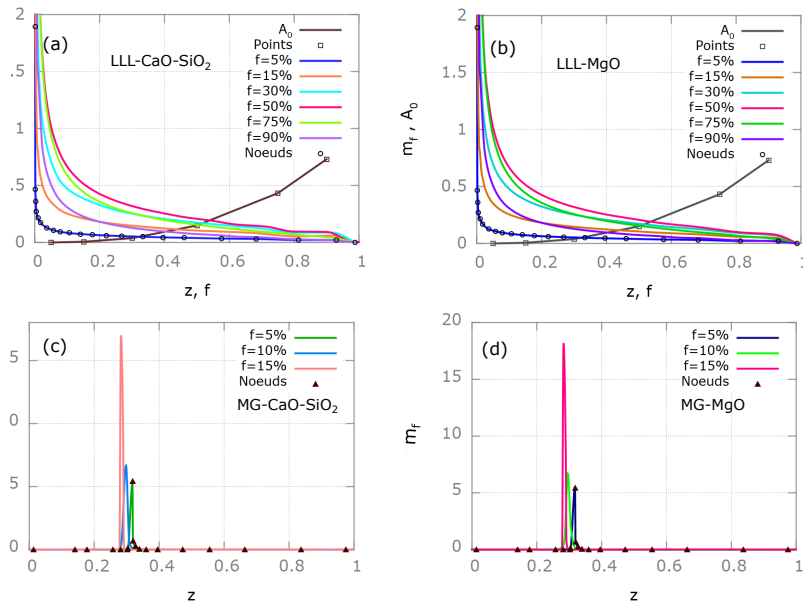


FIG. 2.26 – Fonctions de densité spectrale obtenues à partir de l'ajustement des spectres de la figure 2.25. Les forces de percolation  $A_0$  sont également représentées sur les figures (a) et (b) en fonction du facteur de remplissage.

également représentées en fonction du facteur de remplissage sur les figures 2.26 (a,b) et les valeurs associées sont données dans le tableau 2.6. L'évolution de  $A_0$  en fonction du facteur de remplissage est en bon accord avec les valeurs théoriques.

Les facteurs de remplissage sont présentés dans les tableaux 2.5 et 2.6. Ces valeurs sont toutes proches de  $f_{MG}$  ou  $f_{LLL}$  qui correspondent aux facteurs de remplissage

$f_{MG}(\%)$	5	10	20
$f_{BG}^{MgO}(\%)$	5,00	10,01	15,05
$f_{BG}^{CaO-SiO_2}(\%)$	5,00	9,98	14,98

TAB. 2.5 – Facteurs de remplissage extraits, à l’aide du modèle FCH de la représentation de Bergman, des milieux synthétiques poreux issus de la théorie des milieux effectifs MG. Les constituants de ces milieux sont le MgO et le CaO-SiO<sub>2</sub>.

$f_{LLL}(\%)$	5	15	30	50	75	90
$A_0^{MgO}(\%)$	0,05	0,69	3,91	15,07	43,35	73,07
$A_{m_f}^{MgO}(\%)$	4,99	14,24	25,92	35,19	31,61	16,92
$f_{BG}^{MgO}(\%)$	5,04	14,93	29,83	50,26	74,96	89,99
$A_0^{CaO-SiO_2}(\%)$	0,05	0,68	3,88	15,01	43,36	73,09
$A_{m_f}^{CaO-SiO_2}(\%)$	4,99	14,24	25,92	35,19	31,61	16,92
$f_{BG}^{CaO-SiO_2}(\%)$	5,04	14,92	29,8	50,2	74,95	90,01

TAB. 2.6 – Facteurs de remplissage, extraits à l’aide du modèle FCH de la représentation de Bergman, des milieux synthétiques poreux issus de la théorie des milieux effectifs LLL. Les constituants de ces milieux sont le MgO et le CaO-SiO<sub>2</sub>. Les paramètres  $A_0$  et  $A_{m_f}$ , correspondent respectivement aux forces de percolations et aux poids des parties non percolantes.

utilisés lors de la synthèse. La précision des résultats pourrait être améliorée en ajoutant davantage de noeuds dans le maillage utilisé pour reconstruire la FDS ou en les répartissant de façon différente. Mais ce n’est pas l’objectif poursuivi ici, le niveau de précision obtenu est largement suffisant pour confirmer l’intérêt de la méthode FCH pour un vaste domaine d’applications.

## 2.6 Conclusion

Dans ce chapitre, la méthodologie développée combinant les approches numérique et expérimentale pour appliquer la théorie de Bergman a été présentée en trois parties. Dans la première, après avoir décrit l’outil numérique, des textures composites ont été générées et ensuite caractérisées par la méthode de développement multipolaire. Cela a permis de déterminer l’indice de réfraction effectif. Dans la deuxième partie correspondant au volet

expérimental, les différentes méthodes de caractérisation ont été présentées, notamment le spectromètre infrarouge pour mesurer la réflectivité, le MET pour obtenir l'information sur l'architecture du composite, et la mesure de densité pour évaluer le facteur de remplissage des composés purs. Les approximations de la FDS selon les méthodes de Padé et FCH ont été présentées dans la troisième partie. Il en découle que, la forme de la densité spectrale est moins sensible pour les milieux vitreux que pour les matériaux cristallins en raison de leurs larges bandes d'absorption. Les facteurs de remplissages obtenus par l'application de ces méthodes sont satisfaisants. Il est clair à la lecture de ces résultats que les outils développés dans le but d'appliquer la représentation de Bergman sont très efficaces pour caractériser les propriétés optiques et structurales des milieux hétérogènes nanodivisés. Cependant, la méthodologie a été testée uniquement sur des matériaux étalons qui sont des modèles parfaits. Qu'en est-il lorsque l'on applique cette méthodologie à des matériaux réels ? La réponse à cette question est l'objet du chapitre suivant.

## CHAPITRE 3

# GÉNÉRALISATION DE L'APPROCHE ET APPLICATION AUX MATÉRIAUX RÉELS

### Sommaire

---

<b>3.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>101</b>
<b>3.2</b>	<b>Nanopoudre de silice amorphe</b>	<b>102</b>
3.2.1	Origine de la silice et fabrication des échantillons	103
3.2.2	Caractérisation microstructurale	104
3.2.3	Propriétés optiques du verre de silice massif	105
3.2.4	Fonction diélectrique et FDS des nanopoudres de silice compactées	107
<b>3.3</b>	<b>Verres de gallogermanate de zinc</b>	<b>121</b>
3.3.1	Caractérisation expérimentale	122
3.3.2	Simulation numérique	135
3.3.3	Étape de validation des résultats	141
<b>3.4</b>	<b>Conclusion</b>	<b>142</b>

---

## 3.1 Introduction

La méthodologie décrite au chapitre précédent est adaptée à différents types de matériaux. Dans ce chapitre, nous allons l'appliquer pour étudier une nanopoudre de silice amorphe ( $\text{SiO}_2$ ) et des verres démixés de gallogermanate de zinc ( $\text{GeO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ ).

Ces matériaux sont des candidats idoines pour montrer le potentiel de cette approche en raison de la disparité de leurs microstructures. Les nanoparticules de  $\text{SiO}_2$  amorphes sont largement utilisées et étudiées dans la littérature, leurs propriétés sont variables en fonction des méthodes de synthèse, il est donc indispensable de les identifier au cas par cas pour mieux prévoir leur comportement dans des applications en nanotechnologie. La présence de défauts constitue souvent la principale origine de l'évolution des propriétés diélectriques des nanopoudres amorphes par rapport à celles de leur contrepartie massive [69, 133]. Concernant les verres démixés du système  $\text{GeO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ , leurs propriétés diélectriques peuvent varier en raison de la composition chimique de la matrice et des inclusions [7]. Connaître précisément la quantité et la composition chimique des phases est également indispensable pour comprendre et optimiser leurs propriétés en vue de leur application dans le domaine de l'optique [134, 7]. Nous allons montrer que la méthodologie basée sur la théorie de Bergman permet d'apporter des réponses à ces questions et, entre autres, déterminer les propriétés optiques des nanoparticules de silice et de la nanophase des verres appartenant au système  $\text{GeO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ .

Ce chapitre est constitué de deux volets. La première partie est consacrée à l'étude de la nanopoudre de silice. Nous allons extraire, à partir de la réponse infrarouge d'une série de pastilles obtenues pour différents niveaux de compaction de la poudre et d'images MET, les propriétés diélectriques et structurales des nanoparticules de silice amorphe en utilisant le cadre de la théorie de Bergman. Dans la deuxième partie, nous utiliserons les mêmes outils expérimentaux en complément de la simulation numérique pour déterminer les fonctions diélectriques des différentes phases présentes dans les systèmes vitreux  $\text{GeO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$  afin d'identifier la composition chimique et la concentration de ces nanophases.

## 3.2 Nanopoudre de silice amorphe

Les nanoparticules de  $\text{SiO}_2$  ont fait l'objet de nombreuses études [135, 136, 137, 138] en raison de leurs propriétés remarquables comme la photoluminescence [139], en tant que support de catalyse [140, 141], pour la production de matériaux super isolants thermiques [142, 137] et le traitement de certaines pathologies [143, 144]. En plus de la composition chimique, ces applications sont essentiellement liées à la nanostructuration et en particulier la forme, la surface spécifique, et la distribution de tailles des particules. Dans la pratique, la microstructure des nanoparticules de  $\text{SiO}_2$  est largement étudiée. La silice amorphe pyrogénée est une forme de silice parmi

les plus répandues, elle peut être constituée de nanoparticules rigoureusement isolées [145, 135]. Ces nanoparticules peuvent être aussi partiellement fusionnées en petits groupes sous forme d'agrégats. De plus, les particules isolées et/ou les agrégats forment généralement des groupes plus grands faiblement liés appelés agglomérats<sup>1</sup>. Divers travaux de la littérature ont montré que les nanoparticules de silice ont une structure sensiblement différente de celle de la silice vitreuse massive ordinaire [138, 146, 147].

L'étude du comportement électromagnétique des nanoparticules de silice est toujours un sujet d'actualité, surtout lorsqu'il s'agit d'optimiser leurs propriétés optiques pour certaines applications. Dans ce contexte, la nanopoudre étudiée ici sera d'abord observée au MET, ce qui nous permettra d'évaluer la taille, la morphologie et l'interaction entre les particules. Nous allons ensuite fabriquer des pastilles de silice amorphe avec différents niveaux de porosité afin de mesurer leur réponse optique et déterminer leurs caractéristiques.

### 3.2.1 Origine de la silice et fabrication des échantillons

La nanopoudre de silice amorphe utilisée dans cette étude est commercialisée par la société IOLITEC. Elle a un niveau de pureté de 99,9 % et est constituée de particules dont la taille est typiquement comprise entre 20 nm et 60 nm. Cette poudre a été utilisée pour élaborer des pastilles de  $\text{SiO}_2$  de 13 mm de diamètre à l'aide d'une presse hydraulique manuelle. Nous avons pu obtenir une série de pastilles ayant différentes porosités en pressant la même quantité de poudre (366 mg chacune) à des pressions  $P = 0,2 ; 0,4 ; 0,6 ; 0,8$  et 1 tonne. Les pressions exercées sur la poudre sont suffisamment faibles pour ne pas induire de changements structuraux permanents au sein des agrégats. Le niveau de pression utilisé pour le compactage a également servi à désigner les échantillons :  $P_{0.2t}$ ,  $P_{0.4t}$ ,  $P_{0.6t}$ ,  $P_{0.8t}$  et  $P_{1t}$ . Des tentatives d'élaboration d'autres échantillons à des pressions plus élevées ont conduit à une rupture systématique des pastilles formées, c'est la raison pour laquelle nous nous sommes limité à cet intervalle d'étude. Les épaisseurs des pastilles ont été mesurées par voie optique avec un microscope équipé d'une platine micrométrique motorisée. Connaissant la hauteur de la pastille et la densité de la silice [148, 149], il est possible de déduire le facteur de remplissage (voir tableau 3.1).

---

1. Un agrégat est un assemblage de particules liées les unes aux autres. Un agglomérat est un assemblage de particules faiblement liées, d'agrégat ou de mélange des deux.



Deux échantillons supplémentaires ont été fabriqués pour réaliser des mesures en transmission. Il s'agit de pastilles de KBr, pressées à 8 tonnes, dans lesquelles de la nanopoudre de silice a été diluée. La première pastille ( $K_{0.5}$ ) ne contenait que 0,5% massique de nanopoudre de silice et la teneur de la seconde ( $K_X$ ) n'est pas clairement connue, l'échantillon n'intégrait que quelques traces de nanopoudre de silice.

### 3.2.2 Caractérisation microstructurale

Des mesures de diffraction des rayons X (DRX) de la nanopoudre de  $\text{SiO}_2$  ont été effectuées sur un diffractomètre D8 Advance Bruker ( $\text{CuK}_\alpha$  avec  $\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$ ) équipé d'un détecteur LYNXEYE (géométrie Bragg Brentano). Le diffractogramme a été enregistré dans la plage de  $15^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$  à température ambiante avec un pas de  $0,01952^\circ$ .

La figure 3.1 présente le diffractogramme de la nanopoudre de  $\text{SiO}_2$ . L'absence de pics

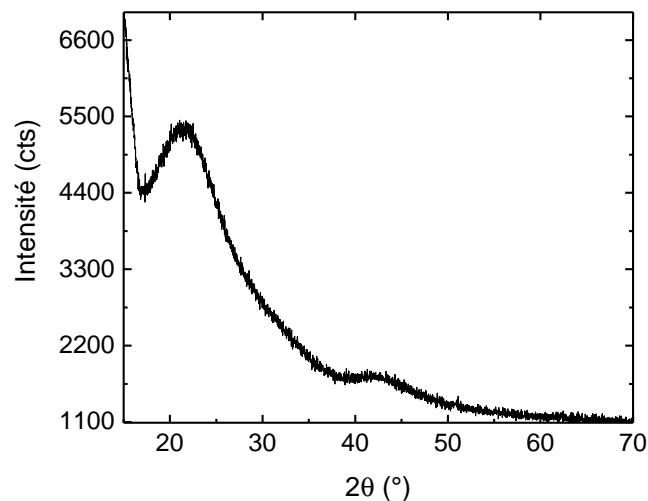


FIG. 3.1 – Diffractogramme (DRX) de la nanopoudre de silice amorphe commercialisée par IOLITEC, enregistré à température ambiante. Les larges pics de diffusion marquent le caractère amorphe de la nanopoudre de silice.

étroits et le large pic de diffusion visible autour de  $2\theta = 20^\circ - 25^\circ$  sur le diffractogramme confirme la nature amorphe de la poudre commerciale. Le même comportement a été observé par Chen *et al* [145].

Les images MET collectées à 200 keV donnent des informations sur la morphologie, la distribution de taille et la connectivité entre les nanoparticules de  $\text{SiO}_2$ . Comme le

montre la figure 3.2, la nanopoudre de silice est composée de petites particules denses, fortement interconnectées. Cette structure correspond à celle décrite ailleurs [135]. Les

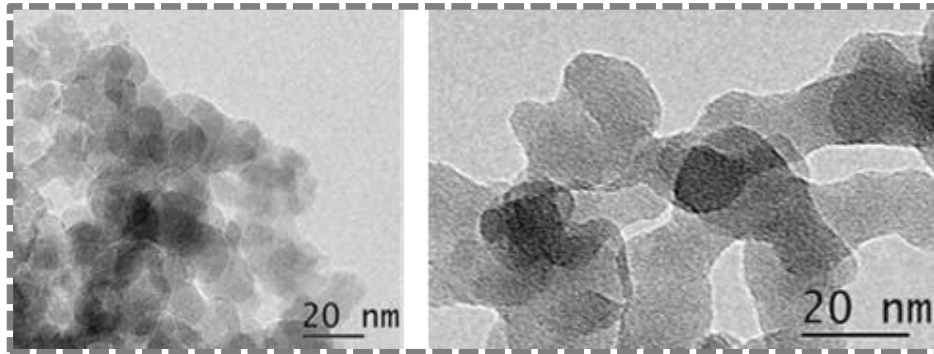


FIG. 3.2 – Images MET, visualisées en champ clair, illustrant la morphologie et la répartition de tailles des particules composant la nanopoudre de silice. Ces images mettent en évidence la présence de fortes interconnexions entre les particules, ce qui conduit à des nanoagrégats très poreux et rigides.

zones plus sombres résultent de la superposition de plusieurs particules. Les ponts entre les nanoparticules sont suffisamment solides pour résister à des contraintes mécaniques élevées, ce qui limite fortement la possibilité de déformation ou de désintégration des agrégats sous contrainte. Ces superstructures rigides constituent des cages produisant une grande quantité de nanoporosités ouvertes. La présence de tels pores et la rigidité des agrégats expliquent les faibles facteurs de remplissage obtenus pour les pastilles et l'impossibilité de fabriquer des échantillons plus denses à des pressions plus élevées. L'obtention de facteurs de remplissage plus élevés nécessiterait de rompre ces superstructures.

### 3.2.3 Propriétés optiques du verre de silice massif

La principale différence entre la nanopoudre de silice amorphe et un verre de silice se situe au niveau de leurs configurations. La première est constituée d'un grand nombre de particules dont la dimension caractéristique se situe dans le domaine nanométrique, alors qu'un verre massif est constitué d'un seul bloc macroscopique. Il est connu que leurs différences de propriétés optiques sont essentiellement pilotées par la présence en quantités plus ou moins importantes d'impuretés dans leur structure comme par exemple des groupements hydroxyles. La connaissance des fonctions optiques du verre massif

constitue donc un bon point de départ pour déterminer celles des nanoparticules de silice.

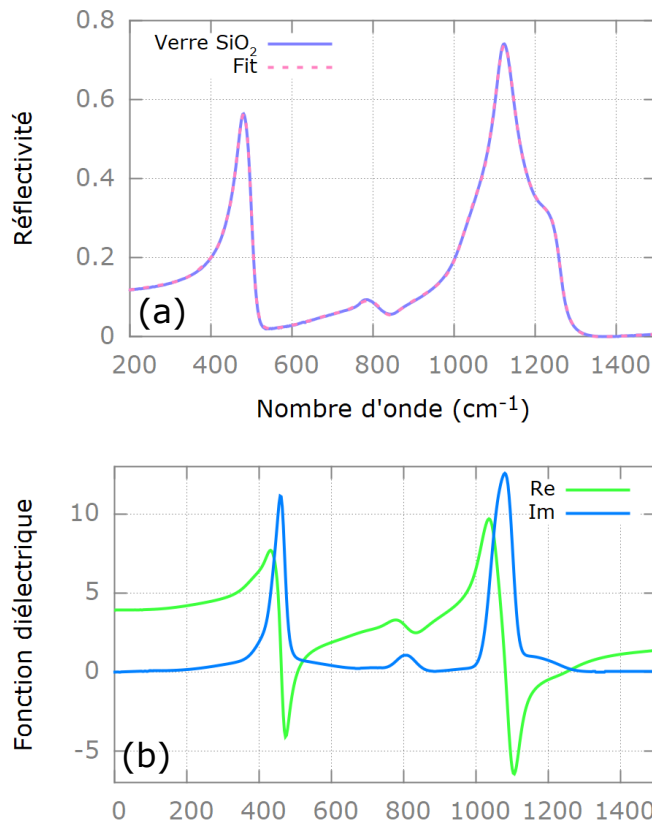


FIG. 3.3 – (a) Ajustement du spectre de réflexion du verre de silice avec le modèle de fonction diélectrique gaussien. (b) Parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique du verre obtenues à partir de l'ajustement.

Nous réutilisons ici, les mesures de réflectivité du verre de silice préalablement discutées au chapitre 1. Ces mesures ont été réalisées dans une gamme spectrale suffisamment large pour inclure l'ensemble des modes de vibration du réseau silicate, soit  $50 - 2000 \text{ cm}^{-1}$ . La connaissance de la réponse spectrale dans le FIR aidera à la discussion de la réponse infrarouge des nanoparticules que nous présenterons dans la section 3.2.4. La réflectivité du verre massif a été ajustée en utilisant un modèle de fonction diélectrique gaussien. Comme le montre la figure 3.3.a, nous obtenons un très bon accord avec ce modèle. La réponse vibrationnelle comporte trois types de bandes [69, 150, 132, 151]. La gamme spectrale située entre  $200 - 530 \text{ cm}^{-1}$  correspond aux mouvements de flexion des liaisons O-Si-O des tétraèdres  $\text{SiO}_4$ , la bande d'absorption intense entre  $1000 - 1200 \text{ cm}^{-1}$  résulte du mouvement d'étirement asymétrique des liai-

sons Si-O des tétraèdres, et la bande intermédiaire correspondant à des mouvements vibrationnels intertétraèdres (liaisons Si-O-Si). Cette fonction diélectrique sera utilisée comme référence pour résoudre le problème d'optimisation non linéaire associé à l'extraction de la fonction diélectrique des nanoparticules de silice.

### 3.2.4 Fonction diélectrique et FDS des nanopoudres de silice compactées

#### 3.2.4.1 Spectres infrarouges

Les spectres de réflexion spéculaire des pastilles de SiO<sub>2</sub> ont été enregistrés, dans la gamme de nombres d'onde allant de 450 – 2000 cm<sup>-1</sup>, à l'aide du microscope Bruker Hyperion 3000 connecté à un spectromètre Vertex 80v. Pour s'assurer de l'homogénéité de la réponse sur la surface des pastilles, nous avons réalisé une cartographie sur une région de 5 × 5 mm<sup>2</sup> pour chaque échantillon. Les mesures de réflexion spéculaire ont été enregistrées sur une grille carrée régulière comprenant 5 × 5 points. Pour chaque acquisition centrée sur un point de la grille, une moyenne de 64 balayages a été effectuée sur une surface de 200 × 200 μm<sup>2</sup>.

La figure 3.4 présente les réflectivités des pastilles de SiO<sub>2</sub> amorphe obtenues à différents niveaux de compactage. La dispersion, clairement visible autour de la valeur la plus élevée des spectres (autour de 1100 cm<sup>-1</sup>), met en évidence une légère hétérogénéité du volume sondé près de la surface des échantillons. Cela peut s'expliquer par de petites différences au niveau du compactage de la nanopoudre à proximité des différents points de la grille ou par la présence de défauts de surface, tels que des rayures dans la zone sondée. Cette faible dispersion diminue clairement avec l'augmentation de la pression et devient négligeable au-delà de 0,6 tonne. Comme cela est directement perceptible à l'œil sous incidence rasante, à mesure que la porosité diminue, la surface des pastilles devient plus lisse. Dans cette gamme spectrale, la profondeur de pénétration du rayonnement<sup>2</sup> est faible; seule une fine couche de matière proche de la surface produit la réponse infrarouge. Les bandes de réflexion signalent les zones où interviennent les mécanismes microscopiques à l'origine de valeurs élevées du coefficient d'absorption. Près de ces pics, la réponse spectrale est très sensible à la rugosité de la surface.

---

2. La profondeur de pénétration typique du rayonnement est donnée par l'inverse du coefficient d'absorption du milieu effectif.

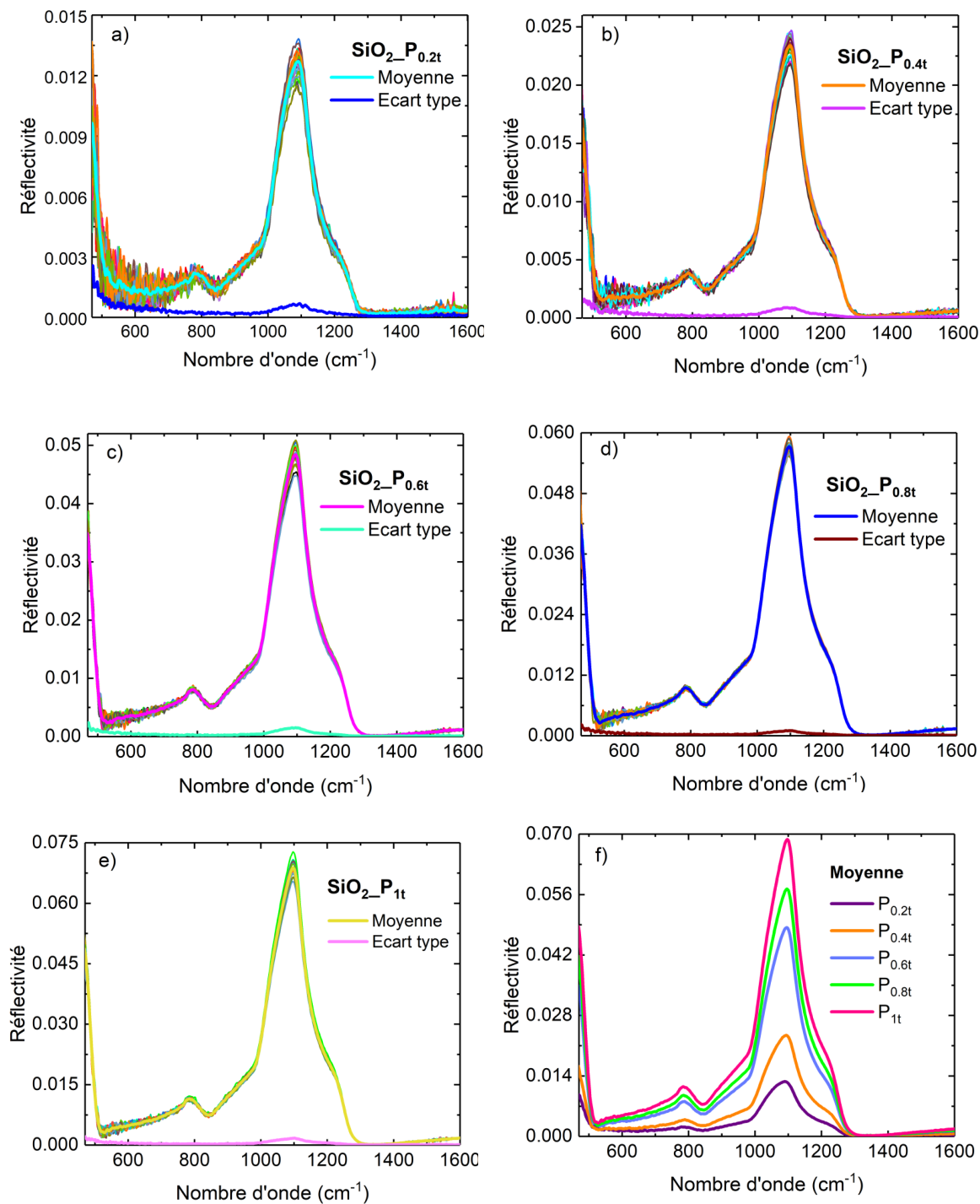


FIG. 3.4 – Réflectivités spéculaires des pastilles de SiO<sub>2</sub> amorphe compactées à différents niveaux de pression. Les lignes épaisses sont les moyennes et les écarts types d'un total de 25 spectres enregistrés pour chaque échantillon. (f) présente la moyenne des 25 spectres acquis pour chaque échantillon.

Pour plus de clarté, les moyennes des spectres de réflexion de chaque pastille sont récapitulées sur la figure 3.4.f. Les échantillons de silice réfléchissent davantage lorsque leur porosité diminue. Dans le domaine spectral où intervient la dynamique vibrationnelle du réseau silicate ( $470 - 2000 \text{ cm}^{-1}$ ) les pastilles sont opaques. Le spectre de réflectivité est essentiellement une caractéristique de la surface du matériau [152].

### 3.2.4.2 Applicabilité de l'homogénéisation

Les spectres de réflectivité NH ont été enregistrés sur les pastilles  $P_{0.2t}$ ,  $P_{1t}$ , en utilisant une sphère intégrante couplée à un spectromètre Bruker Vertex 70 purgé.

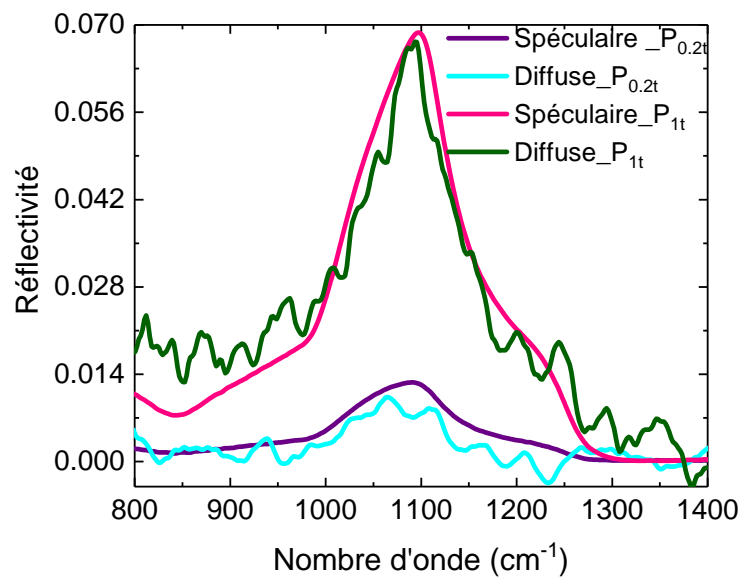


FIG. 3.5 – Spectres de réflexion spéculaire et normale hémisphérique (NH) de deux pastilles de silice pressées à 0,2 et 1 tonne. La quasi superposition des courbes spéculaires et NH confirme que la diffusion de la lumière par la surface des échantillons est négligeable.

Les données ont été recueillies dans la gamme de nombres d'onde  $500 - 2000 \text{ cm}^{-1}$ . Pour vérifier si les théories d'homogénéisation sont applicables sur ces pastilles, les spectres sont comparés à ceux acquis précédemment au microscope. Comme le montre la figure 3.5, les deux types de mesures sont très proches.

Par conséquent la diffusion de la lumière est négligeable. Le mauvais ratio signal sur bruit de la réflexion NH s'explique par le très faible niveau des réflectivités des deux échantillons. Ces résultats confirment que les TME sont applicables à ces pastilles dans le domaine de longueurs d'onde représenté.

### 3.2.4.3 Extraction des fonctions optiques

Dans cette section, nous allons analyser les moyennes des spectres de réflectivité obtenues précédemment pour chaque échantillon. Le premier traitement des données expérimentales a été effectué dans le cadre de la théorie de Bergman. La seule quantité connue ici est la fonction diélectrique de la matrice qui, dans notre cas, est celle de la porosité et vaut  $\varepsilon_m = 1$ . Les trois autres quantités, à savoir la fonction diélectrique  $\varepsilon_i$  des nanoparticules de SiO<sub>2</sub>, la FDS ( $m_f$ ) et la fonction diélectrique effective de l'ensemble  $\varepsilon_{eff}$  sont inconnues.

Pour déterminer ces inconnues, des mesures de transmittance ont été réalisées en complément des spectres de réflexion sur des pastilles KBr contenant différentes concentrations de nanopoudre de silice avec le spectromètre Vertex 80v. Ces mesures constituent une part essentielle de l'ensemble des données utilisées par la méthode d'analyse car l'utilisation de différents niveaux de dilution de la nanopoudre permet d'obtenir une estimation précise du profil spectral du coefficient d'absorption. Cette information expérimentale apporte de nouvelles contraintes au problème d'optimisation et améliore ainsi son conditionnement. L'ajustement des spectres de transmission des pastilles KBr a été réalisé avec le modèle de Beer-Lambert modifié suivant :

$$\tau(\omega) = \tau_0(\omega)e^{(-cK(\omega).d)}, \quad (3.1)$$

où  $\tau_0$  est une ligne de base qui prend en compte la réflectivité à l'interface de la pastille et la diffusion résiduelle de la lumière, la fonction  $K(\omega) = 4\pi\Im\left(\sqrt{\varepsilon_i(\omega)}\right)\omega$  représente le coefficient d'absorption de la nanopoudre dont la fonction diélectrique correspond à  $\varepsilon_i$  et le paramètre  $c$  permet de fixer la concentration de la nanopoudre.

Les inconnues liées à la représentation de Bergman sont évaluées en ajustant la moyenne des réflectivités (Fig.3.4.f) et les profils d'absorption de la nanopoudre directement visibles dans les spectres de transmission des pastilles à base de KBr (Fig.3.6). Elles constituent les paramètres d'ajustement du problème d'optimisation non linéaire associé, qui inclut l'équation (1.16) du chapitre 1 et l'équation (3.1) pour reproduire respectivement les réflectivités et les spectres de transmission. La fonction diélectrique de la nanopoudre est prise en compte par le modèle gaussien [132] et la reproduction des densités spectrales est réalisée à l'aide du modèle FCH. La recherche de la solution

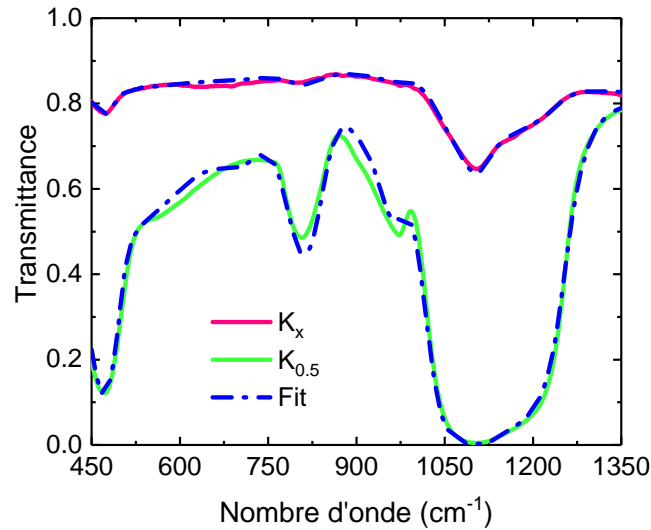


FIG. 3.6 – Mesures de transmission acquises sur des pastilles de KBr contenant 0.5% massique (courbe verte) et quelques traces notées x% (courbe rose) des nanopoudres de SiO<sub>2</sub>. Les courbes discontinues sont des ajustements des spectres réalisés avec l'expression de l'équation 3.1.

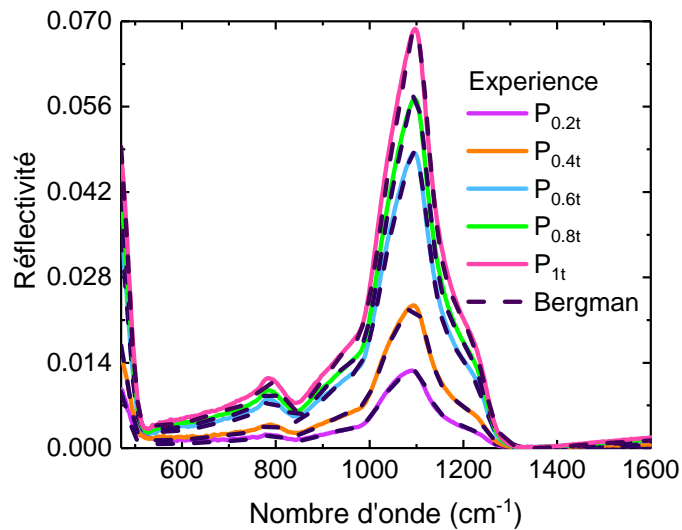


FIG. 3.7 – Réflectivités expérimentales des pastilles de silice élaborées à différentes pressions (lignes continues) et ajustements basés sur la théorie de Bergman (lignes en pointillés).

optimale est menée au sens des moindres carrés.

Les spectres de transmission dépendent essentiellement du coefficient d'absorption de la nanopoudre, et par conséquent, ils fournissent des contraintes efficaces pour l'extraction



quantitative de la fonction diélectrique de la nanopoudre. Comme le montre la figure 3.6, la solution  $\varepsilon_i$  du problème d'optimisation permet d'obtenir un bon accord entre le modèle et les spectres de transmission.

De même, la fonction diélectrique des nanoparticules  $\varepsilon_i$  reproduit l'ensemble des réflectivités des pastilles de nanopoudre de silice (Fig.3.7). On observe un très bon accord entre les spectres expérimentaux et les ajustements en particulier dans la région des résonances ( $800 - 1300 \text{ cm}^{-1}$ ). Cela signifie que la théorie de Bergman est efficace pour traiter la réponse infrarouge de ce type de matériaux hétérogènes. Néanmoins, il existe de petits écarts aux basses et hautes fréquences qui sont davantage significatifs pour les échantillons ayant une porosité importante. Le cas de l'échantillon  $P_{0,2t}$ , caractérisé par un très faible niveau de réflectivité, est représentatif de cela. La différence entre la prédiction et la mesure expérimentale peut s'expliquer comme étant la conséquence de la faiblesse des flux mesurés et de leur proximité de la limite de détection de l'appareil. Dans ces conditions, les spectres sont particulièrement sensibles à la présence d'une faible contribution de fond de l'instrumentation.

La fonction diélectrique obtenue après le processus d'optimisation est présentée sur la figure 3.8. Comparée à celle de la silice vitreuse massive de la figure 3.3.b, le comportement des deux spectres est globalement similaire. Ce résultat confirme de nouveau le caractère amorphe de la nanopoudre. Par ailleurs, l'apparition d'une bande supplémentaire visible sur la fonction diélectrique des nanoparticules, entre  $880$  et  $1000 \text{ cm}^{-1}$  confirme que la réponse des nanoparticules est différente de celle de la silice vitreuse. On observe un transfert de poids spectral depuis la composante principale vers cette nouvelle contribution à l'absorption. La diminution de la bande d'absorption, entre  $1000$  et  $1100 \text{ cm}^{-1}$ , indique la diminution du nombre d'oxygènes pontants (Si-O-Si) et de la population associée de tétraèdres  $\text{SiO}_4$ , possédant quatre atomes d'oxygène pontant, encore appelés espèces  $Q^4$  [153, 69]. L'absence d'un ou de plusieurs atomes d'oxygène pontant dans un tétraèdre  $\text{SiO}_4$  entraîne la création de nouvelles unités structurales appelées  $Q^{n \leq 4}$ . Ainsi, l'épaule qui est présent sur le spectre de la nanopoudre est une conséquence du déplacement vers les basses fréquences des mouvements d'étirement asymétrique avec la présence d'oxygènes non pontants. Les bandes d'absorption situées entre  $880$  et  $1000 \text{ cm}^{-1}$  sont caractéristiques des unités structurales  $Q^2$  ( $920 - 950 \text{ cm}^{-1}$ ) et  $Q^3$  ( $980 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ ). La contribution supplémentaire signale donc l'existence d'un grand nombre d'oxygènes non pontant dans la nanopoudre de silice. Ces atomes d'oxygène sont

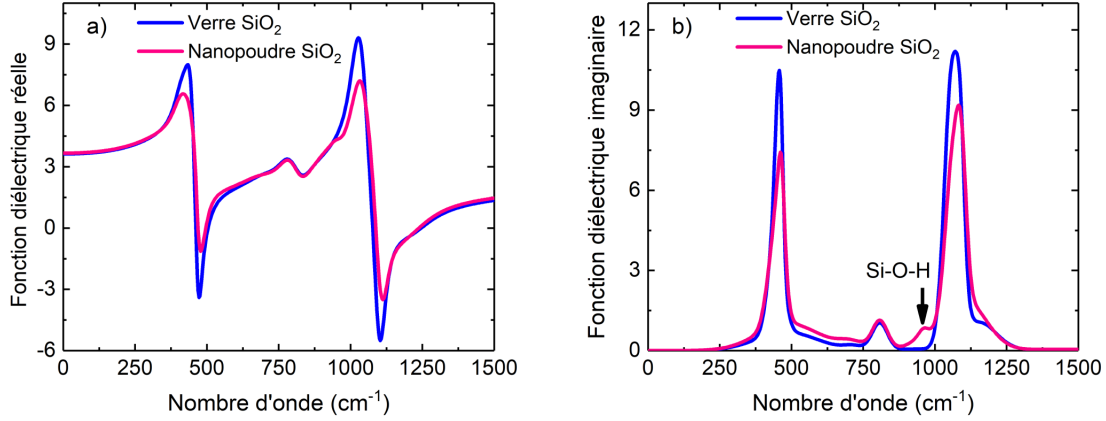


FIG. 3.8 – Comparaison des parties réelles (a) et imaginaires (b) des fonctions diélectriques de la nanopoudre de silice amorphe (rouge) et du verre de SiO<sub>2</sub> (bleu).

connectés à de l'hydrogène et forment des groupes hydroxyles.

La fonction diélectrique  $\varepsilon_i$  extraite est commune à toutes les pastilles. Il reste à discuter les résultats obtenus pour la FDS qui demeure la seule quantité inconnue de la représentation de Bergman.

#### 3.2.4.4 Évaluation de la fonction de densité spectrale

Au cours du même processus d'optimisation, la FDS a été déterminée à partir de la relation suivante :

$$A_{m_f} = \int_{0^+}^1 m_f(z) dz = A_{m_f} \int_{0^+}^1 g(z) dz, \quad (3.2)$$

avec  $\int_{0^+}^1 g(z) dz = 1$ . Nous avons supposé que la forme de la dépendance en  $z$  des fonctions  $m_f$  et  $g$  est identique quel que soit le facteur de remplissage. Cette hypothèse repose sur l'observation des images MET. La présence d'agrégats rigides de taille conséquente impose une structuration spatiale identique pour toutes les pastilles à cette échelle puisqu'elles sont fabriquées à partir de la même poudre. La distribution des résonances localisées est donc similaire. La connectivité des agrégats à longue distance et sa dépendance au facteur de remplissage sont quant à elles prises en compte par la force de percolation  $A_0$ . La fonction diélectrique de la figure 3.8 a donc été obtenue en ajustant également la force de percolation  $A_0$ , la contribution non percolante  $A_{m_f}$  et la fonction  $g$ . Le profil de cette dernière a été reconstruit en utilisant la méthode FCH. Les FDS des différents échantillons sont présentées sur la figure 3.9. Elles ne diffèrent au final que par un facteur  $A_{m_f}$ . La qualité des ajustements valide les hypothèses faites après analyse des images

MET. La forte porosité des échantillons confirme que la poudre est composée d'agrégats rigides de particules qui imposent localement leur structure. Cela explique pourquoi la forme de la FDS non percolante reste inchangée quel que soit le niveau de compactage de la poudre. La fonction diélectrique effective est impactée par le facteur de remplissage à travers la contribution non percolante  $A_{m_f}$  et la valeur  $A_0$  de la partie percolante.

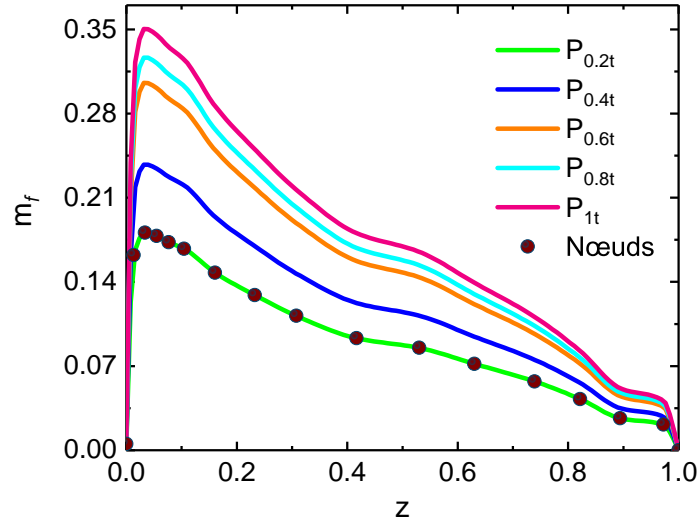


FIG. 3.9 – Fonction de densité spectrale ( $m_f$ ) des pastilles compactées avec différents niveaux de pression. Les noeuds correspondent aux points d'interpolation de la méthode FCH.

Ces résultats sont en accord avec la description de Fuchs [154], qui associe la FDS à la distribution des modes de résonance résultant de la forme des particules par le biais des facteurs de dépolarisation.

Le compactage de la poudre a une forte influence sur son arrangement spatial à longue distance et notamment sur la connectivité entre les agrégats. Cela donne lieu à des forces de percolations élevées. La représentation de Bergman a permis également d'étudier la connectivité à longue distance en fonction du facteur de remplissage à travers la force de percolation  $A_0$ .

Les données expérimentales de  $A_0$  et  $A_{m_f}$  ont été ajustées en utilisant l'équation 1.47(cf.chap 1). Il ressort de la figure 3.10 que le seuil de percolation des pastilles de  $\text{SiO}_2$  est proche de zéro ( $f_c \approx 0$ ), le paramètre  $p$  est égal à un et l'exposant critique  $t \approx 1.8$ . Ces valeurs indiquent le degré d'interconnectivité de la nanopoudre de silice et mettent en évidence le caractère réorganisateur des agrégats. La réorganisation du matériau à

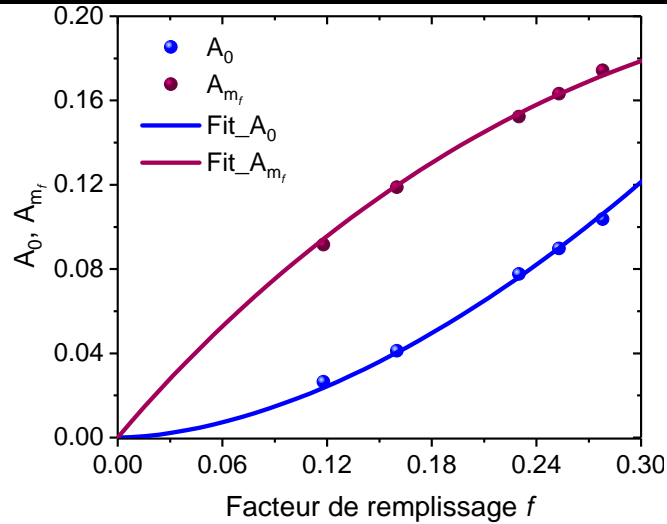


FIG. 3.10 – Dépendances au facteur de remplissage des paramètres associés aux comportements percolant ( $A_0$ ) et non percolant ( $A_{m_f}$ ) des pastilles de silice (points). Les lignes sont obtenues avec l'équation 1.47 du chapitre 1.

longue et à courte distance modifie la distribution spatiale et l'orientation des agrégats de nanoparticules. L'évolution de la contribution percolante est similaire à la prédiction associée à la théorie de Lichteneker pour laquelle ( $f_c = 0$ ),  $p = 1$  et  $t = 1/\alpha$ . Sachant que la percolation a lieu dans le modèle de Lichteneker uniquement pour les valeurs de  $\alpha > 0$  [89]. Par conséquent, la matrice et les inclusions percolent indépendamment du facteur de remplissage. En résumé, la représentation de Bergman permet d'évaluer le comportement percolant des milieux composites.

### 3.2.4.5 Estimation du facteur de remplissage

Les outils utilisés pour appliquer la théorie de Bergman ont permis d'obtenir des informations sur la composition chimique et la structuration spatiale des nanoparticules de silice. Pour vérifier la précision des données extraites, les facteurs de remplissage des pastilles ont été déterminés en utilisant deux méthodes indépendantes. La première méthode est la mesure de densité, qui permet de remonter au facteur de remplissage lorsque la masse, le volume de chaque pastille et la densité des nanoparticules sont connus. Et la deuxième technique est celle utilisant le moment d'ordre zéro de la FDS de la représentation de Bergman.

La figure 3.11 présente les facteurs de remplissage obtenus avec les deux méthodes. Les valeurs et les incertitudes de mesures sont reportées dans le tableau 3.1 ; sachant que l'incertitude sur la densité de silice pure vaut 0.0006 [149]. Pour évaluer l'incer-

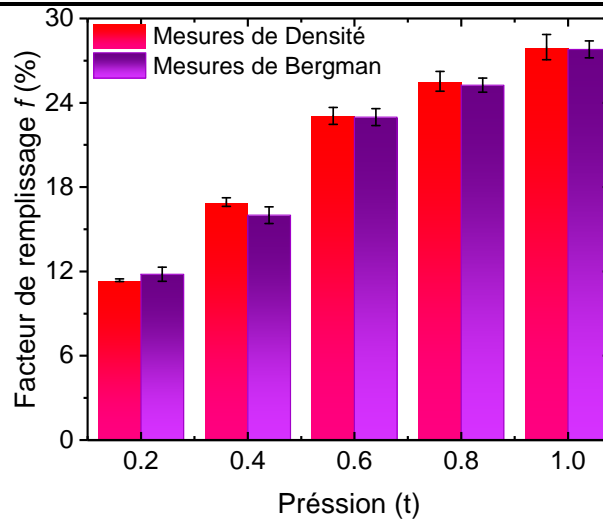


FIG. 3.11 – Facteurs de remplissage et barres d'erreur obtenus indépendamment avec des mesures de densité (barres roses) et le moment d'ordre zéro de la FDS apparaissant dans la représentation de Bergman (barre violette).

titude associée aux mesures infrarouges, nous avons analysé deux séries de spectres supplémentaires. La première série correspond à la moyenne des spectres plus leur écart-type, et la seconde série correspond à la moyenne des spectres de réflectivité moins l'écart-type. Les barres d'erreurs déterminées à partir de ces analyses sont également représentées à la figure 3.11. Les barres d'erreurs des deux techniques s'interceptent pour toutes les pastilles. Ce résultat montre la validité de la méthodologie et la fiabilité des deux techniques pour déterminer le facteur de remplissage ou la porosité.

### 3.2.4.6 Comparaison avec des théories de milieux effectifs approchées

Appliquer la théorie de Bergman sur ce type d'échantillons s'avère fastidieux, car la caractérisation fine du milieu nécessite un temps d'analyse beaucoup plus long que celui induit par l'utilisation d'une TMEA. On peut alors se demander pourquoi utiliser la théorie de Bergman plutôt que des méthodes approchées? Nous allons répondre à cette interrogation en montrant l'importance de la forme de la FDS. La fonction diélectrique  $\epsilon_i$  des nanoparticules extraite précédemment et les facteurs de remplissage estimés par la mesure de Bergman sont utilisés pour calculer la réflectivité spéculaire prédite par les TMEA de MG, Felderhof, Bruggeman et LLL.

Les analyses ont été réalisées sur la pastille  $P_{0.4t}$ , puis les spectres de réflectivité obtenus avec des TMEA ont été comparés avec les données expérimentales et l'ajustement de

Pression (t)	$A_0$	$A_{m_f}$	$h_p$ (mm)	$f_{MD}$ (%)	$f$ (%)	$f_{MG}$ (%)
0,2	0,049	0,069	$3,55 \pm 0,03$	$11,4 \pm 0,1$	$11,8 \pm 0,5$	11,36
0,4	0,058	0,102	$2,35 \pm 0,03$	$16,9 \pm 0,3$	$16,0 \pm 0,6$	15,19
0,6	0,085	0,146	$1,72 \pm 0,04$	$23,1 \pm 0,6$	$23,0 \pm 0,6$	21,24
0,8	0,092	0,163	$1,55 \pm 0,04$	$25,5 \pm 0,7$	$25,3 \pm 0,5$	23,12
1	0,099	0,181	$1,41 \pm 0,05$	$28,0 \pm 0,9$	$27,8 \pm 0,6$	25,40

TAB. 3.1 – Valeurs des paramètres  $A_0$  et  $A_{m_f}$  utilisés pour ajuster les moyennes des spectres de réflectivité, de la hauteur mesurée ( $h$ ), des facteurs de remplissage obtenus par des mesures de densité ( $f_{MD}$ ), par la théorie de Bergman ( $f$ ) et de MG ( $f_{MG}$ ) pour chaque échantillon.

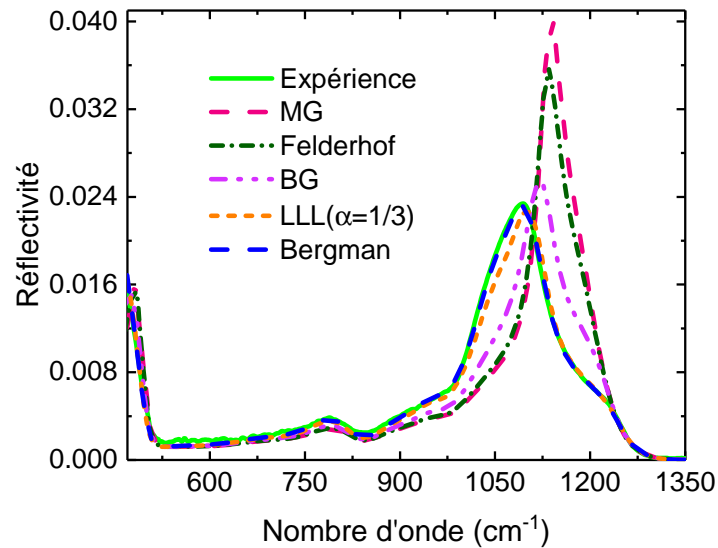


FIG. 3.12 – Comparaison du spectre de réflectivité de la pastille  $P_{0,4t}$  avec les prédictions issues de différentes théories d'homogénéisation.

Bergman. Comme le confirme la figure 3.12, le modèle de Bergman donne la meilleure concordance, après suit le modèle LLL qui donne un résultat satisfaisant comparé aux spectres issus des théories de Bruggeman, Felderhof et MG. Ce résultat confirme les propos de Theiss *et al* [45] qui indique que le modèle de Lichteneker est approprié pour reproduire le comportement effectif de nombreux matériaux poreux.

Nous avons testé différentes valeurs de  $\alpha$  du modèle de Lichteneker (qui inclut le modèle LLL) pour améliorer l'ajustement du spectre expérimental. Il ressort de la figure

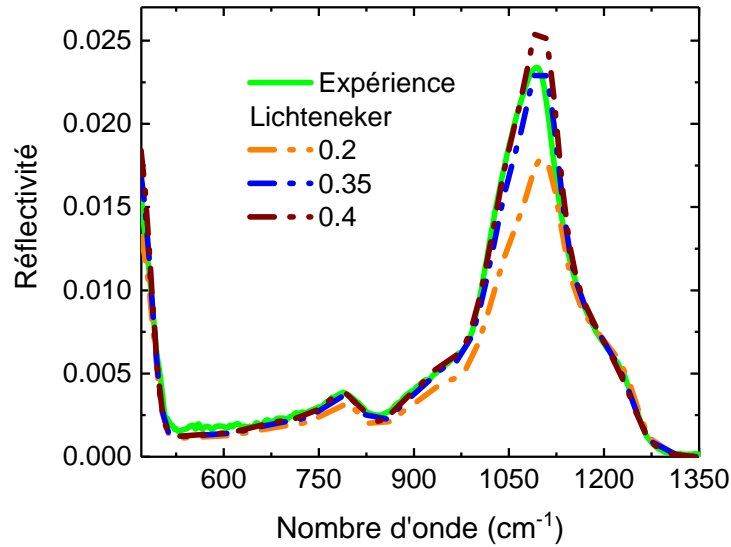


FIG. 3.13 – Spectre de réflectivité expérimentale de la pastille  $P_{0.4t}$  et prédictions obtenues avec le modèle de Lichteneker pour différentes valeurs de  $\alpha$ .

3.13 que la prédiction pour  $\alpha = 0.35$  est la plus proche du spectre expérimental. Il n'existe cependant pas de valeur de  $\alpha$  qui se rapproche de la qualité de l'ajustement obtenu avec la représentation de Bergman.

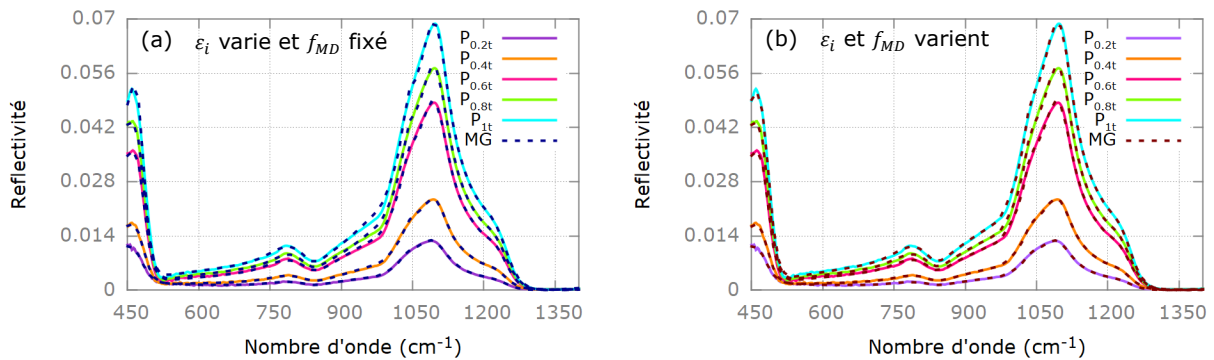


FIG. 3.14 – Ajustements de la réflectivité des pastilles obtenus à différentes pressions de compactage avec le modèle de MG. (a) les facteurs de remplissage  $f_{MD}$  (obtenus par la mesure de densité) sont fixés et  $\varepsilon_i$  varie. (b) les deux quantités varient.

Très souvent, des TMEA non adaptées sont utilisées pour caractériser la réponse de milieux composites. Ce n'est pas étonnant si on obtient tout de même un bon ajustement entre le modèle et les mesures expérimentales. Cependant, la fonction diélectrique et les facteurs de remplissage extraits sont faux.

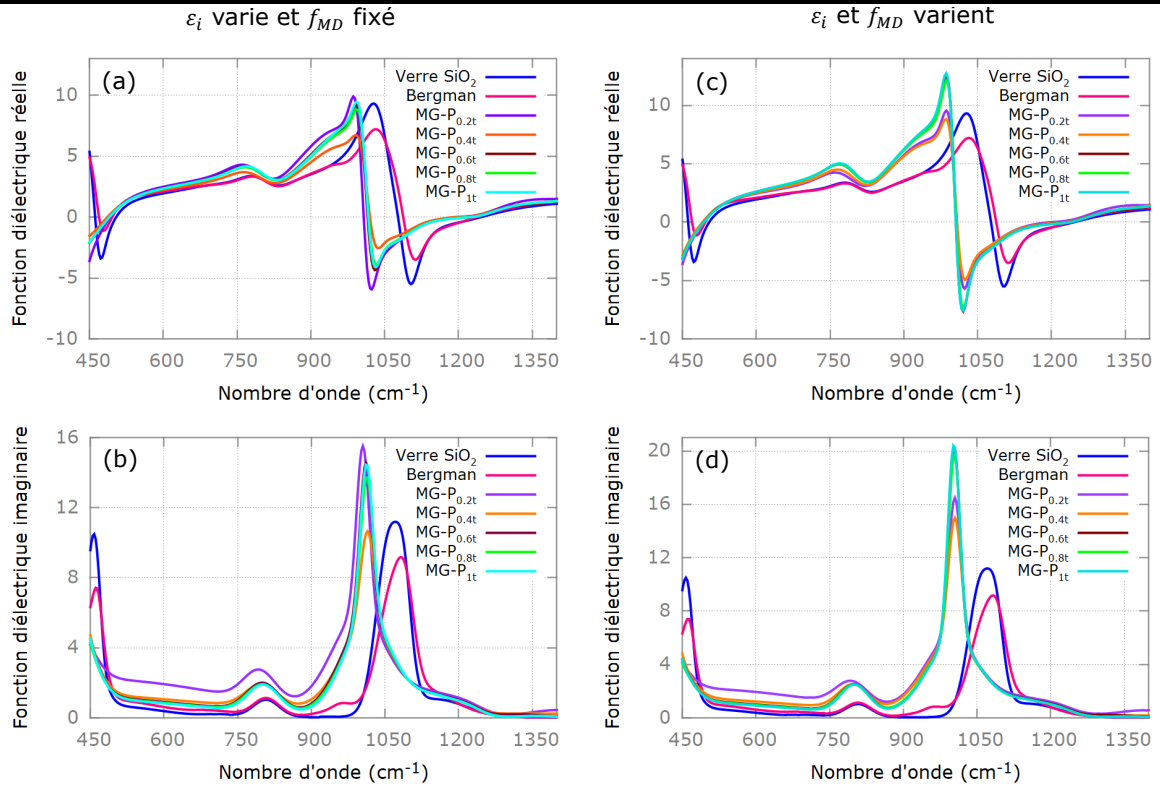


FIG. 3.15 – Parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique des nanoparticules de  $\text{SiO}_2$  extraites des ajustements de spectres de réflectivité des pastilles obtenues à différentes pressions de compactage avec la TMEA de MG. Dans le cas ((a) et (b)), les facteurs de remplissage  $f_{MD}$  (obtenus par la mesure de densité) sont fixés et  $\varepsilon_i$  varie. Dans le second cas ((c) et (d)), les deux quantités varient. Comparaison avec la fonction diélectrique de la silice massive et la fonction diélectrique extraite avec la théorie de Bergman.

Pour justifier cette affirmation, nous avons ajusté les spectres de réflexion pour différentes pressions avec le pire choix de TMEA qui dans notre cas est celle de MG. Deux types d'ajustements ont été réalisés. Dans le premier cas, les facteurs de remplissage obtenus par la méthode de mesure de densité sont fixés et la fonction diélectrique  $\varepsilon_i$  est le seul paramètre d'ajustement (figure 3.14.a). Dans le second cas, les deux paramètres sont libres (figure 3.14.b). Comme on peut le voir sur les deux figures, il est possible même avec le choix de modèle de milieu effectif le moins adapté, d'obtenir des ajustements des spectres de réflexion expérimentaux plutôt bons. Mais, la solution du problème d'optimisation obtenue pour chaque pastille conduit à une fonction diélectrique différente pour une même nanopoudre, ce qui n'est pas acceptable (figure 3.15). En plus, les facteurs de remplissage ( $f_{MG}$ ) obtenus s'écartent de ceux



estimés précédemment. Ils sont illustrés sur le tableau 3.1. Pire encore, les solutions

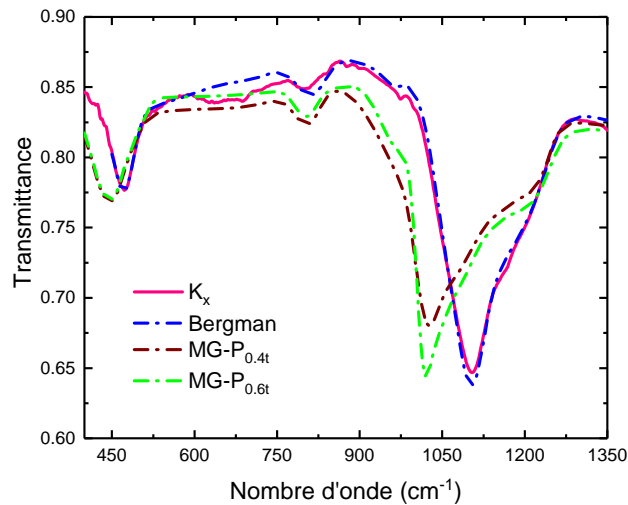


FIG. 3.16 – Comparaison de la transmittance expérimentale d'une pastille de KBr contenant quelques traces de nanopoudre de  $\text{SiO}_2$  avec des spectres calculés à partir des fonctions diélectriques issues de la théorie de la représentation de Bergman et du modèle de Maxwell-Garnett pour deux pressions de compactage ( $P_{0.4t}$  et  $P_{0.6t}$ ).

obtenues pour les mesures de réflectivité ne parviennent pas à reproduire les données de transmission (figure 3.16), ce qui indique qu'elles ne constituent pas des solutions physiques. La seule conclusion est que les fonctions optiques d'un milieu composite obtenues par application d'une TMEA inadéquate sur un jeu de données expérimentales partiel ne sont pas fiables.

En résumé, la représentation de Bergman constitue un moyen efficace pour récupérer la forme de la FDS d'un mélange et grâce à cette connaissance, il devient possible de valider ou non l'utilisation d'une TMEA plus spécialisée ou plus simple. L'intérêt d'utiliser différentes pastilles du même matériau et plusieurs techniques de caractérisation de leurs réponses infrarouge est de rendre la méthode plus robuste pour extraire à la fois la fonction diélectrique de la nanopoudre de silice et les FDS des pastilles. La procédure spécifique décrite ici peut également être appliquée à la caractérisation d'autres nanopoudres ou de matériaux céramiques composés d'un nanomélange lorsque les conditions d'homogénéisation sont réunies.

### 3.3 Verres de gallogermanate de zinc

Il y a actuellement un regain d'intérêt pour certains systèmes de verres présentant une séparation de phase en raison de la possibilité d'obtenir des propriétés physico-chimiques nouvelles et de pouvoir les contrôler [155, 156]. Ces verres peuvent être adaptés pour fournir des combinaisons de propriétés particulières, mais leur étude reste encore aujourd'hui difficile. Les systèmes basés sur des oxydes sont les plus étudiés car ils présentent souvent des propriétés optiques intéressantes et de bonnes stabilité chimique et résistance mécanique [157]. Les verres demixés à base de germanate font partie de cette catégorie de matériaux. Ils ont un intérêt pratique en raison de leurs excellentes propriétés optiques dans les domaines du visible et de l'infrarouge [158, 159, 160, 134, 161]. Plusieurs systèmes de verres germanates sont utilisés pour fabriquer des éléments de dispositifs optiques, notamment des fibres optiques, des fenêtres à transmission infrarouge et des dômes de protection [134, 162, 161].

Chenu *et al* [7] ont montré que les verres de gallogermanate de zinc (de compositions  $100-\eta-v$ , soit  $\text{GeO}_2-\eta\text{ZnO}-v\text{Ga}_2\text{O}_3$ ) fabriqués par la méthode classique de fusion-trempe, présentent une séparation de phase à l'échelle nanométrique. D'après leur étude, la nanostructure issue de la séparation des phases peut être contrôlée sur un large domaine de composition, typiquement entre 70 et 98% de  $\text{GeO}_2$  ( $1 \leq \eta + v \leq 30$ ). La présence de cette nanostructure est indépendante du ratio  $\eta/v$ , seule la valeur  $\eta + v$  a une influence sur la taille des particules constituant la nanophase. Pour des conditions de synthèse similaires, la taille des inclusions augmente avec la teneur en  $\text{ZnO} + \text{Ga}_2\text{O}_3$ . Afin de simplifier leur étude, ces auteurs ont considéré uniquement des compositions pour lesquelles  $\eta=v$ . Dans ces verres, la nanophase se compose de particules de forme sphérique isolées dans la matrice et leur composition chimique contient une large proportion de zinc et de gallium. Les deux phases de ces composés (matrice et nanophase) sont vitreuses.

Ces verres sont d'excellents candidats pour vérifier la robustesse de notre méthodologie dans le traitement de milieux complexes. La forme quasi sphérique des inclusions et le fait qu'elles soient isolées dans la matrice fait de ces verres des milieux parfaitement adaptés à la simulation numérique de leur réponse électromagnétique à l'aide du code basé sur la T-matrix.

Cette section est dédiée aux mesures et à la modélisation des propriétés optiques et structurales des verres de gallogermanate de zinc ( $\eta=v$ ) dans le but d'identifier le facteur de remplissage, la nature et les compositions chimiques des phases en présence. Contrairement au traitement de milieux poreux, les quatre quantités apparaissant dans la représentation de Bergman sont a priori inconnues dans ce système. Cette étude nous offre la possibilité de montrer que même dans des conditions défavorables, il est possible d'extraire une information riche sur ces systèmes.

Nous allons utiliser les outils expérimentaux précédents [119] en complément de la simulation numérique (méthode T-matrix) pour déterminer les quatre quantités associées à la représentation de Bergman. À partir de ces informations, nous allons identifier la composition chimique et la concentration des nanophases dans les verres du système gallogermanate de zinc.

### 3.3.1 Caractérisation expérimentale

#### 3.3.1.1 Synthèse des verres

Les échantillons de verres, appartenant au système  $(100-\eta-v) \text{ GeO}_2 - \eta \text{ ZnO} - v \text{ Ga}_2\text{O}_3$ , avec  $\eta = v$  et  $0 \leq \eta = v \leq 5$ , ont été préparés par la technique classique de fusion-trempe à partir de composants de haute pureté ( $\text{Ga}_2\text{O}_3$  : 99,9%,  $\text{GeO}_2$  : 99,9%,  $\text{ZnO}$  : 99,0%) commercialisés par la société Sigma Aldrich. Le processus de synthèse des verres présenté sur la figure 3.17 se déroule comme suit :

- Après pesage, les précurseurs (poudres de  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ) ont été mélangés à l'alcool dans un mortier en agate pour assurer une parfaite homogénéisation du mélange.
- Les poudres ont été placées dans un creuset en platine-rhodium (10%) dans une étuve à  $100^\circ\text{C}$  pendant deux heures pour une déshydratation.
- Elles ont été chauffées dans un four électrique jusqu'à  $1400 - 1550^\circ\text{C}$  (selon la composition) pendant une heure pour fondre sous azote .
- La matière fondue a ensuite été trempée à l'air, à température ambiante puis le verre a été recuit pendant quatre heures à  $550^\circ\text{C}$  en dessous de la température de transition vitreuse ( $T_g = 620^\circ\text{C}$ ).
- Les verres obtenus ont été découpés et polis pour obtenir les lames à faces parallèles nécessaires aux caractérisations optiques.

Les pourcentages molaires utilisés pour préparer ces verres ont été choisis pour nommer les échantillons :  $100\text{GeO}_2$  pour le  $\text{GeO}_2$  pur,  $99\text{GeO}_2$  pour le  $(99\text{GeO}_2 - 0,5\text{ZnO} - 0,5\text{Ga}_2\text{O}_3)$ ,  $97\text{GeO}_2$  pour  $(97\text{GeO}_2 - 1,5\text{ZnO} - 1,5\text{Ga}_2\text{O}_3)$ ,  $95\text{GeO}_2$  pour  $(95\text{GeO}_2 - 2,5\text{ZnO} - 2,5\text{Ga}_2\text{O}_3)$  et  $90\text{GeO}_2$  pour  $(90\text{GeO}_2 - 5\text{ZnO} - 5\text{Ga}_2\text{O}_3)$ .

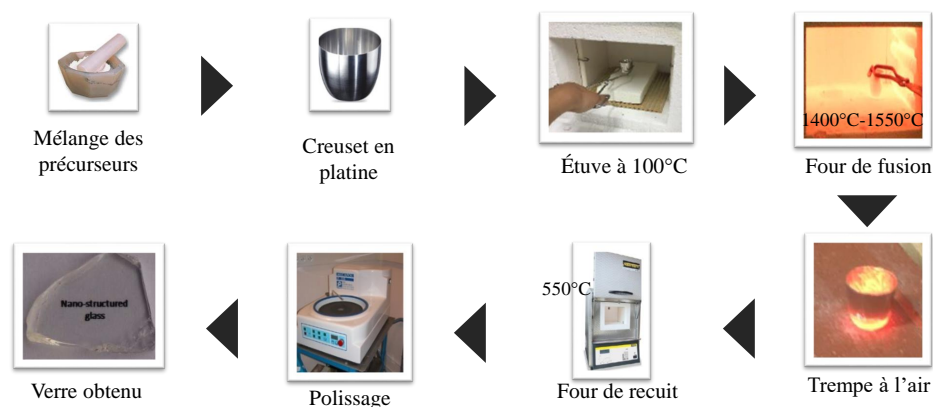


FIG. 3.17 – Processus de synthèse des verres de gallogermanate de zinc par la méthode classique de fusion-trempe.

### 3.3.1.2 Images MET des verres synthétisés

Les microstructures des composés synthétisés ont été visualisées au MET. Comme le montre la figure 3.18, les verres  $90\text{GeO}_2$ ,  $95\text{GeO}_2$  et  $97\text{GeO}_2$  présentent une séparation de phase à l'échelle nanométrique illustrée par les inclusions globalement sphériques (disques sombres) isolées dans une matrice plus claire comme cela a déjà été observé par ailleurs [7]. La forme sphérique des nanoparticules et le fait qu'elles soient bien séparées les unes des autres signifient que la distribution spatiale de la matière dans ces verres est adaptée aux hypothèses des modèles de MG et de Felderhof.

Contrairement à ce qui a été dit précédemment, la taille des particules n'augmente pas forcément avec l'accroissement de la quantité  $(\text{Ga}_2\text{O}_3 + \text{ZnO})$ . La taille moyenne des particules du verre  $95\text{GeO}_2$  est inférieure à celle du verre  $97\text{GeO}_2$ . Cela s'explique par l'utilisation d'un traitement thermique différent lors de la synthèse du verre  $95\text{GeO}_2$ . Cela montre également que le traitement thermique peut être optimisé pour sélectionner une taille moyenne de particules. Cette faible variabilité dans la taille n'aura pas de conséquence sur notre étude car le but ici n'est pas de comparer les microstructures des systèmes, mais d'utiliser ce jeu d'échantillons pour extraire les fonctions optiques de la

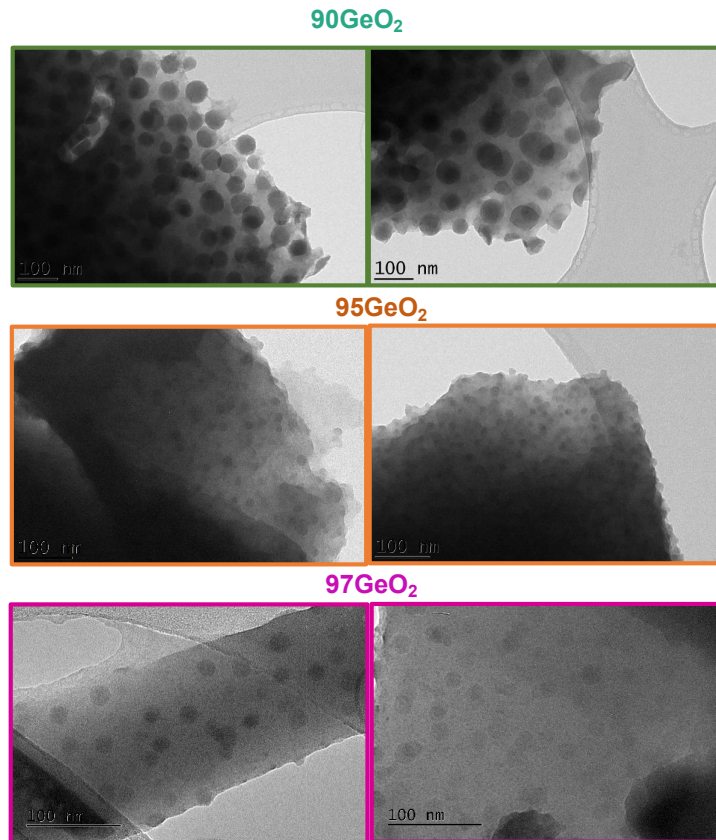


FIG. 3.18 – Images MET, visualisées en champ clair, illustrant la morphologie et la répartition de taille des nanoparticules dans les systèmes  $90\text{GeO}_2$ ,  $95\text{GeO}_2$  et  $97\text{GeO}_2$ . Ces images montrent la présence d'une nanophase (particules sphériques sombres) isolée dans une matrice claire.

matrice et des inclusions.

Nous savons que la composition des nanoparticules est constituée d'une phase oxyde contenant les trois éléments Zn, Ga et Ge et que la matrice est majoritairement constituée d'oxyde de germanium. Pour évaluer plus précisément la composition chimique de la matrice, nous avons élaboré un verre de composition  $99\text{GeO}_2$  contenant très peu de Zn et Ga et réalisé une série d'images au MET. La figure 3.19 montre que des nanoparticules sont présentes même à ce très faible niveau de concentration en Zn et Ga. Cela confirme que la démixtion persiste même pour des compositions proche de l'oxyde de germanium et en conséquence que la quantité de Ga et de Zn dans la matrice doit être largement inférieure à 1%. Néanmoins, le MET ne nous donne qu'une vision

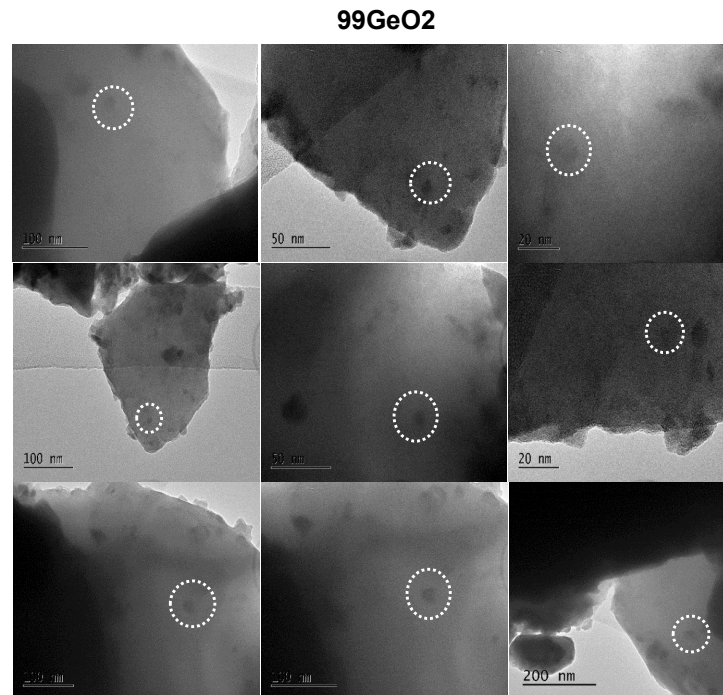


FIG. 3.19 – Images MET, visualisées en champ clair, montrant la présence de nanoparticules dans le verre 99GeO<sub>2</sub>. Les zones sombres (entourées en blanc) sont des nanoparticules caractéristiques du phénomène de démixtion dans ce système.

locale de la microstructure car l'analyse est effectuée sur une très petite quantité de matière, il faut donc valider ce résultat à plus grande échelle.

Nous allons voir que les résultats issus de l'analyse par spectroscopie infrarouge sur des volumes beaucoup plus importants confirment que la composition de la matrice est très proche de celle de l'oxyde de germanium pur. Notons également que l'homogénéisation est possible pour ces systèmes puisque la taille des particules (10 – 75 nm) est très inférieure aux longueurs d'onde de la gamme qui seront utilisées pour l'analyse.

### 3.3.1.3 Propriétés optiques des verres

Comme dans le cas des pastilles de nanopoudre de silice, les mesures de réflectivité ont été réalisées majoritairement avec un microscope Bruker Hyperion 3000 connecté au spectromètre Vertex 80v dans la gamme de nombre d'onde [450 – 2000 cm<sup>-1</sup>](MIR). Une cartographie a été réalisée sur une surface de 5 × 5 mm<sup>2</sup> des différents échantillons

synthétisés. Les moyennes des 25 spectres de réflexion mesurés sur chaque verre sont présentées sur la figure 3.20 dans la région de l'infrarouge moyen.

Pour compléter la gamme d'étude, nous avons également enregistré les réflectivités des verres de composition  $100\text{GeO}_2$  et  $95\text{GeO}_2$  dans l'infrarouge lointain [ $50 - 500 \text{ cm}^{-1}$ ] avec un bolomètre connecté au vertex 80v. Les morceaux de réflectivité obtenus dans les gammes spectrales FIR et MIR ont été combinés en un seul spectre de réflexion couvrant l'intégralité de la gamme spectrale où intervient la dynamique vibrationnelle. On constate une évolution régulière de la réflectivité des verres avec l'accroissement

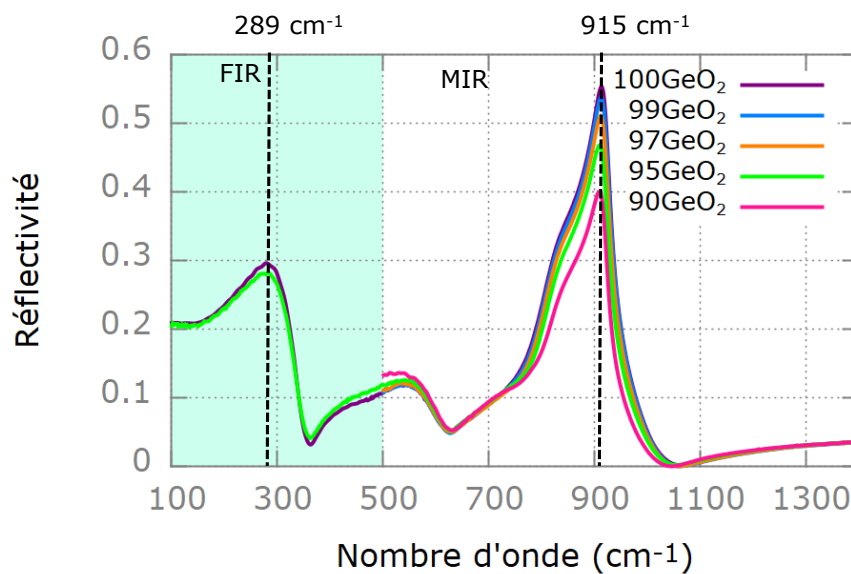


FIG. 3.20 – Moyennes des 25 spectres de réflexion des systèmes  $100\text{GeO}_2$ ,  $99\text{GeO}_2$ ,  $97\text{GeO}_2$ ,  $95\text{GeO}_2$  et  $90\text{GeO}_2$ .

de la teneur en Ga et Zn et, en particulier, une forte diminution de la bande située à haute fréquence entre  $800$  et  $1000 \text{ cm}^{-1}$ . Cette composante du spectre est engendrée par des vibrations correspondant à des mouvements d'étirement asymétriques au sein des tétraèdres  $\text{GeO}_4$  du réseau germanate [134, 163]. Avec l'addition de gallium et de zinc, il en résulte une diminution de la population de ce type de tétraèdres et le changement progressif de leur environnement par l'établissement de liaisons Ga-O-Ge induit également un déplacement de leur fréquence de résonance vers les basses fréquences. Une tendance similaire à celle observée sur cette figure a été également décrite pour les verres de germanate d'alcalins [163, 164]. La bande autour de  $289 \text{ cm}^{-1}$  présente le même type de comportement, elle signe des mouvements de flexion asymétriques au sein des tétraèdres. Parallèlement à la diminution du poids spectral à très haute et à très basse

fréquences, on observe un renforcement des contributions dans la gamme intermédiaire, typiquement entre 400 et 800  $\text{cm}^{-1}$ . Cette augmentation est principalement pilotée par l'accroissement de la quantité de la nanophase avec l'intégration de Ga et Zn et est le résultat de la présence de composantes associées à sa dynamique vibrationnelle. À 10% de substitution ( $90\text{GeO}_2$ ), la réflectivité est fortement impactée et le spectre conserve une allure typique de celle d'un matériau amorphe. Cela suggère que la nanophase est également un verre et que sa composition doit intégrer une part importante d'atomes de germanium. Il est connu que pour des verres ayant des concentrations en Ga et Zn inférieures au seuil correspondant à l'anomalie germanate (changement de coordinance), le germanium joue le rôle de formateur de réseau et se présente sous la forme de tétraèdres  $\text{GeO}_4$ . Le gallium et le zinc sont les modificateurs du réseau en raison de leur faible pourcentage molaire. Si on se réfère aux systèmes  $\text{BaO-GeO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3$  et  $\text{GeO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-NaO}_{1/2}$  étudiés dans les références [165] et [166] où un oxyde formateur est présent, le Ga est également en coordinance 4, car les pourcentages molaires de  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  et de ZnO sont identiques et la concentration en oxyde de gallium est inférieure à 30% dans le système [167, 168]. De plus, les charges négatives liées aux tétraèdres  $\text{GaO}_4$  sont entièrement compensées par les ions  $\text{Zn}^{2+}$  et les liaisons Ga-O-Ge sont favorisées.

Un autre résultat important issu de ces mesures est la grande proximité des réponses infrarouges des verres  $99\text{GeO}_2$  et  $100\text{GeO}_2$ . Ce fait, ajouté aux conclusions issues de l'analyse des images MET du composé  $99\text{GeO}_2$ , montre non seulement que la composition de la matrice des verres démixés est très proche du verre  $100\text{GeO}_2$  et que leurs fonctions diélectriques doivent l'être également. À ce stade, il est plausible d'émettre l'hypothèse que la composition de la matrice des échantillons étudiés est la même quelle que soit leur composition et qu'elle est suffisamment proche du verre d'oxyde de germanium pur pour pouvoir considérer que sa fonction diélectrique est assimilable à celle de  $100\text{GeO}_2$ . La validité de cette hypothèse pourra être vérifiée a posteriori. En attendant, elle nous permet de déterminer une des quantités de la représentation de Bergman : la fonction diélectrique de la matrice.

#### 3.3.1.4 Fonction diélectrique du verre $\text{GeO}_2$

L'ajustement de la réflectivité du verre  $100\text{GeO}_2$  avec le modèle gaussien (voir Fig.3.21) a permis d'extraire sa fonction diélectrique.



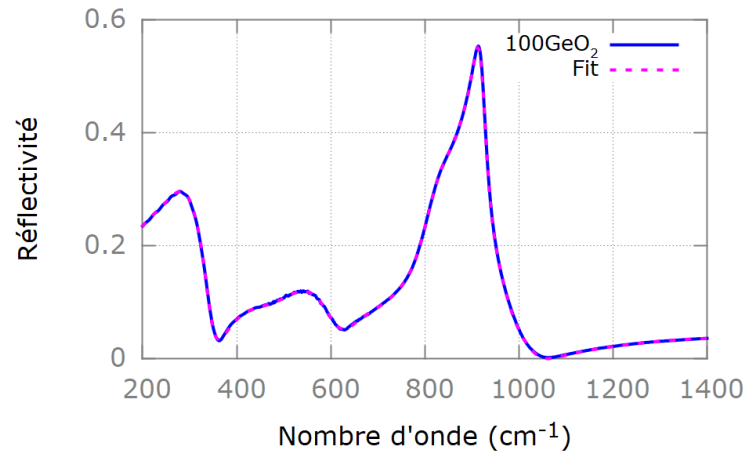


FIG. 3.21 – Ajustement de la réflectivité du système 100GeO<sub>2</sub> avec le modèle gaussien.

La figure 3.22 présente les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique du verre d'oxyde de germanium pur. Sa signature spectrale intègre plusieurs composantes qui sont caractéristiques d'une structure composée d'un réseau de tétraèdres interconnectés. Elle est constituée de trois principales bandes d'absorption [169, 161, 170, 157, 134, 171]. La bande dominante se situe autour de 915 cm<sup>-1</sup> et provient de vibrations impliquant un étirement asymétrique des liaisons Ge-O des tétraèdres GeO<sub>4</sub>. La bande à

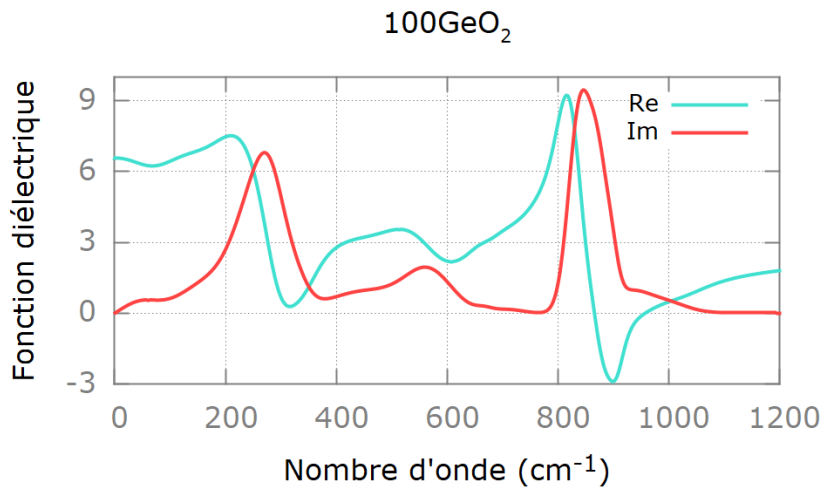


FIG. 3.22 – Parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique du verre 100GeO<sub>2</sub>.

basse fréquence située entre 200 et 390 cm<sup>-1</sup> correspond à des vibrations mettant en jeu des mouvements de flexion polaires au sein des tétraèdres GeO<sub>4</sub> et la bande intermédiaire (400 et 600 cm<sup>-1</sup>) constitue la signature de modes de vibration intertétraédriques sup-

portés par les liaisons Ge-O-Ge [164, 172].

Une fois que  $\varepsilon_m$  est connue, la fonction diélectrique des nodules et la FDS demeurent les seules quantités inconnues de la représentation de Bergman.

### 3.3.1.5 Identification de la composition chimique des nodules

Nous avons vu précédemment sur les images MET que la microstructure des verres démixés est constituée de nanoparticules isolées de forme quasi sphérique. En outre, la nature vitreuse des phases (inclusions et matrice) implique que la réponse optique de ces composés doit être peu sensible à la forme exacte de la FDS. L'ensemble de ces constatations indique qu'il peut être suffisant d'utiliser une TMEA et en l'occurrence le modèle MG et/ou celui de Felderhof. L'isolement strict des nanoparticules dans la matrice (séparation des inclusions par une distance minimale non nulle) semble indiquer que la réponse de ces verres doit se situer quelque part entre celles prévues par ces deux modèles et être sûrement plus proche de celle du modèle de Felderhof qui prend en compte les interactions électromagnétiques entre inclusions. La stratégie suivie ici est d'extraire la fonction diélectrique et le facteur de remplissage des inclusions  $\varepsilon_i$  en appliquant ces deux modèles. On vérifiera ensuite à l'aide d'une analyse plus fine si les hypothèses formulées dans ce qui précède sont effectivement applicables à l'étude de ces composés. La caractérisation de la nanophase s'appuie également sur une autre supposition. Nous faisons l'hypothèse que la composition chimique de la nanophase est indépendante de la concentration en Ga et Zn du verre démixé, autrement dit, que la fonction diélectrique est la même pour toutes les inclusions dans cette gamme de composition. La fonction diélectrique de la nanophase est obtenue en ajustant la série complète des spectres de réflexion avec les modèles de MG et de Felderhof. La figure 3.23 montre qu'il est possible d'obtenir un très bon accord entre les résultats du modèle et les valeurs expérimentales avec une seule fonction diélectrique. Cela confirme l'aptitude des modèles de MG et de Felderhof à reproduire la réponse infrarouge des verres démixés.

Les facteurs de remplissage obtenus en appliquant les deux TMEA sont présentés dans le tableau 3.2. Les valeurs extraites sont suffisamment proches pour pouvoir considérer, si nous prenons en compte la barre d'erreur, que la différence n'est pas significative. Nous utiliserons dans la suite les résultats obtenus par la TMEA de Felderhof pour générer les textures numériques car ils prennent en compte les interactions entre les nanoparticules et sont supposés être plus proches des véritables valeurs.

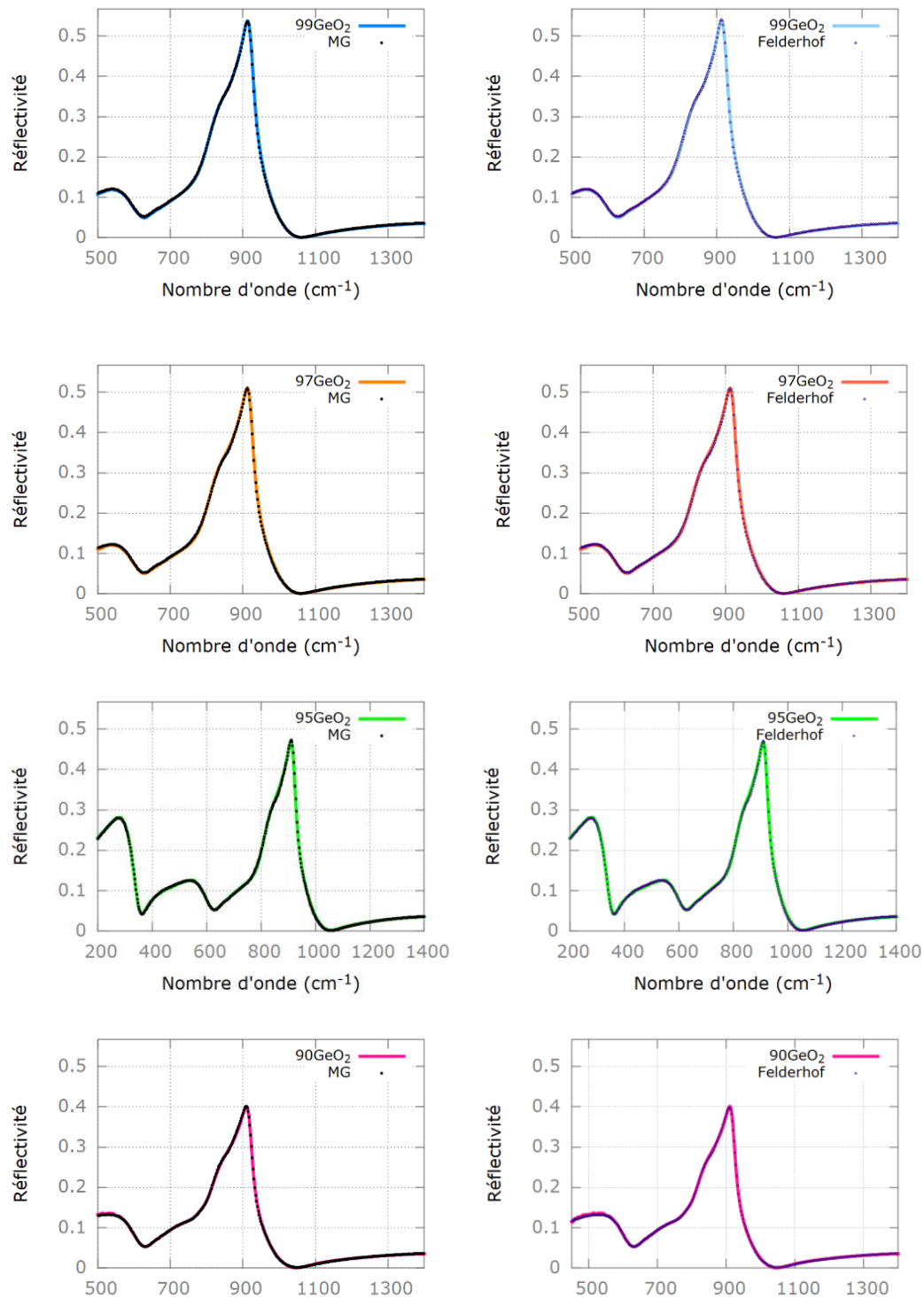


FIG. 3.23 – Réflectivités des verres 99GeO<sub>2</sub>, 97GeO<sub>2</sub>, 95GeO<sub>2</sub> et 90GeO<sub>2</sub> et leurs ajustements basés sur les modèles de MG et Felderhof. L'ajustement du 95GeO<sub>2</sub> est réalisé sur une gamme spectrale plus large.

Systèmes	$f_{MG}(\%)$	$f_F(\%)$
99GeO <sub>2</sub>	3,41	3,50
97GeO <sub>2</sub>	9,16	9,20
95GeO <sub>2</sub>	16,80	17,00
90GeO <sub>2</sub>	32,22	32,30

TAB. 3.2 – Facteurs de remplissage  $f_{MG}$ ,  $f_F$  correspondant aux fractions volumiques de la nanophase présente dans les verres démixés de gallogermanate de zinc obtenus à l'aide de TMEA (MG et Felderhof).

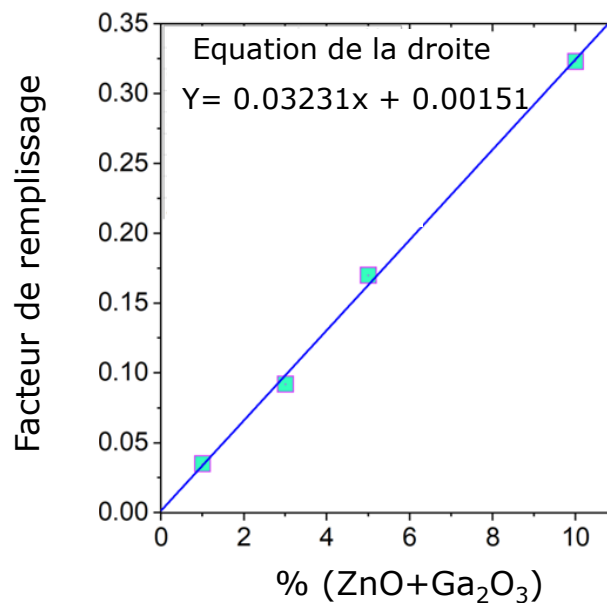


FIG. 3.24 – Facteurs de remplissage de Felderhof en fonction de %ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, ajustés par une droite de régression linéaire (bleu). Cette droite passant par l'origine indique le faible pourcentage de %ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> dans la matrice GeO<sub>2</sub>.

La figure 3.24 montre une évolution linéaire du facteur de remplissage obtenu avec la TMEA de Felderhof, en fonction de la composition des verres. La droite de régression générée à partir de ces valeurs coupe l'axe des ordonnées à une valeur très proche de l'origine. Cette évolution est cohérente et compatible avec une matrice ayant une composition voisine de celle du verre d'oxyde de germanium et des inclusions de même composition intégrant la quasi totalité du Ga et Zn.

La fonction diélectrique de la nanophase et sa décomposition en bandes d'absorption de forme gaussienne est illustrée sur la figure 3.25.a. Chaque composante est liée à un certain type de vibration dans un groupe structural spécifique. Par conséquent, chacune d'entre elles est décrite par des paramètres tels que sa position, qui est spécifique des types d'atomes, des liaisons chimiques impliquées dans le mouvement, et sa surface qui est proportionnelle à la quantité d'entités responsables du mode de vibration [134].

Les composantes de la partie imaginaire de la fonction diélectrique peuvent être comparées à celles du verre de  $\text{GeO}_2$  pur sur cette même figure. Si on se focalise sur la gamme haute fréquence située au-dessus de  $700 \text{ cm}^{-1}$ , on observe par comparaison au verre de  $\text{GeO}_2$  une forte diminution du poids spectral et un transfert important vers la composante  $P_4$ . Comme nous l'avons déjà évoqué précédemment, les composantes dans cette gamme de fréquence sont liées à des modes d'étirement des tétraèdres  $\text{GeO}_4$ . Une baisse de poids spectral traduit simplement une concentration en Ge dans les nodules inférieure à celle du verre de  $\text{GeO}_2$  et le transfert indique une modification de l'environnement proche de ces tétraèdres comme la présence de nombreuses liaisons Ge-O-Ga. La fonction diélectrique des nodules comporte un mode supplémentaire entre  $600$  et  $700 \text{ cm}^{-1}$  (Fig.3.25.c) qui explique en partie l'affaiblissement de l'intensité à plus haute fréquence que l'on vient d'évoquer, ce mode peut être attribué à une vibration des tétraèdres  $\text{GaO}_4$  [161, 134, 173]. Les contributions  $P_1$ ,  $P_2$  et  $P_3$  visibles à hautes fréquences dans la figure 3.25.b montrent qu'il subsiste dans la structure des nodules des tétraèdres  $\text{GeO}_4$  ayant un environnement similaire à celui du verre de  $\text{GeO}_2$ . La gaussienne  $P_4$  regroupe la réponse vibrationnelle des tétraèdres  $\text{GeO}_4$  environné par un, deux, trois ou quatre atomes de Ga. Les contributions situées entre  $400$  et  $600 \text{ cm}^{-1}$  peuvent être attribuées majoritairement à Zn et Ga [174] et la bande à basse fréquence ( $180$  et  $400 \text{ cm}^{-1}$ ) prend en compte les mouvement de flexions au sein des tétraèdres  $\text{GeO}_4$  et  $\text{GaO}_4$  [175, 173].

Si on se concentre sur les contributions situées à haute fréquence (supérieure à  $700 \text{ cm}^{-1}$ ), les gaussiennes représentent la signature de la même vibration dans une même entité, mais avec des environnements légèrement différents. De ce fait, on peut considérer que les activités infrarouges de ces modes sont très proches et il devient alors possible de calculer une estimation de la quantité de tétraèdres  $\text{GeO}_4$  présents dans un volume donné par comparaison avec la référence que constitue le verre de  $\text{GeO}_2$ . La

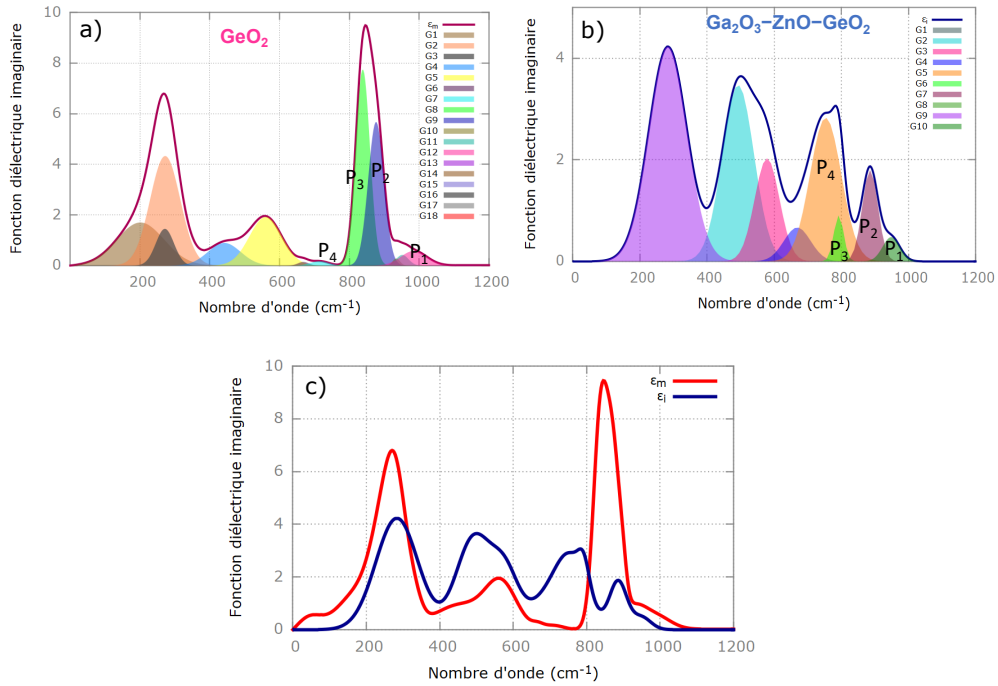


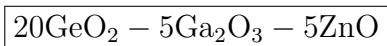
FIG. 3.25 – Parties imaginaires des fonctions diélectriques du verre de  $\text{GeO}_2$  (a) et de la nanophase (b) ainsi que leurs décompositions en contributions gaussiennes.(c) Comparaison de (a) et (b).

somme des aires des composantes gaussiennes (désignées  $P_1$ ,  $P_2$ ,  $P_3$  et  $P_4$ ) sur la figure 3.25.b est, avec une légère approximation, proportionnelle au nombre de tétraèdres  $\text{GeO}_4$  présents dans une unité de volume du verre. La somme des aires des composantes vaut 496,9 (u.a) pour la nanophase et 725,4 (u.a) pour le verre de  $\text{GeO}_2$ . Le ratio de ces deux valeurs donne un résultat proche de 0,65 (le calcul est exposé sur le tableau 3.3). Cela signifie simplement que 65% du volume des nodules est occupé par des tétraèdres  $\text{GeO}_4$ . Afin d'aller plus loin, considérons le cas du verre  $90\text{GeO}_2\text{-}5\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-}5\text{ZnO}$  pour lequel la fraction volumique des inclusions dans la matrice vaut  $f_F = 32,3\%$ . Si on prend en compte la fraction volumique occupée par les tétraèdres  $\text{GeO}_4$  dans les nodules, nous pouvons dire que la fraction volumique occupée dans ce verre démixé par les tétraèdres présents dans les nodules est égale à  $0,65 \times f_F = 21\%$ . Ce qui signifie également que le reste des tétraèdres  $\text{GeO}_4$  sont présents dans la matrice dont la fraction volumique est égale à  $1 - f_F = 67,7\%$ . Au total, la fraction volumique occupée par l'ensemble des tétraèdres  $\text{GeO}_4$  du verre démixé  $90\text{GeO}_2$  est de 88,7%. Cette valeur est parfaitement compatible avec sa composition chimique compte tenu des approximations faites tout au long de l'évaluation. On peut conclure de cette analyse que la fraction volumique

Aire	P <sub>1</sub>	P <sub>2</sub>	P <sub>3</sub>	P <sub>4</sub>	Somme
Nodules	28,8	99,1	31,4	310,6	469,9
100GeO <sub>2</sub>	66,8	220,5	396,7	41,4	725,4
Ratio	65%				

TAB. 3.3 – Aires des gaussiennes composant les contributions aux parties imaginaires des fonctions diélectriques des nodules et du verre de GeO<sub>2</sub> dans la gamme des nombres d'ondes supérieurs à 700 cm<sup>-1</sup>. Le ratio des sommes présenté sur la dernière ligne du tableau donne une estimation de la fraction volumique occupée par les tétraèdres GeO<sub>4</sub> dans la nanophase.

occupée par les autres éléments de la composition (5Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 5ZnO) s'élève à 11,3%. Cette information permet de donner l'estimation suivante pour la composition chimique des nodules :



Chenu *et al* [7] ont travaillé sur une composition similaire. Ils ont cristallisé sélectivement la nanophase d'un verre démixé de composition 80GeO<sub>2</sub> – 10Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 10ZnO (+2,5Na<sub>2</sub>O) par un traitement de recuit dans un four. Les nodules cristallisées ont été analysés ensuite par microscopie électronique à transmission par balayage en champ sombre annulaire grand angle (STEM-HAADF). Ils ont mis en évidence un profil de la composition cationique de la nanophase cristallisée pour lequel le pourcentage atomique en Ge vaut environ 64% (voir Fig.3.26). Ce résultat obtenu sur une vitrocéramique est similaire au notre pour une composition qui contient le double du pourcentage de (Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+ZnO). Cela semble donc confirmer l'hypothèse d'invariance de la composition des nodules des verres dans la gamme de compositions étudiées. L'analyse MET montre également que les éléments Zn et Ga sont clairement localisés dans les nodules, alors que la matrice est essentiellement de l'oxyde de germanium (Fig.3.26).

Ainsi, on peut déterminer la composition chimique d'un tel système à partir des deux méthodes, le MET et la spectroscopie infrarouge. Contrairement au MET qui permet une analyse locale nodule par nodule, l'infrarouge donne une vision moyenne de la réponse de la nanophase car le volume d'analyse est macroscopique.

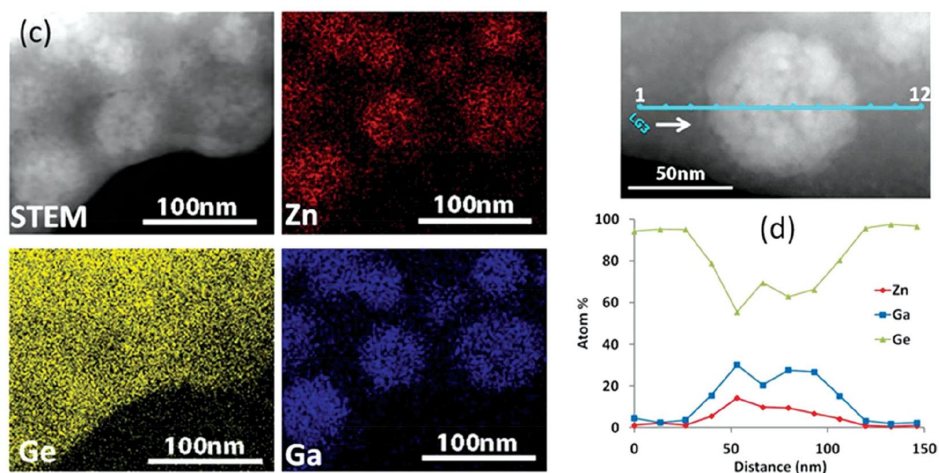


FIG. 3.26 – Image STEM-HAADF d'une vitrocéramique nanostructurée  $80\text{GeO}_2 - 10\text{Ga}_2\text{O}_3 - 10\text{ZnO} (+2,5\text{Na}_2\text{O})$  avec des cartographies élémentaires associées de Zn (rouge), Ge (jaune) et Ga (bleu) montrant la localisation de Zn et Ga dans les nanophases. (d) Profil de la composition cationique d'un nodule cristallisé. La localisation des 12 points d'analyse est illustrée sur l'image STEM-HAADF associée (en haut) [7].

Nous avons essayé de synthétiser la composition de la nanophase par la méthode classique de fusion-trempe et par chauffage laser sous lévitation aérodynamique en vain. Cette composition n'a pas l'air d'être vitrifiable hors de la matrice composant les verres démixés.

En conclusion de cette section, la fonction diélectrique de la nanophase extraite à l'aide des modèles de MG et Felderhof a permis d'estimer la composition chimique des nodules. Il reste à déterminer les FDS de ces structures.

### 3.3.2 Simulation numérique

Nous allons déterminer la FDS des verres  $\text{GeO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$  en utilisant l'approche multipolaire présenté précédemment, car elle est parfaitement adaptée à ces verres en raison de la forme quasi sphérique des nodules. Tout d'abord, nous allons générer les échantillons numériques ayant des caractéristiques géométriques proches des différents verres.



### 3.3.2.1 Textures numériques des verres de gallogermante de Zinc

Les échantillons numériques des verres  $97\text{GeO}_2$ ,  $95\text{GeO}_2$  et  $90\text{GeO}_2$  ont été générés à partir des informations recueillies sur leurs images MET respectives. Un grand nombre de particules (178 pour  $90\text{GeO}_2$ , 109 pour  $95\text{GeO}_2$  et 80 pour  $97\text{GeO}_2$ ) a été ajusté avec la loi normale pour établir la distribution en taille des particules. Comme le montre la figure 3.27, la taille des nanophases varie respectivement entre 11 – 28 nm, 10 – 23 nm et 18 – 74 nm pour les systèmes  $97\text{GeO}_2$ ,  $95\text{GeO}_2$  et  $90\text{GeO}_2$ . La répartition des nodules correspond aux images MET associées. Ensuite, nous avons estimé la distance minimale entre les particules qui est de l'ordre de  $\delta_m = 6\text{nm}$  pour  $97\text{GeO}_2$ . Cette valeur de  $\delta_m$  a

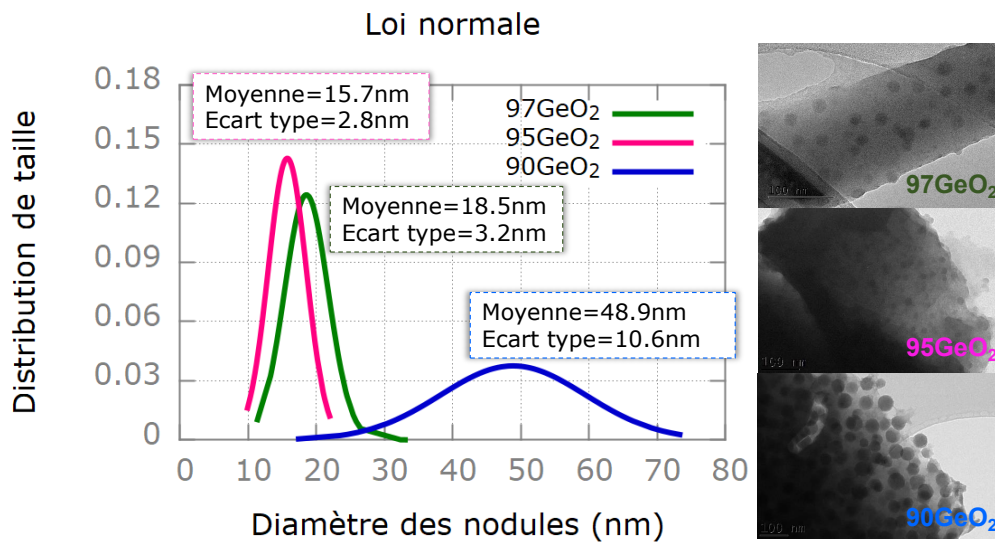


FIG. 3.27 – Distribution de taille des verres  $99\text{GeO}_2$ ,  $97\text{GeO}_2$ ,  $95\text{GeO}_2$  et  $90\text{GeO}_2$ .

été appliquée pour générer l'ensemble des échantillons numériques. Le choix des facteurs de remplissage s'est porté sur ceux obtenus précédemment avec le modèle de Felderhof. Toutes ces informations ont été implantées dans le logiciel "Ellipsoid Builder" pour générer les différents systèmes. La figure 3.28 présente, sous la forme de cubes, les textures numériques 3D correspondant aux verres  $97\text{GeO}_2$  ( $1,5\ \mu\text{m} \times 1,5\ \mu\text{m} \times 1,5\ \mu\text{m}$ ),  $95\text{GeO}_2$  ( $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ ) et  $90\text{GeO}_2$  ( $3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$ ). Des coupes des textures numériques, réalisées à une hauteur  $z = 100\ \text{nm}$ , sont également comparées à des images MET des échantillons réels pour montrer l'équivalence des structures virtuelles et physiques. Afin d'avoir un volume numérique suffisamment représentatif du milieu réel, nous avons généré 8 textures différentes de mêmes dimensions pour chaque verre.

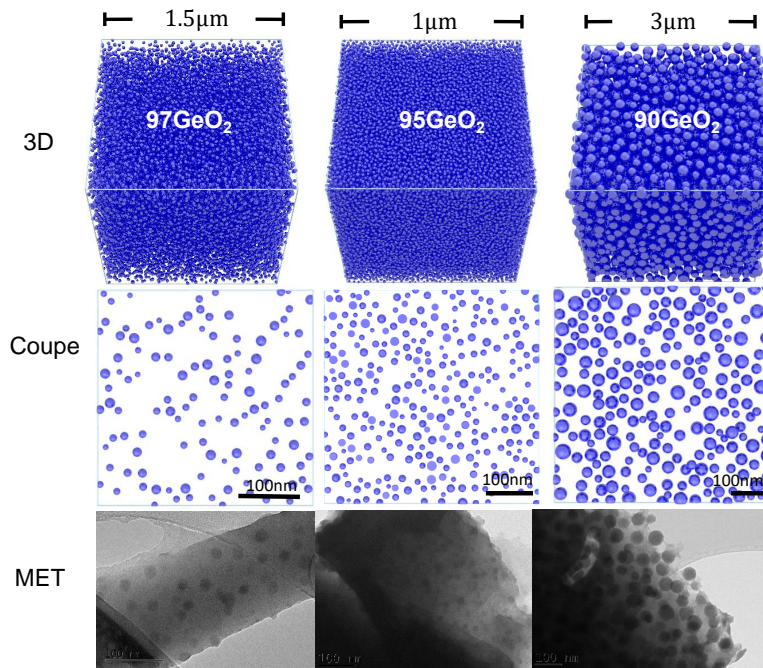


FIG. 3.28 – Textures numériques (3D) des verres,  $97\text{GeO}_2$ ,  $95\text{GeO}_2$  et  $90\text{GeO}_2$ , générées à l'aide du logiciel Ellipsoid Builder. Les coupes représentées en dessous sont équivalentes à leurs images MET associées.

La particularité de la théorie de Bergman trouve tout son sens pour des systèmes permettant une évaluation indépendante de la densité spectrale à partir de la seule connaissance de l'arrangement spatial de la matière. En effet, la possibilité de travailler sur des textures hétérogènes dont la matrice est constituée de vide permet de réduire le nombre d'inconnues de la représentation de Bergman en raison de l'indépendance des différentes quantités. De même, la fonction diélectrique des nodules peut être choisie indépendamment en fixant simplement la valeur du paramètre matériau  $s$ . Ainsi, les seules inconnues de la représentation de Bergman demeurent la FDS et la fonction diélectrique effective. Nous allons déterminer l'indice effectif de chaque système en utilisant l'approche multipolaire, ce qui permettra d'extraire  $\varepsilon_{eff}$  en calculant le carré de  $n_{eff}$ .

### 3.3.2.2 Détermination de la FDS

Pour faciliter la comparaison des résultats, nous avons choisi de travailler sur des volumes d'agglomérats dont le nombre de particules constitutives est du même ordre de grandeur pour chaque texture. Nous avons donc sélectionné respectivement pour les

systèmes  $^{97}\text{GeO}_2$ ,  $^{95}\text{GeO}_2$  et  $^{90}\text{GeO}_2$  des agglomérats de rayons  $R = 80, 60, 155\text{nm}$ , soit  $N = 48 \sim 83$  particules environ (voir figure 3.29).

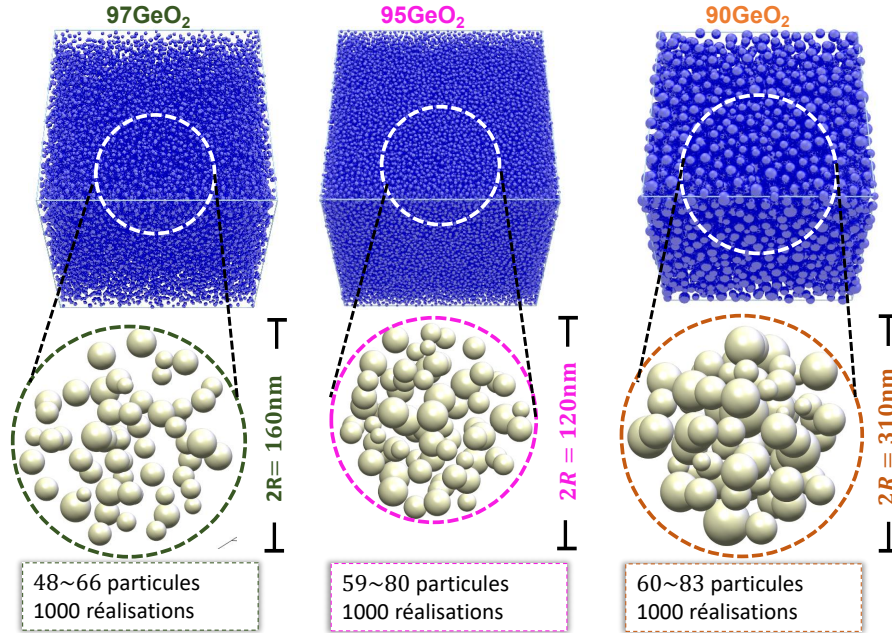


FIG. 3.29 – Échantillonnages des textures  $^{97}\text{GeO}_2$ ,  $^{95}\text{GeO}_2$  et  $^{90}\text{GeO}_2$ , pour l'extraction de  $n_{eff}$ .

L'extraction de  $n_{eff}$  a été réalisée en considérant 125 réalisations pour chaque texture, ce qui conduit à 1000 réalisations pour chaque système étant donné qu'un jeu de 8 textures a été généré pour chaque système. Nous avons vérifié que le degré multipolaire  $L = 3$  permet de déterminer  $n_{eff}$  avec un niveau de précision meilleur que 1%. Pour s'approcher de la gamme de longueurs d'onde mesurée par spectroscopie infrarouge et rester dans le cadre du régime quasi-statique, les calculs ont été effectués à une longueur d'onde  $\lambda = 10\mu\text{m}$ .

La figure 3.30 illustre les évolutions des indices de réfraction effectifs des trois systèmes issus des calculs dans la gamme  $\omega_{TO} - \omega_{LO}$ . Une première observation est que la zone de résonance, délimitée par une fenêtre rose sur chaque figure, s'élargit à mesure que le facteur de remplissage augmente. On retrouve ici les mêmes difficultés qui ont été exposées dans le chapitre 2 et qui limitent la gamme de valeurs du paramètre matériau  $s$  pour lesquelles l'extraction de l'indice effectif est possible. Les

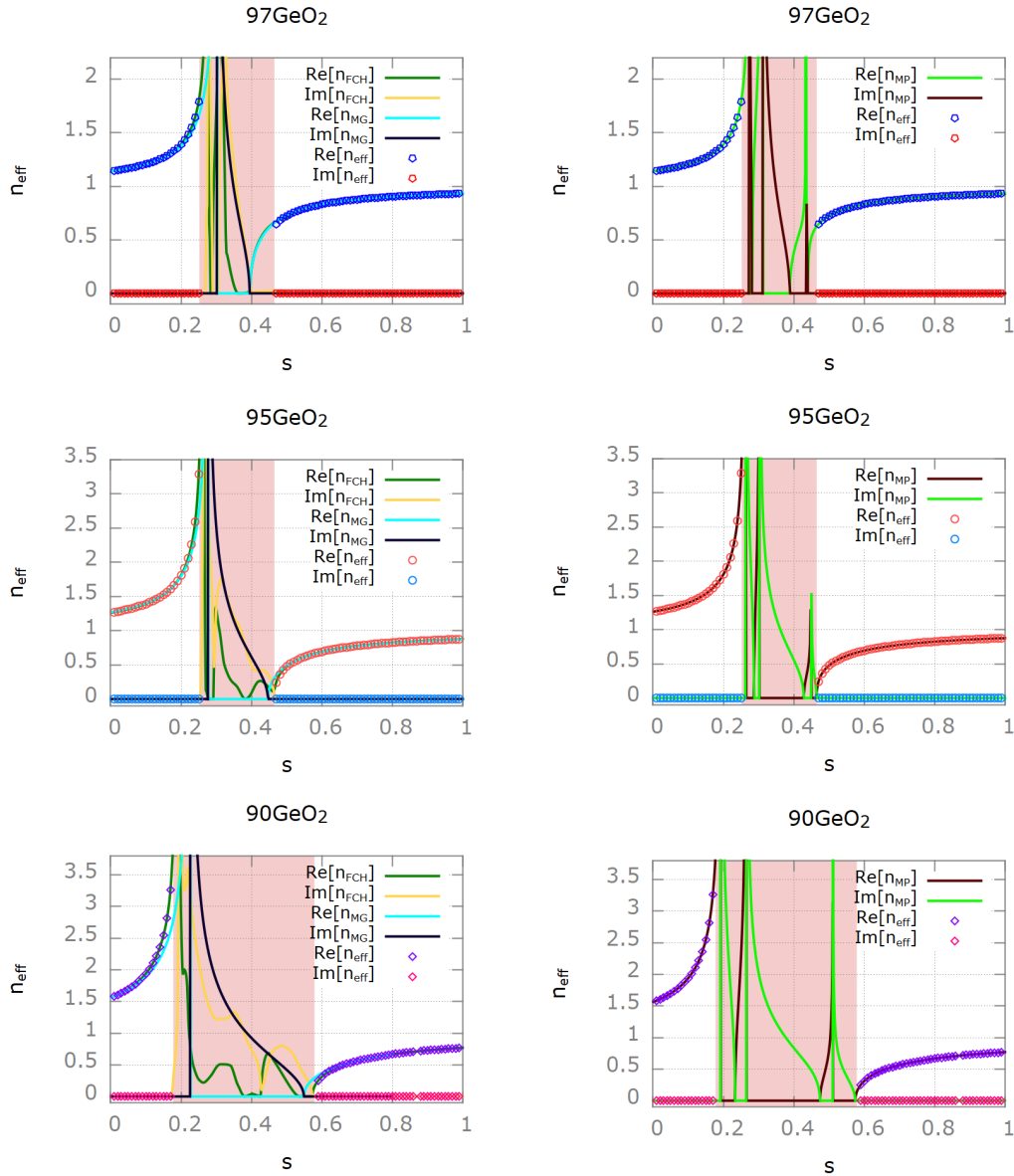


FIG. 3.30 – Indices de réfractons effectifs des systèmes 97GeO<sub>2</sub>, 95GeO<sub>2</sub> et 90GeO<sub>2</sub>, ajustés avec la méthode de FCH (à gauche) et la méthode MP (à droite). Comparaison avec les indices selon le modèle MG (à droite).

limites de la TMEA de MG sont également mises en évidence ici, notamment pour le système 90GeO<sub>2</sub> correspondant à un facteur de remplissage de  $f = 32,3\%$ .  $n_{MG}$  s'écarte significativement de  $n_{\text{eff}}$  simulé à l'approche du domaine où les résonances apparaissent.

Les données sur les indices de réfraction effectifs ont été ensuite ajustées à l'aide des modèles de la fonction de densité spectrale MP et FCH. Dans les deux cas, on observe un très bon accord entre les valeurs de  $n_{eff}$  issues de la simulation numérique et les courbes simulées à l'aide des expressions correspondant aux modèles FCH et MP. La figure 3.31 illustre les FDS associées aux ajustements. La méthode MP nécessite l'introduction de trois termes ( $q = 3$ ) dans l'expression de la FDS pour pouvoir reproduire la réponse de chaque système. La présence de plusieurs composantes confirme que le comportement électromagnétique s'écarte significativement de celui prévu par la TMEA de MG. Les composantes principales se décalent vers les faibles valeurs de  $z$  avec l'augmentation du facteur de remplissage, ce qui est la tendance attendue. La méthode FCH présente une

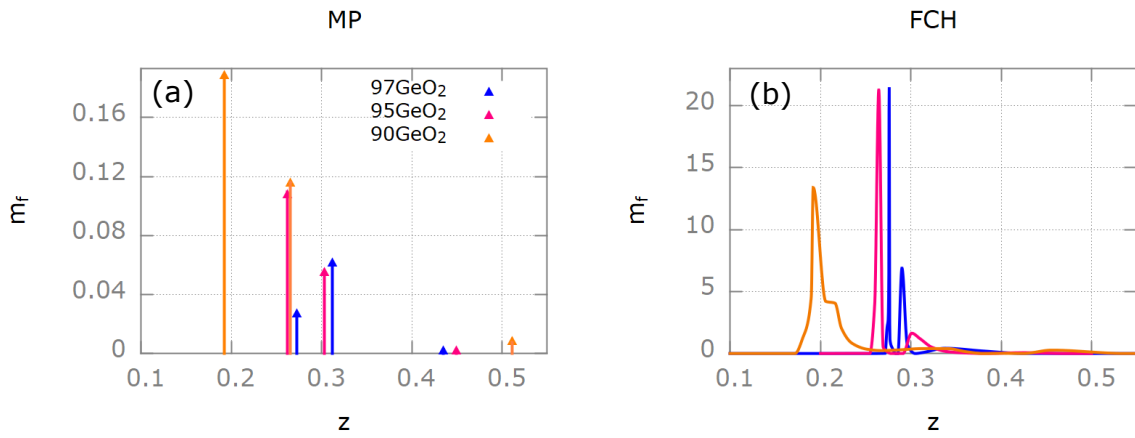


FIG. 3.31 – Fonctions de densité spectrale des systèmes  $97\text{GeO}_2$ ,  $95\text{GeO}_2$  et  $90\text{GeO}_2$ , obtenues par la méthode de MP(a) et la méthode FCH(b).

distribution de la densité spectrale répartie globalement sur les mêmes régions que celles identifiées par le modèle MP. Le décalage du poids spectral vers les faibles valeurs de  $z$  avec l'augmentation du facteur de remplissage et l'élargissement des composantes de la FDS est similaire à l'évolution prévue par la TMEA de Felderhof [20]. Les résultats présentés sur la figure 3.31 (a) et (b) ne constituent que des approximations de la forme exacte de la FDS des textures numériques. Une extraction plus précise aurait nécessité de disposer des données de  $n_{eff}$  sur l'intégralité de l'intervalle  $[0, 1]$ , ce qui n'a pas pu être réalisé à cause de la fenêtre de résonance. Comme nous l'avons montré au chapitre 2, disposer de la forme précise de la FDS est essentiel pour caractériser la réponse des milieux cristallins. En revanche, une bonne approximation est suffisante pour étudier les composés présentant de larges bandes d'absorption, ce qui est le cas des verres de gallogermanate de zinc étudiés ici. Les FDS extraites pour les textures

Systèmes	$f_{MG}$	$f_F$	$f_{TN}$	$f_{FCH}$	$f_{MP}$
99GeO <sub>2</sub>	3,41	3,50			
97GeO <sub>2</sub>	9,16	9,20	9,11 ± 0,10	9,12	9,09
95GeO <sub>2</sub>	16,80	17,00	16,67±0,32	16,66	16,48
90GeO <sub>2</sub>	32,22	32,30	31,31±0,97	31,48	31,29

TAB. 3.4 – Facteurs de remplissage des verres démixés et des textures numériques.  $f_{MG}$ ,  $f_F$  donne les valeurs extraites avec les TMEA de MG et de Felderhof à partir des réflectivités infrarouges des verres démixés.  $f_{TN}$  correspond aux valeurs des textures numériques évaluées par la méthode de Monte Carlo.  $f_{FCH}$  et  $f_{MP}$  correspondent aux facteurs de remplissage des textures numériques extraits à l'aide les méthodes FCH et MP.

numériques confirment que le comportement électromagnétique des verres démixés se situe effectivement entre ceux des TMEA de MG et de Felderhof.

Les facteurs de remplissage obtenus par application des différents modèles sont présentés sur le tableau 3.4. Les valeurs identifiées sont de nouveau proches de celles des textures numériques utilisées pour l'évaluation. Elles peuvent donc être utilisées pour valider les résultats obtenus précédemment et plus particulièrement la fonction diélectrique de la nanophase.

### 3.3.3 Étape de validation des résultats

On se propose dans cette section de vérifier que la procédure que nous avons employé pour déterminer les quatre inconnues de la représentation de Bergman des verres démixés du système GeO<sub>2</sub>-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO, permet de rendre compte de l'ensemble des réflectivités expérimentales. Les trois quantités, à savoir la FDS et les propriétés diélectriques intrinsèques ( $\varepsilon_i$ ,  $\varepsilon_m$ ) déterminées respectivement par les méthodes numériques et expérimentales, sont injectées dans la représentation de Bergman pour calculer la quatrième quantité  $\varepsilon_{eff}$ . Puis, la réflectivité a été recalculée à partir de la relation de Fresnel. Comme on peut le voir sur la figure 3.32, il y a un très bon accord entre les réflectivités générées à l'aide de la représentation de Bergman et celles issues de l'expérience. De plus, il y a une quasi superposition avec les réflectivités obtenues avec les TMEA de MG et de Felderhof. Cette constatation confirme que la réflectivité des verres démixés est très peu sensible à la forme exacte de la FDS et que



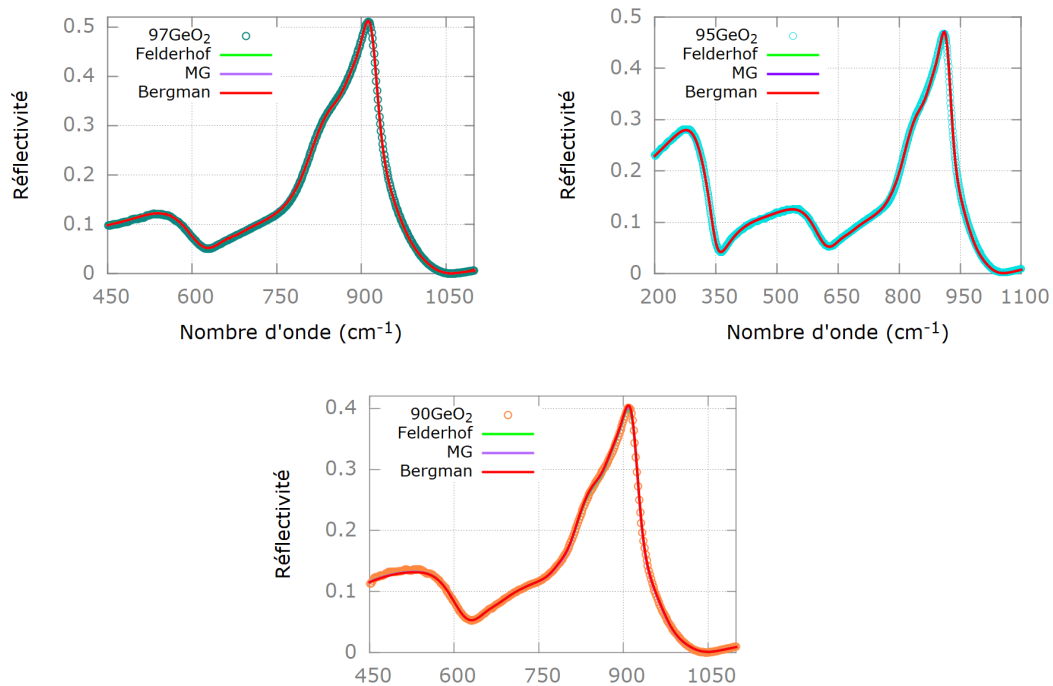


FIG. 3.32 – Ajustement des spectres expérimentaux des systèmes  $97\text{GeO}_2$ ,  $95\text{GeO}_2$  et  $90\text{GeO}_2$  avec le modèle de Bergman, obtenu à partir des résultats expérimentaux et numériques. Comparaison avec les modèles approchés de MG et Felderhof.

la forme du spectre est principalement gouvernée par les fonctions diélectriques des constituants et du facteur de remplissage. L'étude complète menée dans le cadre de la représentation de Bergman, incluant des données expérimentales et des résultats de simulation numériques, a permis de tester la validité des hypothèses et de confirmer la robustesse des résultats obtenus pour les verres du système gallogermanate de zinc.

### 3.4 Conclusion

À travers l'étude d'une nanopoudre de silice amorphe et un jeu de verres démixés appartenant au système gallogermanate de zinc, ce chapitre a permis de montrer le potentiel de la méthodologie développée dans ce travail pour l'étude des propriétés électromagnétiques de différentes catégories de nanocomposites.

Dans le cas de la nanopoudre, nous avons fabriqué des pastilles de silice amorphe avec différents niveaux de porosité, puis mesuré leur réponse optique pour déterminer la fonction diélectrique effective de l'ensemble du matériau. À partir de la connaissance

de  $\varepsilon_{eff}$  et des mesures supplémentaires de transmission effectuées sur des pastilles KBr, nous avons extrait la fonction diélectrique des nanoparticules de  $\text{SiO}_2$  en résolvant un problème d'optimisation non linéaire. Le processus d'optimisation des réflectivités avec le modèle de la représentation de Bergman a permis d'extraire les FDS et les facteurs de remplissage. Nous avons caractérisé le degré d'interconnectivité entre les agglomérats de particules à partir des forces de percolation des différentes pastilles. En comparant les résultats de la TME de Bergman avec les TMEA de MG, Felderhof, Bruggeman et Lichteneker, il en ressort que la théorie de la représentation de Bergman est la seule appropriée à la caractérisation de ce matériau. La procédure utilisée pour ce cas particulier peut facilement s'étendre à l'étude d'autres nanopoudres.

Dans le cas des verres de gallogermanate de zinc, les outils expérimentaux et numériques développés pour déterminer les inconnues de la représentation de Bergman ont permis d'identifier la nature et la concentration des nanophases. En ce qui concerne la méthodologie expérimentale, elle a permis à travers l'analyse des images MET, d'obtenir l'information sur la distribution spatiale de la matière et les formes des nanophases. À partir de cela, les fonctions diélectriques de la matrice et des nanophases ont été déterminées en analysant les spectres infrarouges avec les modèles de MG et de Felderhof. Les parties imaginaires des fonctions diélectriques de la matrice et de la nanophase, ont permis d'estimer la composition chimique de la nanophase qui est  $20\text{GeO}_2\text{-}5\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-}5\text{ZnO}$ . La partie numérique de la méthodologie a, quant à elle, permis de générer des textures numériques à partir des images MET en utilisant les facteurs de remplissage issues de l'analyse avec la TMEA de Felderhof, puis d'extraire les indices optiques des différents systèmes via l'approche multipolaire. La FDS a été déterminée en ajustant  $n_{eff}$  avec les méthodes MP et FCH.

Au vu de ces résultats, nous pouvons conclure que les méthodologies numériques et expérimentales basées sur la théorie de la représentation de Bergman que nous avons développées constituent un ensemble d'outils robustes pour étudier les propriétés optiques et structurales des milieux hétérogènes nanostructurés.





## CONCLUSION ET PERSPECTIVES

La connaissance des propriétés intrinsèques et structurales des nanocomposites présente un enjeu majeur dans la conception des structures ayant des propriétés originales qui répondent aux attentes industrielles et de la recherche scientifique. Dans ce manuscrit, nous nous sommes intéressés à l'étude du comportement électromagnétique des matériaux hétérogènes biphasiques, essentiellement lorsque la taille des particules est beaucoup plus petite que la longueur d'onde du rayonnement.

L'apparence de la microstructure et la morphologie des hétérogénéités dans les nanocomposites soulèvent des interrogations lorsqu'il s'agit de prédire leur réponse électromagnétique. L'objectif de cette thèse a été de lever ce verrou en mettant en place des outils numériques et expérimentaux, en lien avec la représentation de Bergman, pour la caractérisation de ces nanocomposites. La théorie générale de la représentation de Bergman permet de caractériser tout type de nanocomposites en prenant en compte la forme des hétérogénéités et ce quelle que soit la microstructure, grâce au concept de la fonction de densité spectrale.

La prise en compte de plusieurs mécanismes physiques est indispensable pour résoudre complètement un problème de diffusion négligeable, comme par exemple l'effet lié à la taille des hétérogénéités sur leurs propriétés intrinsèques. Nous avons montré que le comportement du paramètre matériau dans la gamme de fréquence  $\omega_{TO} - \omega_{LO}$  décrit la sensibilité à la forme de la FDS. Nous avons présenté différentes théories d'homogénéisation appropriées aux formes d'inclusions sphériques et complexes avec leurs FDS associées.

Les méthodologies numériques et expérimentales développées au cours de ce travail ont permis de récupérer des informations sur les propriétés diélectriques et microstructurales des nanoobjets. Le volet numérique a permis de générer des échantillons virtuels et d'extraire les indices de réfraction effectifs d'un ensemble de particules sphériques suspendues dans le vide. Une étude de la réponse spectrale des agglomérats de particules dans la gamme  $\omega_{TO} - \omega_{LO}$ , a permis de généraliser l'étude sur un grand nombre de particules en montrant que la résonance augmente avec le nombre de particules. Nous avons montré à travers l'étude des contributions incohérente et cohérente du champ diffusé que l'hypothèse de particules de très faible paramètre de taille n'est pas suffisante pour pouvoir extraire un indice effectif, la condition d'homogénéisation est satisfaite uniquement dans le régime non résonant, c'est-à-dire aux extrémités de la gamme  $\omega_{TO} - \omega_{LO}$ . Les indices effectifs numériques ont permis de récupérer la FDS en utilisant l'approximant de Padé et la méthode d'interpolation de Fritsch-Carlson.

Le volet expérimental a permis de valider la méthodologie à partir des matériaux étalons synthétisés selon les modèles de MG et LLL à partir des matériaux constitutifs réels de structures cristalline (MgO) et vitreuse CaO – SiO<sub>2</sub>. La conclusion tirée sur le comportement du paramètre matériau de Bergman est que la forme de la densité spectrale impacte davantage la réponse optique des matériaux cristallins et moins celle des verres.

Enfin, la méthodologie a été appliquée et généralisée à d'autres types de matériaux, notamment la nanopoudre de silice amorphe et les verres démixés de gallogermanate de zinc.

Pour l'étude de la silice, nous avons fabriqué des pastilles à partir de la nanopoudre de silice à différents niveaux de compaction. Un problème d'optimisation non linéaire a été résolu en analysant les spectres de réflexion des pastilles de silice et les spectres en transmission des pastilles KBr avec quelques traces de poudre de silice pour déterminer la fonction diélectrique des nanoparticules de silice et la FDS des pastilles. Nous avons également estimé le facteur de remplissage des pastilles à travers deux méthodes indépendantes (les mesures de densité et la méthode de Bergman), et évaluer le comportement percolant et non percolant des nanoparticules de silice.

Pour ce qui concerne les verres de gallogermanate de zinc, nous avons synthétisé plusieurs verres constitués des précurseurs GeO<sub>2</sub>, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO. Les différents échantillons observés au MET ont montré des microstructures appropriées aux modèles de MG et Felderhof. Ces TMEA ont été utilisées pour extraire les fonctions optiques à partir

des spectres infrarouges. La composition chimique des nanophases a été identifiée en analysant les fonctions diélectriques de la matrice et des nanophases. Les indices de réfraction effectifs des échantillons numériques reconstruits à partir des images MET ont été modélisés en utilisant l'approche multipolaire pour déterminer la FDS. La solidité de la méthodologie a été vérifiée par la capacité à reproduire, à l'aide de la représentation de Bergman, les spectres de réflexion des verres en combinant les résultats numériques et ceux issus de l'expérience.

Au vu de ces éléments, nous pouvons conclure que les outils développés au cours de cette thèse pour appliquer la représentation de Bergman sont robustes et puissants pour prédire le comportement électromagnétique des nanocomposites. Ils peuvent être appliqués à une grande variété de matériaux comme les nanopoudres (alumine gamma, oxyde de cérium,...) et les verres démixés biphasiques si les conditions d'homogénéisation sont respectées.

Ce travail de thèse a permis de compléter certaines informations publiées dans la littérature par Mishchenko et Werdehausen sur la notion du régime effectif non restrictif qui est uniquement valable aux extrémités de la gamme de fréquence  $\omega_{TO} - \omega_{LO}$  et en dehors de cette plage spectrale. Il a également introduit une procédure permettant de vérifier si le choix d'une TMEA est adaptée à la microstructure d'un nanocomposite et d'éviter les résultats biaisés. En outre, nous avons montré à travers cette méthodologie l'importance des mesures infrarouges dans la détermination de la composition chimique des nanophases qui extrait une réponse globale (macroscopique) complémentaire à l'analyse locale obtenue par MET.

Néanmoins, cette méthodologie comporte également des limites. Nous avons montré qu'il est possible d'extraire la FDS d'un nanocomposite par les mesures infrarouges si la partie réelle de la fonction diélectrique comporte une partie négative. Or ce n'est toujours pas le cas dans les matériaux peu polaires comme les polymères. Ainsi, nous ne pouvons pas extraire une forme précise de la FDS de ce type de matériau à partir des mesures optiques présentées ici.

Pour ce qui concerne les perspectives de ce travail, elles sont nombreuses. Dans le volet numérique, la reproduction complète de la forme de la FDS nécessitent une étude plus approfondie des phénomènes de résonance. Une thèse abordant ce sujet explore actuellement quelques pistes en extrayant les indices de réfraction effectifs d'échantillons bidimensionnels de très grande taille dans le but de se placer dans des conditions défavorables aux résonances. Un accès complet aux fonctions optiques permettra de déterminer précisément la FDS. Après vient la notion de régime de milieu effectif non restrictif dont seul un cas particulier a été traité dans ce travail. Nous avons vu que l'évaluation du ratio des contributions incohérente et cohérente du champ diffusé, permet de délimiter ce régime. Mais, cela dépend de plusieurs paramètres comme le volume de l'agglomérat de particules, l'indice des particules et le nombre de réalisations. Ces trois points nécessite d'être explorés plus avant pour préciser les limites. Il conviendra également de vérifier si ce ratio est impacté par la distance minimale inter-particules. Une autre perspective serait d'étendre la méthodologie à des matériaux à inclusions de formes complexes (c'est-à-dire non sphériques) en utilisant des méthodes de résolution numériques des équations de Maxwell appropriées à ces types de structures comme la méthode des éléments finis (FEM), la méthode de différences finies dans le domaine temporel (FDTD) ou encore l'approximation des dipôles discrets (DDA). Néanmoins, dans ces méthodes basées sur la discrétisation de chaque particule constitutive de l'agglomérat en un sous-volume peut se poser la problématique du volume élémentaire représentatif d'une structure réelle qui probablement peut entrainer un temps de calcul très long.

Dans le volet expérimental, il conviendrait tout d'abord d'identifier de nouveaux moyens, autres que les mesures optiques, qui permettraient par exemple d'extraire la FDS de polymères ayant une partie réelle de la fonction diélectrique entièrement positive. Par ailleurs, nous pourrions élargir la méthodologie à des nanocomposites multiphasiques tels que les nanopoudres intégrées dans une matrice polymère, généralement utilisées dans les dispositifs médicaux, les bâtiments; les verres démixés constitués de plusieurs composantes et les alliages de nanocomposites dont on maîtrise la taille et la géométrie des différentes phases. Cela permettrait d'obtenir un large éventail de matériaux aux propriétés particulières multifonctionnelles. Cependant, la caractérisation des structures multiphasiques implique une augmentation de contraintes qui peuvent être un enjeu pour résoudre un problème d'optimisation, car le nombre d'inconnues de la représentation de Bergman va augmenter en fonction du nombre de phases en présence. Cela nécessitera

de développer une autre méthodologie qui étudiera amplement ce type de matériaux. Un autre point intéressant serait d'examiner les nanocomposites susceptibles de produire un effet de confinement en raison d'une large distribution de taille de leurs particules constitutives. La détermination des fonctions diélectriques des nanoparticules pourrait être effectuée selon la gamme de distribution de taille. C'est-à-dire que, si les nanoparticules constitutives du composites sont distribuées sur trois intervalles de taille par exemple (sous forme d'un histogramme), il faudra déterminer trois fonctions diélectriques différentes dans chaque intervalle pour un même matériau. L'étude de ce phénomène serait très intéressant pour comprendre le comportement électromagnétique des nanocomposites présentant les effets de confinement.



## EXTENSION DE LA THÉORIE DE MIE

La théorie de Mie évalue la relation entre les rayonnements incident et diffusé pour une sphère. Pour un champ incident arbitraire, elle fournit la réponse du champ à travers la représentation du champ incident en terme d'harmoniques sphériques vectorielles (HSV).

Une extension de la théorie de Mie développée dans la littérature[109, 176, 25, 97] est connue pour quantifier le rayonnement diffusé par un cluster de deux ou plusieurs particules sphériques. Cette extension a la capacité de représenter le champ diffusé par un ensemble de sphères comme étant la superposition des champs individuels diffusés par chaque sphère.

Considérons un cluster comportant  $N_s$  sphères non chevauchantes dont le rayon de chacune est  $a_i$ , d'indice de réfraction  $\tilde{n}_i$  et de position  $r_i$  par rapport à l'origine commune des sphères, avec  $i = 1, 2, \dots, N_s$  (figure 33).

La théorie de Mie permet de relier les coefficients de diffusion de la sphère  $i$  à ceux qui représentent le champ excitant en  $r_i$ .<sup>3</sup> En terme mathématiques, ces coefficients de diffusion sont ceux du développement du champ diffusé sur les HSV sortantes (d'ordre  $n$  de degré  $m$  et de polarisation  $p=1$  pour le mode TE et  $p=2$  pour le mode TM) que

---

3. Nous parlons du champ excitant pour faire le distinguo avec le champ incident, – qui est bien souvent une onde plane mais qui peut être en réalité arbitraire à partir du moment où on peut développer les champs sur les HSV – qui vient donc ici se superposer à la contribution de toute les particules de l'agglomérat.



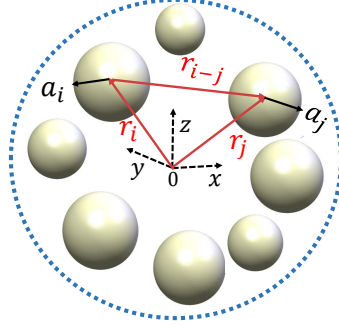


FIG. 33 – Configuration d'un cluster de sphères de centre commun O et de position  $r_i$ . L'interaction entre une sphère et toutes les autres sphères est prise en compte par le développement en HSV. Le développement de la sphère de rayon  $a_i$  est centré sur l'origine de la sphère de rayon  $a_j$ .

l'on notera ici  $\Xi_{mnp}^+$  :

$$\vec{E}_{s,i} = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=-n}^n \sum_{p=1}^2 a_{mnp}^i \vec{\Xi}_{mnp}^+, \quad (.3)$$

tandis que le champ excitant se décompose sur les HSV régulières que l'on notera ici,

$$\vec{\xi}_{mnp} = \frac{\vec{\Xi}_{mnp}^+ + \vec{\Xi}_{mnp}^-}{2}, \quad (.4)$$

En remarquant que cette expression doit être utilisée à la place des HSV entrantes  $\vec{\Xi}_{mnp}^-$  qui ne sont pas, contrairement aux  $\vec{\xi}_{mnp}$ , bornées à l'origine selon :

$$\vec{E}_{inc,i} = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=-n}^n \sum_{p=1}^2 \iota_{mnp}^i \vec{\xi}_{mnp}. \quad (.5)$$

Si on regroupe, après troncature, les coefficients  $a_{mnp}$  de toutes les particules dans un vecteur  $S$ , ainsi que les coefficients  $\iota_{mnp}$  du développement du champ excitant sur toutes les particules dans un vecteur  $\Psi$ , on est amené à définir un opérateur linéaire  $P$  pouvant être représenté par une matrice

$$S = P \times \Psi. \quad (.6)$$

$P$  sera dénommé ici matrice de polarisabilité puisqu'elle relie le champ induit par des diffuseurs en réponse à un champ incident. Pour des particules sphériques,  $P$  se calcule facilement via la théorie de Mie et chacun de ses éléments est intrinsèque à la particule qu'il représente.

Toutefois, comme nous l'avons déjà mentionné plus haut, le champ excitant n'est pas seulement constitué du champ incident, mais aussi des champs diffusés des autres sphères. Pour ces dernières quantités, il est impératif d'effectuer des changements de coordonnées afin de décomposer la combinaison d'harmoniques singulières sortantes de la particule  $j$  dans la base des harmoniques régulières dont le centre est celui de la particule  $i$ . Cela est accompli à travers le théorème d'addition. Rentrer dans les détails de ce dernier théorème sort du périmètre de cette annexe, nous comprenons cependant qu'il doit exister un opérateur  $G^{i-j}$ , dépendant uniquement du vecteur  $\vec{r}_{ij}$  reliant les origines  $i$  et  $j$ , tel que :

$$\vec{\Xi}_{mnp} = \sum_{l=1}^{\infty} \sum_{k=-l}^l \sum_{q=1}^2 G_{klqmp}^{i-j} \vec{\xi}_{klq}. \quad (.7)$$

Ainsi nous pouvons écrire que la particule  $i$  est illuminée par le champ :

$$\begin{aligned} \vec{E}_{exci,i} &= \vec{E}_{inc,i} + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{N_s} \vec{E}_{s,j} \\ &= \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=-n}^n \sum_{p=1}^2 l_{mnp}^i \vec{\xi}_{mnp} + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{N_s} \left[ \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=-n}^n \sum_{p=1}^2 a_{mnp}^j \sum_{l=1}^{\infty} \sum_{k=-l}^l \sum_{q=1}^2 G_{klqmp}^{i-j} \vec{\xi}_{klq} \right] \\ &= \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=-n}^n \sum_{p=1}^2 l_{mnp}^i \vec{\xi}_{mnp} + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{N_s} \left[ \sum_{l=1}^{\infty} \sum_{k=-l}^l \sum_{q=1}^2 a_{klq}^j \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=-n}^n \sum_{p=1}^2 G_{mnpklq}^{i-j} \vec{\xi}_{mnp} \right] \\ &= \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=-n}^n \sum_{p=1}^2 \left[ l_{mnp}^i + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{N_s} \sum_{l=1}^{\infty} \sum_{k=-l}^l \sum_{q=1}^2 a_{klq}^j G_{mnpklq}^{i-j} \right] \vec{\xi}_{mnp}. \end{aligned} \quad (.8)$$

La quantité entre crochets,

$$g_{mnp}^i = l_{mnp}^i + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{N_s} \sum_{l=1}^{\infty} \sum_{k=-l}^l \sum_{q=1}^2 a_{klq}^j G_{mnpklq}^{i-j}, \quad (.9)$$

représente donc les coefficients du développement sur les harmoniques sphériques régulières du champ incident total sur la particule  $i$ . De la même manière que pour  $P$ , on peut regrouper (après troncature) les coefficients  $g_{mnp}$  pour toutes les particules dans la matrice.

$$\Psi = \Psi^{inc} + G \times S, \quad (.10)$$

$\Psi^{inc}$  s'identifiant à  $l_{mnp}$ ,  $G$  à  $G_{mnpklq}$  et  $S$  à  $a_{klq}$ . On note que la partie  $G \times S$  correspond au théorème d'addition. De plus  $G$  ne fait intervenir que les interactions entre les particules distinctes, autrement dit  $G$  est une matrice par bloc, où les éléments des blocs diagonaux sont nuls.

Finalement, nous pouvons écrire que

$$S = P \times (\Psi^{inc} + G \times S), \quad (.11)$$

En isolant  $S$ , on obtient

$$S = (I - P \times G)^{-1} \times P \times \Psi^{inc}, \quad (.12)$$

où,  $I$  est la matrice unité. On a donc une relation linéaire entre les amplitudes des harmoniques régulières incidentes sur les particules et les amplitudes diffractées sur les harmoniques singulières. Cette relation achève de donner une solution au problème étant donné que tous les coefficients de diffusion de toutes les particules sont alors exprimés à partir de quantités calculées de manière indépendante.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] D. Werdehausen, I. Staude, S. Burger, J. Petschulat, T. Scharf, T. Pertsch, and M. Decker, “Design rules for customizable optical materials based on nanocomposites,” *Optical Materials Express*, vol. 8, no. 11, pp. 3456–3469, 2018.
- [2] J. Moon, D. Lu, B. VanSaders, T. K. Kim, S. D. Kong, S. Jin, R. Chen, and Z. Liu, “High performance multi-scaled nanostructured spectrally selective coating for concentrating solar power,” *Nano Energy*, vol. 8, pp. 238–246, 2014.
- [3] M. Farhat, T.-C. Cheng, K. Q. Le, M. M.-C. Cheng, H. Bağcı, and P.-Y. Chen, “Mirror-backed dark alumina : a nearly perfect absorber for thermoelectronics and thermophotovoltaics,” *Scientific reports*, vol. 6, p. 19984, 2016.
- [4] E. Roduner, “Size matters : why nanomaterials are different,” *Chemical Society Reviews*, vol. 35, no. 7, pp. 583–592, 2006.
- [5] G. Milton, “The coherent potential approximation is a realizable effective medium scheme,” *Communications in Mathematical Physics*, vol. 99, no. 4, pp. 463–500, 1985.
- [6] C. Blanchard, J. A. Portí, J. A. Morente, A. Salinas, and E. A. Navarro, “Determination of the effective permittivity of dielectric mixtures with the transmission line matrix method,” *Journal of Applied Physics*, vol. 102, no. 6, p. 064101, 2007.
- [7] S. Chenu, E. Véron, C. Genevois, G. Matzen, T. Cardinal, A. Etienne, D. Massiot, and M. Allix, “Tunable nanostructuring of highly transparent zinc gallogermanate glasses and glass-ceramics,” *Advanced Optical Materials*, vol. 2, no. 4, pp. 364–372, 2014.

- 
- [8] D. Werdehausen, S. Burger, I. Staude, T. Pertsch, and M. Decker, “General design formalism for highly efficient flat optics for broadband applications,” *Optics Express*, vol. 28, no. 5, pp. 6452–6468, 2020.
- [9] G. A. Niklasson, T. K. Boström, and E. Tuncer, “Spectral density analysis of the optical properties of ni-al<sub>2</sub>o<sub>3</sub> nano-composite films,” in *Advances in Optical Thin Films IV*, vol. 8168. International Society for Optics and Photonics, 2011, p. 81680S.
- [10] E. Tuncer, “Dielectric mixtures : importance and theoretical approaches,” *arXiv preprint arXiv :1304.5516*, 2013.
- [11] T. E. Doyle, D. A. Robinson, S. B. Jones, K. H. Warnick, and B. L. Carruth, “Modeling the permittivity of two-phase media containing monodisperse spheres : Effects of microstructure and multiple scattering,” *Physical Review B*, vol. 76, no. 5, p. 054203, 2007.
- [12] P. Tao, Y. Li, A. Rungta, A. Viswanath, J. Gao, B. C. Benicewicz, R. W. Siegel, and L. S. Schadler, “TiO<sub>2</sub> nanocomposites with high refractive index and transparency,” *Journal of Materials Chemistry*, vol. 21, no. 46, pp. 18 623–18 629, 2011.
- [13] S. Kubo, A. Diaz, Y. Tang, T. S. Mayer, I. C. Khoo, and T. E. Mallouk, “Tunability of the refractive index of gold nanoparticle dispersions,” *Nano Letters*, vol. 7, no. 11, pp. 3418–3423, 2007.
- [14] C.-A. Guérin, P. Mallet, and A. Sentenac, “Effective-medium theory for finite-size aggregates,” *JOSA A*, vol. 23, no. 2, pp. 349–358, 2006.
- [15] D. Werdehausen, S. Burger, I. Staude, T. Pertsch, and M. Decker, “Dispersion-engineered nanocomposites enable achromatic diffractive optical elements,” *Optica*, vol. 6, no. 8, pp. 1031–1038, 2019.
- [16] T. Liu, R. Xu, P. Yu, Z. Wang, and J. Takahara, “Multipole and multimode engineering in mie resonance-based metastructures,” *Nanophotonics*, vol. 1, no. ahead-of-print, 2020.
- [17] P. Grahn, A. Shevchenko, and M. Kaivola, “Electromagnetic multipole theory for optical nanomaterials,” *New Journal of Physics*, vol. 14, no. 9, p. 093033, 2012.
- [18] M. I. Mishchenko, J. M. Dlugach, and L. Liu, “Applicability of the effective-medium approximation to heterogeneous aerosol particles,” *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, vol. 178, pp. 284–294, 2016.

- 
- [19] J. M. Garnett, “Xii. colours in metal glasses and in metallic films,” *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical or Physical Character*, vol. 203, no. 359-371, pp. 385–420, 1904.
- [20] K. Hinsen and B. Felderhof, “Dielectric constant of a suspension of uniform spheres,” *Physical Review B*, vol. 46, no. 20, p. 12955, 1992.
- [21] V. D. Bruggeman, “Berechnung verschiedener physikalischer konstanten von heterogenen substanzen. i. dielektrizitätskonstanten und leitfähigkeiten der mischkörper aus isotropen substanzen,” *Annalen der physik*, vol. 416, no. 7, pp. 636–664, 1935.
- [22] K. Lichtenecker, “Die ableitung der logarithmischen mischungsregel aus dem maxwell-rayleighschen schrankenwertverfahren,” *Kolloidchemische Beihefte*, vol. 23, no. 1-9, p. 285, 1926.
- [23] D. J. Bergman and D. Stroud, “Physical properties of macroscopically inhomogeneous media,” in *Solid state physics*. Elsevier, 1992, vol. 46, pp. 147–269.
- [24] D. J. Bergman, “Rigorous bounds for the complex dielectric constant of a two-component composite,” *Annals of Physics*, vol. 138, no. 1, pp. 78–114, 1982.
- [25] D. Mackowski, “The extension of mie theory to multiple spheres,” in *The Mie theory*. Springer, 2012, pp. 223–256.
- [26] E. Gaffet, “Nanomatériaux : Une revue des définitions, des applications et des effets sur la santé. comment implémenter un développement sûr,” *Comptes Rendus Physique*, vol. 12, no. 7, pp. 648–658, 2011.
- [27] D. Werdehausen, I. Staude, S. Burger, J. Petschulat, T. Scharf, T. Pertsch, and M. Decker, “Using effective medium theories to design tailored nanocomposite materials for optical systems,” in *Current Developments in Lens Design and Optical Engineering XIX*, vol. 10745. International Society for Optics and Photonics, 2018, p. 107450H.
- [28] H. Fearn, D. F. James, and P. W. Milonni, “Microscopic approach to reflection, transmission, and the ewald–oseen extinction theorem,” *American Journal of Physics*, vol. 64, no. 8, pp. 986–995, 1996.
- [29] Y. Wang and N. Herron, “Nanometer-sized semiconductor clusters : materials synthesis, quantum size effects, and photophysical properties,” *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 95, no. 2, pp. 525–532, 1991.

- 
- [30] D. D. S. Meneses, J. Brun, B. Rousseau, and P. Echegut, “Polar lattice dynamics of the mgal<sub>2</sub>o<sub>4</sub> spinel up to the liquid state,” *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 18, no. 24, p. 5669, 2006.
- [31] J. D. Jackson, “Classical electrodynamics 3rd edition,” *Cited on*, p. 17, 1998.
- [32] G. Mie, “Beiträge zur optik trüber medien, speziell kolloidaler metallösungen,” *Annalen der physik*, vol. 330, no. 3, pp. 377–445, 1908.
- [33] C. F. Bohren and D. R. Huffman, “Absorption and scattering of light by small particles,” *asls*, p. 544, 1998.
- [34] J. A. Stratton, *Electromagnetic theory*. McGraw-Hill Book Company, Inc., 1941.
- [35] M. F. Modest, *Radiative heat transfer*. Academic press, 2013.
- [36] C. F. Bohren, “Applicability of effective-medium theories to problems of scattering and absorption by nonhomogeneous atmospheric particles,” *Journal of the atmospheric sciences*, vol. 43, no. 5, pp. 468–475, 1986.
- [37] A. Aden, “Electromagnetic scattering from spheres with sizes comparable to the wavelength,” *Journal of Applied Physics*, vol. 22, no. 5, pp. 601–605, 1951.
- [38] A. L. Aden and M. Kerker, “Scattering of electromagnetic waves from two concentric spheres,” *Journal of Applied Physics*, vol. 22, no. 10, pp. 1242–1246, 1951.
- [39] J. M. Greenberg, N. E. Pedersen, and J. C. Pedersen, “Microwave analog to the scattering of light by nonspherical particles,” *Journal of Applied Physics*, vol. 32, no. 2, pp. 233–242, 1961.
- [40] C. Yeh and K. Mei, “On the scattering from arbitrarily shaped inhomogeneous particles—exact solution,” in *Light scattering by irregularly shaped particles*. Springer, 1980, pp. 201–206.
- [41] S. Asano and G. Yamamoto, “Light scattering by a spheroidal particle,” *Applied optics*, vol. 14, no. 1, pp. 29–49, 1975.
- [42] L. Brillouin, “The scattering cross section of spheres for electromagnetic waves,” *Journal of Applied Physics*, vol. 20, no. 11, pp. 1110–1125, 1949.
- [43] M. I. Mishchenko, ““independent” and “dependent” scattering by particles in a multi-particle group,” *OSA Continuum*, vol. 1, no. 1, pp. 243–260, 2018.
- [44] G. A. Niklasson, C. Granqvist, and O. Hunderi, “Effective medium models for the optical properties of inhomogeneous materials,” *Applied Optics*, vol. 20, no. 1, pp. 26–30, 1981.

- 
- [45] W. Theiß, “Optical properties of porous silicon,” *Surface Science Reports*, vol. 29, no. 3-4, pp. 91–192, 1997.
- [46] C. Blanchard, J.-P. Hugonin, A. Nzie, and D. D. S. Meneses, “Multipolar scattering of subwavelength interacting particles : Extraction of effective properties between transverse and longitudinal optical modes,” *Physical Review B*, vol. 102, no. 6, p. 064209, 2020.
- [47] S. Durant, O. Calvo-Perez, N. Vukadinovic, and J.-J. Greffet, “Light scattering by a random distribution of particles embedded in absorbing media : diagrammatic expansion of the extinction coefficient,” *JOSA A*, vol. 24, no. 9, pp. 2943–2952, 2007.
- [48] N. Schilder, C. Sauvan, Y. R. Sortais, A. Browaeys, and J.-J. Greffet, “Homogenization of an ensemble of interacting resonant scatterers,” *Physical Review A*, vol. 96, no. 1, p. 013825, 2017.
- [49] M. I. Mishchenko, Z. M. Dlugach, and N. T. Zakharova, “Direct demonstration of the concept of unrestricted effective-medium approximation,” *Optics letters*, vol. 39, no. 13, pp. 3935–3938, 2014.
- [50] J. D. Jackson, “Classical electrodynamics,” 1999.
- [51] D. J. Bergman, “The dielectric constant of a composite material—a problem in classical physics,” *Physics Reports*, vol. 43, no. 9, pp. 377–407, 1978.
- [52] W. Theiß, “The use of effective medium theories in optical spectroscopy,” in *Advances in Solid State Physics 33*. Springer, 1994, pp. 149–176.
- [53] R. Clausius, “Die mechanische u’grmetherie 2,” *book*, pg, vol. 62, 1879.
- [54] O. F. Mossotti, *Discussione analitica sull’influenza che l’azione di un mezzo dielettrico ha sulla distribuzione dell’elettricità alla superficie di più corpi elettrici disseminati in esso*. dai tipi della r. D. camera, 1846.
- [55] M. T. Prinke, A. Lakhtakia, and B. Shanker, “On the extended maxwell-garnett and the extended burggeman approaches for dielectric-in-dielectric composites,” *Optik (Jena)*, vol. 96, no. 1, pp. 25–30, 1994.
- [56] V. A. Markel, “Introduction to the maxwell garnett approximation : tutorial,” *JOSA A*, vol. 33, no. 7, pp. 1244–1256, 2016.
- [57] P. Mallet, C.-A. Guérin, and A. Sentenac, “Maxwell-garnett mixing rule in the presence of multiple scattering : Derivation and accuracy,” *Physical Review B*, vol. 72, no. 1, p. 014205, 2005.



- 
- [58] R. Fuchs, "Theory of the optical properties of ionic crystal cubes," *Physical Review B*, vol. 11, no. 4, p. 1732, 1975.
- [59] G. W. Milton, "Bounds on the electromagnetic, elastic, and other properties of two-component composites," *Physical Review Letters*, vol. 46, no. 8, p. 542, 1981.
- [60] K. Golden and G. Papanicolaou, "Bounds for effective parameters of multicomponent media by analytic continuation," *Journal of statistical physics*, vol. 40, no. 5-6, pp. 655–667, 1985.
- [61] E. Tuncer, "Extracting the spectral density function of a binary composite without a priori assumptions," *Physical Review B*, vol. 71, no. 1, p. 012101, 2005.
- [62] E. Tuncer, N. Bowler, and I. J. Youngs, "Application of the spectral density function method to a composite system," *Physica B : Condensed Matter*, vol. 373, no. 2, pp. 306–312, 2006.
- [63] D. J. Bergman and Y. Imry, "Critical behavior of the complex dielectric constant near the percolation threshold of a heterogeneous material," *Physical Review Letters*, vol. 39, no. 19, p. 1222, 1977.
- [64] D. Stroud, G. Milton, and B. De, "Analytical model for the dielectric response of brine-saturated rocks," *Physical Review B*, vol. 34, no. 8, p. 5145, 1986.
- [65] K. Ghosh and R. Fuchs, "Application of the spectral representation formalism to study some random continuum composite systems," in *Extended abstracts fractal aspects of materials : disordered systems : November 29-December 2, 1988, Symposium Support, Office of Naval Research...[et al.]*. Materials Research Society, 1988, p. 63.
- [66] F. Gervais and B. Piriou, "Temperature dependence of transverse-and longitudinal-optic modes in  $\text{TiO}_2$  (rutile)," *Physical Review B*, vol. 10, no. 4, p. 1642, 1974.
- [67] D. de Sousa Meneses, J.-F. Brun, P. Echegut, and P. Simon, "Contribution of semi-quantum dielectric function models to the analysis of infrared spectra," *Applied spectroscopy*, vol. 58, no. 8, pp. 969–974, 2004.
- [68] D. D. S. Meneses, B. Rousseau, P. Echegut, and P. Simon, "Retrieval of linear optical functions from finite range spectra," *Applied spectroscopy*, vol. 61, no. 12, pp. 1390–1397, 2007.
- [69] M. Naji, D. De Sousa Meneses, G. Guimbreti re, and Y. Vaills, "In situ high-temperature probing of the local order of a silicate glass and melt during structural relaxation," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 119, no. 16, pp. 8838–8848, 2015.

- 
- [70] S. R. Broadbent and J. M. Hammersley, “Percolation processes : I. crystals and mazes,” in *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, vol. 53, no. 3. Cambridge University Press, 1957, pp. 629–641.
- [71] E. Garboczi, K. Snyder, J. Douglas, and M. Thorpe, “Geometrical percolation threshold of overlapping ellipsoids,” *Physical review E*, vol. 52, no. 1, p. 819, 1995.
- [72] I. Webman, J. Jortner, and M. H. Cohen, “Critical exponents for percolation conductivity in resistor networks,” *Physical Review B*, vol. 16, no. 6, p. 2593, 1977.
- [73] D. C. Wright, D. J. Bergman, and Y. Kantor, “Resistance fluctuations in random resistor networks above and below the percolation threshold,” *Physical Review B*, vol. 33, no. 1, p. 396, 1986.
- [74] O. Heaviside, “Xi. on the forces, stresses, and fluxes of energy in the electromagnetic field,” *Philosophical Transactions of the Royal Society of London.(A.)*, no. 183, pp. 423–480, 1892.
- [75] J. Calame, A. Birman, Y. Carmel, D. Gershon, B. Levush, A. Sorokin, V. Semenov, D. Dadon, L. Martin, and M. Rosen, “A dielectric mixing law for porous ceramics based on fractal boundaries,” *Journal of applied physics*, vol. 80, no. 7, pp. 3992–4000, 1996.
- [76] R. W. Boyd, R. J. Gehr, G. L. Fischer, and J. Sipe, “Nonlinear optical properties of nanocomposite materials,” *Pure and Applied Optics : Journal of the European Optical Society Part A*, vol. 5, no. 5, p. 505, 1996.
- [77] W. T. Doyle, “Optical properties of a suspension of metal spheres,” *Physical review B*, vol. 39, no. 14, p. 9852, 1989.
- [78] B. Felderhof and R. Jones, “Effective dielectric constant of dilute suspensions of spheres,” *Physical Review B*, vol. 39, no. 9, p. 5669, 1989.
- [79] B. Cichocki and B. Felderhof, “Electrostatic spectrum and dielectric constant of nonpolar hard sphere fluids,” *The Journal of chemical physics*, vol. 90, no. 9, pp. 4960–4967, 1989.
- [80] K. Hinsien and B. Felderhof, “Dielectric constant of a hard-sphere fluid with induced dipoles and quadrupoles,” *The Journal of chemical physics*, vol. 94, no. 8, pp. 5655–5662, 1991.
- [81] C. Pecharromás and J. Iglesias, “Effective dielectric properties of packed mixtures of insulator particles,” *Physical Review B*, vol. 49, no. 11, p. 7137, 1994.

- 
- [82] S. Torquato and S. Hyun, “Effective-medium approximation for composite media : Realizable single-scale dispersions,” *Journal of Applied Physics*, vol. 89, no. 3, pp. 1725–1729, 2001.
- [83] A. H. Sihvola, *Electromagnetic mixing formulas and applications*. Iet, 1999, no. 47.
- [84] J. Sturm, P. Grosse, and W. Theiss, “Effective dielectric functions of alkali halide composites and their spectral representation,” *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, vol. 83, no. 3, pp. 361–365, 1991.
- [85] J. Y. Lu, A. Raza, N. X. Fang, G. Chen, and T. Zhang, “Effective dielectric constants and spectral density analysis of plasmonic nanocomposites,” *Journal of Applied Physics*, vol. 120, no. 16, p. 163103, 2016.
- [86] J. Sancho-Parramon, V. Janicki, and H. Zorc, “On the dielectric function tuning of random metal-dielectric nanocomposites for metamaterial applications,” *Optics express*, vol. 18, no. 26, pp. 26 915–26 928, 2010.
- [87] O. Wiener, “Lamellare doppelbrechung,” *Phys. Z*, vol. 5, pp. 332–338, 1904.
- [88] —, “Die theorie des mischkorpers für das feld der stationären stromung,” *Abhandlungen der Sächsischen Gesellschaft der Akademischen Wissenschaften in Mathematik und Physik*, vol. 32, pp. 507–604, 1912.
- [89] A. Goncharenko, V. Lozovski, and E. Venger, “Lichtenecker’s equation : applicability and limitations,” *Optics Communications*, vol. 174, no. 1-4, pp. 19–32, 2000.
- [90] L. D. Landau, J. Bell, M. Kearsley, L. Pitaevskii, E. Lifshitz, and J. Sykes, *Electrodynamics of continuous media*. elsevier, 2013, vol. 8.
- [91] H. Looyenga, “Dielectric constants of heterogeneous mixtures,” *Physica*, vol. 31, no. 3, pp. 401–406, 1965.
- [92] P. Neelakantaswamy, B. Chowdari, and A. Rajaratnam, “Estimation of permittivity of a compact crystal by dielectric measurements on its powder : A stochastic mixture model for the powder-dielectric,” *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 16, no. 9, p. 1785, 1983.
- [93] A. Priou, *Dielectric properties of heterogeneous materials*. Elsevier Science Ltd, 1992, vol. 6.
- [94] A. H. Sihvola, “How strict are theoretical bounds for dielectric properties of mixtures?” *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing*, vol. 40, no. 4, pp. 880–886, 2002.

- 
- [95] Z. Hashin and S. Shtrikman, “A variational approach to the theory of the effective magnetic permeability of multiphase materials,” *Journal of applied Physics*, vol. 33, no. 10, pp. 3125–3131, 1962.
- [96] Y.-l. Xu, “Electromagnetic scattering by an aggregate of spheres,” *Applied optics*, vol. 34, no. 21, pp. 4573–4588, 1995.
- [97] D. W. Mackowski and M. I. Mishchenko, “Calculation of the t-matrix and the scattering matrix for ensembles of spheres,” *JOSA A*, vol. 13, no. 11, pp. 2266–2278, 1996.
- [98] K. Yee, “Numerical solution of initial boundary value problems involving maxwell’s equations in isotropic media,” *IEEE Transactions on antennas and propagation*, vol. 14, no. 3, pp. 302–307, 1966.
- [99] J.-M. Jin, *Theory and computation of electromagnetic fields*. John Wiley & Sons, 2011.
- [100] A. H.-D. Cheng and D. T. Cheng, “Heritage and early history of the boundary element method,” *Engineering Analysis with Boundary Elements*, vol. 29, no. 3, pp. 268–302, 2005.
- [101] J. Wiersig, “Boundary element method for resonances in dielectric microcavities,” *Journal of Optics A : Pure and Applied Optics*, vol. 5, no. 1, p. 53, 2002.
- [102] J. L. Rose, *Ultrasonic guided waves in solid media*. Cambridge university press, 2014.
- [103] F. Enguehard, “Mie theory and the discrete dipole approximation. calculating radiative properties of particulate media, with application to nanostructured materials,” in *Thermal Nanosystems and Nanomaterials*. Springer, 2009, pp. 151–212.
- [104] O. S. Vartia, P. Ylä-Oijala, J. Markkanen, S. Puupponen, A. Seppälä, A. Sihvola, and T. Ala-Nissila, “On the applicability of discrete dipole approximation for plasmonic particles,” *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, vol. 169, pp. 23–35, 2016.
- [105] M. I. Mishchenko, J. W. Hovenier, and L. D. Travis, “Light scattering by nonspherical particles : theory, measurements, and applications,” 2000.
- [106] B. T. Draine and P. J. Flatau, “Discrete-dipole approximation for scattering calculations,” *Josa a*, vol. 11, no. 4, pp. 1491–1499, 1994.
- [107] S. Torquato, “Effective electrical conductivity of two-phase disordered composite media,” *Journal of Applied Physics*, vol. 58, no. 10, pp. 3790–3797, 1985.

- 
- [108] L. Greengard, “Fast algorithms for classical physics,” *Science*, vol. 265, no. 5174, pp. 909–914, 1994.
- [109] D. W. Mackowski, “Calculation of total cross sections of multiple-sphere clusters,” *JOSA A*, vol. 11, no. 11, pp. 2851–2861, 1994.
- [110] I. L. Davis, “Electric field in an arbitrary random pack of spherical particles,” *Journal of applied physics*, vol. 67, no. 2, pp. 955–964, 1990.
- [111] A.-K. Hamid, I. Ciric, and M. Hamid, “Iterative solution of the scattering by an arbitrary configuration of conducting or dielectric spheres,” in *IEE Proceedings H (Microwaves, Antennas and Propagation)*, vol. 138, no. 6. IET, 1991, pp. 565–572.
- [112] K. A. Fuller and G. W. Kattawar, “Consummate solution to the problem of classical electromagnetic scattering by an ensemble of spheres. i : Linear chains,” *Optics letters*, vol. 13, no. 2, pp. 90–92, 1988.
- [113] L. Greengard and V. Rokhlin, “A fast algorithm for particle simulations,” *Journal of computational physics*, vol. 73, no. 2, pp. 325–348, 1987.
- [114] R. Coifman, V. Rokhlin, and S. Wandzura, “The fast multipole method for the wave equation : A pedestrian prescription,” *IEEE Antennas and Propagation magazine*, vol. 35, no. 3, pp. 7–12, 1993.
- [115] M. I. Mishchenko, G. Videen, V. A. Babenko, N. G. Khlebtsov, and T. Wriedt, “T-matrix theory of electromagnetic scattering by particles and its applications : a comprehensive reference database,” *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, vol. 88, no. 1-3, pp. 357–406, 2004.
- [116] P. R. Siqueira and K. Sarabandi, “T-matrix determination of effective permittivity for three-dimensional dense random media,” *IEEE Transactions on Antennas and Propagation*, vol. 48, no. 2, pp. 317–327, 2000.
- [117] H. Laitinen and K. Lumme, “T-matrix method for general star-shaped particles : first results,” *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, vol. 60, no. 3, pp. 325–334, 1998.
- [118] R. Vaillon, O. Merchiers, A. Collin, and P. Boulet, “Propriétés radiatives des milieux diffusants,” 2014.
- [119] A. Nzie, C. Blanchard, C. Genevois, and D. De Sousa Meneses, “Retrieval of dielectric and structural properties of amorphous  $\text{SiO}_2$  nanopowder based on optical measurements and bergman’s spectral representation theory,” *Journal of Applied Physics*, vol. 126, no. 10, p. 104304, 2019.

- 
- [120] H. Hövel, S. Fritz, A. Hilger, U. Kreibig, and M. Vollmer, “Width of cluster plasmon resonances : bulk dielectric functions and chemical interface damping,” *Physical Review B*, vol. 48, no. 24, p. 18178, 1993.
- [121] J. Gerardy and M. Ausloos, “Absorption spectrum of clusters of spheres from the general solution of maxwell’s equations. the long-wavelength limit,” *Physical Review B*, vol. 22, no. 10, p. 4950, 1980.
- [122] K. Fuller, “Scattering and absorption cross sections of compounded spheres. i. theory for external aggregation,” *JOSA A*, vol. 11, no. 12, pp. 3251–3260, 1994.
- [123] T. Kanit, S. Forest, I. Galliet, V. Mounoury, and D. Jeulin, “Determination of the size of the representative volume element for random composites : statistical and numerical approach,” *International Journal of solids and structures*, vol. 40, no. 13-14, pp. 3647–3679, 2003.
- [124] N. Schilder, C. Sauvan, Y. Sortais, A. Browaeys, and J.-J. Greffet, “Near-resonant light scattering by a subwavelength ensemble of identical atoms,” *Physical Review Letters*, vol. 124, no. 7, p. 073403, 2020.
- [125] E. Cherkaev, “Inverse homogenization for evaluation of effective properties of a mixture,” *Inverse Problems*, vol. 17, no. 4, p. 1203, 2001.
- [126] D. Zhang and E. Cherkaev, “Reconstruction of spectral function from effective permittivity of a composite material using rational function approximations,” *Journal of Computational Physics*, vol. 228, no. 15, pp. 5390–5409, 2009.
- [127] D. Zhang, E. Cherkaev, and M. P. Lamoureux, “Stieltjes representation of the 3d bruggeman effective medium and padé approximation,” *Applied Mathematics and Computation*, vol. 217, no. 17, pp. 7092–7107, 2011.
- [128] D. J. Bergman, “Hierarchies of stieltjes functions and their application to the calculation of bounds for the dielectric constant of a two-component composite medium,” *SIAM Journal on Applied Mathematics*, vol. 53, no. 4, pp. 915–930, 1993.
- [129] F. W. King, *Hilbert transforms*. Cambridge University Press Cambridge, 2009, vol. 2.
- [130] F. N. Fritsch and R. E. Carlson, “Monotone piecewise cubic interpolation,” *SIAM Journal on Numerical Analysis*, vol. 17, no. 2, pp. 238–246, 1980.
- [131] D. D. S. Meneses, P. Melin, L. Del Campo, L. Cosson, and P. Echegut, “Apparatus for measuring the emittance of materials from far infrared to visible wavelengths

- in extreme conditions of temperature,” *Infrared Physics & Technology*, vol. 69, pp. 96–101, 2015.
- [132] D. D. S. Meneses, M. Eckes, L. Del Campo, and P. Echegut, “Phase transformations of crystalline  $\text{SiO}_2$  versus dynamic disorder between room temperature and liquid state,” *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 26, no. 25, p. 255402, 2014.
- [133] K. Joulain, Y. Ezzahri, J. Drevillon, B. Rousseau, and D. D. S. Meneses, “Radiative thermal rectification between  $\text{SiC}$  and  $\text{SiO}_2$ ,” *Optics express*, vol. 23, no. 24, pp. A1388–A1397, 2015.
- [134] E. Mansour, G. El-Damrawi, R. Fetoh, and H. Doweidar, “Structure-properties changes in  $\text{ZnO-PbO-GeO}_2$  glasses,” *The European Physical Journal B*, vol. 83, no. 2, pp. 133–141, 2011.
- [135] I. Abe, K. Sato, H. Abe, and M. Naito, “Formation of porous fumed silica coating on the surface of glass fibers by a dry mechanical processing technique,” *Advanced Powder Technology*, vol. 19, no. 4, pp. 311–320, 2008.
- [136] G. Vaccaro, S. Agnello, G. Buscarino, and F. Gelardi, “Thermally induced structural modification of silica nanoparticles investigated by Raman and infrared absorption spectroscopies,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114, no. 33, pp. 13991–13997, 2010.
- [137] B. Benane, G. P. Baeza, B. Chal, L. Roiban, S. Meille, C. Olagnon, B. Yrieix, and G. Foray, “Multiscale structure of super insulation nano-fumed silicas studied by SAXS, tomography and porosimetry,” *Acta Materialia*, vol. 168, pp. 401–410, 2019.
- [138] T. Uchino, A. Aboshi, S. Kohara, Y. Ohishi, M. Sakashita, and K. Aoki, “Microscopic structure of nanometer-sized silica particles,” *Physical Review B*, vol. 69, no. 15, p. 155409, 2004.
- [139] G. Vaccaro, S. Agnello, G. Buscarino, M. Cannas, and L. Vaccaro, “Structural and luminescence properties of amorphous  $\text{SiO}_2$  nanoparticles,” *Journal of non-crystalline solids*, vol. 357, no. 8-9, pp. 1941–1944, 2011.
- [140] X. Yang, C. Huang, Z. Fu, H. Song, S. Liao, Y. Su, L. Du, and X. Li, “An effective Pd-promoted gold catalyst supported on mesoporous silica particles for the oxidation of benzyl alcohol,” *Applied Catalysis B : Environmental*, vol. 140, pp. 419–425, 2013.

- 
- [141] B. Bej, N. C. Pradhan, and S. Neogi, "Production of hydrogen by steam reforming of methane over alumina supported nano-nio/sio<sub>2</sub> catalyst," *Catalysis today*, vol. 207, pp. 28–35, 2013.
- [142] B. Chal, B. Yrieix, L. Roiban, K. Masenelli-Varlot, J.-M. Chenal, and G. Foray, "Nanostructured silica used in super-insulation materials (sim), hygrothermal ageing followed by sorption characterizations," *Energy and Buildings*, vol. 183, pp. 626–638, 2019.
- [143] F. Tang, L. Li, and D. Chen, "Mesoporous silica nanoparticles : synthesis, biocompatibility and drug delivery," *Advanced materials*, vol. 24, no. 12, pp. 1504–1534, 2012.
- [144] M. J. Sailor and J.-H. Park, "Hybrid nanoparticles for detection and treatment of cancer," *Advanced materials*, vol. 24, no. 28, pp. 3779–3802, 2012.
- [145] X. Chen, J. Jiang, F. Yan, S. Tian, and K. Li, "A novel low temperature vapor phase hydrolysis method for the production of nano-structured silica materials using silicon tetrachloride," *RSC Advances*, vol. 4, no. 17, pp. 8703–8710, 2014.
- [146] T. Yamada, M. Nakajima, T. Suemoto, and T. Uchino, "Formation and photoluminescence characterization of transparent silica glass prepared by solid-phase reaction of nanometer-sized silica particles," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 111, no. 35, pp. 12 973–12 979, 2007.
- [147] A. Stesmans, K. Clemer, and V. Afanas'ev, "Primary si 29 hyperfine structure of e centers in nm-sized silica : Probing the microscopic network structure," *Physical Review B*, vol. 77, no. 9, p. 094130, 2008.
- [148] R. Brueckner, "Properties and structure of vitreous silica. i," *Journal of non-crystalline solids*, vol. 5, no. 2, pp. 123–175, 1970.
- [149] B. Champagnon, V. Martinez, C. Martinet, R. Le Parc, and C. Levelut, "Density and density fluctuations anomalies of sio<sub>2</sub> glass : comparison and light-scattering study," *Philosophical Magazine*, vol. 87, no. 3-5, pp. 691–695, 2007.
- [150] D. D. S. Meneses, M. Eckes, L. Del Campo, C. N. Santos, Y. Vaills, and P. Echegut, "Investigation of medium range order in silicate glasses by infrared spectroscopy," *Vibrational Spectroscopy*, vol. 65, pp. 50–57, 2013.
- [151] F. L. Galeener, A. Leadbetter, and M. Stringfellow, "Comparison of the neutron, raman, and infrared vibrational spectra of vitreous si o 2, ge o 2, and be f 2," *Physical Review B*, vol. 27, no. 2, p. 1052, 1983.



- [152] O. Rozenbaum, D. D. S. Meneses, and P. Echegut, "Texture and porosity effects on the thermal radiative behavior of alumina ceramics," *International Journal of Thermophysics*, vol. 30, no. 2, pp. 580–590, 2009.
- [153] L. Bois, A. Bonhommé, A. Ribes, B. Pais, G. Raffin, and F. Tessier, "Functionalized silica for heavy metal ions adsorption," *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 221, no. 1-3, pp. 221–230, 2003.
- [154] R. Fuchs, "Optical properties of small-particle composites," in *AIP Conference Proceedings*, vol. 40, no. 1. American Institute of Physics, 1978, pp. 276–281.
- [155] P. Hudon and D. R. Baker, "The nature of phase separation in binary oxide melts and glasses. i. silicate systems," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 303, no. 3, pp. 299–345, 2002.
- [156] E. Nicoleau, S. Schuller, F. Angeli, T. Charpentier, P. Jollivet, A. Le Gac, M. Fournier, A. Mesbah, and F. Vasconcelos, "Phase separation and crystallization effects on the structure and durability of molybdenum borosilicate glass," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 427, pp. 120–133, 2015.
- [157] E. Culea, L. Pop, M. Bosca, T. Rusu, P. Pascuta, and S. Rada, "Ftir spectroscopic study of some lead germanate glasses," in *Journal of Physics : Conference Series*, vol. 182, no. 1, 2009, p. 012061.
- [158] P. L. Higby and I. D. Aggarwal, "Properties of barium gallium germanate glasses," *Journal of non-crystalline solids*, vol. 163, no. 3, pp. 303–308, 1993.
- [159] S. S. Bayya, B. B. Harbison, J. S. Sanghera, and I. D. Aggarwal, "BaO-ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-geo<sub>2</sub> glasses with enhanced properties," *Journal of non-crystalline solids*, vol. 212, no. 2-3, pp. 198–207, 1997.
- [160] J. M. Jewell, P. L. Higby, and I. D. Aggarwal, "Properties of BaO-r<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-geo<sub>2</sub> (r= y, al, la, and gd) glasses," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 77, no. 3, pp. 697–700, 1994.
- [161] A. Tsigara, L. Velli, A. Giannoudakos, C.-P. E. Varsamis, M. Kompitsas, N. A. Vainos, and E. Kamitsos, "Pulsed laser deposited lead-germanate glass systems," *Applied Physics A*, vol. 79, no. 4-6, pp. 1319–1321, 2004.
- [162] S. S. Bayya, J. S. Sanghera, and I. D. Aggarwal, "Optical transmission of bgg glass material," Oct. 23 2007, uS Patent 7,285,509.
- [163] E. Kamitsos, Y. Yiannopoulos, M. Karakassides, G. D. Chryssikos, and H. Jain, "Raman and infrared structural investigation of xrb<sub>2</sub>O(1-x)geo<sub>2</sub> glasses," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 100, no. 28, pp. 11 755–11 765, 1996.

- 
- [164] D. Di Martino, L. Santos, A. Marques, and R. Almeida, "Vibrational spectra and structure of alkali germanate glasses," *Journal of non-crystalline solids*, vol. 293, pp. 394–401, 2001.
- [165] D. McKeown and C. Merzbacher, "Raman spectroscopic studies of ba<sub>0</sub>-ga<sub>2</sub>o<sub>3</sub>-geo<sub>2</sub> glasses," *Journal of non-crystalline solids*, vol. 183, no. 1-2, pp. 61–72, 1995.
- [166] T. Skopak, P. Hée, Y. Ledemi, M. Dussauze, S. Kroeker, T. Cardinal, E. Fargin, and Y. Messaddeq, "Mixture experimental design applied to gallium-rich gao<sub>3</sub>/2-geo<sub>2</sub>-nao<sub>1</sub>/2 glasses," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 455, pp. 83–89, 2017.
- [167] J. Zhong and P. J. Bray, "Determination of gallium coordination in cesium gallate glasses by high-resolution pulsed nmr," *Journal of non-crystalline solids*, vol. 94, no. 1, pp. 122–132, 1987.
- [168] S. Sakka, H. Kozuka, K. Fukumi, and F. Miyaji, "Structures of gallate, aluminate and titanate glasses," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 123, no. 1-3, pp. 176–181, 1990.
- [169] E. Kamitsos, Y. Yiannopoulos, C. Varsamis, and H. Jain, "Structure-property correlation in glasses by infrared reflectance spectroscopy," *Journal of non-crystalline solids*, vol. 222, pp. 59–68, 1997.
- [170] M. Micoulaut, L. Cormier, and G. Henderson, "The structure of amorphous, crystalline and liquid geo<sub>2</sub>," *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 18, no. 45, p. R753, 2006.
- [171] T. Gross and M. Tomozawa, "Fictive temperature of geo<sub>2</sub> glass : its determination by ir method and its effects on density and refractive index," *Journal of non-crystalline solids*, vol. 353, no. 52-54, pp. 4762–4766, 2007.
- [172] L. Santos, L. Wondraczek, J. Deubener, and R. Almeida, "Vibrational spectroscopy study of niobium germanosilicate glasses," *Journal of non-crystalline solids*, vol. 353, no. 18-21, pp. 1875–1881, 2007.
- [173] T. Skopak, S. Kroeker, K. Levin, M. Dussauze, R. Méreau, Y. Ledemi, T. Cardinal, E. Fargin, and Y. Messaddeq, "Structure and properties of gallium-rich sodium germano-gallate glasses," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 123, no. 2, pp. 1370–1378, 2018.
- [174] M. Gaafar, N. Abd El-Aal, O. Gerges, and G. El-Amir, "Elastic properties and structural studies on some zinc-borate glasses derived from ultrasonic, ft-ir and x-ray techniques," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 475, no. 1-2, pp. 535–542, 2009.

- [175] D. W. Mackowski, “Analysis of radiative scattering for multiple sphere configurations,” *Proceedings of the Royal Society of London. Series A : Mathematical and Physical Sciences*, vol. 433, no. 1889, pp. 599–614, 1991.
- [176] —, “Electrostatics analysis of radiative absorption by sphere clusters in the rayleigh limit : application to soot particles,” *Applied optics*, vol. 34, no. 18, pp. 3535–3545, 1995.

## LISTE DES CONGRÈS NATIONAUX ET INTERNATIONAUX

- Etude des propriétés thermo-optiques des matériaux nanostructurés; Domingos De Sousa Meneses, Cédric Blanchard, **Alima Nzie**. 11èmes Journées d'Etudes en Rayonnement Thermique (JERT 2017), **Orléans, France (23-24 November 2017)**.
- Thermal radiative properties of heterogeneous materials with complex structures; Domingos De Sousa Meneses, **Alima Nzie**, Olivier Rozenbaum, Cédric Blanchard, Leire del Campo, Patrick Echegut. 1st International Momentom Congress, Eurotherm-Cascais, **Portugal (April 11-13, 2018)**.
- Comportement thermo-optique des milieux hétérogènes : Mesure et restitution par différentes techniques d'homogénéisation; **Alima Nzie**, Cédric Blanchard, Domingos De Sousa Meneses, 1ère Journée Jeunes Chercheurs Matière et Plasma (J2C), **Orléans, France (April 20, 2018)**.
- Evaluation of the electromagnetic behaviors of porous media by combining optical measurements and Bergman theory; **Alima Nzie**, Cédric Blanchard, Domingos De Sousa Meneses. 2th Young Researchers in Matter and Plasma Day. **Blois, France, (April 3 - 4, 2019)**.
- Dielectric properties and spatial distribution of amorphous SiO<sub>2</sub> nanoparticles; **Alima Nzie**, Cédric Blanchard, Domingos De Sousa Meneses. The 93rd Annual Meeting of the German Society of Glass Technology (DGG) in conjunction with the French Union for Science and Glass Technology (USTV) Annual Meeting,

Nuremberg, Germany (May 13-15, 2019).

- Dielectric properties and Bergman's spectral representation of the SiO<sub>2</sub> nanoparticles; **Alima Nzie**, Cédric Blanchard, Domingos De Sousa Meneses. The 5th edition of Nanotech France 2019 International Conference and Exhibition, **Paris, France (June 26-28, 2019)**.
- Microstructure and diélectric properties of the nanopowders by using optical measurements and Bergman theory; **Alima Nzie**, Cédric Blanchard, Domingos De Sousa Meneses. 1st Annual Day of GDR TAMARYS, **Nantes, France (July 1-3, 2019)**.
- Mesures et modélisation des propriétés optiques et structurales des verres de gallo-germanates de zinc; **Alima Nzie**, Cédric Blanchard, Domingos De Sousa Meneses. Deuxièmes journées annuelles du GDR TAMARYS, **plateforme whova, Orléans, France (23-25 Novembre 2020)**.

PUBLICATIONS

# Retrieval of dielectric and structural properties of amorphous SiO<sub>2</sub> nanopowder based on optical measurements and Bergman's spectral representation theory

Cite as: J. Appl. Phys. 126, 104304 (2019); doi: 10.1063/1.5091832

Submitted: 26 February 2019 · Accepted: 22 August 2019 ·

Published Online: 11 September 2019



View Online



Export Citation



CrossMark

Alima Nzie,<sup>a)</sup>  Cédric Blanchard, Cécile Genevois, and Domingos De Sousa Meneses 

## AFFILIATIONS

CNRS, CEMHTI UPR3079, University of Orléans, F-45071 Orléans, France

<sup>a)</sup> Author to whom correspondence should be addressed: [alima.nzie@cnrs-orleans.fr](mailto:alima.nzie@cnrs-orleans.fr)

## ABSTRACT

The dielectric and structural properties of an amorphous SiO<sub>2</sub> nanopowder have been characterized in the framework of Bergman's spectral representation. The methodology used in this paper is based on the acquisition of reflectivity spectra from a set of nanopowder pellets with different levels of porosity and the measurement of the transmittance spectra of KBr pellets containing low levels of silica nanoparticles. The fit of the spectra was performed with a dielectric function model through the solution of a nonlinear optimization problem including all the experimental data. In addition to the optical properties, the complete analysis also provided an accurate estimate of the total porosity of pellets and evaluated the percolation of the silica agglomerates in the porous matrix. A comparison with the predictions obtained by other mixing formulas clearly demonstrates that Bergman's theory is the most appropriate for treating this type of powder.

Published under license by AIP Publishing. <https://doi.org/10.1063/1.5091832>

## INTRODUCTION

There are currently new elaboration paths<sup>1-4</sup> and technological advances<sup>5-7</sup> that enable the creation of complex structures that can incorporate a mixture of phases and designs of different scales. These complex materials can lead to the emergence of new electromagnetic behaviors and allow for the optimization of material properties for targeted applications. For example, they can be used for the development of high-performance sensors or increased absorption efficiency in solar panels. Growing interest in these materials explains the rapid increase in scientific publications<sup>8-11</sup> aimed at understanding the physical mechanisms behind unusual behaviors. Specific effective medium approaches like those of Maxwell-Garnett,<sup>12</sup> Hinsen and Felderhof,<sup>13</sup> Bruggeman,<sup>14</sup> Lichtenecker,<sup>15</sup> and the more general framework proposed by Bergman<sup>16,17</sup> allow for the prediction of the dielectric properties of composites. This does assume that the systems are homogenizable, i.e., the typical size of the material heterogeneities becomes much smaller than the wavelength of the radiation.<sup>18,19</sup> Examples of composites belonging to this category are nanoscale demixed glasses or

glass-ceramics<sup>20,21</sup> (present in applications like amplifiers, electro-optical devices, and telescope mirrors), optical fibers<sup>22</sup> (used for laser remote sensing or to produce temperature sensors), nanoporous alumina absorbers<sup>23</sup> (present in thermoelectric and thermophotovoltaic energy conversion devices), aligned carbon nanotubes<sup>24</sup> (integrated in thermophotovoltaic systems and absolute radiometry), and so on. In most of the listed applications, nano-objects represent the active part of the devices. Optimizing their quantity, size distribution, morphology, and spatial distribution in a matrix is essential for targeting high performances.

Knowledge of the dielectric functions of the different phases that constitute these complex structures is of paramount importance to understand the electromagnetic behavior of mixtures and to optimize their overall performances. Since the physical properties of nano-objects or nanoaggregates can be quite different from their bulk equivalents, due to confinement effects or the presence of structural defects, it is useful to be able to determine their dielectric functions. This can be done based on the measurement of the optical response of a two-component mixture for which the dielectric function of the second component is known.<sup>25</sup> In addition, an

estimation of the morphology and spatial distribution of the phases of a two-component mixture can be extracted when the dielectric functions of the mixture and each of the components are known.<sup>26–28</sup>

The objective of this paper is to develop a new methodology, based on experimental and numerical tools, that allows for the evaluation of the effective dielectric function of nanostructured porous media. Based on this knowledge, the goal is to access the dielectric function of the homogeneous phase as well as chemical and structural information. Indeed, measuring the optical response directly on a nanoparticle is difficult. However, it is possible to measure that of a pellet made from a large amount of nanoparticles and then deduce the optical response of a nanoparticle based on this method. This work focuses specifically on the analysis of the electromagnetic response of a binary mixture using Bergman's theory.<sup>16,17</sup> Bergman's mathematical framework separates functional dependence on the spatial distribution of matter [through a spectral density function (SDF)] and the material parameter, which is a function of the dielectric properties of the involved phases.

This method is illustrated by the analysis of measurements performed on a series of silica pellets manufactured from the same nanopowder. In fact, pure amorphous silica is widely used in many fields, such as microelectronics and chromatography. Several works<sup>29,30</sup> have characterized its optical and radiative properties. The complex refractive index of bulk SiO<sub>2</sub> glass is well known,<sup>31</sup> but that of silica nanostructures is not.

For the present study, we have characterized an amorphous SiO<sub>2</sub> nanopowder experimentally and numerically. For the experimental part, the nanopowder was observed through transmission electron microscopy (TEM), allowing us to evaluate the size, morphology, and interaction between particles. We manufactured amorphous silica pellets with different levels of porosity and then measured their optical response (room temperature reflectivity) using Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) to determine the effective dielectric permittivity of the material as a whole. To analyze the results, we implemented numerical models of homogenization theories (those of Bergman, Maxwell-Garnett, Bruggeman, Felderhof, and Lichtenecker) using the FOCUS software developed in our laboratory. Finally, we extracted the dielectric function of the silica nanophase and the spectral density function (SDF) associated with these nanomaterials by employing the Bergman representation of effective media.

## MATERIALS AND METHODS

### Manufacturing samples

SiO<sub>2</sub> pellets of 13 mm diameter were prepared from an amorphous silicon oxide powder (366 mg each), commercialized by IOLITEC (99.9% purity) with an average particle size ranging from 20 nm to 60 nm. We were able to obtain a set of five pellets of different levels of porosity by pressing the same amount of powder at the following pressures: 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, and 1 ton. This was done with a manual hydraulic press. The level of pressure  $P$  used for the compaction was employed to designate the samples:  $P_{0.2t}$ ,  $P_{0.4t}$ ,  $P_{0.6t}$ ,  $P_{0.8t}$ , and  $P_{1t}$ . Attempts to elaborate samples at higher pressures led to a systematic breaking of the formed pellets. This

**TABLE I.** Parameter values employed to fit reflectivity spectra means and measured height ( $h$ ) and filling factors obtained by density measurements ( $f_{DM}$ ) and from the Bergman theory ( $f$ ) for each sample.

Pressure (t)	$A_0$	$A_{m_j}$	$h$ (mm)	$f_{DM}$ (%)	$f$ (%)
0.2	0.049	0.069	$3.55 \pm 0.03$	$11.4 \pm 0.1$	$11.8 \pm 0.5$
0.4	0.058	0.102	$2.35 \pm 0.03$	$16.9 \pm 0.3$	$16.0 \pm 0.6$
0.6	0.085	0.146	$1.72 \pm 0.04$	$23.1 \pm 0.6$	$23.0 \pm 0.6$
0.8	0.092	0.163	$1.55 \pm 0.04$	$25.5 \pm 0.7$	$25.3 \pm 0.5$
1	0.099	0.181	$1.41 \pm 0.05$	$28.0 \pm 0.9$	$27.8 \pm 0.6$

indicates that the highest level of compaction of the powder was achieved.

The thicknesses of the pellets were measured optically with a microscope equipped with a motorized micrometer z-stage. These values and the density of amorphous silica<sup>32,33</sup> made it possible to deduce their filling factors (see Table I).

Two supplementary samples were produced through the KBr method for transmittance measurements. The first KBr pellet ( $K_{0.5}$ ) contained 0.5% of silica nanopowder and was pressed at 8 tons. The second ( $K_X$ ) had a higher dilution and only contained some traces of silica nanopowder.

### Microstructural characterization

X-ray diffraction (XRD) measurements of the SiO<sub>2</sub> nanopowder were performed on a D8 Advance Bruker diffractometer (Cu K $\alpha$  radiation with  $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$ ) equipped with a LYNXEYE detector (Bragg Brentano geometry). The diffraction diagram was recorded in the range of  $15^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$  at room temperature with a  $0.01952^\circ$  step size.

Transmission electron microscopy (TEM) was used to observe the nanostructure of amorphous SiO<sub>2</sub> in order to determine its spatial arrangement, connectivity, and morphology. The sample was first dispersed in ethanol, and a drop of the solution was deposited onto a carbon-coated copper grid. Images were collected using a Philips CM20 transmission electron microscope equipped with an EDAX EDS analyzer and operating at 200 keV.

### Optical measurements

The specular reflectivity spectra of the SiO<sub>2</sub> pellets were recorded using a Bruker Hyperion 3000 microscope connected to a Vertex 80v spectrometer, working under vacuum, from  $400$  to  $2000 \text{ cm}^{-1}$ . Measurements were performed with an instrumental resolution of  $4 \text{ cm}^{-1}$  and using the internal reference of the microscope (gold mirror). The reference and sample fluxes were acquired with a Mercury Cadmium Telluride (MCT) detector through a  $15\times$  Cassegrain objective with a numerical aperture of  $0.4$ .<sup>34</sup>

Normal hemispherical (NH) reflectivity spectra were recorded using a 6-in. (infragold) integrating sphere coupled with a Bruker Vertex 70 spectrometer purged with dry air. The data were collected in the middle infrared (MIR) range from  $500$  to  $2000 \text{ cm}^{-1}$  using a global source with an aperture of  $3.5 \text{ mm}$ , a Ge/KBr beam splitter, and an MCT detector. The spectra were computed using the following expression, which allowed us to remove the parasite



contributions included in the measured fluxes,

$$\rho(\omega) = \frac{FT(I_S - (I_H - I_0))}{FT(I_M - (I_H - I_0))}, \quad (1)$$

where  $I_S$ ,  $I_M$ ,  $I_H$ , and  $I_0$  correspond to the interferograms of the measured flux of the sample, a reference mirror, the hole without sample, and the sample without a global source, respectively. In this equation,  $FT$  stands for Fourier transform. Normal hemispherical reflectivity measurements were conducted with an instrumental resolution of  $4 \text{ cm}^{-1}$ . We reproduced the specular reflectivity at normal incidence of amorphous silica pellets in the opacity domain, using the Fresnel relationship for a semi-infinite medium,

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\epsilon_{eff}(\omega)} - 1}{\sqrt{\epsilon_{eff}(\omega)} + 1} \right|^2. \quad (2)$$

In the investigated spectral range, one should consider that samples behave as semi-infinite media because the penetration depth of the electromagnetic radiation inside each one is quite small. The parameters of Eq. (2) used to fit the experimental data are those included in the expression of the effective dielectric function ( $\epsilon_{eff}$ ). In the case of Bergman's theory, there are structural parameters that originate from the expression used to build the spectral density function and another set of parameters appearing in the physical models used to reproduce the unknown dielectric functions of the homogeneous phases. For porous materials built with a glass nanopowder, the only unknown dielectric function is that of the glass. It was demonstrated that a dielectric function model including causal Gaussian components is well suited to handle such compounds.<sup>35</sup> The model was implemented with a homemade software (FOCUS, and a nonlinear optimization of the parameters was performed with the Levenberg-Marquardt algorithm).<sup>36,37</sup>

Transmittance measurements were also performed on the KBr pellets with the Vertex 80v spectrometer. These measurements are not complementary to the ones performed in reflectivity mode on pure silica pellets. They constitute a key part of the entire analysis method given that the use of different levels of material dilution allows one to obtain an accurate estimation of the spectral profile of the absorption coefficient of the silica nanopowder. These supplementary data bring new and strong constraints to the optimization problem and make it not ill conditioned.

The fit of the transmittance spectra of the KBr pellets was performed with the following modified Beer-Lambert model:

$$T(\omega) = \tau_0(\omega) \exp(-cK(\omega)d), \quad (3)$$

where  $\tau_0$  is a smooth baseline taking into account the interface reflectivity of the pellet and residual light scattering. The function  $K(\omega) = 4\pi\Im(\sqrt{\mathcal{E}(\omega)})\omega$  represents the absorption coefficient of the nanopowder whose dielectric function is  $\mathcal{E}$ ,  $c$  allows to fix the concentration of nanopowder, and  $d$  stands for the pellet thickness.

The use of different kinds of pellets based on the same material and several characterization techniques in their infrared responses constitutes a robust and efficient method of extracting both the dielectric function of the silica nanopowder and the spectral density functions of the composites.

### Homogenization theories and the spectral density function

Effective medium approximations<sup>1,38</sup> (EMAs) are applicable under two conditions. First, the size of the structure composing the mixture must be large enough compared to the size of its heterogeneities in order to locally preserve their electromagnetic behavior. Second, the size of the heterogeneities must be small compared to the wavelength of the interacting radiation. A composite satisfying these assumptions can be homogenized. For this paper, several EMAs were tested for the analysis of the optical response of amorphous  $\text{SiO}_2$  pellets.

### Bergman's theory

A general homogenization theory proposed by Bergman<sup>16,17</sup> relates the effective dielectric function  $\epsilon_{eff}$  of the composite to dielectric functions of the components forming the mixture ( $\epsilon_i$ ,  $\epsilon_m$ ) and the spectral density function ( $m_f$ ), which represents a geometric descriptor taking into account the spatial distribution of matter within the mixture. The relation<sup>26,39,40</sup> between these quantities is mathematically expressed by a function  $F$  as follows:

$$F(s) = 1 - \frac{\epsilon_{eff}}{\epsilon_m} = \frac{A_0}{s} + \int_{0^+}^1 \frac{m_f(z)}{s-z} dz, \quad (4)$$

where  $\epsilon_m$  and  $\epsilon_i$  are the dielectric functions of the matrix and the inclusions, respectively, and  $s = \frac{\epsilon_m}{\epsilon_m - \epsilon_i}$  represents the material parameter.  $A_0$  designates the percolation strength of the inclusions.<sup>10,41</sup> These quantities satisfy the following equation:

$$\int_{0^+}^1 m_f(z) dz + A_0 = f. \quad (5)$$

In this expression, the zeroth moment of  $m_f$  is related to the filling factor  $f$ , which represents the volume fraction occupied by the inclusions.

The strength of this theory lies in the mathematical separation of the influence of the intrinsic properties of the building materials from the influence related to the spatial distribution of matter. Regardless of the microstructure or the chemical composition of the heterogeneous medium, one can determine one of the four quantities ( $\epsilon_i$ ,  $\epsilon_m$ ,  $\epsilon_{eff}$ ,  $m_f$ ) if the three others are already known.

### Maxwell-Garnett EMA

This approximation<sup>12,42</sup> can be applied to a binary mixture consisting of a host matrix with embedded isolated spherical inclusions undergoing weak interactions between each other. According to these hypotheses, the dielectric function  $\epsilon_{eff}$  of the effective

medium can be evaluated based on the following expression:

$$\frac{\epsilon_{eff} - \epsilon_m}{\epsilon_{eff} + 2\epsilon_m} = f \frac{\epsilon_i - \epsilon_m}{\epsilon_i + 2\epsilon_m}. \quad (6)$$

The spectral density function  $m_f$  of this theory takes the following form:

$$m_f(z) = f \delta\left(z - \frac{1-f}{3}\right), \quad (7)$$

where  $\delta$  stands for the Dirac delta function. If we consider ellipsoids interacting in a mean local field, Maxwell-Garnett's approximation is no longer valid. Calame *et al.*<sup>8</sup> have also demonstrated that Maxwell-Garnett's model is uncertain for high-inclusion concentrations.

### Felderhof EMA

Hinsen and Felderhof<sup>13</sup> considered a large system in which a set of identical polarizable spheres ( $\epsilon_i$ ) are randomly distributed in a homogeneous matrix ( $\epsilon_m$ ). Their numerical simulations considered high-order multipole interactions between spheres for seven filling factors ranging from 0.05 to 0.5. The model is a significant improvement to the Maxwell-Garnett EMA,<sup>13,43</sup> and the evaluation of the associated effective dielectric function can be performed with the tabulated values of the response scalar  $G_s$  as given in Ref. 13,

$$\frac{\epsilon_{eff} - \epsilon_m}{\epsilon_{eff} + 2\epsilon_m} = \frac{1}{3} G_s. \quad (8)$$

The spectral density function can be deduced from the vanishing limit of  $\beta$  with the following expression:

$$m_f(z) = \frac{1}{\pi} \lim_{\beta \rightarrow 0} G(z - i\beta), \quad G = \frac{-G_s}{1 - \frac{1}{3} G_s}. \quad (9)$$

### Bruggeman EMA

In this approximation,<sup>14</sup> all the components are treated symmetrically. The approximation can be used to compute the effective dielectric behavior of composites with filling factors ranging from 0 to 1 by applying the relationship,

$$(1-f) \frac{\epsilon_m - \epsilon_{eff}}{\epsilon_m + 2\epsilon_{eff}} + f \frac{\epsilon_i - \epsilon_{eff}}{\epsilon_i + 2\epsilon_{eff}} = 0. \quad (10)$$

The derivation of the Bruggeman spectral density function is reported elsewhere.<sup>44,45</sup> Its expression is given by Eq. (10),

$$m(z) = \frac{3f-1}{2f} H(3f-1)\delta(z) + \frac{3}{4\pi f z} \sqrt{(z-z_-)(z_+-z)} H(z-z_-) H(z_+-z), \quad (11)$$

where  $z_{\pm} = \frac{1}{3}(1+f \pm 2\sqrt{2f(1-f)})$  and  $H$  designates the Heaviside function.

### Lichtenecker EMA

This EMA is a logarithmic mixture formula introduced by Lichtenecker<sup>15</sup> in 1926. The theory assumes that the effective dielectric function of the considered composite satisfies the following equation:

$$\epsilon_{eff}^{\alpha} = (1-f)\epsilon_m^{\alpha} + f\epsilon_i^{\alpha}, \quad (12)$$

in which  $\alpha$  varies within the  $[-1, 1]$  range. The value of the exponent  $\alpha$  is specified by the system microgeometry, while the bounds of  $\alpha$  correspond to Wiener's limits.<sup>46</sup> For the particular value  $\alpha = 1/3$ , one obtains the Landau-Lifshitz/Looyenga EMA (LLL).<sup>9,47</sup> The spectral density function associated with LLL was determined by Sturm *et al.*<sup>44</sup> Furthermore, it has been demonstrated that the spatial distribution of matter associated with LLL is more appropriate for dealing with porous materials than Bruggeman and Maxwell-Garnett's EMA.<sup>4</sup> In addition, by considering many  $\alpha$  values, Goncharenko *et al.*<sup>48</sup> have demonstrated that Lichtenecker's equation describes only composites with a specific topology.

## RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1 presents the diffractogram of the SiO<sub>2</sub> nanopowder recorded at room temperature. As reported elsewhere,<sup>49</sup> the commercial powder is of an amorphous nature. This is confirmed by the presence of a broad diffuse peak at  $2\theta = 20^{\circ} - 25^{\circ}$  in the XRD pattern and the lack of sharp peaks.

The TEM images collected at 200 keV demonstrate the morphology and particle size distribution of SiO<sub>2</sub> nanoparticles. As can be seen in Fig. 2, the silica nanopowder is composed of small, dense, and spherical particles that are highly interconnected. The large aggregates, corresponding to the dark areas, originate from

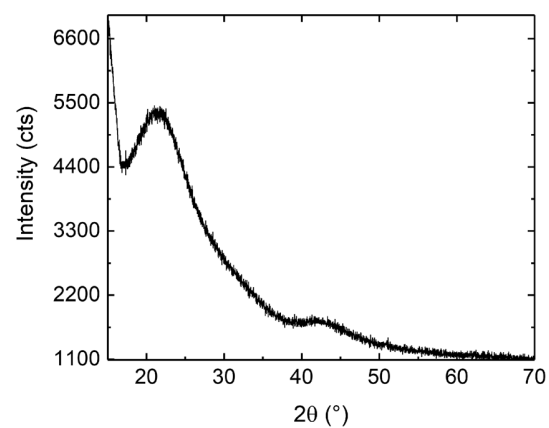
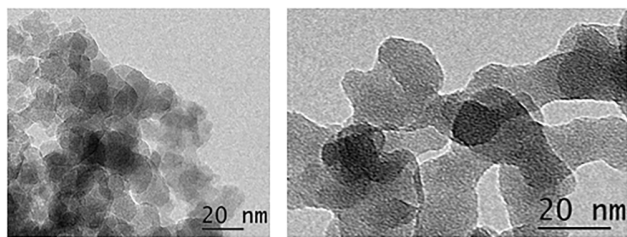


FIG. 1. X-ray diffraction pattern of IOLITEC silica nanopowder. Broad diffuse peaks reveal the amorphous nature of silica nanoparticles.



**FIG. 2.** TEM images, in bright-field mode, illustrating the morphology and size distribution of particles composing the silica nanopowder. The image on the right evidences the presence of strong interconnections between particles leading to highly porous and rigid nanoaggregates.

the overlap of spheres. These superstructures are rigid and include a high amount of opened nanoporosities. The presence of such pores and rigid entities explains the low filling factors of the pellets and the impossibility of forming denser samples at higher pressures. The achievement of higher filling factors would require a collapse of the superstructures.

In order for us to characterize the homogeneity of the pellets, a mapping of the infrared response was carried out on an area of  $5 \times 5 \text{ mm}^2$  of each sample. The specular reflection measurements were recorded with a Hyperion 3000 infrared microscope on a regular square grid comprising  $5 \times 5$  points. Each acquisition, an average of 64 scans, was performed in the wavenumber range ( $470\text{--}2000 \text{ cm}^{-1}$ ) on a surface of  $200 \times 200 \mu\text{m}^2$ , centered on a point of the grid.

The dispersion that is particularly visible around the maximum of the reflection spectrum (Fig. 3) at  $1100 \text{ cm}^{-1}$  highlights that the volume near the surface of the samples is not perfectly uniform. This may be due to small differences in the level of compaction of the nanopowder in the vicinity of the different points of the grid or due to the presence of surface defects, such as scratches within the probed spot. With increasing pressure, the relative dispersion of the spectra clearly diminishes. Above 0.6 ton, the dispersion becomes small enough to consider the pellet response uniform. The decrease in total porosity leads to smoother pellet surfaces, which is confirmed by visual inspection. In the reported spectral range, the typical penetration depth of radiation, given by the inverse of the absorption coefficient of the effective medium, is quite small, and only a thin layer of matter close to the interface produces the infrared response of the pellet. The reflection bands signal the strong absorption mechanisms leading to the significantly high values of the absorption coefficient. Near these peaks, the spectral response is sensitive to the surface roughness. It is, therefore, essential to avoid scratches during sample preparation. For the sake of clarity, the means of the reflectivity spectra of each pellet are summarized in Fig. 3(f). Silica samples reflect more with decreasing porosity. In the spectral range, where the vibrational motions of the silicate network ( $470\text{--}2000 \text{ cm}^{-1}$ ) are acting, the pellets are opaque. Their optical properties are mainly fixed by the bending and stretching motions of the  $\text{SiO}_4$  tetrahedron. In this range, the reflectivity spectrum is essentially a characteristic of the surface of the material.<sup>50</sup>

For verification that the scattering of the light remains unimportant, i.e., it does not appreciably affect the specular reflectivity measurements, normal hemispherical (NH) reflection measurements also need to be performed on the  $P_{0.2t}$  and  $P_{1t}$  pellets. In Fig. 4, the NH reflection data are compared to the specular reflectivity spectra acquired with the microscope. Due to the low level of reflectivity of the two samples (a low percentage), the signal to noise ratio of the NH reflection is rather poor. Despite this, both types of measurements align quite closely, which is the evidence of negligible light scattering. Thus, homogenization is applicable to these pellets.

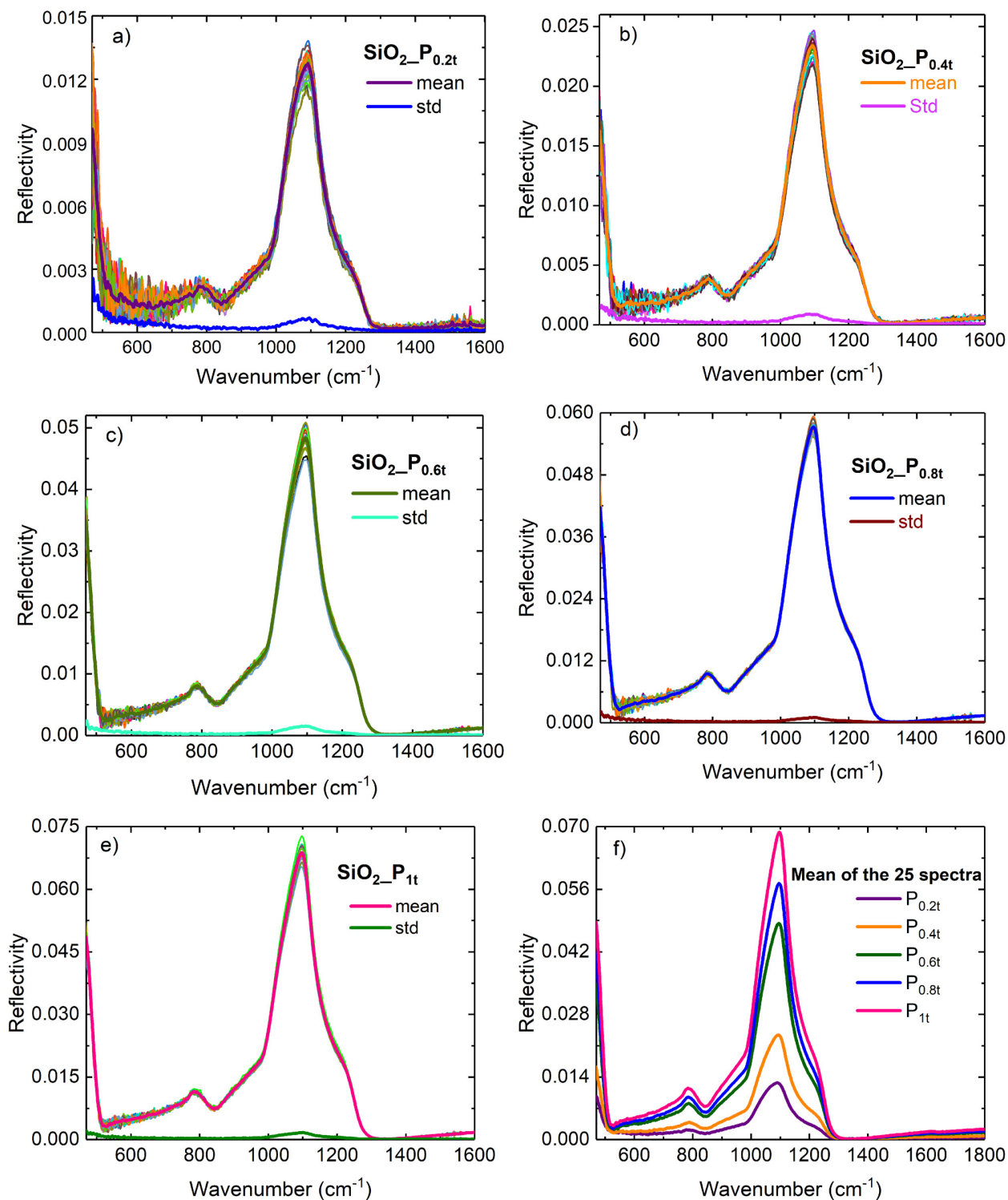
The following section describes how the pellets were characterized based on the mean of the spectra acquired for each sample. A first treatment of the experimental data was conducted within the framework of Bergman's theory. One of the four quantities that appeared in Eq. (4) is already known. This is the dielectric function of the matrix of the composites, which in our case is that of the porosity and is equal to one ( $\epsilon_m = 1$ ). The next step was to determine the dielectric function of the silica nanoparticles  $\epsilon_i$  and the spectral density functions  $m_f$  of the set of samples by fitting the experimental data, i.e., the mean of the reflectivity spectra [Fig. 3(f)] and the absorption profiles of the nanopowder depicted in the transmittance spectra of the KBr pellets (Fig. 5). This was done by solving the associated nonlinear optimization problem, which is defined by Eqs. (2)–(4), through least square fitting as well as transmittance and reflectivity spectra. As mentioned before,  $\epsilon_i$  is reproduced by a Gaussian dielectric function model.<sup>35</sup>

The spectral dependence of the two transmittance spectra is essentially fixed by the absorption coefficient of the nanopowder, and accordingly, they provide efficient constraints for the quantitative extraction of the dielectric function of the nanopowder. As is displayed in Fig. 5, the  $\epsilon_i$  solution of the complete optimization problem provides successful fits of the transmittance spectra.

Additionally, the results presented in Fig. 6 confirm that this  $\epsilon_i$  also reproduces the reflectivity response of all the pure silica pellets. Such agreement between experiments and fits is a clear indication of the effectiveness of Bergman's theory in dealing with the infrared response of these types of heterogeneous materials, especially in the region of the resonances ( $800\text{--}1300 \text{ cm}^{-1}$ ) for which the fits are almost perfect. Nevertheless, one can observe a tiny shift at low and high frequencies, particularly for the samples with important porosity. Its impact is maximum for sample  $P_{0.2t}$  whose higher reflectivity level is around 1%. Since this pellet practically does not reflect, the associated measured flux is close to the detectivity limit of the apparatus, which is, therefore, particularly sensitive to a low background contribution from the instrumentation.

The dielectric function of the silica nanopowder  $\epsilon_i$  is illustrated in Fig. 7 and is compared with that of the conventional vitreous silica reported in the previous literature.<sup>30</sup>

The associated curves are globally similar. This is another proof of the amorphous nature of the silica nanoparticles. However, there are also important differences at some wavenumbers that confirm that the nanoparticles' response is not that of bulk vitreous silica. For instance, a supplementary absorption band is observed between  $880$  and  $1000 \text{ cm}^{-1}$ . The appearance of this new contribution to absorption is concomitant with the weakening



**FIG. 3.** Specular reflectivity spectra of amorphous SiO<sub>2</sub> pellets compacted at different pressure levels. Broad lines are the means and standard deviations (std) of a total of 25 spectra recorded for each sample. (f) presents the mean of the 25 spectra for each sample.

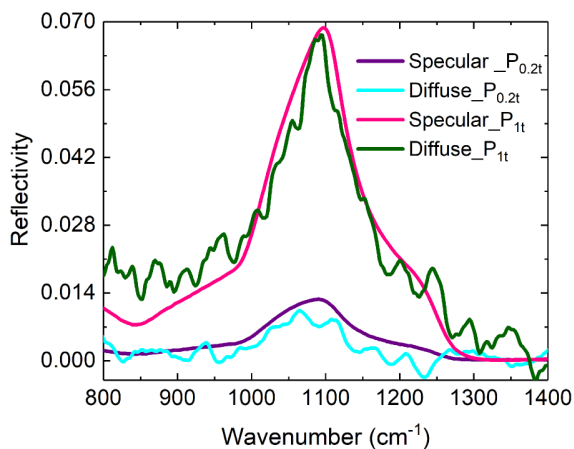


FIG. 4. Specular and normal hemispherical (NH) reflection spectra of two silica pellets pressed at 0.2 and 1 ton. The quasisuperposition of specular and NH curves confirms that light scattering by the surface of the samples is negligible.

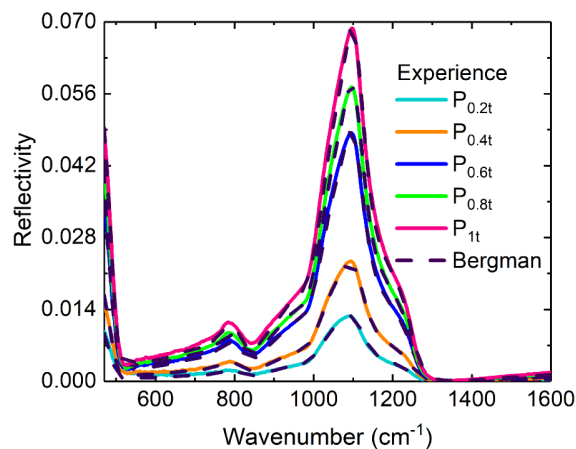


FIG. 6. Experimental reflectivity spectra means of the silica pellets elaborated at different pressures (full lines) and their fit based on Bergman's theory (dotted lines).

of the amplitude between 1000 and 1100  $\text{cm}^{-1}$ . The origin of this spectral weight transfer comes from a partial depolymerization of the vitreous silicate network. The decrease of the absorption band, between 1000 and 1100  $\text{cm}^{-1}$ , signals the diminution of bridging oxygen (Si-O-Si) and of the associated population of  $\text{SiO}_4$  tetrahedra, including four bridging oxygen atoms, also called  $\text{Q}^4$  species.<sup>51</sup> This type of tetrahedra, and more particularly their asymmetric stretching motions, is responsible for this absorption mode. The absence of one or several bridging oxygen atoms in a  $\text{SiO}_4$  tetrahedron leads to the creation of new structural units called  $\text{Q}^{n<4}$ . The

consequence is a small shift toward lower wavenumbers of their asymmetric stretching vibrations and, thus, to the appearance of shoulder bands in the spectra. As has been demonstrated in a previous text by Naji *et al.*,<sup>29</sup> the presence of a band between 880 and 1000  $\text{cm}^{-1}$  is due to the presence of  $\text{Q}^3$  (980–1000  $\text{cm}^{-1}$ ) and  $\text{Q}^2$  (950–920  $\text{cm}^{-1}$ ) structural units. In the case of silica nanopowder and its elaboration process, such defects may be present both on the surface and within the nanoparticles. The electroneutrality charge of nonbridging oxygen is mainly ensured by the connection of Si-O bonds to hydrogen, which forms hydroxyl groups.

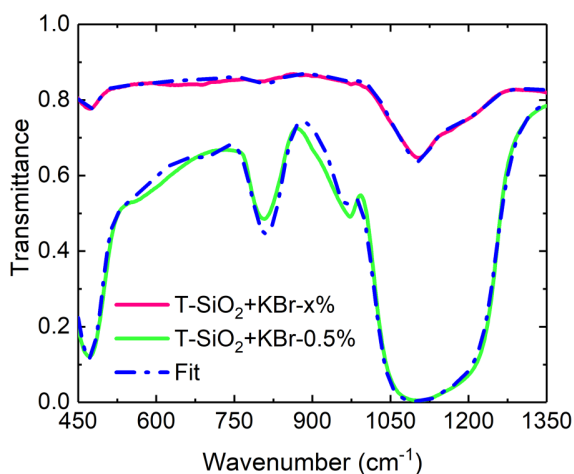


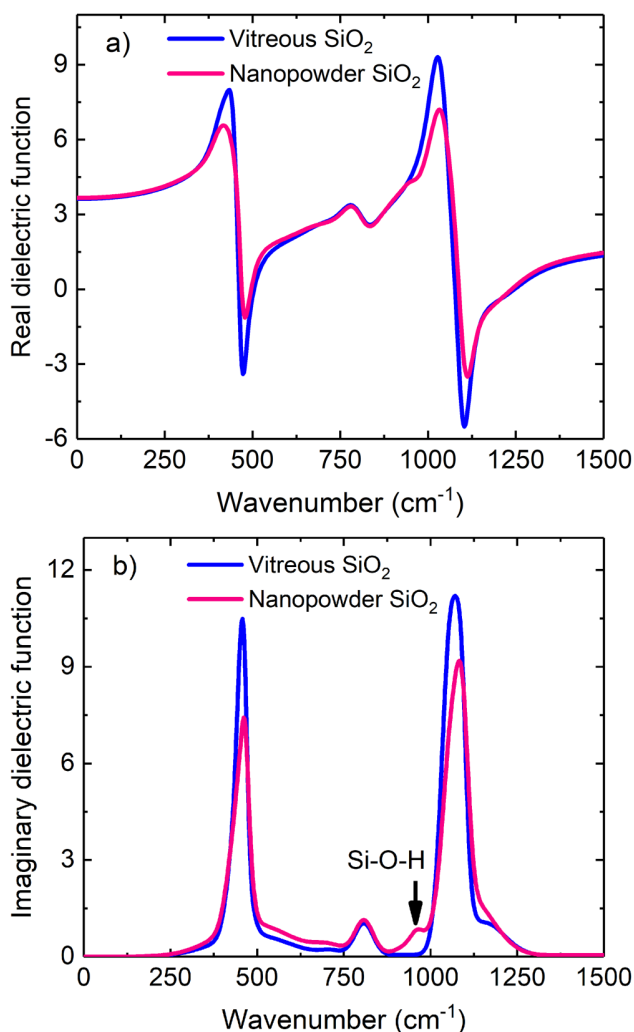
FIG. 5. Transmittance measurements on pellets containing 0.5% (green curve) and some traces noted  $x\%$  (pink curve) of the  $\text{SiO}_2$  nanopowders embedded in a KBr matrix. The dotted curves are fits of the spectra and are created using Eq. (3).

The remaining unknown quantity appearing in Bergman's representation, the SDF ( $m_f$ ), was also determined for each pellet during the optimization process. In order to extract the SDF, we used the following model:

$$A_{m_f} = \int_{0^+}^1 m_f(z) dz = A_{m_f} \int_{0^+}^1 g(z) dz. \quad (13)$$

The following definition was used:  $\int_{0^+}^1 g(z) dz = 1$ . For Eq. (3), there is a strong assumption that all  $m_f$  are characterized by the same  $z$  dependence as that of the  $g$  function. This assumption works well in practice, which is not surprising since all pellets are made from the same silica nanopowder. The fits reported in Fig. 7 were obtained through adjustments to a few parameters:  $A_0$ , which controls the percolation strength;  $A_{m_f}$ , which takes into account the weight of the nonpercolative contribution; and the  $g$  function. We reproduced the latter function using a piecewise interpolation algorithm, which was found independently by Fritsch and Carlson.<sup>52</sup> The choice of this interpolation formula lies in its mathematical properties, which are relevant for the present conditions. This formula avoids the appearance of spurious oscillations in the extracted SDF profile and fulfills the constraint of positivity imposed by the nature of the solution of the problem. A small set of nodes (knots) constitutes the only fitting parameters of the





**FIG. 7.** Comparison of the (a) real and (b) imaginary parts of the dielectric functions of amorphous silica nanopowder (red) and SiO<sub>2</sub> glass (blue).

piecewise polynomial that correctly mimics the target function (Table II). Figure 8 presents the spectral density functions for different pressures, which differ only by a scaling factor of  $A_{m_j}$ . This result can be understood via visualization of the TEM images. All samples are highly porous and consist of rigid agglomerates of particles that locally impose their structure. The particle clusters induce some localization and give rise to resonant regions. As a result, the shape of the SDF remains unchanged regardless of the pressure used for the compaction of the pellet. The impact of the filling factor on the nonpercolating contribution of the dielectric function is given by  $A_{m_j}$ . These observations align with Fush's<sup>41</sup> description, which associates the SDF with the dipole strength and with the distribution of resonant modes—related to the shape of the particles through depolarization factors.

**TABLE II.** Piecewise polynomial knots ( $z_i, g_i$ ) used to define the  $g$  function.

Knot	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
$z_i$	0	0.013 255	0.054 492	0.104 566	0.033 873	0.076 583	0.160 53	0.232 695	0.307 806	0.416 789	0.530 191	0.630 339	0.739 323	0.821 797	0.894 134	0.972 818	1
$g_i$	0.058	1.772 63	1.946 98	1.830 74	1.976 04	1.888 86	1.612 80	1.409 38	1.220 50	1.017 08	0.929 9	0.784 6	0.624 78	0.464 95	0.290 59	0.232 48	0

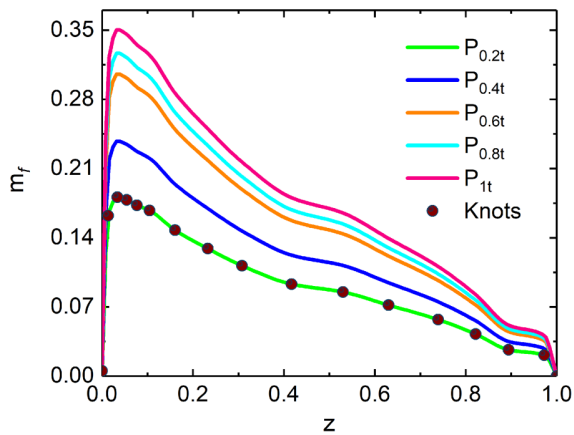


FIG. 8. Spectral density function ( $m_f$ ) of silica pellets elaborated with different compaction pressures. The knots stand for Fritsch-Carlson's interpolation points.

The compactness of the powder deeply impacts its long-distance arrangement and, in particular, the connectivity between the silica agglomerates. This leads, with increasing density of the pellets, to higher percolation strengths in the dielectric response, i.e., to higher values of  $A_0$  (Fig. 9).

The combination of experimental methodology and Bergman's theoretical framework has led to a large number of results regarding silica pellets. At this point, the accuracy of the recovered data is questionable. Equation (5) indicates that the sum of  $A_0$  and  $A_{m_f}$  must be equal to the filling factor. Infrared analysis is also a means of evaluating the filling factor of each pellet. An alternative technique for the evaluation of the density consists of first measuring the mass ( $m_{\text{pellet}}$ ) and the volume (diameter:  $d$  and

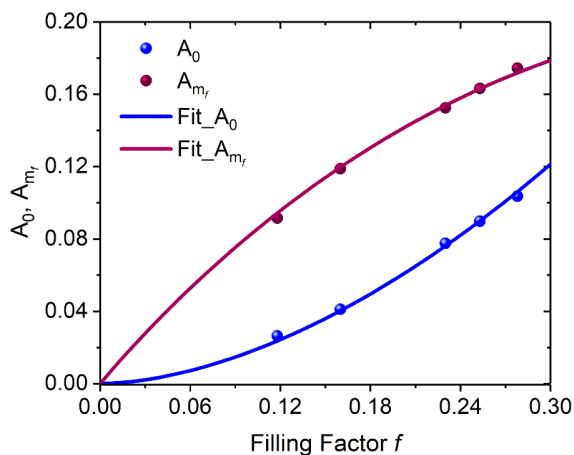


FIG. 9. Filling factor dependence on the parameters associated with percolative and nonpercolative behaviors of the silica pellets (dots). The lines are fits obtained with Eq. (15).

height:  $h$ ) of the pellets. Then, a comparison with the known density value of vitreous silica makes it possible to determine the desired filling factor ( $f_{DM}$ ) according to the following relationship:

$$f_{DM} = \frac{4 m_{\text{pellet}}}{\pi d^2 h \rho_{\text{SiO}_2}}, \quad (14)$$

where  $m_{\text{pellet}}$  corresponds to the mass of the pellet and  $\rho_{\text{SiO}_2}$  is the density of the vitreous silica.

Figure 10 displays a comparison of the filling factors obtained by two techniques. The values are also summarized in Table I with associated standard uncertainties. The uncertainty assessment for this technique takes into account errors from the measurements of the pellet mass, diameter, and height.

The value of the standard uncertainty of the vitreous silica density is 0.0006.<sup>28</sup> With regard to the evaluation of the uncertainty associated with the filling factor obtained from the infrared measurements, its value was obtained from a performance of the complete analysis for two additional series of reflectivity spectra. The first series corresponded to the mean of the sum of the spectra and their standard deviation, experimentally evaluated on a 25-point grid and a second set corresponding to the mean of the reflectivity spectra minus the standard deviation. The error bars determined from the measurements are also depicted in Fig. 10. For all the pellets, the error bars of the two types of measurements intercept each other. The techniques, therefore, align with each other. This result supports the presented methodology and proves that both techniques are reliable for the determination of the total porosity of these types of samples.

One may now wonder whether it is relevant to Bergman's general theory to characterize these samples or whether an EMA model supported by a simpler analytical expression can do the

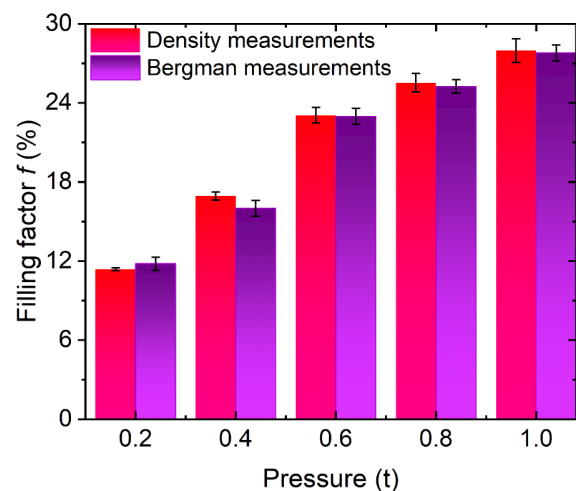


FIG. 10. Filling factors and error bars obtained independently from density measurements (pink bars) and from the zeroth moment of the SDF appearing in the Bergman representation (purple bars).

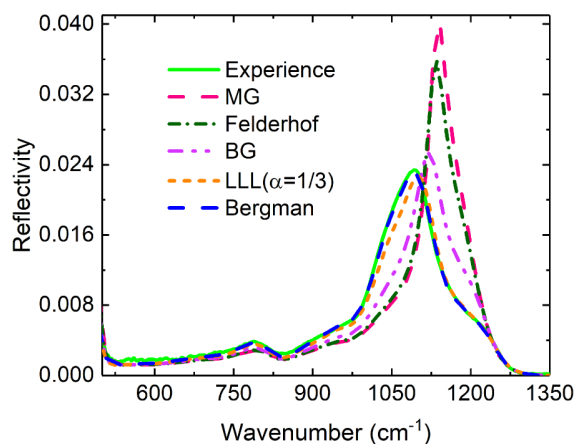


FIG. 11. A comparison of the reflectivity spectrum of the  $P_{0.4t}$  pellet with predictions given by different homogenization theories.

same job. To give an idea of the answer and the importance of respecting the shape of the SDF, we have used the filling factors extracted from Bergman's theory and combined them with the dielectric function of silica to compute the specular reflectivity predicted by several homogenization theories (Maxwell-Garnett, Felderhof, Bruggeman, and Landau-Lifshitz Looyenga). Figure 11 presents the reflectivity spectra of the  $P_{0.4t}$  pellet obtained with different EMAs, as well as a comparison with the experimental data and the Bergman fit. We can confirm that Bergman provides the most optimal match, while the LLL model provides decent results. As was demonstrated elsewhere,<sup>4</sup> compared to Bruggeman, Maxwell-Garnett, and Felderhof, the SDF behind the LLL is often closer to the value generally observed for porous materials.

On this basis, we have also verified that Lichtenecker's EMA, which is a generalization of the LLL model, provides the  $\alpha$  exponent a more appropriate fit to the experimental spectrum (Fig. 12). As displayed in the graph, the prediction with  $\alpha = 0.35$  is close to the experimental spectrum, but there is no value  $\alpha$  that approaches the quality of the fit obtained within Bergman's framework.

In addition to determine the dielectric function of the homogeneous phase of the silica nanoparticles and the total porosities of the pellets, the Bergman framework has also enabled the characterization of long-distance connectivity as a function of the filling factor dependence of the pellet via the percolative strength parameter  $A_0$ . A power law<sup>53</sup> is fitted to experimental data,  $A_0$  and  $A_{m_f}$ ,

$$A_0 = f - A_{m_f} = H(f - f_c)p(f - f_c)^t. \quad (15)$$

In this equation,  $p$  is a material parameter,  $f_c$  represents the lowest filling factor for which percolating aggregates begin to form, and  $t$  is a critical exponent, which explains the observed behavior of  $A_0$  near the percolation threshold  $f_c$ .<sup>54</sup> We find that, for silica pellets, the percolation threshold is nearly zero ( $f_c \cong 0$ ),  $p = 1$ , and  $t \cong 1.8$ . These values align with those obtained by Nan *et al.*<sup>55</sup> for

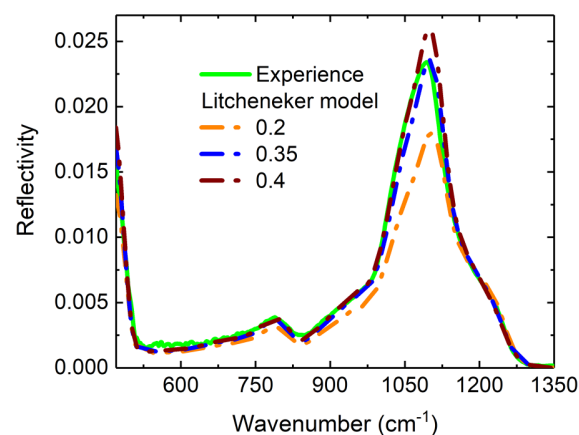


FIG. 12. Experimental reflectivity spectrum of the  $P_{0.4t}$  pellet and predictions obtained with Lichtenecker's model for different  $\alpha$  values.

the behavior of composites close to their percolation threshold. For  $f > f_c$ , and for a spatial dimension  $d = 3$ , they found  $t = 1.6 - 2$ . It is, therefore, interesting to note that the experimental methodology presented in this paper also makes it possible to characterize the development of percolation in heterogeneous structures. The recovered parameters indicate the degree of interconnectivity of the silica nanopowder and reflect the nature of the reorganization of the aggregates. Here, the compaction level is low enough to preserve the integrity of the powder particles. For this reason, the shape of the  $m_f$  SDF does not evolve. Restructuring the material at long and short distances only modifies the spatial distribution and orientation of the nanoparticle aggregates. The evolution observed for the percolative contribution of the effective dielectric function is far from the prediction obtained by the Bruggeman formula, for which  $f_c = 1/3$ ,  $p = 3/2$ , and  $t = 1$ . However, it is similar to the prediction associated with the Lichtenecker EMA, for which  $f_c = 0$ ,  $p = 1$ , and  $t = 1/\alpha$ . Goncharenko *et al.*<sup>48</sup> have demonstrated that for the Lichtenecker model, percolation occurs only if  $\alpha > 0$ . In this case, there exists percolation of both phases (inclusions and matrix) in the system, independently of the filling factor.

## CONCLUSION

Recovering the electromagnetic properties of nanoscale objects is usually a difficult task. This article has presented a technique for determining the optical properties of silica nanoparticles. The method combines sets of experimental data acquired through different preparations of a silica nanopowder and Bergman's theory. First, amorphous silica pellets were manufactured at different porosity levels. A complete analysis of the experimental data collected from the reflectivity and transmittance measurements allowed us to verify that our samples were homogenizable and then to retrieve the dielectric function of the nanophase (amorphous silica) by solving a nonlinear optimization problem. Finally, the process of optimizing reflectivity spectra with Bergman's model uncovered information about the spatial structuring of the



nanopowder at different levels of compaction via the retrieval of the percolation strengths and the spectral density functions. The results on the percolating and nonpercolating parts of the structure made it possible to characterize the degree of interconnectivity between the agglomerates. We have demonstrated that the Bergman model is adequate to fit the reflectivity spectra of mixtures. Verification of the conditions ensuring the validity of its outputs allowed us to estimate the total porosity of the pellets. Based on a comparison of results obtained for different effective medium approximations, it appears that Bergman's theory is the only one appropriate. Finally, the specific procedure described in this paper could also be applied to the characterization of other powders or materials composed of a nanomixture when the homogenization conditions are met.

### ACKNOWLEDGMENTS

The authors acknowledge the ICMN laboratory (Orléans, France) for providing access to the TEM.

### REFERENCES

- <sup>1</sup>G. A. Niklasson, C. G. Granqvist, and O. Hunderi, *Appl. Opt.* **20**, 26 (1981).
- <sup>2</sup>V. G. Kravets, C. Meier, D. Konjodzic, A. Lorke, and H. Wiggers, *J. Appl. Phys.* **97**, 084306 (2005).
- <sup>3</sup>A. Melhem, D. De Sousa Meneses, C. Andreazza-Vignolles, T. Defforge, G. Gautier, and N. Semmar, *J. Phys. Chem. C* **119**, 21443 (2015).
- <sup>4</sup>W. Theiß, *Surf. Sci. Rep.* **29**, 91 (1997).
- <sup>5</sup>S. M. Hasnain, *Energy Convers. Manag.* **39**, 1127 (1998).
- <sup>6</sup>J. Pinto, A. Paiva, H. Varum, A. Costa, D. Cruz, S. Pereira, L. Fernandes, P. Tavares, and J. Agarwal, *Energy Build.* **43**, 1985 (2011).
- <sup>7</sup>J. Salonen, A. M. Kaukonen, J. Hirvonen, and V.-P. Lehto, *J. Pharm. Sci.* **97**, 632 (2008).
- <sup>8</sup>J. P. Calame, A. Birman, Y. Carmel, D. Gershon, B. Levush, A. A. Sorokin, V. E. Semenov, D. Dadon, L. P. Martin, and M. Rosen, *J. Appl. Phys.* **80**, 3992 (1996).
- <sup>9</sup>L. D. Landau, J. S. Bell, M. J. Kearsley, L. P. Pitaevskii, E. M. Lifshitz, and J. B. Sykes, *Electrodynamics of Continuous Media* (Elsevier, New York, 2013).
- <sup>10</sup>D. J. Bergman and Y. Imry, *Phys. Rev. Lett.* **39**, 1222 (1977).
- <sup>11</sup>K. Golden and G. Papanicolaou, *J. Stat. Phys.* **40**, 655 (1985).
- <sup>12</sup>J. C. M. Garnett, *Philos. Trans. R. Soc. A* **203**, 385 (1904).
- <sup>13</sup>K. Hinsen and B. U. Felderhof, *Phys. Rev. B* **46**, 12955 (1992).
- <sup>14</sup>D. A. G. Bruggeman, *Ann. Phys.* **416**, 665 (1935).
- <sup>15</sup>K. Lichtenecker, *Phys. Z.* **27**, 115 (1926).
- <sup>16</sup>D. J. Bergman and D. Stroud, *Solid State Physics* (Elsevier, New York, 1992), pp. 147–269.
- <sup>17</sup>D. J. Bergman, *Ann. Phys.* **138**, 78 (1982).
- <sup>18</sup>R. C. McPhedran and D. R. McKenzie, *AIP Conf. Proc.* **40**, 294–299 (1978).
- <sup>19</sup>G. W. Milton, R. C. McPhedran, and D. R. McKenzie, *Appl. Phys.* **25**, 23 (1981).
- <sup>20</sup>S. Chenu, E. Véron, C. Genevois, G. Matzen, T. Cardinal, A. Etienne, D. Massiot, and M. Allix, *Adv. Opt. Mater.* **2**, 364 (2014).
- <sup>21</sup>T. Skopak, S. Kroeker, K. Levin, M. Dussauze, R. Méreau, Y. Ledemi, T. Cardinal, E. Fargin, and Y. Messaddeq, *J. Phys. Chem. C* **123**, 1370 (2019).
- <sup>22</sup>W. Blanc and B. Dussardier, *J. Opt.* **45**, 247 (2016).
- <sup>23</sup>M. Farhat, T.-C. Cheng, K. Q. Le, M. M.-C. Cheng, H. Bağcı, and P.-Y. Chen, *Sci. Rep.* **6**, 19984 (2016).
- <sup>24</sup>X. H. Wu, L. S. Pan, X. J. Fan, D. Xu, H. Li, and C. X. Zhang, *Nanotechnology* **14**, 1180 (2003).
- <sup>25</sup>H. H. Lowry, *J. Franklin Inst.* **203**, 413 (1927).
- <sup>26</sup>E. Tuncer, *Phys. Rev. B* **71**, 012101 (2005).
- <sup>27</sup>A. V. Goncharenko, *Phys. Rev. E* **68**, 041108 (2003).
- <sup>28</sup>E. Tuncer, e-print [arXiv:cond-mat/0503750](https://arxiv.org/abs/cond-mat/0503750) (2005).
- <sup>29</sup>M. Naji, D. De Sousa Meneses, G. Guimbretière, and Y. Vaills, *J. Phys. Chem. C* **119**, 8838 (2015).
- <sup>30</sup>K. Joulain, Y. Ezzahri, J. Drevillon, B. Rousseau, and D. De Sousa Meneses, *Opt. Express* **23**, A1388 (2015).
- <sup>31</sup>R. Kitamura, L. Pilon, and M. Jonasz, *Appl. Opt.* **46**, 8118 (2007).
- <sup>32</sup>R. Brückner, *J. Non Cryst. Solids* **5**, 123 (1970).
- <sup>33</sup>B. Champagnon, V. Martinez, C. Martinet, R. Le Parc, and C. Levelut, *Philos. Mag.* **87**, 691 (2007).
- <sup>34</sup>L. del Campo, D. De Sousa Meneses, A. Blin, B. Rousseau, E. Véron, M. Balat-Pichelin, and P. Echegut, *J. Am. Ceram. Soc.* **94**, 1859 (2011).
- <sup>35</sup>D. De Sousa Meneses, M. Eckes, L. del Campo, and P. Echegut, *J. Phys. Condens. Matter* **26**, 255402 (2014).
- <sup>36</sup>K. Levenberg, *Q. Appl. Math.* **2**, 164 (1944).
- <sup>37</sup>D. W. Marquardt, *J. Soc. Ind. Appl. Math.* **11**, 431 (1963).
- <sup>38</sup>D. M. Wood and N. W. Ashcroft, *Philos. Mag.* **35**, 269 (1977).
- <sup>39</sup>E. Tuncer, N. Bowler, and I. J. Youngs, *Phys. B Condens. Matter* **373**, 306 (2006).
- <sup>40</sup>E. Tuncer, *Materials* **3**, 585 (2010).
- <sup>41</sup>R. Fuchs, *AIP Conf. Proc.* **40**, 276–281 (1978).
- <sup>42</sup>J. C. M. Garnett, and L. Joseph, *Philos. Trans. R. Soc. Lond. A* **205**, 387 (1906).
- <sup>43</sup>B. Cichocki and B. U. Felderhof, *J. Chem. Phys.* **90**, 4960 (1989).
- <sup>44</sup>J. Sturm, P. Grosse, and W. Theiß, *Z. Phys. B Condens. Matter* **83**, 361 (1991).
- <sup>45</sup>J. Y. Lu, A. Raza, N. X. Fang, G. Chen, and T. Zhang, *J. Appl. Phys.* **120**, 163103 (2016).
- <sup>46</sup>O. H. Wiener, *Die Theorie des Mischkörpers für das Feld der Stationären Strömung* (B.G. Teubner, Leipzig, 1912), Vol. 1.1.
- <sup>47</sup>H. Looyenga, *Physica* **31**, 401 (1965).
- <sup>48</sup>A. V. Goncharenko, V. Z. Lozovski, and E. F. Venger, *Opt. Commun.* **174**, 19 (2000).
- <sup>49</sup>X. Chen, J. Jiang, F. Yan, S. Tian, and K. Li, *RSC Adv.* **4**, 8703 (2014).
- <sup>50</sup>O. Rozenbaum, D. De Sousa Meneses, and P. Echegut, *Int. J. Thermophys.* **30**, 580 (2009).
- <sup>51</sup>L. Bois, A. Bonhommé, A. Ribes, B. Pais, G. Raffin, and F. Tessier, *Colloids Surf. A* **221**, 221 (2003).
- <sup>52</sup>F. N. Fritsch and R. E. Carlson, *SIAM J. Numer. Anal.* **17**, 238 (1980).
- <sup>53</sup>I. Webman, J. Jortner, and M. H. Cohen, *Phys. Rev. B* **16**, 2593 (1977).
- <sup>54</sup>E. J. Garboczi, K. A. Snyder, J. F. Douglas, and M. F. Thorpe, *Phys. Rev. E* **52**, 819 (1995).
- <sup>55</sup>C.-W. Nan, Y. Shen, and J. Ma, *Annu. Rev. Mater. Res.* **40**, 131 (2010).

## Multipolar scattering of subwavelength interacting particles: Extraction of effective properties between transverse and longitudinal optical modes

Cédric Blanchard,<sup>1,\*</sup> Jean-Paul Hugonin,<sup>2</sup> Alima Nzie,<sup>1</sup> and Domingos De Sousa Meneses<sup>1</sup>

<sup>1</sup>CNRS, CEMHTI UPR3079, Univ. Orléans, F-45071 Orléans, France

<sup>2</sup>Laboratoire Charles Fabry, Institut d'Optique Graduate School, CNRS, Université Paris-Saclay, 91127 Palaiseau, France



(Received 1 April 2020; revised 20 June 2020; accepted 4 August 2020; published 18 August 2020)

The general concern of this investigation is the extraction of the effective electromagnetic properties of agglomerates of randomly located particles, which are small compared to the wavelength. The focus is on the spectral window ranging from the transverse phonon to the longitudinal phonon frequencies, in which resonances may be excited. In this frequency domain, it is shown that limiting the problem to bare dipole-dipole interactions leads to inaccurate calculations of the electromagnetic fields, resulting in a doubtful extraction of the effective properties. We perform the complete electromagnetic calculation by taking into account the higher multipole orders that are activated when the agglomerates are illuminated. Several results, which are not usually observed outside the frequency range highlighted here, are revealed by means of extensive numerical simulations. In particular, we evidence large deviations compared to the predictions provided by the effective medium theories, while we find that the volume of the microstructures (each one with a different internal geometry) that are used to average the fields must be unusually large to avoid a bias in the determination of the effective properties. Furthermore, the evolution of the incoherent component of the fields between the two optical phonon modes is investigated.

DOI: [10.1103/PhysRevB.102.064209](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.102.064209)

### I. INTRODUCTION

The conceptual and fundamental issue of determining the effective refractive index of inhomogeneous media has attracted the attention of the scientific community for long; early quantitative discussions on this topic turn out to date back to the first part of the 19th century [1]. From a practical viewpoint, the knowledge of the effective refractive index  $n_{\text{eff}}$  provides useful information, for example in the realm of heat transfer or in the propagation of light in random media, where its imaginary part is directly related to the absorption coefficient appearing in the radiative transfer equation or in the Beer-Lambert law. There is a wide range of applications lying in the determination of  $n_{\text{eff}}$ , e.g., characterization of industrial nanopowders [2] or colloids [3], thermoradiative properties of foams for solar absorbers [4], etc.

Several predicting models with different level of sophistication exist. Let us mention the well-known Maxwell-Garnett (MG) [5] and Bruggeman [6] models, which are two formulas expressing the effective permittivity ( $\epsilon_{\text{eff}} = n_{\text{eff}}^2$ ) of a mixture in terms of the relative permittivities and volume fractions of the bare components. However, these last two quantities are in general insufficient to correctly describe the effective properties of a mixture. Accordingly, other approximation methods that take into account further inputs, such as microstructural information [7], were developed. Another approach lies in the computation of the electromagnetic fields and in the obtention of the effective parameters by means of different techniques:

e.g., (i) using the formula  $\epsilon_{\text{eff}} = \langle \mathbf{D} \rangle / \langle \mathbf{E} \rangle$  where  $\mathbf{E}$  and  $\mathbf{D}$  are the electric and displacement fields, averaged over a volume that is representative of the inhomogeneous medium under study [8], (ii) averaging the electromagnetic field scattered by many spherical agglomerates (in all the realizations, the volume fraction is maintained constant while the position of the particles is varied) and comparing with the response of a homogeneous sphere for which the scattered field is provided by Mie's theory [9], or (iii) calculating the reflection and transmission coefficients of an inhomogeneous slab consisting of a distribution of particles and comparing with the analytical coefficients that hold for a homogeneous slab [10].

The diffraction of an electromagnetic radiation by a single particle is a classic problem. So long as the size of the particle remains small compared to the wavelength, the diffracted field reduces to the first-order component of the expansion in terms of the vector spherical wave functions. In this case and if the host media is free space, it should be noted that the formula giving the oscillation amplitude exhibits a pole when the permittivity of the particle takes the value  $\epsilon_p = -2$  [11]. The particle experiences surface plasmon polariton resonances and the frequency at which this occurs is called the Fröhlich frequency  $\omega_F$  [12], accordingly given by  $\epsilon_p(\omega_F) = -2$ .

The case where two particles are involved provides an interesting simplified frame to understand the collective effects that may arise. This problem was largely investigated in the past, many contributions [13–15] are based on a  $T$ -matrix kind approach, which lies in a multipole expansion of the field around the scatterers and in the addition theorem that allows us to express the spherical harmonics about one origin in terms of those at other origins.

\*Corresponding author: [cedric.blanchard@cnrs-orleans.fr](mailto:cedric.blanchard@cnrs-orleans.fr)

While the assumption of a dipole-dipole interaction is often made when the particles are small compared to the wavelength [16,17], it was shown that higher-order multipoles are actually required as the clearance decreases, especially when the particles have a large refractive index [13] or when surface plasmon polariton resonances are excited [18]. In the latter case, the Fröhlich's mode splits into several resonant modes whose eigenfrequencies depend on the interparticle distance.

The number of multipolar modes that are activated when an agglomerate is illuminated is a prominent issue because the computational burden can become impracticable if the cluster is made up of many particles and if high-order multipoles are simultaneously required. Furthermore, the multipolar collective response of the cluster seems to be incompatible with some effective medium theories such as MG, which is usually understood as a single scattering model with no multiple-scattering interactions between the constitutive dipoles [19]. Therefore, the widely held assumption that MG is accurate in predicting  $n_{\text{eff}}$  for clusters with a low concentration of spherical particles runs counterintuitive with the fact that several multipole orders may be necessary. The deviation of the effective permittivity in regard to MG in those situations in which the mixing rule model should at first glance work is a question that will be, in particular, addressed here.

In this work, we focus on the spectral range bounded by the transverse frequency  $\omega_{TO}$  and the longitudinal frequency  $\omega_{LO}$  of an optical phonon mode. We will evidence unconventional effective behaviors in this frequency range.

Section II is a brief summary in which the  $\omega_{TO}$ - $\omega_{LO}$  range is discussed. In Sec. III, we show that a many-particle agglomerate experiences strong resonances in a large portion of the  $\omega_{TO}$ - $\omega_{LO}$  domain. We verify, for large clouds of scatterers, that at the edge of the resonant spectrum the electromagnetic interactions are contained into the higher-order multipoles [20]. We investigate the role of the clearance between the particles, and we show that it is mainly through this parameter that the bandwidth of the resonant region is driven.

Next, we extract the effective properties of inhomogeneous materials through an ensemble average over a great number of realizations, each one with a different spatial distribution of the particles. We demonstrate in Sec. IV that, even in the single-scattering approximation, MG can fail in predicting the effective properties in the  $\omega_{TO}$ - $\omega_{LO}$  range. In Sec. V, the collective effects are taken into account by activating the multipolar interactions. We establish that the power scattered by the constitutive realizations of the ensemble average displays strong fluctuations between each other. We show that the incoherent part of the fields does not only originate from the random positions of the scatterers in the finite agglomerates but also from electromagnetic interactions. More specifically, it is evidenced that the incoherent effects gradually increase while entering the core of the  $\omega_{TO}$ - $\omega_{LO}$  range, up to a limit from which strong resonances appear. As a consequence, the calculated  $n_{\text{eff}}$  can significantly deviate from MG or can even be impossible to determine. By means of statistical considerations, it will be pointed out that the volume and number of the realizations in the ensemble average should be carefully adjusted. Insufficiently large volumes lead to a bias in the calculated  $n_{\text{eff}}$  and require a great number of realizations; we

find that this effect is dramatically enhanced compared to what is observed outside the  $\omega_{TO}$ - $\omega_{LO}$  domain and, what is more, it strongly depends on the refractive index of the particles.

## II. TRANSVERSE AND LONGITUDINAL OPTICAL PHONON MODES

Phonons in crystals are normal modes of vibration that can cause strong interactions between electromagnetic fields and matter in the far- and midinfrared ranges. If their symmetry satisfies the selection rules for infrared activity, there is a large dielectric dispersion around their resonant frequencies, which induces the presence of characteristic bands in the reflectivity spectrum of the material. In the spectral domain where strong interactions occur, the electric response is fairly well described by a four-parameter dielectric function model whose expression is given by [21]:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_r(\omega) + i\epsilon_i(\omega) = \epsilon_\infty \prod_j \frac{\omega_{jLO}^2 - \omega^2 - i\gamma_{jLO}\omega}{\omega_{jTO}^2 - \omega^2 - i\gamma_{jTO}\omega}. \quad (1)$$

Four parameters are necessary to take into account the contribution of each phonon. The frequencies ( $\omega_{jTO}$ ,  $\omega_{jLO}$ ) and the dampings ( $\gamma_{jTO}$ ,  $\gamma_{jLO}$ ) are characteristics of the transverse ( $TO$ ) and longitudinal optic ( $LO$ ) modes associated with the  $j$ th phonon term. The permittivity  $\epsilon_\infty = 1 + \chi_\infty$  includes a high-frequency contribution due to valence electrons. For a hypothetical dielectric material having only one undamped phonon ( $\gamma_{jTO} = \gamma_{jLO} = 0$ ) and no high-frequency contribution ( $\epsilon_\infty = 1$ ), the previous expression reduces to:

$$\epsilon_r(\omega) = \frac{\omega_{LO}^2 - \omega^2}{\omega_{TO}^2 - \omega^2}, \quad (2a)$$

$$\epsilon_i(\omega) = \frac{\pi(\omega_{LO}^2 - \omega_{TO}^2)}{2\omega_{TO}} [\delta(\omega - \omega_{TO}) - \delta(\omega + \omega_{TO})], \quad (2b)$$

where  $\delta$  represents the Dirac function. It is obvious from these expressions that the real part of the dielectric function becomes negative between  $\omega_{TO}$  and  $\omega_{LO}$ . A specific study of this range is scientifically relevant since it includes the domain of frequencies for which sharp resonances are encountered in the scattering spectrum of dielectric or metallic aggregates. By taking  $\omega_{TO} = 0$ , the dielectric function expression reduces to the Drude model of free electrons with a plasma frequency  $\omega_p$  equal to  $\omega_{LO}$ .

## III. SPECTRAL STUDY OF MANY-PARTICLE AGGLOMERATES

We start by generating an inhomogeneous large medium consisting of nonoverlapping particles that are randomly located. The volume fraction is enforced to be 14.8% while the radius of the particles is set at  $r_p = 0.1 \mu\text{m}$ . The resulting texture is displayed on the left side of Fig. 1. Next, a volume is extracted from the global medium by defining a spherical surface of radius  $R$  and then selecting all the particles whose center lies in the bound of this sphere. In this paper, several volumes are considered; in order to give a picture of the resulting studied agglomerates, all of them are represented on the right-hand side of Fig. 1.

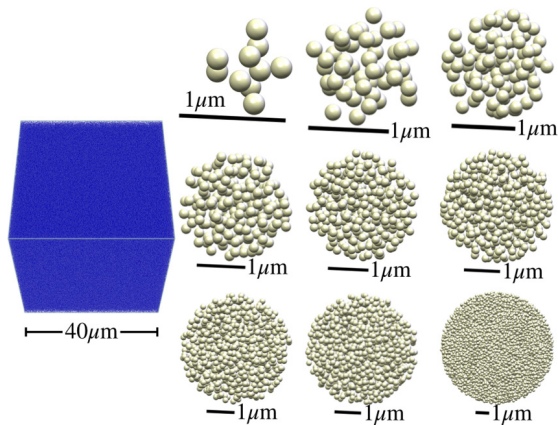


FIG. 1. The  $40\ \mu\text{m} \times 40\ \mu\text{m}$  (blue) sample is an inhomogeneous media. The constitutive particles are randomly positioned avoiding intersections, their radius is  $r_p = 0.1\ \mu\text{m}$ , and the volume fraction is set at 14.8%. The numerical calculations are made on spherical volumes, extracted from the original sample, having different radii  $R$ . All the volumes used throughout this investigation are depicted here, from the top-left to bottom-right corners the radius is 0.4; 0.7; 0.85; 1.1; 1.3; 1.5; 1.9; 2;  $4\ \mu\text{m}$ .

We are interested in the bare electromagnetic response of a  $R = 0.85\ \mu\text{m}$  cluster (corresponding to 90 particles) that is illuminated by a circularly polarized wave whose wavelength  $\lambda$  is variable and much larger than the heterogeneities. While the polarization is often chosen in the literature to be of transverse electric (TE) or magnetic (TM) kind, we ensure a circular polarization in order to activate a greater number of modes in the cluster.

The dielectric constant of the particles is assumed to follow a Drude-type dispersion

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}, \quad (3)$$

where the plasma frequency is set at  $\omega_p = 3.39 \times 10^{13}\text{s}^{-1}$ .

Let us consider the black curve of Fig. 2, which corresponds to the case where there is no restriction on the minimum interparticle distance (i.e., a fully random medium disregarding the possibility of overlaps). One can observe the radiant power in terms of the frequency normalized to that of Fröhlich, which follows from Eq. (3). Sharp resonances in the scattering spectrum of the aggregate are clearly visible. These resonances originate from cooperative effects and result from the splitting of the Fröhlich's mode of a single particle. This phenomenon was discussed at length for aggregates made up of very few scatterers (e.g., Refs. [15,18]). It was in particular shown that as the number of particles increases, so does the number of resonances. Accordingly, the multiplicity of peaks in the spectrum of our rather large aggregate comes as no surprise, nonetheless to the best of our knowledge there are no studies dealing with the multipolar optical resonances of many-particle systems in the  $\omega_{TO}-\omega_{LO}$  range.

The magenta and green curves plotted in Fig. 2 represent, respectively, the real and imaginary parts of  $n_p$ , the refractive index of the particles, which disperse according to Eq. (3). On the right-hand side of the figure, the axis has been labeled with the corresponding  $n_p$  values. From this figure, it is straightfor-

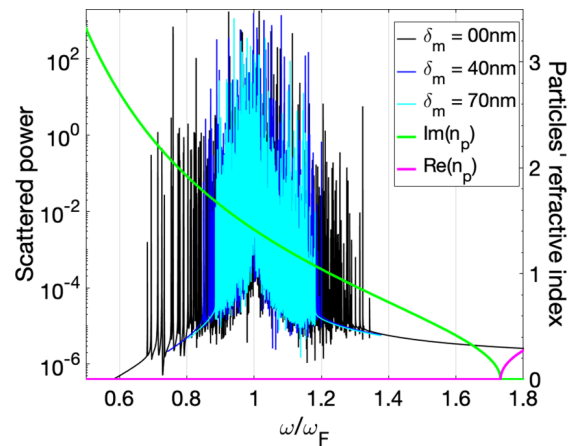


FIG. 2. Radiant flux for a random suspension of 90 particles in air against the frequency (normalized to the Fröhlich frequency). The minimum surface-to-surface distance between the particles is 0, 40, or 70 nm. The real and imaginary parts of the refractive index of the particles are also plotted.

ward to see the range of refractive indices that leads to strong resonances. Note that the  $\omega_{TO}-\omega_{LO}$  range is characterized by a  $n_p$  exhibiting a near zero real part.

The number of terms we retained in the multipole expansion is  $L = 3$ . At  $L = 3$ , the series is not well converged, this is here a deliberate choice, which allows us to sample the frequency interval in a thin manner (there are an amount of 75000 simulated points in the spectrum). Larger  $L$  values were also tried, we found that  $L = 20$  is not enough to get convergence. Because of computational limits (the calculations were realized with a 512 GB memory server), we were unable to go further in increasing  $L$  and, at the same time, maintaining a reasonably large aggregate. However, we importantly noticed that the chief impact of increasing  $L$  is to make larger the spectral interval exhibiting the resonances. It is worth emphasizing this result because it means that in the core of the  $\omega_{TO}-\omega_{LO}$  range, resonant behaviors are likely to be revealed by high-order multipoles. As a result, the number of multipoles must be correctly sized up, otherwise resonant behaviors might be missed at given frequencies.

On the other hand, we simulated a  $R = 2\ \mu\text{m}$  aggregate containing not less than 1190 particles; it was found that the resonant bandwidth is not impacted at all compared to the smaller aggregate so far investigated. By increasing  $R$ , the coefficient of variation, which we shall refer to as  $C_V$  (often denominated as relative standard deviation), of the flux-vs-frequency data is reduced. However, such a reduction is quite modest; increasing the number of particles from 90 to 1190 only decreases  $C_V$  by a factor of 2.

It should be noted that such statistical considerations have a tight relationship with the concept of representative volume element (RVE), which is basically defined as the smallest volume of the realizations that one must choose to ensure a statistical representativity of the texture under study. It was shown that the RVE size and the variance of a computed property of the realizations are related via the concept of range integral [22]. Therefore, the fact that  $C_V$  slowly decreases poses the question of whether there exists a threshold for



the cluster volume above which it can be homogenized in the resonant regime, or even near resonance. Our attempt to apply the theory of range integral in the  $\omega_{TO}-\omega_{LO}$  range was unsuccessful; the modest reduction of  $C_V$  with the number of particles is incompatible with Kanit's power law in most of the spectral range we are interested in. This point is in agreement with studies asserting that homogenization can never be reached unless nonradiative losses are introduced into the particles [9].

Thus far, there is no constraint on the distance between the particles. Inasmuch as in many real disordered materials the inhomogeneities are not arbitrarily close from each other [23,24], it is interesting to investigate the impact on the electromagnetic behavior of the agglomerate if a minimum clearance is enforced. Note that outside the case  $\delta_m = 0$ , the medium cannot be considered as strictly random; for there is a forbidden volume of space where a given particle is not allowed to be located. In Fig. 2, we have plotted the spectrum of the scattered power for  $\delta_m = 40 \mu\text{m}$  and  $\delta_m = 70 \mu\text{m}$ . We observe a clear enlargement of the resonant window as  $\delta_m$  is decreased. This result is a generalization of what is observed for a simple dimer in the dipolar and quadrupolar approximations [18] to a many-particle system where multiple modes are activated.

Another conclusion can be made regarding the single-scattering regime. We know that the scattering of the particles turns independent if  $\delta_m$  is high enough, resulting in a single and sharp peak located at the Fröhlich frequency. However, the assertion high enough is quite vague. In opposition to what is often stated, we show here that interparticle distances comparable to the particle size may be outright insufficient to avoid collective effects, at least in a certain range of frequencies.

#### IV. EFFECTIVE PROPERTIES OF CLUSTERS OF NONINTERACTING PARTICLES

Since it provides considerable simplification, single scattering is often assumed in the study of particle agglomerates [12]. In this case, the field scattered by the cluster is just obtained by summing over the field scattered by the individual particles. The single scattering regime plays a role in the context of the effective medium theories if one recognizes that the MG mixing rule can be derived by substituting the scatterers by dipoles with no interaction between each other [19]. Note in passing that the consensus is not entire on the physics behind MG; contradictorily, it is sometimes claimed that it is a first-order approximation accounting for dipole-dipole interactions [8].

The object of this section is to show that in a significant portion of the  $\omega_{TO}-\omega_{LO}$  range, MG is unable to predict the effective properties of a suspension of noninteracting small particles. But let us start by presenting the technique that will be used along the whole paper to obtain the effective permittivities of the spherical agglomerates.

A large number of spherical clusters is illuminated by a circularly polarized plane wave. The clusters solely differ about the distribution of their constitutive particles, but all of them have the same volume fraction and the center of the particles belong to the same spherical volume of radius

$R$ . What is more, the wavelength is fixed at  $\lambda = 100 \mu\text{m}$ , i.e., 1000 times larger than the radius of the constitutive particles. The scattering power is numerically calculated and collected for many directions around each one of the clusters (we sampled the three-dimensional space at more than 25000 solid angles), leading to 1000 different three-dimensional directional scattering patterns. We average them all together in order to extract a unique angular diagram. Once this is done, it only remains to use Mie's solution [11] to obtain the three-dimensional directional scattering pattern of a homogeneous sphere of radius  $R$ , which is then fitted to the numerically calculated data by the method of least squares. The refractive index of the homogeneous sphere that displays the same angular scattering pattern as the heterogeneous cluster is finally taken as the effective refractive index. It is worth pointing out that there can be several solutions to the problem, the existence of several branches is a classical issue in the theories of homogenization [25].

The MG model turns out to display a pole when the permittivity of the host medium  $\epsilon_h$ , the permittivity of the inclusions  $\epsilon_p$ , and the volume fraction  $\Phi$  are such that  $\epsilon_h(2 + \Phi) + \epsilon_p(1 - \Phi) = 0$  [26]. If  $\epsilon_h = 1$ , the pole  $\epsilon_p$  is less than 0, and thus  $n_p$  is purely imaginary. The resulting peak can be observed in Fig. 3, where the black full line represents the MG refractive index (real and imaginary parts), which we will refer to as  $n_{MG}$ , in terms of the imaginary part of the refractive index of particles forming a  $\Phi = 14.8\%$  suspension. The  $n_p$  real part has been set to zero. In the same figure, and almost overlapping with the MG predictions, are plotted blue markers; they correspond to the effective refractive index extracted by using the above-described procedure when no interaction between the particles is assumed. We denominate as branch #1 the curve formed by the blue markers. Since the volume fraction is quite low, it comes as no surprise that MG constitutes a good approximation, even though 10–15 % is usually considered as the upper limit for MG to be valid [27]. For those who would be interested in reproducing our calculations, we provide the following information: the size of the agglomerates is fixed at  $R = 1.9 \mu\text{m}$ , the mean value of the number of particles contained into the 1000 realizations amounts to 1024, while the relative standard deviation between the realizations is 1.24%.

Nonetheless, the insets in the two figures evidence that MG is not in agreement with branch #1 in the vicinity of the peak. Figure 4 offers a comparison between the ensemble-averaged scattering pattern and that of a homogenous sphere whose refractive index is given by MG formula, which here gives  $n_{MG} = 16.27$ . Obviously, the MG model is far from correctly reproducing the effective electromagnetic response of the inhomogeneous medium. We show below that the predictions given by branch #1 are also incorrect near the peak; another branch must be actually chosen in a certain segment of the  $\omega_{TO}-\omega_{LO}$  range.

Let us enter the details of this last statement. The value  $R = 1.9 \mu\text{m}$  was chosen so that the relative standard deviation is less than 2% while ensuring a manageable computing load. It must be stressed, however, that another choice for  $R$  must let branch #1 unchanged, otherwise the extracted  $n_{\text{eff}}$  would not be consistent. We checked this point, such a condition turns out to be not fulfilled. We found that there exists a range of

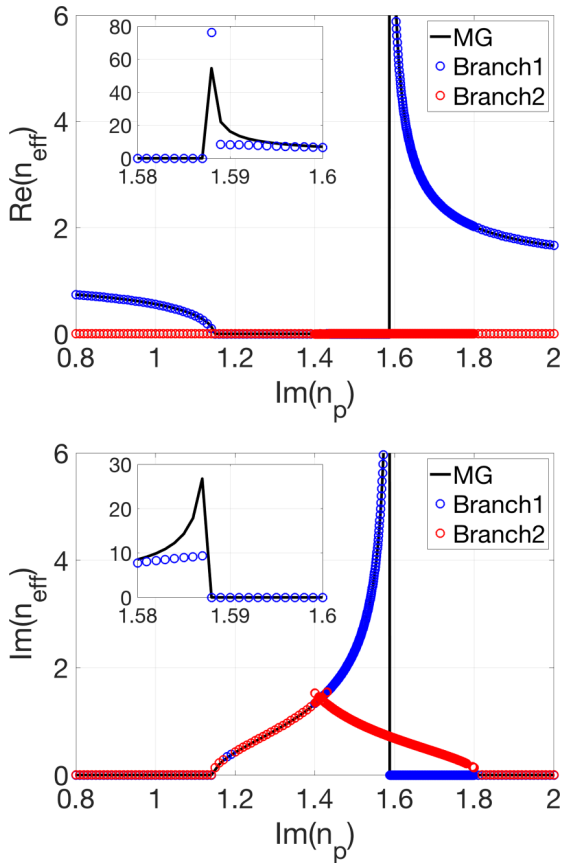


FIG. 3. Real and imaginary parts of the effective refractive index of an averaged system of agglomerates in terms of the imaginary part of the particles' refractive index. There is no interaction between the constitutive particles. The figure offers a comparison between MG's predictions and a numerical extraction, the latter leading to two set of solutions (branch #1 and branch #2). The radius of the realized spherical samples is  $R = 1.9 \mu\text{m}$ .

refractive index values for the constitutive particles in which (i) making the calculation with different  $R$  modifies branch #1, and (ii) there exists another branch, which will be referred to as branch #2, that better describes the agglomerate as a homogeneous media and does not suffer from size dependance when the value of  $R$  is varied. This latter branch is displayed with red dots in Fig. 3.

Qualitatively, we observe the following behavior. When the imaginary part of  $n_p$  is below 1.18, only branch #1 provides correct predictions. For  $\text{Im}(n_p)$  ranging from 1.18–1.4, the two branches coincide. At  $\text{Im}(n_p) \sim 1.4$  they separate from each other; branch #2 keeps giving correct predictions while the predictions provided by branch #1 are significantly eroded until  $\text{Im}(n_p) \sim 1.8$ . The prevalence of branch #2 over branch #1 is slight at the endpoints of the [1.4, 1.8] interval but becomes important at its center. In order to illustrate this effect, let us consider again particles with  $\text{Im}(n_p) = 1.59$  but forming a larger than previously considered agglomerate. Now  $R = 4 \mu\text{m}$ , this means a substantial system made up of more than 10000 particles. Its scattering pattern is displayed in Fig. 5(a). With this new  $R$  value, if one seeks an effective refractive index in the continuity of branch #1, the best fit yields a  $n_{\text{eff}}$  value that is completely different from the one

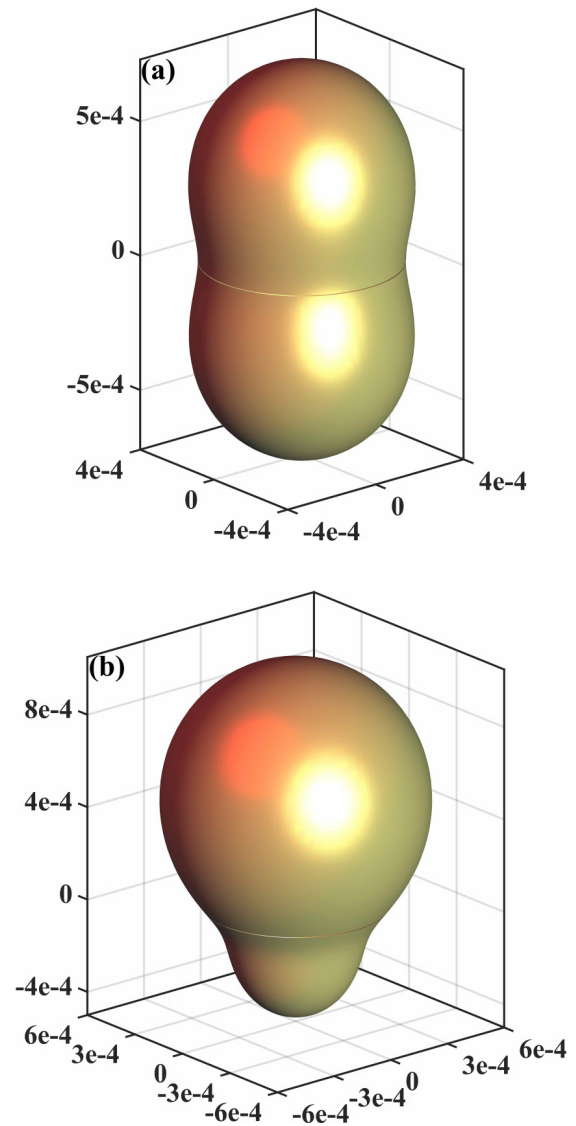


FIG. 4. Comparison of the scattering patterns of the (a) ensemble-averaged agglomerates of particles ( $r_p = 100 \text{ nm}$ ,  $n_p = 1.59i$ ,  $\Phi = 14.8\%$ ) and (b) homogeneous sphere with refractive index  $n_{\text{MG}} = 16.27$ . The radius of the agglomerates is  $R = 1.9 \mu\text{m}$  and the embedding medium is free space. There is no agreement between them. The scattering pattern is constructed by projecting the Poynting vector on the three spatial directions. The incident plane wave travels upward.

obtained in Fig. 3 (where the radius was  $1.9 \mu\text{m}$ ). Concretely,  $R = 4 \mu\text{m}$  leads to  $n_{\text{eff}} = 16.924$  while  $R = 1.9 \mu\text{m}$  gives  $n_{\text{eff}} = 8.255$ .

What is more, the scattering pattern of a homogeneous sphere whose refractive index is 16.924 takes the form depicted in Fig. 5(b). It is plain from the comparison of the two scattering patterns that branch #1 provides outright wrong results at  $\text{Im}(n_p) = 1.59$ . We tried several  $R$  values: they all lead to different  $n_{\text{eff}}$  values, and the scattering pattern of the corresponding homogeneous spheres shares no similarity with that of the suspensions of particles. Because of computation limits, we were unable to further increase  $R$  in order to check if larger agglomerates would be representative of the medium

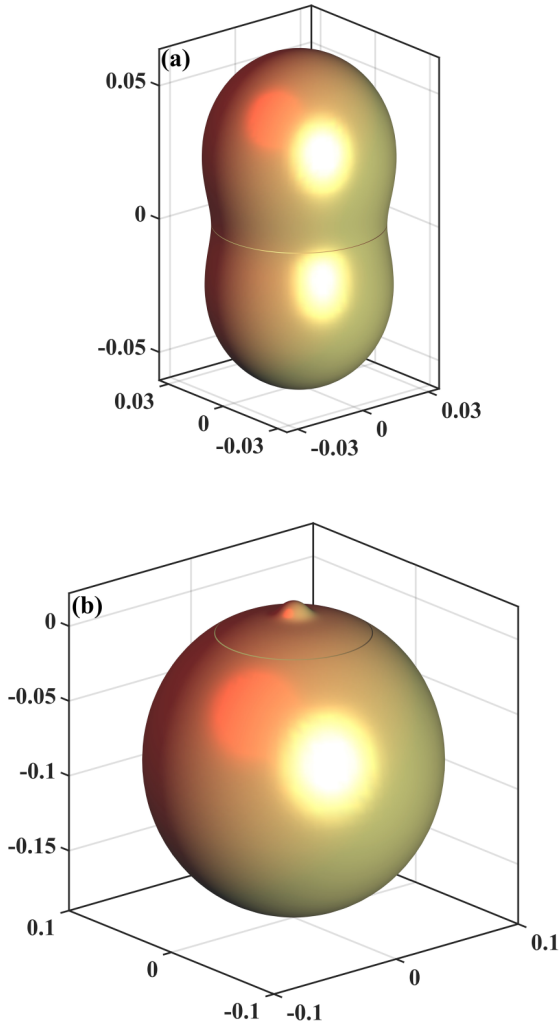


FIG. 5. Here  $R = 4 \mu\text{m}$ . Scattering patterns of the (a) ensemble-averaged agglomerates of particles and (b) homogeneous sphere with the refractive index provided by least-squares fitting:  $n_{\text{eff}} = 16.924$ . Obviously such an effective value does not correctly describe the inhomogeneous media.

under study and, accordingly, if one would be able to extract a stabilized and accurate  $n_{\text{eff}}$  value in the continuation of branch #1. We believe that the answer is no for several reasons. First, we noticed a continuous and sensible degradation of the  $n_{\text{eff}}$  predictions while  $R$  was incrementally brought from  $1.9 \mu\text{m}$  to  $4 \mu\text{m}$ . Second, the relative standard deviation of the flux radiated by all the realizations is less than 0.5% for  $R = 4 \mu\text{m}$ , which is in agreement with Kanit's criterium for the representative volume element of an inhomogeneous medium [22].

On the other hand, looking for a solution that belongs to branch #2 provides  $\text{Im}(n_{\text{eff}}) = 0.733$ . The scattering patterns (not shown here) of a homogeneous sphere of radius  $4 \mu\text{m}$  with this last value as refractive index is identical to that depicted in Fig. 5(a) with a precision of 0.2%. This is contrasting with the significant disparities that were found in the previous paragraph. Furthermore, the correctness of this result is strengthened by the fact that we systematically obtained the same  $n_{\text{eff}}$  value when  $R$  is varied.

## V. EFFECTIVE PROPERTIES OF CLUSTERS OF INTERACTING PARTICLES

In the previous section, the collective effects were neglected in the determination of the effective refractive index. The particle interactions are now taken into account by activating the higher multipolar orders.

The first concern is to determine how many multipoles are required for convergence. The contribution of higher multipoles in the  $\omega_{TO}-\omega_{LO}$  range for some small particles was, for instance, pointed out by Gérardy [18]. However, it was sometimes claimed that a mere dipole approximation is valid in the resonant region [28]. We checked this point: higher multipoles must be definitely included to correctly model random media in the resonant region depicted in Fig. 2. By computing the power scattered by a specified agglomerate in terms of the multipolar degree, we observed strong fluctuations of the results, no convergence was achieved even at  $L = 20$ . This statement is verified for few particles, as in Gérardy's work, but also for large aggregates made up of several hundreds of particles. Because of the great number of required multipoles in the spectral region under study, we are facing computational complexity that prevents us from going further in the study of the effective properties. But in any case, it should be noted that the presence of resonances endows the scattered field with a strong incoherent component [29], which puts forward the question of the validity of the mean-field homogenization in the resonant region [9].

In contrast to that, the fluctuations are of less significance in those parts of the  $\omega_{TO}-\omega_{LO}$  domain where there is no resonance. As a result, the scattering intensity plateaus by an accessible  $L$  value, which typically ranges from  $L = 7$ , at the edges of the  $\omega_{TO}-\omega_{LO}$  band, to  $L = 12$ , when getting closer to resonances. Since the simulations converge in a fairly rapid manner, the extraction of the corresponding effective properties can be achieved with the computing resources available at our laboratory. But given the large bandwidth of the resonant region,  $n_{\text{eff}}$  can only be determined over a rather limited region. It appears more interesting to widen the bounds, this can be done by imposing a minimum distance between the particles.

In this context, we have already introduced a parameter,  $\delta_m$ , which constrains the spatial distribution of the particles with a minimum distance between them. It was plain from Fig. 2 that the extent of the resonant region depends on  $\delta_m$  in such a way that the greater  $\delta_m$  the narrower the resonant band. Here, we choose  $\delta_m = 40 \text{ nm}$ , that is a distance small enough to presumptively maintain multiple scattering (we recall that  $r_p = 100 \text{ nm}$ ), while providing a larger nonresonant band in which the extraction of the effective properties is manageable. As it was done previously,  $n_{\text{eff}}$  is obtained by averaging the angular diagrams of a large number of random realizations. The maximum number of realizations is now 2744. In order to understand how the effective refractive index evolves towards a given value when the agglomerates are growing, we calculate  $n_{\text{eff}}$  with a number of realizations that iteratively increases from  $\ell = 1$  to 2744. What is more, we make the simulations with several aggregate volumes by giving to  $R$  the values 400, 700, 1000, and 1300 nm. If the volume element is representative of the material, the extracted  $n_{\text{eff}}$  should not vary when the volume is further increased.



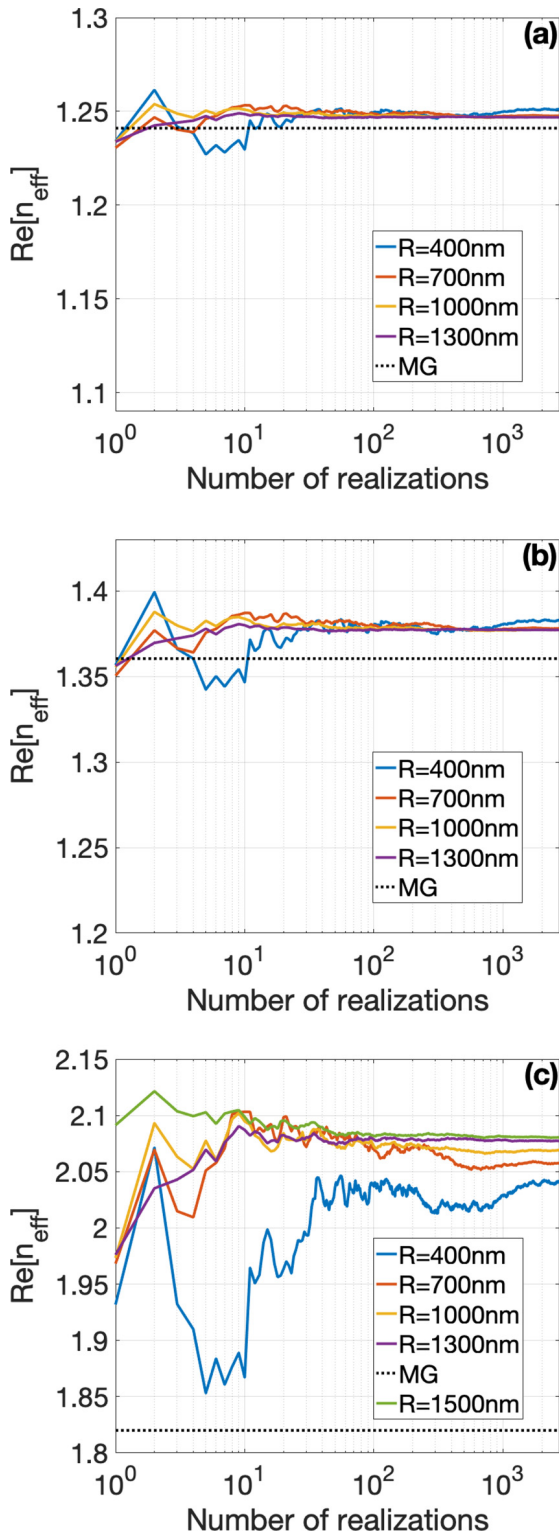


FIG. 6. Evolution of the computed effective refractive index in terms of the number of realizations in the ensemble average. Three particles' refractive indices are considered: (a)  $n_p = 9.950i$ , (b)  $n_p = 2.845i$ , and (c)  $n_p = 1.883i$ . For each composition, the calculation is performed with different volume sizes.

In Fig. 6, the effective refractive index, or more precisely its evolution, is shown for three values of  $n_p$  belonging to the  $\omega_{TO}-\omega_{LO}$  band. Note that the plot has a logarithmic scale for the x axis and a linear scale for the y axis. First, let us consider

Fig. 6(a), which corresponds to  $n_p = 9.950i$ , i.e., far away from the resonances but still in the  $\omega_{TO}-\omega_{LO}$  range. For either  $R = 1000$  nm and  $R = 1300$  nm, it can be observed that  $n_{\text{eff}}$  tends to values that are, to a large extent, indistinguishable from each other. This indicates that we have converged towards the materials representative effective refractive index, which here turns out to be  $n_{\text{eff}} = 1.247$ . For  $R = 700$  nm, the convergence is less rapid and the converged value, 1.248, is slightly different. In this context, it was evidenced by Kanit that the microstructures' volume can be reduced if counterbalanced by a greater number of realizations [22]. However, there is a lower bound below which a bias in the extraction of the effective properties is observed. Here, we clearly observed this bias when  $R = 400$  nm. But depending on the required precision, the result is actually not so bad if one takes account of the reduced number of the constitutive particles, no more than 10 in this case (see Fig. 1).

The value predicted by the Maxwell-Garnett's model—here  $n_{\text{MG}} = 1.241$ —is also plotted in Fig. 6(a) using a black dotted line. It displays a good agreement with the calculated  $n_{\text{eff}}$ .

In order to put the  $\omega_{TO}-\omega_{LO}$  range through further scrutiny, we realized another series of simulations (not shown here) assuming the same geometrical microstructures but the refractive index of the particles takes now purely real values, as it is typically done in the literature [8,16]. We tested  $n_p = 2$  and  $n_p = 6$ , for both cases the extracted  $n_{\text{eff}}$  and  $n_{\text{MG}}$  deviate from each other by a slight magnitude, comparable to what we obtained when  $n_p = 9.950i$ . Nevertheless we found a noticeable difference regarding the volume bias: with conventional refractive indices, such as  $n_p = 2$  or  $n_p = 6$ , the converged effective refractive index is reached for smaller volumes in comparison to the  $\omega_{TO}-\omega_{LO}$  band.

At  $n_p = 9.950i$ , we were at the edge of the  $\omega_{TO}-\omega_{LO}$  domain. Let us next examine Figs. 6(b) and 6(c) for which the refractive index of the particles are  $n_p = 2.845i$  and  $1.883i$ , respectively. The main observation when approaching, this way, resonances is the accentuated discordance between the simulated  $n_{\text{eff}}$  and  $n_{\text{MG}}$ , with more than 10% difference for the latter value of  $n_p$ . This deviation evidences a failure of the MG model in the  $\omega_{TO}-\omega_{LO}$  band, although the subwavelength particles are nonresonant at this stage. Furthermore, it can be noticed that the bias in the  $n_{\text{eff}}$  calculation is quite reluctant to the enlargement of the agglomerates at  $n_p = 1.883i$ ; we had to realize an additional ensemble average using  $R = 1500$  nm to get a converged effective value. This effect becomes stronger as we approach the resonant region.

For the sake of completion, the question of self-averaging is verified on the volume fraction of the ensembles, that is an additive property of the system [22]. To do so, we plot in Fig. 7 the deviation of the cumulative volume fraction from the targeted  $\Phi = 14.8\%$  exhibited by the composite medium. The calculation is performed for several sizes of agglomerates. We can observe a convergence of the volume fraction after a certain number of realizations. As expected, the larger the agglomerates, the faster the convergence, while the precision is better by employing larger agglomerates. Furthermore, it can be verified in Fig. 7 that after 2744 realizations, self-averaging is satisfied inside a 1% precision for all the sizes that have been considered. Therefore, the fluctuations observed in Fig. 6



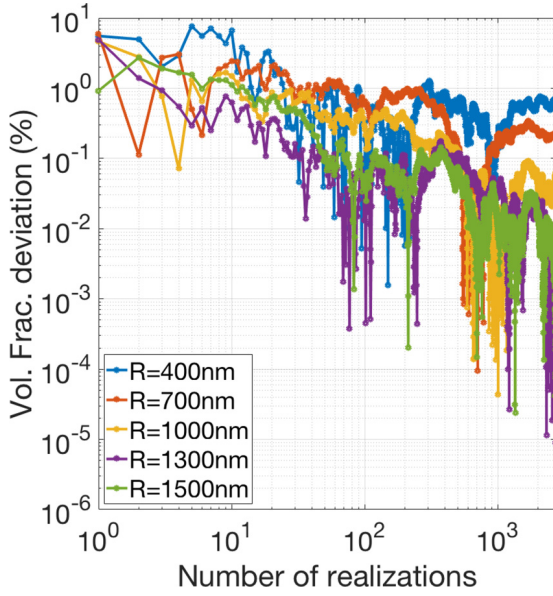


FIG. 7. Cumulative deviation of the volume fraction from the targeted one in terms of the number of realizations in the ensemble.

are not due to self-averaging issues. They are due to collective effects that are analyzed below.

In the previous section, we characterized the statistical representativity of the numerical calculations by means of the relative standard deviation,  $C_V$ , of the flux diffracted by all the spatial distributions. Since we were dealing with single scattering particles, the standard deviation was entirely conveyed by the fluctuations of the number of particles in each agglomerates. This is no longer true if the interactions between the scatterers are taken into account. The first three lines of Table I provide the relative standard deviation for the configurations that have been considered in this section. The observed general behavior is that a better representativeness is obtained when the volume is increased. In addition, we observe that  $C_V$  increases while getting closer to the resonances, which is a signature of stronger interactions between the particles.

The last line of the table corresponds to particles whose refractive index is  $n_p = 1.780i$ . It evidences massive fluctuations in the total power scattered by the 2744 realizations. Such fluctuations are represented in Fig. 8 where the scattered power for all the realizations is displayed. Note that we normalized the scattered power by that scattered by the same textures assuming no interactions between the particles. Some realizations strongly resonate, with a diffracted flux that can surpass their single scattering counterparts by six orders

TABLE I. Relative standard deviation of the realizations of the averaged system [%].

	400 nm	700 nm	1100 nm	1300 nm
$n_p = 9.950i$	32.0	12.4	6.6	4.1
$n_p = 2.845i$	32.4	12.6	6.7	4.2
$n_p = 1.883i$	36.7	15.0	8.5	5.6
$n_p = 1.780i$	876.0	765.6	1616.9	1477.9

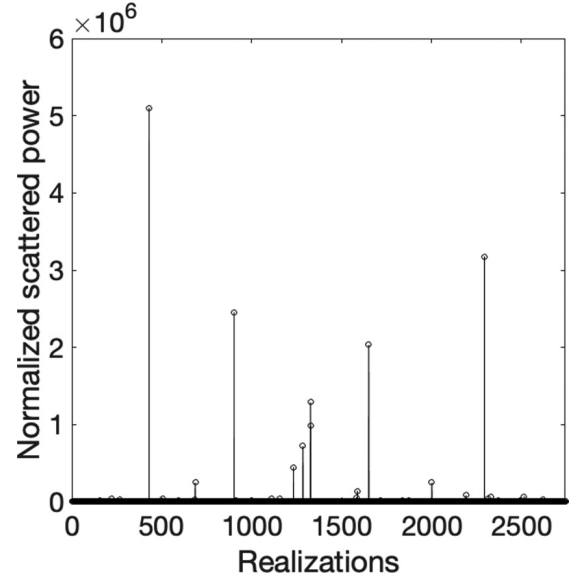


FIG. 8. Individual scattered power by 2744 different realizations.  $R = 700$  nm,  $n_p = 1.780i$ . The result is normalized by the power scattered by the same systems of particles but under the single scattering assumption.

of magnitude. This explains the unusual standard deviation at  $n_p = 1.780i$ . What is more, for such resonant multipolar interactions, a slight modification of parameters such as  $n_p$  or  $\lambda$  leads to a strong modification of the electromagnetic behavior. A minor modification of textural parameters yields the same observation: we found that a resonant agglomerate made up of more than 1000 particles can stop resonating if only one particle is removed or shifted.

Such a strong standard deviation prevents us from extracting the effective properties of the inhomogeneous media at  $n_p = 1.780i$ . Even if this statement is intuitive (strong fluctuations seeming incompatible with homogenization), it is however worth analyzing it at the light of the separation of the scattered field into mean and fluctuating components. Since the electromagnetic response is sensitive to the spatial distributions of the particles, the field is expected to be highly incoherent when resonances are likely to happen. Therefore, the effective properties should be derived from the mean scattered field  $\langle \mathbf{E}_{sc} \rangle$ , whose propagation inside the equivalent homogeneous medium is governed by Helmholtz equation [30]

$$\nabla \times \nabla \times \langle \mathbf{E}_{sc} \rangle - k_{\text{eff}}^2 \langle \mathbf{E}_{sc} \rangle = 0, \quad (4)$$

where  $k_{\text{eff}} = \frac{\omega}{c} n_{\text{eff}}$ . Despite that, the extraction of  $n_{\text{eff}}$  has, so far, relied on the average

$$\langle \mathbf{S}_{\text{tot}} \rangle = \langle \mathbf{E}_{sc} \times \mathbf{H}_{sc}^* \rangle \quad (5)$$

over many realizations (2744 here) of the total Poynting vector  $\mathbf{S}_{\text{tot}}$ . In Eq. (5),  $\mathbf{E}_{sc}$  and  $\mathbf{H}_{sc}$  are the whole scattered electric and magnetic fields, respectively, while the symbol \* stands for complex conjugate. In agreement with Eq. (4), the quantity at stake in the comparison of the inhomogeneous and homogeneous volumes should be an averaged Poynting vector constructed from the coherent electromagnetic fields

$$\langle \mathbf{S}_{\text{coh}} \rangle = \langle \mathbf{E}_{sc} \rangle \times \langle \mathbf{H}_{sc}^* \rangle. \quad (6)$$

TABLE II. Incoherent to coherent ratio [%].

	400 nm	700 nm	1100 nm	1300 nm
Sing. Scatt.	2.48	0.34	0.11	0.05
$n_p = 9.950i$	2.63	0.37	0.12	0.05
$n_p = 2.845i$	2.81	0.40	0.13	0.06
$n_p = 1.883i$	4.76	0.86	0.29	0.14
$n_p = 1.780i$	214.31	542.03	3878.82	17105.81

Naturally, if the incoherent field

$$\delta \mathbf{E}_{\text{sc}} = \mathbf{E}_{\text{sc}} - \langle \mathbf{E}_{\text{sc}} \rangle \quad (7)$$

is negligible, the quantities given by Eq. (5) and Eq. (6) are equivalent. But since the standard deviation is strong at  $n_p = 1.780i$ ,  $\delta \mathbf{E}_{\text{sc}}$  is expected to be important.

In order to evaluate the radiative weight of the incoherent fields, we calculate the total and coherent radiant flux across a closed surface  $A$  located in the far-field region,

$$P_{\text{tot}} = \oint \langle \mathbf{S}_{\text{tot}} \rangle d\mathbf{A} \quad (8)$$

and

$$P_{\text{coh}} = \oint \langle \mathbf{S}_{\text{coh}} \rangle d\mathbf{A}, \quad (9)$$

which allow us to define the ratio that evaluates the preponderance of one of the coherent/incoherent components over the other:

$$\frac{P_{\text{incoh}}}{P_{\text{coh}}} = \frac{P_{\text{tot}} - P_{\text{coh}}}{P_{\text{coh}}}. \quad (10)$$

Table II displays the evaluation of such a ratio for  $n_p = 9.950i$ ,  $2.845i$ ,  $1.883i$ , and  $1.780i$  in terms of the ensemble's radius. It reports as well, in the first line of the table, the evolution of the ratio in the single scattering regime. The aim of giving information related to single scattering regime is to distinguish the incoherency resulting from the bare random position of the particles in the agglomerates and that generated by the electromagnetic interactions. The former is observed in any suspension and tends to vanish as the volume is increased, while the latter is an additional component that, we will see just after, dramatically intensifies near and at resonance.

For the first three values, the incoherent component of the field is negligible compared to its coherent counterpart, in particular when the volume of the agglomerates increases. As a result, it was safe to extract the effective properties from Eq. (5), as it was done so far. Furthermore, since the independent scattering assumption and the case  $n_p = 9.950i$  and  $2.845i$  furnish almost the same result, we can assert that the incoherency is merely the outcome of the textural constitution of the agglomerates. It is no longer true for  $n_p = 1.883i$ , meaning that the interactions become significant.

Radically different is the last line of the table, which shows that resonances cause a striking enhancement of the incoherent fields at  $n_p = 1.780i$ . It is thus impossible to find a homogeneous sphere that behaves as the inhomogeneous sphere for  $n_p = 1.780i$ , and more generally for a certain range of  $n_p$  values. Referring to Fig. 2, the large incoherent

TABLE III. Comparison with other effective models and approximation.

	$n_p = 9.950i$	$n_p = 2.845i$	$n_p = 1.883i$
Multipoles	1.247	1.377	2.080
Dipoles	1.170	1.254	1.950
MG	1.241	1.360	1.820
Brugg.	1.369	1.328+0.499i	1.052+0.474i
Lichn.	1.186+0.982i	0.976+0.387i	0.933+0.288i
Felderh.	1.257	1.432	1.674+0.556i

scattering phenomenon encompasses partially the  $\omega_{TO}-\omega_{LO}$  domain. For  $\delta_m = 40$  nm this corresponds to  $\text{Im}(n_p)$  ranging approximately from 1–1.8, values for which the considered ensembles are not homogenizable, as long as  $\text{Re}(n_p) \ll 1$ .

## VI. COMPARISON WITH EFFECTIVE MEDIUM THEORIES; PHYSICAL APPLICATIONS; EFFECT OF LOSSES

The effective properties of the configurations depicted in Fig. 1 were obtained by numerically solving Maxwell's equations. We have evidenced that a certain number of multipoles are required in the expansion of the electromagnetic fields. Furthermore, we have shown that MG's predictions become unreliable in the  $\omega_{TO}-\omega_{LO}$  range. Table III offers further comparisons; first with the predictions given by the models of Bruggeman [6], Lichtenecker (assuming  $\alpha = 1/3$ ) [31], and Felderhof [32], and second with a numerical calculation where the higher multipole orders are neglected, i.e., in the approximation of the dipole-dipole interactions. As expected for the considered textures, the exact values (multipoles) fall between MG and Felderhof's predictions, at least for  $n_p = 9.95i$  and  $2.845i$ . The Bruggeman and Lichtenecker's models lead to very different values, which is actually not surprising because the textures of the underlying materials are very different from those that are studied here. Finally, what is more interesting is that the dipole-dipole approximation offers a quite poor agreement with the actual values, making clear that higher-order multipoles carry a significant part of the electromagnetic energy.

The findings presented in this paper are relevant to several physical applications of current interest. There are many materials that are characterized by frequency ranges where the real part of the complex refractive index almost vanishes. Let us mention aluminium oxide, which is used, for instance, in paint and coatings industry or as the constituent of inhomogeneous materials employed as heat barriers. Or silica nanopowder, widely used as a polymer filler in many industrial applications due its excellent optical and electrical properties [2]. Within the  $\omega_{TO}-\omega_{LO}$  range, the radiative properties of such kind of composite materials are highly impacted by the shape and the spatial distribution of the particles that are located near the surface of the sample. An accurate evaluation of their effect needs an exact evaluation of Maxwell's equations.

In addition, our investigation paves the way for fundamental progresses in the realm of Bergman's theory of the dielectric constant [33]. The spectral density introduced by

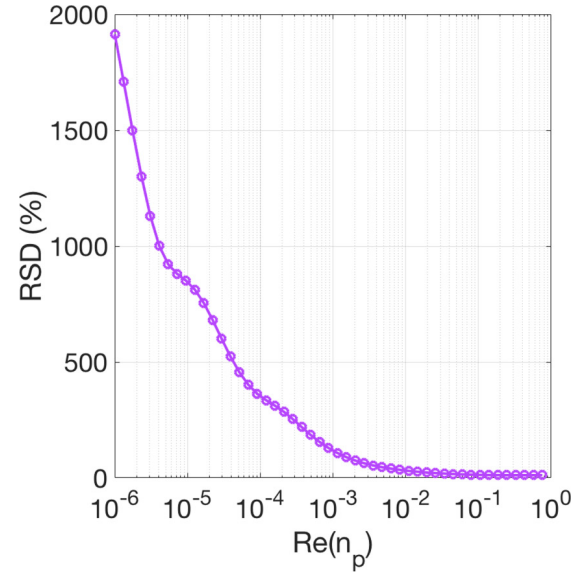
Bergman contains all the microstructural information of an inhomogeneous media. This means, for instance, that the effective properties of a composite can be readily predicted at any frequency, provided its spectral density is known. At our laboratory, we use the general framework of Bergman's effective medium theory and the solution of Maxwell's equations to retrieve the spectral density function and optical properties of numerical replicas of composites. This enables the extraction of the volume fraction, complex effective refractive index, and composition of phase-separated droplets in glass ceramic materials, such as those presented in Ref. [23]. However, it turns out that the spectral density strongly depends on the electromagnetic interactions in the  $\omega_{TO}$ - $\omega_{LO}$  range [34,35]. We have shown here that these interactions are complex and involve resonances, it is therefore crucial to better understand this regime.

In the previous paragraph, it was pointed out that assuming no loss for the particles is relevant to understand the impact of the spatial structuration of matter on its optical and electrical properties. However, since no realistic systems satisfy such assumption, it is worth analyzing the effect of losses. Let us consider an ensemble of agglomerates whose radius is  $R = 700$  nm. The constitutive particles can now be lossy, we choose their refractive indices to be  $n_p = x + 1.5i$ . The imaginary part is a value that typically leads to strong resonances (see Fig. 2). The real part  $x$  allows us to introduce nonradiative losses in the systems, in opposition to the systematic zero value that was assumed so far in the paper. In Fig. 9(a), we plot the relative standard deviation (RSD) of the flux scattered by all the realizations of the ensemble in terms of  $x$  ranging from 0–1. As expected, losses eventually dissipate the resonances while the RSD is very important at  $x = 0$ , which is a signature of strongly resonant agglomerates, akin to the configuration depicted in Fig. 8. When the particles become lossy, the RSD is substantially decreased. However, the RSD remains significant for  $x$  values that encompass realistic systems. For instance, there are frequencies for which the real part of the refractive index of silica is as low as  $x = 0.05$ . For this value,  $RSD = 17\%$ , indicating that the incoherent power remains significant.

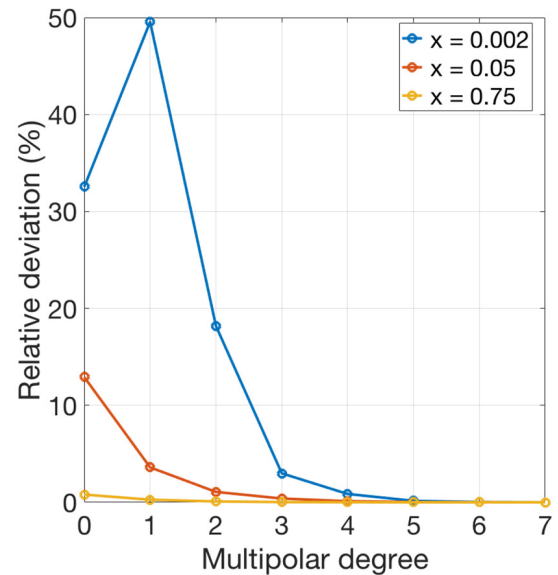
The fact that RSD can be important even in the presence of small (but not negligible) losses should have some connection with the required multipoles. We have seen that the multipolar degree must be high if  $x \sim 0$ . But what if  $x$  is increased? In Fig. 9(b), we have plotted the RSD in terms of the multipolar degree for several values of  $x$ . We can observe that at  $x = 0.002$ , at least four degrees are necessary to reach a proper convergence. Interestingly, realistic configurations (such as  $x = 0.05$ ) do not satisfy the dipolar approximation (degree = 0) despite the size-to-wavelength ratio. Higher orders are also activated.

## VII. CONCLUSIONS

The object of this investigation was a study of the effective properties of random inhomogeneous materials near and at resonance under the influence of the incoherent scattering that happens in the  $\omega_{TO}$ - $\omega_{LO}$  range. The considered materials were suspensions of spherical particles that are small compared to



(a)



(b)

FIG. 9. (a) Relative standard deviation of the flux scattered by an ensemble of agglomerates with radius  $R = 700$  nm in terms of  $x$ , the real part of the refractive index of the particles. (b) Relative deviation from the converged scattered flux for three values of  $x$  in terms of the multipolar degree.

the wavelength; the radius to wavelength ratio being  $1/1000$  in most of the paper.

First, the extensive numerical calculations that were performed allowed us to examine several assertions often taken for granted, for instance the assumption of dipole-dipole interactions for small particles. The numerical technique that was employed is based on the multipolar expansion of the electromagnetic fields and, contrarily to other studies, the higher multipolar orders were not disregarded. By doing so, it was demonstrated that the system of particles exhibits resonances that can be captured only by higher multipoles, meaning that there exist configurations incorrectly modeled

if the collective effects of the particles are limited to dipole-dipole interactions. Taking these multipoles into consideration broadens the portion of the  $\omega_{TO}-\omega_{LO}$  range where strong incoherent scattering is observed.

We proved that the bandwidth of the resonant region is directly controlled by the minimum surface-to-surface distance between the particles. It was observed that the whole  $\omega_{TO}-\omega_{LO}$  range is susceptible to resonate if there is no restriction on the interparticle clearance, i.e., if the distribution of the particles is fully random. Nonetheless, we found that the resonant bandwidth is notably reduced if a minimum distance is imposed.

These features have a direct impact on the problem of homogenization. Since intense scattering of incoherent light is incompatible with homogenization, an ensemble of randomly distributed particles exhibits no effective properties in the spectral region bounded by  $\omega_{TO}$  and  $\omega_{LO}$ . Between these two frequencies, homogenization is only possible if a clearance between all the particles is ensured. We showed that gradually increasing the minimum distance shrinks the resonant region, making possible the extraction of an effective refractive index in an expanding spectral domain. However, we pointed out that the incoherent component of the field keeps being quite important, which results in large deviations compared to Maxwell-Garnett's predictions.

Furthermore, we established that the number of realizations and the volume of the microstructures employed in the ensemble average are particularly sensitive in the  $\omega_{TO}-\omega_{LO}$  range. Depending on the refractive index of the particles, the representative element volume might be substantially increased in order to ensure an accurate estimation of the effective properties. Otherwise a significant bias in the extraction is observed.

At the limit of the independent scattering regime, where there are no collective resonances anymore, the incoherent field only originates from the spatial distributions of the different averaged realizations. While it is believed that the effective properties are in plain agreement with Maxwell-Garnett in this case, it is demonstrated in this paper that such effective medium theory fails to represent agglomerates over a significant range of the particles' permittivities. We found that the effective refractive index is given by another branch.

#### ACKNOWLEDGMENTS

This work is part of the OUTWARDS Project (ID: ANR-19-CE05-0021), funded by the Agence Nationale de la Recherche (ANR). The authors acknowledge François Vivet for helpful support regarding the management of CEMHTI's computing resources.

- 
- [1] R. Landauer, Electrical conductivity in inhomogeneous media, in *Electrical Transport and Optical Properties of Inhomogeneous Media*, edited by J. C. Garland and D. B. Tanner, AIP Conf. Proc. No. 40 (America Institute of Physics, New York, 1978), p. 2.
  - [2] A. Nzie, C. Blanchard, C. Genevois, and D. De Sousa Menezes, Retrieval of dielectric and structural properties of amorphous SiO<sub>2</sub> nanopowder based on optical measurements and Bergman's spectral representation theory, *J. Appl. Phys.* **126**, 104304 (2019).
  - [3] J. Tuoriniemi, B. Moreira, and G. Safina, Determining number concentrations and diameters of polystyrene particles by measuring the effective refractive index of colloids using surface plasmon resonance, *Langmuir* **32**, 10632 (2016).
  - [4] S. Guévelou, B. Rousseau, G. Domingues, J. Vicente, and C. Caliot, Representative elementary volumes required to characterize the normal spectral emittance of silicon carbide foams used as volumetric solar absorbers, *Int. J. Heat Mass Transf.* **93**, 118 (2016).
  - [5] J. C. M. Garnett, Colors in metal glasses and metal films, *Trans. Roy. Soc.* **53**, 385 (1904).
  - [6] D. A. G. Bruggeman, Berechnung verschiedener physikalischer konstanten von heterogenen substanzen. I. Dielektrizitätskonstanten und leitfähigkeiten der mischkörper aus isotropen substanzen, *Ann. Phys. (Leipzig)* **24**, 636 (1935).
  - [7] S. Torquato, Effective electrical conductivity of two-phase disordered composite media, *J. Appl. Phys.* **58**, 3790 (1985).
  - [8] T. E. Doyle, D. A. Robinson, S. B. Jones, K. H. Warnick, and B. L. Carruth, Modeling the permittivity of two-phase media containing monodisperse spheres: Effects of microstructure and multiple scattering, *Phys. Rev. B* **76**, 054203 (2007).
  - [9] N. J. Schilder, C. Sauvan, Y. R. P. Sortais, A. Browaeys, and J.-J. Greffet, Homogenization of an ensemble of interacting resonant scatterers, *Phys. Rev. A* **96**, 013825 (2017).
  - [10] C. Blanchard, J. A. Portf, J. A. Morente, A. Salinas, and E. Navarro, Determination of the effective permittivity of dielectric mixtures with the Transmission Line Matrix method, *J. Appl. Phys.* **102**, 064101 (2007).
  - [11] J. A. Stratton, *Electromagnetic Theory* (McGraw-Hill, New York, 1941), 1st ed.
  - [12] C. F. Bohren and D. R. Huffman, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles* (John Wiley, New York, 1983).
  - [13] D. W. Mackowski, Calculation of total cross sections of multiple-sphere clusters, *J. Opt. Soc. Am. A* **11**, 2851 (1994).
  - [14] R. Ruppin, Effects of high-order multipoles on the extinction spectra of dispersive bispheres, *Opt. Commun.* **168**, 35 (1999).
  - [15] K. A. Fuller, Scattering and absorption cross sections of compounded spheres. I. Theory for external aggregation, *J. Opt. Soc. Am. A* **11**, 3251 (1994).
  - [16] P. Mallet, C. A. Guérin, and A. Sentenac, Maxwell-Garnett mixing rule in the presence of multiple scattering: Derivation and accuracy, *Phys. Rev. B* **72**, 014205 (2005).
  - [17] F. Bigourdan, R. Pierrat, and R. Carminati, Enhanced absorption of waves in stealth hyperuniform disordered media, *Opt. Express* **27**, 8666 (2019).
  - [18] J. M. Gérardy and M. Ausloos, Absorption spectrum of clusters of spheres from the general solution of Maxwell's equations. The long-wavelength limit, *Phys. Rev. B* **22**, 4950 (1980).
  - [19] V. A. Markel, Introduction to the Maxwell Garnett approximation: tutorial, *J. Opt. Soc. Am. A* **33**, 1244 (2016).



- [20] J. M. Gérardy and M. Ausloos, Effects of high polar orders on the infrared absorption spectrum of ionic clusters, *Surf. Sci.* **106**, 319 (1981).
- [21] F. Gervais and B. Piriou, Temperature dependence of transverse- and longitudinal-optic modes in TiO<sub>2</sub> (rutile), *Phys. Rev. B* **10**, 1642 (1974).
- [22] T. Kanit, S. Forest, I. Galliet, V. Mounoury, and D. Jeulin, Determination of the size of the representative volume element for random composites: Statistical and numerical approach, *Int. J. Solids Struct.* **40**, 3647 (2003).
- [23] S. Chenu, E. Véron, C. Genevois, G. Matzen, T. Cardinal, A. Etienne, D. Massiot, and M. Allix, Tuneable nanostructuring of highly transparent zinc gallogermanate glasses and glass-ceramics, *Adv. Opt. Mater.* **2**, 364 (2014).
- [24] L. Martel, M. Allix, F. Millot, V. Sarou-Kanian, E. Véron, S. Ory, D. Massiot, and M. Deschamps, Controlling the size of nanodomains in calcium aluminosilicate glasses, *J. Phys. Chem. C* **115**, 18935 (2011).
- [25] X. Chen, T. M. Grzegorzczuk, B.-I. Wu, J. Pacheco, and J. A. Kong, Robust method to retrieve the constitutive effective parameters of metamaterials, *Phys. Rev. E* **70**, 016608 (2004).
- [26] B. U. Felderhof and R. B. Jones, Spectral broadening in suspensions of metallic spheres, *Z. Phys. B* **62**, 43 (1985).
- [27] B. A. Belyaev and V. V. Tyurnev, Electrodynamic calculation of effective electromagnetic parameters of a dielectric medium with metallic nanoparticles of a given size, *J. Exp. Theor. Phys.* **127**, 608 (2018).
- [28] U. Felderhof and R. Jones, Multipole contributions to the effective dielectric constant of suspensions of spheres, *Z. Phys. B* **62**, 215 (1986).
- [29] S. Jennewein, M. Besbes, N. Schilder, S. D. Jenkins, C. Sauvan, J. Ruostekoski, J.-J. Greffet, Y. R. P. Sortais, and A. Browaeys, Coherent Scattering of Near-Resonant Light by a Dense Microscopic Cold Atomic Cloud, *Phys. Rev. Lett.* **116**, 233601 (2016).
- [30] S. Durant, O. Calvo-Perez, N. Vukadinovic, and J.-J. Greffet, Light scattering by a random distribution of particles embedded in absorbing media: Full-wave Monte Carlo solutions of the extinction coefficient, *J. Opt. Soc. Am. A* **24**, 2953 (2007).
- [31] K. Lichtenecker, Die Dielektrizitätskonstante natürlicher und künstlicher Mischkörper, *Phys. Zeitschr.* **27**, 115 (1926).
- [32] K. Hinsin and B. U. Felderhof, Dielectric constant of a suspension of uniform spheres, *Phys. Rev. B* **46**, 12955 (1992).
- [33] D. J. Bergman, The dielectric constant of a composite material - A problem in classical Physics, *Phys. Rep. (Sec. C Phys. Lett.)* **43**, 377 (1978).
- [34] J. Y. Lu, A. Raza, N. X. Fang, G. Chen, and T. Zhang, Effective dielectric constants and spectral density analysis of plasmonic nanocomposites, *J. Appl. Phys.* **120**, 163103 (2016).
- [35] D. Zhang and E. Cherkav, Reconstruction of spectral function from effective permittivity of a composite material using rational function approximations, *J. Comput. Phys.* **228**, 5390 (2009).

## Comportement infrarouge de milieux hétérogènes : Mesure et restitution par différentes techniques d'homogénéisation

**Résumé :** Du fait des propriétés originales liées à leur structuration spatiale, les nanocomposites suscitent beaucoup d'intérêt en sciences des matériaux. Leurs propriétés optiques peuvent être adaptées en ajustant les concentrations, les tailles, les formes, ainsi que les matériaux constitutifs. Malgré ce potentiel, leur étude s'avère encore aujourd'hui relativement complexe; et la question de l'impact de l'aspect des hétérogénéités et de leur distribution spatiale sur leur réponse se pose de façon prégnante. La représentation de Bergman permet de réaliser ce tour de force. Cette théorie est applicable uniquement pour les systèmes homogénéisables. Néanmoins, nous montrons ici que des effets collectifs entre les hétérogénéités sont susceptibles de rendre cette condition insuffisante. L'objectif de cette thèse est de développer une méthodologie basée sur la théorie de Bergman, combinant des outils numériques et des outils expérimentaux permettant de caractériser finement les propriétés optiques et structurales des milieux hétérogènes. Des nanocomposites synthétiques ont permis de valider la méthodologie. Il en ressort que, la forme de la densité spectrale est moins sensible pour les milieux vitreux que pour les matériaux cristallins en raison de leurs larges bandes d'absorption. La généralisation de la méthodologie sur des matériaux plus complexes a permis d'une part de récupérer la fonction diélectrique et la fonction de densité spectrale de poudres compactées de nanoparticules de silice. Et d'autre part d'identifier la composition chimique des nanophases présentes dans les verres de gallogermanate de zinc démixés.

**Mots clés :** Nanocomposites, Représentation de Bergman, Propriétés optiques, Fonction de densité spectrale

## Infrared behavior of heterogeneous media : Measurement and recovery with different homogenization procedures

**Summary :** Due to their original properties related to their spatial structuration, nanocomposites are attracting a great interest in materials science. Their optical properties can be adapted by adjusting concentrations, sizes, shapes, and component materials. Despite this potential, their study is still relatively complex; and the question of the impact of the aspect of heterogeneities and their spatial distribution on their response is posed in a significant way. The Bergman's representation allows to realize this strength. This theory is applicable only for homogenizable systems. Nevertheless, we show here that collective effects between heterogeneities are susceptible to make this condition insufficient. The aim of this thesis is to develop a methodology based on Bergman's theory, combining numerical tools and experimental tools to finely characterize the optical and structural properties of heterogeneous media. Synthetic nanocomposites have allowed to validate the methodology. The results show that the shape of the spectral density is less sensitive for vitreous materials than for crystalline materials because of their large absorption bands. The generalization of the methodology on more complex materials has allowed on the one hand to recover the dielectric function and the spectral density function of compacted powders of silica nanoparticles; on the other hand, to identify the chemical composition of the nanophases present in the demixed zinc gallogermanate glasses.

**Keywords :** Nanocomposites, Bergman's representation, Optical properties, Spectral density function.

Conditions Extrêmes et Matériaux :

Haute Température et Irradiation

CEMHTI UPR 3079 CNRS

1D Avenue de la recherche scientifique

45071 Orléans cedex 2, France

