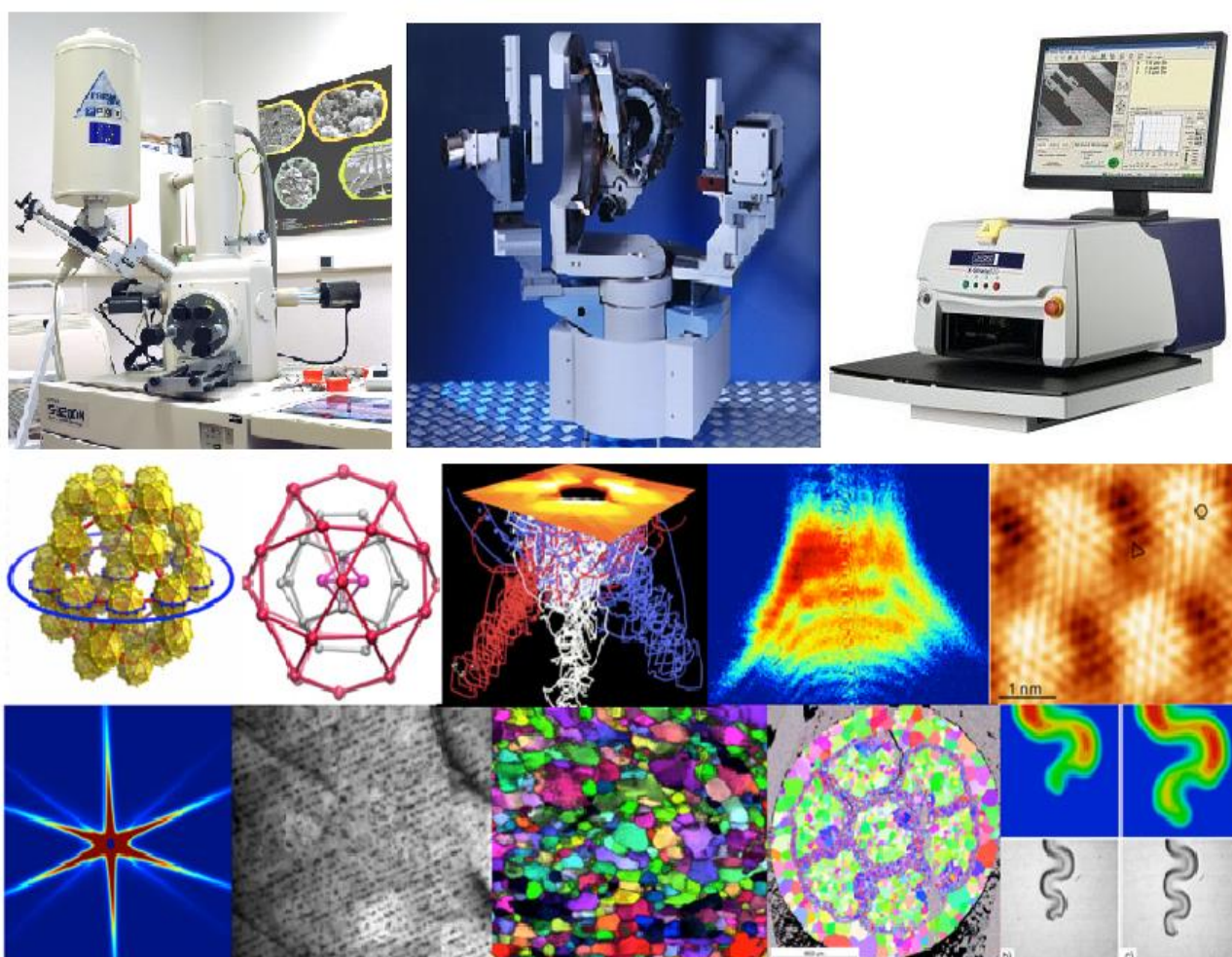


Université A. Mira de Bejaia
Faculté des Sciences Exactes
Département de Chimie



Cours de Méthodes d'analyse chimique I



BOUNOURI Yassine
2024-2025

Préface

Le présent polycopié de cours est destiné principalement aux étudiants de Master en Chimie des Matériaux. Cependant, il peut également être une ressource utile pour les étudiants en chimie analytique, génie des procédés, biologie, physique ou en pharmacie.

En tant qu'unité d'enseignement, ce document présente un aperçu des techniques essentielles de caractérisation des matériaux solides, permettant aux étudiants de comprendre et mettre en œuvre diverses méthodes adaptées pour l'étude de la composition chimique, des caractéristiques texturales et structurales, thermiques et morphologiques des matériaux. Les techniques présentées n'ont pas été abordées de manière exhaustive, mais offrent un aperçu général permettant aux étudiants de se familiariser avec ces méthodes et d'acquérir les bases nécessaires à leur application dans des contextes académiques ou professionnels.

Ce polycopié, élaboré conformément aux exigences du programme officiel, adopte une approche simplifiée et concise pour faciliter l'apprentissage et encourager la réflexion autour de ces techniques essentielles.

Ce manuscrit est composé de six parties :

Partie I : Application de la diffraction des rayonnements à l'étude des matériaux

Partie II : Spectrométrie des rayons X, des électrons et des ions secondaires

Partie III : Techniques de microscopie électronique

Partie IV : Techniques d'analyses thermiques

Partie V : Techniques spectroscopiques

Partie VI : Techniques de mesure texturale

SOMMAIRE

Introduction générale.....	1
I. Application de la diffraction des rayonnements à l'étude des matériaux	
I. 1. Application de la diffraction des rayons X à l'étude des matériaux.....	2
I. 1. 1. Production des rayons X.....	2
I. 1. 2. Interaction rayons X matière.....	5
I. 1. 2.1. Description microscopique des interactions rayons X matière.....	6
I. 1. 2. 1. 1. L'effet photoélectrique.....	6
I. 1. 2. 1. 2. L'effet Compton.....	6
I. 1. 3. Condition de diffraction.....	7
I. 1. 4. Conditions de diffraction selon Bragg.....	8
I. 1. 5. Les Principales Méthodes Expérimentales.....	8
I. 1. 5. 1. La méthode de Laue.....	8
I. 1. 5. 2. La méthode du cristal tournant.....	9
I. 1. 5. 3. La méthode des poudres (Debye-Scherrer).....	10
I. 1. 6. Application du diagramme des poudres pour l'identification des substances solides.....	10
I. 1. 6. 1. Indexation des diagrammes de poudre.....	11
I. 1. 6. 1. 1. Classement des plans réticulaires par ordre croissant.....	12
I. 1. 6. 1. 2. Détermination des plans réticulaires qui donnent une raie de diffraction.....	12
I. 2. Diffraction des neutrons appliqués à l'étude des matériaux.....	13
I. 2. 1. Les sources de neutrons.....	14
I. 2. 2. Méthodes Expérimentales.....	15
I. 2. 2.1. Méthode du temps de vol sur poudres.....	15
I. 3. Diffraction des électrons appliquée à l'étude de couches minces cristallines.....	17
I. 3. 1. Diffraction des électrons lents (LEED).....	17
I. 3. 1. 1. Principe de la méthode LEED.....	18
I. 3. 2. Diffraction d'électrons de haute énergie en incidence rasante (RHEED).....	20
I. 3. 3. Facteur de diffusion pour les électrons.....	21
I. 3. 4. Particularités des méthodes de diffraction d'électrons.....	22
II. Spectrométrie des rayons X, des électrons et des ions secondaires	
II.1. Spectrométrie de fluorescence X.....	23
II.1. 1. Principe.....	23
II.1. 2. Le spectre de fluorescence X.....	25

II. 1. 2. 1. Photo-ionisations de l'atome.....	25
II. 1. 2. 2. Stabilisation de l'atome ionisé.....	25
II. 1. 3. Préparation des échantillons.....	26
II. 1. 4. Les spectromètres à dispersion.....	28
II. 1. 4. 1. Spectromètres à dispersion en énergie (EDS).....	28
II. 1. 4. 2. Spectromètres à dispersion en longueur d'onde (WDS).....	30
II. 1. 5. Applications de la fluorescence x.....	31
II. 2. Microanalyse élémentaire par sonde électronique (EPMA).....	31
II. 2. 1. Principe de la méthode.....	32
II. 2. 2. Appareillage.....	32
II. 2. 3. Analyse de l'échantillon.....	33
II. 2. 3. 1. Une analyse semi-quantitative.....	33
II. 2. 3. 2. Une analyse quantitative.....	34
II. 3. Spectroscopie d'électrons Auger (AES).....	35
II. 3. 1. Principe de la méthode.....	35
II. 3. 2. Nomenclature des électrons Auger.....	36
II. 3. 3. L'énergie de l'électron Auger.....	36
II. 4. Spectrométrie d'absorption des rayons X.....	37
II. 4. 1. Mécanisme d'absorption des rayons X.....	37
II. 4. 2. Loi d'absorption.....	38
II. 4. 3. Application.....	38
III. Techniques de microscopie électronique	
III. 1. Introduction.....	39
III.2. Classification des grandes familles de microscopes électroniques.....	39
III. 3. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	40
III. 3. 1. Composition du MEB.....	40
III. 3. 2. Principe de fonctionnement du MEB.....	40
III. 3. 3. L'origine du contraste dans les images MEB.....	41
III. 3. 4. Préparation des échantillons.....	43
III. 3. 4. 1. Échantillons massifs.....	44
III. 3. 4. 2. Échantillons biologiques.....	44
III. 3. 4. 3. Protocole d'observation en MEB.....	44
III. 4. Microscopie électronique à transmission (MET).....	45
III. 4. 1. Principe de fonctionnement du MET.....	45

III. 4. 2. Préparation des échantillons.....	45
III. 4. 2. 1. Échantillons inorganiques.....	45
III. 4. 2. 2. Échantillons organiques (biologiques).....	45
III. 4. 3. Applications.....	46
III. 5. Microscopie électronique à effet tunnel (STM).....	47
III. 5. 1. Définition de l'effet tunnel.....	47
III. 5. 2. Principe de fonctionnement.....	48
III. 5. 3. Echantillon.....	48
III. 5. 4. Application de la microscopie à effet tunnel.....	49
III. 6. Microscopie électronique à réflexion (MER).....	49
III. 6. 1. Préparation de l'échantillon.....	50

Partie IV : Techniques d'analyses thermiques

IV.1. Analyse thermogravimétrique (ATG).....	51
IV.1.1. Principe de l'ATG.....	51
IV.1.2. Application de l'ATG.....	52
IV.2. Analyse thermique différentielle (ATD).....	52
IV.3. ATG / ATD simultanés.....	53
IV.4. Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC).....	54
IV.4.1. Principe de la DSC.....	54
IV.4. 2. Mesure de capacité calorifique (Cp).....	55
IV.4. 2.1. Méthode des boules calorimétriques.....	57
IV.4.2.2. Méthode des débits.....	57
IV.4.2.3. Méthode des chambres calorimétriques.....	57
IV.5. Analyse thermomécanique (TMA).....	58

Partie V : Techniques spectroscopiques

V.1. Spectroscopie infrarouge (IR).....	59
V.1.1. Principe de Spectroscopie infrarouge.....	59
V.1.2. Les différents types de spectroscopie IR.....	60
V.2. Spectroscopie Raman.....	64
V.2.1. Principe de la spectroscopie Raman.....	64
V.2.2. Spectre Raman.....	64
V.2.3. Digramme énergétique.....	65
V.2.4. Domaines d'application.....	66

V.3. Résonance magnétique nucléaire (RMN).....	66
V.3.1. Principe de la RMN.....	67
V.3.2. Les différents types de spectroscopie RMN.....	67
V.3.3. Domaines d'application.....	68
VI. Techniques de mesure texturale	
VI.1. Adsorption de gaz (méthode BET).....	70
VI.2. Porosimétrie par intrusion de mercure (PIM).....	72
VI.2.1. Principe de la PIM.....	72
VI.3. Pycnométrie à hélium.....	73
Conclusion générale.....	75
Références bibliographiques	

Introduction générale

Pour de nombreux secteurs scientifiques et industriels, l'analyse et la connaissance des caractéristiques des matériaux sont essentielles. Les techniques de caractérisation occupent une place prépondérante dans le développement, l'amélioration et le suivi de la qualité de ces matériaux. Ce document pédagogique expose un ensemble de techniques d'analyse cruciales, spécialement conçues pour les matériaux solides. Ces techniques sont structurées en six parties distinctes pour traiter les aspects clés de leur structure, composition, morphologie et texture.

Dans la première partie, nous examinons les applications de la diffraction des rayonnements qui permettent d'acquérir des détails sur la structure cristalline et la nature des phases dans les matériaux. La seconde partie aborde la spectrométrie des rayons X, des électrons et des ions secondaires. Ces méthodes permettent d'effectuer une analyse chimique et de caractériser la composition basique, notamment en surface. La troisième partie examine les méthodes de microscopie électronique, cruciales pour l'observation de la morphologie et des détails précis à l'échelle nanométrique.

La quatrième partie est dédiée aux méthodes d'analyse thermique, qui facilitent le suivi des changements physiques et chimiques liés à la température. Elles offrent des informations essentielles concernant la stabilité thermique et les réactions des matériaux. Dans la partie V, on donne un aperçu sur les techniques spectroscopiques pour examiner les liaisons chimiques, les configurations moléculaires et les interactions dans les matériaux solides. Pour conclure, la partie VI expose les techniques de mesure texturale qui déterminent les caractéristiques de surface et de porosité, cruciales pour comprendre les performances de certains matériaux dans des applications particulières.

En combinant ces techniques, ce document donne un aperçu global des instruments d'analyse modernes et de leurs utilisations. Les cours sont organisés de façon à permettre aux étudiants d'avoir une connaissance précise des bases essentielles de chaque technique, de ses domaines d'application, et des informations uniques qu'elles procurent. Ce document est principalement destiné aux étudiants en chimie des matériaux, mais il pourrait aussi servir d'outil aux étudiants de diverses disciplines comme la physique, la biologie et le génie des procédés, nécessitant des aptitudes en matière de caractérisation des matériaux pour leurs recherches et futures professions.

Partie I. Application de la diffraction des rayonnements à l'étude des matériaux

Les techniques de diffraction des rayonnements sont cruciales pour l'analyse des matériaux solides, notamment en ce qui concerne leur analyse structurale. Ces méthodes sont essentielles pour déterminer la structure atomique et la distribution des phases dans les matériaux solides, apportant de ce fait des données vitales pour l'élaboration de nouveaux matériaux et pour la connaissance de leurs caractéristiques physico-chimiques.

I. 1. Application de la diffraction des rayons X à l'étude des matériaux

Les rayons X ont été découverts en 1895 par le physicien allemand Wilhelm Conrad Röntgen (W.C. Röntgen) qui a reçu pour cela le premier prix Nobel de physique en 1901, le symbole "X" vient du nom habituel de l'inconnue en mathématiques, X.

Le grand succès de ces rayons est dû à leurs facultés à traverser les parois opaques et à révéler l'intérieur du corps humain. Leurs premières applications ont été tournées vers l'étude des cristaux afin de confirmer la justesse du nombre d'Avogadro.

En 1912, le physicien allemand Max von Laue (prix Nobel de physique en 1914) a réussi à déterminer la longueur d'onde de ces rayons grâce à un réseau cristallin. Cette dernière se situe entre 0,01 et 10 nanomètres.

La diffraction des rayons X est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. Cette méthode s'applique pour caractériser tout type de matériau qui présente une structure cristalline ou une certaine organisation à l'échelle atomique, qu'ils soient massifs, sous forme de poudre ou de dépôts (roches, cristaux, minéraux, argiles...) présentant les caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement des atomes constitutifs de façon périodique, ordonné dans des plans réticulaires tridimensionnels (h, k, l). Les rayons X sont à la base de différentes techniques d'analyse comme la radiographie, la spectroscopie et la diffractométrie. La DRX, est une technique d'analyse polyvalente qui possède de nombreuses applications dans divers domaines scientifiques (valider un nouveau matériau, une réaction chimique ou physique, étudier des roches...), industriels (contrôler la qualité d'un produit) et de l'art (analyse de peinture).

I. 1. 1. Production des rayons X

Généralement la production des rayons X se fait suivant le même procédé que celui utilisé en imagerie médicale. Ils sont produits dans des tubes à rayons X également appelés tubes de Coolidge ou tubes à cathode chaude ([figure I. 1](#)) ou à l'aide de synchrotrons qui sont peu répandus.

Dans une enceinte de verre où règne un vide poussé, des électrons émis par une cathode (un filament de tungstène, chauffé par le passage d'un courant électrique) sont accélérés sous l'effet d'un champ électrique intense (de 10 à 150 kV) pour bombarder une anode (ou anticathode) faite de matériaux différents selon les applications visées. Les métaux couramment utilisés pour l'anode sont le Tungstène, le cuivre, et le molybdène. La gamme de longueurs d'onde des rayons X produits par ces matériaux dépend de l'énergie des électrons incidents.

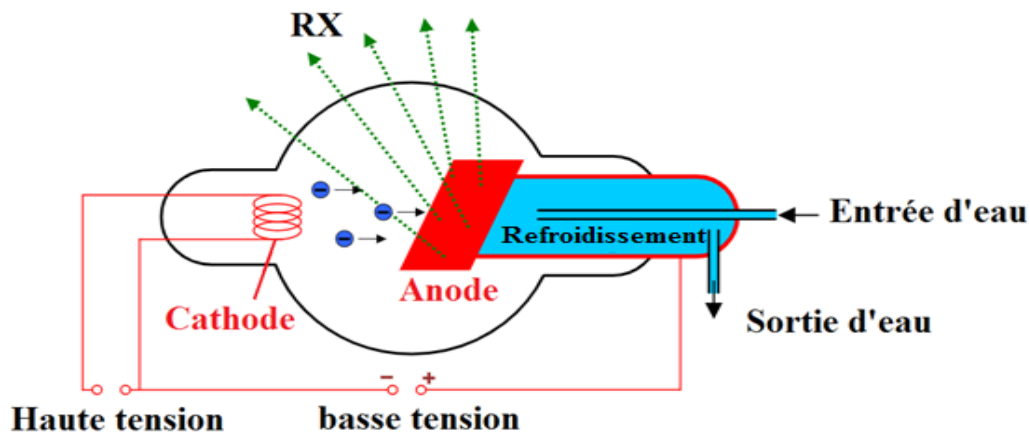


Figure I.1. Schéma de production des rayons X.

Les rayons X sont émis par la cible selon deux mécanismes :

➤ **Par freinage**

Les électrons arrivent sur l'anode avec une très grande vitesse et subissent un freinage par les atomes de la cible, cela produit un rayonnement continu (rayonnement de freinage) dont une partie dans le domaine des rayons X (figure I. 2). La quasi-totalité (99 %) de l'énergie cinétique des électrons incidents est convertie en chaleur et augmente l'énergie interne de la substance, pour cela, la plupart du temps l'anode est enchâssée dans un bloc de cuivre pour faciliter son refroidissement. Selon la puissance du tube, une circulation forcée d'air ou d'eau assure l'évacuation de cette chaleur.

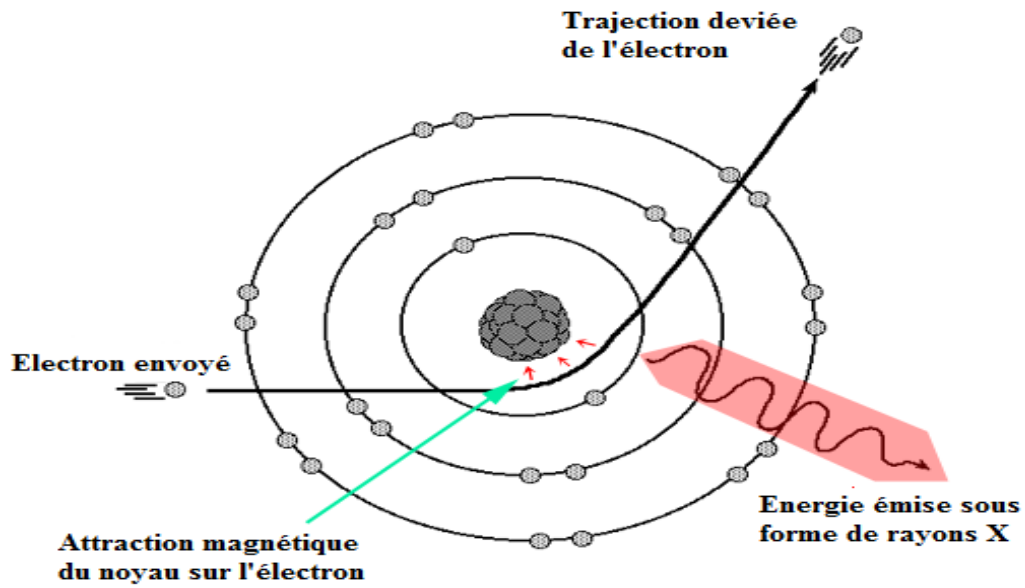


Figure I. 2. Formation des rayons X par freinage.

➤ **Par transition**

Les électrons accélérés ont une énergie cinétique suffisante pour exciter certains des atomes de la cible, en perturbant leurs couches électroniques internes. Ces atomes excités émettent des rayons X en retournant à leur état fondamental (figure I. 3).

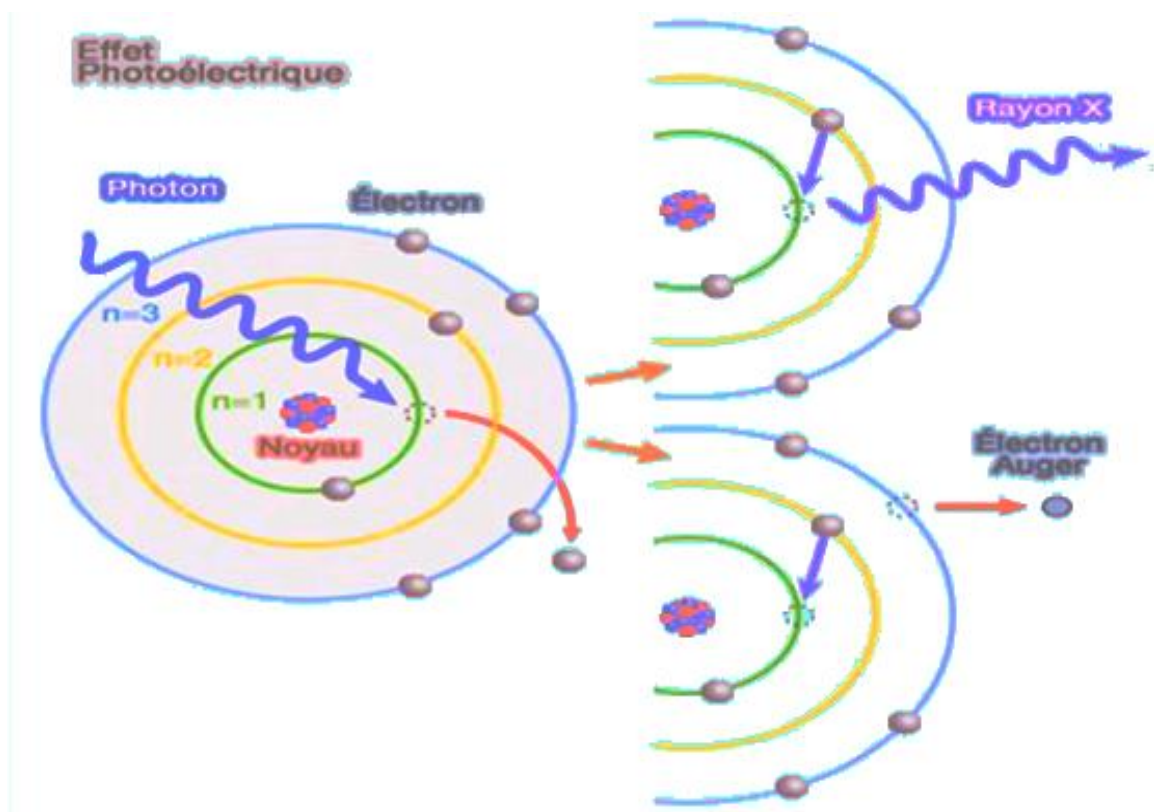


Figure I. 3. Formation des rayons X par transition.

I. 1. 2. Interaction rayons X matière

Lors de la propagation à travers un milieu matériel, les rayons X peuvent être transmis sans changer de direction, déviés (diffusion) ou bien absorbés par les atomes du milieu (figure I. 4).

- Si les Rayons X sont transmis sans changer de direction, on parle de radiographie X que l'on utilise pour la détection de porosités ou de fissures,
- Dans le cas où les rayons X sont transmis en changeant de direction (selon un angle) ou diffusés, ce phénomène est plus probable pour les rayons X de haute énergie et pour les matériaux légers.

La diffusion peut se faire soit :

-Sans perte d'énergie : on parle alors de diffusion élastique, elle est à l'origine de la diffraction des rayons X par les cristaux,

-Avec perte d'énergie (une partie de l'énergie est cédée à un électron) : on parle alors de diffusion inélastique, elle est à l'origine de l'effet Compton.

- Absorption par les atomes, ce phénomène est plus probable pour les rayons X de faible énergie et pour les matériaux denses. Il est utilisé dans l'imagerie médicale et industrielle pour créer des contrastes entre les différents tissus ou matériaux.

Sous l'action du rayonnement incident, un électron d'un atome de l'échantillon peut être éjecté de la couche électronique qu'il occupait (effet photoélectrique), l'électron éjecté étant appelé photoélectron. L'électron éjecté peut être remplacé par un électron d'une couche supérieure. Ce saut électronique s'accompagne d'un rayonnement X appelé rayonnement de fluorescence, il est utilisé pour l'analyse chimique des cristaux.

- Il faut noter que tous ces phénomènes s'accompagnent d'un dégagement de chaleur.

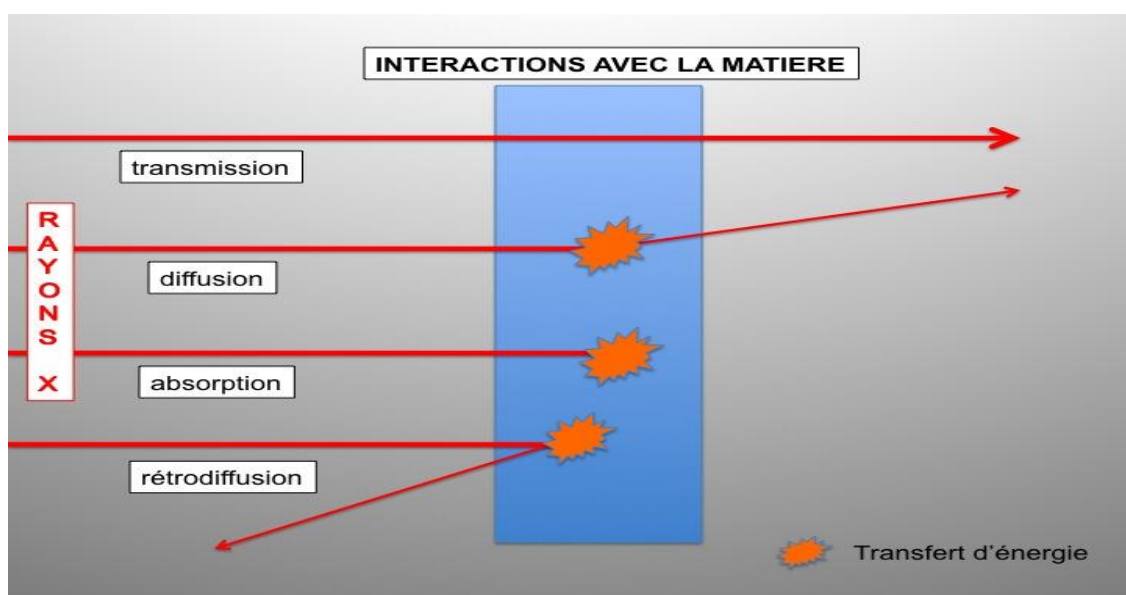


Figure I. 4. Schéma de l'interaction rayons X matière.

I. 1. 2.1. Description microscopique des interactions rayons X matière

Deux types d'interactions entre photon X et matière sont envisageables : l'effet photoélectrique et l'effet Compton.

I. 1. 2. 1. 1. L'effet photoélectrique : le photon X entre en collision avec un électron des couches internes de l'atome. L'énergie E du photon incident est transférée à l'électron qui est éjecté de sa couche. Une partie de cette énergie est utilisée pour "extraire" l'électron interne (énergie de liaison W), l'excédent d'énergie se retrouve sous forme d'énergie cinétique E_{cin} de l'électron éjecté. Par conséquent : $E = W + E_{cin}$.

L'effet photoélectrique ne peut avoir lieu que si l'énergie du photon incident est supérieure à l'énergie de liaison de l'électron. Le retour de l'atome à l'état fondamental s'accompagne d'une émission d'énergie sous forme d'un photon de fluorescence ou d'un électron Auger (figure I.5). Le photon de fluorescence est émis lorsqu'un électron des couches supérieures prend la place laissée vacante par l'électron éjecté.

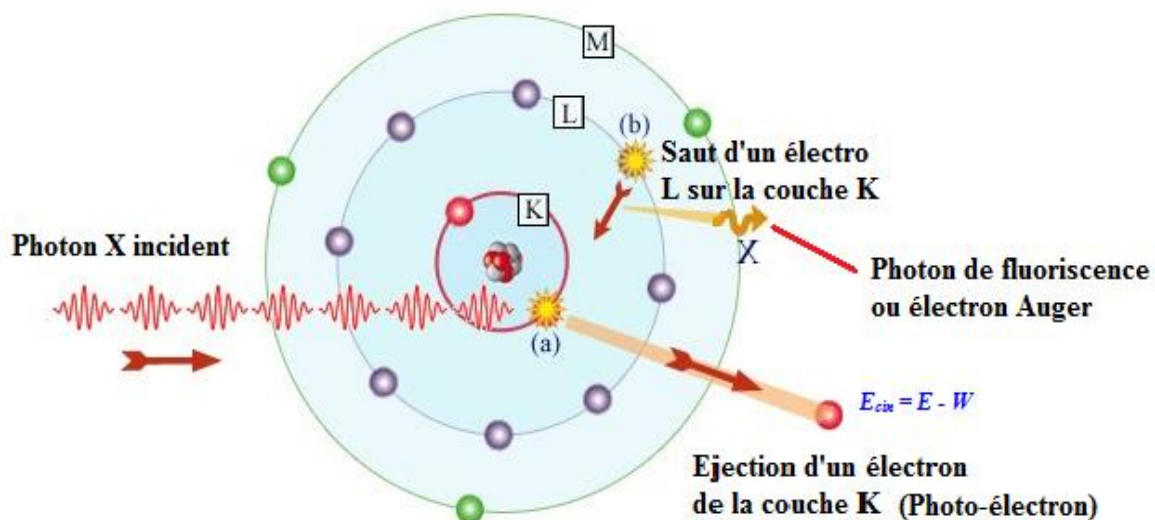


Figure I. 5. Effet photoélectrique. E est l'énergie du photon incident, W : l'énergie de liaison de l'électron et E_{cin} : l'énergie cinétique de l'électron émis.

I. 1. 2. 1. 2. L'effet Compton : le photon entre en collision avec un électron libre ou faiblement lié auquel il cède une partie de son énergie. Un photon d'énergie plus faible est diffusé dans une direction différente de la direction initiale (figure I. 6). Pour les photons X étudiés ici, la majeure partie de l'énergie est emportée par le photon diffusé.

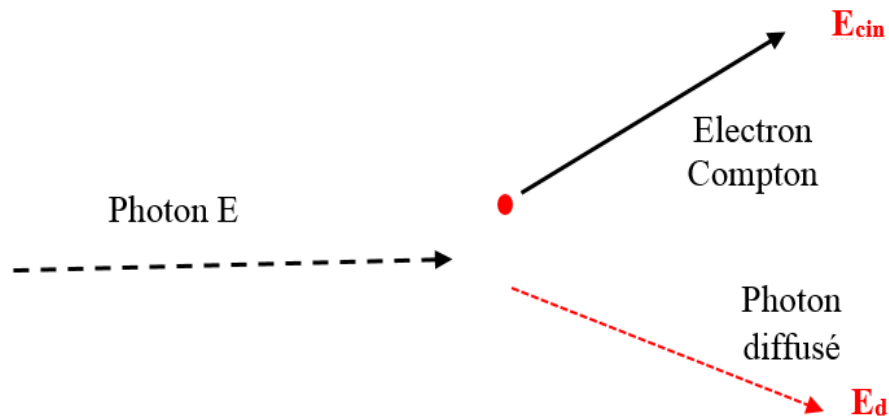


Figure I. 6. Effet Compton (diffusion d'un photon par un électron).

I. 1. 3. Condition de diffraction

Dans les expériences de diffraction des rayons X, pour avoir une diffraction optimale, il est nécessaire que la longueur d'onde λ du rayonnement utilisé soit du même ordre de grandeur que la taille du réseau. Plus la taille de l'obstacle est petite face à la longueur d'onde (λ) de l'onde considérée, plus la diffraction sera marquée.

La loi de Bragg est la loi gouvernant la diffraction des ondes électromagnétiques par un cristal. Cette loi établit un lien entre la distance séparant les atomes d'un cristal et les angles sous lesquels sont principalement diffractés les rayons X envoyés sur le cristal.

Un faisceau de lumière de longueur d'onde λ arrive sur une matière ordonnée caractérisée par la répétition périodique de plans atomiques distants d'une longueur d . Le faisceau arrivant sur un premier plan d'atomes est en partie réfléchi par ceux-ci, tandis qu'une autre part poursuit son trajet en ligne droite.

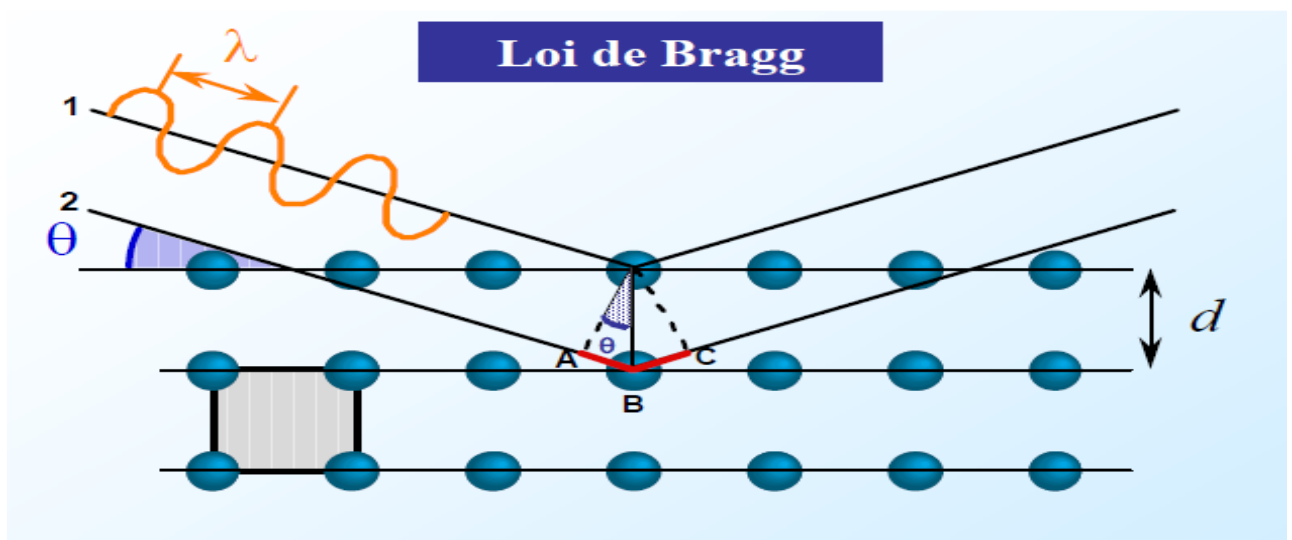


Figure I. 7. Principe de la loi de Bragg.

D'après la [figure 7](#), il est évident que l'onde (n° 1) qui se réfléchit sur un plan d'atome parcourt moins de distance que celle qui se réfléchit sur le plan suivant (n° 2). Si θ est l'angle d'incidence, une analyse géométrique montre que la différence de marche entre les deux faisceaux est : **$AB + BC = 2 \cdot d \cdot \sin \theta$** .

Lorsque plusieurs ondes se rencontrent en un même point de l'espace, elles donnent lieu au phénomène d'interférence. En particulier pour observer un maximum de lumière (tâche lumineuse intense) il faut que la différence de marche entre ces ondes soit un multiple entier de la longueur d'onde. Ainsi, elles sont toutes en phase et se somment constructivement. La condition d'obtention d'un maximum d'intensité s'écrit donc :

$$2 \cdot d \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (\text{la relation de Bragg}).$$

Avec :

d = distance interréticulaire, c'est-à-dire distance entre deux plans cristallographiques ;

θ est l'angle d'incidence des rayons X ;

n est l'ordre de diffraction (nombre entier) ;

λ est la longueur d'onde des rayons X.

I. 1. 4. Conditions de diffraction selon Bragg

Les conditions d'obtention d'une diffraction selon Bragg pour un faisceau de RX arrivant sur un cristal composé de plans réticulaires parallèles semi-réfléchissant caractérisés par leurs indices de Miller et séparés d'une distance d (h, k, l) sont les suivants :

- 1- La source de rayons X doit être monochromatique, c'est-à-dire qu'elle doit émettre des rayons X d'une seule longueur d'onde.
- 2- La taille du cristal doit être suffisamment grande, et les rayons réfléchis par des plans successifs doivent interférer de manière constructive (satisfaire à la loi de Bragg).
- 3- L'angle que fait le rayon incident doit être le même que celui du rayon réfléchi.

I. 1. 5. Les principales méthodes expérimentales

I. 1. 5. 1. La méthode de Laue : Cette méthode est un procédé de radiocristallographie qui consiste à recueillir le cliché de diffraction d'un faisceau polychromatique de rayons X ou de neutrons couvrant de manière continue une large gamme de longueurs d'onde par un monocristal fixe.

Une famille de plans réticulaires (hkl) d'équidistance d_{hkl} faisant l'angle θ avec le faisceau direct diffracte la longueur d'onde λ quand la condition de Bragg ($2d \sin \theta = n\lambda$) est satisfaite. On obtient ainsi un réseau de point sur la plaque photographique situé avant l'échantillon (montage en réflexion ou en retour) ou après l'échantillon (montage en transmission) ([figure I. 8](#)). Cette méthode sert essentiellement à l'orientation cristallographique des monocristaux.

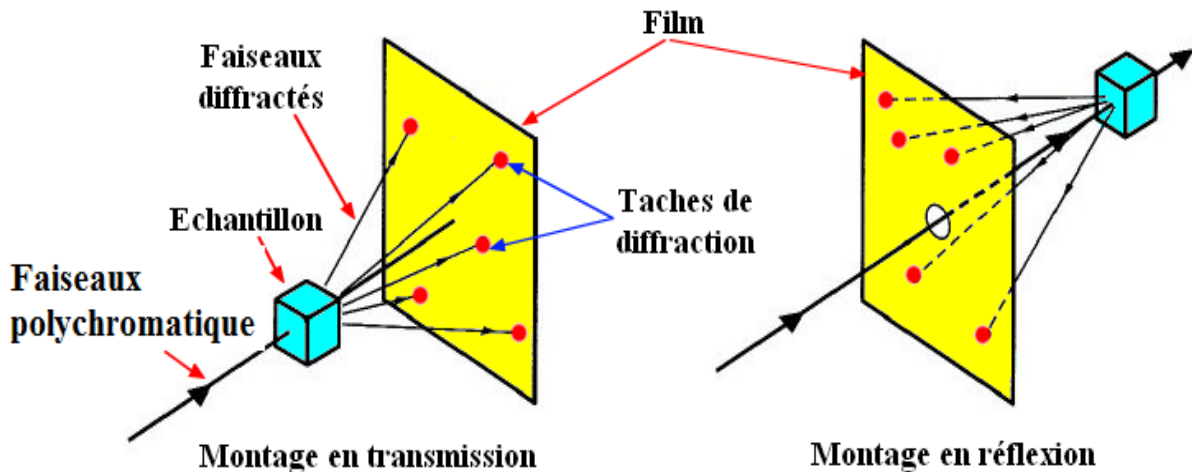


Figure I. 8. Principe de la méthode de Laue.

I. 1. 5. 2. La méthode du cristal tournant : Cette méthode consiste à placer un échantillon monocristallin au centre d'une chambre cylindrique de telle sorte qu'il puisse tourner autour d'un axe donné. L'échantillon est bombardé par un faisceau de rayons X monochromatique (de longueur d'onde λ connue) perpendiculaire à l'axe de rotation (figure I. 9). La variation de l'angle amène des plans cristallographiques différents en position de diffraction. Le faisceau sera diffracté par le cristal chaque fois qu'une famille de plans réticulaires, d'équidistance d , se présentera. Les faisceaux diffractés sont enregistrés sur un film photographique disposé sur les parois intérieures de la chambre photographique cylindrique. Pour chaque faisceau diffracté, une simple mesure permet de calculer l'angle de Bragg et donc la distance inter-réticulaire d'une famille de plans donnée.

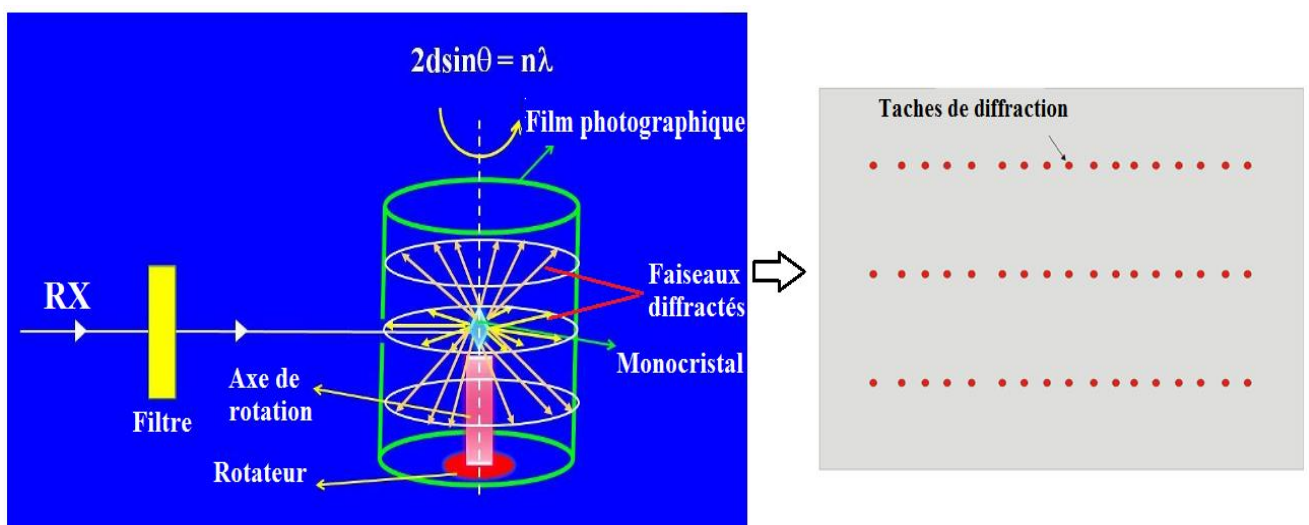


Figure I. 9. Principe de la méthode du cristal tournant.

I. 1. 5. 3. La méthode des poudres (Debye-Sherrer)

La méthode des poudres est la plus utilisée lorsque le matériau est réductible par broyage, cette technique utilisant la diffraction aux rayons X, la diffraction de neutrons ou la diffraction des électrons sur des échantillons en poudre (un ensemble de cristallites de l'ordre de 1 à 10 μ m d'orientations aléatoires) pour la caractérisation structurale de matériau.

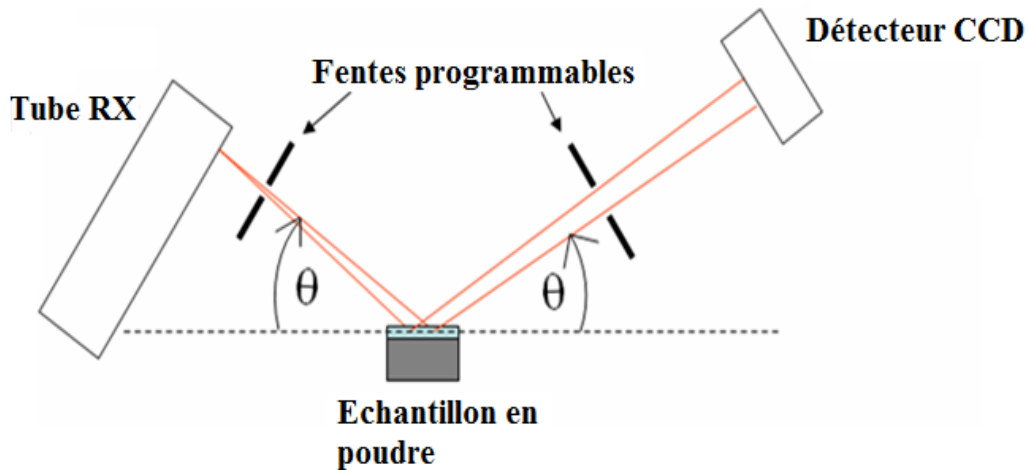


Figure I. 10. Ensemble de cristallites de l'ordre de 1 à 10 μ m.

Cette méthode consiste à bombarder l'échantillon avec des rayons X (de longueur d'onde λ connue), et à regarder l'intensité de rayons X qui est diffusée selon l'orientation dans l'espace. Les rayons X diffusés interfèrent entre eux, l'intensité présente donc des maxima dans certaines directions ; on parle de phénomène de « diffraction ». On enregistre l'intensité détectée en fonction de l'angle de déviation 2θ du faisceau ; la courbe obtenue s'appelle le diffractogramme. Les raies de diffraction sont alors observées aux angles $2\theta_{hkl}$ et permettent de calculer le d_{hkl} correspondant via la loi de Bragg. Lors d'une expérience de diffraction sur poudre, chaque famille de plans (hkl) génère ainsi un cône de diffraction d'angle $2\theta_{hkl}$.

I. 1. 6. Application du diagramme des poudres pour l'identification des substances solides

Les diagrammes de poudre sont utilisés pour identifier les phases cristallines présentes dans un échantillon et pour déterminer leurs structures cristallines. Chaque solide cristallisé peut être caractérisé par son diagramme de poudre qui montre l'intensité des rayons X diffractés par l'échantillon cristallin en fonction de l'angle de diffraction. Cette méthode nous fournit une liste des couples (Intensité des rayons X diffractés, 2θ). Puisque la longueur d'onde étant connue, on peut donc convertir directement l'angle θ en distance interréticulaire d_{hkl} . La société nord-américaine ASTM (American Society for Testing and Materials) a établi un fichier pour

l'ensemble des substances solides connues, qui contient au moins les distances interréticulaires et les intensités relatives correspondantes. L'analyse consiste à comparer les valeurs de d_{hkl} obtenues aux valeurs classées du fichier. Dans un diagramme de poudre on représente les intensités des rayons X diffractés en fonction des angles de diffraction (2θ) (figure I. 11).

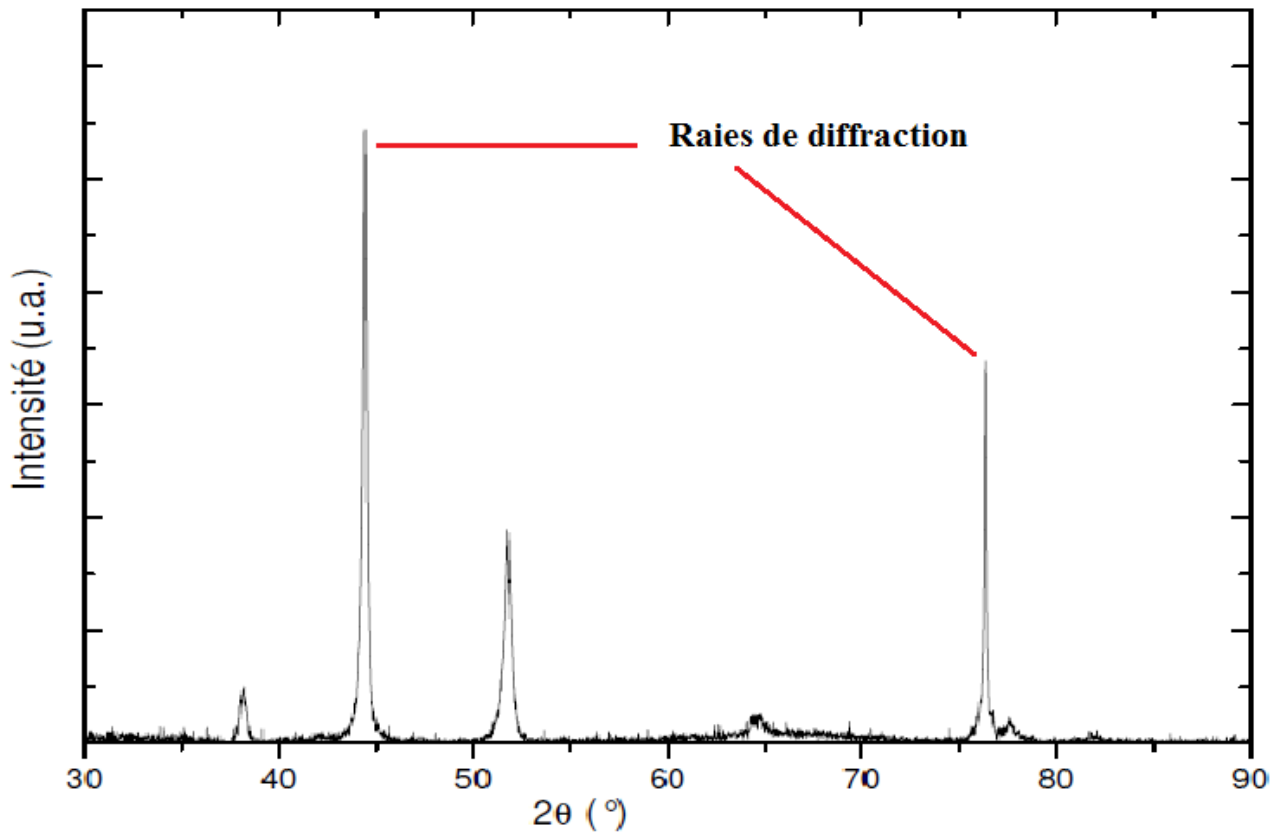


Figure I. 11. Diagramme de poudre.

Les principales caractéristiques d'un diagramme de poudre sont :

- **Les raies de diffraction** : sont des pics sur le diagramme de poudre qui correspondent à la diffraction des rayons X par les plans d'atomes du cristal.
- **Position des raies de diffraction** : elle dépend de la distance interréticulaire des plans d'atomes du cristal.
- **Intensité des raies de diffraction** : elles dépendent de la structure du cristal et de la quantité de chaque phase présente dans l'échantillon.

I. 1. 6. 1. Indexation des diagrammes de poudre

Les indices de Miller sont très utiles pour interpréter les diagrammes de DRX, on se limitera aux systèmes **cubiques P, I et F**, pour les autres systèmes, il est nécessaire d'utiliser des logiciels qui traitent les données et proposent des structures.

I. 1. 6. 1. 1. Classement des plans réticulaires par ordre croissant

On classe les plans réticulaires par un ordre croissant, on commence par le premier plan (100) pour lequel la somme des carrés donne $1^2 + 0^2 + 0^2 = 1$, puis on va chercher des chiffres dont la somme égale à 2, 3, 4, 5...

On constate que la somme des carrés de trois nombres entiers ne peut donner 7 le 7^{ème} plan 220 a donc une somme de $2^2 + 2^2 + 0^2 = 8$,

I. 1. 6. 1. 2. Détermination des plans réticulaires qui donnent une raie de diffraction

- Pour le système **cubique primitif (CP)**, tous les plans donnent un signal.
- Pour le système **cubique centré (CI)**, seuls les plans dont la somme des indices de Miller est paire donnent un signal.
- Pour le système **cubique à faces centrées (CF)**, seuls les plans dont tous les indices de Miller sont pairs ou impairs donnent un signal.

Le calcul du rapport d_1 / d_2 et/ou d_1 / d_7 nous permet de déterminer le type du réseau :

Dans le cas d'un réseau de type **CP** ou **CI** le rapport $d_1/d_2 = 1,41$, et dans le cas d'un réseau de type **CF** ce rapport = **1,51**. Pour un réseau de type **CP** le rapport $d_1/d_7 = 2,83$ et dans le cas d'un réseau **CI** ou **CF** ce rapport est de **2,65** et **2,52** respectivement.

À partir du rapport d_1 / d_7 on peut distinguer tous les systèmes cubiques qui présentent tous une valeur caractéristique (2,83 ; 2,65 et 2,52 pour respectivement les cubiques P, I et F) mais la méthode est limitée dans certains cas par l'absence du 7^{ème} signal.

Tableau I. 1. Rapport d_1/d_n pour les systèmes Cp, CI et CF.

n	Rapport (d_1 / d_n)		
	Cubique P	Cubique I	Cubique F
2	$(a/1) / (a/\sqrt{2}) = \sqrt{2} = 1,41$	$(a/\sqrt{2}) / (a/\sqrt{4}) = \sqrt{2} = 1,41$	$(a/\sqrt{3}) / (a/\sqrt{4}) = \sqrt{4/3} = 1,51$
3	$\sqrt{3}$	$(a/\sqrt{2}) / (a/\sqrt{6}) = \sqrt{3}$	$(a/\sqrt{3}) / (a/\sqrt{8}) = \sqrt{8/3}$
4	$\sqrt{4} = 2$	$(a/\sqrt{2}) / (a/\sqrt{8}) = 2$	$(a/\sqrt{3}) / (a/\sqrt{11}) = \sqrt{11/3}$
5	$\sqrt{5}$	$(a/\sqrt{2}) / (a/\sqrt{10}) = \sqrt{5}$	$(a/\sqrt{3}) / (a/\sqrt{12}) = \sqrt{12/3}$
6	$\sqrt{6}$	$(a/\sqrt{2}) / (a/\sqrt{12}) = \sqrt{6}$	$(a/\sqrt{3}) / (a/\sqrt{16}) = \sqrt{16/3}$
7	$\sqrt{8} = 2,83$	$(a/\sqrt{2}) / (a/\sqrt{14}) = \sqrt{7} = 2,65$	$(a/\sqrt{3}) / (a/\sqrt{19}) = \sqrt{19/3} = 2,52$

Les valeurs des distances interréticulaires (d_{hkl}) peuvent être calculées à partir des indices de Miller et des paramètres de maille, le tableau I. 2 résume les relations entre les distances inter

réticulaires (d_{hkl}), les indices de Miller et les paramètres de maille pour les différents types de réseau.

Tableau I. 2. Relations entre les distances inter réticulaires (d_{hkl}), les indices de Miller et les paramètres de maille pour les différents types de réseau.

Système	On donne X (avec $d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{X}}$)		
Cubique	Quadratique	Orthorhombique	Hexagonal
$\frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$	$\frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$	$\frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$	$\frac{3}{4} \frac{(h^2 + hk + k^2)}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$
Monoclinique	$\frac{h^2}{a^2 \sin^2 \beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2 \sin^2 \beta} - \frac{2hl \cos \beta}{ac \sin^2 \beta}$		

Avec $d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{X}}$, par exemple dans le cas d'un système cubique $d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$

La mesure d'une succession de (d_{hkl}), nous permet d'obtenir les paramètres de maille en connaissant le type de réseau.

I. 2. Diffraction des neutrons appliqués à l'étude des matériaux

La diffraction de neutrons sur monocristal ou sur polycristal (poudre), est une technique d'analyse relativement nouvelle largement utilisée, pour déterminer la structure cristalline d'un composé ou d'une molécule. Elle est basée sur la diffraction des neutrons sur le matériau, cette technique est complémentaire à la diffractométrie de rayons X.

Le neutron est une particule de charge électrique nulle qui compose le noyau des atomes avec les protons. Pour cette raison, on l'appelle aussi, tout comme le proton, un nucléon. Il a été découvert en 1932 par James Chadwick. Son énergie est directement liée à sa vitesse et sa durée de vie est de 15 min. Les rayons X sont diffractés essentiellement par les électrons périphériques. N'étant pas chargés, les neutrons sont diffractés essentiellement par les noyaux qui sont plus gros que les électrons. Là réside tout l'intérêt de la méthode. On atteint directement la position des noyaux. Contrairement aux rayons X, les neutrons sont sensibles aux atomes d'hydrogène et de deutérium qui ont un faible nombre d'électrons, ce qui est important pour étudier des matériaux comme les polymères, les protéines et les molécules d'eau. Comme elle permet d'étudier les structures magnétiques des matériaux, puisque les neutrons possèdent un spin magnétique.

Cette technique est utilisée principalement pour le repérage de la position de l'atome d'hydrogène, comme elle est utilisée lorsque l'opacité de l'échantillon ne permet pas son étude en diffusion de lumière ou que l'expérience nécessite une épaisseur

d'échantillon trop importante (échantillons plus épais), étant donné que les neutrons sont capables de pénétrer plus profondément dans les matériaux que les rayons X.

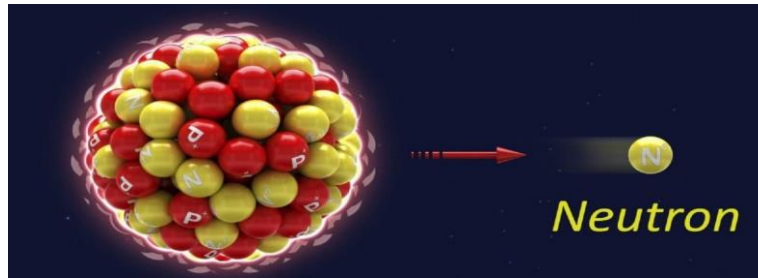
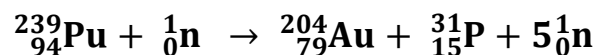
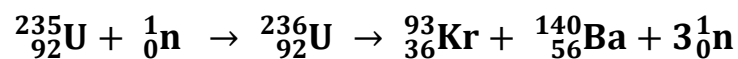


Figure I .12. Composition du noyau.

I. 2. 1. Les sources de neutrons

Les deux méthodes qui nous permettent la production d'un flux de neutron importants sont :

- **Les réacteurs à flux constant** : leur fonctionnement suit le même principe que les réacteurs de l'électronucléaire basés sur la fission nucléaire de noyaux atomiques lourds (^{235}U ou ^{239}Pu), avec une géométrie du cœur ajustée à la production maximum de neutrons.



La limite des installations de ce type est liée à la capacité de refroidissement du cœur. Actuellement le flux maximum est produit à Oak Ridge (États-Unis), il est d'environ $1,4 \cdot 10^{16}$ neutrons/cm²/s. Les principaux réacteurs de recherche fonctionnant actuellement sont aux États-Unis et en Europe.

- **La spallation** : C'est une réaction nucléaire au cours de laquelle un noyau atomique lourd est bombardé par des protons ou des neutron de grande énergie (de 50 MeV à quelques GeV), le noyau cible se décompose en produisant des jets de particules plus légères (neutrons, protons,). Ce type de source permet d'obtenir jusqu'à 40 neutrons par proton incident. Le réacteur de Tokai (Japon), produit le flux le plus important par cette méthode, qui est d'environ $3 \cdot 10^{18}$ neutrons/cm²/s.



Figure I. 13. Production des neutrons par spallation.

Les neutrons produits par fission atomique ont une vitesse initiale extrêmement élevée. Cela entraîne une longueur d'onde associée très courte et peu adaptée aux expériences de diffraction. On fait donc passer le flux de neutrons dans un ralentisseur (eau lourde ou graphite) pour les « thermaliser » par collisions. Les neutrons, ayant subi un grand nombre de collisions avec les atomes du modérateur, sont en équilibre thermique avec ces atomes et leur énergie cinétique moyenne est liée à la température du milieu ralentisseur par la relation :

$$\frac{1}{2} m_n \cdot v^2 = \frac{3}{2} k \cdot T$$

D'après l'équation de DE BROGLIE, la longueur d'onde moyenne associée au neutron est :

$$\lambda = \frac{h}{m_n v} = \sqrt{\frac{h^2}{3 m_n \cdot k \cdot T}} = \frac{25,14}{\sqrt{T}} \quad (\lambda \text{ en } \text{\AA}, T \text{ en Kelvin})$$

Leur énergie en fonction du vecteur d'onde est donnée par :

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2 m_n} \quad \text{Avec : } k = \frac{h}{\lambda} \text{ et } \hbar = \frac{h}{2\pi}$$

La relation entre l'énergie et la longueur d'onde du neutron est :

$$E \text{ (meV)} \equiv 2.0725 k^2 \text{ (\AA}^{-1}\text{)} \equiv 81.8204 \lambda^{-2} \text{ (\AA)} \equiv 5.227 v^2 \text{ (km/s)},$$

$$\text{Ou inversement : } \lambda \text{ (\AA)} \equiv \frac{2\pi}{k} \text{ (\AA}^{-1}\text{)} \equiv 9.045 \frac{1}{\sqrt{E}} \text{ (meV)} \equiv 3.956 \frac{1}{v} \text{ (km/s)}.$$

Avec :

m_n : la masse du neutron, h : la constante de Planck, v : vitesse du neutron, E : énergie du neutron et λ longueur d'onde associée au neutron.

Dans le but d'obtenir un faisceau monochromatique on diffracte le faisceau par un cristal et on isole un faisceau diffracté suivant l'angle θ_{hkl} qui satisfait la relation de Bragg :

$$\lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta_{hkl}$$

I. 2. 2. Méthodes Expérimentales

Les méthodes utilisées pour la diffraction de neutrons sont essentiellement les mêmes que celles utilisées pour la diffraction de rayons X, d'autre part, les propriétés physiques des neutrons ouvrent d'autres possibilités pour les expériences de diffraction, parmi les méthodes les plus utilisées pour la caractérisation par la diffraction des neutrons on trouve la méthode du temps de vol.

I. 2. 2.1. Méthode du temps de vol sur poudres

La méthode du temps de vol (*TOF*, *time-of-flight* en anglais) est une méthode polychromatique utilisée pour des mesures inélastiques de diffusion des neutrons, c'est à dire pour déterminer un

changement d'énergie du neutron lors de son interaction avec le système étudié. Cette technique présente plusieurs avantages par rapport aux techniques de diffraction de neutrons classiques, particulièrement, elle permet d'obtenir une meilleure résolution, la possibilité de déterminer la structure de matériaux à haute température (ce qui n'est pas possible avec les techniques de diffraction de rayons X classiques), et la capacité d'être utilisée pour étudier la dynamique des matériaux (comme les vibrations des atomes dans un cristal).

On note E_i et E_f les énergies initiale et finale du neutron et $\hbar\omega = E_i - E_f$ le transfert d'énergie.

La détermination de $\hbar\omega$ se fait via la connaissance de E_i , et E_f . Cette méthode consiste à mesurer le temps mis par le neutron pour parcourir une distance donnée, elle peut être utilisée pour des échantillons sous forme de poudre ou de monocristal.

La longueur d'onde des neutrons est directement reliée à leur vitesse par la relation $\lambda = \frac{h}{m_n v}$

Avec : h la constante de Planck, m_n la masse du neutron et v sa vitesse.

Le temps de vol des neutrons représente le temps t mis par les neutrons pour parcourir la distance L entre la source et le détecteur bidimensionnel, il est déterminé par :

$$t = \frac{L m_n}{h} \frac{2d \sin \theta}{n}$$

Avec : d : distance interréticulaire , θ l'angle de diffraction et n l'ordre de la diffraction.

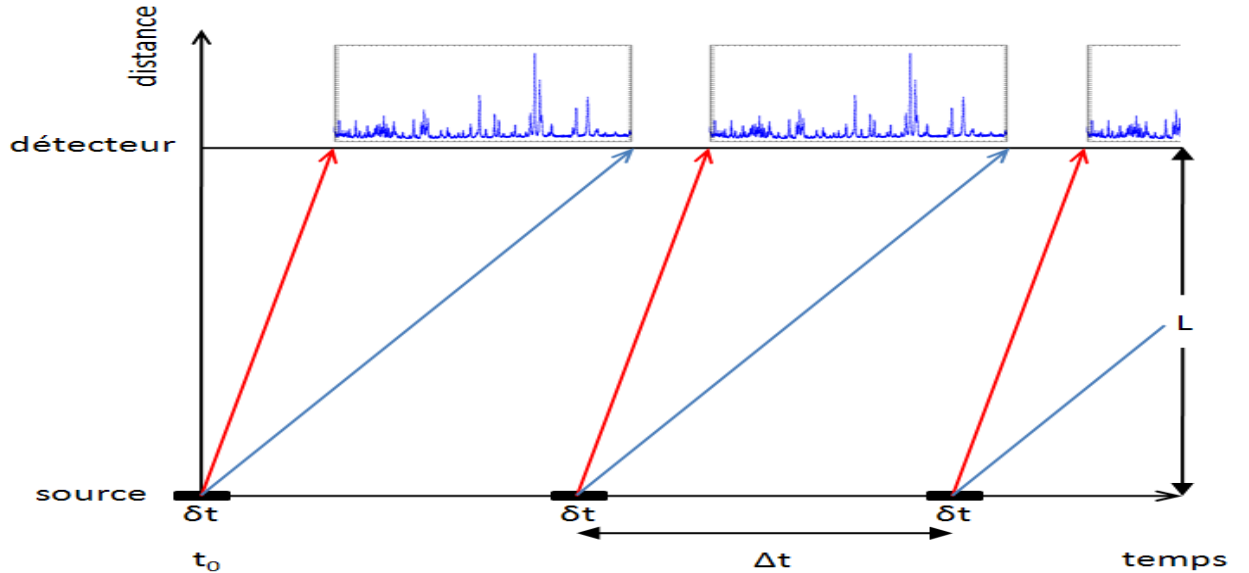


Figure I. 14. Principe de la méthode du temps de vol.

Pour mesurer le temps de vol des neutrons, il faut déterminer le temps initial t_0 auquel les neutrons sont envoyés sur l'échantillon, et envoyer un faisceau incident pulsé (périodique) sur l'échantillon, avec des durées d'impulsion δt très courte pour pouvoir séparer les longueurs

d'onde. La durée entre deux impulsions Δt doit être assez grande pour éviter la détection simultanée de neutrons provenant de deux impulsions consécutives.

La mesure se fait en temps alors que l'on s'intéresse à un spectre en énergie. Il suffit de convertir le temps en énergie par la relation liant E et V : $E = \frac{1}{2} m_n v^2 = \frac{1}{2} m_n \left(\frac{L}{t}\right)^2$

La façon la plus simple pour visualiser une expérience de "temps-de-vol" consiste à tracer un diagramme avec le temps en abscisse et la distance parcourue par le neutron en ordonnée.

Les diffractomètres utilisant la méthode du temps de vol disposent en général de plusieurs détecteurs placés à différents angles de diffraction 2θ , afin de mesurer simultanément plusieurs diffractogrammes avec des résolutions différentes, et le diffractogramme complet de l'échantillon est obtenu par l'addition des diffractogrammes des différentes impulsions.

I. 3. Diffraction des électrons appliquée à l'étude de couches minces cristallines

La diffraction d'électrons est une technique qui permet d'étudier la structure et la symétrie des surfaces des échantillons nanométriques, grâce à la forte interaction des électrons avec la matière. Cette technique permet d'obtenir des informations sur la structure cristalline, la composition chimique et l'orientation des cristallites dans la couche mince. Elle repose sur la nature ondulatoire des électrons et sur leurs fortes interactions avec la matière. L'analyse de surface peut être obtenue en utilisant la technique LEED (Low Energy Electron Diffraction) par l'utilisation des électrons de faible énergie cinétique ($50 \text{ eV} < E < 500 \text{ eV}$), comme elle peut être obtenue par l'utilisation de la méthode RHEED (Reflexion High Energy Electron Diffraction) qui utilise des électrons de haute énergie avec une incidence rasante, qui peut varier entre ($10 \text{ keV} < E < 100 \text{ keV}$). L'ensemble du phénomène est identique aux diagrammes obtenus par la méthode de DEBYE-SCHERRER avec les rayons X.

I. 3. 1. Diffraction des électrons lents (LEED)

La technique de diffraction des électrons lents a été formulée par Louis De Broglie en 1923, puis elle a été mise en évidence expérimentalement par Davisson et Germer en 1927 lors de leur expérience de diffraction des électrons lents sur un cristal de Nickel. Cette technique peut être utilisée soit pour des mesures qualitatives (la taille, la symétrie de la maille) ou pour des mesures quantitatives (détermination des positions atomiques dans la maille). Elle est utilisée pour étudier la structure des surfaces cristallines de différents matériaux, tels que les métaux, les semi-conducteurs et les céramiques, comme elle est utilisée pour caractériser les films minces (les couches d'adsorption), et pour étudier la croissance des surfaces en temps réel.

I. 3. 1. 1. Principe de la méthode LEED

La diffraction d'électrons lents est basée sur l'analyse de l'intensité des électrons rétrodiffusés élastiquement par un cristal soumis à un bombardement d'électrons monocinétiques. Les électrons utilisés ont une faible énergie cinétique (entre 10 et 500 eV) et sont peu pénétrants. Dans cette technique, une cathode est utilisée comme un canon à électrons (figure I. 15) ; les électrons émis sont accélérés et projetés sur la surface de l'échantillon. Les électrons diffractés passent à travers un dispositif constitué de quatre grilles qui filtrent sélectivement ceux qui sont entrés en collision élastique avec l'échantillon (sans perte significative d'énergie) et bloquent les électrons inélastiques (ceux dont l'énergie est partiellement absorbée pendant la collision) ; les électrons sont enfin projetés sur un écran fluorescent servant d'anode et forment un pattern de diffraction que l'on observe sous la forme de petits points brillants (figure I. 16).

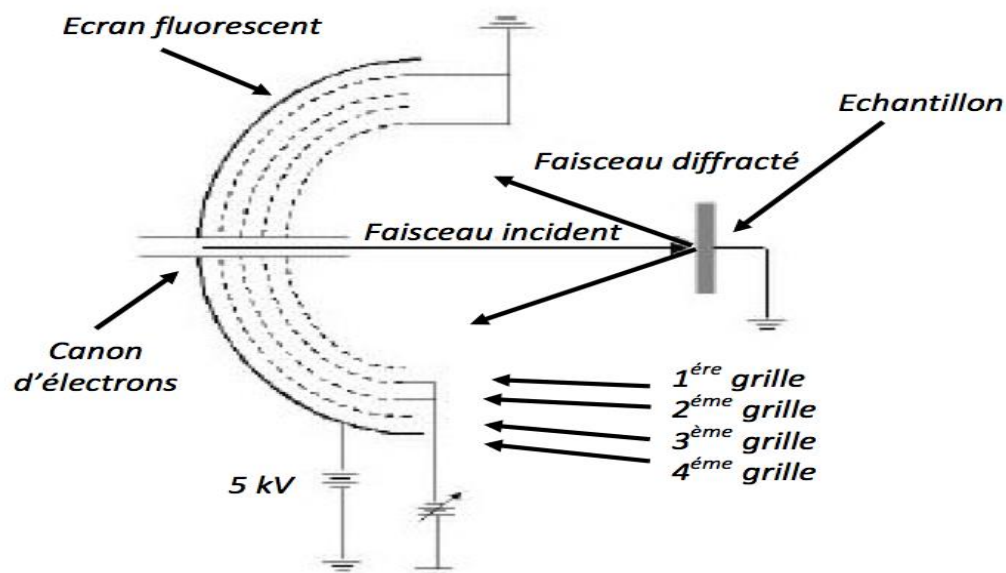


Figure I. 15. Principe de diffraction d'électrons lents (LEED).

L'application de cette technique nécessite des échantillons propres et exempts de contaminants, qui présentent une régularité cristalline bien déterminée et un haut degré d'ordre pour que les électrons diffractés puissent former une figure caractéristique.

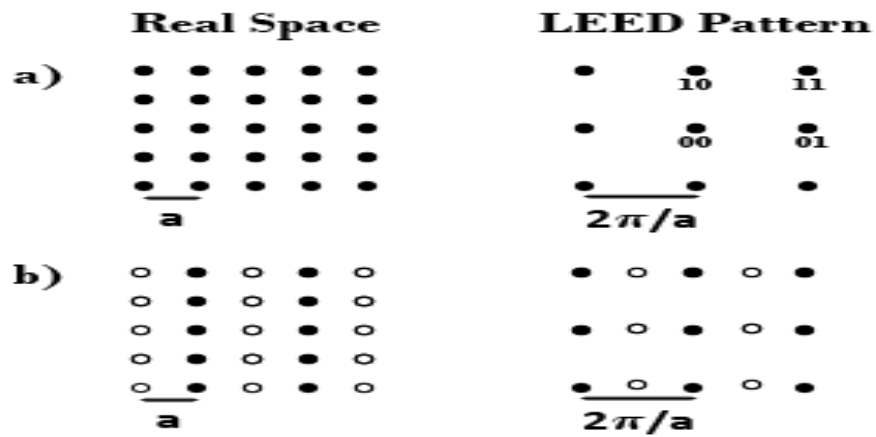


Figure I. 16. Pattern de diffraction.

Si un faisceau d'électrons, accélérés par une haute tension, des effets de diffraction seront observés puisque la longueur d'onde associée aux électrons est de l'ordre de grandeur des distances inter nucléaires dans les molécules. La longueur d'onde associée aux électrons est donnée par la relation de DE BROGLIE :

$$\lambda = \frac{h}{m_e v}$$

m_e : masse de l'électron et v : vitesse de l'électron.

Si les électrons sont accélérés par une différence de potentiel V nous savons que :

$$\frac{1}{2} m \cdot v^2 = e \cdot V$$

La combinaison des deux équations donne : $\lambda = \frac{h}{m_e \cdot v} = \frac{h}{m_e} \sqrt{\frac{m_e}{2 e V}} = \frac{h}{\sqrt{2 m_e e V}}$

Pour des faibles énergies (< 100 keV), la relation simplifiée est :

$$\lambda = \frac{12.26}{\sqrt{E}} \quad (\lambda \text{ en } \text{\AA}, E \text{ en eV})$$

La [figure I.17](#) représente la vue de coupe d'un solide, bombardé par un faisceau d'électron à incidence normale dirigé sur une chaîne d'atomes unidimensionnelle de distance interatomique a (le modèle le plus simple de diffraction des électrons par les atomes de la première monocouche d'un solide).

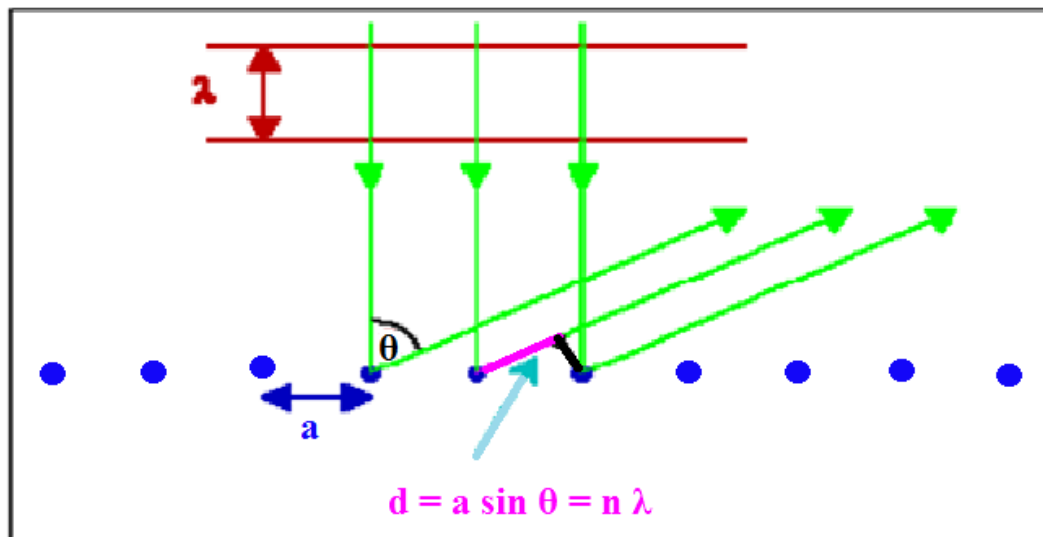


Figure I. 17. Vue de coupe d'un solide bombardé par un faisceau d'électron.

D'après cette figure, il est clair que pour la diffusion d'un front d'onde par deux atomes adjacents à un angle θ de la normale, il y a une différence de distance (d) entre les parcours que les radiations doivent effectuer à partir des atomes jusqu'au détecteur. Cette différence de parcours d est donnée par $a \sin \theta$ et doit être égale à un entier de longueur d'onde pour qu'il y ait interférence constructive lorsque les faisceaux diffractés se rencontrent et interfèrent au détecteur.

$$d = a \sin \theta = n \lambda$$

Où : λ - longueur d'onde et n : entier

I. 3. 2. Diffraction d'électrons de haute énergie en incidence rasante (RHEED)

La diffraction des électrons de haute énergie (*reflection high energy electron diffraction* en anglais ou RHEED) est une technique expérimentale adaptée à l'étude de la structure cristalline de la surface et à l'étude des transitions de phase, comme elle permet de contrôler in situ l'évolution d'une surface durant la croissance. Cette technique est très sensible aux modifications de surface causées par un changement de structure ou par l'adsorption. Pour cela, elle est largement utilisée pour sonder, la croissance de films minces.

Le principe de cette technique est simple, elle consiste à orienter un faisceau d'électrons, d'une énergie déterminée (10 keV et 100 keV soit $\lambda \approx 0,05 \text{ \AA}$) sur la surface de l'échantillon avec un faible angle d'incidence (1 à 4°) afin de limiter la profondeur de pénétration des électrons et d'être sensible seulement aux premiers plans atomiques (figure I. 18). Les électrons diffractés par les atomes de surface sont détectés par un écran fluorescent perpendiculaire au plan de l'échantillon. Ces derniers font fluorescer l'écran et un cliché peut ensuite être enregistré à

l'aide d'un détecteur CCD (charge coupled device) qui assure la conversion du signal lumineux en un signal électrique. L'analyse de ce cliché permet ensuite de déterminer :

- la structure cristalline de la surface
- les paramètres de maille
- les réorganisations de surface et par suivi temporelle de l'intensité diffracté, la vitesse, l'épaisseur et la composition du film déposé.

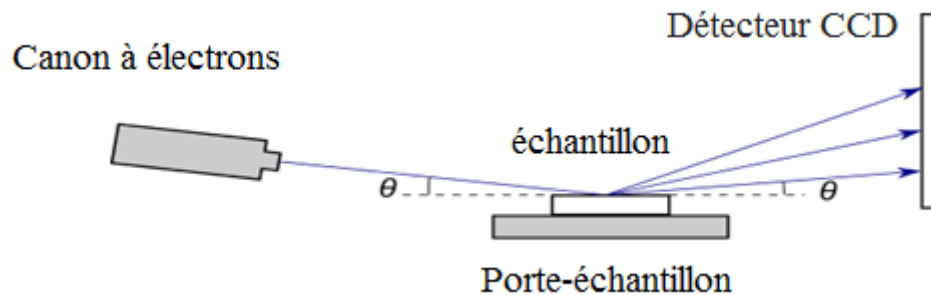


Figure I. 18. Dispositif de diffraction d'électrons de haute énergie.

Pour des hautes énergies du faisceau électronique, il faut généralement tenir compte des corrections relativistes de la masse. Si on tient compte de la correction, la longueur d'onde associée devient :

$$\lambda = \frac{12.26}{\sqrt{E(1 + 0.979 \cdot 10^{-6} \cdot E)}} \quad (\lambda \text{ en } \text{\AA}, E \text{ en eV})$$

La RHEED est un outil analytique polyvalent permettant de caractériser les couches minces au cours de la croissance par épitaxie par jet moléculaire, car elle est très sensible à la structure et à la morphologie de la surface. La RHEED est particulièrement adapté à cette application car il ne bloque pas la direction verticale de la surface du cristal observée et est particulièrement sensible à la rugosité de surface, jusqu'à la sensibilité monocouche. Cela permet de surveiller le taux de croissance des couches d'atomes de la surface en analysant les variations périodiques de l'intensité de RHEED au cours de la croissance, appelées oscillations de RHEED. En connaissant à la fois la distance de l'échantillon à l'écran ou au support d'enregistrement et l'énergie de la source d'électrons, il est possible de calculer les espacements de réseau de l'échantillon analysé.

I. 3. 3. Facteur de diffusion pour les électrons

L'interaction des électrons avec la matière peut être décomposée en trois processus :

- Absence d'interaction.
- Diffusion élastique, comme la masse du noyau est très supérieure à celle de l'électron, il n'y

a pas de perte d'énergie pendant l'interaction.

– Diffusion inélastique par interaction avec les électrons de la cible.

Le coefficient de diffusion des électrons f_S^e s'exprime en fonction du facteur de diffusion f_S^X des rayons X et du numéro atomique Z par la relation :

$$f_S^e = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{m \cdot e^2}{2 \cdot h^2} \frac{\lambda^2}{\sin^2 \theta} (Z - f_S^X)$$

En exprimant f_S^e et λ en m, on tire : $f_S^e = 2,40 \cdot 10^8 \frac{\lambda^2}{\sin^2 \theta} (Z - f_S^X)$

I. 3. 4. Particularités des méthodes de diffraction d'électrons

– Les facteurs de diffusion des électrons sont plus importants que ceux des rayons X, ce qui donne la possibilité de travailler sur des échantillons de très petite taille.

– La dépendance de f avec le numéro atomique Z est moins marquée par rapport aux RX, pour cela, les atomes légers, en présence d'atomes lourds, seront plus facile à localiser.

– Comme la longueur d'onde λ est très faible devant les distances interréticulaires, on peut assimiler $\sin \theta$ à θ (les angles de diffraction valent quelques degrés) et l'expression de la loi de Bragg devient :

$$2 \theta d_{hkl} = n \lambda$$

– Comme il est possible d'obtenir les diagrammes de diffraction de microcristaux, on peut utiliser cette technique pour analyser finement des échantillons polycristallins.

– À cause de l'absorption les techniques de diffraction des électrons à basse énergie sont uniquement utilisables pour les études de surfaces.

Partie II. Spectrométrie des rayons X, des électrons et des ions secondaires

Les techniques de spectrométrie sont des techniques d'analyse efficaces employées pour examiner la composition chimique et les caractéristiques superficielles des matériaux. Elles offrent la possibilité d'acquérir des données exactes concernant les composants et les configurations chimiques des matériaux analysés, notamment sur leurs surfaces. Ces techniques sont cruciales pour la recherche et le développement de matériaux innovants, car elles procurent des détails précis sur leur composition élémentaire, leurs caractéristiques chimiques et leur structure superficielle.

II.1. Spectrométrie de fluorescence X

La fluorescence X est une propriété spectrale des atomes exploitée couramment en analyse pour obtenir des renseignements qualitatifs ou quantitatifs sur la composition élémentaire de toutes sortes de mélanges. Cette technique peut être utilisée pour des matériaux très variés : minéraux, céramiques, ciments, métaux, huiles, eau, verres... sous forme solide ou liquide. Le principe de base de cette méthode d'analyse non destructive consiste à irradier l'échantillon soit par un faisceau de rayons X, soit par bombardement avec des particules (généralement des électrons ayant suffisamment d'énergie) pour que les atomes ainsi ionisés émettent un rayonnement de fluorescence également dans le domaine des rayons X.

II.1. 1. Principe

Le principe consiste à irradier le matériau à analyser par des photons X ou le bombarder avec des particules de grande énergie (entre 5 et 100 keV). Du fait de leur énergie importante ces dernières ont la capacité d'arracher des électrons situés sur les couches proches du noyau des atomes. L'atome alors ionisé va tendre à revenir à l'état d'équilibre : un électron d'une couche plus externe va venir combler la lacune laissée par l'électron qui a été éjecté. Cette transition électronique s'accompagne d'une libération d'énergie sous forme d'un photon X d'énergie caractéristique de l'atome. C'est le phénomène de fluorescence X. Plusieurs transitions électroniques sont possibles, un atome pouvant émettre plusieurs types de photons X. Pour les nommer on utilise la notation de Siegbahn, on parle de raies $K\alpha$, $K\beta$, $L\alpha$, $L\beta$,...

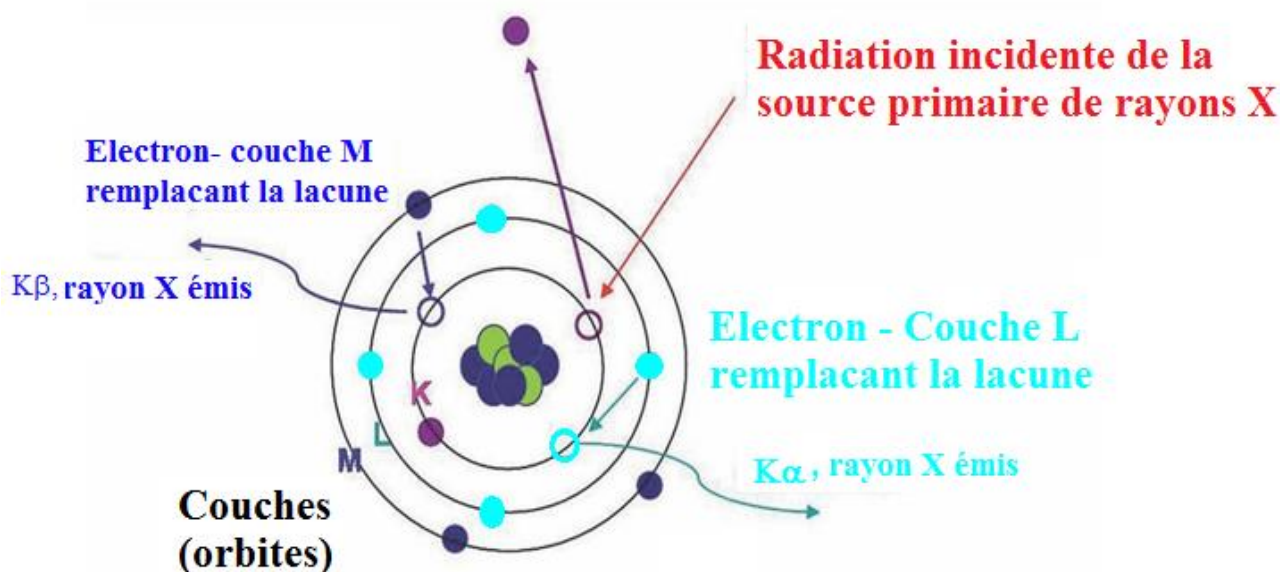


Figure II. 1. Principe de la fluorescence X.

L'application de cette méthode en analyse chimique est évidente : elle consiste à comparer le spectre de fluorescence X émis par l'échantillon inconnu à des spectres de références dont les compositions sont connues ou à des spectres d'éléments purs allant du béryllium (Be) ($Z = 4$) à l'uranium ($Z = 92$).

- * Les couches électroniques sont identifiées par leur nombre quantique n , valant 1, 2, 3, etc. ou, historiquement, par les lettres K, L, M, etc. Elles correspondent à une énergie croissante, qui se traduit par un éloignement croissant au noyau atomique. La couche K, pour laquelle $n = 1$, est la plus proche du noyau, et les couches L, M, N, O, P et Q, correspondant à $n = 2, 3, 4, 5, 6$ et 7 , s'agencent par distance croissante au noyau de manière concentrique.
- * Chaque couche électronique peut contenir un nombre maximum d'électrons égal à $2n^2$: la couche K peut ainsi contenir jusqu'à 2 électrons, la couche L jusqu'à 8 électrons, la couche M jusqu'à 18 électrons, la couche N jusqu'à 32 électrons, la couche O jusqu'à 50 électrons, la couche P jusqu'à 72 électrons et la couche Q jusqu'à 98 électrons

On peut distinguer de type de fluorescence :

- **La fluorescence primaire** : qui résulte directement de l'effet du rayonnement primaire incident sur l'élément considéré. Elle est la seule responsable des émissions de fluorescence X pour des échantillons d'éléments purs, ou lorsque l'élément fluorescent est associé à d'autres éléments ayant des raies de fluorescence de longueur d'onde plus grande.
- **La fluorescence secondaire** : en fait, la fluorescence d'un des éléments de l'échantillon, excité par le faisceau incident, peut (si elle est assez énergétique) jouer à son tour le rôle de

faisceau incident "excitateur" sur un autre élément de l'échantillon, et donc provoquer une fluorescence secondaire.

II.1. 2. Le spectre de fluorescence X

La fluorescence X d'un atome résulte d'un processus en deux temps :

II. 1. 2. 1. Photo-ionisations de l'atome : au cours de laquelle l'impact du photon extérieur incident se traduit par l'arrachement d'un électron interne de l'atome (électron *K*) si le photon a suffisamment d'énergie. Cet effet photoélectrique conduit à l'émission d'un photoélectron et à un atome ionisé par suite d'une lacune interne. L'énergie de chaque photoélectron a pour valeur la différence entre l'énergie du photon X incident et celle du niveau occupé initialement par l'électron éjecté qui s'exprime sous la forme suivante : $E_L = h\nu - E_c$

Avec :

E_L : noté également ϕ : Énergie de liaison [J]

$E_c = \frac{1}{2} m_e v^2$: Énergie cinétique électronique [J]

h : Constante de Planck [J s] ($\sim 6,626\ 0\ 755 \times 10^{-34}$)

ν : Fréquence de radiation [s^{-1}]

II. 1. 2. 2. Stabilisation de l'atome ionisé : elle correspond à la réémission de tout ou d'une partie de l'énergie acquise au cours de l'excitation. La lacune créée précédemment est suivie d'une réorganisation quasi instantanée (en 10^{-16} s) des électrons situés dans les différents niveaux de cet atome ionisé, ce qui le ramène très vite vers un état de faible énergie. Des réarrangements en cascade sont observés pour les atomes lourds, à la différence des éléments légers dont les électrons se répartissent sur un nombre plus restreint de niveaux de base.

Cette réorganisation fait naître des photons de fluorescence. En désignant par E_1 l'énergie de l'électron qui occupait la lacune considérée et par E_2 l'énergie de l'électron qui vient combler cette lacune, il pourra apparaître (probabilité comprise entre 0 et 1) un photon de fluorescence caractérisé par une fréquence ν , tel que : $h\nu = |E_2 - E_1|$.

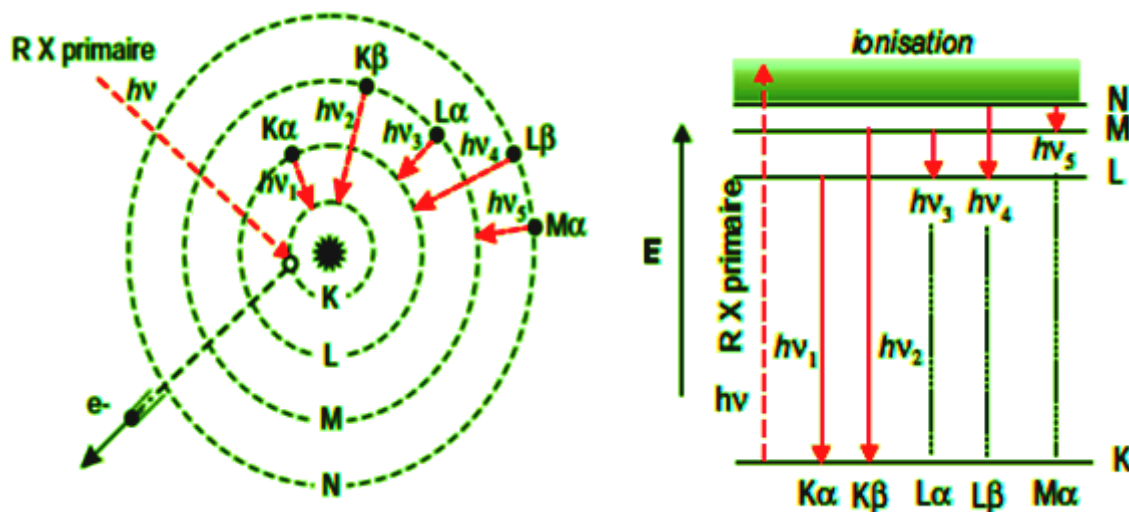


Figure II. 2. Principe de stabilisation de l'atome ionisé.

Compte tenu de la relation $E = hc/\lambda$ reliant l'énergie E d'un photon à sa longueur d'onde λ , on caractérise le rayonnement émis indifféremment par l'une ou l'autre de ces grandeurs, λ (nm ou Å) ou E (eV ou keV). Les deux relations numériques de conversion les plus courantes sont :

$$\lambda_{(nm)} = \frac{1240}{E_{(eV)}} \text{ ou } \lambda_{(nm)} = \frac{1,24}{E_{(KeV)}} \text{ ou } \lambda_{(\text{\AA})} = \frac{12,4}{E_{(KeV)}}$$

II. 1. 3. Préparation des échantillons

La préparation des échantillons pour une analyse par fluorescence X, se fait selon l'état du matériau à analyser.

► Dans le cas des échantillons liquides, il n'y a pas de préparation particulière avant l'analyse. Un petit volume d'échantillon est placé dans une coupelle dont le fond est constitué d'un film de polypropylène ou de mylar (polyester) très peu absorbant aux rayons X.



Figure II. 3. Coupelle pour analyse des échantillons liquides.

► Pour les échantillons solides, on peut distinguer deux techniques de préparation des échantillons à savoir :

a) La minéralisation : qui consiste à mélanger un peu de l'échantillon réduit en poudre avec à un fondant (mélange de tétraborate de lithium ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) et méta borate de lithium (LiBO_2)). Le verre obtenu (perle) par fusion à une température élevée sous agitation constante dans un creuset à chauffage par induction, constitue une matrice d'éléments légers, donc transparente aux rayons X.



Figure II. 4. Minéralisation.

b) Le pastillage : qui consiste à préparer des pastilles avec une presse hydraulique. Pour assurer la cohésion de la pastille, un liant peut être ajouté pour conférer une bonne solidité mécanique à la pastille, on ajoute une cire (polymère organique formé d'éléments légers). Et l'échantillon est alors prêt pour analyse.



Figure II. 5. Pastillage.

II. 1. 4. Les spectromètres à dispersion

Pour l'analyse du rayonnement de fluorescence X émis par l'échantillon, il existe deux grands types d'appareillage : les spectromètres à dispersion en énergie (EDS) et les spectromètres à dispersion en longueur d'onde (WDS). Généralement, on distingue deux types de spectromètres :

- **Les spectromètres séquentiels** : le cristal analyseur et le détecteur sont mobiles ; en changeant leur position, on détermine l'angle de diffraction (goniomètre) et on sélectionne ainsi la longueur d'onde observée ; si on a la longueur d'onde on peut calculer l'énergie, et on peut déterminer l'élément associé.
- **Les spectromètres simultanés (spectromètres multicanaux)** : plusieurs paires de cristaux-détecteurs sont positionnées autour de l'échantillon, les angles sont fixés ; ainsi, on mesure plusieurs longueurs d'onde simultanément, mais on ne peut en mesurer qu'un nombre limité, et toujours les mêmes.

II. 1. 4. 1. Spectromètres à dispersion en énergie (EDS)

La spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS ou EDX) est une technique de microanalyse chimique qui détecte les rayons X émis par l'échantillon pendant le bombardement par des RX ou d'un faisceau d'électrons afin de caractériser la composition en éléments du volume analysé. Lorsque l'échantillon est bombardé, des électrons sont éjectés des atomes constituant la surface de l'échantillon. Les lacunes d'électrons résultantes sont remplies par des électrons provenant d'un état supérieur et un rayon X est émis pour équilibrer la différence d'énergie entre les états des deux électrons. L'énergie des rayons X est caractéristique de l'élément à partir duquel elle a été émise. Cette technique utilise des détecteurs de rayons X (généralement des détecteurs Si(Li) silicium dopé au lithium) qui mesurent l'abondance relative des rayons X émis par rapport à leur énergie. Lorsqu'un rayon incident frappe le détecteur, il provoque des ionisations dans le semi-conducteur, en créant une impulsion de charge proportionnelle à l'énergie du rayon. L'énergie, déterminée à partir de la mesure de la tension, pour chaque rayon incident est envoyée à un ordinateur pour l'affichage et l'évaluation ultérieure des données.

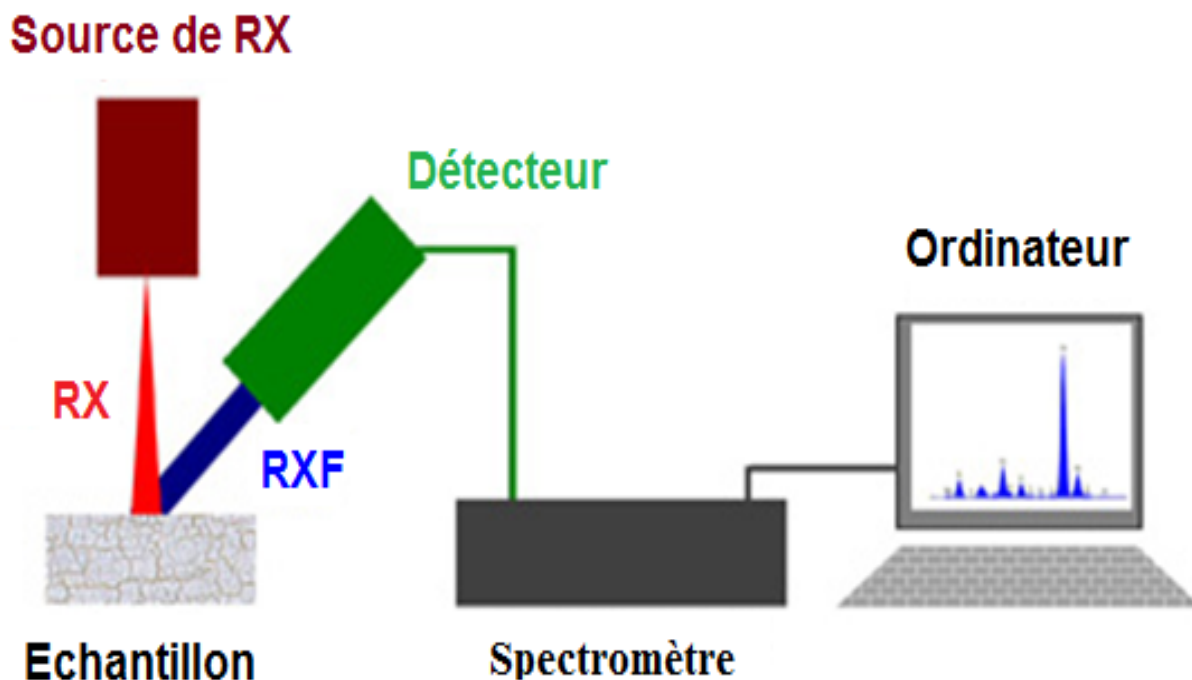


Figure II. 6. Principe de l'EDS ou l'EDX.

L'utilisation de la hauteur des impulsions permet de connaître la nature de ces atomes. Pour établir la concentration des éléments présents dans un échantillon, il faut compter le nombre d'impulsions de même hauteur. Un logiciel du système EDS est utilisé pour analyser le spectre d'énergie afin de déterminer l'abondance d'éléments spécifiques.

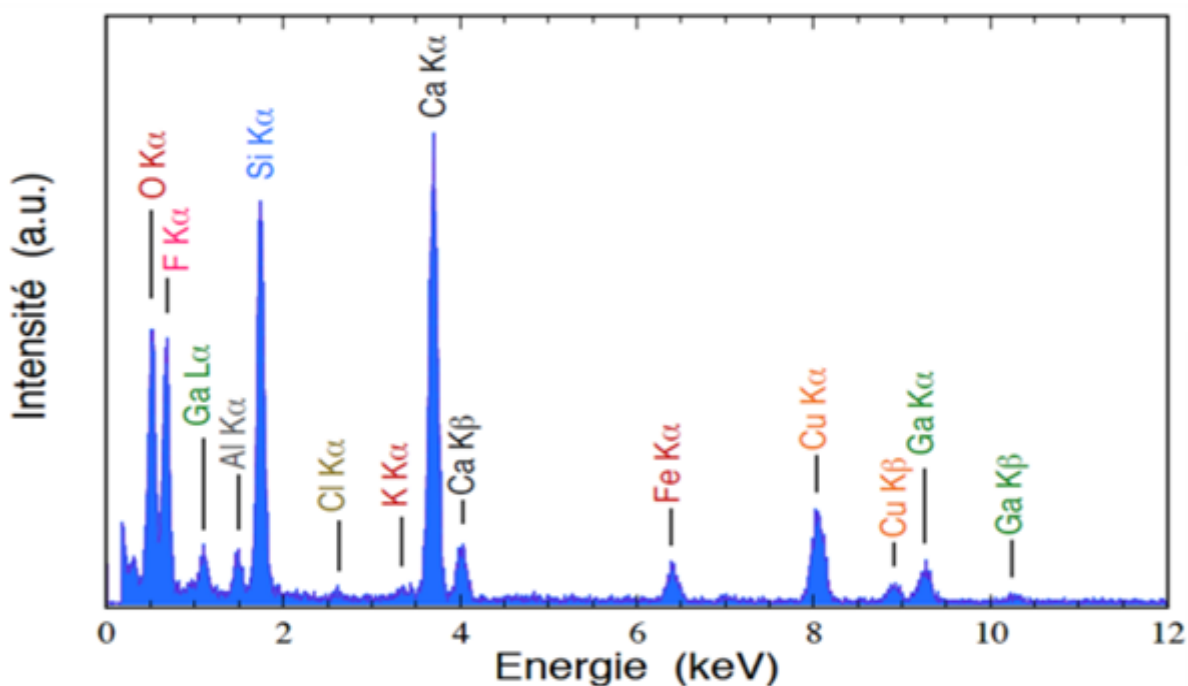


Figure II. 7. Spectre de dispersion en énergie (EDS ou EDX).

II. 1. 4. 2. Spectromètres à dispersion en longueur d'onde (WDS)

Pour les spectromètres à dispersion en longueur d'onde (WDS), l'identification des différents rayons X émis par l'échantillon est basée sur la dispersion de ces rayons par un élément dispersant (cristal monochromateur). Cette technique utilise la propriété des solides cristallins à diffracter un rayonnement X de longueur d'onde λ lorsque l'équation dite de Bragg $n\lambda = 2d\sin\theta$ est satisfaite.

Le faisceau diffracté est dirigé vers un système de détection placé d'une façon tel que lorsque le cristal varie d'un angle θ , le système de détection varie d'un angle 2θ .

Le détecteur convertit le signal reçu en une impulsion électrique de magnitude proportionnelle à l'énergie du photon. Ainsi, avec la variation de l'angle θ , et en utilisant successivement plusieurs cristaux (avec des valeurs de d différentes), il est possible d'identifier tous les atomes constituant l'échantillon (analyse qualitative) et la mesure de l'intensité des raies diffractées permettra de déterminer la concentration massique de chaque élément chimique contenu dans l'échantillon (analyse quantitative).

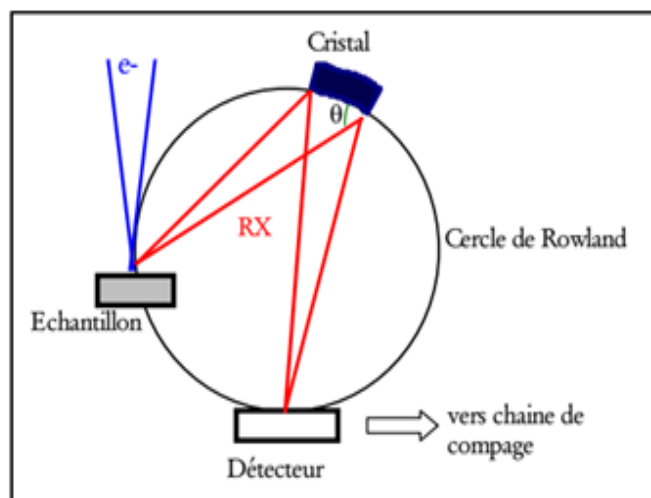
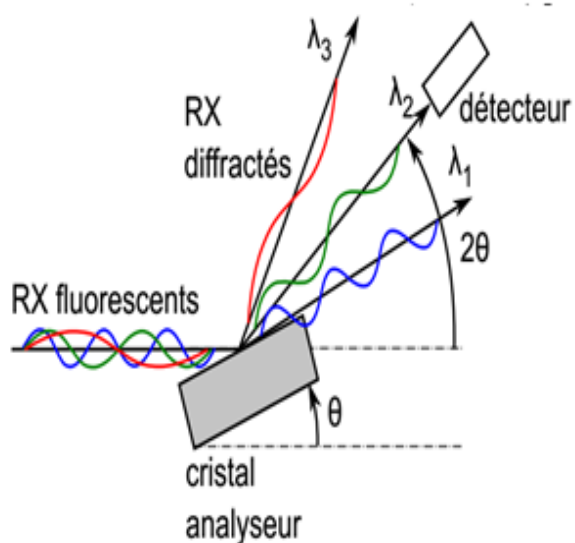


Figure II. 8. Principe de WDS.

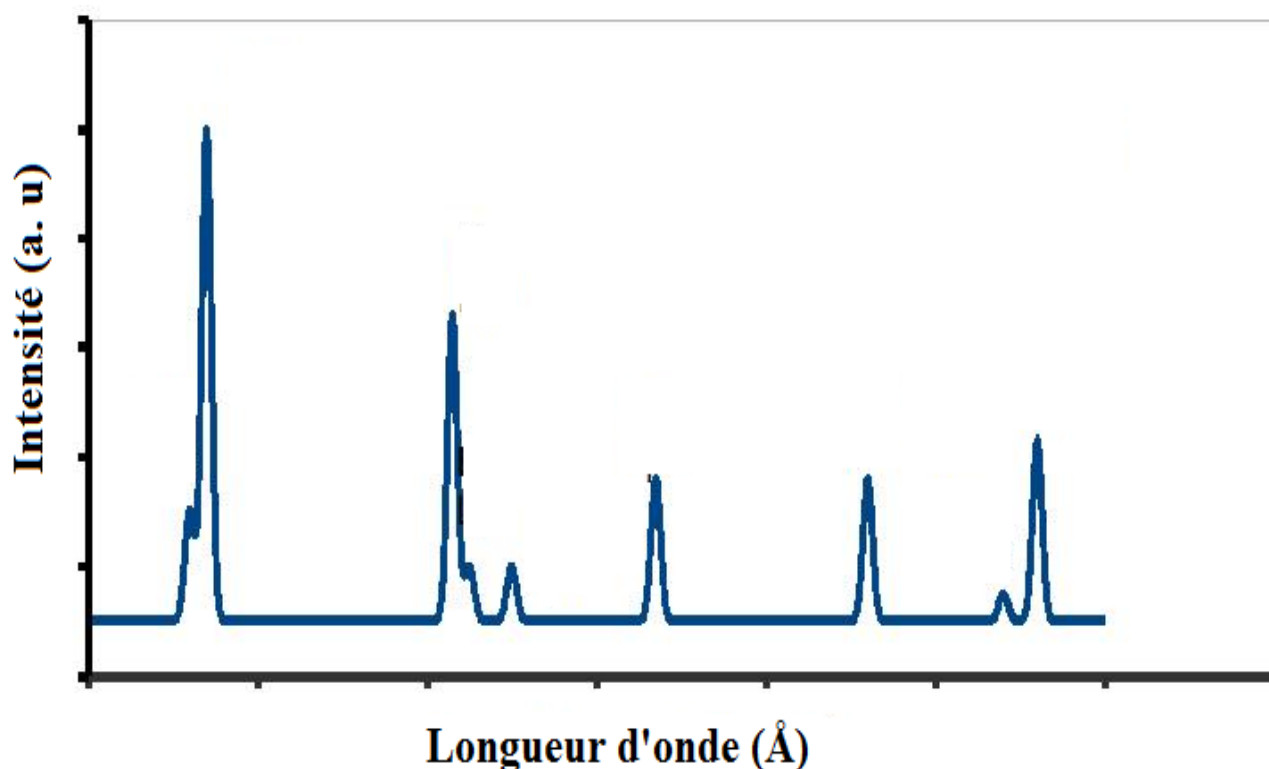


Figure II. 9. Spectre de dispersion en longueur d'onde (WDS).

II. 1. 5. Applications de la fluorescence x

La fluorescence X a été utilisée initialement dans les industries traitant des métaux ou des alliages et dans les grandes industries minérales (sidérurgie, industries des ciments, de la céramique et du verre). Grâce à la commodité des appareils actuels et à l'utilisation de logiciels très performants, le champ d'application de cette technique s'est considérablement étendu. Elle est utilisée pour des analyses qualitatives et semi-quantitatives soit en recherche et développement (détecter des traces de substances dans des environnements complexes, en biologie et en médecine), soit en contrôle de production (contrôler la qualité des produits), soit en imagerie médicale.

II. 2. Microanalyse élémentaire par sonde électronique (EPMA)

Cette technique appelée également microsonde de Castaing a été découverte dans les années 50 par le professeur Raimond Castaing, elle a été conçue dans le but de connaître la composition élémentaire d'un volume limité de matière. C'est une technique d'analyse chimique qui permet de déterminer la composition élémentaire d'un échantillon à l'échelle micrométrique.

Actuellement, cette technique est utilisée dans divers domaines tel que : le contrôle de qualité, la recherche scientifique, la géologie et minéralogie et l'environnement.

II. 2. 1. Principe de la méthode

Le principe de cette technique est basé sur la spectrométrie des rayons X émis par un échantillon sous l'impact d'un faisceau incident d'électrons. Contrairement à la fluorescence X, le faisceau incident peut être focalisé sur l'objet, constituant ainsi une sonde très fine permettant une analyse localisée à l'échelle du micromètre (microsonde) ou même à l'échelle du nanomètre (nanosonde). Les électrons incidents cèdent une partie de leur énergie cinétique à l'atome et provoquent l'éjection d'un électron de l'atome (ionisation de l'atome du matériau analysé, l'atome est dit «excité»), si l'électron éjecté est proche du cœur, son retour à l'état initial (un électron périphérique va descendre pour occuper le vide (désexcite)) s'accompagnant de l'émission d'un photon X d'énergie et de longueur d'onde caractéristique de l'atome émetteur et de sa nature chimique (raie d'émission caractéristique). Pour distinguer les diverses raies émises par un atome, on utilise la notation de Siegbahn. Pour les éléments légers (faible numéro atomique Z), ils émettent des photons X de faible énergie qui sont aisément absorbés par les autres atomes, et surtout par la fenêtre en béryllium qui protège le détecteur. Ces éléments légers ont tendance à se désexciter en émettant un électron Auger plutôt qu'un photon X, c'est pour cela que leur détection et leur quantification par la microsonde de Castaing sont complexes. La composition chimique du matériau est obtenue par la comparaison du matériau à analyser avec des témoins dont la composition a été déterminée par d'autres techniques analytiques.

II. 2. 2. Appareillage

Une microsonde est constituée d'un canon à électrons, d'une colonne électronique destinée à réduire le diamètre de la sonde électronique au niveau de l'échantillon, d'un dispositif interne de balayage du faisceau électronique, de détecteurs pour le rayonnement X, éventuellement d'autres détecteurs (électrons, photons visibles), et aussi d'un microscope optique.

Le canon à électrons utilise le plus souvent l'effet thermoélectronique, qui correspond à un fil de tungstène en pointe (le filament) qui est chauffé par effet Joule. Les électrons émis par le filament sont accélérés par le champ électrique qui règne entre le filament (polarisé négativement) et l'anode reliée à la masse. Ce champ électrique correspond à la tension d'accélération des électrons. Les électrons frappent l'échantillon à analyser avec une énergie d'impact qui peut fluctuer de quelques centaines d'eV jusqu'à 50 keV. La colonne électronique est constituée de plusieurs lentilles électromagnétiques, dont le but est à la fois d'obtenir sur l'échantillon un faisceau focalisé de faible diamètre et d'ajuster l'intensité du faisceau primaire en fonction des besoins.

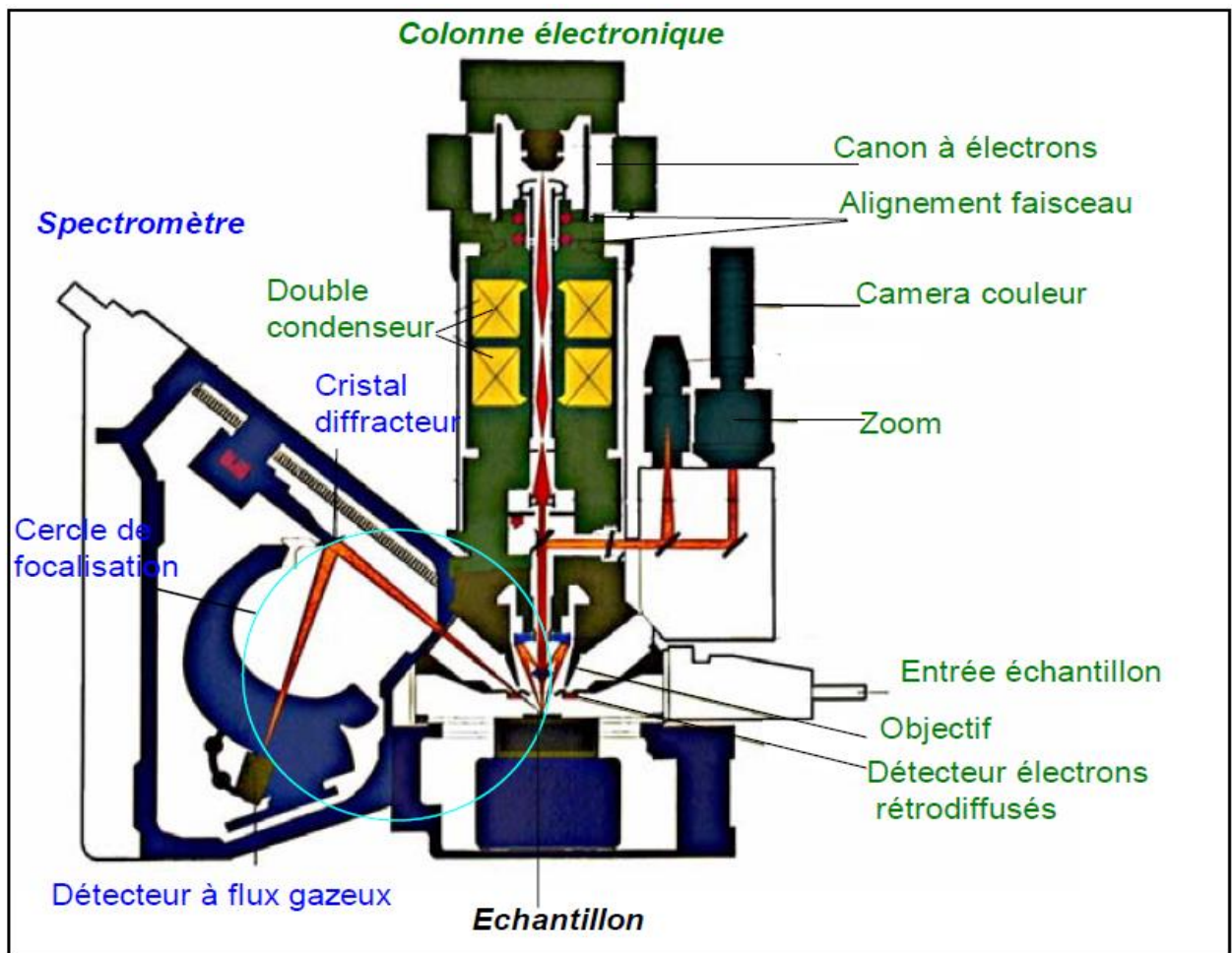


Figure II. 10. Schéma d'une microsonde.

Généralement, les microsondes sont couplées à un microscope électronique à balayage et l'analyse du spectre X peut se faire soit par dispersion de longueur d'onde (WDS), ou bien par dispersion de l'énergie (EDS ou EDX), mais il existe des microsondes seules, qui ne servent que pour une analyse élémentaire.

II. 2. 3. Analyse de l'échantillon

L'analyse d'un échantillon par la microsonde de Casting peut être :

II. 2. 3. 1. Une analyse semi-quantitative : qui est basée sur l'étalonnage du détecteur par l'utilisation d'un échantillon témoin dans lequel la concentration de l'élément à analyser est connue (C_{tem}) ; on obtient une intensité I_{tem} . Dans l'échantillon à analyser, la concentration est inconnue (C_{ech}) et l'intensité récupérée après analyse est I_{ech} .

Alors :

$$\frac{C_{ech}}{C_{tem}} = k \frac{I_{ech}}{I_{tem}}$$

Où k est un coefficient dépendant de l'environnement de l'élément dans l'échantillon, dit « correction ZAF ». Le coefficient k tient compte :

- De l'interaction des électrons avec la matrice (effet du numéro atomique Z) ;
- De l'absorption des photons par la matrice (correction A, effet du coefficient d'absorption linéaire μ) ;
- De la fluorescence (correction F : les photons X émis sont absorbés par d'autres atomes, cela provoque une surexcitation).

Ces effets sont également désignés sous le nom d'effets de matrice, k dépend de la raie, de la composition de l'échantillon et de sa densité.

Pour cette analyse, le système utilise généralement la raie de transition vers le niveau électronique K, car ce sont les raies qui se séparent le mieux. Cette méthode a trois limitations :

- 1 - L'impossibilité de détecter ou de quantifier les éléments légers.
- 2 - Si la surface des échantillons n'est pas parfaitement plane, cela introduit des contrastes topographiques, les reliefs empêchant les rayons X d'arriver jusqu'au détecteur ; ces reliefs peuvent même être le siège de fluorescence induite par les rayons X.
- 3- L'analyse se fait sur une profondeur de quelques μm , le faisceau d'électron excite quelques μm^3 de matière seulement.

II. 2. 3. 2. Une analyse quantitative

L'analyse semi-quantitative (méthode de correction ZAF) n'est pas suffisamment précise pour que l'analyse correspondante soit qualifiée de quantitative, pour cela on utilise une autre méthode de correction en utilisant des **standards calibrés**.

D'après Castaing, la relation entre l'intensité I d'un pic et la concentration massique de l'élément associé est linéaire :

$$I = A \cdot w_t \% + B$$

Les coefficients A et B peuvent être trouvés avec précision en mesurant l'intensité des raies associées à un échantillon de concentration connue (le coefficient B est obtenu en associant l'intensité du bruit de fond de part et d'autre du pic à la concentration 0 %). À partir de ces coefficients uniquement, on peut retrouver la concentration correspondant à une intensité quelconque de pic.

Cette méthode est d'autant plus précise que l'acquisition du standard se fait dans les mêmes conditions que l'échantillon à mesurer (tension d'accélération, courant de sonde, etc.).

II. 3. Spectroscopie d'électrons Auger (AES)

La spectroscopie d'électrons Auger (AES) est une technique d'analyse de surface non destructive qui permet d'identifier les éléments chimiques présents dans les premières couches atomiques d'un solide, sur une profondeur d'environ 1 à 2 nm. Elle permet également de quantifier les pourcentages atomiques et d'accéder à des informations partielles sur les états chimiques des éléments détectés. Cependant, cette méthode n'est pas adaptée à l'identification de l'hydrogène (H) et de l'hélium (He), car ces éléments ne disposent pas d'un nombre suffisant de niveaux électroniques pour produire le phénomène Auger : un minimum de trois niveaux énergétiques est requis pour qu'un électron Auger soit généré, condition que H et He ne remplissent pas. Par ailleurs, ce sont principalement les éléments légers (Z faible) qui émettent des électrons Auger détectables, tandis que les éléments lourds (Z élevé) ont tendance à émettre des photons X. Ainsi, l'analyse Auger est particulièrement efficace pour les éléments légers, bien qu'elle soit limitée pour les plus lourds.

II. 3. 1. Principe de la méthode

Lorsqu'un atome est bombardé par un faisceau d'électrons primaires d'énergie comprise entre 500 et 10000 eV, un électron d'un niveau profond (K par exemple) peut-être éjecté et l'atome se trouve alors dans un état excité. La relaxation de ce dernier vers son état fondamental peut se faire selon deux processus. Le premier consiste à ce qu'un électron d'un niveau énergétiquement plus élevé (L1) comble la lacune créée dans le niveau K, libérant ainsi une énergie sous forme de fluorescence X. Dans le second processus, l'énergie libérée est communiquée à un autre électron d'un niveau supérieur (L2 par exemple) qui est éjecté à son tour de l'atome ([figure II. 11](#)). Cet électron appelé électron Auger est animé d'une énergie cinétique qui ne dépend que de la différence des énergies des niveaux électroniques de l'atome émetteur.

Les éléments présents dans l'échantillon sont identifiés sur la base de comparaisons des énergies cinétiques mesurées des électrons Auger émis avec des tabulations de ces énergies pour les différents éléments. Des informations sur les quantités de tels éléments peuvent être obtenues à partir des intensités mesurées des électrons Auger.

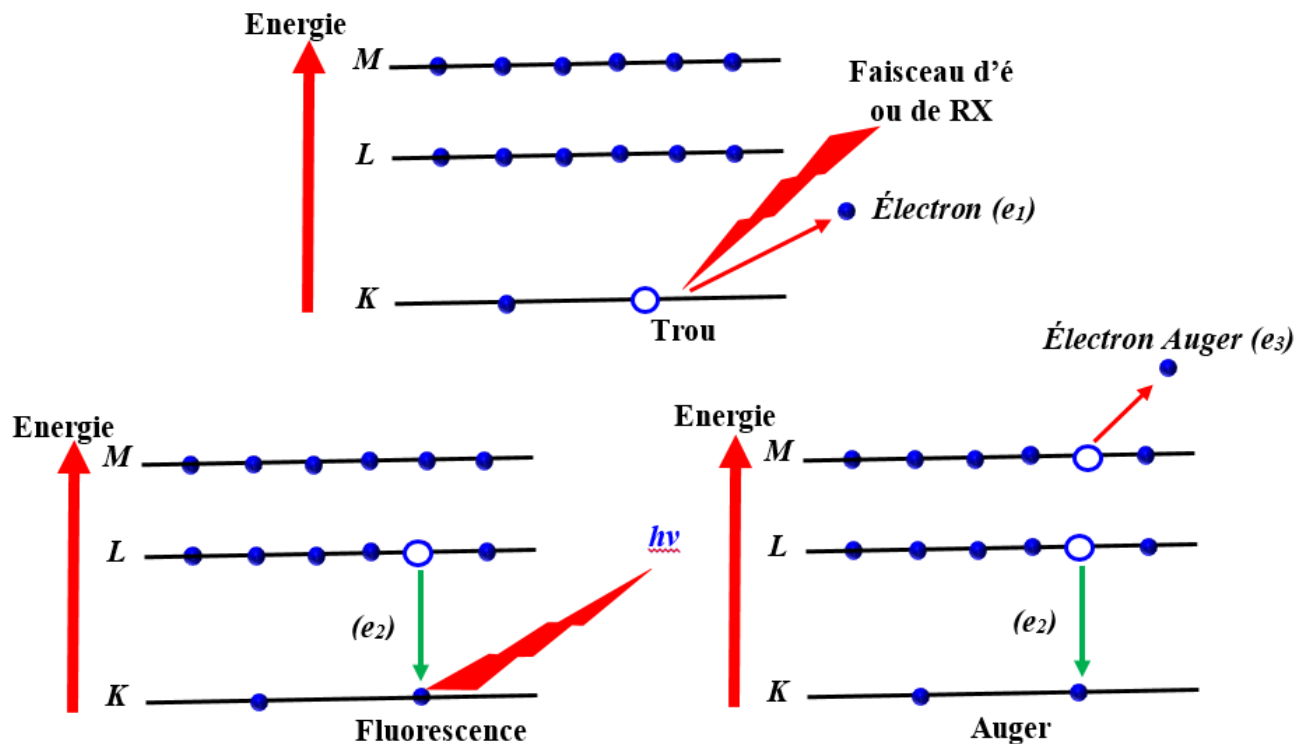


Figure II. 11. Principe de la spectroscopie d'électrons Auger.

II. 3. 2. Nomenclature des électrons Auger

- Un électron Auger est décrit par les trois niveaux successivement mis en jeu. Dans le cas de la figure II. 11, nous avons émission d'un électron KLM :
- la 1^{re} lettre désigne le niveau de la lacune initiale,
- la 2^{iem} lettre, l'origine de l'électron qui comble la lacune,
- la 3^{iem} lettre, le niveau de l'électron éjecté.

II. 3. 3. L'énergie de l'électrons Auger

En prenant par exemple le cas où un électron est sur la couche électronique K d'énergie E_K , après son éjection, un autre électron présent sur la couche L, d'énergie E_L descend sur la couche K en émettant un photon de fluorescence. Ce photon va aller frapper un électron sur la couche M, d'énergie E_M , qui va quitter l'atome (c'est l'électron Auger).

Alors l'énergie E de l'électron Auger se calcule grâce à la relation :

$$E = \frac{1}{2}mv^2 = E_K - E_L - E_M$$

E_K , E_L et E_M : Sont les énergies de liaison des électrons des niveaux K, L et M.

En conclusion, la spectrométrie des électrons Auger est une technique utilisée pour identifier et quantifier les éléments présents dans un échantillon, elle a connu ces dernières années un grand développement pour l'étude des surfaces, en particulier dans les mesures des concentrations superficielles d'alliages homogènes, étude des cinétiques de croissance et dans l'étude des cinétiques de dissolution. Elle est appliquée dans tous les domaines industriels tels que la microélectronique, métallurgie, science des matériaux, la biologie, la chimie et la médecine.

II. 4. Spectrométrie d'absorption des rayons X

La spectroscopie d'absorption des rayons X dans la matière (XAS ou XAFS) repose sur le phénomène de diffusion inélastique ou un faisceau primaire voit son intensité diminuer à la traversée d'une substance. Elle consiste à suivre l'évolution du coefficient d'absorption d'un échantillon en fonction de l'énergie du faisceau incident.

II. 4. 1. Mécanisme d'absorption des rayons X

Lorsqu'un flux de photons X atteint la matière, il peut y avoir différents types d'interactions qui, globalement se traduisent par une perte d'intensité, donc par un phénomène d'absorption. Les principales interactions possibles sont : la diffusion Rayleigh (ou le nuage électronique d'un atome renvoie le photon X incident avec la même λ), l'effet Compton et l'effet photoélectrique, qui est le principe de base de la fluorescence X.

Lors de l'absorption des rayons X, un transfert d'énergie s'accompagne de la disparition du photon incident, et le taux d'absorption (I/I_0) est obtenu en mesurant pour une longueur d'onde choisie l'intensité transmise I . Généralement l'absorption croît avec le numéro atomique Z de l'échantillon et avec la longueur d'onde du rayonnement incident.

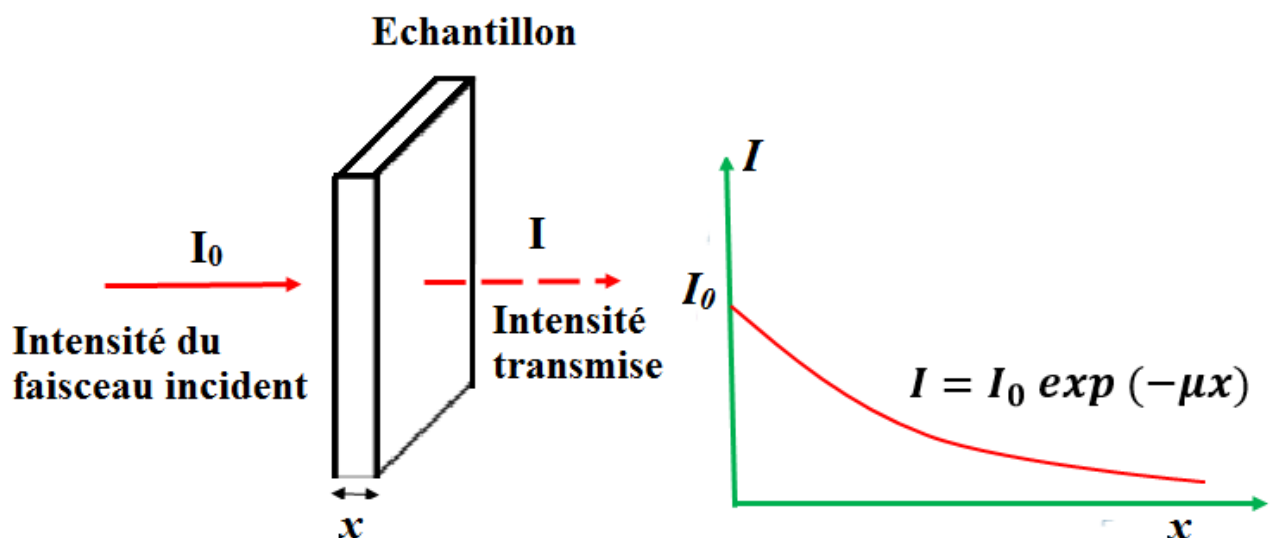


Figure II. 12. Mécanisme d'absorption des rayons X.

II. 4. 2. Loi d'absorption

Généralement, quel que soit le mécanisme d'interaction, les pertes d'intensité par absorption peuvent être modélisées par une loi de type Beer-Lambert. La loi d'absorption stipule que l'intensité du faisceau transmis est proportionnelle à l'intensité du faisceau incident et diminue exponentiellement avec l'épaisseur du matériau traversé et le coefficient d'absorption massique du matériau. Pour un faisceau monochromatique de rayons X d'intensité I_0 , traversant un matériau homogène d'épaisseur x et de masse volumique ρ , l'intensité du rayonnement transmis par le matériau est donnée par la relation exponentielle suivante :

$$I = I_0 \exp(-\mu_m \rho x) = I_0 \exp(-\mu x)$$

D'où :

I : est l'intensité du faisceau transmis

I_0 : est l'intensité du faisceau incident

μ_m : est le coefficient d'absorption massique du matériau (cm^2/g)

ρ : la masse volumique du matériau (g/cm^3)

x : l'épaisseur du matériau traversé (cm)

$\mu = \mu_m \rho$: le coefficient d'absorption linéaire en (cm^{-1}).

L'absorption des rayons X par la matière est un phénomène atomique : pour un composé, elle est simplement la somme des absorptions des éléments constitutants et ne dépend pas des liaisons chimiques. Les valeurs de μ_i sont listées dans des tables pour les différents éléments à différentes longueurs d'onde. Il y a également des algorithmes de calculs qui permettent de calculer les μ_i pour n'importe quelle λ . Pour calculer le coefficient d'absorption d'un composé défini, il suffit de calculer les proportions massiques p_i des différents éléments et de faire la sommation :

$$\mu = \sum \mu_i p_i \quad \text{avec } \sum p_i = 1$$

II. 4. 3. Application

La spectroscopie d'absorption X constitue une méthode complémentaire à la diffraction des rayonnements pour des études structurales. Contrairement à la diffraction où il est indispensable d'avoir des cristaux, cette technique s'applique à l'étude des échantillons dans n'importe quel état de la matière (Solide cristallin, poudre, solution). Cette technique est utilisée dans plusieurs domaines tels que : la radiographie médicale (pour obtenir des images de l'intérieur du corps humain), l'analyse élémentaire (pour identifier et quantifier les éléments présents dans un échantillon, et pour le contrôle de la qualité des matériaux).

III. Techniques de microscopie électronique

III.1. Introduction

Le microscope électronique permet d'obtenir une image agrandie des objets observés grâce à l'utilisation d'un faisceau d'électrons de grande énergie. Ces microscopes peuvent obtenir des agrandissements beaucoup plus élevés allant jusqu'à 5 millions de fois, alors que les meilleurs microscopes optiques sont limités à un agrandissement de 2000 fois.

Les performances de tout instrument optique sont limitées par la résolution appelée aussi pouvoir séparateur. Autrement dit, en dessous d'une certaine taille, on ne peut plus discerner les détails de l'objet observé. Mais ce n'est qu'au 19^{ème} siècle que l'opticien allemand *Ernst Abbe* a montré que le pouvoir séparateur de tout microscope avait une limite physique dont la valeur est du même ordre de grandeur que la longueur d'onde de la lumière utilisée. La relation bien connue en optique s'écrit :

$$d = \frac{0.61 \lambda}{n \sin \alpha}.$$

Ou :

d : est la distance de résolution (c'est-à-dire la plus petite distance en dessous de laquelle deux points voisins ne seront plus distingués).

n : l'indice de réfraction du milieu

λ : la longueur d'onde

α : ouverture angulaire de l'objectif (l'angle entre l'axe optique et le rayon le plus écarté de l'axe optique qui entre dans la lentille).

III.2. Classification des grandes familles de microscopes électroniques

Les microscopes électroniques peuvent être classés selon deux types de classification, la première concerne la géométrie de l'échantillon (massif ou lames minces) et la deuxième classification est de type instrumental ou la différence se fait selon les types d'images.

En associant ces deux types de classification, on peut distinguer quatre grandes familles de microscopes électroniques :

- Microscopie électronique à balayage (MEB)
- Microscopie électronique à transmission (MET)
- Microscopie électronique à effet tunnel (STM)
- Microscopie électronique à réflexion (MER)

III. 3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) ou *Scanning Electron Microscopy (SEM)* (en anglais) est une technique de microscopie électronique capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon par l'utilisation du principe des interactions électrons-matière. Cette technique est fondée principalement sur la détection des électrons secondaires émergents de la surface sous l'impact d'un faisceau d'électrons primaires fortement accélérés (des tensions de 0,1 à 30 kV) qui balaye la surface observée, comme elle utilise en complément les autres interactions des électrons primaires avec l'échantillon : émergence des électrons rétrodiffusés, absorption des électrons primaires, ainsi que l'émission de photons X. Des détecteurs d'électrons spécifiques (secondaires, rétrodiffusés, parfois absorbés...), complétés par des détecteurs de photons, permettent de recueillir des signaux significatifs lors du balayage de la surface et de reconstruire des images en trois dimensions de la surface.

III. 3. 1. Composition du MEB

Un microscope électronique à balayage est composé des éléments suivants :

- **D'un canon à électrons** et d'une colonne électronique, pour produire une sonde électronique fine sur l'échantillon.
- **Des bobines de balayage** permettant de balayer la surface de l'échantillon à observer avec le faisceau d'électrons.
- **D'un étage porte-échantillon** permettant l'introduction et le déplacement de l'échantillon dans les trois directions au cours de l'observation.
- **De détecteurs** permettant de capter et d'analyser les rayonnements émis par l'échantillon.
- **D'une pompe à vide** permettant d'assurer un vide convenable dans l'enceinte du microscope (environ 10^{-3} Pascal).
- **Les lentilles électromagnétiques** qui jouent un rôle crucial en focalisant le faisceau d'électrons sur l'échantillon, permettant ainsi d'obtenir une image nette et à haute résolution de la surface observée.

III. 3. 2. Principe de fonctionnement du MEB

La conception de base du MEB est la même que celle de la microsonde électronique, l'échantillon à analyser est balayé par un faisceau d'électrons (sonde électronique), l'interaction entre ces derniers et l'échantillon génère divers phénomènes (diffusion et diffraction d'électron, émission d'électrons secondaires et d'électron Auger, émission de photons X, absorption

d'électrons, création de défauts et de photons, formation de champs électriques et magnétiques, etc...). Les électrons secondaires, de basse énergie sont accélérés vers un détecteur d'électrons secondaires qui amplifie le signal. À chaque point d'impact correspond un signal électrique. L'intensité de ce signal électrique dépend de la nature de l'échantillon au point d'impact qui détermine le rendement en électrons secondaires et de la topographie de l'échantillon au point considéré. Il est ainsi possible, en balayant le faisceau sur l'échantillon, d'obtenir une cartographie de la zone balayée. L'analyse se fait par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface en fonction de l'intensité du courant électrique produit, l'image est retransmise point par point et ligne par ligne, elle ne devient complète qu'après une période de balayage entière.

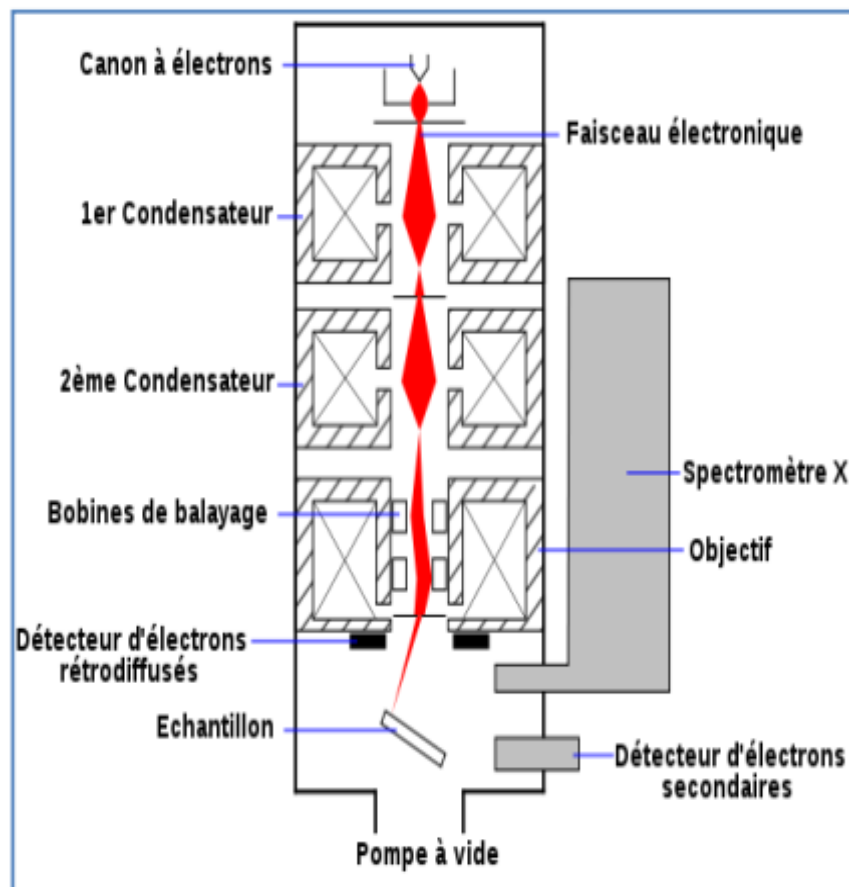


Figure III. 1. Microscopie électronique à balayage (MEB).

III. 3. 3. L'origine du contraste dans les images MEB

Lorsque le faisceau d'électrons primaires (d'énergie variable entre 1 et 30 keV) pénètre dans un échantillon, il subit une succession de chocs inélastiques et élastiques qui contribuent à son ralentissement. Le volume d'interaction entre le faisceau d'électrons primaires et

l'échantillon a la forme d'une poire (figure III. 2) dont la largeur et la profondeur dépendent de l'énergie des électrons primaires et du matériau analysé. Ce processus d'interaction s'accompagne de diverses réémissions, selon leur énergie on distingue l'émission de :

- **Electrons Auger** : le mécanisme de formation de ces électrons a été détaillé dans la partie (Spectroscopie d'électrons Auger), ces électrons possèdent une très faible énergie et sont caractéristiques de l'atome qui les a émis. Ce processus de désexcitation atomique est plus probable avec les éléments de numéro atomique $Z < 32$. Les électrons Auger sont émis dans un volume très proche de la surface avec une profondeur d'échappement de l'ordre de 50 Å, ils permettent l'obtention d'informations sur la composition de l'échantillon et plus particulièrement de la surface de l'échantillon ainsi que sur le type de liaison chimique.

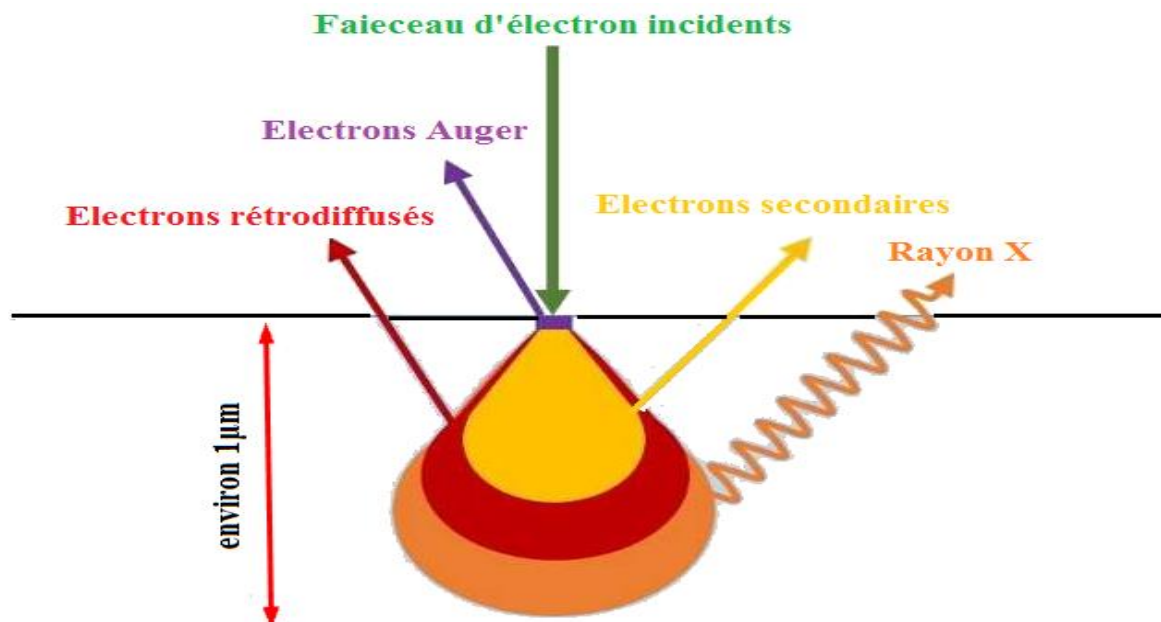


Figure III. 2. Poire d'interaction MEB.

- **Électrons secondaires (S)**

Lors d'un choc inélastique entre les électrons primaires du faisceau et les atomes de l'échantillon, un électron primaire peut éjecter un électron faiblement lié d'un atome en lui cédant une partie de son énergie. Ces électrons éjectés (secondaires) sont le premier type d'électrons qui va être expulsé de la matière, ils ont une faible énergie cinétique (< 50 eV) et proviennent généralement des couches superficielles de l'atome, leurs zones d'émission est très proche de la surface de l'échantillon et elle ne dépasse pas **10 nm** en profondeur. Ces électrons sont amplifiés puis détectés par un détecteur d'électrons secondaires et convertis en un signal électrique. Ce processus est réalisé à tous les points de l'échantillon par un balayage du microscope. L'information transportée par ces électrons reflète bien la topographie de surface,

et permet de reconstruire une image en relief montrant la topographie de l'échantillon. Le coefficient d'émission secondaire δ , qui représente le nombre d'électrons secondaires éjectés par rapport au nombre d'électrons primaires envoyés est défini par

$$\delta = \frac{\eta_{\text{secondaires éjectés}}}{\eta_{\text{envoyés}}}.$$

• Électrons rétrodiffusés (R)

Ils résultent de l'impact du faisceau d'électrons primaire avec l'échantillon. Les électrons primaires entrent en collision avec les noyaux d'atomes de l'échantillon et réagissent avec eux de façon élastique, et ils sont ensuite réémis dans une direction proche de leur direction d'origine avec une faible perte d'énergie. Ces électrons ont une énergie comprise entre E_0 et $E_0/2$. Un tel signal contient une information significative sur la composition du matériau, la probabilité d'observer de telles interactions croît considérablement avec le numéro atomique (Z) des éléments rencontrés. La zone d'émission de ces électrons est plus large et plus profonde (**0,1 à 0,5 μm**) que celle des électrons secondaires et dépend directement du numéro atomique (Z) de l'échantillon et de l'énergie du faisceau incident. Le coefficient de rétrodiffusion η , qui représente la fraction d'électrons rétrodiffusés est défini par :

$$\eta = \frac{\eta_{\text{rétrodiffusés}}}{\eta_{\text{envoyés}}}.$$

• Les rayons X

Un faisceau d'électrons incidents plus énergétique sera plus pénétrant dans l'échantillon et pourra éjecter des électrons internes. La stabilisation de l'atome ionisé par l'occupation de la place vacante par un électron d'une couche supérieure est suivie d'émission d'un photon X, et ce rayonnement est caractéristique de l'élément l'ayant émis.

Ces rayonnements sont captés par un détecteur spécifique, permettant, d'effectuer une analyse ponctuelle de la composition atomique de l'échantillon. La combinaison de l'analyse X au balayage nous permet également de dresser une cartographie chimique de l'échantillon.

La zone d'émission des rayons X occupe presque tout le volume d'interaction, son diamètre (d) est fonction de l'énergie E_0 et de la masse volumique ρ de l'échantillon, qui est donné par

$$d = (0.064/\rho) \cdot E_0^{1.68}$$

III. 3. 4. Préparation des échantillons : La préparation d'échantillon est l'étape indispensable qui précède l'observation en microscopie électronique, et la qualité des images obtenues dépend principalement de la qualité de l'échantillon analysé. Le choix de la procédure de préparation dépend de la nature de l'échantillon.

III. 3. 4. 1. Échantillons massifs : pour les échantillons massifs conducteurs, la préparation du matériau consiste à le nettoyer et à le sécher. Dans le cas où le matériau est non conducteur, il doit être rendu conducteur avec l'application d'une fine couche de carbone ou de métal (or ou platine).

III. 3. 4. 2. Échantillons biologiques : dans le cas des échantillons biologiques, la préparation permet aux échantillons de supporter le vide poussé ($<10^{-5}$ mbar) sans se dégrader, à part quelques exceptions, la plupart des échantillons biologiques hydratés doivent être fixés chimiquement (glutaraldéhyde, puis tétroxyde d'osmium) ou physiquement (congélation) et déshydratés (aucune trace d'eau) avant d'être observés, et la surface de l'échantillon à étudier doit contenir le moins d'impuretés possible. L'échantillon est ensuite métallisé afin de le rendre conducteur par l'application d'une mince couche conductrice déposée généralement par pulvérisation cathodique. Enfin l'échantillon est prêt à être monté sur le porte-objet est placé dans la chambre d'observation.

Dans le cas des matériaux sensibles (polymères, échantillons biologiques, zéolites..), il faut trouver les conditions limites de tension et de courant pour chaque échantillon, afin de lui permettre de tenir au faisceau d'électrons qui peut modifier, voir détruire l'échantillon.

III. 3. 4. 3. Protocole d'observation en MEB : avant d'introduire l'échantillon, il est nécessaire d'avoir une idée de ce qu'on cherche. Ceci permet de choisir l'énergie primaire et la distance de travail. Après avoir réglé le vide, la distance, l'énergie et la tension, on règle le contraste et la brillance. Dès que tout est bien réglé, il ne faut pas bouger la colonne et ne pas parler pendant la prise de vue. La première image qui apparaît est en général floue et il faut faire un réglage pour améliorer sa qualité. La [figure III. 3](#) représente des images prises par MEB.

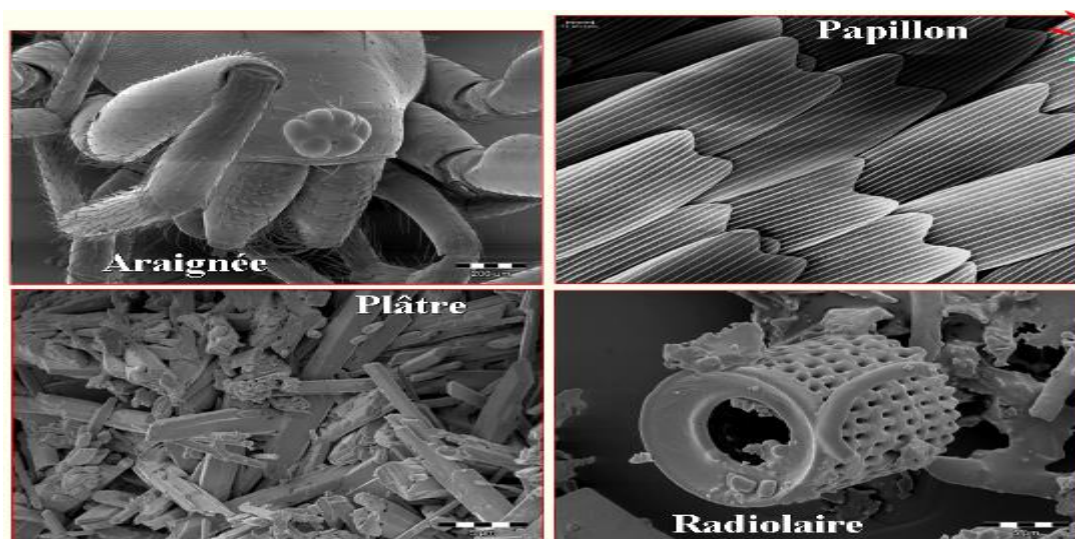


Figure III. 3. Images d'analyse par MEB.

III. 4. Microscopie électronique à transmission (MET)

La microscopie électronique à transmission (MET) est une technique de microscopie qui permet une analyse morphologique, structurale et chimique d'échantillons solides à l'échelle atomique. Elle est basée sur l'interaction d'un faisceau d'électrons de haute énergie (200 et 1000 kV) avec la matière et la détection des électrons ayant traversé l'échantillon. Le principe du MET a été mis au point en 1931 par Max Knoll et Ernst Ruska. Cette technique nécessite des échantillons très minces d'environ 3 mm de diamètre et d'épaisseur inférieure à 100 nm.

III. 4. 1. Principe de fonctionnement du MET

Une fois le vide fait dans la colonne, un faisceau d'électrons de haute énergie passe par une série de lentilles magnétiques, dont le rôle est de pouvoir régler la taille et l'angle d'incidence du faisceau. Ce dernier atteint l'échantillon, et le faisceau transmis donne une première image qui est produite par la lentille objectif, qui représente l'élément le plus important, car de sa qualité dépend la résolution de l'image. Ensuite, les lentilles projectrices vont agrandir l'image et la projeter sur le détecteur, qui peut être un écran fluorescent, une plaque photo ou un scintillateur couplé à une caméra CCD.

III. 4. 2. Préparation des échantillons

La préparation de l'échantillon constitue une étape cruciale, car elle assure à la fois la stabilité mécanique de l'échantillon et sa compatibilité avec l'observation en transmission.

III. 4. 2. 1. Échantillons inorganiques

Dans le cas d'échantillons volumiques, généralement la préparation du matériau consiste à le découper en lames minces (3 mm de diamètre et de quelques nanomètres d'épaisseur (< 100 nm)), ces dernières sont ensuite dégraissées et séchées puis soumises à un polissage de surface. Dans le cas où le matériau est non conducteur, il doit être rendu conducteur avec l'application d'une fine couche de carbone ou de métal (or ou platine).

III. 4. 2. 2. Échantillons organiques (biologiques)

Pour les échantillons biologiques, ils doivent être préparés selon un protocole bien précis, qui permet à l'échantillon de conserver sa structure et être conducteur pour laisser passer le faisceau d'électrons. Comme dans le cas du MEB, l'échantillon doit tout d'abord être fixé selon plusieurs étapes, puis déshydraté et suivi d'une inclusion en résine (généralement de l'époxy). Après polymérisation de cette dernière, des coupes très fines sont réalisées (de 60 à 100 nanomètres). Des colorations aux métaux lourds sont également possibles pour augmenter

les contrastes de structures particulières des échantillons, préalablement placées sur des grilles d'observation. La préparation de coupes demande environ 15 jours.

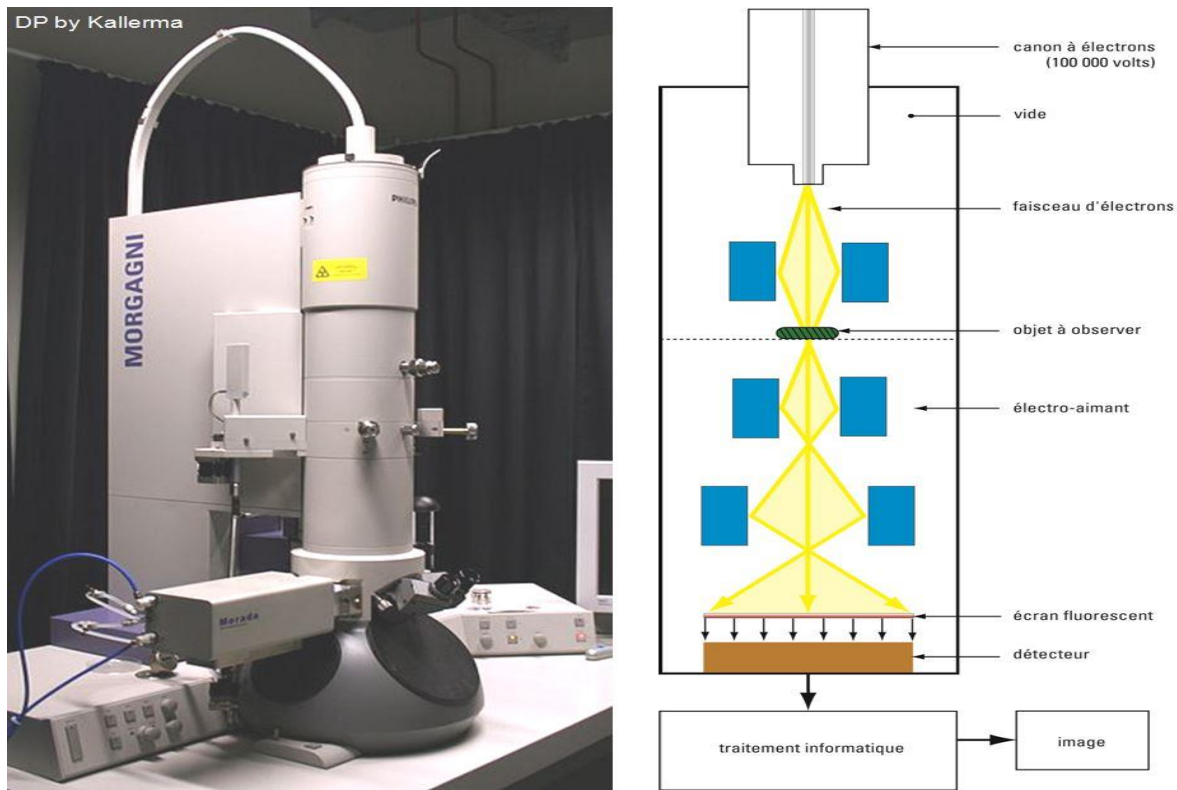


Figure III. 4. Microscopie électronique à transmission (MET).

III. 4. 3. Applications

L'application principale d'un microscope électronique à transmission est de fournir des images à fort agrandissement de la structure interne d'un échantillon. Le fait de pouvoir obtenir une image interne d'un échantillon ouvre de nouvelles possibilités quant au type d'informations qui peuvent en être recueillies. Avec un MET on peut étudier la structure cristalline d'un objet, voir la contrainte ou les fractures internes d'un matériau, ou même voir la contamination dans un échantillon grâce à l'utilisation de modèles de diffraction.

L'une des applications importantes aujourd'hui du MET, est celle de la tomographie, qui permet à partir de l'observation des échantillons sous une série d'angles, appelée série tiltée (souvent entre -70° et $+70^\circ$) de reconstituer l'échantillon en 3D, c'est en fait le principe du scanner, qui lui fonctionne avec des rayons X. La [figure III. 5](#) représente des images prises par MET.

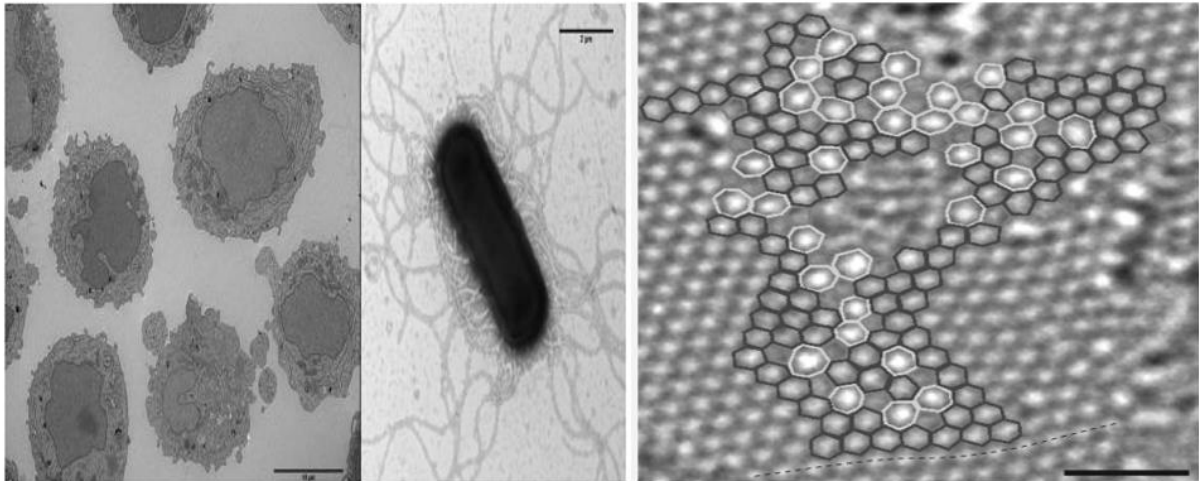


Figure III. 5. Microscopie électronique à transmission (MET).

III. 5. Microscopie électronique à effet tunnel (STM)

Le microscope à effet tunnel (*scanning tunneling microscope*, STM) est inventé par des chercheurs d'IBM (Gerd Binnig, Heinrich Rohrer) en 1981. C'est un microscope à champ proche qui repose sur un phénomène quantique (l'effet tunnel) pour déterminer la morphologie et la densité d'états électroniques de surfaces conductrices ou semi-conductrices avec une résolution spatiale pouvant être égale ou inférieure à la taille des atomes.

III. 5. 1. Définition de l'effet tunnel

L'effet tunnel est un phénomène purement quantique, qui ne peut pas s'expliquer par la mécanique classique. Il désigne la propriété que possède un objet quantique de franchir une barrière de potentiel même si son énergie est inférieure à l'énergie minimale requise pour franchir cette barrière.

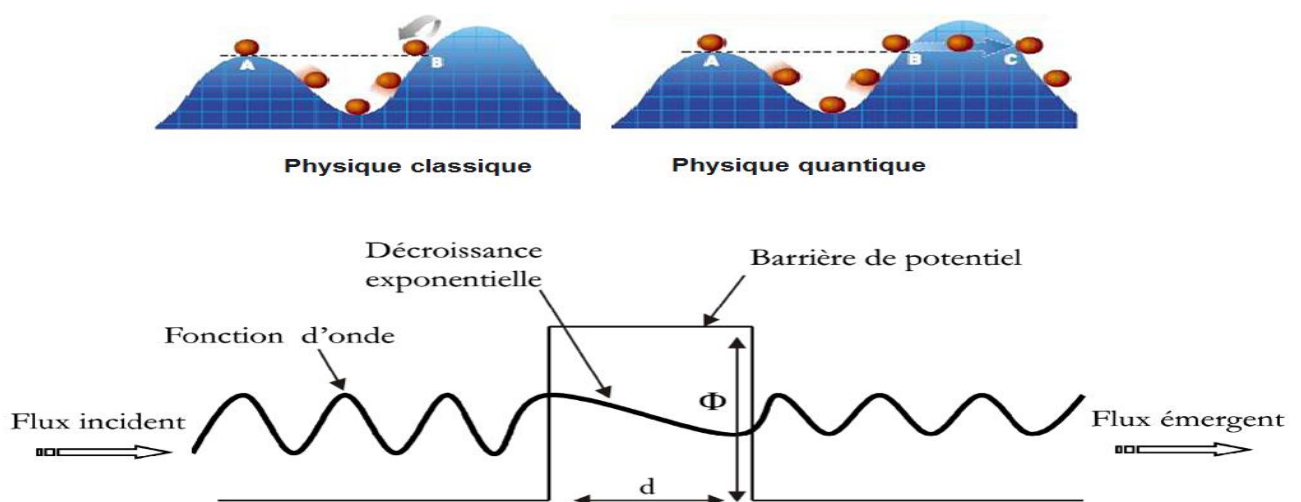


Figure III. 6. Effet tunnel.

III. 5. 2. Principe de fonctionnement

Un microscope à effet tunnel est constitué de deux électrodes de conductivité, l'une a la forme d'une pointe (or, platine ou tungstène) et l'autre est la surface de l'objet à étudier (Fig. III. 7).

Le principe de l'expérience consiste à déplacer la pointe de la sonde (palpeur) au-dessus de la surface de l'échantillon en maintenant soit la distance pointe-surface (1nm) constante, soit le courant tunnel constant (1 Å) à l'aide d'une boucle d'asservissement qui réagit à chaque modification du courant tunnel. Un logiciel de pilotage et d'acquisition permet d'enregistrer soit les variations du courant tunnel, soit les variations du déplacement vertical de la pointe en fonction des positions latérales (x, y). L'enregistrement des déplacements verticaux de la pointe permet de reconstituer exactement la topographie de la surface.

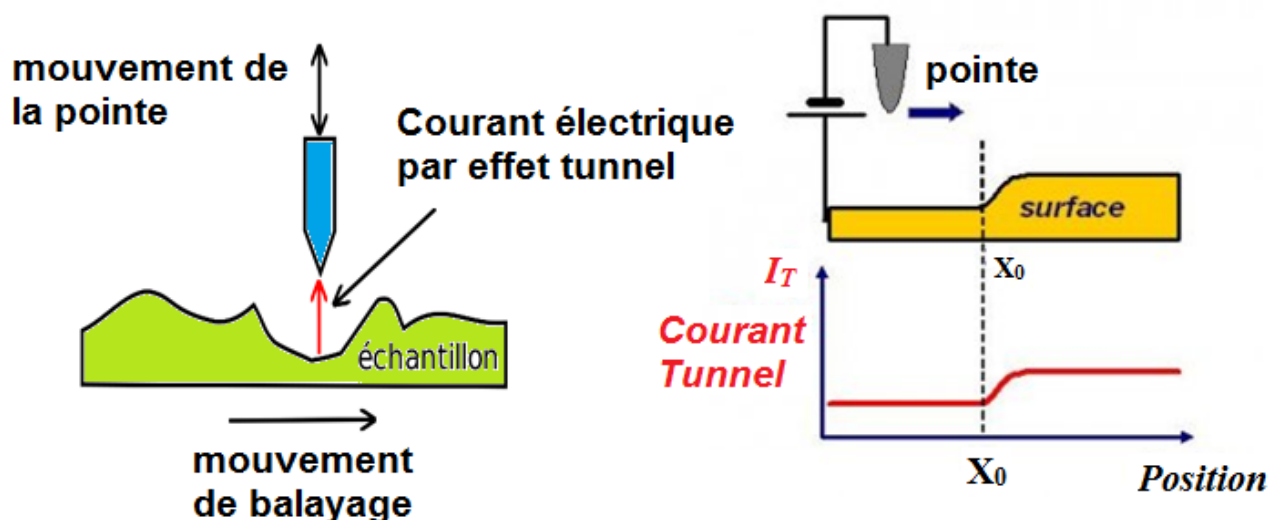


Figure III. 7. Principe de fonctionnement d'un microscope à effet tunnel.

III. 5. 3. Echantillon

L'échantillon doit être conducteur, ce qui limite les applications. Des molécules organiques déposées en couche monomoléculaire peuvent également être étudiées. L'étude peut avoir lieu aussi bien dans le vide que dans l'air, dans un gaz et dans un liquide. Le positionnement de l'échantillon pour l'étude d'une zone déterminée, est réalisé par un convoyeur dont les mouvements sont également produits par des déplacements piézoélectriques par pas de 10 à 100 nm.

III. 5. 4. Application de la microscopie à effet tunnel

L'une des premières applications industrielles de la microscopie à effet tunnel été la mesure de l'allure d'un réseau de diffraction, aujourd'hui, cette technique se développe comme une méthode d'étude des surfaces, elle sert pour la fabrication de réseaux et dans les préparations des surfaces, ces applications sont limitées aux surfaces conductrices et aux couches minces déposées sur ces surfaces. Comme elle est utilisée pour caractériser les têtes de lecture de films magnétiques ainsi que les films eux-mêmes. De même, elle est utilisée dans la fabrication des disques compacts.

III. 6. Microscopie électronique à réflexion (MER)

La microscopie électronique à réflexion (REM) est une technique d'imagerie qui utilise un faisceau d'électrons pour observer la surface d'un échantillon. Contrairement à la microscopie électronique à transmission (MET), le faisceau d'électrons est dirigé vers la surface de l'échantillon avec un angle très faible. Lorsque les électrons entrent en contact avec la surface de l'échantillon, ils interagissent avec les atomes et produisent différents types de signaux, tels que des électrons rétrodiffusés, des électrons secondaires, des rayons X caractéristiques et des électrons Auger. Ces signaux sont ensuite collectés et analysés pour créer une image détaillée de la surface de l'échantillon à une échelle microscopique. La résolution de la REM dépend de divers facteurs, notamment l'énergie des électrons, la distance de travail et la géométrie de l'appareil. La microscopie électronique à réflexion est utilisée dans de nombreux domaines de la recherche scientifique et de l'industrie pour examiner la topographie, la composition chimique et les propriétés des matériaux à l'échelle nanométrique.



Figure III. 8. Microscopie électronique à réflexion (MET).

III. 6.1. Préparation de l'échantillon

La préparation des échantillons pour la microscopie électronique à réflexion implique plusieurs étapes pour obtenir des images précises : fixation pour préserver l'échantillon, coupe pour révéler les structures internes, montage sur des supports appropriés, déshydratation pour certains échantillons, revêtement d'une couche conductrice pour réduire la charge, nettoyage pour éliminer les contaminants et stockage adéquat pour éviter toute altération avant l'observation. La [figure III. 9](#) représente une vue au microscope électronique à balayage en réflexion.

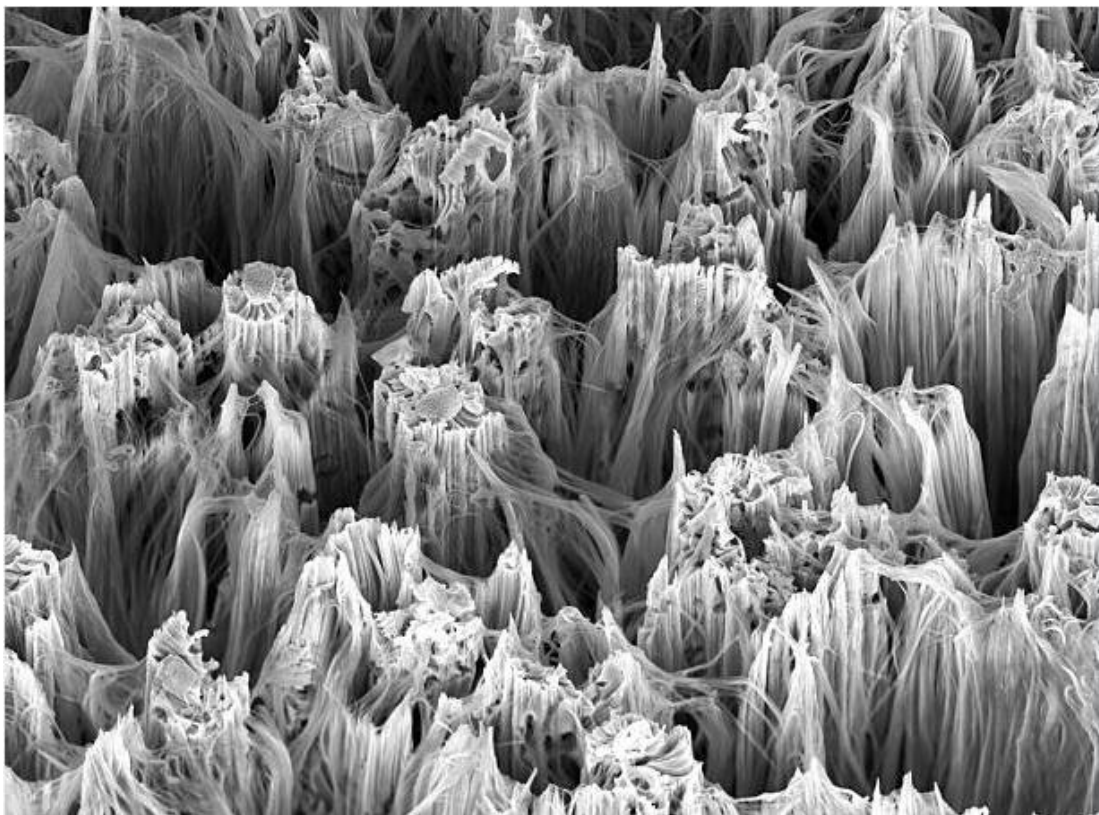


Figure III. 9. Vue Au Microscope électronique à Balayage En Réflexion.

IV. Les techniques d'analyse thermiques

Les techniques d'analyse thermiques regroupent toutes les méthodes d'analyses qui permettent d'étudier les changements physiques et chimiques qui se produisent dans un matériau en fonction de la température. Les techniques les plus utilisées sont :

IV.1. Analyse thermogravimétrique (ATG) : C'est une technique largement utilisée pour étudier les changements de masse d'un échantillon en fonction de la température ou du temps pendant que l'échantillon est soumis à un programme de température contrôlée dans une atmosphère contrôlée.

Les plages de température des ATG commerciales vont généralement de l'ambiante à 1000°C ou plus.

IV.1.1. Principe de l'ATG

Dans cette méthode, l'échantillon est placé dans une cellule de mesure dans un environnement contrôlé (gaz) et soumis à un programme de température prédéfini. Pendant le chauffage, la masse de l'échantillon est surveillée en temps réel à l'aide d'un capteur de masse très sensible. On peut identifier les changements thermiques, les transitions de phase, les réactions chimiques ou d'autres processus thermiques en comparant la masse de l'échantillon à différentes températures.

Les variations de masse (perte ou gain de masse) observées peuvent être le résultat de divers processus tels que : l'évaporation, la décomposition thermique, la sublimation, l'oxydation ou la réduction des composants de l'échantillon.

Le gaz de purge qui circule dans la balance permet de créer une atmosphère qui peut être inerte (l'azote, l'argon ou l'hélium), oxydante (l'air ou l'oxygène) ou réductrice (gaz de formage (8 à 10 % d'hydrogène dans de l'azote)).

Les résultats d'une mesure ATG sont généralement présentés sous forme d'une courbe ATG ([Figure IV. 1](#)) dans laquelle la perte en masse ou le pourcentage de perte en masse est tracé en fonction de la température et/ou du temps. La perte en masse représente $(m_0 - m_T)$, et le pourcentage de perte en masse est donné par $((m_0 - m_T) / m_0) * 100$.

Avec :

m_0 : la masse initiale de l'échantillon

m_T : la masse de l'échantillon à la température T.

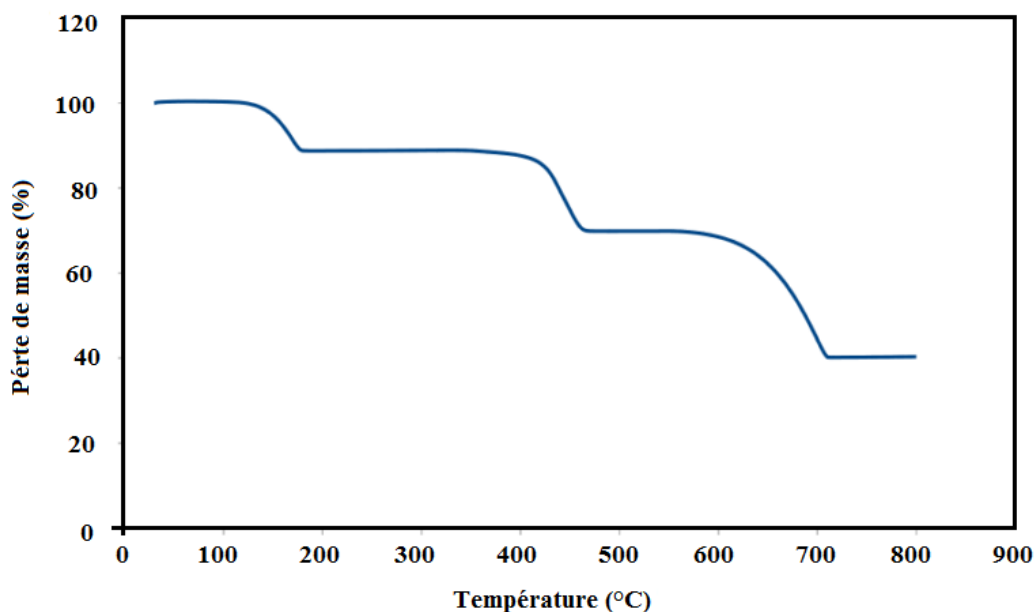


Figure IV. 1. Thermogramme ATG de l'oxalate de calcium.

IV.1.2. Application de l'ATG

L'ATG est une technique largement utilisée dans de nombreux domaines tels que la chimie, la pharmacie, les matériaux, l'industrie alimentaire, la géologie, et la science des polymères. Elle permet de caractériser les matériaux, d'évaluer leur pureté, d'étudier leur stabilité thermique et de comprendre leurs propriétés thermiques.

IV.2. Analyse thermique différentielle (ATD) : cette méthode est utilisée pour étudier les transitions thermiques dans les matériaux. Son principe repose sur la mesure et l'enregistrement des différences de température entre un échantillon et un matériau de référence pendant qu'ils sont soumis à un programme de chauffage contrôlé et généralement dans une atmosphère inerte. La température de chaque matériau peut être captée à l'aide de thermocouples. Pendant le chauffage, le matériau de référence ne doit pas présenter de changement de phase ou d'autres changements thermodynamiques.

Ce principe de conception est similaire à celui de l'analyse thermique différentielle (DSC), sauf que le signal reste un signal en microvolts et n'est pas converti en un équivalent de flux de chaleur.

Les changements exothermiques ou endothermiques observés lors de l'analyse du matériau peuvent être le résultat de transitions de phase, de réactions chimiques ou d'autres changements thermiques dans l'échantillon. Le signal ATD est représenté sous forme de différence de température ou de tension thermoélectrique en fonction de la température de l'échantillon (figure IV.2).

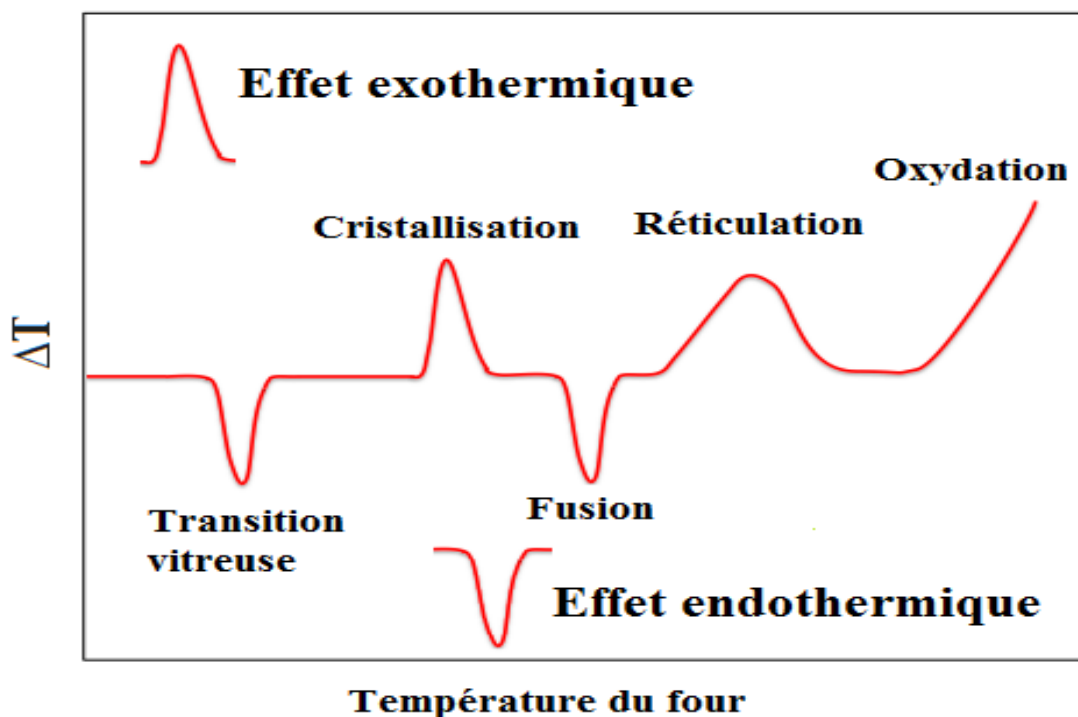


Figure IV. 2. Courbe ATD d'un polymère.

L'analyse thermique différentielle est une technique largement utilisée dans divers domaines, notamment la science des matériaux, la chimie, la pharmacie et la géologie, pour étudier les propriétés thermiques des matériaux, évaluer leur stabilité thermique et comprendre leurs comportements lors de processus thermiques.

IV.3. ATG / ATD simultanés

Étant donné que l'ATG et l'ATD ont été les deux techniques les plus courantes pendant de nombreuses années, et compte tenu de leur nature essentiellement complémentaire, il n'est pas surprenant que leur combinaison ait été la première à être réalisée.

La TG est intrinsèquement quantitative, mais elle ne réagit qu'aux réactions accompagnées d'un changement de masse. L'ATD est en principe capable de détecter toute réaction ou transition entraînant un changement d'enthalpie ou de capacité calorifique, mais elle nécessite beaucoup d'efforts avant d'être véritablement quantitative.

Les thermo-balances modernes sont souvent équipées de manière à pouvoir enregistrer le signal ATD en même temps que la mesure thermogravimétrique proprement dite, sans avoir recours à un porte-creuset spécial. Ceci est possible car la température d'un échantillon de référence inerte (nécessaire pour la mesure DTA) est disponible à partir de la courbe à blanc.

Les processus impliquant une perte de masse donnent généralement lieu à des effets ATD endothermiques en raison du travail d'expansion. Il existe toutefois des exceptions. Si des gaz combustibles se forment à une température suffisamment élevée (inflammation spontanée, effets catalytiques possibles à la surface du creuset de platine) et qu'il y a suffisamment d'oxygène, l'enthalpie de combustion est plus élevée ce qui se traduit par un effet globalement exothermique.

IV.4. Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC) : La DSC (Differential Scanning Calorimetry) est une méthode permettant de mesurer le flux thermique nécessaire pour que la température d'un échantillon augmente ou diminue à une vitesse choisie. En pratique on mesure la différence de flux de chaleur (puissance thermique) entre un creuset contenant l'échantillon et un creuset de référence en fonction du temps ou de la température lorsque la température de cet ensemble est programmée dans une atmosphère contrôlée (figure IV. 3). Cette technique est utilisée pour déterminer les enthalpies de transition (ΔH_T), les températures de fusion et de cristallisation, et la chaleur spécifique des matériaux (C_p).

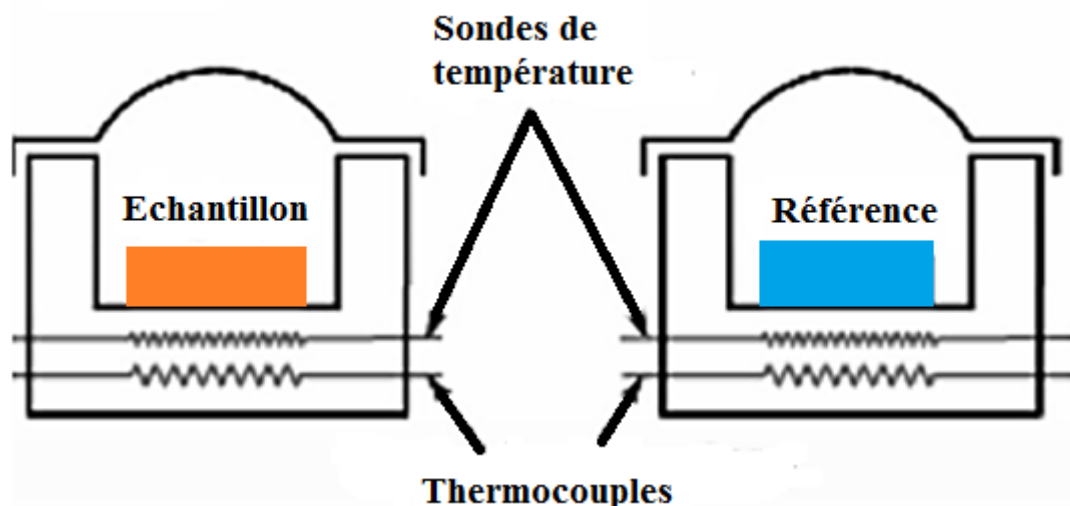


Figure IV. 3. Schéma du dispositif de chauffage DSC.

IV.4.1. Principe de la DSC

Un calorimètre différentiel à balayage est constitué de deux creusets, l'un pour l'échantillon et l'autre pour la référence. Les deux creusets sont placés dans un four qui est chauffé d'une façon programmée dans une atmosphère contrôlée (gaz inerte). La différence de température entre les deux creusets est mesurée par un thermocouple. Lorsqu'un phénomène de transition survient dans l'échantillon, celui-ci ne peut plus suivre le programme de température, et une différence de température est détectée entre les deux cellules. L'appareil apporte alors la quantité de chaleur nécessaire pour maintenir les deux cellules à la même température. Ce sont

ces compensations de puissance calorifique qui sont enregistrées en fonction du temps ou de la température. Le tracé du flux de chaleur mesuré en fonction de la température du four ou du temps (figure IV. 4) nous permet d'obtenir un thermogramme qui est la base de la DSC.

Dans un thermogramme, on désigne l'écart au-dessus de la ligne de base (zéro) comme une transition exothermique, et en dessous comme une transition endothermique. La mesure de l'aire sous le pic correspond directement à la quantité de chaleur libérée ou absorbée par le matériau, tandis que sa hauteur est proportionnelle à la vitesse de la transition. Pour obtenir cette surface, un logiciel de traitement fourni avec l'appareil intègre la courbe, utilisant une constante d'étalonnage (K) préétablie, qui demeure indépendante de la température. Cette constante est déterminée par effet Joule lors de l'initialisation de l'appareil.

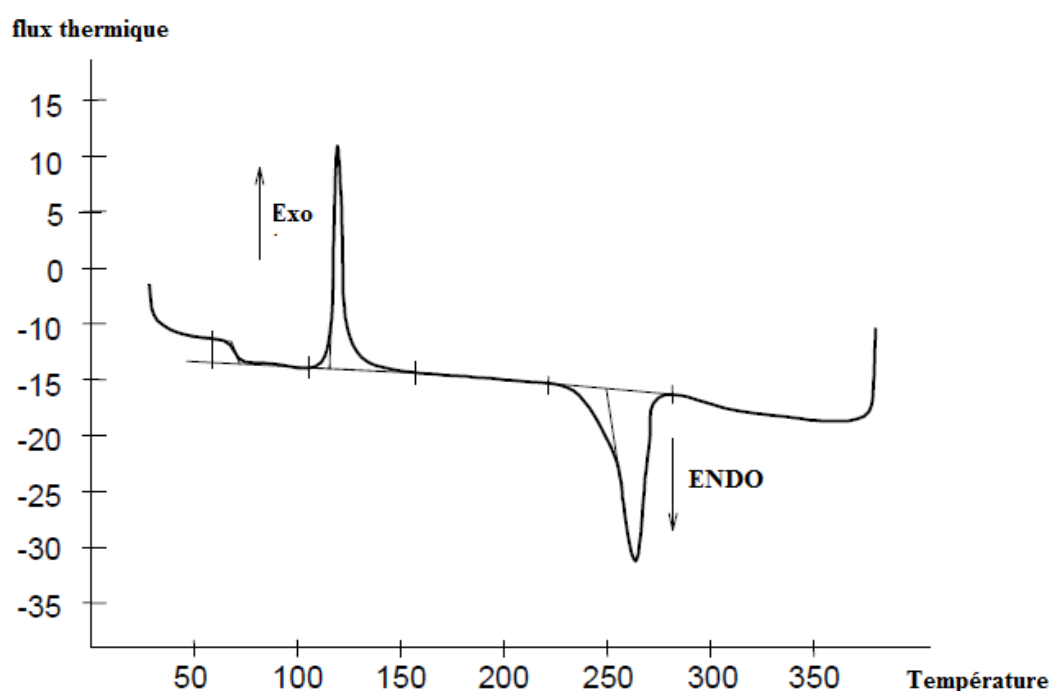


Figure IV. 4. Allure d'un thermogramme lors du chauffage et du refroidissement d'un composé.

IV.4. 2. Mesure de capacité calorifique (Cp)

La capacité calorifique (Cp) d'un matériau représente la quantité de chaleur à fournir pour augmenter sa température de 1°C à pression constante.

La DSC est l'une des techniques largement utilisée pour déterminer la capacité calorifique (Cp) des matériaux. Dans une expérience DSC, l'échantillon et une référence sont soumis à des cycles de chauffage et de refroidissement contrôlés, tandis que la différence de chaleur absorbée ou libérée par l'échantillon par rapport à la référence est mesurée. Pour déterminer le Cp, il est nécessaire d'obtenir un calibrage précis du DSC en utilisant des échantillons de référence de

capacité calorifique connue, tels que des métaux. Une fois le calibrage effectué, la courbe DSC obtenue pour l'échantillon est analysée. Le C_p est généralement déterminé en mesurant l'aire sous la courbe de la transition thermique (pic endothermique ou exothermique) et en la divisant par la masse de l'échantillon.

En fonction du type de programmation en température on peut distinguer :

- **La programmation étagée**, c'est une méthode avancée, qui consiste à réaliser une succession de rampes de montée en température à une vitesse fixe, entre coupées d'isothermes. La vitesse de chauffage et le temps de palier sont des paramètres qu'il convient d'adapter en fonction des substances étudiées. Généralement des cycles de 600 secondes, réparties en 200 secondes pour la montée en température et 400 secondes pour le palier isotherme, sont utilisées. La différence entre chaque palier est d'ordinaire de 5 K. Un dispositif automatique assure la répétition de chaque cycle de 600 secondes. Cette méthode présente l'avantage de permettre au matériau étudié d'atteindre à chaque palier l'équilibre thermodynamique.
- **La programmation continue**, dans cette technique, l'échantillon est soumis à un balayage continu de la température, généralement à un taux constant, tandis que la chaleur absorbée ou libérée est mesurée par rapport à une référence inerte. En analysant les données obtenues, notamment les pics d'absorption ou de libération de chaleur, il est possible de déterminer la C_p de l'échantillon à différentes températures.

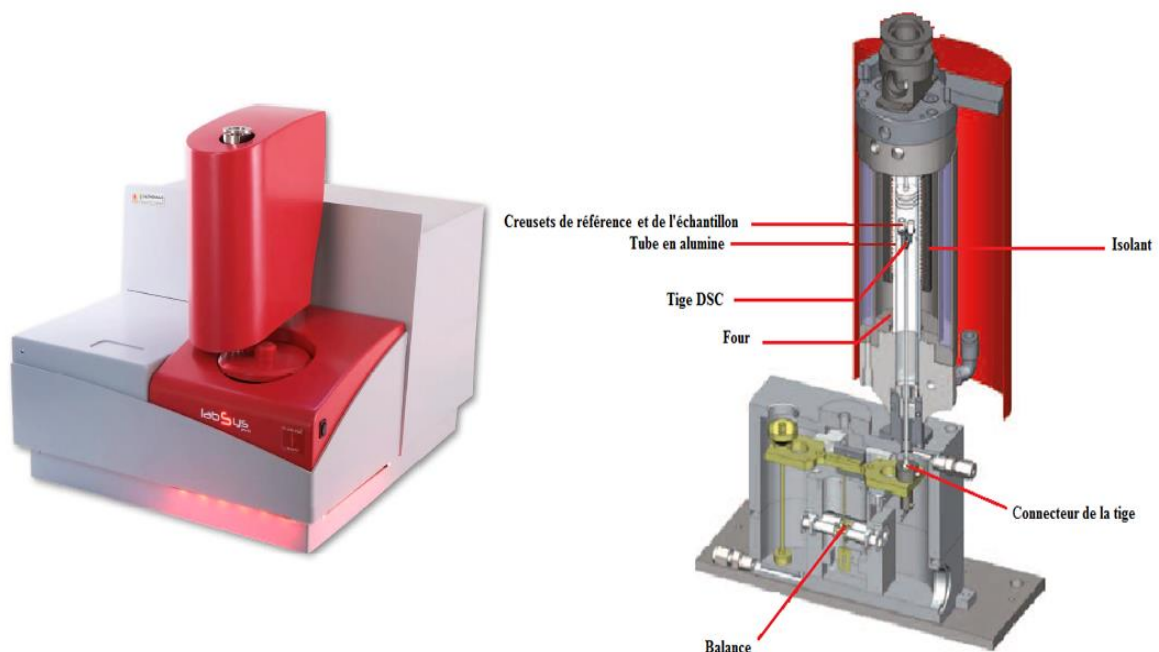


Figure IV. 5. Schéma d'un calorimètre DSC LABSYS evo 1600 de SETARAM.

Il existe d'autres méthodes pour mesurer la capacité calorifique d'un matériau. Les méthodes les plus couramment utilisées sont :

IV.4. 2.1. Méthode des boules calorimétriques : C'est une technique basée sur l'utilisation des boules métalliques de tailles précises à haute conductivité thermique (en cuivre ou en aluminium) chauffées et refroidies de manière contrôlée. Dans cette méthode, l'échantillon est placé à l'intérieur de la boule calorimétrique, tandis qu'une autre boule, appelée boule de référence, est chauffée à une température constante. La chaleur est ensuite transférée de la boule à l'échantillon, ce qui provoque une variation de température mesurée à l'aide de capteurs thermiques. En utilisant cette variation de température, les propriétés thermiques des boules et la quantité de chaleur transférée, la capacité calorifique de l'échantillon peut être calculée. Cette méthode offre une précision de mesure élevée, surtout pour les échantillons de petite taille, mais nécessite un contrôle précis de la température et une isolation thermique adéquate.

IV.4.2.2. Méthode des débits : elle est également connue sous le nom de méthode des flux de chaleur, cette méthode implique de mesurer les débits de chaleur à travers un matériau à différentes températures. En utilisant des capteurs de température et de flux de chaleur, et en connaissant la puissance de chauffage ou de refroidissement appliquée, la capacité calorifique du matériau peut être calculée à l'aide des lois de la thermodynamique et des principes de transfert de chaleur.

Cette méthode offre l'avantage de permettre des mesures directes de la capacité calorifique d'un matériau sans nécessiter de transformation spécifique de l'échantillon. Néanmoins, elle nécessite des équipements précis pour mesurer les flux de chaleur et contrôler les conditions expérimentales.

IV.4.2.3. Méthode des chambres calorimétriques : Cette méthode utilise une chambre calorimétrique isolée thermiquement et équipée de capteurs de température précis pour mesurer en continu les échanges de chaleur entre l'échantillon et son environnement. Les variations de température à l'intérieur de la chambre calorimétrique sont enregistrées au fil du temps à mesure que l'échantillon est chauffé ou refroidi. Ces données sont ensuite utilisées pour calculer la capacité calorifique de l'échantillon.

Cette méthode présente l'avantage de permettre des mesures précises de la capacité calorifique dans des conditions contrôlées. Toutefois, elle nécessite des équipements sophistiqués et une isolation thermique soigneusement conçue pour minimiser les pertes de chaleur et assurer des mesures précises.

Il faut noter que chaque méthode a ses propres avantages et limites, et le choix de la méthode dépend souvent des propriétés spécifiques du matériau à mesurer ainsi que des conditions expérimentales requises.

IV.5. Analyse thermomécanique (TMA) : C'est une technique de caractérisation des matériaux qui permet de mesurer les variations dimensionnelles d'un échantillon en fonction des changements de température. Pendant l'analyse, l'échantillon est soumis à un programme de température contrôlé, tandis qu'une sonde applique une force ou mesure la déformation. Lorsque la température change, l'échantillon se dilate ou se contracte, ce qui entraîne une déformation mesurable. Les variations de la force appliquée ou de la déformation sont enregistrées en fonction de la température pour générer des courbes thermomécaniques (figure IV. 6). Ces courbes fournissent des informations sur les transitions de phase, les points de ramollissement, les températures de transition vitreuse et d'autres propriétés thermiques et mécaniques des matériaux.

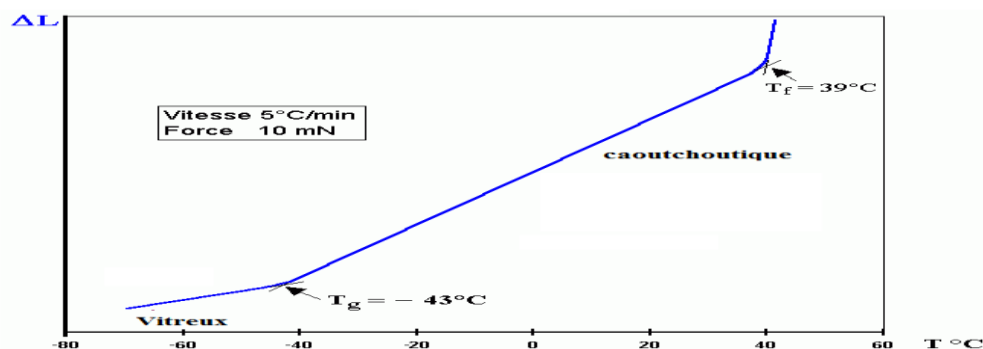


Figure IV. 6. Courbes thermomécaniques d'un polychloroprène.

Selon le mode utilisé, la TMA permet de déterminer :

- Les effets thermiques (ramollissement, pénétration, modification du coefficient de dilatation thermique, gonflement dans les solvants, rétrécissement),
- Les températures qui caractérisent l'effet thermique,
- Les hauteurs des étapes de déformation (ampleur de la déformation), et les coefficients de dilatation thermique.

Cette technique est utilisée dans divers domaines tels que la science des polymères, la métallurgie, la science des matériaux et la recherche pharmaceutique pour caractériser les matériaux et comprendre leur comportement en réponse aux variations de température et de contrainte. La combinaison de la TMA avec d'autres techniques telles que la spectroscopie, la microscopie et l'analyse chimique, permet une compréhension approfondie des propriétés des matériaux.

V. Techniques spectroscopiques

Les techniques spectroscopiques sont des techniques d'analyse qui examinent les interactions entre la matière et diverses formes de rayonnement électromagnétique (visible, infrarouge, ultraviolet, etc.) dans le but d'obtenir des informations sur la structure, la composition chimique et les caractéristiques des matériaux. Chaque méthode spectroscopique présente ses propres utilités et bénéfices spécifiques en fonction du genre d'informations que nous désirons recueillir, qu'il s'agisse de la composition chimique, de la structure moléculaire ou des caractéristiques superficielles des matériaux. Ces techniques sont des instrumentaux cruciaux dans le domaine de la recherche fondamentale et appliquée, qu'il s'agisse de chimie, de biologie, de physique ou de sciences des matériaux.

V.1. Spectroscopie infrarouge (IR)

La spectroscopie infrarouge (IR), aussi appelée spectroscopie vibrationnelle, est une technique d'analyse qui exploite les transitions vibrationnelles des molécules. Elle figure parmi les méthodes spectroscopiques les plus répandues, notamment en chimie organique et inorganique, car elle permet d'identifier les composés et de déterminer leurs groupes fonctionnels. La lumière infrarouge se situe dans le spectre électromagnétique entre la lumière visible et les micro-ondes, avec des longueurs d'onde comprises entre 780 nm et 1 mm. Le spectre infrarouge est subdivisé en trois régions principales : l'infrarouge lointain (en dessous de 400 cm^{-1}), l'infrarouge moyen (entre 4000 et 400 cm^{-1}) et l'infrarouge proche (entre 13000 et 4000 cm^{-1}).

V.1.1. Principe de Spectroscopie infrarouge

Le principe de la spectroscopie IR repose sur l'absorption de la lumière infrarouge par les molécules. Lorsqu'un faisceau de lumière IR traverse un échantillon, certaines longueurs d'onde sont absorbées par les liaisons chimiques de la molécule, car elles correspondent aux fréquences naturelles des vibrations de ces liaisons. Sachant que chaque type de liaison présente des fréquences de vibration distinctes qui absorbent la lumière infrarouge sur des longueurs d'onde précises. Par conséquent, le spectre infrarouge obtenu symbolise une empreinte distincte de la molécule, avec des pics qui indiquent les types de liaisons présentes dans l'échantillon. Généralement, on présente le spectre infrarouge en utilisant un graphique qui indique la transmission ou l'absorbance en fonction du nombre d'ondes (en cm^{-1}), qui est inversement proportionnel à la longueur d'onde. Ce spectre présente un modèle unique d'absorption, où chaque pic ou bande traduit un type de vibration moléculaire. En analysant ce spectre, les

scientifiques peuvent identifier les groupes fonctionnels et déduire la structure de la molécule étudiée.

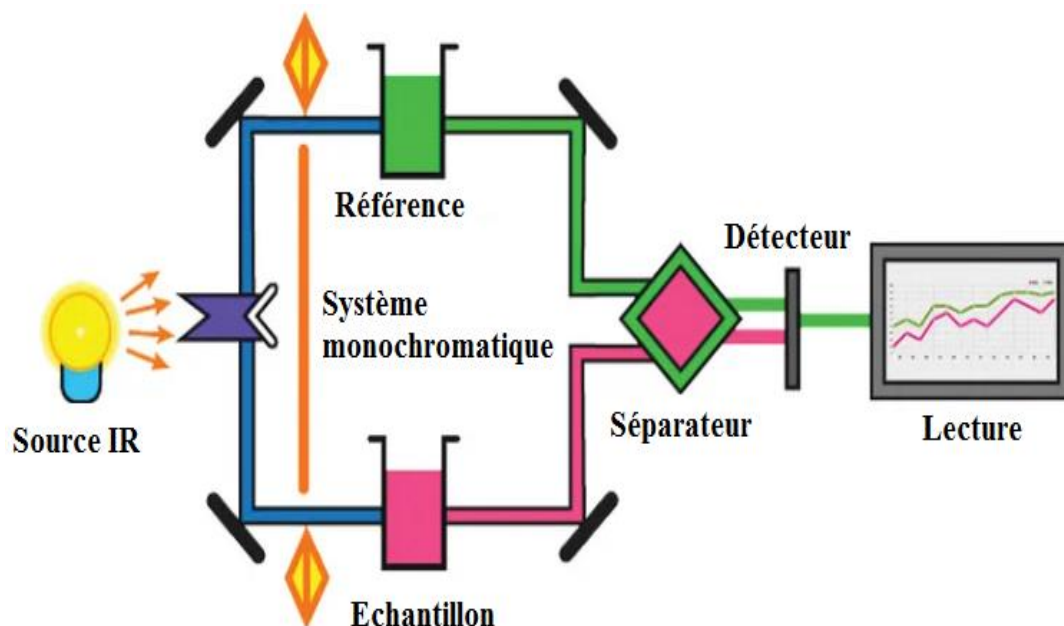


Figure V.1. Principe de la spectroscopie IR.

V.1.2. Les différents types de spectroscopie IR

On distingue plusieurs types de spectroscopie infrarouge, chacune convenant à des applications particulières et employant diverses techniques pour collecter des données. Les catégories principales sont :

1. Spectroscopie IR à transformation de Fourier (IRTf)

C'est la méthode la plus utilisée en spectroscopie IR. Elle se sert de la transformation de Fourier pour convertir les données temporelles issues du détecteur en spectre interprétable. L'IRTf génère des spectres comportant des motifs qui fournissent des informations structurales et permet une analyse rapide et précise, avec une grande sensibilité. C'est une technique qui peut être appliquée sur divers échantillons sous forme solide, liquide ou gazeuse.

2. Spectroscopie IR à dispersion

Ce type de spectroscopie IR utilise un élément dispersif, tel qu'un réseau ou un prisme, pour séparer et analyser les différentes longueurs d'onde de la lumière infrarouge. L'intensité de chaque longueur d'onde est mesurée séquentiellement pour constituer le spectre, ce qui prend plus de temps et peut entraîner un rapport signal/bruit plus faible. La gamme et la résolution des longueurs d'onde dépendent de l'élément dispersif employé. Bien que toujours utilisée dans

certaines applications, cette méthode est souvent remplacée par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) dans de nombreux domaines.

3. Spectroscopie IR de transmission

C'est une technique classique, elle consiste à faire passer la lumière infrarouge à travers un échantillon, qui l'absorbe en fonction de sa composition (figure V.2). Pour obtenir des spectres de bonne qualité, il est souvent nécessaire de diluer l'échantillon avec un matériau transparent en IR, comme le bromure de potassium (KBr) pour les solides, ou un solvant adéquat pour les liquides comme le tétrachlorure de carbone (CCl_4). Cette dilution évite l'absorbance totale, qui entraîne une perte de qualité spectrale. Bien que le processus de préparation soit long et destructif pour l'échantillon, la transmission reste utilisée dans des applications spécifiques, notamment pour analyser des films polymères, des échantillons médicaux, des microplastiques, et en médecine légale.

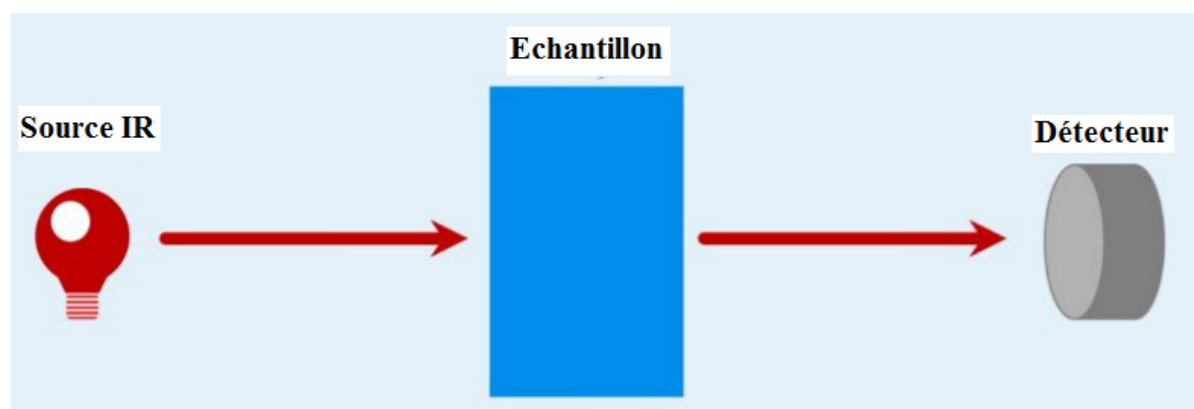


Figure V.2. Principe de la spectroscopie IR de transmission.

4. Spectroscopie IR à réflexion totale atténuée (ATR-IR)

L'Atténuation de Réflectance Totale (ATR) est une méthode largement utilisée pour analyser des échantillons solides et liquides sans préparation préalable. Contrairement à la méthode de transmission, l'ATR consiste simplement à diriger la lumière à travers un cristal vers l'échantillon étudié. La lumière interagit avec l'échantillon, traverse à nouveau le cristal et est ensuite détectée (figure V.3). L'ATR utilise la réflexion interne pour mesurer la profondeur de pénétration de l'énergie infrarouge, ce qui rend les mesures indépendantes de l'épaisseur de l'échantillon. Que l'échantillon ait une épaisseur de 100 micromètres ou de 100 mm, le spectre infrarouge obtenu reste similaire. Cette capacité d'analyse, particulièrement efficace pour les liquides et les pâtes, en fait un choix privilégié pour le suivi des réactions chimiques.

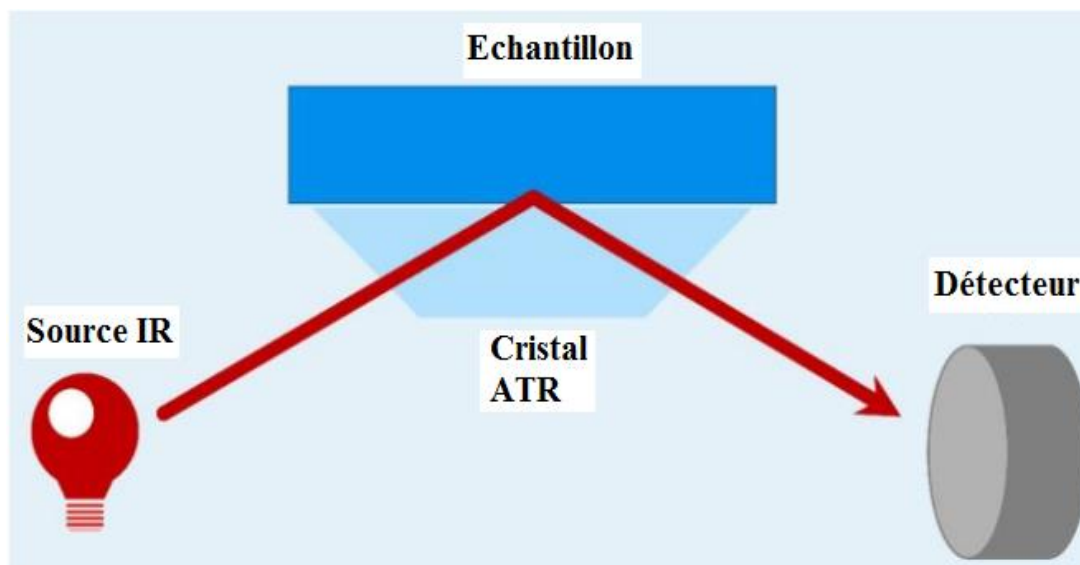


Figure V.3. Principe d'ATR-IR.

5. Spectroscopie IR de réflexion diffuse (DRIFTS)

La spectroscopie infrarouge par réflectance diffuse est utilisée principalement pour analyser les poudres et les solides à surface rugueuse. Lors d'une mesure de réflectance, c'est la lumière réfléchie par la surface de l'échantillon qui est détectée. On distingue trois types de mesures de réflectance (figure V.4) : la réflexion-absorption, la réflexion spéculaire, et la réflexion diffuse.

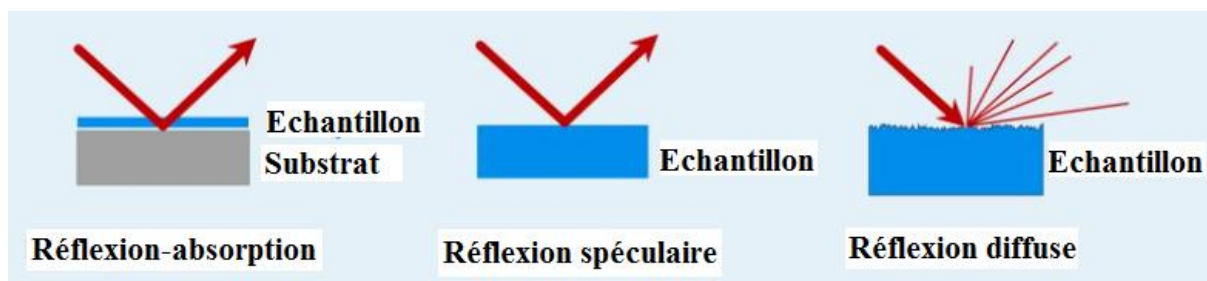


Figure V. 4. Différents types de mesures de réflectance.

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier par réflexion diffuse (DRIFTS) est une technique où la lumière infrarouge diffusée par les particules d'un échantillon est captée à l'aide de miroirs pour être analysée (figure V.5). La qualité du spectre obtenu dépend de la nature et de la préparation de l'échantillon, incluant la forme, la taille et la compacité des particules, ainsi que l'indice de réfraction. Une bonne préparation de l'échantillon, notamment un broyage fin et un mélange homogène avec un solide non absorbant comme le KBr, permet une pénétration optimale de la lumière IR, maximisant la lumière réfléchie et produisant un spectre de haute

qualité. La DRIFTS est une technique adaptée à l'analyse de matériaux poreux, des minéraux et des polymères en poudre.

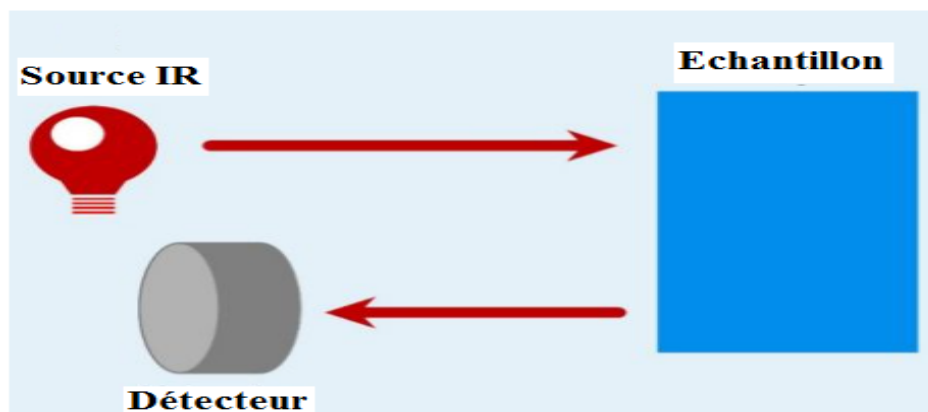


Figure V. 5. Principe de la DRIFTS.

6. Spectroscopie IR photoacoustique (PAS)

La spectroscopie photoacoustique (PAS) est une technique qui convertit un incident optique en un incident acoustique (sonore). Elle repose sur le principe selon lequel un rayonnement IR modulé frappant la surface d'un échantillon provoque le réchauffement de la surface par absorption de lumière IR. Ce gradient thermique produit des ondes de pression (signal acoustique) qui sont transmises à un gaz de couplage (généralement l'He ou N₂) et détectables par un microphone (figure V.6). Le signal obtenu en fonction de la fréquence fournit un spectre d'absorption de l'échantillon. Cette technique est non destructive, insensible à la morphologie de l'échantillon, et ne nécessite aucune préparation spécifique de l'échantillon. Elle est adaptée à divers types d'échantillons, en particulier les échantillons solides opaques ou en poudre.

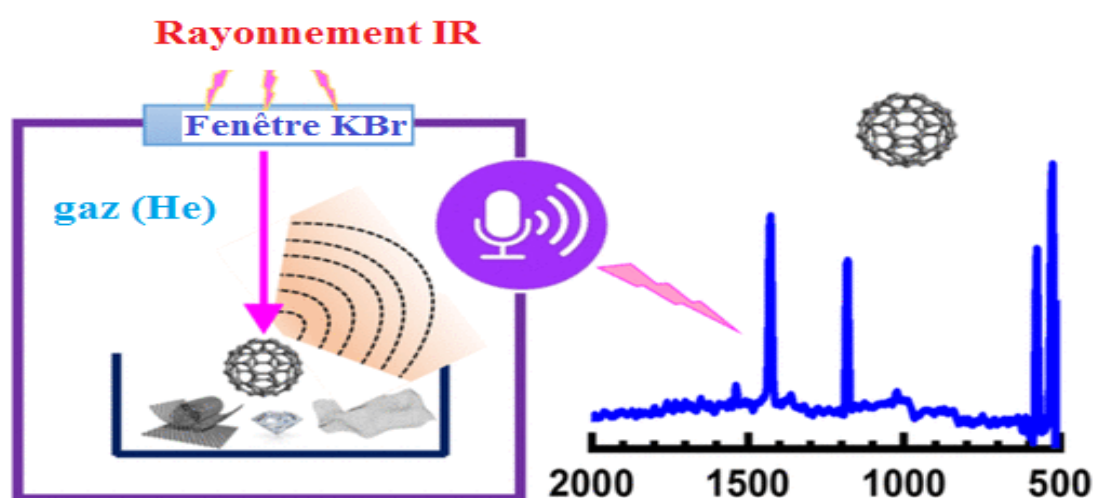


Figure V.6. Principe de la PAS.

V.2. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique d'analyse chimique non destructive polyvalente qui peut s'appliquer à une grande variété de matériaux, quel que soit leur état physique. Elle fournit des informations détaillées sur la structure chimique, la phase et la polymorphie, la cristallinité et les interactions moléculaires. Elle repose sur l'interaction de la lumière avec les liaisons chimiques au sein d'un matériau.

V.2.1. Principe de la spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique basée sur la diffusion de la lumière, où une molécule diffuse la lumière incidente émise par une source laser de haute intensité. La majorité de cette lumière diffusée conserve la même longueur d'onde que celle du laser (diffusion élastique ou diffusion Rayleigh), qui ne fournit pas d'informations exploitables. Toutefois, une infime portion de la lumière (environ 0,0000001 %) est diffusée à des longueurs d'onde différentes (diffusion inélastique), dépendant de la structure chimique de la molécule analysée. Ce phénomène est connu sous le nom de diffusion Raman.

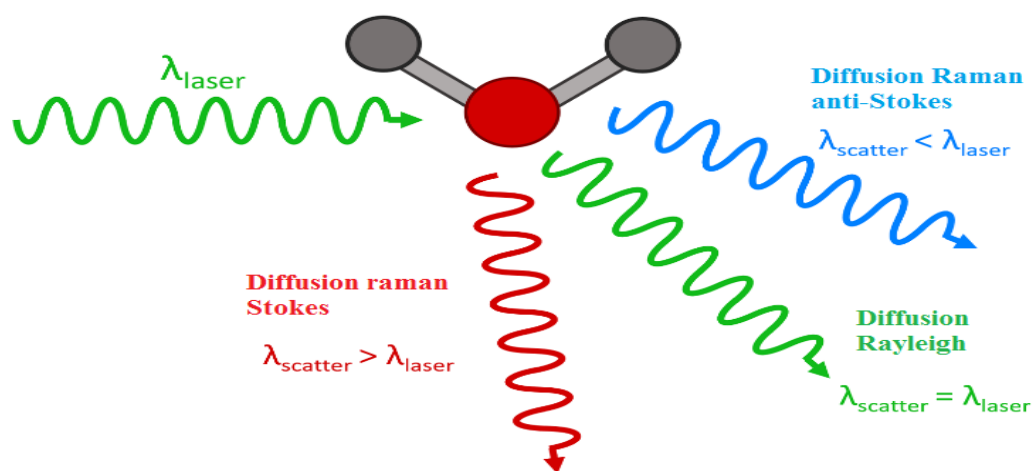


Figure V.7. Principe de la diffusion Raman.

V.2.2. Spectre Raman

Un spectre Raman affiche plusieurs pics qui reflètent l'intensité et la position des longueurs d'onde de la lumière diffusée via l'effet Raman. Chaque pic correspond à une vibration particulière d'une liaison moléculaire, comme les liaisons C-C, C=C, N-O, C-H, entre autres, ainsi que des groupes de liaisons plus complexes, tels que les vibrations des chaînes polymères, ou les modes de réseau cristallin. Un spectre de diffusion Raman présente trois sections distinctes :

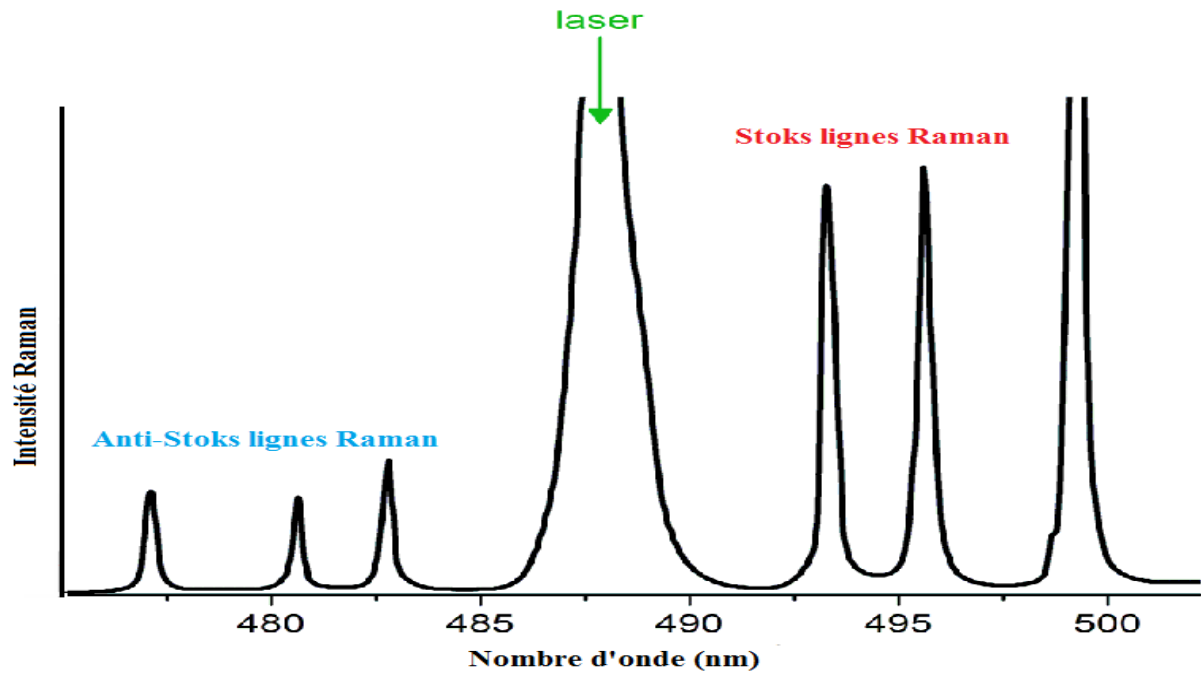


Figure V.8. Spectre Raman.

À $\nu = \nu_0$: Un pic d'intensité maximale correspondant à la diffusion Rayleigh.

À $\nu > \nu_0$: Un ou plusieurs pics d'intensité correspondant au spectre Raman anti-Stokes.

À $\nu < \nu_0$: Un ou plusieurs pics d'intensité correspondant au spectre Raman Stokes.

V.2.3. Diagramme énergétique

La diffusion se produit lorsque les électrons atteignent un état énergétique virtuel, qui n'est ni électronique, ni vibrationnel, ni rotationnel. La relaxation peut ensuite se produire de trois manières :

- Retour au niveau énergétique initial : c'est la diffusion Rayleigh.
- Transition vers un niveau énergétique plus bas que le niveau énergétique initial : c'est la diffusion Raman anti-Stokes.
- Transition vers un niveau énergétique supérieur au niveau énergétique initial : c'est la diffusion Raman Stokes.

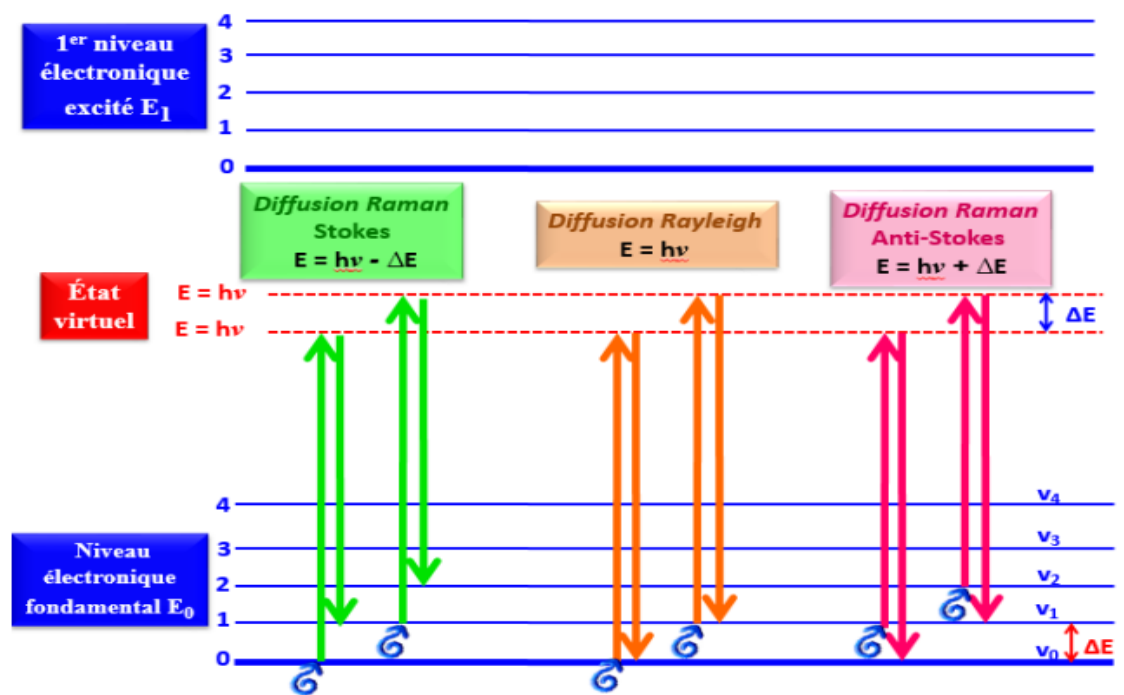


Figure V.9. Diagramme des niveaux d'énergie.

V.2.4. Domaines d'application

La spectroscopie Raman est une technique polyvalente utilisée pour analyser divers types d'échantillons, tels que les solides, poudres, liquides, gels, boues, gaz, ainsi que des matériaux inorganiques, organiques et biologiques. Elle permet d'examiner des produits chimiques purs, des mélanges et des solutions, ainsi que des oxydes métalliques et des phénomènes de corrosion. Toutefois, elle n'est pas adaptée à l'analyse des métaux et de leurs alliages. Les applications typiques incluent l'art et l'archéologie pour caractériser des pigments et céramiques, les matériaux en carbone, la chimie pour la surveillance des réactions, la géologie pour identifier les minéraux, les sciences de la vie pour diagnostiquer des maladies, ainsi que l'industrie pharmaceutique et les semi-conducteurs pour l'analyse de la composition et des propriétés.

V.3. Résonance magnétique nucléaire (RMN)

La RMN est une technique de spectroscopie d'analyse de la matière, elle a été développée autour de 1945 par Bloch et Purcell. C'est une méthode spectroscopique essentielle, particulièrement en chimie organique et biochimie, pour l'étude des composés en solution ou à l'état solide. Elle repose sur les propriétés magnétiques de certains noyaux magnétiques, comme ceux de l'hydrogène et du phosphore qui peuvent absorber l'énergie des radiofréquences lorsqu'ils sont soumis à un champ magnétique spécifique. Cette absorption provoque une résonance, et chaque

atome d'une molécule résonne à des fréquences différentes, ce qui permet une analyse précise de la structure moléculaire.

V.3.1. Principe de la RMN

La spectroscopie RMN repose sur les principes de la mécanique quantique, qui expliquent le comportement des particules à l'échelle atomique et subatomique. Dans cette technique, l'échantillon est soumis à un champ magnétique puissant, ce qui aligne les noyaux atomiques selon ce champ. Des impulsions de radiofréquence (RF) sont ensuite appliquées à l'échantillon, permettant aux noyaux d'absorber l'énergie et de passer à des états d'énergie plus élevés. Lorsqu'ils reviennent à leur état initial, ils émettent de l'énergie sous forme de rayonnement électromagnétique, qui est détecté et utilisé pour produire un spectre. En mesurant ce signal, il est possible de traiter le spectre RMN et d'obtenir des informations sur le noyau analysé.

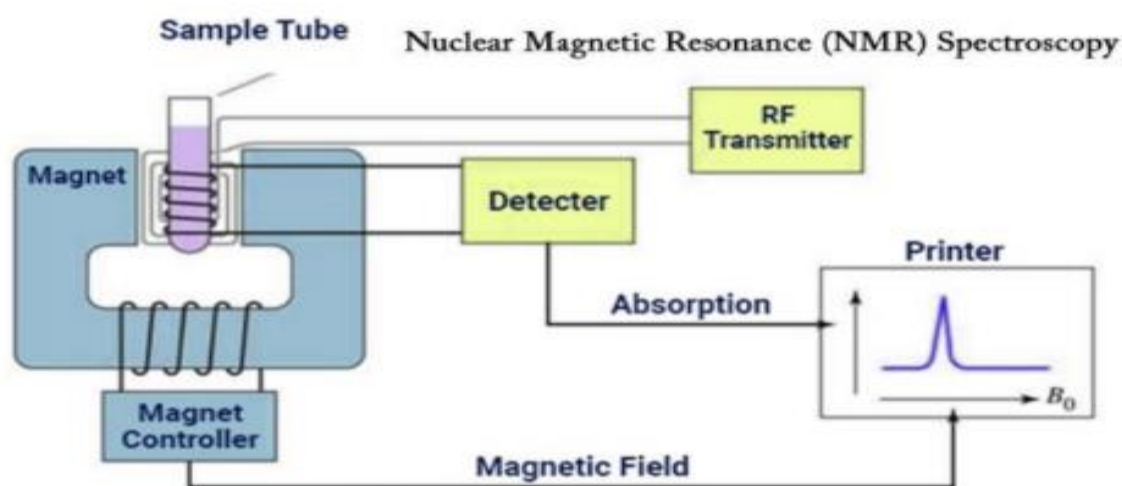


Figure V.10. Schéma d'un appareil RMN.

V.3.2. Les différents types de spectroscopie RMN

La spectroscopie RMN comprend plusieurs types, chacun adapté à des analyses spécifiques. Les plus connus sont :

1. **RMN du proton (^1H RMN)** : il s'agit du type de RMN le plus fréquemment employé, qui analyse le noyau d'hydrogène (^1H). Il permet d'identifier les environnements chimiques des protons au sein d'une molécule, ce qui est un aspect crucial pour l'étude des molécules organiques.
2. **RMN du carbone-13 (^{13}C RMN)** : contrairement à la RMN du proton, ce type de RMN cible spécifiquement les noyaux de carbone dans une molécule, elle utilise le ^{13}C qui est un

isotope stable et naturellement présent en faible abondance. La RMN ^{13}C fournit des informations sur les environnements de carbone dans la molécule et complète souvent les données obtenues par RMN ^1H . C'est une technique analytique puissante utilisée pour étudier la structure et la connectivité des molécules organiques.

3. **RMN des noyaux autres que le ^1H et le ^{13}C** : plusieurs noyaux sensibles à la RMN peuvent être analysés par RMN, les plus courants étant le phosphore (^{31}P), l'azote (^{15}N), le fluor (^{19}F), le lithium (^7Li), et le silicium (^{29}Si). Ces noyaux fournissent un signal nettement moins important par rapport à celui de ^1H . Ces analyses sont souvent utiles dans des domaines spécialisés comme la biochimie, la pharmacologie, et la chimie des matériaux.
4. **RMN en phase solide** : La RMN à l'état solide est une méthode atomique utilisée pour analyser la structure chimique, tridimensionnelle et la dynamique des solides et semi-solides. Contrairement à la RMN en solution, elle utilise souvent le filage à angle magique (MAS) pour compenser les interactions orientées des spins nucléaires, permettant ainsi des spectres à haute résolution. Cette technique s'applique largement à la chimie biologique et des matériaux, elle permet l'analyse des solides insolubles, des minéraux et des matériaux synthétiques.
5. **RMN multidimensionnelle** : c'est une technique essentielle pour déterminer la structure tridimensionnelle des biomolécules, telles que les protéines, l'ADN et l'ARN, en offrant la résolution nécessaire pour analyser leurs spectres complexes. En utilisant plusieurs séquences de pulsations, cette méthode produit des spectres à deux ou trois dimensions (comme la RMN 2D ou 3D), ce qui permet d'examiner les interactions entre différents noyaux et de mieux comprendre la structure et la dynamique des macromolécules complexes, comme les protéines et les acides nucléiques.
6. **Imagerie par résonance magnétique (IRM)** : L'IRM, est une application des principes de la RMN, elle est utilisée en médecine pour obtenir des images détaillées des tissus mous et des organes dans le corps humain. Elle exploite principalement les noyaux d'hydrogène dans l'eau et les graisses du corps. En ajustant le champ magnétique et les impulsions radiofréquence, l'IRM produit des images en utilisant la densité en protons et les propriétés de relaxation des noyaux d'hydrogène, ce qui permet de visualiser la structure interne des tissus de manière non invasive.

V.3.3. Domaines d'application : Ces différentes techniques de RMN offrent une large gamme d'applications, elles couvrent l'analyse structurale des substances organiques en solution, la caractérisation des matériaux à l'état solide et l'imagerie par résonance magnétique

(IRM). La RMN des liquides est essentielle pour étudier les petites molécules organiques, les macromolécules solubles, comme les protéines et les acides nucléiques. La RMN des solides est utilisée pour examiner des substances amorphes ou peu cristallines, telles que les verres et polymères insolubles, en complément à la cristallographie par rayons X. L'IRM, également appelée micro-IRM en laboratoire, est employée pour examiner des échantillons de petite taille, notamment dans l'analyse des matériaux et des tissus biologiques. Bien que longtemps jugée peu sensible pour les analyses environnementales, des avancées, comme le couplage de la RMN avec la chromatographie liquide et l'électrophorèse, la rendent désormais plus applicable dans ce domaine.

VI. Techniques de mesure texturale

Les méthodes d'analyse texturale sont appliquées aux matériaux solides, elles ont pour objectif de déterminer les caractéristiques physiques de leur surface, leur structure poreuse, la forme et la distribution des pores. Les méthodes principales employées sont :

VI.1. Adsorption de gaz (méthode BET)

La méthode Brunauer-Emmett-Teller (BET) est la méthode la plus courante pour l'évaluation des surfaces spécifiques et du volume poreux total des poudres. Cette technique consiste à tracer l'isotherme d'adsorption d'un gaz (azote ou krypton) à une température voisine de son point d'ébullition. Autrement dit, c'est la quantité de molécules de gaz fixées en fonction de la pression appliquée sur la surface dont on cherche à déterminer l'aire spécifique. Ces mesures d'adsorption nécessitent une surface bien dégazée des matériaux, en particulier retirer l'eau adsorbée pour que les surfaces soient accessibles aux molécules de gaz.

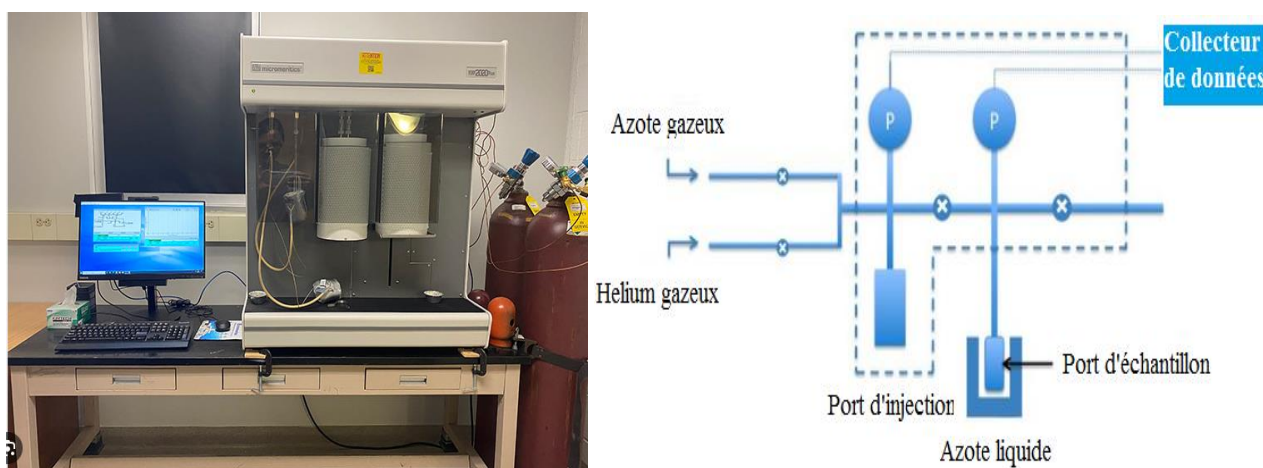


Figure VI.1. Schéma de l'analyseur de surface BET.

Cette méthode s'appuie sur les travaux de Brunauer, Emmett et Teller qui ont proposé une théorie sur l'adsorption physique basée sur plusieurs hypothèses :

- La surface est uniforme, tous les sites possèdent la même énergie. Un site adsorbe une molécule et il n'y a aucune interaction entre ces dernières.
- L'adsorption se fait en plusieurs couches, les molécules de la première couche servant de site d'adsorption pour celles de la deuxième.
- Existence d'un équilibre permanent entre le nombre de molécules qui s'adsorbent à la surface et celles qui s'en désorbent.

L'énergie d'adsorption d'une molécule sur la surface est différente de celle d'une molécule située sur la deuxième couche. L'équation qui découle de cette théorie (équation B.E.T) est la suivante :

$$\frac{P}{V_{ads}(P_0 - p)} = \frac{1}{C \cdot V_m} + \frac{C - 1}{C \cdot V_m} \cdot \frac{P}{P_0}$$

Où :

V_{ads} : volume de gaz adsorbé par gramme de solide sous la pression P .

P_0 : pression de vapeur saturante du gaz adsorbé à la température d'expérience.

V_m : volume de vapeur nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une couche mono-moléculaire d'adsorbant.

C : constante caractéristique du système gaz-solide avec $C = e^{\frac{E_1 - E_L}{R \cdot T}}$

E_1 : chaleur différentielle d'adsorption des molécules à la surface du solide.

E_L : chaleur latente de liquéfaction de la vapeur à la température considérée.

R : constante des gaz parfaits.

T : température absolue.

Néanmoins, l'équation BET n'est généralement applicable que sur un certain domaine de pressions relatives (entre 0,05 et 0,35) où les courbes théoriques et pratiques concordent (car la théorie BET ne tient pas compte de l'hétérogénéité du solide). D'après la relation BET, on reporte graphiquement les valeurs de $\frac{P}{V_{ads}(P_0 - P)}$ en fonction de $\frac{P}{P_0}$.

On obtient une droite du type $y = \alpha \cdot x + \beta$, avec $\alpha = \frac{C-1}{V_m \cdot C}$ et $\beta = \frac{1}{V_m \cdot C}$.

A partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de cette droite on peut déterminer les valeurs de

V_m et C ($V_m = \frac{1}{\alpha + \beta}$ et $C = \frac{1}{\beta \cdot V_m}$).

Connaissant V_m on peut alors déterminer la surface spécifique BET (S_{BET}) avec la relation suivante :

$$S_{BET} = \sigma \cdot \frac{V_m \cdot N}{V_M}$$

Avec :

S_{BET} : surface spécifique du solide.

σ : surface occupée par une molécule de vapeur (pour l'azote à 77 K, la valeur admise de σ est de $16,2 \text{ \AA}^2$).

V_M : Volume molaire de l'azote (22,4 L/mol) ;

N : Nombre d'Avogadro ($6,025 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$).

Par conséquent :

$$S_{BET} = 4,356 \cdot V_m$$

VI.2. Porosimétrie par intrusion de mercure (PIM)

La porosimétrie par intrusion de mercure (PIM) est une technique de mesure puissante utilisée pour la caractérisation de la distribution de la taille des pores, du volume des pores et de la porosité dans une large gamme de matériaux solides et en poudre. Il s'agit de l'une des méthodes les plus importantes pour caractériser les matériaux poreux sur une plage de taille de pores allant d'environ 3 nm à 1000 µm. Cette technique permet de dimensionner les pores bien au-delà de 500 nm (au-delà du domaine de la physisorption des gaz).

VI.2.1. Principe de la PIM

Le principe de base de cette technique consiste à introduire du mercure sous pression dans les pores du matériau. L'échantillon à analyser est placé dans une cellule en verre (pénétrömètre) et entourée de mercure liquide (figure VI.2).

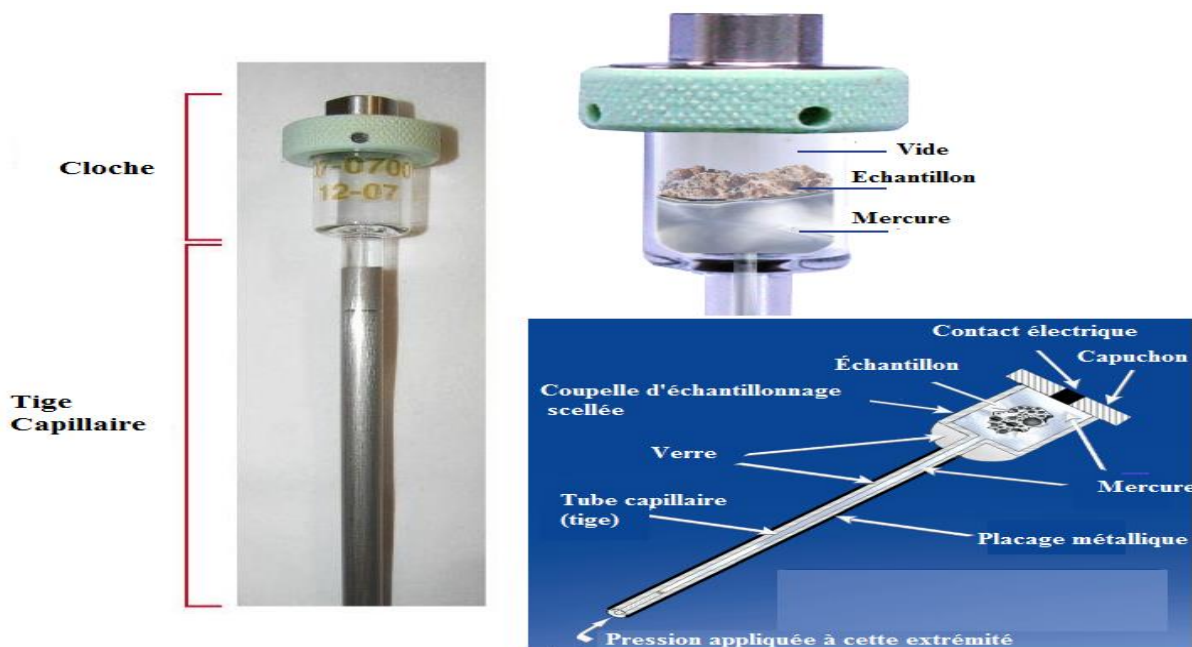


Figure VI.2. Illustration du remplissage du pénétrömètre en présence de l'échantillon.

La pression d'équilibre requise est inversement proportionnelle à la taille des pores, une faible pression étant nécessaire pour faire pénétrer le mercure dans les vides et les pores les plus larges, alors que des pressions beaucoup plus importantes sont nécessaires pour forcer le mercure à pénétrer dans les petits pores. Le volume de mercure introduit dans l'échantillon est enregistré à chaque point de pression. À partir des données relatives à la pression et à l'intrusion enregistrées à chaque point, l'instrument génère des distributions de volume et de taille à l'aide de l'équation de Washburn.

$$Pd = -4\gamma\cos\theta$$

Avec :

P : pression

d : diamètre

γ : tension superficielle du liquide

θ : l'angle de contact entre le mercure et l'échantillon, elle est généralement comprise entre 120° et 150° , la valeur de 140° est la plus souvent utilisée.

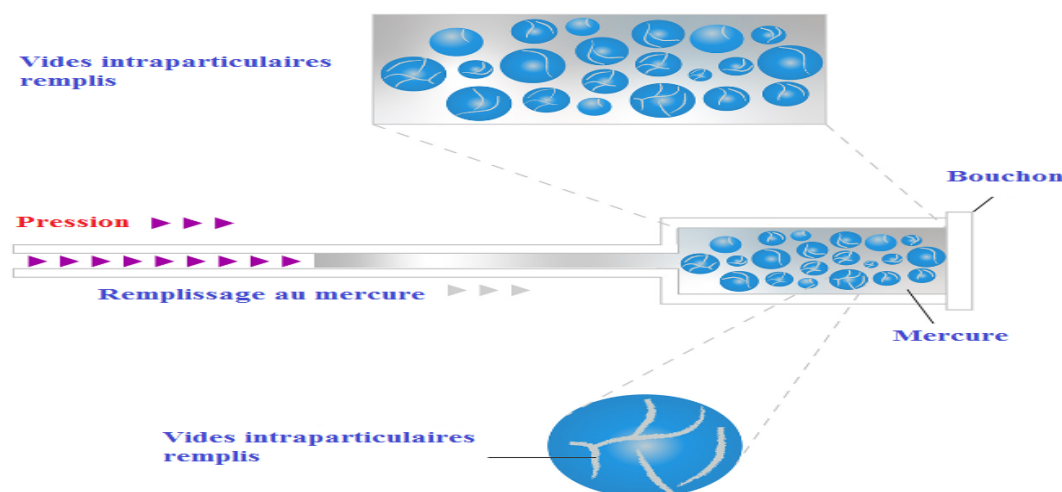


Figure VI.3. Principe de la PIM.

Cette technique est largement utilisée dans de nombreux secteurs, notamment la pétrochimie, l'automobile, la catalyse, la biomédecine et l'industrie pharmaceutique. Elle permet de déterminer le pourcentage de porosité et de caractériser les pores interparticulaires et intraparticulaires sur une large gamme de tailles. Cependant, cette méthode présente des limites, notamment la compression ou l'altération d'échantillons fragiles sous haute pression, la nature destructive de l'analyse, qui implique l'élimination de l'échantillon après mesure, et la nécessité que l'échantillon soit sec pour obtenir des résultats précis.

VI.3. Pycnométrie à hélium : C'est une technique utilisée pour mesurer le volume réel d'un solide, en particulier pour les matériaux poreux. Le principe de cette technique consiste à injecter un gaz (He) dans une cellule contenant une masse connue d'échantillon. Le gaz pénètre dans tous les pores ouverts et interstices du matériau, excepté les micropores inaccessibles. En mesurant la variation de pression avant et après l'introduction de l'échantillon, il est possible de calculer le volume précis du solide. Le gaz majoritairement utilisé pour ce type de mesure est l'hélium en raison de ses molécules suffisamment petites pour explorer les pores de diamètres les plus faibles. Plusieurs cycles de mesure sont réalisés sur le même échantillon afin d'obtenir une moyenne fiable. Cette méthode est largement utilisée pour la caractérisation de matériaux tels que les catalyseurs, les céramiques, et divers types de poudres solides.



Figure VI.4. Pycnomètre a gaz.

Conclusion générale

Ce polycopié a pour vocation d'offrir aux étudiants une vision claire et structurée des principales techniques de caractérisation des matériaux solides. À travers les six parties qui le composent, il met en évidence la complémentarité des approches expérimentales permettant d'explorer la composition chimique, la structure cristalline, la morphologie, ainsi que les propriétés thermiques et texturales des matériaux. La diffraction des rayons X, des électrons et des neutrons fournit des informations essentielles sur l'organisation cristalline et la structure atomique, tandis que la spectrométrie des rayons X, des électrons et des ions secondaires permet une analyse fine de la composition élémentaire et chimique des surfaces. Les différentes techniques de microscopie électronique offrent, quant à elles, un accès direct à la morphologie, à la texture et aux défauts des matériaux, depuis l'échelle micrométrique jusqu'à l'échelle atomique. Parallèlement, les analyses thermiques et spectroscopiques apportent des informations cruciales sur les propriétés thermodynamiques, structurales et vibratoires des échantillons, complétées par les mesures texturales qui permettent de caractériser la porosité et la surface spécifique, des paramètres déterminants pour de nombreuses applications industrielles et scientifiques.

Ce document constitue une base solide pour comprendre les principes fondamentaux et les potentialités de chaque méthode. Ainsi, il met en évidence l'importance de la complémentarité entre ces méthodes. Il vise à montrer que la maîtrise et la compréhension de ces outils analytiques constituent un atout indispensable pour l'ingénieur et le chercheur, tant pour le développement de nouveaux matériaux que pour l'optimisation de leurs performances dans des domaines aussi variés que l'énergie, l'environnement, l'électronique ou la santé.

Références bibliographiques

1. EBERHART Jean-Pierre. Analyse structurale et chimique des matériaux 1997.
2. CULLITY Bernard Dennis. Elements of X-ray Diffraction. Addison-Wesley Publishing 1956.
3. WASEDA, Yoshio, MATSUBARA, Eiichiro, SHINODA, Kozo. X-ray diffraction crystallography: introduction, examples and solved problems. Springer Science & Business Media, 2011.
4. Pecharsky Vitalij, Peter Zavalij. Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials. Springer Science & Business Media 2008.
5. Guinebretière René. X-ray diffraction by polycrystalline materials. John Wiley & Sons 2013.
6. Rousseau, Jean-Jacques, and Alain Gibaud. Cristallographie géométrique et radiocristallographie. Paris: Dunod 2007.
7. Protas Jean, Hubert Curien. Diffraction des rayonnements : Introduction aux concepts et méthodes. Dunod, 1999.
8. Rouessac Francis, Annick Rouessac. Chemical analysis: modern instrumentation methods and techniques. John Wiley & Sons 2013.
9. Mathieu, Hans Jörg, Erich Bergmann, and René Gras. Analyse et technologie des surfaces : couches minces et tribologie. Vol. 4. PPUR presses polytechniques 2003.
10. Fultz Brent, James M. Howe. Transmission electron microscopy and diffractometry of materials. Springer Science & Business Media 2012.
11. Hajibagheri, MA Nasser, ed. Electron microscopy methods and protocols. Vol. 117. Springer Science & Business Media, 2008.
12. Bullivant, Stanley, et al. Advanced techniques in biological electron microscopy. Springer Science & Business Media, 2012.
13. Wagner, Matthias, ed. Thermal analysis in practice: fundamental aspects. Carl Hanser Verlag GmbH Co KG, 2017.
14. Gaisford, Simon, Vicky Kett, and Peter Haines, eds. Principles of thermal analysis and calorimetry. Royal society of chemistry, 2019.
15. Bevis, J., et al. Principles and applications of thermal analysis. Wiley Online Library, 2008.

16. Khan, Maaz, Gustavo Morari Do Nascimento, and Marwa El-Azazy, eds. Modern spectroscopic techniques and applications. BoD–Books on Demand, 2020.
17. Ozaki, Yukihiro, and Harumi Sato, eds. Spectroscopic Techniques for Polymer Characterization: Methods, Instrumentation, Applications. John Wiley & Sons, 2021.
18. Bertrand, Dominique, and Eric Dufour. La spectroscopie infrarouge et ses applications analytiques. Lavoisier, 2006.
19. El-Azazy, Marwa, Khalid Al-Saad, and Ahmed S. El-Shafie, eds. Infrared Spectroscopy: Perspectives and Applications. BoD–Books on Demand, 2023.
20. Vandenabeele, Peter. Practical Raman spectroscopy: an introduction. John Wiley & Sons, 2013.
21. Hore, Peter, et al. La spectroscopie à résonance magnétique nucléaire. EDP sciences, 2019.
22. Leach, Richard, ed. Characterisation of areal surface texture. Vol. 1. Berlin: Springer, 2013.
23. Randle, V. "Introduction to texture analysis: Macrotecture, microtexture, and orientation mapping." (2000).
24. Lynch, John. Analyse physico-chimique des catalyseurs industriels: manuel pratique de caractérisation. Editions technip, 2001.
25. Keller, Jürgen U., and Reiner Staudt. Gas adsorption equilibria: experimental methods and adsorptive isotherms. Springer Science & Business Media, 2005.