

Méthodes d'analyse physico-chimique des matériaux

Pr M. IDIRI

Année universitaire 2019-2020

Plan de cours

Introduction générale

Chapitre 1: Notions générales sur les rayonnements et la matière

Chapitre 2: Interaction rayonnements-matière

Chapitre 3: Spectrométrie des rayons X

Chapitre 4: Microscopie Electronique

Chapitre 5: Spectrométrie d'absorption atomique

Conclusion

Chapitre 3:

Spectrométrie des

Rayons X

Plan

- Rappel sur la Cristallographie
- Généralités sur la diffraction des Rayons X (DRX)
- Loi de Bragg
- Spectre DRX
- Poudre de Diffraction
- Applications de DRX

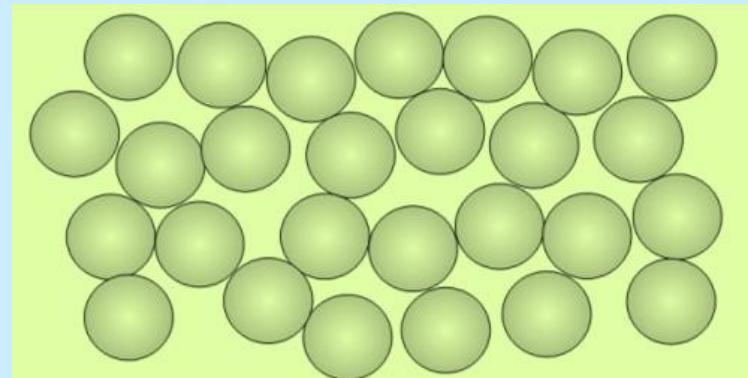
1.1. Définition

La cristallographie est la science qui permet de décrire l'architecture des cristaux, c'est-à-dire la répartition des atomes dans l'espace et les lois géométrique qui en fixent leur position.

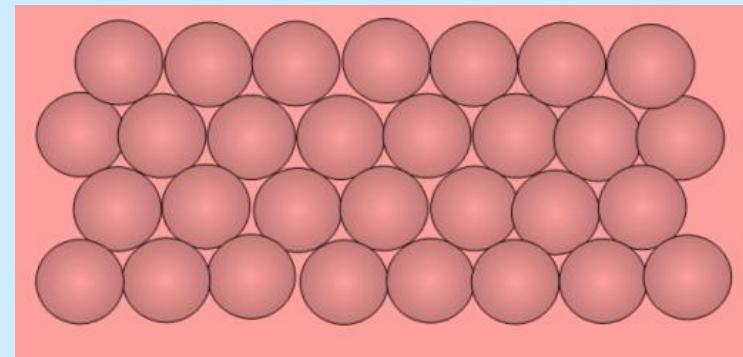
1.2. Etat solide

- ✓ Par rapport à l'état gazeux et l'état liquide, les atomes (molécules) dans l'état solide ont moins de liberté. Leurs mouvements se réduisent à des simples oscillations autour de position d'équilibre. C'est un état dit "condensé".
- ✓ D'un point de vue structural, on distingue deux sortes de solide :

➤ *Les solides amorphes : ils sont caractérisés par une répartition désordonnée ou "chaotique" des atomes (molécules) qui le constituent. C'est le cas du verre, la craie, la céramique, etc...*



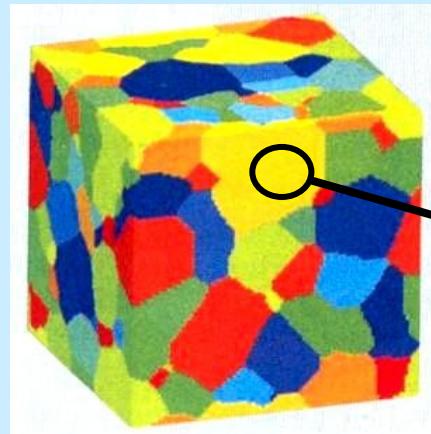
➤ *Les solides cristallins : ils se présentent sous forme de cristaux et sont caractérisés par un arrangement régulier et périodique, suivant les trois directions de l'espace, des atomes (molécules) qui les constituent.*



1.2. Etat solide

✓ On distingue deux types de solides cristallins :

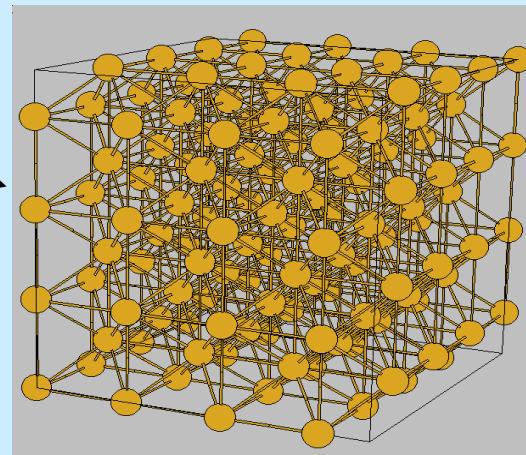
- solides monocristal : composés d'un seul cristal,
- solides polycristal : composés de plusieurs cristaux, ces solides peuvent être monophasés ou polyphasés.



Fer : structure polycristalline

↔
100 µm

échelle
microscopique



monocristal de Fer
(maille cubique centré)

↔
10 Å (1 nm)

échelle
nanoscopique

1.3. Classification des cristaux

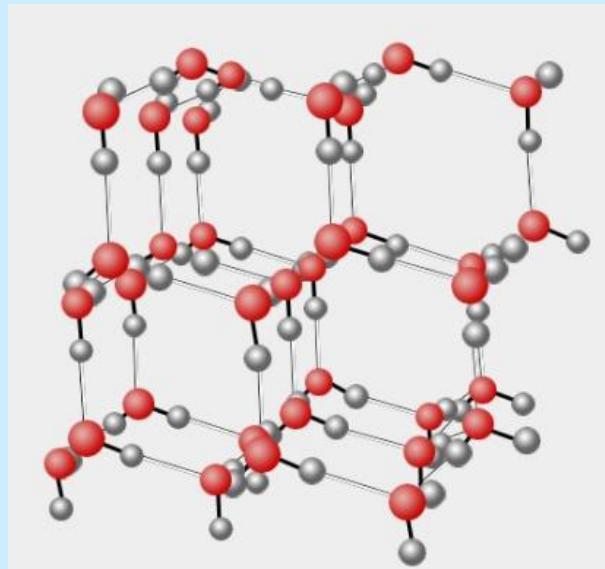
□ Selon la nature des liaisons des atomes (molécules) constituant les solides cristallins, ces derniers peuvent être classés en quatre grandes classes :

- ✓ Cristaux moléculaires,
- ✓ covalents,
- ✓ ioniques
- ✓ métalliques.

1.3. Classification des cristaux

1.3.1. Cristaux moléculaires

Le cristal est formé par une juxtaposition de molécules suivant un arrangement géométrique déterminé : eau (glace), CO_2 (carboglace), etc... La cohésion des cristaux est assurée **par les forces de Van der Waals et par les liaisons hydrogène**.

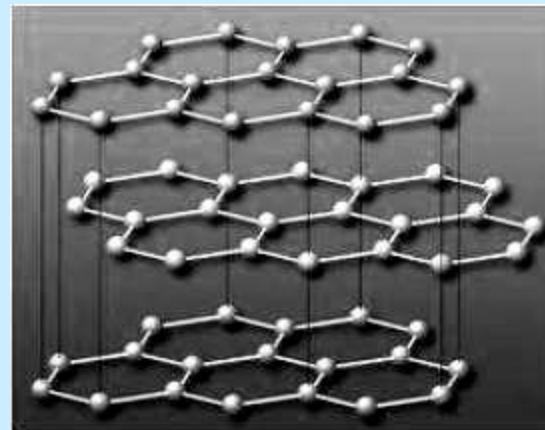
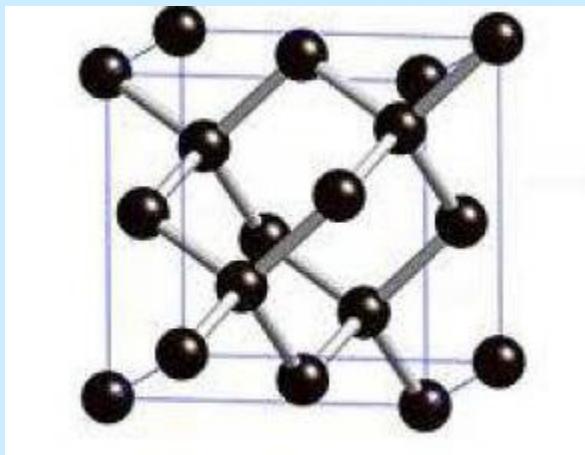


Disposition des molécules d'eau dans un cristal de glace

1.3. Classification des cristaux

1.3.1. Cristaux covalents

Ces cristaux sont directement formés par des atomes, sans que ceux-ci soient regroupés en molécules. Les atomes sont liés directement entre eux par un réseau de liaisons covalentes (molécules gigantesque). C'est le cas du diamant et graphite.

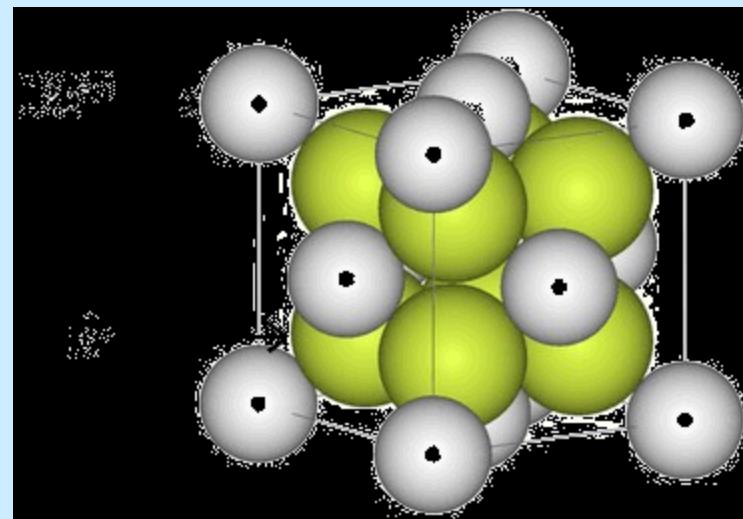
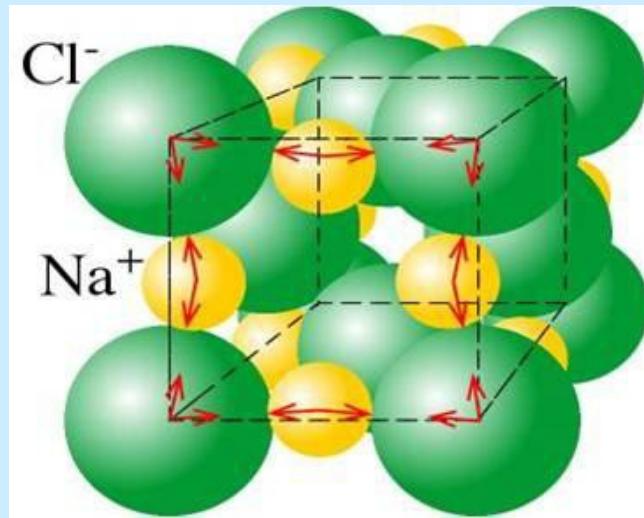


Disposition des atomes du carbone dans un cristal de diamant et de graphite

1.3. Classification des cristaux

1.3.1. Cristaux ioniques

C'est un assemblage d'ions positifs et négatifs des composés de très fort caractère ionique. La cohésion du cristal est assurée de telle façon que l'attraction électrostatique entre les ions de signes opposés soit supérieure à la répulsion entre les ions de même signe (ex : NaCl, CaF₂).

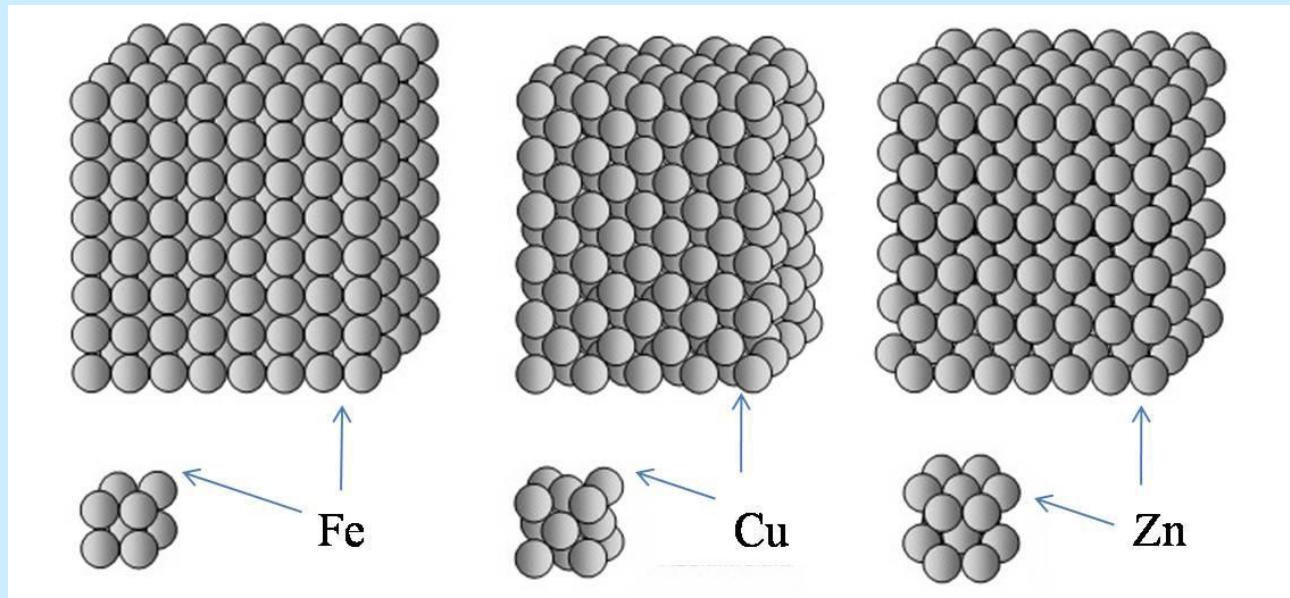


Exemple de cristaux ioniques : chlorure de sodium (NaCl) et fluorure de plombs (PbF₂).

1.3. Classification des cristaux

1.3.1. Cristaux métalliques

Un modèle très facile de la liaison métallique repose sur l'idée de la mise en commun de tous les électrons de valence entre les atomes du métal. Les atomes de faible électronégativité (métaux) perdent tous leurs électrons de valence et deviennent des ions positifs qui constituent l'ossature du cristal, baignant dans le gaz d'électrons libres.



Exemple de cristaux métalliques (Fer, Cuivre et Zinc).

1- Bases de la cristallographie

1.4. Réseau cristallin

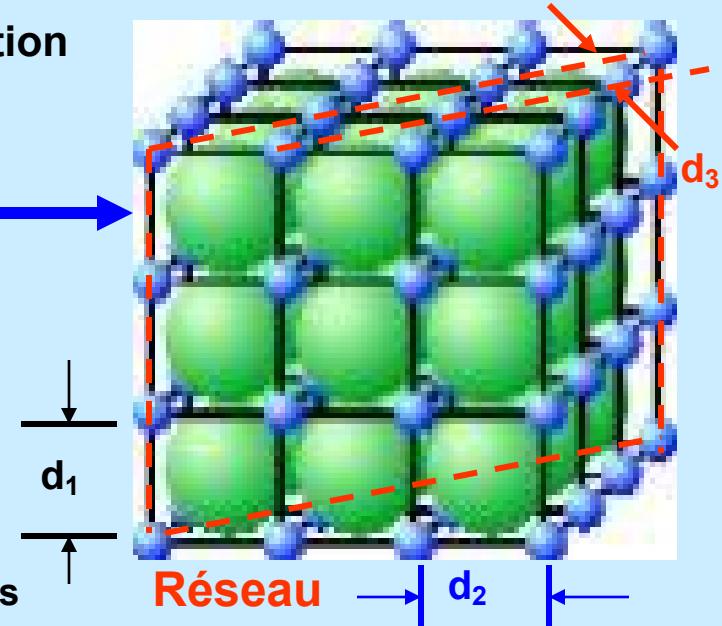


plus petit bloc de construction

CsCl

Cellule unitée (\AA)

x [100] y [010] z [001]
Axes cristallographiques

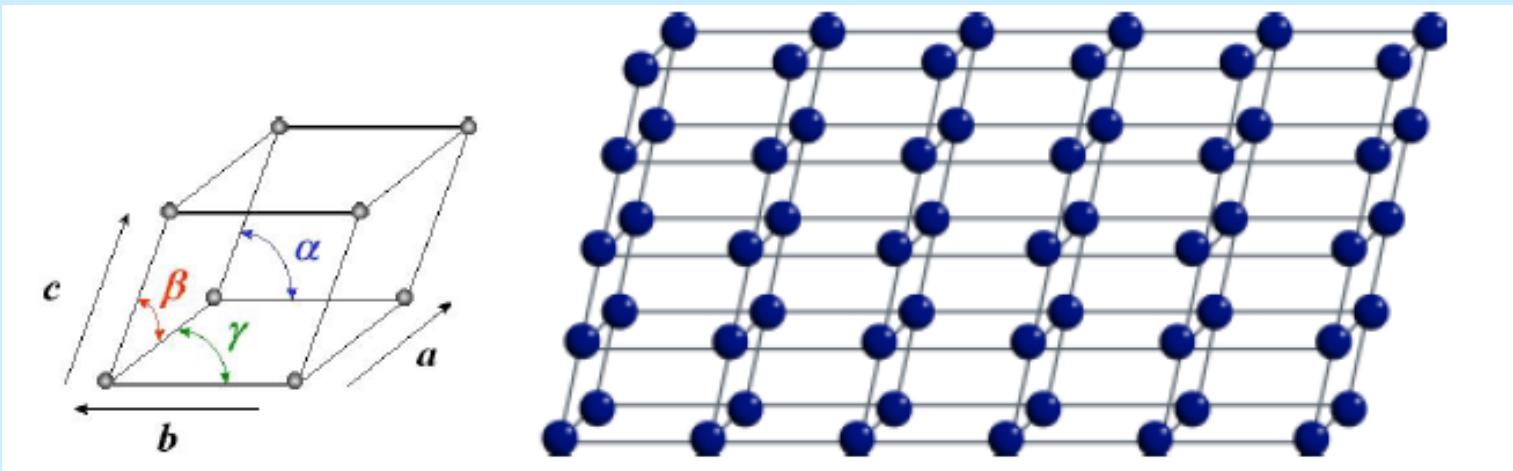


- ✓ Un monocrystal géométriquement parfait est un ensemble d'atomes (ions) régulièrement repartis dans l'espace. Pour décrire commodément cet arrangement on définit **un réseau cristallin** imaginaire par un ensemble de noeuds à partir **d'une maille élémentaire** qui fixe la périodicité tridimensionnelle de répétition d'un motif élémentaire.
- ✓ Les cristaux sont constitués de plans d'atomes espacés d'une distance d

1.4. Réseau cristallin

1.4.1. la maille

Une maille élémentaire est définie par trois vecteurs a , b , c et trois angles α , β et γ . La maille élémentaire est dite "simple" si elle contient des noeuds uniquement aux huit sommets. Elle est dite "multiple" si elle contient, en plus des noeuds aux sommets, des noeuds sur sa surface ou dans son volume.

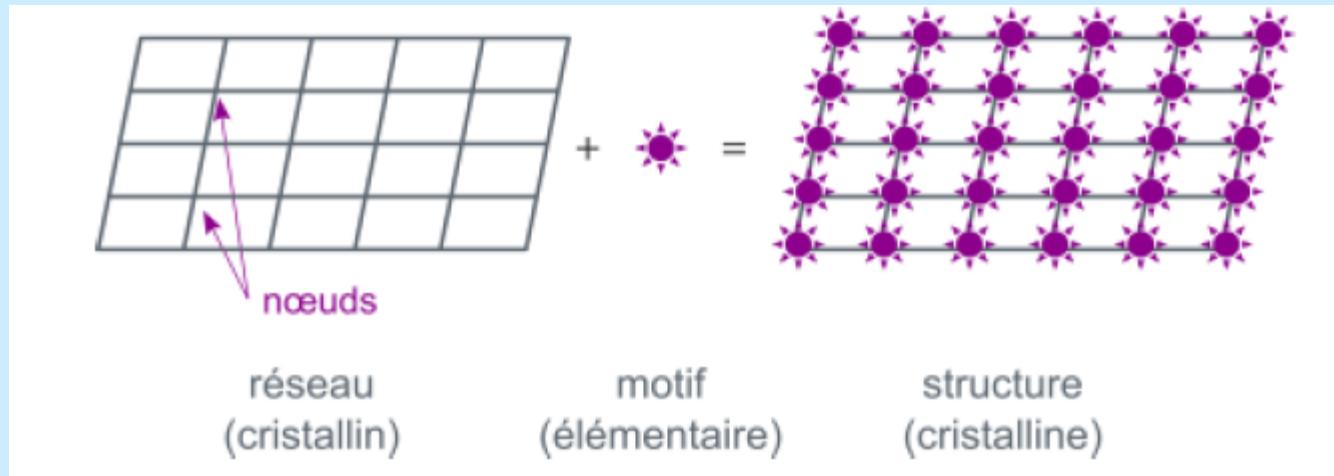


Maille cristalline et réseau cristallin

1.4. Réseau cristallin

1.4.1. le motif

C'est la petite entité discernable qui se répète périodiquement. Pour un cristal, à l'échelle microscopique, est une particule (atome, ion ou molécule).



Une structure cristalline est donc parfaitement définie par la connaissance du **réseau cristallin** (a , b , c) et du **motif élémentaire**. Tous les réseaux cristallins peuvent être décrits à partir de sept mailles élémentaires qui définissent **les sept systèmes cristallins** :

1- Bases de la cristallographie

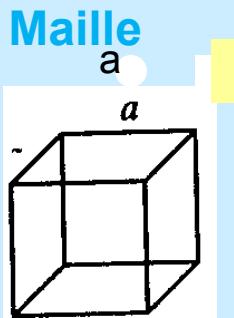
1.4. Réseau cristallin

1.4.2. les 7 systèmes cristallins

Système paramètres de maille et angles

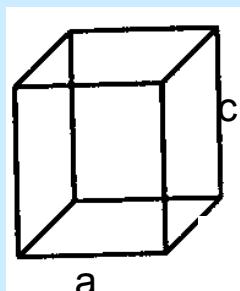
Cubique

$$a=b=c \\ \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$$



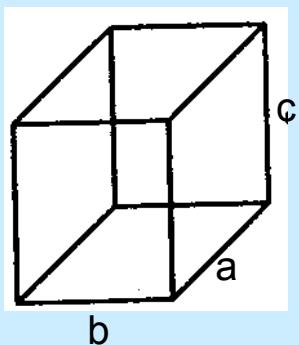
Tetragonal

$$a=b\neq c \\ \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$$



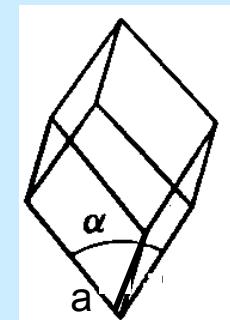
Orthorhombique

$$a\neq b\neq c \\ \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$$



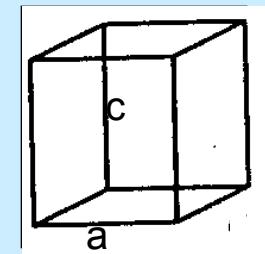
Rhombohedral

$$a=b=c \\ \alpha=\beta=\gamma\neq 90^\circ$$



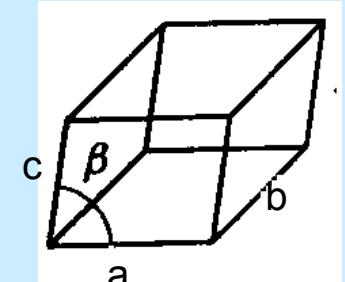
Hexagonal

$$a=b\neq c \\ \alpha=\beta=90^\circ \\ \gamma=120^\circ$$



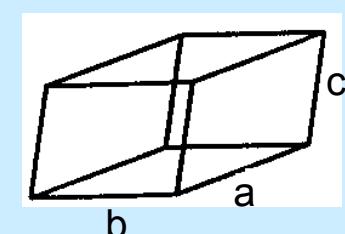
Monoclinique

$$a\neq b\neq c \\ \alpha=\gamma=90^\circ \neq \beta$$



Triclinique

$$a\neq b\neq c \\ \alpha\neq\beta\neq\gamma\neq 90^\circ$$



1.4. Réseau cristallin

1.4.3. Réseaux de Bravais

A partir des mailles préemptives des sept systèmes cristallins, on peut trouver tous les réseaux ayant la symétrie maximale du système. Ils s'obtiennent en ajoutant des noeuds au centre des faces ou au centre de la maille. Il en découle les modes de réseau suivants :

- ✓ **Mode primitif** : noté *N* ou *P*, il contient un motif par maille :
- ✓ **Mode centré** : noté *I*, il contient deux motifs par maille :
- ✓ **Mode base centrée** : noté *A*, *B* ou *C*, il contient deux motifs cristallins :
- ✓ **Mode face centrée** : noté *F* :

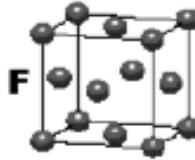
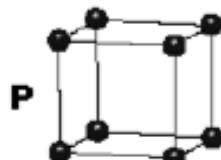
L'association de ces modes aux sept systèmes cristallins donne **les quatorze réseaux de Bravais**.

1.4. Réseau cristallin

1.4.3. Réseaux de Bravais

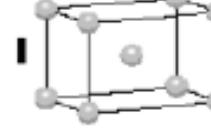
Cubique

$$a = b = c \\ \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$



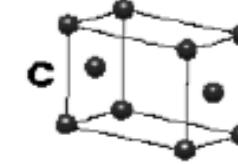
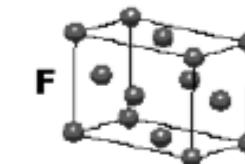
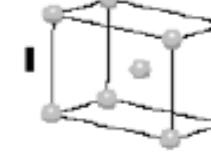
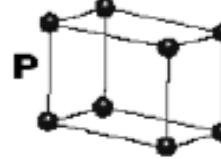
Quadratique

$$a = b \neq c \\ \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$



Orthorhombique

$$a \neq b \neq c \\ \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

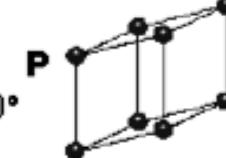


Hexagonal

$$a = b \neq c \\ \alpha = \beta = 90^\circ \\ \gamma = 120^\circ$$



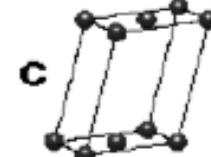
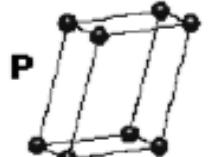
Trigonal
 $a = b = c$
 $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$



4 types de réseau

Monoclinique

$$a \neq b \neq c \\ \alpha = \gamma = 90^\circ \\ \beta \neq 120^\circ$$



Triclinique

$$a \neq b \neq c \\ \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$$



4 types de réseau

P Primitif

I centré

F toutes faces centrées

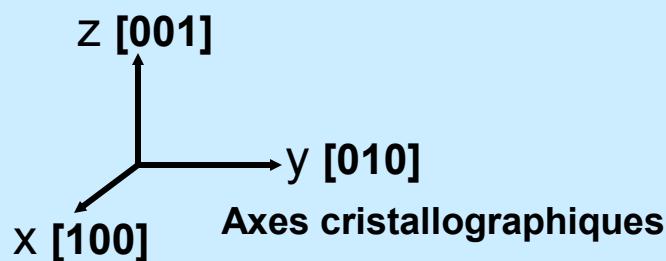
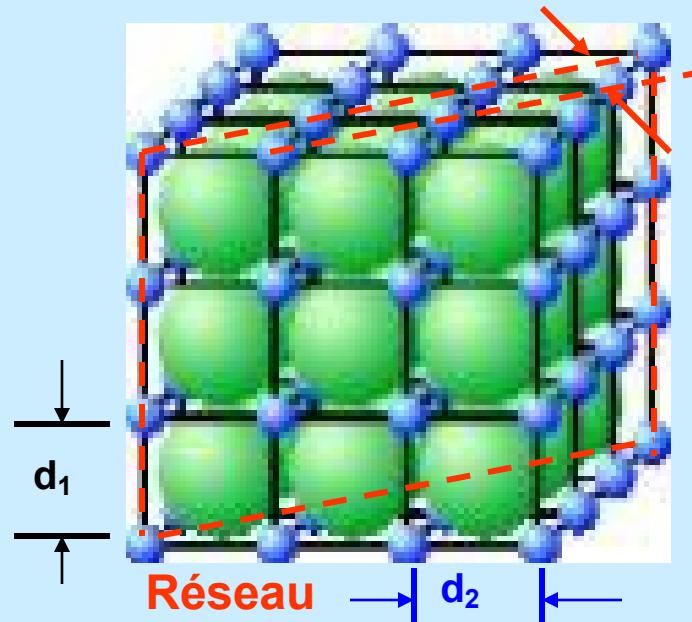
C 1 face centrée

+ 7 systèmes cristallins

= 14 réseaux de BRAVAIS

1.4. Réseau cristallin

1.4.4. Plans réticulaires

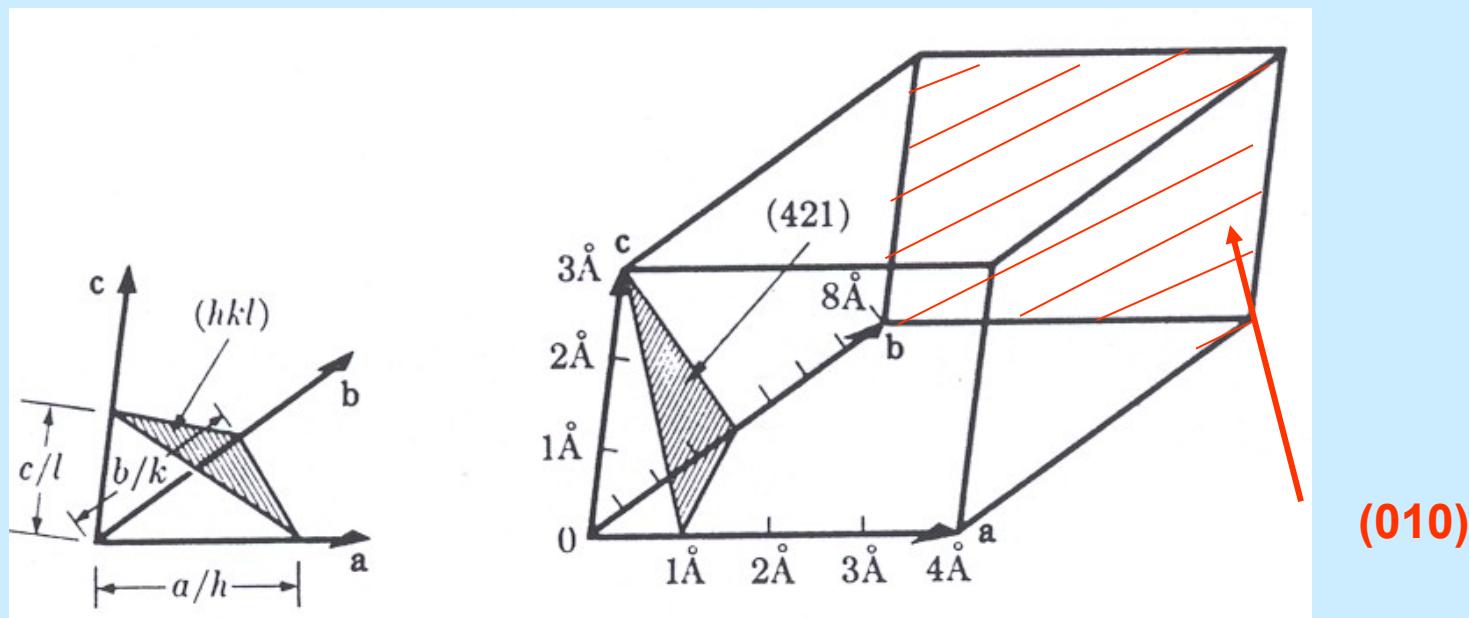


1.4. Réseau cristallin

1.4.4. Plans réticulaires

Indices de Miller - hkl

Indices de Miller: les inverses de la fractions d'intersection du plans avec les axes cristallographiques



	a	b	c	a	b	c
Longueur /Axe	4 Å	8 Å	3 Å	4 Å	8 Å	3 Å
Longueur/intersection	1 Å	4 Å	3 Å	∞	8 Å	∞
Fraction/ intersection	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	1	$\infty/4$	1	$\infty/3$
Indices/ Miller	4	2	1	0	1	0
	h	k	l	h	k	l

1.4. Réseau cristallin

1.4.4. Plans réticulaires

Distance inter-réticulaire d_{hkl}

Cubic:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$$

Tetragonal:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

Hexagonal:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}$$

Rhombohedral:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2) \sin^2 \alpha + 2(hk + kl + hl)(\cos^2 \alpha - \cos \alpha)}{a^2(1 - 3 \cos^2 \alpha + 2 \cos^3 \alpha)}$$

Orthorhombic:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

Monoclinic:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{\sin^2 \beta} \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2 \beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl \cos \beta}{ac} \right)$$

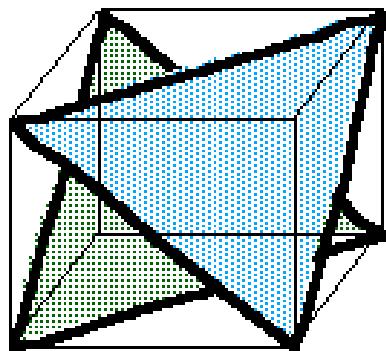
Triclinic:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{V^2} (S_{11}h^2 + S_{22}k^2 + S_{33}l^2 + 2S_{12}hk + 2S_{23}kl + 2S_{13}hl)$$

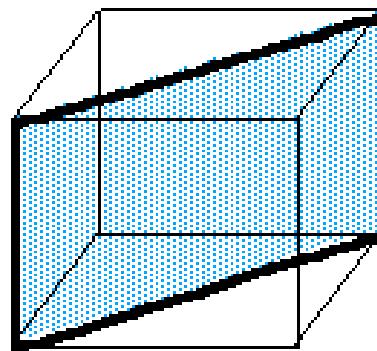
1.4. Réseau cristallin

1.4.4. Plans réticulaires

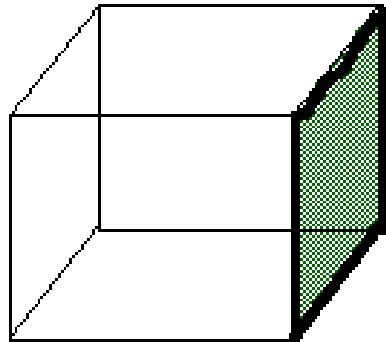
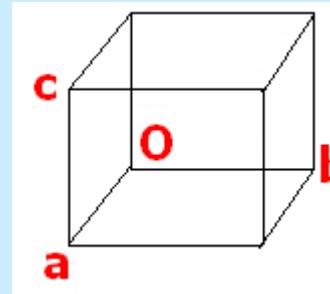
Distance d_{hkl} - Plan (hkl)



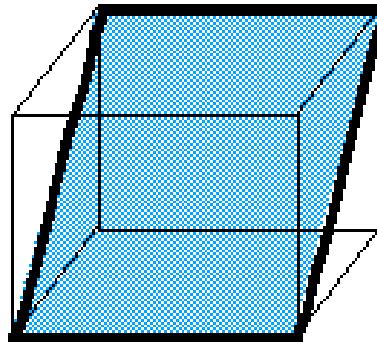
111



110



010

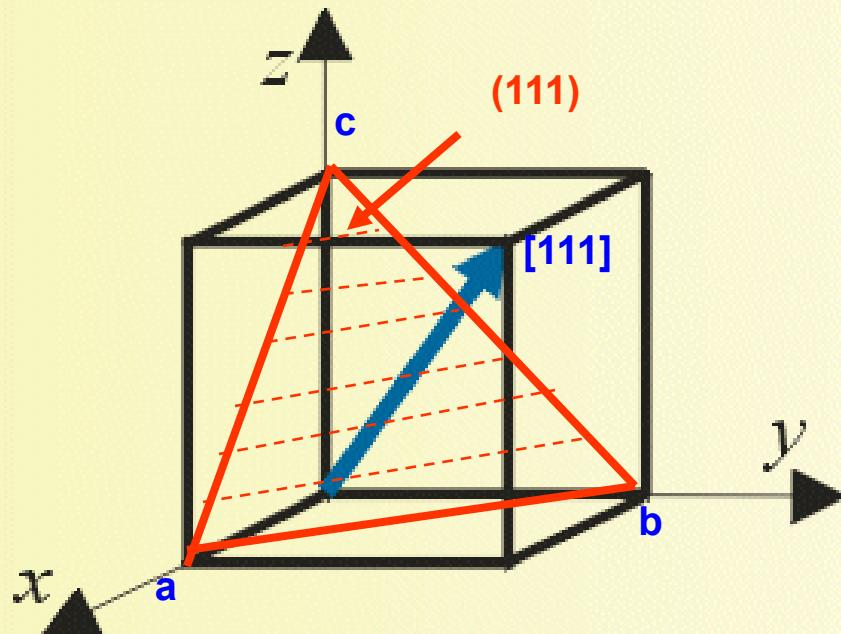


101

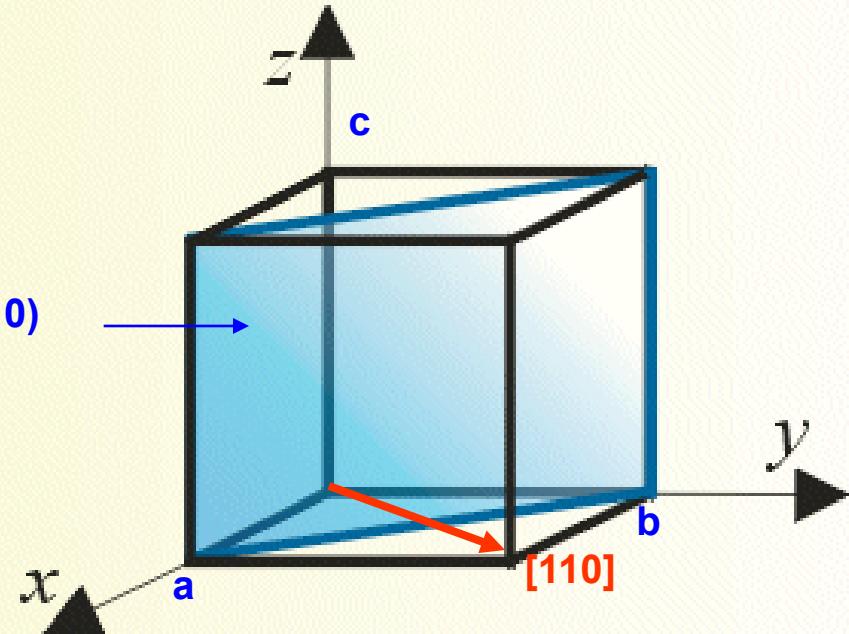
1.4. Réseau cristallin

1.4.4. Plans réticulaires

Indexation des plans et de directions



Direction: [111]



Plane: (110)

la direction $[uvw]$

Ensemble de directions

Équivalentes $\langle uvw \rangle$

$\langle 100 \rangle : [100], [010], [001]$

$\overline{[100]}, \overline{[010]} \text{ et } \overline{[001]}$

le plan (hkl)

Ensemble des plans

Équivalents $\{ hkl \}$

$\{ 110 \} : (101), (011), (110)$

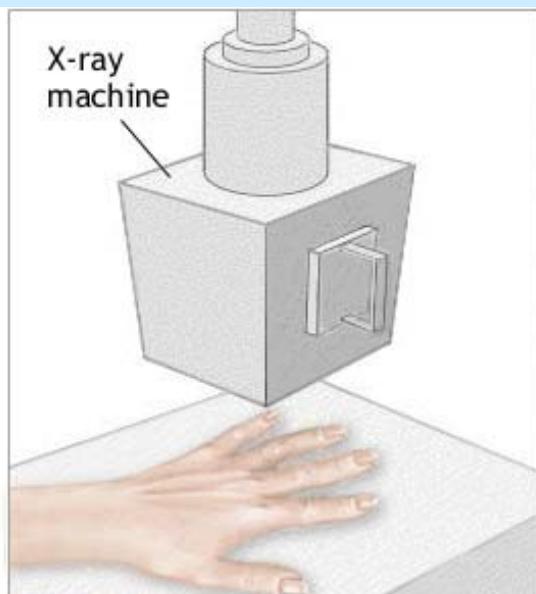
$(\overline{101}), (\overline{101}), (\overline{101})$, etc...

2- Rayon X et DRX

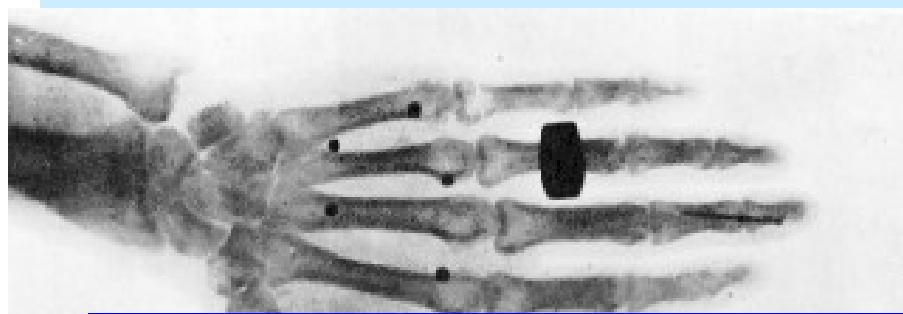
□ Les rayons X ont été découvertes pour la première fois par W. C. Roentgen en 1895. la DRX a été découverte par W.H. Bragg et W.L. Bragg en 1912

□ Loi de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$



ADAM



Photographie de la main
d'une personne adulte en
utilisant les rayons X.

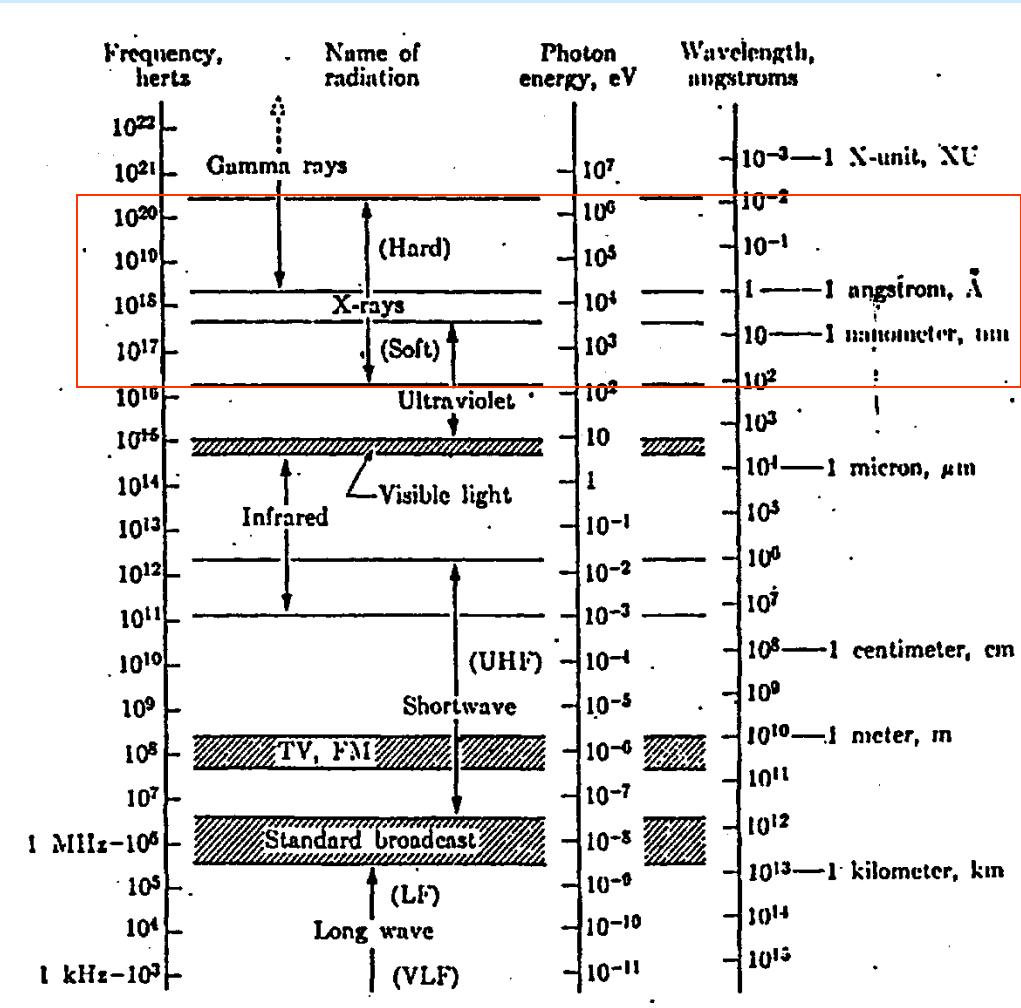
2.1. Propriétés et génération des RX

- RX sont des radiations **électromagnétique** de très courte longueur d'onde ($\approx 10^{-8} - 10^{-12}$ m)

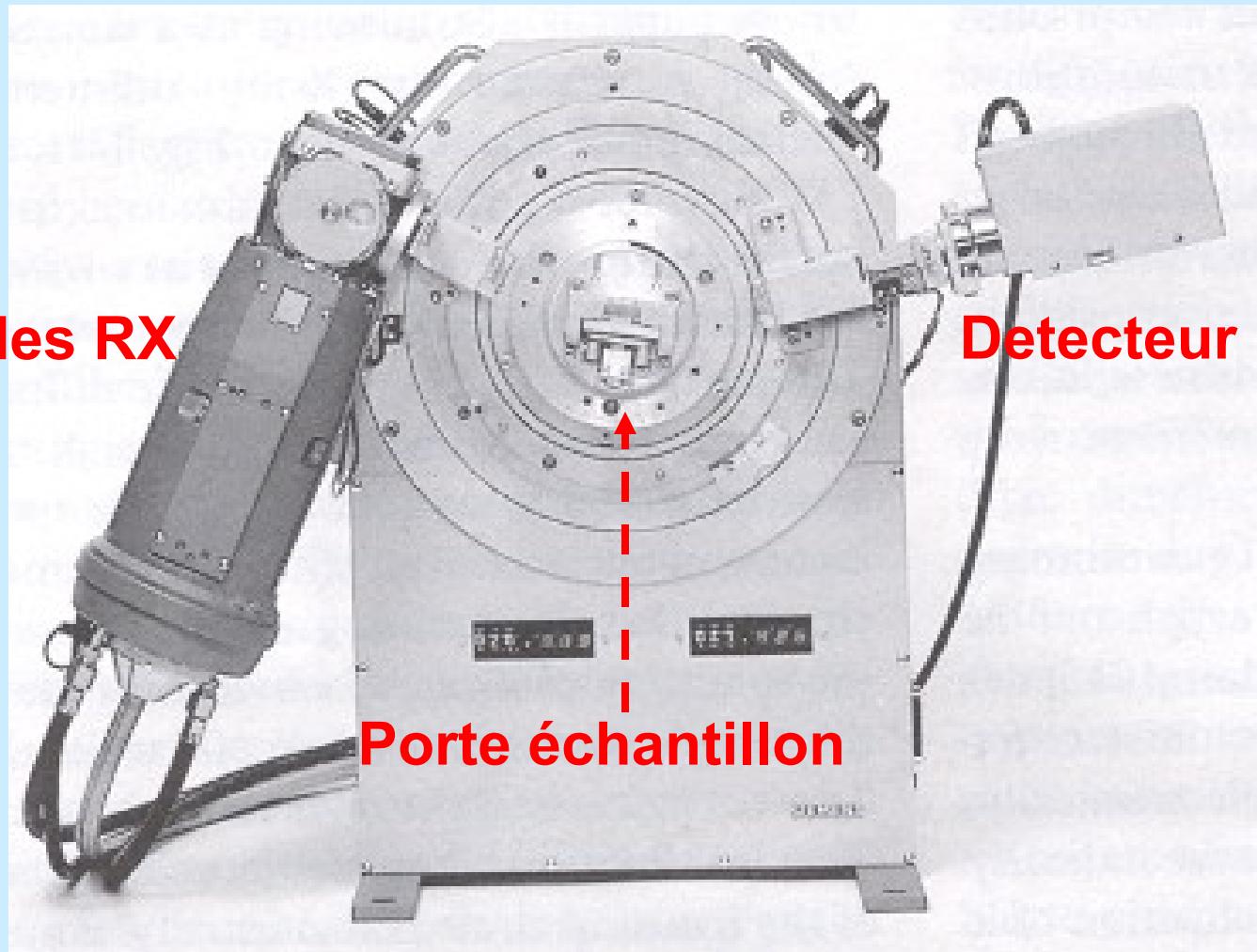
- L'Energie des Rx peut être calculée avec l'équation

$$E = h\nu = hc/\lambda$$

- un photon RX de $\lambda = 1\text{\AA}$ à une énergie de 12.5 keV



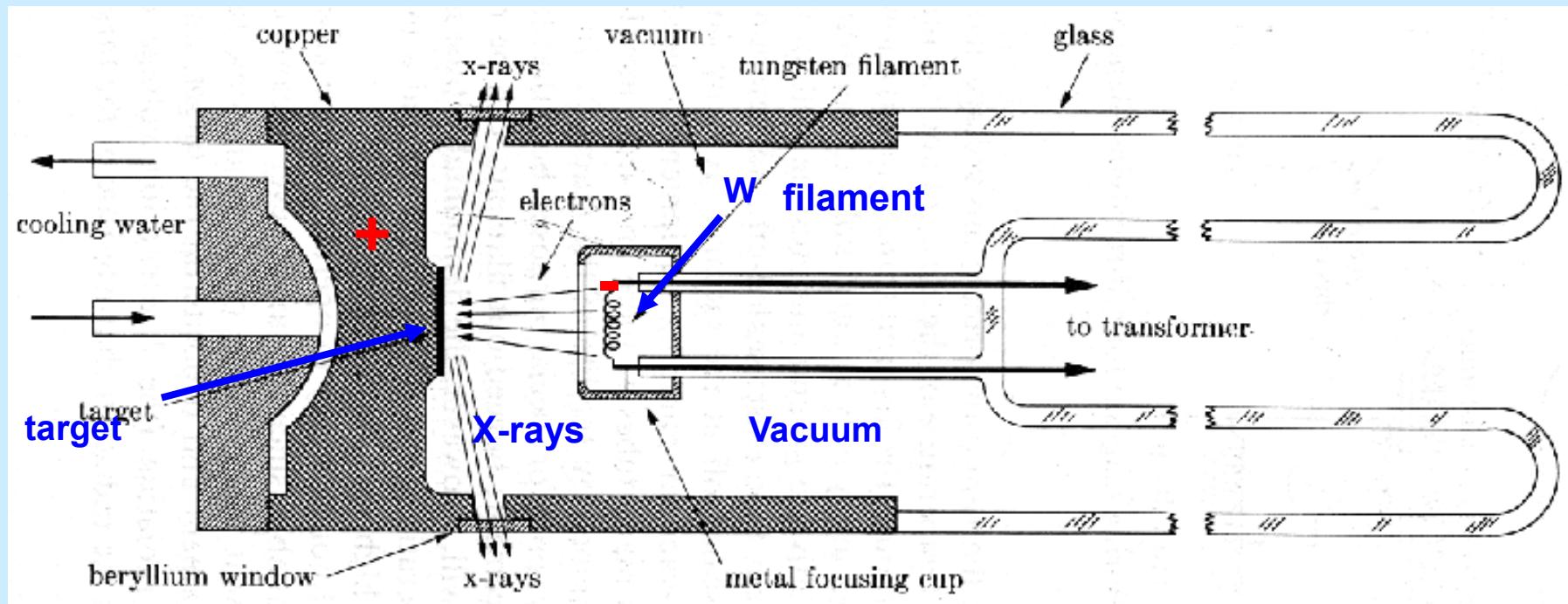
2.2.Diffractomètre des RX



Coût: DH 6000K au 20 M

2.3.Production des RX

Coupe transversale d'un tube à RX à filament scellé



Les rayons X sont produits chaque fois que des électrons à grande vitesse entrent en collision avec une cible métallique. Source d'électrons - **filament W** chaud, tension d'accélération élevée (**30 à 50 KV**) entre la **cathode (W)** et l'anode (**Cu ou Mo**), refroidi à l'eau.

2.3.Production des RX

Rendement énergétique

Est un ordre de grandeur du faible rendement énergétique ρ ((énergie des photons)/(énergie des électrons) en %) est donné par la formule empirique suivante:

$$\rho = 1,1 \cdot 10^{-9} \cdot Z \cdot V$$

(Z : numéro atomique de la cible ; V : d.d.p. anode-cathode(en V))

Application :

Calculer le rendement énergétique d'un anticathode de Cu (Z=29), alimenté sous V=40kV.

Conclure?

2.5. Longueur d'onde Limite

La longueur d'onde limite (λ_{\min}) correspond aux photons de rayons X générés lorsqu'un électron incident qui cède toute son énergie en un seul impact.

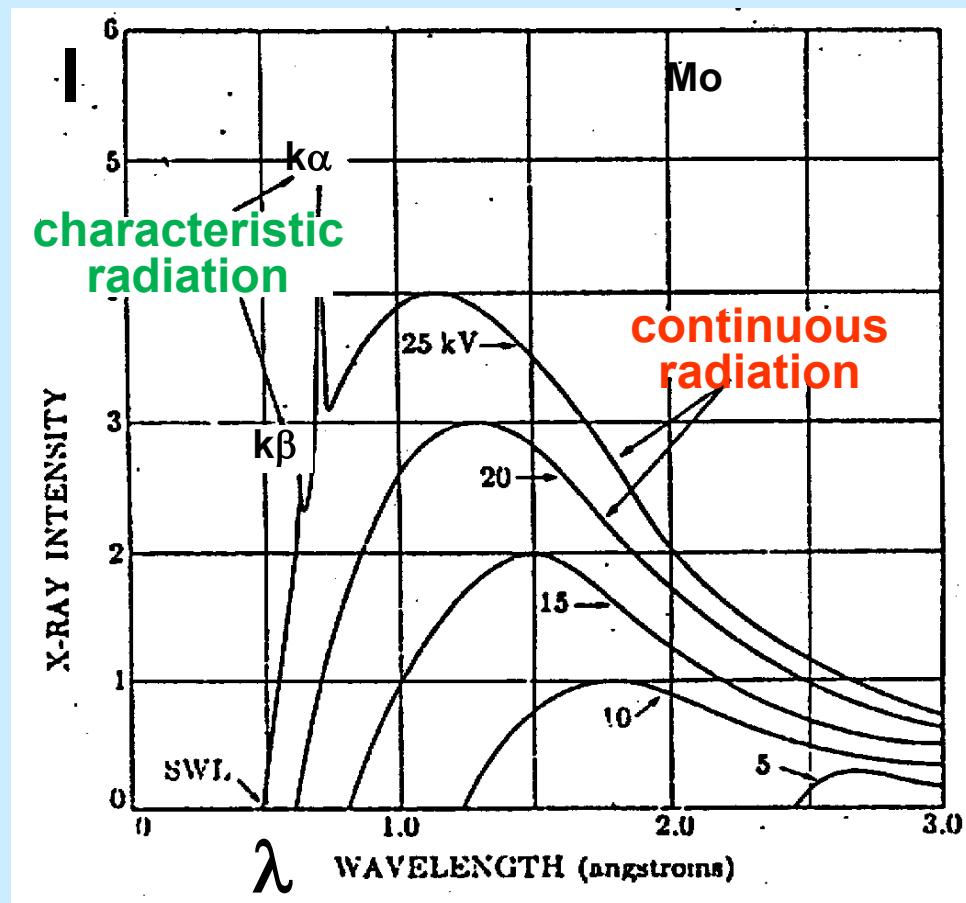
$$eV = h\nu_{\max} = \frac{hc}{\lambda_{\min}}$$

$$\lambda_{\min} = \lambda_{SWL} = \frac{hc}{eV} = \frac{1.240 \times 10^4}{V} \text{ \AA}$$

V – tension appliquée

2.4. Spectre des RX

- Un spectre de rayons X est produit à la suite de l'interaction entre les électrons incidents et les électrons de couches profondes de l'atome ou le noyau de la cible.
- Deux composantes du spectre peuvent être identifiées, à savoir le **spectre continu** (provoqué par le rayonnement de freinage) et le **spectre caractéristique**



Application;
Calculer la longueur d'onde minimale du spectre continue pour $V = 20\text{kV}$

$$W_{\max} = e \cdot V = h\nu_{\max} = (h \cdot c) / \lambda_{\min} \Rightarrow \lambda_{\min}(\text{\AA}) = (h \cdot c) / (e \cdot V) = 12400/V \text{ (V en volts).}$$

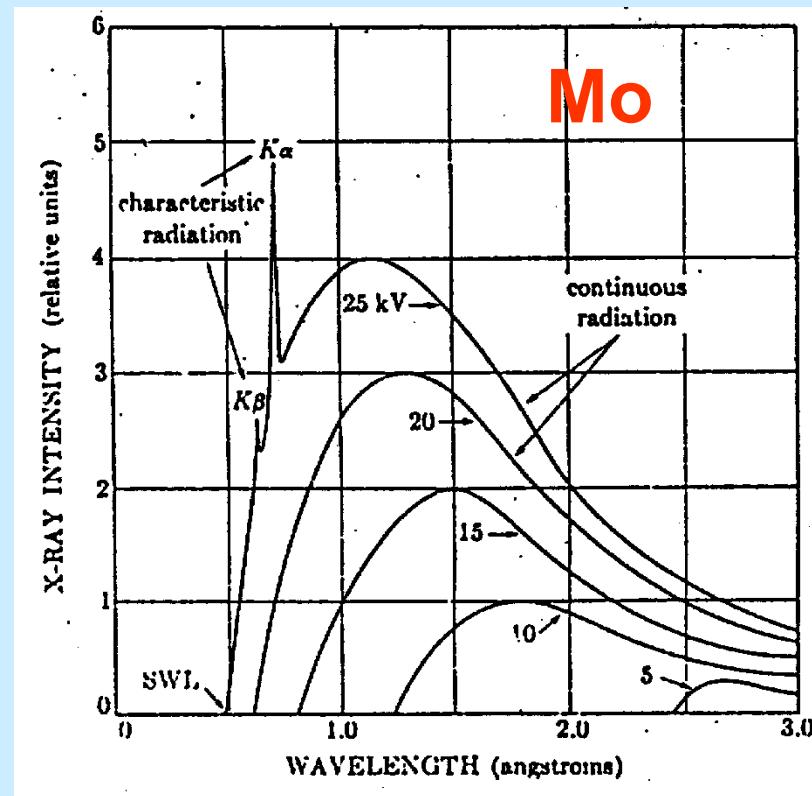
La longueur d'onde au maximum d'intensité est de l'ordre de $3/2 \lambda_{\min}$.

exemple : sur la Fig.II-4 pour $V=20kV$ $\Rightarrow \lambda_{\min} = 0,62 \text{ \AA}$

2.6. Caractéristique de spectre des RX

- Des pics nets dans le spectre peuvent être observés si la tension d'accélération est élevée (par exemple, 25 kV pour la cible en molybdène).

- Ces pics tombent dans des ensembles auxquels sont donnés les noms, K, L, M.... lignes de longueur d'onde croissante.

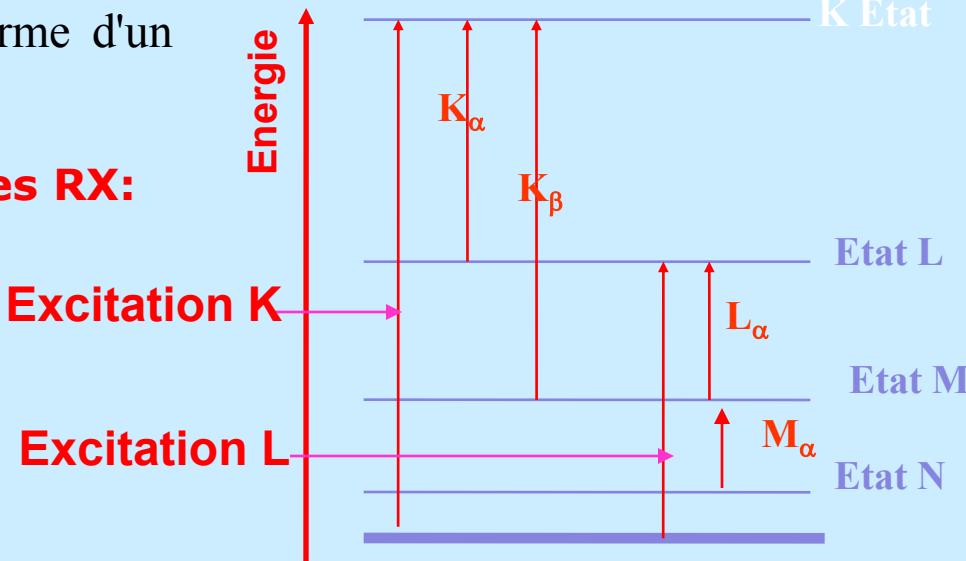
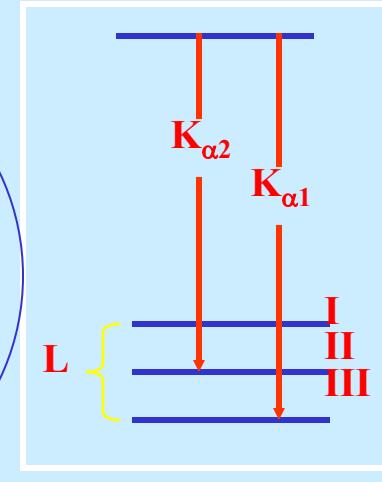
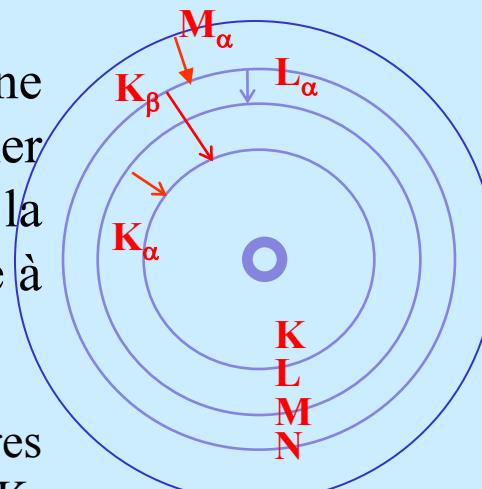


2.7- Excitation des couches K, L, M et N et formation de rayons X caractéristiques de $K\alpha$ à $M\alpha$

- Si un électron incident possède une énergie cinétique suffisante pour arracher un électron de la couche K (la couche la plus interne), il peut faire passer l'atome à l'état excité .
- L'un des électrons des couches supérieures tombe dans la place vacante de la couche K, émettant l'excès d'énergie sous la forme d'un photon à rayons X.

$$E_x = E_{final} - E_{initial}$$

$$E_K > E_L > E_M$$
$$E_{K\beta} > E_{K\alpha}$$



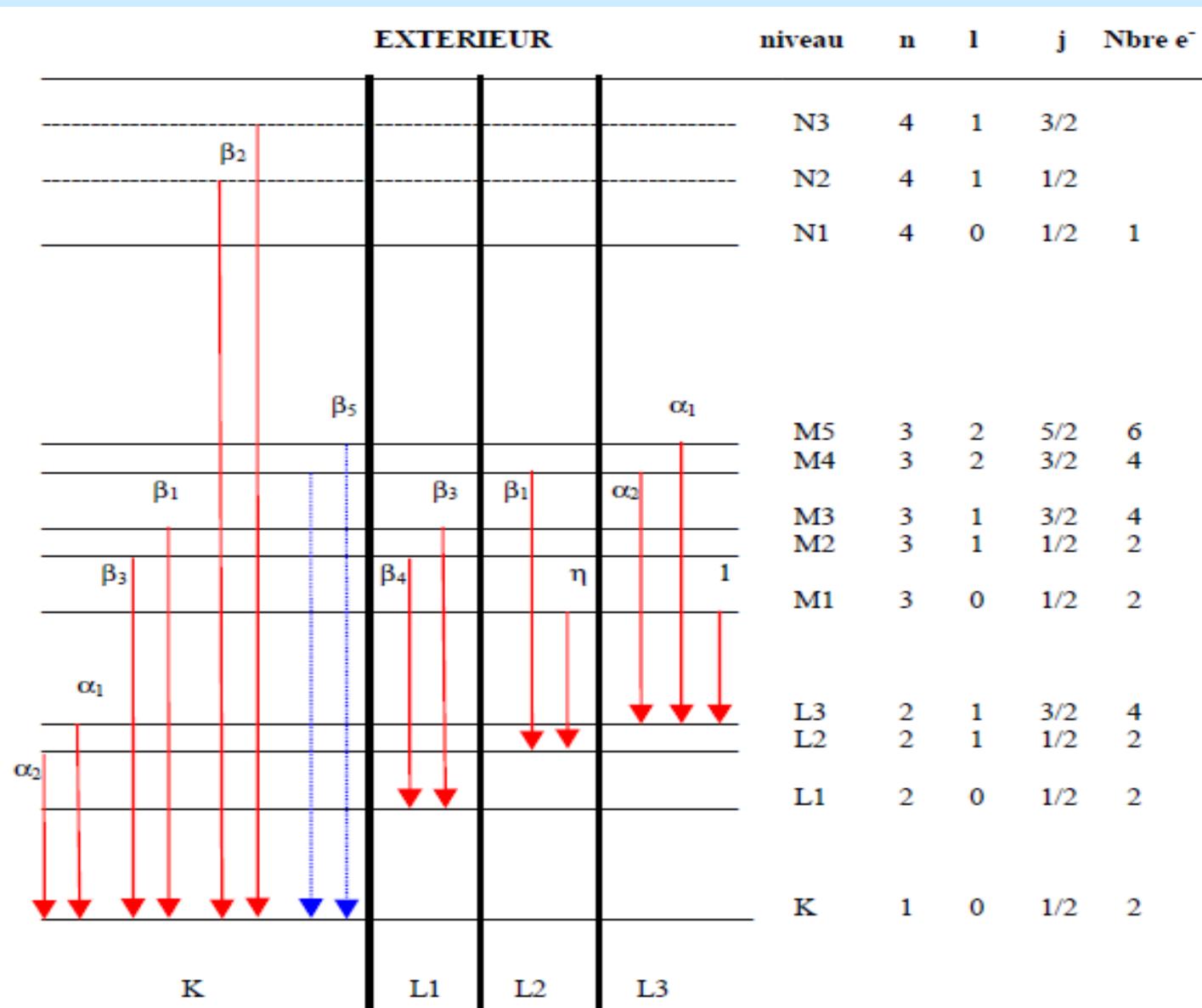


Fig. II-1 : Séries K et L dans un atome de cuivre (Z=29)

2.8- Spectre caractéristique des RX

Z ↑

Element	K_{α} (weighted average), Å	$K_{\alpha 1}$ very strong, Å	$K_{\alpha 2}$ strong, Å	K_{β} weak, Å	K Absorption edge, Å	Excitation potential (kV)
Ag	0.56084	0.55941	0.56380	0.49707	0.4859	25.52
Mo	0.710730	0.709300	0.713590	0.632288	0.6198	20.00
Cu	1.541838	1.540562	1.544390	1.392218	1.3806	8.98
Ni	1.65919	1.65791	1.66175	1.50014	1.4881	8.33
Co	1.790260	1.788965	1.792850	1.62079	1.6082	7.71
Fe	1.937355	1.936042	1.939980	1.75661	1.7435	7.11
Cr	2.29100	2.28970	2.293606	2.08487	2.0702	5.99

Exercice 1 :

Soit un laboratoire où, pour des caractérisations de matériaux par diffraction des RX, on a le choix entre les raies $K\alpha_1$ de 4 anticathodes: Cr, Co, Cu et Mo. En utilisant les informations du tableau ci-dessous et la relation : $\lambda(A) = 12400/E \text{ (eV)}$:

- pour l'étude d'un matériau contenant du fer, quelle(s) anticathode(s) peut-on utiliser si on veut éviter d'exciter la fluorescence du fer?
- même question pour l'étude d'un matériau contenant du manganèse, si on veut éviter d'exciter la fluorescence du manganèse, sachant que $W_K(\text{Mn})=6,54 \text{ keV}$?

Nature	Z	Matériau		Energie W_K (eV)
		Longueurs d'onde (\AA)	$K\alpha_2 - K\alpha_1$	
Chrome	24	2,2935 - 2,2896	2,0848	5990
Fer	26	1,9399 - 1,9360	1,7565	7110
Cobalt	27	1,7928 - 1,7889	1,6208	7710
Nickel	28	1,6616 - 1,6578	1,5001	8330
Cuivre	29	1,5443 - 1,5406	1,3922	8980
Molybdène	42	0,7135 - 0,7093	0,6323	20000
Tungstène	74	0,2138 - 0,2090	0,1844	69530

Solution -1 :

- on veut éviter d'exciter la fluorescence du fer :

$$W_K(Fe) = 7,11 \text{ keV} \rightarrow \lambda_K(Fe) = 12400/E \text{ (eV)} = 1,744 \text{ \AA}.$$

Il n'y aura pas de fluorescence si $\lambda(K\alpha_1) > \lambda_K(Fe)$.

On peut utiliser les anticathodes de chrome ($\lambda(K\alpha_1) = 2,29 \text{ \AA}$) ou de cobalt ($\lambda(K\alpha_1) = 1,79 \text{ \AA}$).

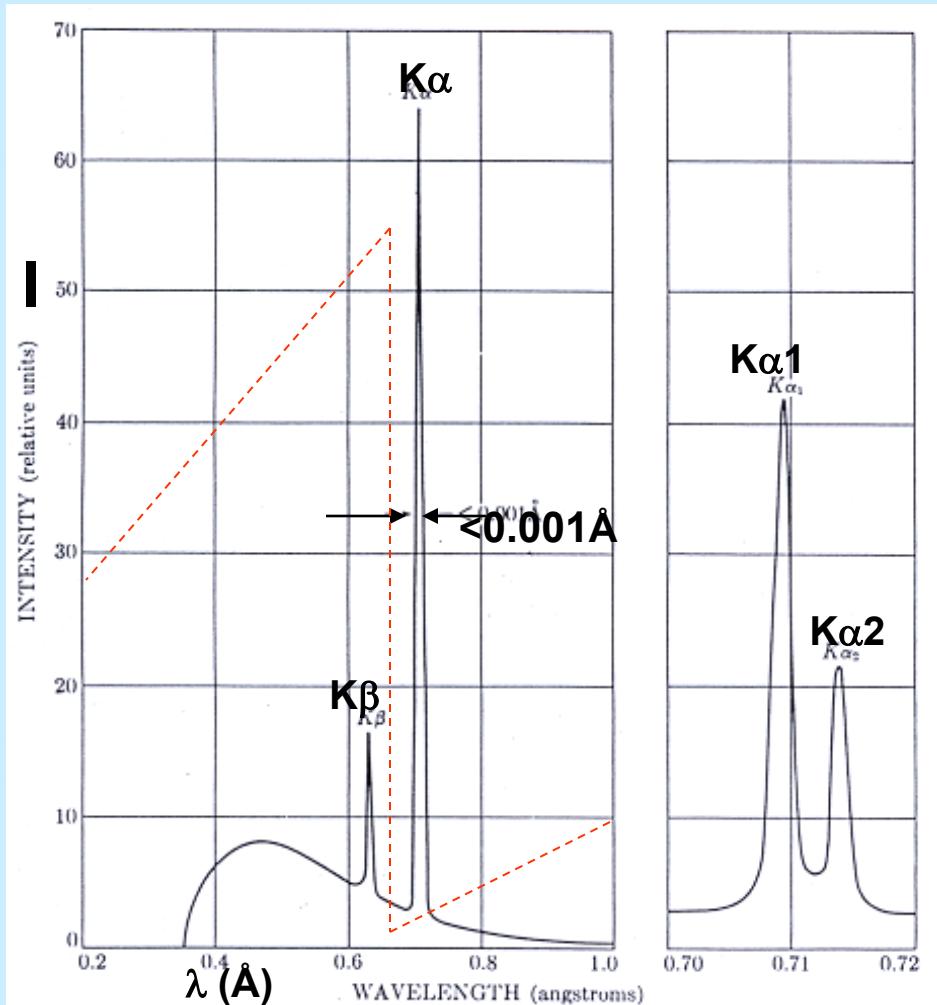
- on veut éviter d'exciter la fluorescence du manganèse :

$$W_K(Mn) = 6,54 \text{ keV} \rightarrow \lambda_K(Mn) = 12400/E \text{ (eV)} = 1,896 \text{ \AA}.$$

Il n'y aura pas de fluorescence si $\lambda(K\alpha_1) > \lambda_K(Mn)$.

Il n'y a que l'anticathode de chrome d'utilisable ($\lambda(K\alpha_1) = 2,29 \text{ \AA}$).

2.9- Lignes caractéristiques



Spectre de Mo à 35kV

K_β et $K_{\alpha 2}$ vont causer
Des pics supplémentaires dans le
diagramme XRD, mais ils peuvent
être éliminés en ajoutant des filtres

----- est le coefficient d'absorption
massique de Zr.

$$\lambda = 2d \sin \theta$$

2.10- Absorption des RX

- Les RX sont absorbés dans une certaine mesure lors du passage dans la matière du fait **de l'éjection ou de la diffusion d'électrons.**
- L'absorption suit l'équation

$$I = I_0 e^{-\mu x} = I_0 e^{-\left(\frac{\mu}{\rho}\right) \rho x}$$

Ou I est l'Intensité transmise;

I_0 l'Intensité Incidente

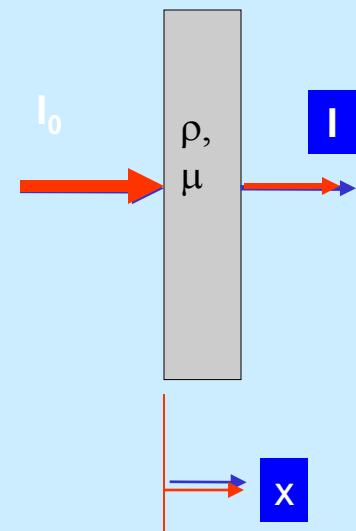
x est l'épaisseur de matériau;

μ est le coefficient d'absoption lineaire

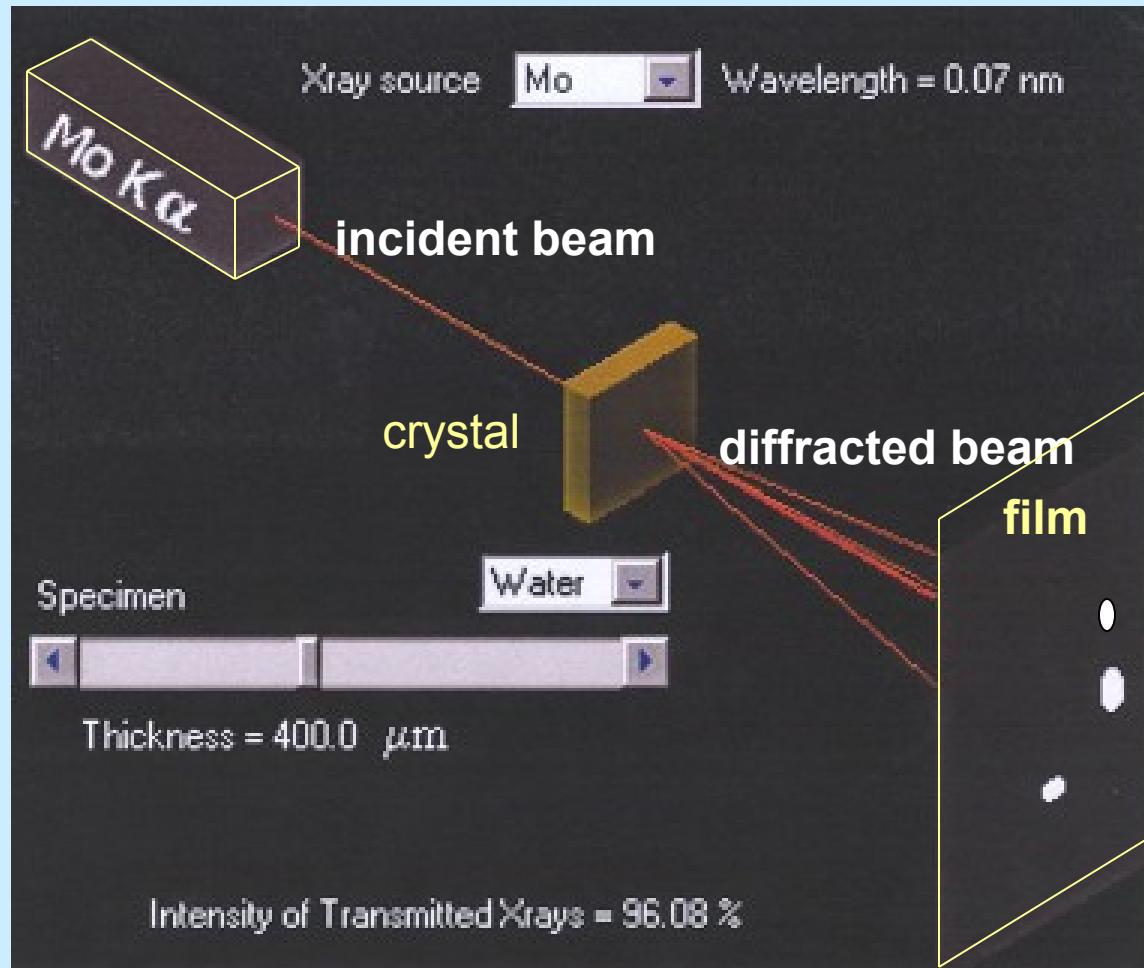
μ (dépend de l'élément);

ρ Est la densité du matériau;

(μ/ρ) est le **coefficient d'absorption massique (cm²/gm).**



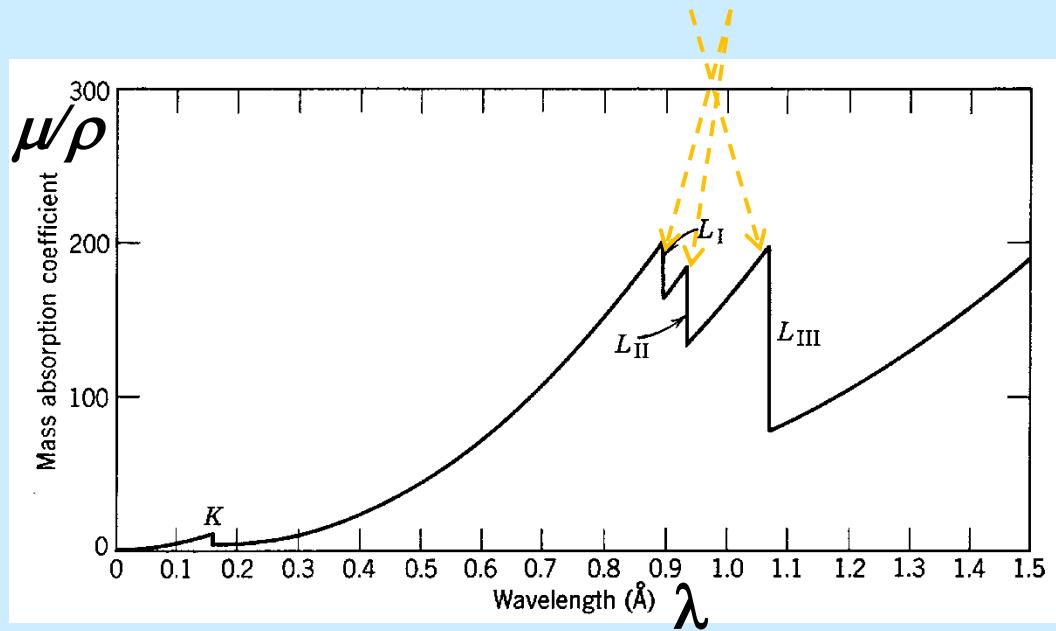
Effets de λ , μ/ρ (Z) et t sur l'Intensité de RX diffracté



2.10- Absorption des RX

- Le coefficient d'absorption massique dépend également de la longueur d'onde.
- Les discontinuités ou «seuils d'absorption» sont visibles sur le graphique du coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde.
- Ces seuils d'absorption marquent le point sur l'échelle de longueur d'onde où les rayons X possèdent suffisamment d'énergie pour éjecter un électron de l'une des couches.

Seuils d'absorption



Coefficients d'absorption de Pb, montrant les seuils d'absorption K et L.

2.11- Filtrage des rayons X

- le comportement d'absorption des rayons X par la matière peut être utilisé comme moyen pour produire des rayons X quasi-monochromatiques, ce qui est essentiel pour les expériences de DRX..
- La règle: "Choisissez pour le filtre un élément dont l'arête d'absorption K se situe juste du côté de la longueur d'onde courte de la ligne K_{α} du matériau cible."

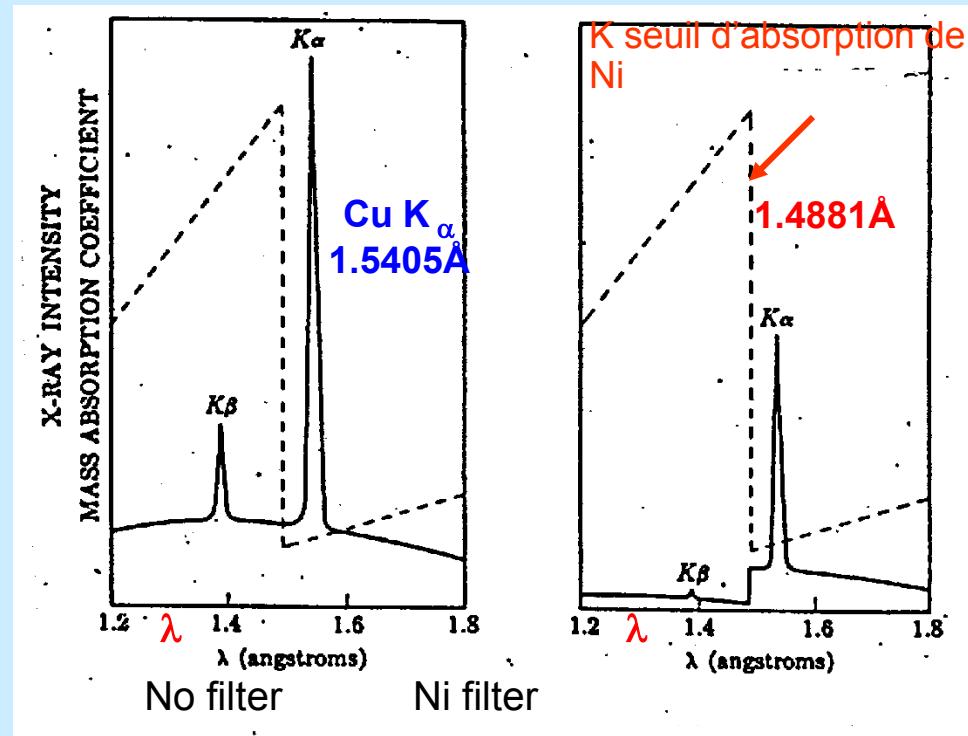
Matériaux “cible”	Ag	Mo	Cu	Ni	Co	Fe	Cr
Matériaux ”filter”	Pd	Nb, Zr	Ni	Co	Fe	Mn	V

2.11- Filtrage des rayons X

Un exemple courant est l'utilisation du Nickel pour éliminer le pic K_β dans le spectre des rayons X du Cuivre.

L'épaisseur du filtre permettant d'obtenir le rapport d'intensité souhaité des pics peut être calculée à l'aide de l'équation d'absorption présentée dans la section précédente.

$$I = I_0 e^{-\mu x} = I_0 e^{-\left(\frac{\mu}{\rho}\right) \rho x}$$



Comparaison des spectres du rayonnement de Cu (a) avant et (b) après passage sur filtre Ni. La ligne en pointillé est le coefficient d'absorption massique de Ni.

exercice II-2 : démontrer que la distance moyenne de pénétration est $\langle x \rangle = 1/\mu$.

exercice II-3 :

Pour le beryllium (Be) : $\rho=2,16\text{g.cm}^{-3}$ et $\mu_\rho=1,5\text{cm}^2.\text{g}^{-1}$ pour la raie Cu-K $\alpha 1$. Calculer le coefficient de transmission des fenêtres Be de $300\mu\text{m}$ d'épaisseur d'un tube à anticathode de cuivre pour la radiation K $\alpha 1$.

exercice II-2 : démonstration de la distance moyenne de pénétration $\langle x \rangle = 1/\mu$

$$\langle x \rangle = \frac{\int_0^{\infty} x e^{-\mu x} dx}{\int_0^{\infty} e^{-\mu x} dx} = \frac{\left[-\frac{x}{\mu} e^{-\mu x} \right]_0^{\infty} + \frac{1}{\mu} \int_0^{\infty} e^{-\mu x} dx}{\frac{1}{\mu}} = \frac{\frac{1}{\mu^2}}{\frac{1}{\mu}} = \frac{1}{\mu}$$

exercice II-3 :

Pour le beryllium (Be) : $\rho = 2,16 \text{ g.cm}^{-3}$ et $\mu_{\rho} = 1,5 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour la raie Cu-K $\alpha 1$.

$$\mu = \mu_{\rho} \cdot \rho = 1,5 \times 2,16 = 3,24 \text{ cm}^{-1}$$

$$T = I/I_0 = \exp(-\mu x) = \exp(-0,0972) = 0,907 \rightarrow T \approx 91\%$$

exercice II-4 : On considère une lame cristalline de BaSO₄*. Elle est placée perpendiculairement à un faisceau de rayons X de longueur d'onde λ . On donne :

	Ba	S	O
$\mu_p (\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1})$ pour λ	330	89,1	11,5
masses d'une mole d'atomes (g)	137,33	32,064	16

- Calculer le coefficient d'absorption massique μ_p de la lame pour cette longueur d'onde.
- Sachant que la masse volumique de BaSO₄ est $\rho = 4,5 \text{ g.cm}^{-3}$, en déduire le coefficient d'absorption linéaire μ de BaSO₄, la distance moyenne de pénétration $\langle x \rangle$ des rayons X dans la lame, le coefficient d'atténuation α de l'intensité du faisceau de rayons X pour une lame d'épaisseur 50 μm .

*: en raison du fort pouvoir d'absorption de Ba, le sulfate de baryum a été le premier agent de contraste utilisé en radiographie médicale du tube digestif.

exercice II-4 :

a) Calcul du coefficient d'absorption massique μ_p de la lame :

$$M = 233,4 \text{ g} \rightarrow \mu_p = (1/233,4)(330 \times 137,33 + 89,1 \times 32,064 + 11,5 \times 64) = 209,6 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$$

b) $\rho = 4,5 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \rightarrow \mu = \mu_p \cdot \rho = 943 \text{ cm}^{-1}$

$$\langle x \rangle = 1/\mu = 10,6 \text{ } \mu\text{m}$$

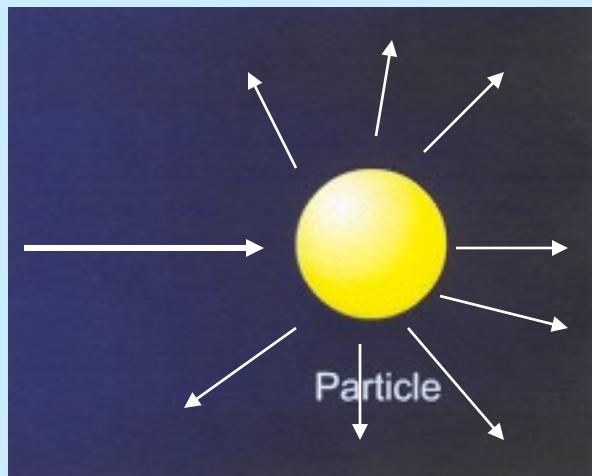
α pour une lame d'épaisseur $50 \mu\text{m}$: $\alpha = \exp(-\mu x) = \exp(-4,715) = 9 \cdot 10^{-3} \rightarrow \alpha \approx 0,9\%$

2.12- Notion sur la Diffraction

Une onde interagit avec

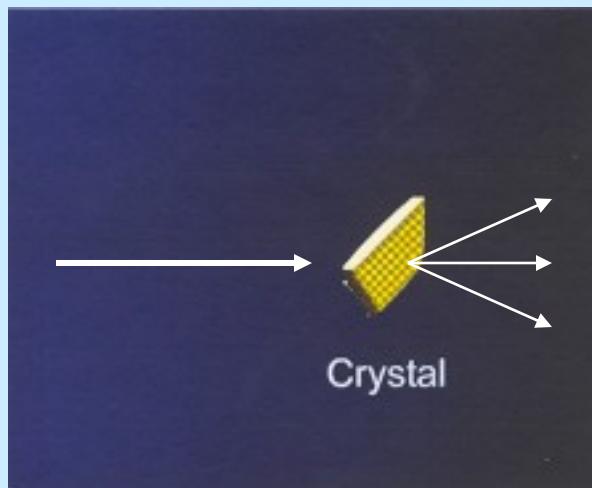
Une seule particule

La particule disperse le faisceau incident de manière uniforme dans toutes les directions.



Un matériau cristallin

Le faisceau diffusé peut s'additionner dans quelques directions et se renforcer mutuellement pour donner des faisceaux diffractés.



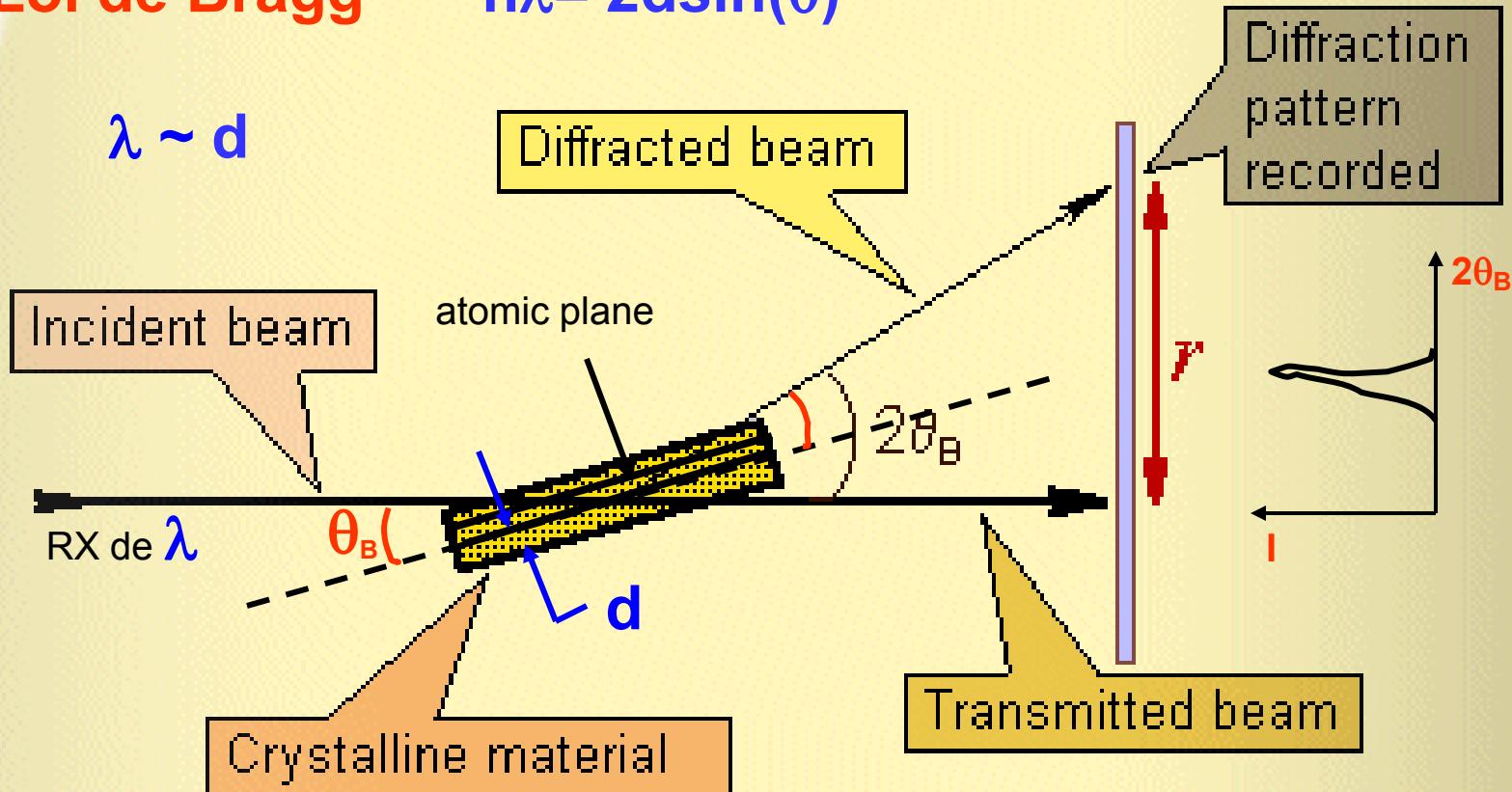
2.12- Notion sur la Diffraction

Les plans atomiques d'un cristal font qu'un faisceau incident de rayons X (si la longueur d'onde correspond est de l'ordre de la distance interatomique) **interfère** les uns avec les autres lorsqu'ils quittent le cristal. Le phénomène s'appelle la **diffraction des rayons x**.

Loi de Bragg

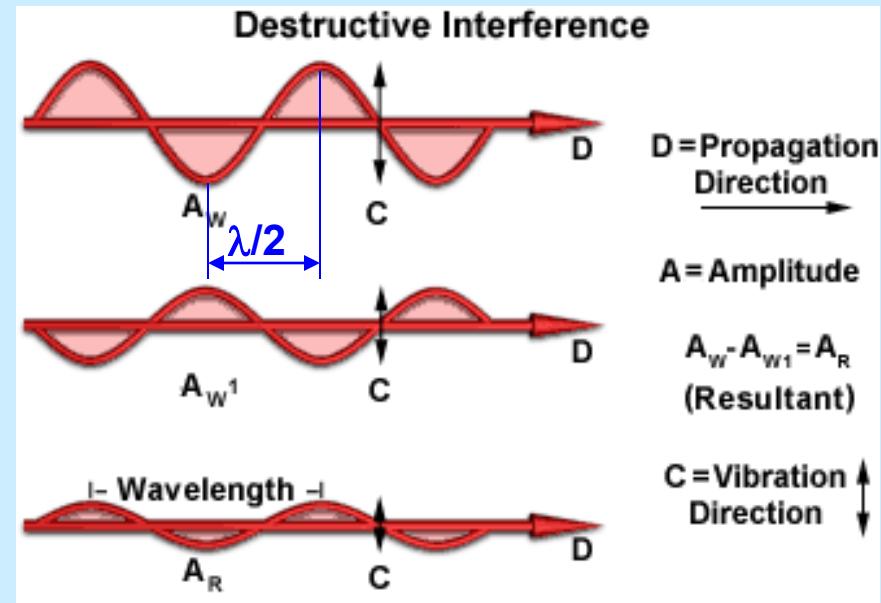
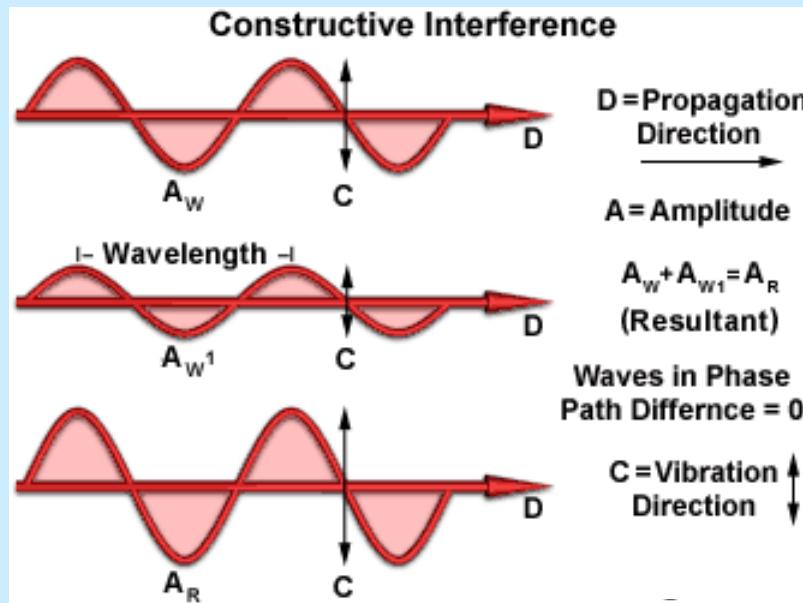
$$n\lambda = 2d \sin(\theta)$$

$$\lambda \sim d$$



2.13-Interferences constructive et destructive

L'interference constructive se produit seulement si la différence de marche des ondes diffusées est multiples de la longueur d'onde du RX.



Interference Constructive
en Phase

Interference Destructive
en opposition de Phase

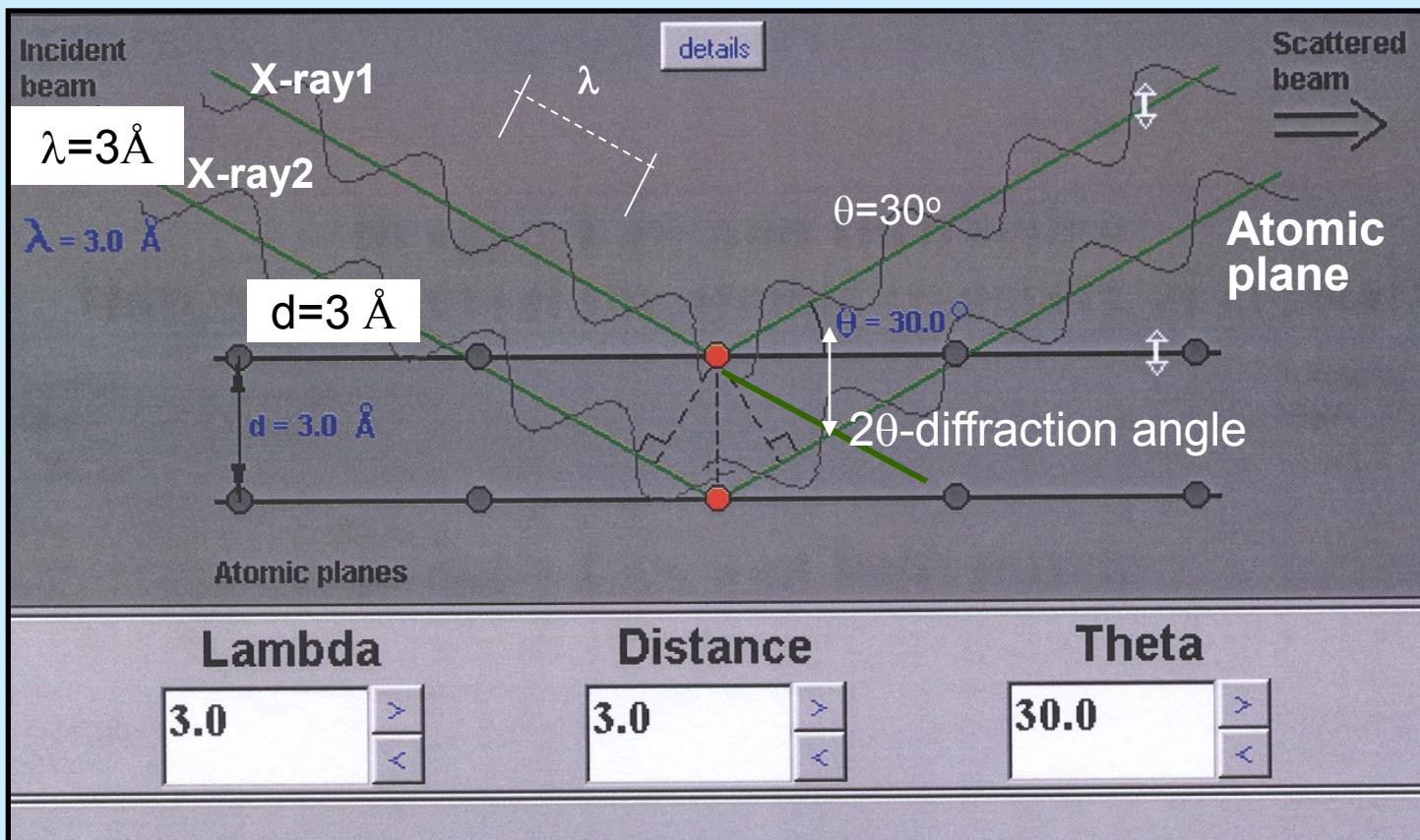
2.14. Loi de Bragg et DRX

Comment les ondes révèlent la structure atomique des cristaux?

$$n\lambda = 2d\sin(\theta)$$

n-entier

La diffraction ne se produit que lorsque la loi de Bragg est satisfaite Condition pour une interférence constructive (rayons X 1 et 2) des plans espacés de d



2.14. Loi de Bragg et DRX

Interférence constructive
se produit que lorsque

$$n\lambda = AB + BC$$

$$AB=BC$$

$$n\lambda = 2AB$$

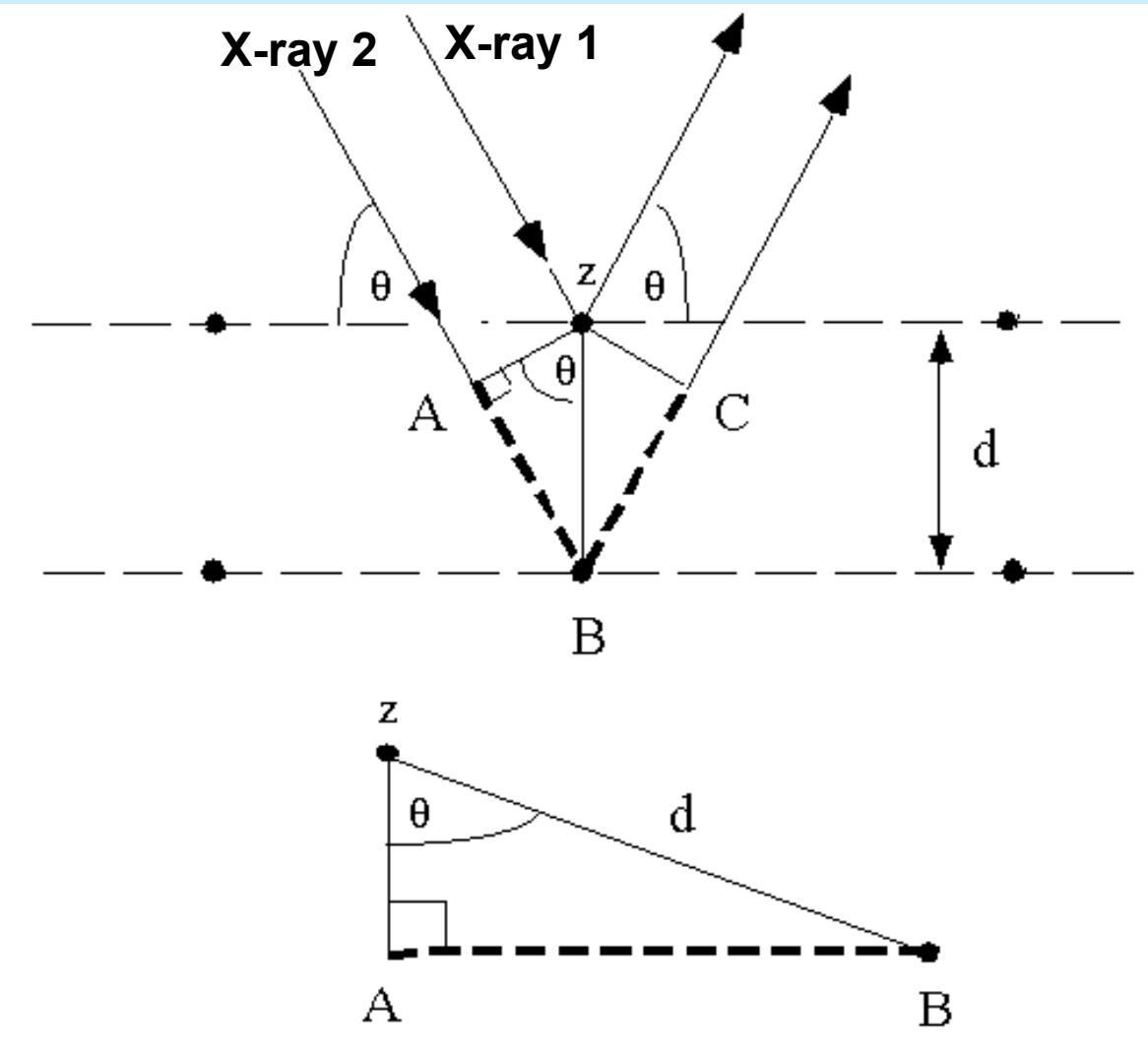
$$\sin\theta = AB/d$$

$$AB = d \sin\theta$$

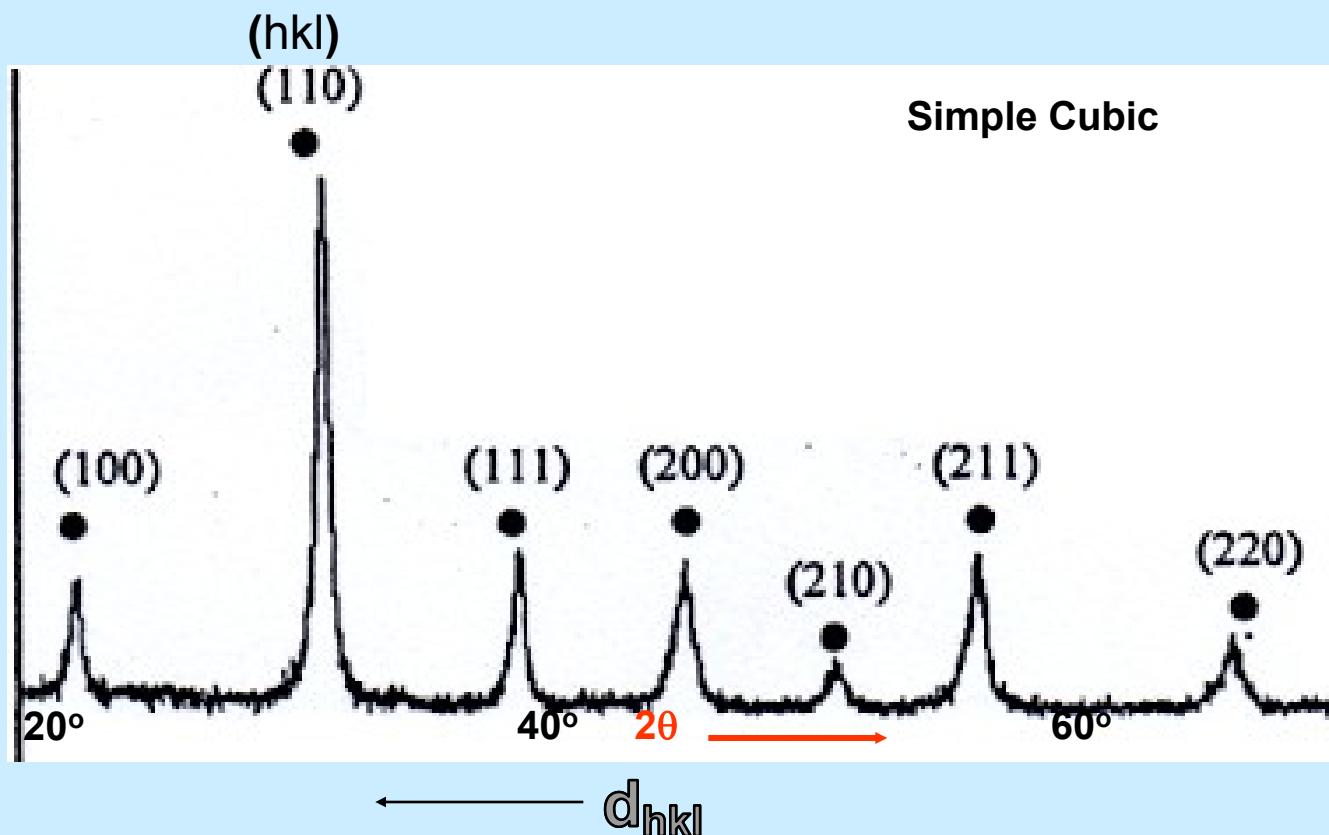
$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

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

n – entier : ordre de diffraction



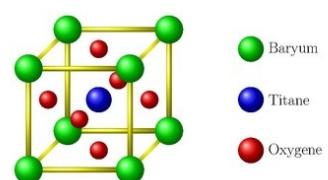
2.15. Spectre de raie de DRX



Loi de Bragg

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

BaTiO_3 at $T > 130^\circ\text{C}$

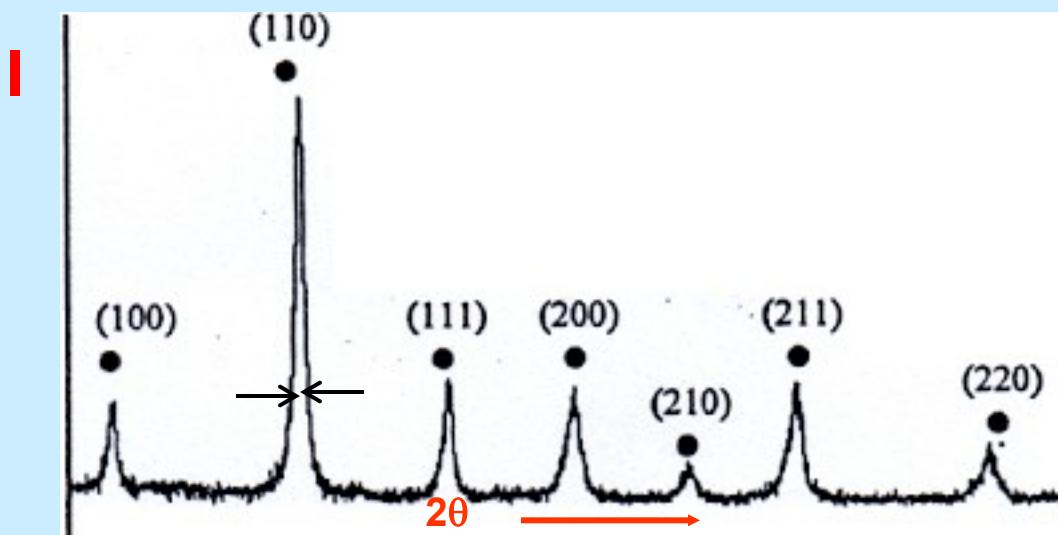


$$\lambda_{(\text{Cu } K\alpha)} = 1.5418 \text{\AA}$$

2.15. Spectre de raie de DRX

Signification de forme de pic ???

1. Position de pic
2. intensité de pic
3. Largeur de pic



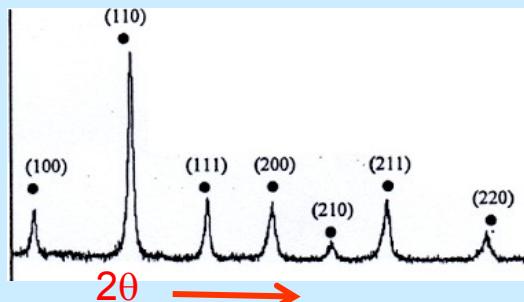
2.15. Spectre de raie de DRX

2.15.1. Position

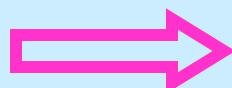
→ Determiner : d_{hkl} et les paramètres de maille

$$\lambda (\text{Cu } \text{k}\alpha) = 1.54 \text{\AA} \quad : \quad d_{hkl} = 1.54 \text{\AA} / 2 \sin \theta_{hkl}$$

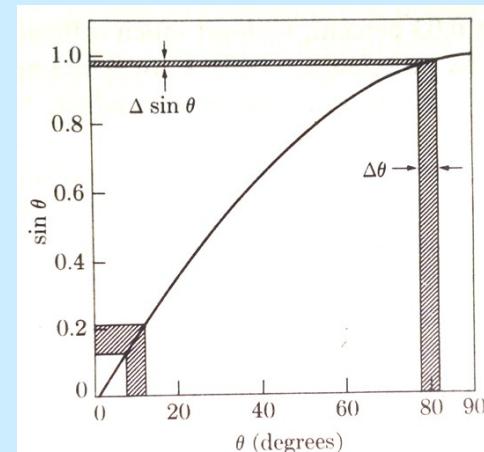
Pour le cubique simple ($a=b=c=a_0$)



$$d_{hkl} = \frac{a_0}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$



$$a_0 = d_{hkl} (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}$$



- pour BaTiO₃, $2\theta_{220}=65.9^\circ$, $\theta_{220}=32.95^\circ$,
 $d_{220}=1.4156 \text{\AA}$, $a_0=4.0039 \text{\AA}$

Note: Les « d » les plus précis sont ceux calculés des pics à angle élevé.

2.15. Spectre de raie de DRX

2.15.2. Intensité

Déterminer la **structure cristalline** et la **répartition atomique** dans une cellule unitaire

$$\text{Intensité RX : } I_{hkl} \propto |F_{hkl}|^2$$

F_{hkl} : Facteur de Structure

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j \exp[2\pi i(hu_j + kv_j + lw_j)]$$

f_j : facteur de diffusion atomique

$$f_j \propto Z, \sin\theta/\lambda$$

Les éléments à faible Z peuvent être difficiles à détecter par XRD

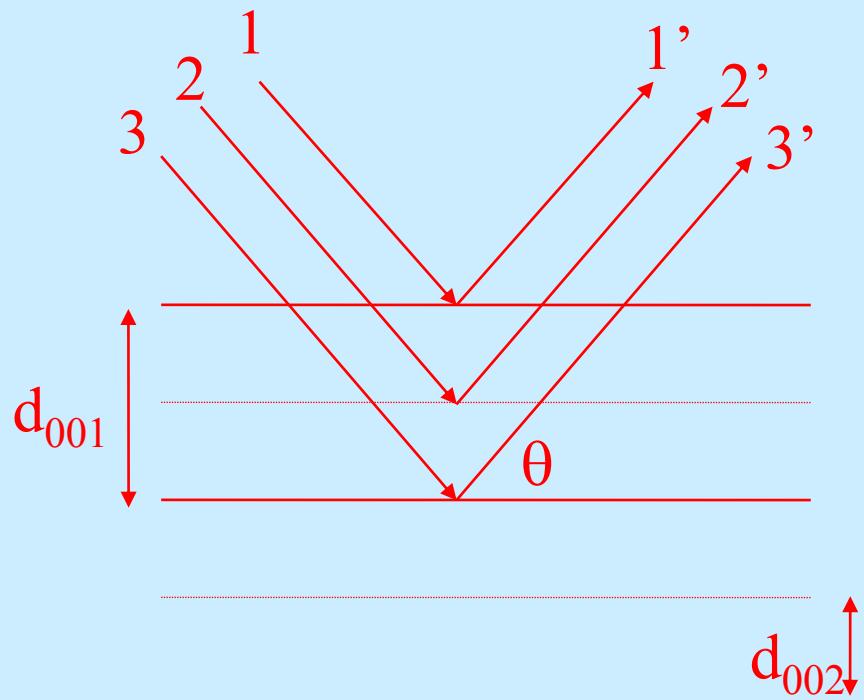
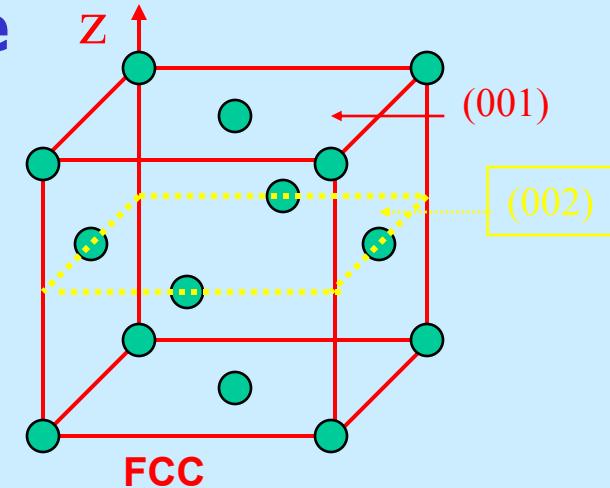
N – nombre d'atome dans la maille

u_j, v_j, w_j - coordonnées fractionnelles de j^{th} atome

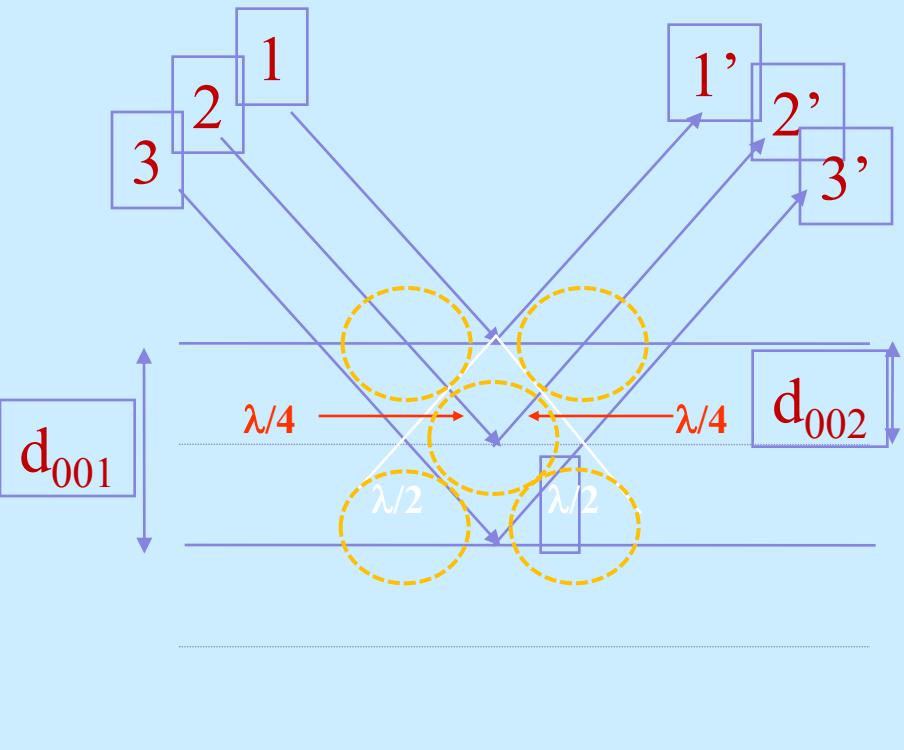
Dans la maille

Facteur de structure / intensité de diffraction

- Parfois, même si la condition de Bragg est satisfaite, un pic de diffraction élevé n'est pas observé à l'angle prévu.
- Considérons le pic de diffraction du plan (001) d'un cristal FCC.
- En raison de l'existence du plan (002) entre les deux, des difficultés surviennent.

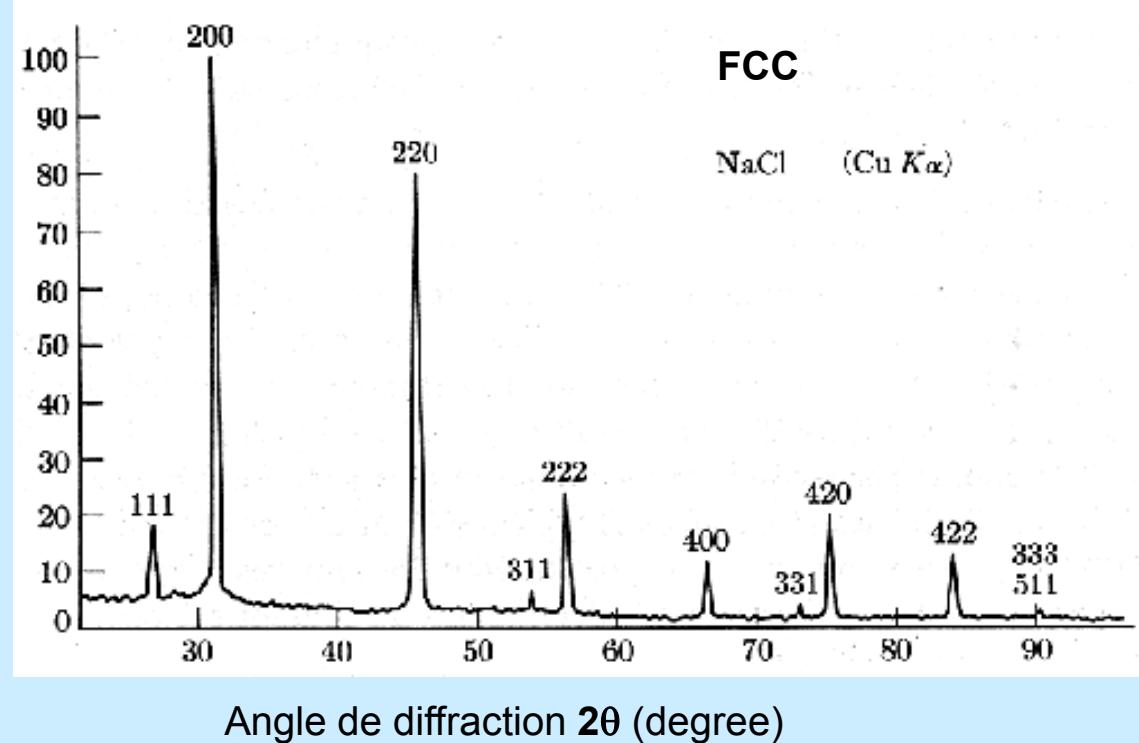
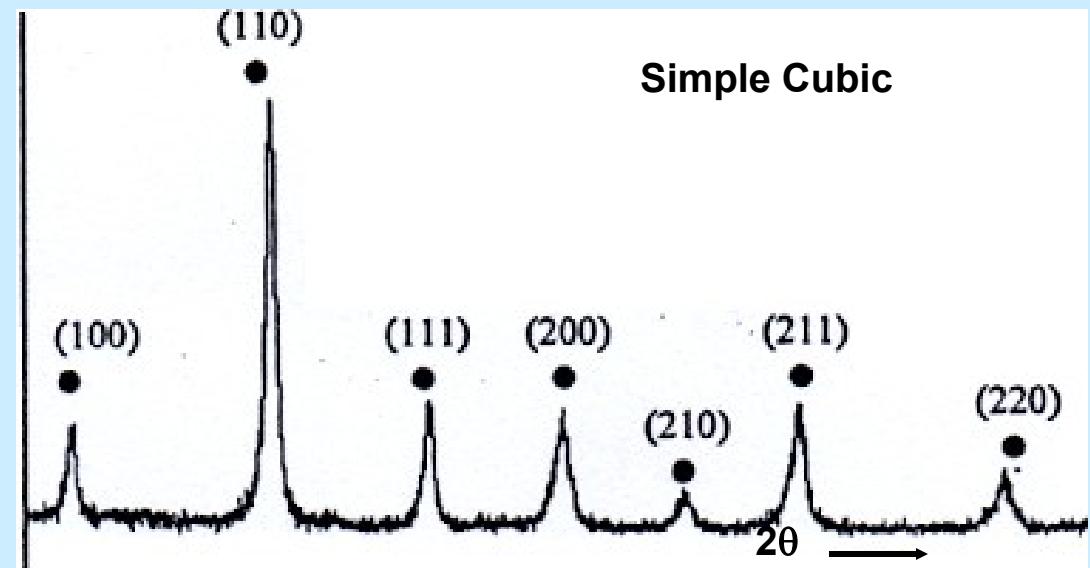


Facteur de structure / intensité de diffraction



- le rayon 1 et le rayon 3 ont une différence de marche de λ
- Mais le rayon 1 et le rayon 2 ont une différence de marche de $\lambda/2$. de même pour le rayon 2 et le rayon 3.
- Il s'avère qu'il s'agit en fait d'une **condition destructive**, c'est-à-dire d'une intensité de 0.
- le pic de diffraction d'un plan (001) dans un cristal FCC ne peut jamais être observé.

Spectre de raies RX de **Réseau cubique**



Diffractions possibles pour les structures cubiques

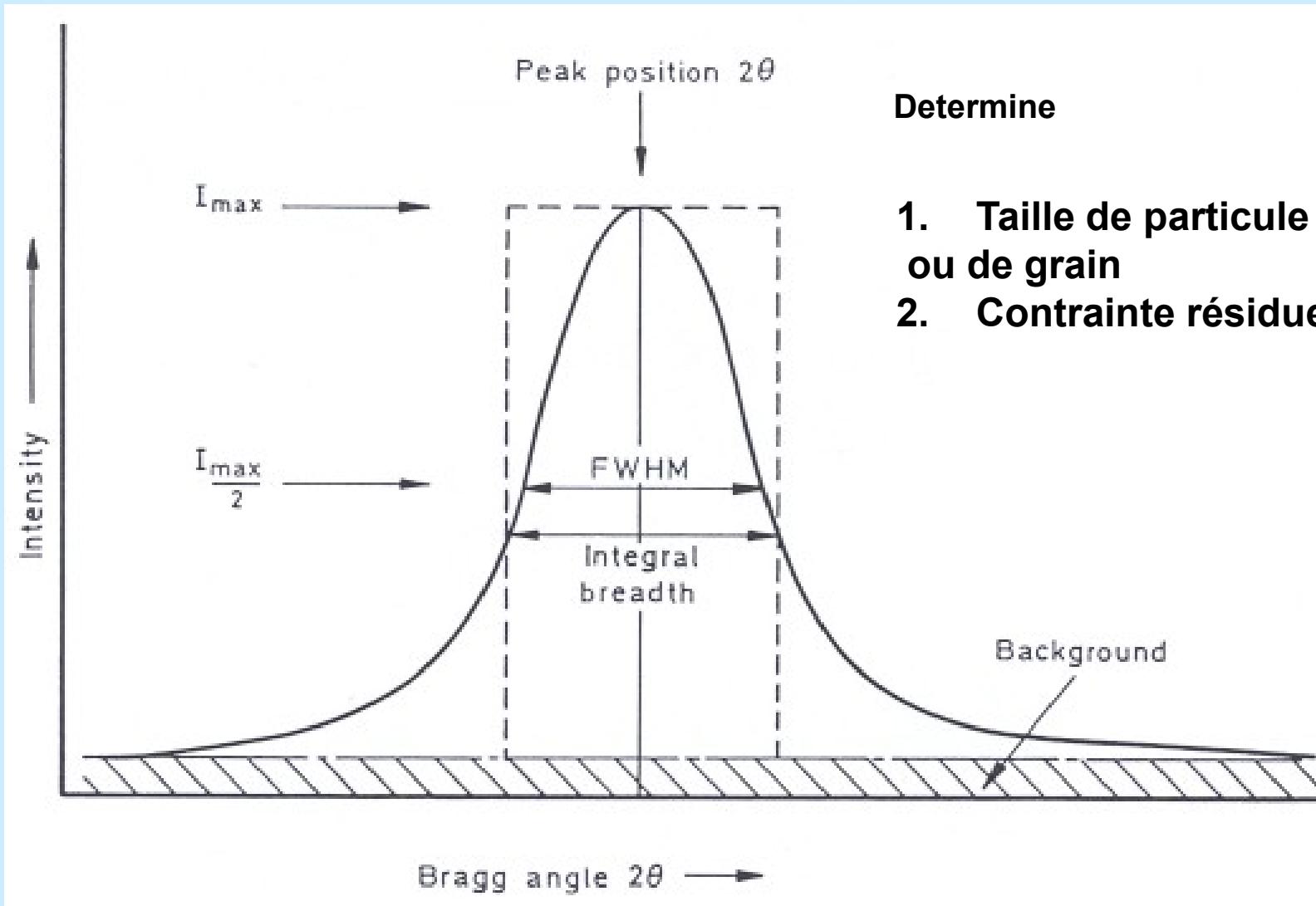
$h^2 + k^2 + l^2$	simple cubic (any combination)	FCC (either all odd or all even)	BCC ($h + k + l$) is even
1	100	-	-
2	110	-	110
3	111	111	-
4	200	200	200
5	210	-	-
6	211	-	211
7	-	-	-
8	220	220	220
9	300, 221	-	-
10	310	-	310
11	311	311	-
12	222	222	222

2.15. Spectre de raie de DRX

2.15.1. Largeur de Pic

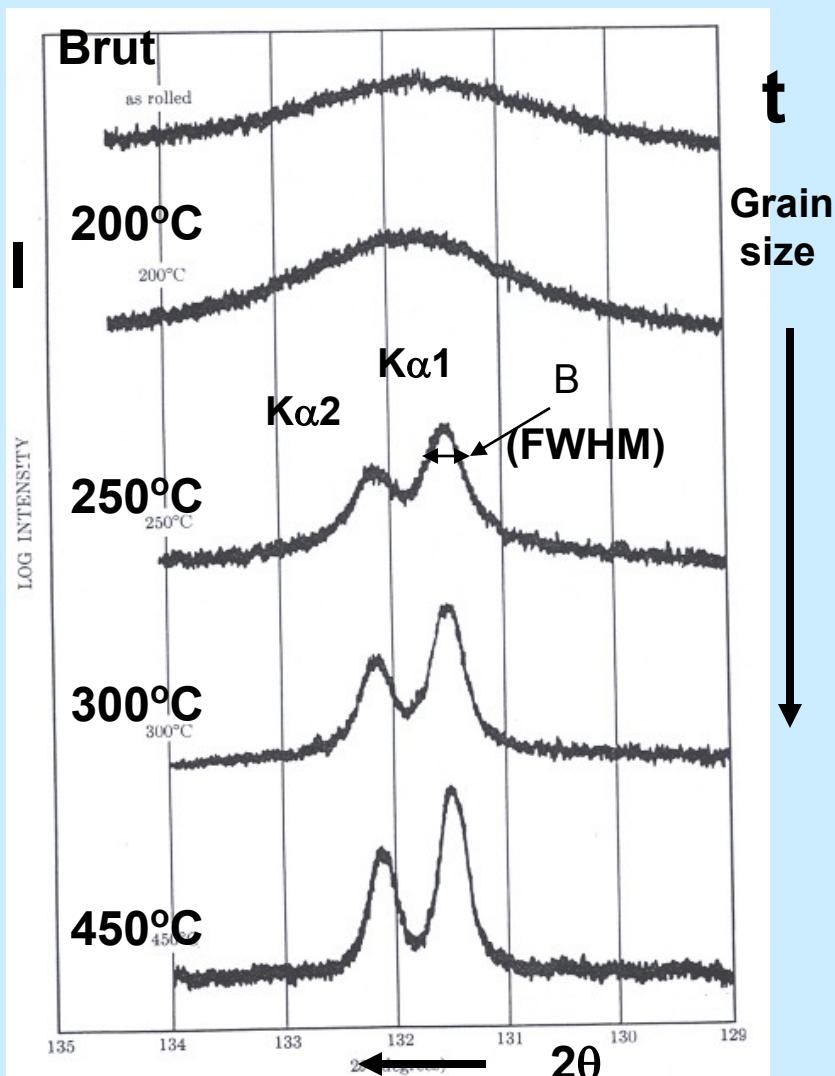


Largeur à mi-hauteur (**FWHM**)

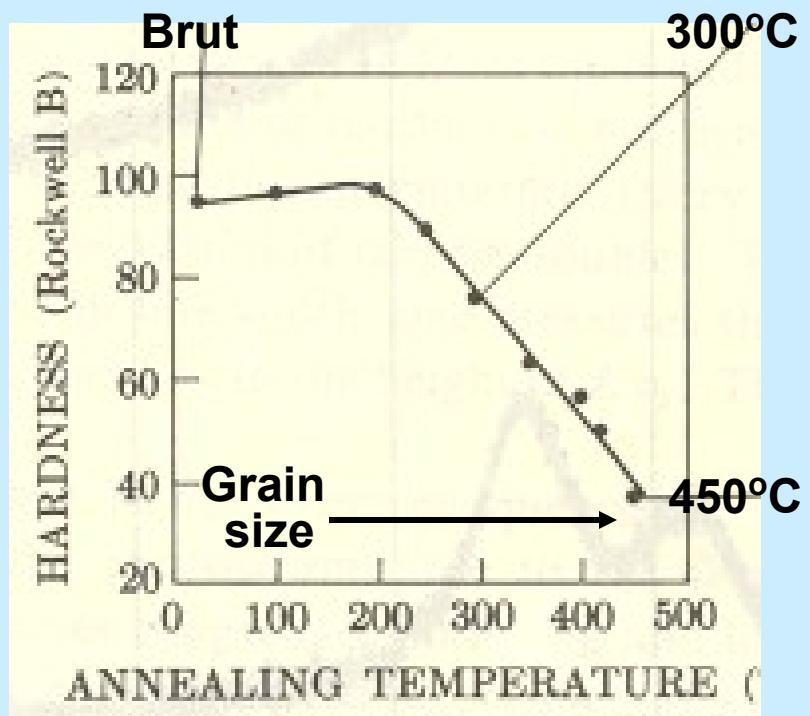


2.15. Spectre de raie de DRX

Effect de taille de Particule (Grain)



Pic (331) Peak de laiton 70Cu-30Zn
(brut et recuit)



$$B = \frac{0.9\lambda}{t \cos\theta}$$

Elargissement
de Pic

Quand la taille des grains
diminue, la dureté augmente et
pic devient plus large

2.15. Spectre de raie de DRX

Effet de deformation sur la position et l'élagissement du Pic de Diffraction Position

Pas de deformation

Déformation uniforme
 $(d_1 - d_o)/d_o$

Changement de position, mais non de forme

Deformation non uniforme
 $d_1 \neq \text{constante}$

Elargissement de PIC

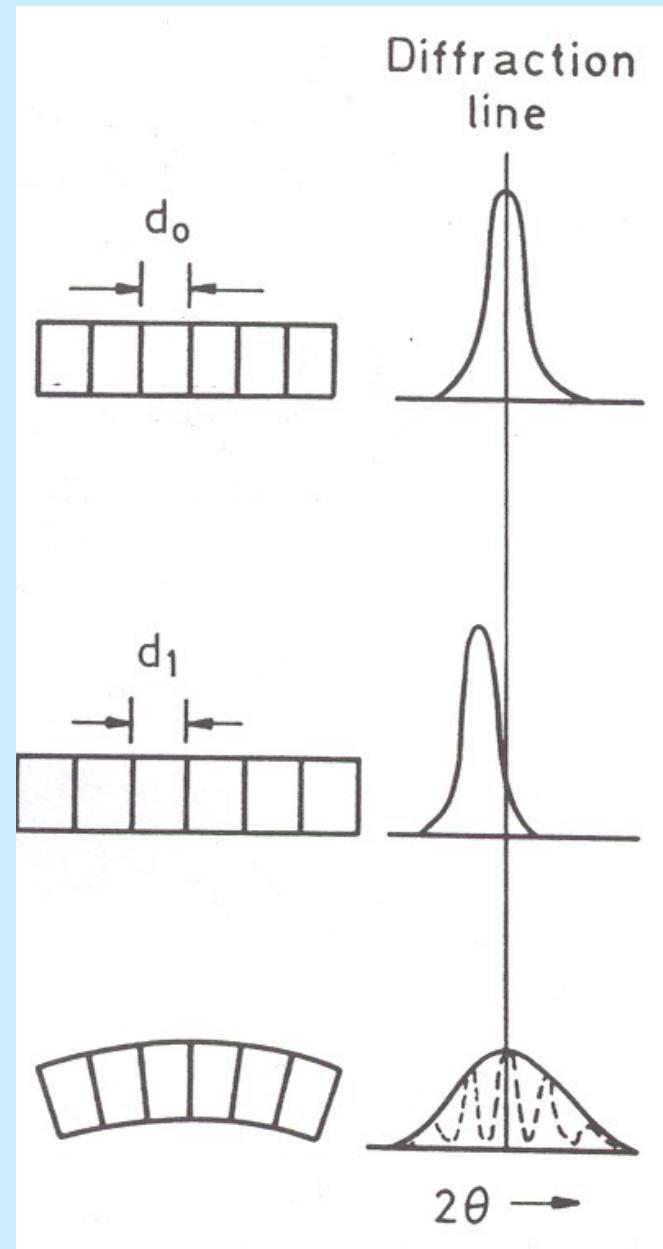
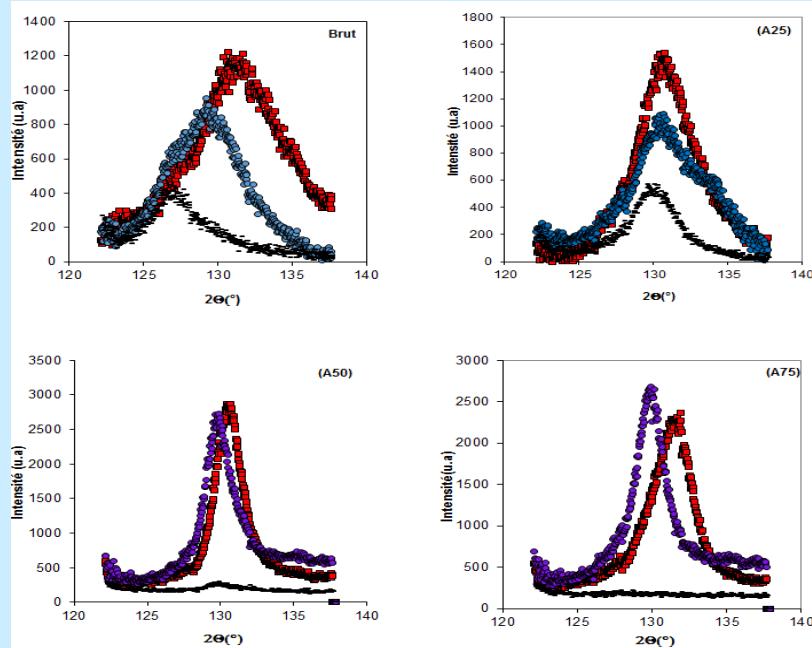
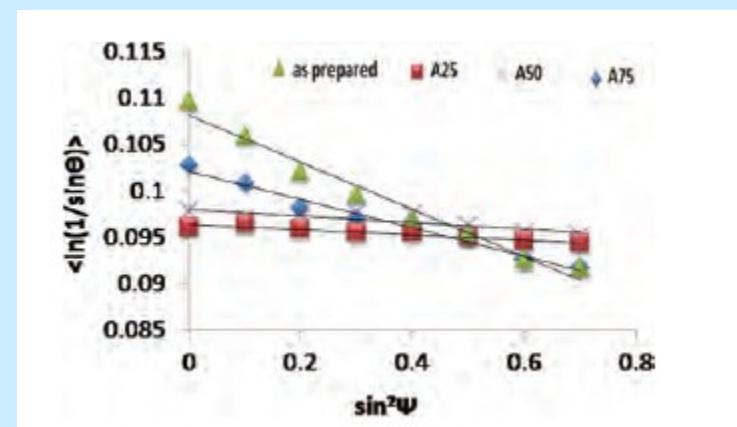


Fig. 1. Varying the position of the line (211) of 304 L stainless steel film as a function of the angle Ψ , or three privileged directions ($\Psi = 55^\circ$, $\Psi = 30^\circ$ and $\Psi = 0^\circ$).



$$\ln(1/\sin \theta_{hkl}) = \frac{1}{2} S_2 \sigma \sin^2 \Psi + 2S_1 \sigma + \ln(1/\sin \theta_0)$$



2.15. Spectre de raie de DRX

Spectre de raies XRD pour d'autres états de matière

Cristal

- Interférence constructive
- Périodicité structurelle

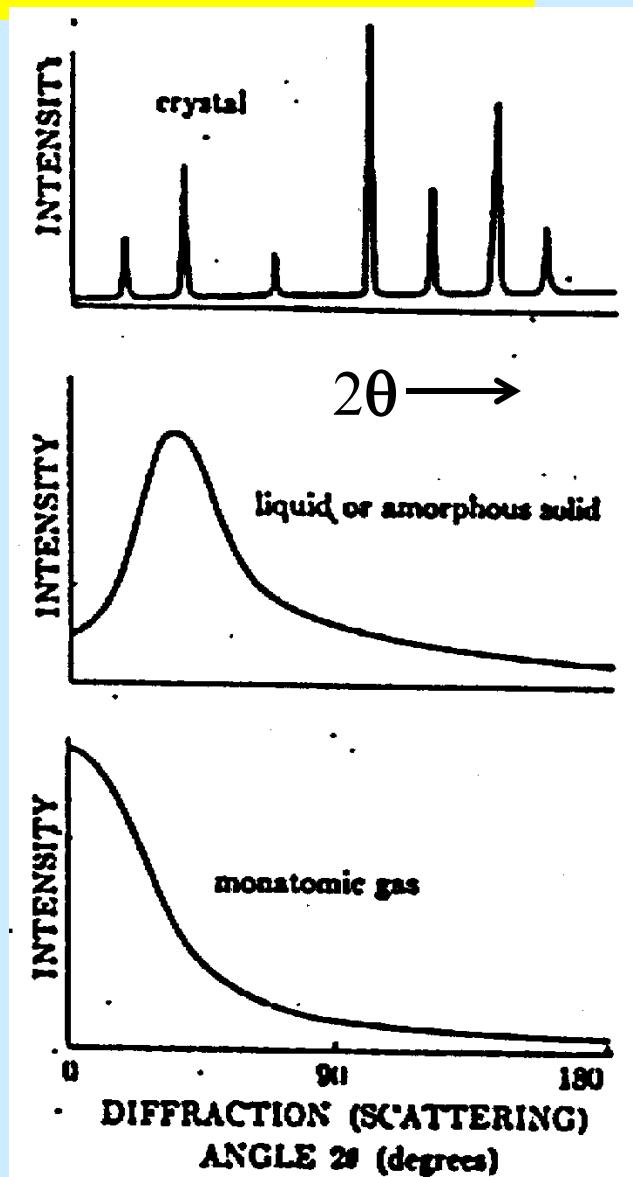
Pic de diffraction

Liquide ou solide amorphe

- Pas de périodicité
- Ordre à cours porté pic très large

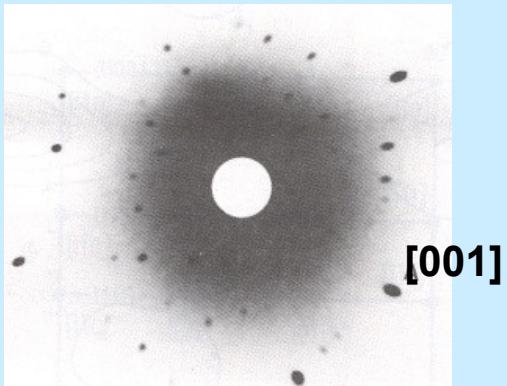
Gaz Monatomicque

- Les atomes sont arrangés au hazard déminue avec θ

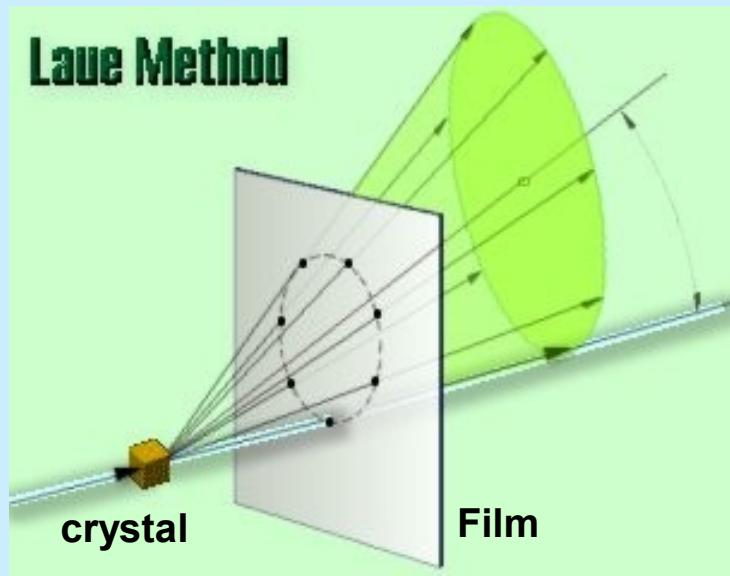
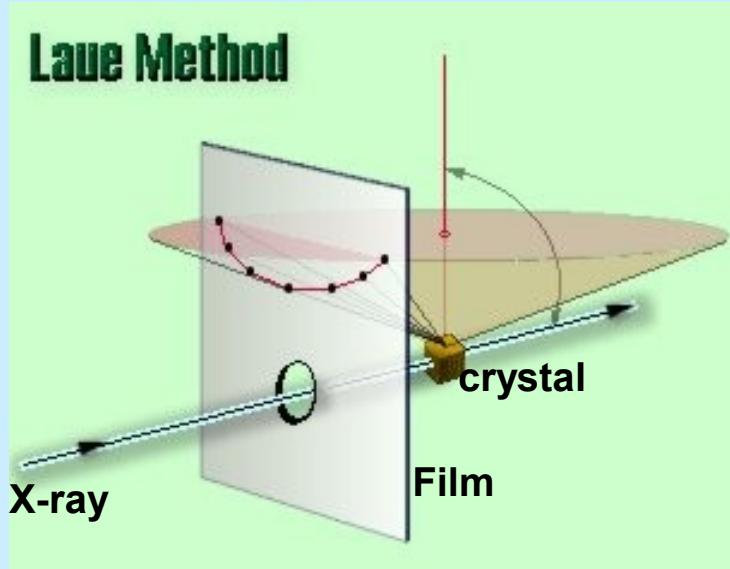


2.16. DRX : Méthode de Laue XRD par un Cristal

Back-reflection



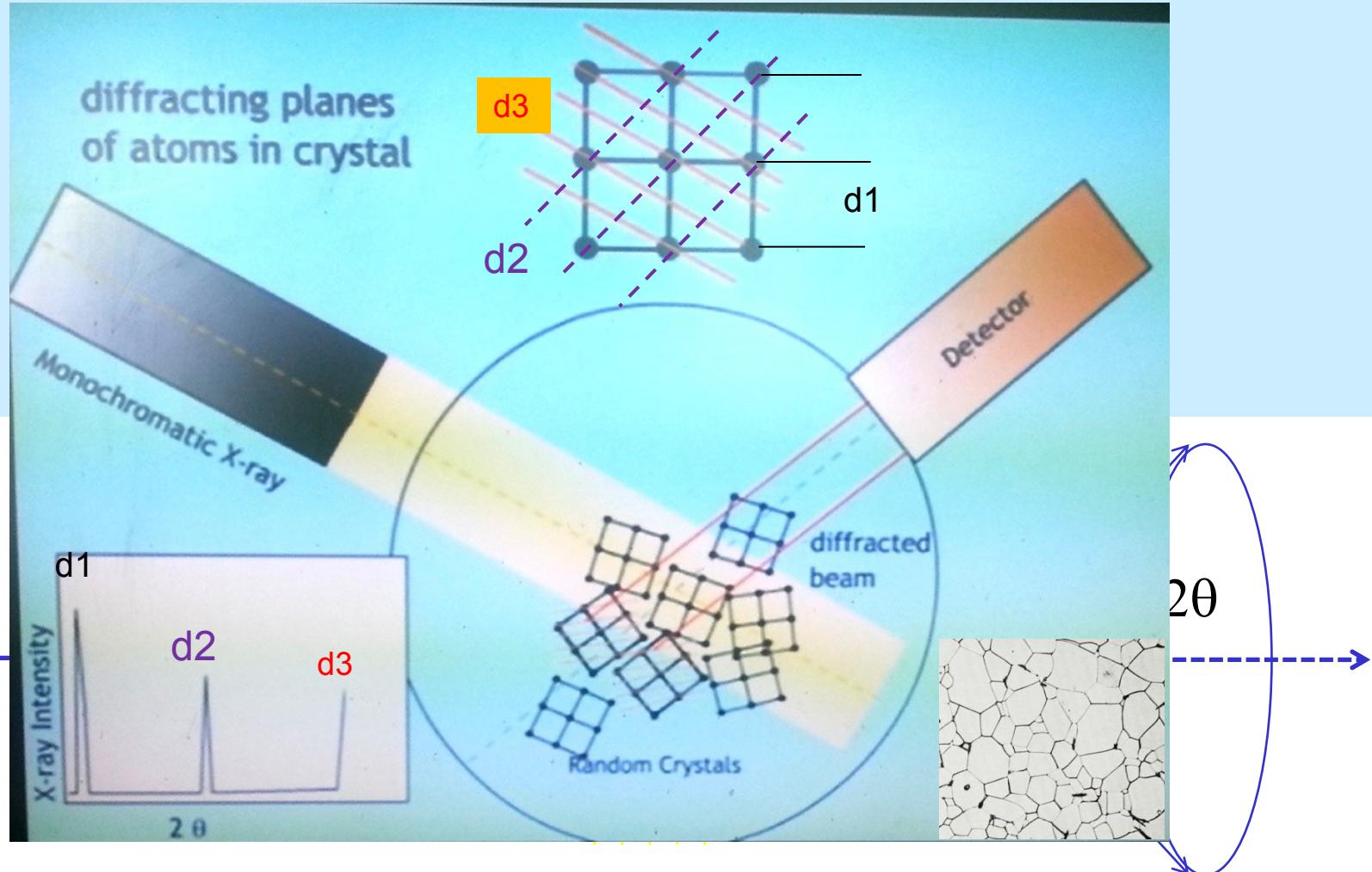
Transmission

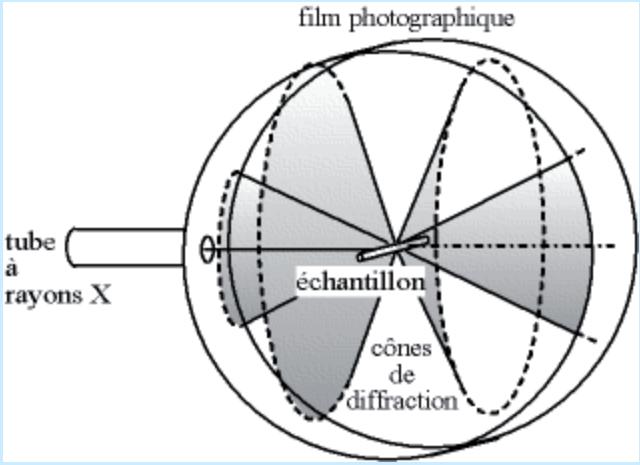


2.16. DRX : Méthode de Laue

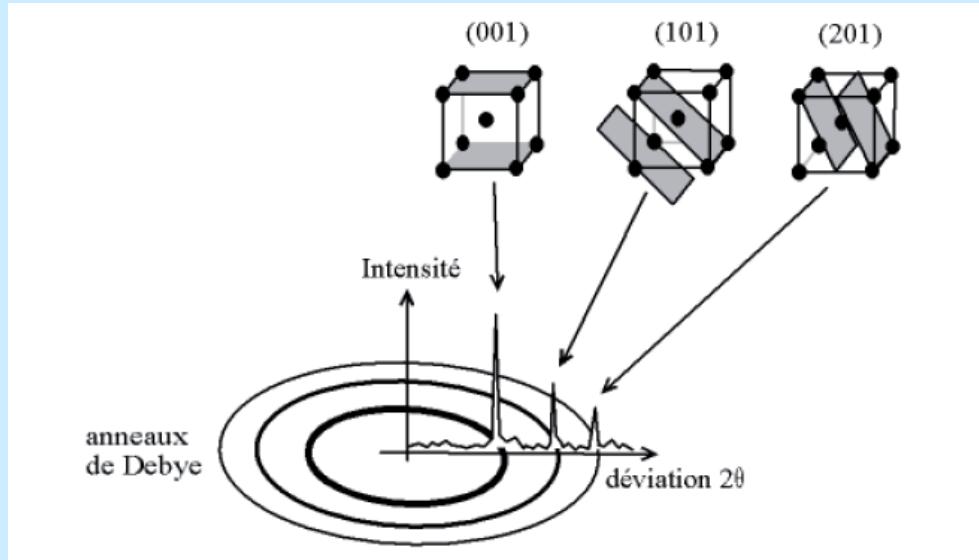
XRD par un polycristal : Poudre de Diffraction par un Cristal (très largement utilisée)

La poudre est sous forme de petites cristallites orientées d'une façon aléatoire dans l'espace.





- Cônes de diffraction et anneaux de Debye dans une chambre de Debye-Scherrer

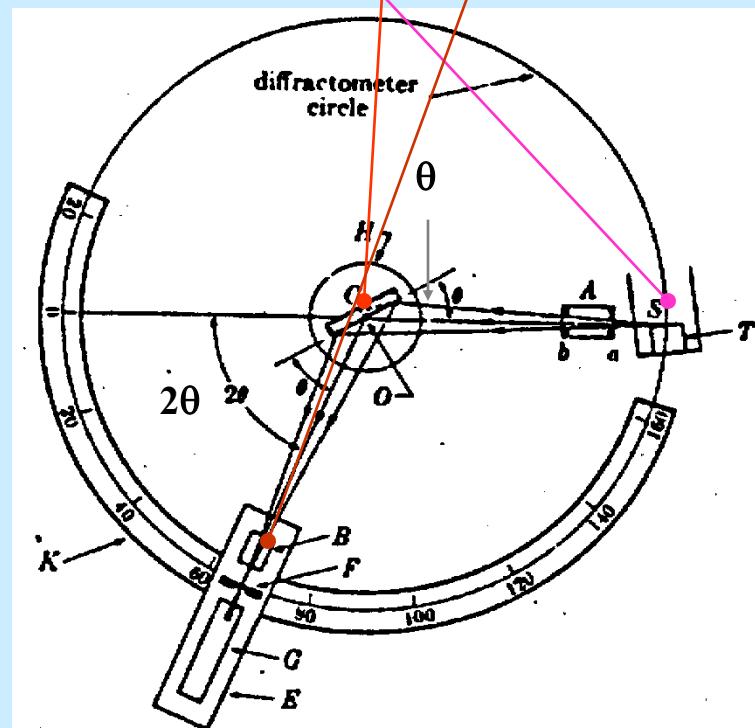
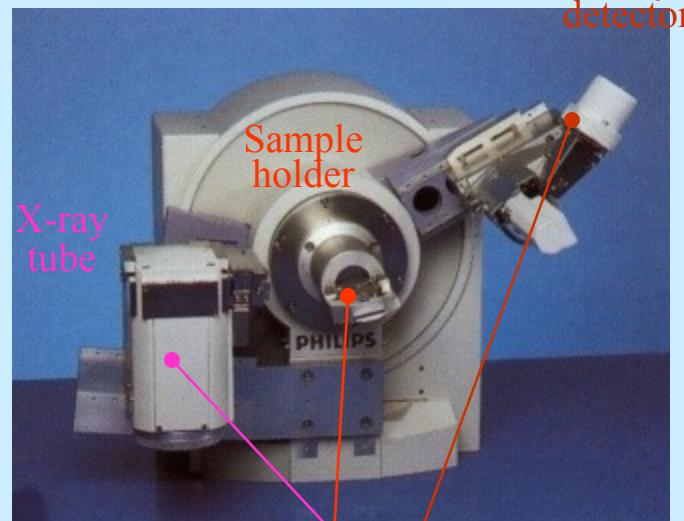


- Indexation des pics : association d'un pic de diffraction et d'un plan (hkl)

L'indexation des anneaux de diffraction est effectuée par un programme informatique permettant d'analyser ce spectre rapidement.

2.16. Détection du RX diffracté par un diffractomètre

- **Detecteur RX** (e.g. Geiger counters) est utilisé plutôt pour les films pour enregistrer à la fois la **position** et **l'intensité** de Pic de RX.
- Le support de l'échantillon et le détecteur des Rx sont reliées d'une façon mécanique
- Si le support tourne de θ , le détecteur tourne 2θ , de manière à ce que le détecteur soit prêt à détecter le RX de **Bragg**



→ L'une de plus importante utilisation de XRD

- Obtenir le diagramme XRD
- Mesurer la distance inter-réticulaire d
- Obtenir l'intensité intégrée
- Comparer les données avec les données standard dans le fichier JCPDS , qui sont pour des orientations aléatoires (il existe plus de 50 000 cartes JCPDS de matériaux inorganiques).

JCPDS Card

Quality of data

① 5-628	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧	⑨
d I/I ₁	2.82 100	1.99 55	1.63 15	3.26 13	NaCl Sodium Chloride	(Halite)		★
Rad. CuK α_1 λ 1.5405 Filter Ni Dia. Cut off I/I_1 Diffractometer I/I cor.	d Å I/I ₁							
Ref. Swanson and Fuyat, NBS Circular 539, Vol. 2, 41 (1953)	3.258 2.821 1.994 1.701 1.628 1.410 1.294 1.261 1.1515 1.0855 0.9969 0.9533 0.9401 0.8917 0.8601 0.8503 0.8141	13 100 55 2 15 6 1 11 7 1 2 1 3 3 4 1 2	111 200 220 311 222 400 331 420 422 511 440 531 600 620 533 622 444	d Å I/I ₁				
Sys. Cubic a_0 5.6402 b_0 α β Ref. Ibid.	c_0 γ	A Z 4	C Dx 2.164					
e α 2 ν D	n $\omega\beta$ 1.542 mp	e γ	Si gn Color Colorless					
An ACS reagent grade sample recrystallized twice from hydrochloric acid. X-ray pattern at 26°C Merck Index, 8 th Ed., p. 956 Halite - galena - periclase group.								

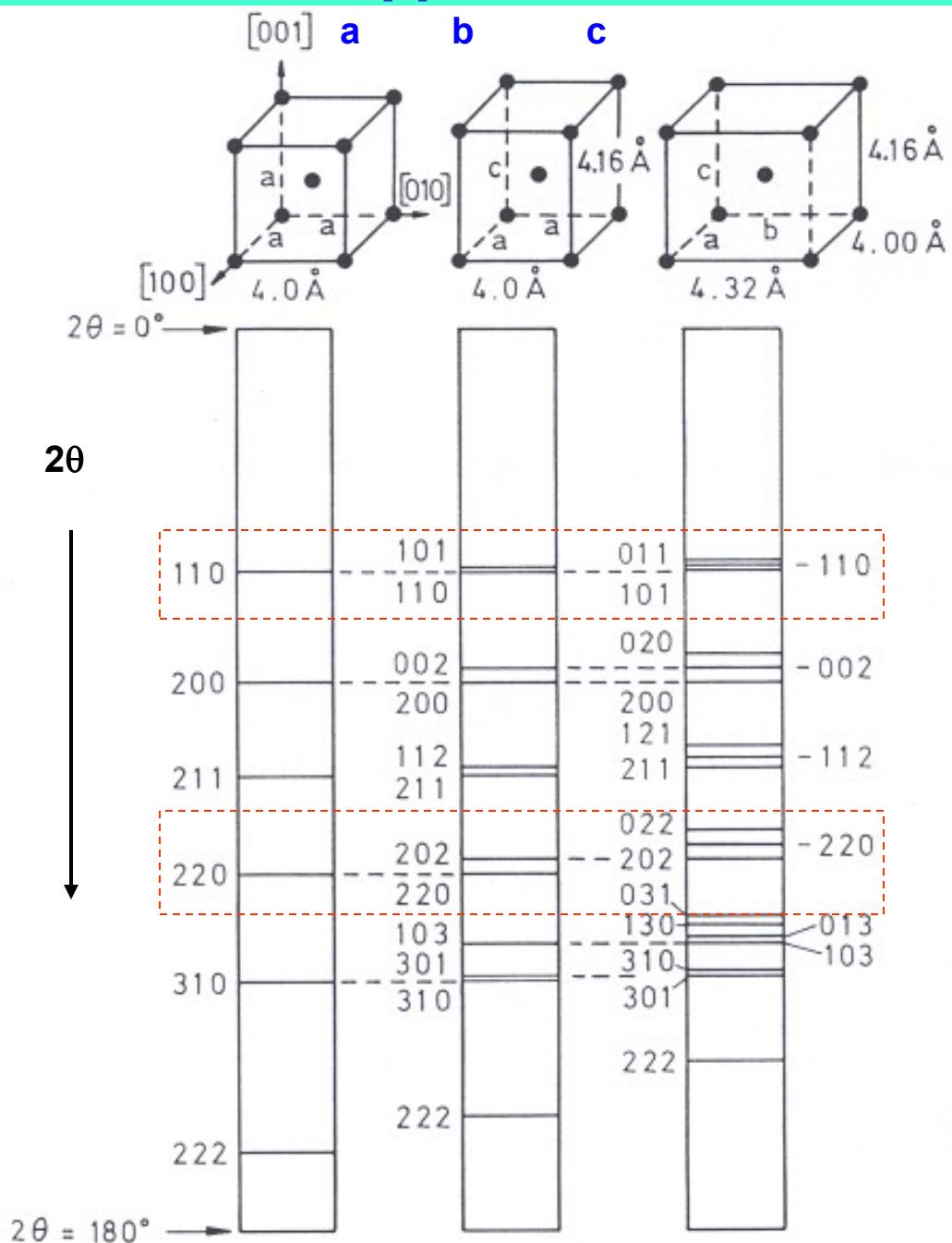
1.file number 2.three strongest lines

3.lowest-angle line 4.chemical formula and name 5.data on diffraction method used 6.crystallographic data 7.optical and other data 8.data on specimen 9.data on diffraction pattern.

XRD est une technique non destructive

- pour identifier les phases cristalline
- pour determiner les propriétés structurales:
 - Parametere de maille (10^{-4}\AA),
 - la contrainte ,
 - la taille des grains, epitaxie,
 - composition de phase ,
 - orientation préferentielle (texture),
 - transformation order-disorder, la dilation thermique
- pour mesurer l'épaisseur des films et de multicouches
- pour determiner l'arrangement atomique
- pour caractériser les défauts

2.18. Autres applications de XRD



Identification de Phase -Effet de Symmetrie sur le diagramme de XRD

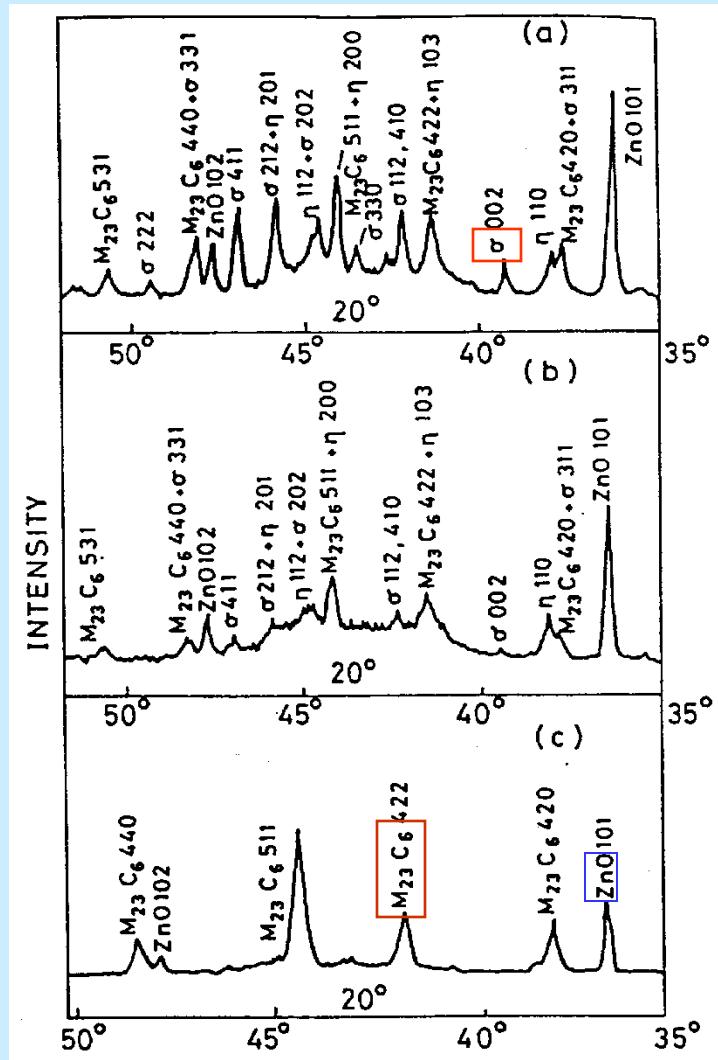
- a. Cubique $a=b=c$, (a)
- b. Tetragonal $a=b \neq c$ (a et c)
- c. Orthorhombic $a \neq b \neq c$ (a, b et c)

- Nombre de reflection
- position de Pic
- fractionnement de Pic

2.18. Autres applications de XRD

Trouver la fraction massique des constituants d'un mélange

- l'intensité de Pic de diffraction depend de la quantité de la substance
- Par la comparaison de l'intensité de Pic pour les différentes composantes de mélange, la quantité relative de chaque comosante peut être travailleé à part

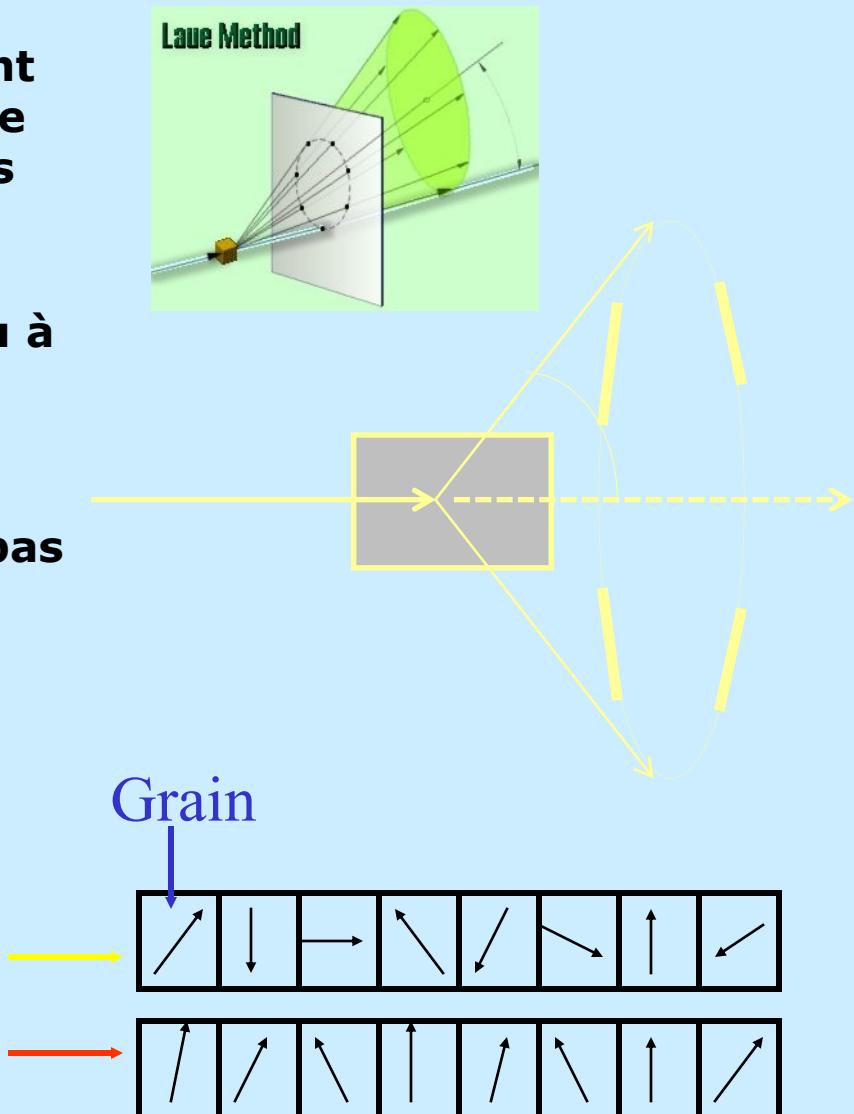


2.18. Autres applications de XRD

Orientation préférentielle (Texture)

- Dans les polycristaux , les grains sont orientés d'une façon aléatoires. (il ne s'agit pas de la forme de grain , mais de l'orientation de la maille élémentaire de chaque grain,)
- Ce type de texture peut être survenu à la suite de différents traitements (casting, fonctionnement à froid, recuit, etc...)
- Les cristallites (ou grains) ne sont pas orientées aléatoirement , la cone de diffraction ne sera pas complet

orientation aléatoire
orientation préférentielle



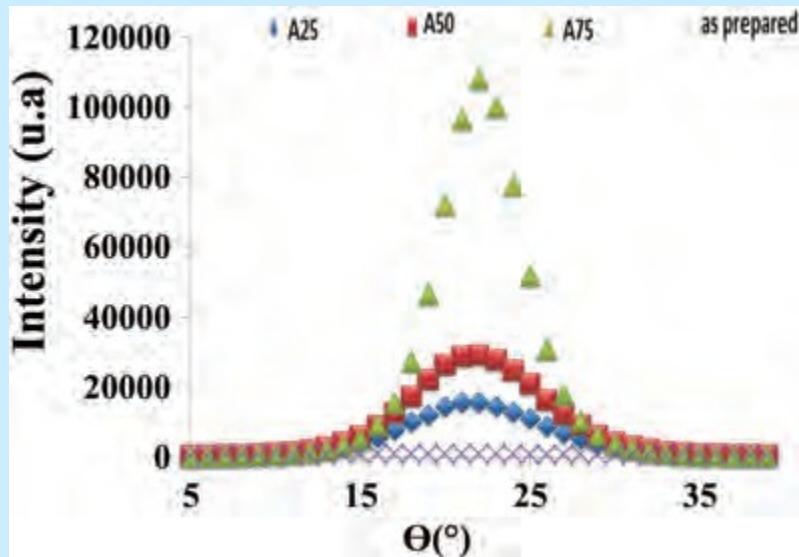
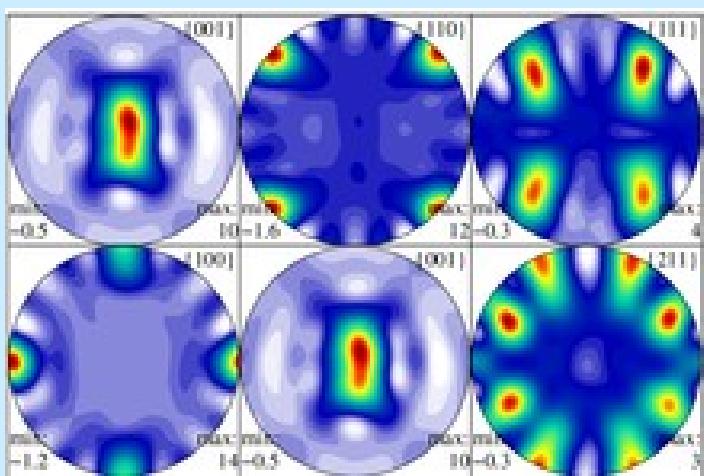
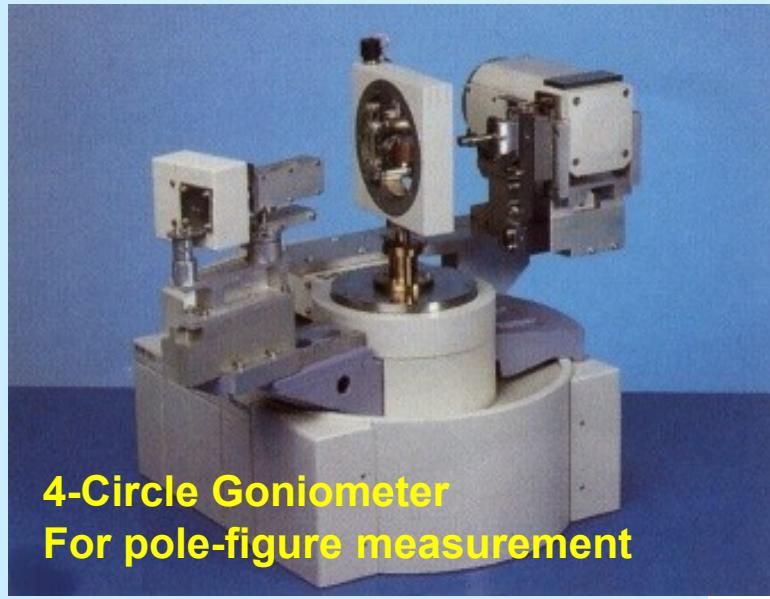


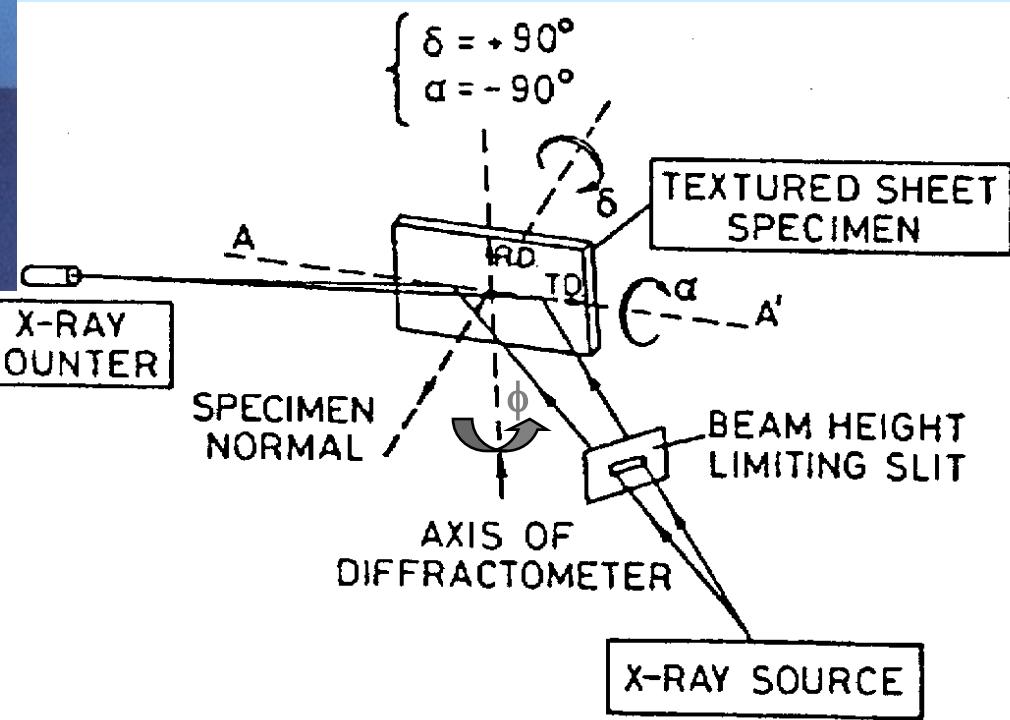
Fig. 4. The (110) rocking curves of different films (as prepared, A25, A50).

M.Idri et al Materials Focus Vol. 7, pp. 1–5, 2018, (www.aspbs.com/mat)

Orientation préférentielle (Texture)



En faisant pivoter l'échantillon autour de trois axes principaux, comme indiqué, ces variations spatiales de l'intensité de diffraction peuvent être mesurées.



https://en.wikipedia.org/wiki/Pole_figure

Pole figures displaying crystallographic texture of γ -TiAl in an α_2 -gamma alloy, as measured by high energy X-rays.

Méthodes d'analyse physico-chimique des matériaux

Pr M. IDIRI

Année universitaire 2019-2020

Plan de cours

Introduction générale

Chapitre 1: Notions générales sur les rayonnements et la matière

Chapitre 2: Interaction rayonnements-matière

Chapitre 3: Spectrométrie des rayons X

Chapitre 4: Microscopie Electronique

Chapitre 5: Spectrométrie d'absorption atomique

Conclusion

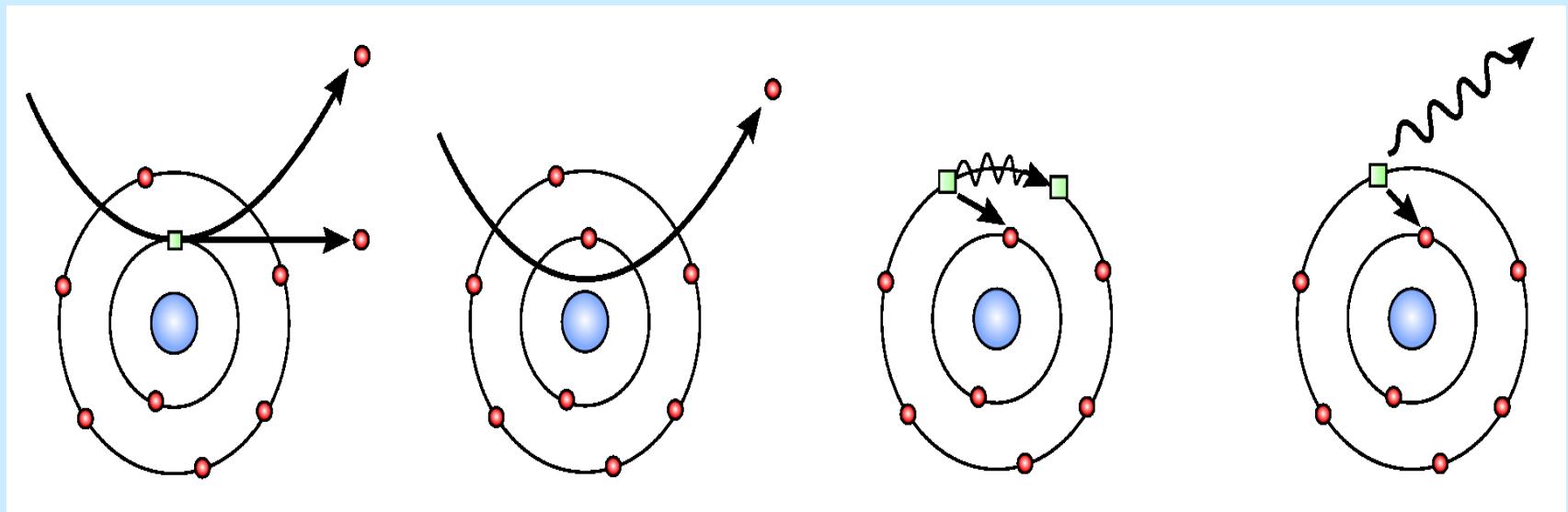
Chapitre 3:

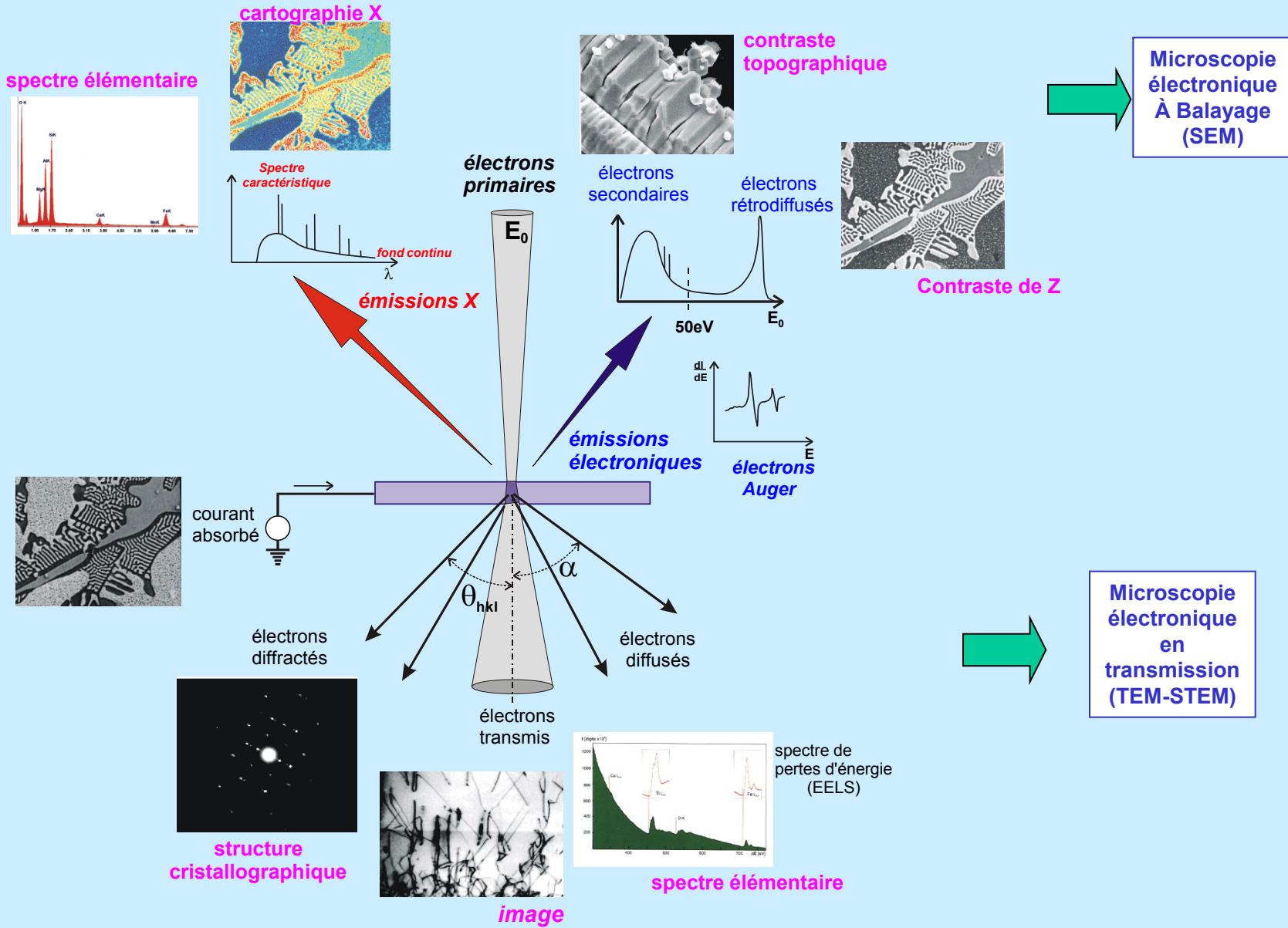
Microscopie Electronique

1- Introduction

- Un microscope électronique (ME) est un type de microscope qui utilise un faisceau d'électrons pour illuminer un échantillon et en créer une image très agrandie. Il est inventé en 1931 par des ingénieurs allemands.
- Les microscopes électroniques ont un pouvoir de résolution supérieur aux microscopes optique qui utilisent des rayonnements électromagnétiques visibles. Ils peuvent obtenir des grossissements beaucoup plus élevés allant jusqu'à 2 millions de fois, alors que les meilleurs microscopes optiques sont limités à un grossissement de 2000 fois. Parmi les microscopes électroniques on cite :
 - Microscope électronique en transmission
 - Microscope électronique à balayage
 - Microscope électronique par réflexion
 - Microscope électronique à balayage en transmission

Rappel: Interaction électron-matière

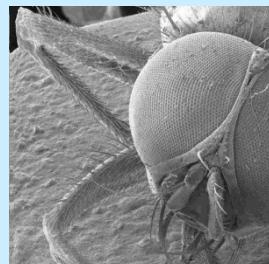




2- Microscopie Electronique à Balayage

➤ **image:** La microscopie électronique à balayage est une technique de microscopie électronique capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matière

- Electrons secondaire (informations topographiques)
- Électrons rétrodiffusés (contraste de composition)



tête de mouche



fibre de verre

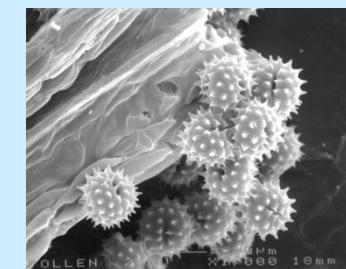
➤ **Analyse chimique :** Il permet également une microanalyse chimique élémentaire de la surface de l'objet par la méthode EDX (Energy Dispersive X-ray)

- **analyse élémentaire qualitative** : tous les éléments sont détectables, sauf H et He, Li, Be et B,
- seuil de détection de **1,0 % atomique** en moyenne,
- **analyse quantitative** : 10 à 20 % maximum d'erreur relative,
- profondeur d'analyse de l'ordre du μm ,
- **taille minimale analysable** : de l'ordre du μm ,
- pas d'information sur la **forme chimique** des éléments détectés.

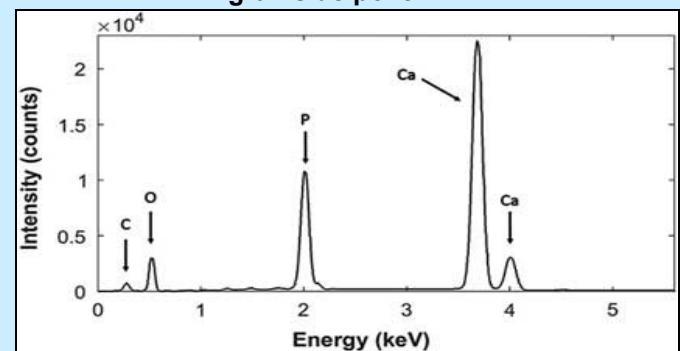
➤ Analyse sous vide secondaire pour analyse de **solides**,

➤ Analyse **non destructive**,

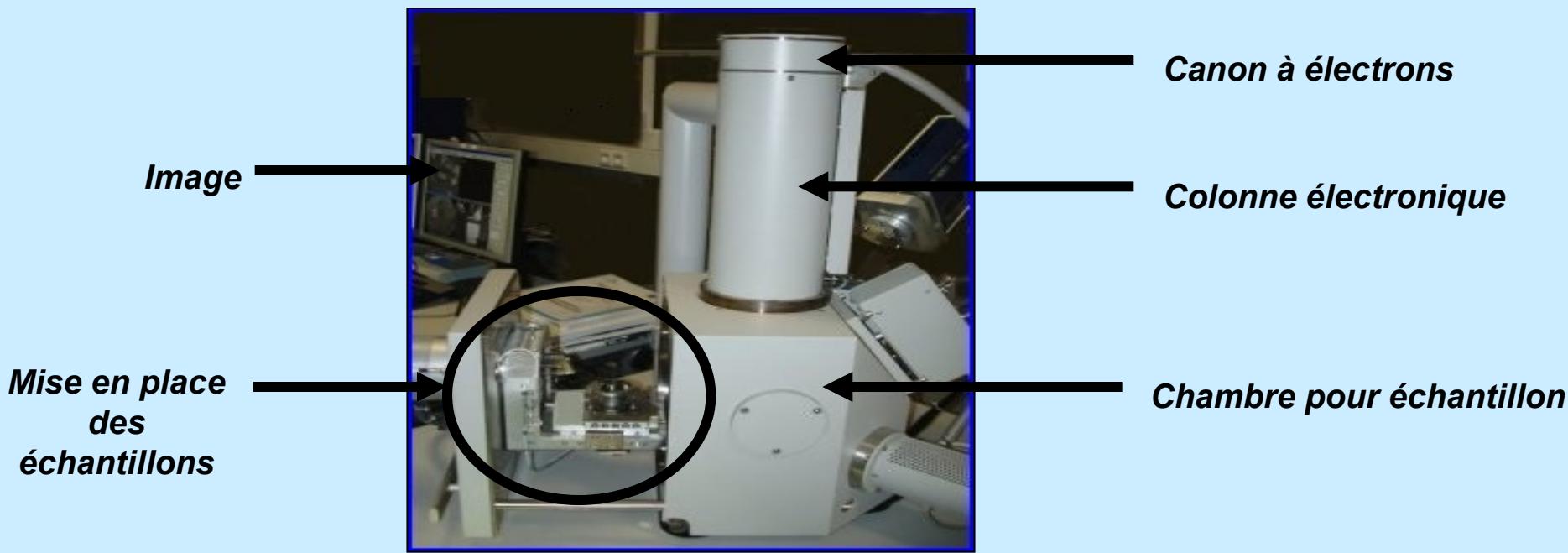
➤ Si métallisation préalable (mince dépôt d'or), possibilité d'analyser des **échantillons isolants**



grains de pollen

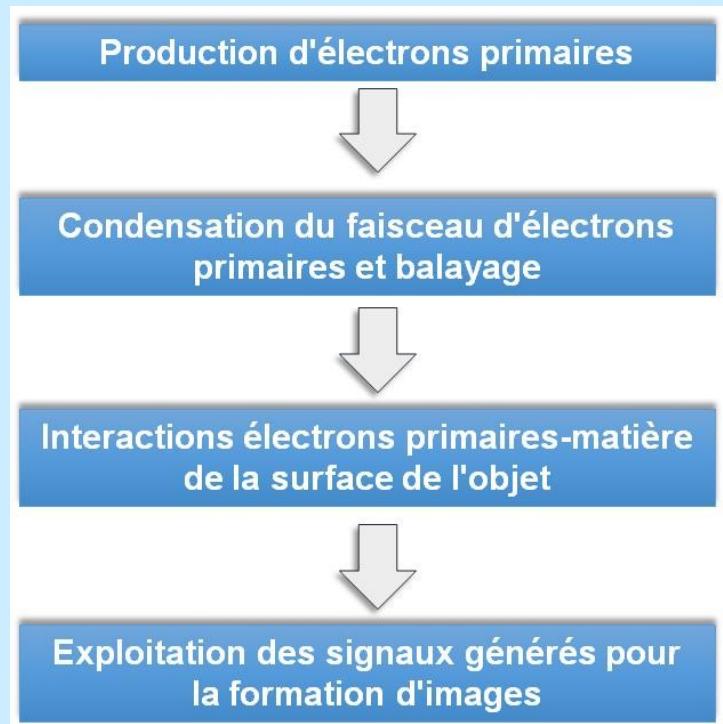


2.1. Présentation



2.2. Principe

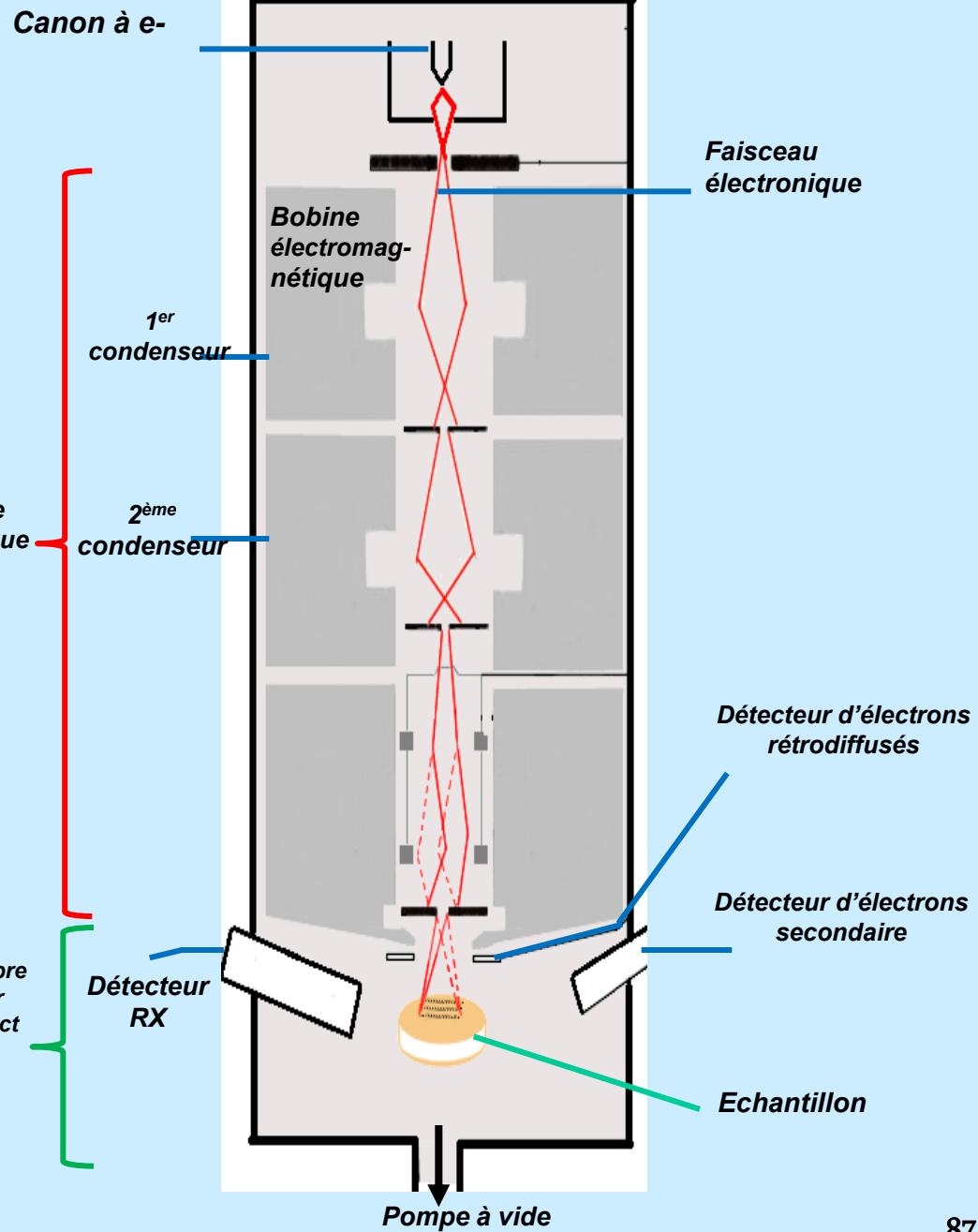
➤ La MEB consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réemet certaines particules. Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface.



2.2. Principe

Condensation du faisceau d'électrons primaires et balayage : la colonne électronique.

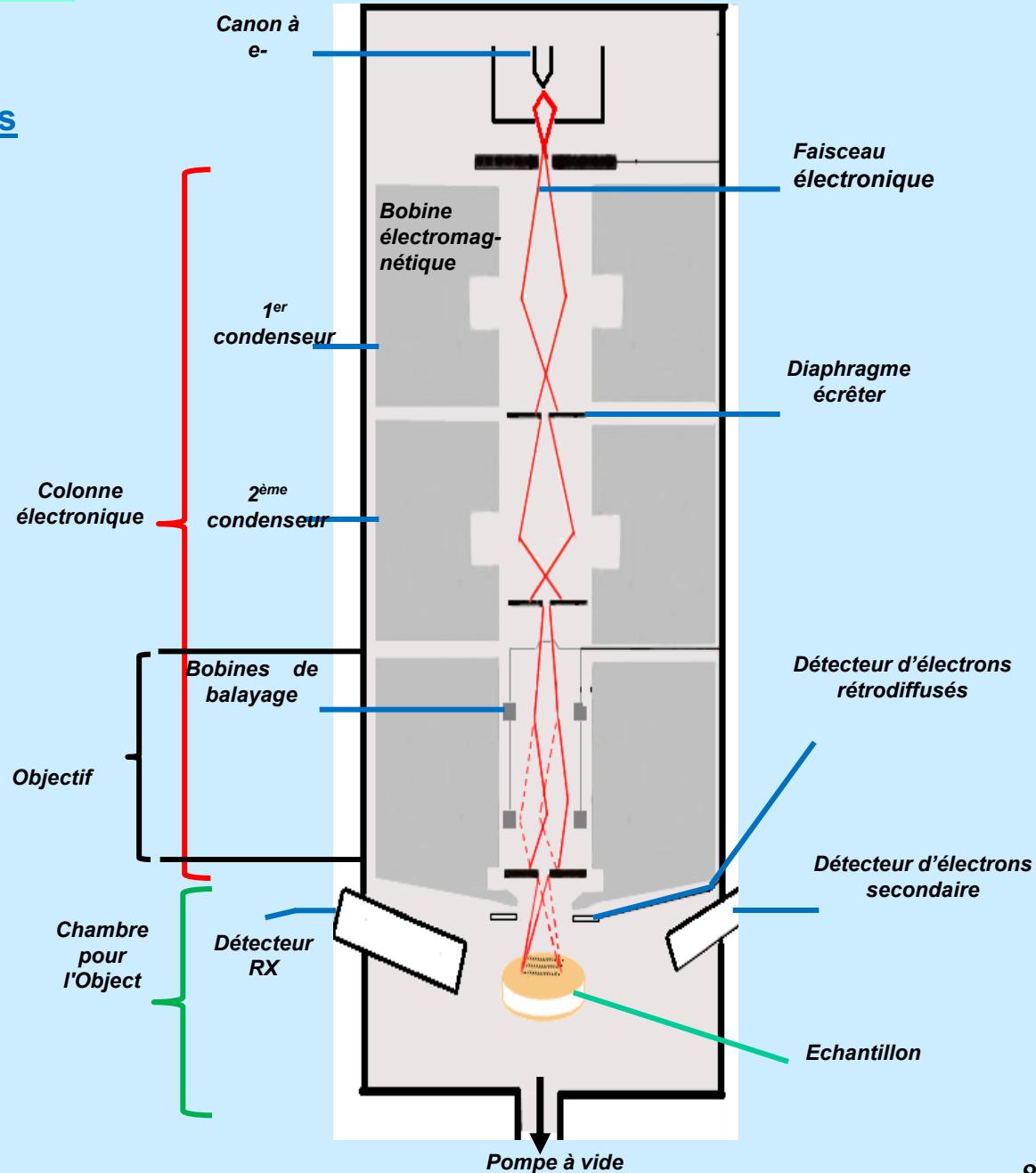
- A la sortie du canon, le faisceau électronique, pratiquement monocinétique pénètre dans la colonne où il subit plusieurs condensations successives, assurées par des bobines électromagnétiques que l'on peut assimiler à des lentilles convergentes. L'intervention successive des deux premières réduit de manière significative la taille de l'image du cross-over.



2.2. Principe

Condensation du faisceau d'électrons primaires et balayage : la colonne électronique.

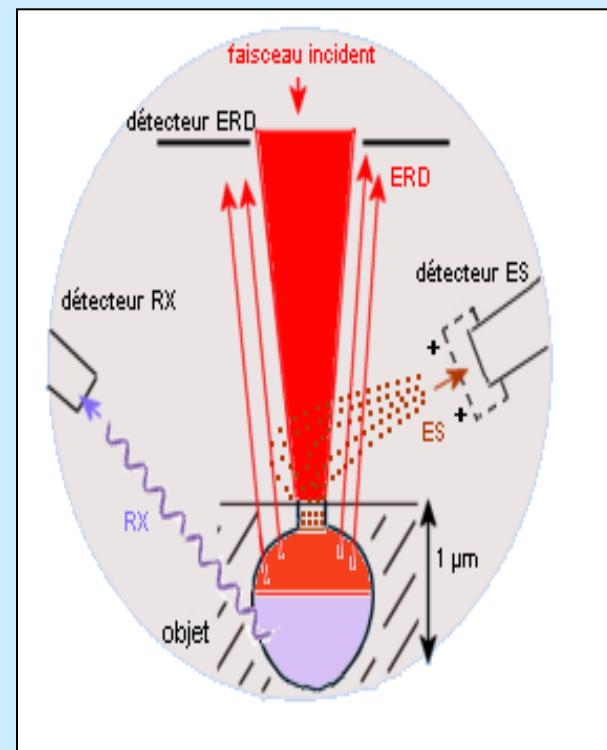
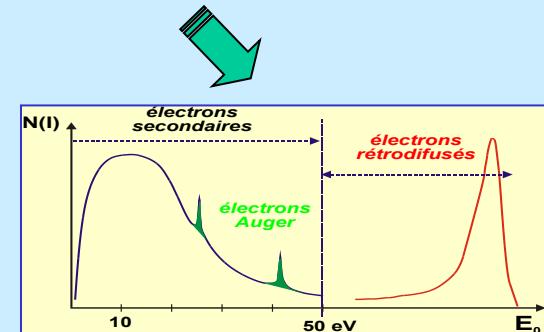
- La dernière (objectif) focalisant le faisceau sur l'échantillon en un spot (tache électronique) devenu très fin (éventuellement quelques nm). Des diaphragmes limitent la dispersion du faisceau. La lentille finale contient également des bobines déflectrices qui assurent le balayage par le spot électronique de la surface de l'objet, en synchronisation avec celui de l'écran.



2.2. Principe

Interactions électrons primaires-matière de la surface de l'objet :

- L'échantillon préalablement préparé est placé à une distance convenablement choisie de la lentille finale et il peut éventuellement être incliné suivant différents angles.
- Il faut éviter que des électrons parasites s'accumulent à la surface de l'échantillon, ils doivent pouvoir s'écouler vers la masse par l'intermédiaire du porte-objet sinon il est impossible d'obtenir une image exploitable.
- Au niveau du spot (tache électronique), les électrons primaires pénètrent et interagissent avec les atomes de la surface de l'objet, selon différentes modalités



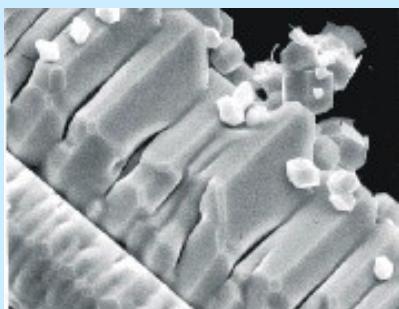
Interaction entre faisceau primaire d'électrons et matière

2.2. Principe

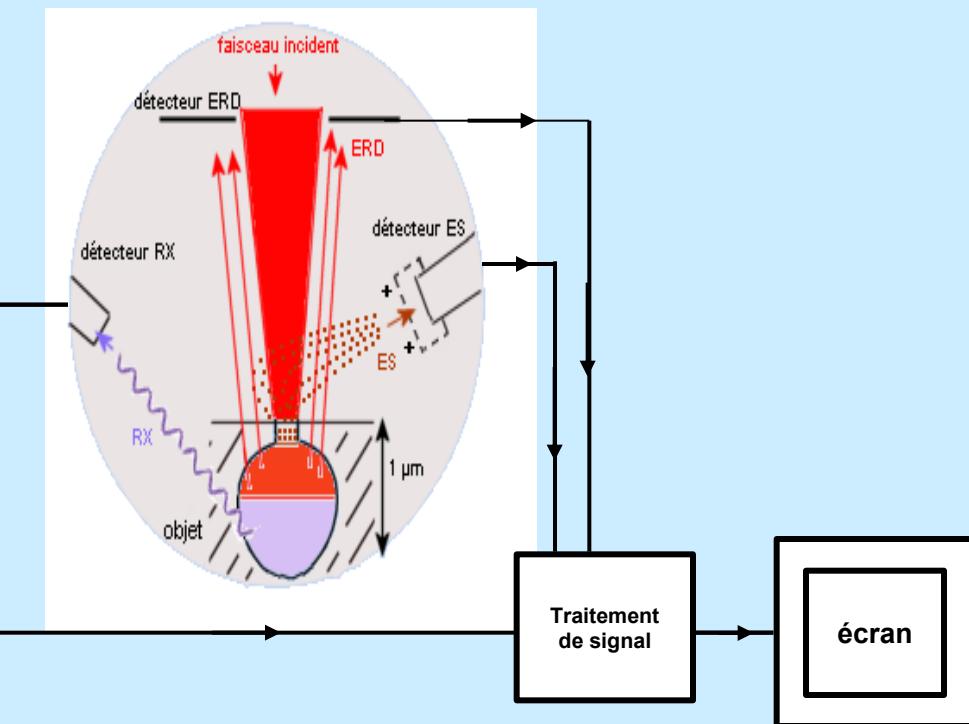
Exploitation des signaux générés pour la formation d'images

images en électrons secondaires

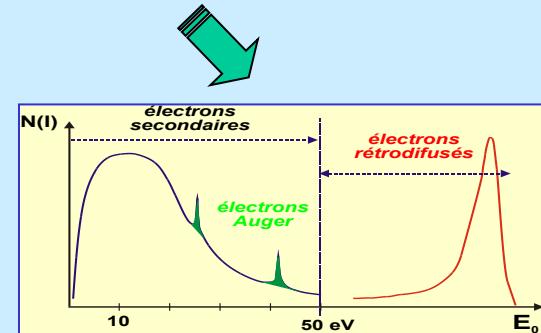
Le détecteur polarisé positivement attire les électrons secondaires (de faible énergie) en grand nombre. L'image obtenue après traitement du signal est très informative en ce qui concerne la topographie de la surface de l'échantillon.



contraste topographique



- Faible énergie, facilement arrêtés, facilement détectable
- On parle de contraste d'angle, d'ombrage, de pointe....) : par exemple, les bords d'une sphère ou les pointes apparaissent plus brillants, les trous apparaissent sombres



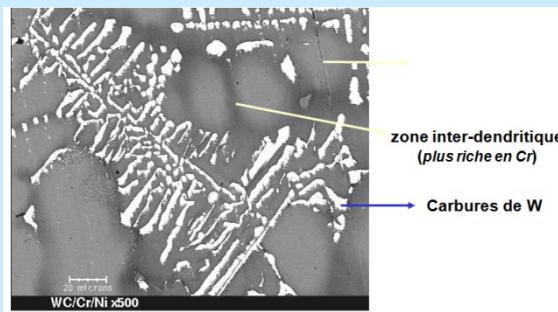
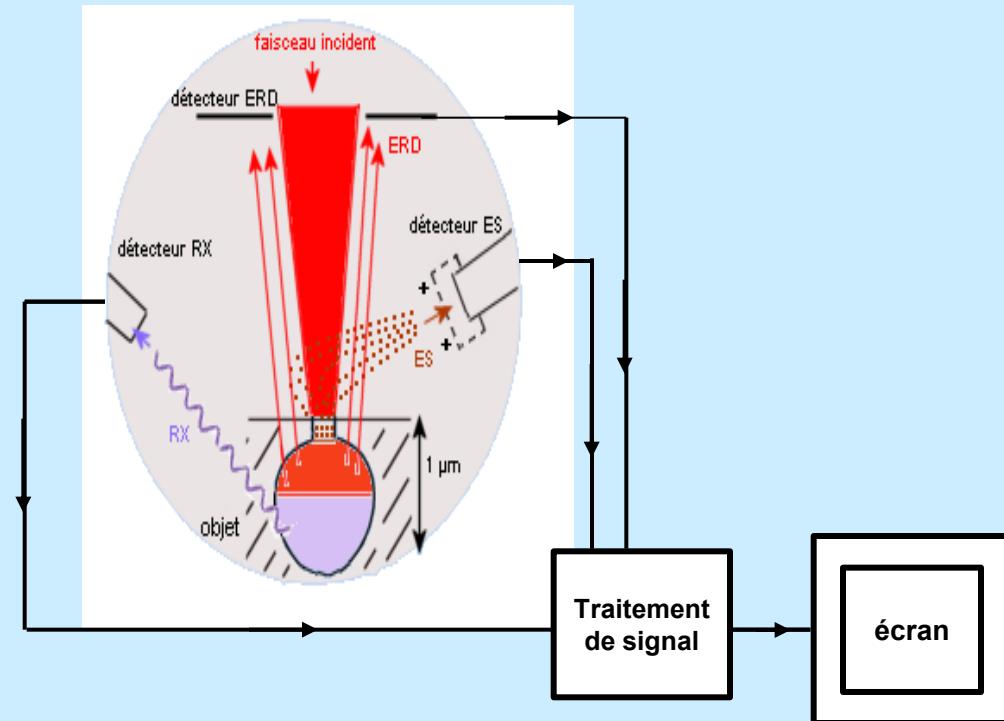
2.2. Principe

Exploitation des signaux générés pour la formation d'images

images en électrons rétrodiffusés

Le détecteur est placé au niveau du front de la lentille finale, il récupère des électrons qui ont pratiquement la même énergie que celle des électrons incidents, (électrons rétrodiffusés).

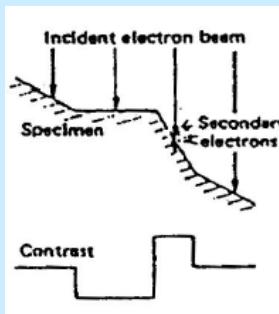
L'image fournit donc des informations qualitatives sur les variations de composition chimique de la surface de l'échantillon, elle peut, dans certaines conditions informer également sur la topographie.



- **Contraste de nombre atomique : électrons rétrodiffusés (interaction élastique e- / noyau)**
- **contraste chimique** (lié au facteur de diffusion de l'atome donc au numéro atomique). Plus l'atome est lourd , plus le nombre d'électrons rétrodiffusés augmente, plus la zone correspondante sera brillante.

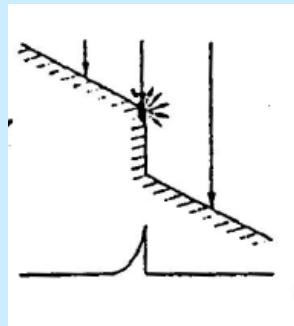
2- Microscopie Electronique à Balayage

2.2. Principe



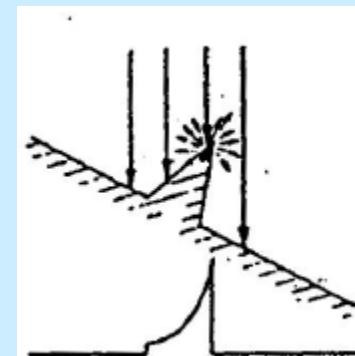
(a)

effet d'inclinaison de la surface par rapport au faisceau incident (a): l'intensité d'émission secondaire est minimale à la normale du faisceau, maximale en incidence rasante;



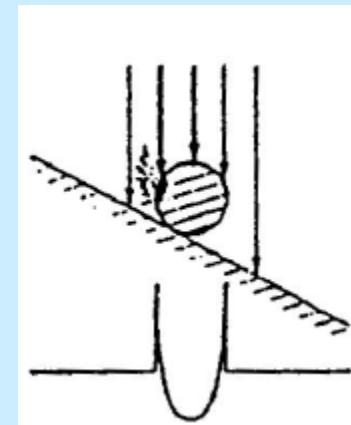
(b)

-effet d'arête et de pointe (b,c): l'émission secondaire est plus intense sur des pointes et des arêtes fines et il apparaît une surbrillance de celles-ci;



(c)

effet d'ombrage : le détecteur étant monté latéralement sur le microscope, toutes les parties de l'échantillon ne le "voient" pas sous le même angle, et la probabilité pour les électrons rétrodiffusés d'atteindre le collecteur est plus faible pour les parties "à l'ombre";



(d)

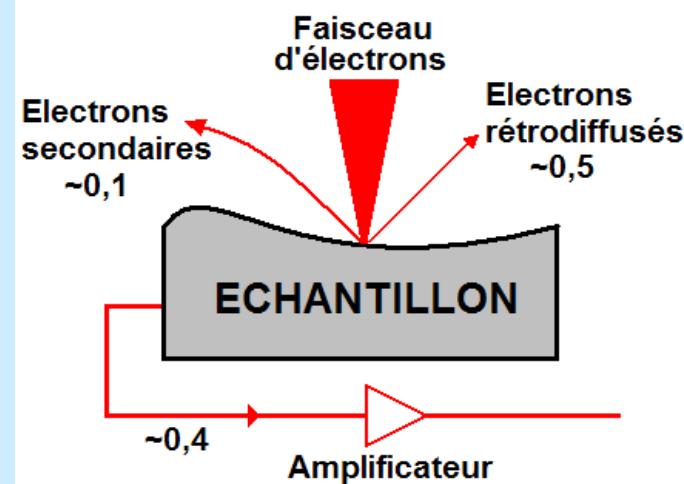
-effet de composition de l'échantillon : un élément de numéro atomique élevé rétrodiffuse davantage les électrons primaires, et ceux-ci excitent sur leur trajet de sortie un surplus d'émission secondaire. Ce contraste est visible si le contraste de relief est suffisamment doux ou si la différence de numéro atomique est suffisamment grande.

2.2. Principe

Imagerie en courant d'échantillon

Cette technique est particulièrement utilisée pour étudier les jonctions p-n des semi-conducteurs où la conductivité électrique varie en fonction du dopage. Lorsque le faisceau d'électrons se situe sur la zone dopée n, le courant transmis est faible alors que lorsqu'il se trouve sur la zone dopée p, les électrons se propagent plus facilement et la zone apparaît en plus clair.

En dehors de cet exemple des jonctions p-n, l'imagerie en courant d'électrons est particulièrement adaptée pour repérer des défauts (par exemple un défaut ponctuel) d'un réseau cristallin qui apparaissent alors sous la forme de points ou de lignes noirs, une hétérogénéité de dopage²⁸.

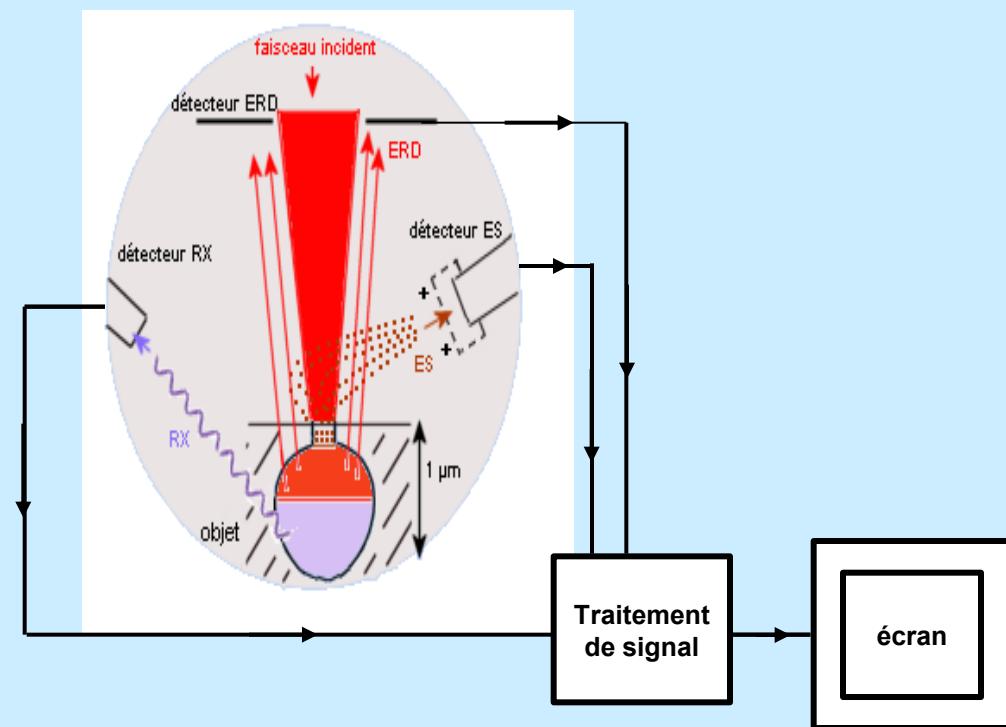


2.2. Principe

Exploitation des signaux générés pour la formation d'images

images en RX

Le traitement des signaux X permet de trier les photons par énergie, d'attribuer chaque photon détecté à un élément chimique (analyse qualitative) mais aussi de compter les photons en fonction de leur énergie (en eV). Il est donc possible de procéder à une analyse chimique quantitative localisée de la surface d'un échantillon.



Remarque :

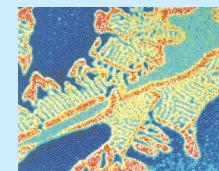
Les photons X de trop basse énergie ne peuvent être détectés, l'analyse EDX ne prend pas en compte les éléments à petit numéro atomique (H, He, Li, Be, B).

2.2. Principe

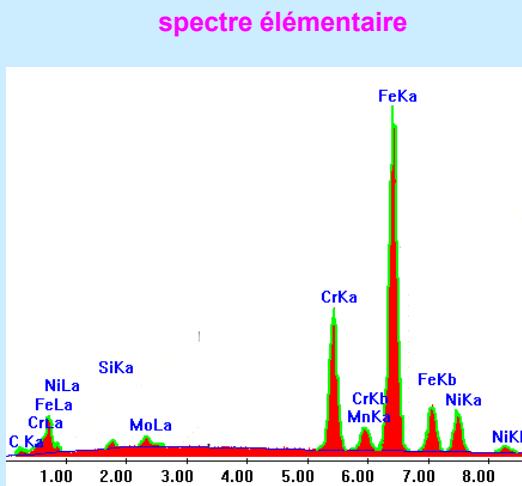
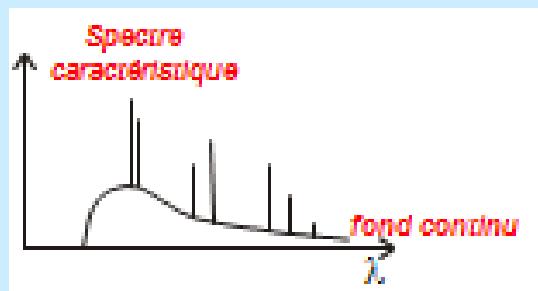
Exploitation des signaux générés pour la formation d'images

images en RX

Cartographie X



Spectre continu

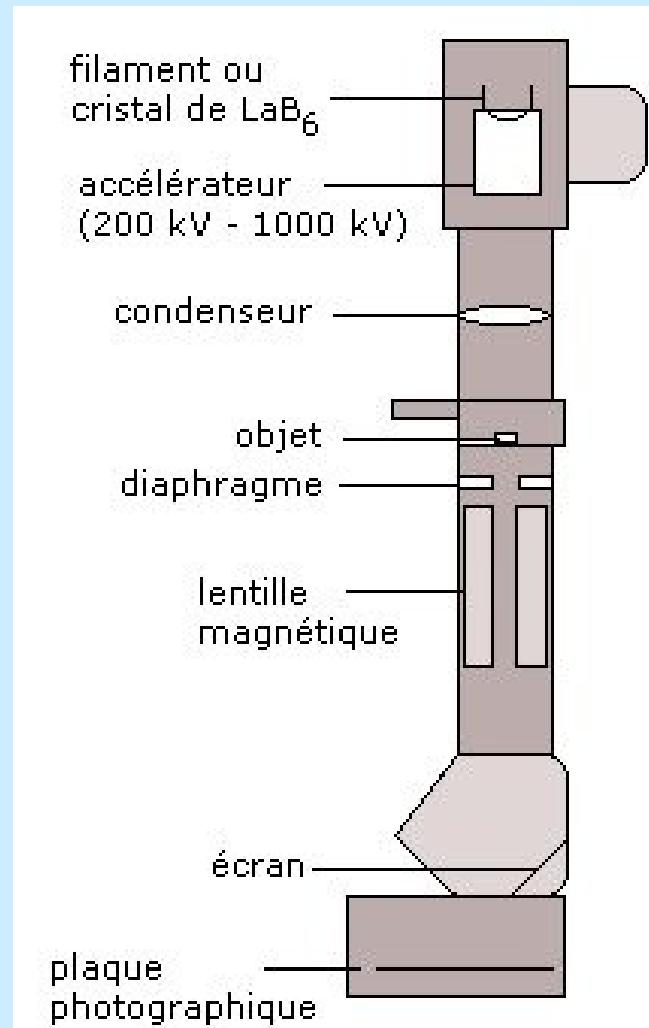


Permet de déterminer la concentration en composés est calculée, **en général par le logiciel d'analyse**, à partir des concentrations en éléments et des formules chimiques

L'analyse de l'émission X pour chaque points de l'échantillon permet de mettre en évidence la distribution en deux dimensions des éléments constitutifs d'une zone donnée de l'échantillon. Il est ensuite possible d'attribuer une couleur à un élément donné et de faire une image de sa répartition sur la surface.

2- Microscopie Electronique à Transmission

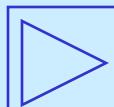
2.2. Principe



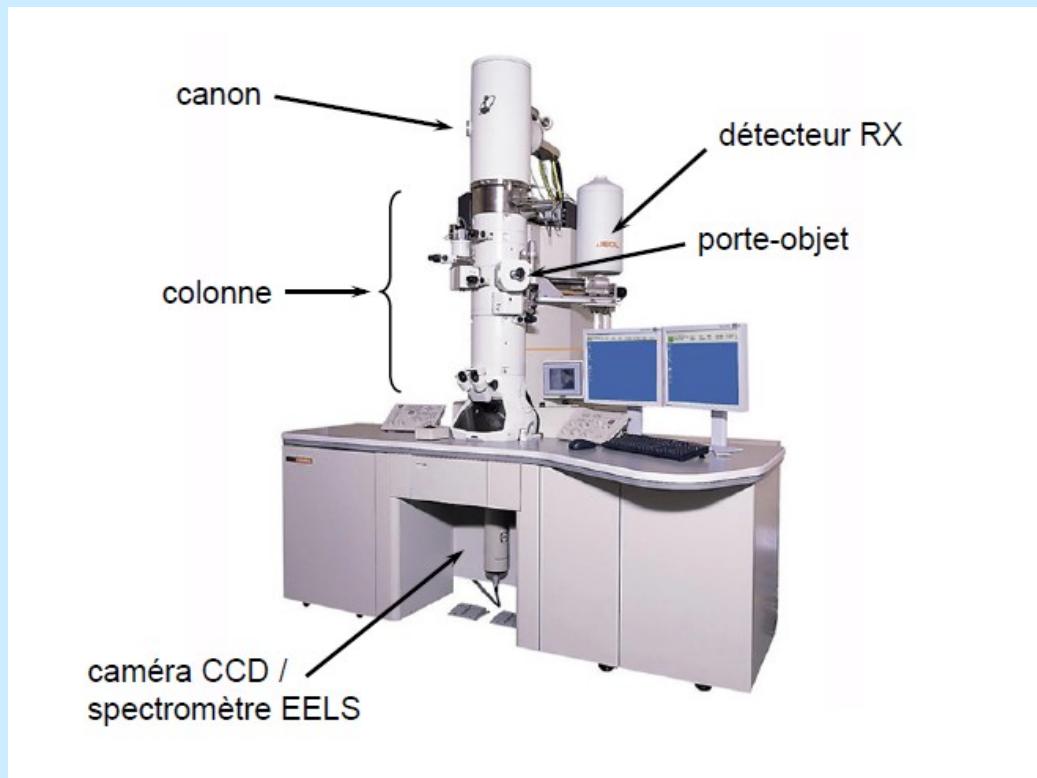
Ce ne sont plus des photons qui traversent la préparation microscopique, mais des électrons sous la forme d'un faisceau.

Les préparations sont des ultra-coupes de 10^{-5} mm posées sur une grille de 3 mm de diamètre.

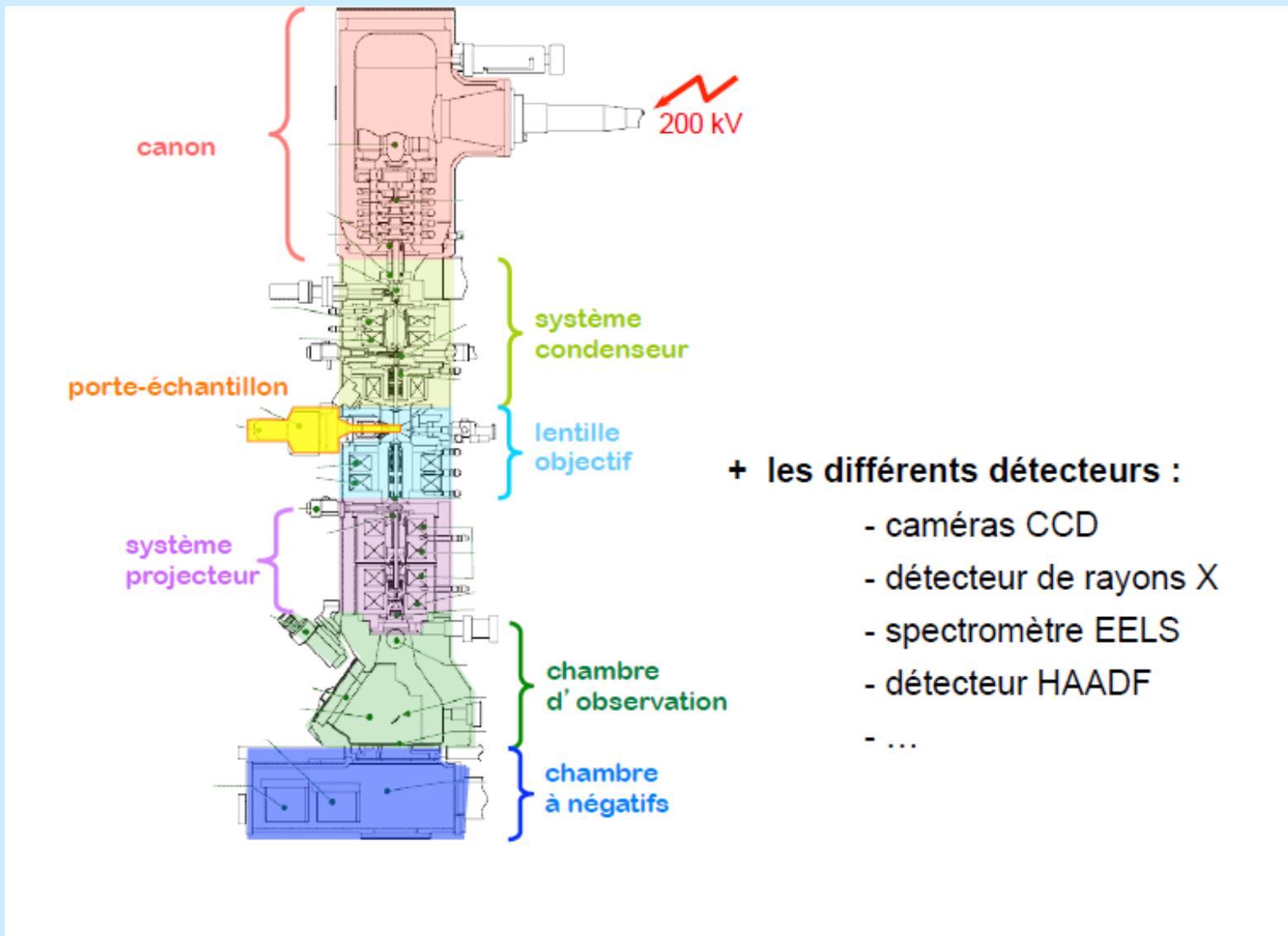
L'image est observée sur un écran.



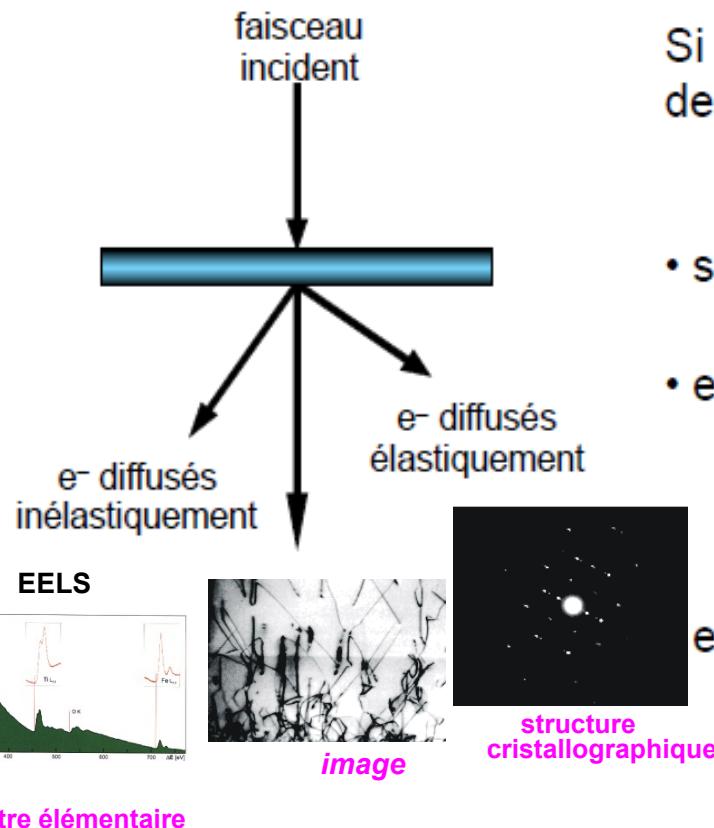
2.2. Principe



2.2. Principe



2.2. Principe



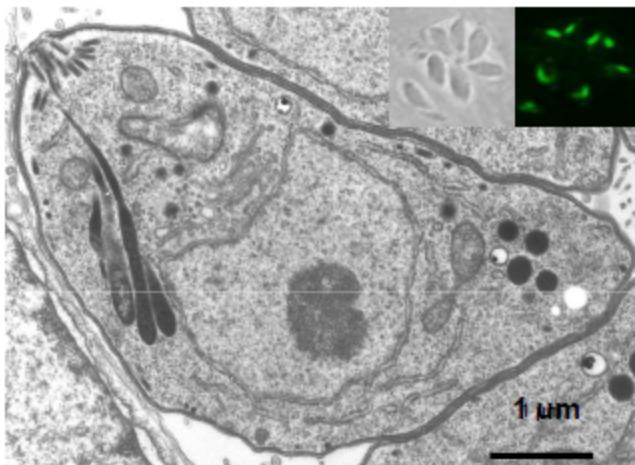
Si l'échantillon est suffisamment mince (< 100 nm), des e^- peuvent le traverser :

- sans être déviés, sans perdre d'énergie : e^- transmis
- en étant déviés, sans perdre d'énergie ; e^- diffractés
⇒ diffusion élastique
⇒ diffraction

en étant déviés et en perdant de l'énergie :

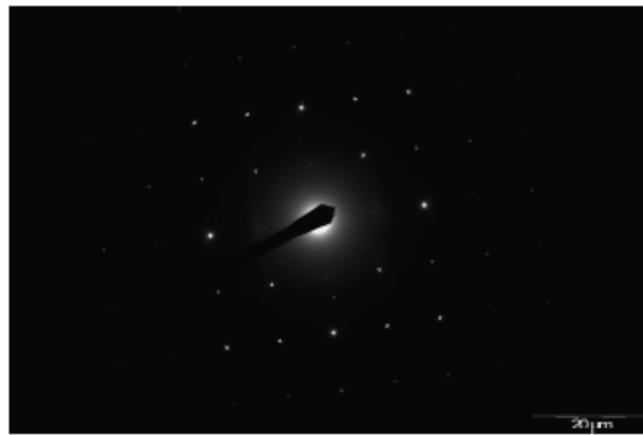
- ⇒ diffusion inélastique
- ⇒ spectroscopie de perte d'énergie (EELS)

Image MET (Champ clair)



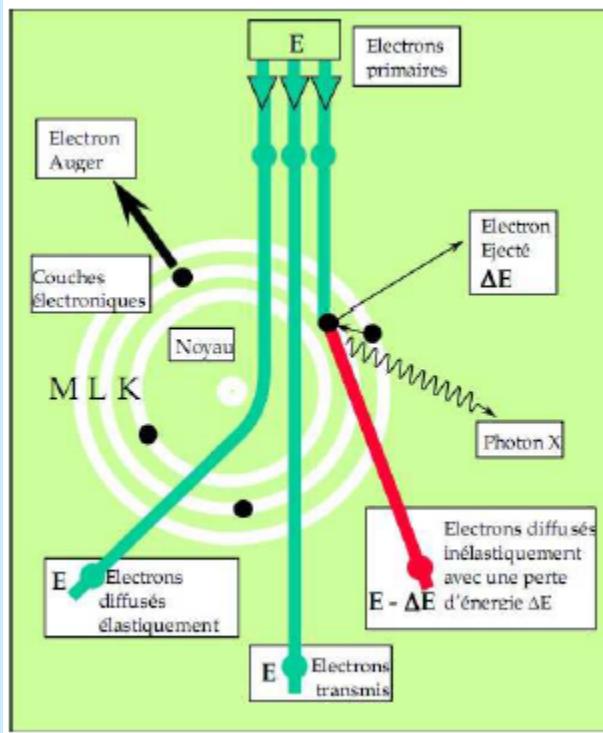
- ◆ Electrons transmis et diffusés par l'échantillon
- ◆ Contraste d'amplitude et diffusion
- ◆ Résolution 0,4-0,07nm

Diffraction électronique



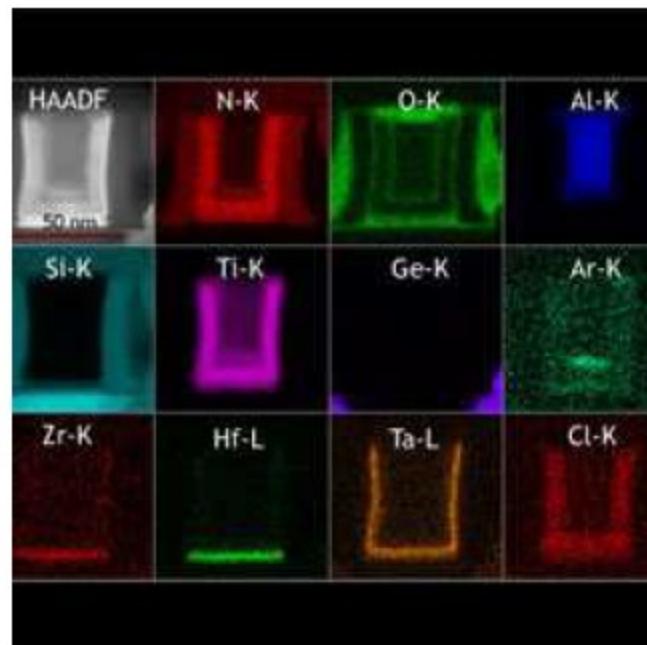
- Electrons diffractés = diffusés élastiquement dans certaines directions selon les angles de Bragg
- Structure cristalline et ses paramètres
- Résolution du μm à quelques nm

Analyse élémentaire



- Le spectromètre pour les photon X
- - EDX (Energy Dispersive Spectroscopy)
- - WDS (Wavelength Dispersive Spectroscopy)
- Le spectromètre pour l'étude des pertes d'énergie des électrons
- - EELS

Cartographie x



- ◆ STEM
- ◆ Déetecteur de photon X (Energy Dispersive Spectroscopy ou WDS (Wavelength Dispersive Spectroscopy))
- ◆ Cartographie chimique
- ◆ Résolution jusqu'à quelques nm

Préparation des échantillons

Deux catégories d'échantillons :

- ◆ Les mous (C O N H)
- ◆ Les durs

But de la préparation:

- ◆ Echantillons minces <100nm
- ◆ Objets résistants au faisceau d'électrons et au vide poussé
- ◆ Augmenter le contraste de l'échantillon

Préparation des échantillons

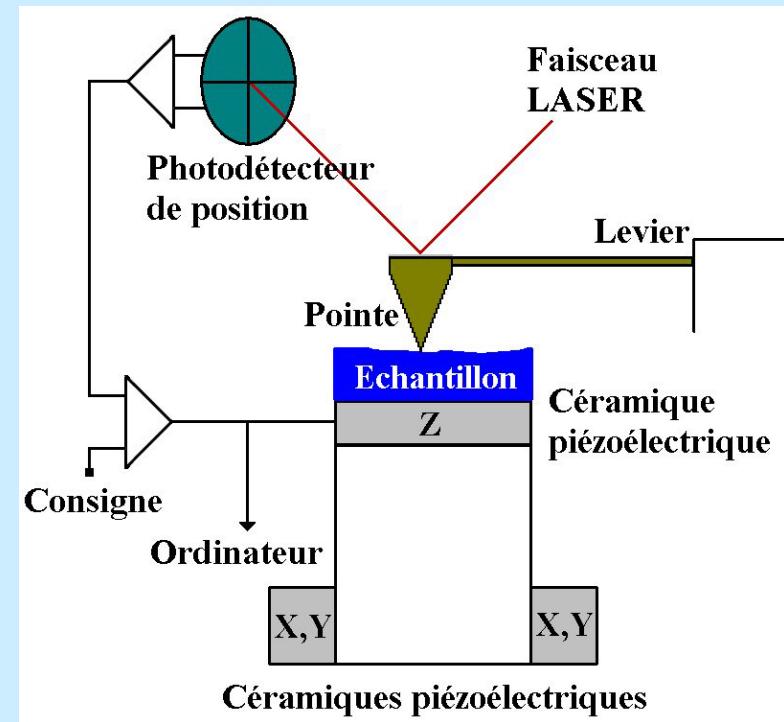
- ◆ Fixation
- ◆ Déshydratation d'objet par point critique
- ◆ Ultramicrotomie
- ◆ Cryo-Ultramicrotomie
- ◆ Réplique extractive
- ◆ Amincissement ionique
- ◆ Coloration négative
- ◆ Immunomarquage
- ◆ Congélation rapide
- ◆ Cryo substitution
- ◆ Metallisation par évaporation et sputtering (Au,Au-Pd, Pt, C)

INTRODUCTION GENERALE

Le microscope à force atomique fait partie de la famille des microscopes à champs proche (SPM). Elle regroupe l'ensemble des microscopes qui mettent en interaction une sonde avec la surface de l'échantillon afin d'imager les propriétés locales à l'échelle nanométrique. C'est justement la petite taille de la sonde qui assure la localité d'interaction et donc les propriétés physiques mesurées entre celle-ci et la surface de l'échantillon. Les microscopes en champs proche couvrent un large spectre de dimension latérale compris entre moins de 1nm et 100μm, permettant ainsi d'étudier la surface des solides avec des résolutions atomiques.

INTRODUCTION GENERALE

Imager une surface via la mesure des forces d'interaction qui s'exercent entre les atomes d'une surface et ceux d'une pointe sonde.



INTRODUCTION GENERALE

Par ailleurs, avec ce type de microscope il est alors possible de mesurer de très nombreuses propriétés physiques des matériaux à l'échelle locale :

- ✓ *Dimensionnelle à l'aide d'un AFM.*
- ✓ *Optique à l'aide d'un SNOM (Scanning Near-field Optical Microscope).*
- ✓ *Electrique à l'aide d'un STM (Scanning Tunneling Microscope).*
- ✓ *Magnétique à l'aide d'un MRFM (Magnetic Résonance Force Microscope).*
- ✓ *Thermique à l'aide d'un SThM (Scanning Thermal Microscope).*

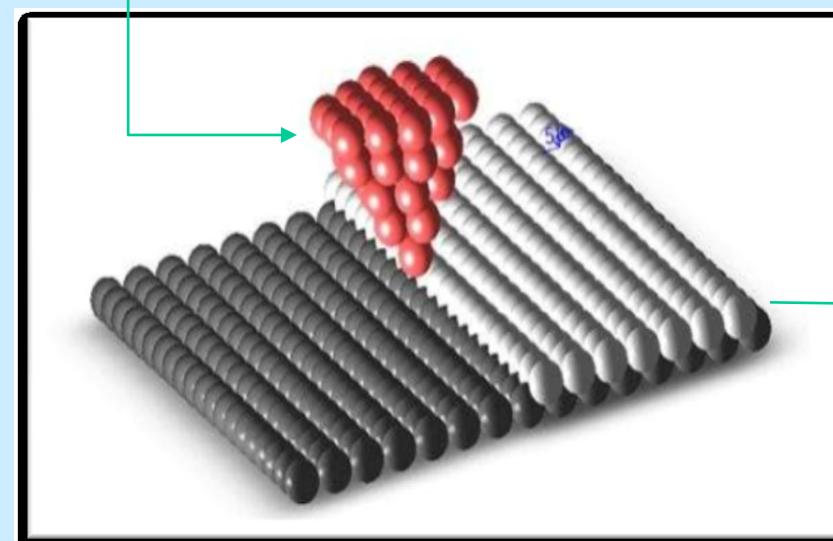
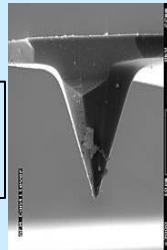
2- Microscopie à Force Atomique (AFM)

PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT DE L'AFM

microsco
pe à atomique
 force

C'est la mesure de la force

La
pointe

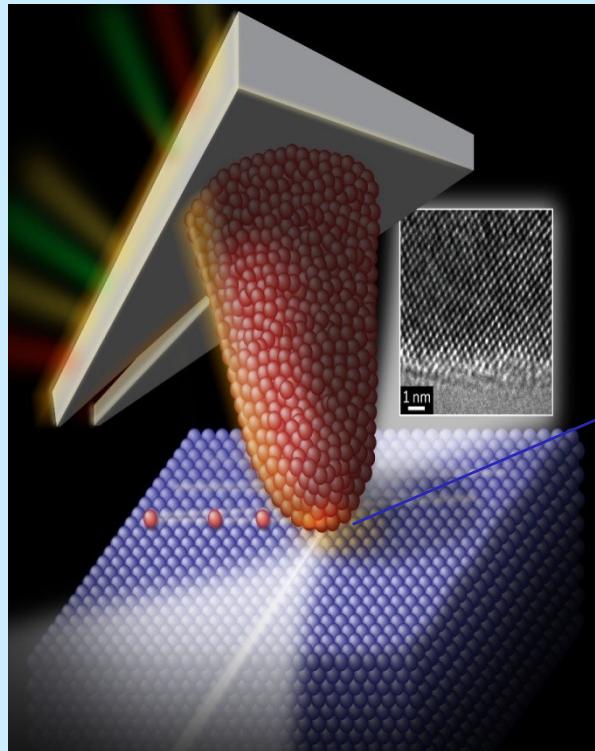


L'échantill
on

PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT DE L'AFM

Les forces d'interaction

La force répulsive



Environ 10ième de nm

PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT DE L'AFM

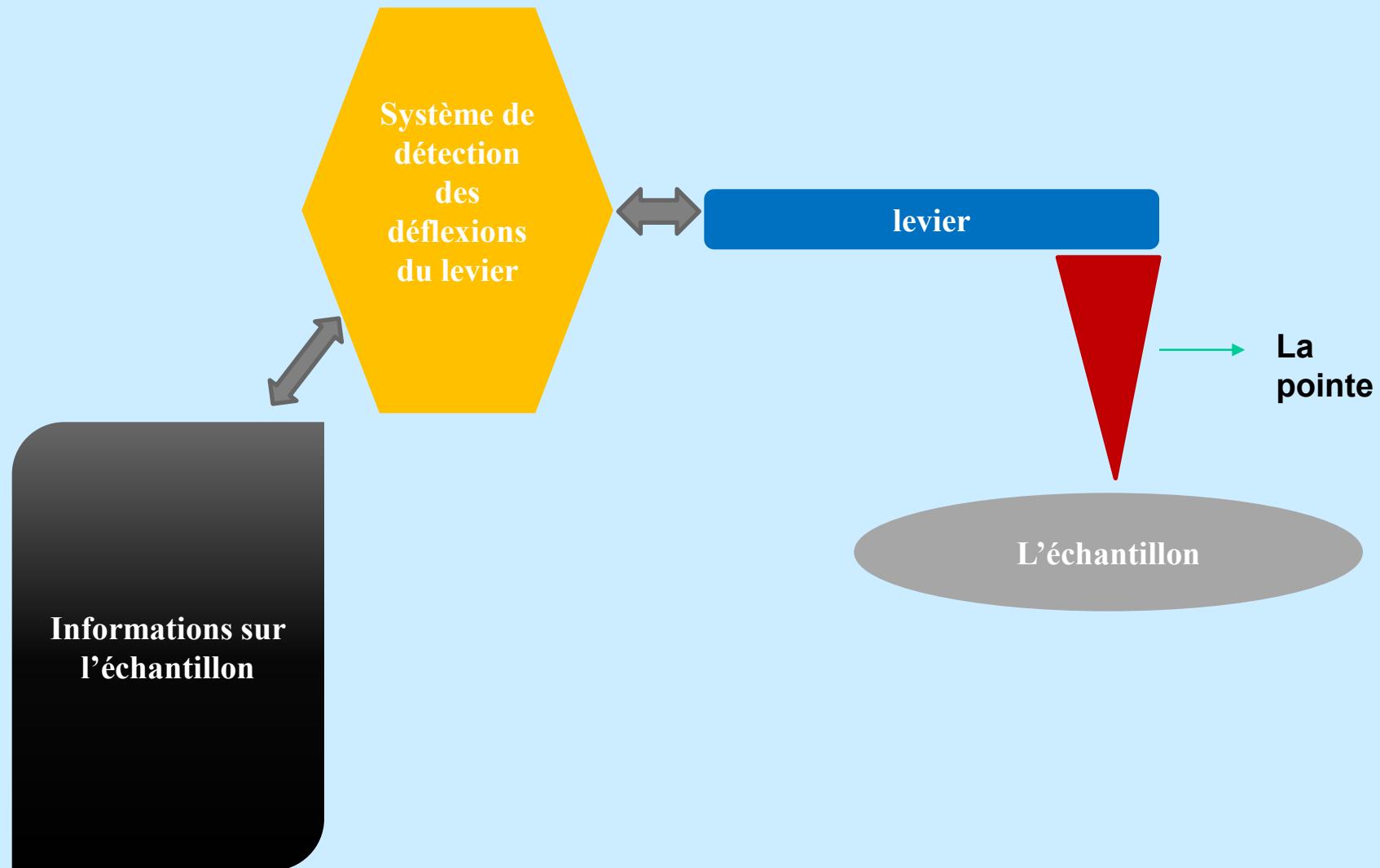
Les forces d'interaction

La force attractive :
c'est la force de van der Wall

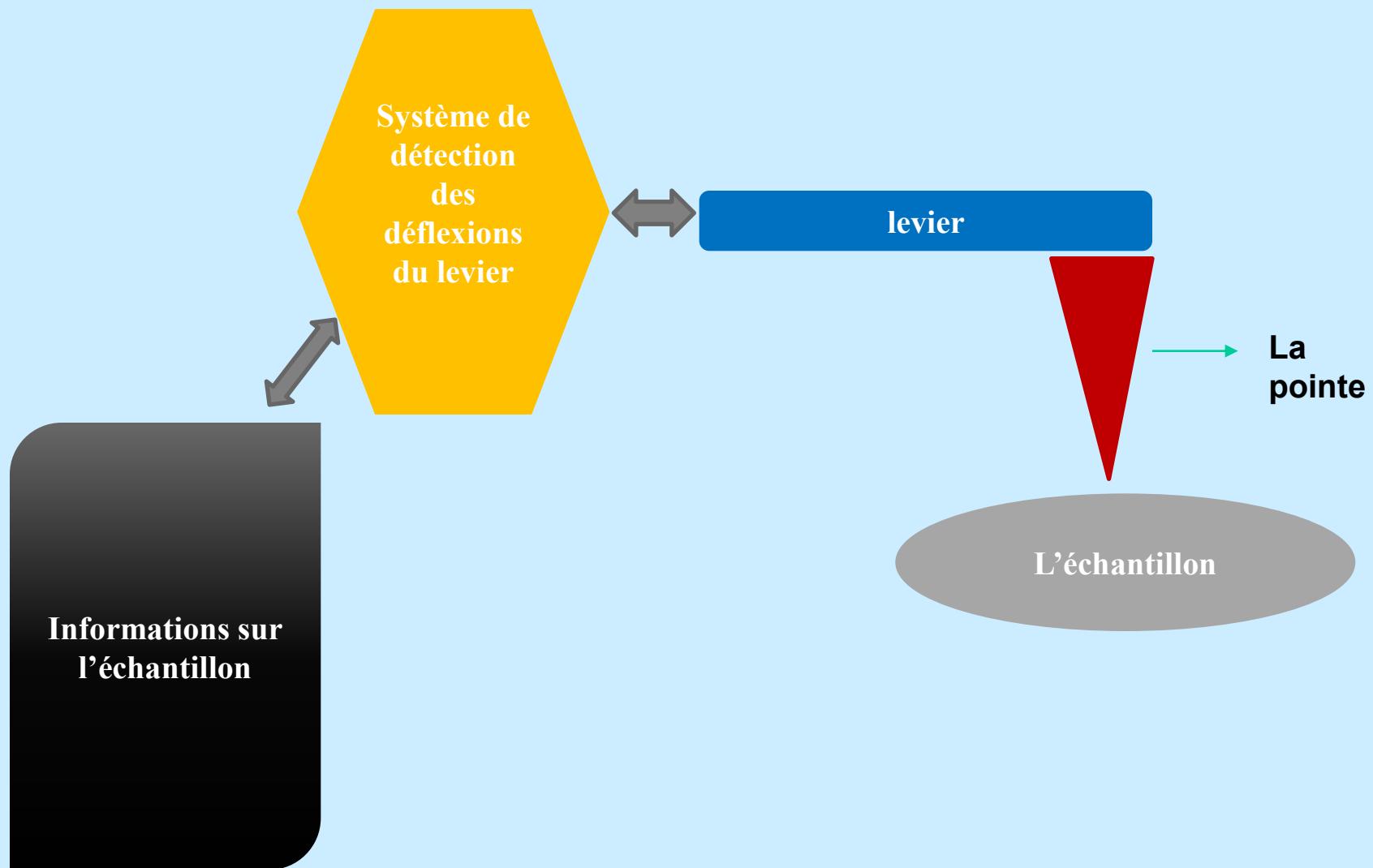
La force de van der Wall est un potentiel interatomique due à une interaction électrique de faible intensité entre deux atomes ou molécules.

Grace à ces forces, la pointe peut faire un mouvement d'oscillation

PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT DE L'AFM

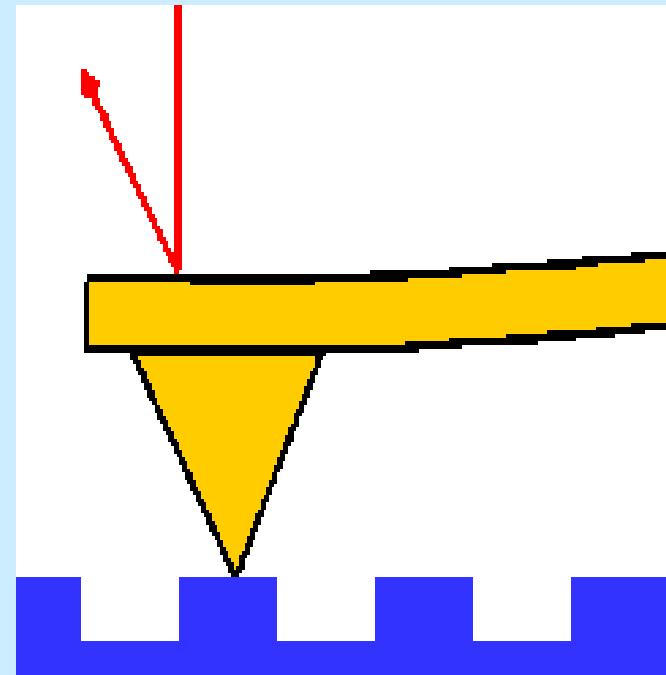
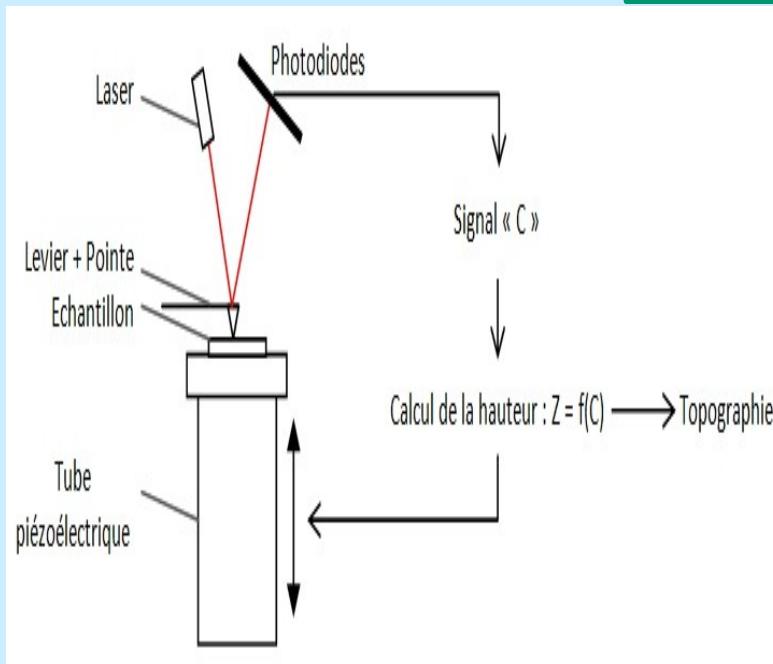


PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT DE L'AFM



PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT DE L'AFM

Rétroaction

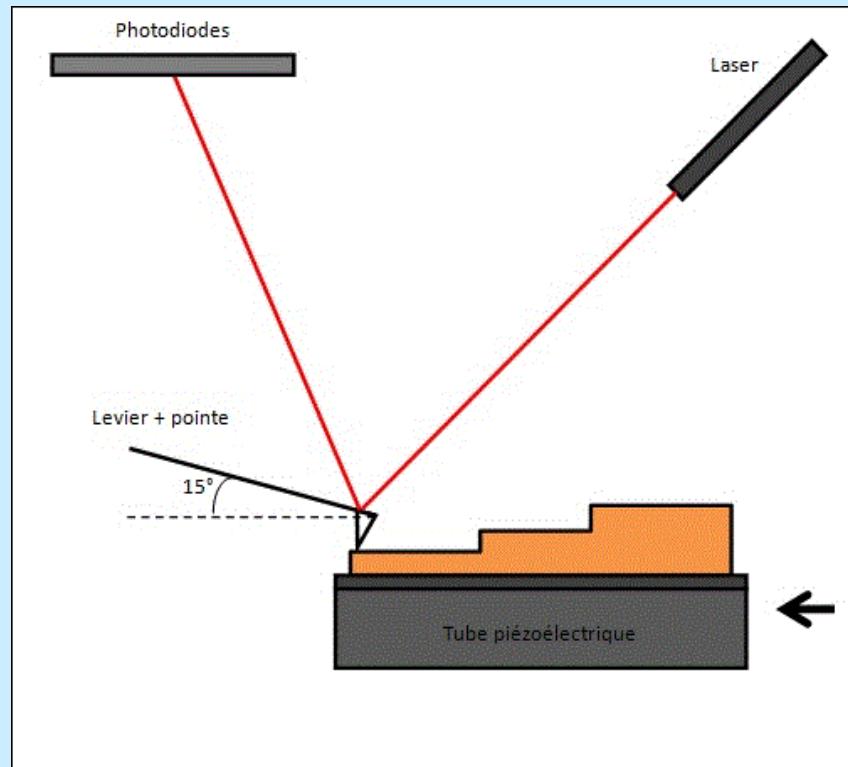


- Exploitation de la réflexion d'un faisceau laser par un miroir solidaire de la face supérieure du levier.
- Toute déformation du levier se traduit par un déplacement du faisceau réfléchi.
- Ce déplacement est enregistré via un photodétecteur de position à cadrans (Position Sensitive Detector PSD).
- La distribution du signal électrique sur chacun des cadrans détermine la position du faisceau optique.

PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT DE L'AFM

Les différents modes de fonctionnement

Le mode contact :



$$F_{\text{contact}} = k \cdot dz \text{ (loi de Hooke),}$$

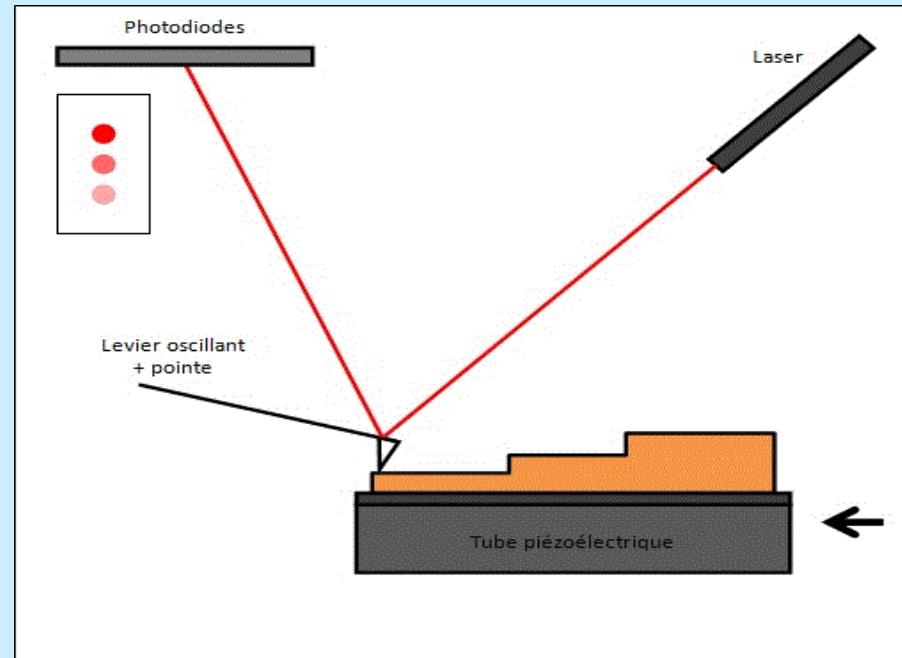


- image topographique, de densité électronique (échantillon non déformable)
-

PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT DE L'AFM

Les différents modes de fonctionnement

Le mode contact intermittent ou tapping :

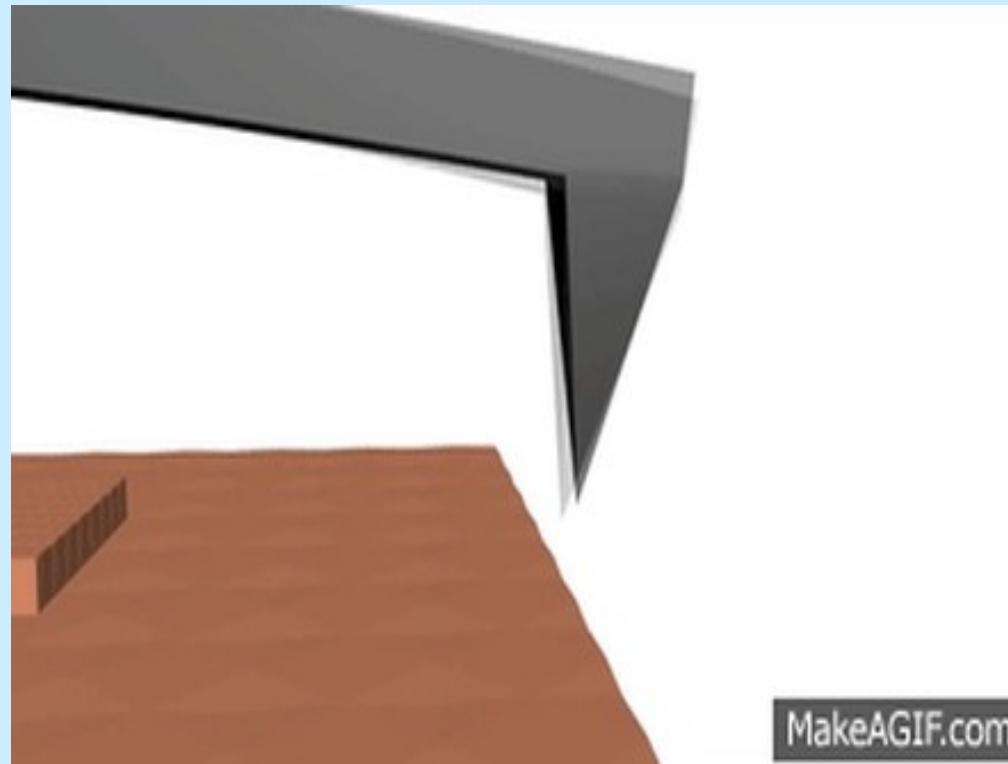


- ⇒ Faible endommagement de la surface,
 - ❖ Imagerie de matière molle (polymère, matériel biologique, film organique...),
 - ❖ Imagerie à « grande échelle » de surfaces inhomogènes.

PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT DE L'AFM

Les différents modes de fonctionnement

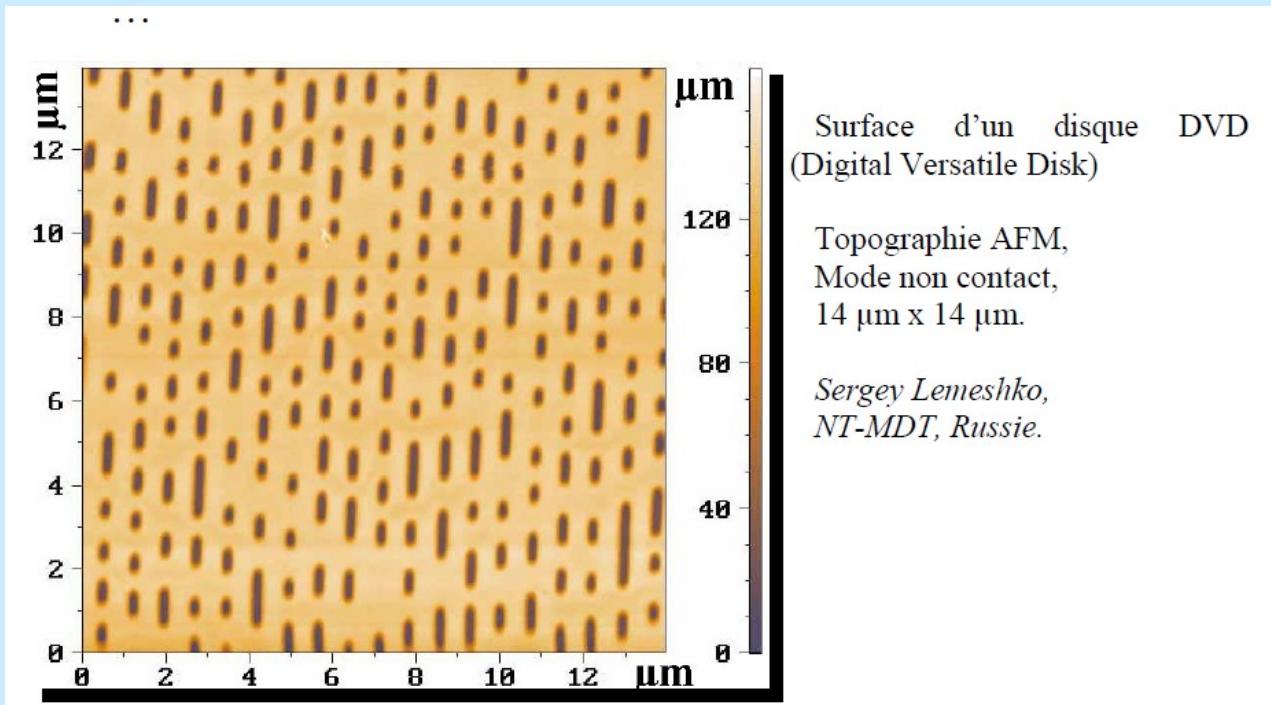
Le mode tapping non contact :



LES APPLICATIONS DE L'AFM

Les utilisations courantes

- ❖ Très vaste domaine d'applications en forte croissance de la microélectronique à la biologie,
- ❖ Etudes, par imagerie directe, de surfaces d'échantillons de tout type : conducteurs, semi-conducteurs et *isolants*.



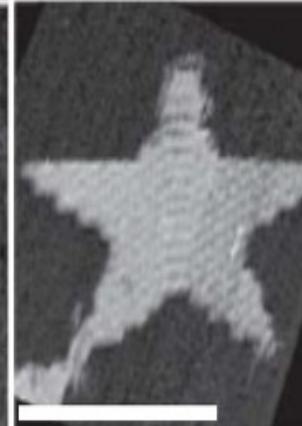
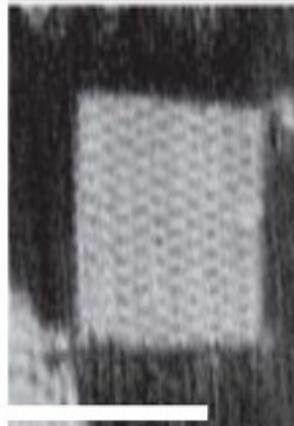
LES APPLICATIONS DE L'AFM

Les utilisations courantes

a



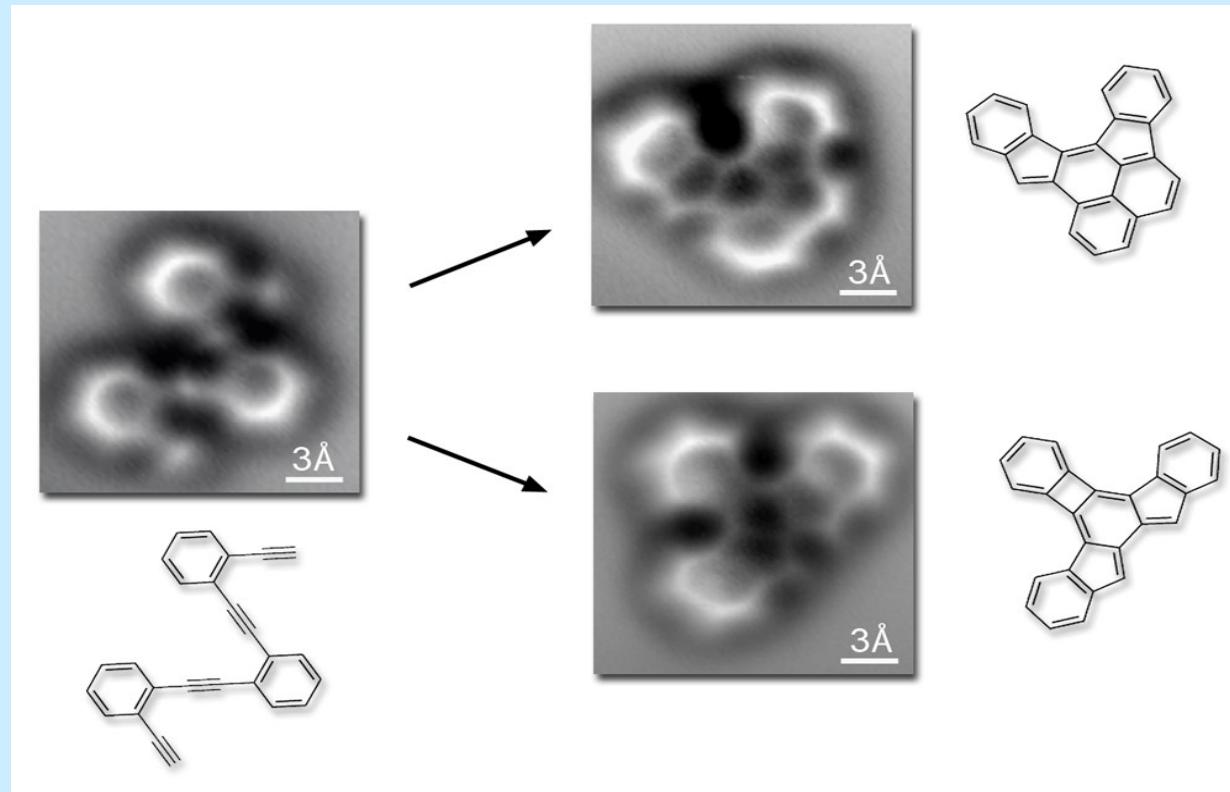
b



LES APPLICATIONS DE L'AFM

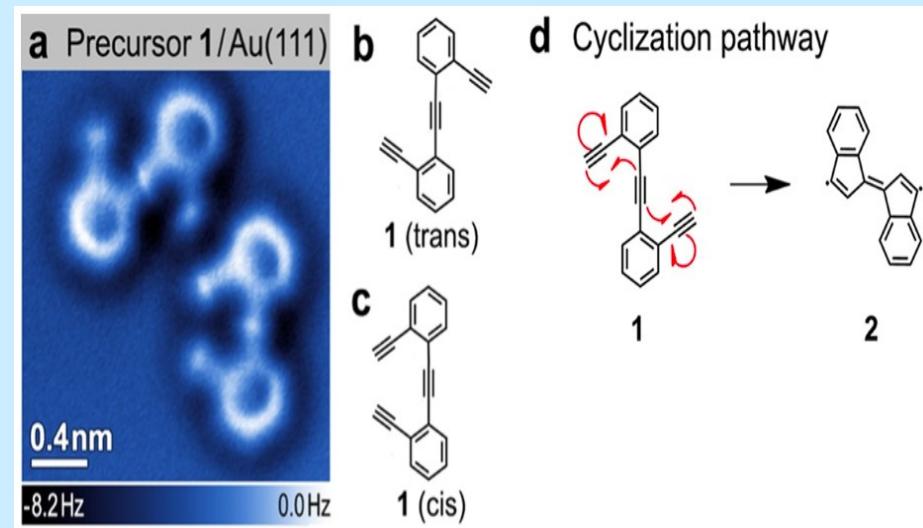
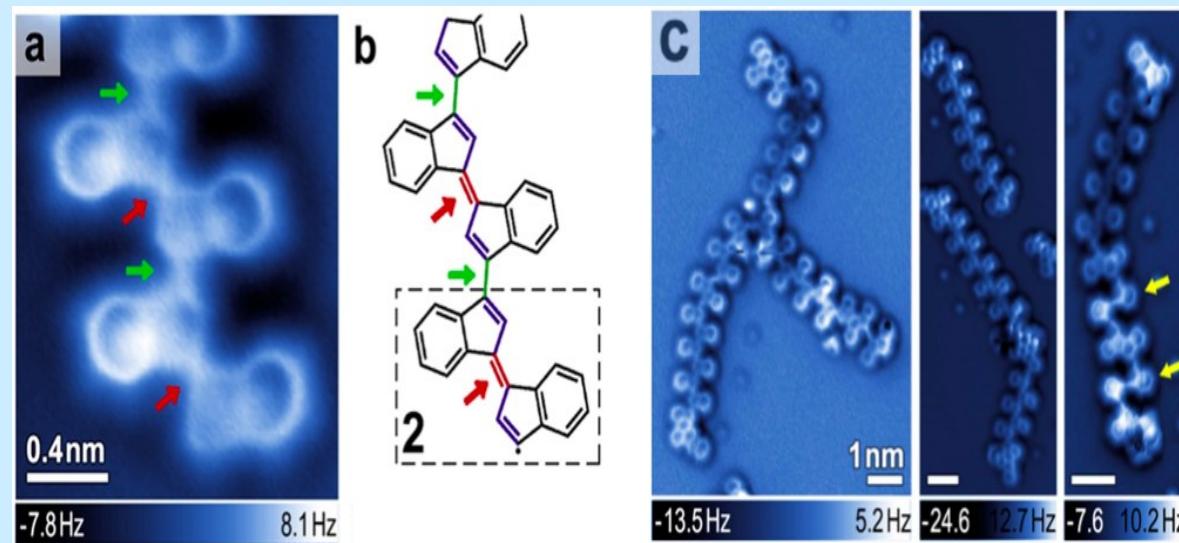
Les utilisations courantes

- ✿ On peut comprendre que se passe-t-il au niveau atomique lors d'une réaction chimique



2- Microscopie à Force Atomique (AFM)

LES APPLICATIONS DE L'AFM



Le microscope de force est maintenant couramment utilisé pour des analyses de routines dans les nombreux laboratoires. Pourtant ,loin de n'être qu'un simple système l'imagerie l'AFM peut aussi considéré comme l'élément de base d'instrument très divers et dont les applications peuvent aller de la physique fondamentale a la nano-technologie .

Des microscopies complémentaires

	MEB	M.O	AFM	MET
Informations principales	<ul style="list-style-type: none"> -Morphologie, effet de relief, rugosité, -Profondeur de champ -G x10 à x500 000 -Image de la répartition de l'inhomogénéité de composition (ss identification des éléments) - analyse élémentaire (EDS, WDS) 	<ul style="list-style-type: none"> -Morphologie, rugosité, -Réflexion et transmission -G x10 à 2000 -Image colorés -Image en lumière polarisée 	<ul style="list-style-type: none"> -Image en 3 dimensions (latéral XY, Hauteur Z) Topographie de surface et rugosité Possible à l'air, vide, liquide, matériaux moux Fenêtre image de 10nm à 150 µm magnétisme 	<ul style="list-style-type: none"> -morphologie, image par projection, donc sans relief G> 1.500.000 - Diffraction: détermination des espèces et/ou des structures cristallographiques
Informations absentes		<ul style="list-style-type: none"> - Pas de profondeur de champs 	<ul style="list-style-type: none"> - Pas de sensibilité chimique 	<ul style="list-style-type: none"> -Pas d'information de surface, - pas de profondeur de champs
Résolution latérale	De 10 à 50 nm en pratique. Dépendant de l'énergie, du courant et de type de MEB	<ul style="list-style-type: none"> - Info au micron, dépend de l'éclairage et de l'optique 	<ul style="list-style-type: none"> Contact: résolu. Atomique ou moléculaire Vibrant: <15 nm, 	0.15-0.3nm
Epaisseur concerné	1-100 nm	50-100 nm en réflexion quelques µm en transmission	<ul style="list-style-type: none"> -surface - Hauteur mesurée 0.1 nm – que 10µm 	Epaisseur de la préparation (100 nm)
Exigences principale de préparation	- vide, conducteur	<ul style="list-style-type: none"> -Observation brute possible --polissage conseillé 	<ul style="list-style-type: none"> -surface propre -conducteurs, semi-conducteurs et isolants Éviter les rugosités 	<ul style="list-style-type: none"> -échantillon mince <100nm -préparation « lourde »

CHAPITRE 5: ABSORPTION ATOMIQUE



Plan de cours

Introduction générale

Chapitre 1: Notions générales sur les rayonnements et la matière

Chapitre 2: Interaction rayonnements-matière

Chapitre 3: Spectrométrie des rayons X

Chapitre 4: Microscopie Electronique

Chapitre 5: Spectrométrie d'absorption atomique

Conclusion

INTRODUCTIO N

➤ L'absorption atomique ainsi que l'émission de flamme concernent des mesures sur un échantillon transformé en gaz atomique. Une température de 2000° à 3000° permet cette transformation.

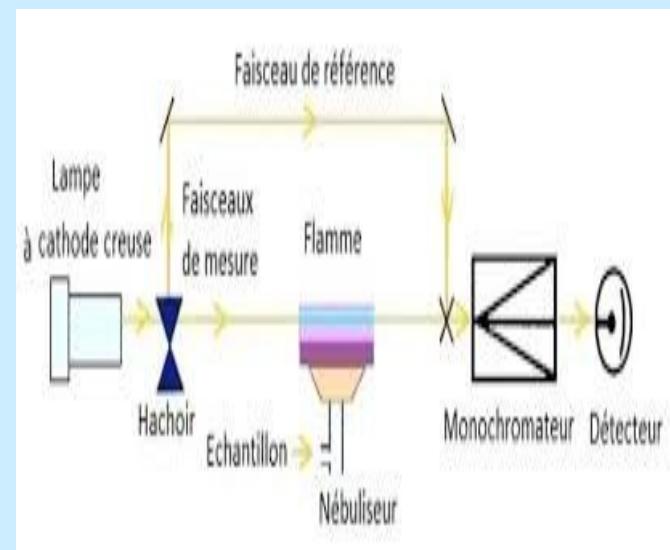
- ✓ L'absorption atomique est l'absorption, dans le domaine optique, des atomes restés à l'état fondamental.
- ✓ L'émission de flamme est l'émission lumineuse des atomes excités sous l'effet de la température.
- ✓ L'émission atomique est l'émission des atomes excités sous l'effet d'une température élevée.

2- PRINCIPE

- la solution contenant les ions à doser est aspirée à débit constant dans un nébuliseur pneumatique.
- Elle est ainsi envoyée sous forme d'un brouillard dans une flamme (acétylène/air).
- Les ions en solution vont passer à l'état d'atome (atomisation)

si la température de la flamme est suffisante. Dans certains cas, cette étape est difficile.
On envoie sur la flamme un rayonnement de longueur d'onde spécifique de l'atome à analyser.

- Un détecteur mesure la quantité de lumière absorbée
- Un signal électrique est produit en fonction de l'intensité lumineuse :
- le signal est traité et la quantité d'analyte dans l'échantillon est déterminée en fonction de l'absorbance mesurée



2-

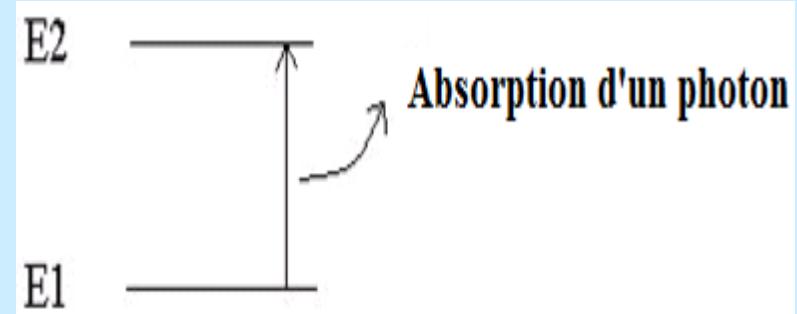
PRINCIPE

AAS basée sur la théorie de la quantification de l'énergie de l'atome.

- Son énergie varie au cours d'un passage d'un de ses électrons d'une orbite électronique à une autre :

$$\Delta E = h\nu$$

h = constante de Planck ; ν = fréquence du photon absorbé



- Les photons absorbés caractéristiques des éléments absorbants,
- leur quantité proportionnelle au nombre d'atomes d'élément absorbant selon la loi de distribution de Boltzmann,
- l'absorption permet de mesurer les concentrations des éléments à doser.
Chaque élément a un nombre précis d'électrons. Lors du procédé d'absorption atomique, l'énergie fournie à l'atome provient d'une source lumineuse.
- L'atome dans état fondamental absorbe l'énergie lumineuse à une longueur d'onde spécifique et passe à un état excité.
L'analyse par absorption atomique utilise la loi de Beer- Lambert.

INSTRUMENTATION DE BASE

Spectrométrie
d'absorption
atomique

Lampe à
cathode creuse

Atomiseur

Détecteur

Nébuliseur

Monochromateu
r

INSTRUMENTATION DE BASE

La lampe à cathode creuse

Lorsqu'on applique une différence de potentiel de quelques centaines de volts entre les deux électrodes, une décharge s'établit. Le gaz rare est alors ionisé et ces ions bombardent alors la cathode, arrachant des atomes à celle ci. Ces atomes sont donc libres et sont excités par chocs



INSTRUMENTATION DE BASE

Le nébuliseur

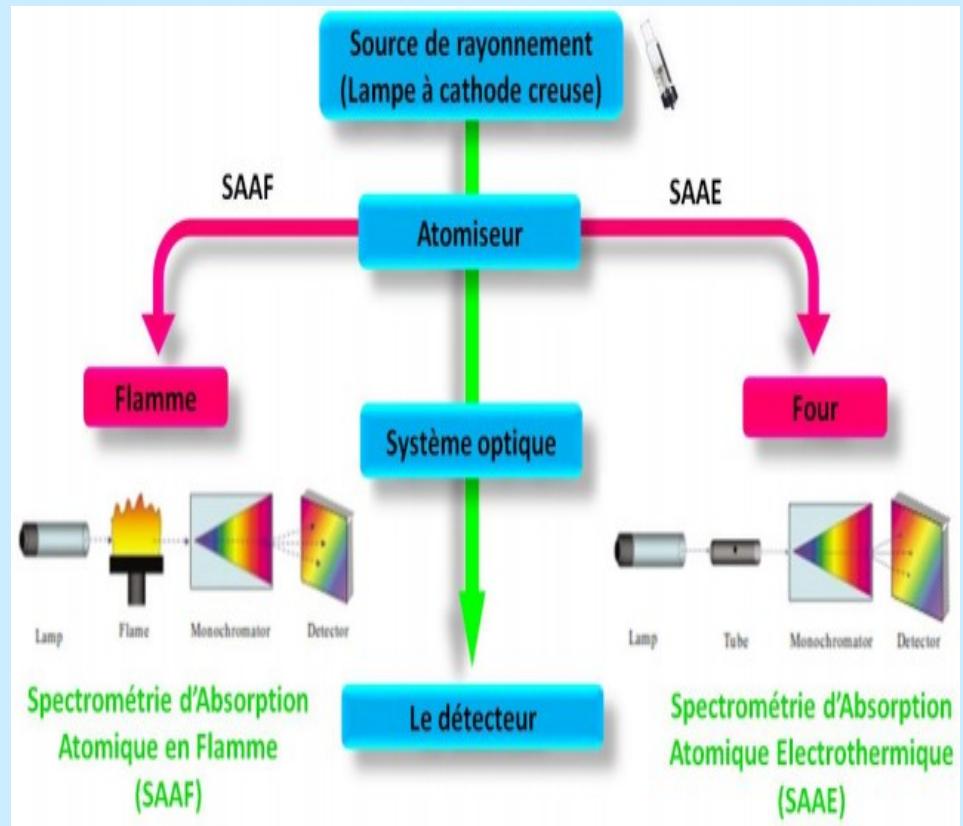
L'échantillon à analyser est en solution. Celle-ci est aspirée au moyen d'un capillaire par le nébuliseur. A l'orifice du nébuliseur, du fait de l'éjection d'un gaz à grande vitesse, il se crée une dépression. La solution d'analyse est alors aspirée dans le capillaire et à la sortie, elle est pulvérisée en un aérosol constitué de fines gouttelettes. Cet aérosol pénètre alors dans la chambre de nébulisation dont le rôle est de faire éclater les gouttelettes et d'éliminer les plus grosses. Ce brouillard homogène pénètre alors dans le brûleur.



INSTRUMENTATION DE BASE

L'atomiseur

L'atomisation consiste à séparer les particules en molécules individuelles et à briser les molécules en atomes. Cela se fait en exposant l'analyse à des températures élevées dans une flamme ou un four à graphite



INSTRUMENTATION DE BASE

atomisation à flamme

pour créer une flamme, nous devons mélanger un gaz oxydant et un gaz combustible. L'aérosol pénètre dans le brûleur puis dans la flamme. Au bout d'un certain parcours au seuil de la flamme, le solvant de la gouttelette est éliminé, il reste les sels ou particules solides qui sont alors fondus, vaporisés puis atomisés.

le Four en graphite

Le four de graphite chauffé électriquement offre une plus grande sensibilité de la flamme et nécessite moins d'échantillon pour cela une alimentation est utilisée pour faire passer un courant à travers le tube de graphite ce qui entraîne un chauffage résistif.

INSTRUMENTATION DE BASE

Monochromateur

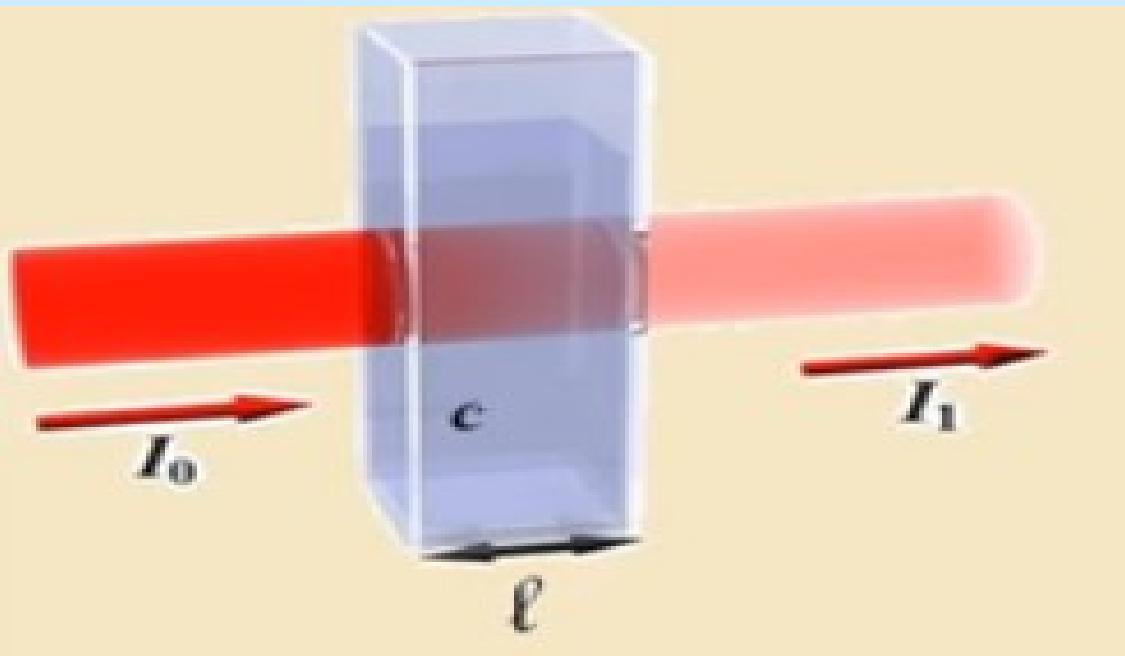
Un monochromateur permet de sélectionner la radiation monochromatique choisie, le monochromateur est placé non pas avant la flamme, mais après celle-ci, cette position permet en effet d'éliminer une grande partie du spectre émis par la flamme en même temps que les autres raies du spectre de la source

Le détecteur

On utilise un photomultiplicateur comme détecteur dans les spectromètres d'absorption atomique le signal de sortie du détecteur est enregistré par un système de lecture adapté pour un rayonnement reçu par le détecteur provenant de la raie choisie.

LOI D'ABSORPTION ATOMIQUE

La loi de Beer-Lambert (ou de Bouguer) est une relation reliant l'absorption de la lumière aux propriétés des milieux qu'elle traverse.



I_0 : Intensité de la lumière incidente

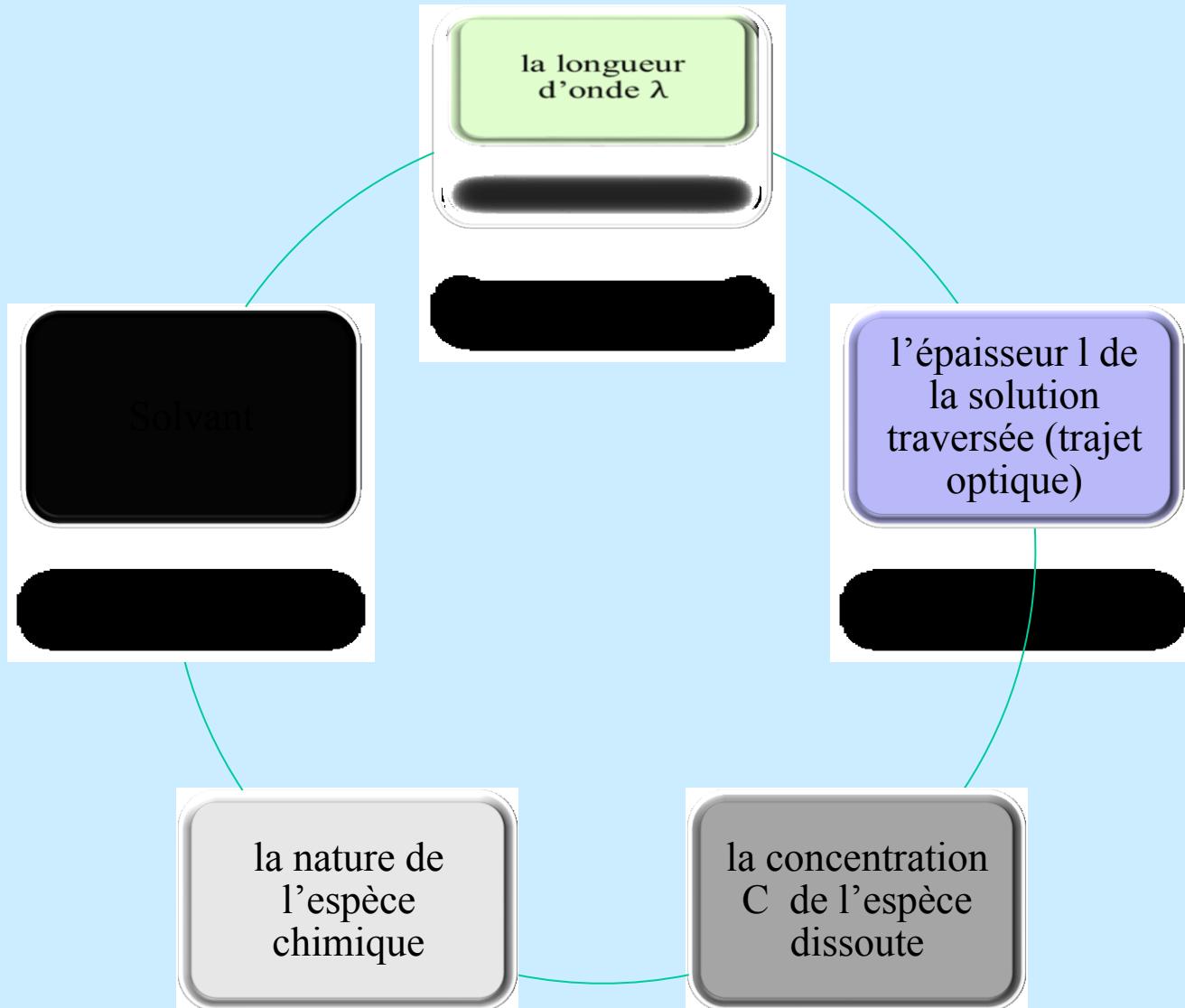
I_1 : Intensité de la lumière transmise

C : concentration molaire d'une solution

l : Longueur de solution traversée par la lumière

LOI D'ABSORPTION ATOMIQUE

L'absorbance A d'une solution dépend de plusieurs paramètres :



LOI D'ABSORPTION ATOMIQUE

Pour une longueur d'onde λ fixée, l'absorbance A d'une solution est proportionnelle à l'épaisseur l et à la concentration C

té)

$$A = \epsilon \cdot l.$$

C

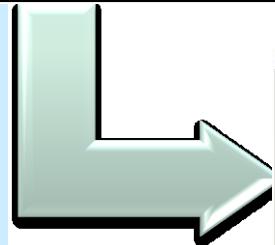
C

$$A = \epsilon \cdot l.$$

LOI D'ABSORPTION ATOMIQUE

La loi de Beer- Lambert est valable pour :

Les solutions dont
la concentration
est de l'ordre de
 10^{-4}mol.L^{-1}



Les solutions
homogènes



Des solutions dans
lesquelles le soluté
ne réagit pas sous
l'action de la lumière
incidente

PERTURBATIONS

Un élément est dosé par absorption de sa raie la plus intense. Cependant, plusieurs facteurs peuvent affecter la position des raies donc conduire à des dosages inexacts.

Les interférences perturbant l'analyse sont de quatre types :

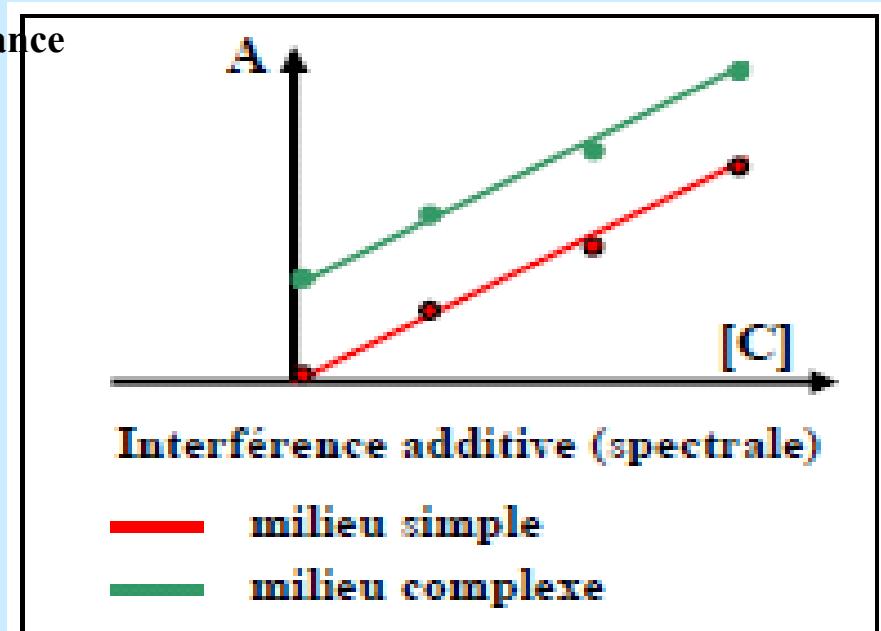
- ✓ chimique,
- ✓ d'ionisation,
- ✓ physique,
- ✓ spectrale.

Perturbations spectrales = absorptions non spécifiques

Ces phénomènes ont leur siège dans la source d'atomisation et affectent la mesure spectrale d'absorbance de l'analyse :

- par superposition de raies : raie de l'élément à doser et raie appartenant à un autre élément
- par superposition d'absorbances provenant de molécules
- par la diffusion de la lumière incidente sur des particules solides ou liquides présentes dans l'atomiseur.

Elles se traduisent souvent par une translation de la droite d'étalonnage établie en milieu complexe, par rapport à celle obtenue en milieu simple (interférences additives).



PERTURBATIONS

Perturbations physiques

On fait une mesure à la longueur d'onde de la raie de résonance.

→ On a l'absorption atomique, et la diffusion de la lumière par les particules.

On se place à une longueur d'onde complètement différente de la raie de résonance :

→ Le métal n'absorbe plus. Mais il y a toujours la diffusion de la lumière par les particules qui s'insolubilisent.

On fait la différence des 2 mesures : d'où l'absorption du métal que l'on veut doser

Elles sont dues au fait que certains sels métalliques sont difficiles à atomiser, ou qu'ils forment des oxydes réfractaires dans la flamme. --L'anion qui accompagne le cation que l'on dose joue un rôle important dans ce cadre : Exemple : Le CaCl₂ est plus facile à atomiser, donc plus facile à doser que du Ca sous forme de Ca₃(PO₄)₂ : phosphate tricalcique.

Donc, on n'utilise jamais l'acide phosphorique comme acide redissoudre les échantillons après minéralisation, car il forme des phosphates difficiles à atomiser

Les interférences d'ionisation se rencontrent lorsque l'analyte est un élément facilement ionisable, car tout atome qui s'ionise ne peut plus être dosé. On choisit donc des conditions de température qui permettent d'éviter l'ionisation. Cependant, on ne peut pas toujours l'éviter : la présence d'un autre élément plus facilement ionisable modifie l'équilibre d'ionisation de l'analyte. Il peut être ajouté sciemment afin de diminuer l'ionisation de l'analyte et donc accroître l'absorbance

Perturbations chimiques

Perturbations d'ionisation

CORRECTION DES PERTURBATIONS

Correction des interférences spectrales

Le rôle des correcteurs est de mesurer automatiquement les absorbances non spécifiques dues aux interférents en tout genre afin de les soustraire de l'absorbance. Lors des réglages préliminaires de l'appareil (c.à.d. en l'absence d'échantillon), il faut ajuster $\log(I_0/I) = 0$ si on veut obtenir une mesure correcte.

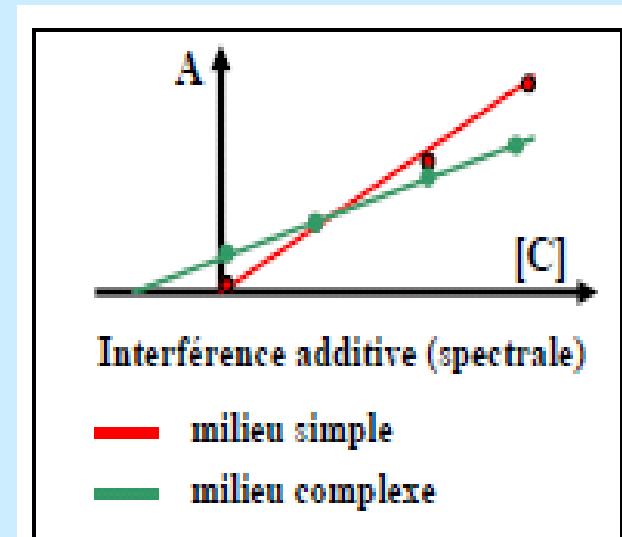
Correction des interférences physiques

On fait une mesure à la longueur d'onde de la raie de résonance.
On a l'absorption atomique, et la diffusion de la lumière par les particules.

On se place à une longueur d'onde complètement différente de la raie de résonance :

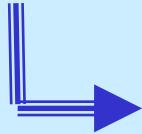
Le métal n'absorbe plus. Mais il y a toujours la diffusion de la lumière par les particules qui s'insolubilisent.

On fait la différence des 2 mesures : d'où l'absorption du métal que l'on veut doser.²



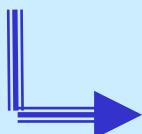
CORRECTION DES PERTURBATIONS

Correction des interférences chimiques



Il faudra faire l'étalonnage et les dosages sous la même forme saline ; par exemple, si on dose du Ca dans CaCl₂, on prendra CaCl₂ pour faire la gamme d'étalonnage.

Correction des interférences d'ionisation



-Si on veut doser les alcalino-terreux (ex : Ca), pour éviter l'ionisation, on ajoute dans la solution à doser des éléments qui s'ionisent davantage (ex : un alcalin)

Le Ca est protégé.

- Pour doser les alcalins, il existe un élément qui s'ionise plus facilement qu'eux : un sel de tantale.

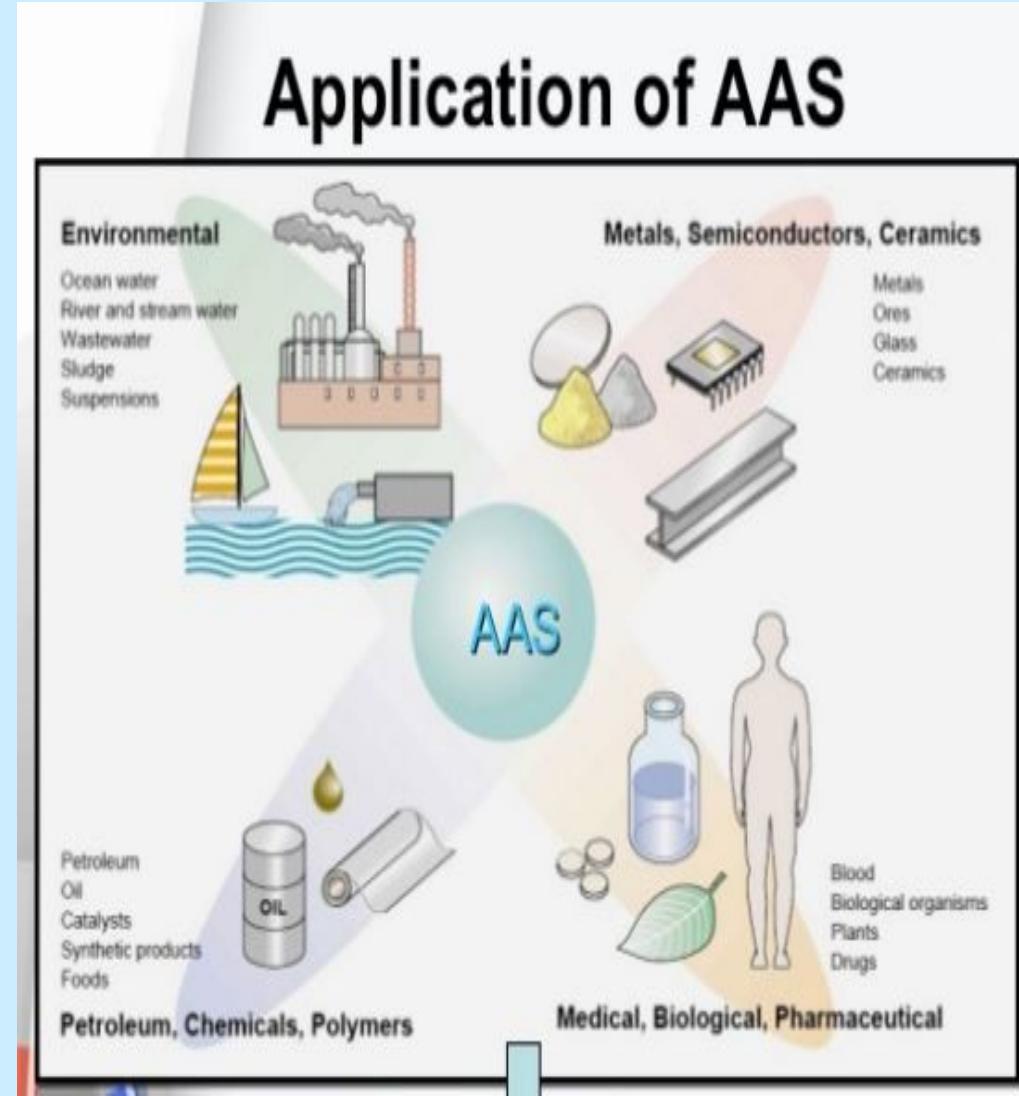
Il y a protection de l'alcalin, car ce sel supporte l'ionisation

QUELQUE APPLICATIONS

La spectrophotométrie d'absorption atomique est essentiellement une méthode d'analyse quantitative qui convient beaucoup mieux à la détermination des traces qu'à celle des composants majeurs.

La spectrométrie d'absorption atomique permet le dosage de nombreux matériaux inorganiques (roches et minérais, métaux et alliages...). Elle est donc très adaptée à l'étude du matériel archéologique.

Elle permet aussi de quantifier les éléments métalliques en solutions (Gestion des déchets).



QUELQUE APPLICATIONS

Citons quelques exemples :

- l'analyse des constituants majeurs et mineurs de céramiques archéologiques
- le dosage du Ca, Sr, Zn dans les os
- l'analyse des éléments traces pour identification des pierres
- la dégradation des verre
- dosage des particules métalliques (Cu, Fe...) dans le papier
- l'analyse des eaux
- l'analyse des tissus végétaux et animaux, des liquides biologiques
- l'analyse des aliments et boissons,
- l'analyse des sols, engrais et sédiments
- l'analyse des produits industriels

QUELQUE APPLICATIONS

□ Avantages :

- ❖ **haute sensibilité**
- ❖ **grande spécificité**
- ❖ **Rapidité**
- ❖ **faible quantité de substance nécessaire (1 mL de la solution peut suffire) et facilité de préparation de solutions étalons**

□ Inconvénients :

- ❖ **nécessité d'utiliser pour chaque élément à doser une source caractéristique**
- ❖ **technique d'analyse destructrice**
- ❖ **domaine d'application limité presque exclusivement aux métaux (Cu, Zn, Pb, Cr, Fe, Cd, etc....)**
- ❖ **nécessité d'avoir des concentrations assez faibles.**

CONCLUSION

La sensibilité de la spectroscopie d'absorption atomique est déterminée exclusivement par la source de rayonnement et l'atomiseur. Puisque les lampes utilisées usuellement ont la même largeur de raies, la plus grande différence de sensibilité entre les différents types de spectromètres d'absorption est attribuable au type d'atomiseur.

Tous les métaux et métalloïdes peuvent être déterminés par AAS, Par contre, les limitations techniques empêchent la détection des gaz nobles, des halogènes, du soufre, du carbone de l'azote et de l'oxygène. Bref, une analyse qualitative et quantitative de 70 éléments est possible. Le processus d'analyse est destructif et cette méthode de spectrométrie n'est pas optimisée pour l'analyse simultanée d'éléments. Cependant le coût de l'instrumentation est relativement faible par rapport à celui de la spectroscopie d'émission

FIN

