



Université Mohamed Khider - Biskra
Faculté des Sciences et de la technologie
Département de Génie Civil et Hydraulique



Matière: Méthode expérimentale
Master 1: Matériaux de construction

**Analyses par spectrométrie de fluorescence X (XRF)
et/ou par diffraction des rayons X (DRX).**

Présenté par :
Dr. IZEMMOUREN Ouarda



Introduction



La fluorescence X et la diffraction des rayons X sont deux techniques souvent utilisées pour l'analyse élémentaire de matériaux et de poudres minérales (sables, sédiments, ciments, poussières...).

Diffraction des rayons X (DRX).



Technique de base de la caractérisation des matériaux, la diffraction de rayons X permet la détermination **des phases minérales micro et poly-cristallines des matériaux**. Cette méthode n'est applicable qu'à des matériaux composés d'un nombre relativement important **de cristaux** aux orientations non préférentielles (céramiques, roches et monocristaux).

Diffraction des rayons X (DRX).

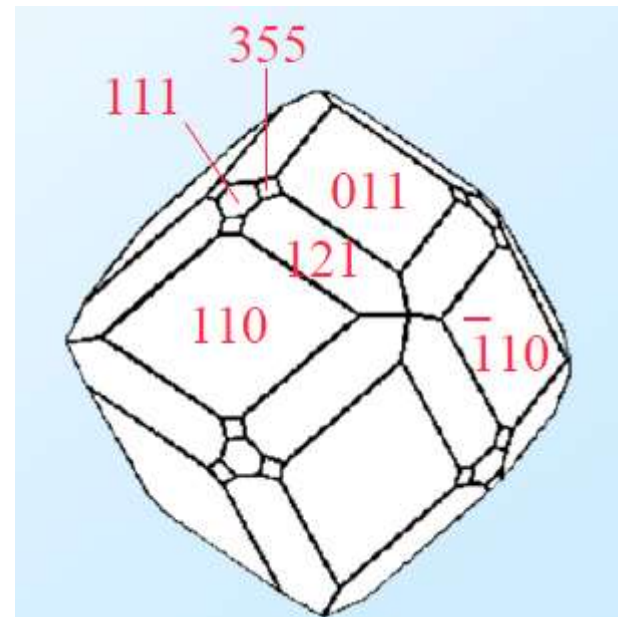
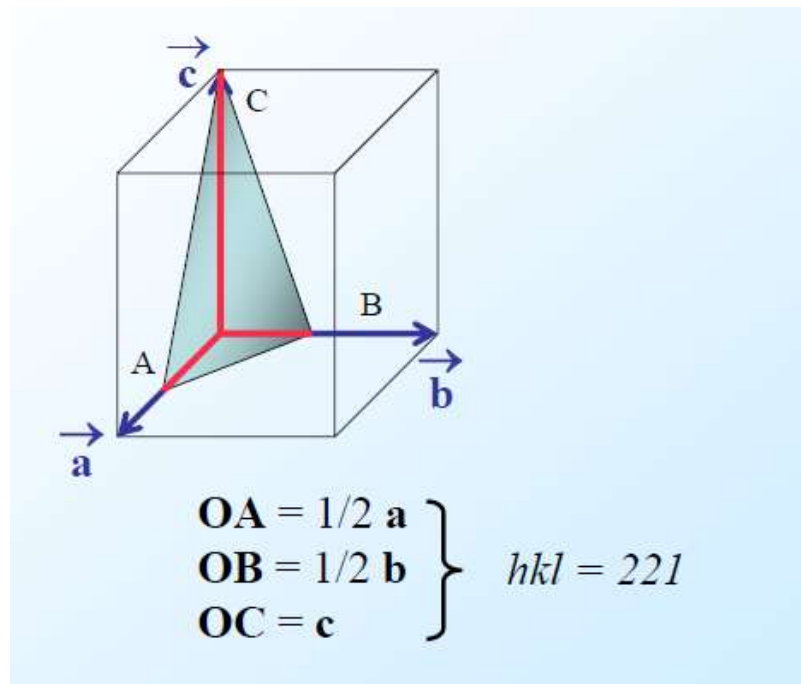


Les domaines d'application de la diffraction par Rayon X sont très variés et peuvent concerner aussi la recherche (**valider un nouveau matériau, une réaction chimique ou physique, étudier des roches, ou des structures protéiques...**), l'industrie (**contrôle qualité d'un produit**) ou l'art (**analyse de peinture**).

Diffraction des rayons X (DRX).

Rappel sur les plans cristallographiques

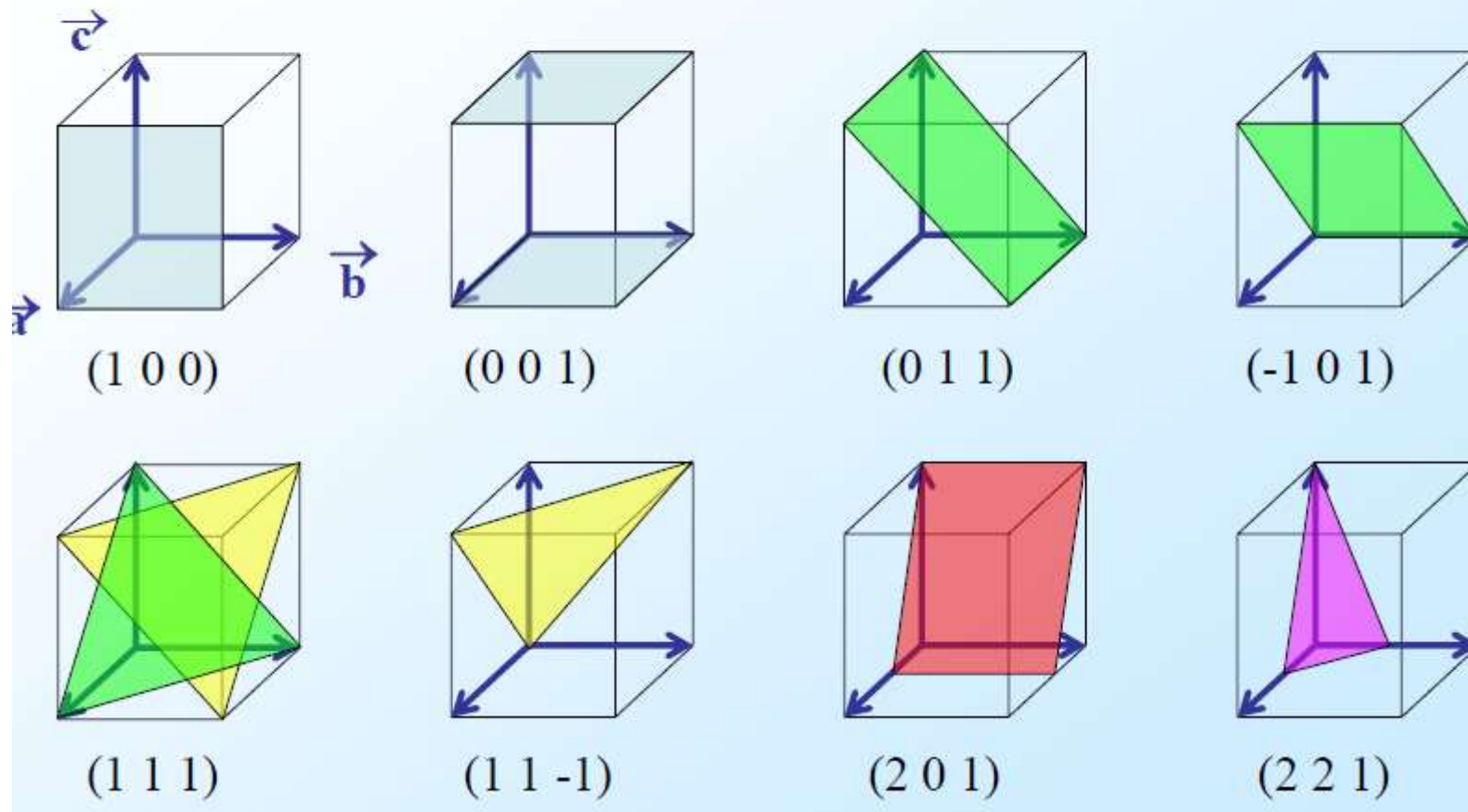
Les indices de Miller pour designer les faces de cristal



Diffraction des rayons X (DRX).

Plans cristallographiques

- Exemples :



Diffraction des rayons X (DRX).

Comment voir la structure de la matière?

- Pour voir un objet de taille d il faut un rayonnement dont la longueur d'onde associée λ est telle que : $\lambda < d$

*exemple : avec la lumière visible,
la résolution limite est de l'ordre de $0.5 \mu\text{m}$*



- Pour observer la structure de la matière à l'échelle atomique il faut donc un rayonnement tel que $\lambda \approx 0.1 \text{ nm}$
- Rayonnement électromagnétique avec $\lambda \approx 0.1 \text{ nm}$: rayons X
- Problème : on ne sait pas faire de microscope à rayons X

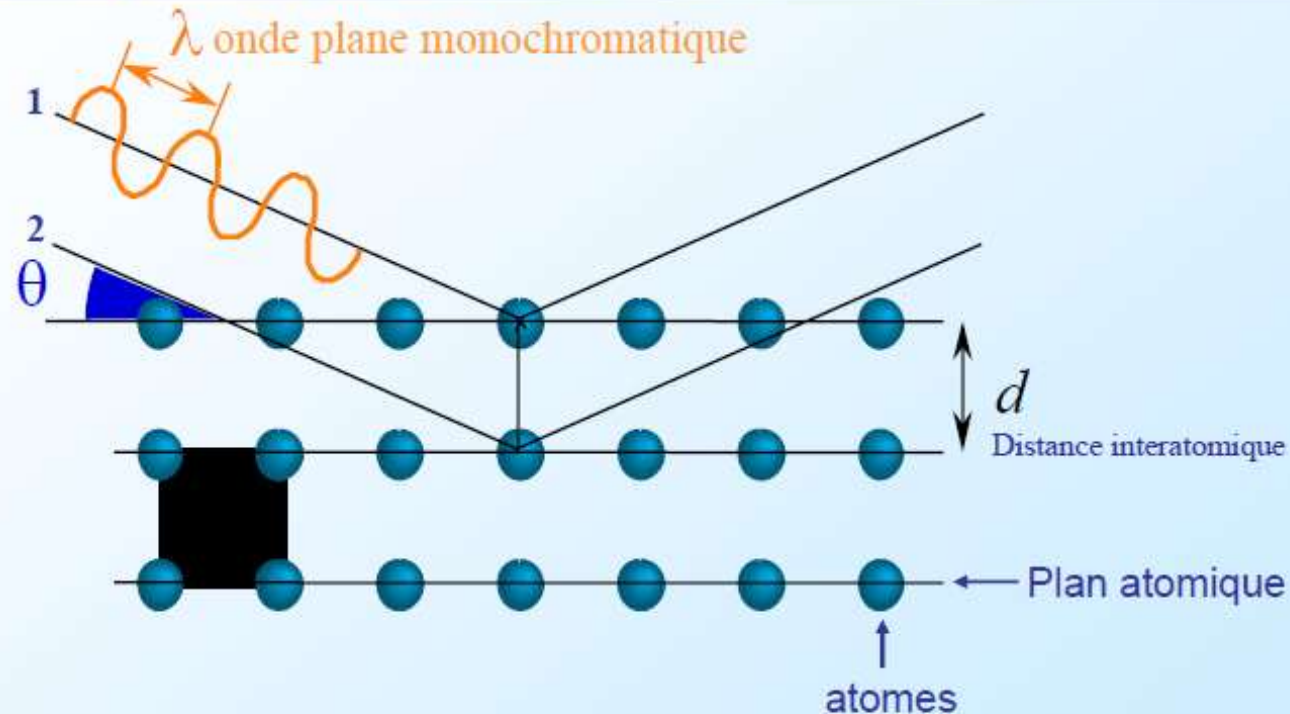
Diffraction des rayons X (DRX).

PRINCIPE DE LA METHODE

La diffractométrie de rayons X est une technique d'analyse basée sur la diffraction des rayons X par la matière. La méthode générale consiste à bombarder l'échantillon avec des rayons X, et à analyser l'intensité des rayons X qui est diffusée selon l'orientation dans l'espace. Les rayons X diffusés interfèrent entre eux, l'intensité présente donc des *maxima* dans certaines directions, on parle de phénomène de «diffraction». **On enregistre l'intensité détectée en fonction de l'angle de déviation 2θ du faisceau.**

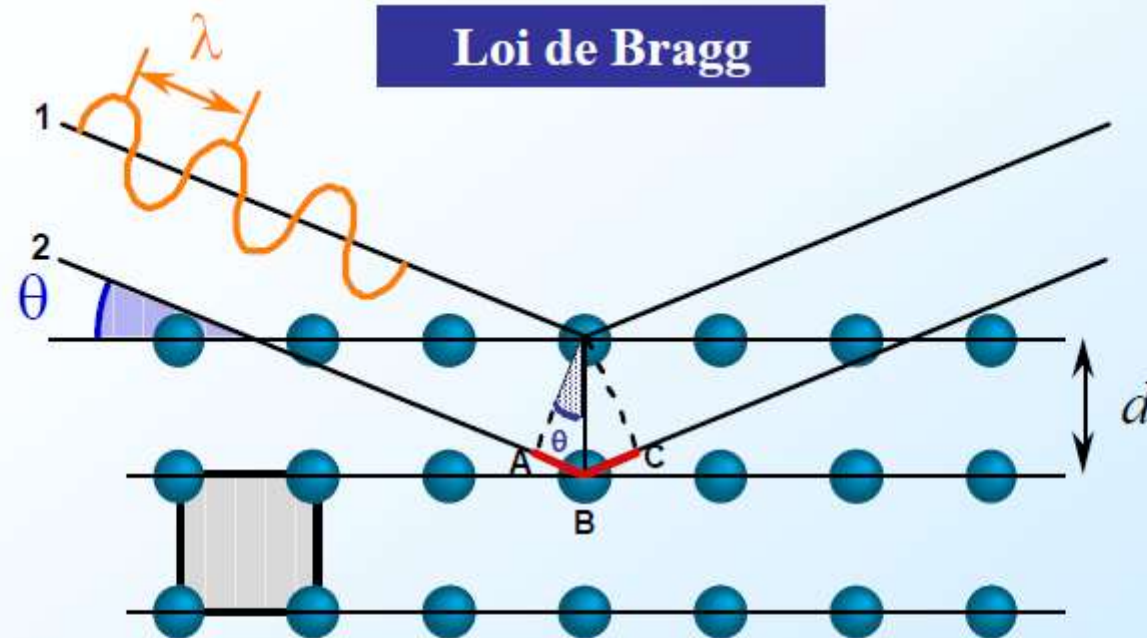
Diffraction des rayons X (DRX).

Diffraction des rayons X par deux plans atomiques parallèles
Quelles sont les conditions de diffraction ?



Les ondes 1 et 2 interfèrent constructivement (cad qu'elles donnent naissance à un pic de diffraction sur le détecteur) si la différence de chemin parcouru entre elles est $\delta = n \lambda$.

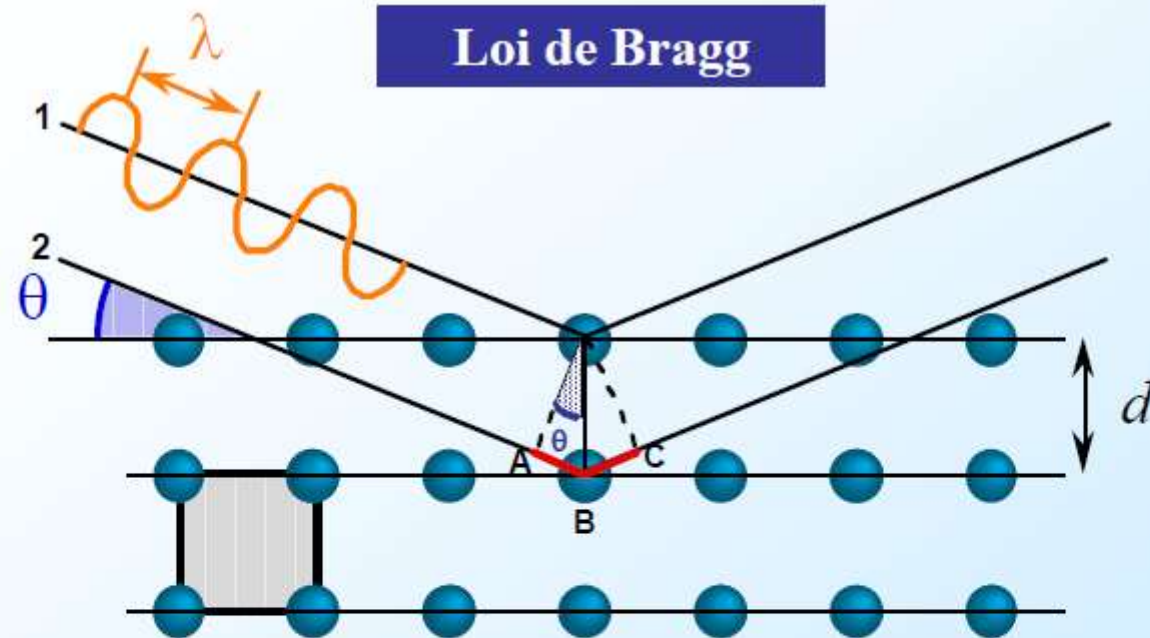
Diffraction des rayons X (DRX).



Démontrer la Loi de Bragg qui donnent la relation entre θ et d au niveau d'un pic de diffraction

Rappel
 $\delta = n \lambda$

Diffraction des rayons X (DRX).



Différence de chemin parcouru entre les ondes 1 et 2: $\delta = AB + BC = 2 AB$

or $AB = d \sin \theta$

donc $\delta = 2 d \sin \theta$

Interférences constructives si différence de chemin parcouru = $n \lambda$

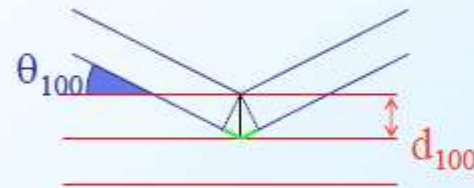
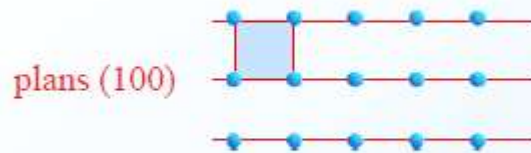
donc

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

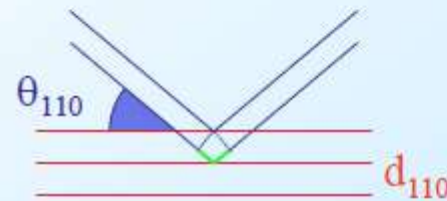
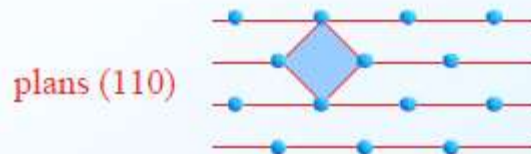
(Loi de BRAGG)

Diffraction des rayons X (DRX).

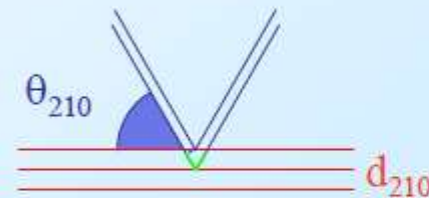
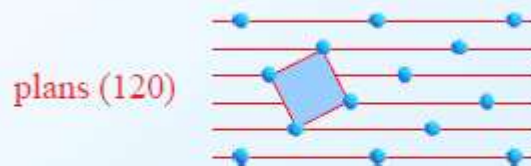
Mesure des distances interréticulaires



$$2 d_{100} \sin \theta_{100} = \lambda$$



$$2 d_{110} \sin \theta_{110} = \lambda$$

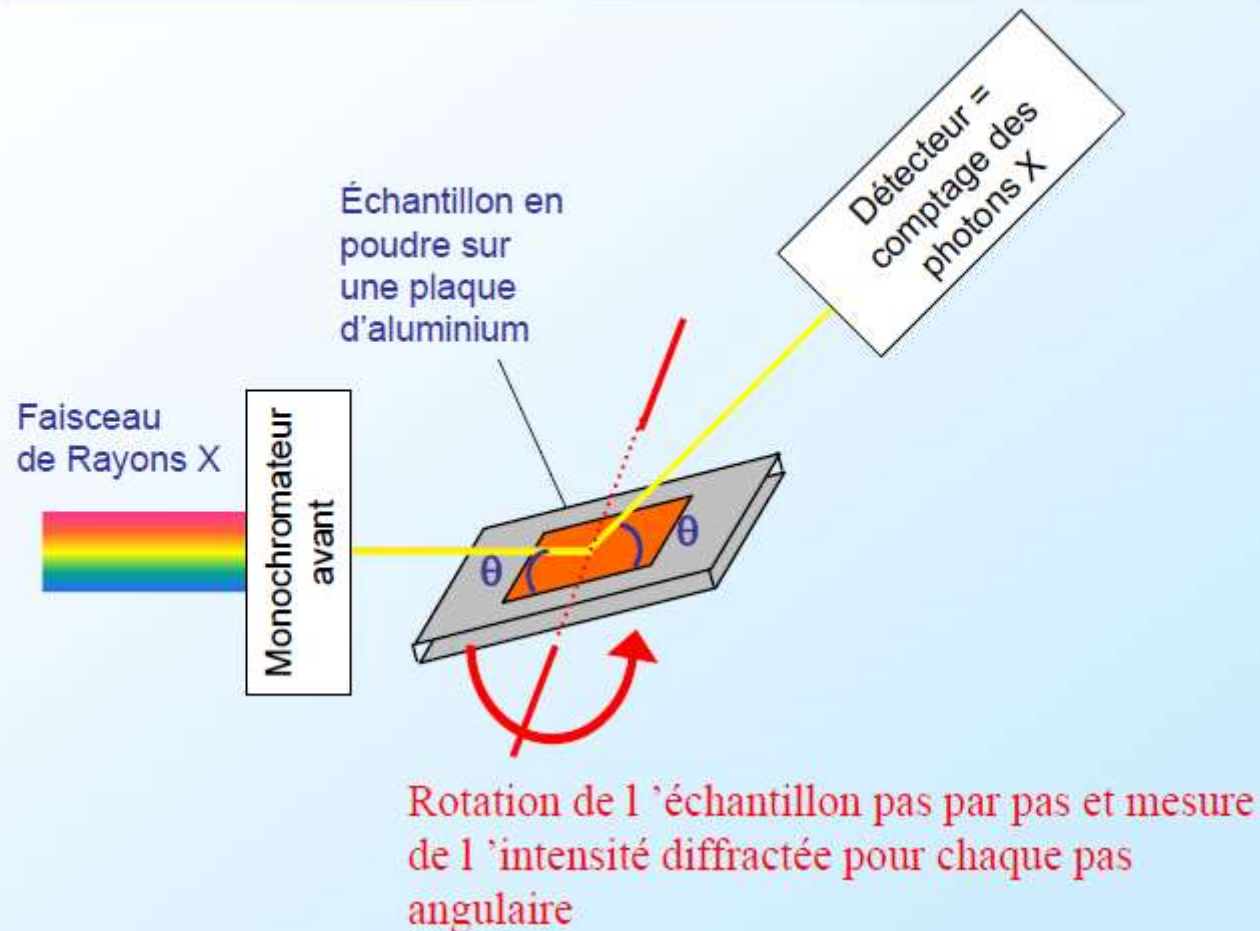


$$2 d_{210} \sin \theta_{210} = \lambda$$

⇒ en faisant varier l'orientation du cristal par rapport au faisceau de rayons X, on peut mesurer plusieurs d_{hkl}

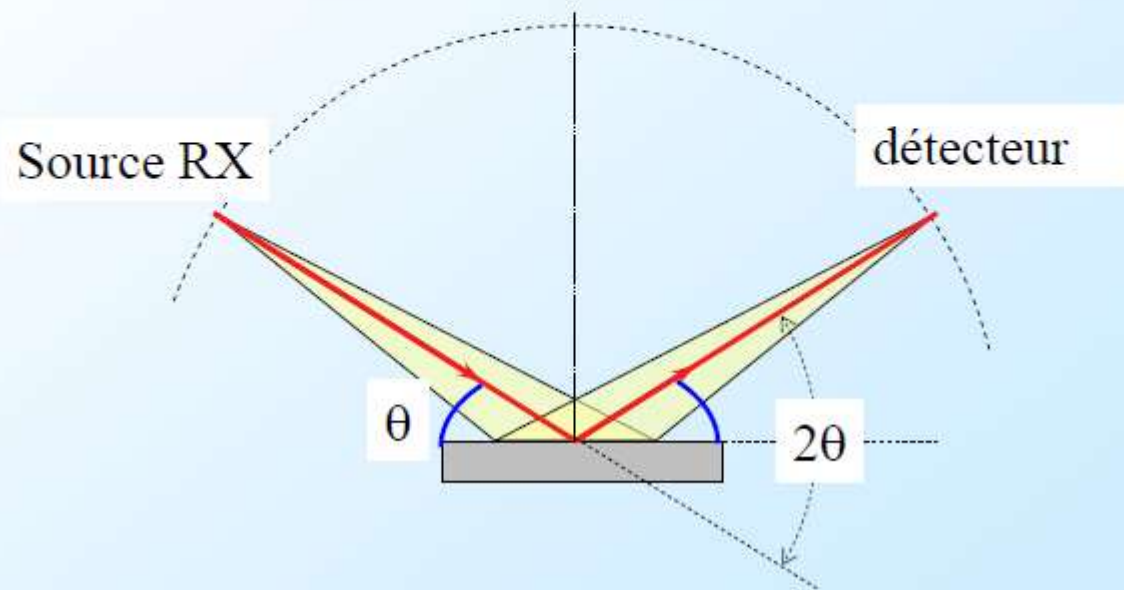
Diffraction des rayons X (DRX).

Schéma de principe du diffractomètre de rayons X étude en réflexion



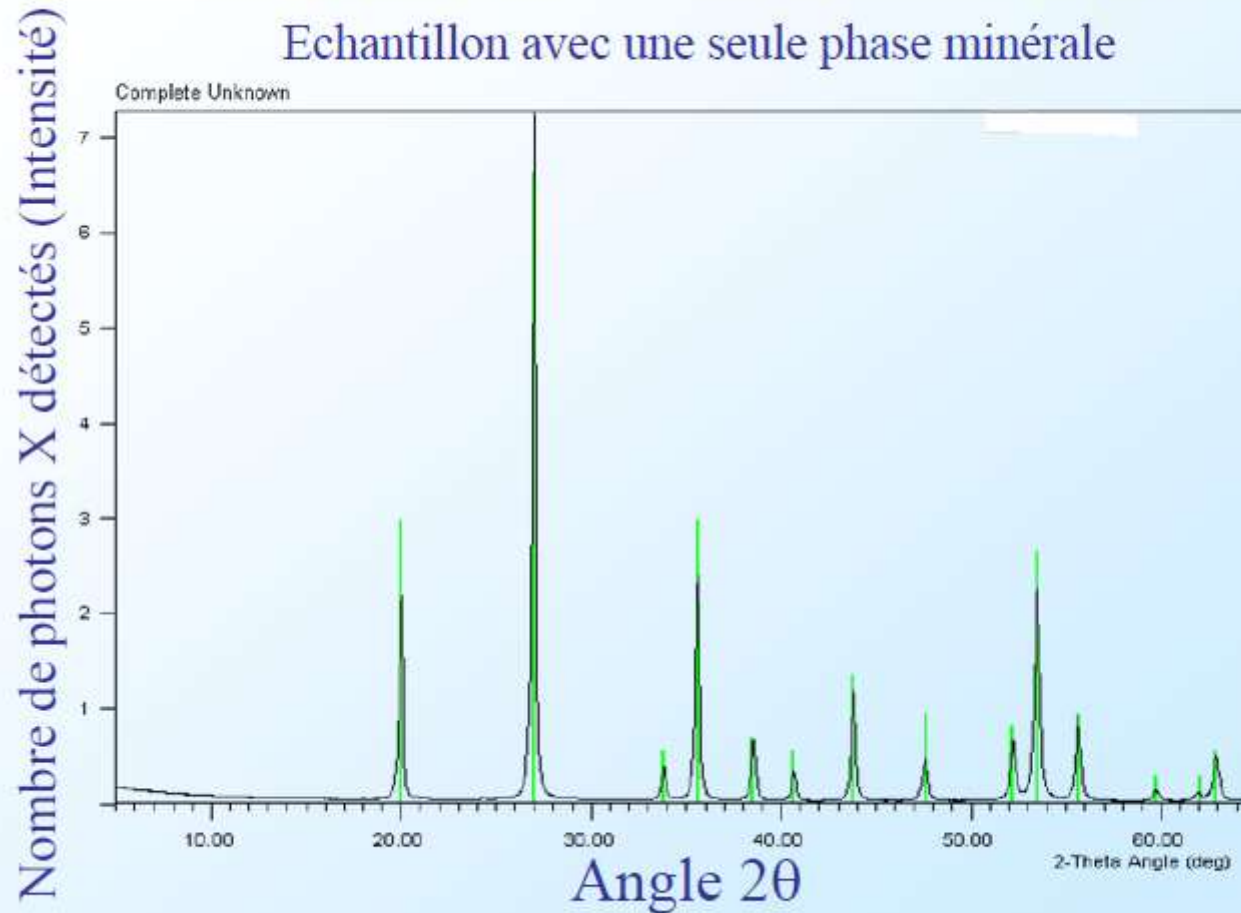
Diffraction des rayons X (DRX).

Schéma de principe du diffractomètre de rayons X:
Autre représentation



Diffraction des rayons X (DRX).

Résultat d'une expérience de diffraction des rayons X

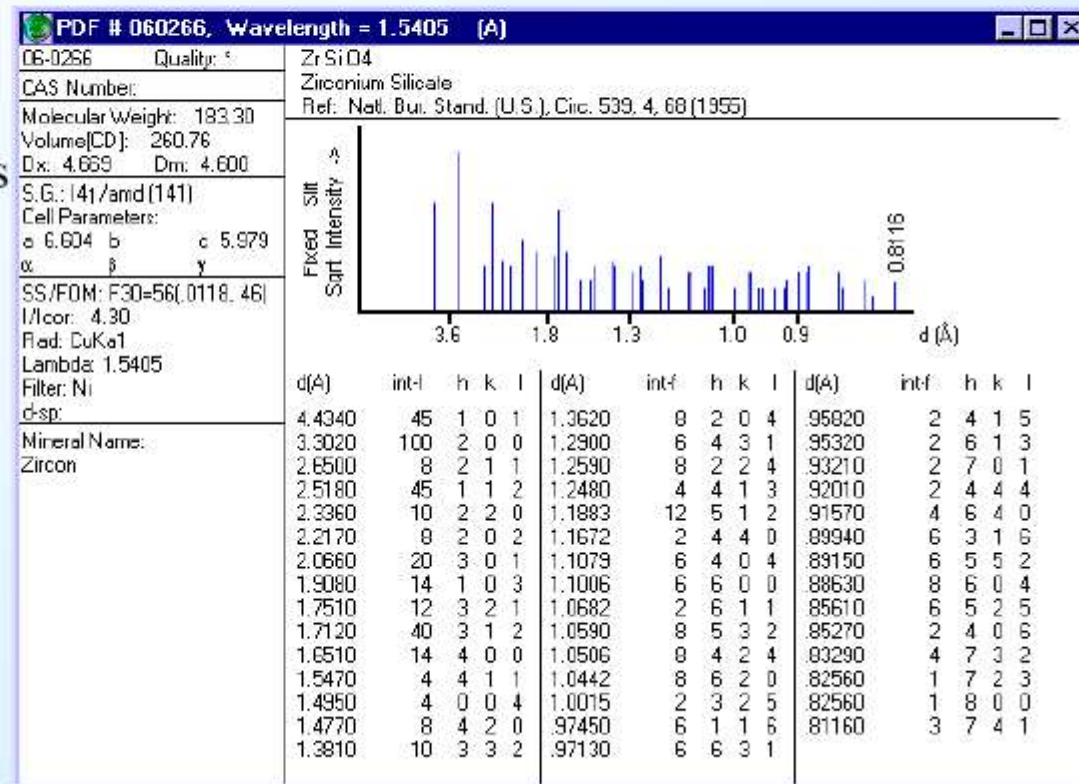


Comment expliquer ces pics?

Diffraction des rayons X (DRX).

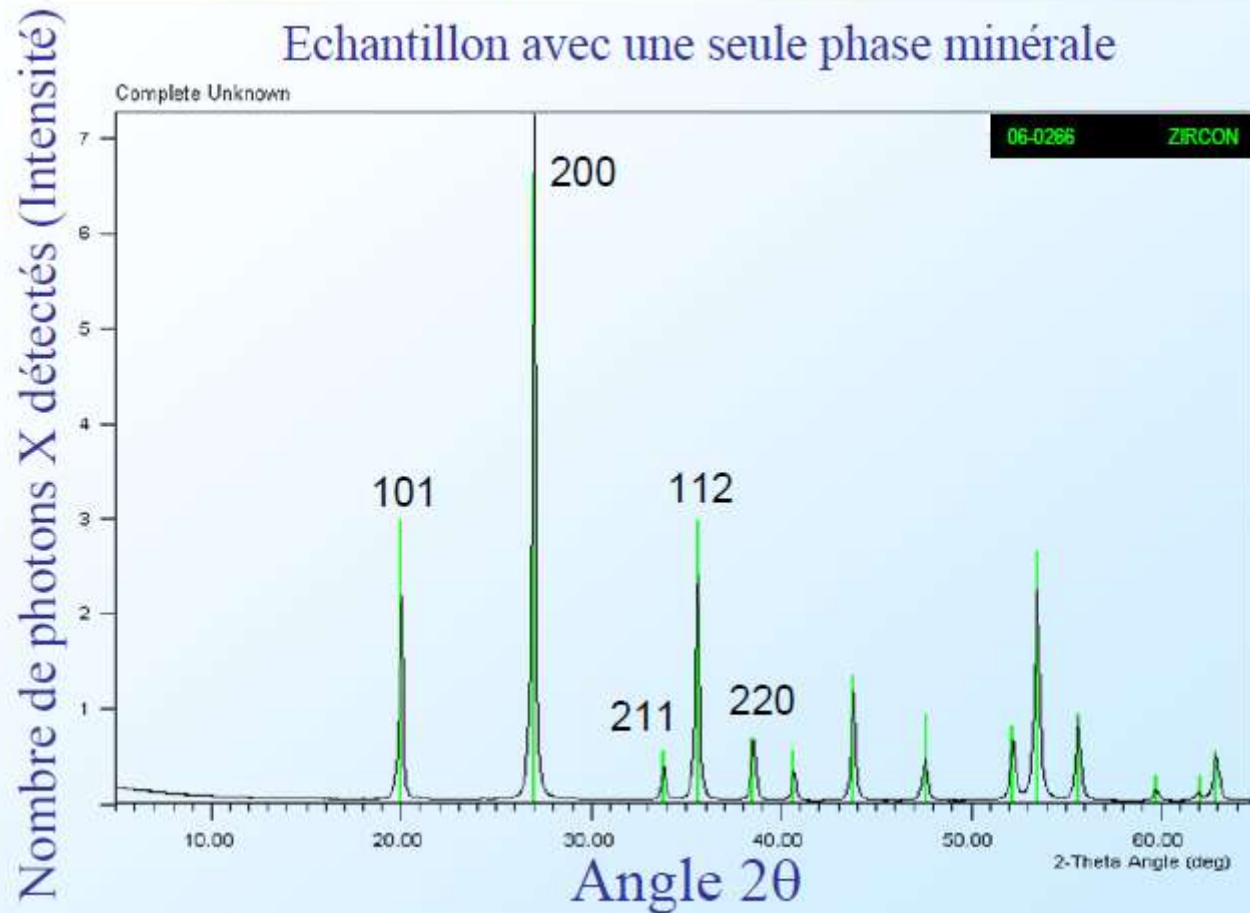
La position des pics et leur intensité relative permet de remonter à la nature du minéral grâce à des bases de données

300 000 composés :
 - inorganiques
 - organiques



Diffraction des rayons X (DRX).

Résultat d'une expérience de diffraction des rayons X



Comment expliquer ces pics?

Diffraction des rayons X (DRX).

Détection et identification de phases minérales Principe

Structure cristalline :

- Groupe d'espace
 - Paramètres de maille
- } \Rightarrow Pics de diffraction à des angles bien précis

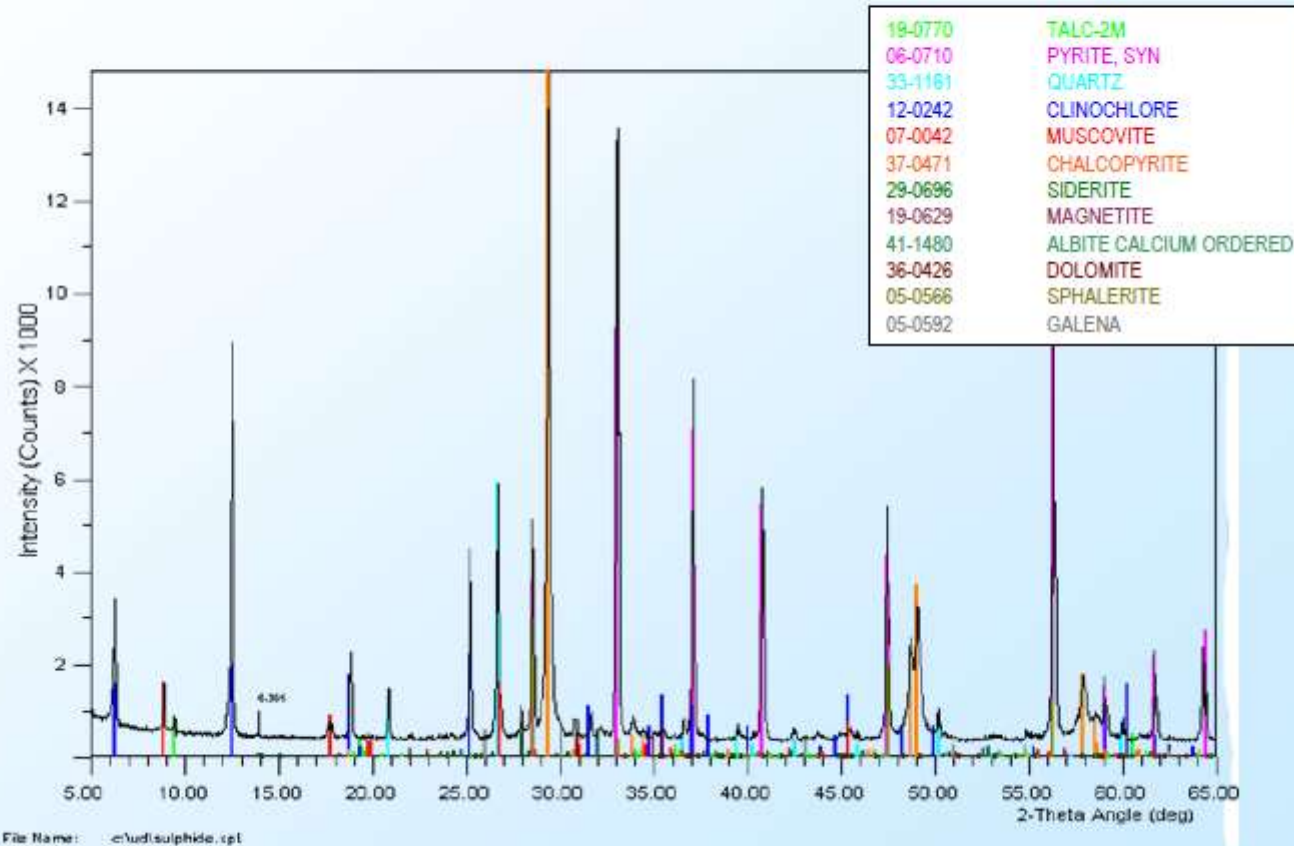
• Nature des atomes
et positions

Intensité relative des pics de diffraction
C'est le nuage électronique
des atomes constituant le cristal
qui diffuse les rayons X

En théorie : une structure \Leftrightarrow un diagramme

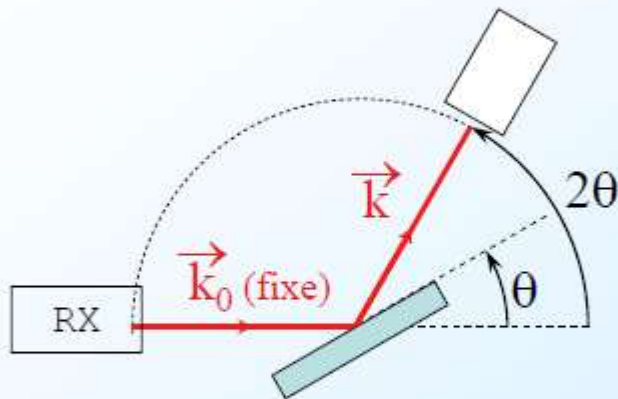
Diffraction des rayons X (DRX).

Cela marche aussi pour un mélange de plusieurs phases minérales



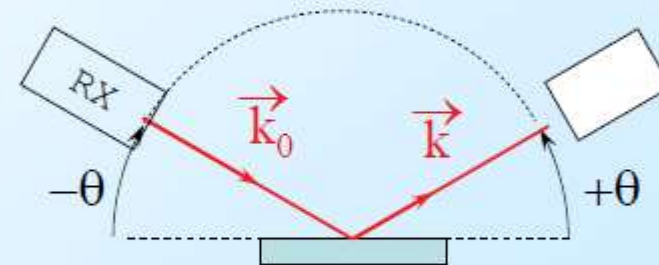
Diffraction des rayons X (DRX).

Différents types de montage pour acquérir un diffractogramme



Montage $\theta - 2\theta$

- Source RX fixe
- détecteur mobile (2θ)
- échantillon mobile (θ)

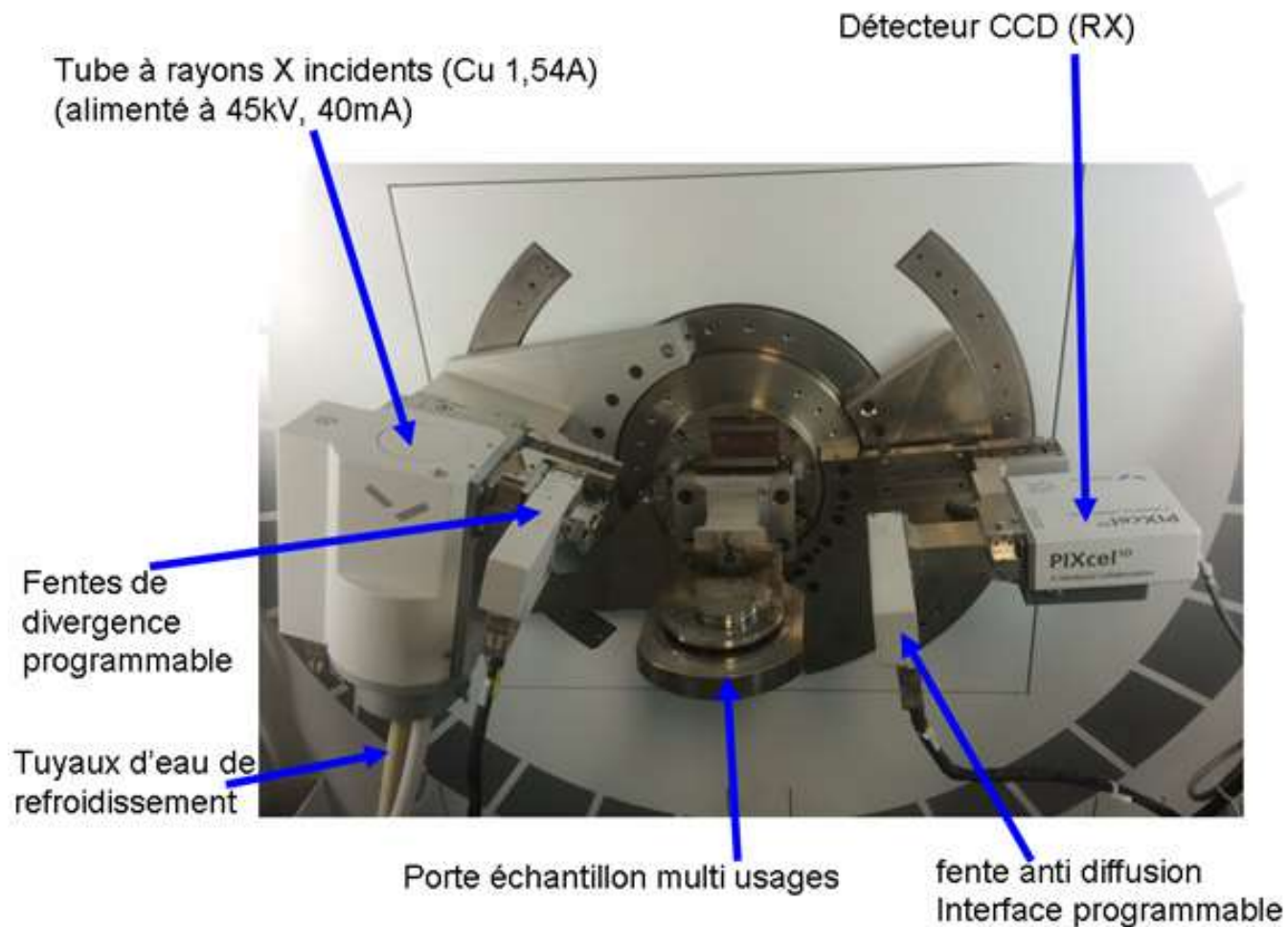


Montage $\theta - \theta$

- Source RX mobile ($-\theta$)
- détecteur mobile ($+\theta$)
- échantillon fixe

⇒ possibilité de contrôler l'environnement

Diffraction des rayons X (DRX).



Diffraction des rayons X (DRX).

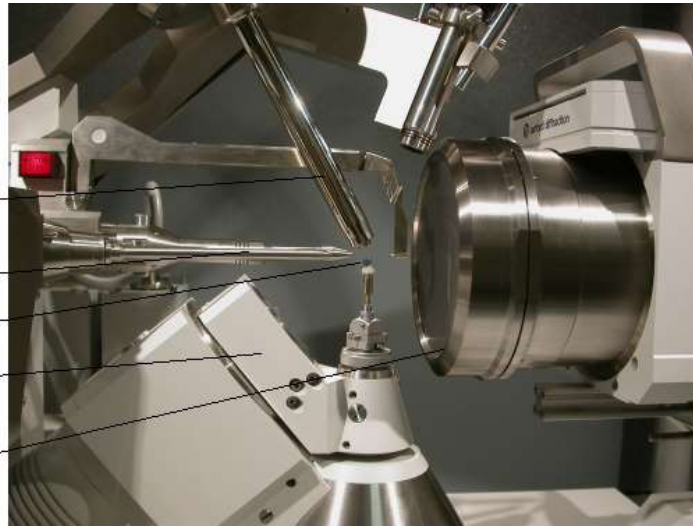
Canne de
réfrigération

Faisceau RX

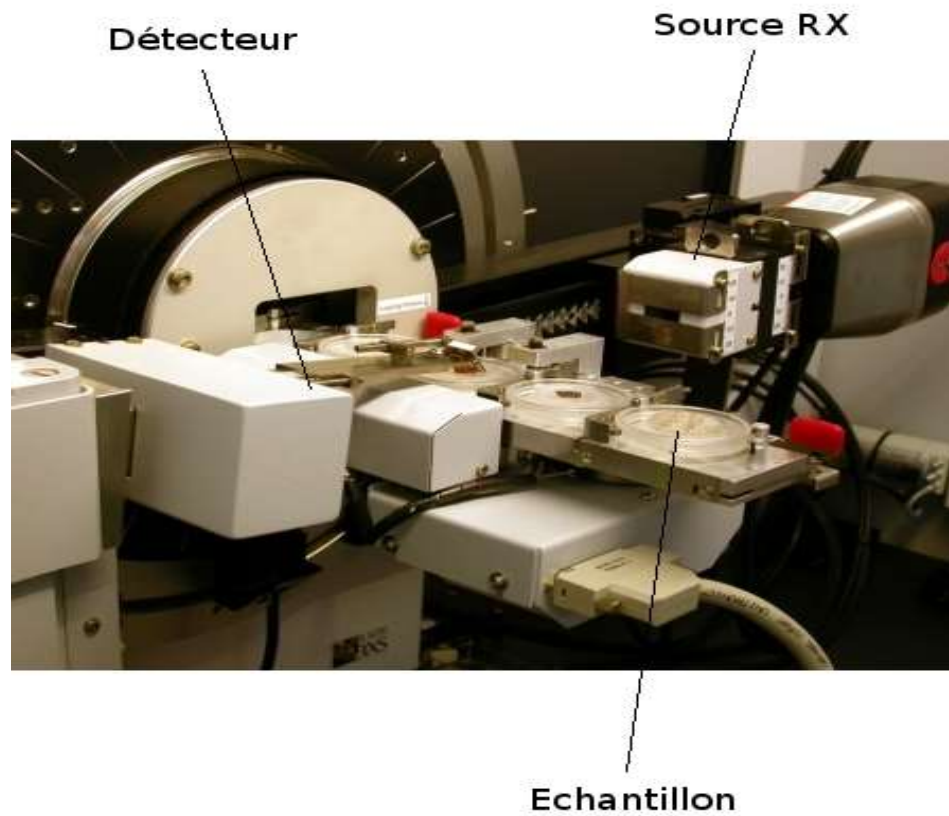
Monocristal

Goniomètre

Caméra CCD



Diffraction des rayons X (DRX).



Spectrométrie de fluorescence X

La spectrométrie de fluorescence X est une technique d'analyse qualitative (détermination de la composition chimique élémentaire d'un échantillon) et quantitative (estimation de la concentration de chaque élément).

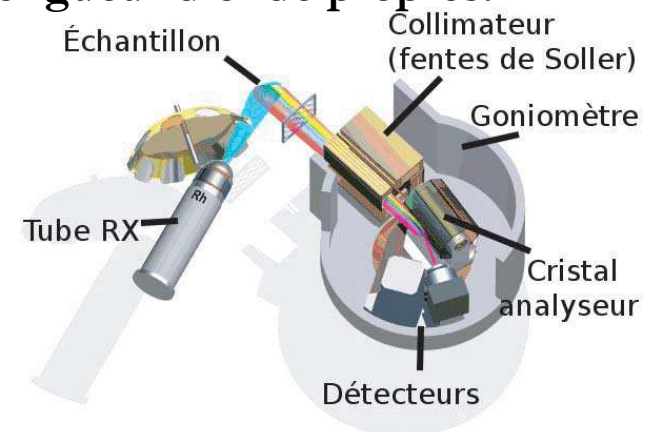
Cette technique peut être utilisée pour:

L'industrie chimique, la science des matériaux, l'industrie du pétrole et du charbon, **l'industrie du ciment et l'analyse des roches**. Ainsi, on l'utilise dans la production de l'acier et pour l'analyse des métaux lourds.

Spectrométrie de fluorescence X

Principe de la méthode

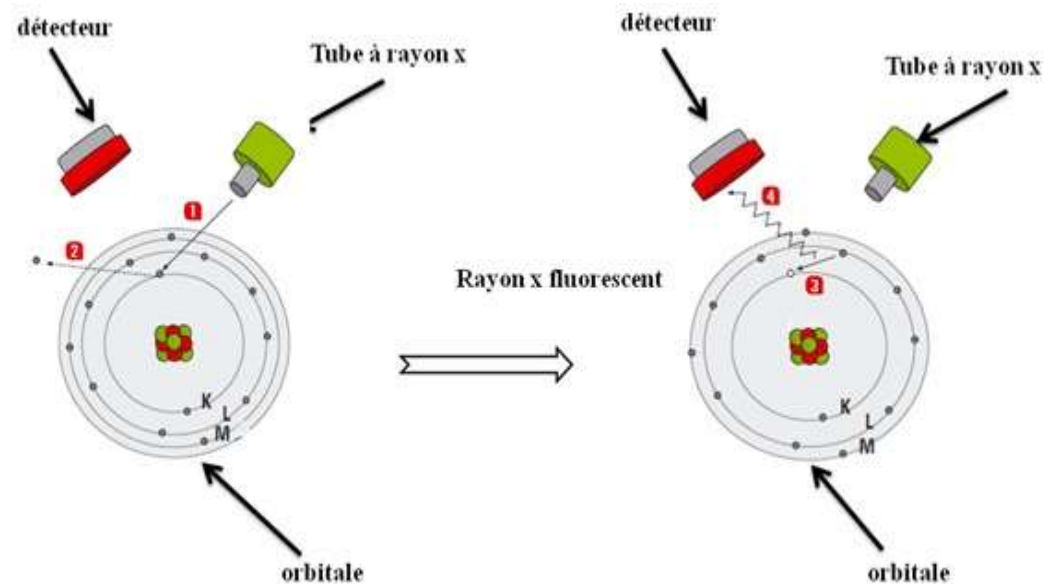
L'échantillon à analyser est placé sous un faisceau de rayons X. Sous l'effet de ces rayons X, les atomes constituant l'échantillon passent de leur état fondamental à un état excité. L'état excité est instable, les atomes tendent alors à revenir à l'état fondamental en libérant de l'énergie, sous forme de photons X notamment. Chaque atome, ayant une configuration électronique propre, va émettre des photons d'énergie et de longueur d'onde propres.



Spectrométrie de fluorescence X

Principe de la méthode

Chaque atome, ayant une configuration électronique propre, va émettre des photons d'énergie et de longueur d'onde propres. C'est le phénomène de fluorescence X qui est une émission secondaire de rayons X, caractéristiques des atomes qui constituent l'échantillon. L'analyse de ce rayonnement X secondaire permet à la fois de connaître la nature des éléments chimiques présents dans un échantillon ainsi que leur concentration massique.

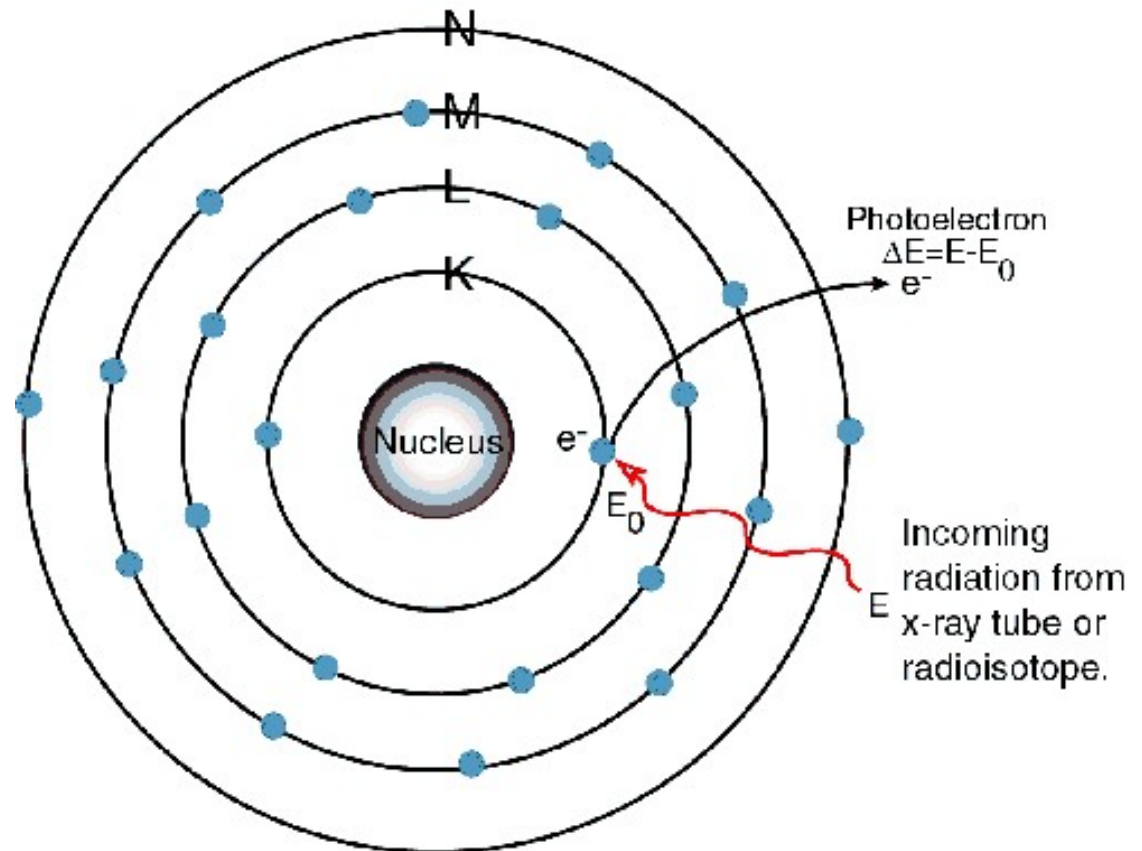


Spectrométrie de fluorescence X

Principe de la méthode

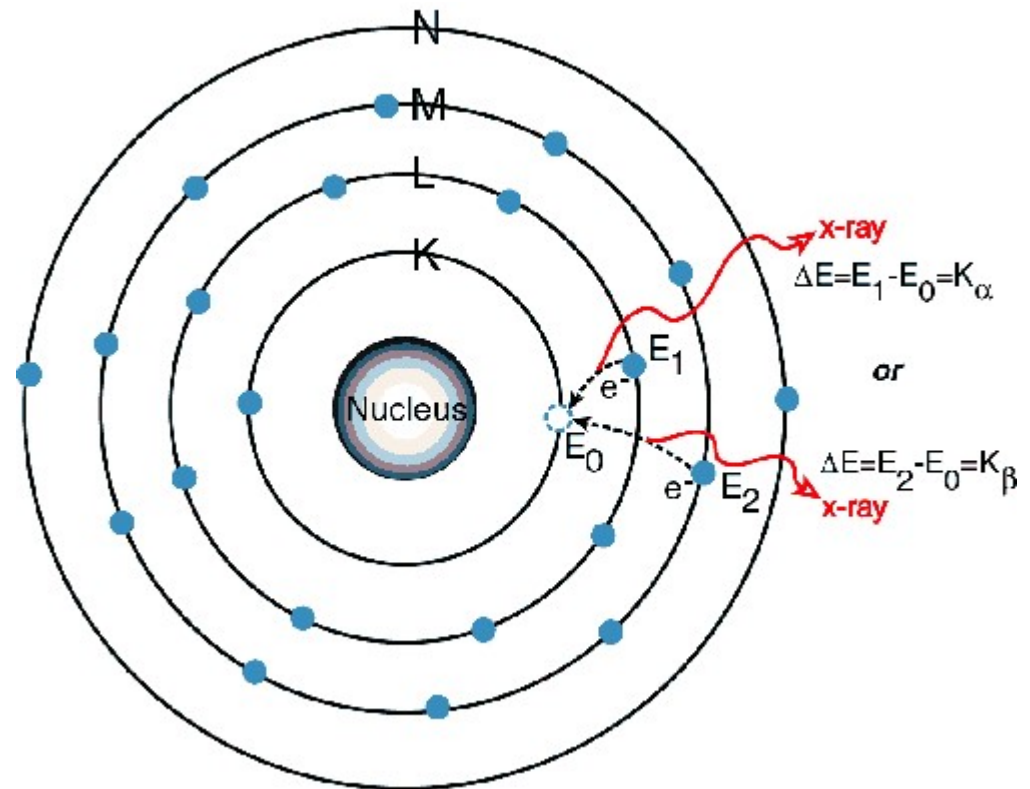
Exemple du processus de fluorescence X : l'atome de titane ($Z_{\text{Ti}}=22$)

1) Un électron de la couche électronique K est éjecté par une radiation excitatrice primaire et crée un trou.



Spectrométrie de fluorescence X

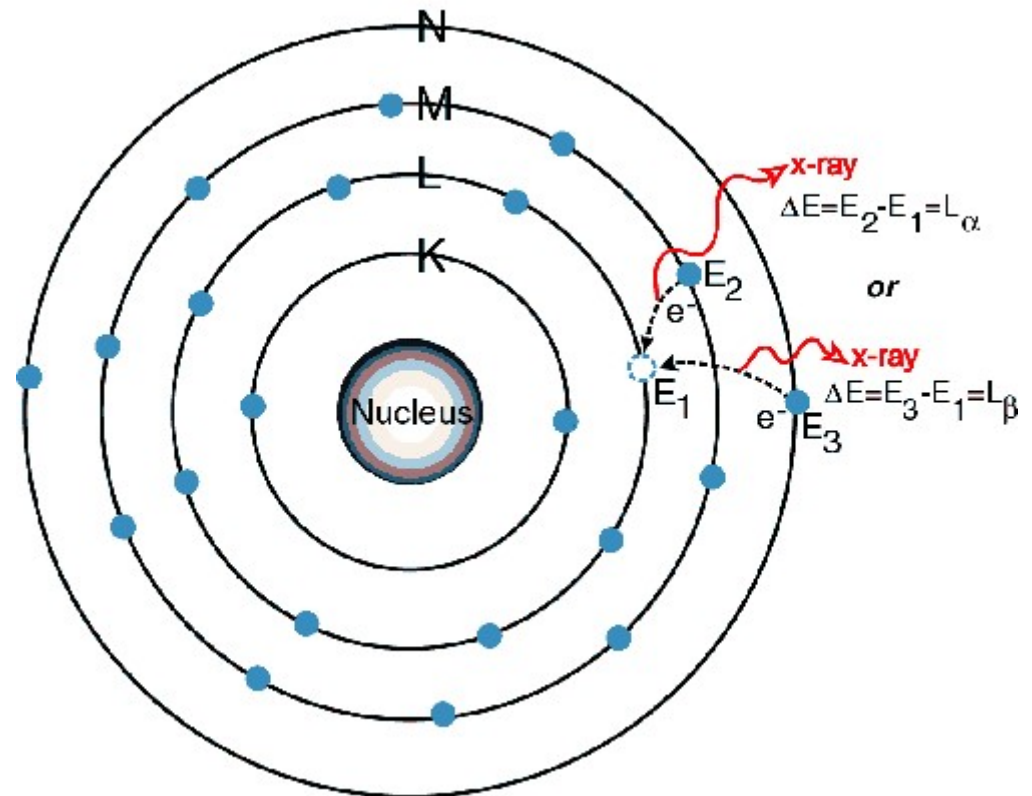
2) Un électron de la couche L ou M (à un niveau d'énergie plus élevé qu'un électron de la couche K) "descend" à un niveau énergétique plus bas et va occuper le trou. Au cours de ce processus est émis un rayonnement X caractéristique de cet élément. Cet électron produit à son tour un trou dans la couche électronique L ou M.



Spectrométrie de fluorescence X

Principe de la méthode

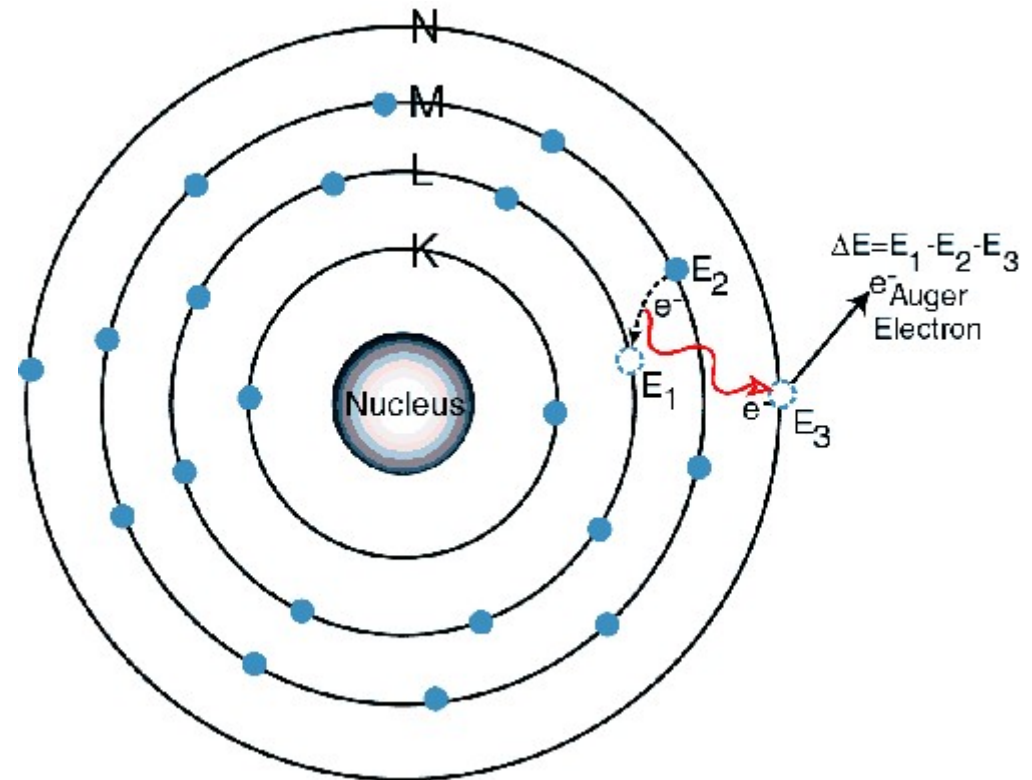
3) Lorsque un trou est créé dans une couche L soit par l'excitation primaire par un rayon-X ou par le processus précédent, un électron de la couche M ou N descend à un niveau énergétique inférieur et va occuper le trou. Au cours de ce processus est émis un rayonnement X caractéristique de cet élément. Cet électron produit à son tour un trou dans la couche électronique M ou N.



Spectrométrie de fluorescence X

Principe de la méthode

L'énergie d'excitation de l'atome interne est transmise à un électron périphérique, conduisant à son éjection de l'atome.



Spectrométrie de fluorescence X

Les spectromètres à dispersion en énergie (EDS)

Ces spectromètres utilisent la sensibilité de détecteurs à l'énergie des photons X émis par les atomes qui constituent l'échantillon à analyser. Il s'agit de détecteurs de type semiconducteur (classiquement des détecteurs Si(Li) silicium dopé au lithium) ou de détecteurs au silicium à diffusion (*Silicon Drift Detector, SDD*) connectés à un amplificateur.

Les photons X qui pénètrent dans le détecteur vont provoquer des ionisations dans le semi-conducteur, les paires électrons/trous vont migrer sous l'effet du champ électrique de polarisation et provoquer des impulsions de courant dont la hauteur est proportionnelle à l'énergie du photon. Le détecteur convertit les photons X en charge électrique et l'amplificateur transforme le signal en impulsion électrique.

Spectrométrie de fluorescence X

Les spectromètres à dispersion en énergie (EDS)

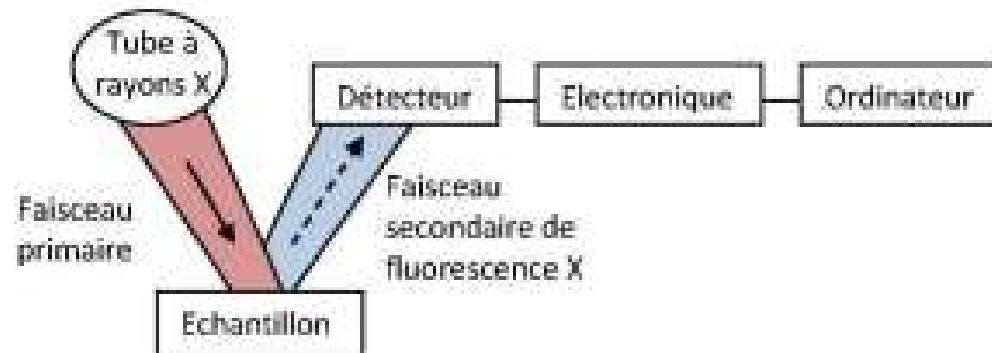


Figure 1 : Schéma de principe d'un spectromètre à dispersion en énergie

Spectrométrie de fluorescence X

Les spectromètres à dispersion en longueur d'onde (WDS)

Dans ce type d'appareillage, pour identifier les différents rayons X émis par l'échantillon est intercalé sur leur trajet un cristal analyseur. Le dispositif utilise la propriété des solides cristallins de pouvoir diffracter des rayons X dans certaines conditions.

Un solide cristallin peut être vu comme la répétition périodique tridimensionnelle d'éléments (atomes ou molécules) et être caractérisé par des plans réticulaires espacés d'une distance d passant par les centres de ces éléments. Ces plans ont la propriété de diffracter un rayonnement X de longueur d'onde lorsque l'angle incident entre ce rayonnement X et les plans du solide cristallin est tel que l'équation dite de Bragg (est satisfaite).

Spectrométrie de fluorescence X

Les spectromètres à dispersion en énergie (EDS)

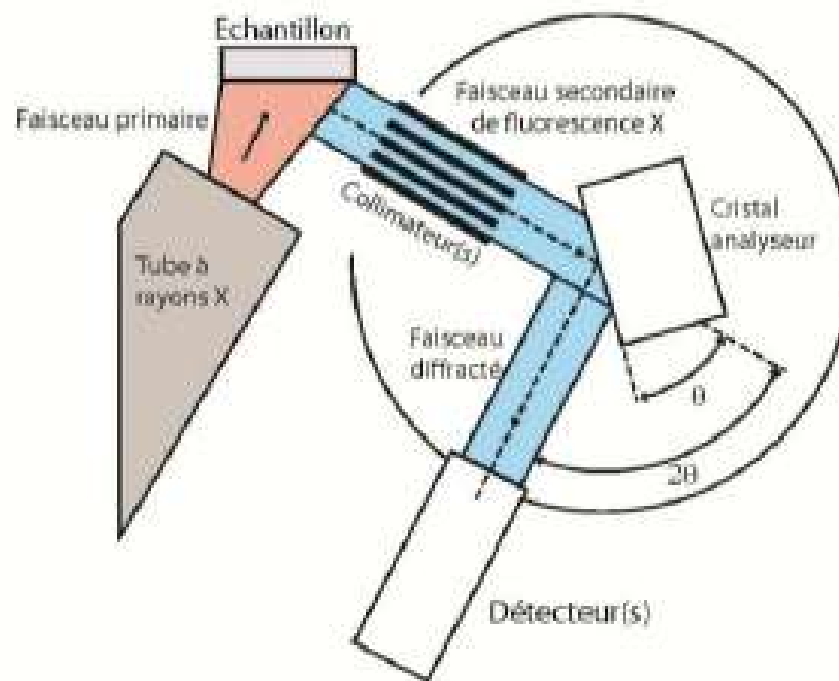


Figure 2 : Schéma de principe d'un spectromètre à dispersion en longueur d'onde

Microscope à balayage électronique (MEB)

Introduction

Le microscope électronique à balayage permet d'obtenir des images de surfaces de pratiquement tous les matériaux solides, à des échelles allant de celle de la loupe (x10) à celle du microscope électronique en transmission (x500.000 ou plus). Ces images frappent en premier par le rendu très parlant du relief et la grande profondeur de champ.

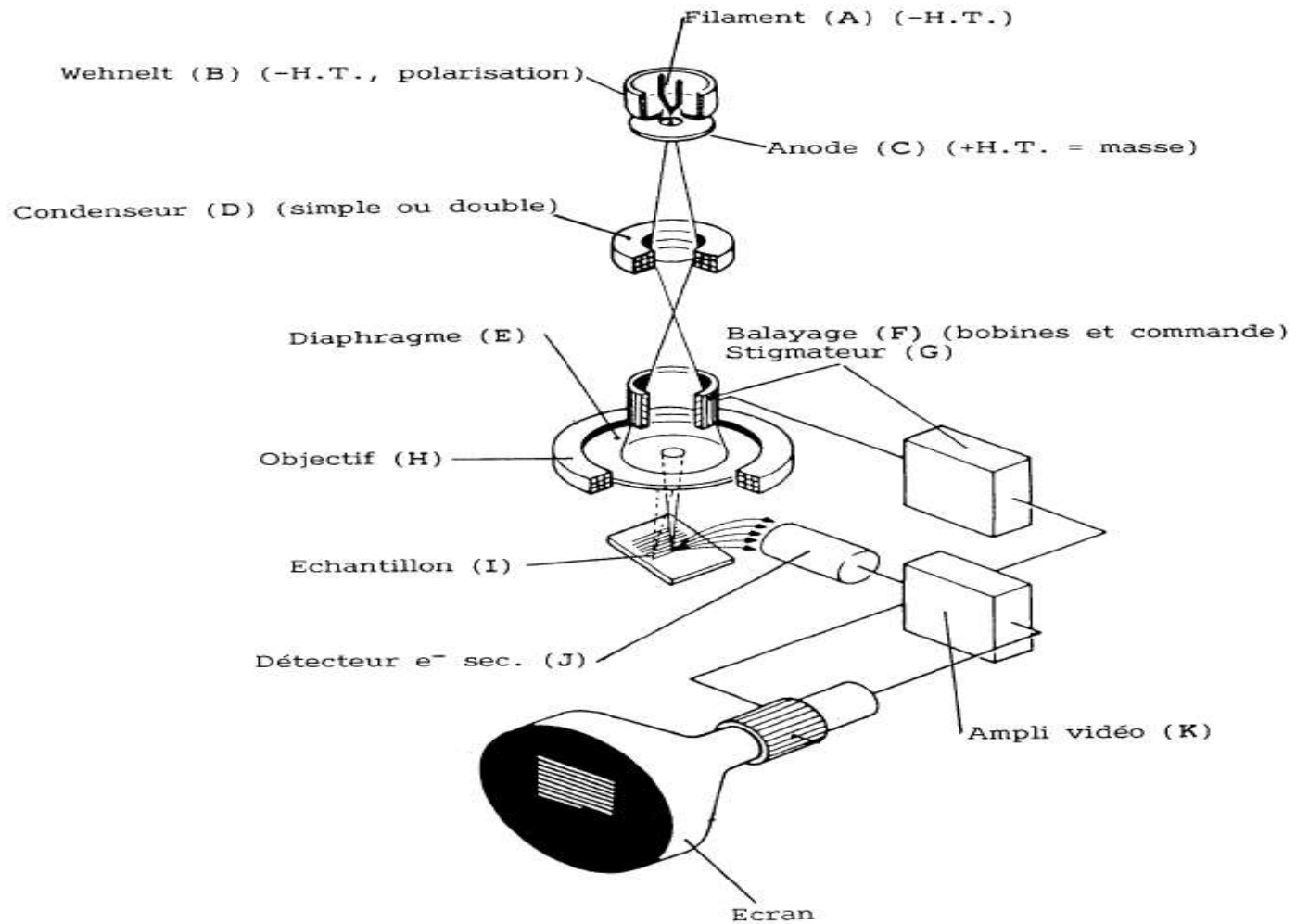
Microscope à balayage électronique (MEB)

Fonctionnement de MEB

L'image MEB est une image reconstituée : une sonde, le faisceau d'électrons, balaye la surface de l'échantillon, un détecteur récupère de manière synchrone un signal induit par cette sonde pour en former une image, cartographie de l'intensité de ce signal.

Le MEB est constitué d'une source d'électrons qu'un jeu de lentilles "condenseur" focalise sur un diaphragme. Une deuxième lentille "objectif" refocalise ce faisceau sur l'échantillon en un spot très fin (<15 à 200 \AA). Un jeu de bobines de déflexion permet de déplacer le faisceau et donc de balayer l'échantillon. Ceci forme la sonde.

Spectrométrie de fluorescence X

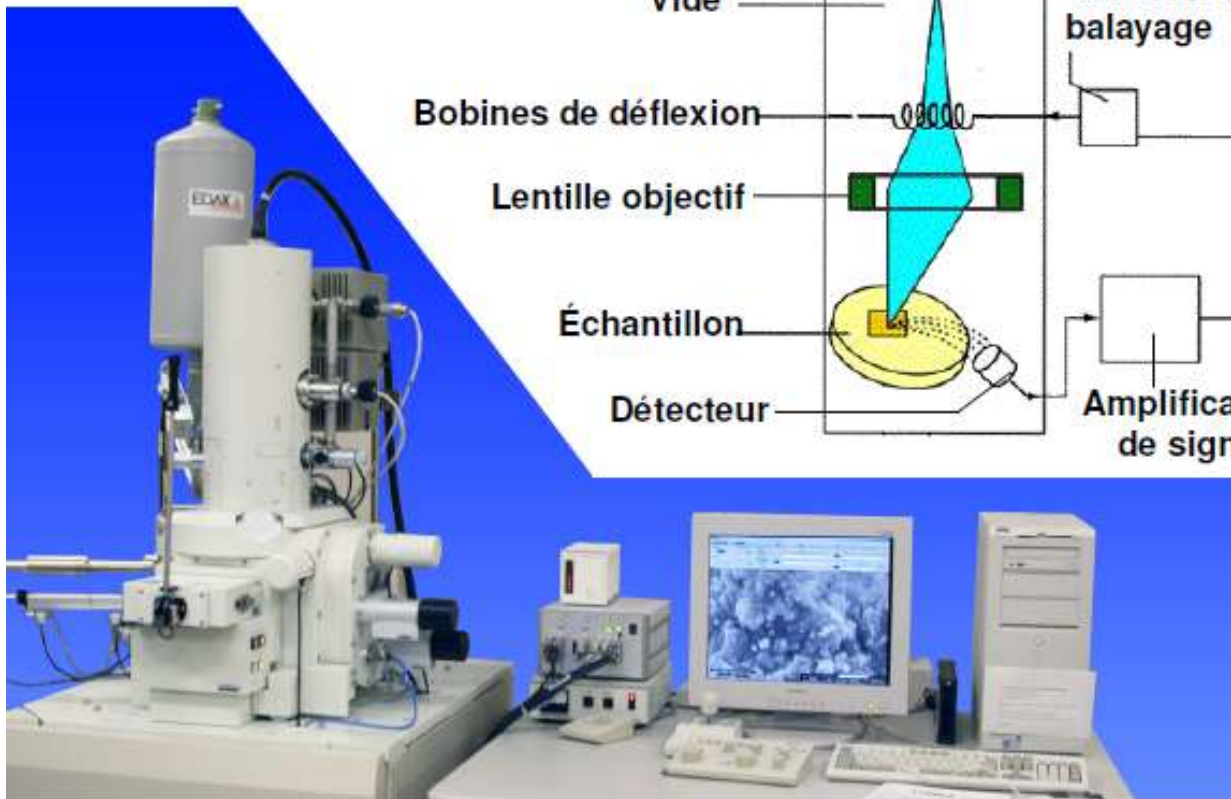
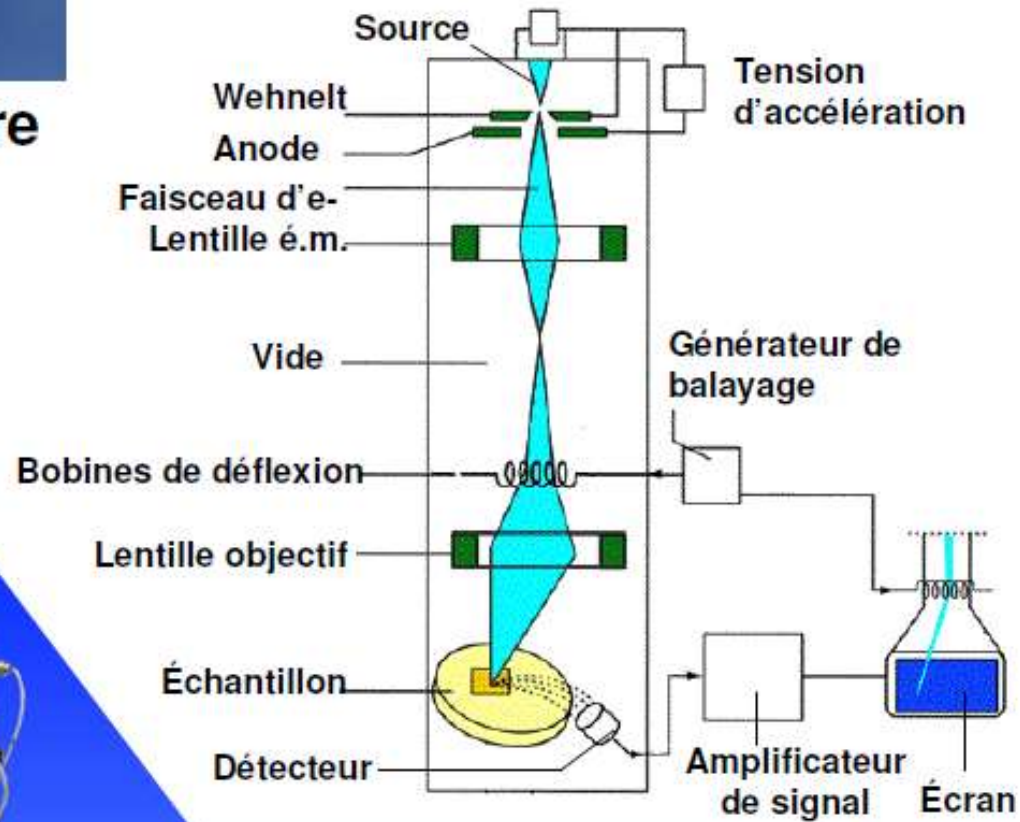


Schémas de principe du Microscope électronique à balayage (Doc Jeol)

Microscope à balayage électronique (MEB)

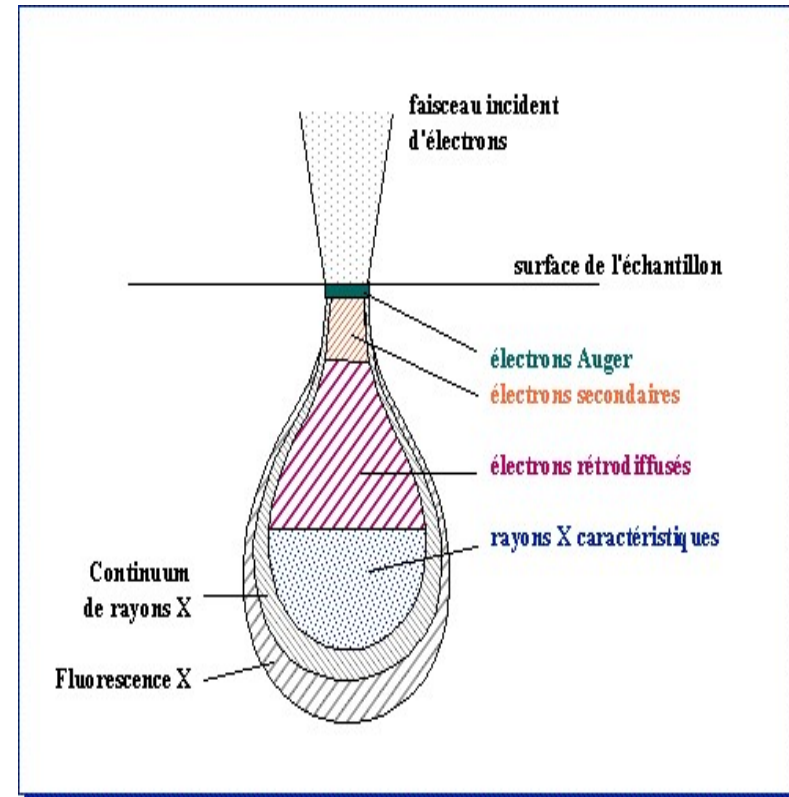
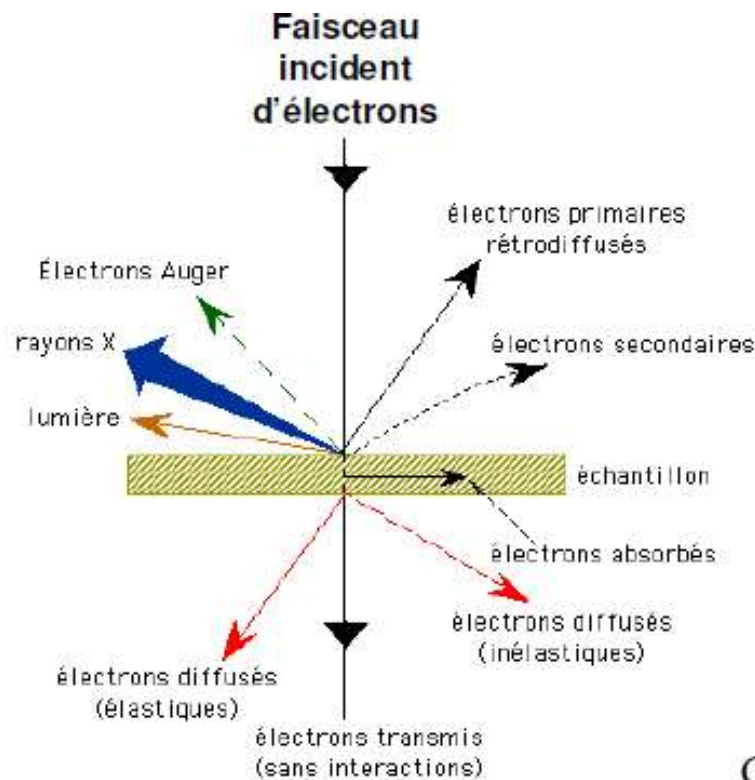
MEB

Mise en œuvre



Microscope à balayage électronique (MEB)

Formation d'une image par : balayage d'une zone par un faisceau d'électrons et détection de l'intensité de rayonnement émise en chaque point.



Microscope à balayage électronique (MEB)

- **Electrons secondaires**

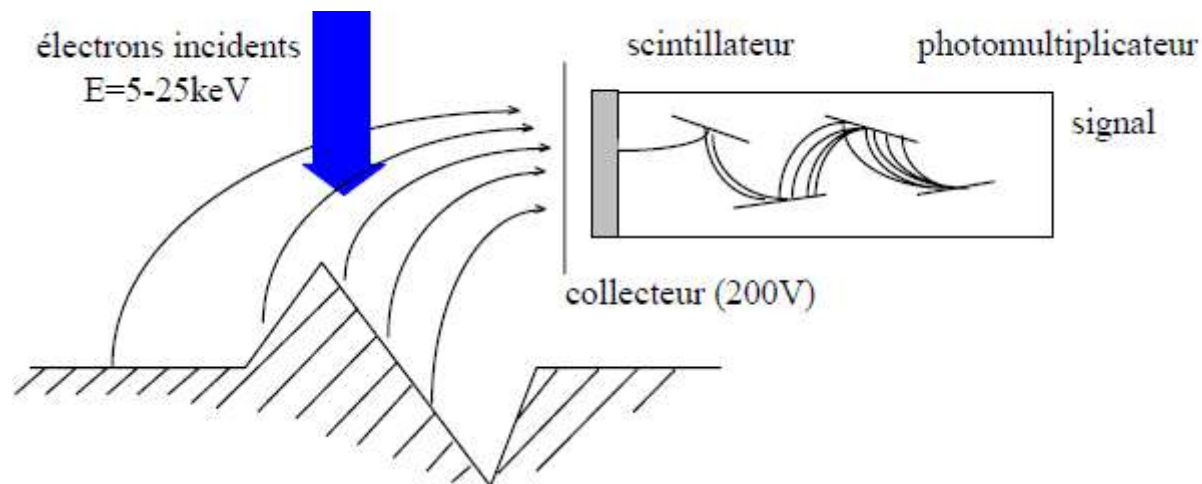
= Électrons arrachés aux atomes au cours d'interactions inélastiques avec pertes d'énergie aléatoires

Faible énergie : ~ 50 eV \Rightarrow *on n'observe que les e- émis près de la surface*

Large dispersion en énergie \Rightarrow *leur spectre n'est pas caractéristique des atomes émetteurs*

Grande section efficace \Rightarrow *signal intense*

Section efficace légèrement dépendante de la nature des atomes émetteurs (proportionnelle à Z)



Microscope à balayage électronique (MEB)

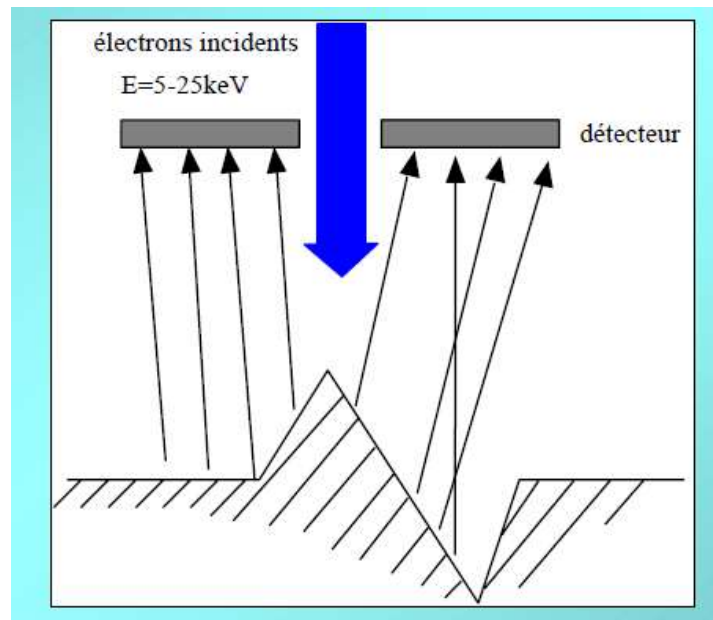
- **Electrons rétrodiffusés**

= Électrons incidents diffusés élastiquement vers l'arrière ($2\theta > 90^\circ$)

Énergie élevée : $\sim E_0$ \Rightarrow peuvent provenir de profondeurs importantes

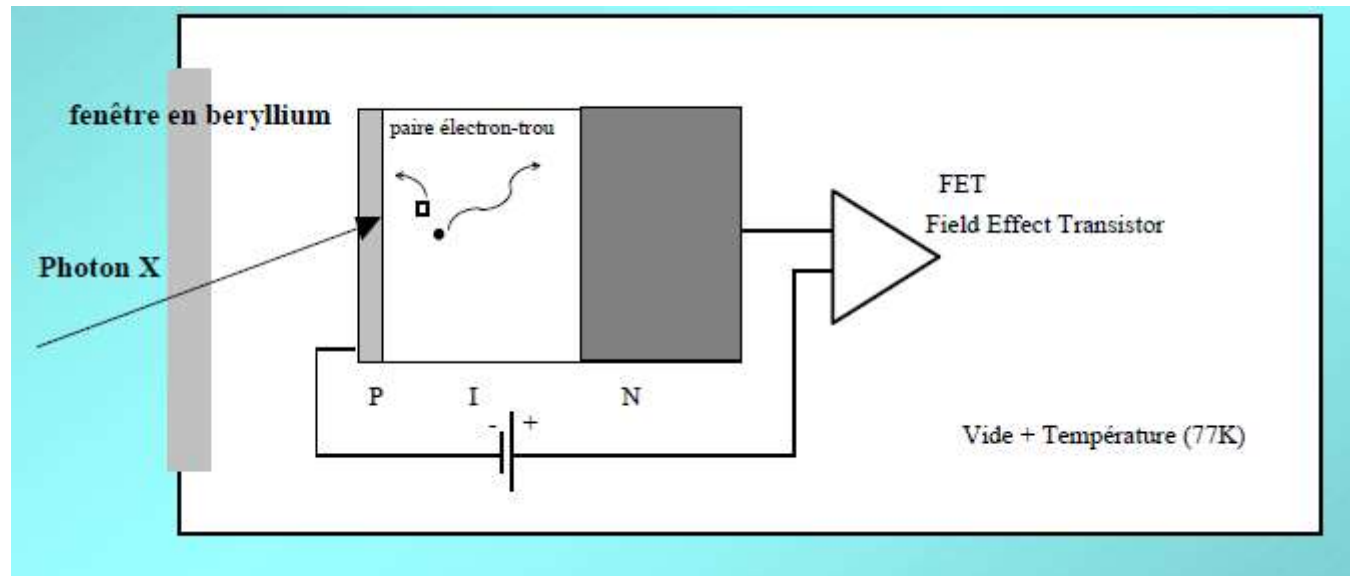
Faible section efficace \Rightarrow intensité plus faible qu'en mode é. secondaires

Section efficace fortement dépendante de la nature des atomes émetteurs (proportionnelle à Z^2) \Rightarrow cartographie en éléments



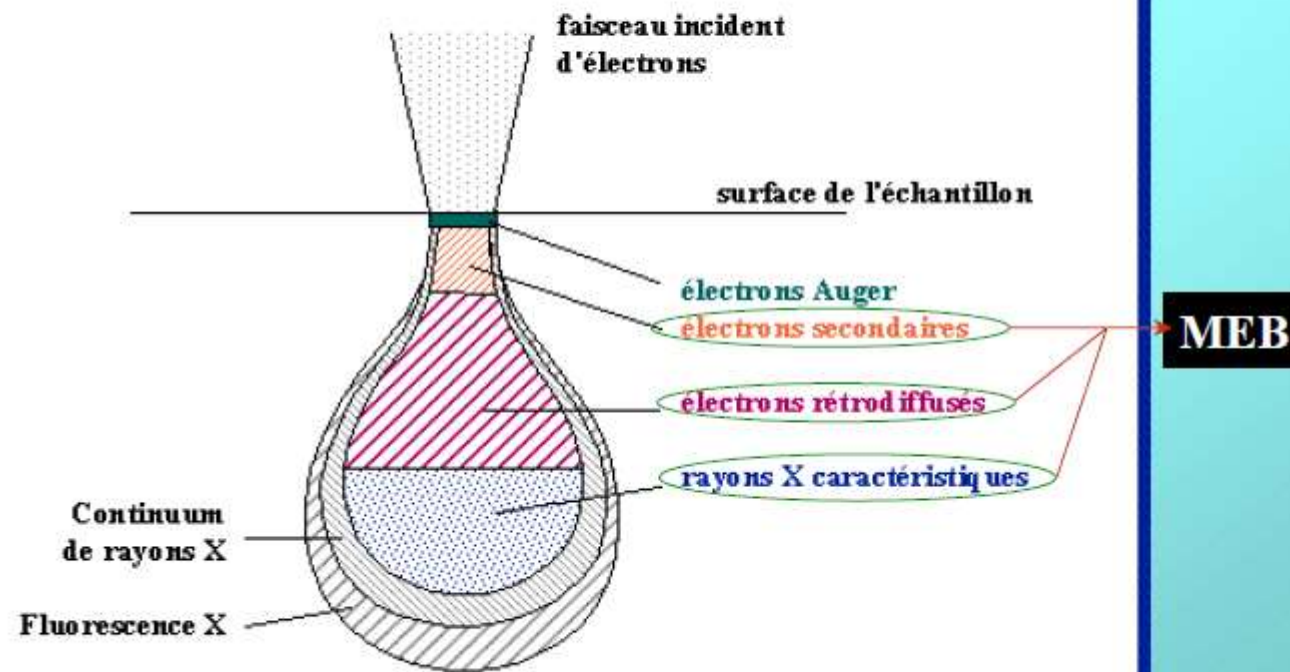
Microscope à balayage électronique (MEB)

Les rayons X caractéristiques correspondent quant à eux à des désexcitations radiatives des atomes du matériau, suite à l'arrachement des électrons de coeur de ces atomes.



Microscope à balayage électronique (MEB)

Les images formées découlent de l'interaction électron-matière



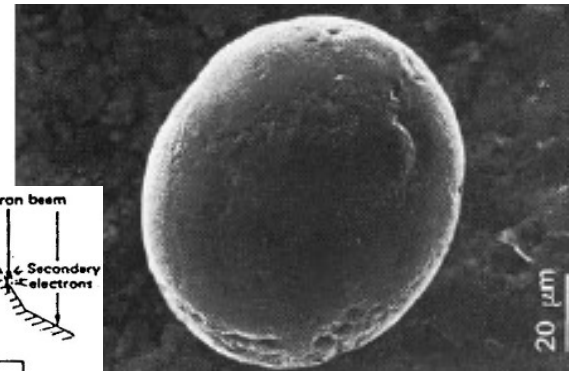
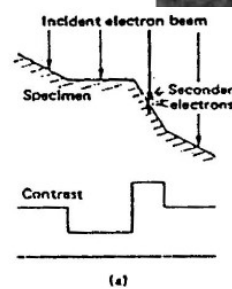
Microscope à balayage électronique (MEB)

Type de contrastes d'images en électrons secondaires

- **Contrastes de topographie**

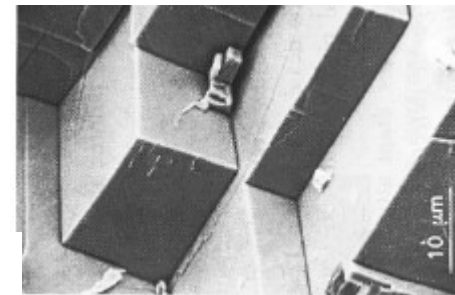
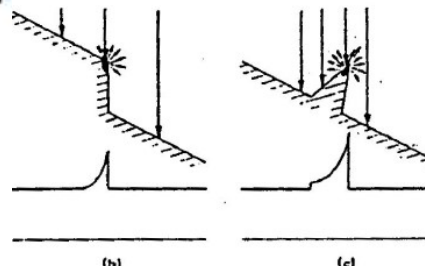
Contraste d'inclinaison :

Plus le faisceau est en incidence rasante, plus l'émission d'és et d'é.r. est importante car ils sont créés plus près de la surface.



Contraste d'arête ou de pointe :

Par effet de champ, la barrière de potentiel est plus faible à l'extrémité d'une pointe. L'émission d'és et d'é.r. y est donc plus importante.



Microscope à balayage électronique (MEB)



Microscope à balayage électronique (MEB)



Contraste d'ombrage :

Les zones qui sont cachées p/r au détecteur apparaissent plus sombres car les e- émis sont plus absorbés par les parois. Ce contraste est renforcé en é.r. car leur trajectoire est rectiligne.

Microscope à balayage électronique (MEB)

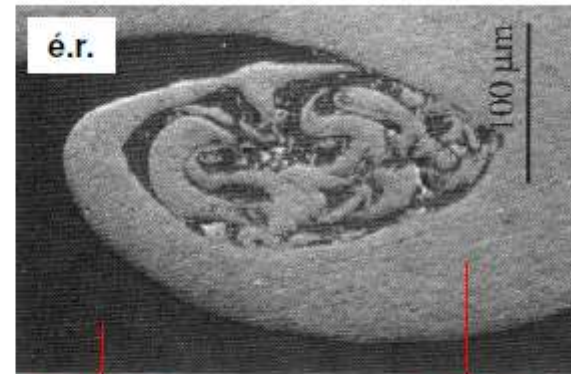
Type de contrastes d'images en électrons rétrodiffusés

- **Contraste de composition ou de numéro atomique**

Section efficace proportionnelle à :

- Z pour les é.s. (mais ils proviennent d'une couche superficielle)
- Z^2 pour les é.r.

⇒ Les éléments lourds apparaissent plus clairs, les éléments légers apparaissent plus sombres.



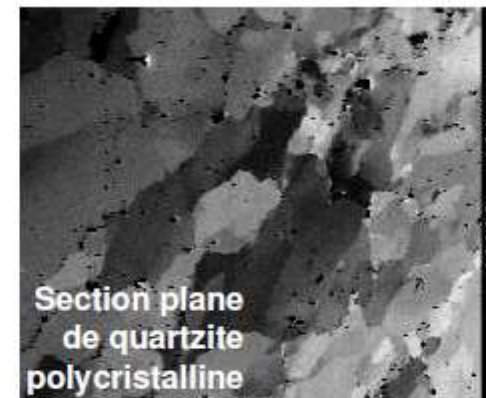
Ti (Z=22)

Cu (Z=29)

- **Contraste d'orientation cristalline**

Le phénomène de diffraction par des échantillons cristallins engendre des différences d'intensités mesurées selon l'orientation du cristal p/r au faisceau incident et au détecteur.

En électrons rétrodiffusés seulement car la diffraction nécessite des e- élastiques.

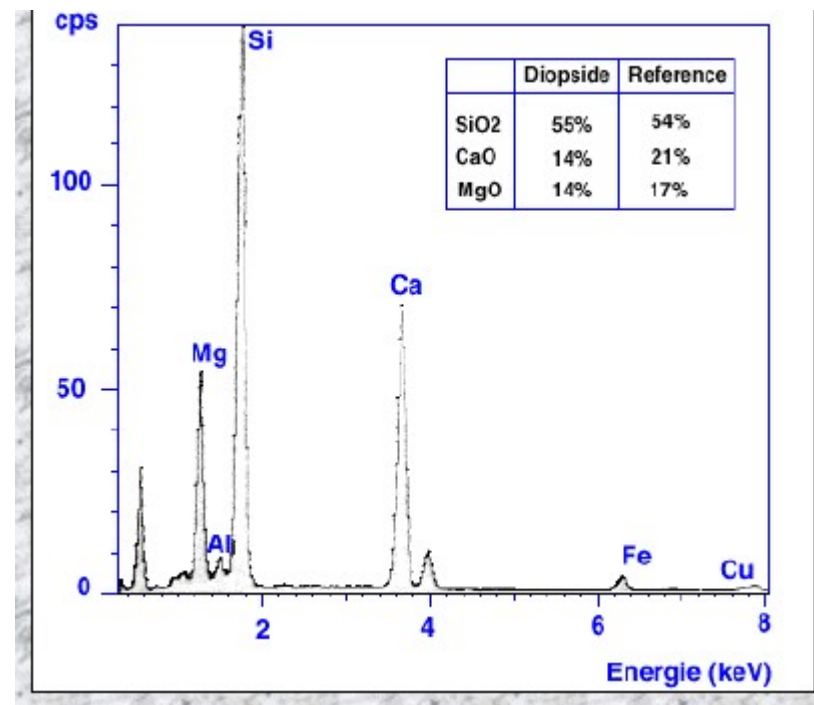


Section plane
de quartzite
polycristalline

Microscope à balayage électronique (MEB)

Analyses élémentaires à partir de l'émission X

- analyse qualitative: facile et rapide
- analyse quantitative: plus difficile et nécessite souvent étalons



Microscope à balayage électronique (MEB)

• Préparation des échantillons

L'échantillon va participer activement au processus de formation de l'image. Sa nature chimique et son numéro atomique déterminent le résultat de l'interaction avec le faisceau incident. Mais le microscope impose ses conditions préalables.

Les échantillons doivent respecter :

- la compatibilité avec le vide;**
- la conductibilité électrique;**
- la tenue au faisceau d'électrons;**

Microscope à balayage électronique (MEB)

Aiguilles d'ettringite





