

2.1 Spectrométrie de fluorescence X

2.1.1 Introduction

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.

2.1.2 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

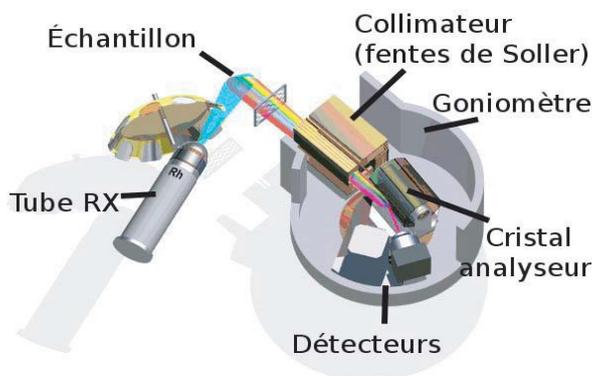


Figure 2.1 Spectrométrie de fluorescence X

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

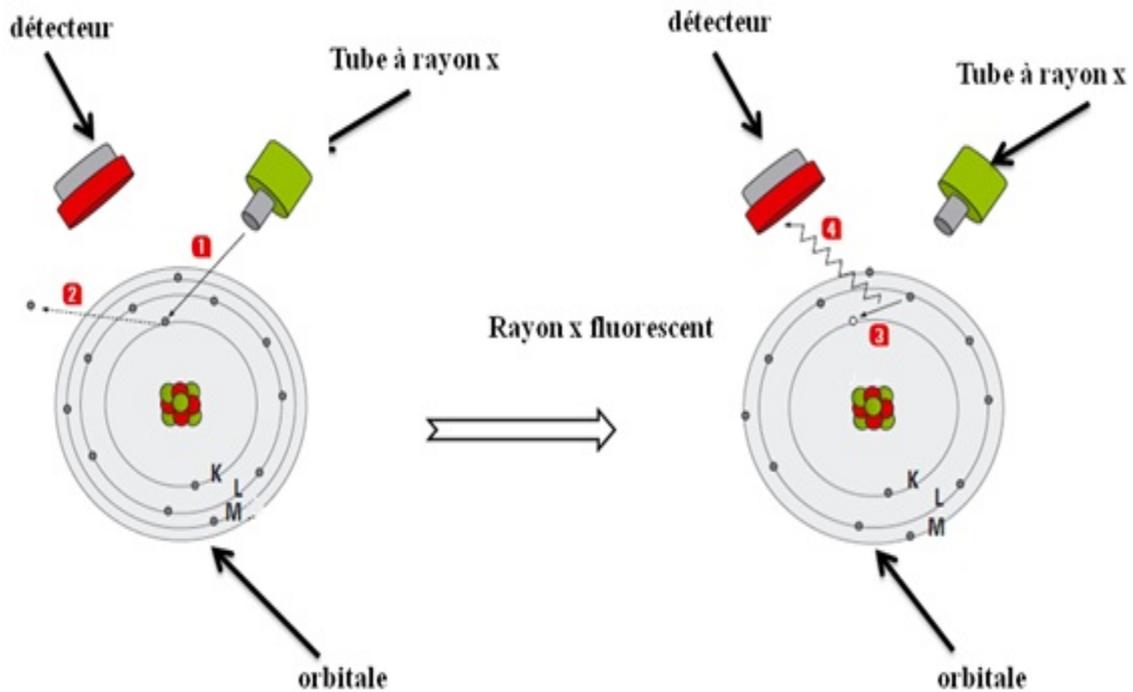
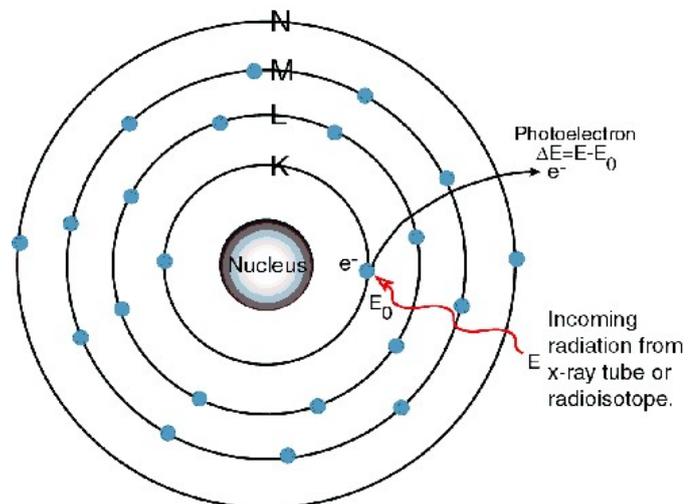


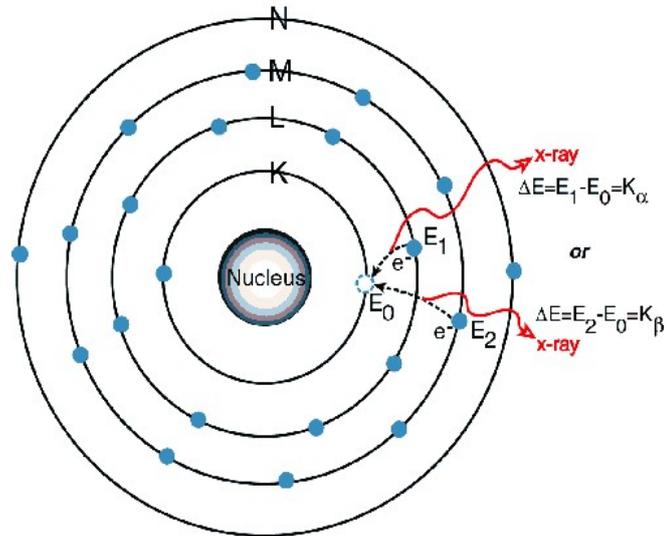
Figure 2.2 Rayon X fluorescent

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

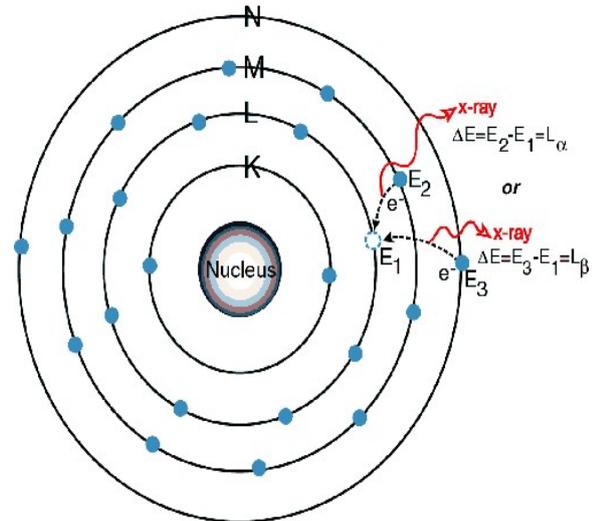
1) Un électron de la couche électronique K est éjecté par une radiation excitatrice primaire et crée un trou.



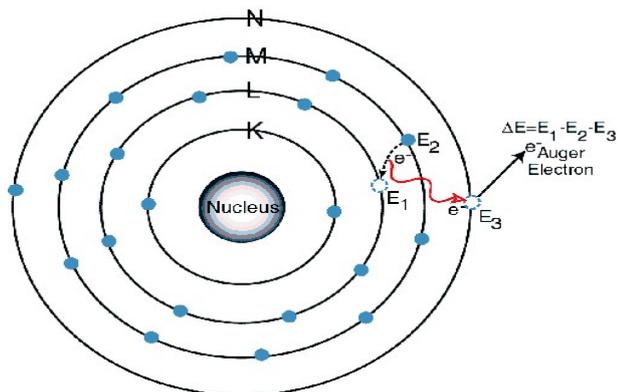
2) Un électron de la couche L ou M (à un niveau d'énergie plus élevé qu'un électron de la couche K) "descend" à un niveau énergétique plus bas et va occuper le trou. Au cours de ce processus est émis un rayonnement X caractéristique de cet élément. Cet électron produit à son tour un trou dans la couche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



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.



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



2.1.4 Type de 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.

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.

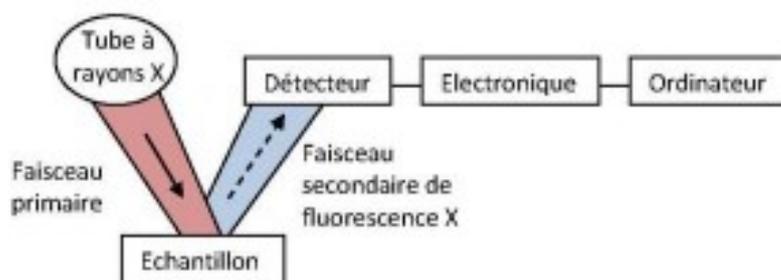


Figure 2.3 Schéma de principe d'un spectromètre à dispersion en énergie

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 λ lorsque l'angle incident entre ce rayonnement X et les plans du solide cristallin est tel que l'équation dite de Bragg est satisfaite.

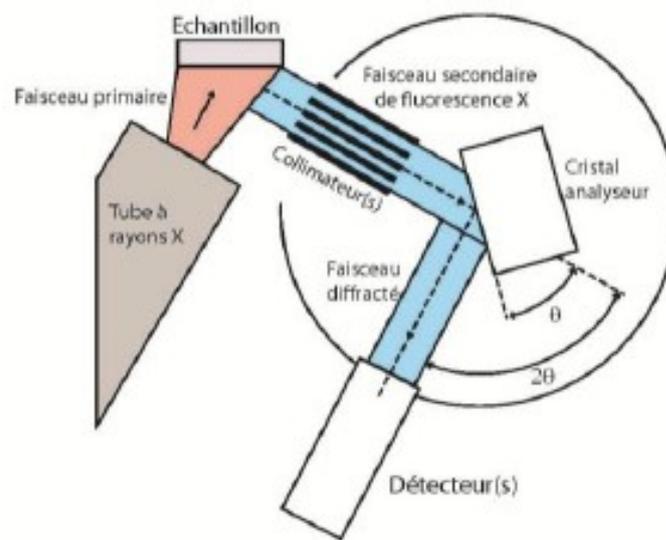


Figure 2.4 Schéma de principe d'un spectrométrie à dispersion en longueur d'onde

2.2 Diffraction des rayons X (DRX).

2.2.1 Introduction

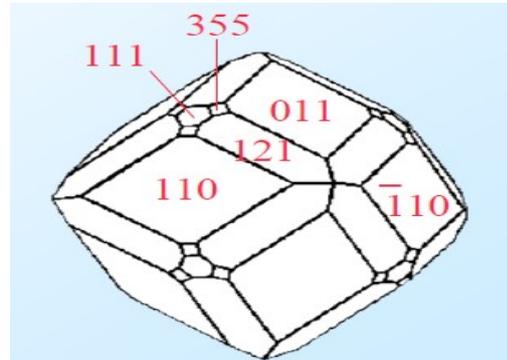
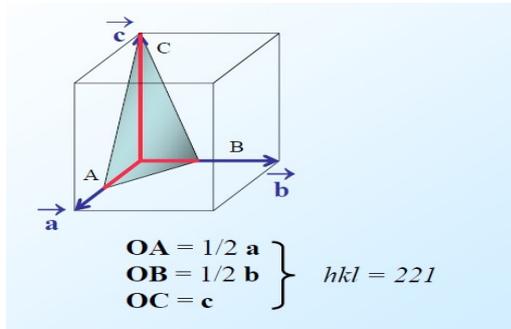
Technique de base de la caractérisation des matériaux, la diffraction de rayons X permet la détermination des phases minérales micro et poly-cristallines des matériaux. Cette méthode n'est applicable qu'à des matériaux composés d'un nombre relativement important de cristaux aux orientations non préférentielles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

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).

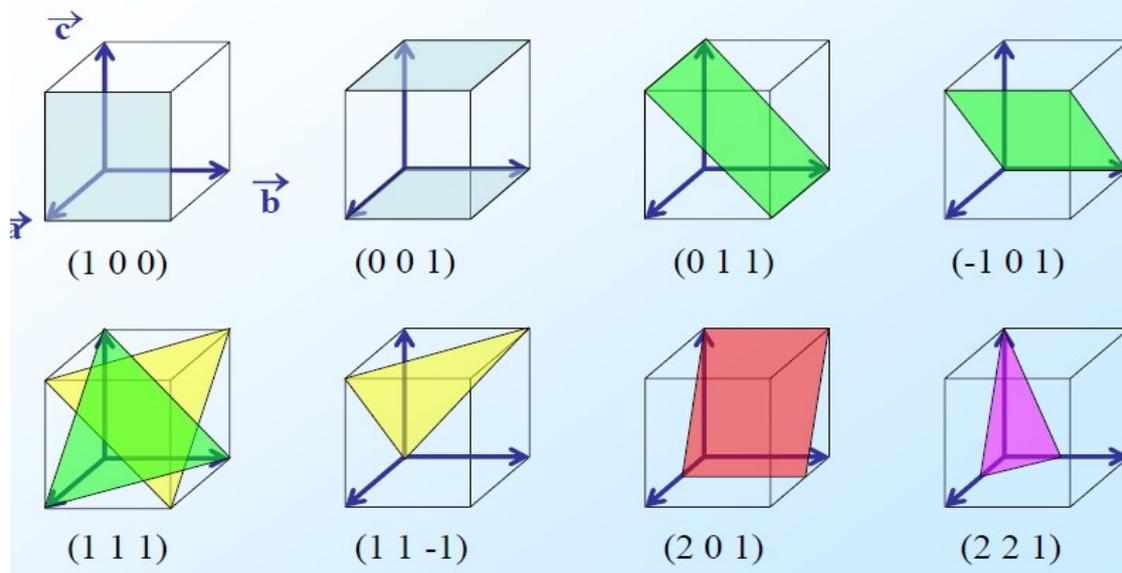
2.2.2 Rappel sur les plans cristallographiques

Les indices de Miller pour designer les faces de cristal.



Plans cristallographiques

- Exemples :



2.2.3 Principe de la méthode

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.

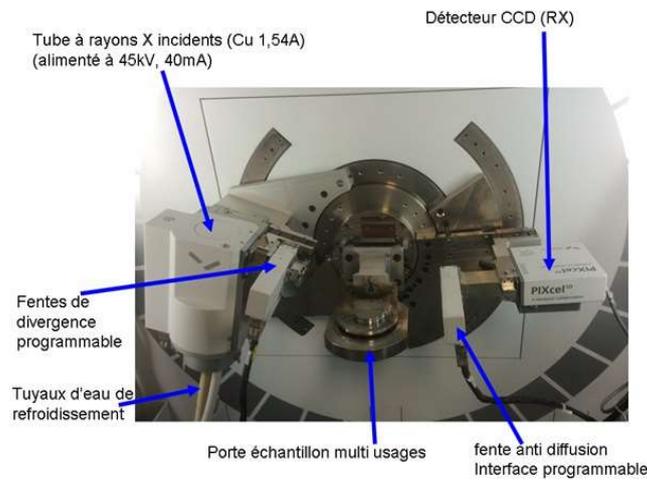


Figure 2.5 Diffraction des rayons X

2.2.4 Loi de Bragg

La loi de Bragg établit un lien entre la distance séparant les atomes d'un cristal et les angles sous lesquels sont principalement diffractés des ondes électromagnétiques envoyés sur le cristal. D'après la figure 3.5, la différence de chemin optique entre les deux rayons frappant deux plans réticulaires consécutifs vaut:

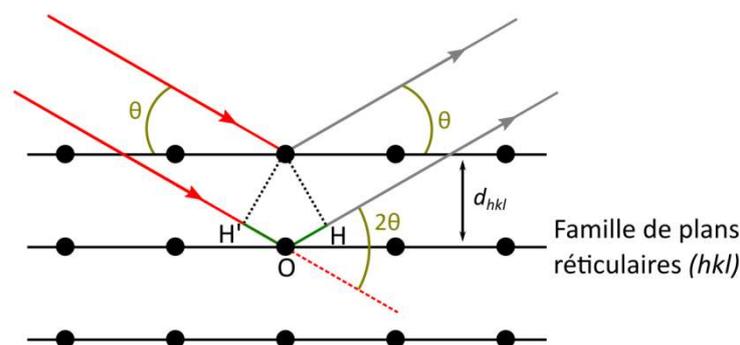
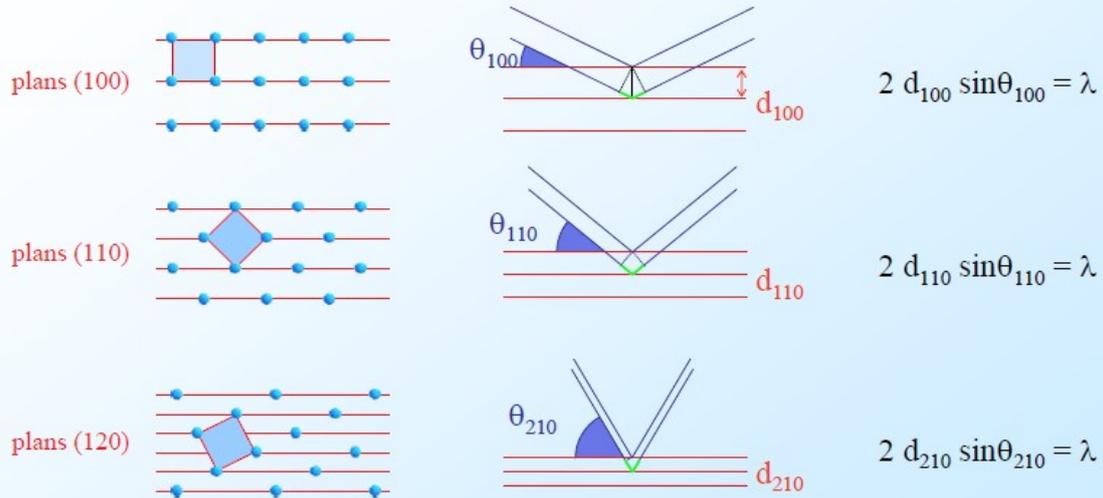


Figure 2.5 - Le faisceau incident rouge est diffracté par les nœuds de la famille de plans noirs. Le faisceau diffracté est en gris. La différence de marche entre deux rayons du même faisceau incident, diffusés par deux plans successifs, est indiquée en vert. Notons que θ est le complémentaire de l'angle d'incidence usuel utilisé en optique.

$$\delta = OH' + OH = 2OH = 2d_{h,k,l} \sin(\theta)$$

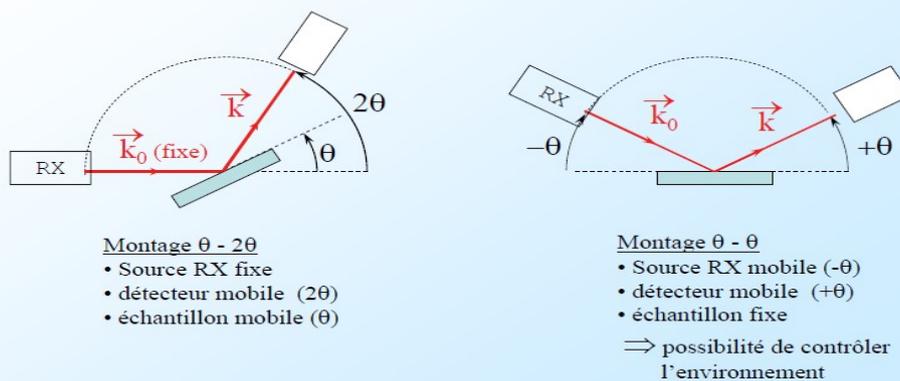
$$\delta = n\lambda \Leftrightarrow 2d_{h,k,l} \sin(\theta) = n\lambda$$

Mesure des distances interréticulaires



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

Différents types de montage pour acquérir un diffractogramme



2.2.5 Formation des pics de diffraction

Lorsque les RX frappent un cristal, ils sont diffusés par chacun des atomes. Ces rayons diffusés interfèrent entre eux, à cause de la périodicité de la structure cristalline. Les interférences vont être constructives dans certaines directions (ie: les ondes s'additionnent), destructives dans d'autres (ie: les ondes s'annulent). Ces interférences d'ondes diffusées forment le phénomène de diffraction. Dans un diffractomètre, fig. 2.5, un détecteur ou compteur mesure l'intensité du rayonnement X diffracté dans certaines directions. Il tourne autour du même axe mais à une vitesse double de celle de l'échantillon. L'enregistrement réalisé est appelé diffractogramme ou spectre, c'est la courbe de l'intensité des rayons X diffractés en fonction des angles de diffraction.

Dans le cas d'un cristal bien ordonné, figure 2.6, les pics sont bien résolus, et pour un polycristal, matériau formé de grains ou de cristallites (cas de la majorité des matériaux utilisés), les pics présentent un élargissement. Pour un matériau amorphe les pics ne sont pas visibles.

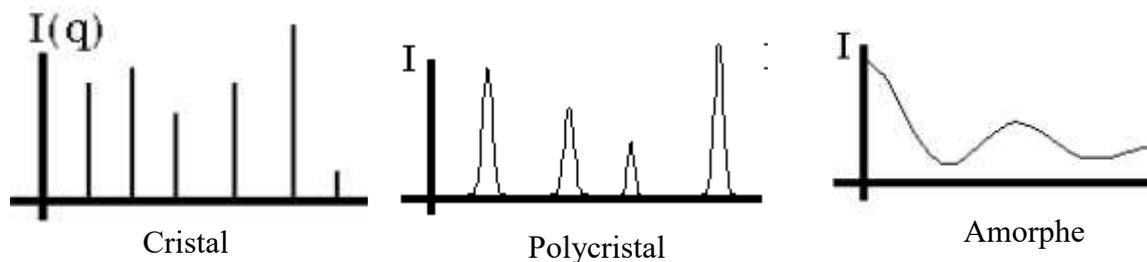


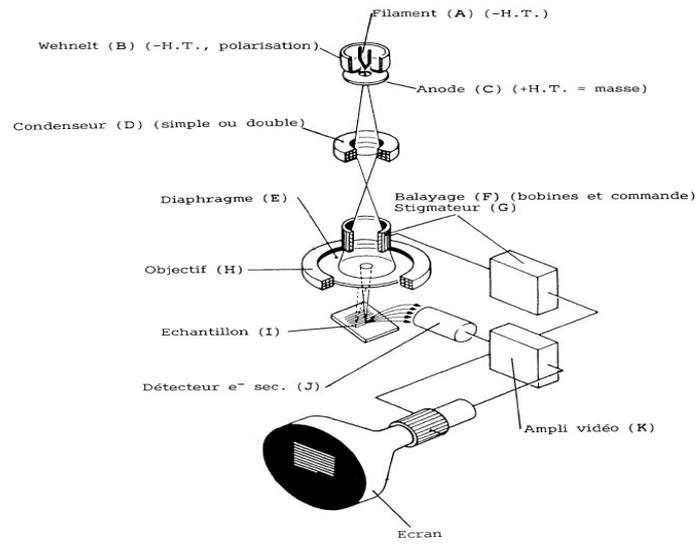
Figure 2.6 Formes des spectres de DRX pour les différents états des matériaux

2.3 Microscope à balayage électronique (MEB)

2.3.1 Principe et 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.



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

Figure 2.7 Schémas microscope à balayage électronique

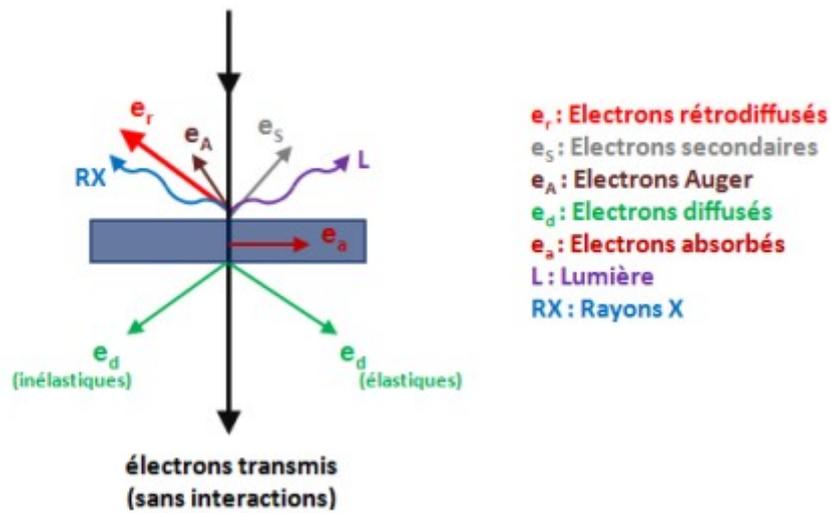


Figure 2.8 différents électrons produits

. Thesis · December 2016, Sara Abou Dargham. 'UNIVERSITE LIBANAISE. pp155

2.3.2 Types de contraste d'image en électrons secondaire

- **Contrastes de topographie**

Contraste d'inclinaison :

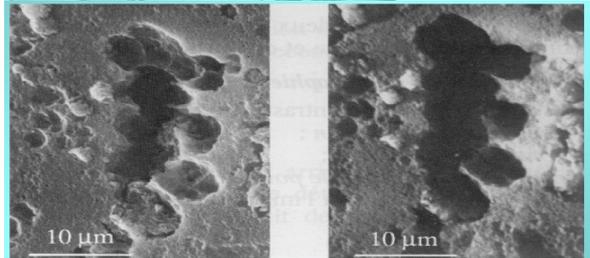
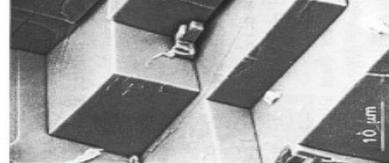
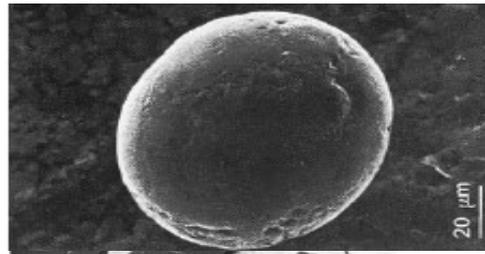
Plus le faisceau est en incidence rasante, plus l'émission d'és et d'é.r. est importante car ils sont créés plus près de la surface.

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.

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.

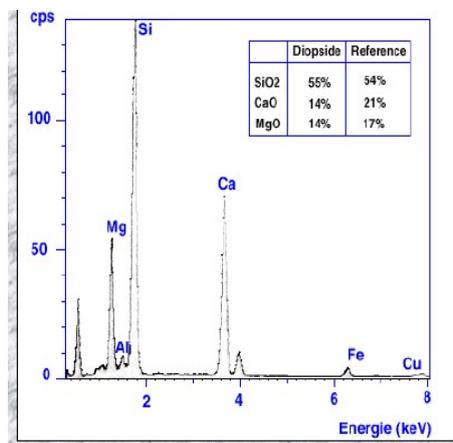


électrons secondaires

électrons rétrodiffusés

3.3.3 Analyse élémentaire à partir de l'émission X

Analyse quantitative, simple et rapide



- Exemple des images de MEB des composants hydratés du béton

