Partie II: Techniques de caractérisation structurale

Introduction

Les différentes techniques d'analyses structurales:

-La diffraction aux rayons X (DRX),

- La spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (ou EDS

« Energy Dispersive X-ray Spectroscopy »);

- La microscopie électronique à balayage (MEB);

-La microscopie à force atomique (AFM);

- Etc.

III.1 : diffraction aux rayons X (DRX),

-Identification de phases;

- Détermination des paramètres de maille;

-Taille des grains (cristallites);

- Degré de cristallinité;

-identifier un cristal à partir d'un catalogue de diagrammes;

- etc.

II.1.2 : Plans nodaux (plans atomiques) et indices de Miller

On appelle un plan nodal l'ensemble des nœuds situés sur un plan de l'espace. On parle souvent de "**plan atomique**".



L'orientation dans l'espace est donnée par trois nombres entiers mis entre parenthèses (hkl), dits "indices de Miller", et traditionnellement appelés h, k et l ; on parle ainsi de plans (100), (110), etc.

Lorsque des coordonnées de vecteur sont négatives, on place une barre au-dessus de l'indice de Miller correspondant : par exemple, le plan représenté par le vecteur de composantes (-1,1,2) sera noté (112).



Où C est une constante.

*) Cas particulier: Si le plan passe par l'origine, C = 0.

II.1.3 : Loi de Bragg

Si on trace des plans imaginaires parallèles passant par les atomes, et si on appelle *d* la distance entre ces plans (ou «distance interréticulaire»):

les interférences sont constructrices si la différence de marche, $\delta = (AY + YB)$ qui est un multiple de la longueur d'onde ($n.\lambda$)

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

où θ est l'angle d'incidence, *n* est un nombre entier appelé «ordre de diffraction», λ est la longueur d'onde des rayons X et *d* la distance interréticulaire.



II.1.4 : Diffractomètre de Bragg-Brentano

Principes de base de la mesure

Bombardement l'échantillon avec des rayons X^{tube} à rayons X et observationl'intensité de rayons X qui est diffusée dans l'espace.

L'intensité des rayons X diffusés présente des "**maxima**" dans certaines directions. On enregistre l'intensité détectée en fonction de l'angle de déviation 2θ du faisceau; la courbe obtenue s'appelle le «**diffractogramme**».

 L'échantillon peut être une poudre homogène isotrope, ou bien un solide composé de minuscules cristaux soudés entre eux (cristallites).







II.1.5: Indexation des pics du diffractogramme

JCPDS Card

Quality of data



5- d	628	82	1.99	1.63	3.26 [•]	Na Cl Sodium Chloride				(Ha	lite)	1
Ra Cu Re	Rad. CuKα ₁ λ 1.5405 Filter Ni Dia. Lut off <i>L/L</i> i Diffractometer <i>L/L</i> cor. Ref. Swanson and Fuyat, NBS Circular 539, Vol. 2, 41 (1953)						d A 3.258 2.821 1.994	13 100 55	hkl 111 200 220	dA	M	hkl
) - α Re	ys. Cub 5.640 ef. Ibid	s. Cubic S.G. Fm3m (225) 5.6402 b ₀ c ₀ A β γ Z 4 Do f. Ibid.				225) C Dx 2.164	1.701 1.628 1.410 1.294 1.261	2 15 6 1	311 222 400 331 420			
) - ec 21 Re	x , ef. Ibid	D n4	οβ 1.54	2 mp	ey Colo	Sign r Colorless	1.1515 1.0855 0.9969	7 1 2 1	422 511 440 531			
)-X Mi Ha	An ACS reagent grade sample recrystallized twice from hydrochloric acid. X-ray pattern at 26°C Merck Index, 8th Ed., p. 956 Halite-galena-periclase group.							34132	600 620 533 622 444			

- 1. Nom du fichier
- 2. Les 3 lignes les plus intenses
- 3. Ligne de l'angle le plus faible
- 4. Formule chimique et nom
- 5. Données sur méthode de diffraction utilisée

- 9
- 6. Données cristallographiques
- 7. Données optiques et autres
- 8. Données du specimen
- 9. Données de diffraction

Relation entre les paramètres, les indices de Miller et la distance interréticulaire

Cubique :
$$a=b=c$$
; $\alpha=\beta=\gamma=90^{\circ}$

$$\mathbf{d}_{\rm hkl} = \frac{\mathbf{a}}{\sqrt{\mathbf{h}^2 + \mathbf{k}^2 + \mathbf{l}^2}}$$

<u>Quadratique :</u> a=b≠c ; α=β=γ=90°

$$\mathbf{d}_{\rm hkl} = \frac{\mathbf{a}}{\sqrt{\mathbf{h}^2 + \mathbf{k}^2 + \mathbf{l}^2 \frac{\mathbf{a}^2}{\mathbf{c}^2}}}$$

<u>Orthorhombique</u>: $a \neq b \neq c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$ $d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}}}$

<u>Hexagonal, Trigonal</u>: $a=b\neq c$; $\alpha=\beta=90^{\circ}\gamma=120^{\circ}$

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

<u>Réseau rhomboédrique :</u> a=b=c; $\alpha=\beta=\gamma$



1) Configuration $\langle \theta - \theta \rangle$:

Echantillon immobile et tube et détecteur des RX bougent symétriquement.

Si 2θ est la déviation du faisceau, l'angle entre l'horizontale et le tube vaut donc θ de même que l'angle entre l'horizontale et le détecteur, d'où le nom du montage.



2) Configuration $\ll \theta - 2\theta \gg$:

Dans ce cas, le plan de l'échantillon fait un angle θ avec le faisceau incident, et le détecteur fait un angle 2θ avec le même faisceau.



II.1.6: Formule de Scherrer

La méthode de Scherrer permet d'estimer la taille moyenne des cristallites.

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cos \theta}$$

avec:

D = taille moyenne des cristallites dans la direction perpendiculaire aux plans (hkl);

- λ = longueur d'onde monochromatique;
- β = largeur de la raie en radians;
- 2θ = angle de Bragg au sommet de la raie;
- K = constante;
 - où: *K* = 1 : surface de la raie divisée par l'intensité de la raie au maximum

K = 0.9 : la largeur à mi-hauteur **FWHM** (Full Width at Half Maximum)

la méthode de Scherrer suppose que :

les imperfections du réseau (déformations, contraintes, dislocations, défauts...) sont en quantité négligeable pour ne pas contribuer à l'élargissement - ce qui n'est pas toujours le cas,

Mesure des contraintes internes (calcul approché)

Cela revient à mesurer une microdistorsion isotrope.

- □ Equivalent aux fluctuations équiprobables de la distance interréticulaire *d entre d-*∆*d* et *d+*∆*d*.
- □ La distorsion est alors $\varepsilon = \Delta d/2d$
 - * Différentions la loi de Bragg: il vient $\Delta \lambda = 2\Delta d . \sin \theta + 2d . \Delta \sin \theta$
 - Soit en divisant les 2 membres par la loi de Bragg:

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = 0 = \frac{\Delta d}{d} + \frac{\Delta\sin\theta}{\sin\theta} = \frac{\Delta d}{d} + \frac{\cos\theta\Delta\theta}{\sin\theta} = \frac{\Delta d}{d} + \frac{\Delta\theta}{\mathrm{tg}\,\theta}$$

Ou encore:

$$\Delta(2\theta) = 4\varepsilon \cdot \operatorname{tg} \theta$$
 Alors: $\varepsilon = \frac{\Delta(2\theta)}{4 \cdot \operatorname{tg} \theta}$

· (~ ~ ~)

Taux de cristallinité

- *) Choix d'une zone dépourvue de pics de diffraction et pourvue d'une bosse amorphe: => I_{sc}
- *) Nécessite des standards:
 - échantillon complètement cristallin => *I_c*
 - échantillon amorphe => I_{AM}

*) La fraction amorphe X_{Am} et le taux de cristallinité X_{C} sont donnés par:

$$X_{Am} = \frac{I_{SC} - I_C}{I_{Am} - I_C} \qquad \qquad X_C = 1 - X_{Am} = \frac{I_{Am} - I_{SC}}{I_{Am} - I_C}$$

Utilité de la mesure de I_C

*) Si échantillon cristallin, I=0 en dehors des pics.

*) Mais en présence de fond continu : I_C mesure le bruit de fond.

Fond continu :

1) instrumental:

- résidus d'autres longueurs d'onde dans un faisceau presque monochromatique;
- diffusion par l'air (et tout l'environnement de l'échantillon);
- bruit électronique du détecteur.

2) dû à l'échantillon:

fluorescence => fond monotone
diffusion diffuse thermique, etc.=> signal ~ structuré

Taux de cristallinité



Ia distribution des tailles n'est pas trop large ou trop hétérogène (la formule de Scherrer donne alors un poids prépondérant aux grandes tailles),

II.2: Microscopie électronique à balayage (MEB)

Rôle du MEB:

- 1. Il permet d'observer la topographie de surface d'échantillons en balayant cette surface à l'aide d'une sonde (un faisceau électronique) et en analysant les informations obtenues.
- 2. Il donne des informations sur les relations entre les différentes structures du matériau. On peut également obtenir une image de composition du matériel étudié.

Types de fonctionnement:

En transmission (MET) : ils ne permettent d'observer que des échantillons d'épaisseur suffisamment faible pour être transparents aux photons ou aux électrons. L'image peut être obtenue globalement (en totalité).

En réflexion : ils opèrent à la surface de l'échantillon. Le faisceau est réfléchi à la surface de l'échantillon. L'image peut être obtenue séquentiellement, c'est-à-dire par l'enregistrement point après point des éléments images suivant une trame définie.

II.2. 1: Principe du MEB

1. Le système de vide:

Il est équipé d'un système pour produire un vide stable ~10⁻⁴ Pa. Ce vide permet de conserver un faisceau de bonne qualité et évite la contamination de l'échantillon, mais nécessite une dessiccation de l'échantillon (absence totale de liquide).

2. Formation de l'image :

Le faisceau d'électron (ou sonde) est focalisé sur l'objet par la lentille objectif. Un diaphragme au centre de la lentille module la profondeur de champ.

Ces électrons incidents arrivant sur l'échantillon entraînent :

- L'éjection d'électrons secondaires (de faible énergie) ;
- L'émission de rayons X caractéristique de la nature chimique de l'échantillon ;
- Peuvent pénétrer l'échantillon et être déviés par certains atomes lourds et ressortent avec une énergie importante.

Interaction entre le faisceau d'électrons et la surface de l'échantillon.



- Certains électrons sont diffusés de manière élastique, conservation de leur énergie cinétique ; se sont les électrons dits "rétrodiffusés" (back-scattered « électrons).
- Au cours du choc, certains électrons primaires cèdent une partie de leur énergie cinétique aux atomes, provoquant l'ionisation de l'atome par éjection d'un électron dit "secondaire".
- L'énergie des électrons secondaires étant faible (typiquement quelques dizaines d'eV), seuls les électrons venant des couches superficielles ressortent de la matière.
- L'atome ainsi ionisé se désexcite ; un électron d'une couche supérieure descend occuper la place laissée vide, ce qui provoque soit l'émission d'un photon X (émission econdaire), soit d'un électron Auger.





En coupe (tranche)

Images obtenues à l'aide du MEB



En surface

Spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie, analyse EDS

La spectroscopie aux RX à dispersion d'énergie (ou EDS, abréviation de l'anglais « *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy* ») peut donner l'analyse élémentaire sur des surfaces aussi petites que la taille du nanomètre en diamètre.

L'impact du faisceau d'électrons sur l'échantillon produit des rayons X qui sont caractéristiques des éléments présents sur l'échantillon. L'analyse peut servir à déterminer la composition élémentaire de points individuels ou à faire ressortir par cartographie la distribution latérale d'éléments issus de la zone numérisée sous forme d'image.





II.3: Microscopie à force atomique (AFM)

II.3.1: Principe

La conception de l'**AFM** part de l'observation suivante : lorsque la pointe d'un tel microscope sonde une surface, les distances de travail (de l'ordre de l'Å) sont telles que des forces non négligeables s'exercent entre les atomes de la pointe et ceux de la surface.

Le principe de la microscopie à champ proche est le suivant : le levier sur lequel la pointe est fixée va se rapprocher très près de la surface à étudier (de l'ordre du nanomètre) et va donc être soumis tout d'abord à des forces attractives, puis répulsives.

A partir de l'évolution de la force d'interaction entre la pointe et la surface en fonction de la distance les séparant nous relevons 3 modes principaux de fonctionnement, associés à 2 domaines d'interactions pointe-échantillon différents :

- 1. le mode contact,
- 2. le mode non-contact, et
- le mode contact intermittent (ou mode tapping).





Levier d'AFM de largeur **40μm** observé au microscope électronique. La largeur peut varier de 10 à 50 μm, l'épaisseur de 0,3 à 2 μm et la longueur de 100 à 300 μm.

II.3.2: Constitution de l'appareillage

- d'une sonde qui est un microlevier de faible constante de raideur sur lequel est accrochée une pointe très fine permettant une mesure locale.
- d'un dispositif de détection de la déflexion du microlevier.
- d'un système mécanique permettant de déplacer l'échantillon par rapport à la pointe. (ce sont des éléments piézoélectriques de haute précision qui assurent le mouvement en z et le balayage en x et y de l'échantillon.)
- d'un système de rétroaction, soit pour maintenir la force d'interaction constante ou bien pour fixer la position de l'échantillon en z. C'est une boucle d'asservissement.
- d'un système d'acquisition et de visualisation pour maintenir la force d'interaction constante ou bien pour fixer la position de l'échantillon en z. C'est une boucle d'asservissement.



II.3.3: Principe de fonctionnement

1. En mode contact

Le levier muni de la pointe détectrice **appuie sur l'échantillon** en analyse.

Une **force répulsive** entre la surface et la pointe se crée, car il y a répulsion des électrons de l'échantillon et de la pointe. Dans ce cas, l'interaction faible entre l'échantillon et la pointe est maintenue **constante** en changeant la hauteur de l'échantillon dans l'appareil. La variation de la hauteur donne la **hauteur de la surface** à l'endroit étudié.



2. En mode contact intermittent ou tapping

Dans ce mode, le levier est mis en **oscillation** à une fréquence donnée d'une centaine de kilohertz (kHz) et à une **amplitude fixe**. Dans ce cas, l'échantillon exerce une **force d'attraction** (type van der Waals) de courte portée sur le levier et la pointe. L'amplitude de l'oscillation change. Elle est maintenue constante par déplacement de la hauteur z de l'échantillon.



3. En mode non-contact

Ce mode est analogue au mode contact, mais en **fixant la distance pointe-échantillon** de 50 à 150 Å. Dans ce cas, on utilise aussi les forces attractives exercées par l'échantillon sur l'ensemble levier-pointe.



II.3.4: Avantages et inconvénients de l'AFM

Avantages :

- Permet la visualisation en 3D de l'échantillon.
- Permet l'observation d'échantillons conducteurs ou non ainsi que celle de surfaces molles (en mode tapping).
- Les conditions d'utilisation ne nécessitent pas un important temps de préparation.
- Peut fonctionner dans l'air contrairement au MEB qui doit fonctionner sous vide.
- Permet aussi d'observer des échantillons et de suivre leur évolution au cours du temps.

Inconvénients :

- L'échantillon peut parfois être dégradé par la pointe d'analyse, surtout en mode contact où la pointe se désagrège assez rapidement.
- Les hauteurs déduites de l'analyse par le système de balayage peuvent parfois être faussées (surtout en mode tapping) en fonction du type de pointe utilisée.
- Pour le mode non-contact, de nombreuses exigences sont requises pour éliminer toute interférence dans l'analyse.
- Permet de descendre à très basse échelle, mais nécessite un temps d'analyse plus long, non négligeable par rapport aux autres techniques de microscopie.

Images obtenues à l'aide de l'AFM Ts= 500°C τ=57 Å Asr⊧=1.011 830 Å 32.94 -32 4 μm μm X*1µm 2 2 0 0 а b 16 . 14 12 z (mm) 0 0.0 0.2 0.4 0.6 0.8 1.0 X (µm) С d 25 -20 (uu) z 0.0 0.2 0.4 0.6 0.8 1.0 x (µm)