

III.1. Diffraction des rayons X (DRX)

III.1.1. Principe

Cette méthode de caractérisation permet de mettre en évidence des informations sur la structure cristalline des matériaux (par exemple leur texture et leur degré de cristallinité) [1]. Le phénomène de diffraction résulte de l'interaction d'une onde électromagnétique, telle que les Rayons X, avec le milieu périodique de la matière cristallisée. La diffraction des Rayons X d'échantillons pulvérulents (dite "diffraction X sur poudre") est utilisée couramment pour la caractérisation des solides. Le terme poudre signifie simplement que le faisceau X incident est envoyé sur un ensemble de cristallites, orientés aléatoirement, suffisamment nombreux pour que toutes les orientations soient réalisées.

Lorsqu'un faisceau parallèle de rayon X monochromatique de longueur d'onde λ (comprise entre 0.1 Å (rayons X durs) et 50 Å (rayons X mous)) est rayonné sur un matériau cristallin avec un angle d'incidence, les plans atomiques réticulaires (hkl) du cristal, équidistants de d_{hkl} (distances inter-réticulaire), vont se comporter comme des miroirs parallèles et réfléchir l'onde électromagnétique, induisant un phénomène de diffraction. L'intensité diffractée sera non nulle seulement si les contributions des plans successifs sont en phase (interférences constructives), c'est-à-dire si la loi de Bragg est respectée (III.1)

$$2d_{hkl} \cdot \sin\theta = n \lambda \quad \text{III.1}$$

Avec λ : La longueur d'onde du faisceau de rayons X

d_{hkl} : La distance inter-réticulaire

θ : L'angle d'incidence des rayons X

n : L'ordre de diffraction.

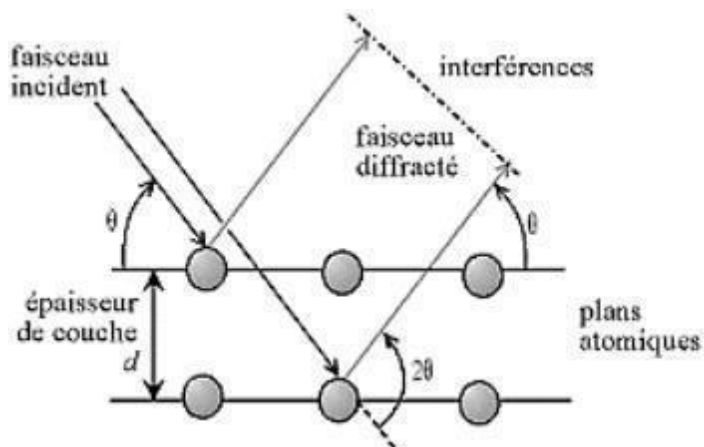


Fig.III.1. Principe de la loi de Bragg [2].

Lorsque l'angle d'incidence correspond à un angle de Bragg pour la longueur d'onde fixée, on enregistre un pic de diffraction dont on mesure l'intensité. La méthode des poudres fournit une liste des couples (θ, I) et, la longueur d'onde étant connue, on peut convertir directement l'angle en distance inter-réticulaire (III.2) :

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

III.2

La Fig.III.2 présente le schéma du principe le plus courant, qui est un montage en réflexion dit de Bragg-Brentano. Le rayonnement incident est monochromatique. La source S est linéaire et perpendiculaire au plan d'incidence. Elle est placée sur le cercle(C) du diffractomètre. L'échantillon (E) est tel que son plan de référence passe par l'axe du diffractomètre C et tourne autour de cet axe avec une vitesse ω réglable. La fenêtre F du compteur se déplace également sur le cercle (C), à une vitesse angulaire double 2ω . Pour un angle d'incidences nulles, S, F et C sont alignés. On réalise ainsi un balayage $(\theta, 2\theta)$.

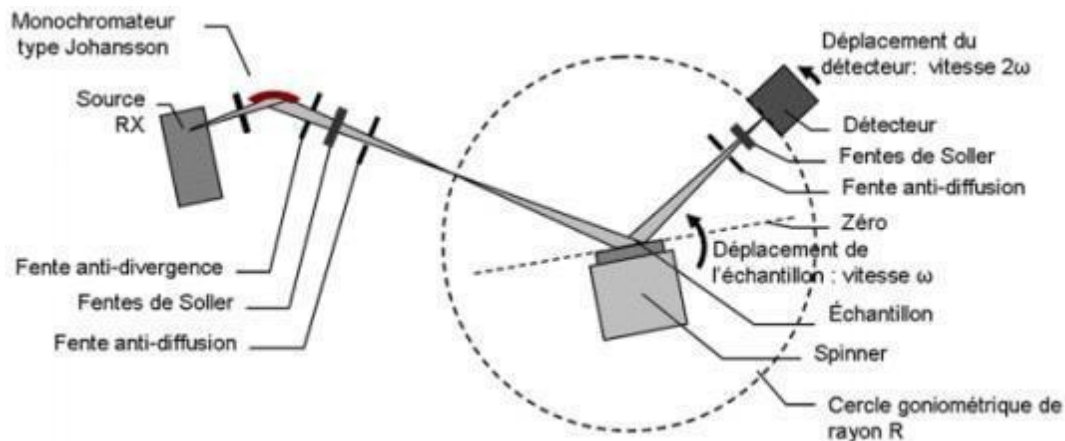


Fig.III.2. Principe du diffractomètre dans la géométrie de Bragg-Brentano [3].

Le diffractogramme de rayons X (diagramme de diffraction) est obtenu à partir des données collectées par un détecteur. Pour chaque échantillon cristallin, les interférences constructives sont observées sous forme de « pics de diffraction ». Une phase cristalline donnée génère des pics de diffraction toujours dans les mêmes directions, constituant une véritable signature qui permet son identification. Les pics de diffraction peuvent ensuite être identifiés en comparant avec les fiches des composés référencés dans la base de données, sous forme de PDF - Powder Diffraction File (anciennement JCPDS (JoinCommittee for Powder Diffraction Standards)). Ces fiches listent, pour chaque phase, la distance inter-réticulaire

(calculée à partir de la position 2θ par la loi de Bragg) et l'intensité relative de chaque pic par rapport au pic le plus intense.



Fig.III.3. Diffractomètre de type Rigaku-MiniFlex600, disponible dans le L.S.C.T. Université Ibn Khaldoun Tiaret.

III.2. Spectroscopie d'absorption infrarougeIR

III.2.1. Principe

La spectrométrie infrarouge est l'un des outils les plus utilisés pour la caractérisation et l'identification des molécules organiques. La spectrométrie IR est une méthode de caractérisation rapide et sensible de la plupart des molécules existantes. Son utilisation est simple et le coût de son instrumentation en fait un outil accessible à la plupart des laboratoires. La spectrométrie infrarouge est la mesure de la diminution de l'intensité du rayonnement qui traverse un échantillon en fonction de la longueur d'onde. Le rayonnement infrarouge dispense suffisamment d'énergie pour stimuler les vibrations moléculaires à des niveaux d'énergie supérieurs [4].

La spectrométrie infrarouge s'utilise principalement pour l'analyse qualitative d'une molécule en mettant en évidence la présence de liaisons entre les atomes (fonctions et

groupements). La majorité des applications se situe entre 2,5 et 15 μm soit en nombre d'ondes de 4000 cm^{-1} à 670 cm^{-1} (IR moyen).

En plus du mouvement de vibration, chaque molécule diatomique possède un mouvement de rotation, d'énergie moindre, qui induit l'existence d'une structure fine des transitions. Ceci implique une multiplication des raies qui peut devenir une bande si la résolution devient insuffisante. Pour observer cette structure fine, il est nécessaire de travailler en phase gazeuse afin de permettre aux différentes molécules de tourner librement sans changer trop souvent d'état rotationnel lors d'une collision avec une autre molécule.

Un spectre infrarouge est traditionnellement présenté en transmission (fraction de l'intensité transmise par rapport à l'intensité incidente) exprimée en pourcentage et l'axe des abscisses en fonction du nombre d'onde (inverse de la longueur d'onde), sur un axe dirigé vers la gauche.

La loi de Beer-Lambert ($A = f[C]$) est vérifiée en infrarouge, ce qui en fait une méthode d'analyse quantitative.

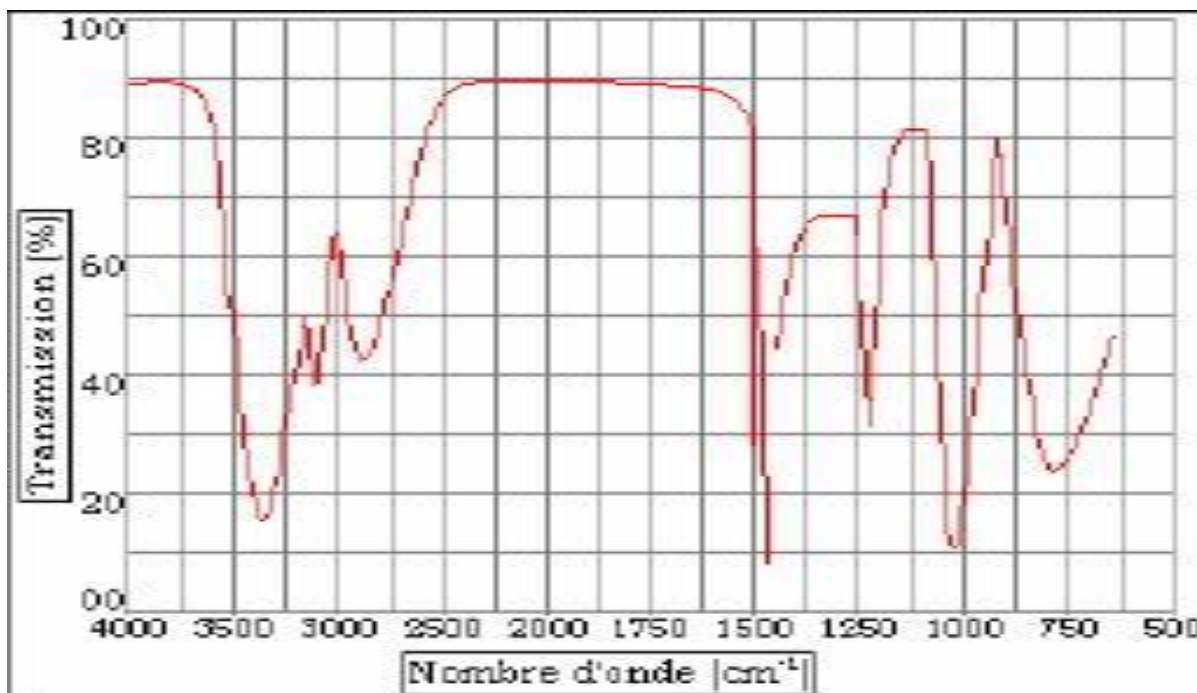


Fig.III.4. Spectre IR d'un composé en solution

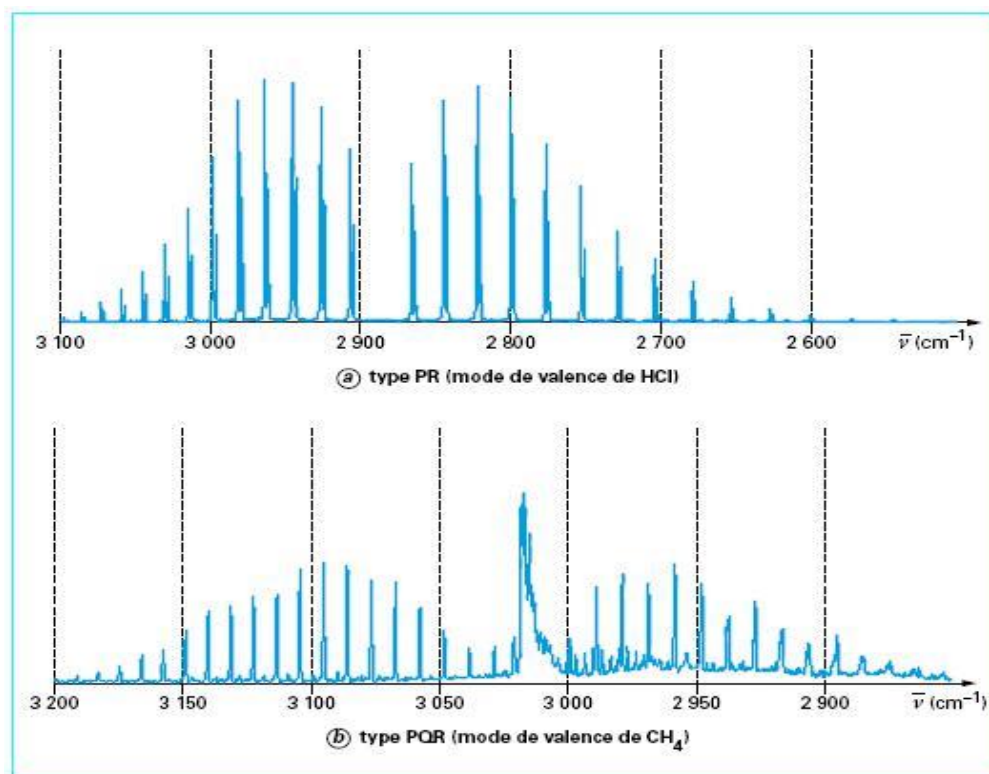


Fig.III.5. Spectre IR d'un composé en phase gazeuse

III.2.2. Domaine spectral de la spectroscopie infrarouge

III.2.2.1. Niveaux d'énergie et énergie mise en jeu lors des transitions :

Si la spectroscopie visible met en jeu des transitions entre les niveaux d'énergie électroniques, la spectroscopie infrarouge concerne l'absorption de radiations qui provoquent des transitions entre les niveaux d'énergie de vibration et de rotation de la molécule. Les niveaux d'énergies sollicités par la spectroscopie infrarouge sont ceux des énergies de vibration des liaisons moléculaires.

En fait, à chacune des méthodes spectroscopiques correspondent des domaines spectraux distincts. Les radiations absorbées n'appartiennent donc pas à la même région du spectre électromagnétique et elles renseignent différemment sur la structure de la molécule étudiée. Les niveaux d'énergie mis en jeu sont très différents.

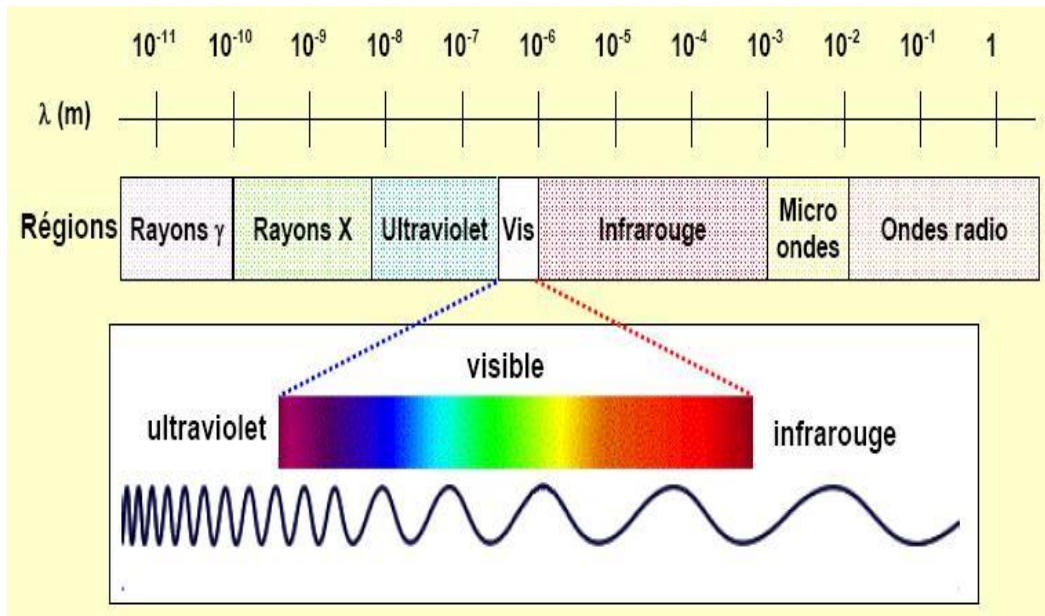


Fig.III.6. Représente le domaine infrarouge

L'énergie du rayonnement IR est suffisante pour produire des changements dans l'énergie de vibration des molécules, mais elle ne peut provoquer des transitions électroniques.

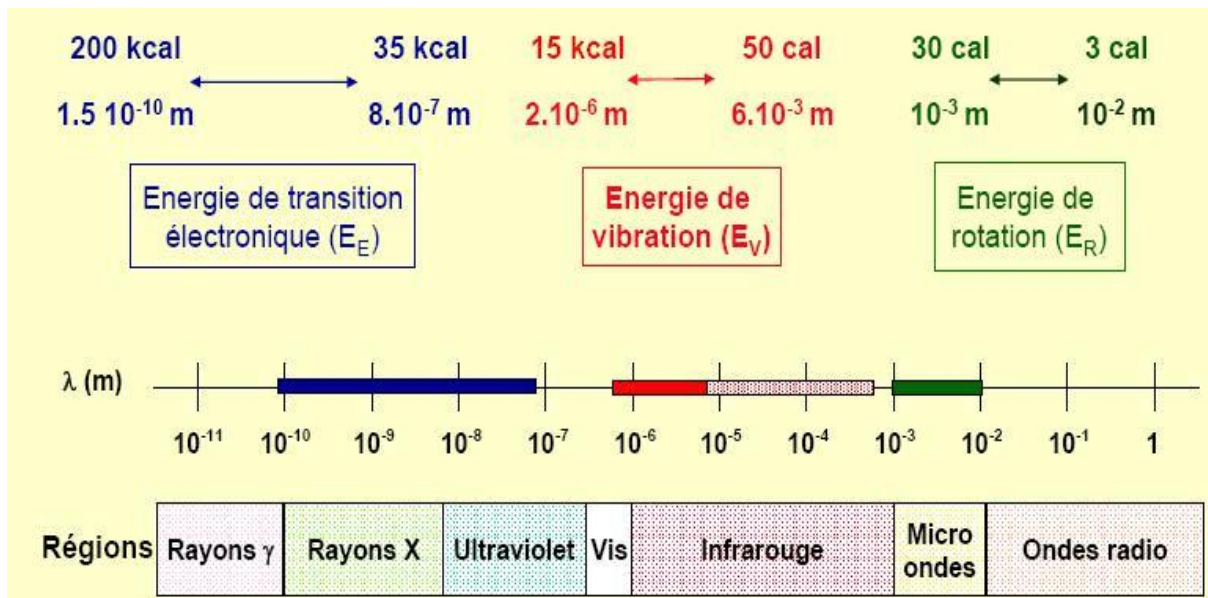


Fig.III.7. Représente les grandeurs utilisées pour caractériser une onde électromagnétique

La représentation du spectre ci-dessus montre qu'il est possible d'utiliser plusieurs grandeurs pour caractériser une onde électromagnétique. On peut utiliser plusieurs échelles (liées bien évidemment entre elles) :

- La fréquence ν en hertz (Hz), mais finalement assez peu utilisée.
- La longueur d'onde λ en mètre (m mais surtout nm) employée surtout pour la gamme UV-visible.

- Le nombre d'onde σ , utilisé en infrarouge et parfois pour l'UV-visible (σ s'exprime en m^{-1} mais surtout cm^{-1}).

On peut également s'intéresser à l'énergie du rayonnement (exprimée souvent en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Les règles de conversion sont les suivantes :

$$\Delta E = h.\nu = h.C/\lambda = h.c.\sigma$$

Le domaine de l'IR s'étend d'environ 700 nm à environ 50 μm ; on y distingue trois intervalles : l'IR proche, l'IR moyen et l'IR lointain

Région		Longueur d'onde λ (m)
IR proche	Near IR (NIR)	$0.78 \cdot 10^{-7} - 2.5 \cdot 10^{-6}$
IR moyen	Mid IR (MIR)	$2.5 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-5}$
IR lointain	Far IR (FIR)	$5 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-3}$

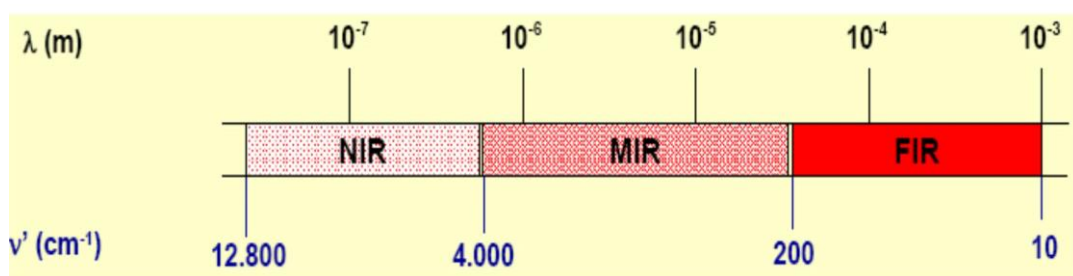


Fig.III.8. Représente les différentes régions infrarouges

III.2.3. Modes de vibrations moléculaires [5]

Lorsqu'une molécule absorbe de l'énergie sous la forme d'un rayonnement IR, l'amplitude des vibrations des liaisons moléculaires augmente, le retour à l'état normal libère de la chaleur.

Plusieurs modes de vibrations sont possibles pour un groupe d'atomes donné. A chacun correspond une fréquence caractéristique. Les liaisons des molécules vibrent de plusieurs manières : elles possèdent divers modes de vibration. Deux atomes reliés par une liaison covalente peuvent effectuer une vibration d'élongation/contraction.

Quand il y a plus de deux atomes dans la molécule, les atomes peuvent vibrer ensemble selon une variété d'élongation et de déformations. Par exemple, dans le cas de l'environnement tétraédrique de l'atome de carbone, on distingue deux types de vibration :

III.2.3.1. Des vibrations d'élongation (ou stretching) :

On les appelle aussi vibrations de valence. Elles ont lieu lorsque deux atomes s'éloignent ou se rapprochent périodiquement le long de leur axe commun. On distinguera le mode symétrique et le mode antisymétrique.

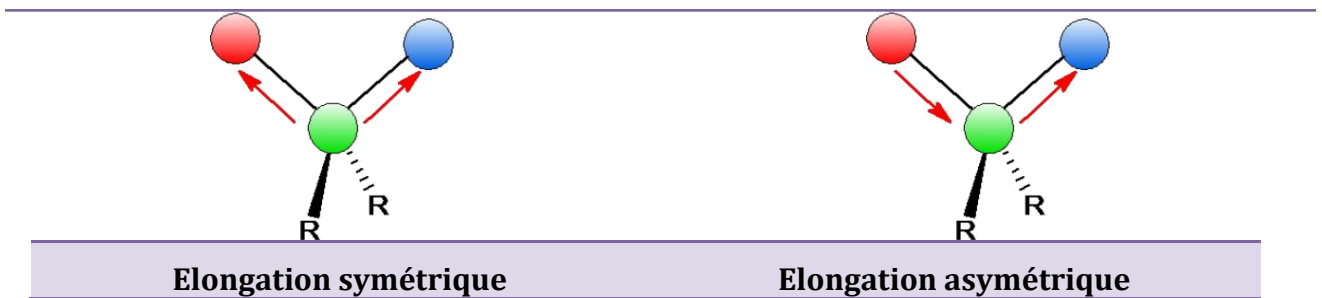
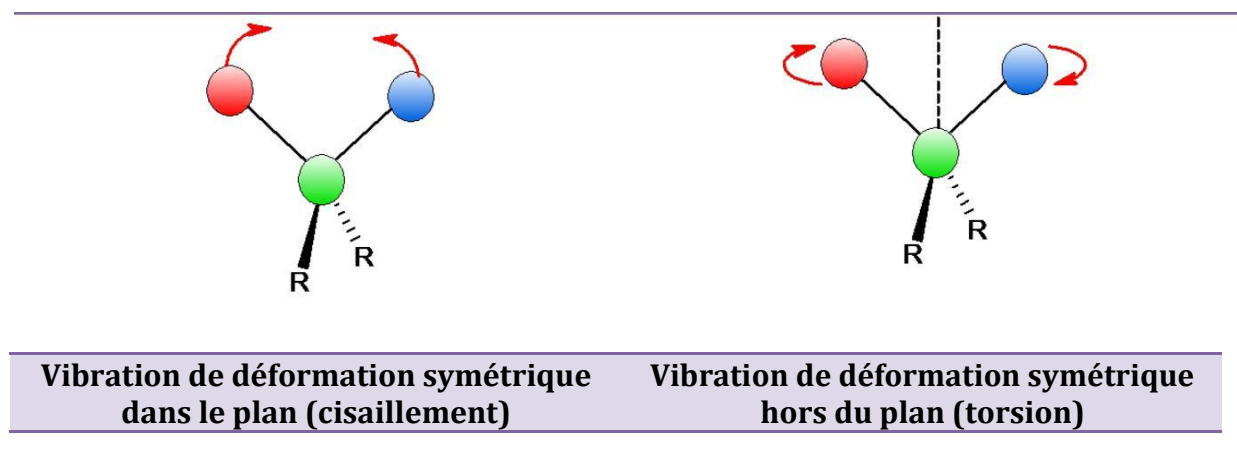


Fig.III.9. Mode de vibration d'élongation

III.2.3.2. Des vibrations de déformation angulaire (ou bending)[05]

Elles correspondent à une modification des angles de liaison. Il y a quatre modes de vibration possibles, ils sont représentés ci-dessous.





Vibration de déformation asymétrique dans le plan (rotation plane)

Vibration de déformation asymétrique hors du plan (balancement)

Fig.III.10. Mode de vibration de déformation angulaire

Enfin, il faut noter qu'un mode de vibration est actif en infrarouge si le moment dipolaire de la molécule varie durant la vibration.

Ex : CO₂ est une molécule linéaire : durant l'élongation symétrique de CO₂, il n'y a pas de variation du moment dipolaire : ce mode est donc inactif en infrarouge. Pour ces mêmes raisons, une liaison double C=C symétrique absorbera très peu vers 1640 cm⁻¹.

III.2.4. Interprétation d'un spectre infrarouge

III.2.4.1. Différentes régions du spectre infrarouge

Dans un spectre infrarouge, il y a beaucoup de bandes d'absorption, surtout dans la partie droite.

Un spectre IR comprend 4 régions importantes :

Environ 4000 – environ 2500 cm⁻¹ : régions d'étirement des liaisons C-H, N-H et O-H

Environ 2500 – 2 000 cm⁻¹ : régions d'étirement des liaisons triples C≡C ou C≡N

Environ 2000 – 1500 cm⁻¹ : régions d'étirement des liaisons doubles C=C ou C=O

En dessous de 1500 cm⁻¹ : régions des liaisons simples C-O, C-F, C-Cl...

III.2.4.2. Localisation des bandes d'absorptions des types de liaisons

En général, les 3 premières régions servent à détecter la présence de groupements fonctionnels présents dans la molécule.

III.2.4.3. Région des empreintes digitales

La dernière région n'est en général pas interprétée en détail : elle est complexe, et elle est caractéristique du composé, comme une empreinte digitale pour un être humain particulier. C'est la région des empreintes digitales.

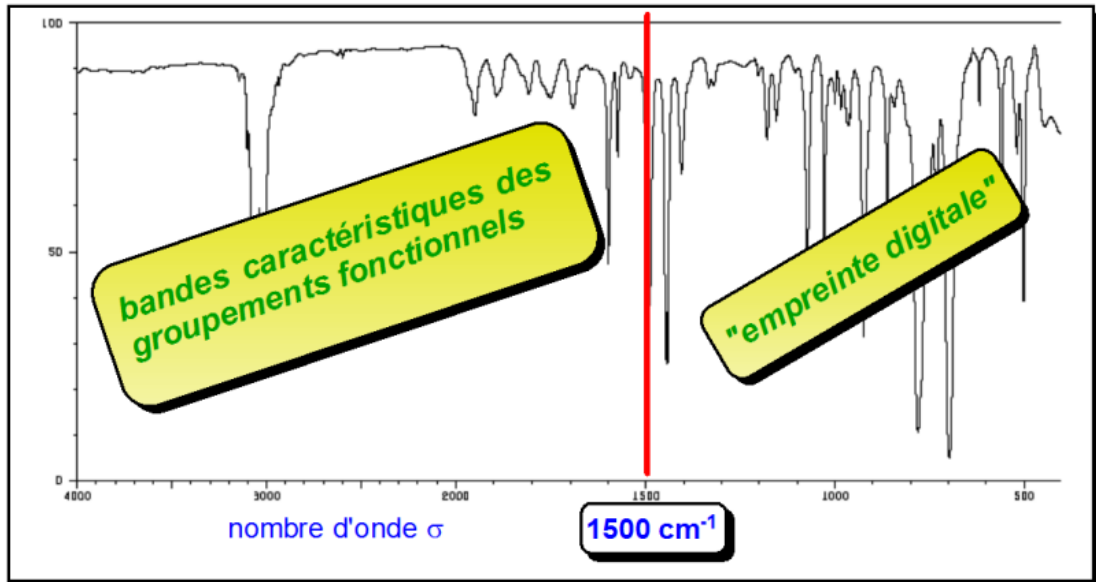


Fig.III.11. Représente les deux régions dans un spectre infrarouge

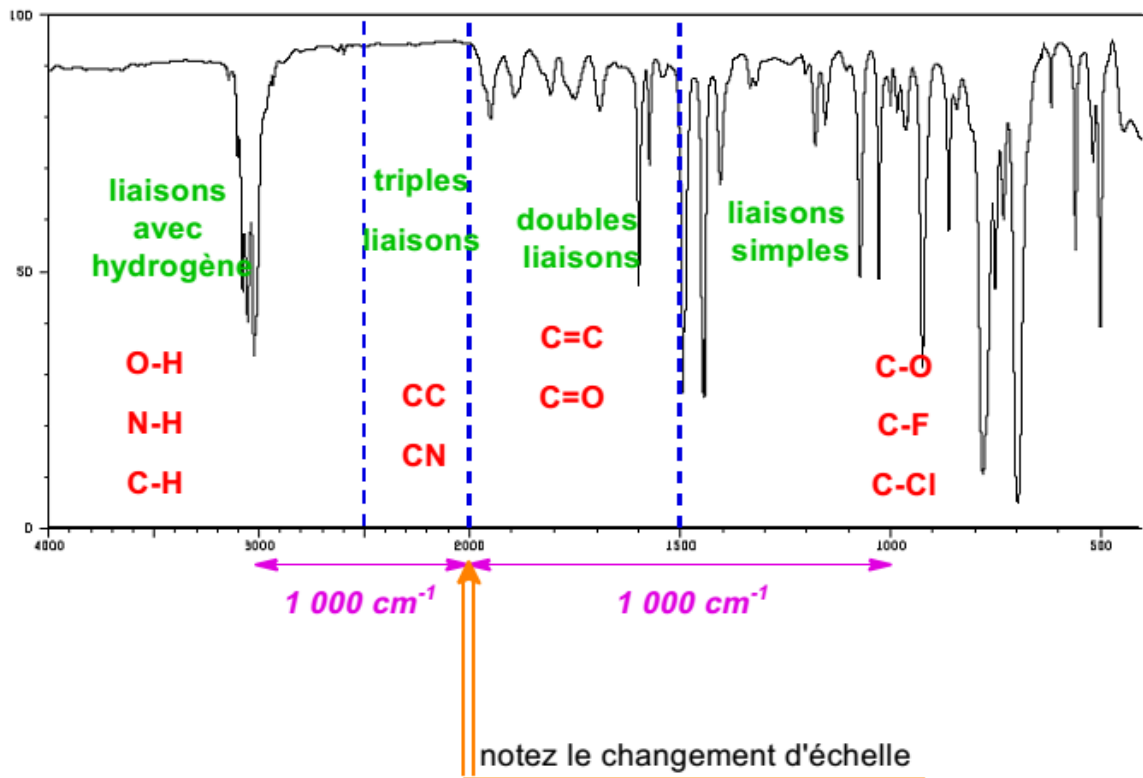


Fig.III.12. Les bandes d'absorption des types de liaisons

III.2.5. La Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier FTIR

La Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier – ou Spectroscopie IRTF (FTIR en anglais) – est une technique d'analyse permettant d'obtenir le spectre d'absorption d'un échantillon solide, liquide ou gazeux.

D'un caractère non destructeur, la Spectroscopie IRTF mesure la quantité de lumière absorbée par un échantillon en fonction de la longueur d'ondes émise par un faisceau infrarouge. Couplé à différentes techniques d'analyses telles que l'ATG, la RMN ou encore la chromatographie, la Spectroscopie IFTR est notamment utilisée pour :

- *Déterminer la nature d'un polymère ou d'un additif
- *De caractériser un dépôt ou une pollution
- *D'étudier l'évolution d'un matériau au court du temps (oxydation, migration, changement d'état...).

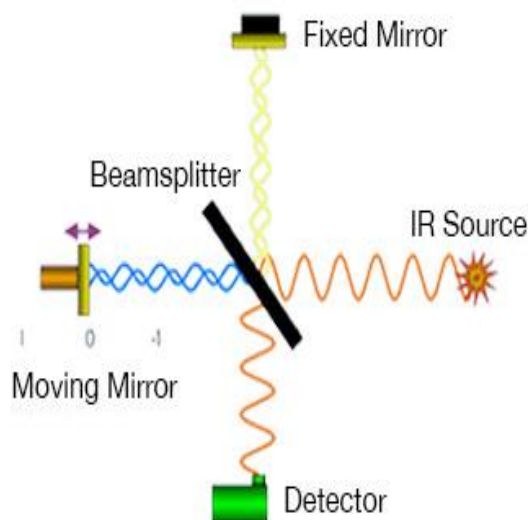


Fig.III.13. Schéma qui représente le fonctionnement FTIR

III.2.6. Réflectance totale atténuée ATR :

La Réflectance totale atténuée (ATR de l'anglais Attenuate Total Réflectance) est une technique en spectroscopie infrarouge, permettant de déterminer les liaisons chimiques d'un échantillon. Elle est basée sur le principe optique de la Réflectance, phénomène optique bien connu. Cette méthode ne nécessite que très peu de préparation de l'échantillon, et permet d'analyser aussi bien les liquides que les solides.

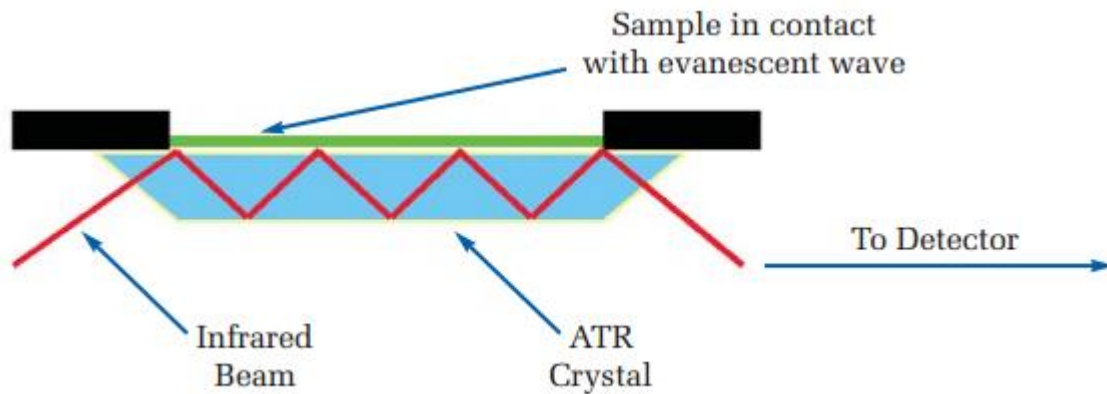


Fig.III.14. Schéma montrant un faisceau incident infrarouge subissant une réflectance totale atténuée multiple à travers un Crystal avec une fine couche d'échantillon à sa surface.

L'ATR se sert du phénomène de réflexion, lorsqu'un faisceau passe d'un milieu dense à un milieu moins dense. La fraction du faisceau incident reflété augmente lorsque l'angle d'incidence devient plus grand. Au-delà d'un certain angle, la réflexion est complète (ou totale). Il a été démontré que durant la réflexion du faisceau, celui-ci pénètre d'une courte distance dans le milieu le moins dense. La profondeur de pénétration dépend des indices de réfraction des deux milieux, de la longueur d'onde utilisée et de l'angle du faisceau incident vis-à-vis l'interface. L'onde qui pénètre dans le milieu moins dense est appelé l'onde évanescente. Ainsi, lors de la réflexion totale du faisceau incident d'un milieu dense à moins dense, il y a perte d'intensité du signal, dû à l'onde évanescente qui pénètre dans le milieu moins dense, alors la réflexion totale est atténuée. Le milieu dense utilisé en ATR est un cristal d'indice de réfraction élevé, pouvant aller jusqu'à 4.01. Le milieu moins dense est l'échantillon à analyser. Celui-ci est déposé sur le cristal. Ainsi, lors de la pénétration du faisceau incident dans le cristal, celui-ci subit une réflexion totale atténuée à l'interface entre le cristal et l'échantillon, avant d'être capté par le détecteur.

La technique permet d'analyser les solides et liquides. Les solides doivent bien épouser toute la surface de contact du cristal. Les polymères, les peintures, les vernis pour ne citer que ceux-ci sont des produits qui peuvent être analysés.

L'analyse de spectroscopie infrarouge dépend de l'appareil. Selon qu'il soit à balayage ou à transformée de Fourier le temps d'acquisition est plus ou moins long. A balayage, l'acquisition se fait en une opération, de l'ordre de la minute. A transformée de Fourier, l'acquisition est renouvelée 8 ou 16 fois, chacune durant de l'ordre de la seconde.

III.2.7. Applications

L'ATR a ouvert de nouvelles possibilités dans l'analyse infrarouge. Au contraire de l'analyse par transmittance, l'ATR offre une pénétration limitée dans l'échantillon. Ce qui permet de ne pas atténuer le signal et d'être capable d'analyser des échantillons plus absorbant, comme dans certaines solutions aqueuses. Ainsi, l'analyse de fluide biologique est possible, comme pour des protéines solubles dans l'eau.

Dans le domaine pharmaceutique, la technique se retrouve pour évaluer les interactions des liaisons des protéines entre elles et leurs environnements et/ou médicaments.

De plus, le fait que l'onde ne pénètre que de quelques microns dans l'échantillon permet aussi de faire de la caractérisation de surface, comme dans le cas des matériaux.

L'avantage de l'ATR dans la préparation de l'échantillon permet de faire des analyses sur des échantillons bruts. Ce qui permet au domaine médico-légal d'être plus efficace dans leurs recherches de preuves.

III.3. La spectrométrie UV-visible

III.3.1. Définition

La spectrophotométrie UV-visible est une technique analytique fondée sur l'étude du changement de l'intensité de la lumière traversant une solution colorée, dans un domaine d'application comprise entre 200 et 800 nm, en effet pour pouvoir déterminer les concentrations des substances absorbantes [6]. Le résultat correspond à des spectres d'émission ou d'absorption [7], qui ressemble à des courbes de variation d'absorption en fonction de la longueur d'ondes, il est obtenu par un spectrophotomètre à une lumière sensiblement monochromatique, ou le chromophore est le site dont la structure de l'élément à étudier possède l'aptitude à absorber les photons UV ou visible. Il est caractérisé par la longueur d'onde la plus absorbée (λ_{\max}), et l'aptitude la plus importante à absorber les photons à cette longueur d'onde (ξ_{\max}) [8].



Fig.III.15. Spectrophotomètre UV-visible (UV-1650 pc. UV-VIS spectrophotomètre-SHIMADZU) (L.S.C.T)

III.3.2. Principe de la spectrophotométrie UV-visible

Le spectrophotomètre est un appareil permettant de mesurer l'absorbance d'une solution, pour différentes longueurs d'ondes. Pour cela, il fait passer un rayon d'une longueur d'onde choisie à travers une cuve contenant la solution à étudier (figure III.17). Les molécules de la solution absorbent plus ou moins le rayon lumineux, on définit alors l'absorbance pour cette longueur d'onde [9].

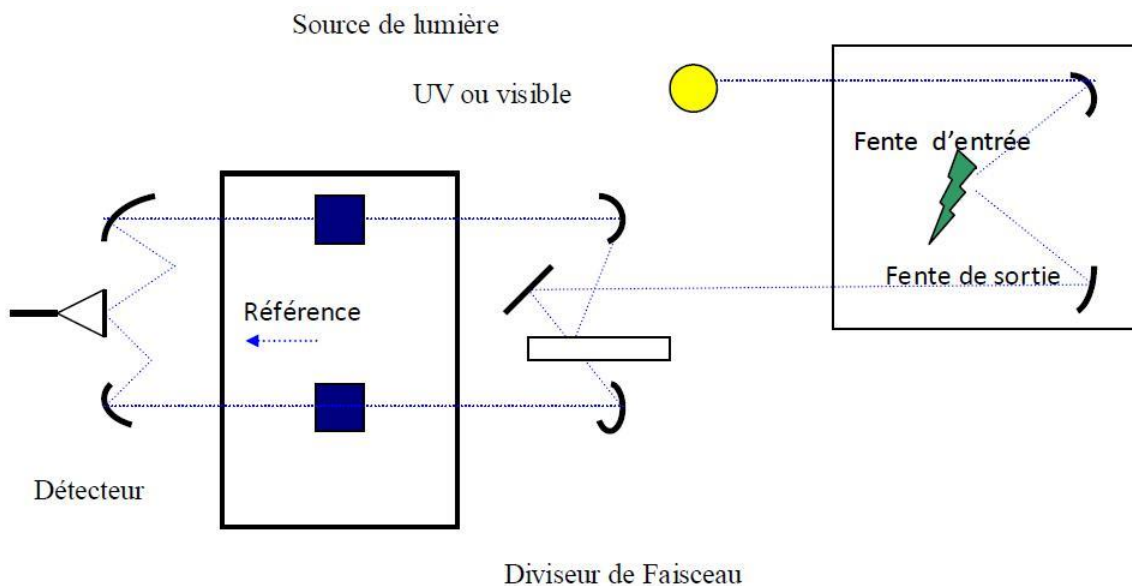


Fig.III.16. Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau [9]

Les molécules qui présentent un spectre d'absorption UV-visible sont celles qui absorbent des photons dont l'énergie correspond à des longueurs d'onde se situant dans le domaine 190 nm – 800 nm. Lorsque des molécules absorbent des photons de l'UV-Visible, l'énergie des électrons de valence augmentent. Le phénomène d'absorption dans le domaine UV-Visible est lié aux variations de l'énergie moléculaire de transitions électroniques [10].

III.3.3. Loi de Beer-Lambert

Le domaine spectral de l'UV-Visible est largement exploité en analyse quantitative. La loi de Beer- Lambert est une loi additive qui s'applique aux différentes molécules présentes en solution ou pour une même molécule aux différentes formes qu'elle peut prendre [6]. La loi de Beer-Lambert sert à établir une relation entre l'absorbance, l'épaisseur de l'échantillon et la concentration des espèces absorbantes.

Cette relations écrit : $\text{Log}_{10} (I_0/I) = \epsilon Cl$

Ou bien sous sa forme actuelle est : $A : \epsilon Cl$

Avec : **A** : absorbance

ϵ : Coefficient d'extinction ($\text{mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}.\text{l}$).

C : Concentration (mol/l)

l: Epaisseur de la cuve (cm).

I_0 : Intensité de l'énergie d'irradiation arrivant sur l'échantillon (Lumière incidente)

I : Intensité de la radiation qui a traversé l'échantillon (Lumière transmise)

La loi de Beer Lambert n'est vérifiée que si les conditions suivantes sont respectées : (une lumière monochromatique, des solutions très diluées et pas de réflexion, diffusion ou fluorescence du faisceau incident.) [9]

III.3.4. Appareillage

Un spectrophotomètre UV-Visible est constitué :

- D'une source lumineuse ;
- D'une cellule de mesure ;
- D'un sélecteur de longueur d'onde ou monochromateur ;
- D'un système de mesure de l'intensité lumineuse ou détecteur ;
- D'un dispositif d'affichage et de traitement du signal

III.3.4.1. Sources lumineuses

Beaucoup de spectromètres comportent deux lampes à usage de sources :

- une lampe à arc au deutérium sous moyenne pression pour la partie UV (<350 nm).
- une lampe à incandescence avec un filament de tungstène et une enveloppe de verre de silice (quartz) pour la partie visible du spectre (à partir de 350 nm). La lampe à arc xénon qui couvre tout le domaine de 200 à 1100nm, est utilisée pour les appareils de routine.

Cette source plus énergétique est souvent utilisée. Elle est choisie comme source unique par les constructeurs lorsqu'il s'agit d'un appareil de routine allant de 300 à 1100nm.



Fig.III.17. Lampe UV au deutérium

III.3.4.2. Sélecteur de longueurs d'onde - Le monochromateur

Le monochromateur, est un système qui permet d'extraire de la lumière émise par la source, un domaine étroit de son spectre d'émission et de sélectionner les longueurs d'onde du spectre. Il est constitué d'une fente d'entrée, d'un système de dispersion et d'une fente de sortie (fig.III.9).

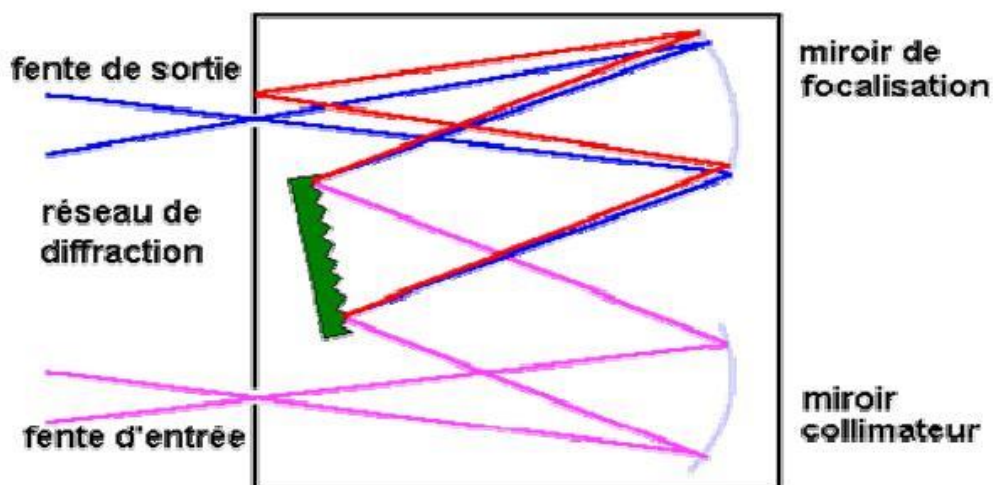


Fig.III.18. Monochromateur à réseau.

III.3.4.3. Cellules

La cellule d'analyse se présente sous forme de parallélépipède à base carrée de 1 cm de trajet optique ayant deux faces opposées polies.

On utilise des cuves en plastique transparent (milieu aqueux) ou en verre ordinaire (milieu aqueux et organique), destinées aux mesures dans le domaine du visible et des cuves en quartz pour les mesures dans le domaine de l'ultraviolet.

III.3.4.4. Détecteurs

Le signal lumineux est convertit en signal électrique à l'aide d'un détecteur photo électrique. On utilise soit un tube photomultiplicateur, soit un semi-conducteur (détecteur à transfert de charge ou photodiode au silicium).

III.4. Mesures diélectriques

III.4.1. Principe physique de la spectroscopie d'impédance

La spectroscopie d'impédance est une technique d'analyse puissante, elle est largement répandue dans différents secteurs de recherches tel que l'étude des propriétés des réactions chimiques, corrosion et caractérisation des diélectriques, et elle peut contribuer à l'interprétation des processus électrochimiques et électroniques.

La méthode implique l'application d'une perturbation sinusoïdale de potentiel ou de courant à l'échantillon, et puis la mesure de la réponse permet d'avoir la magnitude de l'impédance et le déphasage des deux signaux en fonction de la fréquence du signal appliqué. Ainsi il est possible de relier les résultats des mesures aux propriétés physique et chimique du matériau et cela à travers une modélisation de la réponse en fréquence de l'échantillon par des circuits linéaires composés de résistances, condensateurs.

L'application de la spectroscopie d'impédance sur les diélectriques, a pour but, de caractériser ces matériaux et de tirer leurs propriétés diélectriques, tel que la constante diélectrique, la relaxation, la conductivité électrique et sa variation en fonction de la fréquence. Le facteur de perte, et l'influence de la microstructure sur ces paramètres physiques, sa peut être aussi un outil de control de qualité comme par exemple la mesure du taux d'humidité dans les diélectriques tel que le bois, et les matériaux d'isolation dans les installations électriques [11].

III.4.2. Création de la polarisation

En soumettant le matériau à un champ électrique de tels dipôles peuvent être créés. S'ils existaient déjà, cela peut avoir comme effet de tous les aligner dans le même sens. D'un point

de vue microscopique, on peut relier l'amplitude de l'onde au dipôle créé via la notion de polarisabilité, qui est une caractéristique propre à chaque atome. Il est cependant impossible de mesurer de telles grandeurs microscopiques. On préfère utiliser une grandeur macroscopique, la polarisation, qui vaut la somme de tous les dipôles du matériau. Cette polarisation vient donc de différents effets physiques

La polarisation électronique toujours présente, est due au déplacement et à la déformation de chaque nuage électronique,

La polarisation atomique est due aux déplacements des atomes,

La polarisation d'orientation existe lorsque des dipôles déjà présents sont tous alignés entre eux.

La polarisation macroscopique due à des déplacements de charges dans l'ensemble du matériau.

La polarisation \vec{P} est souvent proportionnelle au champ électrique \vec{E} qui l'a créée (ce cas est dit linéaire) :

$$\vec{P} = \epsilon_0 \cdot \chi \cdot \vec{E} \quad \text{(III.3)}$$

Avec ϵ_0 la constante diélectrique et χ la susceptibilité électrique du matériau, qui est un nombre complexe. Dans le cas d'un diélectrique anisotrope, χ est un tenseur de rang 2.

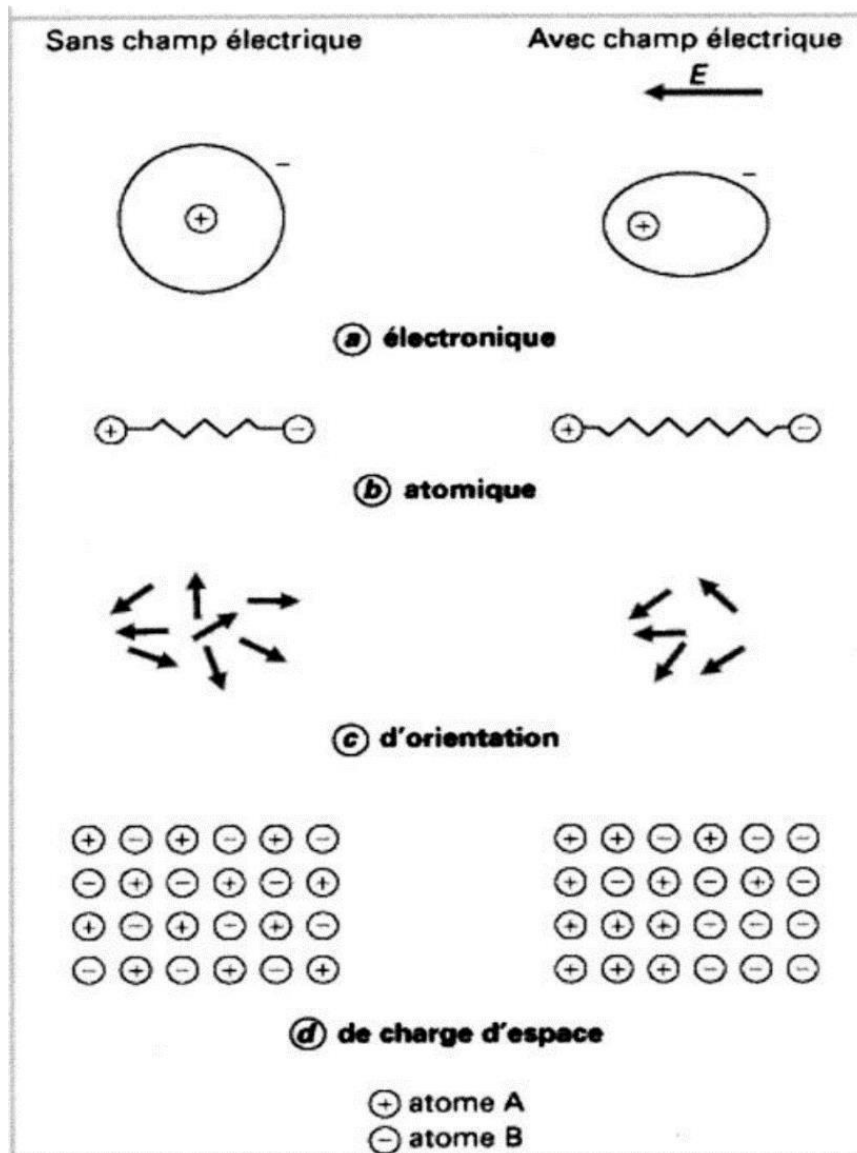


Fig.III.19. Représentation schématique de quatre types de polarisation

III.4.3. Susceptibilité électrique

En électromagnétisme, la susceptibilité électrique est une grandeur caractérisant la polarisation créée par un champ électrique. Ce phénomène se produit uniquement par l'intermédiaire d'un milieu matériel (souvent un matériau diélectrique), et dans de nombreux cas, l'intensité du champ électrique utilisé est suffisamment faible pour que la polarisation vérifie la relation suivante :

$$\vec{P} = \epsilon_0 \cdot \chi \cdot \vec{E} \quad (\text{III.4})$$

Où ϵ_0 est la constante diélectrique, et où la susceptibilité électrique est un nombre complexe sans dimension. Ce cas est dit linéaire car il s'agit d'une relation de proportionnalité. Il permet

d'interpréter le phénomène de réfraction : en effet, la susceptibilité est reliée, d'après les équations de Maxwell, à l'indice de réfraction n par la relation :

$$n = \sqrt{1 + R_e(\chi)} \quad (\text{III.5})$$

Où $R_e(\chi)$ désigne la partie réelle de la susceptibilité électrique

III.4.4. Constante diélectrique

La constante diélectrique ou constante électrique, également nommée permittivité du vide ou encore permittivité diélectrique du vide, est une constante physique. Elle est notée par ϵ_0 . Le constant diélectrique se définit comme, le rapport entre la permittivité (ϵ) du matériau considéré et la permittivité du vide.

$$\epsilon_0 = \frac{1}{\mu_0 \cdot c^2}. \quad (\text{III.6})$$

Où :

- μ_0 est la constante magnétique

- C 'est la vitesse de la lumière dans le vide.

Dans le système d'unité SI ϵ_0 a pour valeur : $\epsilon_0 = 8.854187817 \dots \text{F.m}^{-1}$

Il ne s'agit pas à proprement parler d'une valeur approchée : les valeurs de μ_0 et C étant parfaitement déterminées, il est possible de connaître celle de ϵ_0 avec autant de chiffres significatifs que désiré. La constante diélectrique, décrit la réponse d'un milieu donné à un champ électrique. Elle intervient dans de nombreux domaines, en particulier en optique, via l'indice de réfraction. Les lois gérant la réfraction et la réflexion de la lumière y font appel.

III.4.5. Phénomènes de polarisation aux basses fréquences

Aux basses fréquences, la conductivité résulte de la contribution de plusieurs mécanismes de conduction. Cependant, la conductivité ionique est la plus répandue dans les matériaux imprégnés. La conduction qui est l'image de ϵ'' est dominée par l'influence des ions libres. La conduction ne provoque pas d'accumulation de charge ni de stockage d'énergie dans le matériau. Aux basses fréquences, l'effet de la conductivité ionique se traduit par une variation de ϵ'' proportionnelle à $1/f$.

La conduction n'est pas le seul phénomène qui peut influencer sur le comportement du matériau aux basses fréquences, d'autres mécanismes de polarisation peuvent provoquer une variation importante de permittivité : polarisation inter-faciale, polarisation de charge d'espace, polarisation des électrodes et phénomène de dispersion à basse fréquence.

III.4.6. Polarisation des électrodes

La polarisation des électrodes est un effet parasite indésirable car elle peut masquer la réponse diélectrique de l'échantillon. Ce phénomène est caractérisé par une augmentation forte des parties réelles (ϵ') et imaginaires (ϵ'') de la permittivité complexe lorsqu'on diminue la fréquence. Le mécanisme est dû à un mauvais transfert des charges à l'interface électrode matériau en présence d'une couche à grande impédance sur la surface de l'électrode (Fig. III.20). Aux basses fréquences, les charges ont le temps de circuler à travers le volume du matériau et sont bloquées à l'interface. Il en résulte des accumulations de charges (dipôles) aux électrodes qui contribuent à une augmentation de ϵ' et ϵ'' . Le phénomène de polarisation de l'électrode est également observé dans des liquides [12], dans des couches solide-liquide [13] et dans des diélectriques polymères [14,15].

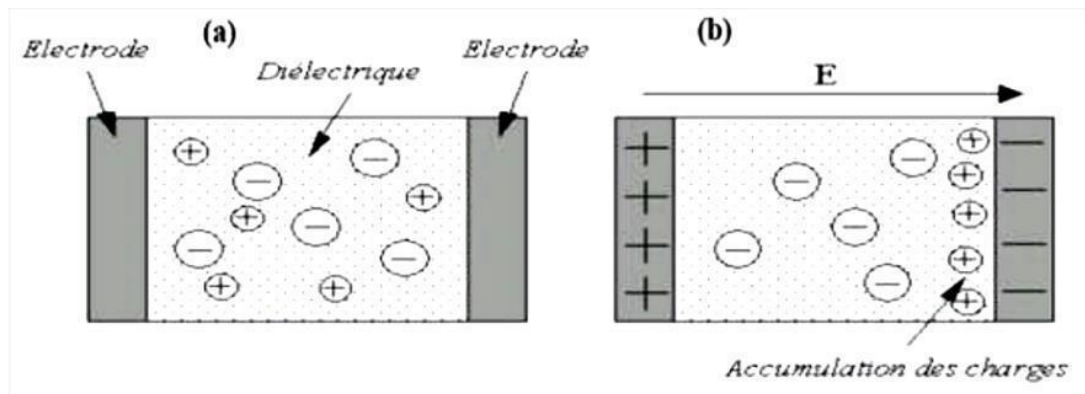


Fig.III.20. Représentation du mécanisme de polarisation inter faciale et accumulation des charges à l'interface électrode-matériau

III.4.7. Dispersion à basse fréquence (LowFrequency Dispersion – LFD)

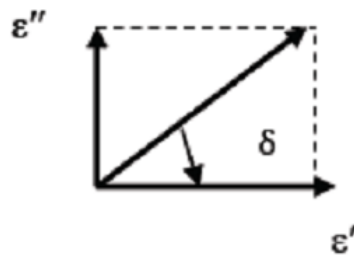
Le phénomène de dispersion à basse fréquence a été étudié initialement par Jonscher dans divers matériaux diélectriques [16-17]. A partir d'un seuil de fréquence (ω_c), les parties réelles et imaginaires de la susceptibilité $\chi\sim(\omega)$ augmentent parallèlement dans les basses fréquences, pour atteindre des valeurs très élevées sans aucun signe de saturation jusqu'à la plus basse fréquence disponible [18]. Ce type de comportement apparaît quand les porteurs lents de charge (ioniques) dominent la conduction dans le volume [19], où à l'interface matériau-électrodes [20,21]. Il est important de distinguer le phénomène LFD du phénomène de conduction. Pour ce dernier, les porteurs de charges sont libres et il n'y a pas de stockage de charge dans le matériau. Avec le phénomène LFD, il y a un stockage réversible de charges qui apparaît lorsque les électrodes bloquent le passage des charges où lorsque le système est constitué de domaines structuraux (clusters) dans lesquels les charges peuvent migrer sur des

distances limitées à la taille du cluster [22]. Dans le cas de notre travail, on a utilisé des électrodes bloquantes.

III.4.8. Définition du facteur de pertes diélectriques ($\tan\delta$)

Le facteur de pertes diélectriques définit la quantité d'énergie électrique dissipée dans le matériau indépendamment de ses dimensions (épaisseur, section). Il correspond au rapport entre les parties imaginaires et réelles de la permittivité diélectrique complexe. Il s'exprime donc par

$$\tan \delta = \varepsilon'' / \varepsilon' \quad (\text{III.7})$$



III.4.9. Relaxations du type Debye

La permittivité est due à des dipôles présents dans le diélectrique, qui sous l'action d'un champ électrique vont s'orienter.

En s'inspirant de diélectriques liquides, Debye a constaté que si tous les dipôles ont le même temps d'orientation τ et n'interagissent pas entre eux [23], la permittivité complexe ε^* en fonction de la fréquence suit la loi suivante

$$\varepsilon^* = \varepsilon_{\infty} + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + i\omega\tau} \quad (\text{III.8})$$

III.4.10. Distribution des temps de relaxation

Dans le cas où tous les dipôles n'ont pas le même temps de relaxation mais qu'un pic de relaxation est visible, on parle de distribution des temps de relaxation DRT (Distribution of Relaxation Time). Il existe plusieurs modèles empiriques permettant de décrire correctement ces types de relaxation. Ces modèles sont tous dérivés de l'équation de Debye.

III.4.10.1. Relation de Cole-Cole

Cette relation s'écrit :

$$\varepsilon^* = \varepsilon_{\infty} + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + (i\omega\tau)^{\alpha}} \quad \text{Avec } 0 < \alpha \leq 1 \quad (\text{III.9})$$

Cette relation empirique permet d'avoir une réponse fréquentielle symétrique, mais plus aplatie qu'une réponse de Debye

III.4.10.2. Relation de Davidson-Cole

Cette relation s'écrit :

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{[1 + i\omega\tau]^\beta} \text{ Avec } 0 < \beta \leq 1 \quad (\text{III.10})$$

Cette relation empirique permet d'avoir une réponse fréquentielle asymétrique, qui suit la courbe de Debye dans les basses fréquences et qui a une pente plus faible dans les hautes fréquences.

III.4.10.3. Relation de Havriliak-Negami

Cette relation s'écrit :

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{[1 + (i\omega\tau)^\alpha]^\beta} \text{ Avec } 0 < \alpha \leq 1 \text{ et } \alpha.\beta \leq 1 \quad (\text{III.11})$$

Cette relation empirique permet d'avoir une réponse fréquentielle asymétrique, α et β permettent de régler les pentes en haute et basse fréquences. On peut remarquer que pour $\alpha=\beta=1$ on retrouve une réponse du type Debye.

III.5. Techniques de Microscopie Électronique en Transmission

III.5.1. Introduction

L'histoire de la microscopie électronique commence avec les travaux de Louis de Broglie (1892-1987). Il eut l'intuition que les électrons (particules massiques et chargées) pouvaient être manipulés comme une onde, afin de les utiliser comme faisceau lumineux dans un microscope. C'est à partir de ses travaux qu'Ernst Ruska (1906-1988) réalisa les premières lentilles électromagnétiques, et plus tard (1933) le premier microscope électronique (Prix Nobel 1986). La réfraction de la lumière par le verre a conduit à l'usinage des lentilles focalisantes ou divergentes. De la même manière, le champ magnétique généré par une bobine peut agir sur les électrons pour les focaliser. En utilisant ensuite l'optique géométrique de Descartes, on associe plusieurs lentilles entre elles pour réaliser une image agrandie de l'objet étudié. Un microscope électronique à transmission se divise en plusieurs parties : la source d'où sont extraits les électrons ; un étage condenseur où est formée la sonde électronique (la forme du faisceau interagissant avec l'échantillon) ; un étage objectif où se forme l'image de l'objet ; enfin un étage de projection effectue l'agrandissement de cette image.

III.5.2. Principe

La microscopie électronique en transmission (MET) est une technique de microscopie qui utilise des électrons de haute énergie (soumis à des fortes tensions d'accélération de 60 à 400 kV) pour former une image d'objets de faible épaisseur (de l'ordre de 50 à 150 nm). La faible longueur d'onde des électrons, par rapport à la lumière visible, assure une bien

Chapitre III : Techniques expérimentales

meilleure résolution au MET qu'à la microscopie optique. Cependant, en raison de l'imperfection des lentilles électromagnétiques, la résolution des microscopes électroniques tombe bien en-dessous de ce que laisserait attendre la longueur d'onde de De Broglie des électrons (0,00251 nm pour des électrons accélérés à 200 kV) ; en réalité, les meilleurs microscopes à l'heure actuelle ont des résolutions de l'ordre de 1 Å. Un microscope électronique en transmission (Fig. III.21) se compose principalement :

- * D'un système de pompes à vide
- * D'un canon à électron composé d'une source d'électrons, d'un système de focalisation et d'un accélérateur d'électrons ;
- * D'une colonne optique électronique contenant les lentilles électromagnétiques et les diaphragmes ;
- * D'un porte échantillon équipé d'un système de refroidissement à l'azote ;
- * D'un détecteur d'électrons ;
- * Éventuellement d'autres éléments électroniques de mesure.

Vu que les électrons interagissent fortement avec la matière, ils interagissent aussi avec les molécules d'air, c'est pourquoi la colonne doit être gardée en permanence sous vide poussé (environ 1.10^{-5} Pa = 1.10^{-8} millibars).

Pour la formation d'une image on réduit souvent l'étude du système optique à la lentille la plus proche de l'échantillon, ou lentille objectif. En effet, c'est elle qui assure l'interaction du faisceau avec l'échantillon et la formation de la première image agrandie de l'objet, et c'est donc elle qui va déterminer la qualité (essentiellement : la résolution) des images.

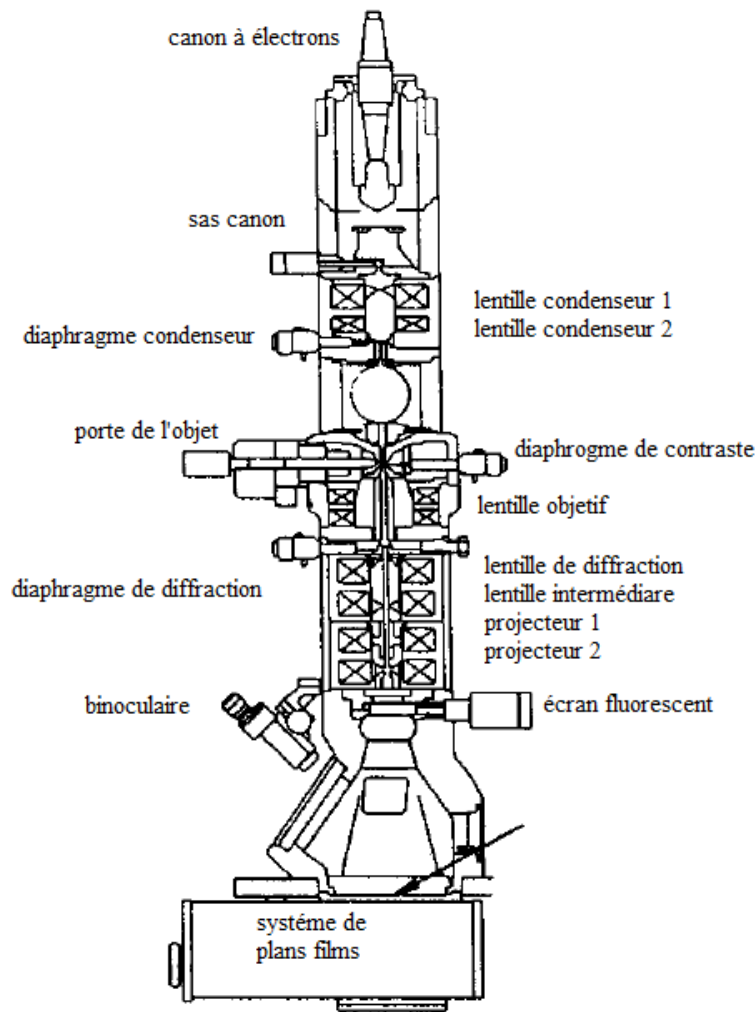


Fig.III.21. Schéma d'un Microscope Électronique en Transmission

Sur la Fig.III.22 sont tracés, partant de trois points de l'échantillon, des rayons se propageant selon trois directions différentes. Par définition du plan focal de la lentille objective, les rayons y convergent en fonction de leur direction de propagation initiale. Ils forment alors une figure de diffraction, caractéristique des propriétés géométriques du matériau, notamment de sa périodicité. À partir du plan focal, la propagation des rayons les recombine en fonction de leur origine géométrique au niveau de l'objet, et l'image se forme alors dans un plan dont la position est déterminée par l'optique géométrique de l'objectif, en fonction du grandissement. Les lentilles inférieures (ou lentilles de projection) permettent de projeter soit le plan image de la lentille objective pour le mode image, soit le plan focal de la lentille objective pour le mode diffraction, sur un écran phosphorescent ou tout autre système d'acquisition de l'image (plan film ou caméra CCD).

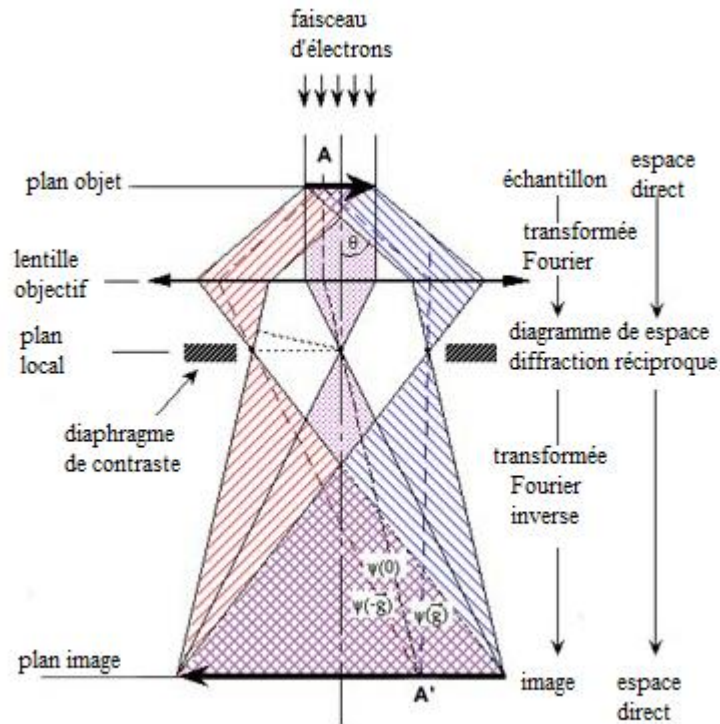


Fig.III.22. Schéma partiel du microscope électronique en transmission, illustrant les modes image et diffraction.

Le canon peut être soit de nature thermoélectronique, soit à émission de champ. Dans le canon thermoélectronique, une pointe de tungstène en forme de V ou un cristal d'hexa-borure de lanthane (LaB_6) est chauffée à haute température. Un petit nombre d'électrons sont arrachés à l'anode et sont accélérés par une première différence de potentiel. Une partie de ces électrons passent au travers d'un Wehnelt (disque métallique percé d'un trou de 300 à 500 μm de diamètre), et après avoir convergé pour former un cross-over, ils sont accélérés par une cascade de différences de potentiels à l'intérieur du canon (Fig.III.23 et Fig.III.24 A).

Le filament de tungstène, très utilisé pendant des années, a maintenant été supplanté par les pointes de LaB_6 , qui délivre un flux d'électrons nettement supérieur à partir d'une zone d'émission plus petite. En résumé, les sources thermoélectroniques génèrent un faisceau dont la cohérence est limitée par la surface d'émission, et les électrons sont arrachés avec des vitesses différentes, dont la répartition suit une distribution gaussienne. Dans le canon à émission de champ (en anglais « Field Emission Gun » ou FEG), une pointe de tungstène cristallin extrêmement acérée est légèrement chauffée, et un champ électrique important est appliqué (2 à 7 kV). De ce fait, les électrons émis ont une variabilité énergétique très faible. Le faisceau est donc très brillant et très cohérent (voir revue dans [24]).

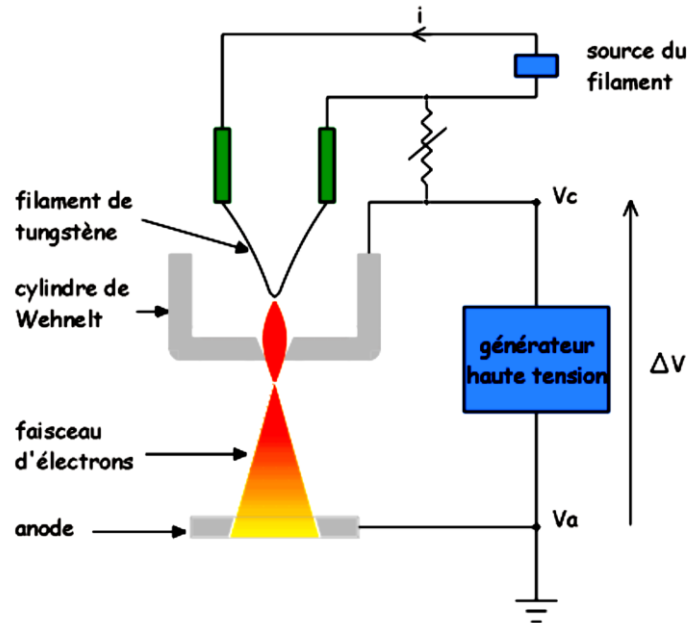


Fig.III.23. Schéma d'une source thermoélectronique. Le filament de tungstène est chauffé à une température voisine de 2700°C.

Les électrons sont extraits du métal et forment un nuage entourant le filament. L'électrode de Wehnelt est portée à un potentiel négatif de quelques centaines de Volts par rapport au filament, pour réunir les électrons en un point finement focalisé, le cross-over. Les électrons sont ensuite accélérés en direction de l'anode par la haute tension (plusieurs centaines de milliers de volts).

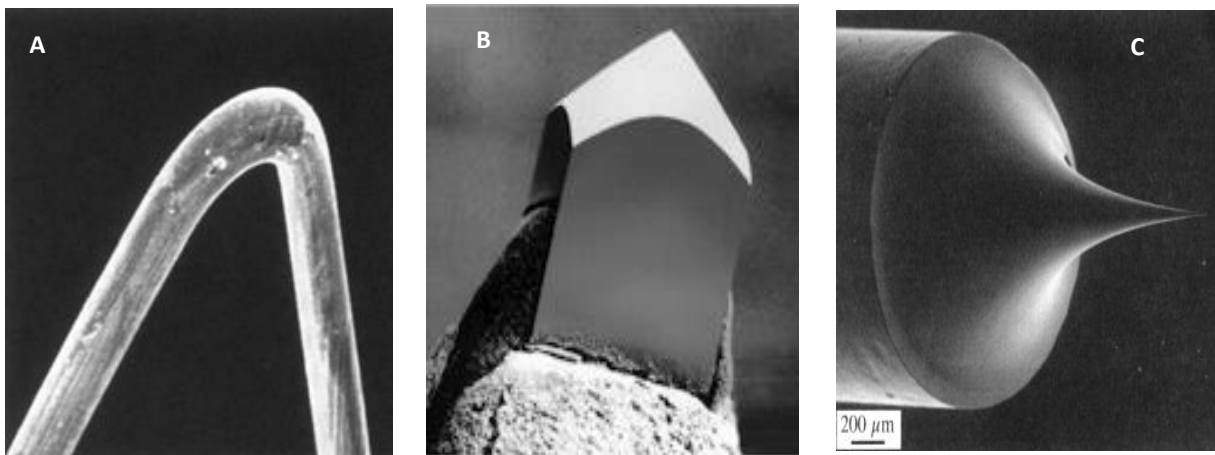


Fig.III.24. Les sources d'électrons utilisées en MET. A) filament de tungstène. B) Cristal de LaB₆. C) Pointe en tungstène d'un FEG.

III.6. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit les différentes techniques de caractérisations utilisées telles que la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie d'absorption infrarouge (IR), la spectrométrie UV-visible, les Mesures diélectriques et la Microscopie électronique en transmission (MET), ces techniques vont nous permettre par la suite de voir l'effet du liquide ionique sur l'oxyde.

Références

- [1] K. J. Murata, M. B. Norman, American Journal of Science, vol. 276, pp. 112- 1130, 1976.
- [2] [En ligne]. Available: <http://urlz.fr/1UPj>. [Accès le 06 05 2015].
- [3] N. Gascoin, P. Gillard, G. Baudry, Characterisation of Oxidised Aluminium Powder: Validation of a new Anodic Oxidation Bench, J. Hazard. Mater, vol. 171, pp. 348-357, 2009.
- [4] G. Lagaly, M. Ogawab, I. Dékány, « Clay mineral–organic interactions », Developments in Clay Science, vol5, p. 435-505, 2013.
- [5] Z. Li, W.-T. Jiang, P.-H. Chang, G. Lv, et S. Xu, « Modification of a Ca-montmorillonite with ionic liquids and its application for chromate removal », Journal of hazardous materials, vol. 270, p. 169–175, 2014.
- [6] Yahiaoui N., Mémoire de magister « Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif », Université Mouloud Mammerim Tizi Ouzou, 2012.
- [7] Ramdani S., Soltana F., mémoire ingénieur « Détermination simultanée de l'aluminium et du fer par spectrophotométrie dérivée à l'aide de la méthode Zero- Crossing », Université A. M Bejaia, 2003.
- [8] Meyer ET Denier « spectroscopie pratique dans le domaine du visible et de l'ultraviolet », Bull. UN. Phys. 784. P (895 – 908), 1996.
- [9] Benaissa A., thèse doctorat « Etude de la dégradation photocatalytique d'un colorant synthétique et d'un tensioactif », Université Mentouri Constantine, 2011.
- [10] Lamia Boukemara, mémoire magister « étude de l'adsorption des ions phosphate sur des oxy-hydroxydes cas de l'hydroxyde de fer, Université Mentouri de Constantine, 2009.
- [11] Chebil L., thèse « acylation des flavonoïdes par les lipases de candida antarctica et de pseudomonas cepacia: études cinétique, structurale et conformationnelle », institut national polytechnique de lorraine, 2006.
- [12] C. G. Garton, « The characteristics and errors of capacitors used for measurement purposes », Journal of the Institution of Electrical Engineers-Part II: Power Engineering, vol. 93, no 35, p. 398–408, 1946.
- [13] R. Bartnikas, « Performance characteristics of dielectrics in the presence of space charge », Dielectrics and Electrical Insulation, IEEE Transactions on, vol. 4, no 5, p. 544–557, 1997.
- [14] V. Adamec ET J. H. Calderwood, « Electrode polarization in polymeric dielectrics », Electrical Insulation, IEEE Transactions on, vol. 24, no 2, p. 205–214, 1989.
- [15] MC Wintersgill and JJ Fontanella, in: Polymer electrolyte reviews, eds. JR MacCallum and CA Vincent, Vol. 2 (Elsevier, London and New York, 1989) p. 43.
- [16] A. K. Jonscher, « Dielectric relaxation in solids », Journal of Physics D: Applied Physics, vol. 32, no 14, p. R57, 1999.
- [17] A. K. Jonscher, « Low-frequency dispersion in volume and interfacial situations », J Mater Sci, vol. 26, no 6, p. 1618-1626, janv. 1991.
- [18] A. K. Jonscher, « The universal dielectric response and its physical significance », Electrical Insulation, IEEE Transactions on, vol. 27, no 3, p. 407–423, 1992.
- [19] G. A. Niklasson, « Fractal aspects of the dielectric response of charge carriers in disordered materials », Journal of applied physics, vol. 62, no 7, p. R1–R14, 1987.

- [20] E. F. Owede ET A. K. Jonscher, « Time-and Frequency-Dependent Surface Transport on Humid Insulators », *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 135, no 7, p. 1757–1765, 1988.
- [21] N. Bano ET A. K. Jonscher, « Dielectric properties of humid mica surfaces », *Journal of materials science*, vol. 27, no 6, p. 1672–1682, 1992.
- [22] L. A. Dissado ET R. M. Hill, « Anomalous low-frequency dispersion. Near direct current conductivity in disordered low-dimensional materials », *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics*, vol. 80, no 3, p. 291–319, 1984.
- [23] P. Debye, « Polar molecules », Dover, 1929.
- [24] Williams, D.B., ET Carter, C.B. 1996. Chapter 5 "Electron sources". Dans *Transmission electron microscopy*. (éd. P. Press), pp. 67-83, New York.
- [25] Dubochet, J., Lepault, J., Freeman, R., Berriman, J. A., and Homo, J.-C. 1982. Electron microscopy of frozen water and aqueous solutions. *Journal of Microscopy* 128: 219-237.
- [26] Valentine, R.C., Shapiro, B.M., et Stadtman, E.R. 1968. Regulation of glutamine synthetase. XII. Electron microscopy of the enzyme from *Escherichia coli*. *Biochemistry* 7: 2143-2152.