

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITE MUSTAPHA STAMBOULI DE MASCARA
FACULTÉ DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE



Méthodes Physiques d'Analyse II

Présenté par :

Dr. Mohammed El-Amine Nouairi

A l'usage des étudiants de la 4^{ème} année ingénieurs

Génie des Procédés

Algérie
2026

Avant – propos

Dans le cadre des programmes de formation des ingénieures en génie des procédés, définis par arrêté ministériel du Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique, le présent fascicule est destiné aux étudiants de quatrième année. Il traite du module *Méthodes physiques d'analyse II* et vise à fournir les connaissances fondamentales relatives aux méthodes et techniques expérimentales de caractérisation de la matière et d'étude de sa structure, notamment celles ayant fait l'objet de progrès technologiques récents.

Les connaissances préalables requises portent sur les états de la matière, la thermodynamique chimique, les propriétés structurales et physico-chimiques de la matière, ainsi que sur les notions de base en physique et chimie générales.

Table des matières

Table des matières.....	01
-------------------------	----

Chapitre I

Spectrométrie d’Absorption Atomique (SAA)

I.1 Introduction.....	07
I.2 Généralités.....	07
I.3 Principe de l’absorption atomique.....	07
I.4 Loi de Beer-Lambert.....	08
I.5 Avantages et limites.....	09
I.6 Instrumentation.....	09
I.6.1 Sources lumineuses.....	09
I.6.2 Atomisation.....	09
I.6.3 Monochromateur.....	11
I.6.4 Détecteurs.....	12
I.7 Applications.....	12
I.8 Méthodes d’étalonnage.....	13
I.8.1 Étalonage externe.....	13
I.8.2 Méthode des ajouts dosés.....	13
I.9 Comparaison avec autres techniques.....	14

Chapitre II

Spectrophotométrie d’Emission Atomique (SEA)

II.1 Généralités.....	16
II.2 Schéma du Principe de l’émission atomique.....	16
II.3 Instrumentation.....	16
II.4 Applications.....	18
II.5 Méthode de l’étalon interne.....	18
II.6 Avantages et limites.....	20

Chapitre III

Spectrométrie de fluorescence X (SFX)

III.1 Fluorescence x.....	22
III.1.1 Principes de la spectrométrie d’émission X.....	22

Table des matières

III.1.2 Informations obtenues.....	25
III.2 Instrumentation.....	25
III.3 Analyse quantitative.....	27
III.4 Avantages et limites.....	27
III.5 Utilisation du spectromètre de fluorescence X.....	28

Chapitre IV

Analyse thermique

IV.1 Introduction.....	30
IV.2 Analyse thermogravimétrique (ATG).....	30
IV.2.1 Dispositif expérimental.....	31
IV.2.2 Résultats.....	31
IV.3 Applications.....	31
IV.4 Analyse thermique simple.....	32
IV.4.1 But de l'ATS.....	32
IV.4.2 Utilisation.....	32
IV.4.3 Principe général du dispositif de mesure.....	32
IV.4.4 Les capteurs de température (Thermocouples).....	32
IV.5 Analyse différentielle thermique (AED).....	34
IV.5.1 Principe.....	34
IV.5.1.1 Transformation endothermique.....	35
IV.5.1.2 Transformation exothermique.....	35
IV.5.1.3 Application.....	35
IV.6 Calorimétrie différentielle à balayage (Differential Scanning Calorimetry (DSC)).....	36
IV.6.1 Principe.....	36
IV.6.2 Courbe DSC.....	36
IV.6.3 Applications.....	36
IV.6.4 Comparaison avec l'analyse thermique différentielle.....	36
IV.7 Analyse Thermomécanique (TMA).....	37
IV.7.1 Principe.....	37
IV.7.2 Appareillage.....	37
IV.7.3 Applications.....	38

Table des matières

Chapitre V

Diffraction des rayons X (DRX)

V.1. Introduction générale.....	42
V.2. Principe de la diffraction des rayons X.....	42
V.2.1 Interaction rayons X – matière.....	42
V.2.2 Loi de Bragg.....	42
V.3. Appareillage DRX.....	43
V.3.1 Source de rayons X.....	43
V.3.2 Optique du faisceau.....	43
V.3.3 Goniomètre.....	43
V.3.4 Détecteurs.....	43
V.4. Cristallographie de base.....	45
V.4.1 Réseau cristallin.....	45
V.4.2 Systèmes cristallins.....	45
V.4.3 Indices de Miller (hkl).....	45
V.5. Spectre de diffraction des rayons X.....	45
V.5.1 Diffractogramme.....	45
V.5.2 Identification des phases.....	45
V.5.3 Taille des cristallites (équation de Scherrer).....	46
V.5.4 Déformations et contraintes.....	46
V.6. Applications de la DRX.....	46
V.7. Avantages et limites.....	46

Chapitre VI

Microscope électronique à balayage (MEB)

VI.1. Introduction générale.....	48
----------------------------------	----

Table des matières

VI.2. Principe de fonctionnement du MEB.....	48
VI.2.1 Source d'électrons.....	48
VI.2.2 Formation et focalisation du faisceau.....	48
VI.2.3 Interactions électrons – matière.....	49
VI.3. Appareillage du MEB.....	49
VI.3.1 Composants principaux.....	49
VI.3.2 Conditions expérimentales.....	50
VI.4. Traitement des images MEB.....	50
VI.4.1 Paramètres influençant l'image.....	50
VI.4.2 Corrections et améliorations.....	51
VI.4.3 Artéfacts courants.....	51
VI.5. Déroulement d'une mesure MEB.....	51
VI.5.1 Préparation de l'échantillon.....	51
VI.5.2 Mise sous vide.....	51
VI.5.3 Réglages initiaux.....	51
VI.5.4 Acquisition des images.....	52
VI.5.5 Analyse chimique (optionnelle).....	52
VI.5.6 Fin de session.....	52
VI.6. Avantages et limites du MEB.....	52
VI.7. Applications du MEB.....	53

Chapitre VII

Spectrométrie en photoélectronique X (XPS)

VII.1. Principe général de la XPS.....	55
VII.2. Instrumentation XPS — composantes principales.....	56
VII.2.1 Source de rayons X.....	56
VII.2.2 Chambre d'ultravide (UHV).....	56
VII.2.3 Analyseur d'électrons hémisphérique.....	56
VII.2.4 Détecteur multicanaux.....	56
VII.3. Le spectre XPS.....	57
VII.3.1 Survey spectrum.....	57
VII.3.2 Haute Résolution Spectrale (High resolution spectrum).....	57
VII.4. Shifts chimiques (Chemical Shifts).....	57
VII.5. Quantification par XPS.....	58
VII.6. Profondeur d'analyse.....	58
VII.7. Étude de couches minces/profil en profondeur.....	58
VII.8. Exemple de spectres XPS reels.....	59
VII.9. Avantages et limites de la XPS.....	59

Chapitre VIII

Microscope à force Atomique (AFM)

VIII.1. Introduction.....	61
VIII.2. Principe de fonctionnement.....	61
VIII.3. Microscope à Force Atomique (AFM).....	62
VIII.4. Modes d'opération de l'AFM.....	62
VIII.4.1 Mode Contact.....	62
VIII.4.2 Mode Tapping (intermittent).....	63
VIII.4.3 Mode Non contact.....	63
VIII.5. Déroulement d'une mesure AFM.....	63
VIII.6. Méthodes d'interprétation des données AFM.....	63
VIII.6.1 Images topographiques.....	63
VIII.6.2 Analyse de rugosité.....	64
VIII.6.3 Analyse mécanique (AFM force).....	64
VIII.6.4 Cartographies avancées.....	64
VIII.7. Avantages et limites.....	65

Bibliographies

Bibliographie.....	67
--------------------	----

Table des matières

Chapitre I

Spectrométrie d'Absorption Atomique

(SAA)

I.1 Introduction

La spectrométrie d'absorption atomique (SAA) est une technique analytique indispensable pour la détermination des métaux en traces dans divers échantillons. Elle repose sur l'absorption d'une radiation spécifique par des atomes libres en phase gazeuse. Comparée à d'autres techniques comme l'ICP-OES ou l'ICP-MS, la SAA reste privilégiée pour sa simplicité, son coût abordable et sa robustesse en analyse de routine.

I.2 Généralités

I.3 Principe de l'absorption atomique

Lorsqu'un atome est exposé à une radiation lumineuse correspondant à l'énergie de transition électronique entre l'état fondamental et un état excité, il absorbe cette radiation. Chaque élément possède donc des raies d'absorption caractéristiques.

La SAA repose sur le principe que les atomes libres, dans leur état fondamental, absorbent une lumière monochromatique à une longueur d'onde spécifique correspondant à une transition électronique.

Les étapes principales sont :

- a. **Source lumineuse** : lampe à cathode creuse émettant une raie caractéristique de l'élément étudié.
- b. **Atomiseur (flamme ou four en graphite)** : convertit l'échantillon en atomes libres.
- c. **Chemin optique** : le faisceau lumineux traverse le nuage atomique. Les photons ayant l'énergie correspondante sont absorbés par les atomes → transition électronique.
- d. **Monochromateur** : isole la longueur d'onde absorbée.
- e. **Détecteur (photomultiplicateur)** : mesure la diminution d'intensité lumineuse (loi de Beer-Lambert).

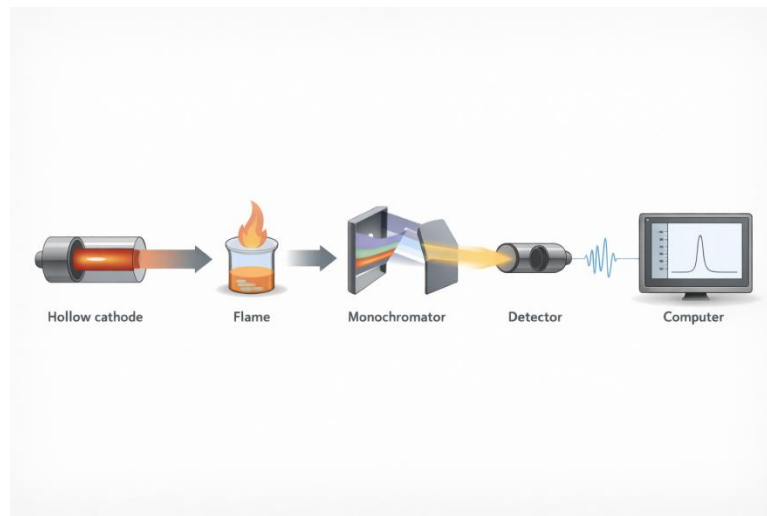


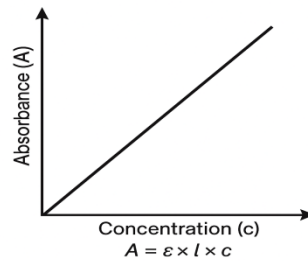
Figure I.1. Principe de la SAA (processus simplifié)

I.4 Loi de Beer-Lambert

L'absorbance A est proportionnelle à la concentration de l'élément en solution selon la loi:

$$A = \varepsilon \times l \times c$$

Où ε est le coefficient d'extinction molaire, l la longueur de trajet optique et c la concentration.



I.5 Avantages et limites

Avantages : sensibilité élevée, sélectivité, rapidité.

Limites : technique mono-élémentaire, interférences possibles, nécessite une préparation d'échantillon.

I.6 Instrumentation**I.6.1 Sources lumineuses**

Lampes à cathode creuse (HCL) et lampes à décharge sans électrode (EDL).

I.6.2 Atomisation

Atomisation par flamme (FAAS) ou par four graphite (GFAAS) selon la sensibilité recherchée.

Dans la spectroscopie d'absorption atomique par flamme (FAAS), la solution contenant l'analyte est nébulisée sous forme d'aérosol et introduite dans un brûleur.

- a. **Nébuliseur** : transforme la solution liquide en fines gouttelettes.
- b. **Chambre de nébulisation** : élimine les gouttes trop grosses, ne laissant passer que l'aérosol fin.
- c. **Brûleur (flamme)** : source thermique (air-acétylène ou protoxyde d'azote-acétylène) qui atomise l'échantillon, c'est-à-dire transforme les composés en atomes libres dans l'état fondamental.
- d. **Chemin optique** : un faisceau de lumière issu d'une lampe à cathode creuse traverse la flamme. Les atomes libres de l'élément étudié absorbent une partie de cette lumière à leur longueur d'onde caractéristique.
- e. **Monochromateur + détecteur** : isolent la raie d'absorption et mesurent l'intensité absorbée, proportionnelle à la concentration de l'élément dans l'échantillon.

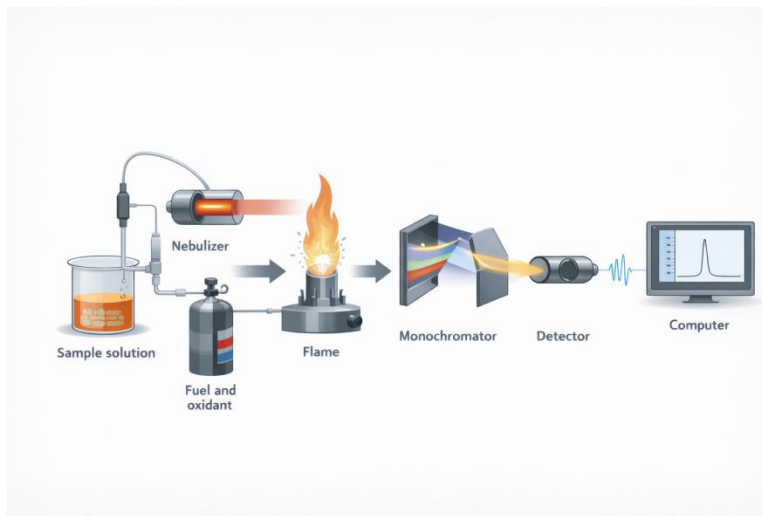


Figure I.2. Atomisation par flamme (FAAS)

Dans la spectroscopie d'absorption atomique avec four en graphite (GFAAS), l'échantillon est introduit directement dans un petit tube en graphite qui sert de four électrique :

- **Système d'injection** : une très petite quantité d'échantillon liquide (quelques μL) est déposée dans le tube en graphite.
- **Tube en graphite (four)** : chauffé électriquement par effet Joule selon un programme de température en plusieurs étapes :
 1. **Séchage** : évaporation du solvant.
 2. **Pyrolyse** : élimination des composés organiques et de la matrice.
 3. **Atomisation** : production d'atomes libres de l'élément analysé.
 4. **Nettoyage** : brûlage des résidus pour préparer le four au cycle suivant.
- **Lampe à cathode creuse** : envoie un faisceau lumineux à travers le tube en graphite.
- **Monochromateur + détecteur** : isolent la raie d'absorption caractéristique et mesurent le signal proportionnel à la concentration de l'élément.

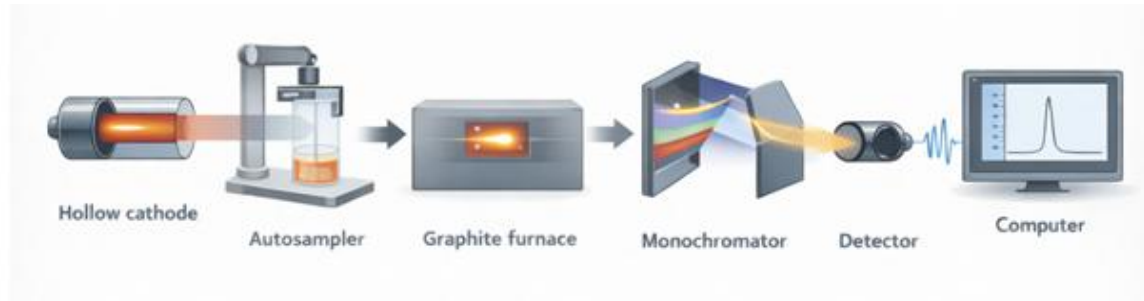


Figure I.3. Atomisation par four graphite (GFAAS)

I.6.3 Monochromateur

Sélection de la longueur d'onde spécifique de l'élément étudié.

Un monochromateur est un dispositif optique qui permet de sélectionner une seule longueur d'onde (raie spectrale) à partir d'une source lumineuse polychromatique.

Les principaux éléments sont :

- a. **Fente d'entrée** : laisse passer un faisceau lumineux étroit provenant de la source.
- b. **Lentilles ou miroirs** : collimatent (rendent parallèle) le faisceau lumineux.
- c. **Réseau de diffraction ou prisme** : disperse la lumière en ses différentes longueurs d'onde.
- d. **Système optique de focalisation** : concentre la lumière diffractée.
- e. **Fente de sortie** : isole une bande étroite de longueurs d'onde, correspondant à la radiation monochromatique utilisée pour la mesure.

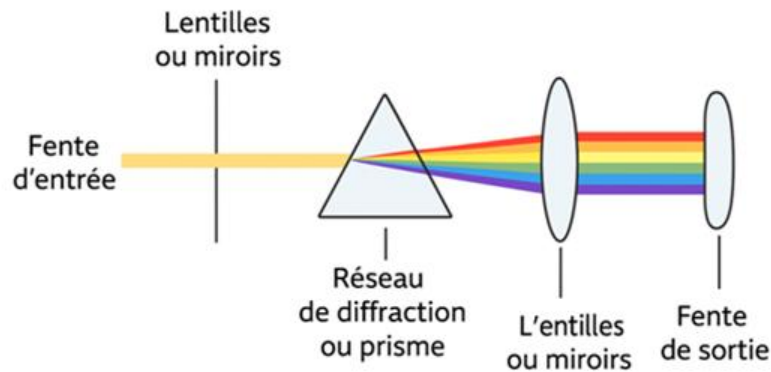


Figure I.4. Principe du monochromateur

I.6.4 Détecteurs

Photomultiplicateurs ou photodiodes assurent la détection du signal lumineux transmis.

Un photomultiplicateur est un détecteur optique extrêmement sensible utilisé en spectroscopie. Il permet de transformer un signal lumineux très faible en signal électrique amplifié.

Les principales étapes :

- Fenêtre d'entrée** : laisse entrer le photon incident.
- Photocathode** : convertit le photon en électron (effet photoélectrique).
- Dynodes** : une série d'électrodes successives où chaque électron incident libère plusieurs électrons secondaires → amplification en cascade.
- Anode** : collecte les électrons amplifiés et fournit un signal électrique proportionnel à l'intensité lumineuse.

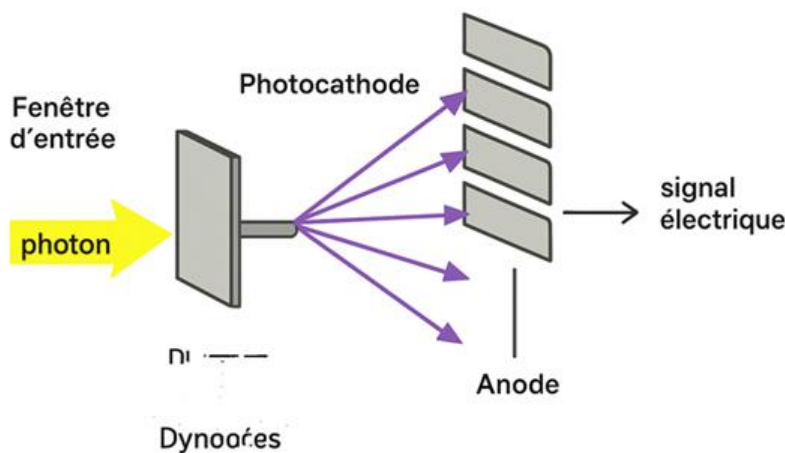


Figure I.5. Détecteur (photomultiplicateur)

I.7 Applications

- Environnement : dosage du Pb, Cd, Hg dans l'eau et les sols.
- Agroalimentaire : contrôle du Zn, Fe, Cu dans les aliments.
- Médecine et biologie : dosage des métaux dans le sang, l'urine, les cheveux.
- Industrie métallurgique et pharmaceutique : analyse de la pureté et détection d'impuretés métalliques.

I.8 Méthodes d'étalonnage

I.8.1 Étalonnage externe

L'absorbance d'une série de solutions étalons est mesurée afin de tracer une droite de calibration. Cette méthode est simple mais sensible aux effets de matrice.

I.8.2 Méthode des ajouts dosés

Des quantités connues de l'analyte sont ajoutées directement à l'échantillon. L'extrapolation de la courbe obtenue permet de déterminer la concentration initiale. Cette méthode corrige efficacement les interférences de matrice.

Cette méthode consiste à ajouter des quantités connues d'une solution standard à l'échantillon, puis à mesurer le signal analytique.

1. **Axe des abscisses (x)** : concentration de la solution standard ajoutée (mg/L ou μM).
2. **Axe des ordonnées (y)** : signal mesuré (absorbance, intensité, etc.).
3. On trace la droite d'étalonnage à partir des différents points expérimentaux.
4. L'extrapolation de la droite vers l'axe des abscisses (intersection avec l'axe x) donne la concentration de l'analyte dans l'échantillon initial (avant ajout).

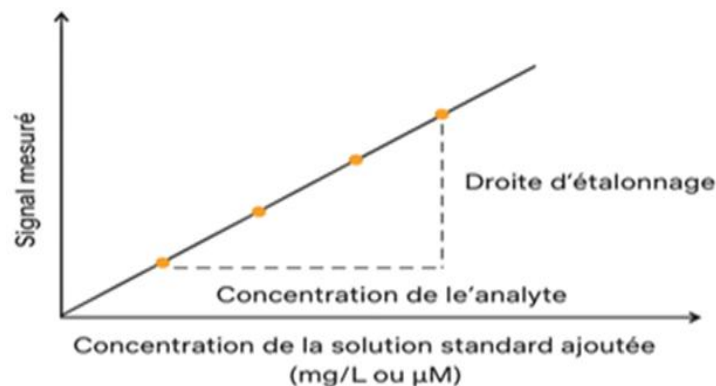


Figure I.6. Méthode des ajouts dosés (droite extrapolée)

I.9 Comparaison avec autres techniques

SAA : bonne sensibilité (ppm à ppb), analyse mono-élémentaire.

ICP-OES : multi élémentaire, gamme dynamique plus large.

ICP-MS : très haute sensibilité (ppt), analyse isotopique possible.

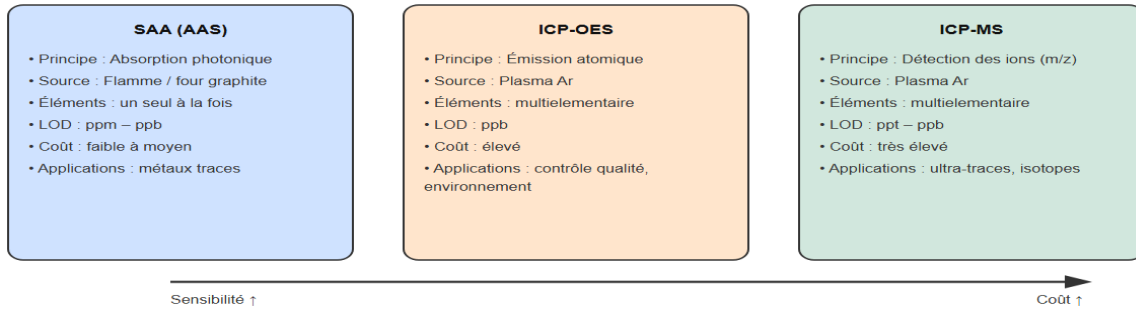


Figure I.7. Comparaison SAA/ICP-OES/ICP-MS

La SAA est une technique fiable et accessible pour le dosage des métaux. Bien que limitée face à des techniques plus modernes, elle reste très utilisée en contrôle de qualité et en analyses environnementales et biologiques.

Chapitre II

Spectrophotométrie d'Emission Atomique

(SEA)

II.1 Généralités

La spectrophotométrie d'émission atomique (SEA) est une méthode d'analyse qui repose sur la mesure de la lumière émise par des atomes excités. Lorsqu'un atome est porté à un état excité par une source d'énergie (flamme, décharge électrique, plasma), il revient ensuite à l'état fondamental en émettant un rayonnement électromagnétique dont la longueur d'onde est caractéristique de l'élément chimique.

Ainsi, la SEA permet :

- L'identification qualitative des éléments présents (chaque raie correspond à un élément).
- La détermination quantitative par mesure de l'intensité lumineuse émise.

II.2 Schéma du Principe de l'émission atomique

a. Échantillon

- Contient les atomes de l'élément à analyser.

b. Source d'énergie (flamme, plasma, four à graphite)

- Excite les atomes.

c. Atomes excités

- Les électrons passent à un niveau d'énergie supérieur.

d. Retour à l'état fondamental

- Émission de photons à une longueur d'onde caractéristique.

e. Monochromateur / Filtre

- Sélectionne la longueur d'onde spécifique à l'élément.

f. Détecteur (PMT ou photodiode)

- Convertit la lumière en signal électrique proportionnel à la concentration.

II.3 Instrumentation

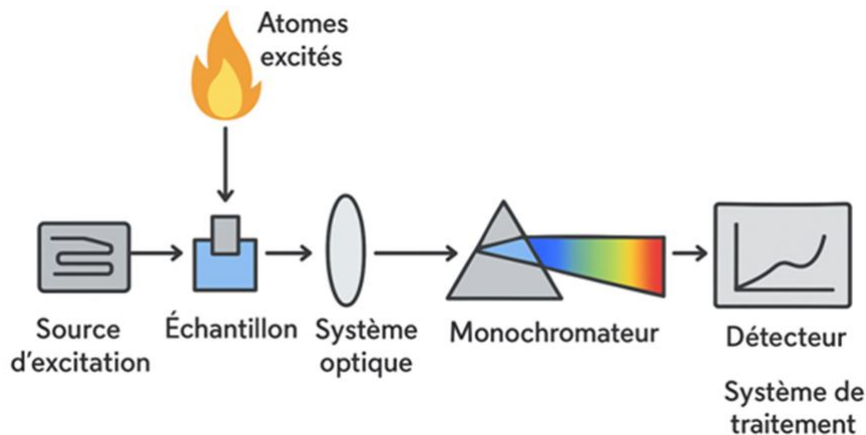
Un spectrophotomètre d'émission atomique comprend plusieurs parties principales :

- a. Système d'introduction de l'échantillon : généralement un nébuliseur qui transforme l'échantillon liquide en aérosol.
- b. Source d'excitation : flamme, arc électrique, ou plasma couplé à l'induction (ICP), qui fournit l'énergie nécessaire à l'excitation des atomes.
- c. Système dispersif : prisme ou réseau qui sépare les différentes longueurs d'onde de la lumière émise.

- d. Détecteur : photomultiplicateur ou détecteur CCD qui mesure l'intensité des raies.
- e. Système informatique : permet le traitement des données et l'affichage des résultats.

Ce schéma illustre les différentes étapes et composants typiques d'un système de Spectrométrie d'Émission Atomique (SEA).

Exemple : Plasma à couplage inductif (ICP) (pour solutions ou poudres)



1. Source atomique/Excitation

- a. **Flamme, four à graphite, plasma** (ex : ICP - Inductively Coupled Plasma)
- b. Fonction : atomiser et exciter les atomes de l'échantillon pour qu'ils émettent une lumière caractéristique.

2. Introduction de l'échantillon

- a. **Nebuliseur** (pour liquides)
- b. **Four à graphite** (pour solides ou solutions concentrées)
- c. **Fonction :** convertir l'échantillon en aérosol ou en vapeur atomique.

3. Zone d'excitation

- a. Là où les atomes sont excités par la flamme, le plasma ou le four.

4. Collecte de la lumière émise

- a. **Optique/Lentilles :** concentrent la lumière émise vers le monochromateur.

5. Monochromateur/Filtre

- a. Sélectionne la longueur d'onde spécifique correspondant à l'élément analysé.
- b. Types : réseau de diffraction, prisme, filtres optiques.

6. Détecteur

- a. Photomultiplicateur (PMT) ou photodiode
- b. Convertit la lumière en signal électrique proportionnel à l'intensité de l'émission.

7. Système d'acquisition et traitement

- a. Amplificateur, convertisseur analogique-numérique
- b. Logiciel pour afficher et traiter le spectre et l'intensité.

II.4 Applications

La SEA est largement utilisée dans de nombreux domaines :

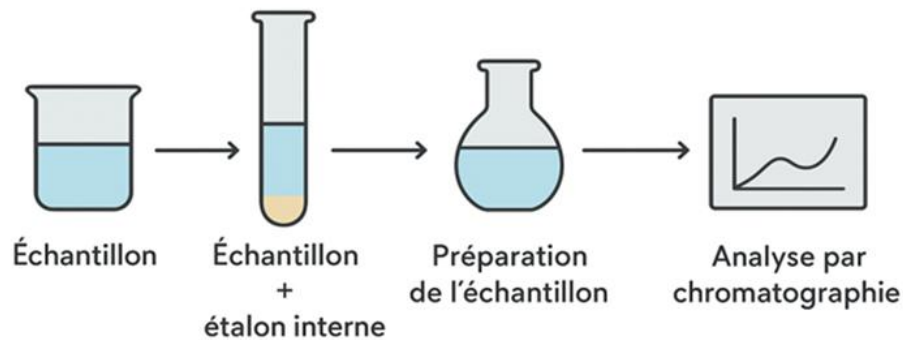
- a. **Analyse environnementale**
 - Métaux lourds (Pb, Cd, Hg...)
 - Eaux, sols, air
- b. **Contrôle qualité**
 - Matériaux et alliages
 - Produits chimiques industriels
- c. **Industrie alimentaire**
 - Additifs
 - Contaminants
 - Minéraux alimentaires
- d. **Recherche et développement**
 - Chimie analytique
 - Pharmaceutique

II.5 Méthode de l'étalon interne

Cette méthode vise à améliorer la précision des mesures quantitatives. On ajoute à l'échantillon une quantité connue d'un élément de référence (étalon interne), qui n'interfère pas avec l'analyse. On mesure ensuite le rapport d'intensité :

$$R = I_{\text{analyte}}/I_{\text{étalon}}$$

Cela permet de corriger les fluctuations instrumentales et d'obtenir des résultats plus fiables.



Ce schéma illustre la méthode de l'étalon interne :

Étapes illustrées :

1. Échantillon + Étalon interne connu
↓
2. Préparation de la solution
↓
3. Analyse (spectrométrie)
↓
4. Mesure des signaux :
 - Signal de l'analyte (A_x)
 - Signal de l'étalon interne (A_i)
 ↓
5. Calcul de la concentration de l'analyte :

$$C_x = (A_x / A_i) \times C_i \times F$$
 où :
 - C_x : concentration de l'analyte
 - A_x : signal de l'analyte
 - A_i : signal de l'étalon interne
 - C_i : concentration de l'étalon interne
 - F : facteur de correction (si nécessaire)
 ↓
6. Résultat final : concentration exacte de l'analyte

Explication :

1. **Échantillon + Étalon interne** : L'étalon interne est un composé ajouté dont la concentration est connue, il ne perturbe pas l'analyse de l'analyte et sert de référence.
2. **Préparation de la solution** : Assure une dissolution homogène pour des mesures précises.
3. **Analyse (spectrométrie)** : Mesure des signaux de l'analyte et de l'étalon interne.
4. **Mesure des signaux (A_x et A_i)** : Permet de corriger les variations instrumentales et expérimentales.

5. **Calcul de C_x** : La concentration de l'analyte est obtenue en comparant le signal de l'analyte à celui de l'étalon interne, selon la formule ci-dessus.
6. **Résultat final** : Donne la concentration précise et fiable de l'analyte.

II.6 Avantages et limites

a. Avantage :

1. Compense les variations expérimentales et instrumentales
2. Améliore la précision et la fiabilité des résultats
3. Réduit les erreurs liées à la manipulation ou à la préparation des échantillons
4. Particulièrement utile pour les analyses complexes ou matrices difficiles

b. Limite :

1. Nécessite le choix d'un étalon interne approprié, similaire mais non interférent
2. Ajoute une étape de préparation supplémentaire
3. Peut ne pas corriger toutes les sources d'erreur (ex. réactions chimiques inattendues)
4. Peut être coûteux si l'étalon est rare ou cher

Explication :

La méthode de l'étalon interne est une technique fiable qui améliore la précision analytique en comparant le signal de l'analyte à celui d'un étalon connu. Cependant, son efficacité dépend du choix correct de l'étalon et de la maîtrise de la préparation des échantillons. On l'utilise surtout lorsque les variations expérimentales sont importantes et doivent être corrigées pour obtenir des résultats quantitatifs précis.

Chapitre III

Spectrométrie de fluorescence X

(SFX)

III.1 Fluorescence x

La fluorescence X est une technique d'analyse élémentaire non-destructive de l'échantillon. Elle est utilisée pour l'analyse de la composition chimique des matériaux minéraux (céramiques, verres, glaçures, pierres,...).

III.1.1 Principes de la spectrométrie d'émission X

Quand un matériau est soumis à un rayonnement de faible longueur d'onde et donc de forte énergie, comme les rayons X, les atomes constituant le matériau peuvent subir une ionisation, c'est-à-dire qu'un ou plusieurs électrons peuvent être éjectés des couches électroniques (orbitales atomiques) de chacun de ces atomes. On appelle rayonnement primaire la source énergétique qui produit l'ionisation. Pour que celle-ci ait lieu, il est nécessaire que le rayonnement primaire soit assez énergétique pour arracher un électron de la couche interne de l'atome (l'énergie des photons ou des particules primaires doit être plus grande que le potentiel d'ionisation). On appelle effet photoélectrique l'arrachement d'un électron sous l'effet d'un photon énergétique.

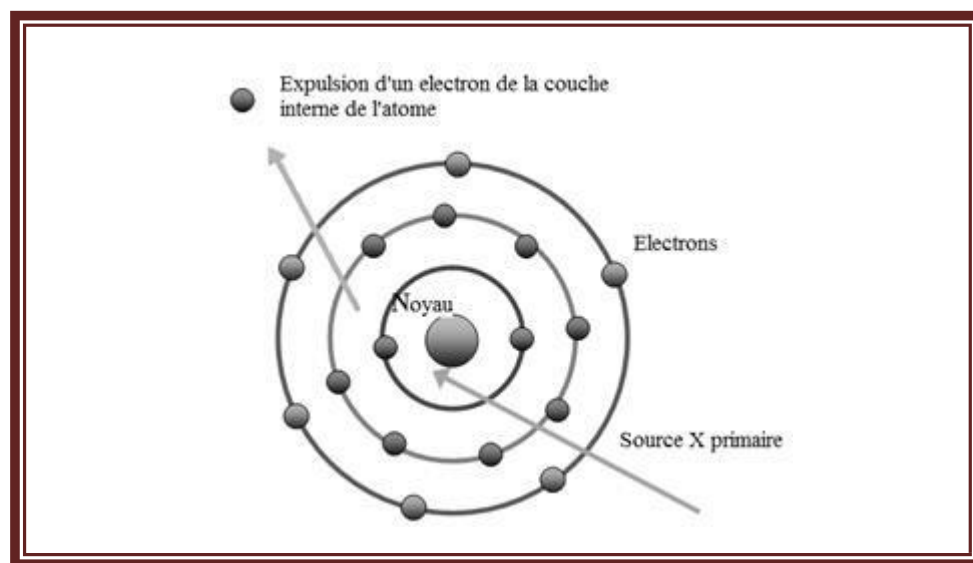


Figure III.1. Expulsion d'un électron par une source X.

L'atome est alors dans un état excité mais la perte d'un électron a rendu la structure électronique de l'atome instable. La désexcitation se fait par une transition électronique : un électron d'un niveau plus élevé « descend » pour occuper la case quantique vide. Cette transition électronique provoque l'émission d'un photon X. Les photons ont une énergie comprise entre 50 eV et une centaine de keV et une longueur d'onde allant d'un dixième d'Å à 300 Å. Comme ils sont dans le domaine des rayons X, il s'agit de fluorescence X. Si le photon est recapturé par le même atome et provoque l'éjection d'un électron périphérique, il s'agit d'une émission Auger.

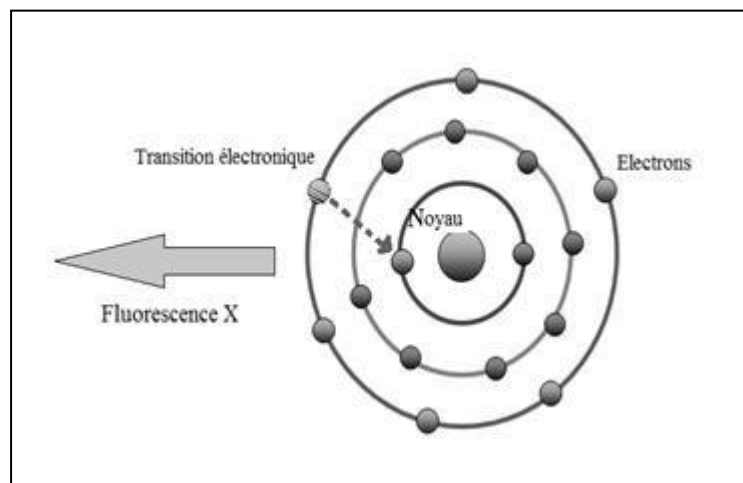


Figure III.2. Recombinaison d'un électron d'une couche externe vers une couche interne

Provoquant l'émission de photons X.

L'énergie du photon X émis est égale à la différence d'énergie des deux orbitales concernées. Il est donc caractéristique de l'atome où l'émission a été générée. On appelle spectre d'énergie la distribution des énergies de l'ensemble des photons émis. Le spectre d'énergie est donc caractéristique de la composition de l'échantillon. Le terme de fluorescence est appliqué aux phénomènes dans lesquels l'absorption d'un rayonnement produit la réémission d'un rayonnement moins énergétique.

a) Niveaux d'énergie des électrons atomiques

Les électrons constituant le cortège électronique des atomes libres sont situés sur des niveaux d'énergie bien définis. Correspondant aux différentes couches (K, L, M, etc.) et sous-couches: -deux électrons, au maximum, sont sur la couche K (la plus énergétique en valeur absolue). -Huit, au maximum, se trouvent sur la couche L, subdivisée en sous-couches L_1 , L_2 , L_3 -Dix-huit, au maximum, remplissent la couche M, subdivisée en sous-couches M_1 , M_2 , M_3 , M_4 , M_5 etc.

Ces niveaux ont une certaine largeur, en général négligeable, sauf pour les sous-couches les plus externes (c'est-à-dire les moins énergétiques en valeur absolue) qui interviennent dans la liaison chimique. Les énergies des niveaux internes sont très peu modifiées par la liaison chimique.

b) Transitions entre niveaux

Sous l'influence d'un événement venant de l'extérieur (arrivée d'une particule chargée ou d'un rayonnement d'énergie suffisante), un électron du cortège électronique d'un atome, situé sur un certain niveau d'énergie E_X (rappelons que cette énergie est négative), peut être arraché de la couche à laquelle il appartient. La place libre est susceptible d'être comblée par un électron situé sur un autre niveau d'énergie avec émission d'un rayonnement électromagnétique; la fréquence de celui-ci, est telle que :

$$h\nu = E_Y - E_X = |E_X| - |E_Y|$$

h : constante de Planck (6.626×10^{-34}). n : étant donc bien défini, cette émission donne lieu à une <raie>. A chaque couche correspond une <série> de raie. Les transitions correspondant aux raies les plus intenses sont celles qui obéissent aux règles de sélection optiques. On désigne les raies soit par la dénomination des niveaux E_X et E_Y (par exemple, KL_3 [1]), soit par un symbole débutant par la dénomination de la série (K, L, M...) dont il fait partie ; les raies les plus intenses des séries K et L sont les raies $K_{\alpha 1}$ et $L_{\alpha 1}$.

c) Effet de la liaison chimique

Nous avons parlé jusqu'à présent de l'atome libre ; la liaison chimique déplace légèrement les niveaux atomiques dans les composés ; ce phénomène est utilisé notamment dans l'ESCA. Le changement de configuration des électrons de valence conduit en effet à des modifications d'énergie de l'ordre de quelques électrons volts : l'énergie de liaison est augmentée quand les électrons sont perdus et diminuée quand des électrons sont ajoutés ; cela se traduit par des déplacements des discontinuités d'absorption, qui se font, dans le cas des métaux, vers les grandes énergies et croissent approximativement proportionnellement à la valence du cation (règle de Kunzl), à moins d'être supprimés par le caractère covalent de la liaison ou augmentés s'il se forme une liaison métal-métal. Les niveaux de chaque atome sont en général déplacés dans le même sens ; les plus effectues sont ceux des électrons qui participent à la liaison: ceux sont les plus profonds; des transitions partant de ces niveaux correspond en taux

raies, notamment dans le domaine des grandes longueurs d'onde, avec des spectromètres de résolution suffisante [2]. De nombreuses applications, notamment en chimie analytique, en découlent.

III.1.2 Informations obtenues

La fluorescence X va nous permettre d'obtenir plusieurs types d'informations:

- Une information qualitative, avec les éléments dont la masse atomique est comprise entre 11 et 92 (Na jusqu'à U)

- Une information quantitative, allant d'une détection de l'ordre du ppm à 100% de l'élément.

Les échantillons pourront se trouver sous forme de solide, de poudre, de liquide...avec des méthodes différentes:

- l'analyse spatiale d'un échantillon

- l'analyse d'un fragment

- la cartographie d'un échantillon permettant de montrer la distribution des éléments

La résolution spatiale est de 10 μ m environ et le temps d'analyse est relativement long.

Les teneurs limites détectables sont de quelques dixièmes de ppm(en masse) ou de quelques ppm pour les éléments de numéro atomique supérieur à 14. Elles sont de quelques ppm ou quelques dizaines de ppm pour les éléments plus légers ($14 > Z > 8$). Naturellement, ces teneurs sont abaissées si l'on peut enrichir l'échantillon avant la mesure; des montages particuliers, tels que ceux utilisant la réflexion totale, permettent d'abaisser encore la limite de détection.

III.2 Instrumentation

Les spectromètres de fluorescence X utilisent des rayons X comme source d'excitation. Le faisceau est dirigé vers l'échantillon qui émet le rayonnement de fluorescence dans un angle solide uniquement limité par l'absorption. Il ya deux types d'appareils selon le mode de détection du rayonnement de fluorescence

- Les spectromètres à dispersion d'énergie

- Les spectromètres à dispersion de longueur d'onde.

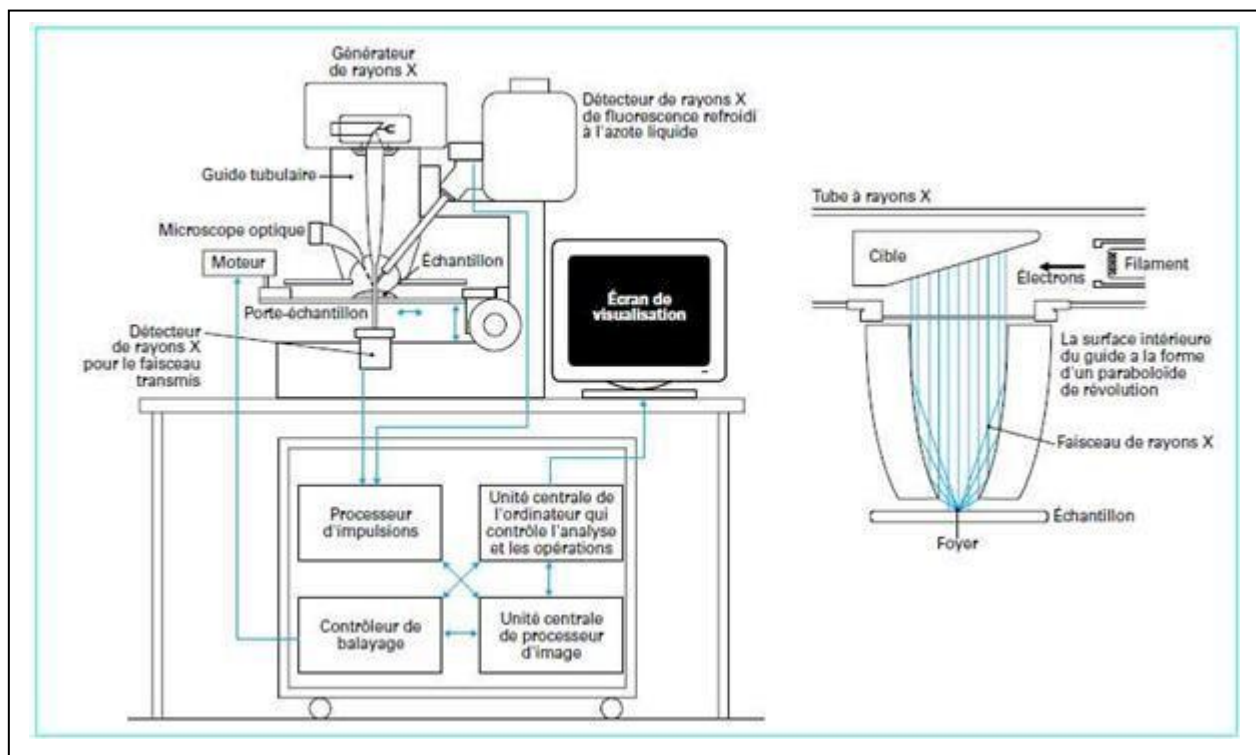


Figure III.3. Schéma d'un appareil de fluorescence X.

Dans les spectromètres de laboratoire, on utilise généralement des tubes à rayons X comme source d'excitation. Pour ioniser les atomes de l'échantillon à analyser et provoquer leur fluorescence, on peut également utiliser des électrons rapides (15 à 30 keV). C'est notamment le cas des microscopes électroniques à balayage. Le faisceau d'électrons sert à constituer des images en «électrons secondaires» ou en «électrons rétrodiffusés» mais peut également être utilisé pour ioniser localement les atomes de l'échantillon et provoquer leur fluorescence. Compte tenu de la taille du faisceau et de la profondeur de pénétration des électrons, on dispose ainsi d'une sonde locale permettant l'identification et le dosage des éléments dans un volume de quelques mm^3 .

L'intérêt est de réaliser des micro-rayons X afin de traiter des surfaces les plus petites possibles. Pour cela les appareils sont équipés d'optique capillaire. Un capillaire est un tube de verre de faible diamètre intérieur. Le fonctionnement de l'optique capillaire est basé, comme pour le miroir spéculaire, sur le principe de la réflexion totale des rayons X par sa surface interne. En dessous de l'angle critique de réflexion, l'efficacité de transmission des rayons X à travers le capillaire est relativement importante.

Pour pouvoir analyser le rayonnement fluorescent, il faut pouvoir compter le nombre de photons de chaque type émis. Il existe plusieurs méthodes afin de compter le nombre de photon ainsi que leur énergie. Une première méthode consiste à regarder l'énergie d'un photon détecté, de manière à l'identifier à un type de photon. La spectrométrie de rayons X à sélection d'énergie (EDS: Energy Dispersive Spectroscopy ou EDXRF Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Spectroscopy) a été développée vers la fin des années 1960. Elle utilise un détecteur solide (diode semi-conductrice, Si(Li) couplé à une chaîne de traitement du signal et à un ordinateur. Une deuxième méthode consiste à séparer les photons avant de les compter grâce à la diffraction sur des cristaux. On parle de Spectrométrie de rayons X à dispersion de longueur d'onde (WDX Wavelength Dispersive Spectroscopy ou WDXRF Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence Spectroscopy).

III.3 Analyse quantitative

La spectrométrie de fluorescence X peut être appliquée à l'analyse de tout matériau conducteur ou non. Elle sert au Laboratoire de recherche à l'analyse des matériaux minéraux (verres, céramiques, mosaïques, mortiers, pierres dures, pigments). Ces matériaux ne peuvent être analysés sans avoir subi une préparation des échantillons. En effet, la granulométrie et la nature des minéraux influent sur le rayonnement de fluorescence X, ce qui nécessite d'avoir des étalons de composition voisine. Différents modes de préparation de l'échantillon peuvent être envisagés mais seule la méthode de la perle au borax sera traitée ici..

III.4 Avantages et limites

Avantages

C'est une technique totalement non-destructive de l'échantillon. En cas de nécessité, l'échantillon peut être ré-analysé plusieurs années après sa préparation. Les étalons de référence restent les mêmes dans le temps, ce qui assure une reproductibilité de l'analyse. Limites : les éléments de numéro atomique inférieur à celui du carbone ne peuvent pas être analysés par fluorescence X. Précision et sensibilité La précision varie avec la quantité de matière disponible pour l'analyse. Elle dépend également des éléments recherchés et de la matrice dans laquelle se trouve cet élément. La sensibilité dépend de la méthode de préparation de l'échantillon et du matériau analysé. Elle varie avec les éléments chimiques. Elle approche le $\mu\text{g/g}$ quand on opère sans dilutions sur un prélèvement de l'ordre du gramme.

III.5 Utilisation du spectromètre de fluorescence X

La diversité des domaines où l'utilisation de la fluorescence X s'avère intéressante laisse deviner l'importance de celle-ci dans l'avenir : La géochimie (hydrothermalisme) : Le spectromètre de fluorescence X est utilisé dans toutes les branches de l'industrie chimique et principalement dans la pétrochimie. Il permet, par exemple, de doser la quantité de plomb et de brome dans les essences. En géologie, on effectue des sondes pour connaître la composition des carottes (ce sont de longs tubes de terre qu'extraient les chercheurs du sous sol). En volcanologie, les scientifiques analysent les cendres rejetées par les volcans pour trouver les éléments majeurs. La protection de l'environnement : Le spectromètre est utilisé pour analyser les particules en expansion dans l'air, ou encore pour analyser l'eau. La chimie, la physique, la géologie et la minéralogie pour la recherche, elle est aussi utilisée dans la technologie nucléaire et la métallurgie pour l'industrie.

Chapitre IV

Analyse thermique

IV.1 Introduction

L'analyse thermique est une série de techniques qui mesure l'évolution, en fonction de la température, du temps et de l'atmosphère, d'une grandeur physique ou chimique d'un matériau minéral ou organique.

L'analyse thermique est largement utilisée à la fois en contrôle qualité et dans les applications de recherche sur les produits industriels :

Génie des procédés de matériaux (modification des structures et des formes), génie climatique et bâtiment (production, stockage et isolation du chaud ou de froid), aérospatial et aéronautique (protection thermique), électronique (propriétés de conduction, protection des composants, capteurs nano- et microélectronique), agriculture et agroalimentaire (production et conservation des aliments, cuisson), pharmacie (production et conservation)...

La température traduit l'entropie d'un système. Elle est l'une des grandeurs qui caractérisent l'état d'un corps à l'équilibre thermodynamique et se mesure à l'échelle macroscopique. Dans son sens le plus commun, elle s'exprime en présence d'un grand nombre de particules car elle est générée par l'interaction des particules entre elles : vibration des atomes dans les solides et agitation moléculaire dans les liquides et les gaz. Il existe plusieurs types d'analyse thermiques, le tableau 1 présente quelques exemples.

Tableau IV.1. Exemple de techniques d'analyse thermique

Technique	Paramètre mesuré	Instrument utilisé
Thermogravimétrie (TG)	Masse	Thermo balance
Analyse Thermique Différentielle (DTA)	Différence de températures	Appareil DTA
Calorimétrie Différentielle Programmée (DSC)	Différence de flux de chaleur	Calorimètre DSC
Analyse Thermomécanique (TMA)	Volume ou longueur	Dilatomètre

IV.2 Analyse thermogravimétrique (ATG)

En anglais: ThermoGravimetric Analysis (TGA), est une technique d'analyse thermique qui consiste en la mesure de la variation de d'un échantillon en fonction du temps, pour une ou un profil de température donné.

IV.2.1 Dispositif expérimental

Les mesures s'effectuent à l'aide de thermo-balance qui comporte trois parties fondamentales:

- La balance pour la pesée,
- Le four,
- Le dispositif d'enregistrement.

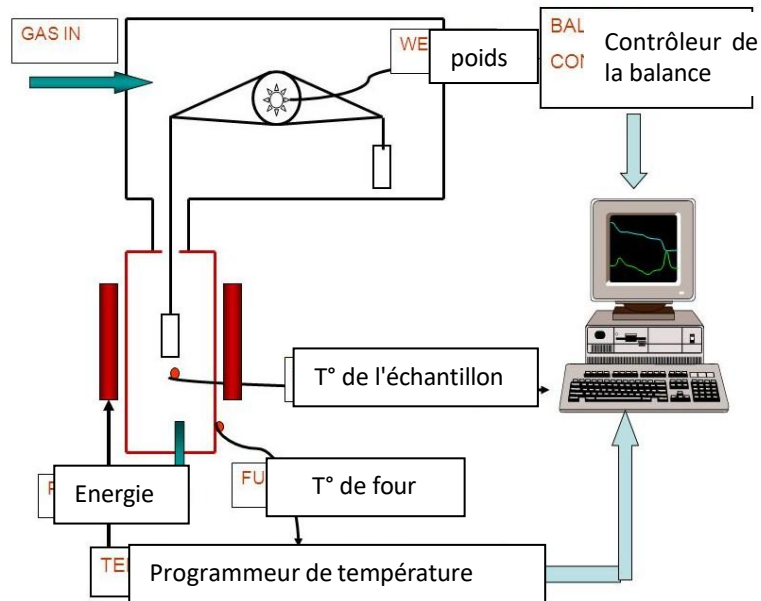


Figure IV.1. Présentation schématique d'un dispositif d'analyse thermogravimétrique

IV.2.2 Résultats

Les résultats d'une expérience se traduisent par le tracé d'une courbe thermogravimétrique où la masse de l'échantillon est portée en ordonnée et le temps en abscisse.

IV.3 Applications

On fait appel à cette technique pour:

- Déterminer la stabilité thermique d'un composé ;
- Connaitre l'hydratation des composés;
- Isoler les phases intermédiaires qui prennent naissance pendant le traitement thermique;
- Déceler d'éventuelles impuretés;
- Suivre une oxydation ou une réduction.

IV.4 Analyse thermique simple

IV.4.1 But de l'ATS

Tracé de la courbe donnant, la variation de la température d'un corps préalablement chauffé, en fonction du temps.

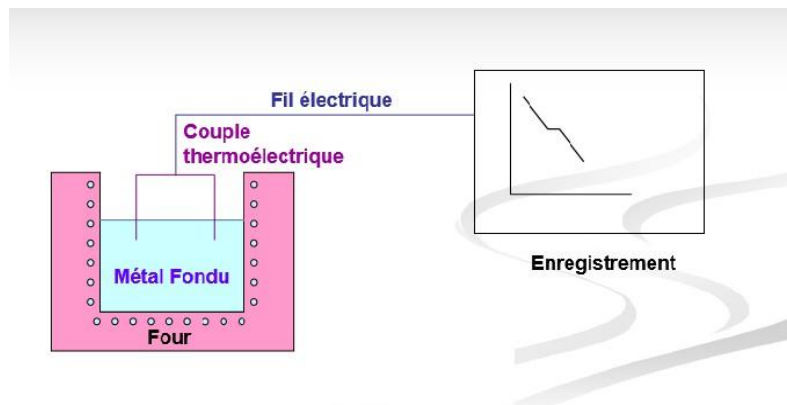
IV.4.2 Utilisation

L'étude des transformations liquide-solide permet de:

- Tracer les liquidus et solidus des diagrammes d'équilibre;
- Déterminer la composition d'un alliage.

IV.4.3 Principe général du dispositif de mesure

Un creuset contenant le métal ou l'alliage est placé dans un four.



Un couple thermoélectrique est relié à un enregistreur. Il permet de tracer la courbe donnant la variation de température en fonction du temps.

Figure IV.2. Schéma du dispositif de mesure de l'ATS

IV.4.4 Les capteurs de température (Thermocouples)

L'effet Seebeck est un effet thermoélectrique, découvert par le physicien allemand Thomas Johann Seebeck en 1821. Celui-ci remarqua que l'aiguille d'une boussole est déviée lorsqu'elle est placée entre deux conducteurs de natures différentes et dont les jonctions ne sont pas à la même température T , figure 1.3.

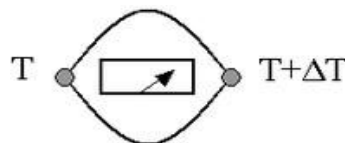


Figure IV.4. L'effet Seebeck

Les capteurs de température sont des dispositifs, grâce à l'effet Seebeck, permettent de transformer l'effet du réchauffement ou du refroidissement sur leurs composants en signal électrique. Ces capteurs de température sont dits " Thermocouple".

Si on réunit à une extrémité deux fils métalliques de natures différentes et que l'on élève la température de cette extrémité, il apparaît une tension e_{AB} aux extrémités restées libres suite à un courant électrique dans ce circuit. Il est possible de déterminer la température de l'extrémité chauffée à partir de la mesure de e_{AB} .

On appelle :

Soudure chaude : Jonction de l'ensemble thermocouple soumis à la température à mesurer : c'est la jonction Capteur.

Soudure froide : Jonction de l'ensemble thermocouple maintenu à une température connue ou à $0\text{ }^{\circ}\text{C}$: c'est la jonction Référence.

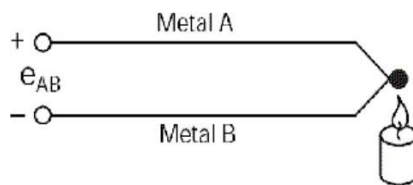
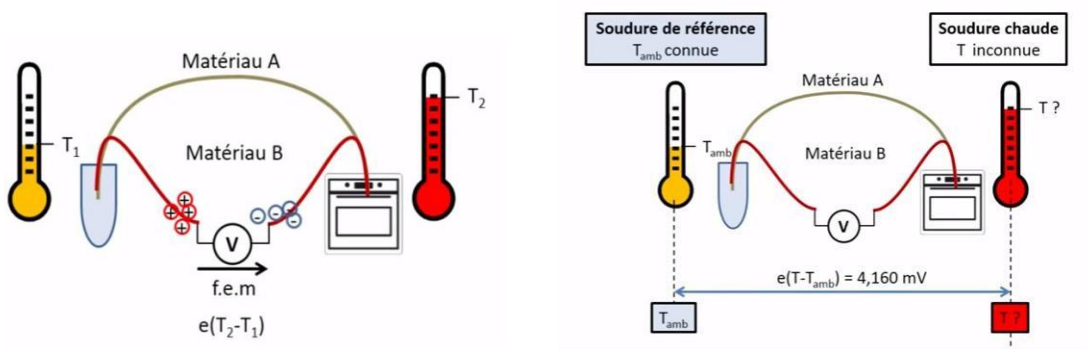


Figure IV.5. Principe de fonctionnement d'un thermocouple



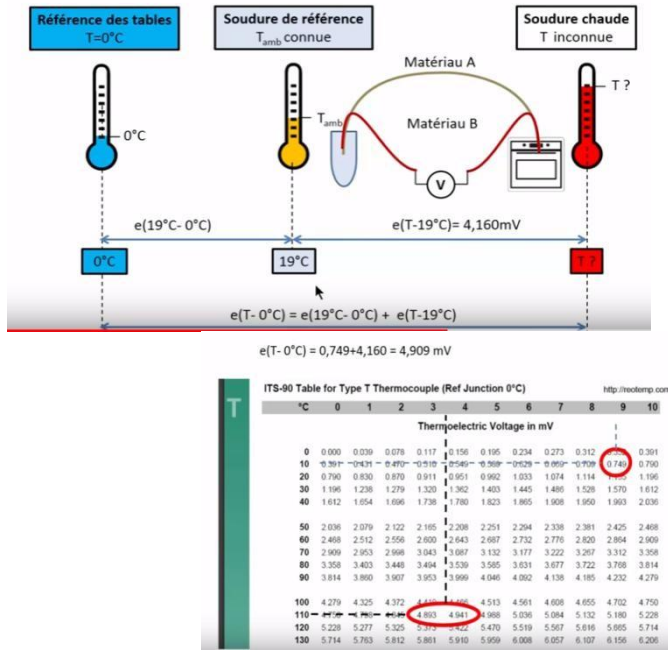


Figure IV.6. Principe de fonctionnement d'un thermocouple

IV.5 Analyse différentielle thermique (AED)

IV.5.1 Principe

La méthode consiste à mesurer la différence de température ΔT entre un échantillon (T_e) et une substance de référence (T_r), tous deux soumis à une même loi d'échauffement ou de refroidissement généralement linéaire.

La référence est « inerte » c'est à dire qu'elle ne subit aucune transformation physique ou chimique dans le domaine de température considéré.

L'enregistrement de ΔT en fonction de la température ou du temps représente le pic d'ATD, pic qui peut être endothermique (les transitions de phase et l'évaporation de solvants) exothermique (la cristallisation, l'oxydation et certaines de décompositions) selon la nature de la transformation considérée.

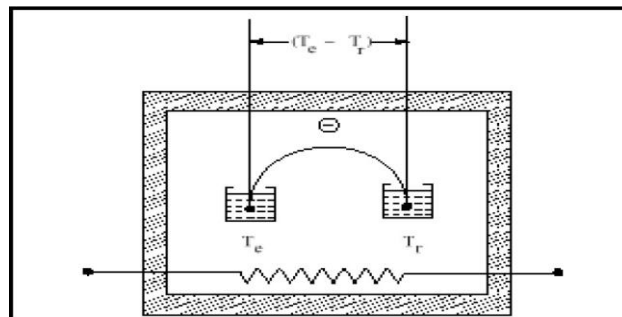


Figure IV.7. Principe de l'analyse ATD

IV.5.1.1 Transformation endothermique

Transformation au cours de laquelle le système absorbe de la chaleur venue de l'extérieur. Cette chaleur est comptée positivement : c'est un gain d'énergie pour le système.

Exemples de transformation exothermique

- Transitions de phases (état de la matière) (vapeur, solide, liquide);
- Transitions de liquide à gazeux (vaporisation)
- Transitions de solide à liquide (fusion)
- Transitions de solide à gazeux (sublimation).

IV.5.1.2 Transformation exothermique

Transformation au cours de laquelle un système libère de la chaleur vers l'extérieur. Cette chaleur est comptée négativement: c'est une perte d'énergie pour le système.

Exemples de transformation exothermique : La cristallisation, l'oxydation et certaines décompositions.

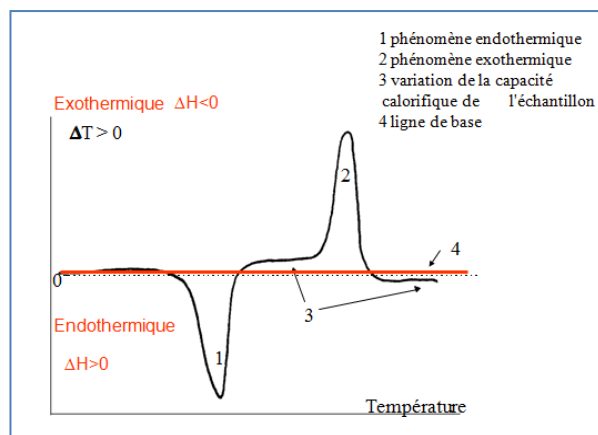


Figure IV.8. Courbe obtenue par ATD

IV.5.1.3 Application

- Déterminer les températures de transformation de phases telles que la fusion, la solidification
- Tracer les courbes de solidus et liquidus des alliages métalliques.

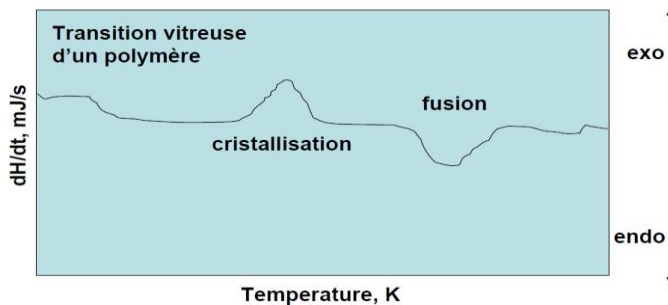
IV.6 Calorimétrie différentielle à balayage (Differential Scanning Calorimetry (DSC))

IV.6.1 Principe

L'analyse enthalpique différentielle ou D.S.C. est une technique d'analyse thermique basée sur la mesure du flux de chaleur différentiel entre un échantillon et une référence inerte soumis à une même loi d'échauffement ou de refroidissement linéaires.

La technique est la même que pour la DTA si ce n'est que les températures sont mesurées à partir de plateaux de grande surface sur lesquels reposent le creuset de référence (par exemple l'alumine, mais peut aussi être de l'air) et le creuset contenant l'échantillon.

IV.6.2 Courbe DSC



IV.6.3 Applications

- Elle permet de déterminer les transitions de phase ;
- la température de transition vitreuse (T_g)
- les enthalpies de réaction;
- détermination d'une chaleur de transformation (réaction, fusion, ...)
- détermination des chaleurs spécifiques C_p .

IV.6.4 Comparaison avec l'analyse thermique différentielle

La calorimétrie différentielle à balayage et l'analyse thermo-différentielle sont très souvent confondues. Il existe pourtant une différence fondamentale entre ces deux méthodes. Avec un appareil de DSC, on mesure des différences d'énergie, tandis qu'avec l'ATD, on mesure des différences de température.

IV.7 Analyse Thermomécanique (TMA)

IV.7.1 Principe

L'analyse thermomécanique mesure de façon précise les changements dimensionnels (déformations) d'un échantillon en fonction de la température, du temps, et de la force appliquée. Lorsqu'il est soumis à une programmation de température, sous atmosphère contrôlée. La contrainte peut correspondre à une compression, une traction ou une flexion. L'analyse thermomécanique est une technique mesurant la déformation d'un échantillon sous contrainte non oscillatoire lorsqu'il est soumis à une programmation de température, sous atmosphère contrôlée. La contrainte peut correspondre à une compression, une traction ou une flexion.

IV.7.2 Appareillage

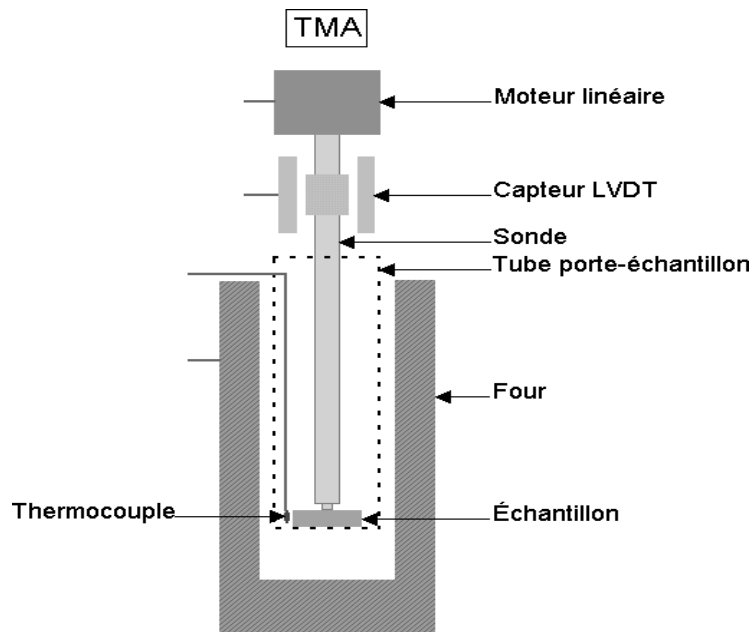
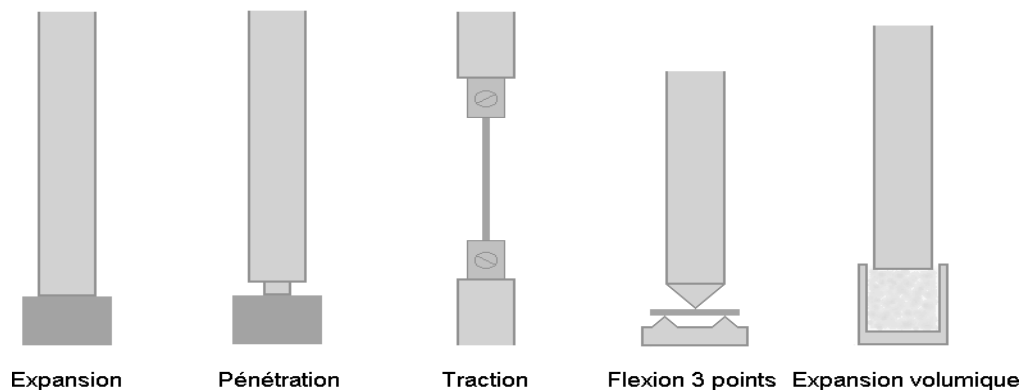


Figure IV.9. Schéma de principe d'un analyseur thermomécanique TMA.

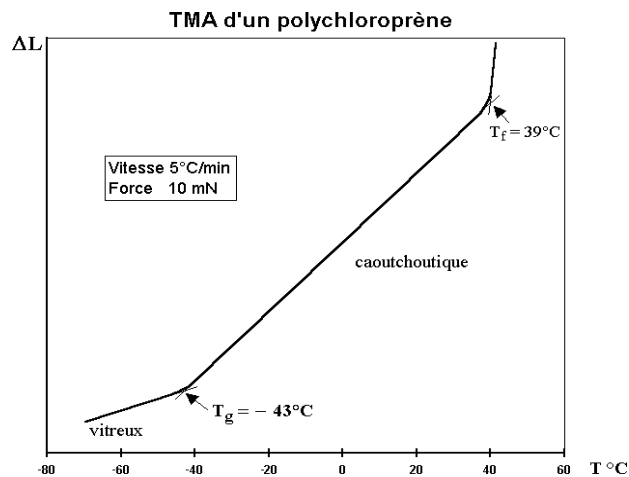
Modes de mesure en TMA



IV.7.3 Applications

- mesure du coefficient de dilatation;
- détection des transitions (transition vitreuse, fusion, décomposition, etc.);
- tenue thermomécanique ;
- gonflement ;
- fluage (déformation irréversible d'un matériau mesurée en fonction du temps sous charge appliquée constante);
- contrôle de revêtements;
- température de frittage (de céramiques, par exemple);

Exemple de courbe TMA



La courbe illustre l'évolution de la longueur en fonction de la température pour un élastomère: le polychloroprène qui subit une transition vitreuse accompagnée par une augmentation du volume libre, donc du coefficient de dilatation.

Le coefficient de dilatation thermique variant brusquement au voisinage de la température de transition vitreuse, T_g , il sera possible de déterminer en TMA la température de cette transition.

(T_F) indique la température de fusion du polymère.

Pour un polymère donné, le coefficient α (coefficient de dilatation thermique) mesuré à une température supérieure à la transition vitreuse est environ trois fois plus élevé que celui mesuré à l'état vitreux.

Pour ce polymère, dans la région caoutchoutique, la dilatométrie a permis de mesurer

$$\alpha_{\text{caout}} = 200 \times 10^{-6} \text{ C}^{-1}.$$

La transition vitreuse est un phénomène réversible de transition entre la forme dure et relativement cassante et la forme « fondue » ou caoutchouteuse d'un polymère.

	DTA (T)	DSC (T, H)	TGA (Δm)	TMA (Δl)
Propriétés physiques				
Transition vitreuse	+	++		+
Fusion	++	++		+
Pureté		++		
Evaporation	+	++	+	
Sublimation	+	+	+	
Changement de phase	++	++		
Cristallisation	+	++		
Pyrolyse	+	+	++	
Point de Curie	+	+		
Propriétés Thermodynamique				
Chaleur spécifique Cp		+		
Coeff. De dilatation				++
Enthalpie de réaction		++		
Propriétés chimiques				
Corrosion		+	++	
Adsorption/désorption		+	++	
Réaction catalytique		+	++	
(Dés) hydratation	+	+	++	
Oxydation/réduction	+	+	++	
Décomposition	+	+	++	
Combustion	+	+	+	
Polymérisation		++		
Cinétique		++	+	
Humidité		+	++	
Frittage				++

La pyrolyse c'est la décomposition (ou thermolyse) d'un composé organique par une augmentation importante de sa température pour obtenir d'autres produits (gaz et matière) qu'il ne contenait pas. L'opération est réalisée en l'absence d'oxygène ou en atmosphère pour éviter l'oxydation et la combustion. Elle permet généralement d'obtenir un solide carboné, une huile et un gaz.

Température de Curie, ou point de Curie, est la température T_C à laquelle le matériau perd son aimantation permanente. Au dessus de cette température, le matériau est dans un état magnétiquement désordonné dit paramagnétique. Cette transition de phase est réversible ; le matériau retrouve ses propriétés ferromagnétiques quand la température redescend en dessous de la température de Curie.

La polymérisation désigne la réaction chimique ou le procédé par lesquels des petites molécules (par exemple des hydrocarbures de deux à dix atomes de carbone) réagissent entre elles pour former des molécules de masses molaires plus élevées. On obtient des polymères, de masses molaires éventuellement plus élevées

Chapitre V

Diffraction des rayons X

(DRX)

V.1. Introduction générale

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique analytique fondamentale utilisée pour l'identification des phases cristallines, l'étude de la structure cristalline, la détermination des paramètres de maille, la taille des cristallites et les contraintes internes des matériaux. Elle est largement employée en chimie, physique du solide, science des matériaux, géologie et ingénierie.

Les rayons X ont une longueur d'onde de l'ordre de l'angström (0,01–10 Å), comparable aux distances interatomiques dans les cristaux, ce qui les rend particulièrement adaptés à l'étude de la matière cristalline.

V.2. Principe de la diffraction des rayons X

V.2.1 Interaction rayons X – matière

Lorsque les rayons X traversent un cristal, ils interagissent principalement avec les électrons des atomes. Cette interaction provoque une diffusion élastique (diffusion cohérente) sans perte d'énergie.

Les ondes diffusées par les différents plans atomiques peuvent interférer entre elles :

- **Interférence constructive** → pic de diffraction
- **Interférence destructive** → extinction du signal

V.2.2 Loi de Bragg

La condition de diffraction est donnée par la loi de Bragg :

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

avec :

- n : ordre de diffraction (entier)
- λ : longueur d'onde des rayons X
- d_{hkl} : distance interréticulaire
- θ : angle de Bragg

Cette loi relie directement les positions des pics DRX à la structure cristalline.

V.3. Appareillage DRX

V.3.1 Source de rayons X

La source est un tube à rayons X composé de :

- **Cathode** : filament chauffé (émission thermoélectronique)
- **Anode** : métal cible (Cu, Co, Fe, Mo)

Tableau1. Les raies caractéristiques résultent des transitions électroniques internes (K_{α} , K_{β}).

Anode	Longueur d'onde K_{α} (Å)
Cu	1,5406
Co	1,7902
Fe	1,9373

V.3.2 Optique du faisceau

- Fentes (divergence, antiscatter)
- Monochromateur (filtre Ni pour Cu K_{α})
- Collimateurs

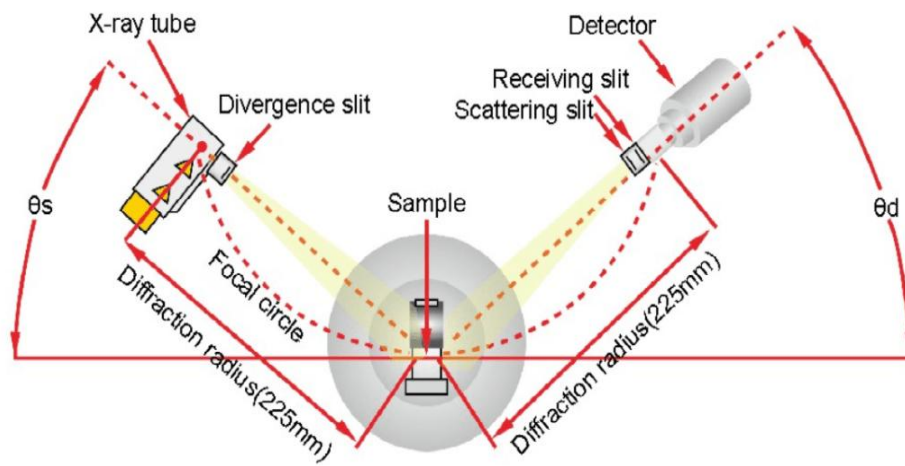
V.3.3 Goniomètre

Le goniomètre assure la rotation synchronisée de la source, de l'échantillon et du détecteur selon la géométrie θ - 2θ .

V.3.4 Détecteurs

- Compteurs proportionnels
- Scintillateurs
- Détecteurs à semi-conducteurs (Si, PSD)

La figure 1, illustre un Schéma d'un diffractomètre à rayons X



θ - θ XRD Geometrical optical diagram

Figure V.1. Diffractomètre à rayons X

La figure 2, illustre un Schéma du phénomène de diffraction des rayons X

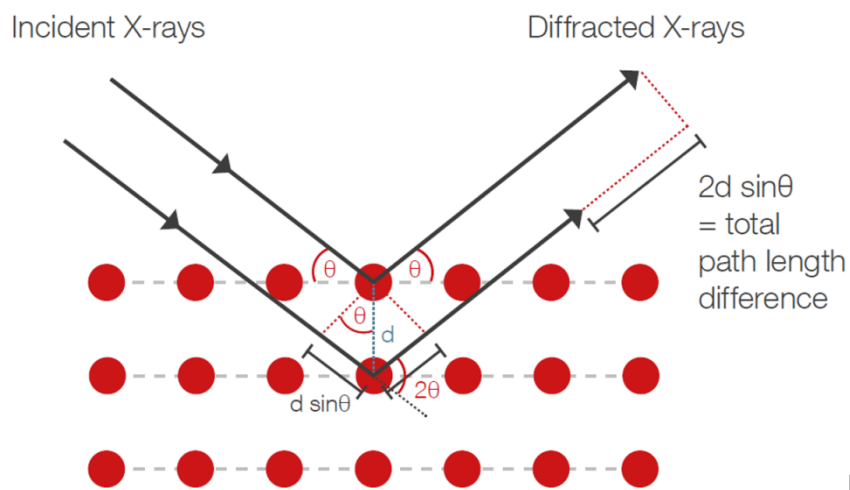


Figure V.2. Schéma du phénomène de diffraction des rayons X

V.4. Cristallographie de base

V.4.1 Réseau cristallin

Un cristal est défini par la répétition périodique d'une maille élémentaire caractérisée par :

- Paramètres de maille : a, b, c
- Angles : α, β, γ

V.4.2 Systèmes cristallins

Système cristallin	Conditions sur la maille
Cubique	$a = b = c ; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tétragonal	$a = b \neq c ; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Orthorhombique	$a \neq b \neq c ; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Hexagonal	$a = b \neq c ; \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
Trigonal (Rhomboédrique)	$a = b = c ; \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
Monoclinique	$a \neq b \neq c ; \alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$
Triclinique	$a \neq b \neq c ; \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

V.4.3 Indices de Miller (hkl)

Les indices de Miller décrivent l'orientation des plans cristallographiques. Chaque plan (hkl) correspond à une distance interréticulaire d_{hkl} .

V.5. Spectre de diffraction des rayons X

V.5.1 Diffractogramme

Un spectre DRX est une courbe Intensité = $f(2\theta)$.

Les informations contenues :

- Position des pics \rightarrow structure et phases
- Intensité des pics \rightarrow arrangement atomique
- Largeur des pics \rightarrow taille des cristallites et contraintes

V.5.2 Identification des phases

La comparaison avec les bases de données (ICDD – PDF) permet l'identification des phases cristallines.

V.5.3 Taille des cristallites (équation de Scherrer)

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

avec :

- D : taille des cristallites
- K : constante ($\approx 0,9$)
- β : largeur à mi-hauteur (FWHM)

V.5.4 Déformations et contraintes

L'élargissement supplémentaire des pics peut être lié aux microcontraintes internes du réseau cristallin.

V.6. Applications de la DRX

- Identification de phases (poudres, céramiques, minéraux)
- Détermination de la cristallinité
- Étude des polymorphes
- Contrôle qualité industriel
- Recherche en nanomatériaux

V.7. Avantages et limites

Avantages

- Non destructif
- Rapide et fiable
- Haute sélectivité structurale

Limites

- Sensible uniquement aux phases cristallines
- Difficulté pour les phases amorphes
- Recouvrement de pics possible

Chapitre VI

Microscope électronique à balayage

(MEB)

VI.1. Introduction générale

Le microscope électronique à balayage (MEB) est un instrument permettant d'obtenir des images de surface avec une très grande résolution (jusqu'à quelques nanomètres). Contrairement au microscope optique, il utilise un faisceau d'électrons qui balaie la surface de l'échantillon ligne par ligne.

Le MEB est largement utilisé en :

- a. sciences des matériaux,
- b. chimie,
- c. biologie,
- d. géologie,
- e. technologies industrielles (défauts, corrosion, fractures).

VI.2. Principe de fonctionnement du MEB

VI.2.1 Source d'électrons

Le MEB produit un faisceau d'électrons accélérés entre 1 et 30 keV (selon le mode d'observation).

Trois types de sources sont courants :

- a. **Filament de tungstène (W)** : économique, résolution modérée.
- b. **La B₆ (hexaborure de lanthane)** : plus stable et plus lumineux.
- c. **Canon à émission de champ (FEG)** : très haute résolution (1–3 nm).

VI.2.2 Formation et focalisation du faisceau

Le faisceau est :

Accéléré dans une colonne sous vide.

1. Focalisé par des lentilles électromagnétiques.
2. Dévié ligne par ligne via des bobines de balayage.

Le faisceau frappe la surface, provoquant l'émission de diverses particules.

VI.2.3 Interactions électrons – matière

Lorsque les électrons incidents pénètrent l'échantillon, plusieurs signaux sont générés :

1. Électrons secondaires (SE)
 - b. Faible énergie (< 50 eV)
 - c. Très sensibles à la topographie
 - d. Image en relief

2. Électrons rétrodiffusés (BSE)
 - a. Haute énergie
 - b. Sensibles au numéro atomique Z
 - c. Contraste chimique (zones riches en métaux = plus brillantes)

3. Rayons X caractéristiques (EDS / EDX)
 - a. Émis par les transitions électroniques
 - b. Utilisés pour l'analyse élémentaire (composition chimique)

4. Autres signaux

Cathodoluminescence, électrons Auger, etc. (spécifique à certaines configurations).

VI.3. Appareillage du MEB

VI.3.1 Composants principaux

1. Colonne électronique : source + lentilles + diaphragmes + chambre d'analyse
2. Système de vide : pompe turbomoléculaire + pompe primaire
3. Chambre MEB : stage motorisé (X–Y–Z–tilt–rotation)
4. Détecteurs :
 - a. SE : Everhart-Thornley (standard)
 - b. BSE : semi-conducteurs à disposition annulaire
 - c. EDS : détecteur Si(Li) ou SDD

5. Système informatique : acquisition et traitement des images

VI.4.2 Corrections et améliorations

- a. Contraste/luminosité
- b. Filtrage (réduction du bruit)
- c. Amélioration des bords
- d. Fusion SE + BSE pour combiner topographie + composition
- e. Mesure de tailles, distances, angles (logiciels d'analyse)

VI.4.3 Artéfacts courants

- a. Charge électrostatique (brillance localisée → solution : métallisation)
- b. Contamination sous faisceau
- c. Défocalisation
- d. Rayures ou défauts d'échantillon

VI.5. Déroulement d'une mesure MEB

Voici les étapes typiques d'une session d'analyse :

VI.5.1 Préparation de l'échantillon

- a. Nettoyage (solvant, ultrasons)
- b. Séchage
- c. Fixation sur support (stub) avec carbone conducteur
- d. Métallisation (si isolant) avec Au/Pt/C
 - ✓ Épaisseur 5–20 nm

VI.5.2 Mise sous vide

- a. Fermeture de la chambre
- b. Pompage primaire puis turbomoléculaire
- c. Vide typique : 10^{-4} à 10^{-6} mbar

VI.5.3 Réglages initiaux

- a. Choix du HV (ex : 10 kV)
- b. Réglage du spot size
- c. Mise au point (focus)
- d. Stigmation (correction d'ellipticité du faisceau)
- e. Orientation (tilt/rotation) si analyse EDS ou observation de fracture

VI.5.4 Acquisition des images

1. Choisir détecteur :
 - a. SE pour topographie
 - b. BSE pour composition
2. Balayage :
 - a. rapide pour repérage
 - b. lent pour image de haute qualité
3. Sauvegarde (formats : TIFF, PNG)

VI.5.5 Analyse chimique (optionnelle)

Si MEB équipé EDS :

- a. Acquisition du spectre
- b. Identification des éléments
- c. Cartographie élémentaire
- d. Microanalyse ponctuelle

VI.5.6 Fin de session

- a. Sortie de l'échantillon
- b. Purge de la chambre si nécessaire
- c. Archivage des images et rapports

VI.6. Avantages et limites du MEB**Avantages**

- a. Très haute résolution
- b. Grande profondeur de champ
- c. Analyse chimique possible (EDS)
- d. Observation 3D apparente (relief)

Limites

- a. Nécessite vide poussé
- b. Préparation complexe pour matériaux isolants
- c. Informations limitées sur la structure interne (contrairement au MET)
- d. Risque de dégradation d'échantillons sensibles au faisceau

VI.7. Applications du MEB

- a. Analyse de fractures (fractographie)
- b. Observation de microstructures métalliques
- c. Caractérisation des matériaux polymères
- d. Étude de fibres, poudres, surfaces catalytiques
- e. Observation de tissus biologiques (mode environnement ESEM)
- f. Contrôle qualité industriel

Chapitre VII

Spectrométrie en photoélectronique X

(XPS)

VII.1. Principe général de la XPS

La XPS repose sur l'effet photoélectrique : lorsqu'un matériau est irradié par des rayons X de haute énergie (généralement Al $K\alpha$ = 1486,6 eV ou Mg $K\alpha$ = 1253,6 eV), des électrons sont arrachés des couches électroniques internes (core levels).

Ces électrons quittent l'atome avec une énergie cinétique mesurable, ce qui permet de remonter à leur énergie de liaison (Binding Energy, BE) :

$$BE = h\nu - KE - \varphi$$

Avec :

$h\nu$: énergie du rayonnement X

KE: énergie cinétique de l'électron détecté

φ : fonction travail du spectromètre

L'énergie de liaison est spécifique à chaque élément → la XPS permet l'analyse chimique et quantitative des surfaces.

Ce que la XPS mesure :

- a. élément chimique présent (signature électronique)
- b. état d'oxydation (chemical shift)
- c. environnement chimique local
- d. composition de surface (5-10 nm)
- e. rapports atomiques quantitatifs

Informations obtenues :

- a. composition élémentaire de surface
- b. états de valence (Fe^{2+} vs Fe^{3+} , N-C vs N=O, etc.)
- c. structure chimique de polymères, oxydes, couches minces
- d. épaisseur de couches, gradient de composition
- e. contamination de surface (C, O, Si...)

VII.2. Instrumentation XPS — composantes principales

Un spectromètre XPS se compose de :

VII.2.1 Source de rayons X

- Aluminium K α (1486,6 eV) → la plus courante
- Magnésium K α (1253,6 eV)
- Sources monochromatisées → haute résolution
- Sources non-monochromatiques → large intensité mais pics satellites

VII.2.2 Chambre d'ultravide (UHV)

Pression : 10^{-8} - 10^{-10} mbar

→ évite la collision des électrons avec le gaz résiduel

VII.2.3 Analyseur d'électrons hémisphérique

- mesure l'énergie cinétique des électrons sortants
- résolution typique : 0,3-0,7 eV

VII.2.4 Détecteur multicanaux

- détecte le flux d'électrons
- acquisition du spectre

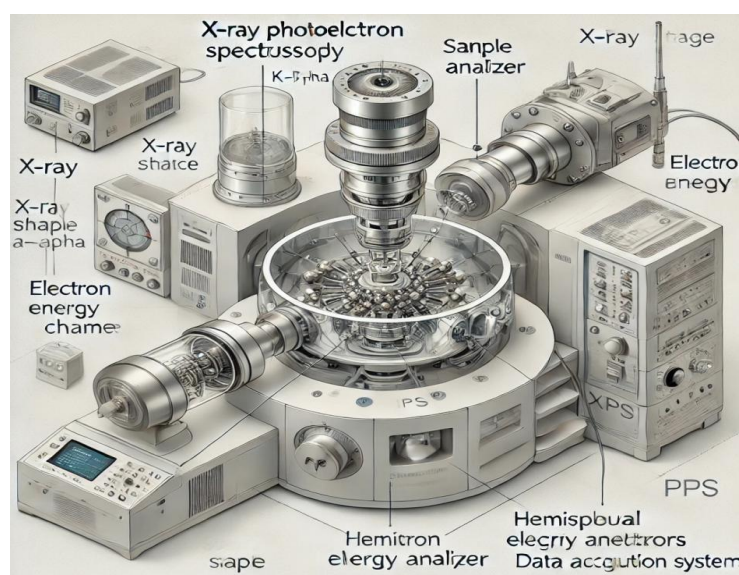


Figure VII.1. Schéma d'un spectromètre XPS

VII.3. Le spectre XPS : structure et interprétation

Un spectre XPS présente :

VII.3.1 Survey spectrum

- a. balayage large : 0-1200 eV
- b. permet d'identifier tous les éléments présents (sauf H et He)
→ idéal pour une analyse élémentaire globale

VII.3.2 Haute Résolution Spectrale (High resolution spectrum)

Spectres étroits autour de pics spécifiques (C 1s, O 1s, N 1s, Fe 2p, etc.).

Permettent d'obtenir :

- a. états chimiques
- b. décomposition (fitting) en sous composants
- c. shifts chimiques (chemical shifts)

VII.4. Shifts chimiques (Chemical Shifts)

L'énergie de liaison varie selon l'environnement chimique :

Exemples :

a. C 1s

- C-C / C-H : 284,8 eV
- C-O : 286,5 eV
- C=O : 288 eV
- O-C=O : 289 eV

b. N 1s

- amines : ≈ 399 eV
- nitrates : ≈ 407 eV

c. Fe 2p

- Fe²⁺ et Fe³⁺ séparés par $\approx 1-2$ eV (multiplets spécifiques)

Les états d'oxydation se différencient aisément par ces variations de BE.

VII.5. Quantification par XPS

La remonter à la composition atomique se fait via :

$$C_i = \frac{I_i/S_i}{\sum_j I_j/S_j}$$

avec :

I_i : aire du pic élémentaire

S_i : facteur de sensibilité de Scofield ou Wagner

Permet d'obtenir des ratios atomiques fiables à $\pm 10\%$.

VII.6. Profondeur d'analyse

La XPS est une technique ultra superficielle.

Profondeur typique analysée : 5 à 10 nm.

Avantages :

- a. très sensible à la contamination de surface
- b. idéale pour films minces, oxydes, interfaces

Limites :

- a. pas représentatif du volume massif
- b. nécessite ultravide

VII.7. Étude de couches minces/profil en profondeur

Deux approches :

1. Sputtering (Ar^+)

- a. enlève des couches successives
- b. analyse chimique en profondeur
- c. attention : modification chimique possible (réduction des oxydes)

2. Angle resolved XPS (ARXPS)

- a. variation de l'angle d'émission
- b. profil non destructif (1-10 nm)

VII.8. Exemple de spectres XPS réels

C 1s

Pic dominant à 284,8 eV (carbone adventice).

Déconvolution en :

- a. 284,8 eV : C–C
- b. 286,5 eV : C–O
- c. 288 eV : C=O
- d. 289 eV : O–C=O

Fe 2p_{3/2}

- a. Fe²⁺ : ≈ 709,8 eV
- b. Fe³⁺ : ≈ 711,0 eV
- c. Multiplets + satellites caractéristiques

Si 2p

- a. Si⁰ : 99,3 eV
- b. SiO₂ : 103,3 eV

VII.9. Avantages et limites de la XPS**Avantages :**

- a. extrêmement sensible à la surface
- b. donne composition + états chimiques
- c. quantification possible
- d. technique standard en matériaux, chimie, catalyse, polymères

Limites :

- a. nécessite UHV
- b. lent pour cartographie
- c. pas d'information sur hydrogène / hélium
- d. interprétation parfois délicate (environnements complexes)

Chapitre VIII

Microscope à force Atomique

(AFM)

VIII.1. Introduction

Le Microscope à Force Atomique (AFM – Atomic Force Microscope) est une technique de microscopie à très haute résolution (0,1 à 1 nm) permettant de cartographier la topographie des surfaces en 3D à l'échelle nanométrique.

Il est largement utilisé en science des matériaux, nanotechnologie, physique, biologie, polymères, surfaces fonctionnelles, etc.

VIII.2. Principe de fonctionnement

Le cœur de l'AFM repose sur l'interaction entre :

- a. une pointe nanométrique
- b. montée sur un levier flexible appelé cantilever, et la surface de l'échantillon.

Lorsque la pointe s'approche, elle ressent des forces d'interaction (attraction, répulsion, forces de van der Waals).

Ces forces provoquent une déflexion du cantilever.

Mesure de cette déflexion

Un laser est dirigé vers l'extrémité du cantilever.

Le faisceau réfléchi atteint un photodétecteur à 4 quadrants (photodiode).

→ Tout mouvement minuscule du cantilever change la position du laser sur la photodiode.

→ Le signal est converti en haut relief topographique 3D.

VIII.3. Microscope à Force Atomique (AFM)

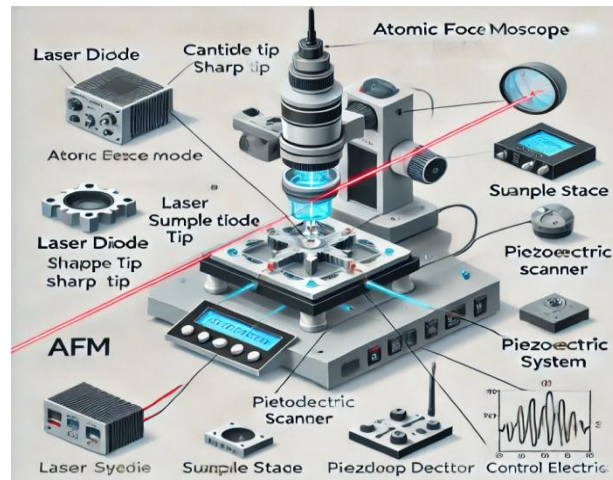


Figure 1. Schéma du Microscope à Force Atomique (AFM)

Éléments clés du schéma :

- a. Laser
- b. Cantilever et pointe
- c. Surface d'échantillon
- d. Scanner piézoélectrique (XYZ)
- e. Photodiode
- f. Électronique de rétroaction (feedback)
- g. Unité d'analyse et ordinateur

VIII.4. Modes d'opération de l'AFM

VIII.4.1 Mode Contact

- a. La pointe reste en contact avec la surface.
- b. Forces de répulsion dominantes.
- c. Résolution excellente mais risque d'endommager échantillon/pointe.
- d. Utile pour : matériaux durs, surfaces lisses.

VIII.4.2 Mode Tapping (intermittent)

- a. La pointe oscille et touche brièvement la surface.
- b. Réduction des forces latérales.
- c. Mode le plus utilisé.

VIII.4.3 Mode Non contact

- a. Pointe oscillant au-dessus de la surface sans contact.
- b. Mesure des forces attractives (van der Waals).
- c. Très délicat, résolution un peu moindre.

VIII.5. Déroulement d'une mesure AFM

Étapes principales :

- a. Montage de l'échantillon sur le porte-objet.
- b. Alignement du laser sur le cantilever.
- c. Positionnement grossier de la pointe.
- d. Approche automatique (feedback).
- e. Balayage ligne par ligne avec le scanner piézoélectrique.
- f. Acquisition du signal de déflexion.
- g. Reconstruction de la topographie.

VIII.6. Méthodes d'interprétation des données AFM**VIII.6.1 Images topographiques**

Les plus courantes :

- a. Height images (relief)
- b. Amplitude images
- c. Phase images (sensibles à la composition mécanique)

Comment interpréter ?

- a. Relief clair → zones plus élevées
- b. Relief sombre → creux
- c. L'AFM mesure en 3D : x, y = position ; z = hauteur réelle.

VIII.6.2 Analyse de rugosité

Paramètres usuels :

- a. **Ra** (rugosité moyenne)
- b. **Rq** (rugosité quadratique)
- c. **Rmax** (pics)
- d. **Sdr** (surface développée)

Permet de comparer :

- a. films minces,
- b. surfaces polies,
- c. couches fonctionnelles,
- d. nanoparticules.

VIII.6.3 Analyse mécanique (AFM force)

L'AFM peut fonctionner en mode "force distance" :

- a. Détermination du module d'Young (nanomécanique)
- b. Adhésion pointe surface
- c. Elasticité, plasticité
- d. Analyse viscoélastique

Courbes force distance montrent :

- a. Phase d'approche
- b. Point de contact
- c. Déformation
- d. Retrait/adhésion

VIII.6.4 Cartographies avancées

- a. AFM Conductif (c-AFM) → distribution locale de courant.
- b. AFM magnétique (MFM) → domaines magnétiques.
- c. AFM électrique (EFM/KPFM) → potentiel de surface.
- d. AFM thermique → propriétés thermiques.

VIII.7. Avantages et limites**Avantages**

- a. Résolution nanométrique
- b. Fonctionne dans l'air, liquide, vide
- c. Analyse 3D véritable
- d. Pas besoin de métallisation

Limites

- a. Vitesse de balayage lente
- b. Pointe fragile
- c. Artefacts possibles (vibrations, contamination, drift)

Bibliographie

Bibliographies

- J. Tranchant, Manuel pratique de chromatographie en phase gazeuse, Masson, Paris 1995.
- F. Rouessac et A. Rouessac, Méthodes et techniques instrumentales modernes, Dunod, Paris 2004.
- P. Arnaud, Chimie organique, Dunod, 2009.
- A.Skoog, F.Holler et A. Niemaw, Principes d'analyse instrumentale, Edition de Boeck, Paris 20
- Skoog DA, Holler FJ, Crouch SR. Principles of Instrumental Analysis. 7th ed. Cengage Learning; 2017.
- Harris DC. Quantitative Chemical Analysis. 9th ed. W. H. Freeman; 2016.
- Christian GD. Analytical Chemistry. 6th ed. Wiley; 2014.
- Welz B, Sperling M. Atomic Absorption Spectrometry. Wiley-VCH; 1999.
- Skoog DA, Holler FJ, Crouch SR. Principes d'analyse instrumentale. 6e éd. De Boeck; 2015.
- Harris DC. Analyse chimique quantitative. 9e éd. De Boeck; 2016.
- Ingle JD, Crouch SR. Spectrochemical Analysis. Prentice Hall; 1988.
- Montaser A, Golightly DW. Inductively Coupled Plasma in Analytical Atomic Spectrometry. 2nd ed. Wiley-VCH; 1992.
- Boss CB, Fredeen KJ. Concepts, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry. 3rd ed. PerkinElmer; 2004.
- Techniques de l'Ingénieur, Traité Analyse chimique. Caractérisation.
- MEISEL A., LEONHARDT G. et SZARGAN R.. -X-ray spectra and chemical binding, traduit et édité par E. KALLNE et R.D DESLAT-TES. 464 p. 1989 (Springer séries in Chemical Physics.Vol. 37) Springer.
- Analyse structurale et chimique des matériaux, J.-P. Eberhart, édition. Dunod (Paris) ,1997
- Caractérisation expérimentale des matériaux II, J.-L. Martinet A. George, vol.3 de Traité des matériaux. éd. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (Lausanne), 1998.
- X-ray fluorescence spectrometry 2nded.R.Jenkins, vol.152 in Chemical Analysis: A series of mono graphs on analytical chemistry and its applications (J.D.Winefordner editor) éd. Wiley Inter science, 1999.
- Gabbott PL. Principles and Applications of Thermal Analysis. Chichester: Wiley; 2008.
- Haines P, et al. Thermal Analysis of Materials. Cambridge: RSC; 2006.
- Brown ME (ed.). Introduction to Thermal Analysis: Techniques and Applications. 2nd ed. New York: Kluwer; 2001.

Bibliographies

- Menczel JD, Prime RP. Thermal Analysis of Polymers: Fundamentals and Applications. 2nd ed. New York: Wiley; 2009.
- Hunt DE, Jones FR. Differential scanning calorimetry: Theory and application. J. Thermal Anal. 1997;49:1107–1123.
- Brown ME. Thermal Analysis Techniques in Materials Science. Anal. Chem. 1990;62:51R–63R.
- Cullity BD, Stock SR. Elements of X-Ray Diffraction. 3rd ed. Upper Saddle River: Prentice Hall; 2001.
- Klug HP, Alexander LE. X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials. 2nd ed. New York: Wiley; 1974.
- Warren BE. X-Ray Diffraction. New York: Dover Publications; 1990.
- Guinier A. Théorie et technique de la radiocristallographie. Paris: Dunod; 1964.
- Hammond C. The Basics of Crystallography and Diffraction. 4th ed. Oxford: Oxford University Press; 2015.
- West AR. Solid State Chemistry and Its Applications. 2nd ed. Chichester: Wiley; 2014.
- Jenkins R, Snyder RL. Introduction to X-Ray Powder Diffractometry. New York: Wiley; 1996.
- Young RA (ed.). The Rietveld Method. Oxford: Oxford University Press; 1993.
- Scherrer P. Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. Nachr Ges Wiss Göttingen. 1918; 2: 98-10.
- International Centre for Diffraction Data (ICDD). PDF-4 Database. Newtown Square (PA): ICDD.
- Goldstein, J., Newbury, D., Joy, D., Lyman, C., Echlin, P., Lifshin, E., ... (2003). Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis (3^e édition). Springer.
- Kannan M. Krishnan. « Scanning Electron Microscopy », dans Principles of Materials Characterization and Metrology. Oxford University Press.
- GN-MEBA (Groupement National de Microscopie Électronique à Balayage et Microanalyses). Microscopie électronique à balayage et Microanalyses (édition 2018). Un ouvrage pédagogique très complet en langue française.
- Zhou, W., Apkarian, R., Wang, Z. L., & Joy, D. Fundamentals of Scanning Electron Microscopy (SEM), chapitre dans un e-book Springer. DOI : 10.1007/978-0-387-39620-0_1

Bibliographies

- Sim, K. S., Bukhori, I., Ong, D. C. Y., & Gan, K. B. (2025). Signal-to-Noise Ratio in Scanning Electron Microscopy: A Comprehensive Review. arXiv.
- Pany, S. S., Ahmed, Z., & Dubey, B. P. (2014). Analysis of magnetic electron lens with secant hyperbolic field distribution. arXiv.
- Borensztajn, S. « Dans l'œil du microscope », vidéo pédagogique sur la MEB — Canal U.
- Shahbeigi-Roodposhti, P., & Shahbazmohamadi, S. « Imagerie d'échantillons biologiques par MEB », vidéo JoVE (scientific video journal).
- Lezzar, Dr. Chapitre : Microscope électronique à balayage – Principe, optique, imagerie, support de cours PDF.
- Wikipedia. Détecteur Everhart-Thornley. Décrit le détecteur le plus courant pour les électrons secondaires dans les MEB.
- Briggs D, Grant JT. "Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy". IM Publications; 2003.
- Moulder JF, Stickle WF, Sobol PE, Bomben KD. "Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy". Perkin-Elmer; 1992.
- Watts JF, Wolstenholme J. "Introduction to Surface Analysis by XPS and AES". Wiley; 2003.
- Hüfner S. "Photoelectron Spectroscopy". Springer; 2003.
- Wagner CD, Riggs WM. "NIST XPS Database". NIST Standard Database 20.
- Hollinger G. "Chemical shifts in XPS". Surface Science Reports, 1984; 3(3): 121-215.
- Seah MP, Dench WA. "Quantitative XPS: sensitivity factors". Surface and Interface Analysis, 1979.
- Binnig G., Quate C.F., Gerber C. « Atomic Force Microscope ». Phys. Rev. Lett. 1986;56:930–933. DOI : 10.1103/PhysRevLett.56.930
- Meyer G., Amer N. « Novel approach to atomic force microscopy ». Applied Physics Letters. 1988;53:2400–2402.
- Albrecht T. R., Quate C. F., et al. « Atomic resolution with atomic force microscope ». Europhysics Letters. 1987;3:1281–1286.
- Measuring adhesion, attraction and repulsion between surfaces in liquids with an atomic-force microscope — Phys. Rev. B. 1992;45:11226. DOI : 10.1103/PhysRevB.45.11226

Bibliographies

- Giocondi M.-C., Milhiet P.-E., Lesniewska E., Le Grimellec C. «Microscopie à force atomique : de l'imagerie cellulaire à la manipulation moléculaire». *Médecine/Sciences*. 2003;19(1):92–99. DOI : 10.1051/medsci/200319192
- Atomic Force Microscopy Meets Biophysics, Bioengineering, Chemistry, and Materials Science — PubMed, 2019.
- Probing the Nature of Chemical Bonds by Atomic Force Microscopy — PubMed, 2021.
- Atomic Force Microscopy: An Introduction — PubMed, 2024.
- Haugstad G. *Atomic Force Microscopy: Understanding Basic Modes and Advanced Applications*. Wiley, 2012.
- Paolino P., Sandoval F. A., Bellon L. «Quadrature phase interferometer for high-resolution force spectroscopy». arXiv, 2013.
- Schumacher Z., Spielhofer A., Miyahara Y., Grütter P. «The lower limit for time resolution in frequency modulation atomic force microscopy». arXiv, 2016.
- Sokolov I. «On machine learning analysis of atomic force microscopy images for image classification, sample surface recognition». arXiv, 2024.
- Wolloch M., Feldbauer G., Mohn P., Redinger J., Vernes A. «Ab-initio calculation of the real contact area on the atomic scale». arXiv, 2015.