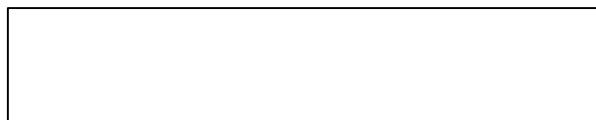




**Elisabeth Adam**  
**Pascal Bouffandeau**  
**Alexandre Darraspen**  
**Romuald Fix**  
**Sébastien Jouve**  
**Olivier Welker**

# **METHODES D'ANALYSE DES COMPOSES AMORPHES**



## Sommaire

<b>1. DÉFINITION DE L'ÉTAT AMORPHE.....</b>	<b>3</b>
1.1. CLASSIFICATION DES MATÉRIAUX .....	3
1.2. CARACTÉRISTIQUE MACROSCOPIQUE D'UN SOLIDE AMORPHE .....	3
1.3. TRANSFORMATION DU LIQUIDE EN SOLIDE AMORPHE.....	3
1.4. STRUCTURE DES SOLIDES AMORPHES.....	4
1.5. CRÉATION DE NOUVEAUX SOLIDES AMORPHES .....	4
1.6. LES MOUVEMENTS D'ATOMES DANS UN CORPS AMORPHE.....	5
1.7. MÉTASTABILITÉ DES SOLIDES AMORPHES .....	5
<b>2. EXEMPLES DE SOLIDE AMORPHE.....</b>	<b>6</b>
2.1. LES VERRES .....	6
2.2. LE SILICIUM AMORPHE.....	6
2.3. LES POLYMÈRES AMORPHES.....	7
2.4. LES ALLIAGES MÉTALLIQUES ET LES MÉTAUX AMORPHES.....	7
<b>3. MÉTHODES DE CARACTÉRISATION .....</b>	<b>8</b>
3.1. RAYONS X.....	8
3.1.1. Généralités .....	8
3.1.2. Application aux composés amorphes.....	8
3.2. LA SPECTROSCOPIE EXAFS.....	9
3.2.1. Introduction .....	9
3.2.2. Technique de l'EXAFS.....	10
3.2.3. Théorie de l'EXAFS.....	11
3.3. LA RMN .....	13
3.3.1. Généralités .....	13
3.3.2. RMN du solide .....	14
3.3.3. La RMN appliquée aux solides amorphes.....	15
3.3.4. Conclusion : les limites de la RMN appliquée aux amorphes.....	15
3.4. AUTRES MÉTHODES.....	16
3.4.1. Principales méthodes et leurs principes généraux.....	16
3.4.2. Différentes méthodes.....	16
<b>4. SYNTHÈSE.....</b>	<b>18</b>

# **1. Définition de l'état amorphe**

## **1.1. Classification des matériaux**

Les matériaux se divisent en deux classes suivant qu'ils sont cristallins ou amorphes.

Les matériaux cristallins comprennent les métaux, une grande partie des céramiques, une partie des polymères et la plupart des minéraux. Les atomes y sont disposés régulièrement suivant un réseau tridimensionnel.

L'état amorphe est caractérisé au contraire par des atomes placés de façon plus irrégulière dans lesquels on ne peut construire aucun réseau à distance. Sa structure inaccessible par les rayons X ou par la diffraction électronique est plus difficile à étudier. Les recherches concernant cette structure se sont développées de façon considérable notamment à l'aide de la microscopie électronique. Les matériaux amorphes comprennent en dehors des verres de nombreux polymères de poids moléculaire élevé, quelques composés inorganiques et un petit nombre d'éléments chimiques.

Cette classification des matériaux qui ne tient compte que de la géométrie suivant laquelle sont disposés les atomes permet de comprendre une partie de leurs propriétés.

## **1.2. Caractéristique macroscopique d'un solide amorphe**

Nous observons régulièrement dans notre environnement de nombreux solides amorphes sans compter ceux dont la structure complexe est intermédiaire entre le cristal et l'amorphe.

L'exemple le plus commun est ce que l'on appelle en langage courant le verre. On sait qu'un morceau de verre est dur, qu'il est indéformable : même par une forte pression ou traction, on ne peut pas sensiblement en changer la forme à moins de le briser, ce qui est par contre assez facile ; on dit que le verre est fragile. A l'examen, à l'œil nu ou même à l'aide d'un fort microscope, le verre apparaît comme une substance homogène, continue, et cela a un caractère important car il reflète à notre échelle la nature de sa structure atomique.

## **1.3. Transformation du liquide en solide amorphe**

Dans le cas général, quand on passe d'un liquide à un solide cristallisé, à la température de fusion  $T_f$ , on assiste à une discontinuité : la transformation ne peut pas être progressive. Il faut qu'il se forme un germe ayant la structure du cristal. Dans un liquide, les molécules sont sensiblement aussi tassées que dans le cristal : ce qui change est leur mode d'arrangement mutuel ; la formation du germe n'exige que de courts déplacements de molécules.

En revanche, il existe quelques liquides pour lesquels il est non seulement facile mais normale que la cristallisation ne se produise pas : c'est le cas pour quelques liquides très visqueux comme par exemple le glycérol. Un cristal de glycérol fond à  $5^\circ\text{C}$  ; mais inversement le glycérol liquide refroidi sans précaution spéciale reste liquide bien en-dessous de  $5^\circ\text{C}$  : il devient seulement de plus en plus visqueux, puis consistant.

La silice fondue est obtenue par fusion du quartz à la température de  $1700^{\circ}\text{C}$ . A cette température, son coefficient de viscosité est  $10^8$  fois plus grand que celui de l'eau. Cette grande viscosité est due à la nature des liaisons interatomiques. La silice cristallisée est faite de tétraèdres  $\text{SiO}_4$ , liés entre eux par des liaisons covalentes fortes O-Si-O. Dans le liquide, certaines de ces liaisons sont coupées et d'autres distordues ; l'ensemble garde néanmoins de la rigidité. Donc les embryons cristallins ont beaucoup de difficultés à grossir, et ainsi la silice, au cours de son refroidissement, traverse sans qu'il n'y ait apparition de germes l'intervalle de température en dessous de  $T_f$  où les germes ont une probabilité appréciable d'apparaître. *Il n'y a pas cristallisation.* Mais la viscosité augmente à mesure que la température décroît et atteint une telle valeur que la matière se comporte comme un solide, puisque pratiquement elle ne peut plus couler : c'est le verre de silice qui est un exemple typique de solide amorphe.

#### 1.4. Structure des solides amorphes

Il y a relativement peu de choses à dire sur cette question que nous ne sachions déjà. Car du processus de formation on déduit que l'arrangement des atomes y est très sensiblement le même que dans le liquide correspondant.

C'est ce que les rayons X permettent de vérifier ; les structures moyennes définies par la fonction de répartition de la même substance sous les deux états, n'ont entre elles que des différences minimales.

Dans les liquides, on observe une structure désormais compacte qui correspond à la majorité d'entre eux, qu'ils soient moléculaires ou métalliques. Cette structure s'observe chez les solides amorphes ; mais certains ont des liaisons covalentes, donc dirigées, dont la structure n'est pas compacte.

#### 1.5. Création de nouveaux solides amorphes

Pour obtenir un solide amorphe, il faut franchir l'intervalle critique de température de quelques dizaines de degrés au dessous de la température de fusion du cristal, sans que des germes cristallins se forment. Pour la silice, c'est ce qui est réalisé par refroidissement du liquide, même assez lent. C'est aussi ce qui se produit à la fabrication des verres de composition plus usuelle que le verre de silice pure : l'introduction d'oxyde de sodium, de calcium, de plomb, etc... diminue en effet la viscosité du liquide, ce qui permet de couler le verre à une température moins élevée que la silice pure.

Les verres usuels se font tout seul en quelque sorte : bien au contraire, il est très difficile de faire cristalliser un verre liquide, mais à côté des verres il existe des substances, normalement cristallisées à l'état solide, que l'on arrive maintenant à préparer à l'état amorphe. Puisque l'on refroidit le liquide de façon à éviter la formation des germes cristallins, le domaine critique de température où ils se forment doit être franchis en un temps d'autant plus court que leur taux de création est plus grand. Ainsi, pour certains liquides, une trempe est nécessaire : on les met brusquement en contact avec un milieu froid, dans des conditions telles que la chaleur de la masse chaude puisse s'y écouler très rapidement.

Des méthodes de trempes ultra-rapides ont données de nouveaux matériaux, par exemple les alliages métalliques amorphes. Curiosité de laboratoire, à leur découverte par P. Duwez en 1960, on commence à les fabriquer industriellement à cause de leur propriété spécifique et de leur fabrication économique.

Cependant, il n'est pas possible « d'amorphiser » n'importe quelle substance, quelque soit le procédé employer. L'état amorphe est exceptionnelle, spéciale à certains corps, la grand majorité des solides n'existant qu'à l'état cristallisé. Ainsi, si l'on peut obtenir certains alliages métalliques, en général de composition complexe, de façon durable sous forme amorphe, ce n'est pas possible avec les métaux purs, sauf pour quelques rares exceptions.

### 1.6. Les mouvements d'atomes dans un corps amorphe

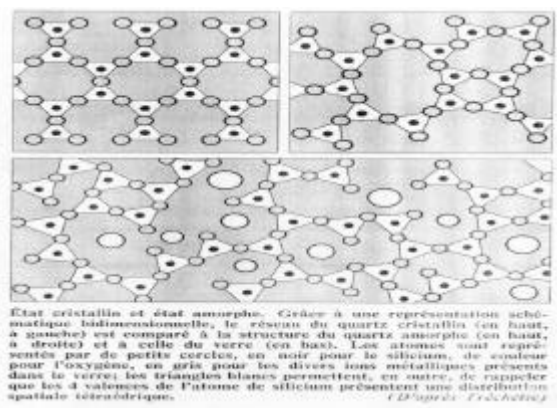
Les positions mutuelles de l'atome, à un instant déterminé (à  $10^{-13}$  seconde près) dans un amorphe et dans le liquide correspondant sont en fait très semblable, souvent même presque identique. Ce qui différencie les deux états, ce sont les mouvements des atomes.

En schématisant beaucoup deux cas extrêmes, nous pouvons considérer que dans le liquide une molécule donnée (ou un atome), à cause de son mouvement et de celui de ses voisines, diffuse ; c'est à dire que sa trajectoire irrégulière l'écarte en moyenne de son point de départ, de plus en plus à mesure que le temps passe. Par opposition, dans un solide amorphe, comme dans le cristal, la molécule est attachée à un site : elle vibre constamment, mais reste engagée dans un petit volume de position fixe.

En fait, toute situation réelle est intermédiaire entre ces schémas simplistes. D'une part, dans le liquide, la molécule vibre dans la cage formée par ses voisines pendant un certain temps, que nous appellerons  $\tau$ , avant de sauter dans une position voisine ce qui est le processus élémentaire de la diffusion. Dans le solide amorphe, le temps d'encagement  $\tau$  devient très long, mais néanmoins il peut se produire aussi de temps en temps un saut en un site voisin. Le temps caractéristique  $\tau$  varie pour une substance donnée avec la température et à température donnée, dépend de la nature de la substance.

Ce sont les images dynamiques de la structure des amorphes qui vont expliquer les variations de leurs propriétés avec la température.

### 1.7. Métastabilité des solides amorphes



Au dessous de la température de fusion, l'état stable d'un corps est le cristal, et il n'y a qu'un état stable. Quand le corps a pu être ramené de l'état liquide à l'état de solide amorphe, il n'est pas non plus dans un état stable : de fait, il peut cristalliser spontanément, donc revenir à la forme de plus grande stabilité. Mais si la matière est conservée à basse température, les mouvements atomiques sont de peu d'amplitudes, et les chances de la

formation et de la croissance du germe, indispensables à la cristallisation, sont très faibles, d'autant plus d'ailleurs que l'amorphe s'est formée plus facilement

## 2. Exemples de solide amorphe

### 2.1. Les verres

On nomme verre tout matériau solide, non cristallisé, ayant des propriétés isotropes et présentant des phénomènes de fusion pâteuse. Cet état est si caractéristique que l'on le nomme état vitreux ; il présente à la fois des propriétés de l'état liquide et d'autres de l'état solide, sans pouvoir être exactement placé dans l'un ou l'autre de ces états.

Du point de vue mécanique, comme il n'existe pas d'ordre à grande distance dans l'assemblage des atomes, les dislocations ne peuvent pas se propager, et toute déformation plastique est impossible à la température ambiante. Il en résulte une très grande fragilité au choc.

Cependant, dans certaines conditions de température et de contrainte, le verre peut se déformer par un processus visqueux. Au fur et à mesure que la température s'élève, les chaînes d'atomes qui le constituent se désolidarisent, par rupture des liaisons les plus faibles, et ce matériau passe par un état pâteux avant de se liquéfier.

Une autre caractéristique des verres est leur sensibilité au choc thermique. Lorsqu'un matériau est chauffé ou refroidi rapidement, il s'établit des différences de températures entre ses diverses parties, par exemple entre la surface et l'intérieur. Il en résulte des inégalités de dilatation ou de contraction qui provoque des tensions internes conduisant à la rupture ; c'est le cas de bon nombre de verres.

On modifie avantageusement les propriétés des verres en provoquant la formation d'un squelette cristallin dans leur structure amorphe : grâce à l'adjonction d'une impureté qui favorise la formation de germes, on provoque volontairement la dévitrification du verre. La structure obtenue partiellement cristalline, donne au matériau (le pyroceram par exemple) des propriétés exceptionnelles : il peut être opaque, translucide, ou transparent, aussi bon isolant que les meilleurs céramiques, plus légers que l'aluminium, aussi dur que le silex ou l'acier ; sa résistance mécanique ne diminue que vers 700°C.

La transparence du verre résulte à la fois de leur nature de céramique et de l'état amorphe. Les verres n'ont pas d'électrons libres qui absorbent ou émettent de l'énergie lumineuse ; d'autre part, comme ils ne sont pas cristallins, ils ne possèdent pas de surfaces internes telles que des joints de grains ou des trous qui diffusent la lumière.

### 2.2. Le silicium amorphe

Le silicium cristallise comme le carbone diamant : un atome est lié à quatre voisins au sommet d'un tétraèdre régulier. Dans le modèle maintenant admis pour le silicium amorphe, ces liaisons de base subsistent avec de légères distorsions (quelques degrés de fluctuation sur les angles, quelques pour cent sur les longueurs), mais les tétraèdres élémentaires ne sont plus disposés régulièrement, si bien que l'ordre à grande distance disparaît, le nombre de liaisons coupées étant relativement faible. La figure ci dessous représente un modèle de silicium amorphe construit suivant ces règles.

On fabrique du silicium amorphe notamment pour les batteries qui permettent de convertir en énergie électrique de l'énergie solaire. La condition pour que le silicium soit utilisable est aussi, dans ce cas, sa parfaite homogénéité ; actuellement, pour y satisfaire, on prépare avec beaucoup de difficultés de gros cristaux de silicium que l'on découpe ensuite en tranches fines, ce qui entraîne des pertes de matière assez considérables. On a été contraint d'adopter ce procédé long et coûteux , parce que l'on sait qu'une lamelle de silicium polycristallin fonctionne mal, à cause des hétérogénéités intercrystallines qui détériorent les propriétés électroniques. Or, on a trouvé que les couches minces de silicium amorphe donne des résultats intéressants et leur fabrication en très grande surface est simple et économique. Par exemple, le silicium amorphe est utilisé pour les tambours des imprimantes et des photocopieuses...

### **2.3. Les polymères amorphes**

Un certain nombre de polymères du fait de l'irrégularité de la position des substituants le long de la chaîne ne peuvent cristalliser.

A haute température, ce sont des liquides viscoélastiques qui, lorsqu'ils sont refroidis au dessous d'une certaine température deviennent des verres. Il s'agit simplement d'un blocage des mouvements des chaînes qui, à basse température, ne peuvent passer au dessus des barrières de potentiel. Cette transition vitreuse est un phénomène tout à fait général, observé aussi bien sur les polymères amorphes que sur la partie amorphe d'un polymère cristallisé.

### **2.4. Les alliages métalliques et les métaux amorphes**

A la suite de nombreuses études effectuées dans ce domaine, il apparaît que les métaux amorphes constituent les premiers exemples expérimentaux de solide possédant une structure du type « assemblage compact désordonné de sphères dures ». Pour décrire l'ordre local de la plupart des alliages amorphes, le modèle de structure désordonné compact est préféré au modèle microcristallisé.

Nous avons précisé dans le paragraphe 1.5. qu'il est quasiment impossible d'obtenir un métal pur amorphe : ainsi, des couches minces de molybdène, préparées par dépôt de vapeur sur une paroi à la température de l'hélium liquide ( inférieur à 4K) sont amorphes, mais elles recristallisent dès que la température s'élève. Une réaction chimique particulière produit une fine poudre de fer amorphe qui est si instable qu'elle s'enflamme spontanément à l'air ; il est tout à fait impossible d'obtenir des morceaux de fer non cristallisés.

Si la fabrication des métaux purs amorphes est presque impossible, ce n'est pas le cas des alliages amorphes : on a fabriqué, et on trouve dans le commerce, des fils d'acier amorphe dont la résistance dépasse celle des produits courants cristallisés. Les alliages amorphes ont des propriétés magnétiques intéressantes, du fait de leur isotropie, alors que les métaux cristallisés sont anisotropes.

Tous ces exemples montrent que dans la recherche de matériaux pouvant ouvrir la voie à de nouvelles technologies, les corps amorphes pourront jouer un rôle important.

### 3. Méthodes de caractérisation

#### 3.1. Rayons X

##### *3.1.1. Généralités*

Les rayons X font partie des rayonnements électromagnétiques, leurs longueurs d'onde sont de l'ordre de l'angström.

La diffraction a pour origine un phénomène de diffusion élastique sur l'élément de la structure cristalline. Les atomes étant arrangées de façon périodique en un réseau, les rayons X diffusés ont des relations de phases entre eux, relations qui peuvent être destructives ou constructives suivant leurs directions. Les directions constructives correspondant aux faisceaux diffractés, sont définies par la loi de Bragg.

$$N \lambda = 2 d \sin \theta$$

où d représente la distance entre les plans,  $\theta$  représente l'angle d'incidence du faisceau X primaire par rapport au plan, et n et un entier en pratique on le prend égale à 1, ce qui correspond à un angle du faisceau diffracté de  $2\theta$ .

Comme un réseau cristallin est constitué d'un ensemble d'atomes, rangés en plans réticulaires équidistants, les cristaux vont ce comporter comme un réseau optique et donner des figures de diffraction, à condition que la longueur d'onde utilisée  $\lambda$  soit du même ordre de grandeur que la distance entre les plans, qui est d'environ 0.1 nm, ce qui est le cas pour les rayons X.

Pour pouvoir utiliser les rayons X pour donner la structure de la molécule, il est indispensable d'avoir des cristaux de taille suffisante ( quelques nanomètres ). Or pour les corps amorphe les cristaux sont trop petits ou inexistantes et on obtient un digramme des rayons X plat, on ne peut donc pas déterminer la structure. En fait, dans le cas de matière non-cristalline, l'intensité diffractée varie de façon continue avec l'angle de diffraction, et on n'a pas de véritable pic.

Les méthodes de diffraction déterminent complètement la structure des cristaux, parce que la matière y est ordonnée. Pour les amorphe les possibilités ont des limitations que les progrès de la technique ne peuvent surmonter. Les modèles de structure imaginés a priori sont très utiles. Mais il faut noter la limitation intrinsèques des méthodes de diffraction pour les études de structures non-cristallines.

##### *3.1.2. Application aux composés amorphes*

La méthode générale de diffraction des rayons X ne s'appliquant pas aux composés pas ou peu cristallisés, il faut une autre méthode pour étudier les corps amorphes.

La théorie générale de la diffraction nous dit que l'information maximale est contenue dans la fonction de Patterson, c'est à dire une vue moyenne de l'entourage de chaque atome, la moyenne étant étendue à l'ensemble des atomes diffractant. Comme la matière est généralement désordonnée est statistiquement isotropes, la fonction de Patterson se réduit à une fonction d'une seule variable: c'est la fonction de répartition des longueurs de

tous les vecteurs interatomiques, c'est ce qui a été utilisé avec la diffraction des corps amorphes.

La diffraction au rayon x nous donne la moyenne des distances interatomiques. Or il y a aussi d'autre paramètre, nombre de voisins, arrangement dans l'espace, et cela ne découle pas sans ambiguïté de la fonction de répartition de paire.

Pour caractériser ces composés, on va calculer leur fonction de distribution atomique radiale en utilisant un détecteur courbe de rayons X.

Un dispositif expérimental comprenant un détecteur de rayons X courbe d'ouverture angulaire  $120^\circ$  ( $2\theta$ ) est utilisé pour l'analyse de la fonction de distribution atomique radial de composées peu cristallisés ou amorphes, ce montage permet un gain de temps considérable dans l'accumulation des données de diffusion des rayons X par rapport aux goniomètres conventionnels.

La fonction de distribution atomique radiale  $F(r) = 4\pi r^2 \rho(r)$ , où  $\rho(r)$  est le nombre d'atomes par unité de volume à la distance  $r$  d'un atome de référence. Cette fonction est utilisée pour caractériser la structure des composés amorphes. Cette fonction représente le nombre d'atomes situés dans une sphère de rayon  $r$  centrée sur l'atome de référence, elle a pour valeur 0 pour  $r$  inférieur au rayon atomique et tend vers  $4\pi r^2 \rho_0$  aux grandes valeurs de  $r$ , avec  $\rho_0$  densité atomique moyenne du matériau.

La fonction de distribution atomique radiale est obtenue par transformée de Fourier inverse de la fonction  $s$   $i(s)$

où  $s = (4\pi \sin\theta)/\lambda$  et  $i(s)$  la fonction d'interférence définie par  $i(s) = [I(s)/Nf(s)^2] - 1$  avec  $I(s)$  l'intensité expérimentale (en unités électroniques) des rayons X diffusés par un ensemble de  $N$  atomes semblables, corrigés de la polarisation et de la diffusion Compton, et  $f(s)$  facteur de diffusion atomique.

La forte dispersion Compton aux valeurs élevées de  $(\sin\theta)/\lambda$ , où  $\theta$  et l'angle de dispersion et  $\lambda$  la longueur d'onde des rayons X, limitait l'exactitude des résultats de diffraction à ces valeurs. La méthode d'excitation fluorescence a largement éliminée ce fond dispersé, et le traitement précédent du nom de fonction de répartition de paire permet de calculer directement les distances interatomique à partir des positions des pics sur une distribution courbe; et les aires sous les pics donnent le nombre d'atomes voisins.

Ces méthodes ont pu ce développer grâce à l'utilisation de moyen informatique puissant pour les calculs.

Pour obtenir plus d'information, on peut comparer la diffraction des rayons X avec la diffraction des neutrons, Ou aussi utiliser l'EXAFS ( rendu possible avec l'apparition des synchrotron) que nous verrons ultérieurement.

On peut souligner que l'utilisation d'un détecteur de rayon X à grande ouverture angulaire de collection permet un gain de temps considérable pour l'analyse de la fonction de distribution atomique radiale de composés amorphes.

### **3.2. La spectroscopie EXAFS**

#### *3.2.1. Introduction*

L'état amorphe est caractérisé par un ordre à courte distance et par une absence d'ordre à plus longue distance. Le but des expériences portant sur des matières amorphes est donc d'étudier cet ordre local. Depuis plusieurs années, les chercheurs ont à leur disposition un

outil performant qui permet de sonder l'ordre local autour d'un atome, d'espèce chimique donnée, ceci dans n'importe quel matériau (cristal, substance amorphe, liquides, polymères, petites particules métalliques, etc...). Cette méthode est la spectroscopie EXAFS : Extended Ray Absorption Fine Structure.

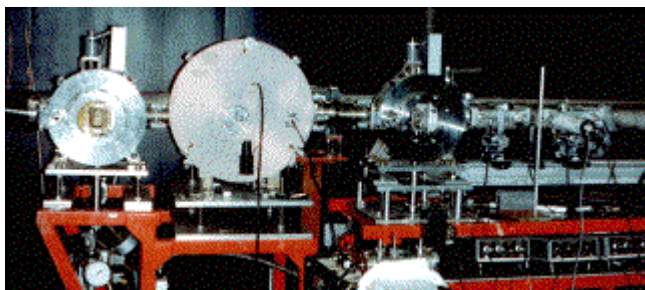
### 3.2.2. Technique de l'EXAFS

Cette méthode consiste en l'amélioration des techniques traditionnelles d'absorption des rayons X. Le changement consiste à utiliser un rayonnement X beaucoup plus énergétique, afin de pouvoir sonder tous les atomes du tableau périodique. En effet, l'énergie des seuils de liaison K,L, etc..., s'accroît avec le numéro atomique, et il en va de même pour l'énergie de liaison des électrons de coeur. Par conséquent, l'énergie du rayonnement X requise doit être de plus en plus grande pour sonder les atomes lorsque l'on avance dans le tableau de Mendeleïev. Une autre raison importante est que le phénomène que l'on veut observer (c'est-à-dire des oscillations après le seuil d'absorption) est faible comparé à l'éjection de l'électron qui se produit juste avant ; il faut donc une source suffisamment énergétique pour pouvoir le visualiser. Pour cela, les chercheurs se sont tournés vers les sources de rayonnement produites par les synchrotrons, qui étaient initialement utilisées pour la seule physique des particules. Le rayonnement synchrotron présente de nombreux avantages :

- on obtient un gain de flux de 1000 à 100 000 par rapport aux sources classiques
  - le domaine spectral est continu
- la polarisation du rayonnement est parfaite dans le plan de l'orbite
  - la collimation est excellente

Pour produire le rayonnement synchrotron, il faut une installation coûteuse et nécessitant un grand espace (de ce fait, il n'y a en tout qu'une trentaine de sources synchrotron dans le monde) : celui-ci est créé en accélérant un faisceau d'électrons à une vitesse avoisinant celle de la lumière, ceci dans un anneau de vingt mètres de rayon. En général, le faisceau X est divisé en plusieurs parties afin de pouvoir mener plusieurs expériences de front. En ce qui concerne celle de l'EXAFS, on place l'échantillon à analyser dans la trajectoire du faisceau. On fait varier l'énergie incidente de manière à ce qu'elle soit juste au dessus ou en dessous du seuil d'absorption. L'expérience se déroule en plusieurs étapes. Pour chacune, on mesure la quantité de rayons X avant et après l'échantillon afin que la quantité absorbée par ce dernier puisse être exprimée comme une fonction de l'énergie.

Voici une installation type d'une expérience EXAFS utilisant une source synchrotron (ici, le faisceau entre par la gauche) :

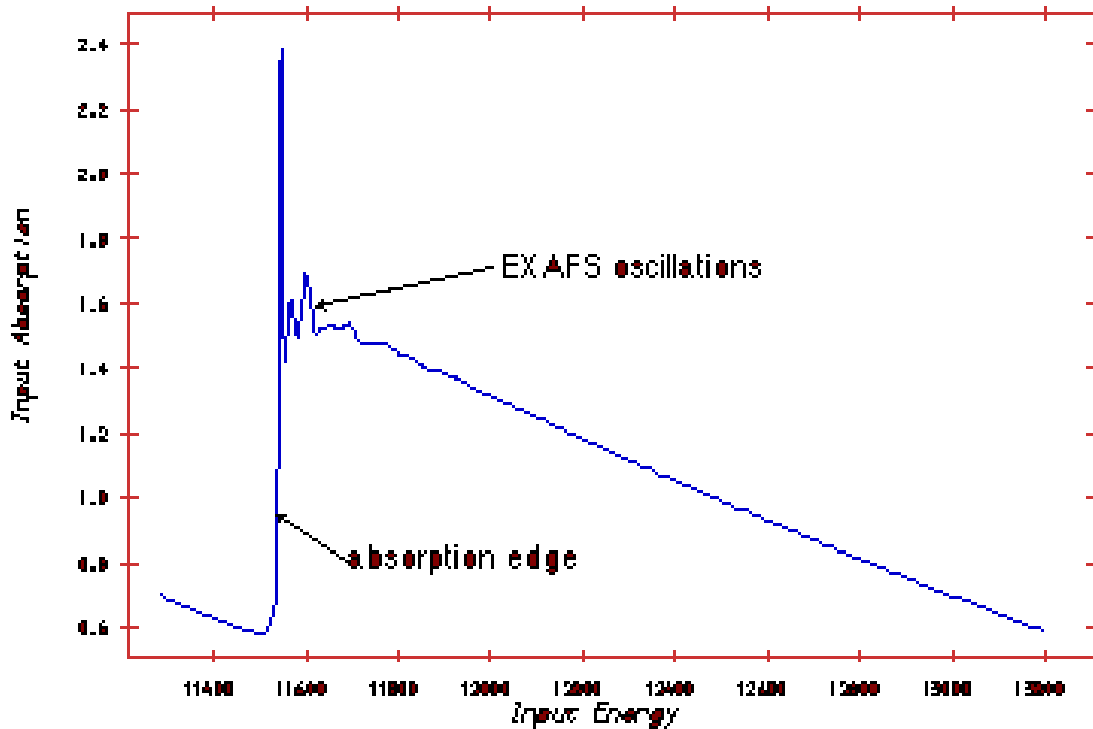


*Remarque :*

Le matériel optique utilisé dans cette expérience est constitué d'un double cristal parfait de silicium. Celui-ci extrait du faisceau polychromatique incident une bande passant étroite (de l'ordre de 1 eV) afin d'obtenir un faisceau monochromatique. Ensuite, l'échantillon est placé entre deux détecteurs X qui mesurent l'intensité du faisceau monochromatique avant et après atténuation. Puis on effectue des rotations progressives de l'ensemble optique afin de faire varier l'incidence du rayonnement polychromatique.

3.2.3. *Théorie de l'EXAFS*

Nous venons de voir le dispositif qu'il faut mettre en jeu pour réaliser une spectroscopie EXAFS. Il nous faut donc maintenant comprendre pourquoi on réalise cette expérience : quels en sont les causes et que s'y passe-t-il ?



Lorsque l'on étudie le coefficient d'absorption en fonction de l'énergie en rayons X incidents, on observe, juste après le seuil d'absorption de l'élément étudié, des oscillations (ceci sur une étendue de 1500eV). Celles-ci sont en réalité dues au fait que l'atome étudié n'est évidemment pas seul : ce sont donc les atomes qui sont localement proches de lui qui sont à l'origine des oscillations. En étudiant leurs fréquences et leurs amplitudes, on pourra alors connaître la structure proche de l'atome absorbant.

Plus précisément, les oscillations obtenues sont le résultat d'interférences du photoélectron émis par l'atome absorbeur avec les autres atomes (ces interférences sont contenues dans l'état final du photoélectron). Celui-ci est en effet une onde, sa superposition avec les ondes partiellement réfléchies par les atomes voisins détermine les modulations d'amplitude de la section efficace d'absorption. L'analyse des oscillations s'effectue à partir de la mesure de cette section efficace. Elle a pour expression :

$$S(E_c) = S_0(E_c)[1 + c(E_c)]$$

$$E_c = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - E_0 \text{ où } E_0 \text{ est l'origine de cette énergie.}$$

$\sigma_0(E_c)$  est la section efficace d'absorption de l'atome isolé.

$c(E_c)$  est le paramètre décrivant les oscillations. Si on considère que l'on travaille dans le cadre de l'approximation de l'onde plane (et si on néglige les processus à plusieurs électrons et les effets de diffraction multiple), ce paramètre s'exprime de la façon suivante :

$$c(k) = -\frac{1}{k} \sum_j \frac{3 \cos^2(\vec{k}, \vec{R}_j)}{R_j^2} \times \exp\left(-2 \frac{R_j}{\Lambda(k)}\right) \times \exp(-2s_j^2 k^2) \times |f_j(\mathbf{p}, k)| \times \sin(\Psi_j(R_j, k))$$

$$\text{où : } \Psi_j(R_j, k) = 2kR_j + 2d_1(k) + \arg(f_j(\mathbf{p}, k)) = 2kR_j + \Phi_j(k)$$

$k$  correspond à  $E_c = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ . Si  $E_c$  est supérieure à 50 eV, l'absorption est clairement un processus à un seul électron. Tant que  $E_c$  reste faible (c'est-à-dire inférieure à 800eV), la probabilité d'interférence de l'onde sortante avec les ondes réfléchies par les atomes voisins est forte.

$f_j(\mathbf{p}, k)$  est l'amplitude complexe de rétrodiffusion.

$R_j$  est la position de l'atome réflecteur  $j$  par rapport à l'atome absorbeur

$s_j$  est la fluctuation moyenne de la position moyenne de l'atome  $j$ .

$\Lambda(k)$  est le libre parcours moyen du photoélectron.

$d_1$  est le déphasage engendré par la traversée du potentiel de l'atome émetteur.

Etudions les informations qui nous sont fournies par l'EXAFS :

- on voit que les distances interatomiques interviennent dans la formule. Or, on peut déterminer avec une excellente précision les déphasages dus à la traversée du potentiel de l'atome émetteur et à celui de l'atome rétrodiffusant. Donc, on peut obtenir avec une certaine précision les distances interatomiques.

- en analysant plus précisément la variation d'amplitude et la phase du signal, on peut identifier chimiquement la nature des voisins. L'identification sera sans ambiguïté dès lors que les numéros atomiques entre l'atome étudié et ses voisins diffèrent de quelques unités.

- si l'on compare les phases entre deux amplitudes de rétrodiffusion, leur différence peut atteindre une valeur de  $\mathbf{p}$ . Dans ce cas, on peut grâce à l'EXAFS déterminer les nombres de coordination des deux espèces atomiques simultanément présentes dans la première couche des voisins de l'atome étudié.

*Remarque :*

L'analyse de la position du seuil et de sa formation reste délicate. Dans les vingt premiers eV au-dessus du seuil d'absorption, les contributions atomiques se superposent avec les effets de diffusion multiple du photoélectron (de faible énergie cinétique et de grand libre parcours moyen). Cette analyse bénéficie d'ailleurs d'une appellation particulière : le XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure). Nous étudierons cette technique dans la dernière partie, consacrée aux autres méthodes d'analyse des composés amorphes.

### 3.3. La RMN

#### 3.3.1. Généralités

Pour étudier la structure des matériaux, il faut bénéficier d'informateurs présents dans la matière elle-même. De nombreux noyaux possédant un moment magnétique non nul ont ces propriétés "d'espions"; en effet, un noyau n'est pas seulement une masse porteuse d'une charge électrique, sa description nécessite l'emploi de la notion de *spin* fondée sur l'existence d'un moment magnétique dû à des charges en mouvement de rotation. La valeur  $l$  de ce spin est un multiple de  $\frac{1}{2}$  en unités nucléaires, que l'on relie au nombre de masse et au numéro atomique.

La possession d'un spin non nul confère donc à une particule un moment magnétique  $\mu$ . Placée dans un champ magnétique  $B_0$ , la particule emmagasine de l'énergie :

$$E = \mu B_0 \cos \theta,$$

où  $\theta$  est l'angle du moment avec le champ. Or ce moment ne peut prendre selon la mécanique ondulatoire que  $2l+1$  orientations par rapport à l'induction, les niveaux d'énergie de ces orientations étant équidistants.

Dans le cas de noyaux de spin  $\frac{1}{2}$  par exemple, il y a deux niveaux avec une différence d'énergie  $\Delta E$

$$\Delta E = \mu B_0 / l = 2\mu B_0$$

correspondant aux deux orientations possibles du moment magnétique du noyau par rapport à  $B_0$ .

Si l'on irradie alors par une onde électromagnétique dont la fréquence  $\nu$  est telle qu'elle transporte une énergie  $h\nu$  exactement égale à  $\Delta E$ , celle-ci est absorbée et cette absorption entraîne l'égalisation des populations des deux niveaux.

$$h\nu = \Delta E \text{ d'où } \nu = 2\mu B_0 / h$$

C'est en ceci que consiste le phénomène de RMN.

Les noyaux promus au niveau supérieur tendent à perdre l'énergie acquise pour rétablir les niveaux de population précédents. Cela prend un temps plus ou moins long (temps que l'on appelle temps de relaxation) en fonction de l'état physique de la substance.

La fréquence de résonance est caractéristique d'un noyau pour un champ magnétique donné. Par exemple, pour un champ d'environ 1,4 Tesla, elle est de 60 MHz pour un proton.

Une expérience de RMN classique, indépendamment de toute considération d'énergie, se déroule de la manière suivante :

- La matière à étudier est placée dans un champ magnétique important (par exemple dans l'entrefer d'un puissant aimant) qui va orienter les spins nucléaires.
- On excite ensuite ces spins par une onde radio à la fréquence de résonance ; certains spins basculent alors en recevant cette énergie.
- A l'arrêt de l'excitation les spins tendent à revenir à leur état initial ; cette « désexcitation », nous l'avons vu, n'est pas instantanée ; on distingue dans le temps de relaxation deux parties :
  - une composante appelée spin-réseau provoquée par l'interaction des spins avec l'environnement (autres atomes),
  - une composante appelée spin-spin due à l'interaction entre les spins.

La détermination précise de la fréquence exacte de résonance (qui se traduit par un pic dans les échanges d'énergie) et des temps de relaxation permet de signer le noyau étudié et de préciser son environnement électronique.

### 3.3.2. RMN du solide

En milieu fluide, l'interaction dipolaire entre les spins se manifeste exclusivement par une contribution à la largeur de raie.

Jusqu'à il y a une quinzaine d'années, on était beaucoup plus limité par cette méthode dans l'étude des composés solides, alors qu'elle donnait de nombreux résultats dans le cas des solutions. Les raisons pour lesquelles des mesures de RMN dans la matière condensée ne sont pas possibles tiennent à la nature des interactions physiques présentes, qui élargissent les raies et les font se chevaucher : ces interactions ne participent pas de la même manière dans un liquide, car elles sont moyennées du fait du mouvement brownien.

Dans les solides, en plus de l'effet du champ magnétique permanent qui est appliqué à l'échantillon dans une mesure de RMN, les interactions, qui affectent les états quantiques de spin liés au noyau des atomes constitutifs du solide, sont par ordre d'importance croissante :

- le gradient de champ électrique au niveau du noyau lorsque celui-ci possède un spin supérieur à  $\frac{1}{2}$  (p.ex.  $^2\text{H}$ ,  $^7\text{Li}$ ,  $^{23}\text{Na}$ ,  $^{27}\text{Al}$ ), sous forme d'interaction dipolaire ;
- l'interaction dipolaire qui vient du fait qu'un moment magnétique associé à un spin crée, au niveau de son proche voisin, un champ magnétique qui s'ajoute vectoriellement au champ principal ;
- le déplacement chimique, qui reflète l'environnement électronique autour du noyau, qui est le terme le plus utile aux chimistes, car il permet de reconnaître, pour un noyau donné, les liaisons chimiques qui l'entourent ;
- le couplage indirect généralement responsable de structures hyperfines, également utile pour mettre en évidence la proximité de différents groupements chimiques.

Le problème pour effectuer une RMN du solide est donc de pouvoir étudier séparément chacune de ces interactions, ce qui est néanmoins possible grâce à plusieurs techniques ou astuces :

- *découplage spins rares-spins abondants* : comme nous venons de le voir, l'interaction dipolaire est la principale cause de l'élargissement des raies, au moins pour les spins  $\frac{1}{2}$ . Dans le cas où des spins rares sont dispersés au sein de spins abondants, l'application d'un fort champ de radiofréquence à la fréquence des spins abondants a pour résultat d'égaliser les populations de spins abondants parallèles ou opposés au champ magnétique ; il ne reste alors plus, au niveau des spins rares, que les interactions comme le déplacement chimique, que l'on peut observer ;
- *la méthode de l'angle magique* : la mise en rotation de l'échantillon à  $54,7^\circ$  (dit angle magique) a pour conséquence de rétrécir le signal ;
- *la polarisation croisée* : en appliquant simultanément un second champ de radiofréquence à la fréquence des spins rares, on aboutit à un nouvel équilibre thermodynamique pour lequel on peut dire que les  $^1\text{H}$  se réchauffent alors que les spins rares se refroidissent ; ceci provoque donc un

grandissement de l'aimantation de ces derniers, et en facilite ainsi l'observation.

Le couplage de ces trois méthodes a permis l'essor de la Résonance Magnétique Nucléaire pour les Solides.

### 3.3.3. *La RMN appliquée aux solides amorphes*

#### 3.3.3.1. *Silices*

La RMN pour Solide permet d'obtenir des caractérisations d'ordre chimique, ainsi que le comportement des espèces moléculaires déposées à l'interface. Ainsi, la caractérisation des propriétés de surface de certaines silices par RMN du  $^{29}\text{Si}$ , en utilisant les méthodes de polarisation croisée proton-silicium, celle de l'angle magique et le découplage proton-silicium permet de distinguer trois types de silicium en surface.

L'étude des espèces moléculaires fixées, par liaison plus ou moins covalente, sur la silice, peut également être abordée par cette méthode. Ainsi pour des silices modifiées par fixation de méthylsilanes, il est possible de suivre la fixation et la stabilité de ces espèces en surface.

#### 3.3.3.2. *Alliages métalliques amorphes*

##### 3.3.3.2.1. Exploitation de l'effet quadrupolaire

Dans les alliages métalliques amorphes contenant environ 80% de métal de transition et 20% d'un élément s-p (B, C, P, Si, Ga, Ge,...) il est souvent difficile d'obtenir des informations directes sur l'environnement de l'élément s-p : l'effet quadrupolaire observé en RMN peut aider à combler ce manque d'informations.

##### 3.3.3.2.2. Exploitation de la distribution de champ hyperfin

Pour les composés présentant un ordre magnétique, ferromagnétique par exemple, il est inutile d'appliquer un champ extérieur pour enregistrer des spectres RMN. C'est le champ interne qui lève la dégénérescence de l'état nucléaire et la mesure de la fréquence de résonance en RMN permet la détermination de ce champ interne. Théoriquement, la RMN permet donc d'observer directement une éventuelle distribution du champ interne.

### 3.3.4. *Conclusion : les limites de la RMN appliquée aux amorphes*

Apparemment la RMN serait donc un outil prodigieusement intéressant dans l'étude des amorphes. Cependant, tout n'est pas si simple :  
->un trop grand désordre élargit les distributions, ou plutôt les composantes de cette distribution et rend l'analyse douteuse.

->les corrections à apporter au spectre brut sont fort nombreuses et très difficiles à réaliser.

### 3.4. Autres méthodes

Les méthodes de caractérisation des composés amorphes ne se limitent pas seulement aux trois méthodes énoncées et décrites précédemment, à savoir l'EXAFS, les rayons X, et la RMN du solide. En effet, ces méthodes proviennent de méthodes générales améliorées pour des études particulières, comme ici celles des composés amorphes. De plus il existe d'autres méthodes d'analyse de ces composés que nous essaierons de décrire dans cette partie, et qui ne sont en général que des variantes les unes des autres.

#### *3.4.1. Principales méthodes et leurs principes généraux.*

**Les méthodes microscopiques** s'appuient sur la nature atomique du système étudié : chaque atome est « excité » individuellement, ensuite les réponses individuelles des atomes se combinent pour s'offrir à la mesure. La première phase du processus peut être décrite comme une interaction entre chaque atome du système et un rayonnement ( ou flux de particules ), venu de l'extérieur en quelque sorte pour « éclairer » chaque objet et le rendre visible. En microscopie électronique, par exemple on obtient une projection sur un plan d'une image du système par une transformation de Fourier optique sur le rayonnement diffracté.

Dans **les méthodes donnant des informations sur l'environnement immédiat** de chaque objet par exemple ( spectroscopie Mössbauer, résonance magnétique nucléaire...), le rayonnement incident est absorbé lorsque son énergie correspond à l'excitation d'un processus interne à l'objet ( transition entre deux états nucléaires ). Les absorptions par chaque objet s'ajoutent dans la mesure. Les caractéristiques de l'adsorption mesurée ( intensité, énergie, levée de dégénérescence...) sont sensibles aux interactions locales de l'objet avec le système qui le contient. Chaque objet devient ainsi une sonde qui teste localement le système. On obtient ainsi des informations sur la nature locale du système.

Par contre dans **les méthodes diffractométriques** (rayons X, électrons, neutrons...) le rayonnement incident sert uniquement à transformer chaque objet du système en émetteur secondaire. Les réponses individuelles sont des rayonnement diffractés ( reflétant la forme de chaque objet ) qui interfèrent pour former la réponse globale. Cette réponse est une analyse harmonique de l'objet observé ( transformée de Fourier ) .

#### *3.4.2. Différentes méthodes*

##### *3.4.2.1. Spectrométrie Mössbauer*

Parmi les méthodes qui permettent effectivement des mesures locales, la spectrométrie Mössbauer et la RMN ont été utilisées de façons diverses pour des études de propriétés statiques ou dynamiques des matériaux amorphes. Nous allons ici décrire succinctement les principes de la spectrométrie Mössbauer ( la RMN ayant été analysée précédemment ).

La spectrométrie Mössbauer est la possibilité d'observer une absorption résonnante de photons gamma correspondant à une transition entre l'état nucléaire fondamental et un

état nucléaire excité. On obtient alors un spectre de raie plus ou moins compliqué selon la structure fine ( on dit hyperfine ) des niveaux nucléaires entre lesquels s'effectue la transition

On analyse alors le spectre Mössbauer par différentes méthodes d'analyse numérique, et on en tire différentes informations quant à la nature des atomes proches de l'échantillon étudié.

Ce type de spectrométrie a été grandement utilisée pour étudier les alliages métalliques amorphes (comme ceux du type  $Fe_xSn_{1-x}$ ) ( il faut préciser que cette étude n'est pas simple car elle analyse la distribution, continue ou non, de différents paramètres caractéristiques du milieu comme le champ hyperfin H, l'effet quadrupolaire, le déplacement isomérique...)

Cependant la spectrométrie Mössbauer a des limites car il n'y a qu'un nombre limités d'isotopes utilisables, de plus elle n'a qu'une sensibilité limitée pour les alliages dilués et la détermination des paramètres atomiques est conditionnée par la connaissance des paramètres nucléaires.

### 3.4.2.2. *Diffraction par électrons et neutrons*

La diffusion d'une onde plane par un objet isolé (atome ou noyau) donne une onde sphérique devenant plane à grande distance. Dans un système d'atomes les ondes diffusées par les différents objets identiques interfèrent avec des déphasages typiques de la distribution des objets dans l'espace. On mesure alors l'intensité du signal diffracté par atome en fonction des angles de diffusion et on l'analyse pour en déduire des données relatives à la structure de l'échantillon étudié.

Nous avons vu précédemment que l'on pouvait réaliser cette analyse avec des rayons X, mais on peut aussi utiliser des électrons et des neutrons pour cela.

La diffraction électronique donne un diagramme plus resserré vers les petites valeurs de l'angle de diffusion car les longueurs d'onde associées sont typiquement de 0,01 à 0,1Å comparées à celles des rayons X qui vont de 0,5 à 2Å et des neutrons qui peuvent être encore plus grandes.

Pratiquement le choix du rayonnement à utiliser est dicté surtout par l'épaisseur de l'échantillon disponible : 100Å à 1µm pour les électrons ( matériaux évaporés ou pulvérisés ), 10 à 100µm pour les rayons X et 1mm à 1cm pour les neutrons ( amorphes massifs ou empilements ).

En fait les neutrons présentent quelques avantages intrinsèques comme une meilleure sensibilité aux éléments légers, un bon contraste entre éléments voisins de la classification périodique...

Par contre la diffraction des électrons est plus difficile à exploiter car il faut des énergies de 15 à 200 keV (voire dans certains cas 1000keV ) pour atteindre les longueurs d'onde comprises entre 0,01 et 0,1Å, ce qui entraîne des imprécisions notables et des effets indésirables (effets inélastiques ) non négligeables.

### 3.4.2.3. *XANES*

La technique du XANES (X-ray adsorption near edge structure ) est identique à celle de l'EXAFS à ceci prêt qu'elle permet d'analyser plus en profondeur le matériau à étudier.

L'étude est toujours basée sur une diffraction électronique avec des photoélectrons créés à l'intérieur même du système à étudier, mais cette fois-ci le libre parcours moyens du photoélectron est de quelques dizaines d'Å dans le matériau ce qui lui permet de se propager sur de grandes distances dans le solide et d'en explorer sa structure électronique.

C'est pour cela que l'on utilise les spectres XANES pour l'étude de l'ordre à moyenne distance dans les amorphes mais son inconvénient majeur provient du passage nécessaire par un calcul lourd et coûteux pour atteindre le moindre résultat (car on prend en compte de multiples diffusions).

#### **4. Synthèse**

*Est-il possible de caractériser correctement les composés amorphes ?*

Comme dans bien des cas, aucune méthode n'est idéale et ne saurait rendre compte à elle seule de la structure, de la composition,... des amorphes que l'on étudie. Cependant, il faut remarquer que le panel des possibilités d'expériences sur les matériaux amorphes est relativement impressionnant ; ainsi, si l'on veut caractériser correctement un composé amorphe, la combinaison judicieuse de plusieurs méthodes conduit à des résultats globalement positifs.

Une séquence d'expérience idéale peut être menée de la façon suivante :

- Des mesures de diffraction donnent la valeur moyenne des distances interatomiques (avec l'écart quadratique moyen) et le nombre de coordinations total moyen pour la première, la seconde et parfois la troisième couche d'atomes,
- Grâce aux spectres EXAFS, on peut alors avoir une bonne détermination des nombres de coordinations partiels et de l'asymétrie des distributions atomiques,
- Des mesures locales du type spectroscopie Mössbauer et/ou RMN permettent de compléter l'information sur la géométrie locale,
- Il reste alors à proposer un modèle de structure et à le tester sur les propriétés du matériau.

Ainsi, pour un laboratoire pouvant utiliser toutes ces méthodes, une caractérisation correcte d'un composé amorphe est aisément envisageable. Néanmoins, toutes ces expériences nécessitent du temps et ne sont pas toujours possibles.

## Sources bibliographiques

Encyclopédie Universalis Tome 14 p706

A.Guinier, La Structure De La Matière. Du Ciel Bleu A La Matière Plastique.1980. Hachette.

Encyclopédie Internationale Des Sciences Et Des Techniques p858

Encyclopédie Universalis Tome 14 p706

Encyclopédie Universalis Tome 18 p648

J.Dixmier, Structure Of The Amorphous Metallic Alloys, in Journal De Physique,C-4 1974, Europhysics journal

DOREMUS : Glass science 1973

Journal de physique, colloque n°9 1982

Journal of the American Ceramic Society janvier 1992

Physics and Chemistry of Glasses 3 juin 1983

Techniques de l'ingénieur

Revue de l'Institut de Recherche Fondamentale, 1985

F.Deneuve,La caractérisation structurale des matériaux minéraux à Rhône-Poulenc

Journal de Physique, Structures Métalliques Désordonnées, 1973

Aussois 1983, Les Amorphes Métalliques

D.Le Bihan, Imagerie par résonance magnétique, Edition Masson

Eric Breton et Patrick Le Roux, L'imagerie par résonance magnétique

Legrand, Hommel, Taïbi, Miquel et Tougne, Contribution of solid state NMR Spectroscopy to the characteziation of materials