

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Abderrahmane MIRA -BEJAIA



Faculté des Sciences Exactes
Département de Physique

Mémoire de Master

Spécialité:

Physique des Matériaux

Thème:

*Synthèse et Caractérisation des
Nanoparticules de Carbonate de Calcium*

Réalisé et présenté par:

Mr. ISSAD Lamine

Soutenu le:

(22 / 10 / 2020)

Devant le Jury composé de:

Nom-Prénom	Etablissement d'affiliation	Qualité
Mr. CHELOUCHE Azzedine	Professeur (UAMB)	Président
Mr. SOUCI Abdelhafid	MCA (UAMB)	Examineur
Mr. OUHENIA Salim	Professeur (UAMB)	Rapporteur

Titre : Synthèse et Caractérisation des Nanoparticules de Carbonate de Calcium

Résumé. — Le Carbonate de Calcium est un matériau biominéral ayant trois polymorphes anhydres, la Calcite qui est stable et très abondante dans la nature, l'Aragonite moins abondante et la Vaterite qui est métastable et se manifeste rarement dans la nature. Le caractère non polluant et non nocif de ce matériau ainsi que ses propriétés particulières lui ont permis d'avoir de multitude possibilités d'application à la fois médicale et industriel. Dans ce manuscrit, on va essayer de synthétiser des nanoparticules à phase pure du Carbonate de Calcium, en absence de toute forme de molécule organique dans le laboratoire, par nucléation homogène à différentes températures, et caractérisées par la technique de diffraction des rayons X sur poudre.

Mots clés : Nanoparticules du Carbonate de Calcium, Vaterite, Aragonite, Calcite

Title : Synthesis and Characterisation of Calcium Carbonate Nanoparticles

Abstract. — Calcium Carbonate is a biomineral material with three anhydrous polymorphs, Calcite which is stable and very lax in nature, Aragonite which is less lax and Vaterite which is metastable and rarely occurs in nature. The non-polluting and non-toxic nature of this material and its special properties have given it a wide range of applications, both medical and industrial. In this manuscript, an attempt will be made to synthesise pure-phase nanoparticles of Calcium Carbonate, in the absence of any form of organic molecule in the laboratory, by homogeneous nucleation at different temperatures, and characterised by the X-ray powder diffraction technique.

Keywords : Calcium Carbonate nanoparticles, Vaterite, Aragonite, Calcite

*“ Il y a beaucoup de place au fond : Une invitation à entrer dans un nouveau domaine de la physique.
Pourquoi ne pouvons-nous pas écrire les 24 volumes de l’Encyclopédie Britannica en entier sur la tête d’une épingle ?
Les principes de la physique, pour autant que je sache, ne s’opposent pas à la possibilité de manœuvrer les choses atome par atome.”*

— Richard Feynman (Décembre 1959)

Remerciements

Ce travail n'aurait pas pu être réalisé sans la précieuse aide de plusieurs personnes que je tiens à remercier.

Avant tous, je remercie Dieu le tout-puissant de m'avoir accordé, santé, courage, et patience pour accomplir ce travail.

*Je tiens tout d'abord à remercier mon cher Professeur et Promoteur, Monsieur **Salim OUHENIA** pour sa générosité, sa patience, sa disponibilité, ses précieux conseils, son encouragement, et pour sa grande contribution dans la réalisation de ce mémoire, je le remercie d'avoir mis à ma disposition ses compétences scientifiques ainsi que son expérience qui m'ont guidée tout au long de ce travail. De ce fait j'aimerais aussi remercier mon cher enseignant, Monsieur **Fares BOUDJOUAN** pour sa généreuse contribution.*

*Je remercie vivement mes chers enseignants, Monsieur **Azzedine CHELOUCHE** en tant que président de jury et Messieurs **Abdelhafid SOUICI** qui a bien voulu s'investir dans la lecture et l'examen du manuscrit et faire parti du jury.*

Je présente également ma gratitude à tous mes amis, et membres de la famille qui m'ont soutenus durant l'accomplissement de ce travail.

Dédicaces

À mes chers et précieux Parents.

Table des figures	i
Liste des tableaux	iii
Liste des symboles	iv
INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
I GÉNÉRALITÉS SUR LE CARBONATE DE CALCIUM	2
I.1 Introduction	2
I.2 Origine du Carbonate de Calcium	3
I.3 Composition du Carbonate de Calcium	4
I.4 Où est-ce qu'on peut trouver le Carbonate de Calcium ?	4
I.4.1 Matière inorganique	4
I.4.2 Matière organique	5
I.5 Les polymorphes du Carbonate de Calcium	6
I.5.1 Calcite	6
I.5.2 Aragonite	7
I.5.3 Vaterite	8
II THÉORIES ET FORMALISMES MATHÉMATIQUES	10
II.1 Polymorphisme	10
II.1.1 Définition	10
II.1.2 Types de polymorphisme	10
II.1.3 Transformations polymorphiques	11
II.2 Types de polymorphes du Carbonate de Calcium	11
II.3 Nanomatériaux	12
II.4 Nucléation	12
III TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION	14
III.1 Introduction	14

III.2	Diffraction des Rayons X	17
III.2.1	Définition	17
III.2.2	Sources des Rayons X	17
III.2.3	Mécanisme de fonctionnement	18
III.2.4	Analyse qualitative	20
III.2.5	Analyse quantitative	21
III.2.6	Méthode de Rietveld	22
III.2.7	Diffusion des RX	22
III.2.8	Taille des cristallites	23
III.3	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier	24
III.3.1	Définition	24
III.3.2	Mécanisme de fonctionnement	24
III.3.3	Phénomène Ro-Vibratoire	25
III.4	Microscopie Electronique à Balayage	26
III.4.1	Définition	26
III.4.2	Mécanisme de fonctionnement	27
IV	EXPÉRIMENTATION	31
IV.1	Introduction	31
IV.2	Synthèse des nanoparticules de Carbonate de Calcium	31
IV.3	Caractérisation des échantillons	33
IV.3.1	Nanoparticules de Calcite	33
IV.3.2	Nanoparticules d'Aragnonite	35
IV.3.3	Nanoparticules de Vaterite	41
IV.3.4	Discussions	44
	CONCLUSION GÉNÉRALE	48

TABLE DES FIGURES

I.1	Constructions et œuvres d'art faites à base de carbonate de calcium (CaCO_3)	2
I.2	Processus de formation du Carbonate de Calcium	3
I.3	Représentation moléculaire et ionique du Carbonate de Calcium	4
I.4	Quelques différentes formes et localités de l'Aragonite dans le monde	5
I.5	Quelques différentes formes d'organismes organiques à base de carbonate de calcium	5
I.6	Quelques formes distinctives de la Calcite	6
I.7	Quelques formes distinctives de l'Aragonite	7
I.8	Quelques différentes formes et localités de l'Aragonite dans le monde	8
I.9	Quelques différentes formes et localités de Vaterite dans le monde	8
II.1	Schémat montrant la dépendance de la barrière de nucléation ΔG^* sur le rayon r selon la théorie classique de la nucléation [35].	13
III.1	Spectre électromagnétique [11].	15
III.2	Phénomène de diffraction des rayons X.	18
III.3	Relation entre le diamètre de la sonde, l'angle de convergence et la distance de travail.	29
III.4	Interactions électrons-matière sur une cible mince[3]	30
IV.1	Diffractogrammes avec identification des phases Monohydrocalcite et Calcite	33
IV.2	Diffractogramme avec l'affinement Rietveld de la phase Calcite	34
IV.3	Structure de la phase Calcite ($\text{Ca}_6\text{C}_6\text{O}_{18}$) : Calcium ; Oxygène ; Carbon	34
IV.4	Diffractogrammes en absence de Mg^{2+} avec identification des phases anhydres à : (a) 29°C ; (b) 70°C ; (c) 90°C	36
IV.5	Diffractogrammes en absence de Mg^{2+} avec l'affinement Rietveld à : (a) 70°C ; (b) 90°C	37
IV.6	Structures de l'Aragonite ($\text{Ca}_4\text{C}_4\text{O}_{12}$) en absence de Mg^{2+} : Calcium ; Oxygène ; Carbon	38
IV.7	Diffractogrammes en présence de Mg^{2+} avec identification des phases à : (a) 29°C ; (b) 70°C ; (c) 90°C	39
IV.8	Diffractogrammes en présence de Mg^{2+} avec l'affinement Rietveld à : (a) 70°C ; (b) 90°C	40
IV.9	Diffractogramme avec identification des phases : Aragonite (9013799) ; Calcite (9009667) ; Vaterite (9007475)	41

IV.10	Diffractogramme avec identification des phases : Vaterite (9015898) ; Calcite (9009668)	42
IV.11	Diffractogramme avec l'affinement Rietveld	42
IV.12	Structure de la Vaterite ($\text{Ca}_2\text{C}_2\text{O}_6$) : Calcium ; Oxygène ; Carbon	43
IV.13	Abondance des phases cristallines anhydre du Carbonate de Calcium en fonction de la température [64].	43
IV.14	Effet des ions Mg^{2+} sur la taille des nanoparticules d'Aragonite en fonction de la température	46
IV.15	Abondance des polymorphes anhydres selon la température sous l'effet des ions Mg^{2+}	46
IV.16	Abondance des polymorphes anhydres selon les différentes températures	47

LISTE DES TABLEAUX

I.1	Comparaison atmosphérique entre la Terre actuelle, primordiale, Vénus et Mars . . .	3
I.2	Composition minéralogique des coquilles carbonatées des principaux organismes[23]. + ≡ Minéral habituel, o ≡ Minéral occasionnel	6
III.1	Quelques paramètres à déterminer et les techniques de caractérisation correspondantes[47]	15
III.2	Quelques techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation des nanoparticules [47]	15
IV.1	Paramètres d'affinement correspondant aux nanoparticules de Carbonate de Calcium	44
IV.2	Taille des nanoparticules du Carbonate de Calcium selon les différentes orientations .	45

Abréviations

EM	Électromagnétique
RX	Rayons X
DRX	Diffracton des Rayons X
FWHM	Pleine Largeur à Mi-Hauteur (Full Width at Half Maximum)
obs	Observé
cal	Calculé

Symboles

ΔG	L'énergie libre
r	Rayon du germe
v	Volume du germe
S	Sursaturation
σ	L'énergie de surface spécifique de l'interface entre la germe et la vapeur environnante
k_{β}	Constante de Boltzmann
T	Température
N_c	Nombre de molécules dans le cluster
ΔG^*	La barrière de nucléation critique
J_n	Le taux de nucléation
A	Le préfactorielle, déterminé à partir de considérations cinétiques
ν	Fréquence ondulatoire
E	Énergie de la particule
h	La constante de Planck
λ	Longueur d'onde

p	Impulsion
n	Ordre de diffraction
θ	Angle de diffraction
d_{hkl}	Distance interplans
c	Vitesse de la lumière
e	Charge élémentaire de l'électron
V_g	Voltage
k	Indices de miller (hkl) de la $k_{\text{ème}}$ réflexion de Bragg
I_k	Intensité de la raie caractéristique
H_k	Largeur à mi-hauteur
a	Espérance mathématique
ϕ	Variance (écart type)
H_L	Composantes de la largeur à mi-hauteur de Lorentz
H_G	Composantes de la largeur à mi-hauteur de Gauss
U	Composante Gaussienne de contrainte
X	Composante Lorentzienne de contrainte
Z	Composante Gaussienne de taille
Y	Composante Lorentzienne de taille
$Y_c(2\theta)$	Amplitude diffractée en 2θ
$Y_f(2\theta)$	Valeur du fond continu en 2θ
S_0	Facteur d'échelle caractéristique du montage expérimental et de l'échantillon
L_k	Facteur de Lorentz
P_k	Facteur de polarisation
T_k	Facteur de transmission
Ts_k	Facteur de simulation de la micro absorption de rugosité de surface
m_k	Facteur de multiplicité
Pr_k	Coefficient d'orientation préférentielle
$F_k^2 = F_k \times F_k$	Facteur de structure, et Facteur de Debey-Waller
ϕ_k	Valeur de la fonction normalisée en 2θ
A_{sk}	Coefficient d'asymétrie
K	Facteur englobant les termes constants
V_{cj}	Volume d'une cellule unitaire de la phase cristalline j
V_j	Rapport de volume de la phase cristalline j
τ	Coefficient d'absorption linéaire moyen d'un échantillon
w_i	Fraction massique de la phase i présente dans l'échantillon

ξ	La fonction à minimiser
C_c+N-P	Degré de liberté (<i>DDL</i>)
N	Nombre de points de relevé
P	Nombre de paramètres ajustés
C_c	Nombre de contraintes entre N et P
ϵ_0	Permittivité du vide
N_j	Fraction de chaque position équivalente qui est occupée par l'atome j
f_j	Facteur de diffusion
$\Psi_{molécule}, \Psi_{électrons}, \Psi_{Noyaux}$	Fonction d'onde moléculaire, électronique et nucléaire
$\tilde{\nu}_{elec}$	Énergie électronique
$G(\nu)$	Énergie vibratoire
$F(J)$	Énergie rotative
J	Nombre quantique de rotation
B	Constante de rotation
D	Constante de distorsion centrifuge
ω	Nombre d'ondes de vibration
μ	Masse réduite
χ_e	Facteur d'anharmonicité
α_e	Facteur de couplage rovibrationnel
n_r	Indice de réfraction
α	Demi-angle du spécimen
NA	Ouverture numérique
I_p	Courant de la sonde
β	Luminosité du faisceau contrôlée par la source d'électrons
α_f	Angle de convergence de la sonde
R	Résolution
ρ	Masse volumique
C	Concentration
V	Volume
M	Masse molaire

Dans ce modeste manuscrit, le matériau en question est le Carbonate de Calcium, et plus précisément les nanoparticules du Carbonate de Calcium. Ces dernières ont attiré l'attention des scientifiques selon le nombre d'articles publiés, en vue de leurs multiples fonctionnalités et applications dans différents domaines vis-à-vis du coût de leurs élaboration, ainsi que leurs caractères non polluant envers l'environnement et non nocifs envers le métabolisme.

La Calcite, l'Aragonite et la Vaterite représentent les trois différents types de cristaux polymorphes, dans lesquels le Carbonate de Calcium a généralement tendance à se cristalliser. La Calcite est stable dans les conditions ambiantes, l'Aragonite est le polymorphe des hautes pressions et températures, quant à la Vaterite elle est thermodynamiquement instable. La Calcite et l'Aragonite sont les polymorphes les plus couramment formés biologiquement et ont été appliqués dans l'industrie comme charges et pigments. Et pour ce qui est de la Vaterite, elle devrait être utilisée à diverses fins, car elle présente des caractéristiques telles qu'une solubilité élevée, une surface spécifique élevée, une dispersion élevée et une faible densité par rapport aux deux autres phases du cristal.

Dans ce projet d'étude notre objectif est de synthétiser des nanoparticules de Carbonate de Calcium à phase pure. Cela dit, le travail est divisé en deux parties ; la partie théorique, composée d'un chapitre sur les généralités du Carbonate de Calcium, un chapitre traitant différentes théories en relation avec notre étude, et puis un autre chapitre où on abordera quelques techniques de caractérisation les plus communément utilisées dans la recherche scientifique. La partie expérimentale, dont le but principal sera de synthétiser des nanoparticules de Carbonate de Calcium à phase pure et de les caractériser. Et vers la fin, on terminera par une conclusion générale dans laquelle on parlera des importantes déductions et aussi des perspectives d'application.

I.1 Introduction

Le Carbonate de Calcium a été utilisé dès 40 000 avant JC jusqu'à nos jours, son histoire illustre comment nous avons pu utiliser les propriétés uniques de ce minéral dans des applications allant des peintures rupestres préhistoriques à la fabrication moderne de papier et de plastique.

Le Carbonate de Calcium minéral, qu'il soit sous forme de craie, de calcaire ou de marbre, symbolise des moments déterminants de l'histoire de l'humanité comme on peut le voir sur la *Figure I.1* à savoir ; les premiers dessins préhistoriques des grottes à la craie simple ou de couleur, les gigantesques blocs de calcaire utilisés pour construire les pyramides égyptiennes et les statues en marbre de Michel-Ange, de Bernin et de Rodin . . . etc.

Le Carbonate de Calcium se trouve sous trois formes cristallines différentes : la forme instable et extrêmement rare de la vaterite, la forme occasionnelle d'aragonite et la forme prédominante de la calcite. Après le quartz, la calcite est le minéral le plus répandu sur terre, se manifestant dans la nature généralement sous forme d'un solide blanc, non toxique et inodore, à savoir que le carbonate de calcium dans ces différentes formes est le minéral le plus polyvalent du monde [1].



(a) Pyramide de Khéops ou Grande Pyramide de Gizeh (vers 2560 av. J.-C), Égypte.



(b) Peinture rupestre du Tassili, Algérie.



(c) Statue en marbre de Michel-Ange (1550–1557), Florence.

Figure I.1 – Constructions et œuvres d'art faites à base de carbonate de calcium (CaCO_3)

I.2 Origine du Carbonate de Calcium

Notre Terre réserve une quantité inépuisable de CaCO_3 . Pourquoi tant de CaCO_3 existe-t-il sur Terre ?

Cela dépend du destin de la Terre lié au changement environnemental à long terme et à l'origine de la vie dans le système solaire, à savoir que la naissance de la Terre a eu lieu il y a 4,6 milliards d'années et que la Terre primordiale diffère complètement de la Terre actuelle, dont le principal composant de l'atmosphère était le dioxyde de carbone (CO_2), l'azote (N_2) et l'oxygène (O_2) n'existait presque pas¹ [2], le *Tableau I.1* nous permet d'avoir une comparaison atmosphérique entre la Terre actuelle, primordiale, Vénus et Mars.

Tableau I.1 – Comparaison atmosphérique entre la Terre actuelle, primordiale, Vénus et Mars

	Terre primordiale	Terre actuelle	Vénus actuelle	Mars actuelle
Composition atmosphérique	CO_2 (composant principal)	CO_2 0,0412%	CO_2 96%	CO_2 95%
	Humidité de l'azote	N_2 78,084%	N_2 3%	N_2 3%
		O_2 20,946%		
Pression atmosphérique	Plusieurs dizaines de <i>MPa</i> (plusieurs centaines de pression)	0,1 <i>MPa</i> (1 pression)	92 <i>MPa</i> (pression 920)	0,0007 <i>MPa</i> (0,007 pression)

Au cours de l'évolution de la Terre primordiale, elle avait retenu beaucoup d'eau (eau de mer) ce qui pouvait dissoudre d'énormes quantités de (CO_2), et en entrant en réaction avec les ions du calcium (Ca^{2+}) provenant des roches de la mer cela créait le CaCO_3 qui serait ensuite accumulé au fond de la mer², la *Figure I.2* illustre clairement ce processus. Par conséquent, l'abondance du CO_2 dans l'atmosphère primordiale a connue une baisse phénoménale ce qui a donné la possibilité de la création et du développement de toute forme de vie observée actuellement.

Le CO_2 a encore diminué avec l'apparition des formes de vie sur Terre. Outre les formes de vie squelettiques calcaires telles que les coquillages, les fusulines et les nénuphars, ils absorbaient rapidement le dioxyde de carbone pour former leurs corps de Carbonate de Calcium. Une partie du CaCO_3 a été décomposée en calcium et dioxyde de carbone par la chaleur du magma, mais la grande partie s'est accumulée sur la croûte terrestre formant ainsi plus de 7% de cette dernière.

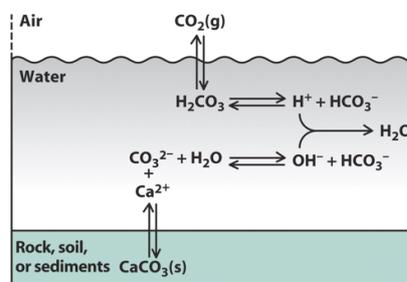


Figure I.2 – Processus de formation du Carbonate de Calcium

1. La valeur du CO_2 de la Terre actuelle est donné en Janvier 2020 selon le Laboratoire de surveillance mondiale Laboratoires de recherche sur le système terrestre <https://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/global.html>. Sachant que $1\text{ppm} = 0.0001\%$

2. Lorsque l'eau est en équilibre avec le CO_2 de l'atmosphère et les roches carbonatées, le pH de l'eau est ramené à un $\text{pH} = 8,3$ qui est proche du pKa du bicarbonate acide faible HCO_3^- ($\text{pKa} = 8,4$).

I.3 Composition du Carbonate de Calcium

Le Carbonate de Calcium (CaCO_3) est composé de trois éléments naturels révélant une importance particulière pour toutes les matières organiques et inorganiques sur notre planète :

- ◆ Carbone ($^{12}_6\text{C}$) : Naturellement solide dont la structure cristalline principalement hexagonale.
- ◆ Oxygène ($^{16}_8\text{O}$) : Naturellement gazeux dont la structure cristalline principalement cubique.
- ◆ Calcium ($^{40}_{20}\text{Ca}$) : Naturellement solide dont la structure cristalline principalement cubique faces centrées.

Ces éléments ont leur origine à partir de la nucléosynthèse stellaire à l'intérieur d'étoiles géantes³. Sachant bien que le CaCO_3 est un matériau inorganique fait à base d'anions de Carbonate (CO_3^{2-}) et de cations de Calcium (Ca^{2+}), la forme ionique et moléculaire sont représentés sur la *Figure I.3*.

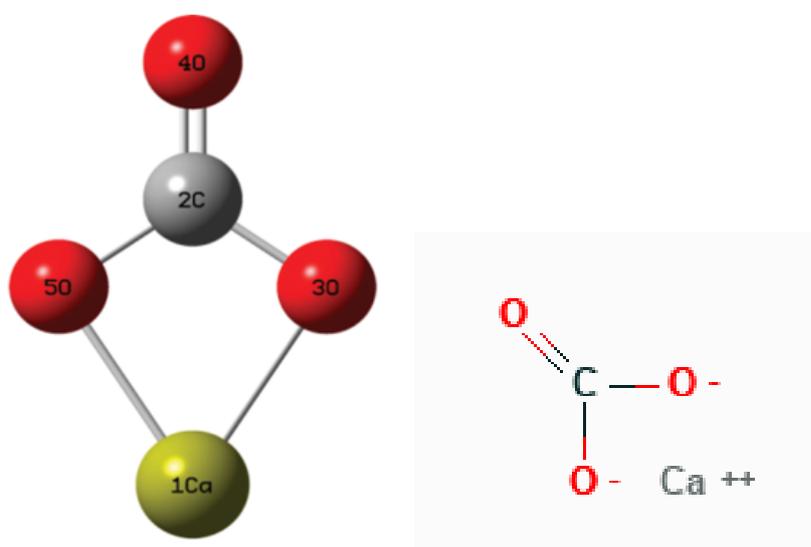


Figure I.3 – Représentation moléculaire et ionique du Carbonate de Calcium

I.4 Où est-ce qu'on peut trouver le Carbonate de Calcium ?

I.4.1 Matière inorganique

Le réservoir du Carbonate de Calcium occupe une fraction importante dans le réseau des cycles géochimiques mondiaux et agit comme un puits majeur de CO_2 atmosphérique et anthropique [24]. Une fois transporté dans l'hydrosphère, des facteurs environnementaux tels que la température, le pH, la force ionique et la pression partielle du CO_2 atmosphérique ou souterrain contrôlent les réactions de dissolution et de précipitation du CaCO_3 , qui à son tour régule la composition des eaux naturelles, leur alcalinité et la solubilité des autres phases solides [5, 7].

Les sols sont lessivés de carbonates surtout dans les climats humides, y compris l'Aragonite qui peut être présente dans les dépôts sédimentaires [37], et également sous forme de dépôts de sources

3. La nucléosynthèse stellaire est le terme collectif pour les réactions nucléaires qui se produisent dans les étoiles pour construire les noyaux des éléments plus lourds. <https://herschel.jpl.nasa.gov/chemicalOrigins.shtml>

chaudes lorsque l'eau libérant du calcium en atteignant l'air, forme des monticules et d'épaisses croûtes autour de la source (travertin), comme illustré sur la *Figure I.4*.

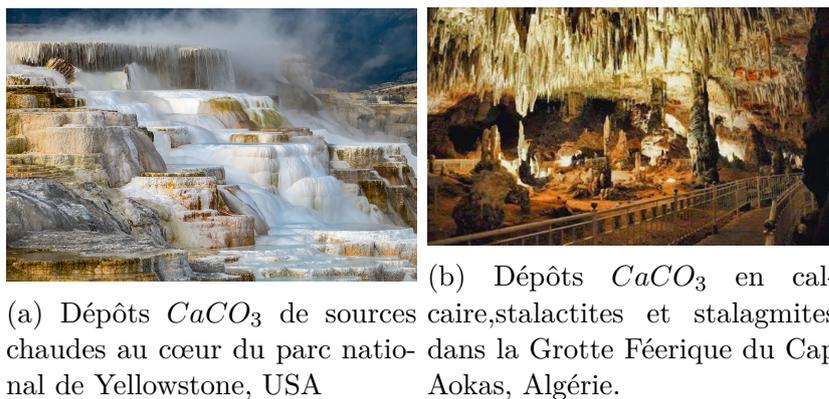


Figure I.4 – Quelques différentes formes et localités de l'Aragonite dans le monde

I.4.2 Matière organique

Le cycle dissolution-précipitation du CaCO_3 ne se limite pas à la formation de minéraux inorganiques et à l'altération des roches, mais il est également affecté par la formation de biominéraux, principalement par les organismes marins, dans une liaison intime d'espèces carbonatées et de fragments organiques qui fournit des fonctionnalités protectrices et structurelles [5, 7].

Le CaCO_3 est également d'une grande importance dans les systèmes techniques tels que le stockage géologique du CO_2 [13, 22], ainsi que la formation de matériaux biomimétiques.

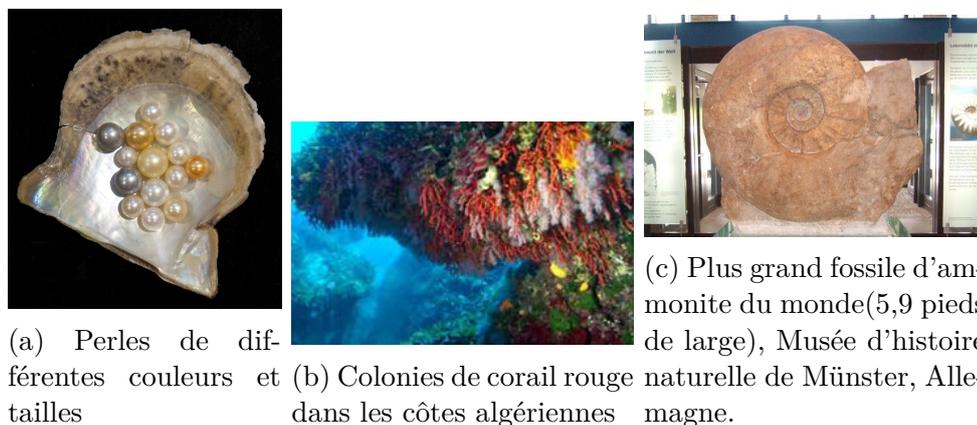


Figure I.5 – Quelques différentes formes d'organismes organiques à base de carbonate de calcium

L'Aragonite est le principal composant de nombreuses substances organiques, telles que la perle et le corail et également dans les coquilles d'œufs, des bivalves et des monovalves, et dans d'autres carbonates biologiques. Comme on peut l'apercevoir dans les images (a), (b)⁴, (c)⁵ de la *Figure I.5* et le *Tableau I.2*.

4. En effet, l'Algérie détient la plus grande réserve mondiale de corail rouge estimée il y a quelques années à 200000T.

5. Ce qui est remarquablement intéressant dans ce spécimen d'un point de vue mathématique, c'est qu'il suit des critères basés sur la suite de Fibonacci formant ainsi une spirale, qu'on trouve aussi dans certaines plantes, les coquilles de nautilus ou d'escargot.

Tableau I.2 – Composition minéralogique des coquilles carbonatées des principaux organismes[23].
 + ≡ Minéral habituel, ◦ ≡ Minéral occasionnel

Organismes	Aragonite	Calcite avec peu de Magnésium	Calcite avec beaucoup de Magnésium	Calcite et Aragonite
Mollusques	+		◦	◦
Coraux	+	+	+	
Éponges	+	+	+	
Polyzones	+		+	+
Echinodermes			+	
Foraminifères	◦	+		
Algues	+	+	+	

I.5 Les polymorphes du Carbonate de Calcium

Le Carbonate de Calcium est un composé polymorphe et variforme, se manifestant généralement sous trois phases : la Vatérite, l'Aragonite et la Calcite. Il est vrai que dans la coquille de nombreux escargots, tous les trois coexiste, mais la plus dominante dans la nature est clairement la Calcite. Ce n'est pas seulement le cristal dans les roches calcaires massives en combinaison avec du Quartz, de la Barytine et de la Fluorine elle forme également la roche mère de nombreuses veines minérales.

I.5.1 Calcite

La Calcite est dérivée du Latin Calx, un terme inventé au 19^{ème} siècle désignant la chaux, avec le suffixe *-ite* utilisé pour nommer les minéraux, et elle est étymologiquement apparentée à la craie [46]. La *Figure I.6* illustre les formes distinctes de la Calcite dans la nature.

On en trouve deux ensembles différents d'indices de Miller utilisés pour décrire les directions dans les cristaux de Calcite, le système hexagonal avec trois indices (h, k, l) et le système rhomboédrique avec quatre indices (h, k, l, i) .

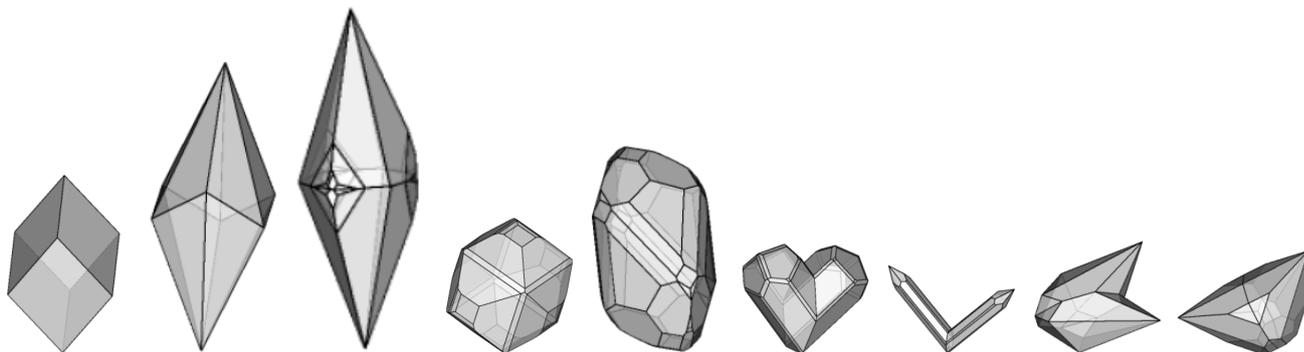


Figure I.6 – Quelques formes distinctives de la Calcite

Le rhomboèdre sous sa forme de base est étonnamment rare dans la Calcite naturelle, mais il existe comme une forme divisée de la plupart des cristaux de Calcite, prismes hexagonaux (six côtés) et scalénoèdres sont plus courante.

La Calcite a tendance à se cristalliser sous toutes les formes et combinaisons du système rhomboédrique, et la particularité de cette caractéristique dans le cadre des lois cristallographiques ne doit

pas être sous-estimée, comme le montre l'histoire. Dès 1778, le médecin anglais William Pryce a anticipé les principes de base de la cristallographie lorsqu'il a établi, dans "*Mineralogia Cornubiensis*", que toutes les formes de calcite proviennent d'une simple division de la forme de base du rhomboèdre mais il n'a pas considéré son observation comme particulièrement importante, et il a donc incombé au minéralogiste français René Juste Haiiy (1743-1822) de développer la première cristallographie utilisable dans la pratique.

Si, pour Newton, c'est la pomme qui est tombée de l'arbre et lui a fait comprendre les lois de la gravité, dans le cas de Haiiy, c'est un gros cristal de Calcite qui est tombé de la table sur le sol et brisé en mille morceaux. Quand il ramassait les innombrables fragments, il a remarqué qu'en fait, ils avaient tous une forme différente de celle de cristal original, mais tous ressemblaient à une rhomboédrale. Haiiy a répété le processus avec les différentes formes cristallines de la calcite, et à chaque fois obtenu un rhomboèdre

Il a conclu de cette observation que les cristaux découlent de la répétition de la cellule élémentaire dans les trois directions spatiales, et il a consigné ses observations en 1781 et 1782 dans son "*Mémoire sur la structure des cristaux*". Celui-ci a formulé les lois fondamentales de cristallographie et les a illustrées à l'aide de l'exemple de la Calcite. Bien sûr, la cristallographie de Haiiy n'était pas encore parfaite, et puis vient le minéralogiste allemand Ludwig Seeber l'a développée dans son "*Versuch einer Erklärang des inneren Baus der festen Korper*" (Tentative d'explication de la structure interne des corps solides) en 1824 [23].

I.5.2 Aragonite

Nommé en 1797 par Abraham Gottlob Werner, dérivé de l'une des plus importantes occurrences de ce minéral, le gypse et sel contenant des les marnes du village de Molina en Aragón, dans le nord de l'Espagne⁶ [46]. La *Figure I.7* et *I.8* illustre les formes distinctes de l'Aragonite dans la nature.

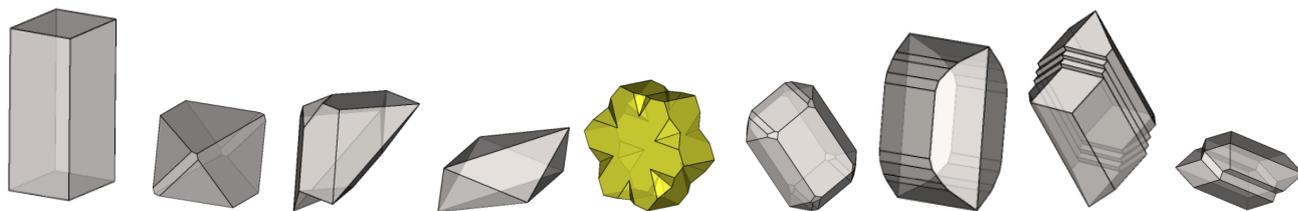


Figure I.7 – Quelques formes distinctives de l'Aragonite

La plus faible des surfaces de l'Aragonite est celle parallèle à la direction longitudinale, et en utilisant un microscope de polarisation cela permet de faire une distinction avec la Calcite.

Mais une solution chaude de Nitrate de Cobalt $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2]$ peut aussi servir de réactif de test pour l'Aragonite, car si le cristal de Carbonate de Calcium prend une couleur rosée après avoir ajouté quelques gouttes de cette solution la substance est de l'Aragonite, si c'est de la calcite il n'y aura pas de réaction ou seulement une très légère réaction ou une réaction retardée.

6. Et non pas la province d'Aragon, une erreur commise par plusieurs écrivains



(a) Cristal d'aragonite pur brun-rouge. (b) Cristal d'aragonite. De la rivière Gallo, Espagne. (c) Cristal d'aragonite. Mine Northern Nevada, États-Unis.

Figure I.8 – Quelques différentes formes et localités de l'Aragonite dans le monde

I.5.3 Vaterite

Nommé en l'honneur du chimiste allemand et le minéralogiste Heinrich Vater (pionnier dans les domaines de la science des sols forestiers, de l'évaluation des terres et de la fertilisation des forêts), la Vaterite est la forme cristalline hexagonale du Carbonate de Calcium, elle est extrêmement instable et ne se produit que de nature exceptionnelle, mais pour la précipitation artificielle du Carbonate de Calcium les conditions peuvent toutefois être choisies pour favoriser sa formation.

La Vaterite, illustrée sur la *Figure I.9*, est en fait composée d'au moins deux structures cristallographiques différentes qui coexistent au sein d'un *pseudo-monocrystal*. La structure principale (en fait la sous-structure) présente une symétrie hexagonale; la structure mineure, existant sous forme de nanodomains dans la matrice principale, est encore inconnue [33]. Cependant, comme suggéré par Christy (2017) dans sa revue, les polytypes les plus plausibles pour décrire la structure, à savoir les $2M$ et $6H$, en réalité ne se produisent pas dans leurs formes de plus haute symétrie, mais sont décrits par les groupes d'espace $C121$ et $P3_221$ respectivement.

La structure de la Vaterite est désordonnée en terme de :

- ◆ Différentes orientations des groupes de carbonates.
- ◆ Différents séquences d'empilement des couches comprenant des carbonates.
- ◆ Et de formes chirales possibles.



(a) A l'origine, il s'agissait de Sheldrickite mais, selon Laszlo Horvath, il s'agit très probablement de vaterite. Carrière de complexe Somma-Vésuve, Naples en Italie

Figure I.9 – Quelques différentes formes et localités de Vaterite dans le monde

La Vaterite en tant que biominéral a été identifiée à partir de perles de mollusques, d'otolithes de poissons, d'ascidies et même de valves cardiaques humaines. Elle a également été trouvée dans les coquilles d'escargots avec de la Calcite et l'Aragonite, se présentant généralement sous forme fibreuse, ou bien de fines particules. Mais ensuite transformée en Calcite qui est stable au cours du temps [14].

II.1 Polymorphisme

II.1.1 Définition

Historiquement, c'est Klaproth qui, en 1788, a identifié et décrit un premier cas de composé adoptant plusieurs formes cristallines, à savoir trois formes du Carbonate de Calcium [32].

Les définitions les plus complètes du polymorphisme¹ sont probablement données plus récemment par Gavezzotti en 2007 : "*Les polymorphes sont un ensemble de cristaux (a) de composition chimique identique; (b) constitués de molécules ayant la même connectivité moléculaire, mais permettant des conformations différentes par rotation autour de liaisons simples, (c) avec des opérations de symétrie périodique de translation tridimensionnelle nettement différentes*" [25]. Ou encore par Purojit et Venugoplan en 2009 : "*Il est donc défini comme la capacité d'une substance à exister sous forme de deux ou plusieurs phases cristallines ayant des dispositions différentes ou des conformations des molécules dans le réseau cristallin*"[53].

Il convient de noter à ce stade que, généralement, les polymorphes sont numérotés dans l'ordre de leur découverte. Cependant, l'étiquetage ne suit pas de règle terminologique et, au cas par cas, utilise a, b, c ou I, II, III ou α, β, γ ou $1, 2, 3$ pour nommer les différentes formes polymorphes [9].

II.1.2 Types de polymorphisme

Le phénomène du polymorphisme peut être énuméré en trois catégories [34] :

- ◆ Énantiotropie : Une forme polymorphe peut se transformer en une autre à une température de transition lorsque les deux formes ont une pression de vapeur commune. Une forme est stable au-dessus de cette température et l'autre forme en dessous. Lorsque le changement d'une forme à l'autre lors de la transition est réversible, le phénomène est appelé énantiotropie.
- ◆ Monotropie : Elle se produit lorsqu'une forme est stable et l'autre métastable. La forme métastable se transforme en forme stable à toute température et le changement n'est pas réversible.

1. Le polymorphisme est très similaire à l'allotropie, mais il ne faut pas les confondre. Le polymorphisme décrit les molécules, tandis que l'allotropie est utilisée pour décrire les atomes.

Il n'y a donc pas de température de transition car les pressions de vapeur ne sont pas égales.

- ◆ Allotropie dynamique : Une substance a plusieurs formes qui peuvent coexister en équilibre sur une plage de température. Les formes distinctes ont généralement des formules moléculaires différentes, mais l'allotropie dite dynamique, ressemble à un point de transition énantiotrope.

II.1.3 Transformations polymorphiques

L'étude systématique du polymorphisme d'une substance, se construit à partir de la connaissance de son diagramme de phase. Plusieurs types de calculs peuvent être effectués pour générer des diagrammes de phase de systèmes simples². La construction de diagrammes de phases fiables se fait le plus facilement par l'identification des phases par diffraction des rayons X, combinée à des méthodes spectroscopiques [17].

La stabilité des structures cristallines est généralement désignée en termes d'énergie de la structure cristalline, cela peut être considéré comme la force de liaison (enthalpie) et l'entropie (degré d'ordre) de la structure, ce qui fait que la structure avec l'énergie la plus faible est la plus stable. Il en résulte trois types de transformations [57] :

- ◆ Transformations reconstructrices : Impliquant un réarrangement important de la structure cristalline et nécessitent la rupture des liaisons chimiques et le réassemblage des atomes dans une structure différente. En raison du vaste réarrangement impliqué, la vitesse à laquelle ce type de transformation se produit peut être très lente³.
- ◆ Transformations déplaçantes : Impliquent seulement de petits ajustements à la structure cristalline. Généralement, aucune liaison n'est rompue, mais les angles entre les atomes peuvent changer légèrement. ces transformations sont instantanées et réversibles, Ainsi aucun polymorphe instable ne se produira.
- ◆ Transformations Ordre-Désordre : Impliquent l'état d'ordre ou de désordre dans une structure cristalline. L'ordre parfait ne peut se produire qu'à une température du zéro absolu, et avec l'augmentation de la température le degré d'ordre d'une structure cristalline diminue. Comme l'état d'ordre-désordre change progressivement avec l'augmentation de la température, il n'y a pas de température définie à laquelle une transformation se produit.

II.2 Types de polymorphes du Carbonate de Calcium

Le système CaCO_3 comporte un certain nombre de polymorphes dans son processus de cristallisation. Ceux-ci comprennent le Carbonate de Calcium Amorphe (*ACC*) ainsi que des polymorphes cristallins anhydres tels que la Calcite (plus stable), l'Aragonite (moins stable) et la Vaterite (métastable) pour les phases anhydres, et hydratés tels que l'Ikaite (Carbonate de Calcium Hexahydrate "*HCC*" ($\text{CH}_{12}\text{CaO}_9$)) et la Monohydrocalcite (Carbonate de Calcium Monohydrate "*MCC*" (CH_2CaO_4)).

2. Malgré les progrès importants réalisés dans l'élaboration de nouveaux modèles théoriques, il est clair que la réalisation d'une théorie générale sur le polymorphisme nécessite la comparaison avec des données empiriques.

3. Si le taux de transformation est très lent, des polymorphes instables (métastables) peuvent exister pendant de longues périodes.

Les constantes de solubilité thermodynamique de ces systèmes cristallins sont bien connues, à l'exception de la Vaterite qui porte une structure complexe et désordonnée qui n'a pas été entièrement élucidée[21, 33, 66].

II.3 Nanomatériaux

Selon la Royal Society [4] : *la nanoscience est l'étude des phénomènes et de la manipulation des matériaux à l'échelle atomique, moléculaire et macromoléculaire, où les propriétés diffèrent sensiblement de celles à l'échelle plus grande. Les nanotechnologies sont la conception, la caractérisation, la production et l'application de structures, de dispositifs et de systèmes en contrôlant la forme et la taille à l'échelle du nanomètre.*

Les caractéristiques des matériaux peuvent différer à l'échelle nanométrique pour deux raisons principales [68] :

- ◆ Les nanomatériaux ont une surface relativement importante par rapport à la même masse de matériau produite sous une forme plus grande. Par conséquent, ceci affecte leur résistance et leurs propriétés électriques, et d'un point de vue chimique cela peut les rendre plus réactifs.
- ◆ Les effets quantiques dominant le comportement de la matière à l'échelle nanométrique, en particulier à l'extrémité inférieure, affectant le comportement optique, électrique et magnétique.

On peut produire des matériaux qui sont à l'échelle nanométrique dans zero dimension ($0D$ comme les points quantiques), dans une dimension ($1D$ tel que les revêtements de surface très minces), dans deux dimensions ($2D$ exemple des nanofils et nanotubes) ou dans les trois dimensions ($3D$ par exemple, les nanoparticules).

Une nanoparticule est de la matière ayant un diamètre allant de $1 - 100nm$, se manifestant en un état intermédiaire entre l'état moléculaire et l'état solide. La particularité d'une nanoparticule réside dans le fait que, le nombre d'atomes de surface (A) n'est pas faible par rapport au nombre total (V), autrement dit les nanoparticules sont telles que $A/V > 1\% \sim 10\%$ [68].

Par conséquent, les effets de surface jouent un rôle primordial sur les propriétés physiques et chimiques de la nanoparticule.

II.4 Nucléation

La nucléation est le processus initial de condensation et l'émergence localisée d'une phase thermodynamique, distincte à l'échelle nanométrique qui croît macroscopiquement en taille avec l'attachement d'unités de croissance.

Les changements de phase sont le résultat d'événements atomistiques provoqués par des fluctuations thermiques, avec des échelles de temps de $10^{-13}s$ équivalentes à la fréquence vibratoire des atomes fait de la nucléation un phénomène très compliqué à étudier [35].

La théorie classique de la nucléation est un modèle théorique utilisé pour comprendre approximativement la nucléation. Dont le principe de base repose sur le fait que, la formation d'une phase nécessite l'engendrement du tout premier noyau dit germe aussi appelé cluster, qui est théoriquement considérée comme une sphère.

Cependant, il existe deux types de nucléation, la nucléation homogène qui est un phénomène qui se produit à partir d'une solution ou vapeur et que les surfaces étrangères ne jouent aucun rôle. Et la nucléation hétérogènes, qui se produit sur un substrat ou des impuretés, ce qui peut se produire à une sursaturation moindre par rapport à la nucléation homogène.

La variation de l'énergie libre du système lors de la nucléation homogène d'un noyau sphérique de rayon r est donnée par :

$$\Delta G = \frac{-4\pi r^3}{3v} K_\beta T \ln S + 4\pi r^2 \sigma = N_c K_\beta T \ln S + 4\pi r^2 \sigma \quad (\text{II.1})$$

Dans le cas d'un germe ayant un rayon (r) plus grand le premier terme domine, ce qui conduit à la diminution de ΔG puisqu'il représente la diminution d'énergie lors du passage de la vapeur au liquide. Et dans le cas contraire où r est inférieur le second terme domine, ce qui représente la création d'une nouvelle surface conduisant à l'augmentation de ΔG .

Ce qui veut dire que les deux termes de l'équation II.1 dépendent différemment de r , et donc l'énergie libre de formation passe par un maximum (r^*), représentant le rayon du noyau critique auquel la probabilité de formation d'un noyau passe par un minimum comme il est illustré sur la Figure II.1. En différenciant cette équation par rapport à r on obtient :

$$r^* = \frac{2\sigma}{K_\beta T \ln S} \implies \Delta G^* = \frac{16\pi\sigma^3}{3} \left(\frac{v}{K_\beta T \ln S} \right)^2 \quad (\text{II.2})$$

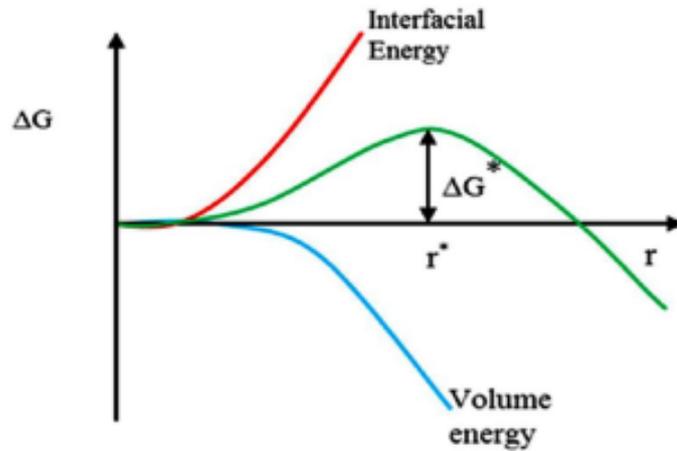


Figure II.1 – Schémat montrant la dépendance de la barrière de nucléation ΔG^* sur le rayon r selon la théorie classique de la nucléation [35].

Par ailleurs, le taux de nucléation qui est le nombre de noyaux par unité de volume par unité de temps, peut être exprimé sous la forme de l'équation de la vitesse de réaction d'Arrhenius suivante :

$$J_n = A \exp \left[-\frac{\Delta G^*}{K_\beta T} \right] \quad (\text{II.3})$$

L'énergie libre de formation du cluster, sa taille et son taux de nucléation sont les paramètres clés de la recherche sur la nucléation.

III.1 Introduction

L'hypothèse de L. De Broglie (1923), explique que les corpuscules matériels tout comme les photons peuvent avoir un aspect ondulatoire, ce qui a permis d'en conclure par la suite que la lumière possède une nature de dualité *onde-corpuscule*, selon la relation de De Broglie :

$$\nu = \frac{E}{h} \qquad \lambda = \frac{h}{p} \qquad (\text{III.1})$$

Cette hypothèse a été confirmée par l'expérience de Davisson et Germer, dans laquelle les électrons ont montré un phénomène de diffraction similaire à celle des rayons X [48].

En outre, la nature des interactions dans la matière dépend du type de rayonnement et d'énergie entrants, à savoir que les rayonnements entrants génèrent également des dommages et changements permanents ou temporaires dans la matière. A l'intérieure de cette dernière, tout type de particule chargée en mouvement perdront de l'énergie en émettant des photons, principalement en raison de l'excitation et de l'ionisation des atomes du milieu, proches de leur trajectoire, pouvant ainsi transiter.

La *FigureIII.1* illustre l'ensemble du spectre électromagnétique, ces radiations sont détectées par leur interaction avec la matière. Chaque système de détection possède la même structure : d'abord par l'interaction du rayonnement avec la détection du résultat de l'interaction transformé en signaux, qui sont lus et généralement enregistrés dans des ordinateurs, puis traités à l'aide de logiciels adéquats [43]. Dans le *TableauIII.1* et *III.2*, on peut largement voire les différentes techniques de caractérisation ainsi que les propriétés correspondantes.

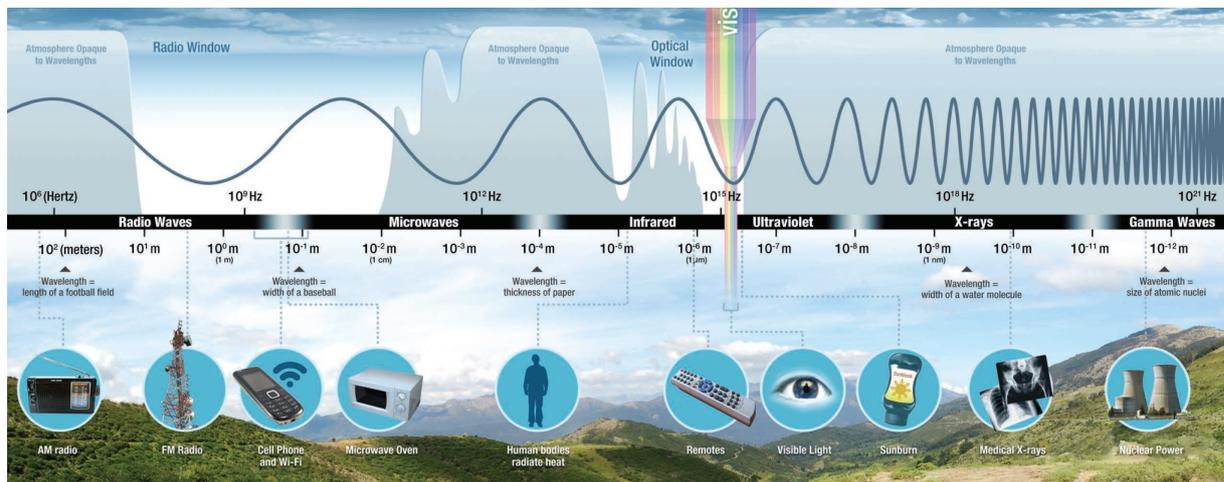


Figure III.1 – Spectre électromagnétique [11].

Tableau III.1 – Quelques paramètres à déterminer et les techniques de caractérisation correspondantes[47]

Propriété caractérisée	Techniques de caractérisation adaptées
Taille (propriétés structurales)	TEM, XRD, DLS, NTA, SAXS, HRTEM, SEM, AFM, EXAFS, FMR, DCS, ICP-MS, UV-Vis, MALDI, NMR, TRPS, EPLS, susceptibilité magnétique
Forme	TEM, HRTEM, AFM, EPLS, FMR, tomographie-3D
Composition chimique élémentaire	XRD, XPS, ICP-MS, ICP-OES, SEM-EDX, NMR, MFM, LEIS
Structure cristalline	XRD, EXAFS, HRTEM, STEM, diffraction des électrons
Répartition par taille	DCS, DLS, SAXS, NTA, ICP-MS, FMR, relaxométrie superparamagnétique, DTA, TRPS, SEM
Etat chimique - Etat d'oxydation	XAS, EELS, XPS, Mossbauer
Cinétique de la croissance	SAXS, NMR, TEM, Cryo-TEM, Liquid-TEM
Ligands liants/composition/ densité/ arrangement/masse, Composition de la surface	XPS, FTIR, NMR, SIMS, FMR, TGA, SANS
Surface, surface spécifique	BET, liquid NMR
Charge de surface	Z-potentiel, EPM
Concentration	ICP-MS, UV-Vis, RMM-MEMS, PTA, DCS, TRPS
État d'agglomération	Z-potentiel, DLS, DCS, UV-Vis, SEM, Cryo-TEM, TEM
Visualization 3D	tomographie-3D, AFM, SEM
Dispersion des NPs dans les matrices/supports	SEM, AFM, TEM
Défauts structuraux	HRTEM, EBSD
Détection des NPs	TEM, SEM, STEM, EBSD, susceptibilité magnétique
Propriétés optiques	UV-Vis-NIR, PL, EELS-STEM
Propriétés magnétiques	SQUID, VSM, Mossbauer, MFM, FMR, XMCD, susceptibilité magnétique

Tableau III.2 – Quelques techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation des nanoparticules [47]

Technique	Principales informations dérivées
Diffraction des Rayons X (XRD)	structure cristalline, composition, taille des grains cristallins
Spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS)	Coef d'absorption des rayons X (spécifique à l'élément), distances interatomiques, facteurs de Debye-Waller, état chimique des espèces, également pour NPs non cristallins
Spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS)	Structure électronique, composition élémentaire, états d'oxydation, liaison des ligands
Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)	composition de la surface, liaison des ligands
Résonance magnétique nucléaire (NMR)	densité et disposition des ligands, composition atomique, influence des ligands sur la forme NPs, structure du noyau électronique, taille des NPs
Spectroscopie d'absorption Ultraviolette et Visible (UV-Vis)	propriétés optiques, taille, concentration, état d'agglomération, indications sur la forme du NP
Dispositif supraconducteur d'interférence quantique à l'échelle nanométrique (nano-SQUID)	saturation de l'aimantation, rémanence de l'aimantation, température de blocage
Spectroscopie Mössbauer	état d'oxydation, symétrie, spins de surface, énergie de l'anisotropie magnétique, déblocage thermique, ordre magnétique des atomes de Fe, distinction entre les oxydes de fer
Microscopie électronique à transmission (TEM)	Taille des PN, monodispersité de la taille, état d'agrégation, localisation/quantification des NPs, forme, étude de la cinétique de croissance
Microscopie électronique à transmission à haute résolution (HRTEM)	toutes les informations par le TEM classique mais aussi sur la structure cristalline des particules uniques. Distinguer les NP monocristallines, polycristallines et amorphes. Étudier les défauts.
Tomographie électronique	visualisation réaliste de particules en 3D, clichés, vidéo, informations quantitatives à l'échelle atomique
Microscopie électronique à balayage (SEM) également pour HRSEM et T-SEM-EDX	morphologie, dispersion des NPs dans les matrices, précision des dimensions latérales des NPs, examen rapide de la composition élémentaire
Microscopie à force atomique (AFM)	taille et forme 3D des NPs, évaluation du degré de couverture d'une surface par la morphologie des NPs, dispersion des NP dans les matrices, précision des dimensions latérales des NPs, examen rapide de la composition élémentaire
Microscopie à force magnétique (MFM)	l'imagerie AFM standard, ainsi que l'information sur les moments magnétiques de chaque NP. Étudier les NPs magnétiques à l'intérieur des cellules. Distinguer des NPs non magnétiques.

III.2 Diffracton des Rayons X

III.2.1 Définition

Les rayons X sont un type de rayonnement électromagnétique invisible qui sont également des photons ayant pour caractère de hautes énergies ($10^2 - 10^5 \text{ eV}$), de hautes fréquences ($10^{17} - 10^{21} \text{ Hz}$) et de courtes longueur d'onde ($10^{-8} - 10^{-11} \text{ m}$). Cela dit, il existe deux types de RX :

- ◆ RX durs : Ayant une longueur d'onde $\lambda \approx 1\text{\AA}$, ce qui implique des énergies et des fréquences élevées $E \geq 10^4 \text{ eV}$. Ils sont produits avec une différence de potentiel relativement élevée, et ils ont une grande puissance de pénétration. Vu que λ est similaire à la taille des atomes les RX durs sont employés dans la détermination des structures cristallines.
- ◆ RX mous : Ayant une longueur d'onde $\lambda \geq 4\text{\AA}$, ce qui implique des énergies et des fréquences faibles $E \leq 31 \cdot 10^2 \text{ eV}$. Ils sont produits avec une ddp relativement faibles, et ils ont une faible puissance de pénétration. Ce type de RX a des intérêts en médecine qui sont considérables telle qu'en radiographie, et des intérêts en sécurité telles que dans les postes de contrôles portuaires et aéroports, et bien d'autres.

D'un point de vue de l'angle de diffraction, il existe deux types de DRX :

- ◆ DRX aux grands angles (approche cinématique), utilisant un mode Gonio employé généralement dans la caractérisation des échantillons en poudres, ce qui permet la détermination des phases constitutives leurs quantités ainsi que leurs tailles.
- ◆ DRX aux petits angles (approche optique), utilisant un mode Rasant employé principalement dans le cas des couches minces, ceci nous permet de déterminer les imperfections, les discontinuités de densités électronique, les épaisseurs ainsi de mettre en évidence la rugosité de la surface.

III.2.2 Sources des Rayons X

Les RX sont généralement générés de deux méthodes ou sources différentes [52] :

- ◆ Tube à rayons X, dans lequel les ondes électromagnétiques sont générées par l'impact d'électrons de haute énergie sur une cible métallique¹. Ces sources ont un faible rendement et leur luminosité est fondamentalement limitée par les propriétés thermiques du matériau cible.
- ◆ Le Synchrotron, où des électrons de haute énergie sont confinés dans un anneau de stockage. En les accélérant sur une orbite circulaire vers le centre de l'anneau, émettant ainsi un rayonnement EM. Les sources synchrotron sont extrêmement brillantes, car les pertes thermiques sont minimisées et il n'y a pas de cible à refroidir, leur luminosité n'est limitée que par le flux des électrons dans le faisceau de haute énergie.

1. Ce sont les sources de rayons X les plus simples et les plus utilisées qui sont disponibles dans les laboratoires de toute taille

III.2.3 Mécanisme de fonctionnement

D'un point de vue atomique, toutes les ondes EM diffusées par les électrons ont tendance à interférer d'où l'origine du phénomène de diffraction. En général, dans la matière les ondes diffusées interfèrent de façon destructive, mais dans le cas d'un réseau tri-périodique les interférences peuvent être constructives ce qui forme une figure de diffraction dite diffractogramme, sachant que dans le cas d'un cristal infini les raies caractéristiques seront sous forme de pics de Dirac mais dans le cas contraire on aura des Gaussiennes en zoomant, de ce fait le phénomène de diffraction est traduit par la loi de Bragg suivante et illustré par la *Figure III.2* :

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

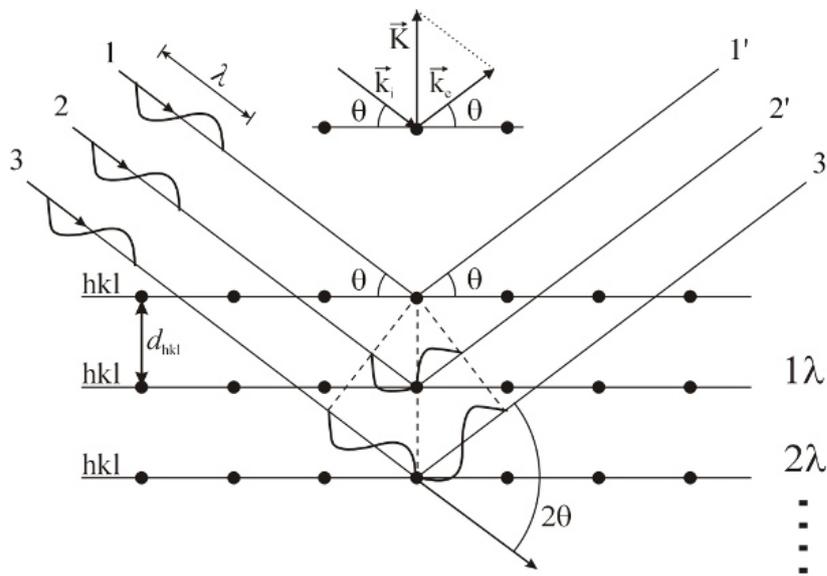


Figure III.2 – Phénomène de diffraction des rayons X.

Dans notre cas on s'intéressera aux Rayons X pouvant être produits à l'intérieur d'un tube en verre sous vide qui est le Tube à Rayons X, constitué essentiellement d'une anode (+) représentant la cible métallique faite d'un métal lourd, ayant un point de fusion élevé et une bonne conductivité thermique, et d'une cathode (-) émettrice d'électrons, faites en filament de Tungstène (W) en général.

Ce filament est chauffé par un générateur qui émet un courant électrique avec une différence de potentiel (ddp) donnée, permettant ainsi aux électrons d'être accélérés avec une certaine énergie cinétique. La façon avec laquelle les électrons peuvent s'échapper de la cathode est expliqué par le phénomène de l'effet thermo-ionique qui est un flux d'électrons provenant d'un métal, provoqué par les vibrations d'atomes dues à l'énergie thermique lorsque ses électrons parviennent à surmonter les forces électrostatiques qui les relient à ces atomes. Dans ce cas le filament de la cathode laisse s'échapper des électrons forment ainsi un nuage d'électrons à proximité de sa surface. En appliquant une ddp entre l'anode et la cathode on aperçoit que les électrons arraché de la cathode aient directement ciblé l'anode.

Alors, accélérer des électrons requiert un champ électrique (\vec{E}) dont l'origine est le générateur,

et les orienter requiert un champ magnétique (\vec{B}) dont l'origine est le phénomène Spin-Orbite de l'électron lui-même.

Cependant, les électrons qui sont extraient seront accélérés et orientés vers la cible anodique. Non seulement la cible métallique doit avoir un point de fusion élevé, mais aussi elle doit être refroidie car la plus grande partie de l'énergie cinétique des électrons extraient est convertie en chaleur, y'a qu'approximativement 1% qui est transformé en Rayons X.

Lorsque le faisceau d'électrons atteint la cible métallique, cette interaction entre les deux engendre des rayonnements EM, à savoir :

- ◆ le Bremsstrahlung qui est un rayonnement de freinage produit lors de la décélération d'un électrons dévié par le champ électromagnétique élevé du noyau, ce qui traduit le fond continu du diffractogramme.
- ◆ Si l'électron possède suffisamment d'énergie, ceci augmentera de façon considérable la possibilité que ce dernier heurte un électron du cortège électronique des atomes de la plaque anodique. Comme on le sait tous, chaque électron est lié au noyau par une énergie de liaison E_l . L'électron incident possède une énergie cinétique E_c . Si $E_c \geq E_l$ un électron de la cible est expulsé du nuage électronique de l'atome de la cible et ce dernier s'ionise :
 - Si il s'agit d'un électron de valence (E_l assez faible) cet électron expulsé est remplacé par un autre électron libre de la matière (plaque métallique) émettant ainsi un rayonnement faible, qui n'est pas dans la gamme des Rayons X.
 - Si l'électron incident possède une énergie importante, il pourra expulser un électron interne (de la couche K ou L). Cependant l'atome devient instable et il sera excité, la durée de vie de l'état excité est de l'ordre de $10^{-16}s$ pour un atome isolé. La lacune électronique en K ou L est comblée par un électron d'une couche externe, cette transition est suivie par l'émission d'un rayonnement dont la fréquence correspond a la gamme des Rayons X, sachant que les Rayons X émis par ionisation se manifestent sous forme de raies caractéristiques² dans le diffractogramme.

Habituellement, seules les raies K sont utiles dans la diffraction des rayons X, sachant qu'il y a plusieurs raies dans l'ensemble K dont les plus fortes sont $K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$ et $K_{\beta 1}$.

En général, les expériences de diffraction des rayons X nécessitent un rayonnement monochromatique. Les longueurs d'onde indésirables peuvent être supprimées en faisant passer le faisceau à travers un filtre dont le bord d'absorption se trouve juste au-dessus de la longueur d'onde parasite³.

L'intensité est nulle jusqu'à une certaine longueur d'onde limite avec laquelle les électrons transfèrent toute leur énergie en énergie photonique :

$$\lambda_{min} = \frac{c}{\nu_{max}} = \frac{hc}{eV_g} \implies \lambda_{min} = \frac{12,398 \times 10^3}{V_g} \quad (III.3)$$

2. Découverte par W.H. Bragg et systématisée par H.G. Moseley.

3. La filtration n'est jamais parfaite. Plus le filtre est épais, meilleure est la suppression du composant K_{β} , mais cela se traduit aussi par un K_{α} plus faible. Il y a toujours un compromis.

III.2.4 Analyse qualitative

En procédant à la synthèse et à la préparation de notre échantillon, nous disposons généralement de quelques informations préliminaires, telles que les éléments constitutifs possibles et leur volume, donc il est assez rare qu'une substance soit totalement inconnue [67]. Il faut savoir que chaque diagramme de diffraction est caractérisé par une distribution des positions et des intensités des pics qui est unique. Sachant bien que les positions des pics de Bragg sont définies par les dimensions des mailles, quand aux intensités de réflexion sont établies par la distribution des atomes dans ces mailles là présentent dans chaque phase cristalline constituant l'échantillon. Par conséquent, chaque composé cristallin individuel possède sa propre empreinte [52].

Par ce fait cette analyse a pour but d'identifier les phases cristallines présentes dans l'échantillon, en prenant en considération les paires (d_i, I_i) , constituant les distances interplans (d_i) et les intensités relatives (I_i) des pics caractéristiques les plus intenses du diffractogramme, puis à l'aide de logiciels adéquats on aura la possibilité de comparer entre la liste des paires (d_i, I_i) mesurées et des valeurs de référence [29].

En terme de forme, les pics de diffraction ont tendance à avoir un caractère Lorentzien (L) conféré par la contribution de l'échantillon et un caractère Gaussien induit par la contribution instrumentale (G).

$$L(2\theta) = \frac{2}{\pi H_k} \left[\frac{1}{1 + 4 \left(\frac{2\theta_0 - 2\theta_k}{H_k} \right)^2} \right] I_k \quad (\text{III.4})$$

$$G(x) = \frac{1}{\phi \sqrt{2\pi}} \exp \frac{1}{2} \left(\frac{x - a}{\phi} \right)^2 \quad (\text{III.5})$$

D'un point de vue empirique, la fonction la mieux adaptée pour tenir compte de la forme du pic de diffraction est dite fonction de Pseudo-Voigt (PV), qui n'est rien d'autre qu'un produit de convolution entre une Lorentzienne et une Gaussienne.

$$PV = L\eta + G(1 - \eta) \quad (\text{III.6})$$

Une autre fonction dite Thompson-Cox-Hasting ($TCH - Z$) de type Pseudo-Voigt modifié, où le facteur de mélange (η)⁴ donné de manière empirique, permet d'avoir de meilleurs résultats dans le cas par exemple des tailles des cristallites et des microcontraintes [49, 62].

Sachant qu'à l'aide d'un logiciel adéquat, il serait bien possible de reproduire un diffractogramme en utilisant un formalisme qui tiendra compte de la position, l'intensité et de la forme des raies caractéristiques, exprimé comme suite :

$$Y_c(2\theta) = \left[S_0 \sum_k L_k P_k T_k T_{sk} m_k P_{rk} F_k^2 H_k \phi_k A_{sk} \right] + Y_f(2\theta) \quad (\text{III.7})$$

4. Le facteur de mélange est une fonction linéaire de 2θ , reliant les largeurs à mi-hauteur des composantes individuelles Lorentzienne et Gaussienne

III.2.5 Analyse quantitative

Une fois les phases présentes dans l'échantillon sont identifiés, la question qui nous vient à l'esprit est l'abondance de ces dernières. Sachant que le principe de base de cette analyse se repose sur le fait que, plus une phase est abondante plus la surface de ses pics est importante.

L'intensité intégrée I_{ij} du pic de diffraction spécifique i de la phase cristalline j dans une opération $\theta - 2\theta$ est donnée par :

$$I_k = S_0 L_k P_k T_k T_{sk} m_k P_{rk} F_k^2 \quad (\text{III.8})$$

$$I_{ij} = \left[K \frac{m_{ij} F_{ij}^2(LP)}{2V_{cj}^2} \right] \frac{V_j}{\tau} = R_{ij} \frac{V_j}{\tau} \quad (\text{III.9})$$

Si la longueur d'onde des RX ainsi que le pic de diffraction spécifique qui sont utilisés sont fixés, le premier facteur sera constant et peut être écrit sous forme de R_{ij} .

Soit ρ_j la densité de la phase cristalline j et ρ_M celle d'une autre phase, en utilisant la fraction massique w_j sachant que le rapport volumique V_M et les coefficients d'absorption linéaires moyens μ_M d'une phase autre que la phase cristalline j sont fixes, alors on aura [67] :

$$I_{ij} = \frac{R_{ij} w_j}{\rho_j} \frac{1}{\left[w_j \left(\frac{\mu_j}{\rho_j} - \frac{\mu_M}{\rho_M} \right) + \frac{\mu_M}{\rho_M} \right]} \quad (\text{III.10})$$

De multiples méthodes opérationnelles existent afin d'estimer l'abondance des phases dans les matériaux, de façon résumée on peut les diviser en deux catégories [16] :

- ◆ Les méthodes indirectes : Généralement basées sur une mesure chimique répartie selon une composition supposée pour chaque phase. Les limites de cette approche apparaissent lorsque les compositions réelles des différentes phases diffèrent de celles supposées dans le calcul, en raison de la variance des matériaux locaux et des conditions de synthèse pouvant affecter les compositions détaillées des phases. En outre, cette mesure peut être instable lorsque plusieurs phases de l'échantillon ont une composition chimique similaire.
- ◆ Les méthodes directes : Ces méthodes sont utiles pour estimer l'abondance des phase sélectionnées, dans les cas suivants :
 - échantillons dans lesquels les phases ont des susceptibilités magnétiques différentes.
 - dissolution sélective où le taux et l'étendue de la dissolution peuvent dépendre de la phase.
 - séparation physique de phases avec des densités différentes.
 - estimation de l'abondance de la phase à partir d'images optiques et de faisceaux d'électrons.
 - analyse thermique où l'ampleur des effets endo- et exothermiques pendant les transitions de phase sont proportionnelles au montant de la phases présentes.
 - et aussi la diffraction sur poudre car elle distingue et quantifie les phases sur la base de leur structures cristallines, qui d'ailleurs largement applicable.

III.2.6 Méthode de Rietveld

Le principe de base de cette méthode, est de procéder par affinement progressif des paramètres du diffractogramme par technique des moindres carrés jusqu'à obtenir une similarité aussi proche que possible entre le diffractogramme observé et celui calculé.

Afin de mesurer le processus de convergence entre le diffractogramme observé et calculé, il est utile de disposer de plusieurs indices d'accord de ces derniers [15]. Le facteur R à profil pondéré défini dans l'équation suivante, il sert à quantifier la différence entre tous les points observés et calculés dans le profil ou uniquement aux points où une densité de diffraction significative peut être (ou est) présente :

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum_i w_i [Y_i(obs) - Y_i(cal)]^2}{\sum_i w_i Y_i^2(obs)} \right]^{1/2} \times 100\% = \left[\frac{\xi}{\sum_i w_i Y_i^2(obs)} \right]^{1/2} \times 100\% \quad (\text{III.11})$$

Le facteur attendu R_{exp} qui est essentiellement une mesure de la qualité des données, est calculé sur la même base que celui à profil pondéré :

$$R_{exp} = \left[\frac{C_c + N - P}{\sum_i w_i Y_i^2(obs)} \right]^{1/2} \times 100\% \quad (\text{III.12})$$

Le facteur de qualité de l'ajustement (χ^2) dit GOF^5 , doit tendre vers 1 pour un affinement réussi :

$$\chi^2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right)^2 \quad (\text{III.13})$$

Le facteur de Bragg R_b est parfois utilisée dans la littérature de l'affinement Rietveld pour désigner les facteurs R basés sur l'intensité de réflexion, mais ce terme est ambigu [63], car il peut désigner les facteurs R_F , R_{F^2} , voire R_I :

$$R_F = \left[\frac{\sum_K |F_K(obs) - F_K(cal)|}{\sum_K |F_K(obs)|} \right] \times 100\% \quad (\text{III.14})$$

$$R_I = \left[\frac{\sum_K |I_K(obs) - I_K(cal)|}{\sum_K |I_K(obs)|} \right] \times 100\%$$

III.2.7 Diffusion des RX

Les rayons X sont diffusés au niveau des électrons de la coquille atomique. Pendant le processus de diffusion l'électron commence à osciller, puis s'attribue une accélération du rayonnement X incident, émettant ainsi un rayonnement secondaire. La longueur d'onde et l'énergie de l'onde diffusée ne

5. Goodness of fit

changent pas (diffusion élastique).

$$\frac{I_{diff}}{I_{inc}} = \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{e^4}{(mc)^2} \frac{1 + \cos\theta^2}{2} \quad (\text{III.15})$$

Selon cette équation on remarque bien que l'influence des nucléons sur la diffusion des RX est négligeable en raison de leurs masse, contrairement aux électrons⁶.

L'amplitude de l'onde diffusée par un cristal est déterminée par la disposition des atomes dans les plans de diffraction. Cela dit, une grandeur définie comme étant le facteur de structure (F) a pour but de quantifier l'amplitude de cette onde en additionnant le résultat de la diffusion de tous les atomes de la maille pour former un pic de diffraction à partir des plans (hkl). Car la répartition des atomes dans la maille diffuse fortement dans certaines directions et faiblement dans d'autres en raison de l'interférence des ondes diffusées [58].

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^m N_j f_j \exp [2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)] \quad (\text{III.16})$$

Les pics d'intensité $\leq 10\%$ ont tendance à être noyés dans le bruit de fond. Généralement on prend en considération les pics de 30% à 100%.

III.2.8 Taille des cristallites

Selon l'équation de Scherrer suivante, la largeur du pic (B) est inversement proportionnelle à la taille du cristallite (L) (plus la taille du cristallite est petite, plus le pic est large) [39, 59].

$$B(2\theta) = \frac{K\lambda}{L \cos\theta} \quad (\text{III.17})$$

La constante de proportionnalité, K (la constante de Scherrer) dépend de la façon dont la largeur est déterminée, de la forme du cristal et de la distribution de la taille, en effet :

- ◆ K varie en fait de 0,62 à 2,08.
- ◆ les valeurs les plus courantes pour K sont :
 - 0,94 pour les $FWHM$ de cristaux sphériques à symétrie cubique.
 - 0,89 pour la largeur intégrale des cristaux sphériques avec symétrie cubique.
 - 1 car 0,94 et 0,89 arrondissent tous deux à 1

Lors de l'analyse du diffractogramme de l'échantillon, la contribution de l'instrument à la largeur du pic doit être éliminée. La contribution de l'instrument est liée à la contribution de l'échantillon à l'élargissement du pic⁷.

$$B_{obs} = B_{specimen} + B_{instrument} \quad (\text{III.18})$$

6. L' électron est environ 2000 fois plus léger que le proton et le neutron (nucléons).

7. La déconvolution du pic est un processus difficile, c'est pourquoi des calculs plus simples sont souvent utilisés.

L'équation (5.9) fonctionne bien lorsque la taille du cristallite est la contribution dominante à l'élargissement du pic, l'élargissement du pic dans ce cas est en grande partie de forme Lorentzienne.

$$B_{obs} = \sqrt{B_{specimen}^2 + B_{instrument}^2} \quad (\text{III.19})$$

L'équation (5.10) fonctionne bien lorsque la microdéformation est la contribution dominante à l'élargissement du pic, l'élargissement du pic dans ce cas est en grande partie de forme Gaussienne.

III.3 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

III.3.1 Définition

Pour absorber la lumière, une molécule doit avoir une liaison dans sa structure qui peut présenter ce que l'on appelle un moment dipolaire, ce qui signifie que les électrons au sein d'une liaison ne sont pas partagés également. Le spectre infrarouge est divisé en :

- ◆ Proche Infrarouge (NIRS) : $(0,7\mu m - 2,5\mu m)$ permet l'étude des vibrations harmoniques ou combinées.
- ◆ Infrarouge moyen (MIRS) : $(2,5\mu m - 25\mu m)$ permet d'étudier les vibrations fondamentales et la structure rotation-vibration des petites molécules.
- ◆ Infrarouge lointain (FIRS) : $(25\mu m - 300\mu m)$ pour les faibles vibrations atomiques lourdes.

Il existe trois méthodes pour mesurer les fréquences des vibrations des liaisons chimiques entre les atomes : (i) La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et (ii) la spectroscopie Raman utilisent le rayonnement infrarouge (IR), (iii) la spectroscopie de perte d'énergie des électrons à haute résolution (HEELS) utilise l'impact des électrons. Toutefois, il y a aussi la technique de la résonance magnétique nucléaire (RMN) traitant les transitions entre les différents états de spin du noyau atomique au lieu d'une liaison, cette technique n'a pas de lien physique avec les trois autres, mais elle fournit des informations assez similaires sur l'arrangement local des liaisons autour d'un atome [10].

Actuellement, la FTIR a presque totalement remplacé la méthode dispersive parce que le rapport *signal/bruit* de la FTIR est beaucoup plus élevé que celui de la méthode dispersive[42].

Le rayonnement produit par chaque liaison de la molécule donne un spectre communément appelé % de transmission par rapport au nombre d'ondes. Pour la détermination des groupes fonctionnels dans une molécule, celle-ci doit être active en IR, c-à-dire qu'elle a un moment dipolaire. Dans ce cas, lorsque le rayonnement IR interagit avec la liaison cette dernière commence à osciller⁸.

III.3.2 Mécanisme de fonctionnement

Lorsque le rayonnement infrarouge est bombardé sur un échantillon, ce dernier l'absorbe en créant différents modes de vibration. Cette absorption est liée précisément à la nature des liaisons dans la molécule [56].

8. Un seul atome n'absorbe pas la radiation IR car il n'a pas de liaison chimique. Les molécules symétriques n'absorbent pas non plus les radiations IR, en raison du moment dipolaire zéro.

Deux composantes importantes du processus d'absorption des IR, ou bien les règles de sélections pour que l'IR soit actif sont[40] :

- ◆ Fréquence de rayonnement : à savoir que l'interaction du rayonnement avec les molécules peut être décrite en termes de condition de résonance où la fréquence spécifique du rayonnement oscillant correspond à la fréquence naturelle d'un mode de vibration normal particulier.
- ◆ Moment dipolaire moléculaire : afin que l'énergie soit transférée du photon IR à la molécule par absorption, la vibration moléculaire doit provoquer un changement du moment dipolaire de la molécule.

Une molécule a un centre de charge positif et un autre négatif. Si ces deux centres sont séparés par une distance (ℓ), et que e représente la quantité de charge électrique au centre de charge (qui peut être vu comme étant le centre de gravité) de la molécule, alors le moment dipolaire (μ) est défini [42] :

$$\mu = e\ell \iff \mu = \sum e_i \ell_i \quad (\text{III.20})$$

D'un point de vue de la mécanique quantique, l'absorption IR est une transition médiée par un opérateur dipôle électrique où la variation du moment dipolaire, par rapport à une variation de l'amplitude vibratoire (q)⁹, est supérieure à zéro.[40]

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial q} \right)_{q=0} \neq 0 \quad (\text{III.21})$$

III.3.3 Phénomène Ro-Vibratoire

Les niveaux d'énergie moléculaire sont plus compliqués que les niveaux d'énergie atomique car les molécules peuvent également vibrer et tourner. Les énergies associées à de tels mouvements se situent dans différentes gammes et peuvent donc être étudiées séparément. Les transitions électroniques sont d'ordre $1eV$, les transitions vibratoires d'ordre $10^{-2}eV$, et les transitions rotationnelles d'ordre $10^{-3}eV$.

Dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer selon laquelle le mouvement électronique et nucléaire dans les molécules peuvent être séparés, impliquant ainsi des fonctions d'ondes moléculaires qui sont données en termes de positions des électrons (r_i) et des noyaux (R_j)¹⁰ :

$$\Psi_{molécule}(\hat{r}_i; \hat{R}_j) = \Psi_{électrons}(\hat{r}_i; \hat{R}_j) \Psi_{Noyaux}(\hat{R}_j) \quad (\text{III.22})$$

Cependant, les noyaux se déplacent sur une surface d'énergie potentielle (*SEP*) déterminée par les électrons. C'est ce mouvement des noyaux le long du *SEP* qui est appelé mouvement vibratoire, et il est clair qu'à basse énergie, un bon modèle pour le mouvement nucléaire est un oscillateur harmonique.

9. La magnitude vibratoire est généralement représentée par un paramètre q qui est équivalent à $|\Delta r|$

10. Cela implique que : le fonctionnement des ondes électroniques dépend des positions des noyaux mais pas de leur vitesse, c'est-à-dire que le mouvement des noyaux est tellement plus lent que celui des électrons qu'on peut considérer qu'ils sont fixes. Et aussi, le mouvement nucléaire (rotation, vibration) voit un potentiel étalé des électrons en mouvement rapide.

Par conséquent, en utilisant une approximation oscillateur anharmonique - rotateur non rigide et en excluant l'énergie de translation [30], l'énergie totale d'une diatomée est :

$$E_{tot} = \tilde{\nu}_{elc} + G(\nu) + F(J) \quad (III.23)$$

$$E_{tot} = \tilde{\nu}_{elc} + \left[\tilde{\nu}_{elc} \left(\nu + \frac{1}{2} \right) - \chi_e \tilde{\nu}_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^2 \right] + \left[\tilde{B}J(J+1) - \tilde{D}J^2(J+1)^2 \right] - \left[\alpha_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \beta \right] \quad (III.24)$$

$$\tilde{B} = \frac{\hbar^2}{2\mu r_e^2} \quad \tilde{D} = \frac{4\tilde{B}^3}{\omega^2} \quad \alpha_e = \frac{3\pi\hbar\tilde{B}\omega}{D} \left(\frac{1}{\beta r_e} - \frac{1}{(\beta r_e)^2} \right) \quad \beta = J(J+1)$$

Dans l'équation III.24, les deuxième et quatrième termes représentent l'harmonicité et le comportement rigide du rotor. Le troisième terme représente l'anharmonicité et le cinquième terme représente l'étirement centrifuge. Le sixième terme représente l'interaction entre la vibration et l'interaction rotationnelle de la molécule, appelé aussi couplage rovibrationnel.

Au cours de ce processus, la molécule n'absorbe que les fréquences de rayonnement IR qui correspondent à la fréquence vibratoire naturelle des liaisons (fréquence de résonance), et augmente donc l'amplitude de ses modes vibratoires. Cependant, toutes les liaisons d'une molécule ne peuvent absorber le rayonnement infrarouge, quelle que soit la fréquence des radiations infrarouges correspondantes, tant qu'elle n'a pas un moment dipolaire net. La variation d'énergie dans ce cas est de l'ordre de $8 - 40 KJ/mole$. L'énergie dans cette plage couvre les vibrations d'étirement et de flexion de diverses liaisons dans les molécules [56].

La spectroscopie vibrationnelle couvre généralement une gamme de nombres d'ondes $\tilde{\nu} = 200 - 4000 cm^{-1}$. Nous devons savoir aussi que les solides cristallins génèrent également des vibrations de réseau¹¹ en plus des vibrations moléculaires. Les vibrations du réseau font référence aux vibrations de tous les atomes du réseau cristallin de manière synchronisée. Ces vibrations présentent des fréquences plus basses que celles des vibrations moléculaires communes et ont une gamme de nombres d'ondes $\tilde{\nu} \approx 20 - 300 cm^{-1}$. Le couplage entre les vibrations du réseau et moléculaire peuvent se produire si les vibrations moléculaires se trouvent dans une gamme de nombres d'ondes du réseau cristallin. Les vibrations moléculaires, cependant, peuvent être distinguées des vibrations du réseau car elles ne sont pas aussi sensibles aux changements de température que les vibrations du réseau [42].

III.4 Microscopie Electronique à Balayage

III.4.1 Définition

L'œil humain a une certaine limite et est capable de distinguer deux points qui font $0,2mm$ à l'écart les uns des autres, appelé le pouvoir de résolution de l'œil humain. Ou même à moins de $0,1 - 0,2mm$ avec l'ajout de lentilles. Tout ce qui est en dessous de $0,1 - 0,2mm$ nécessite une sorte de grossissement ; par conséquent, pour surmonter ces limitations de la vue humaine, le microscope a été développé et utilisé comme un outil de grossissement efficace [56].

11. la quasi-particule de Phonon est à la base des vibrations du réseau cristallin

La planéité des détails topologiques et morphologiques observés au microscope optique ou électronique à transmission (*MET*) est remplacée, au microscope électronique à balayage (*MEB*), par une image qui ressemble beaucoup au jeu d'ombre et de lumière sur les collines et les vallées¹² [8].

Seules deux caractéristiques supplémentaires sont nécessaires pour compléter cette illusion d'optique :

- ◆ La première est une représentation fidèle de la position des détails de l'image en profondeur, normale au plan de l'image. Le *MEB* peut également fournir cette information tridimensionnelle en profondeur en enregistrant deux images à partir de points de vue légèrement différents ; une technique appelée imagerie stéréoscopique.
- ◆ La deuxième qui manque à l'image du *MEB* par rapport aux images du monde réel est la présence de couleurs. La couleur peut être utilisée pour améliorer le contraste, par exemple en comparant différentes images lors du traitement des données, elle peut également être utilisée pour coder les informations cristallographiques dans l'image morphologique, une technique appelée microscopie à imagerie d'orientation.

L'échantillon est filmé (balayé) à l'aide d'un faisceau d'électrons, qui en retour fournissent des informations sur la topographie, la morphologie, la composition, l'orientation des grains, les informations cristallographiques, ...etc, de surface de ce matériau avec une résolution spatiale de $1nm$. La morphologie indique la forme et la taille, tandis que la topographie indique les caractéristiques de la surface, sa texture, sa douceur ou sa rugosité [6, 27].

Bien que le *MEB* soit utilisé uniquement pour visualiser les images de surface d'un matériau, avec des grossissements qui peuvent aller jusqu'à 300000 fois, et ne donne aucune information interne [45], il est toujours considéré comme un instrument puissant qui peut être utilisé pour caractériser les propriétés cristallographiques, magnétiques et électriques de l'échantillon [27].

III.4.2 Mécanisme de fonctionnement

Au sein d'une colonne sous vide¹³ les électrons sont générés dans un canon à électrons et accélérés par un dispositif de haute tension, puis à l'aide d'une série de lentilles électromagnétiques destiné à les condenser en une fine sonde passant ensuite par un diaphragme qui contrôle le flux d'électrons puis par une autre lentille électromagnétique finale permettant de focaliser le faisceau d'électrons sur l'échantillon, par le biais d'une platine porte-objet mobile reliée à un dispositif de réflexion piloté par un générateur de balayage, le résultat des interactions sera collecté par un ensemble de détecteurs reliés à un système de visualisation d'image couplé de manière synchrone au même générateur de balayage.

Le faisceau d'électrons généré, transporte des quantités importantes d'énergie cinétique qui seront dissipée sous la forme d'une variété de signaux, produits par des interactions *électron – échantillon* illustrés sur la *Figure III.4*, ces signaux comprennent :

12. Ces caractéristiques du monde réel ressemblent remarquablement aux creux et aux saillies d'un objet tridimensionnel observé au microscope à balayage.

13. Le sous vide est employé afin d'éviter le maximum de contraintes et absorber les électrons qui n'interagissent pas, pour enfin avoir une meilleur résolution

- ◆ Électrons secondaires qui produisent des images *SEM*¹⁴, sont les plus utiles pour montrer la morphologie et le contraste topographique sur les échantillons.
- ◆ Électrons rétrodiffusés sont les plus utiles pour illustrer les contrastes de composition dans les échantillons polyphasiques, c'est-à-dire pour la discrimination de phase rapide.
Sachant qu'il y'a des électrons rétrodiffusés à perte d'énergie permettant d'avoir le contraste topographique (détail topographique), et aussi des électrons rétrodiffusés sans perte d'énergie permettant d'avoir le contraste chimique (on ne peut pas entre voire le détail topographique).
- ◆ Électrons rétrodiffusés diffractés qui sont utilisés pour déterminer les structures cristallines et les orientations des minéraux
- ◆ Photons X caractéristiques utilisés pour l'analyse élémentaire et le continuum, qui sont produits par des collisions inélastiques des électrons incidents avec des électrons dans des orbites discrètes d'atomes dans l'échantillon.
- ◆ Électrons Auger utilisés pour l'analyse chimique.
- ◆ Lumière visible pour la cathodoluminescence
- ◆ Et aussi de la chaleur

La fonction du canon à électrons est de fournir un faisceau d'électrons important et stable dans un petit rayon dont l'énergie peut varier en fonction des besoins du matériau pour obtenir une image de la meilleure résolution avec un minimum de charge et d'endommagement de l'échantillon. Le canon à électrons ou la source d'émission est de deux types, à savoir [55] :

- ◆ Thermo-ionique utilisé dans le MEB.
- ◆ Émetteur de champ, utilisé dans le Microscope électronique à balayage à émission de champ (*FESEM*), pour produire une image plus nette, moins de distorsions électrostatiques et une résolution spatiale $< 2nm$, c'est-à-dire trois ou six fois meilleure que celle du MEB.

En utilisant le MEB, les échantillons doivent être électriquement conducteur pour éviter la surcharge en surface, car cette surcharge peut introduire une luminosité extrême et des images de mauvaise qualité. Ainsi, des échantillons non conducteurs tel que des semi-conducteurs à $E_g \gg$, des diélectriques ou même des polymères sont généralement recouverts par pulvérisation cathodique [26] d'une fine couche de carbone ou d'un métal qui réfléchit les électrons et fournit une surface conductrice pour les électrons, par exemple l'or et le platine, c'est ce qu'on appelle la métallisation.

Selon Abbe, la séparation minimale résoluble d_0 ou pouvoir de résolution ρ est approximativement donné par :

$$d_0 = \rho = \frac{1,22\lambda}{2(n_r \sin \alpha)} = \frac{0,61\lambda}{NA} \quad (\text{III.25})$$

Sachant que le pouvoir de résolution sera limité par plusieurs facteurs, et λ est le facteur le plus important si nous voulons augmenter le pouvoir de résolution [56].

D'autre part, la résolution de l'imagerie MEB est déterminée par le diamètre de la section transversale de la sonde de balayage comme on peut le voir sur la *Figure III.3*. Le diamètre de la sonde

14. Scanning Electron Microscopy "SEM" (en Anglais) \equiv Microscopie Electronique à Balayage "MEB" (en Français)

d_p est approximativement exprimé en [42] :

$$d_p = \left[\frac{4I_p}{\beta\pi^2\alpha_f^2} \right]^{1/2} \quad (\text{III.26})$$

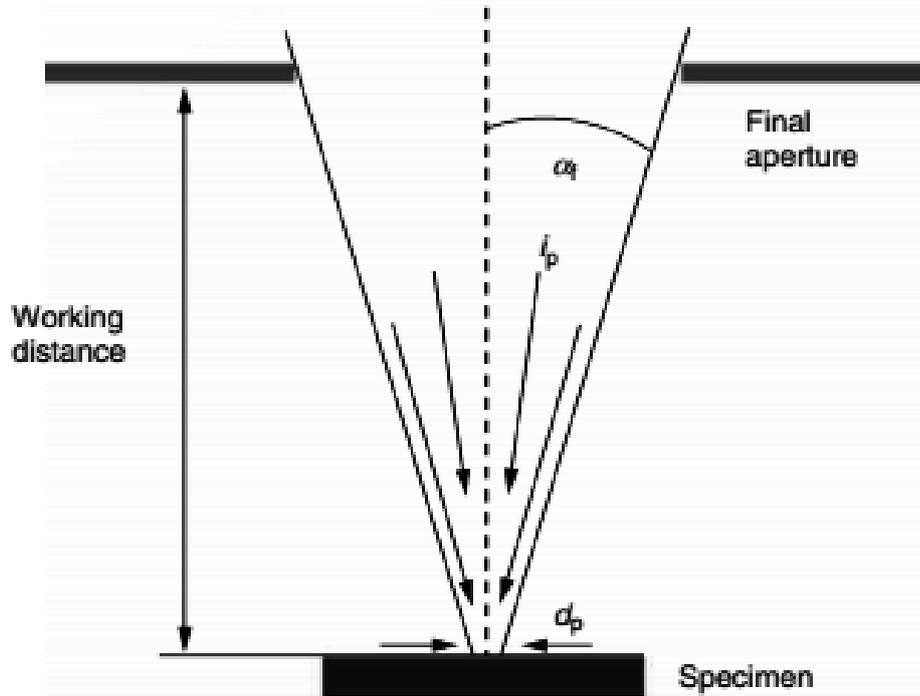


Figure III.3 – Relation entre le diamètre de la sonde, l'angle de convergence et la distance de travail.

La distance de travail et la taille de l'ouverture, illustrées dans la *Figure III.3*, sont les variables opérationnelles qui affectent fortement la profondeur du champ (D_f), qui est liée à la résolution (R) et l'angle de convergence de l'ouverture de l'objectif (α_f) :

$$D_f = \frac{2R}{\tan \alpha_f} \quad (\text{III.27})$$

Il faut savoir que la résolution d'une image *MEB* sur un écran d'affichage est limitée par la taille des pixels de l'écran, ce qui veut bien entendre que le produit de la résolution et du grossissement (M) doit être égale à la taille du pixel.

En admettant que la taille des pixels soit de $100\mu m$, dans ce cas la résolution sur l'écran d'affichage est de $100M^{-1}\mu m$; et qu'aussi l'angle de convergence $\alpha_f \ll 1rad$, ainsi :

$$D_f \approx \frac{200}{\alpha_f M} \quad (\text{III.28})$$

On peut réécrire cette équation pour exprimer la profondeur du champ en fonction du rayon d'ouverture (R_{fap}) et de la distance de travail (WD) :

$$D_f \approx \frac{200WD}{R_{fap}M} \quad (\text{III.29})$$

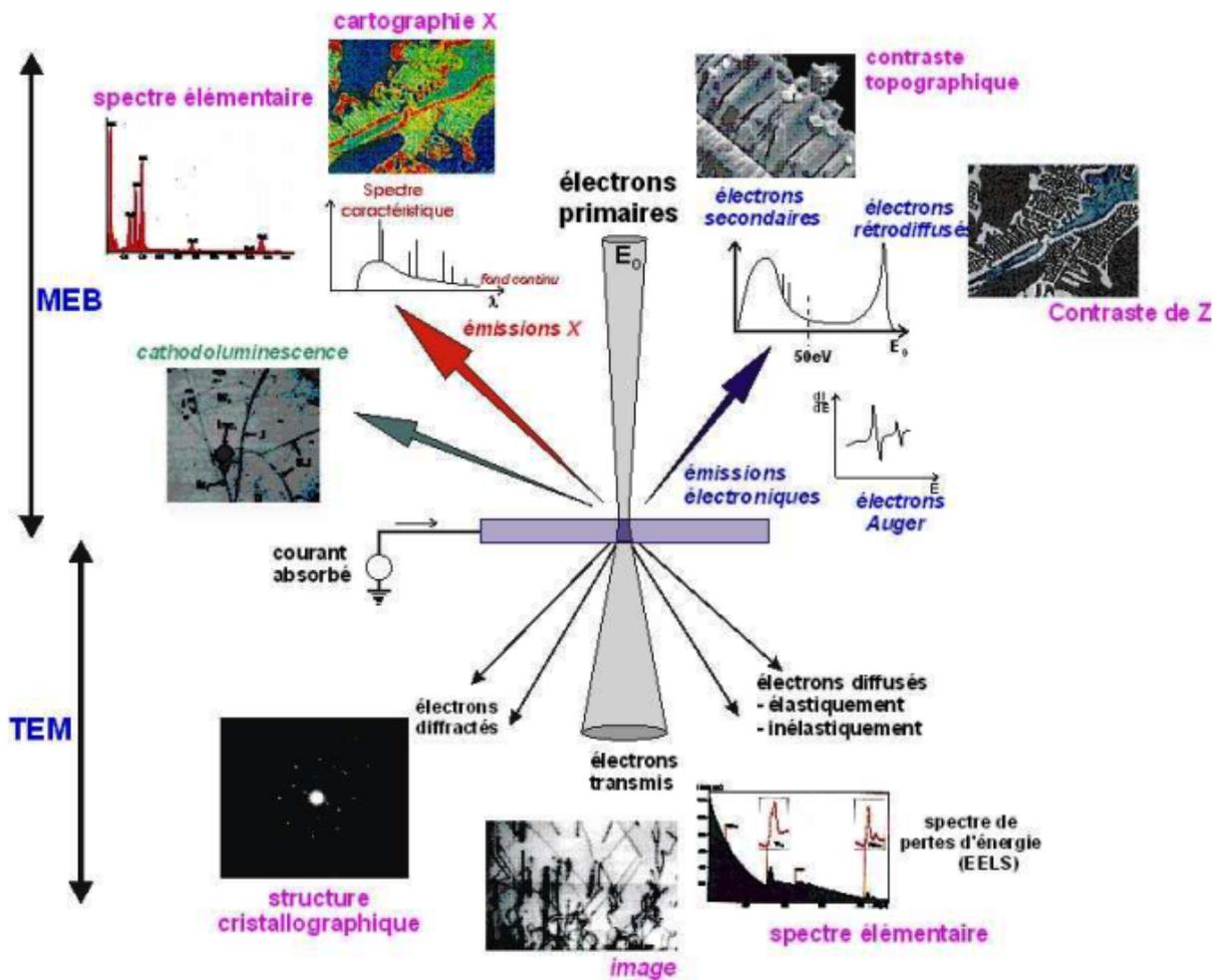


Figure III.4 – Interactions électrons-matière sur une cible mince[3]

IV.1 Introduction

Afin de connaître la masse nécessaire d'une substance chimique à utiliser, on s'appuie sur la relation suivante :

$$\rho = \frac{m}{V} = CM \implies m = VCM \quad (\text{IV.1})$$

L'eau bidistillée sera utilisée comme solvant, et pour ce qui est du soluté une erreur de $\pm 0,01g$ au plus en pesée est tolérée. A la fin de chaque manipulation :

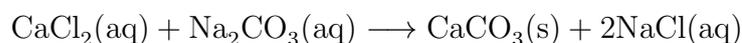
- ◆ On extrait la poudre précipitée en versant la solution sur du papier filtre tout en mettant en marche la pompe à vide électrique.
- ◆ Si les particules restent en suspension dans ce cas on utilise la centrifugeuse puis on extrait la poudre accumulée sur les parois du tube à centrifuger sur du papier filtre.

Ensuite, dans les deux situations on pose le papier filtre sur un verre de montre (étiqueté) qu'on mettra à l'intérieur de l'étuve de séchage durant plus de $24h$ à $65^{\circ}C$.

Après cela, on récupère nos échantillons sous forme de poudre dans les tubes ou micro-tubes stériles (étiquetés), afin de les caractériser.

IV.2 Synthèse des nanoparticules de Carbonate de Calcium

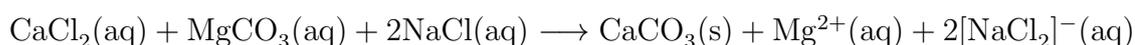
Tout d'abord, on commence par le procédé de la Calcite dont la synthèse consiste à mélanger deux solutions aqueuses, l'une composée de CaCl_2 ($50ml$; $3M/l$) et l'autre de Na_2CO_3 ($450ml$; $1M/l$), sous agitation à $33^{\circ}C$ durant une période de $20min$. L'équation chimique illustrant cette réaction est :



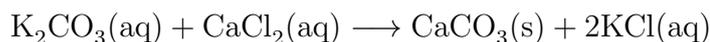
Ensuite, vient le procédé d'Aragonite où on synthétisera six échantillons en mettant en œuvre le facteur de température, trois d'entre eux en absence des ions Mg^{2+} et les trois autres en leurs présences.

De ce fait, on prépare deux solutions mère à 600ml de volume chacune, l'une contenant du CaCl_2 (0,1M/l) et l'autre du Na_2CO_3 (0,4M/l). À partir desquelles on synthétise trois solutions de 200ml composés de CaCl_2 (100ml ; 0,1M/l) et de Na_2CO_3 (100ml ; 0,4M/l) chacune. Les solutions sont agitées durant 25min à 29°C, la deuxième à 70°C et la troisième à 90°C.

Cependant, on prépare trois autres solutions de 200ml composés de Na_2CO_3 (100ml ; 0,4M/l) et de MgCl_2 (100ml ; 0,1M/l) chacune qui seront sous agitation, auxquelles on rajoute du CaCl_2 (100ml ; 0,1M/l) pour chacune, puis on les laisse agitées durant 25min à 29°C, 70°C et 90°C respectivement. Les équations chimiques illustrant ces réactions sont :



La Vaterite a été synthétisée par deux méthodes, la première en mélangeant une solution composée de CaCl_2 (50ml ; 3M/l) avec une autre solution composée de K_2CO_3 (450ml ; 1M/l) sous agitation à 33°C durant 20min. L'équation chimique illustrant cette réaction est :



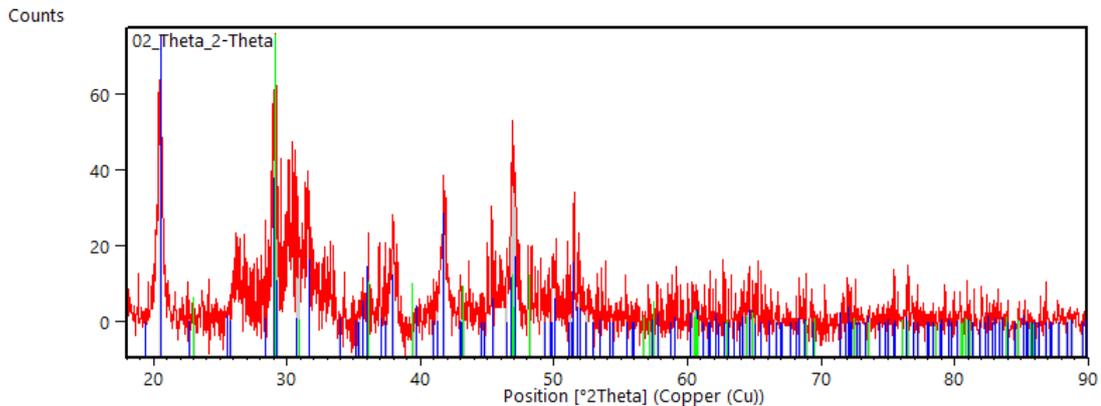
Le deuxième échantillon est obtenu en mélangeant une solution constituée de CaCl_2 (50ml ; 0,1M/l) avec une autre solution de Na_2CO_3 (50ml ; 0,4M/l) aussi sous agitation à 35°C et durant 20min.

IV.3 Caractérisation des échantillons

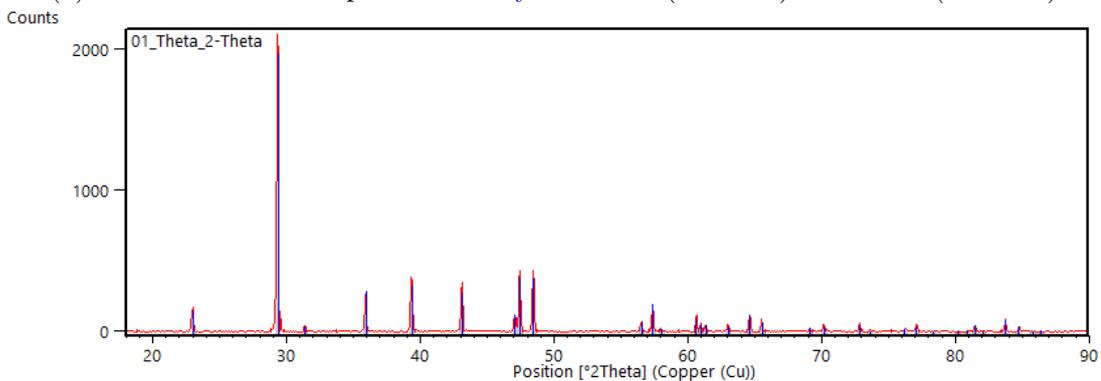
Uniquement la Diffraction des Rayons X sur Poudres (DRXP)¹ a été utilisée comme technique de caractérisation, et le traitement des données s'effectuera à l'aide des logiciels suivants : (i) PANalytical HighScore [31] pour l'étude qualitative ; (ii) Maud[44] pour l'étude quantitative ; et (iii) Vesta[65] pour la visualisation des structures cristallines. L'identification des phases est faite à partir du fichier de la base de données *COD* [20] la plus récente en Janvier 2020, et tout les fichiers *CIF* correspondant aux phases identifiées proviennent de la base de donnée *COD* [19].

IV.3.1 Nanoparticules de Calcite

Dans cet échantillon, une partie a été retirée plus tôt que l'autre (moins de 20h). En observant la *FigureIV.1(a)* qui est le diffractogramme de la partie du premier échantillon, dont le temps de séchage < 20h, les pics de diffraction sont très faibles ce qui nous permet de dire que les phases constitutives ne sont pas assez structurées, l'analyse qualitative de cet échantillon a montré la présence de la Monohydrocalcite et de la Calcite. En revanche, la *FigureIV.1(b)* révèle un diffractogramme dont l'unique constituant est la Calcite, sachant que son pic le plus intense (pic 100%) se manifeste en $2\theta = 29,386^\circ$ et dans le diffractogramme *b* il est à $2\theta = 29,293^\circ$.



(a) Identification de la phase **Monohydrocalcite** (9012073) et **Calcite** (9015066)



(b) Identification de la phase **Calcite** (9009668)

Figure IV.1 – Diffractogrammes avec identification des phases Monohydrocalcite et Calcite

L'affinement Rietveld² du diffractogramme *b* où la Calcite a été identifiée comme unique phase,

1. Le temps d'analyse des échantillons a été de 10 – 15min.

2. La courbe noire est celle observée, quand à la courbe rouge est celle calculée.

réalisé avec un fond continu représenté avec un polynôme d'ordre 4 et 10 itérations est clairement représenté sur la *FigureIV.2*, où on remarque une appréciable qualité des facteurs de mérite entre la courbe observée et calculée.

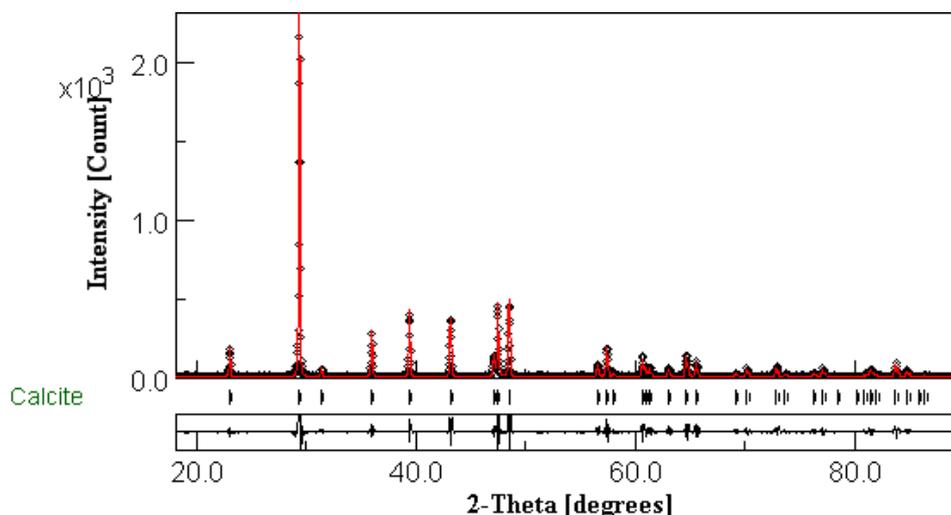


Figure IV.2 – Diffractogramme avec l'affinement Rietveld de la phase Calcite

La *FigureIV.3–(a)* représente la maille élémentaire de la phase Calcite affinée ayant une structure Trigonal³ (Rhomboédrique), appartenant au groupe d'espace $R - 3c$ avec une densité de $\rho_{Calcite} = 2,71g \cdot cm^{-3}$ et dont les paramètres de maille sont :

$$a = b = 4,9904(6)\text{\AA} ; c = 17,077(3)\text{\AA} ; \alpha = 90^\circ ; \beta = 90^\circ ; \gamma = 120^\circ$$

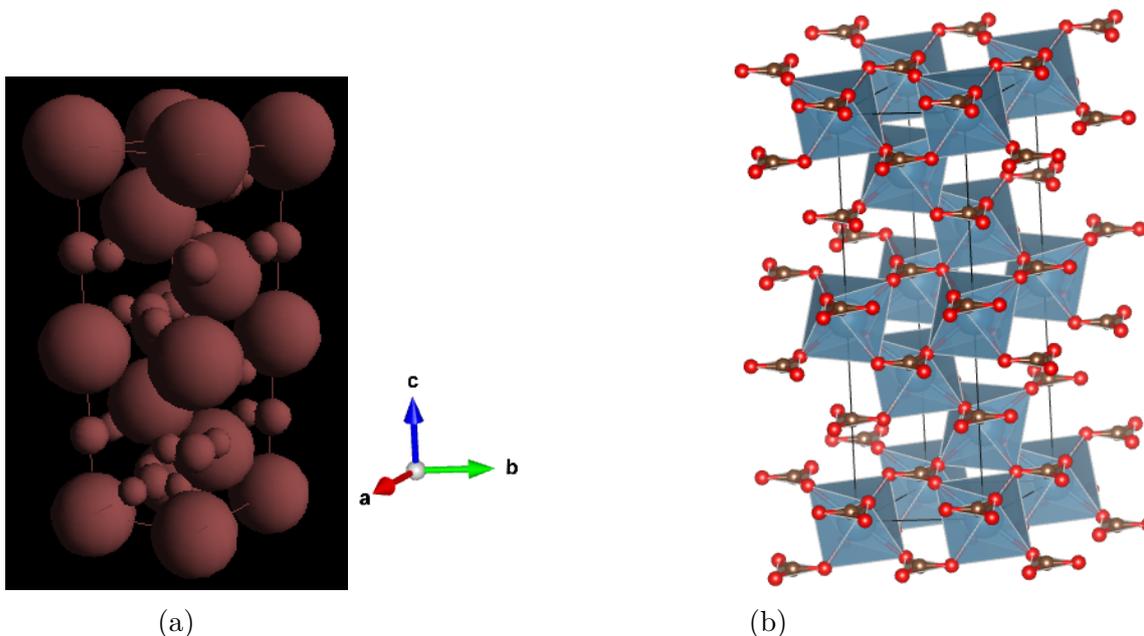


Figure IV.3 – Structure de la phase Calcite ($Ca_6C_6O_{18}$) : Calcium ; Oxygène ; Carbon

La forme polyédrale de cette maille est observée sur la *FigureV.3–(b)*, où on remarque la présence d'octaèdres dont le Calcium est l'atome central avec une symétrie O_h et des plans triangulaires dont

3. Le système trigonal est parfois considéré comme une subdivision du système hexagonal.

le Carbone est l'atome central, dans les deux cas les atomes d'oxygène se situent au sommet ce qui fait qu'ils englobent les atomes centraux.

Dans le diffractogramme (a) de la *FigureIV.1*, l'apparition de la Monohydrocalcite est due à la présence de molécules d'eau (H_2O) car cet échantillon a subi une courte durée de séchage, ces molécules sont aussi la cause du bruit de fond qui se manifeste et les raies de diffraction qui sont assez faible et noyées dans le bruit de fond.

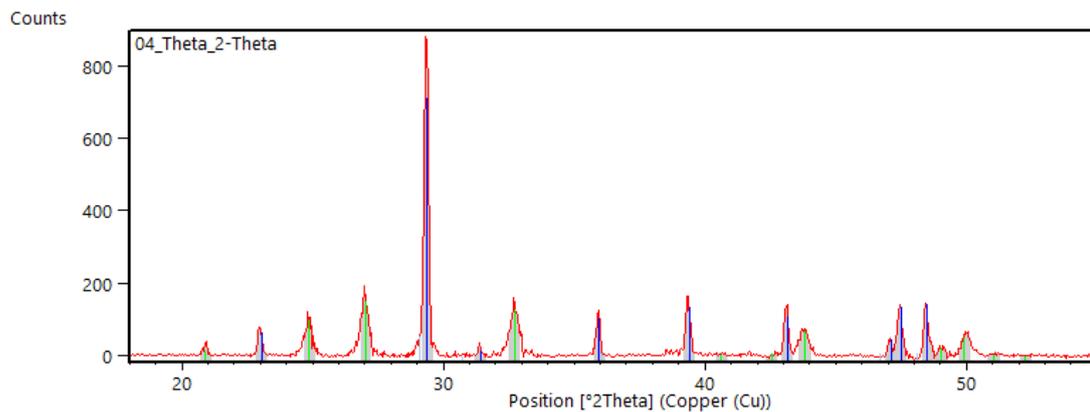
Les structures cristallines de ces phases ont été déterminées expérimentalement par Swainson et Hammond [60, 61], qui ont utilisé la technique de diffraction des neutrons sur poudre. Il a été constaté que l'Ikaite se cristallise dans le système monoclinique et appartient au groupe d'espace $C2/c$, quant à la Monohydrocalcite elle cristallise dans le système hexagonal et appartient au groupe d'espace $P3_1$ [12].

Ces phases hydratées sont considérées comme étant des phases de prénucléation ou bien intermédiaires à la formation des phases anhydres. D'ailleurs, un faible pourcentage massique de Calcite a été identifié, qui dans la suite après un séchage de plus de 24h devenue la phase majoritaire.

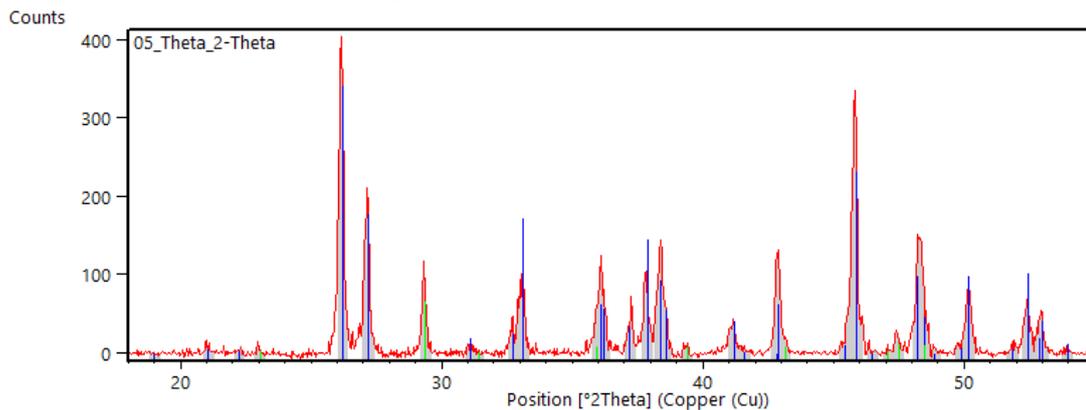
IV.3.2 Nanoparticules d'Aragonite

Échantillons en absence de Mg^{2+}

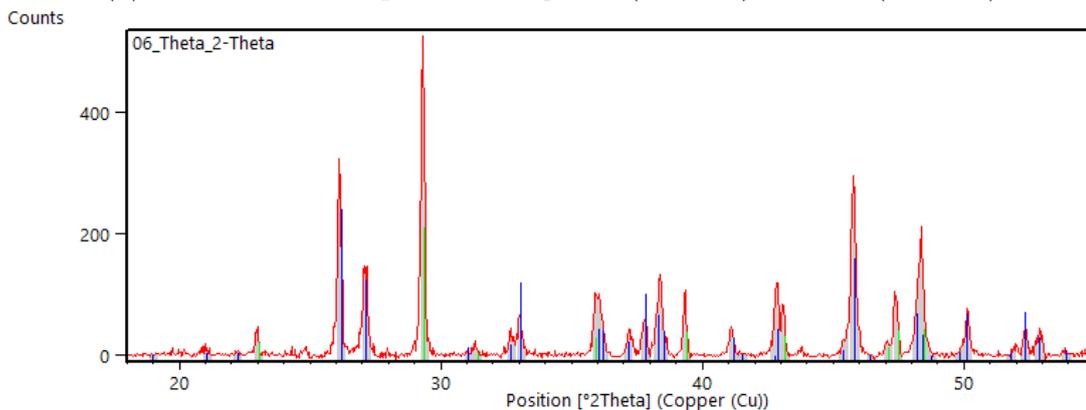
En analysant les diffractogrammes de la *FigureIV.4* correspondant aux échantillons en absence des ions Mg^{2+} , à $29^\circ C$ on a eu de la Vaterite et de la Calcite et une absence totale de l'Aragonite. A $70^\circ C$ et 90° les raies de diffraction sont large, mais ce qui attire notre attention, c'est que l'Aragonite qui est la phase souhaitée est non seulement identifiée mais aussi majoritaire dans les deux cas par rapport à la Calcite. En parlant de l'Aragonite, le pic le plus intense (pic 100%) à $70^\circ C$ se manifeste en $2\theta = 26,217^\circ$ et dans le diffractogramme *b* il est à $2\theta = 26,177^\circ$, et à $90^\circ C$ il se manifeste en $2\theta = 26,193^\circ$ et dans le diffractogramme *c* il est à $2\theta = 26,113^\circ$.



(a) Identification des phases : Calcite (9015390) ; Vaterite (9007475)



(b) Identification des phases : Aragonite (9015893) ; Calcite (9009667)



(c) Identification des phases : Aragonite (9014838) ; Calcite (9015390)

Figure IV.4 – Diffractogrammes en absence de Mg^{2+} avec identification des phases anhydres à : (a) $29^{\circ}C$; (b) $70^{\circ}C$; (c) $90^{\circ}C$

Les résultats de l'affinement Rietveld des diffractogrammes où la phase Aragonite est identifiée comme étant majoritaire dans les échantillons à $70^{\circ}C$ et $90^{\circ}C$, sont représentés sur la *FigureIV.5*. Sur la partie (a) de cette figure l'Aragonite et la Calcite ont une fraction massique de 93% et 6,9(2)% respectivement, et sur la partie (b) de 71% et 28,7(7)% respectivement.

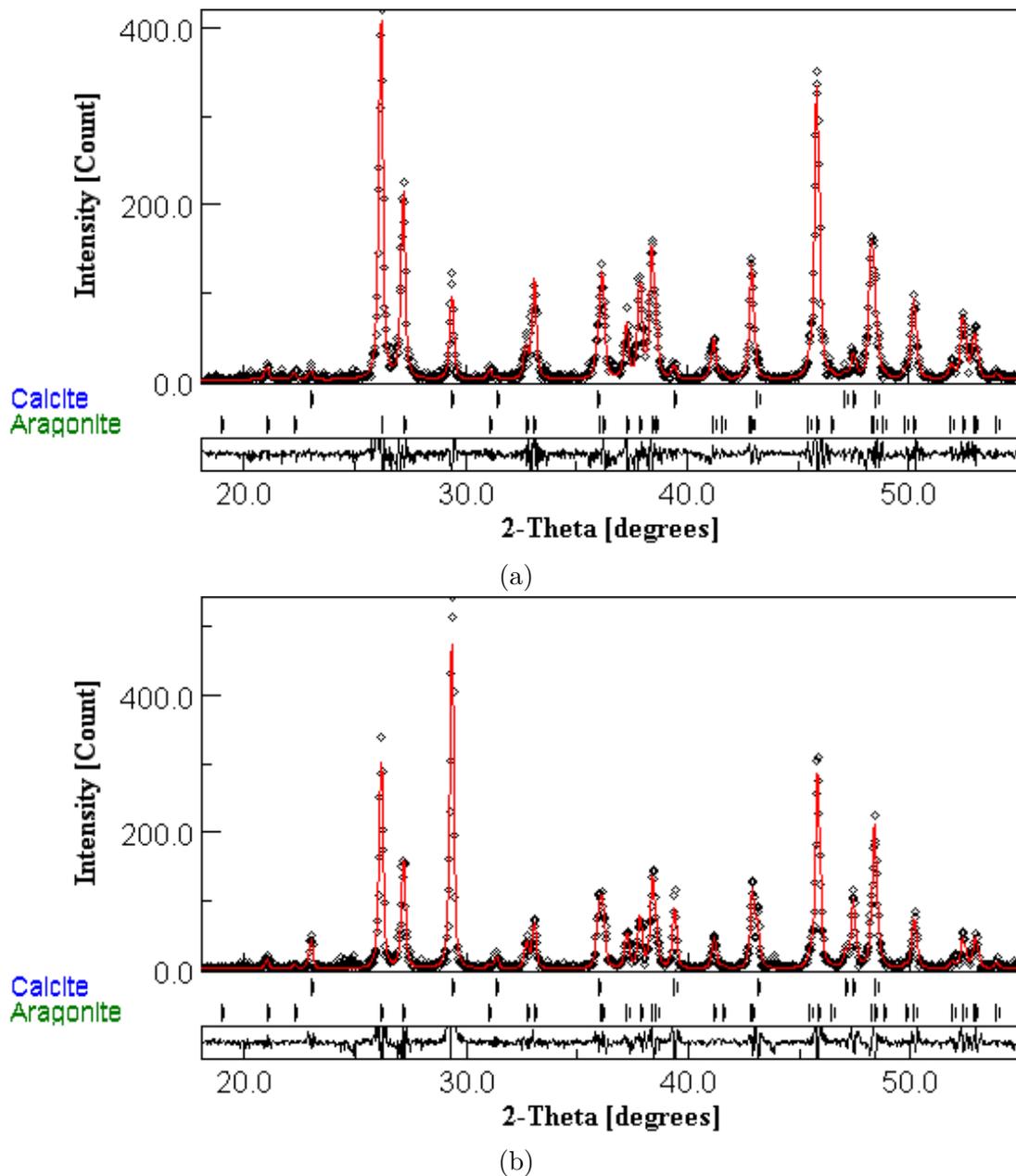


Figure IV.5 – Diffractogrammes en absence de Mg^{2+} avec l'affinement Rietveld à : (a) $70^{\circ}C$; (b) $90^{\circ}C$

La partie (a) de la *FigureIV.6* illustre la cellule élémentaire de la phase Aragonite affinée dans les deux cas de température à $70^{\circ}C$ et $90^{\circ}C$, adoptant une structure Orthorhombique et appartenant au groupe d'espace $Pnma$, dont la densité est $\rho_{Aragonite} = 2,92g \cdot cm^{-3}$ et dont les paramètres de maille sont :

$$70^{\circ}C : a = 4,9630(5)\text{\AA} ; b = 7,9730(9)\text{\AA} ; c = 5,7485(7)\text{\AA} ; \alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$$

$$90^{\circ}C : a = 4.9656(8)\text{\AA} ; b = 7,976(2)\text{\AA} ; c = 5,756(1)\text{\AA} ; \alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$$

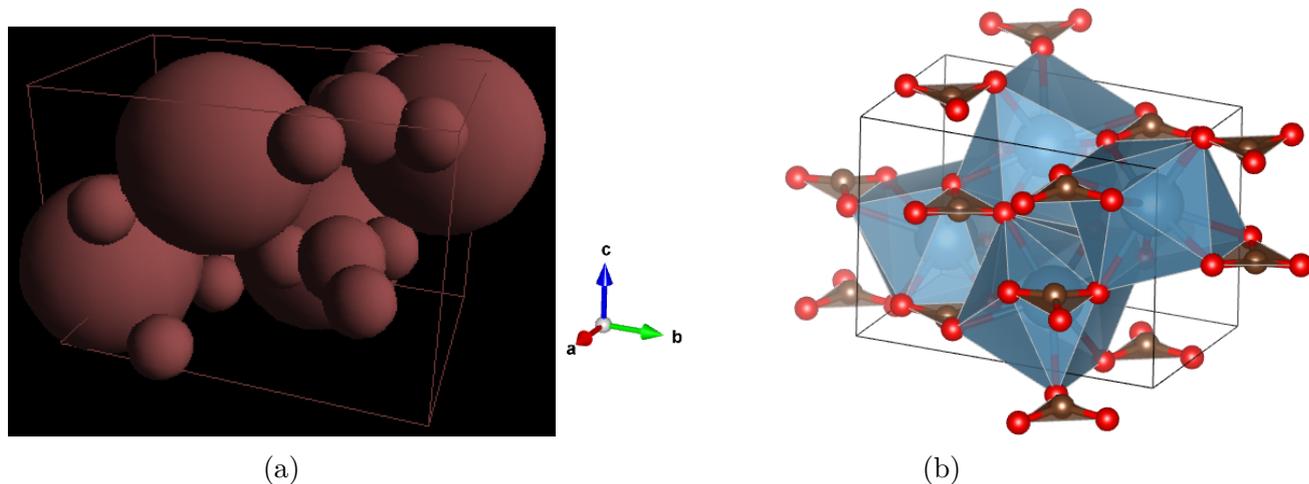


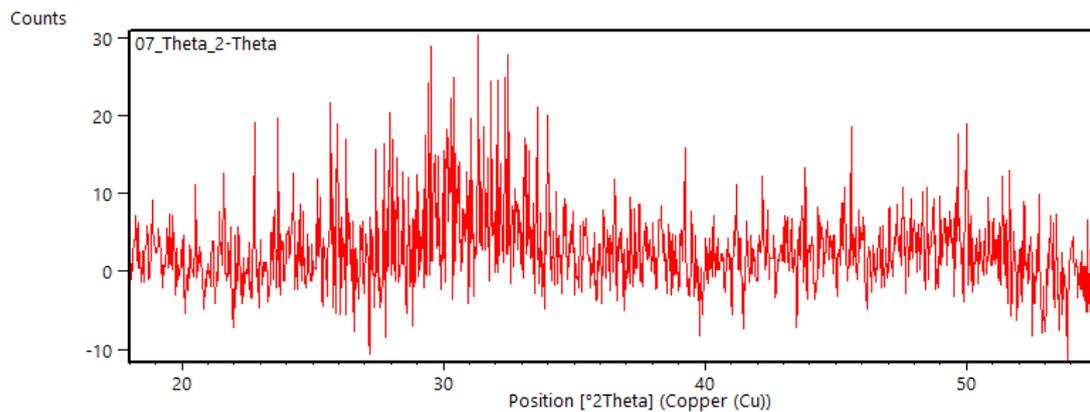
Figure IV.6 – Structures de l’Aragonite ($\text{Ca}_4\text{C}_4\text{O}_{12}$) en absence de Mg^{2+} : Calcium ; Oxygène ; Carbon

Sur la partie (b) de la *FigureIV.6*, on observe la forme en polyèdre de la structure cristalline de l’Aragonite, où on remarque des dodécaèdres de symétrie I_h , dont l’atome de Calcium est au centre ainsi que des plans triangulaires dont l’atome de Carbone est au centre.

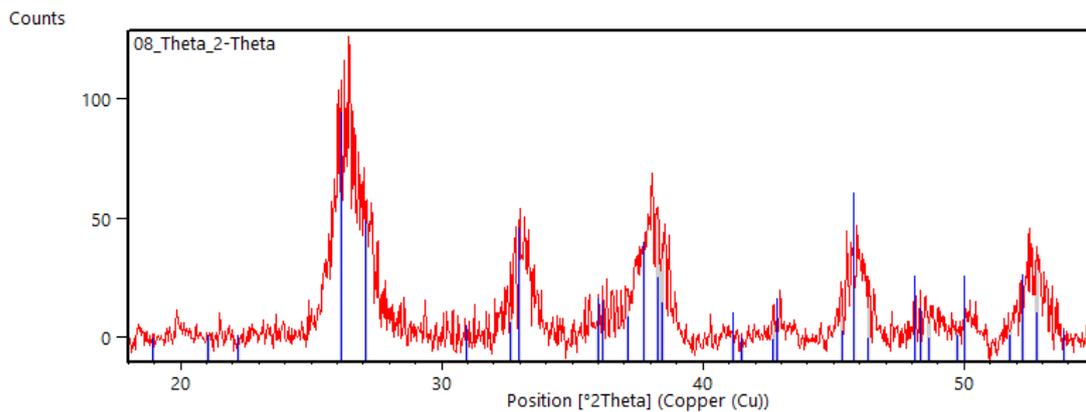
Échantillons en présence de Mg^{2+}

Selon la *FigureIV.7*, le diffractogramme obtenu sur un échantillon synthétisé à $T = 29^\circ\text{C}$ montre que l’échantillon en poudre possède une structure amorphe. Toutefois, aux températures supérieures les deux diffractogrammes sont quasi-identique en ayant de larges pics de diffraction, avec l’identification de la phase Aragonite et une absence de la Vaterite et même de la Calcite.

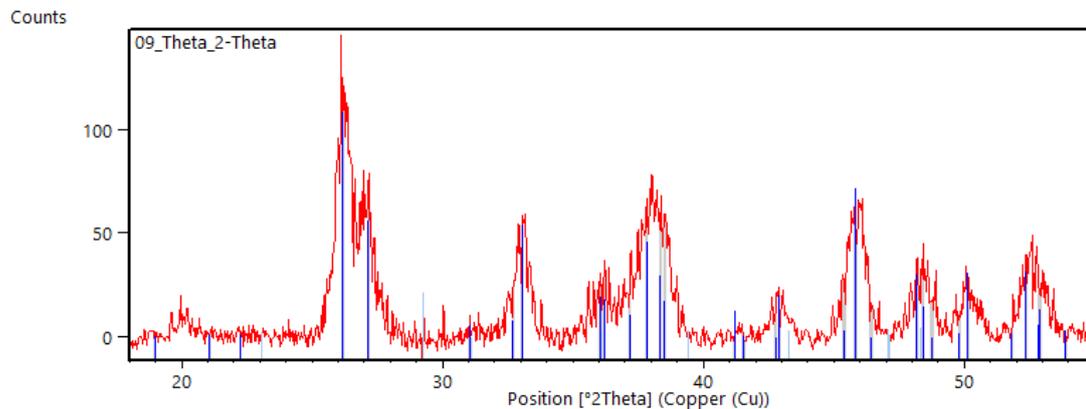
Pour les diffractogrammes de la *FigureIV.7*, concernant l’Aragonite, le pic le plus intense (pic 100%) à 70°C se manifeste en $2\theta = 26,153^\circ$, sur la partie *b* il est à $2\theta = 26,251^\circ$, et à 90°C il se manifeste en $2\theta = 26,187^\circ$, sur la partie *c* il est à $2\theta = 26,049^\circ$.



(a) Diffractogramme à 29°C



(b) Identification de la phase Aragonite (9016223)



(c) Identification de la phase Aragonite (9016526)

Figure IV.7 – Diffractogrammes en présence de Mg^{2+} avec identification des phases à : (a) 29°C ; (b) 70°C ; (c) 90°C

La Figure IV.8 illustre l'affinement Rietveld des diffractogrammes où la phase Aragonite est identifiée à 70°C et 90°C. Dans les deux cas on remarque bien que dans la gamme de $2\theta = 19^\circ - 23^\circ$ y'a une mauvaise qualité des facteurs de reliabilités entre la courbe observée et calculée, contrairement au reste de la gamme où l'accord entre les deux courbes est assez acceptable.

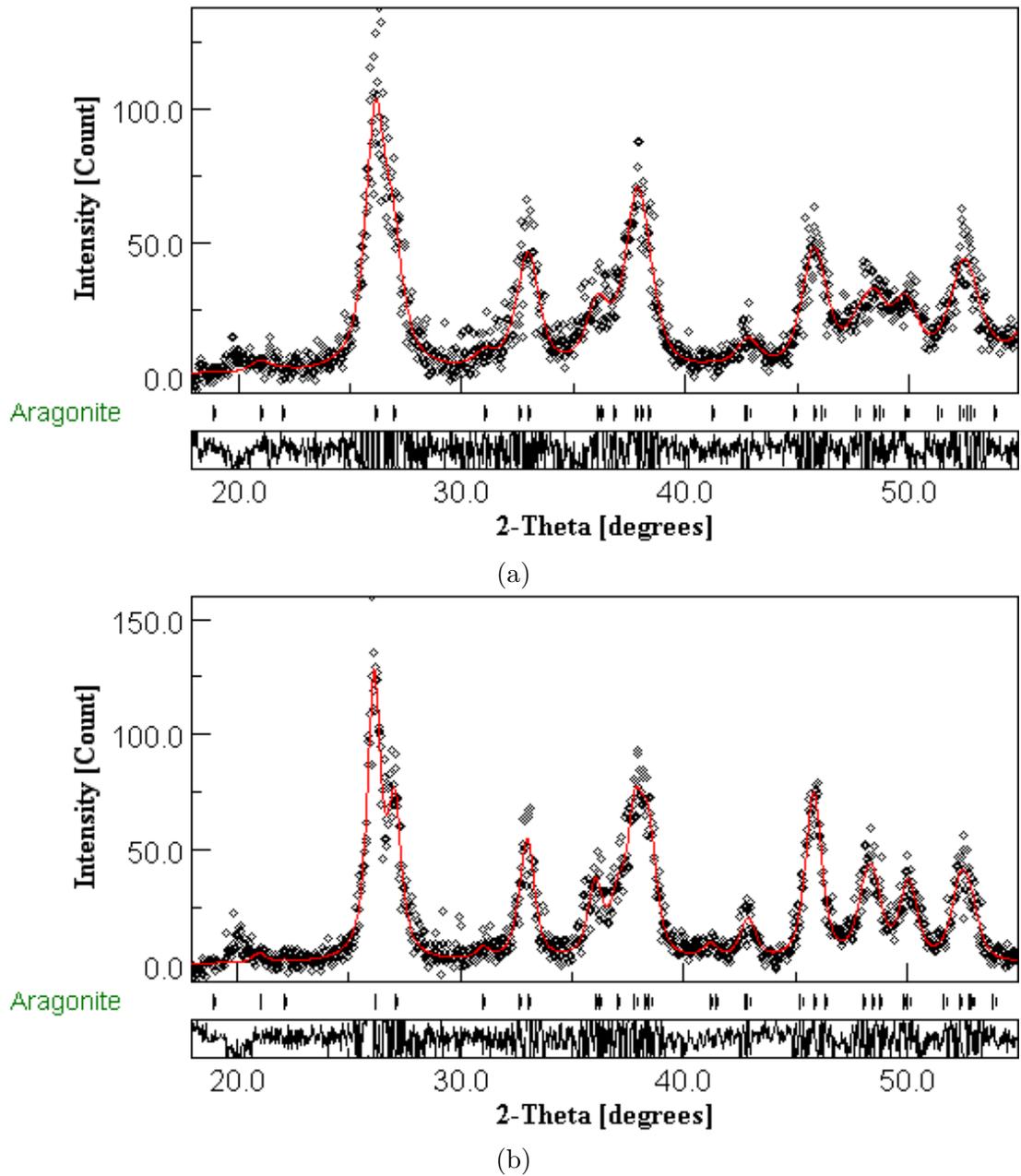


Figure IV.8 – Diffractogrammes en présence de Mg^{2+} avec l’affinement Rietveld à : (a) $70^{\circ}C$; (b) $90^{\circ}C$

Pour ce qui est de la structure cristalline et polyédrale, les deux phases d’Aragonite identifiées en présence d’ions Mg^{2+} possèdent les mêmes structures que celles identifiées en absence de ces ions et appartiennent aussi au même groupe d’espace que celles-ci, dont la densité est $\rho_{Aragonite}(70^{\circ}C) = 2,9g \cdot cm^{-3}$ et $\rho_{Aragonite}(90^{\circ}C) = 2,91g \cdot cm^{-3}$, à savoir que les paramètres de maille en présence de Mg^{2+} sont comme suite :

$$\begin{aligned}
 70^{\circ}C : a &= 4,947(5)\text{\AA} ; b = 8,07(1)\text{\AA} ; c = 5,750(5)\text{\AA} ; \alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ} \\
 90^{\circ}C : a &= 4,956(3)\text{\AA} ; b = 8,013(5)\text{\AA} ; c = 5,758(3)\text{\AA} ; \alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}
 \end{aligned}$$

En s’intéressant aux échantillons en absence et en présence des ions Mg^{2+} , on peut en conclure que l’Aragonite a tendance à se former aux hautes températures, plus précisément dans notre cas aux alentours de $70^{\circ}C$ et $90^{\circ}C$, surtout dans le cas du diffractogramme en absence de Mg^{2+} à $70^{\circ}C$ dont l’Aragonite est très majoritaire, où on peut dire qu’on a obtenue de l’Aragonite pure.

Une analyse qualitative avancée (en terme de restrictions) de ces diffractogrammes à 70°C et 90°C , a révélée la présence de petites fractions massiques de Dolomite ($\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$) se cristallisant dans la structure Trigonale et appartenant au groupe d'espace $R-3$, ainsi que de la Huntite ($\text{Mg}_3\text{Ca}(\text{CO}_3)_4$) ayant une structure Trigonale aussi et appartenant au groupe d'espace $R32$ [28].

D'un point de vue de la formation des phases, les ions Mg^{2+} inhibent la formation de la Vaterite [41], mais aussi de la Calcite [18, 51]. En s'intéressant toujours aux diffractogrammes (b) et (c) de la *FigureIV.8*, la prédominance de l'Aragonite, la forme ainsi que l'élargissement des pics est dû à la présence des ions Mg^{2+} qui adoptent un comportement interstitiel, tout en s'incrustant sur les différents sites du réseau cristallin ou bien plus exactement à l'intérieure de la cellule unitaire, en ayant un effet d'élongation des paramètres de maille. Autrement dit, cela revient au fait que les ions Mg^{2+} ont un impact sur la croissance des cristaux par adsorption sur la surface de la Calcite ou incorporation dans sa structure [36].

IV.3.3 Nanoparticules de Vaterite

En observant le diffractogramme de la *FigureIV.9*, on remarque clairement que les phases anhydres du CaCO_3 coexistent au sein de cet échantillon, dont l'Aragonite est majoritairement présente.

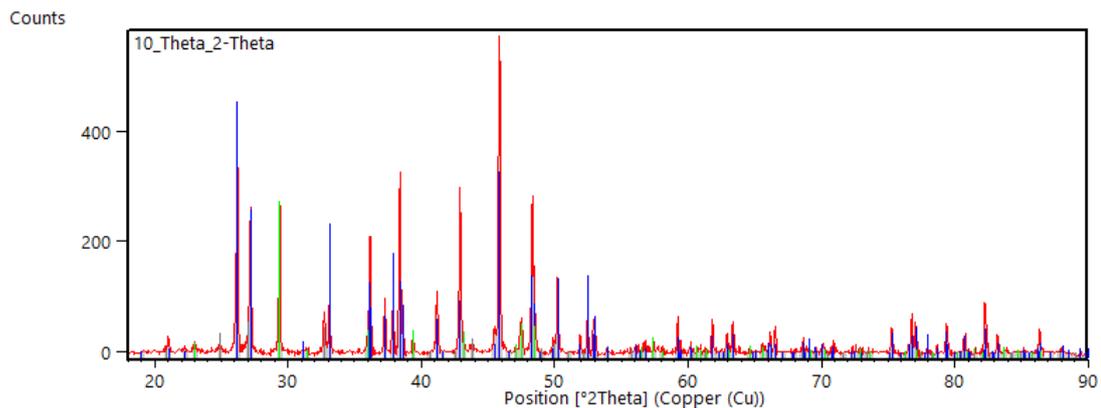


Figure IV.9 – Diffractogramme avec identification des phases : [Aragonite](#) (9013799); [Calcite](#) (9009667); [Vaterite](#) (9007475)

Sur la *FigureIV.10*, le diffractogramme possède des pics de diffractions qui apparaissent clairement mais qui sont assez larges avec un léger bruit de fond. L'analyse qualitative nous a permis d'identifier la Vaterite et la Calcite. Sachant que pour la Vaterite, le pic le plus intense (pic 100%) se situe en $2\theta = 27,037^{\circ}$ et dans ce diffractogramme il est à $2\theta = 26,013^{\circ}$.

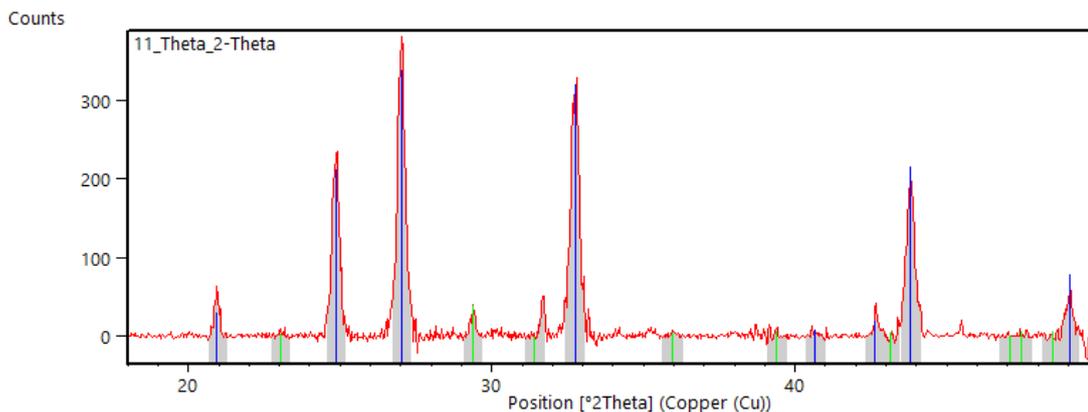


Figure IV.10 – Diffractogramme avec identification des phases : Vaterite (9015898) ; Calcite (9009668)

La *FigureIV.11* illustre l’affinement Rietveld du diffractogramme de la *FigureIV.10* où la phase Vaterite est identifiée comme majoritaire. On observe clairement une bonne qualité des facteurs de fiabilité entre la courbe observée et calculée, mise à part dans les deux gammes de $2\theta = 31^\circ - 32^\circ$ et $2\theta = 38^\circ - 43^\circ$ dont les courbes ne sont pas en très bon accord. Les fractions massiques établies par l’analyse quantitative pour la Vaterite et la Calcite sont de 98% et 2,1(1)% respectivement.

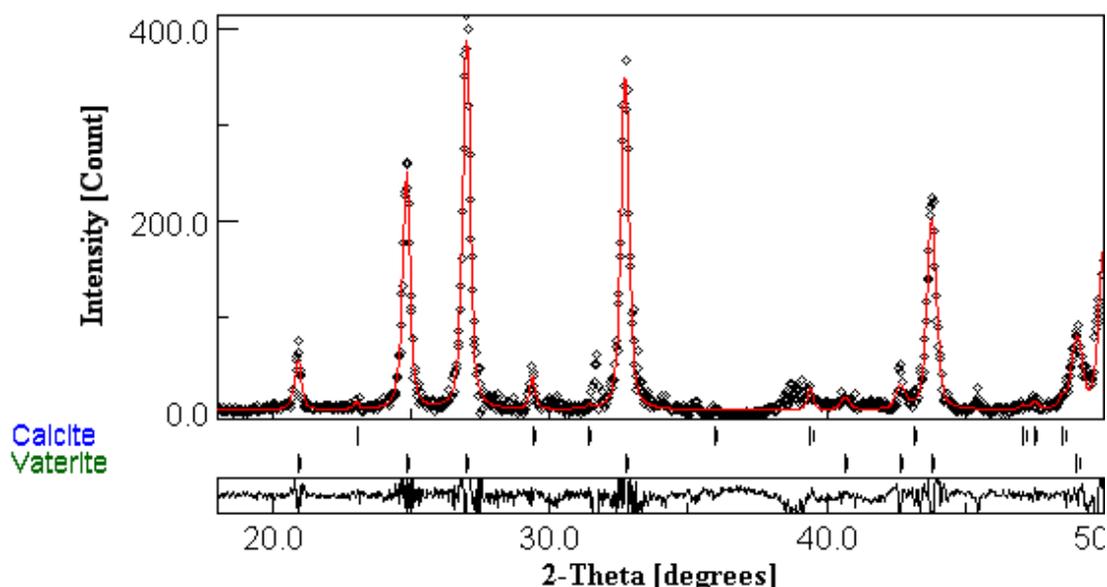


Figure IV.11 – Diffractogramme avec l’affinement Rietveld

La maille élémentaire de la phase Vaterite identifiée dans cet échantillon comme majoritaire et affinée est illustrée sur la partie (a) de la *FigureIV.12*, adoptant une structure hexagonale et appartenant au groupe d’espace $P6_3/mmc$, avec une densité de $\rho_{Vaterite} = 2,65g \cdot cm^{-3}$ et dont les paramètres de maille sont :

$$a = b = 4,1332(8)\text{\AA} ; c = 8,474(2)\text{\AA} ; \alpha = \beta = 90^\circ ; \gamma = 120^\circ$$

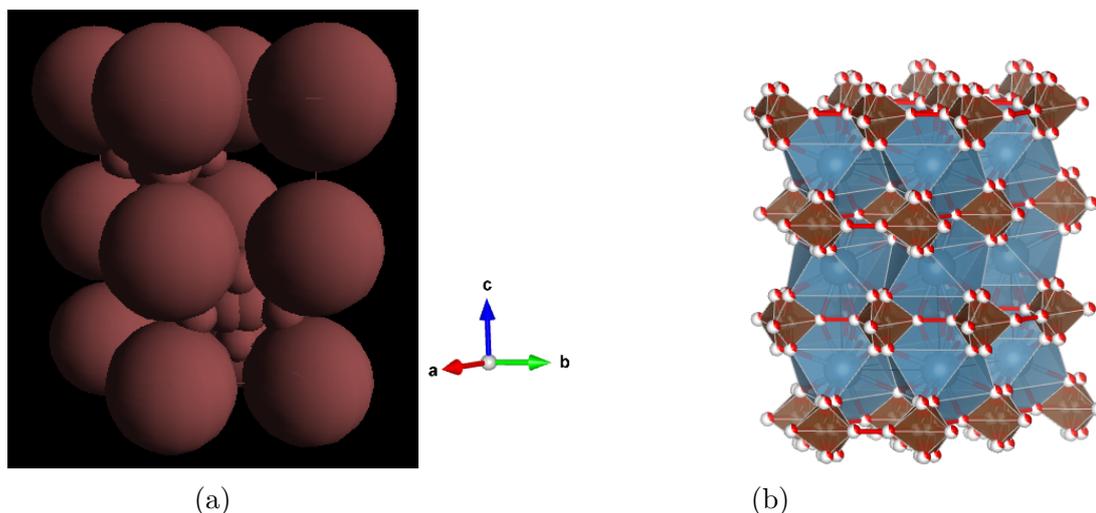


Figure IV.12 – Structure de la Vaterite ($\text{Ca}_2\text{C}_2\text{O}_6$) : Calcium ; Oxygène ; Carbon

Dans le diffractogramme illustré sur la *FigureIV.9*, l'utilisation du K_2CO_3 était dans le but d'avoir la Vaterite [38] comme phase pré-dominante, mais selon les conditions de synthèse c'est plutôt l'Aragonite qui a été identifiée comme telle. Ce qui nous laisse à penser qu'en adaptant certaines conditions la Vaterite sera majoritaire d'une part, et d'autre part en gardant les mêmes proportions et conditions les ions K^+ ont presque une excellente influence sur la formation de l'Aragonite.

En revanche, selon le diffractogramme de la *FigureIV.10*, les conditions de synthèse étaient presque parfaites pour la Vaterite qui est majoritaire avec une fraction massique de 98% par rapport à la Calcite, ce qui nous permet d'en conclure qu'on a presque obtenu de la Vaterite pure.

Pour un même procédé expérimental on conclut que la température joue un rôle considérable sur la formation des phase cristallines, ce qui est clairement illustré dans la *FigureIV.13* :

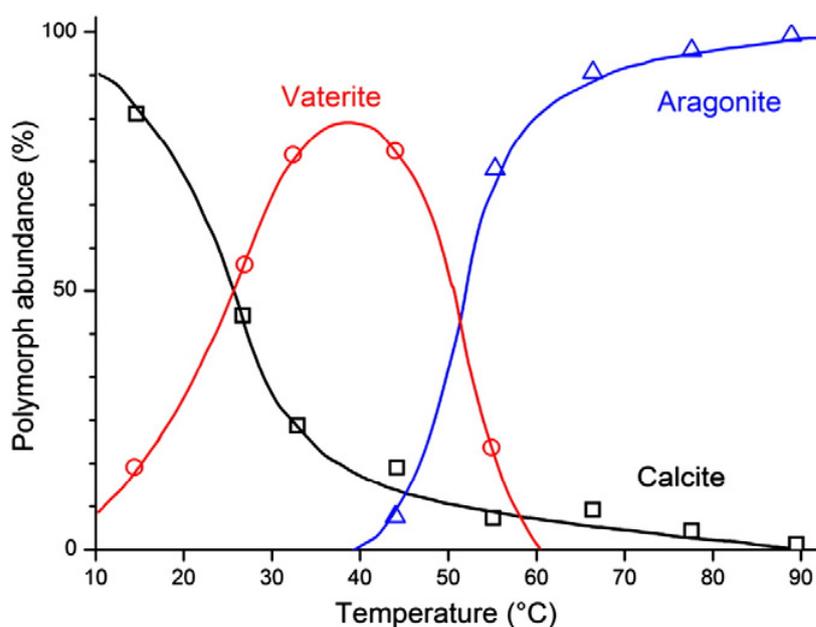


Figure IV.13 – Abondance des phases cristallines anhydre du Carbonate de Calcium en fonction de la température [64].

IV.3.4 Discussions

Les résultats des paramètres d'affinement des diffractogrammes correspondant aux différentes phases du Carbonate de Calcium identifiées, sont contenues dans le *TableauIV.1* :

Tableau IV.1 – Paramètres d'affinement correspondant aux nanoparticules de Carbonate de Calcium

		<i>sig</i>	<i>Rwp</i> (%)	<i>Rb</i> (%)	<i>Rexp</i> (%)
Calcite		1,9790964	44,064606	27,366245	22,26501
Aragonite sans Mg²⁺	70°C	1,1340747	21,510595	15,298511	18,967531
	90°C	1,547052	29,43365	19,510748	19,025637
Aragonite avec Mg²⁺	70°C	0,97178364	16,65093	12,641723	17,134401
	90°C	0,94459903	16,306051	12,584339	17,262405
Vaterite		1,2967455	22,469965	15,800719	17,327969

Le *TableauIV.2*, contient les tailles des phases anhydres du Carbonate de Calcium identifiées. On remarque dans ces résultats, d'une part tous les polymorphes anhydres du Carbonate de Calcium qui sont d'ailleurs le sujet de notre travail identifiés comme étant majoritaires, possèdent la particularité d'avoir une taille nanométrique, et d'autre part c'est que ces nanoparticules de Carbonate de Calcium adoptent cette propriété selon les différentes orientations qui leur sont propres, ce qui signifie que ces nanoparticules adoptent un caractère isotrope.

Tableau IV.2 – Taille des nanoparticules du Carbonate de Calcium selon les différentes orientations

<i>Phases cristallines</i>		<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>Cristallites(nm)</i>
Calcite		3	0	0	100 (4)
		0	0	6	
		1	1	3	
		1	1	0	
		2	0	2	
		0	1	2	
Aragonite	0Mg 70°C	2	0	0	88,9 (6)
		0	2	0	
		0	0	2	
		1	1	1	
		1	1	0	
		0	1	1	
	0Mg 90°C	2	0	0	100 (4)
		0	2	0	
		0	0	2	
		1	1	1	
		1	1	0	
		0	1	1	
	Mg 70°C	2	0	0	11,4 (5)
		0	2	0	
		0	0	2	
		1	1	1	
		1	1	0	
		0	1	1	
Mg 90°C	2	0	0	18,0 (4)	
	0	2	0		
	0	0	2		
	1	1	1		
	1	1	0		
	0	1	1		
Vaterite		1	0	0	60 (3)
		0	0	2	
		1	1	2	
		1	1	0	
		1	0	1	

Le graphe de la *FigureIV.14*, nous montre la différence de taille de l'Aragonite, synthétisée en absence et en présence des ions Mg^{2+} à $70^{\circ}C$ et $90^{\circ}C$:

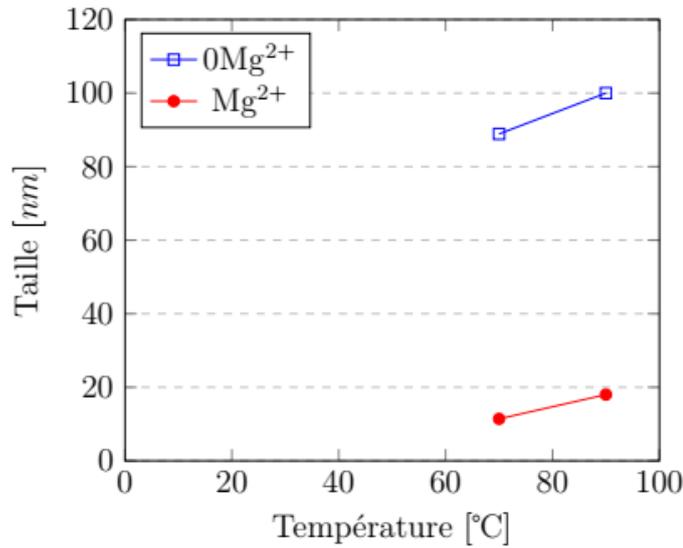


Figure IV.14 – Effet des ions Mg^{2+} sur la taille des nanoparticules d'Aragonite en fonction de la température

Les deux histogrammes de la *FigureIV.15* et *IV.16*, illustrent la fraction massique des polymorphes du Carbonate de Calcium selon les différentes températures, en absence des ions Mg^{2+} ($0Mg$) et en leur présence (Mg), et aussi sous l'effet des ions K^+ (K) :

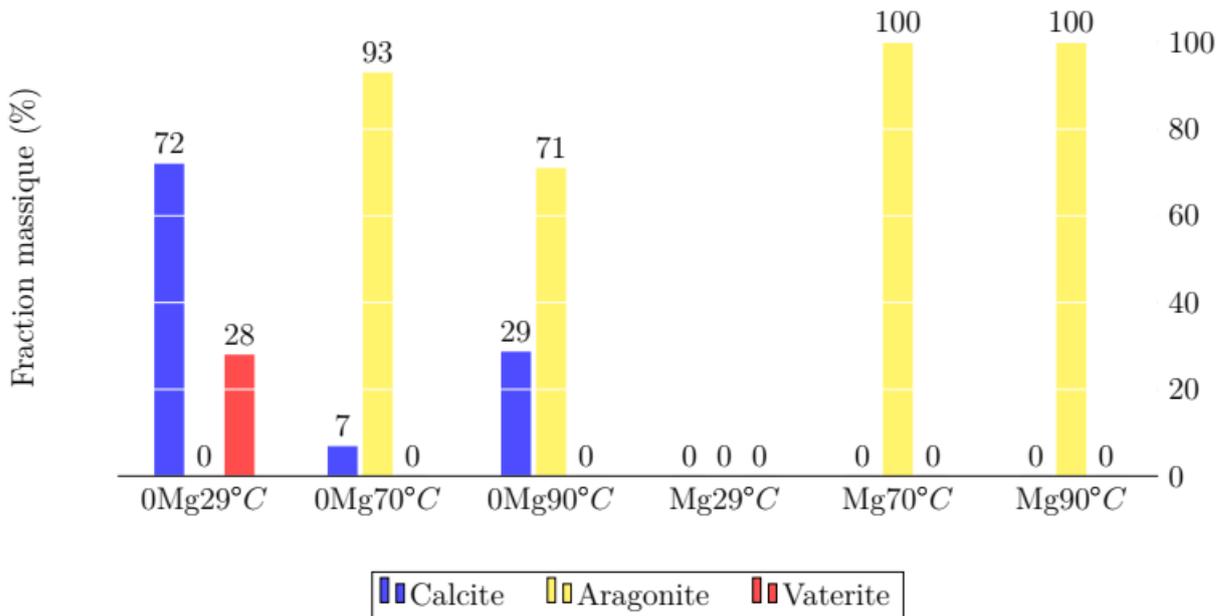


Figure IV.15 – Abondance des polymorphes anhydres selon la température sous l'effet des ions Mg^{2+}

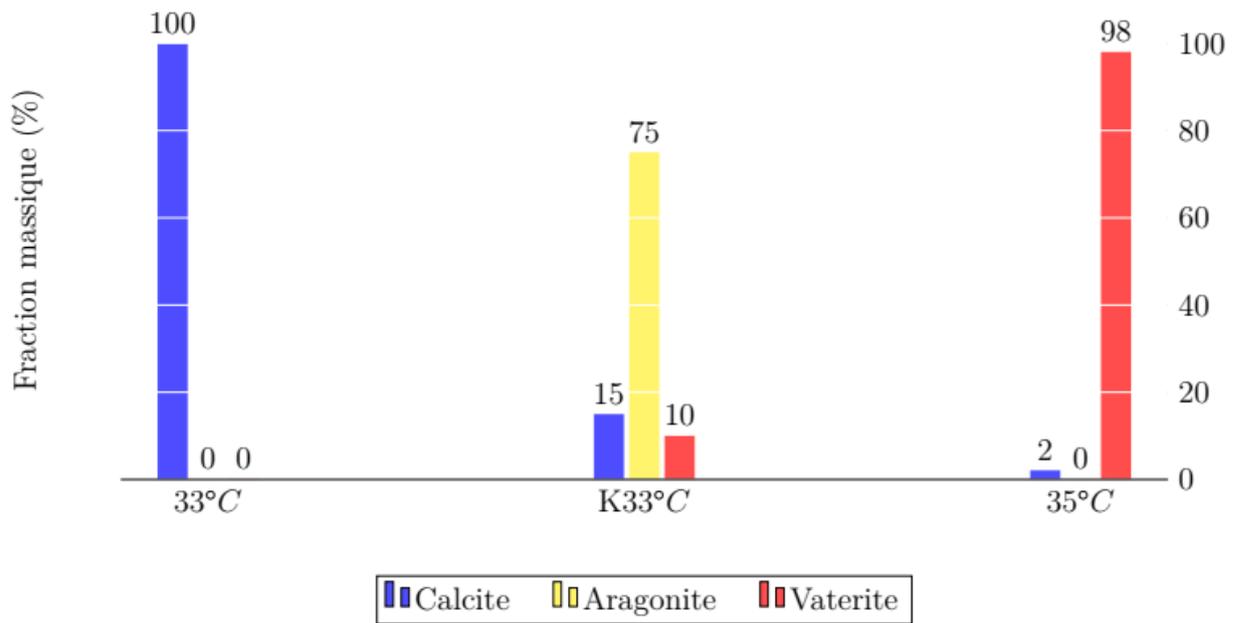


Figure IV.16 – Abondance des polymorphes anhydres selon les différentes températures

En termes de fonctionnalisation, cela revient à connaître les propriétés de ce matériau pour lesquelles il aura tendance à adopter différents comportements face aux conditions des systèmes extérieurs. Autrement dit, une description précise des détails atomiques des structures du CaCO_3 est nécessaire, pour comprendre pleinement leur nucléation, leur sélection polymorphe et leur croissance cristalline dans des conditions à la fois biogéniques et abiotiques.

D'un point de vue énergétique, l'énergie de gap des nanoparticules du CaCO_3 est de $3,87\text{eV}$, et pour ce qui est de la Monohydrocalcite et de l'Ikaite elle est de $5,366\text{eV}$ et $5,069\text{eV}$ respectivement [54, 69]. Ce qui fait que le CaCO_3 est un matériau diélectrique, et en s'intéressant à ses trois polymorphes Calcite, Aragonite et Vaterite on remarque que la cellule élémentaire a la particularité d'être centrosymétrique.

D'un point de vue mécanique, la taille des grains est un facteur important qui conditionne les propriétés mécaniques, sachant que la résistance à la rupture augmente lorsque la taille diminue. Cet effet, déjà connu pour les structures micrométriques est appelé l'effet Hall-Petch, il s'explique par le blocage des dislocations par les grains qui ne peuvent plus se propager dans le matériau, retardant ainsi la rupture. Plus la taille des grains est petite, plus ce blocage est efficace [50].

La nucléation du carbonate de calcium lui-même attire beaucoup d'attention, car des observations récentes suggèrent qu'elle se produit par un mécanisme qui diffère des attentes de la théorie classique de la nucléation [21].

CONCLUSION GÉNÉRALE

Dans ce travail d'initiation à la recherche, il a été question de synthétiser des nanoparticules du Carbonate de Calcium, plus précisément les phases anhydres tel que la Vaterite, l'Aragonite ainsi que la Calcite.

Après avoir synthétisé et caractérisé les échantillons en utilisant la diffraction des rayons X sur poudre, le traitement des données nous a révélé l'obtention des nanoparticules pures de Calcite, d'Aragonite et de Vaterite.

Cependant en termes de température et sans additifs, on a obtenu de la Calcite majoritairement à 29°C et pure à 33°C, de la Vaterite très majoritaire à 35°C, et aussi de l'Aragonite à 70°C et 90°C. Et en prenant en compte l'effet des ions Mg^{2+} , ces derniers comme le montre plusieurs expériences, ont un effet inhibiteur sur la formation de la Calcite et de la Vaterite, et favorisent fortement la formation des nanoparticules d'Aragonite.

Pour ce qui est des perspectives d'application, on a une large gamme de choix pour les nanoparticules du Carbonate de Calcium. Dans le domaine médical par exemple, les nanoparticules de Vaterite est un candidat idéal pour la préparation d'un système d'encapsulation et d'administration des médicaments pour sa grande surface et sa rapidité d'action, les nanoparticules d'Aragonite ont également été développées comme vecteur de médicaments pour la réparation des os et l'ingénierie tissulaire en raison de ses grandes propriétés biocompatibles, et pour les nanoparticules de Calcite sa stabilité thermodynamique et ses propriétés mécaniques en font un système d'administration durable de médicaments contre le cancer .

- [1] British calcium carbonates federation. <http://www.calcium-carbonate.org.uk/calcium-carbonate.asp>.
- [2] Fine chemical creation group calfine. <http://www.calfine.co.jp/en/museum/>.
- [3] Plateforme technologique de caractérisation des matériaux. *UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES*.
- [4] Nanosciences and nanotechnologies : opportunities and uncertainties. *Royal Society and The Royal Academy of Engineering*, 2004.
- [5] Lia Addadi, Sefi Raz, and Steve Weiner. Taking advantage of disorder : amorphous calcium carbonate and its roles in biomineralization. *Advanced Materials*, 15(12) :959–970, 2003.
- [6] Waqar Ahmed, Mark J Jackson, and Mark J Jackson. *Emerging nanotechnologies for manufacturing*. William Andrew, 2009.
- [7] S Blank, M Arnoldi, S Khoshnavaz, L Treccani, M Kuntz, K Mann, G Grathwohl, and M Fritz. The nacre protein perlucin nucleates growth of calcium carbonate crystals. *Journal of microscopy*, 212(3) :280–291, 2003.
- [8] David Brandon and Wayne D Kaplan. *Microstructural characterization of materials*. John Wiley & Sons, 2013.
- [9] Jean-Pierre Brog, Claire-Lise Chanez, Aurelien Crochet, and Katharina M Fromm. Polymorphism, what it is and how to identify it : a systematic review. *Rsc Advances*, 3(38) :16905–16931, 2013.
- [10] C Richard Brundle, Leslie Wilson, Charles A Evans, Shaun Wilson, and Geoff Wilson. *Encyclopedia of materials characterization : surfaces, interfaces, thin films*. Gulf Professional Publishing, 1992.
- [11] Ginger Butcher. *Tour of the electromagnetic spectrum*. National Aeronautics and Space Administration (NASA), 2010.

- [12] G Chahi, D Bradai, and I Belabbas. Structural and elastic properties of CaCO_3 hydrated phases : A dispersion-corrected density functional theory study. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 138 :109295, 2020.
- [13] Pierre Chiquet, Daniel Broseta, and Sylvain Thibeau. Wettability alteration of caprock minerals by carbon dioxide. *Geofluids*, 7(2) :112–122, 2007.
- [14] Andrew G Christy. A review of the structures of vaterite : the impossible, the possible, and the likely. *Crystal Growth & Design*, 17(6) :3567–3578, 2017.
- [15] Jeremy Karl Cockcroft. Course material master index. *School of Crystallography, Birkbeck College, University of London*.
- [16] Lachlan MD Cranswick, Armel Le Bail, Ian Madsen, Andy Fitch, Rudolf Allmann, Carmelo Giacovazzo, Angela Altomare, Jeremy Karl Cockcroft, Rocco Caliendo, Poul Norby, et al. *Powder Diffraction : Theory and Practice*. Royal Society of Chemistry, 2008.
- [17] Laura Crapanzano. *Polymorphism of sulfur : structural and dynamical aspects*. PhD thesis, Université Joseph Fourier - Grenoble I, 2006.
- [18] Kevin J Davis, Patricia M Dove, and James J De Yoreo. The role of Mg^{2+} as an impurity in calcite growth. *Science*, 290(5494) :1134–1137, 2000.
- [19] Base de donnée COD. <http://www.crystallography.net/cod/>.
- [20] Fichier de la base de données COD. <https://www.crystallography.net/cod/archives/2020/PANalytical/>.
- [21] Raffaella Demichelis, Paolo Raiteri, Julian D Gale, and Roberto Dovesi. The multiple structures of vaterite. *Crystal growth & design*, 13(6) :2247–2251, 2013.
- [22] D Nicolas Espinoza and J Carlos Santamarina. Water- CO_2 -mineral systems : Interfacial tension, contact angle, and diffusion—implications to CO_2 geological storage. *Water resources research*, 46(7), 2010.
- [23] E. Kroker F. Wolfgang Tegethoff, J. Rohleder. Calcium carbonate : From the cretaceous period into the 21st century. 2012.
- [24] Richard A Feely, Christopher L Sabine, Kitack Lee, Will Berelson, Joanie Kleypas, Victoria J Fabry, and Frank J Millero. Impact of anthropogenic CO_2 on the CaCO_3 system in the oceans. *Science*, 305(5682) :362–366, 2004.
- [25] Angelo Gavezzotti. A solid-state chemist’s view of the crystal polymorphism of organic compounds. *Journal of pharmaceutical sciences*, 96(9) :2232–2241, 2007.
- [26] JI Goldstein, DE Newbury, P Echlin, DC Joy, and Jr ROMIG. Ad ; lyman, ce ; fiori, c. ; lifshin, e. *Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis : a text for biologists, materials scientists, and geologists*. 2nd. ed. New York, NY : Plenum Press, 1992.

- [27] Joseph Goldstein. *Practical scanning electron microscopy : electron and ion microprobe analysis*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [28] DL Graf and WF Bradley. The crystal structure of huntite, $\text{mg}_3\text{ca}(\text{co}_3)_4$. *Acta Crystallographica*, 15(3) :238–242, 1962.
- [29] René Guinebretière. *X-ray diffraction by polycrystalline materials*. John Wiley & Sons, 2013.
- [30] Daniel C Harris and Michael D Bertolucci. *Symmetry and spectroscopy : an introduction to vibrational and electronic spectroscopy*. Courier Corporation, 1989.
- [31] PANalytical HighScore. <https://www.malvernpanalytical.com/en>.
- [32] Mir Wais Hosseini. Molecular networks. 132, 2009.
- [33] Lee Kabalah-Amitai, Boaz Mayzel, Yaron Kauffmann, Andrew N Fitch, Leonid Bloch, Pupa UPA Gilbert, and Boaz Pokroy. Vaterite crystals contain two interspersed crystal structures. *science*, 340(6131) :454–457, 2013.
- [34] KP Kadam and RP Chavan. Evaluation of various polymorphs by different techniques and their characterization a review. *The International Journal of Engineering and Science (IJES)*, 5(6) :29–34, 2016.
- [35] S Karthika, TK Radhakrishnan, and P Kalaichelvi. A review of classical and nonclassical nucleation theories. *Crystal Growth & Design*, 16(11) :6663–6681, 2016.
- [36] Motoharu Kawano and Tomoaki Maeda. Impact of selenite, arsenate, and silicate oxyanions on the polymorphism and precipitation rate of calcium carbonate minerals in solutions with mg^{2+} ions. *Journal of Crystal Growth*, 535 :125536, 2020.
- [37] Ayumi Koishi. *Carbonate mineral nucleation pathways*. PhD thesis, UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES, 2017.
- [38] Donata Konopacka-Łyskawa. Synthesis methods and favorable conditions for spherical vaterite precipitation : a review. *Crystals*, 9(4) :223, 2019.
- [39] J Il Langford and AJC Wilson. Scherrer after sixty years : a survey and some new results in the determination of crystallite size. *Journal of applied crystallography*, 11(2) :102–113, 1978.
- [40] Peter Larkin. *Infrared and Raman spectroscopy : principles and spectral interpretation*. Elsevier, 2017.
- [41] Armel Le Bail, Salim Ouhenia, and Daniel Chateigner. Microtwinning hypothesis for a more ordered vaterite model. *Powder Diffraction*, 26(1) :16–21, 2011.
- [42] Yang Leng. *Materials Characterization : Introduction to Microscopic and Spectroscopic Methods*. John Wiley & Sons, 2013.

- [43] Claude Leroy and Pier-Giorgio Rancoita. *Principles of radiation interaction in matter and detection*. World Scientific, 2011.
- [44] Maud. <http://maud.radiographema.eu/>.
- [45] Gillian McMahon. *Analytical instrumentation : a guide to laboratory, portable and miniaturized instruments*. John Wiley & Sons, 2008.
- [46] Mindat.
- [47] Stefanos Mourdikoudis, Roger M. Pallares, and Nguyen T. K. Thanh. Characterization techniques for nanoparticles : comparison and complementarity upon studying nanoparticle properties. *The Royal Society of Chemistry; Nanoscale*, 2018.
- [48] Hooshang Nikjoo, Shuzo Uehara, and Dimitris Emfietzoglou. *Interaction of radiation with matter*. CRC press, 2012.
- [49] CO Paiva-Santos, H Gouveia, WC Las, and JA Varela. Gauss-lorentz size-strain broadening and cell parameters analysis of mn doped sno2 prepared by organic route. *Materials Structure*, 6(2) :111, 1999.
- [50] Pierre Papon, Jacques Leblond, and Paul HE Meijer. *Physics of Phase Transitions*. Springer, 2002.
- [51] Woon Kyoung Park, Sang-Jin Ko, Seung Woo Lee, Kye-Hong Cho, Ji-Whan Ahn, and Choon Han. Effects of magnesium chloride and organic additives on the synthesis of aragonite precipitated calcium carbonate. *Journal of Crystal Growth*, 310(10) :2593–2601, 2008.
- [52] Vitalij Pecharsky and Peter Zavalij. *Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials*. Springer Science & Business Media, 2008.
- [53] Rahul Purohit and P Venugopalan. Polymorphism : an overview. *Resonance*, 14(9) :882, 2009.
- [54] SK Rinu, M Abila Jeba Queen, and P Aji Udhaya. Synthesis, structural characterization and antibacterial applications of calcium nanoparticles. *Journal of Advanced Scientific Research*, 11(1), 2020.
- [55] Celso Sant’Anna, Loraine Campanati, Catarina Gadelha, Daniela Lourenco, Letícia Labati-Terra, Joana Bittencourt-Silvestre, Marlene Benchimol, Narcisa Leal Cunha-e Silva, and Wanderley De Souza. Improvement on the visualization of cytoskeletal structures of protozoan parasites using high-resolution field emission scanning electron microscopy (fesem). *Histochemistry and cell biology*, 124(1) :87–95, 2005.
- [56] Surender Kumar Sharma, Dalip Singh Verma, Latif Ullah Khan, Shalendra Kumar, and Sher Bahadar Khan. *Handbook of Materials Characterization*. Springer, 2018.
- [57] S.Nelson. Twinning, polymorphism, polytypism, pseudomorphism. 2013.

- [58] Scott A Speakman. Fundamentals of rietveld refinement, ii. refinement of a single phase. *MIT Center for Materials Science and Engineering*. Available at http://prism.mit.edu/xray/Rietveld_SinglePhase.pdf (accessed November 29, 2011), 2011.
- [59] Scott A Speakman. Estimating crystallite size using xrd. *MIT Center for Materials Science and Engineering*, pages 03–08, 2014.
- [60] Ian P Swainson. The structure of monohydrocalcite and the phase composition of the beachrock deposits of lake butler and lake fellmongery, south australia. *American Mineralogist*, 93(7) :1014–1018, 2008.
- [61] IP Swainson and RP Hammond. Hydrogen bonding in ikaite, caco₃. 6h 2 o. *Mineralogical Magazine*, 67(3) :555–562, 2003.
- [62] P Thompson, DE Cox, and JB Hastings. Rietveld refinement of debye–scherrer synchrotron x-ray data from al₂o₃. *Journal of Applied Crystallography*, 20(2) :79–83, 1987.
- [63] Brian H Toby. R factors in rietveld analysis : how good is good enough? *Powder diffraction*, 21(1) :67–70, 2006.
- [64] Daria B Trushina, Tatiana V Bukreeva, Mikhail V Kovalchuk, and Maria N Antipina. Caco₃ vaterite microparticles for biomedical and personal care applications. *Materials Science and Engineering : C*, 45 :644–658, 2014.
- [65] Vesta. <https://jp-minerals.org/vesta/en/>.
- [66] Jianwei Wang and Udo Becker. Structure and carbonate orientation of vaterite (caco₃). *American Mineralogist*, 94(2-3) :380–386, 2009.
- [67] Yoshio Waseda, Eiichiro Matsubara, and Kozo Shinoda. *X-ray diffraction crystallography : introduction, examples and solved problems*. Springer Science & Business Media, 2011.
- [68] M Wautelet and D Duivivier. The characteristic dimensions of the nanoworld. *European journal of physics*, 28(5) :953, 2007.
- [69] Yunxuan Zhou, Qianli Liu, Mingyu Hu, Gengsen Xu, Ruiju Xu, Xiaoyu Chong, and Jing Feng. Investigation on the stability, electronic, optical, and mechanical properties of novel calcium carbonate hydrates via first-principles calculations. *International Journal of Quantum Chemistry*, 120(10) :e26219, 2020.