



**HAL**  
open science

# Caractérisation physico-chimique de surface des étalons de masse

Zaccaria Silvestri

► **To cite this version:**

Zaccaria Silvestri. Caractérisation physico-chimique de surface des étalons de masse. Analyse de données, Statistiques et Probabilités [physics.data-an]. Conservatoire national des arts et métiers - CNAM, 2005. Français. NNT : . tel-00011235

**HAL Id: tel-00011235**

**<https://theses.hal.science/tel-00011235>**

Submitted on 19 Dec 2005

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# Caractérisation physico-chimique de surface des étalons de masse

## THÈSE

présentée et soutenue publiquement le Lundi 31 octobre 2005

pour l'obtention du

**Doctorat du Conservatoire National des Arts et Métiers**

par

Zaccaria Silvestri

### Composition du jury

<i>Président :</i>	Michel Combarous
<i>Directeur de thèse :</i>	Marc Himbert
<i>Rapporteurs :</i>	Régine Molins Richard Davis
<i>Examineurs :</i>	Jean-Pierre Chevalier Patrick Pinot



## Remerciements

Mon travail de thèse a été réalisé dans l'équipe Masse et Grandeurs Associées de l'Institut National de Métrologie au Conservatoire National des Arts et Métiers. Cette thèse m'a mené dans les moindres recoins du sous-sol du bâtiment Dupin jusqu'aux nouveaux locaux de l'INM à Saint-Denis en passant par l'accès 12 et ses vrillettes, les Algecos de la cour d'Honneur, la porte de Versailles et son salon de la mesure, la rue Gaston Boissier, Trappes, Evry, Dijon, Toulon, la Suisse et Borås en Suède.

Je tiens à remercier M. Marc Himbert, directeur de l'INM et professeur titulaire de chaire, de m'avoir accueilli dans son laboratoire et d'avoir été mon directeur de thèse.

Je tiens à remercier les membres de mon jury et tout particulièrement mes rapporteurs Mme Régine Molins et M. Richard Davis. Je remercie également M. Jean-Pierre Chevalier et M. Patrick Pinot d'avoir bien voulu participer à ce jury en tant d'examineurs. Un grand merci à M. Combarrous d'avoir accepté de présider ce jury.

J'exprime ma gratitude à Patrick Pinot, qui a encadré mon travail de recherche avec patience. Ses nombreuses idées et sa grande disponibilité ont été des atouts déterminants pour faire aboutir ce travail. Pour tout cela et aussi sa grande gentillesse, je lui dis grand merci.

Je remercie également Michel Lecollinet pour ses précieux conseils et ses nombreuses réflexions philosophiques concernant la métrologie, Chouki Zerrouki pour ses conseils concernant la rugosité et Gérard Genevès, chef de projet français de la balance du watt.

Je remercie bien entendu Stéphane Macé (avec qui j'ai partagé un bureau) pour avoir réalisé d'excellentes pièces mécaniques, de m'avoir aidé à monter l'expérience de thermodesorption (j'en ai encore mal aux mains pour avoir visser ces centaines de boulons !) mais aussi pour avoir supporté toutes mes facéties ou encore mes chansons. Le petit bordelais Christian Aupetit est aussi dans mes pensées pour l'excellent travail de polissage de mes échantillons. J'ai eu beaucoup de plaisir à partager avec lui ma culture musicale, lui je ne sais pas.

Je remercie également André Gosset et Tanguy Madec pour avoir accepté d'accueillir, dans leurs locaux, deux de mes manipulations. Je remercie Jukka Lausmaa et Leslie Pendrill pour m'avoir accueilli quelques jours dans leur laboratoire en Suède en décembre 2003, là où la nuit tombe dès 16h00. Jukka a été d'une aide précieuse pour l'interprétation des résultats pour les études de surface par ToF-SIMS.

De même, je ne peux oublier de remercier les doctorants Elise Carvalho Tollens, Youssef Haidar et Paul-André Meury pour leur contribution à cette thèse.

Bien entendu, je ne peux oublier tout le personnel de l'INM qui a pu m'aider, m'écouter et me soutenir durant ces quelques années de thèse. Dans le désordre, je remercie Stéphane Aubert et ses longs monologues, le très très grand Arnaud, Aurélie et ses délicieux gâteaux, Frédéric, Fatimah, Bernard, Jean, les deux Mohamed, Mai, Eliane, les deux Laurent, Naceur, Annick, Stephan, Patrick, Jean-Pierre, Thomas, Mark, tout le secrétariat de l'INM (Martine, Sophie, Nathalie, Sandrine, Marion, Marie-Louise, Isabelle, Paquerette et Barbara), les doctorants Elise, Laura, Rodolphe, François et ex-doctorants Amal, Yann et Issam.

Et tous les autres que j'oublie certainement...



*A ma mère Silvia,  
à mon père Francesco et  
à ma sœur Angela.*



# Table des matières

<b>Partie I</b>	<b>Vers une redéfinition du kilogramme</b>	<b>3</b>
<b>1</b>	<b>L'unité de masse</b>	<b>5</b>
1.1	Généralités . . . . .	5
1.2	Stabilité d'un étalon de masse . . . . .	5
1.2.1	Historique du prototype national 35 . . . . .	6
1.2.2	Influence de l'humidité . . . . .	8
1.2.3	Etudes sur le nettoyage . . . . .	8
1.3	Etat de surface d'un étalon de masse . . . . .	8
1.3.1	Généralités . . . . .	8
1.3.2	Usinage à l'outil diamant . . . . .	9
1.3.3	Polissage abrasif . . . . .	9
1.4	Nouvelles pistes pour redéfinir l'unité de masse . . . . .	10
<b>2</b>	<b>Vers une redéfinition du kilogramme : la balance du watt</b>	<b>11</b>
2.1	Introduction . . . . .	11
2.2	Principe de la balance du watt . . . . .	11
2.2.1	Généralités . . . . .	11
2.2.2	Mesures en phase statique . . . . .	11
2.2.3	Mesures en phase dynamique . . . . .	12
2.2.4	Interaction de la bobine avec la masse et erreur induite . . . . .	13
2.3	Critères de choix d'un étalon de masse pour la balance du watt . . . . .	13
2.4	Choix de l'alliage . . . . .	15
2.5	L'or platiné . . . . .	16
2.5.1	Présélection de cinq alliages or-platine . . . . .	16
2.5.2	Technique de fabrication . . . . .	16
2.5.3	Susceptibilité magnétique . . . . .	17
2.5.4	Etude métallographique des alliages dentaires sélectionnés . . . . .	17
2.5.5	Vers un nouvel alliage or-platine . . . . .	18
2.6	Conclusion . . . . .	18
<b>Partie II</b>	<b>Techniques de caractérisation de la surface des étalons de masse</b>	<b>21</b>
<b>3</b>	<b>Caractérisation rugosimétrique</b>	<b>23</b>
3.1	Représentation d'une surface rugueuse . . . . .	23



3.2	Paramètres caractérisant la rugosité . . . . .	24
3.3	Techniques de caractérisation . . . . .	25
3.3.1	Mesure par diffusion : rugosimétrie optique . . . . .	25
3.3.2	Mesure par réflectométrie X adaptée aux étalons de masse . . . . .	29
3.3.3	Mesure par microscopie en champ proche . . . . .	31
<b>4</b>	<b>Caractérisation par des méthodes gravimétriques (comparaisons de masse)</b>	<b>33</b>
4.1	Introduction . . . . .	33
4.2	Séquences de comparaisons de masse . . . . .	33
4.3	Correction de poussée de l'air . . . . .	34
4.3.1	Généralités . . . . .	34
4.3.2	Détermination de la masse volumique de l'air par la formule CIPM 81/91 . . . . .	35
4.3.3	Correction différentielle de poussée de l'air . . . . .	36
4.4	Dispositif expérimental . . . . .	36
4.4.1	Le comparateur de masse . . . . .	37
4.4.2	Le baromètre . . . . .	37
4.4.3	La sonde de température . . . . .	37
4.4.4	L'hygromètre . . . . .	38
<b>5</b>	<b>Caractérisation des phénomènes de sorption</b>	<b>39</b>
5.1	Phénomènes de sorption . . . . .	39
5.2	Modèles d'adsorption - Isothermes d'adsorption . . . . .	40
5.2.1	Généralités . . . . .	40
5.2.2	Isothermes d'adsorption des corps purs . . . . .	40
5.2.3	Isothermes d'adsorption des mélanges . . . . .	41
5.2.4	Isothermes d'adsorption pour des surfaces hétérogènes . . . . .	42
<b>6</b>	<b>Détermination de l'adsorbabilité des solvants par effet mirage</b>	<b>43</b>
6.1	Principe de l'effet mirage . . . . .	43
6.2	Modélisation de l'effet mirage . . . . .	44
6.2.1	Hypothèse du modèle . . . . .	44
6.2.2	Le gradient de température . . . . .	45
6.2.3	Le gradient de concentration . . . . .	46
6.2.4	Expression finale . . . . .	46
6.2.5	Modèle d'adsorption adopté . . . . .	48
6.3	Montage expérimental . . . . .	48
6.3.1	Schéma général . . . . .	48
6.3.2	Le bloc mirage . . . . .	49
6.3.3	Le bloc excitateur . . . . .	51
6.3.4	Bruit . . . . .	51
6.4	Protocole expérimental . . . . .	51
6.4.1	Positionnement de l'échantillon . . . . .	51
6.4.2	La préparation du mélange gazeux binaire . . . . .	52
6.4.3	Obtention de l'effet mirage . . . . .	52
<b>7</b>	<b>Analyse des contaminants par spectrométrie de masse de thermodésorption</b>	<b>55</b>
7.1	Introduction . . . . .	55
7.2	Principe de la méthode . . . . .	55
7.2.1	Généralités . . . . .	55

7.2.2	Désorption à température programmée . . . . .	55
7.2.3	Désorption flash . . . . .	60
7.3	Dispositif expérimental . . . . .	60
7.3.1	Spécifications techniques . . . . .	60
7.3.2	Description du dispositif . . . . .	60
7.3.3	Les moyens de mesure et de contrôle . . . . .	63
7.4	Protocole expérimental et études préliminaires . . . . .	66
7.4.1	Protocole expérimental . . . . .	66
7.4.2	Caractérisation de la chambre d'analyse . . . . .	67
<b>8</b>	<b>Méthodes physiques d'analyse</b>	<b>69</b>
8.1	Introduction . . . . .	69
8.2	Principe de base de ces techniques . . . . .	69
8.3	Description du ToF-SIMS . . . . .	70
8.3.1	Introduction . . . . .	70
8.3.2	Principe du SIMS . . . . .	71
8.3.3	Principe du ToF . . . . .	71
8.3.4	Modes d'analyse . . . . .	72
8.3.5	Description de l'instrument et performance . . . . .	72
<b>Partie III</b>	<b>Résultats et discussions</b>	<b>75</b>
<b>9</b>	<b>Présentation des études</b>	<b>77</b>
9.1	Echantillons d'étude . . . . .	77
9.1.1	Introduction . . . . .	77
9.1.2	Choix des échantillons . . . . .	78
9.1.3	Moyens de polissage et de nettoyage . . . . .	79
<b>10</b>	<b>Résultats</b>	<b>81</b>
10.1	Etude de l'état de surface par des méthodes rugosimétriques . . . . .	81
10.1.1	Introduction . . . . .	81
10.1.2	Rugosimètre optique : facteur optique et modèle adopté . . . . .	81
10.1.3	Comparaison entre le polissage abrasif et l'usinage à l'outil diamant . . . . .	84
10.1.4	Etude sur le polissage des échantillons . . . . .	87
10.1.5	Etude de l'évolution de la rugosité dans le temps . . . . .	91
10.1.6	Comparaison du polissage de différents opérateurs et laboratoires . . . . .	97
10.1.7	Effet d'un nettoyage . . . . .	97
10.1.8	En conclusion . . . . .	98
10.2	Adsorbabilité des solvants de nettoyage . . . . .	100
10.2.1	Introduction . . . . .	100
10.2.2	Conditions expérimentales de la mesure de l'adsorbabilité . . . . .	100
10.2.3	Ajustement par la méthode de Levenberg-Marquardt . . . . .	101
10.2.4	Résultats . . . . .	101
10.2.5	Incertitude sur l'adsorbabilité $Y_1$ de la première couche . . . . .	105
10.2.6	Récapitulatif des résultats . . . . .	114
10.2.7	Comparatif d'adsorbabilité de la première couche entre différents matériaux . . . . .	116
10.2.8	Conclusion . . . . .	116
10.3	Etude gravimétrique par comparaisons de masse suite à un traitement thermique . . . . .	117

10.3.1	Principe et mode opératoire . . . . .	117
10.3.2	Résultats . . . . .	119
10.4	Nature et profondeur des contaminants de surface . . . . .	130
10.4.1	Introduction . . . . .	130
10.4.2	Présentation de l'étude . . . . .	130
10.4.3	Échantillons d'étude et préparation des échantillons . . . . .	130
10.4.4	Etude de la surface par ToF-SIMS au SP . . . . .	132
10.4.5	Conclusion . . . . .	144
10.5	Eléments physisorbés sur la surface des étalons . . . . .	145
10.5.1	Introduction . . . . .	145
10.5.2	Présentation des études et protocole expérimental . . . . .	145
10.5.3	Résultats . . . . .	145
10.5.4	Conclusion . . . . .	148
<b>11</b>	<b>Discussion et synthèse des résultats expérimentaux</b>	<b>149</b>
11.1	Généralités . . . . .	149
11.2	Méthode de finition et rugosité . . . . .	150
11.2.1	Méthode de finition . . . . .	150
11.2.2	Rugosité . . . . .	150
11.3	Nettoyages, évolution dans le temps et conditions de conservation de la masse . . . . .	153
11.3.1	Les nettoyages . . . . .	153
11.3.2	Le stockage . . . . .	154
11.3.3	Gravimétrie, nombre et épaisseur de couches adsorbées ou désorbées . . . . .	155
11.4	La problématique de l'eau . . . . .	157
11.5	Couches de contamination . . . . .	158
	<b>Conclusions et perspectives</b>	<b>159</b>
	<b>Table des figures</b>	<b>163</b>
	<b>Liste des tableaux</b>	<b>167</b>
	<b>Glossaire</b>	<b>169</b>
	<b>Annexes</b>	<b>173</b>
	<b>A Effet Mirage - Caractéristiques physiques, chimiques et thermodynamiques de solvants et de matériaux</b>	<b>175</b>
	<b>B Effet Mirage - Compléments aux calculs des incertitudes</b>	<b>181</b>
	<b>C Effet Mirage - Compléments à la détermination de l'incertitude sur l'adsorbabilité de l'éther diéthylique</b>	<b>185</b>
	<b>D ToF-SIMS - Spectres de masse</b>	<b>187</b>
	<b>E Publications et communications relatives aux travaux de cette thèse</b>	<b>193</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>195</b>

# Introduction

Les moyens de mesure des étalons de masse (comparateur de masse) mettent en évidence des instabilités relatives supérieures à  $10^{-9}$ . Cette variation est principalement due aux phénomènes de contamination et d'altération (oxydation, usure, dépôt de particules de poussière, dégazage, phénomènes de sorption,...).

De ce constat, l'Institut National de Métrologie (INM) et plus particulièrement l'équipe Masse et Grandeurs Associées (MGA) :

- contribue à la mise en oeuvre de l'unité de masse en développant, améliorant, maintenant et exploitant des étalons de référence et de transfert ;
- mène des recherches fondamentales pour l'amélioration des définitions, des réalisations et des mises en pratique de l'unité de masse.

De là, se dégagent deux grands axes de recherche :

- la caractérisation des étalons de masse pour comprendre les phénomènes qui régissent les échanges entre la surface de ceux-ci et le milieu ambiant selon les conditions de conservation (vide ou atmosphère contrôlée). Il s'agit en particulier de déterminer les caractéristiques de surface des étalons de masse, fournir des informations topographiques et physico-chimiques nécessaires pour améliorer la connaissance des lois d'évolution de masse surfacique selon la technique de finition, les conditions de conservation et les conditions de nettoyage. Le but avoué de ces études est de limiter mais surtout de maîtriser l'instabilité de la masse. On touche alors à tout ce qui est « métrologie des surfaces », grand domaine qui s'est largement développé au cours de ces vingt dernières années ;
- parallèlement, l'équipe MGA participe activement avec d'autres laboratoires au développement de la balance du watt dans le but de dématérialiser l'unité de masse dans un effort national et international avec le projet de la balance du watt. Cette expérience vise à relier l'unité de masse à une constante physique fondamentale, afin de proposer une nouvelle définition de l'unité de masse.

Les travaux menés dans le cadre de cette thèse s'inscrivent largement dans ces deux axes de recherche.

En raison de l'intérêt grandissant de ce type d'études, un certain nombre de laboratoires nationaux et internationaux se sont regroupés au sein du projet EUROMET 734 *Mass and related quantities* pour l'étude de matériaux pour la réalisation d'un nouvel étalon de masse. Ce projet a pour but de sélectionner le meilleur matériau pour la balance du watt.

Ces travaux ont aussi pour finalité de valider une méthodologie de caractérisation physico-chimique des surfaces en utilisant des moyens techniques adaptés. Le platine iridié, alliage composé de 90% de platine et 10% d'iridium, est choisi comme matériau de référence pour ces caractérisations. Celui-ci donnera des informations liées directement ou indirectement à la stabilité de masse et des informations sur les contaminants de sa surface. Une comparaison pourra alors être établie avec le matériau

choisi pour la réalisation de la masse de transfert de l'expérience de balance du watt.

La première partie de ce document définit l'unité de masse (définition, état de surface, stabilité,...) et donne quelques généralités sur les étalons de masse. On s'intéressera aux différentes expériences développées en vue de modifier la définition de l'unité de masse. Nous détaillerons plus particulièrement le projet français de la balance du watt. Des études préliminaires sur les possibles matériaux de la masse de transfert seront également présentées.

La deuxième partie décrit différentes techniques de caractérisation d'une surface. On exposera ensuite la nouvelle technique mise au point au cours de cette thèse : la *spectrométrie de masse de thermodésorption* (TDS). Cette technique qui a été conçue, montée, améliorée et caractérisée au cours ces travaux de thèse a pour but la détermination des molécules de contaminants physisorbées sur la surface mais aussi l'énergie d'activation de désorption de ces dernières. Elle complète donc la gamme de techniques de caractérisation de la surface et de contrôle de stabilité présente à l'Institut National de Métrologie. Elle compte par exemple un rugosimètre optique, une technique de détermination de l'adsorbabilité des gaz par effet mirage et un comparateur de masse. Chacune des techniques utilisées dans ces travaux couvrent différents domaines de la physique et donnent différents types d'informations qu'il faudra au final recouper, corrélérer et relier. Toutes ces techniques étudient ce que l'on appelle l'état de surface, la stabilité de la masse et donnent une idée précise des contaminants de la surface d'un étalon de masse.

La troisième et dernière partie précise les objectifs de cette étude puis présente les résultats expérimentaux obtenus, principalement pour le platine iridié, par les différentes méthodes citées précédemment. De plus, on présente également les premiers résultats très encourageants de la technique de spectrométrie de masse de thermodésorption. Enfin, cette partie se clôt par une synthèse des résultats afin de mieux comprendre l'évolution au cours du temps de la masse d'un étalon de masse en platine iridié. Des pistes seront alors données pour améliorer l'état de surface d'un étalon mais aussi pour choisir le nettoyage le plus adapté.

## **Première partie**

# **Vers une redéfinition du kilogramme**



# Chapitre 1

## L'unité de masse

### 1.1 Généralités

Le kilogramme demeure encore aujourd'hui la seule unité de base du Système International des unités (SI) à être définie au moyen d'un étalon matériel : le prototype international du kilogramme (noté  $\kappa$ ). Ce prototype de forme cylindrique (de 39 mm de hauteur et de diamètre), en platine iridiée (90%Pt-10%Ir) faisant par définition 1 kg exactement est conservé dans l'air sous triple cloche en verre au Bureau International des Poids et Mesures (BIPM). A côté de celui-ci, dans les mêmes conditions de conservation, se trouvent six kilogrammes témoins servant notamment aux vérifications périodiques.

Ce prototype a été fabriqué en 1878 [Qui89, Dav03b] à partir d'un alliage élaboré par la société anglaise Johnson-Matthey. Quelques années plus tard, une quarantaine de copies en platine iridié du prototype international du kilogramme ont été réalisées et sont pour la plupart utilisées actuellement comme prototypes nationaux. Ces étalons ont été réalisés à partir d'iridium et de mousse vierge de platine puis coulés et forgés à chaud. Des ébauches ayant une masse supérieure de 1 g à la masse nominale de 1 kg ont été polies à l'aide de papiers émeri de grain de plus en plus fin. Enfin, elles ont été ajustées par polissage à 1 mg près à l'aide d'une poudre d'alumine sur tampon de feutre. Depuis la fin des années 1980, la technique de finition de la surface a évolué. Par exemple, le BIPM ajuste très finement au tour la surface des lopins à l'aide d'un outil à monocristal de diamant puis ajuste la masse par biseautage de l'arête du cylindre.

Depuis la 3<sup>ème</sup> Conférence Générale des Poids et Mesures (CGPM) en 1901, la définition du kilogramme est [BIPnt] :

*Le kilogramme est l'unité de masse ;  
il est égal à la masse du prototype international du kilogramme.*

### 1.2 Stabilité d'un étalon de masse

Ce prototype, ainsi que tout autre étalon de masse, est exposé à de nombreuses sources de contamination et d'altération (oxydation et corrosion, usure, dépôt de particules de poussière, dégazage, phénomènes de sorption) faisant évoluer la valeur de la masse, et ce malgré les nombreuses précautions mises en oeuvre (protection de la masse sous double ou triple cloche dans une atmosphère propre et contrôlée, état de surface,...). Il est donc de temps en temps nécessaire (mais de préférence le moins possible) de nettoyer la surface de l'étalon. En ce qui concerne les étalons en platine iridié, on les nettoie à l'aide d'une peau de chamois traitée et imprégnée d'un mélange à parts égales d'éthanol et



d'éther diéthylique. Enfin, on les lave à l'aide d'un jet de vapeur d'eau pour éliminer les résidus d'évaporation du mélange éthanol-éther. La température de surface de l'échantillon lors d'un nettoyage de ce type peut atteindre 70°C. On nomme plus communément cette opération le « nettoyage/lavage BIPM » [Gir90].

Les vérifications périodiques [Gir94, Dav03b] entre le prototype international, ces six témoins et les prototypes nationaux mettent en évidence des divergences d'évolution au cours du temps. Ainsi, la figure 1.1 montre que la dispersion de l'évolution relative des étalons de masse sur un siècle est de l'ordre de  $5 \times 10^{-8}$ . Par conséquent, on peut raisonnablement penser que la masse du prototype international varie dans le temps sans pour autant savoir si cette variation est positive (gain de masse) ou négative (perte de masse).

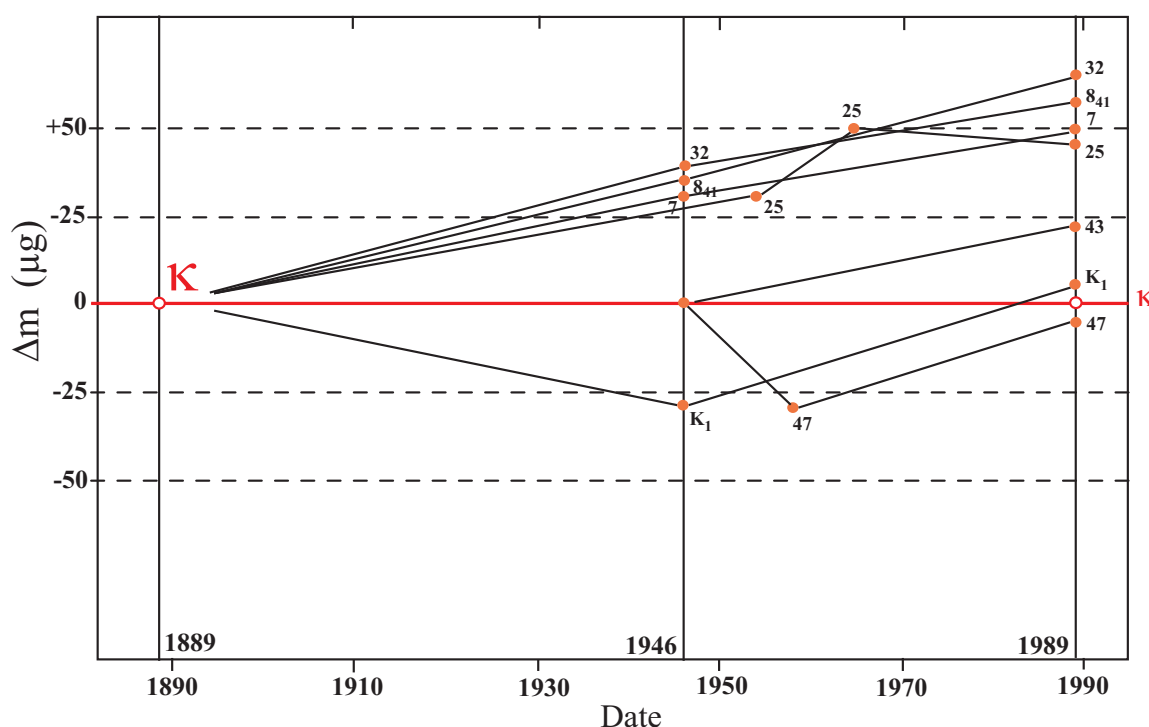


FIG. 1.1 – Evolution de la masse  $\Delta m$  des six témoins officiels ( $K_1$ ,  $8_{41}$ , 32, 43 et 47) et du prototype n°25 du BIPM par rapport à celle du prototype international du kilogramme (noté  $\kappa$ ).

### 1.2.1 Historique du prototype national 35

Le prototype national français n°35 est une des quarante copies du prototype international fabriquées autour de 1885 et attribuée en 1889 par tirage au sort à la France. Il est équivalent du point de vue de la fabrication et de l'état de surface au prototype international.

En 1989, le Comité International des Poids et Mesures (CIPM) décide pour la première fois de nettoyer tous les prototypes nationaux par le nettoyage/lavage BIPM [Gir94]. Ce nettoyage a engendré une perte de masse de 50  $\mu\text{g}$  (figure 1.2) sur le prototype national 35. Ce nettoyage n'est pas anodin et non sans conséquence sur sa stabilité à court et long terme. En effet, on reporte souvent [Dav03a] qu'après un nettoyage de ce type la masse augmente en moyenne de 1  $\mu\text{g}/\text{mois}$  les 3 – 4 premiers mois puis l'évolution se stabilise à 1  $\mu\text{g}/\text{an}$  après 1 ou 2 ans selon les étalons. Dans le cas du prototype national 35, figure 1.3, 12 ans après le nettoyage, le BIPM a mesuré une évolution de 14  $\mu\text{g}$ . Ceci est

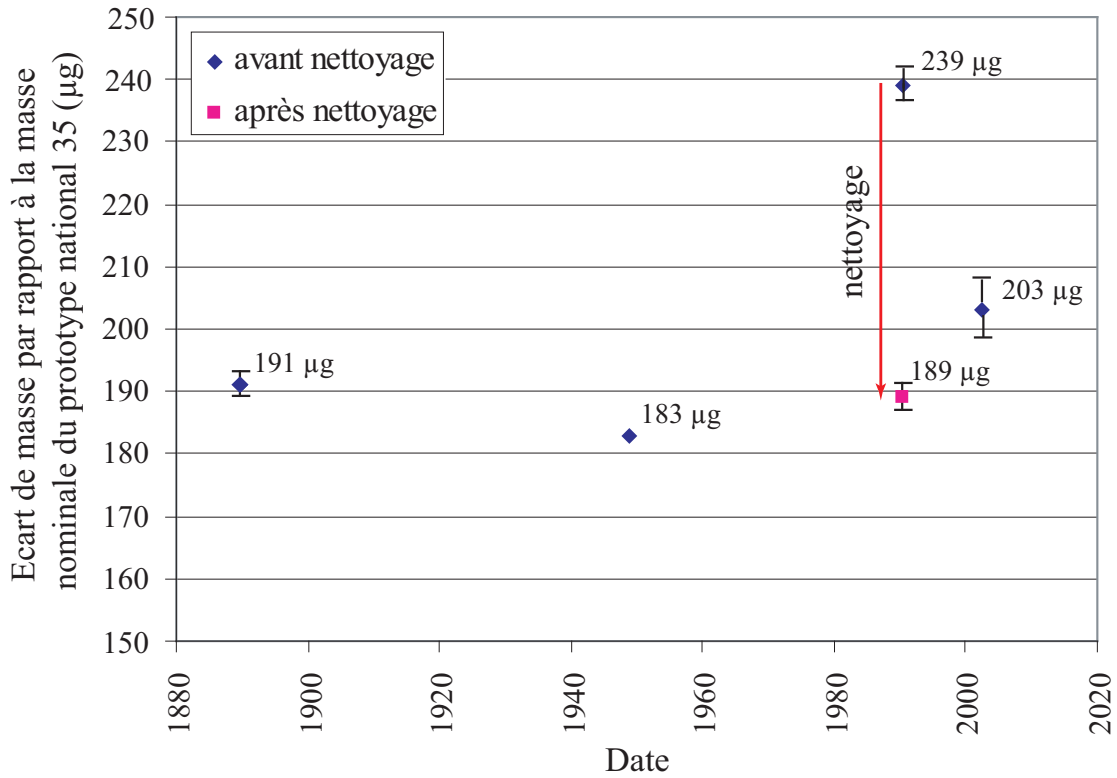


FIG. 1.2 – Evolution de masse par rapport à la masse nominale du prototype national n°35.

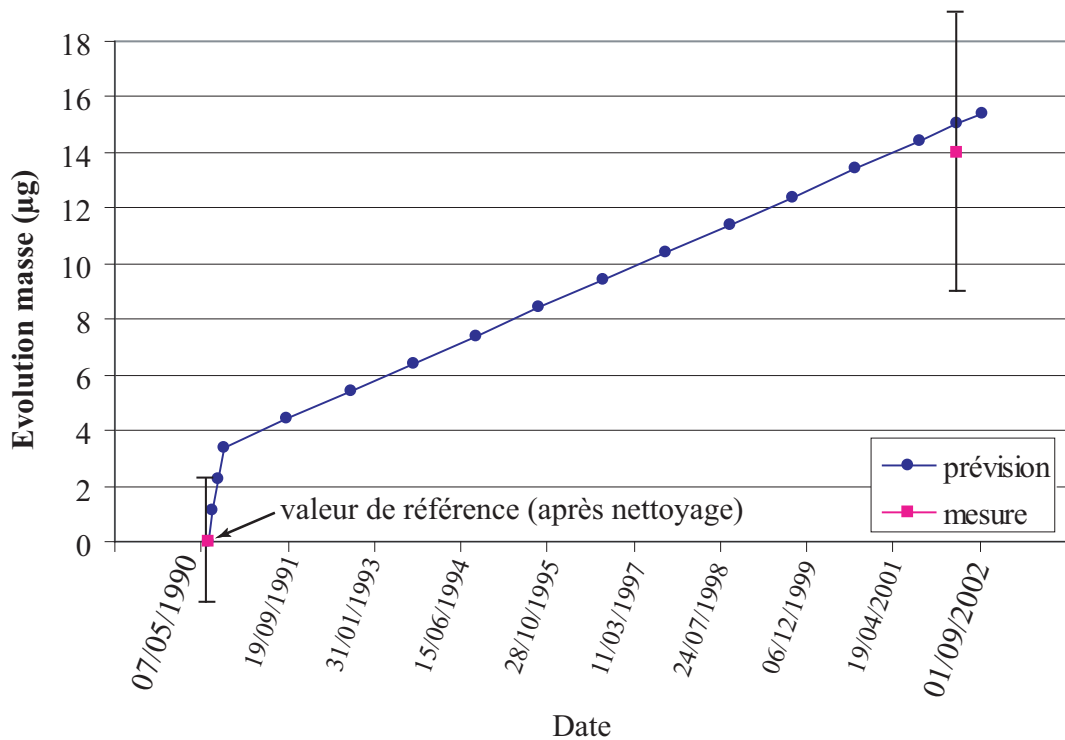


FIG. 1.3 – Evolution de masse suite à un nettoyage du prototype national n°35 en 1990. Les mesures et les prévisions sont en accord aux incertitudes-type près.

conforme aux prévisions, aux incertitudes près, et confirme le fait que ce prototype fait partie de ceux qui suivent très bien l'évolution moyenne.

### 1.2.2 Influence de l'humidité

L'effet de l'humidité de l'air ambiant à la surface des objets est bien connu. Depuis les années 70, de nombreuses expériences optiques (ellipsométrie principalement pour les surfaces lisses) ou gravimétriques (particulièrement pour les surfaces poreuses) ont été mises en place pour quantifier l'effet de l'humidité sur les étalons de masse. Ces expériences ont ainsi pour but d'étudier ou d'évaluer l'adsorption de l'eau sur ce type de surface. Des mesures expérimentales de Bowden et Throssell [Dav03a] montrent que l'adsorption de l'eau proche de la pression de vapeur saturante (environ 90%RH) correspond approximativement à deux monocouches sur une surface solide non poreuse soit environ  $60 \text{ ng.cm}^{-2}$ . Dès 1982, en métrologie des masses, Kochsiek [Koc82] a étudié ces phénomènes sur du platine iridié (surface  $70 \text{ cm}^2$  - rugosité  $R_z$  comprise entre  $0,1 \mu\text{m}$  et  $4 \mu\text{m}$ ) en utilisant des techniques gravimétriques pour confirmer des calculs théoriques. Dans la région linéaire entre 20% et 80%, le gain de masse est approximativement de  $4 \text{ ng.cm}^{-2}$ . De son côté, Quinn *et al* [QPD91] donnent par des méthodes gravimétriques pour une surface de  $75 \text{ cm}^2$  une évolution de masse de  $1,1 \text{ ng.cm}^{-2}$  (en pourcentage d'humidité).

Comme on peut le voir, les différentes études donnent des résultats assez variables mais le comportement général de la masse est similaire, se traduisant par une augmentation de la masse.

### 1.2.3 Etudes sur le nettoyage

Comme pour l'humidité, les études sur le nettoyage des masses sont diverses et variées. Comme il a déjà été signalé précédemment, ces opérations de nettoyage ne sont réalisées que lorsque cela est indispensable puisque cela influe fortement sur la stabilité de l'étalon de masse. Cela dit, ces nettoyages font totalement partie de son histoire puisqu'après polissage un nettoyage est obligatoirement opéré.

La difficulté est ici de comparer les nombreuses méthodes de nettoyage entre elles mais aussi pour des états de surface différents. De nombreuses études de nettoyage (BIPM, isopropanol, UV/Ozone,...) ont été réalisées sur des états de surface proches de celui de prototype international (ou des prototypes nationaux) ou de celui des étalons de masse avec généralement finition à l'outil diamant. Malgré les bons résultats obtenus par UV/ozone, le nettoyage/lavage BIPM reste encore le nettoyage préconisé. Cette problématique sera développée plus amplement dans la troisième partie de ce document.

## 1.3 Etat de surface d'un étalon de masse

### 1.3.1 Généralités

L'état de surface est l'un des paramètres pouvant le plus influencer sur la stabilité des étalons de masse. Ainsi, pour limiter la surface active de l'étalon, il est indispensable de disposer d'un excellent état de surface en réalisant au préalable un polissage miroir des surfaces. Actuellement, deux types de polissage sont utilisés en métrologie des masses : le polissage abrasif et l'usinage à l'outil diamant qui confèrent à la surface un état proche de celui d'un « miroir ». Bien que les techniques de finition des étalons de masse se soient largement améliorées, elles requièrent un certain savoir-faire. Pour mémoire, les premiers étalons de masse ont été polis sur toute la surface à l'aide d'un papier émeri de plus en plus fin. La phase finale de polissage et d'ajustage de la masse était effectuée à l'aide de

poudre d'alumine en suspension appliquée sur un tampon de feutre. L'état de surface obtenu était convenable mais ses propriétés n'étaient pas faciles à déterminer [Qui89].

### 1.3.2 Usinage à l'outil diamant

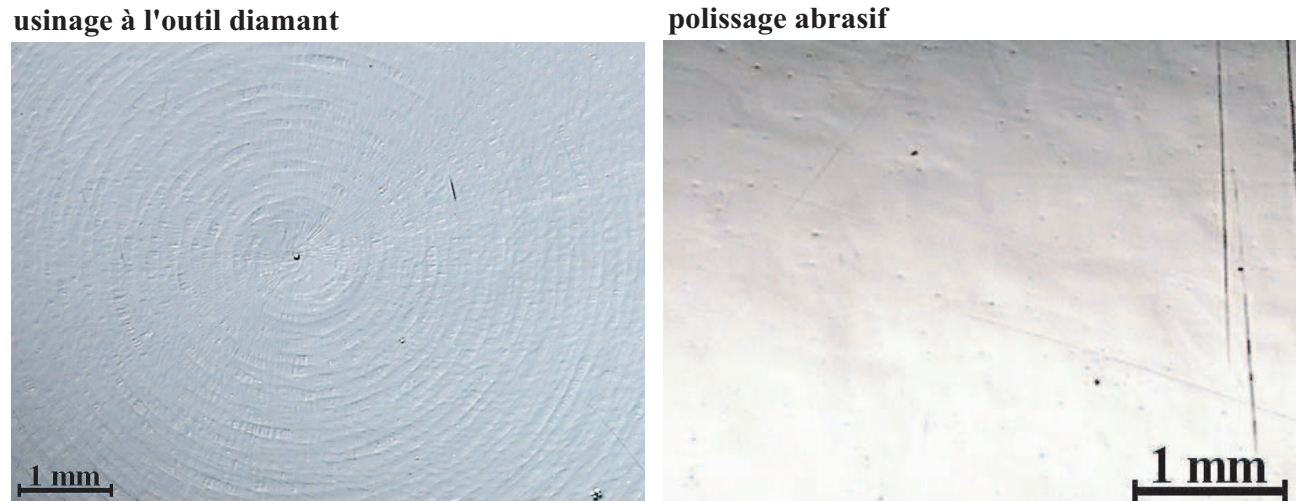


FIG. 1.4 – Images prises au microscope optique pour deux méthodes de finition de l'état de surface d'un étalon de masse - Usinage à l'outil diamant BIPM : surface d'un platine iridié. Polissage abrasif INM : surface d'un Alacrite XSH.

L'usinage à l'outil diamant est l'une des méthodes utilisées par le BIPM [Qui89] pour réaliser des étalons de masse en platine iridié. Il s'agit en fait d'un usinage à l'aide d'un outil à monocristal de diamant. Celui-ci possède un biseau ayant un rayon de courbure d'environ 80 mm et est utilisé avec une huile de coupe synthétique à une vitesse inférieure à  $25 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$ . Pour maintenir l'étalon, on le colle sur un support, lui aussi poli, pour éviter le marquage du cylindre par les mors du tour numérique. Enfin, depuis quelques années, la finition de l'étalon se termine par un polissage abrasif.

Ensuite, il est nécessaire de nettoyer afin d'éliminer les traces de lubrifiant et de colle. L'étalon est tout d'abord lavé à l'eau distillée savonneuse tiède puis rincé à l'eau distillée. On termine le nettoyage par le nettoyage/lavage préconisé par le BIPM. La figure 1.4 présente une image prise au microscope optique d'un échantillon usiné à l'outil diamant par le BIPM.

L'état de surface qui résulte de ce polissage est caractérisé par les cercles concentriques dus à l'usinage au tour et un point central marquant le point de départ de l'usinage (point où la vitesse de coupe est nulle). On note également des aspérités radiales que l'on suppose dues à un phénomène de vibration de la pointe.

### 1.3.3 Polissage abrasif

Le polissage abrasif est la technique utilisée à l'INM pour polir les étalons de masse. La technique [Fou86] a tout d'abord été mise au point pour le polissage des étalons de masse en Alacrite XSH, un super alliage hyperefforté et forgé à chaud sous vide, constitué de cobalt (55% en masse), de chrome (20%), de tungstène (15%) et de nickel (10%).

Le polissage d'un étalon de masse [Fou86, Aup03] s'effectue sur toute sa surface : faces planes, surface cylindrique et congés. Selon la partie de l'étalon considéré, le polissage est réalisé soit semi-automatiquement, soit manuellement. Ce polissage est réalisé en plusieurs étapes successives : on utilise tout d'abord des papiers abrasifs en carbure de silicium de tailles de grain décroissant allant

de 80 à 20  $\mu\text{m}$  avec de l'eau comme lubrifiant, puis en phase finale, de la poudre diamantée avec des grains de tailles décroissantes : 6  $\mu\text{m}$ , 3  $\mu\text{m}$ , 1  $\mu\text{m}$  et 0,25  $\mu\text{m}$  avec des lubrifiants spécifiques. Entre chaque étape de polissage, l'étalon de masse ainsi que son support sont nettoyés dans un bain ultrasonique contenant de l'éthanol. La figure 1.4 présente une image prise au microscope optique d'un échantillon poli par des poudres de grains diamantés. Dans notre cas, ce polissage a pour principal défaut de créer des trous microscopiques ou des inclusions sur la surface.

## 1.4 Nouvelles pistes pour redéfinir l'unité de masse

Malheureusement, la définition actuelle du kilogramme n'est pas satisfaisante du point de vue de sa pérennité et de son universalité car elle repose sur un artefact matériel, malgré l'excellente sensibilité des comparateurs de masse avec une répétabilité inférieure au microgramme. Elle reste d'ailleurs la dernière unité de base du SI définie à partir d'un artefact matériel.

La tendance actuelle de la métrologie est de relier les six des sept unités de base du SI (le mètre, le kilogramme, la seconde, l'ampère, le kelvin et la mole), à des constantes fondamentales de la physique [Bor04, MMQ<sup>+</sup>05]. A titre d'exemple le mètre est défini depuis 1983 par la longueur du trajet parcouru dans le vide par la lumière pendant une durée de  $1/299\,792\,458$  de seconde. La définition du mètre fixe donc la vitesse de la lumière, constante physique fondamentale.

Pour l'unité de masse, de nombreuses pistes sont à l'étude dans le but de contrôler, avec une incertitude relative meilleure que  $10^{-8}$ , la stabilité du prototype international du kilogramme. Les principaux axes de recherche sont :

- relier le kilogramme à l'effet Hall quantique et Josephson et par là même à la constante de Planck (balance du watt, lévitation magnétique supraconductrice,...) ;
- relier la masse à une quantité d'atomes (accumulateurs d'ions [Glä03], monocristal de silicium [Bec03], etc...);
- déterminer le rapport gyromagnétique du proton.

L'un de ces projets pourrait conduire, le moment venu, à une nouvelle définition de l'unité de masse. A l'heure actuelle, les expériences de balance du watt et d'Avogadro sont les plus prometteuses. En effet, les premiers résultats donnent une incertitude relative de  $3 \times 10^{-8}$  pour l'expérience d'Avogadro et de  $9 \times 10^{-8}$  pour l'expérience de balance du watt (1998, NIST).

# Chapitre 2

## Vers une redéfinition du kilogramme : la balance du watt

### 2.1 Introduction

Le Bureau National de Métrologie (BNM) choisit en 2000 de développer une nouvelle expérience dite de « balance du watt » [L<sup>+</sup>01, G<sup>+</sup>05] sur les bases de celles déjà existantes au National Physical Laboratory (NPL, UK) [RK77, KRB90], au National Institute of Standards and Technology (NIST, USA) [OTW<sup>+</sup>91, Ste99] et plus récemment au Métrologie et Accréditation Suisse (METAS, CH) [BJJ<sup>+</sup>99, BJJR01, EJR03]. Enfin depuis 2002, le BIPM se lance dans ce grand projet. En plus des nombreux domaines de la physique impliqués dans cette balance (aimant [GGA<sup>+</sup>05], cellule de pesage, système de translation, interférométrie pour la mesure du déplacement [TCAJ04], gravimétrie [CSC<sup>+</sup>04],...), la réalisation d'une masse de transfert ainsi que l'étude de sa stabilité sont des points cruciaux. Ce sont ces derniers points qui seront particulièrement détaillés dans ce chapitre après un bref rappel du principe d'une balance du watt.

### 2.2 Principe de la balance du watt

#### 2.2.1 Généralités

Tout d'abord, rappelons brièvement le principe de base d'une balance du watt afin de mieux comprendre le choix du matériau qui permettra la réalisation d'étalons de masse pour cette expérience. Le principe de base, développé par Kibble en 1976 [Kib76], permet de relier l'unité de masse aux constantes fondamentales de physique en comparant une puissance électrique à une puissance mécanique. Basée sur le principe de puissance virtuelle, cette comparaison n'est pas directe, elle s'effectue en deux temps : des mesures en phase statique suivies par d'autres en phase dynamique.

#### 2.2.2 Mesures en phase statique

La phase **statique** (schématisée sur la figure 2.1.a) consiste à équilibrer, à l'aide d'une balance, une force gravitationnelle  $\vec{F}_g = m\vec{g}$  ( $\vec{F}_g$  le poids,  $m$  la masse et  $\vec{g}$  le champ de pesanteur) et la force électromagnétique verticale  $\vec{F}_z$  (force de Laplace) exercée sur un conducteur de longueur  $l$  (bobine) parcouru par un courant  $I$ , placé dans un champ magnétique  $\vec{B}$  radial constant créé par un aimant

permanent ou supraconducteur. Dans des conditions idéales et à l'équilibre des forces, on a :

$$m\vec{g} = \int_0^l Id\vec{l} \wedge \vec{B} \quad (2.1)$$

et dans les conditions d'orthogonalité, on a :

$$mg = BlI \quad (2.2)$$

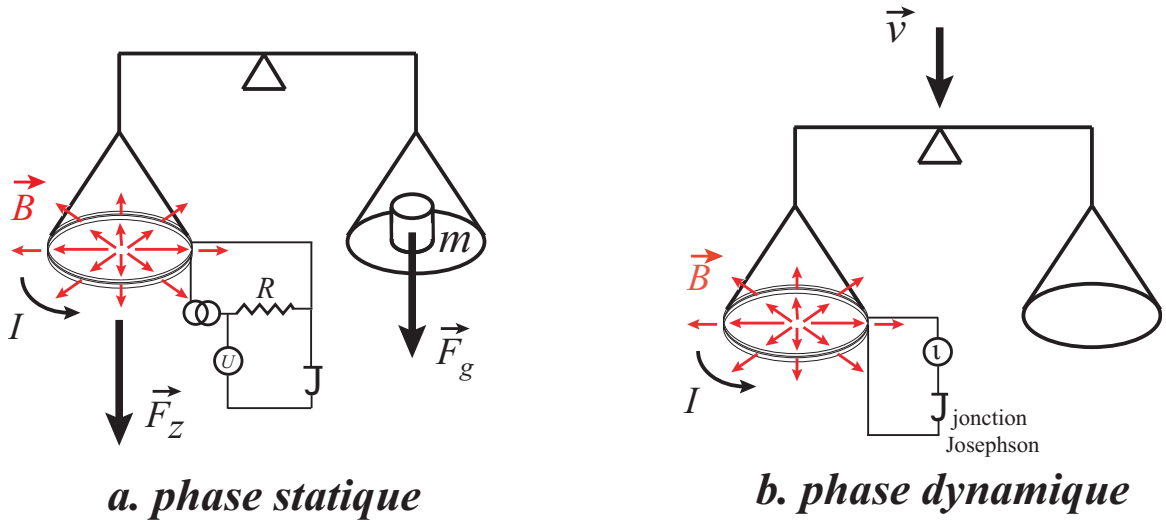


FIG. 2.1 – Schémas de principe d'une balance du watt - a. phase statique - b. phase dynamique.

### 2.2.3 Mesures en phase dynamique

La détermination du produit  $Bl$  n'étant pas possible avec l'exactitude voulue avec les seules mesures statiques, une seconde phase est introduite pour passer outre de ce produit.

Pendant la seconde étape dite **dynamique** (cf. figure 2.1.b), la balance et donc la bobine en boucle ouverte est en mouvement à une vitesse constante  $v = \frac{dz}{dt}$  dans le champ  $\vec{B}$ . On mesure ainsi la tension  $\iota$  induite aux extrémités de la bobine.

$$\iota = \int_0^l (\vec{v} \wedge \vec{B}) \cdot d\vec{l} \quad (2.3)$$

De plus, dans des conditions d'orthogonalité, on a :

$$\iota = -\frac{\partial \phi_m}{\partial t} = -\frac{\partial \phi_m}{\partial z} \frac{\partial z}{\partial t} = -Blv \quad (2.4)$$

avec  $\phi_m$  le flux de  $\vec{B}$  à travers la surface.

En reportant l'expression (2.4) dans (2.2), il vient :

$$mgv = -\iota I \quad (2.5)$$

L'expression (2.5) représente bien l'égalité entre une puissance mécanique et une puissance électrique.

Enfin, pour mesurer  $I$ , on mesure la chute de tension  $U$  aux bornes d'une résistance  $r$  parcourue par le courant  $I$ . D'où,

$$mgv = -\frac{\iota U}{r} \quad (2.6)$$

Les tensions  $\iota$  et  $U$  et la résistance  $r$  sont déterminées par comparaison à un étalon de tension à effet Josephson et un étalon de résistance (effet Hall quantique). Ce qui donne la relation :

$$mgv = \frac{A_F}{K_J^2 R_K} \quad (2.7)$$

avec

$A_F$  un paramètre déterminé expérimentalement, fonction de la fréquence ;

$K_J$  la constante de Josephson ;

$R_K$  la constante de von Klitzing.

Finalement, on arrive à l'expression finale reliant la masse à la constante de Planck  $h$  [Kib76] :

$$m = h \frac{A_F}{4gv} \quad (2.8)$$

On établit donc un lien entre la masse et une constante physique.  $A_F$ ,  $g$  et  $v$  dérivent de mesures de longueur et de temps et par là même peuvent être reliés à leur constante physique respective : la vitesse de la lumière et la fréquence de transition du césium 133.

En fait, lorsque la balance du watt atteindra la précision voulue, il faudra d'abord vérifier la stabilité du prototype international du kilogramme. Ensuite, on pourra éventuellement redéfinir le kilogramme de telle sorte que, par exemple,  $h$  soit fixé comme ce fut le cas pour la définition du mètre en fixant  $c$  la vitesse de la lumière.

### 2.2.4 Interaction de la bobine avec la masse et erreur induite

En raison de la conception de la balance du watt, l'étalon de masse utilisé pour générer la force gravitationnelle ne doit pas interagir avec le champ magnétique. Ce point est très important dans le cas où le champ magnétique ne serait pas totalement confiné dans la région autour de la bobine. L'intensité du champ magnétique au niveau de l'étalon n'est pas nulle bien qu'il soit possible de la réduire avec un écran ou des bobines de Helmholtz. Dans l'expérience française, en partie illustrée par la figure 2.2, le champ magnétique est essentiellement confiné entre les deux pôles de l'aimant permanent (induction magnétique de l'ordre de 1 T). La masse de transfert se situe à quelques dizaines de centimètres et malgré un écran magnétique, il pourra subsister un faible champ magnétique autour de la masse de l'ordre de  $10^{-3}$  T sur une hauteur de 40 mm. Cela induirait alors, dans le cas le plus pessimiste, une erreur de 25  $\mu\text{g}$  pour une masse de 1 kg en platine iridié. En comparaison, l'utilisation d'une masse de 1 kg en or ou en silicium diviserait cette erreur par un facteur 10.

## 2.3 Critères de choix d'un étalon de masse pour la balance du watt

Il découle du paragraphe précédent que la susceptibilité magnétique de la masse de transfert doit être aussi faible que possible pour ne pas interagir avec les champs magnétiques environnants. Par ailleurs, la masse de transfert doit être connue sous vide avec une incertitude relative inférieure à



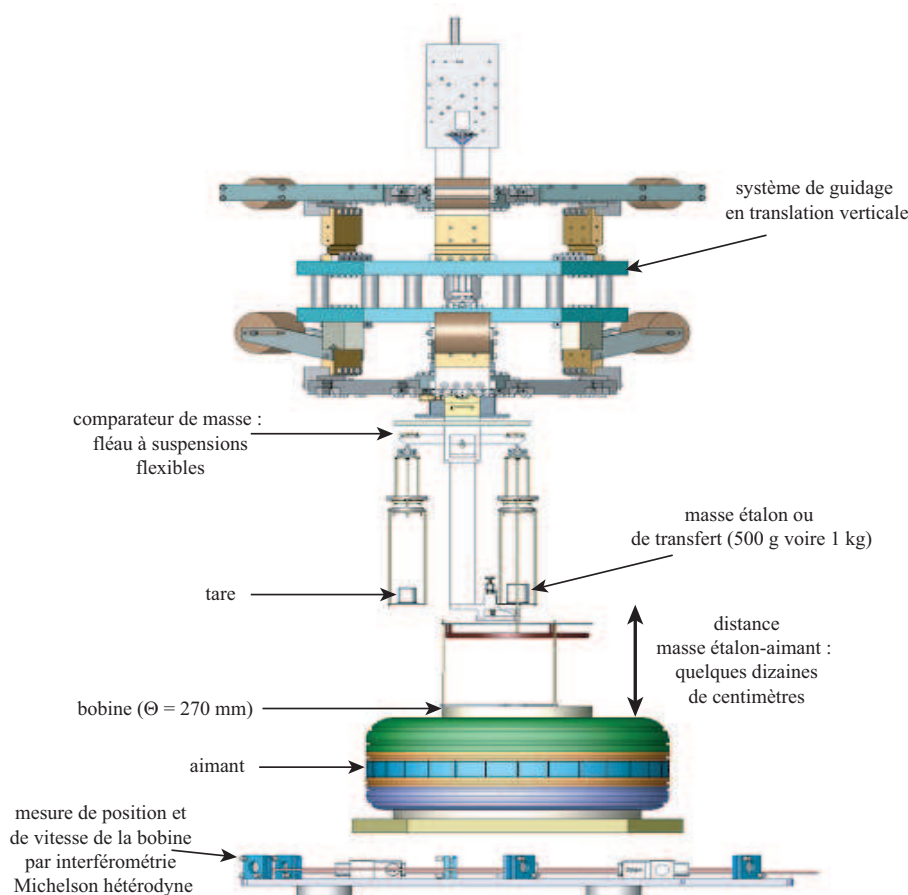


FIG. 2.2 – Schéma du prototype du projet français de la balance du watt.

$10^{-8}$  et doit être stable avec au moins le même ordre de grandeur. Les pesées sous vide ont notamment l'avantage d'éliminer la poussée de l'air sur la masse et les effets de convection sur l'équilibre de la balance.

Les autres critères de choix sont les autres caractéristiques habituelles des matériaux utilisés pour les étalons de masse :

- une **dureté** élevée, supérieure à 180 vickers (HV5), afin de faciliter le polissage ou l'usinage (polissage à l'aide d'une poudre diamantée ou aluminée, usinage à l'aide d'un outil diamant) pour atteindre une surface aussi lisse que possible. D'autre part, une bonne dureté réduit les risques d'altération dus à la manipulation des masses ;
- une **masse volumique** la plus grande possible pour limiter les phénomènes de sorption lors de pesées dans l'air. Néanmoins, une masse volumique proche de celle du platine iridié ( $21\,530\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ) est souhaitable afin de faciliter un éventuel raccordement dans l'air ;
- un **coefficient de dilatation thermique volumique** le plus faible possible afin de réduire l'influence des variations de température sur la connaissance du volume de l'étalon pour le raccordement d'air ;
- une **conductivité thermique** la plus forte possible (de préférence supérieure à  $50\text{ J}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , valeur comparable à celle du platine iridié) afin de minimiser l'erreur sur la connaissance de la température de l'étalon durant les pesées dans l'air ;
- une **conductivité électrique** suffisante pour éviter l'accumulation de charges électrostatiques ;
- un **alliage** le plus **homogène** possible ne comportant pas de porosité, de cavité, de gaz occlus

- et de précipités, susceptible d'évoluer dans le temps ;
- un alliage **chimiquement inerte** afin de limiter la corrosion et l'oxydation autant que possible.

## 2.4 Choix de l'alliage

L'alliage recherché doit tenir compte des différents critères de choix énumérés précédemment et en particulier le critère de susceptibilité magnétique. Les alliages utilisés habituellement pour la réalisation des étalons de référence et de transfert en métrologie des masses, le platine iridié (Pt-10%Ir), l'Alacrite XSH (CoCr20WNi) et l'acier inoxydable austénitique ne conviennent pas pour la balance du watt du BNM en raison d'une susceptibilité magnétique volumique trop importante. Le tableau 2.1 [Nay97, Han90] illustre notre propos par un comparatif des principales caractéristiques de matériaux utilisés pour réaliser un étalon ou susceptibles de l'être.

TAB. 2.1 – Principales caractéristiques de matériaux utilisés pour réaliser un étalon ou susceptibles de l'être (en italique).

<i>matériau</i>	<i>susceptibilité magnétique</i>	<i>masse volumique (kg.m<sup>-3</sup>)</i>	<i>dureté (HV5)</i>
<b>acier inox.</b>	$+ 3,0 \times 10^{-3}$	8000	180-220
<b>Alacrite XSH</b>	$+ 1,3 \times 10^{-3}$	9150	280
<b>platine iridié</b>	$+ 2,4 \times 10^{-4}$	21530	180
<i>or platiné</i>	$- 2,5 \times 10^{-5}$	19000	< 180
<i>or pur</i>	$- 3,5 \times 10^{-5}$	19300	25-80
<i>iridium</i>	$+ 3,7 \times 10^{-5}$	22410	>200
<i>silicium</i>	$- 3,3 \times 10^{-6}$	2330	200
<b>platine</b>	$+ 2,7 \times 10^{-4}$	21450	50

Au premier abord, l'or pur semble être un matériau intéressant de par sa susceptibilité magnétique volumique de l'ordre de  $10^{-5}$  en valeur absolue. Malheureusement, sa faible dureté ne permet pas une manipulation aisée sans risque de détérioration. C'est d'ailleurs pourquoi le NIST [Ste99] et le METAS [BJJ<sup>+</sup>99, EJRO3], qui avaient dans un premier temps utilisé ce métal dans le cadre de leur balance du watt, l'ont abandonné.

D'autres voies ont été explorées comme par exemple le silicium, l'iridium et un alliage or-platine. La susceptibilité magnétique du silicium est dix fois plus petite que celle de l'or mais sa masse volumique est près de dix fois plus faible. Cependant, notons qu'une sphère de silicium, déjà utilisée pour l'expérience de détermination de la constante d'Avogadro, placée dans une balance du watt permet de déterminer la constante molaire de Planck (produit de la constante d'Avogadro  $N_A$  et de la constante de Planck  $h$ ). Le moment venu, ceci permettrait de vérifier expérimentalement la cohérence des mesures de  $h$  par l'expérience de balance du watt et de  $N_A$  par l'expérience du monocristal de silicium (projet Avogadro).

Quant à l'iridium, il pourrait constituer un bon matériau pour l'expérience en raison de sa grande dureté en comparaison au platine iridié et de sa susceptibilité magnétique suffisamment faible pour l'expérience. Néanmoins, son utilisation se heurte à la difficulté d'obtention d'un matériau homogène comportant un minimum de fer pour des raisons évidentes de susceptibilité magnétique.

Enfin, un alliage or-platine serait un bon compromis entre l'or et le platine iridié. Cet alliage a fait l'objet d'études qui sont décrites dans le paragraphe suivant.

## 2.5 L'or platiné

L'or platiné n'est pas un alliage usuel de la métrologie des masses. C'est pourquoi, pour tester les qualités de ce matériau, nous avons choisi des alliages du commerce déjà existants dans le domaine dentaire depuis de longues années. Suite à une première sélection d'alliages dentaires, des mesures de susceptibilité magnétique puis une étude métallographique ont été réalisées.

### 2.5.1 Présélection de cinq alliages or-platine

Cinq alliages dentaires or-platine de la société suisse Qualident SA, désignés par leurs noms commerciaux (Bioceram 1, Bioceram 2, Bioceram 3, Bioceram 4 et Bioimplant 1) ont ainsi été sélectionnés sur des critères de masse volumique et de dureté. Leur composition chimique ainsi que leurs principales propriétés physiques sont consignées respectivement dans les tableaux 2.2 et 2.3. Les alliages choisis ont une proportion en masse d'environ 90 % d'or et 10 % de platine. Les autres éléments qui viennent s'ajouter à l'alliage sont nécessaires afin d'assurer une certaine homogénéité, une résistance chimique à la salive et une bonne dureté comprise entre 180 et 225 vickers. Enfin, ils ont tous une masse volumique élevée proche de celle du platine iridié.

TAB. 2.2 – Composition chimique (en masse  $\times 1000$ ) des cinq alliages dentaires en or platiné fournis par Qualident SA.

<i>Designation</i>	<i>Au</i>	<i>Pt</i>	<i>Fe</i>	<i>Pd</i>	<i>Ir</i>	<i>Ru</i>	<i>In</i>	<i>Zn</i>	<i>Ta</i>	<i>Rh</i>	<i>Mn</i>
<i>Bioceram 1</i>	860	114	0	0	1	8,5	15	0	1,5	0	0
<i>Bioceram 2</i>	885	96,8	1	0	0,2	2	0	15	0	0	0
<i>Bioceram 3</i>	865	115	1	0	1	0	0	14	1	2	1
<i>Bioceram 4</i>	844	106	1	25	1	0	0	22	1	0	0
<i>Bioimplant 1</i>	776	196	0	0	1	0	0	21	6	0	0

TAB. 2.3 – Propriétés physiques des cinq alliages dentaires en or platiné fournis par Qualident SA.

<i>Designation</i>	Masse vol. (kg.m <sup>-3</sup> )	Dureté (HV5)	Module d'élasticité (N.mm <sup>-2</sup> )	Résistance plastique à 0,2 % (N.mm <sup>-2</sup> )
<i>Bioceram 1</i>	19 000	180	100 000	390
<i>Bioceram 2</i>	19 000	230	100 000	600
<i>Bioceram 3</i>	19 000	210	95 000	-
<i>Bioceram 4</i>	18 500	225	98 000	565
<i>Bioimplant 1</i>	19 000	220	95 000	560

### 2.5.2 Technique de fabrication

Du point de vue de la fabrication, nous avons demandé au fabricant d'optimiser la coulée de ces alliages afin d'obtenir un alliage le plus homogène possible. Les échantillons d'étude ont été fabriqués à partir d'une technique de coulée dite à « cire perdue » (ou plus exactement « fonderie à moulage de précision à modèle perdu en cire »), puis traités thermiquement afin d'obtenir l'homogénéité et la dureté voulues.

## 2.5.3 Susceptibilité magnétique

### 2.5.3.1 Principe de la mesure

Le principe de la mesure de susceptibilité magnétique, développé au BIPM par Richard Davis [Dav93, Dav95, CDCD00], repose sur la mesure de la force exercée entre l'échantillon dont on veut déterminer la susceptibilité magnétique et un aimant à l'aide d'une microbalance (5 g de portée ; 1  $\mu$ g de résolution). Pour cela, on pose un aimant sur le plateau d'une balance puis on place l'échantillon à étudier au-dessus de l'aimant sur un support en duralumin (matériau amagnétique). La variation de masse indiquée par la balance est convertie en susceptibilité magnétique volumique en tenant compte de la géométrie de l'échantillon, de la distance échantillon-aimant, du moment magnétique de l'aimant et de l'accélération locale de la gravité. Cette méthode est optimale pour des échantillons cylindriques (l'axe de symétrie du champ de l'aimant doit être confondu avec l'axe principal du cylindre).

### 2.5.3.2 Résultats

Les mesures de susceptibilité ont été réalisées par trois laboratoires (LNE, METAS et BIPM) [SDG+03] disposant d'un susceptomètre de type BIPM. Les mesures se sont déroulées en deux phases (voir tableau 2.4) sur des échantillons de formes différentes :

- des plaquettes de dimensions (17 × 7 × 0,5) mm (forme standard de fabrication de ces alliages) qui n'ont permis de donner qu'une première estimation de la susceptibilité, en raison de la forme des échantillons peu adaptée aux mesures. A l'issue de ces mesures, l'alliage Bioceram 3, présentant une susceptibilité magnétique six à sept fois supérieure aux autres alliages, a été écarté du choix final ;
- des cylindres de 10 mm de hauteur et de diamètre achetés spécialement pour ces mesures ont permis d'affiner les résultats pour les quatre alliages restants.

TAB. 2.4 – Susceptibilité magnétique volumique moyenne des cinq alliages en or platiné de la société Qualident SA.

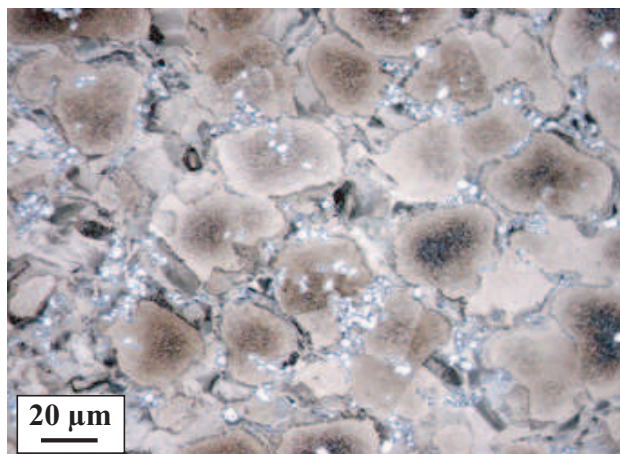
<i>Désignation</i>	<i>plaquettes</i>	<i>cylindre</i>
<b>Bioceram 1</b>	- 1,5 × 10 <sup>-5</sup>	- 2,7 × 10 <sup>-5</sup>
<b>Bioceram 2</b>	+ 2,2 × 10 <sup>-5</sup>	+ 1,3 × 10 <sup>-5</sup>
<b>Bioceram 3</b>	+ 8,8 × 10 <sup>-5</sup>	-
<b>Bioceram 4</b>	+ 1,4 × 10 <sup>-5</sup>	+ 1,3 × 10 <sup>-5</sup>
<b>Bioimplant 1</b>	- 1,2 × 10 <sup>-5</sup>	- 2,3 × 10 <sup>-5</sup>

Le tableau 2.4 montre que deux types d'échantillons se dégagent : les alliages Bioceram 1 et Bioimplant 1 sont diamagnétiques (susceptibilité magnétique négative) et les alliages Bioceram 2 et Bioceram 4 sont paramagnétiques (susceptibilité magnétique positive). On remarquera que les alliages Bioceram 2, 3 et 4 contiennent tous du fer. A l'issue de cette étude de susceptibilité magnétique, le choix s'est porté sur les alliages diamagnétiques c'est-à-dire les alliages Bioceram 1 et Bioimplant 1. Les raisons de ce choix sont notamment motivées par le fait que l'on veut éviter une magnétisation permanente de l'alliage.

## 2.5.4 Etude métallographique des alliages dentaires sélectionnés

Une étude métallographique a été réalisée par le Centre des matériaux de l'École des Mines de Paris à Evry [G+03] afin de vérifier l'homogénéité des deux alliages Bioceram 1 et Bioimplant 1. Les

### Bioceram 1



### Bioimplant 1

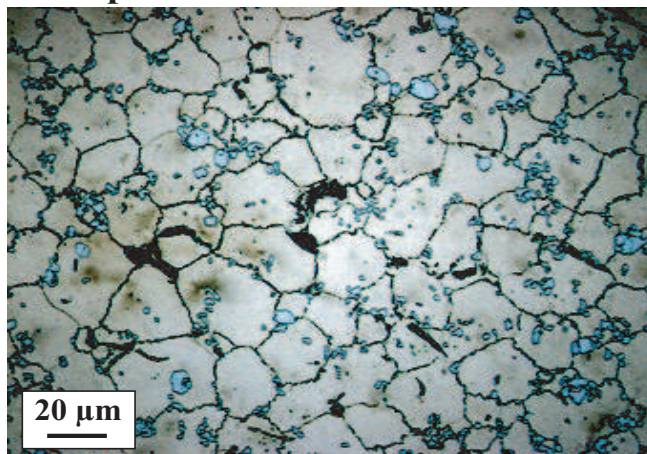


FIG. 2.3 – Images obtenues au microscope optique (Centre des matériaux, Ecole des Mines de Paris, 2004).

observations (figure 2.3) au microscope optique révèle une inhomogénéité des deux alliages or-platine avec deux phases distinctes (taille de grain de l'or comprise entre 30 et 50  $\mu\text{m}$  bien supérieure aux grains du platine iridié comprise entre 2 et 8  $\mu\text{m}$ ).

## 2.5.5 Vers un nouvel alliage or-platine

Les alliages dentaires du commerce ne conviennent donc pas en ce qui concerne l'homogénéité. Le BNM [G<sup>+</sup>03] a conclu un contrat de recherche avec le Centre d'Etudes de Chimie Métallurgique (CECM - CNRS Vitry) afin d'élaborer un alliage Au-Pt homogène c'est-à-dire ne présentant pas de précipités et de gradients de composition locaux.

Le composé choisi par le laboratoire d'après le diagramme de phase de la figure 2.4 est un alliage or-platine de teneur en platine inférieure à 15% en masse (limite de miscibilité) afin de ne pas obtenir un alliage biphasé. De plus, cette composition doit correspondre à un composé homogène et dont la dureté est maximale.

Les premiers essais ont confirmé que l'on peut obtenir une structure suffisamment homogène, sur des échantillons de petite taille, avec une composition en masse de Au<sub>88</sub> – Pt<sub>12</sub> (pureté de l'or : Au 99,999% et pureté du platine : Pt 99,99%) dans différents types de creuset. En dépit du caractère réfractaire de l'alliage, aucune réaction avec les creusets n'est détectée. La meilleure qualité morphologique de l'échantillon est obtenue par fusion dans un creuset en carbone vitreux. Cependant, la dureté de ces échantillons est de l'ordre de 60 HV bien inférieure à la valeur minimale souhaitée. Un laminage permet de durcir l'alliage avec une limite théorique de 130 HV. Cette valeur limite est insuffisante pour notre application.

## 2.6 Conclusion

Au stade actuel des études, le choix définitif de l'alliage ou le matériau nécessaire au projet français de la balance du watt n'est pas encore définitivement arrêté. Cependant, le choix d'une masse de transfert en iridium ou réalisée à partir d'un alliage quaternaire de type Au-Pt-Ag-Cu sont à l'étude.

Les études de cette thèse se sont donc principalement orientées sur le platine iridié afin de vali-

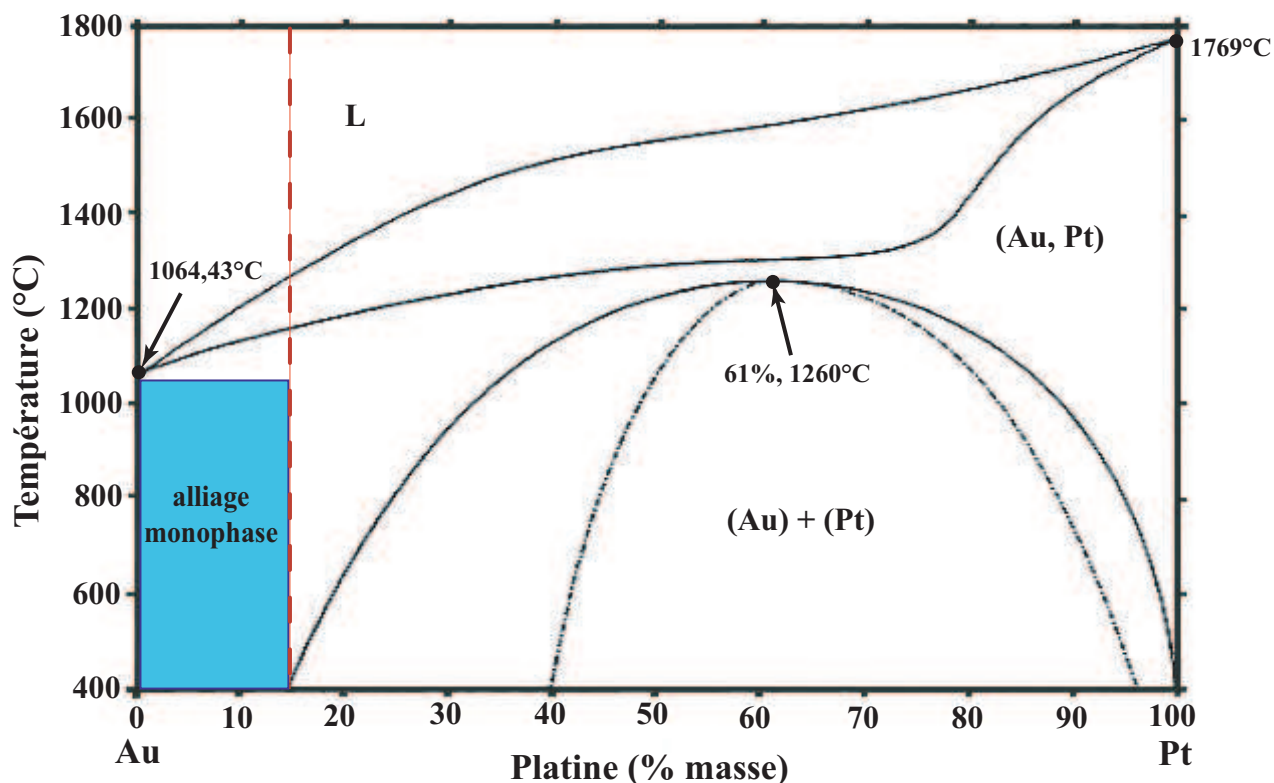


FIG. 2.4 – Diagramme de phase Au Pt. La zone comprise entre 0 et 15% représente la zone où théoriquement on obtient un alliage monophasé.

der une méthodologie d'étude. Le platine iridié servira d'alliage de référence pour une comparaison de stabilité et de caractérisation physico-chimique au futur alliage à l'aide de différentes techniques (caractérisation par des méthodes rugosimétriques, caractérisation par des méthodes gravimétriques par comparaisons de masse, caractérisation des phénomènes de sorption par effet mirage et caractérisation des contaminants de surface ToF-SIMS et thermodésorption) que nous présentons dans la prochaine partie. Le détail de chacune des méthodologies d'étude sur le platine iridié (choix des dimensions des différents échantillons adaptés à chacune des techniques, état de surface, protocoles expérimentaux,...) fera l'objet du premier chapitre de la troisième partie de ce document.



## **Deuxième partie**

# **Techniques de caractérisation de la surface des étalons de masse**





# Chapitre 3

## Caractérisation rugosimétrique

### 3.1 Représentation d'une surface rugueuse

Partons du constat qu'une surface réelle n'est jamais parfaitement lisse mais toujours altérée par différents types de défauts qui se répartissent aléatoirement sur toute la surface. Selon leur nombre et leur amplitude, une surface s'écarte alors plus ou moins d'un plan moyen et on la qualifie souvent de plus ou moins rugueuse. Autrement dit, on appellera *rugosité* l'écart par rapport au niveau de référence qui matérialise la surface idéale. La rugosité, dont les irrégularités géométriques sont telles que la distance entre deux pics est inférieure à  $500\ \mu\text{m}$ , est constituée de stries et de sillons (défauts pseudo-périodiques), de piqûres, d'arrachements et de marques d'outils (défauts aperiodiques). La rugosité traduit enfin ce que l'on appelle l'**état de surface**. Cet état de surface est principalement dû aux procédés d'élaboration (usinage, polissage, moulage,...).

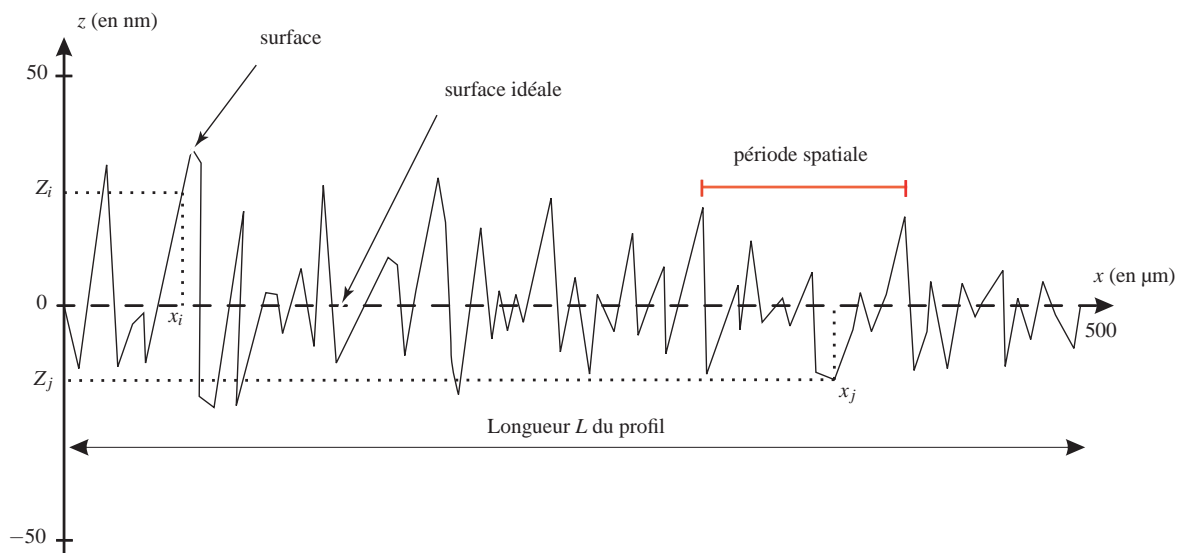


FIG. 3.1 – Représentation schématique d'un profil rugueux (coupe en section droite).

La figure 3.1 représente la coupe de la surface selon l'axe  $xOy$  (profil rugueux). Le relevé de ce profil consiste à mesurer pour des points discrets  $x_i$  la hauteur (amplitude)  $Z_i$  des aspérités de la surface. La rugosité superficielle peut donc être décrite par une fonction  $f(x_i, y_i) = Z_i$ . La ligne moyenne prise comme origine des hauteurs est définie de telle sorte que leur moyenne arithmétique

soit nulle :

$$\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N Z_i = 0 \quad (3.1)$$

## 3.2 Paramètres caractérisant la rugosité

A partir d'un profil de longueur  $L$  dit « profil rugueux », il est possible de définir différents paramètres statistiques et fonctions permettant de caractériser au mieux une surface rugueuse :

- l'**écart moyen arithmétique  $R_a$  du profil** : il représente la moyenne arithmétique des écarts  $|Z_i|$  du profil par rapport à la ligne moyenne ;

$$R_a = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |Z_i| \quad (3.2)$$

- la **hauteur quadratique moyenne  $\delta$  aussi notée  $R_q$**  : elle représente la racine carré de la valeur moyenne des carrés des écarts  $Z_i$  par rapport à la ligne moyenne ;

$$\delta = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N Z_i^2} \quad (3.3)$$

- la **fonction d'autocorrélation  $G(x_j)$  des aspérités de la surface** : schématiquement c'est le produit de deux copies du même profil de surface, l'une étant décalée d'une quantité  $x_j$  par rapport à l'autre ;

$$G(x_j) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N-j} Z_i Z_{i+j} \quad (j = 0, 1, 2, N-1) \quad (3.4)$$

On peut remarquer que pour un décalage nul ( $j = 0$ ),  $G(x_0) = G(0) = \delta^2$  ;

- la **longueur de corrélation  $\sigma$**  : elle représente la distance moyenne séparant deux motifs voisins d'aspérités. Ce paramètre est défini à partir de la fonction d'autocorrélation, comme étant la distance séparant le point où la valeur de cette fonction est maximale (c'est-à-dire à l'origine) et celui où la valeur est diminuée d'un rapport  $e$  lorsque  $G$  est définie par une exponentielle ;

$$G(\sigma) = \frac{G(0)}{e} \quad (3.5)$$

Pour des mesures de diffusion ou autres, on définit :

- la **densité spectrale de puissance ( $dsp$ )** : elle est définie comme la transformée de Fourier de la fonction d'autocorrélation :

$$|S(k)|^2 = \text{TF}[G(x)] \quad (3.6)$$

On peut également montrer que la rugosité est liée à la  $dsp$  par la relation :

$$\delta^2 = \int_{k=0}^{k=+\infty} |S(k)|^2 |2\pi k| dk \quad (3.7)$$

avec  $k$  la fréquence spatiale (inverse de la période spatiale (cf. figure 3.1)).

Enfin, il faut noter que ces paramètres statistiques ne permettent en aucun cas de remonter au profil réel de la surface (creux, bosses, stries ou sillons) mais représentent uniquement une indication moyenne de l'état de surface considérée pour une gamme donnée de fréquences spatiales.

### 3.3 Techniques de caractérisation

Les techniques de caractérisation de la rugosité superficielle sont nombreuses et utilisent des procédés aussi divers que la profilométrie mécanique ou optique, la microscopie à pointe, l'interférométrie, l'ellipsométrie ou encore la diffusion.

Les principales différences entre ces techniques concernent d'une part le type et le nombre de paramètres statistiques mesurés, la dimension de la surface analysée mais aussi et surtout le domaine de fréquences spatiales auquel ces techniques sont sensibles. Ce point est très important si l'on souhaite comparer ces techniques. A cet effet, la figure 3.2 [Pin03] présente un comparatif de différents instruments de détermination de la rugosité.

<i>Instrument</i>	<i>Rugosimètre optique</i>	<i>Laser check</i>	<i>Scatter sphere</i>	<i>Microscopie champ proche</i>	<i>Profilomètre</i>	<i>Rugosimètre X</i>
<i>Méthode</i>	ARS	ARS	TIS		Interférométrie	ARS
<i>Grandeurs mesurées</i>	. Hauteur quadratique moyenne . Longueur de corrélation . Densité spectrale de puissance	. Hauteur quadratique moyenne	. Hauteur quadratique moyenne	. Hauteur quadratique moyenne . Longueur de corrélation . Densité spectrale de puissance	. Hauteur quadratique moyenne . Rugosité moyenne . Valeur maximale du profil	. Hauteur quadratique moyenne . Longueur de corrélation . Densité spectrale de puissance
<i>Résolution</i>	0,1 nm	2,5 nm	0,1 nm	0,1 nm	0,01 nm	0,1 nm
<i>Surface analysée</i>	~ 1 mm <sup>2</sup>	~4 mm <sup>2</sup>	< 49 mm <sup>2</sup>	40 μm <sup>2</sup> à 1mm <sup>2</sup>	(950 × 990) μm <sup>2</sup>	100 à 200 mm <sup>2</sup>
<i>Longueur d'onde</i>	633 nm	660 nm	650 nm	UV, proche IR	632 nm	0,154 nm
<i>Bande spatiale fréquentielle</i>	7,94 × 10 <sup>-2</sup> à 2,67 μm <sup>-1</sup>	1,89 × 10 <sup>-3</sup> à 0,075 μm <sup>-1</sup>	2,29 × 10 <sup>-2</sup> à 2,02 μm <sup>-1</sup>	10 <sup>-2</sup> à 50 μm <sup>-1</sup>	0,002 à 0,125 μm <sup>-1</sup>	0,04 à 82 μm <sup>-1</sup>

FIG. 3.2 – Comparatif de différentes techniques de caractérisation de la rugosité. ARS et TIS désignent respectivement les théories Angle Resolved Scattering et Total Integrated Scattering.

Dans la suite de ce document, nous présentons le rugosimètre optique, le réflectomètre X et le microscope en champ proche.

#### 3.3.1 Mesure par diffusion : rugosimétrie optique

##### 3.3.1.1 Aspects théoriques

C'est une méthode de caractérisation sans contact basée sur la diffusion de la lumière d'une surface, éclairée en lumière monochromatique polarisée sous incidence fixe  $\theta_0$  (figure 3.3). On relève ainsi la répartition angulaire du flux lumineux qui est diffusé dans un petit angle solide autour d'une direction contenue dans le plan d'incidence.

Physiquement, chaque aspérité de la surface peut être assimilée à un dipôle de Hertz. Lorsqu'une onde électromagnétique excite ce dipôle, il est alors parcouru par des courants de polarisation. A son tour, il émet une onde électromagnétique à la manière d'une antenne. La rugosité est donc à l'origine de la diffusion de la lumière dans des directions autres que celle de la réflexion spéculaire (cas d'une surface parfaitement lisse).

En considérant des surfaces homogènes, isotropes et peu rugueuses c'est-à-dire  $\delta \ll \lambda/\cos(\theta_0)$  (longueur d'onde apparente du rayonnement), la théorie de la diffusion de la lumière [Kre70, EB79, BM89] (ARS : Angle Resolved Scattering) permet de caractériser la rugosité d'une surface à partir

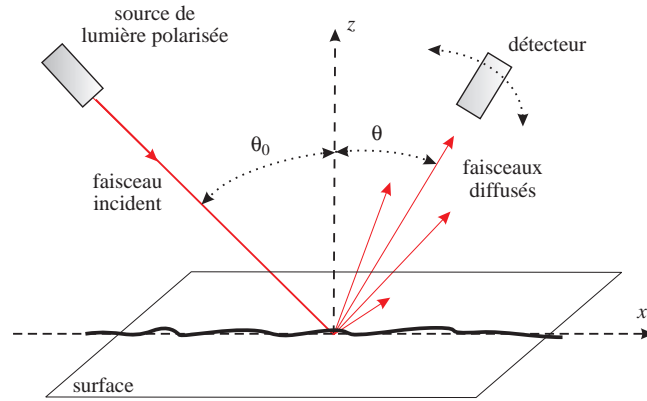


FIG. 3.3 – Géométrie du rugosimètre optique.

de la lumière qu'elle diffuse dans le plan d'incidence par la hauteur quadratique moyenne  $\delta$  et la longueur de corrélation  $\sigma$ . On peut ainsi établir le lien entre la lumière diffusée et la rugosité par la relation suivante :

$$\frac{d\phi}{\phi_0 d\Omega} = \frac{1}{4} \left( \frac{2\pi}{\lambda} \right)^4 \frac{1}{\cos \theta_0} |w_{ii}|^2 |S(\Delta k)|^2 \quad (3.8)$$

avec

$$|\Delta \vec{k}| = \Delta k = \left| \frac{2\pi}{\lambda} (\sin \theta_0 - \sin \theta) \right| \quad (3.9)$$

où :

$\lambda$  est la longueur d'onde incidente ;

$\theta_0$  et  $\theta$  sont les angles d'incidence et d'observation ;

$\phi_0$  est le flux incident ;

$\frac{d\phi}{d\Omega}$  est le flux diffusé par unité d'angle solide dans la direction  $\theta$ ,

$\Delta k$  est la différence entre les projections (perpendiculairement à la surface) des vecteurs d'onde des rayonnements incident et diffusé.

Le facteur optique  $|w_{ii}|$  dépend de la polarisation du rayonnement ( $i = s$  ou  $p$  selon la direction de polarisation), des angles  $\theta$  et  $\theta_0$  et de la permittivité  $\varepsilon$  du diélectrique étudié. Il a pour expression dans le cas d'une polarisation  $p$  (le champ électrique est parallèle au plan d'incidence) où l'on observe pas de dépolarisation [ZMP98] :

$$|w_{pp}| = \left| \frac{4(\varepsilon - 1) \cos \theta_0 \cos \theta \left( \varepsilon \sin \theta_0 - \sqrt{\varepsilon - \sin^2 \theta_0} \sqrt{\varepsilon - \sin^2 \theta} \right)}{\left( \varepsilon \cos \theta_0 + \sqrt{\varepsilon - \sin^2 \theta_0} \right) \left( \varepsilon \cos \theta + \sqrt{\varepsilon - \sin^2 \theta} \right)} \right| \quad (3.10)$$

L'enregistrement  $\phi_{\text{diff}} = f(\theta)$  de la répartition angulaire de la lumière diffusée et la relation 3.8 permettent d'obtenir  $|S(\Delta k)|^2$  :

$$|S(\Delta k)|^2 = \frac{d\phi}{\phi_0 d\Omega} 4 \left( \frac{\lambda}{2\pi} \right)^4 \frac{\cos \theta_0}{|w|^2} \quad (3.11)$$

Par le choix d'un modèle approprié pour la fonction d'autocorrélation des aspérités, on remonte aux paramètres statistiques  $\delta$  et  $\sigma$ .

## 3.3.1.2 Dispositif expérimental

Le rugosimètre optique [Zer98] de la figure 3.4, entièrement automatisé, permet de caractériser la rugosité superficielle d'un échantillon en déterminant la hauteur quadratique moyenne des aspérités  $\delta$  et la longueur de corrélation  $\sigma$  par l'analyse d'un site.

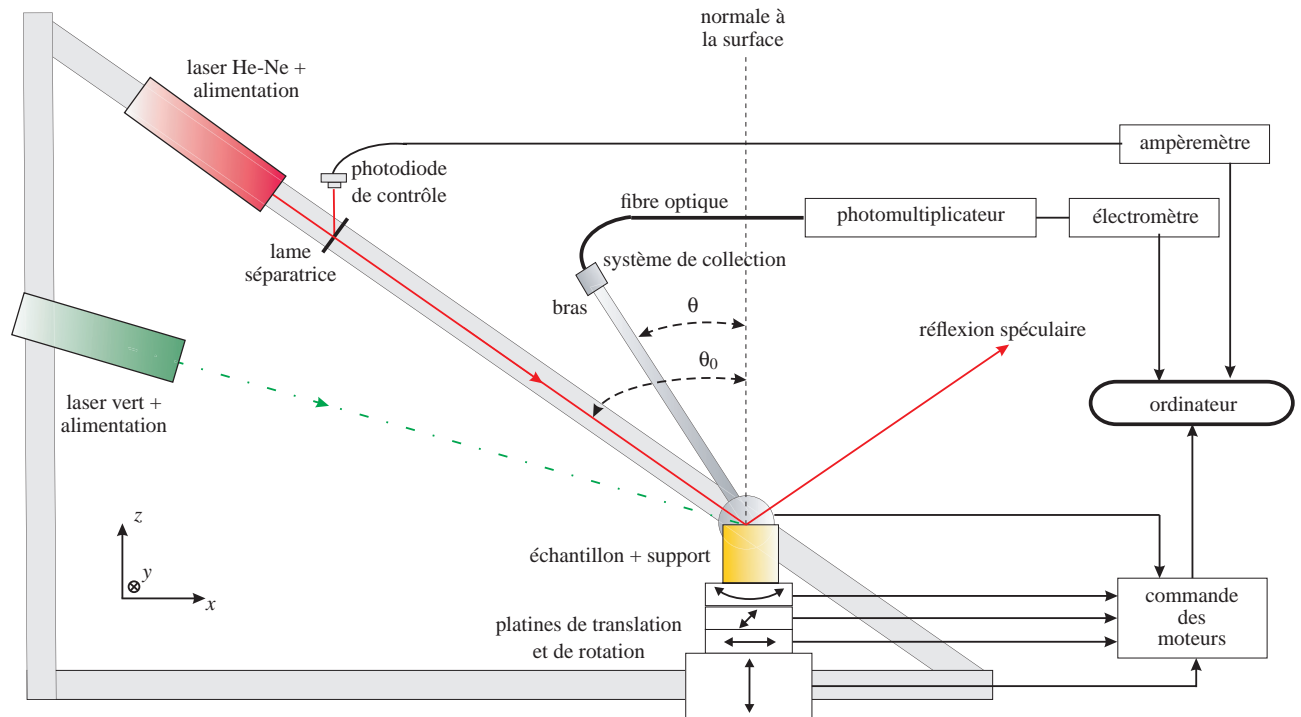


FIG. 3.4 – Vue schématique du rugosimètre optique.

Le dispositif expérimental est composé des éléments suivants :

- **deux sources lasers He-Ne au choix** : une source laser d'une longueur d'onde de 633 nm et une source laser d'une longueur d'onde de 543 nm. Seul le premier laser est stabilisé en puissance. Chacune des sources polarisées (parallèlement au plan d'incidence) éclaire l'échantillon sous une incidence oblique :  $\theta_0 = 46^\circ$  pour le premier et  $\theta_0 = 73^\circ$  pour le second ;
- **le porte-échantillon** : il est composé de trois platines Microcontrôle M-UTM autorisant des déplacements linéaires au pas de  $2 \mu\text{m}$  selon les axes  $Ox$ ,  $Oy$  et  $Oz$  et une platine de rotation autour de l'axe  $Oz$  au pas de  $0,01^\circ$ . Ces différentes platines sont reliées à un contrôleur Microcontrôle MM4006 ;
- **le système de collection** : il définit l'angle solide ( $d\Omega \approx 7,4 \times 10^{-4}$  sr) dans lequel la lumière diffusée (flux lumineux  $d\Phi$ ) est acceptée. Il est monté sur un bras dont la rotation permet de balayer l'intervalle angulaire  $-92^\circ \leq \theta \leq +140^\circ$  (la mesure est réalisée pour  $-86^\circ \leq \theta \leq +36^\circ$ ) ;
- **la photodiode** : elle a pour rôle de contrôler la stabilité du flux incident par l'intermédiaire d'une lame séparatrice qui prélève environ 10% de l'énergie du faisceau incident ;
- **le détecteur** : il s'agit d'un tube photomultiplicateur (sensibilité  $38 \text{ mA} \cdot \text{W}^{-1}$  aux longueurs d'onde utilisées) relié au système de collection par une fibre optique ;
- **les appareils de mesure et de commande** : ils sont reliés à un micro-ordinateur servant de module de pilotage des moteurs (bras et platines de translation et de rotation), d'acquisition et de stockage des mesures.

### 3.3.1.3 Principe et mode opératoire de la mesure

Le rugosimètre optique est utilisé selon deux modes opératoires. Le premier donne une idée générale du comportement d'une surface vis-à-vis de la diffusion : on obtient alors une **cartographie de diffusion**. Cela consiste à relever, pour un angle d'incidence  $\theta_0$  et un angle de diffusion  $\theta$  fixe donné, le flux lumineux diffusé par quelques centaines de sites répartis sur la surface. Nous pouvons ainsi mettre en évidence l'homogénéité de la surface étudiée ou au contraire révéler l'existence de parties plus diffusantes (donc généralement plus rugueuses) que d'autres.

Le deuxième mode exploite la répartition angulaire du flux lumineux diffusé dans le plan d'incidence, pour caractériser la rugosité d'un ou de plusieurs sites représentatifs de l'état de la surface. Chaque site (environ  $1 \text{ mm}^2$ ), choisi en fonction de la cartographie de la surface, est alors caractérisé par  $\delta$  et  $\sigma$ .

La proportionnalité entre le flux diffusé  $d\phi$  (ou flux incident  $d\phi_0$ ) et le courant d'anode du photomultiplicateur  $I_{PM}$  (ou  $I_0$ ) permet d'estimer empiriquement la répartition angulaire de la diffusion pour  $I_{PM} = f(\theta)$ . On calcule ensuite la fonction  $F(\theta)$  telle que :

$$F(\theta) = \frac{I_{PM}}{I_0 d\Omega} 4 \left( \frac{\lambda}{2\pi} \right)^4 \frac{\cos \theta_0}{|w|^2} \quad (3.12)$$

Cette fonction est théoriquement égale à la  $dsp$   $|S(\Delta k)|^2$ . Ainsi, le tracé de la courbe  $\ln F = f(\Delta k^2)$  permet de relever rapidement la validité (ou non) du modèle gaussien pour représenter la fonction d'autocorrelation (donc la  $dsp$ ). Un exemple de  $dsp$  d'un échantillon à base de nickel est représenté sur la figure 3.5. La rupture de courbe observée est due au passage du bras motorisé devant le laser incident correspondant aux angles voisins de  $-46^\circ$ .

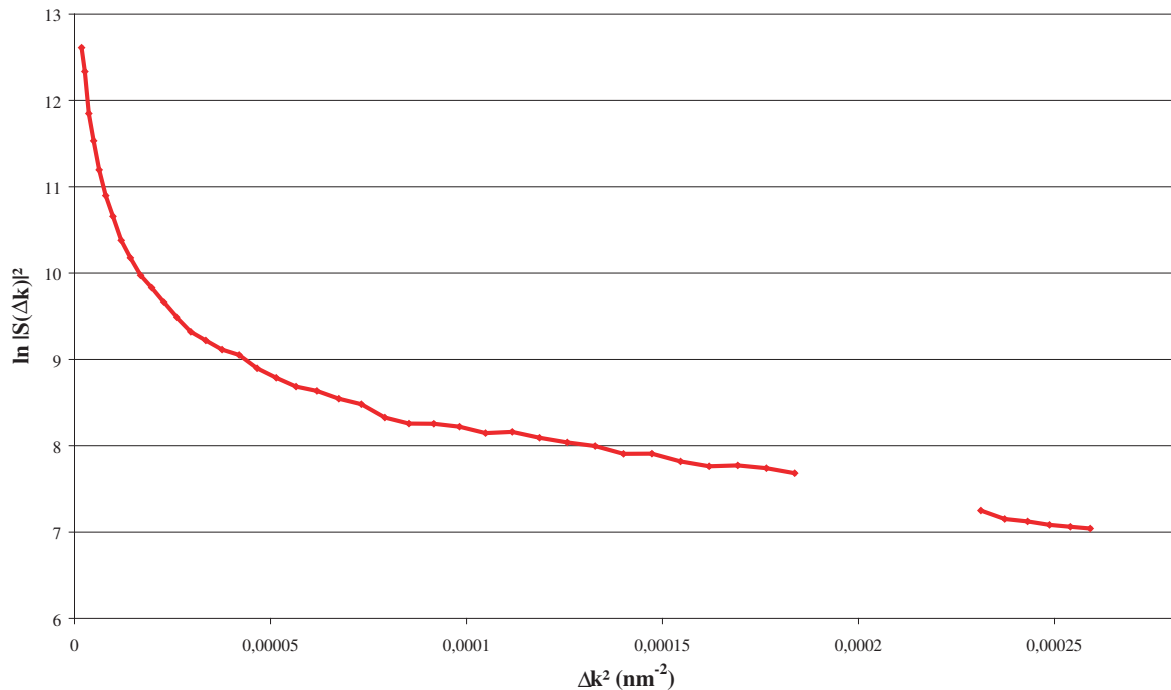


FIG. 3.5 – Exemple de densité spectrale de puissance ( $dsp$ ) pour un échantillon à base de nickel.

L'évaluation la plus simple des paramètres statistiques  $\delta$  et  $\sigma$  consiste à modéliser la fonction d'autocorrelation des aspérités de la surface par une **fonction gaussienne** [RVP83] dont la transformée de

Fourier s'écrit :

$$|S(\Delta k)|^2 = \frac{\delta^2 \sigma^2}{4\pi} \exp \left[ \frac{-\sigma^2 \Delta k^2}{4} \right] \quad (3.13)$$

On note que l'équation (3.13) caractérise donc à elle seule la rugosité de la surface.

Le modèle gaussien a été très souvent adopté [CP80] car il représentait parfaitement une rugosité aléatoire, observée dans une grande majorité des cas étudiés. D'autres fonctions analytiques sont possibles comme par exemple des lorentziennes, gaussiennes, des autoaffines ou encore des fractales.

En prenant le logarithme népérien de la relation (3.13), on a :

$$\ln |S(\Delta k)|^2 = -a \Delta k^2 + b \quad (3.14)$$

avec

$$a = \frac{\sigma^2}{4}$$

et

$$b = \ln \left( \frac{\sigma^2 \delta^2}{4\pi} \right)$$

Le tracé de la courbe traduisant la relation (3.14) permet d'estimer les paramètres  $a$  et  $b$  en utilisant la méthode classique des moindres carrés par l'intermédiaire des couples de points expérimentaux mesurés ( $\Delta k^2; \ln(F(\Delta k^2))$ ). Comme on peut le voir sur la figure 3.5, seule une partie de la courbe présente l'allure linéaire attendue. Ceci restreint la validité du modèle choisi aux hautes fréquences spatiales, ce qui réduit *ipso facto* la fenêtre fréquentielle associée aux paramètres de rugosité  $\sigma$  et  $\delta$ . Pour que les résultats soient représentatifs du domaine fréquentiel accessible aux mesures optiques, on adoptera un autre modèle pour la fonction d'autocorrélation des aspérités. On choisira selon le cas une somme de gaussiennes ou de lorentziennes ou encore une combinaison de ces fonctions. Dans la suite de ce document, on donnera le modèle choisi dans le cas du platine iridié ainsi que les raisons de ce choix.

### 3.3.2 Mesure par réflectométrie X adaptée aux étalons de masse

Le réflectomètre X, conçu et réalisé au laboratoire de physique du CNAM (LP/CNAM) [ZCF+03, To103, TMH+04], est basé sur les mesures des réflexions spéculaire et diffuse du rayonnement. Il permet de caractériser la rugosité superficielle dans un domaine étendu de fréquences spatiales en comparaison au rugosimètre optique. Enfin, pour des raisons physiques d'absorption due à la forte pénétration de ces radiations dans la matière condensée, les mesures sont réalisées sous incidence rasante.

#### 3.3.2.1 Description de l'appareil

Le réflectomètre X est constitué de deux parties comme le montre la figure 3.6 :

- un **goniomètre** construit à partir de deux platines de rotation dont les deux axes sont confondus ;
- un **porte-échantillon**, associé au goniomètre, est formé d'un assemblage de trois platines de translation (assurant des mouvements dans les trois directions de l'espace) et d'une platine de rotation.

La configuration du rugosimètre X s'apparente donc à celle du rugosimètre optique, sauf en ce qui concerne la mobilité de la source.

Le rayonnement utilisé est issu d'un tube à rayon X à anticathode de cuivre. Ce tube émet trois raies principales ( $K_{\alpha 1}$ ,  $K_{\alpha 2}$  et  $K_{\beta}$ ) se superposant à un fond continu (rayonnement de freinage). La raie



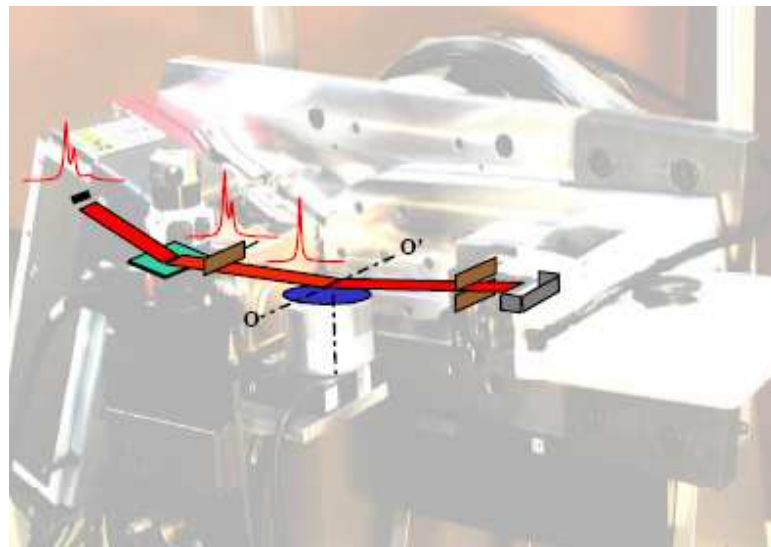


FIG. 3.6 – Dispositif expérimental du réflectomètre X du LP/CNAM.

$K_\beta$  du cuivre est éliminée au moyen d'un monochromateur. Le rayonnement  $K_{\alpha 2}$  est, quant à lui, filtré spatialement au moyen d'une lame. Il reste finalement le rayonnement  $K_{\alpha 1}$  à 0,154 nm qui servira à l'étude des échantillons.

Pour déterminer la densité spectrale de puissance, la procédure est identique à la méthode optique car la même théorie (ARS) est appliquée.

### 3.3.2.2 Modes d'exploration

Quatre modes d'exploration (figure 3.7) sont utilisés pour étudier les échantillons au rugosimètre X grâce aux deux platines du goniomètre qui peuvent être mises en mouvement :

- le mode *détecteur scan* où l'angle d'incidence  $\theta_0$  est maintenu fixe tandis que l'angle  $\theta$  varie ;
- le mode *source scan*, pour lequel l'angle  $\theta$  reste fixe et où l'angle d'incidence  $\theta_0$  varie ;
- le mode *spéculaire* où les angles d'incidence  $\theta_0$  et d'observation  $\theta$  restent égaux tout au long de l'exploration ;
- le mode *rocking-curve*, où l'angle  $\Phi$  entre les faisceaux incident et réfléchi est maintenu fixe au cours du déplacement de l'ensemble.

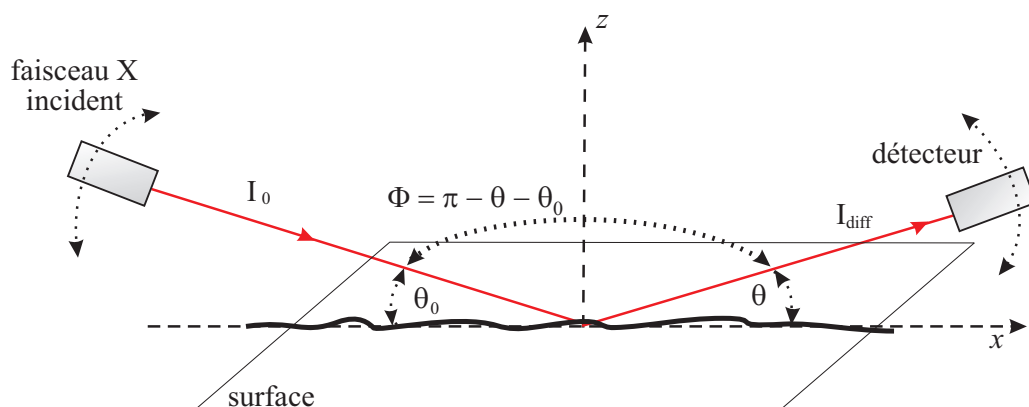


FIG. 3.7 – Modes d'exploration du réflectomètre X du LP/CNAM.

Du point de vue physique, ces explorations consistent à se placer dans différentes directions de l'espace réciproque du matériau sondé. Compte tenu des dimensions du faisceau incident et de son utilisation en incidence rasante, les informations contenues dans le flux diffusé concernent une grande partie de la surface et non plus des sites ponctuels.

### 3.3.3 Mesure par microscopie en champ proche

#### 3.3.3.1 Généralités

Les techniques d'investigation en champ lointain, rugosimètre optique par exemple, sont limités par le pouvoir de résolution car le critère de Rayleigh interdit la séparation de deux points rapprochés de l'objet étudié en dessous de la demi-longueur d'onde. Le microscope à champ proche ou SNOM (Scanning Near-Field Optical Microscope) s'affranchit de cette contrainte en détectant par une nano-sonde, placée à quelques nanomètres de l'objet, les ondes évanescentes émises par l'échantillon puis en les transformant en ondes progressives. L'image est obtenue en déplaçant point par point la sonde et en traçant le signal détecté en fonction de sa position. On a alors accès à des détails sublongueur d'ondes et donc à une bande de fréquences spatiales étendue dans les hautes fréquences.

Cependant, ce n'est pas cette partie du SNOM qui est utilisée pour l'étude de rugosité mais la régulation Shear-force (ShFM) décrite dans le paragraphe suivant.

#### 3.3.3.2 Dispositif expérimental et principe de la mesure

La figure 3.8 représente le dispositif expérimental du SNOM [BdFS<sup>+</sup>99, HdFZP04, TMH<sup>+</sup>04] de l'université de Dijon (LPUB) adapté à l'étude de la rugosité pour les étalons de masse.

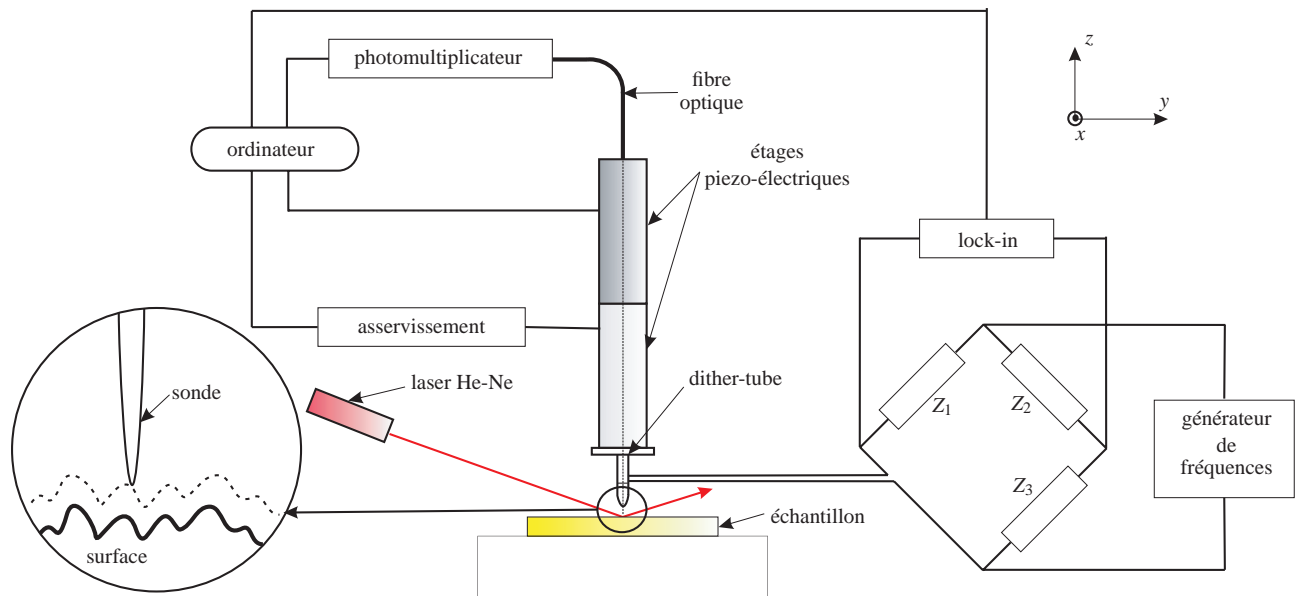


FIG. 3.8 – Dispositif expérimental du SNOM du LPUB.

Il est capable de détecter un signal optique en champ proche et la force d'interaction entre une sonde et la surface.

Ce dispositif est constitué par :

- **une sonde** : c'est une fibre optique amincie à son extrémité par attaque chimique (rayon de courbure de l'ordre de 50 nm). La taille ainsi que la distance pointe-surface de la sonde ont une incidence sur la résolution. En effet, plus la sonde est fine, meilleure sera la résolution. D'autre

part, du fait de la décroissance des ondes évanescentes, la résolution sera d'autant meilleure que la sonde reste proche de la surface ;

- **deux tubes piézo-électriques** : l'un appelé **dither-tube** relié à la fibre servant à la mettre en vibration, le second, relié au premier tube, assure le balayage dans les trois directions de l'espace ;
- **un asservissement de type Shear-force (force de cisaillement)** afin d'éviter les contacts entre la sonde et l'échantillon. L'effet Shear-force est une atténuation mécanique des vibrations de la sonde lorsqu'elle est proche de la surface à étudier. L'effet Shear-force provient de la couche d'eau qui se forme toujours entre la pointe et l'objet dans l'air ; la force de liaison provoquée par le film dépend fortement de la distance pointe-surface ;
- **un pont de Wheatstone** permettant de détecter les variations des forces entre la pointe et l'objet par la mesure de la variation d'impédance du dither-tube auquel il est relié ;
- **un laser He-Ne** ( $\lambda = 633$  nm), qui sert d'éclairage externe sous un angle d'environ  $50^\circ$ , pour visualiser par effet tunnel simultanément une image optique de l'échantillon. Afin de mesurer l'intensité lumineuse en champ proche, la fibre optique est reliée à un tube photomultiplicateur qui détecte le signal en cours de balayage.

La mesure débute par l'approche de la pointe perpendiculairement à la surface tandis que le tube vibre dans une direction parallèle (fréquence de résonance comprise entre 60 et 100 kHz). Lorsque la pointe est proche de l'échantillon, les forces de cisaillement (effet Shear-force) entrent en jeu. On peut alors asservir le mouvement de la fibre à une distance donnée de la surface (5 nm) en gardant constante l'intensité des forces et ainsi restituer une image de la topographie de la surface sur une zone de quelques micromètres.

### 3.3.3.3 Détermination de la rugosité de surface

Un traitement informatique des données permet de déterminer directement la hauteur quadratique  $\delta$  en appliquant la relation (3.3) mais ici la moyenne des écarts s'effectue sur l'ensemble des  $N^2$  coordonnées  $(x_i, y_i)$  qui compose la surface.

# Chapitre 4

## Caractérisation par des méthodes gravimétriques (comparaisons de masse)

### 4.1 Introduction

Parmi les nombreuses techniques de caractérisation de l'évolution de la masse, l'utilisation d'un comparateur de masse reste encore la méthode la plus simple à mettre en oeuvre. Néanmoins, la méthode demande de nombreuses précautions notamment en ce qui concerne les grandeurs d'influence comme la température, la pression atmosphérique, l'humidité ou encore le taux de CO<sub>2</sub>. C'est pourquoi lorsque les comparaisons sont réalisées dans l'air, il est indispensable d'appliquer une correction différentielle de poussée d'air.

### 4.2 Séquences de comparaisons de masse

De manière à éliminer principalement une éventuelle dérive linéaire lors d'une comparaison de deux masses A (généralement la masse de référence) et B (la masse à étudier), on réalise une combinaison des résultats. On peut imaginer une multitude de séquences de comparaisons de masse [Glä00] : ABBA, ABA, ABAB mais la séquence ABBA reste la séquence la plus utilisée car elle n'introduit pas de corrélation entre chaque résultat de la séquence.

La séquence ABBA s'effectue successivement comme présenté dans le tableau 4.1.

TAB. 4.1 – Séquence de comparaisons de type ABBA.

<i>n°</i>	<i>Pesée masse</i>	<i>Résultat mesure</i>
<b>1</b>	A	$X_1$
<b>2</b>	B	$X_2$
<b>3</b>	B	$X_3$
<b>4</b>	A	$X_4$

L'écart  $X_m$  entre les masses A et B est donné par :

$$X_m = \left( \frac{X_1 + X_4}{2} - \frac{X_2 + X_3}{2} \right) = \frac{1}{2} (X_1 - X_2 - X_3 + X_4) \quad (4.1)$$

On en déduit la variance expérimentale  $u^2(X_m)$  en supposant les pesées indépendantes.

$$u^2(X_m) = \frac{1}{4} [u^2(X_1) + u^2(X_2) + u^2(X_3) + u^2(X_4)] \quad (4.2)$$

Dans ce type de séquence, chaque résultat de pesée est pondéré au signe près de manière identique. De plus, on voit que la pondération est la même pour chacune des variances expérimentales associées aux résultats de pesées. C'est pourquoi il est recommandé dans la mesure du possible d'utiliser ce type de séquence pour la comparaison de masses. Au contraire, dans le cas de la séquence ABAB (écart  $X_m$  déterminé à partir de l'équation 4.3), on constate que les résultats de mesure et les variances associées à la première et à la dernière pesée de cette séquence sont pondérés différemment de ceux des deux pesées intermédiaires.

$$X_m = \frac{1}{2} \left( \frac{X_1 + X_3}{2} - X_2 + X_3 - \frac{X_2 + X_4}{2} \right) = \frac{1}{4} (X_1 - 3X_2 + 3X_3 - X_4) \quad (4.3)$$

$$u^2(X_m) = \frac{1}{16} [u^2(X_1) + 9u^2(X_2) + 9u^2(X_3) + u^2(X_4)] \quad (4.4)$$

## 4.3 Correction de poussée de l'air

### 4.3.1 Généralités

Lors d'une pesée, les masses subissent plusieurs forces d'origine externe : la force gravitationnelle, la force inertielle d'entraînement et la poussée de l'air. La force inertielle d'entraînement est plus de 1000 fois plus faible que la force gravitationnelle. De plus, l'accélération d'entraînement est constante en un lieu et se combine avec l'accélération de la pesanteur qui n'a pas d'influence sur la comparaison de masses placés à la même altitude.

Les pesées se faisant dans l'air, les masses placées sur les plateaux subissent une poussée d'Archimède selon le théorème suivant :

*Tout corps plongé dans un fluide en équilibre subit une poussée verticale, dirigée de bas en haut, égale au poids du fluide déplacé.*

Soit un corps homogène de masse  $m$ , de volume  $V$ , plongé dans un fluide de masse volumique  $\rho$ , la résultante  $\vec{F}_a$  des forces appliquées au centre de gravité de ce corps est telle que :

$$\vec{F}_a = m\vec{g} - \rho V\vec{g} = (m - \rho V)\vec{g} \quad (4.5)$$

La masse apparente  $m_a$  de ce corps dans l'air de masse volumique  $\rho_a$  est égale à sa masse diminuée de la masse du volume d'air déplacé ou encore si  $\rho_m$  est la masse volumique du corps considéré :

$$m_a = m - \rho_a V = m - m \frac{\rho_a}{\rho_m} = m \left( 1 - \frac{\rho_a}{\rho_m} \right) \quad (4.6)$$

Ainsi, il est très important de connaître la masse volumique de l'air pour des pesées de grande exactitude c'est-à-dire pour une incertitude relative plus faible que  $10^{-4}$ .

Pour cela, différentes méthodes sont proposées pour déterminer cette masse volumique de l'air par [PF02] :

- l'évaluation de la formule CIPM 81/91 qui sera décrite ci-dessous ;
- une méthode utilisant un réfractomètre ;

- une méthode de comparaison de deux artefacts ayant la même masse mais de volumes différents ;
- une méthode dite « directe » dont le principe est d'étudier l'évolution de la masse apparente d'une sphère en verre scellée en fonction de la masse volumique de l'air.

### 4.3.2 Détermination de la masse volumique de l'air par la formule CIPM 81/91

Pour un gaz parfait, on écrit la loi [Gia82, Rié89, Dav92] :

$$PV = n_m RT \quad (4.7)$$

avec :

- $V$  est le volume du gaz considéré ;
- $P$  est la pression du gaz ;
- $T$  est la température thermodynamique ;
- $R$  la constante des gaz parfaits ;
- $n_m$  est le nombre de moles de gaz.

Cependant l'air n'est pas un gaz parfait, on doit introduire dans l'équation (4.7) un facteur correctif  $Z$ , appelé facteur de compressibilité :

$$PV = n_m ZRT \quad (4.8)$$

Soit  $m$  la masse du gaz et  $M$  sa masse molaire. La masse volumique de l'air  $\rho_a$  est donc définie par :

$$\rho_a = \frac{m}{V} = \frac{n_m M}{V} = \frac{PM}{ZRT} \quad (4.9)$$

En utilisant l'expression (4.9) et en décomposant  $M$  en fonction de la masse molaire de l'air sec  $M_a$  et de la masse molaire de la vapeur d'eau  $M_v$  de fraction molaire  $x_v$ , on obtient finalement la formule pour la détermination de  $\rho_a$  recommandée par le CIPM :

$$\rho_a = \frac{PM_a}{ZRT} \left[ 1 - x_v \left( 1 - \frac{M_v}{M_a} \right) \right] \quad (4.10)$$

La fraction  $x_v$  n'est pas mesurée directement mais est déterminée à partir de l'humidité relative  $h_r$ , du facteur d'augmentation  $f(P, t)$ , de la pression de vapeur d'eau saturante  $p_{sv}$  et de la température  $t_C$  ( $t_C = T - 273,15$ ) en °C :

$$x_v = h_r f(P, t_C) \frac{p_{sv}(t_C)}{P} \quad (4.11)$$

Les valeurs de  $p_{sv}$  et  $f(P, t_C)$  sont déterminées à partir de tables mais peuvent être approchées par les expressions suivantes :

$$p_{sv} = 1 \text{ Pa} \times \exp(A_p T^2 + B_p T + C_p + D_p T^{-1}) \quad (4.12)$$

avec :

$$\begin{aligned} A_p &= 1,2378847 \times 10^{-5} \text{ K}^{-2}; \\ B_p &= -1,9121316 \times 10^{-2} \text{ K}^{-1}; \\ C_p &= 33,93711047; \\ D_p &= -6,3431645 \times 10^3 \text{ K}. \end{aligned}$$

$$f = \alpha_f + \beta_f P + \gamma_f t_C^2 \quad (4.13)$$

avec :

$$\begin{aligned}\alpha_f &= 1,00062; \\ \beta_f &= 3,14 \times 10^{-8} \text{ Pa}^{-1}; \\ \gamma_f &= 5,6 \times 10^{-7} \text{ K}^{-2};\end{aligned}$$

L'équation de détermination du facteur de compressibilité est la suivante :

$$Z = 1 - PT^{-1} [a_0 + a_1t + a_2t^2 + (b_0 + b_1tC)x_v + (c_0 + c_1tC)x_v^2] + P^2T^{-2} (d + ex_v^2) \quad (4.14)$$

avec :

$$\begin{aligned}a_0 &= 1,58121 \times 10^{-6} \text{ K.Pa}^{-1}; \\ a_1 &= -2,9331 \times 10^{-8} \text{ Pa}^{-1}; \\ a_2 &= 1,1043 \times 10^{-10} \text{ K}^{-1}.\text{Pa}^{-1}; \\ b_0 &= 5,707 \times 10^{-6} \text{ K.Pa}^{-1}; \\ b_1 &= -2,051 \times 10^{-8} \text{ Pa}^{-1}; \\ c_0 &= 1,9898 \times 10^{-4} \text{ K.Pa}^{-1}; \\ c_1 &= -2,376 \times 10^{-6} \text{ Pa}^{-1}; \\ d &= 1,83 \times 10^{-11} \text{ K}^2.\text{Pa}^{-2}; \\ e &= -0,765 \times 10^{-8} \text{ K}^2.\text{Pa}^{-2}.\end{aligned}$$

Cette méthode indirecte donne  $\rho_a$  au mieux avec une incertitude-type composée relative de  $10^{-4}$ .

### 4.3.3 Correction différentielle de poussée de l'air

La correction différentielle de poussée de l'air est définie dans le cas d'une comparaison de masse. A partir des équations (4.5) et (4.6), on écrit la correction de poussée de l'air  $C_{ma}$  :

$$C_{ma} = m \frac{\rho_a}{\rho_m} = \rho_a V \quad (4.15)$$

Lorsque l'on compare une masse  $m$  à un étalon  $m_e$ , on détermine la correction différentielle de poussée de l'air  $C_{da}$  par :

$$C_{da} = C_{ma} - C_{mea} = m \frac{\rho_a}{\rho_m} - m_e \frac{\rho_{ae}}{\rho_{me}} = \rho_a V - \rho_{ea} V_e \quad (4.16)$$

En remplaçant  $m$  et  $m_e$  par  $(m_n + C_m)$  et  $(m_n + C_{me})$  et en remarquant que les corrections de poussée de l'air de la masse  $C_m$  et de l'étalon  $C_{me}$  sont très petites devant la masse nominale  $m_n$ , il en résulte en première approximation que la correction différentielle de poussée de l'air a pour expression :

$$C_{da} = m_n \left( \frac{\rho_a}{\rho_m} - \frac{\rho_{ae}}{\rho_{me}} \right) \quad (4.17)$$

## 4.4 Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental situé dans la salle blanche de l'INM est composé des éléments suivants :

- un comparateur de masse de 100 g ;
- un baromètre pour la mesure de la pression atmosphérique ;

- une sonde de température à résistance de platine pour la mesure de la température dans le comparateur de masse ;
- un hygromètre capacitif pour la mesure de l’humidité relative de la salle.

Chaque élément est relié par l’intermédiaire d’un bus IEEE à un micro-ordinateur. Un programme sous Labview permet l’acquisition et le traitement des données.

Afin de réaliser une série de comparaisons dans des conditions de températures les plus stables possibles, le comparateur est installé sur un marbre sous flux laminaire permanent, régulé en température ( $20^{\circ}\text{C} \pm 0,2^{\circ}\text{C}$ ).

#### 4.4.1 Le comparateur de masse

Le comparateur de masse utilisé est l’AT106 de chez Mettler Toledo. Il possède un plateau suspendu pour réduire l’effet d’excentration et pour diminuer le seuil de mobilité de manière efficace.

Les principales caractéristiques techniques de ce comparateur de masse 100 g sont :

- portée maximale : 111 g ;
- répétabilité : 3  $\mu\text{g}$  ;
- linéarité (pleine échelle) :  $\pm 8 \mu\text{g}$  ;
- temps de stabilisation typique : 20 s ;
- exactitude :  $\pm 0,00015 \%$  de la valeur lue ;
- sensibilité (température) :  $\pm 1,5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  par rapport à l’affichage.

#### 4.4.2 Le baromètre

Ce baromètre est un instrument de marque Druck modèle DPI 145 multifonction. Son mode de fonctionnement est défini selon l’échelle de pression mesurée : capteur piezoélectrique ou capteur résonnant. Sa résolution est de 1 Pa. Il est raccordé à la balance à piston tournant de référence de l’INM.

#### 4.4.3 La sonde de température

C’est une sonde de platine  $25 \Omega$  à  $0^{\circ}\text{C}$  reliée à un multimètre Keithley 2002 par un montage quatre fils. L’étalonnage de cette sonde a été réalisé par le laboratoire moyennes températures de l’INM.

La relation qui relie la résistance  $r$  à la température est du type  $t_C = ar + b$ .

Le tableau 4.2 présente les estimateurs  $\hat{a}$  et  $\hat{b}$  des coefficients  $a$  et  $b$  ainsi que les incertitudes-types associées déterminés à partir de la méthode des moindres carrés.

TAB. 4.2 – Etalonnage de la sonde de température : estimateurs  $\hat{a}$  et  $\hat{b}$  des paramètres  $a$  et  $b$  du modèle  $t_C = ar + b$  adopté et incertitudes-types associées.

$\hat{a}$ ( $^{\circ}\text{C}.\Omega^{-1}$ )	9,884353
$\hat{b}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	-252,443308
$u_{\hat{a}}$ ( $\Omega^{-1}$ )	0,001049
$u_{\hat{b}}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	0,028909
$cov(\hat{a};\hat{b})$ ( $^{\circ}\text{C}^2.\Omega^{-1}$ )	$-3 \times 10^{-5}$



#### 4.4.4 L'hygromètre

La mesure du taux d'humidité relative  $h_r$  est réalisée par un hygromètre Fisher T870. Cet appareil ne disposant pas de sortie IEEE, sa sortie analogique est relié à un multimètre Keithley 196 disposant de cette sortie IEEE. Cet hygromètre a une résolution de 0,1 %. Il a été vérifié à l'aide d'un hygromètre à point de rosée étalonné.

# Chapitre 5

## Caractérisation des phénomènes de sorption

### 5.1 Phénomènes de sorption

L'adsorption est le processus au cours duquel des molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé *adsorbat*, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé *adsorbant*.

Historiquement [Dab01], ce sont les égyptiens, 3750 ans avant JC, qui ont expérimenté la science de l'adsorption mais c'est finalement en 1773 que Scheele et Fontana décrivent les premières expériences d'adsorption de gaz par le charbon de bois.

L'adsorption [SM03] est un phénomène de surface, qu'il faut distinguer de l'absorption qui est un phénomène de profondeur et donc de volume. L'adsorption par un solide peut être définie comme étant le phénomène de concentration des molécules d'une phase gazeuse ou liquide sur la surface du solide. Ces phénomènes d'adsorption par les solides présentent un caractère universel. Ils sont dus à des forces de van der Waals et des liaisons hydrogène entre les atomes ou les groupements d'atomes constituant la couche superficielle du solide et les molécules de la phase gazeuse se trouvant en contact du solide.

Il existe deux types de processus d'adsorption : l'**adsorption physique** ou **physisorption** et l'**adsorption chimique** ou **chimisorption**.

La physisorption se produit sans modification de la structure moléculaire et est parfaitement réversible (c'est-à-dire que les molécules adsorbées peuvent être facilement désorbées en diminuant la pression ou en augmentant la température). Sur le plan énergétique, la chaleur d'adsorption libérée est de l'ordre de la chaleur de condensation du gaz adsorbé. Les énergies en jeu sont inférieures à 0,5 eV ( $8 \times 10^{-20}$  J) par atome. Les atomes adsorbés se déplacent facilement sur la surface du substrat et forment à terme une multitude de couches, faisant partie de la couche de contamination.

Dans le cas de la chimisorption, le processus résulte d'une réaction chimique avec formation de liens chimiques entre les molécules et la surface. L'énergie est beaucoup plus forte que dans le cas de la physisorption et le processus est généralement irréversible. Ce type d'adsorption conduit généralement à une monocouche pouvant s'apparenter à une couche de passivation.

Sous des conditions favorables, les deux processus peuvent se produire simultanément ou alternativement. L'adsorption est un processus exothermique caractérisé par des chaleurs d'adsorption qui peuvent être mesurées par des techniques calorimétriques ou estimées à partir d'isothermes d'adsorption. C'est d'ailleurs, la première source d'informations des processus d'adsorption.

## 5.2 Modèles d'adsorption - Isothermes d'adsorption

### 5.2.1 Généralités

Les quantités adsorbées à l'équilibre pour un système adsorbat-adsorbant sont généralement caractérisées par des isothermes d'adsorption.

Elles sont habituellement classées en cinq types et représentées sur la figure 5.1 [BDDT40, SM03] :

- les isothermes de **type I** sont généralement obtenues dans le cas des adsorbants microporeux avec une saturation progressive des sites d'adsorption se limitant à une seule et unique couche ;
- les isothermes de **type II et III** sont observées avec les adsorbants ayant des distributions larges de tailles de pore avec une transition continue de l'adsorption en monocouche à l'adsorption en multicouche jusqu'à la condensation capillaire ;
- les isothermes de **type IV** peuvent résulter de la formation de deux couches successives d'adsorbat à la surface du solide quand les interactions entre les molécules et la surface du solide sont plus fortes que les interactions entre les molécules adsorbées. Dans ce cas, les sites d'adsorption de la seconde couche ne commencent à se remplir qu'une fois la première couche à peu près complète ;
- les isothermes de **type V** traduisent l'existence d'interactions intermoléculaires plus importantes que celles entre les molécules et le solide.

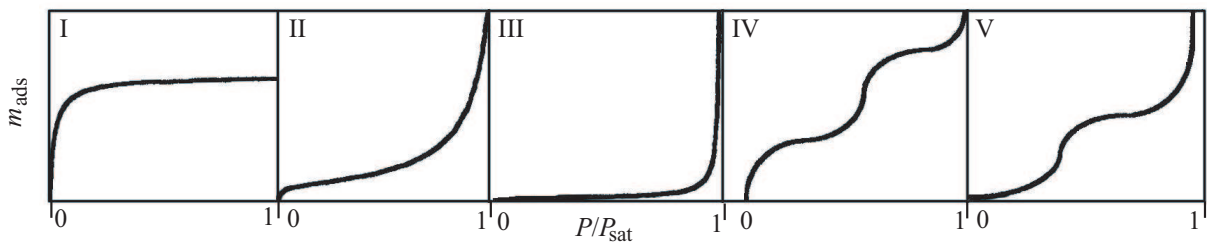


FIG. 5.1 – Différents types d'isotherme d'adsorption.  $m_{\text{ads}}$  est la masse adsorbée et  $P_{\text{sat}}$  est la pression de saturation.

Dans le type I, la croissance est rapide jusqu'à la création de la monocouche. Pour les types II et IV, la création de la première couche se traduit par un palier en fonction de la pression, suivi d'une nouvelle croissance de l'isotherme correspondant à la formation de couches multiples. Dans les types III et V, l'existence d'une tangente horizontale à l'origine montre la croissance de l'adsorption par formation de gouttelettes.

Ainsi, un grand nombre de modèles d'isothermes d'adsorption ont été développés. Nous présentons ici les modèles les plus courants.

### 5.2.2 Isothermes d'adsorption des corps purs

#### 5.2.2.1 Adsorption monocouche - Modèle de Langmuir (type I)

Le modèle de Langmuir [Lan18] s'applique dans le cas d'adsorption se produisant en une seule couche avec des sites d'adsorption ne pouvant contenir qu'une seule molécule par site et en supposant qu'il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées :

$$n_q = \frac{n_{q\text{max}} b_{\text{lang}} c}{1 + b_{\text{lang}} c} \quad (5.1)$$

avec  
 $n_q$  la quantité adsorbée ;

$n_{q\max}$  la quantité d'adsorption maximale en monocouche ;  
 $b_{\text{lang}}$  la constante de Langmuir qui dépend de la température ;  
 $c$  la concentration dans la phase fluide.

Enfin, il faut noter que ce modèle est valable uniquement pour une surface d'adsorption énergétiquement homogène. Dans le cas de surface hétérogène, le modèle de Langmuir-Freundlich est plus adapté car il tient compte des interactions entre les molécules et la surface.

### 5.2.2.2 Adsorption multicouche - Modèle BET (Type II et III)

Les modèles de Langmuir ne décrivent que les isothermes de type I. Pour les isothermes de type II et III, Brunauer, Emmett et Teller proposent un modèle (équation BET) [BET38] dans le cas d'une adsorption multicouche. Ce modèle, malgré quelques hypothèses simplificatrices, était le premier à décrire une théorie physique universelle de l'adsorption.

Les hypothèses de ce modèle sont :

- les molécules peuvent s'adsorber sur des molécules déjà adsorbées ;
- les interactions latérales entre molécules sont négligées pour toutes les couches ;
- chaque couche formée obéit à l'équation de Langmuir (théorie d'adsorption monocouche) ;
- les surfaces sont non-poreuses ou à larges pores.

Le modèle BET a été initialement établi avec l'hypothèse d'un nombre infini de couches :

$$n_q = \frac{n_{\text{capa}}KP}{(1 - P/P_{\text{sat}})(1 - (P/P_{\text{sat}}) + KP)} \quad (5.2)$$

avec

$n_{\text{capa}}$  la capacité d'adsorption dans la première couche en contact avec le solide ;  
 $K$  la pente initiale de l'isotherme ;  
 $P$  la pression ;  
 $P_{\text{sat}}$  la pression de saturation.

Cependant, prédire une quantité adsorbée infinie à la pression saturante est irréaliste. On passe outre cette difficulté en considérant un nombre fini  $v$  de couches avec l'équation suivante :

$$n_q = \frac{n_{\text{capa}}KP}{(1 - P/P_{\text{sat}})} \frac{1 - (v + 1)(P/P_{\text{sat}})^v + v(P/P_{\text{sat}})^{v+1}}{1 - (P/P_{\text{sat}}) + KP(1 - (P/P_{\text{sat}})^v)} \quad (5.3)$$

### 5.2.3 Isothermes d'adsorption des mélanges

Les procédés d'adsorption impliquent généralement un mélange de plusieurs adsorbats ayant des interactions entre eux. Pour ces systèmes, il est important de bien connaître les isothermes d'adsorption des corps purs mais aussi les isothermes de coadsorption du mélange pour avoir des prédictions précises des performances du procédé.

**Modèle de Langmuir généralisé** Dans le cas de mélanges d'adsorbat, le modèle le plus simple à utiliser est le modèle de Langmuir généralisé :

$$n_{qi} = \frac{n_{qimax}b_{ilang}c_i}{1 + \sum_j b_{jlang}c_j} \quad (5.4)$$

avec

$n_{qi}$  la quantité adsorbée de l'un des adsorbats du mélange ;

$n_{qi\max}$  la quantité d'adsorption maximale en monocouche ;

$b_{i\text{lang}}$  la constante de Langmuir qui dépend de la température pour chaque adsorbat du mélange ;

$c_i$  la concentration dans la phase fluide de l'adsorbat considéré.

**Modèle de Langmuir-Freundlich généralisé** La formule du modèle Langmuir-Freundlich généralisé pour un mélange est :

$$n_{qi} = \frac{n_{qi\max} b_{i\text{lang}} c_i^{m_i}}{1 + \sum_j b_{j\text{lang}} c_j^{m_j}} \quad (5.5)$$

avec

$n_{qi}$  la quantité adsorbée de l'un des adsorbats du mélange ;

$n_{qi\max}$  la quantité d'adsorption maximale en monocouche pour l'adsorbat considéré ;

$b_{i\text{lang}}$  la constante de Langmuir qui dépend de la température pour chaque adsorbat du mélange ;

$c_i$  la concentration dans la phase fluide de l'adsorbat considéré ;

$m_i$  une constante, généralement inférieure à 1, caractéristique des interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant.

**Théorie IAS** Sans entrer dans les détails, le modèle IAS (Ideal Adsorbed Solution) est directement inspiré des théories d'équilibre vapeur-liquide en considérant un système idéal (gaz parfait et phase adsorbée considérée comme une solution idéale).

Cependant, la non-idéalité de la phase adsorbée peut être modélisée en introduisant les théories d'équilibre vapeur-liquide pour les solutions non-idéales (coefficient d'activité,...).

#### 5.2.4 Isothermes d'adsorption pour des surfaces hétérogènes

Les surfaces d'un adsorbant peuvent être énergétiquement hétérogènes lorsque des sites d'adsorption de natures différentes sont présents. Cette hétérogénéité est souvent la principale origine des comportements non idéaux des systèmes d'adsorption.

Dans la pratique, la modélisation des isothermes d'adsorption d'un adsorbat sur des surfaces hétérogènes suppose un nombre de sites énergétiquement différents et indépendants.

Pour un mélange, il convient d'utiliser la théorie HIAS (Heterogenous Ideal Adsorbed Solution) qui préconise d'appliquer d'abord la théorie IAS sur chaque groupe de sites, pour déterminer les quantités adsorbées des différents constituants dans chacun de ces groupes de sites et de déterminer ensuite les quantités adsorbées totales en faisant la somme sur tous les groupes de sites. De manière générale, les théories IAS et HIAS ne sont pas explicites et nécessitent des résolutions numériques.

# Chapitre 6

## Détermination de l'adsorbabilité des solvants par effet mirage

### 6.1 Principe de l'effet mirage

Le principe de l'effet mirage (figure 6.1) repose sur la déviation d'un faisceau sonde dans un gradient d'indice de réfraction.

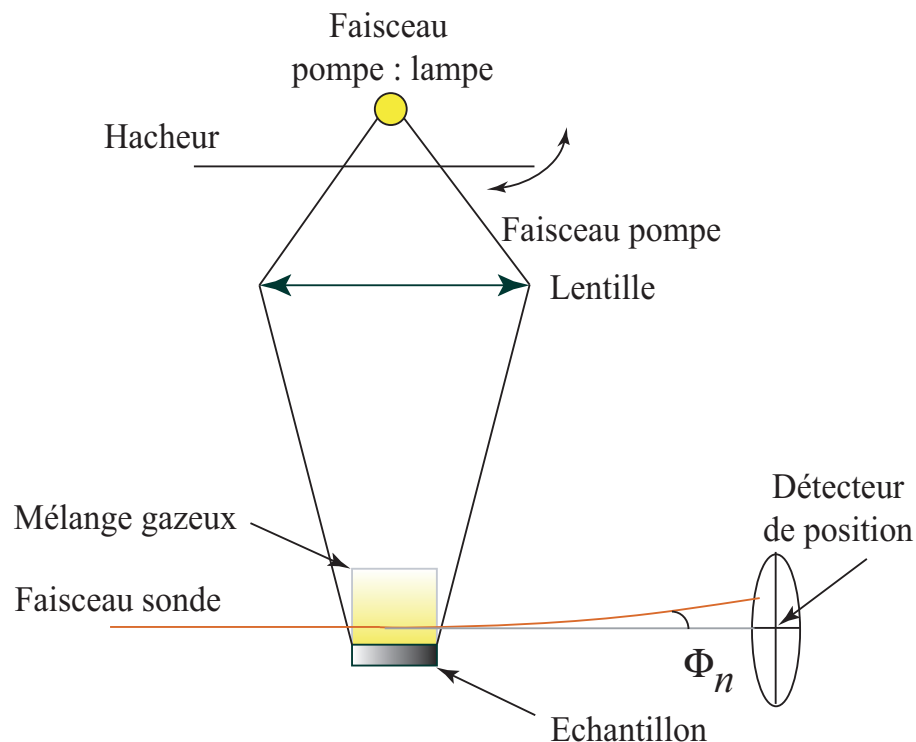


FIG. 6.1 – Schéma de principe de l'effet mirage.

L'échantillon étudié est plongé dans un mélange gazeux binaire A et B dont seul le composant B peut être adsorbé par l'échantillon (le composant A servant de gaz vecteur). Le gradient d'indice de réfraction a deux origines différentes : l'échauffement de surface de l'échantillon et le phénomène d'adsorption de molécules par la surface de l'échantillon. Le premier gradient est thermique : la chaleur absorbée par l'échantillon est dissipée dans le mélange gazeux modifiant ainsi l'indice de réfraction. Le second gradient est dû à l'adsorption : lorsque la température de l'échantillon décroît,

les molécules B sont adsorbées à la surface de l'échantillon conduisant à un gradient de concentration (effet massique). Ces deux gradients agissent donc sur l'indice de réfraction en faisant dévier un faisceau sonde d'un angle  $\phi_n$ . La déviation étant très faible (quelques  $10^{-6}$  radians), la méthode de mesure consiste à moduler, à une fréquence  $F$ , un faisceau excitateur (pompe) de lumière chauffant l'échantillon, provoquant ainsi une modulation des gradients. Ceci induit une modulation de la déviation du faisceau sonde. On extrait le signal par détection synchrone ce qui permet d'augmenter le rapport signal sur bruit. Enfin, cette méthode est l'une des plus sensibles parmi les techniques photothermiques car on peut atteindre un rapport signal sur bruit proche de  $10^{-10}$  rad.Hz $^{-\frac{1}{2}}$  pour la déviation du faisceau.

## 6.2 Modélisation de l'effet mirage

### 6.2.1 Hypothèse du modèle

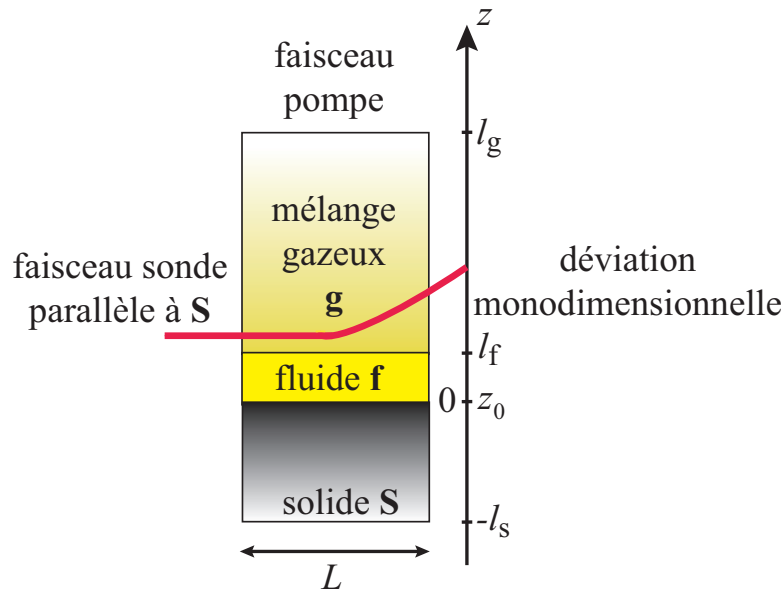


FIG. 6.2 – Schéma de principe d'une détection mirage.

Le modèle théorique développé par Silva [Sil92] suppose tout d'abord que la cellule contient un échantillon solide S homogène à une température  $T$  et un mélange gazeux binaire  $g$  avec un gaz non-condensable A et un gaz condensable B. On note  $C_A$  et  $C_B$  leurs concentrations respectives. On suppose aussi que :

- un film uniforme f d'épaisseur  $l_f$  de liquide de molécules B se forme sur S recevant le faisceau pompe modulé (figure 6.2) ;
- le film f est transparent vis-à-vis du faisceau excitateur qui donc est absorbé seulement en surface de l'échantillon ;
- le faisceau sonde est parallèle à la surface de l'échantillon et placé à une distance  $z$  (appelée distance sonde-échantillon) ;
- la déviation du faisceau sonde est dans le plan  $xOz$  : *déviation monodimensionnelle* ;
- l'éclairement du faisceau pompe est homogène sur toute la surface supérieure de l'échantillon.

Dans ce cas, la déviation du faisceau sonde peut s'écrire :

$$\phi_n = \frac{L}{n_r} \frac{dn}{dz} \quad (6.1)$$

avec

$L$  la longueur de l'échantillon subissant l'éclairement du faisceau pompe ;

$n_r$  (fonction de  $z$ ) l'indice de réfraction du gaz en l'absence d'excitation dans les conditions de pression et de température de l'expérience (pression  $P$  et température  $T$ ).

Le gradient d'indice est produit par le gradient de température  $\frac{\partial T}{\partial z}$  et par les gradients de concentration des deux gaz,  $\frac{\partial C_A}{\partial z}$  et  $\frac{\partial C_B}{\partial z}$  lors de l'adsorption/désorption.

La déviation mirage s'écrit alors :

$$\phi_n = \frac{L}{n_r} \left[ \frac{\partial n_r}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial z} + \frac{\partial n_r}{\partial C_A} \frac{\partial C_A}{\partial z} + \frac{\partial n_r}{\partial C_B} \frac{\partial C_B}{\partial z} \right] \quad (6.2)$$

De plus, on suppose que :

- la longueur  $l_g$  de la cellule est très petite devant la longueur d'onde acoustique correspondant à la fréquence de modulation du faisceau pompe ( $F < 1$  kHz). Dans ces conditions, la concentration totale  $C = C_A + C_B$  reste sensiblement constante au cours du temps et en tout point de la cellule, ce qui s'écrit :

$$\frac{\partial C}{\partial z} = \frac{\partial C_A}{\partial z} + \frac{\partial C_B}{\partial z} \quad (6.3)$$

- aux températures et pressions utilisées, les deux gaz sont régis par l'équation d'état des gaz parfaits.

Enfin, l'indice de réfraction d'un mélange gazeux binaire est donné par :

$$n_r - 1 = \frac{RT_0}{P_0} [C_A(n_A^0 - 1) + C_B(n_B^0 - 1)] \quad (6.4)$$

avec

$R$  la constante des gaz parfaits ;

$n_A^0$  et  $n_B^0$  les indices de réfraction des éléments A et B aux conditions normales de température et de pression ( $T_0 = 273,15$  K et  $P_0 = 101325$  Pa).

En reportant les équations (6.3) et (6.4) dans l'équation (6.2), on a finalement l'expression de la déviation mirage comme étant la somme des contributions des gradients de température et de concentration :

$$\phi_n = -\frac{L}{n_r} \frac{RT_0}{P_0} \left\{ [C_A(n_A^0 - 1) + C_B(n_B^0 - 1)] \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial z} - (n_B^0 - n_A^0) \frac{\partial C_B}{\partial z} \right\} \quad (6.5)$$

## 6.2.2 Le gradient de température

Les différents milieux  $i$  sont caractérisés par leur épaisseur  $l_i$ , leur conductivité thermique  $k_i$ , leur diffusivité thermique  $\alpha_i$  et leur longueur de diffusion thermique  $\mu_i$ .

En faisant les hypothèses suivantes :

- le faisceau pompe est totalement absorbé par la surface de l'échantillon et converti intégralement en chaleur ;
- $l_f \gg \mu_f$  et  $l_s \gg \mu_s$  ;
- les pertes par convection sont négligeables.



Le gradient thermique s'exprime alors à partir de l'équation de la chaleur :

$$\frac{\partial \tilde{T}_g}{\partial z} = -\frac{(1+j)}{\mu_g} T_{g0} e^{-(1+j)\frac{z-l_f}{\mu_g} + j\omega t} \quad (6.6)$$

avec

$T_{g0}$  l'amplitude complexe de la variation périodique de température à l'interface liquide/gaz en  $z = l_f$  ;  
 $\tilde{T}_g$  la température périodique du milieu g.

### 6.2.3 Le gradient de concentration

Pour déterminer le gradient de concentration, il faut calculer la distribution spatiale de concentration en molécules B en écrivant la loi de Fick de la diffusion et en supposant que la distribution spatiale de concentration de B est indépendante du mouvement de convection. On a alors :

$$\frac{\partial C_B}{\partial z} = -\chi_0 \bar{C} \left( \frac{1+j}{\mu_D} \right) e^{-(1+j)\frac{z-l_f}{\mu_D} + j\omega t} \quad (6.7)$$

avec

$\mu_D$  la longueur de diffusion massique ;  
 $\chi_0$  l'amplitude de la fraction molaire ;  
 $\bar{C}$  la partie continue de C.

### 6.2.4 Expression finale

L'expression finale de la déviation mirage est donnée par les équations (6.5), (6.6), (6.7) et en déterminant le rapport entre les amplitudes des deux gradients :

$$\Phi_n = -(1+j) \frac{L}{n_r} \frac{T_{g0} T_0}{T^2} \frac{P}{P_0} e^{j\omega t} \left\{ \underbrace{\left[ (1-X)(n_A^0 - 1) + X(n_B^0 - 1) \right] \frac{e^{-(1+j)\frac{z-l_f}{\mu_g}}}{\mu_g}}_{[a]} \right. \\ \left. \underbrace{-X(n_B^0 - n_A^0) \frac{(1-X)\left(\frac{q_{st}}{RT} - 1\right) e^{-(1+j)\frac{z-l_f}{\mu_D}}}{(1-X) + (1-j)\frac{X\mu_D}{2l_g} \left(1 + \frac{l_g}{XRTY_P}\right) \mu_D}}_{[b]} \right\} \quad (6.8)$$

avec

$X$  la fraction molaire du mélange gazeux  $X = \frac{C_B}{C_A + C_B}$  ;  
 $q_{st}$  la chaleur d'adsorption isostérique (chaleur d'adsorption à nombre de moles adsorbées par unité de surface et à  $Y$  constant) ;  
 $Y_P$  le nombre de moles adsorbées par unité de surface et de pression partielle à température constante :

$$Y_P = \left( \frac{\partial Y}{\partial P_B} \right)_T \quad (6.9)$$

L'expression (6.8) fait apparaître deux contributions en compétition. Le terme  $[a]$  représente la déviation due au gradient de température (contribution thermique) alors que le terme  $[b]$  représente la

déviations dues au gradient de concentration (contribution massique). Suivant les conditions expérimentales, l'un des deux termes peut être prédominant. A basse pression, le terme de déviation thermique domine alors que lorsque la pression augmente, le terme de déviation massique devient fortement dominant. Dans le cas où les contributions seraient du même ordre de grandeur, on observe une interférence partiellement destructive entre les deux. Le gradient de température tend à rapprocher le faisceau sonde de la surface de l'échantillon alors que le gradient de concentration tend à l'éloigner de la surface. Cependant, comme les deux termes ont des phases qui évoluent différemment, le module de la déviation mirage tend vers un minimum, en général, non nul. Pour que la transition soit complète, c'est-à-dire pour que la contribution massique devienne dominante, il faut que l'adsorption soit très importante et observer expérimentalement une inversion de phase de  $180^\circ$  de la déviation mirage. En général, il est nécessaire que la pression partielle de vapeur adsorbable  $P_B$  du gaz condensable augmente jusqu'à devenir très proche de la pression de saturation  $P_{\text{sat}}$  pour que le terme massique soit très supérieur au terme thermique. Pour que ces conditions se vérifient dans nos expériences, on refroidit l'échantillon à une température  $T$ . Ceci a pour effet de diminuer la pression de saturation de la vapeur près de la surface de l'échantillon. Enfin, le choix du mélange gazeux est important pour l'obtention d'un effet mirage qui apparaît uniquement dans le cas où  $(n_B^0 - n_A^0)$  est négatif [Sil92]. La figure 6.3 illustre ces propos en présentant une simulation d'effet mirage.

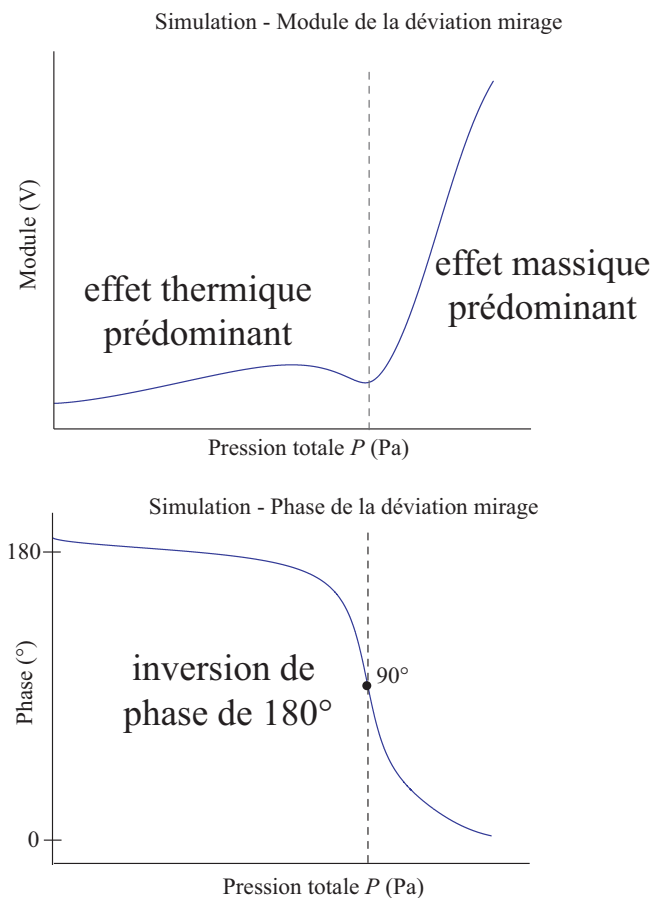


FIG. 6.3 – Courbes simulées de la phase et de l'amplitude de la déviation mirage.

### 6.2.5 Modèle d'adsorption adopté

Le modèle d'isotherme adopté ici est le modèle BET. En gardant les mêmes hypothèses vues dans le chapitre 5.2.2.2 et en réécrivant l'équation (5.2), on a :

$$Y = \frac{Y_1 C_1 x}{(1-x)} \frac{1 - (v+1)x^v + vx^{v+1}}{(1 + (C_1 - 1)x - C_1 x^{v+1})} \quad (6.10)$$

avec

$$x = \frac{P_B}{P_{\text{sat}}} \quad (6.11)$$

et avec

$Y_1$  la quantité de gaz adsorbé par unité de surface de la première monocouche ;

$C_1$  paramètre caractérisant le type d'adsorption (type I à V des isothermes d'adsorption) ;

$v$  le nombre de couches adsorbées ;

$P_B$  la pression de vapeur adsorbable du gaz condensable ;

$P_{\text{sat}}$  la pression de saturation, c'est-à-dire la pression pour laquelle la vapeur est en équilibre avec le liquide.

Si on suppose un nombre de couches  $v$  infini, on a :

$$Y = Y_1 \frac{C_1 x}{(1-x)(1+(C_1-1)x)} \quad (6.12)$$

Et finalement, on a en utilisant les expressions (6.9) et (6.11) :

$$Y_P = Y_1 \frac{C_1 [1 + (C_1 - 1)x^2]}{(1-x)^2 [1 + (C_1 - 1)x^2]} \frac{1}{P_{\text{sat}}} \quad (6.13)$$

## 6.3 Montage expérimental

### 6.3.1 Schéma général

Le schéma général du dispositif de mesure est représenté sur la figure 6.4. Ce dispositif, posé sur une table anti-vibratoire, est composé d'un dispositif de pompage, d'un dispositif de préparation du mélange, d'organes de liaison et du banc mirage que l'on détaillera par la suite.

#### 6.3.1.1 Le dispositif de pompage et la mesure de pression

Le système de pompage est assuré par une pompe à vide sèche Alcatel Drytel 34C pouvant atteindre une pression limite de quelques pascals. La mesure de pression est assurée par deux jauges de pression de type capacitif au niveau du ballon et au niveau de la cellule de mesure.

#### 6.3.1.2 Les organes de liaison

Les éléments pour la préparation du mélange ainsi que les organes de liaison utilisés sont en verre, peu adsorbant et chimiquement inerte. L'utilisation de tubes de cuivre est inadaptée car ce matériau adsorbe généralement les molécules utilisées dans les expériences [Tai97].

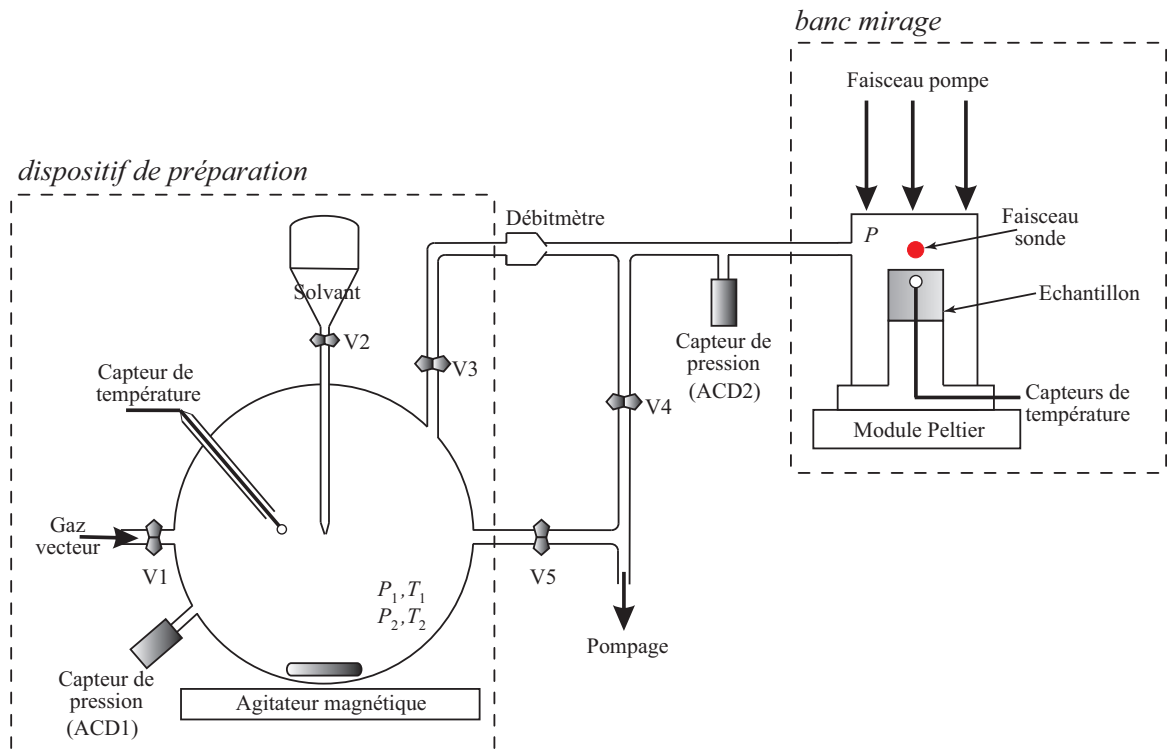


FIG. 6.4 – Schéma général du dispositif effet mirage.

### 6.3.1.3 Dispositif de préparation du mélange

Le dispositif de préparation du mélange est constitué d'un ballon d'une contenance de 1 L accueillant un capteur de pression, un capteur de température, une ampoule contenant le solvant à étudier, un orifice permettant l'entrée du gaz vecteur (azote, air ou hélium) et un agitateur magnétique afin de favoriser l'évaporation du solvant et l'homogénéisation du mélange.

## 6.3.2 Le bloc mirage

### 6.3.2.1 Présentation

L'intérêt de ce banc, représenté sur la figure 6.5, est de rendre solidaire tous les instruments présents sur le chemin optique du faisceau sonde. En effet, de la rigidité de l'ensemble dépend la réjection des bruits mécaniques provenant du sol et du modulateur. Le banc mirage, fixé sur une table nid d'abeille, supporte le laser (faisceau sonde), la cellule et le détecteur. Le faisceau émis par le laser est focalisé par une lentille convergente au niveau de l'échantillon puis traverse la cellule contenant l'échantillon. Avant d'être reçu par la photodiode à quatre quadrants (détecteur de position), le faisceau traverse un filtre interférentiel permettant d'éliminer la lumière parasite.

### 6.3.2.2 La cellule de mesure et porte-échantillon

L'ensemble échantillon-support est placé dans une cellule en verre de 40 cm<sup>3</sup> ayant des fenêtres en silice. L'échantillon d'un centimètre de diamètre est emboîté dans un support en cuivre percé d'un trou pour laisser passer un thermocouple servant à mesurer la température de surface de l'échantillon. Un module régulé à effet Peltier assure le refroidissement de l'échantillon afin de faciliter l'adsorption des gaz étudiés via le support en cuivre dans lequel circule de l'eau pour évacuer la chaleur émise par

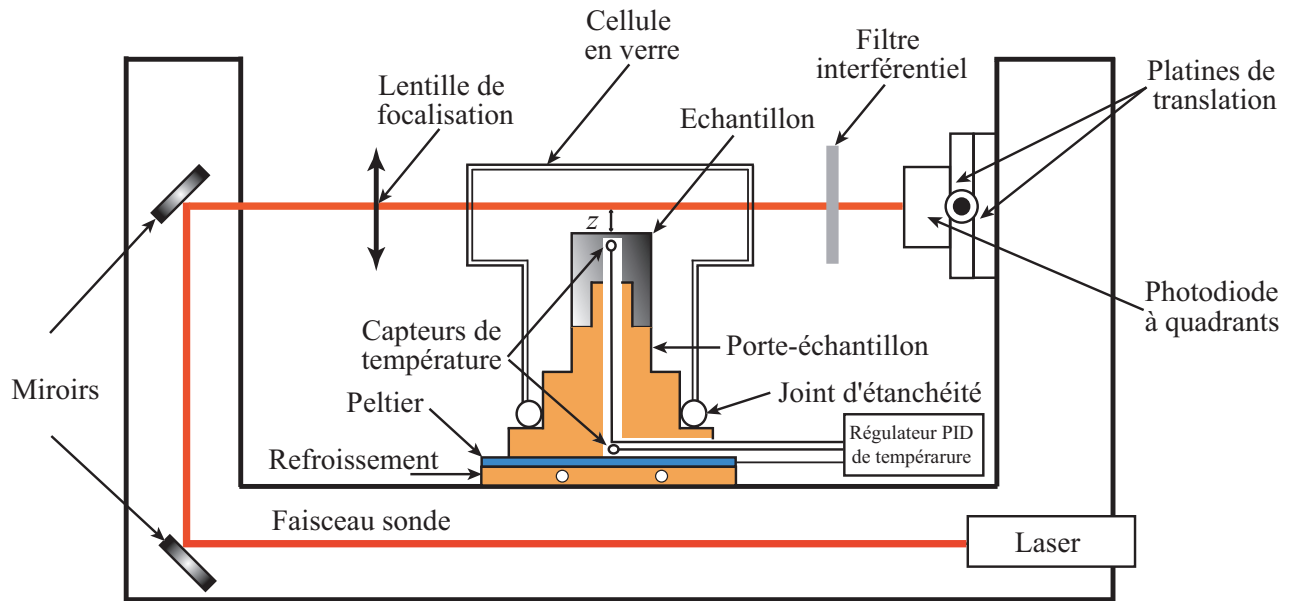


FIG. 6.5 – Schéma détaillé du banc mirage.

la face inférieure du module Peltier. Un deuxième thermocouple vient mesurer la température de la face supérieure du module à effet Peltier.

Enfin, tout cet ensemble peut s'élever ou s'abaisser grâce à une platine de translation verticale et tourner autour d'un axe horizontal perpendiculaire au faisceau sonde grâce à une platine de rotation.

### 6.3.2.3 Le faisceau sonde

Comme le gradient ne se manifeste que très près de la surface de l'échantillon, il est nécessaire d'utiliser un faisceau sonde de petite dimension et peu divergent au niveau de l'échantillon. L'utilisation d'un laser He-Ne ou d'une diode laser est le plus adapté. Le faisceau gaussien est focalisé par une lentille de telle façon que son diamètre (donc sa largeur à mi-hauteur) soit le plus petit au voisinage de la surface de l'échantillon.

### 6.3.2.4 Le capteur de détection

Pour mesurer la déviation angulaire du faisceau sonde, le banc dispose d'une photodiode à quatre quadrants dont deux seulement sont utilisés car on ne tient compte que de la déviation normale à la surface de l'échantillon. Le courant produit par l'éclairement de sa surface photosensible est converti en tension à l'aide d'une résistance de charge. La sensibilité de la photodiode est de  $1,7 \text{ V} \cdot \mu\text{m}^{-1}$ .

A l'aide de deux platines de translation, on peut déplacer et régler le détecteur. Les déviations à mesurer sont de l'ordre de  $10^{-6}$  radians. Les déplacements sur la photodiode sont donc très petits par rapport au diamètre du spot et par conséquent restent dans une zone de réponse linéaire [Gau99]. Ainsi, le signal détecté est proportionnel à l'angle de déviation. Enfin, ce même signal est envoyé vers un amplificateur à détection synchrone qui amplifie et démodule à la fréquence de modulation du faisceau pompe. En sortie de la détection synchrone, nous obtenons l'amplitude et la phase du signal mirage.

### 6.3.3 Le bloc excitateur

La surface de l'échantillon est illuminée par un faisceau lumineux modulé (faisceau pompe) d'intensité provenant d'une lampe à filament de tungstène (12 V, 50 W). Ce type de lampe permet un éclairage assez uniforme sur toute la surface de l'échantillon à l'aide d'un système de lentilles formant l'image du filament de la lampe. Celle-ci est focalisée au centre de la surface supérieure de l'échantillon. Un boîtier de contrôle commande et régule la vitesse de rotation du hacheur (un simple disque percé de trous) et fournit le signal de référence au détecteur synchrone.

### 6.3.4 Bruit

Les sources responsables des déviations parasites du faisceau sonde sont nombreuses :

- les vibrations mécaniques provoquant le mouvement des miroirs ;
- les mouvements de l'air provoquant une variation de l'indice de l'air dans les zones où le faisceau sonde est à l'air libre.

Parmi les autres sources de bruit qui engendrent une erreur sur la position du spot, on peut citer :

- les bruits intrinsèques aux circuits électroniques et à la photodiode ;
- le bruit intrinsèque au laser engendrant une variation d'intensité du faisceau sonde.

La principale source de bruit est le bruit mécanique [Gau99] d'après le tableau 6.1. Néanmoins, ces valeurs sont des valeurs moyennes et pour des fréquences de travail supérieures à 100 Hz, le bruit thermique devient du même ordre de grandeur que le bruit de pointé (bruit engendrant une variation de la position du laser). Le bruit mécanique et le bruit de pointé sont alors d'environ  $1 \mu\text{V} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$ .

TAB. 6.1 – Sources de bruit et amplitudes moyennes associées. Les différentes sources de bruit sont supposées indépendantes.

Type de bruit	Amplitude ( $\text{V} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$ )
électronique	$133 \times 10^{-9}$
pointé	$7 \times 10^{-6}$
mécanique	$199 \times 10^{-6}$

## 6.4 Protocole expérimental

### 6.4.1 Positionnement de l'échantillon

La surface de l'échantillon doit être parallèle à la direction de propagation du faisceau sonde pour pouvoir interpréter les mesures expérimentales à partir du modèle proposé. Le positionnement de l'échantillon à la distance  $z$  se fait en deux étapes : l'alignement du faisceau sonde et la détermination de l'origine  $z_0$  de l'axe  $z$  (axe du faisceau sonde confondu avec la surface, cf. figure 6.6.b) [Sil92]. Le positionnement de la face supérieure de l'échantillon sur l'axe du faisceau sonde est réalisé à l'aide des deux platines de translation et de la platine de rotation au niveau de l'échantillon.

Pour la détermination de  $z_0$ , on rapproche l'échantillon jusqu'à obtenir 90%, 50% et 10% du flux du laser sur la photodiode. On note les positions relatives de l'échantillon  $z_{90}$ ,  $z_{50}$  et  $z_{10}$ .

La position moyenne  $z_0$  qui est l'origine de l'axe  $z$  est déterminée par :

$$z_0 = \frac{z_{90} + z_{10} + 2z_{50}}{4} \quad (6.14)$$

On positionne enfin l'échantillon à la position de travail :  $z_0 - z$ .

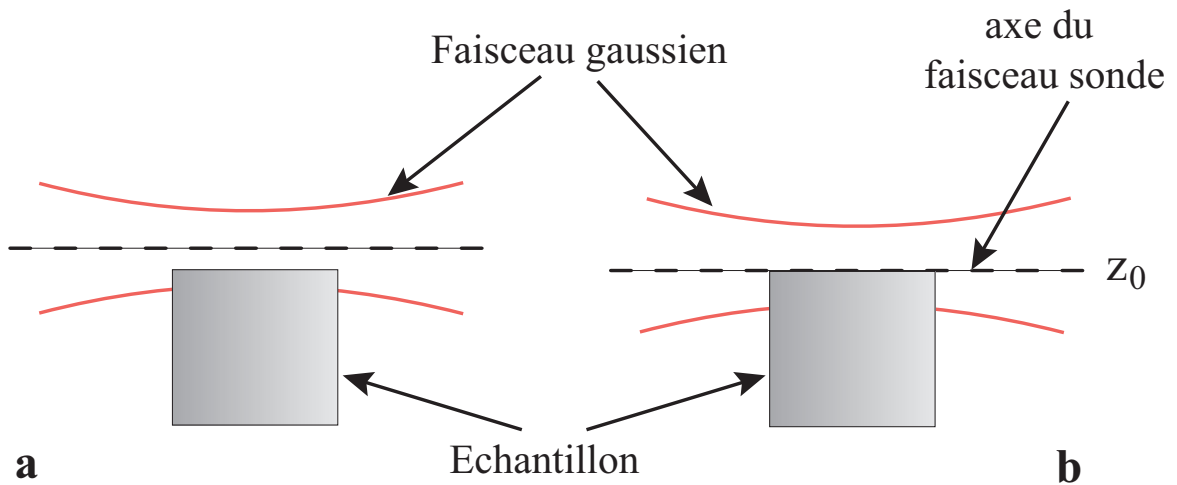


FIG. 6.6 – Alignement du faisceau sonde.

### 6.4.2 La préparation du mélange gazeux binaire

Le dispositif de préparation, schématisé sur la figure 6.4, permet le mélange entre le gaz condensable et le gaz non condensable. Pour cela, on fait le vide dans tout le système, y compris la cellule mirage en ouvrant les vannes V3, V4 et V5, les vannes V1 et V2 restant fermées (cf. figure 6.4). Une fois le vide atteint, toutes les vannes sont fermées et on mesure la pression résiduelle. Quelques gouttes de l'élément adsorbable sont ensuite introduites dans le ballon à l'aide de la vanne V2. Une fois la vanne V2 fermée, il faut attendre que l'élément adsorbable se vaporise jusqu'à une pression notée  $P_1$  à une température  $T_1$ . Enfin, on introduit le gaz non condensable au moyen de la vanne V1 jusqu'à une pression stabilisée notée  $P_2$  à une température  $T_2$ .

La fraction molaire  $X$  du mélange binaire s'exprime alors en fonction des pressions et des températures de la manière suivante s'il ne reste pas de liquide au fond du ballon :

$$X = \frac{P_1 T_2}{P_2 T_1} \quad (6.15)$$

Le transfert du mélange se fait du ballon vers la cellule mirage en ouvrant la vanne V3 dont on contrôle le flux grâce à un débitmètre à bille garantissant les conditions d'équilibre supposées dans le modèle théorique.

La fraction molaire  $X$  est un paramètre difficilement maîtrisable. En effet, celle-ci peut varier sensiblement si on tient compte de la pression résiduelle, d'éventuelles microfuites, de l'adsorption sur les parois des organes de liaison et de la cellule de mesure mais aussi du phénomène de ségrégation en particulier dû au passage à travers l'orifice du débitmètre. Par conséquent, l'incertitude engendrée par ces phénomènes est particulièrement difficile à estimer.

### 6.4.3 Obtention de l'effet mirage

Afin d'observer l'effet mirage, on suppose que le faisceau sonde est parallèle à la surface supérieure de l'échantillon et qu'il est positionné à une distance  $z$  de celle-ci.

La première étape consiste à faire le vide dans la cellule de mesure. Ainsi, toutes les vannes sont fermées à l'exception de la vanne V4 située juste après le débitmètre. On met ensuite en route la circulation d'eau de refroidissement du module Peltier. On thermodésorbe l'échantillon à une température de 40°C puis on choisit une température de surface de l'échantillon afin de favoriser l'adsorption. Lorsque la température de surface de l'échantillon est bien stabilisée, la vanne V4 est fermée et

la vanne V3 est aussitôt ouverte afin d'introduire le mélange gazeux dans la cellule de mesure. La mesure se fait donc de manière dynamique : on a d'abord l'influence du gradient thermique puis assez rapidement l'influence du gradient massique due à l'adsorption des molécules sur la surface de l'échantillon.





# Chapitre 7

## Analyse des contaminants par spectrométrie de masse de thermodésorption

### 7.1 Introduction

Ce chapitre a pour but de présenter le nouveau dispositif de *Spectrométrie de masse de Thermodésorption* (TDS) développé dans le cadre de cette thèse. Ce dispositif a été conçu pour réaliser deux tâches : l'étude des phénomènes de sorption à température donnée et à très basses pressions (de l'ordre de  $10^{-6}$  Pa) et le traitement thermique d'échantillons ou d'étalons de masse, cette dernière fonction étant une application découlant directement de la première.

### 7.2 Principe de la méthode

#### 7.2.1 Généralités

Le principe de base de la thermodésorption consiste à provoquer la désorption des molécules physisorbées sur une surface par chauffage de celle-ci sous basse pression. Cette technique permet de déterminer la nature des molécules désorbées à l'aide d'un spectromètre de masse mais aussi différents paramètres énergétiques. Enfin, il existe deux méthodes expérimentales pour mener à bien nos études : la désorption à température programmée et la désorption flash.

#### 7.2.2 Désorption à température programmée

Actuellement, la désorption à température programmée (Temperature-Programmed Desorption (TPD)) reste la méthode la plus utilisée et la plus simple à mettre en œuvre pour la détermination de paramètres cinétique et thermodynamique lors d'un processus de désorption.

Le principe de la TPD (figure 7.1), publié la première fois par Amenomiya et Cvetanovic [AC63] en 1963, repose sur le chauffage constant (rampe régulée en température) de l'échantillon à étudier sous un vide poussé voire ultra-vide en suivant l'évolution des pressions partielles des atomes ou des molécules à l'aide d'un spectromètre de masse, servant d'analyseur de pressions partielles. Les différents pics (de pression) observés décrivent les différents sites d'adsorption d'une surface solide caractérisés par les diverses énergies d'activation.

La principale difficulté de cette méthode reste l'interprétation des courbes obtenues de pressions partielles en fonction de la température. L'interprétation de ces courbes est possible par l'application de l'un des deux modèles théoriques :

- la théorie ART (Absolute Rate Theory) : la plus ancienne et encore la plus utilisée ;

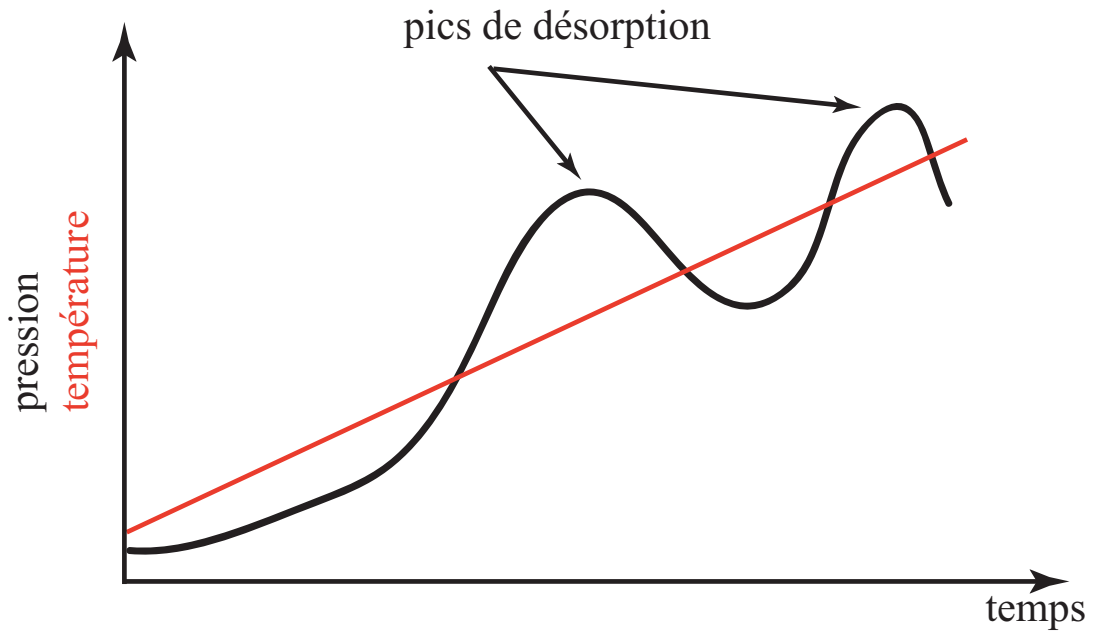


FIG. 7.1 – Schéma de principe de la désorption à température programmée (TPD) où une rampe de température est nécessaire pour séparer de manière optimale les pics de désorption.

- la théorie SRTIT (Statistical Rate Theory of Interfacial Transport) : développée au cours de ces dix dernières années, elle tient compte du phénomène de réadsorption des molécules sur la surface.

### 7.2.2.1 La théorie ART

**Présentation** Selon cette théorie, pour qu'une molécule prenne place dans une réaction, il est nécessaire de former un complexe d'activation. Pour cela, il faut un apport d'énergie que l'on appelle « énergie d'activation ». On suppose que les molécules dans cet état d'activation sont en équilibre avec les réactifs. On appelle « taux de réaction » le taux dans lequel les molécules passent à travers cet état d'activation. Dans le cas d'une adsorption, le réactif est une molécule en phase gazeuse et l'énergie d'activation pour l'adsorption  $\epsilon_a$  est la différence énergétique entre les molécules en phase gazeuse et les molécules qui se trouvent dans un état d'activation ou de transition.

Pour la désorption, on suppose que les molécules désorbées doivent passer dans un état activé avant de désorber. L'énergie d'activation  $\epsilon_d$  est définie comme étant la différence en énergie entre les molécules adsorbées et celle qui se trouvent dans un état d'activation pour la désorption. De plus, on suppose que les molécules adsorbées sont en équilibre avec les molécules dans un état d'activation. L'expression (7.1) décrit la variation au cours du temps du nombre de molécules adsorbées ou désorbées sur la surface d'un solide :

$$\frac{d\Theta}{dt} = R_a - R_d = v_{n_s}^a P (1 - \Theta)^{n_s} \exp\left(-\frac{\epsilon_a}{k_B T}\right) - v_{n_s}^d \Theta^{n_s} \exp\left(-\frac{\epsilon_d}{k_B T}\right) \quad (7.1)$$

avec

$\Theta = N_{\text{ads}}/N_{\text{surf}}$  la fraction de sites d'adsorption couverts ;

$R_a$  et  $R_d$  respectivement le taux d'adsorption et de désorption ;  
 $N_{ads}$  le nombre de molécules adsorbées sur la surface ;  
 $N_{surf}$  le nombre total de site d'adsorption de la surface ;  
 $n_s$  le nombre de sites d'adsorption impliqués dans un processus élémentaire adsorption/désorption ou autrement dit  $n_s$  est l'ordre cinétique d'adsorption ou de désorption ;  
 $v_{n_s}^a$  et  $v_{n_s}^d$  les facteurs préexponentiels ;  
 $P$  la pression du gaz adsorbable (ou adsorbé) ;  
 $T$  la température ;  
 $\epsilon_a$  et  $\epsilon_d$  les énergies d'activation pour l'adsorption et la désorption ;  
 $k_B$  la constante de Boltzmann.

Lorsqu'une molécule occupe un site d'adsorption c'est-à-dire  $n_s = 1$  et que l'équilibre est atteint ( $d\Theta/dt = 0$ ), l'équation (7.1) devient l'isotherme d'adsorption de Langmuir :

$$\Theta^{(e)} = \frac{v_{n_s} P^{(e)} \exp\left(\frac{\epsilon}{k_B T}\right)}{1 + v_{n_s} P^{(e)} \exp\left(\frac{\epsilon}{k_B T}\right)} \quad (7.2)$$

où :

$$v_{n_s} = \frac{v_{n_s}^a}{v_{n_s}^d} ;$$

$$\epsilon = \epsilon_d - \epsilon_a ;$$

(e) désigne l'équilibre.

Dans le cas d'une expérience de thermodésorption, on ne tient compte que du terme de désorption de l'équation (7.1) :

$$\frac{d\Theta}{dt} = -v_{n_s}^d \Theta^{n_s} \exp\left(-\frac{\epsilon_d}{k_B T}\right) \quad (7.3)$$

L'équation (7.3) est appelée *équation de Polanyi-Wigner*. Sous cette forme, elle suppose, lors de la désorption, que l'on néglige les phénomènes de réadsorption.

Dans le cas d'une thermodésorption programmée à l'aide d'une rampe linéaire contrôlée en température, on a :

$$T = T_0 + \frac{dT}{dt} t = T_0 + \beta t \quad (7.4)$$

L'équation de Polanyi-Wigner (7.3) devient alors :

$$\frac{d\Theta}{dT} = -\frac{1}{\beta} v_{n_s}^d \Theta^{n_s} \exp\left(-\frac{\epsilon_d}{k_B T}\right) \quad (7.5)$$

La cinétique de désorption d'ordre zéro ( $n_s = 0$ ) est, de manière générale, spontanée et ne dépend pas de  $\Theta$ . La probabilité de désorption augmente donc exponentiellement avec  $T$ . Ce type de cinétique, rarement observé, est assimilable dans un cas où les molécules se désorbent en théorie infiniment.

La cinétique de désorption d'ordre 1 ( $n_s = 1$ ) dépend de  $\Theta$  pour une seule espèce et nécessite la désorption totale de l'espèce chimique ou d'un produit en décomposition.

La cinétique de désorption d'ordre 2 ( $n_s = 2$ ) dépend de  $\Theta^2$  et est souvent caractérisée par une désorption recombinative c'est-à-dire que deux molécules adsorbées se combinent sous l'effet de la température puis désorbent.

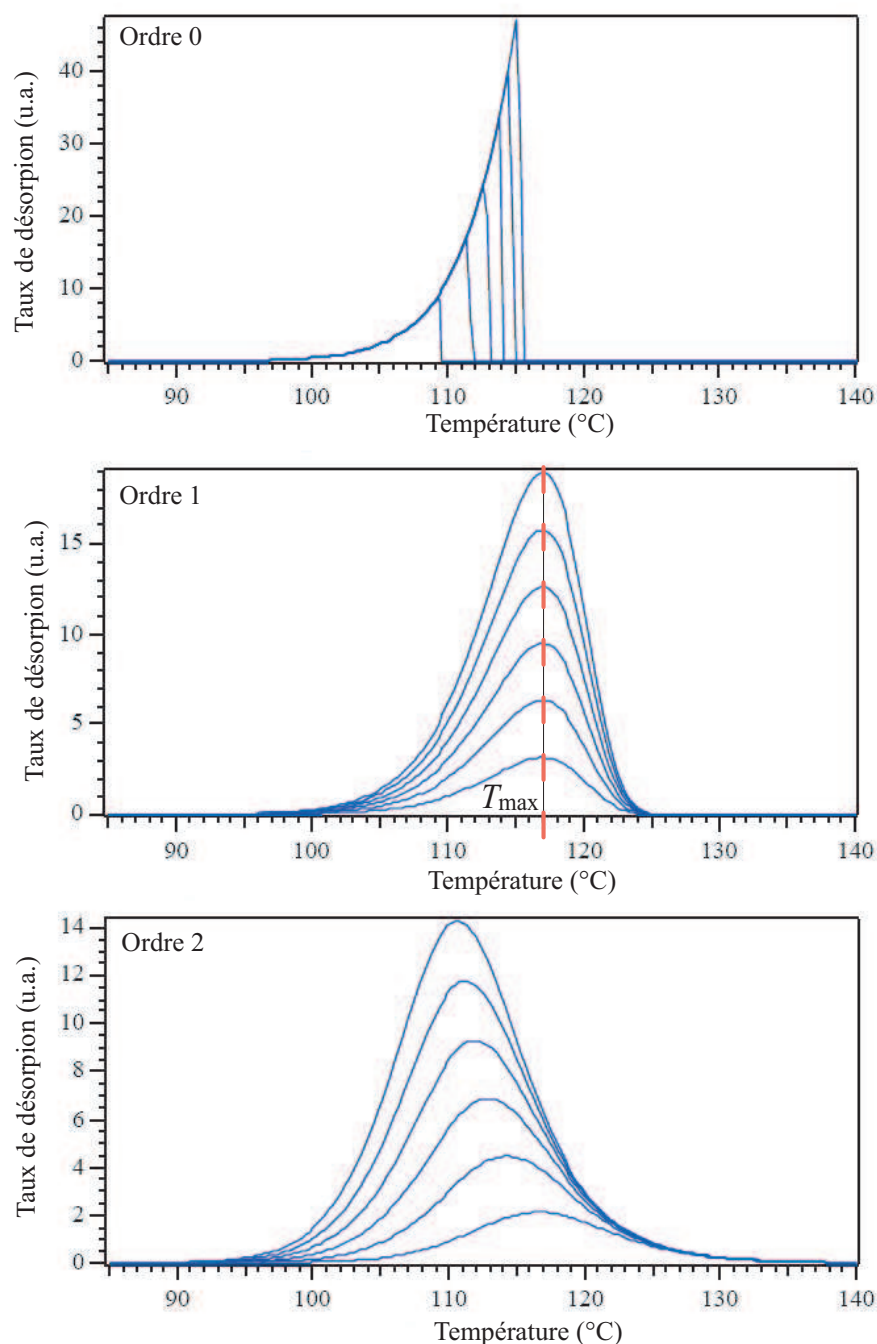


FIG. 7.2 – Quelques exemples simulés de courbes de thermodésorption pour les ordres de cinétique  $n_s = 0$ ,  $n_s = 1$  et  $n_s = 2$ . Pour chaque ordre, le taux de désorption maximum dépend de  $\Theta$ .

La figure 7.2 représente quelques exemples de courbes de thermodésorption pour les ordres de cinétique  $n_s = 0$ ,  $n_s = 1$  et  $n_s = 2$ .

Cependant, malgré l'apparente simplicité de l'expérience, une grande attention doit être portée aux facteurs expérimentaux qui influencent les résultats et plus particulièrement la forme des pics. En effet, les phénomènes de réadsorption, l'hétérogénéité de la surface peuvent modifier la forme des

pics (déplacement du maximum, symétrie, aire relative du pic) d'une manière ou d'une autre selon la rampe en température choisie. Les phénomènes de diffusion sont souvent présents lors de la désorption mais restent minimes dans le cas d'un système de pompage adapté. Le pompage, et donc le flux de gaz, présent lors de la désorption est sans doute le paramètre le plus important.

C'est pourquoi, les mesures sont souvent réalisées sous vide poussé ou ultra vide. De plus, la vitesse de pompage du système doit être constante et suffisamment élevée afin d'éviter de façon significative la réadsorption de particules déjà désorbées. De cette manière, la variation de la pression  $P$  qui a lieu durant le cycle de désorption est proportionnelle à  $(d\Theta/dt)$ . L'aire sous le pic de désorption correspond alors au nombre initial de molécules adsorbées.

Par l'intermédiaire du spectromètre de masse, nous obtenons donc des courbes de pressions partielles en fonction de la température  $T$ . Celles-ci s'analysent par de nombreuses méthodes dont le point de départ reste, dans nos exemples, l'équation de Polanyi-Wigner :

**l'analyse par variation de  $\beta$**  Cette méthode est basée sur l'acquisition de plusieurs séries de spectres pour un même adsorbat en employant différentes rampes en température  $\beta$ . Pour chaque spectre, on détermine  $T_{\max}$  la température maximum. Le tracé de  $\ln(T_{\max}^2/\beta)$  en fonction de  $1/T_{\max}$  permet de déterminer les paramètres cinétiques d'activation.

**l'analyse selon Redhead** Cette méthode proposée par Redhead [Red63] en 1962 suppose que les paramètres d'activation sont indépendants de  $\Theta$  et que la désorption suit un ordre cinétique d'ordre  $n_s = 1$ .

En dérivant l'équation de Polanyi-Wigner au voisinage de la température maximum observée  $T_{\max}$  sur un spectre d'ordre 1, on a :

$$\varepsilon_d = k_B T_{\max} \left( \ln \frac{v_1 T_{\max}}{\beta} - \ln \frac{\varepsilon_d}{k_B T_{\max}} \right) \quad (7.6)$$

**Analyse « leading edge »** Cette méthode, introduite par Habenschaden et Küpens [Red63], permet de déterminer les paramètres d'activation avec un seul et unique spectre. Pour cela, on choisit la zone d'inflexion du spectre, zone où  $T$  et  $\Theta$  restent constants. En prenant le logarithme népérien de l'équation de Polanyi-Wigner, on a :

$$\ln \left( \frac{d\Theta}{dT} \right) = -\ln v_{n_s}^d - n_s \ln \Theta + \frac{\varepsilon_d}{k_B T} \quad (7.7)$$

Sur la zone sélectionnée, on trace la courbe  $\ln(d\Theta/dT)$  en fonction  $1/T$ . La droite obtenue a pour pente  $(\varepsilon_d/k_B T)$  et  $(-\ln v_{n_s}^d - n_s \ln \Theta)$  comme ordonnée à l'origine si  $n_s$  a été bien choisi et si  $\varepsilon_d$  et  $v_{n_s}^d$  sont indépendants de  $\Theta$ .

### 7.2.2.2 La théorie SRTIT

Par les limitations de la forme classique de l'équation de Polanyi-Wigner (phénomènes de réadsorption,  $\varepsilon_d$  et  $v_{n_s}^d$  dépendent de  $\Theta$ ) pour décrire les cinétiques de thermodésorption pour des surfaces solides réelles, Rudzinski et al. [RBP00a, RBP00b] proposent une nouvelle approche qui évalue la distribution énergétique de désorption pour des surfaces hétérogènes par l'approximation de condensation sur des expériences de TPD et par l'introduction du potentiel chimique des particules adsorbées.

### 7.2.3 Désorption flash

Ce type de désorption est la plus simple à mettre en oeuvre mais reste très difficile en ce qui concerne l'interprétation. En effet, dans le cas d'une thermodésorption flash, on applique directement une température maximale sur la surface à étudier. On a alors toutes les molécules de la surface qui désorbent quasi simultanément. De cette manière, l'analyse des spectres de masse est tout de même possible mais il n'y a pas de méthode simple pour en déduire un quelconque paramètre énergétique.

## 7.3 Dispositif expérimental

### 7.3.1 Spécifications techniques

Le dispositif de thermodésorption remplace l'ancien système TDS, adapté aux étalons de masse de 1 kg, réalisé par Pinot [Pin96b]. Les principales spécificités qui ont été choisies pour ce nouveau système sont décrites ci-après :

- la présence d'un sas d'introduction, inexistant sur l'ancien dispositif TDS, afin d'éviter la contamination de la chambre d'analyse ;
- la possibilité d'analyser des échantillons de faibles épaisseurs et de diamètre compris entre 39 et 56 mm ;
- l'obtention d'un vide poussé de l'ordre de  $10^{-6}$  Pa dans la chambre d'analyse ;
- la présence d'une double paroi pour refroidir l'enceinte d'analyse permettant de limiter les effets de parois ;
- la possibilité de réaliser des rampes en température, comprises entre la température ambiante et  $800^{\circ}\text{C}$ , afin de réaliser une désorption à température programmée ;
- la réalisation de l'échauffement de l'échantillon soit par contact (plaque chauffante) soit par rayonnement (lampe infrarouge) ;
- l'installation de capteurs de température et de pression ainsi qu'un spectromètre de masse pour l'analyse des gaz résiduels.

### 7.3.2 Description du dispositif

Les figures 7.3 et 7.4 présentent le dispositif expérimental de la spectrométrie de masse de thermodésorption composé principalement de deux enceintes fabriquées en acier inoxydable de type 316 L très peu dégazable.

La première enceinte est un sas d'introduction, la seconde enceinte reliée au sas par une vanne à tiroir manuelle est une chambre d'analyse des contaminants de surface des échantillons. Un translateur à couplage mécanique de 600 mm de course, pouvant accueillir des échantillons d'un diamètre variant de 39 à 56 mm, permet le passage entre le sas et la chambre d'analyse. Chaque enceinte possède son propre système de pompage, constitué d'une pompe primaire sèche roots (Alcatel modèle ACP28) et d'une pompe turbomoléculaire (Alcatel modèles ATP150 et ATP400) adaptée à la pression limite que l'on désire atteindre dans le sas ( $10^{-6}$  Pa) et dans la chambre d'analyse ( $10^{-6}$  Pa).

#### 7.3.2.1 Le sas d'introduction

Le sas d'introduction est un cylindre de diamètre intérieur de 154 mm permettant l'introduction d'un échantillon, par l'intermédiaire d'une porte à ouverture rapide sur bride. Le but principal de ce sas est d'éviter au maximum la contamination de la chambre d'analyse. Une seconde vanne à tiroir permet d'isoler momentanément le système de pompage afin d'introduire l'échantillon. Enfin,

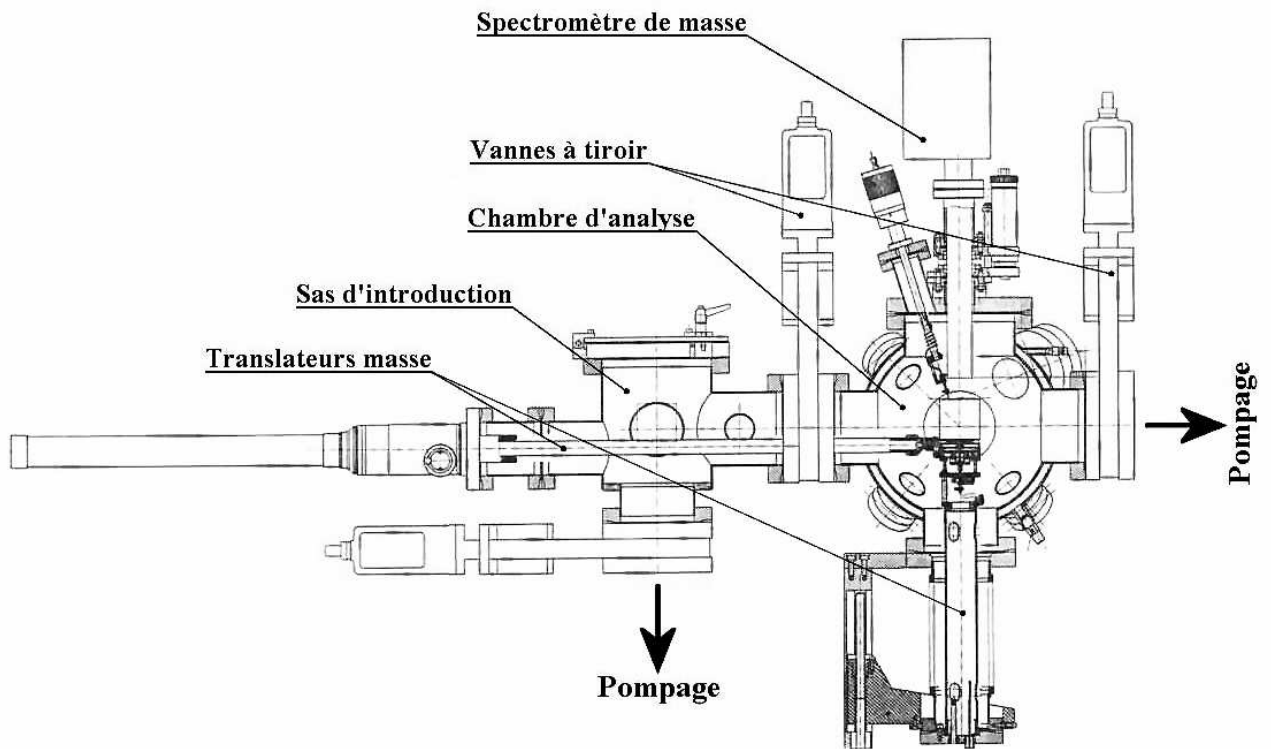


FIG. 7.3 – Dispositif expérimental de la spectrométrie de masse de thermodésorption (TDS).

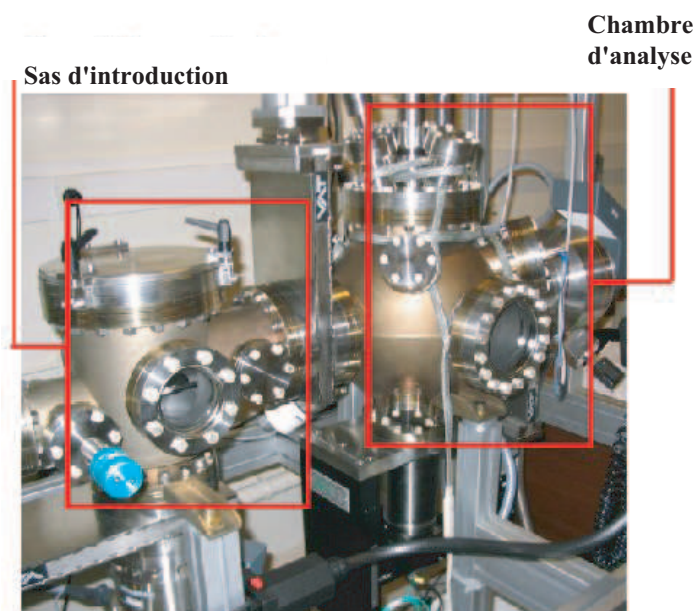


FIG. 7.4 – Photographie du dispositif expérimental de la TDS.

le sas dispose d'un hublot, d'une vanne de remise à la pression atmosphérique et de différentes brides permettant d'accueillir le système de pompage, la jauge de pression,...



### 7.3.2.2 La chambre d'analyse

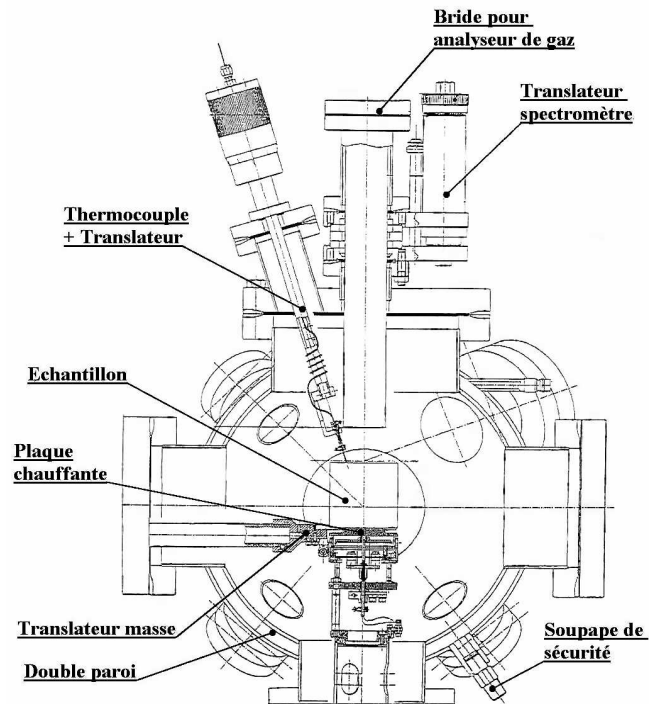


FIG. 7.5 – Chambre d'analyse de la TDS - Vue de coupe.

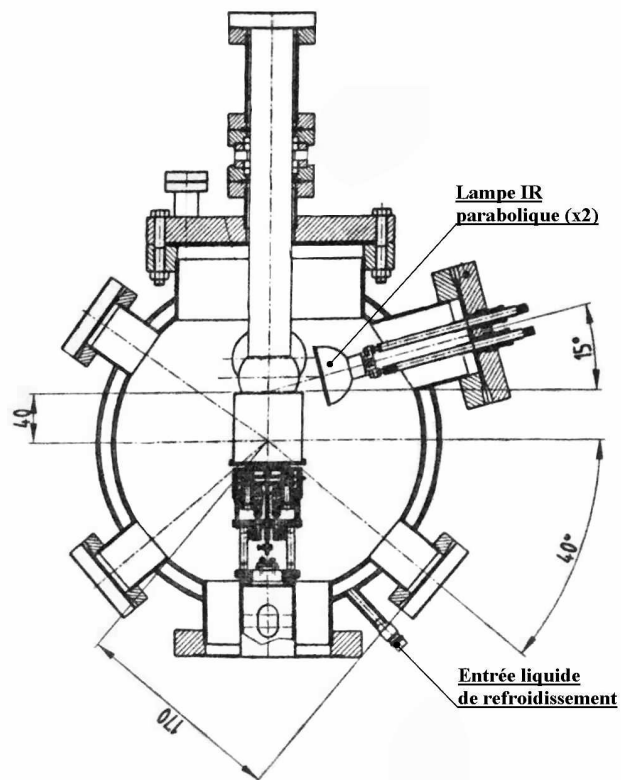


FIG. 7.6 – Chambre d'analyse de la TDS - Autre vue de coupe.

La chambre d'analyse de forme sphérique d'un diamètre intérieur de 250 mm, représentée en détail sur les figures 7.5 et 7.6, possède une double paroi permettant de thermaliser cette enceinte avec un fluide caloporteur (eau, glycol,...).

La chambre est équipée :

- d'un **translateur de 100 mm de course** où repose un porte-échantillon chauffant pouvant atteindre une température théorique de 1200°C. Cet ensemble intègre un thermocouple chromel-alumel afin de suivre la température de chauffage ;
- d'un **thermocouple chromel-alumel** associé à un translateur à vis millimétrique de 50 mm de course qui vient mesurer par contact la température de la face supérieure de l'échantillon ;
- de **deux lampes de chauffage infrarouge** avec réflecteur qui chauffent si nécessaire la face supérieure de l'échantillon. Chacune de ces deux lampes délivre une puissance maximale de 150 W. Elles sont alimentées par une alimentation TTi CPX X200 délivrant une puissance maximum de 175 W pour chaque sortie (plage de courant 0 – 10 A, plage de tension : 0 – 35 V) ;
- d'un **spectromètre de masse quadripolaire** monté sur un translateur ayant une course de 50 mm afin de régler au mieux la distance entre l'échantillon et la tête du spectromètre ;
- de **deux hublots** : le premier pour visualiser l'échantillon dans la chambre ; le second en quartz permet l'utilisation d'un pyromètre pour mesurer la température de surface de l'échantillon ;
- d'une **jauge de pression** combinant une jauge Pirani et une jauge cathode froide pour la mesure de la pression dans la chambre ;
- d'une **soupape de sécurité** afin d'éviter une surpression du liquide de thermalisation.

### 7.3.3 Les moyens de mesure et de contrôle

#### 7.3.3.1 Le spectromètre de masse

L'analyse des molécules désorbées et le suivi de l'évolution des pressions partielles de gaz sont faites à l'aide d'un spectromètre de masse quadripolaire Transpector 2 H200M de chez Leybold connecté à un micro-ordinateur par une interface RS232. Ce spectromètre n'est utilisable qu'à une pression inférieure à  $10^{-2}$  Pa afin d'éviter l'apparition d'un fond continu provenant des collisions entre les ions analysés et les molécules de gaz résiduel. Il ne peut détecter que des ions, 16 à la fois, dont la masse est comprise entre 1 et 200 unités de masse atomique.

Le spectromètre se compose d'une chambre d'ionisation, d'un analyseur quadripolaire, d'un collecteur d'ions et d'un logiciel assurant l'acquisition des données.

Les spectromètres de masse [BB95, HCS99] sont des appareils qui trient les molécules en fonction de leur masse ou plus exactement en fonction du rapport  $m/q$  de la masse de l'ion à sa charge par l'application d'un champ électrique haute fréquence. Le composé est d'abord ionisé par bombardement électronique dans la chambre d'ionisation comprenant des dispositifs d'optique électronique pour l'extraction et la focalisation des ions.

A la sortie, le faisceau d'ions pénètre dans l'analyseur quadripolaire, représenté sur la figure 7.7, constitué de quatre barreaux de section idéalement hyperbolique, disposés autour de la trajectoire des ions dans l'analyseur. Il permet de filtrer les ions en fonction du rapport  $m/q$  (rapport de la masse sur la charge de l'ion). Chaque paire de barreaux diamétralement opposés est portée à un potentiel électrique de signe opposé à l'autre paire de barreaux. Ce potentiel résulte de la superposition d'une composante continue ( $U$ ) et d'une composante sinusoïdale haute fréquence ( $V \cos \omega t$ ). Le potentiel électrique  $\Phi$  en un point du plan  $x, y$  est donné par :

$$\Phi = \frac{1}{r_0^2} (U - V \cos \omega t) (x^2 - y^2) \quad (7.8)$$

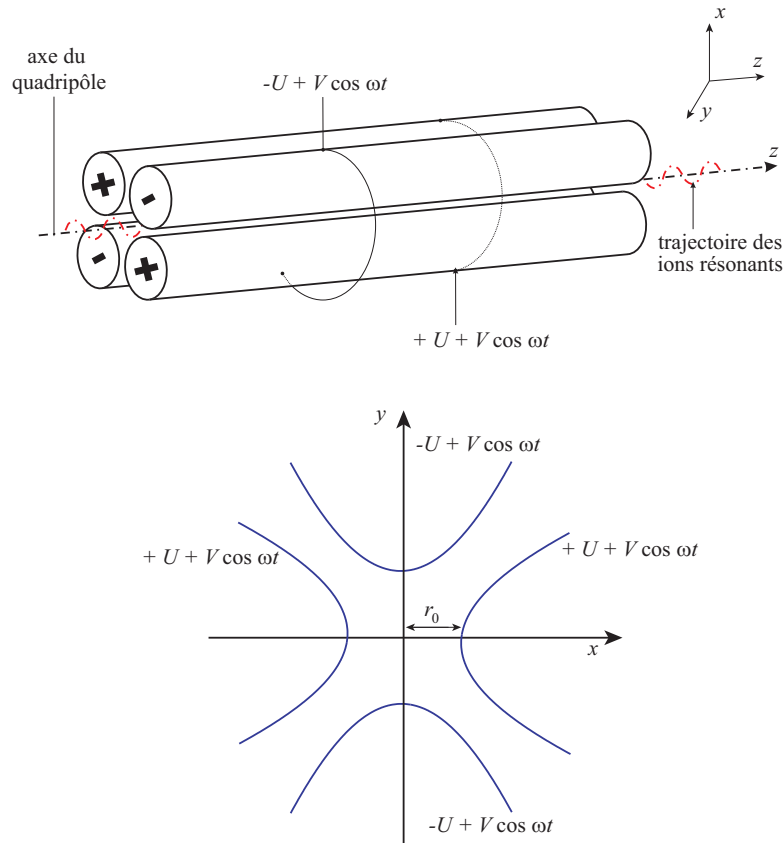


FIG. 7.7 – Analyseur quadripolaire d'un spectromètre de masse quadripolaire et profil idéal des électrodes.

avec  $r_0^2$  la distance séparant les barres de l'axe optique  $Oz$ .

De cette manière, on provoque des oscillations dans le plasma injecté pour faire en sorte que seuls les ions du rapport  $m/q$  donné gardent une trajectoire stable et sortent par la fente de sortie. Les autres ions s'écartent de l'axe du faisceau et sont collectés par les barres cylindriques.

Après filtrage, les ions arrivent sur un collecteur d'ions de type Faraday puis vers un multiplicateur à émission secondaire utilisant un système à dynodes continues afin d'augmenter le courant d'ions à mesurer.

Enfin, on collecte les données par un micro-ordinateur utilisant un logiciel développé pour ce spectromètre. L'analyse des spectres de masse par ce logiciel, en raison d'un pouvoir de résolution insuffisant du spectromètre, demande une grande attention car, sauf exception, il n'y a pas de relation biunivoque entre un corps chimique donné et un pic sur le spectre. Autrement dit, à un même rapport  $m/q$  peuvent correspondre plusieurs composés chimiques. Par exemple, pour  $m/q = 28$ , on trouve le diazote, le monoxyde de carbone ou l'éthane. Un autre point très important à souligner concerne les résidus c'est-à-dire les spectres de masse obtenus dans une enceinte sans échantillon. Le tableau 7.1 indique le rapport  $m/q$  des principales substances rencontrées dans un système sous vide.

La plupart des corps observés au cours des analyses, principalement des contaminants, sont des molécules complexes dont l'ionisation donne des ions de différentes natures. Le spectre d'un corps pur est donc constitué de plusieurs pics, correspondant chacun à un type d'ion :

- ion isotopique ;

TAB. 7.1 – Principales substances rencontrées dans un système sous vide.

<i>corps</i>	<i>m/q</i> (uma)
hydrogène moléculaire	2
hélium	4
carbone	12
azote atomique	14
vapeur d'eau	18
néon	20
azote moléculaire	28
oxygène moléculaire	32
argon	40
anhydrique carbonique	44

- ion simple (un électron en moins) ;
- ion multichargé (deux ou plusieurs électrons arrachés) ;
- résidu de décomposition par *cracking*.

### 7.3.3.2 La mesure de pression

Afin de mesurer la pression dans le sas d'introduction et dans la chambre d'analyse, on utilise une jauge Alcatel ACC1009 ayant la particularité de coupler une jauge à cathode froide et une jauge Pirani. Ce type de jauge couvre un domaine de pression compris entre  $5 \times 10^{-7}$  et  $10^2$  Pa. Son utilisation permet de déterminer la pression limite de pompage mais aussi de suivre l'évolution de la pression totale au cours des expériences de thermodésorption. Pour cela, il faut noter que l'on passe d'une jauge à une autre selon la gamme de pression que l'on atteint dans les enceintes. Ainsi, pour des pressions comprises entre  $10^{-2}$  et  $10^2$  Pa, on est en mode jauge Pirani alors que pour des pressions comprises entre  $5 \times 10^{-7}$  et 10 Pa, la jauge est en mode de mesure cathode froide. Dans la zone de chevauchement des domaines de pression, l'instrument choisit automatiquement le mode adéquat.

### 7.3.3.3 La mesure de température

La mesure de température de la surface (faces inférieure et supérieure de l'échantillon) est assurée par deux thermocouples chromel-alumel (type K) reliés à un enregistreur numérique Yokogawa MV100. Ces deux thermocouples permettent une mesure dans la gamme de températures comprises entre  $-200$  et  $1250^\circ\text{C}$ .

### 7.3.3.4 Chauffage et contrôle de la température

Le chauffage et le contrôle de la température sont assurés par un appareil de type ACT3 de chez MECA 2000. Cette alimentation réunit à cet effet un bloc de puissance ajustable en tension et en courant et un PID industriel (Eurotherme 902S) qui assure la régulation de la température. Avec une tension maximale de 35 V et un courant maximal de 12,5 A, l'appareil peut fournir une puissance maximale de l'ordre de 400 W à une charge dont la résistance à chaud est de quelques ohms. Enfin, il peut réaliser des rampes de température variant entre 10 et  $100^\circ\text{C}/\text{min}$  selon l'inertie du système.

## 7.4 Protocole expérimental et études préliminaires

### 7.4.1 Protocole expérimental

#### 7.4.1.1 Préparation et étuvage de la chambre

Un des points indispensables de ce type d'étude est la réalisation d'un étuvage de la chambre d'analyse afin de limiter au maximum les composés parasites (principalement l'eau). Pour cela, il faut chauffer à plus de 200°C pendant plusieurs jours voire plusieurs semaines. Au terme de cet étuvage, la chambre d'analyse restera obligatoirement sous pompage avec une pression totale de l'ordre de quelques  $10^{-6}$  Pa.

#### 7.4.1.2 Préparation de l'échantillon

L'échantillon est introduit dans le sas et posé sur le translateur d'échantillon. Après la fermeture du sas, on réalise un balayage à l'azote. On met enfin en route le système de pompage avec successivement la pompe primaire puis la pompe turbomoléculaire.

#### 7.4.1.3 Transfert et positionnement de l'échantillon dans la chambre

Le transfert de l'échantillon s'effectue lorsque la pression entre le sas et la chambre d'analyse est du même ordre de grandeur. Une pression plus importante dans le sas risquerait de contaminer la chambre. On vient placer l'échantillon sur la semelle chauffante et bien évidemment on replace la canne de transfert dans le sas et l'on isole le sas de la chambre d'analyse. En dernière étape, on place l'échantillon en contact avec le thermocouple pour mesurer sa température de surface. Enfin, on place la tête du spectromètre de masse au minimum à 50 mm de la surface de l'échantillon. Une distance plus petite risquerait d'endommager l'analyseur.

#### 7.4.1.4 Choix du mode d'analyse

A ce stade, il est temps de choisir le mode d'analyse :

- *thermodésorption flash* avec les deux lampes IR ;
- *désorption à température programmée (TPD)* avec la semelle chauffante.

#### 7.4.1.5 Choix de la rampe de température et début des mesures

Le choix de la rampe de température se porte uniquement dans le cadre de l'utilisation de la semelle chauffante sous l'échantillon d'étude. Les paramètres expérimentaux de cette rampe sont définis selon le type d'échantillon utilisé (propriétés physiques de l'échantillon, épaisseur,...) et les divers essais de mesure et d'optimisation.

La réalisation de la thermodésorption peut donc débuter en déclenchant l'un des deux systèmes de chauffe en ayant préalablement mis en route la circulation d'eau au moins une heure avant le début des manipulations. Pendant la thermodésorption, on suit l'évolution de la température de la semelle chauffante (régulée par un asservissement PID), de la température de surface de l'échantillon ainsi que la pression totale (par la jauge pression) et partielle (par le spectromètre de masse). Le logiciel associé au spectromètre de masse se charge de l'acquisition des spectres de masse.

## **7.4.2 Caractérisation de la chambre d'analyse**

### **7.4.2.1 Spectre de masse chambre à vide**

Malgré un étuvage, il subsiste toutefois quelques composés parasites qu'il faut identifier puis soustraire aux spectres de masse réalisés.

### **7.4.2.2 Spectre ouverture sas-chambre**

Lors de l'ouverture de la vanne séparant le sas de la chambre d'analyse à des pressions du même ordre de grandeur ( $10^{-6} - 10^{-5}$  Pa), on détecte aussi des composés parasites.

On observe donc sur ce spectre différentiel que  $H_2O$  est majoritairement détecté ainsi que quelques traces de  $N_2$  (balayage à l'azote dans le sas). Cependant, après la fermeture du sas, on revient rapidement (1 minute environ) à l'état initial avant l'ouverture du sas. On ne contamine donc pas ou très peu la chambre d'analyse.

### **7.4.2.3 Thermocouple mesurant la température de surface**

La mesure de la température de surface de l'échantillon se fait donc par contact à l'aide du thermocouple K. On peut rendre cette mesure très reproductible en réalisant à l'identique la même pression de contact thermocouple-surface.



# Chapitre 8

## Méthodes physiques d'analyse

### 8.1 Introduction

Les méthodes physiques d'analyse spectrométriques et spectroscopiques permettent de caractériser un matériau par [Hen00] :

- la détermination de sa composition élémentaire en identifiant les atomes présents dans un certain volume de l'échantillon (analyse qualitative) et en précisant leur proportion respective dans le volume (analyse quantitative) ;
- la détermination de la nature des liaisons chimiques ;
- l'étude de l'organisation atomique de l'échantillon (matériau cristallin, matériau amorphe,...).

### 8.2 Principe de base de ces techniques

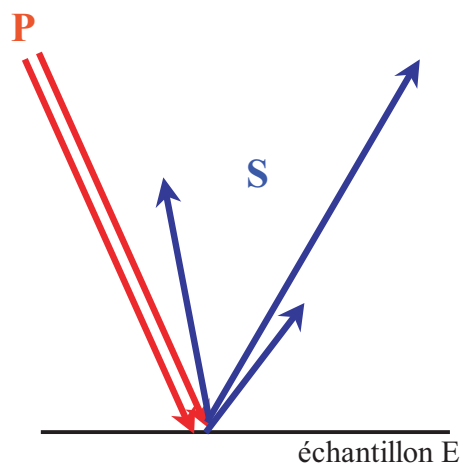


FIG. 8.1 – Principe de base des méthodes physiques d'analyse. P : rayonnement primaire et S : particules secondaires.

Les méthodes analytiques abordées relèvent presque toutes du même principe comme le schématise la figure 8.1 : un rayonnement primaire noté P (faisceau de photons X, d'électrons ou d'ions) interagit avec les atomes constituant la matière d'un échantillon E. Le résultat de cette interaction est l'émission par la région irradiée de particules secondaires S. Enfin, chaque particule émise est analysée par différents moyens de détection.



Certaines de ces particules secondaires sont caractéristiques des atomes de l'échantillon-cible, soit par leur nature même (ions secondaires), soit par leur énergie d'émission (photons X, électrons Auger, photo-électrons). D'autres, bien que non caractéristiques (électrons secondaires par exemple) permettent cependant d'obtenir une image de la surface de l'échantillon. Selon la nature des particules P et S utilisées et selon le problème physique abordé, un vide plus ou moins poussé est nécessaire.

Ainsi en fonction de la nature des particules primaires utilisées et de la nature des particules secondaires observées, on peut dresser une liste non exhaustive suivante avec en gras les techniques les plus utilisées :

- irradiation par **photons** :
  - émission de photo-électrons : **Spectroscopie de photo-électrons - XPS** (X-ray Photoelectron Spectroscopy) ;
  - réémission de photons X caractéristiques : fluorescence X (XRF : X-Ray Fluorescence) ;
  - émission d'ions et de particules neutres sous irradiations X ou UV (photo-désorption) ou par laser de puissance (ablation laser).
- irradiation par **électrons** :
  - **spectrométrie d'électrons Auger - AES** (Auger Electron Spectrometry) ;
  - électro-désorption d'ions.
- irradiations par **ions** :
  - **spectrométrie de masse des ions secondaires - SIMS** (Secondary Ion Mass Spectrometry) ;
  - émission d'électrons secondaires sous bombardement ionique, non caractéristiques pouvant servir à l'imagerie.

Le tableau 8.1 présente les principales performances des techniques XPS, AES et SIMS.

TAB. 8.1 – Principales caractéristiques des techniques AES, ToF-SIMS et XPS. C : info. Chimique (liaison et état) - E : info. Élément. [\*] La détectivité varie selon les éléments.

	<i>Info.</i>	<i>Résolution spatiale max.</i>	<i>Détectivité*</i>	<i>Éléments non détectés</i>
<i>AES</i>	<b>E</b>	50 nm	0,3 – 1%	<b>H, He</b>
<i>SIMS (statique)</i>	<b>C</b>	0,1 µm	< 1 ppm	-
<i>SIMS (imagerie)</i>	<b>E</b>	20 nm	< 1 ppm	-
<i>SIMS (profil)</i>	<b>E</b>	0,1 µm	< 1 ppm	-
<i>XPS</i>	<b>C, E</b>	10 µm	0,3%	<b>H, He</b>

La spectrométrie de masse des ions secondaires par temps de vol (ToF-SIMS) est la technique qui sera détaillée dans la section suivante car elle fait partie des instruments utilisés au cours de ces travaux.

## 8.3 Description du ToF-SIMS

### 8.3.1 Introduction

Le ToF-SIMS [Ben94], schématisé sur la figure 8.2, est basé sur l'analyse à très hautes sensibilités d'ions secondaires émis par l'extrême surface (épaisseur de l'ordre du nanomètre) lors d'un bombardement d'un ion primaire. On peut aussi obtenir grâce à un dispositif de balayage du faisceau d'ions primaires une cartographie à une résolution submicronique des différents éléments et espèces moléculaires présents à la surface. Enfin, il est possible de tracer un profil en profondeur de composition à très haute résolution.

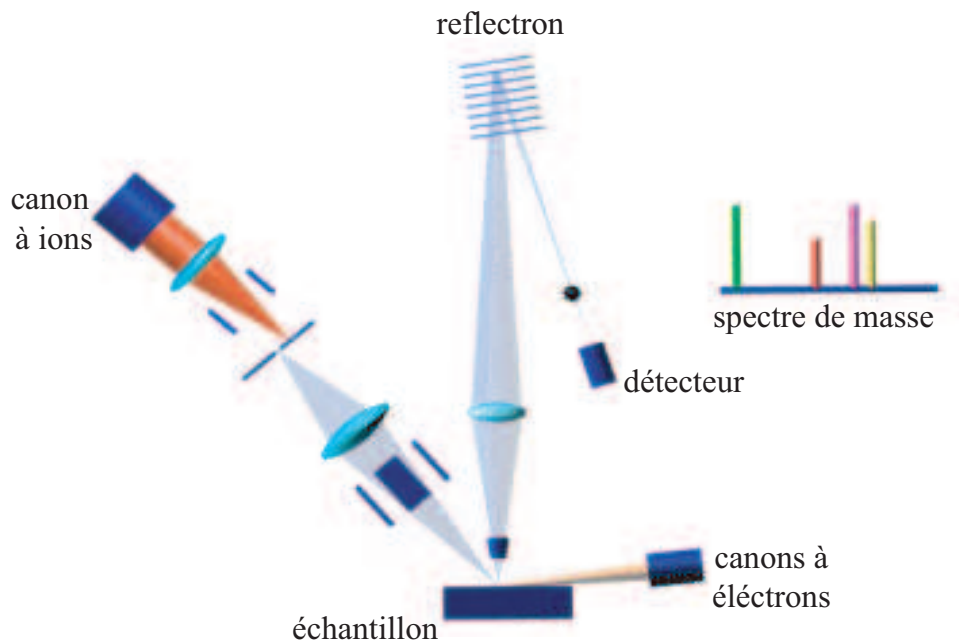


FIG. 8.2 – Dispositif expérimental d'un ToF-SIMS.

### 8.3.2 Principe du SIMS

Le SIMS (Spectroscopie de Masse d'Ions Secondaires) [DCMA98] est une méthode pour l'analyse de surface de la composition chimique des matériaux. Le principe repose sur la détection d'ions secondaires produits sous l'effet d'un bombardement d'ions primaires (énergies comprises entre 0,1 et 50 keV). Les ions primaires pénètrent le matériau et transfèrent leur énergie cinétique vers l'atome cible grâce à des collisions en cascade. Par conséquent, il y a émission de rayonnement et de particules de différentes natures : des photons, des électrons secondaires, des particules neutres (atomes et molécules), des ions secondaires positifs et négatifs caractéristiques de l'échantillon. Ces derniers sont extraits et analysés. Une partie des particules émises sont ionisées (ions secondaires) et il est alors possible de faire une analyse selon la masse de chaque particule. Le spectre de masse d'ions secondaires donne des informations sur les éléments et la composition chimique du matériau.

### 8.3.3 Principe du ToF

Dans un ToF-SIMS, la masse des ions secondaires est mesurée par temps de vol (ToF - Time of Flight). Les ions secondaires, générés par chaque ion primaire, sont accélérés pour obtenir la même énergie cinétique puis parcourent une certaine distance dans l'analyseur jusqu'à atteindre le détecteur où leur intensité est mesurée en fonction du temps de vol. Ainsi, pour une énergie cinétique donnée et pour des ions de masses différentes, il est possible de convertir le temps de vol de chaque ion en masse : Le temps de parcours des particules pulvérisées dans l'analyseur est proportionnel à la racine carrée de la masse de cette particule.

$$t = l \sqrt{\frac{m_i}{2qU}} \quad (8.1)$$

avec

$l$  la distance à parcourir ;  
 $m_i$  la masse de l'ion ;  
 $q$  la charge de l'ion ;

et  $U$  la tension d'accélération.

L'avantage du spectromètre de masse à temps de vol, en comparaison par exemple aux spectromètre de masse quadripolaire, se situe dans la très haute résolution en masse notamment grâce au reflectron (miroir électrostatique) qui permet d'envoyer les ions vers le détecteur en compensant les différences d'énergie des ions secondaires.

### 8.3.4 Modes d'analyse

Le ToF-SIMS permet différents modes d'analyse :

- **mode statique** pour l'analyse élémentaire et pour une cartographie chimique de la surface : dans ce mode, on utilise des intensités de courant primaire faibles (densité de courant inférieure à  $1 \text{ nA/cm}^2$  soit une quantité totale d'ions primaires inférieures à  $10^{13} \text{ ions/cm}^2$ ) et le spectre de masse est mesuré bien avant qu'une part significative de la couche de surface soit chimiquement modifiée ou pulvérisée ( $0,1 \text{ nm.h}^{-1}$ ). En effet, seule la première couche moléculaire (ou atomique) est consommée au cours de l'analyse. Cela représente 1% de la surface atomique ;
- **mode dynamique** pour un profil de profondeur (distribution des éléments à partir de la surface jusque dans le matériau) : dans ce mode au contraire, on utilise des intensités de courant primaire fort (densité de courant supérieure à  $1 \text{ A.cm}^{-2}$ ) qui a pour conséquences de pulvériser la surface de manière importante (supérieure à  $10 \text{ }\mu\text{m.h}^{-1}$ ) et continue. Il est alors possible d'obtenir un profil de profondeur de la surface qui donne des informations sur la distribution des éléments en fonction de la pénétration dans le substrat.

Le ToF-SIMS permet :

- des **analyses élémentaires** donnant la possibilité de détecter toutes les espèces y compris l'hydrogène et l'uranium. Les sensibilités varient facilement d'un facteur 100 000 selon l'élément considéré. Pour un même élément, des variations importantes existent également selon la nature du substrat, les effets de matrice, les phases chimiques, la cristallinité ou encore l'orientation. En règle générale, quelques centaines d'atomes sont suffisants pour permettre la détection d'un élément mais présent à l'extrême surface. La limite relative de détection varie de 1 à  $10^{-5}$  de la première couche atomique ou moléculaire ;
- des **analyses chimiques** très fines car les spectres d'ions secondaires sont sensibles à plusieurs facteurs physico-chimiques de la surface (cristallinité, matrice, orientations,...). En mode statique, le SIMS permet une analyse moléculaire des ions organiques (pics moléculaires, fragments caractéristiques, sensibilité à la structure moléculaire) mais aussi des ions inorganiques (nature des clusters métalliques, oxydes,...).

### 8.3.5 Description de l'instrument et performance

Le ToF-SIMS (ToF-SIMS IV de la société IonTof) [Lau00], présent au laboratoire suédois Sveriges Provrings (SP) et utilisé pour nos travaux est équipé de trois canons à ions (Au, Ar et Cs) et d'un analyseur à temps de vol avec reflectron. De plus, il possède en complément :

- un **détecteur d'électrons secondaires** pour l'imagerie ;
- un **canon à électrons de faible énergie** (20 eV) pour la mesure sur des matériaux isolants ;
- un support d'échantillon entièrement motorisé selon 5 axes ( $x$ ,  $y$ ,  $z$ , rotation azimutale et inclinaison) ;
- un système de vidéo optique pour l'observation et la sélection d'une zone à analyser. Le champ de vision de cette optique est de  $(600 \times 800) \text{ }\mu\text{m}$ .

Le canon Au est principalement utilisé pour l'analyse des ions secondaires positifs tandis que le canon Cs est utilisé pour l'analyse des ions secondaires négatifs. Le canon Ar est, quant à lui, utilisé pour le profil de profondeur.

Selon le mode utilisé et la masse analysée, les performances de cet instrument peuvent atteindre un pouvoir de résolution en masse  $m/\Delta m$  supérieur à 10000 pour une exactitude relative de masse inférieure à  $10^{-5}$ . La résolution latérale, toujours selon le mode utilisé, est comprise entre 60 nm et 2  $\mu\text{m}$ .



**Troisième partie**  
**Résultats et discussions**



# Chapitre 9

## Présentation des études

### 9.1 Echantillons d'étude

#### 9.1.1 Introduction

Le platine iridié (Pt-10%Ir) reste encore l'alliage de référence de la métrologie des masses. C'est pourquoi, le futur alliage qui sera utilisé comme masse de transfert dans le cadre de la balance du watt sera comparé au platine iridié sur divers critères dont le principal est celui de la stabilité.

Afin de comprendre ces mécanismes d'évolution d'un étalon de masse, il est indispensable de caractériser :

- son état de surface par des méthodes préférentiellement non destructives ;
- sa stabilité dans le temps par des méthodes gravimétriques (comparaisons de masse) ;
- les phénomènes de sorption par des méthodes spectroscopiques et spectrométriques mais aussi gravimétriques et photothermiques.

Comme nous l'avons déjà indiqué, la compréhension des phénomènes régissant les échanges surface-milieu ambiant passe aussi par l'étude :

- des techniques de finition : polissage abrasif et usinage à l'outil diamant ;
- des conditions de conservation : air, vide et passage air-vide ;
- du type de nettoyage : nettoyage/lavage BIPM, UV/ozone et thermodésorption.

Pour cela, nous avons mis en place un ensemble d'études et d'instruments afin d'obtenir des informations différentes et complémentaires sur la stabilité des étalons de masse. Les instruments choisis ainsi que les caractéristiques de surface étudiés sont présentés dans le tableau 9.1.

TAB. 9.1 – Techniques de caractérisation de la surface et caractéristiques étudiées correspondantes.

<i>Technique</i>	<i>Caractéristique étudié</i>
Rugosimètre optique	Etat de surface, qualité du polissage
Réfectomètre X	Etat de surface, qualité du polissage
SNOM (Shear-Force)	Etat de surface, qualité du polissage
Effet mirage	Adsorbabilité des solvants de nettoyage (gaz condensables)
Comparateur de masse	Stabilité de la masse suite à un nettoyage par thermodésorption sous vide
ToF-SIMS	Contaminants de surface : nature, profondeur
TDS	Eléments physisorbés, paramètres énergétiques



Nous avons donc un ensemble d'instruments qui permettent de caractériser au mieux la surface de nos étalons de masse.

Enfin, ces travaux prennent place dans un projet EUROMET Mass and related quantities n°734 pour l'étude de matériaux pour la réalisation d'étalons de masse dans le cadre de la balance du watt. Les principaux partenaires de ce projet, piloté par l'INM, sont des laboratoires de métrologie (BNM, METAS, SP et BIPM) et des laboratoires français universitaires et de grandes écoles (Laboratoire de Physique du CNAM (LPCNAM), le Laboratoire de Physique de l'université de Bourgogne (LPUB), Ecoles de mines de Paris (ENSMP),...).

### 9.1.2 Choix des échantillons

Pour mener à bien les différentes études de caractérisation, il a été nécessaire de commander des échantillons de différentes tailles afin qu'ils s'adaptent aux techniques choisies : rugosimètres, effet mirage, comparateur de masse de 100 g, spectrométrie de masse de thermodésorption et ToF-SIMS. Selon les techniques, il a fallu :

- **augmenter la surface** de l'échantillon pour avoir une surface active la plus grande possible afin d'être plus sensible à une variation de masse ou plus sensible aux adsorbants (contaminants de surface,...). Ceci est nécessaire pour les études de thermodésorption et les études gravimétriques ;
- **diminuer la taille** des échantillons afin de convenir aux caractéristiques de certaines techniques. L'effet mirage ainsi que les méthodes physiques d'analyse (ToF-SIMS) ne permettent pas d'introduire des échantillons de la taille d'un étalon de 1 kg ;
- **garder un diamètre proche de celui de l'étalon** de masse mais en réduisant la hauteur afin de limiter les coûts (1 g de platine iridié coûte environ 25 €). En règle générale, les techniques rugosimétriques ne sont pas contraignantes en ce qui concerne la dimension des échantillons.

Entrons à présent plus dans le détail de chaque étude. Pour l'étude de rugosité (rugosimètre optique, réflectomètre X et SNOM) nous n'étions pas limités par la taille. Cependant, il a semblé judicieux de multiplier le nombre d'échantillons (au nombre de quatre) en prenant de petites épaisseurs dont une seule face a été polie.

Pour l'effet mirage, la taille de la cellule de mesure fixe la taille de l'échantillon.

Pour les méthodes physiques d'analyse et donc pour le ToF-SIMS, les dimensions sont limitées à une dizaine de millimètres pour les côtés et inférieure à 1 mm pour l'épaisseur .

Pour l'étude gravimétrique, une surface active maximale est nécessaire en raison du type d'expérience que l'on souhaite réaliser (on donnera plus de détail dans les chapitres suivants). Une bande de faible épaisseur semble un bon compromis.

Enfin, pour l'étude TDS, nous avons fait le choix de privilégier une grande surface qui doit être entièrement polie. Ces échantillons sont au nombre de 8 car l'étude TDS est couplée à l'étude gravimétrique du LNE et du METAS. Ces échantillons seront ajustés à 200 g chacun pour réaliser un empilement constituant une masse de 1 kg. Le surplus de trois échantillons s'explique par un ajustage qui n'est pas toujours optimal.

Le tableau 9.2 récapitule l'ensemble des échantillons nécessaires aux différentes études de caractérisation physico-chimique de surface des étalons de masse en platine iridié. Plus tard, un lot d'échantillons de mêmes dimensions sera commandé lorsque le matériau de la masse de transfert sera définitivement choisi.

Enfin, tous ces échantillons en platine iridié ont été achetés chez Johnson-Matthey, fabricant historique de ce type d'alliage pour la métrologie des masses.

TAB. 9.2 – Echantillons pour les différentes études de caractérisation physico-chimique de la surface du platine iridié.  $D$  pour le diamètre,  $E$  pour l'épaisseur,  $qte$  pour la quantité d'échantillons.

<i>type</i>	<i>étude</i>	<i>dimensions (mm)</i>	<i>qte</i>	<i>polissage</i>
<b>disque</b>	<b>TDS &amp; Gravimétrie (LNE, METAS)</b>	$D = 45 ; E = 6$	8	<b>Tout</b>
<b>disque</b>	<b>Rugosité - Topographie</b>	$D = 40 ; E = 8$	4	<b>1 face</b>
<b>plaquette</b>	<b>ToF-SIMS (SP)</b>	$10 \times 10 \times 0,6$	15	<b>1 face</b>
<b>cylindre</b>	<b>Effet mirage</b>	$D = 10 ; E = 5$	1	<b>1 face</b>
<b>bande</b>	<b>Gravimétrie (INM)</b>	$350 \times 32 \times 0,5$	2	<b>Tout</b>

### 9.1.3 Moyens de polissage et de nettoyage

Les différents échantillons commandés étant bruts d'usinage, il est donc nécessaire de les polir jusqu'à un aspect de type miroir. La méthode de polissage que nous utiliserons est celle du polissage abrasif, décrite dans le chapitre 1.3.3 de la première partie. Pour réaliser le polissage et éventuellement l'ajustage des échantillons d'étude, l'INM dispose des équipements suivants :

Pour le polissage :

- deux bancs de polissage équipés de porte-échantillons rotatifs ;
- un touret de polissage équipé de disques de feutre ;
- un support manuel constitué d'un mandrin tournant au bout d'une poignée ;
- un comparateur mécanique dimensionnel et un marbre pour le centrage du cylindre.

Pour le nettoyage :

- deux cuves de nettoyage à bain ultrasonique ;
- un dispositif de nettoyage-lavage pour appliquer la méthode de nettoyage préconisée par le BIPM.

Pour l'ajustage :

- une balance de portée de 1 kg et d'une résolution de 0,1 g ;
- un comparateur de kilogrammes de résolution de 0,01 mg.

Il est à noter qu'en raison de la forme inhabituelle de certains échantillons, il a fallu fabriquer de nouveaux supports de polissage ou en adapter certains. Ces derniers étaient habituellement utilisés pour le polissage des étalons de masse en Alacrite XSH.



# Chapitre 10

## Résultats

### 10.1 Etude de l'état de surface par des méthodes rugosimétriques

#### 10.1.1 Introduction

L'état de surface et donc la rugosité d'un étalon de masse jouent de manière indéniable sur la stabilité à court et long terme de sa masse. D'autre part, il est indispensable d'avoir une indication sur l'influence des contaminants dans le temps sur la rugosité mais aussi l'influence d'un nettoyage sur cette même rugosité caractérisée par une densité spectrale de puissance ( $dsp$ ) et des paramètres statistiques. Avant cela, une comparaison s'imposait entre deux méthodes usuelles de polissage de la métrologie des masses : l'usinage à l'outil diamant et le polissage abrasif. De plus, une caractérisation rugosimétrique de la méthode de polissage employée sur tous nos échantillons a été effectuée. Ce chapitre laisse une part importante aux résultats en rugosimétrie optique qui seront complétés par ceux en microscopie en champ proche ou en réflectométrie X. Ces derniers résultats étant établis par deux doctorants travaillant sur ces deux techniques.

Enfin, avant de présenter plus en détail les résultats, nous donnons l'allure du facteur optique pour le platine iridié mais aussi le modèle adopté pour déterminer les paramètres statistiques représentatifs de l'état de surface.

#### 10.1.2 Rugosimètre optique : facteur optique et modèle adopté

##### 10.1.2.1 Facteur optique

Pour le platine iridié, la figure 10.1 présente l'allure du facteur optique  $W_{pp}$  (cf. chapitre 3.3.1.1 pour son expression) intervenant dans le calcul de la  $dsp$  en fonction de l'angle d'observation  $\theta$  pour une longueur d'onde  $\lambda = 633$  nm et un angle d'incidence  $\theta_0 = 46^\circ$ .

##### 10.1.2.2 Modèle théorique pour la densité spectrale de puissance

Il n'y a pas *a priori* de modèle unique pour la fonction d'autocorrélation (et donc pour la  $dsp$ ). Dans la majorité des cas pour le platine iridié, une somme de deux gaussiennes ou alors la somme d'une gaussienne et d'une exponentielle (donc une gaussienne et une lorentzienne pour la  $dsp$ ) est largement satisfaisant. Cependant, pour certains sites, le modèle qui semble le plus adapté et que l'on utilisera pour l'ensemble des  $dsp$  est celui d'une combinaison de trois gaussiennes (figure 10.2) :

$$|S(\Delta k)|^2 = \frac{\delta_C^2 \sigma_C^2}{4\pi} \exp\left[\frac{-\sigma_C^2 \Delta k^2}{4}\right] + \frac{\delta_M^2 \sigma_M^2}{4\pi} \exp\left[\frac{-\sigma_M^2 \Delta k^2}{4}\right] + \frac{\delta_L^2 \sigma_L^2}{4\pi} \exp\left[\frac{-\sigma_L^2 \Delta k^2}{4}\right] \quad (10.1)$$

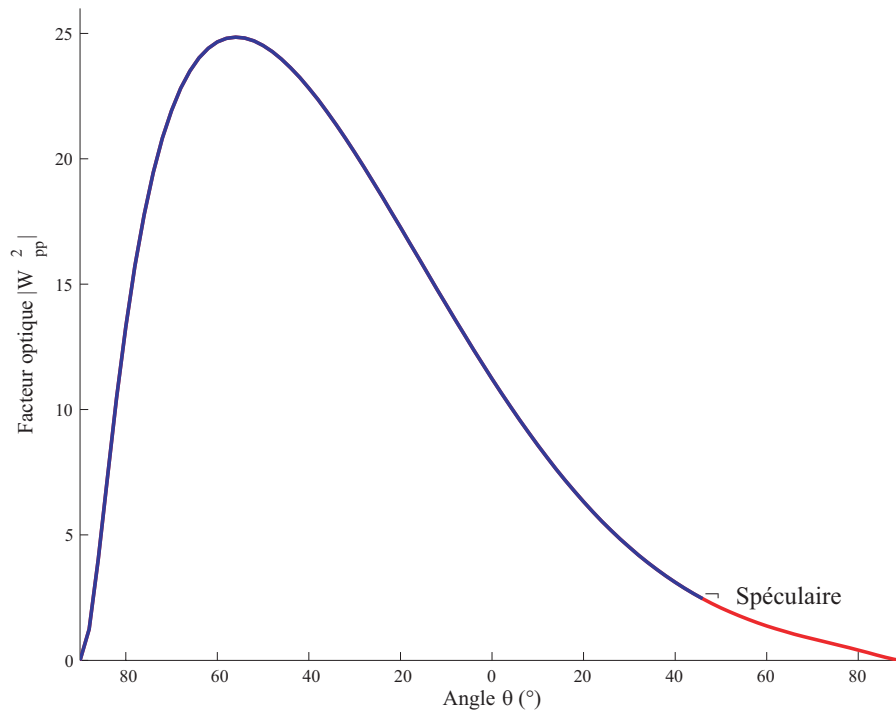


FIG. 10.1 – Allure du facteur optique  $|W_{pp}|$  en fonction de l'angle d'observation  $\theta$  pour  $\theta_0 = 46^\circ$ .

avec les indices  $C$ ,  $M$  et  $L$  correspondant respectivement aux courtes, moyennes et longues longueurs d'onde spatiales ou encore respectivement aux hautes, moyennes et basses fréquences spatiales. Signalons toutefois que cette subdivision est un choix arbitraire propre à notre technique et qu'elle ne peut être généralisée en l'absence de normalisation.

La comparaison de trois modèles (figure 10.2), montre clairement que le modèle combinant 2 gaussiennes n'est pas adapté. Pour les deux autres modèles, le modèle combinant 3 gaussiennes minimise le plus la somme des « écarts au carré » (noté  $\Sigma$ ) entre les points expérimentaux et le modèle choisi. Dans notre exemple de la figure 10.2, nous avons  $\Sigma = 0,19$  pour le modèle combinant 3 gaussiennes et  $\Sigma = 0,25$  pour le modèle combinant une gaussienne et une lorentzienne. Enfin, un autre avantage en faveur de ce modèle est qu'il permet une subdivision en trois sous-domaines fréquentiels afin de mettre en évidence certains types de défauts.

On associe donc à chaque site étudié, trois couples de valeurs  $(\delta_C, \sigma_C)$ ,  $(\delta_M, \sigma_M)$  et  $(\delta_L, \sigma_L)$  et on construit avec l'équation (3.7),  $\delta = \sqrt{\delta_C^2 + \delta_M^2 + \delta_L^2}$  paramètre de la hauteur quadratique moyenne déterminé sur l'intervalle  $(0 - +\infty)$  pour le platine iridié.

### 10.1.2.3 Densités spectrales de puissance particulières

Avant de présenter les résultats des différentes études de rugosité, signalons toutefois que quelques sites (de 5 à 15% des sites étudiés et selon les échantillons polis uniquement par le polissage abrasif) ont présenté une  $dsp$  dont l'allure s'écarte fortement (cf. figure 10.3) de l'allure typique habituellement rencontrée (cf. figure 10.2). Ces  $dsp$  sont inexploitable avec le modèle choisi pour extraire les paramètres statistiques  $\delta$  et  $\sigma$ .

Dans un premier temps, nous avons supposé que la fenêtre trop restreinte à l'optique ne permettait pas de relever une éventuelle périodicité mais ces échantillons n'ont montré aucune périodicité (ou pseudo-périodicité) en réflectométrie X et champ proche.

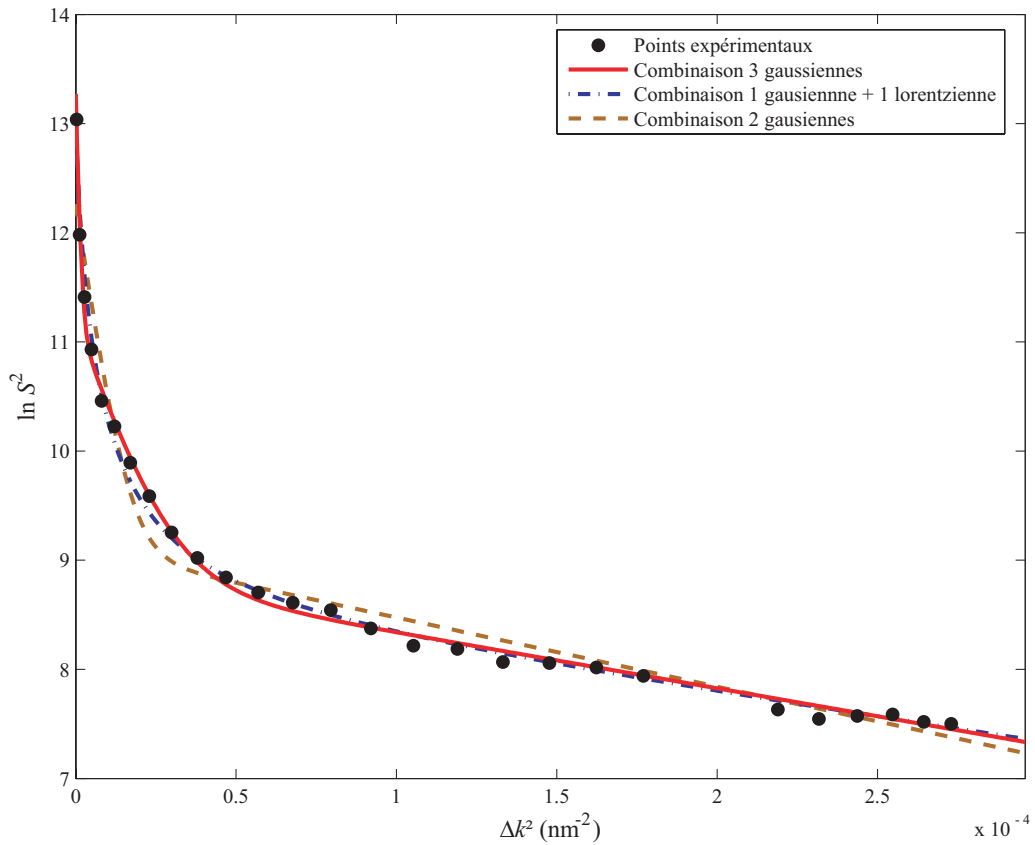


FIG. 10.2 – Tests de plusieurs modèles pour la détermination des paramètres statistiques. Le modèle combinant 3 gaussiennes est le plus adapté pour le platine iridié.

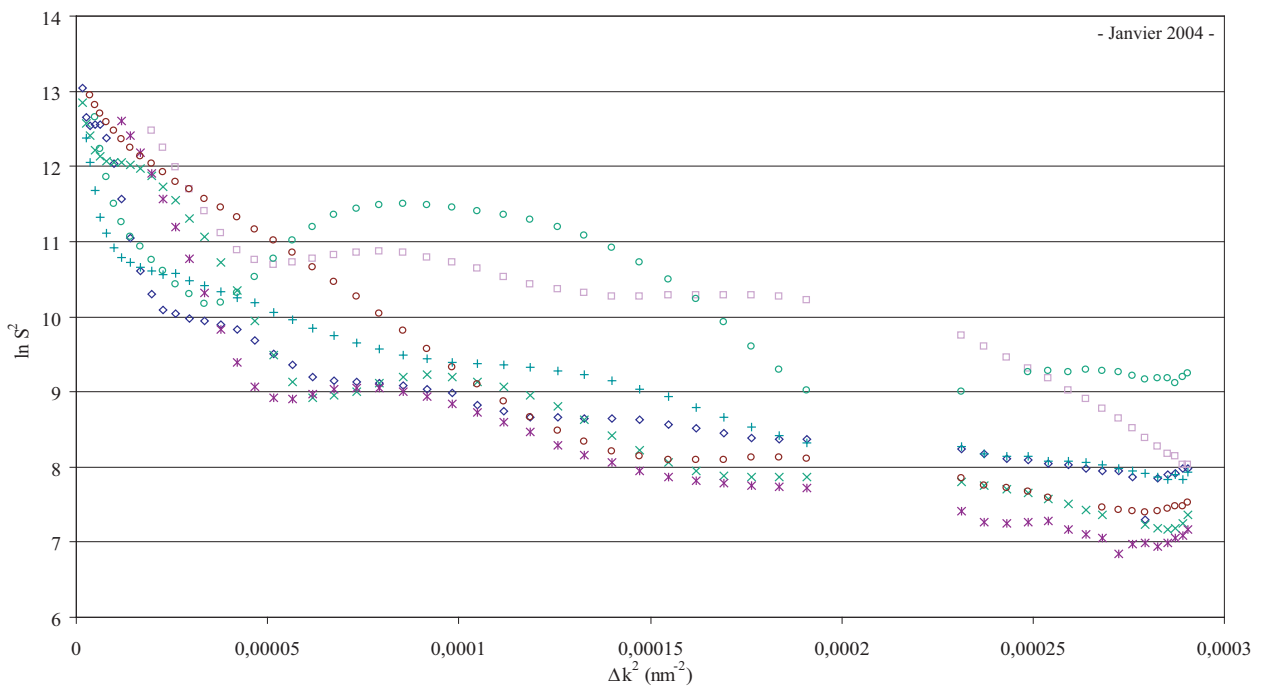


FIG. 10.3 –  $dsp$  s'écartant de l'allure typique habituellement observée sur différents échantillons en platine iridié.

### 10.1.2.4 Les incertitudes

Le travail de caractérisation métrologique du rugosimètre optique a déjà été effectué par Zerrouki [Zer98] [ZMP99]. Depuis cette caractérisation, les modifications apportées au système ont été mineures. Les conclusions de cette caractérisation restent donc valables pour le platine iridié et pour les travaux présentés. Ainsi, la répétabilité (30 mesures successives sur un même site), exprimée sous forme d'écart-type relatif d'échantillon, a été estimée à  $4,3 \times 10^{-3}$  pour  $\delta$  et  $1,7 \times 10^{-3}$  pour  $\sigma$ . La reproductibilité vaut  $3 \times 10^{-2}$  pour  $\delta$  et  $1,6 \times 10^{-2}$  pour  $\sigma$ . Enfin, on diminue les incertitudes sur  $\delta$  et  $\sigma$  en élargissant l'intervalle des fréquences spatiales prises en compte dans l'évaluation de ces deux paramètres.

### 10.1.3 Comparaison entre le polissage abrasif et l'usinage à l'outil diamant

Le but ici est de comparer les deux techniques usuelles de polissage de la métrologie des masses. Pour ce faire, un échantillon, mis à disposition par le BIPM, a été étudié : échantillon en platine iridié de 40 mm de diamètre ayant une face « polie grain » (grain final de polissage de 1  $\mu\text{m}$ ) et une face « usinée à l'outil diamant ». Il faut préciser que les deux faces de cet échantillon ont été d'abord usinées puis seule une des deux faces a subi un polissage abrasif.

Cet échantillon a été étudié en rugosimétrie optique, en réflectrométrie X par Elise Carvalho Tolens (doctorante à l'INM et au LPCNAM) et en microscopie optique en champ proche avec régulation Shear-force (SNOM ou ShFM) par Youssef Haidar (doctorant de l'université de Bourgogne) [HTS<sup>+</sup>05]. On ne présentera ici en détail que les résultats obtenus en rugosimétrie optique.

**Résultats** De façon à représenter la surface dans son ensemble pour les mesures optiques, 11 sites ont été caractérisés. Pour les X, les mesures se faisant sous incidence rasante, une seule zone a été explorée (aire explorée voisine de 150 mm<sup>2</sup>). Enfin, en SNOM, 10 sites ont été caractérisés. Ces résultats sont consignés dans le tableau 10.1.

TAB. 10.1 – Valeurs moyennes de rugosité  $\delta$  et écarts-types expérimentaux  $S_\delta$  relatifs aux deux faces, obtenus à partir des mesures de diffusion X, optique et champ proche. [\*] extrapolation selon le modèle.

	X	Optique	SNOM	SNOM	SNOM
Fréquences spatiales ( $\mu\text{m}^{-1}$ )	[0,036-20]	[0,3-2,7]*	[0,025-3,2]	[0,05-6,4]	[0,25-32]
<b>Face polie outil diamant</b>					
$\delta \pm S_\delta(\text{nm})$	$3,0 \pm 0,4$	$3,6 \pm 0,2$	$3,4 \pm 0,3$	$2,3 \pm 0,2$	$1,5 \pm 0,2$
<b>Face polie grain</b>					
$\delta \pm S_\delta(\text{nm})$	$3,4 \pm 0,5$	$4,2 \pm 0,2$	$3,4 \pm 0,3$	$2,3 \pm 0,2$	$1,5 \pm 0,1$

Ces deux surfaces présentent une rugosité  $\delta$  comparable lorsqu'elle est estimée à partir d'une large fenêtre spatiale englobant les fenêtres accessibles aux trois instruments. Mais, si cette fenêtre est subdivisée en plusieurs domaines arbitraires, une différence peut alors être mise en évidence. Celle-ci est due à la prédominance de quelques « familles de défauts » qui sont différents selon le polissage adopté. Pour cela, regardons en détail les résultats de mesures en rugosimétrie optique en subdivisant le domaine de fréquences spatiales pour la hauteur quadratique moyenne  $\delta$  et la longueur de corrélation  $\sigma$  (cf. tableau 10.2).

Sur les hauteurs quadratiques moyennes  $\delta$ , on ne dénote pas de différences significatives pour les moyennes longueurs d'onde spatiale. Pour les hautes fréquences (et donc pour les courtes longueurs

TAB. 10.2 – Valeurs moyennes de rugosité  $\delta$ , longueurs de corrélation moyennes  $\sigma$  et écarts-types expérimentaux  $S$  relatives aux deux faces, obtenues à partir des mesures de diffusion optique pour différentes longueurs d'onde spatiales  $\Lambda$ .

	courtes $\Lambda$	moyennes $\Lambda$	longues $\Lambda$
<b>Face polie outil diamant</b>			
$\delta \pm S_\delta(\text{nm})$	$1,8 \pm 0,1$	$1,9 \pm 0,2$	$2,4 \pm 0,2$
$\sigma \pm S_\sigma(\text{nm})$	$147 \pm 5$	$488 \pm 13$	$1076 \pm 41$
<b>Face polie grain</b>			
$\delta \pm S_\delta(\text{nm})$	$3,4 \pm 0,1$	$1,8 \pm 0,1$	$1,7 \pm 0,1$
$\sigma \pm S_\sigma(\text{nm})$	$107 \pm 2$	$554 \pm 22$	$1548 \pm 48$

d'onde), la face usinée à l'outil diamant prend l'avantage sur la face polie grain avec une rugosité deux fois plus faible. Enfin, pour les basses fréquences mais de manière moins significative, c'est la face polie grain qui présente une plus faible rugosité (diminution de rugosité de près de 30%). Enfin, la dispersion des résultats pour la face polie grain laisse penser à une inhomogénéité de la surface.

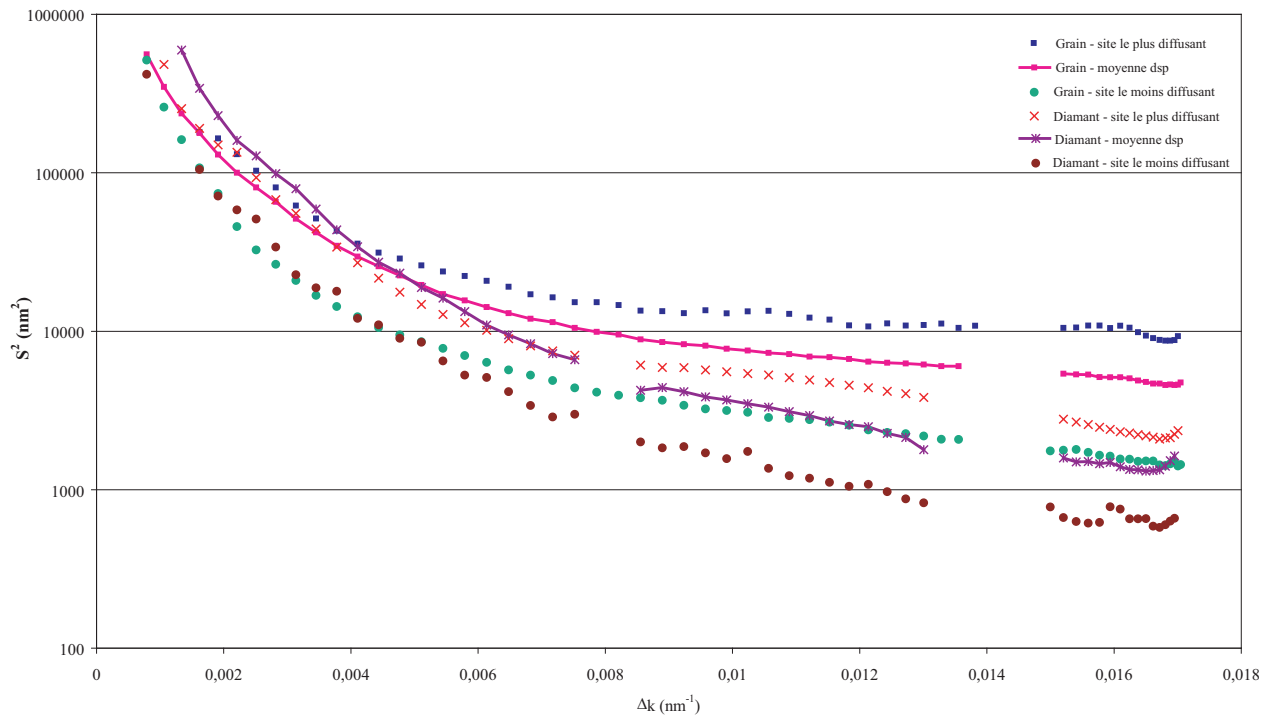


FIG. 10.4 – Comparaison de  $dsp$  optiques entre un usinage diamant et un polissage abrasif.

En comparant les  $dsp$  optiques de la figure 10.4 correspondant aux deux surfaces, nous remarquons une diminution des amplitudes des aspérités de surface, associées aux longueurs d'onde comprises entre  $0,1$  et  $0,8 \mu\text{m}^{-1}$  pour la surface « polie grain ». L'action du polissage additionnel a estompé ces « défauts ». Par contre, les dernières étapes de celui-ci (c'est-à-dire celles utilisant les grains les plus



fins) ont contribué à favoriser les aspérités de plus faibles longueurs d'onde spatiale. Sur ces mêmes  $dsp$ , on observe enfin le croisement des deux  $dsp$  moyennes : entre 0,1 et 0,5  $\mu\text{m}^{-1}$  la  $dsp$  moyenne correspondant à la face usinée à l'outil diamant est au dessus de la  $dsp$  moyenne correspondant à la face polie alors qu'entre 0,5 et 1,7  $\mu\text{m}^{-1}$  c'est le contraire, indiquant que la présence de plus de défauts pour le poli grain. Ces  $dsp$  confirment que la différence entre les deux polissages se fait principalement aux hautes fréquences : l'écart entre les deux  $dsp$  est bien plus important qu'aux basses fréquences.

Une comparaison entre l'allure des  $dsp$  X et optiques confortent nos observations puisque celles-ci sont assez comparables sur le domaine commun des fréquences spatiales. Les mesures X s'étendent sur un domaine fréquentiel comparable à celui atteint par l'ensemble des mesures effectuées en champ proche.

De ces différentes remarques, on peut tirer quelques conclusions. Le polissage abrasif a bien joué son rôle en estompant toutes les aspérités basses fréquences (par exemple les stries périodiques de l'usinage visible sur la figure 10.5). Malheureusement, par la suite, les passages aux grains plus fins ont eu plus tendance à dégrader la surface en créant de nouveaux défauts ou de nouvelles aspérités dans le domaine des hautes fréquences par l'observation d'inclusions de grain de polissage dans la matière. Finalement, c'est l'effet inverse que celui souhaité. Sur les images au microscope optique (figure 10.6) cela se traduit par une surface type « peau d'orange ». En fait, le polissage s'avérait tout à fait correct mais l'opérateur a sans doute trop insisté sur les dernières passes de polissage. L'usinage à l'outil diamant semble plus régulier puisque, dans chaque fenêtre spatiale, on a une rugosité du même ordre. Cependant, l'état de surface s'avère moins aléatoire avec des rayures plus profondes d'une dizaine de nanomètres qu'un polissage aux grains de poudre diamantée (aussi observé au SNOM, figure 10.7). En effet, on observe sur la photo de la figure 10.5 une certaine périodicité due à l'usinage (voir chapitre 1.3.2 de la première partie du document). On peut estimer une périodicité radiale comprise entre 15 et 25  $\mu\text{m}$ . Néanmoins, le SNOM révèle aux hautes fréquences spatiales une première pseudo-périodicité d'environ 7  $\mu\text{m}$  et une seconde de 15  $\mu\text{m}$ . Cette dernière peut provenir des vibrations de l'outil diamant pendant l'usinage. Remarquons qu'elles ne peuvent être mises en évidence en rugosité optique ni en X puisqu'elles diffusent autour de la spéculaire. De plus, les deux instruments ne mesurent que dans le plan d'incidence.

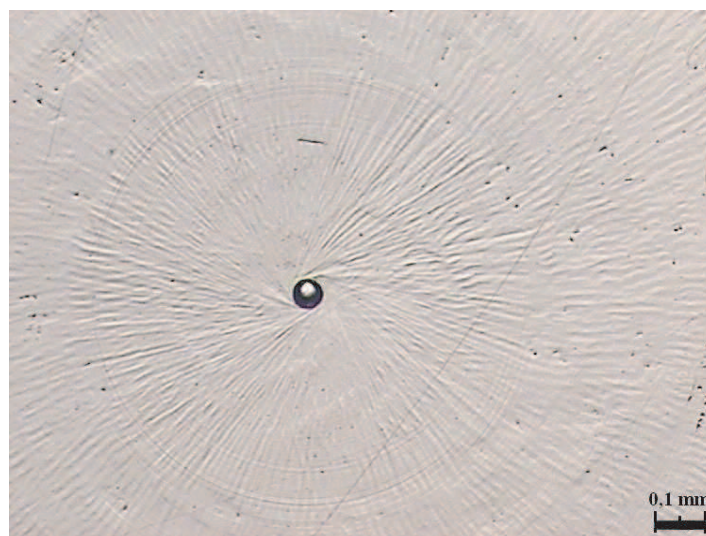


FIG. 10.5 – Image d'une surface usinée à l'outil diamant prise par un microscope optique (centre de l'échantillon).

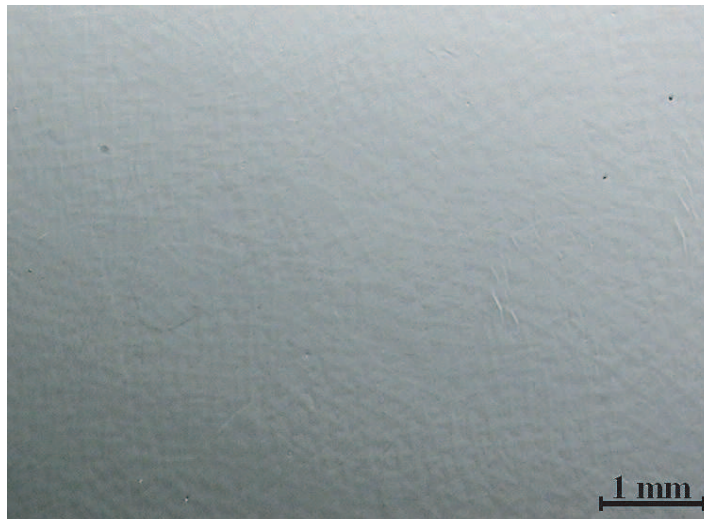


FIG. 10.6 – Surface polie gain par le BIPM prise par un microscope optique (centre de l'échantillon) laissant apparaître une structure type « peau d'orange ».

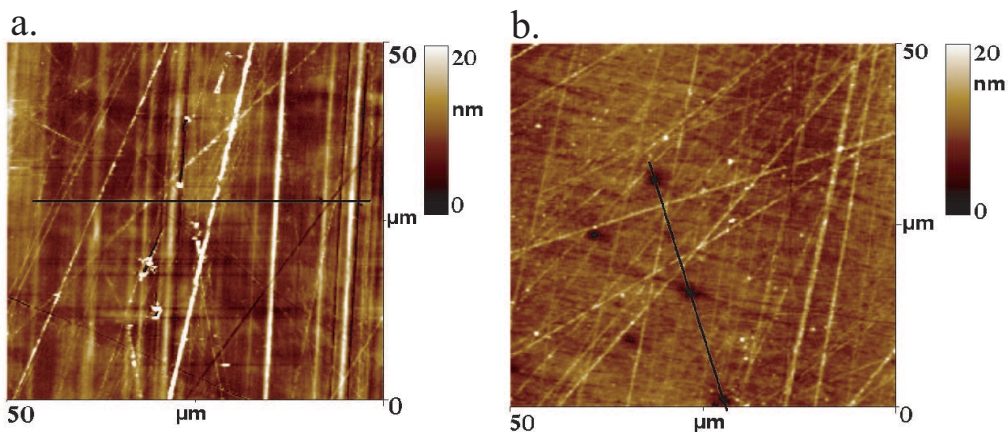


FIG. 10.7 – Images topographiques (LPUB, université de Bourgogne) de deux surfaces l'une (a.) usinée à l'outil diamant, l'autre (b.) polie par la méthode abrasive.

#### 10.1.4 Etude sur le polissage des échantillons

Afin de réaliser nos différentes études, il est indispensable de polir les échantillons jusqu'à un polissage miroir. La procédure de polissage de l'Alacrite XSH demandait à être adaptée au platine iridié. Les échantillons utilisés pour cette étude sont quatre disques d'un diamètre de 40 mm (diamètre proche de celui d'un étalon de masse en platine iridié). Ces échantillons ont été polis par polissage abrasif sur une seule face.

Dans un premier temps, trois échantillons (notés : A, B et C) parmi les quatre ont été polis simultanément de manière semi-automatique (l'opérateur n'intervient que pour la pose de l'échantillon sur le drap de polissage) jusqu'à un grain final de 0,25 μm. Au terme de ce polissage, l'état de surface n'était pas satisfaisant. En effet, sur la figure 10.8.a qui reflète l'état de surface des échantillons A, B et C, on observe la présence de quelques rayures mais surtout d'innombrables piqûres ou arrachements de matière d'un diamètre maximum de 20 μm. Ces dernières sont certainement dues à l'inclusion de grains de polissage dans le platine iridié qui, rappelons-le, est un alliage plus mou que l'Alacrite XSH. Ces grains inclus dans la matière disparaissent lors du nettoyage dans le bain ultrasonique à l'éthanol.

C'est pourquoi, nous avons entrepris de repolir ces trois échantillons (toujours de manière semi-

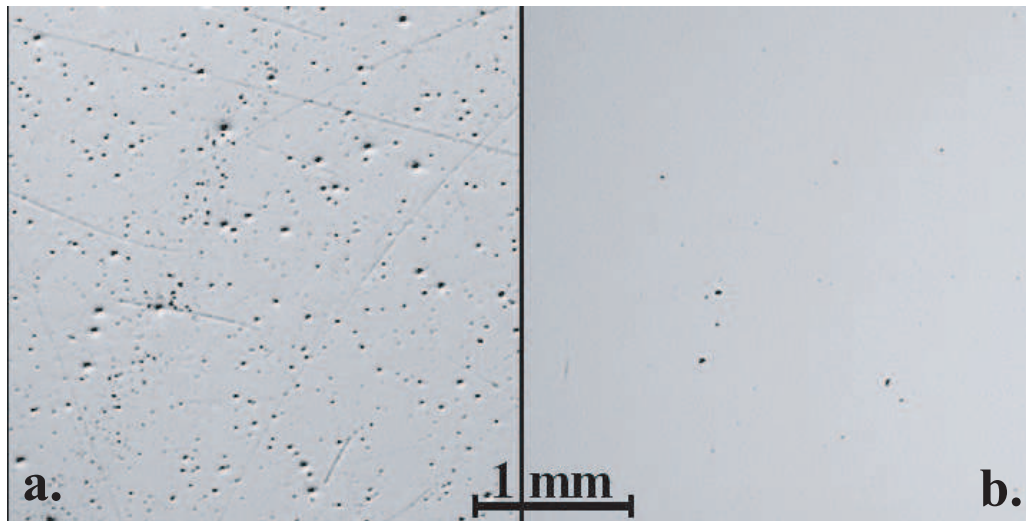


FIG. 10.8 – Images de l'état de surface prise par un microscope optique selon le grain final de polissage : (a.) polissage grain final de  $0,25 \mu\text{m}$  - (b.) polissage grain final de  $1 \mu\text{m}$ .

automatique et simultanée), en utilisant cette fois-ci un grain de  $1 \mu\text{m}$  lors de la dernière étape. Enfin, le quatrième échantillon (noté D) n'a subi qu'un polissage manuel jusqu'à un grain final de  $1 \mu\text{m}$ . Comme nous l'avons pressenti, l'état de surface des trois échantillons s'est considérablement amélioré ou plutôt ne s'est pas dégradé (figure 10.8.b).

Dans chaque cas, la rugosité a ensuite été caractérisée (quelques jours après le polissage et un nettoyage/lavage BIPM) selon le mode décrit auparavant : cartographie de l'échantillon puis choix de sites représentatifs pour lesquels les paramètres  $\delta$  et  $\sigma$  ont été déterminés.

#### 10.1.4.1 Cartographies de diffusion lumineuse

**Remarques** Dans ce document, les cartographies de diffusion lumineuse seront présentées de deux manières : une première vue en trois dimensions qui indique de manière claire les sites où la surface diffuse le plus. La seconde est une vue dite « iso-intensité » permettant de mieux se rendre compte de zones les plus diffusantes. Le lecteur prendra garde sur le fait que ces représentations ne sont pas une image topographique de la surface. En effet, les pics observés, sur les différentes cartographies indiquent des sites plus ou moins diffusants, provoqués par des bosses, des rayures ou même des grains de poussière.

La comparaison des cartographies de diffusion lumineuse, pour les échantillons A, B et C, obtenues pour un grain final de  $0,25 \mu\text{m}$  (figures 10.9.a et 10.10.a) et celles obtenues pour un grain final de  $1 \mu\text{m}$  (figures 10.9.b et 10.10.b) confirme nos observations au microscope optique puisque nous observons une meilleure homogénéité de surface lors du second polissage. Ceci laisse penser qu'un meilleur poli a été obtenu lors des étapes qui ont précédé celle utilisant le grain de  $0,25 \mu\text{m}$ .

La cartographie de diffusion lumineuse de l'échantillon D, laisse apparaître une plus forte diffusion selon un axe préférentiel visible sur la figure 10.10.b. On peut rapprocher l'apparence de ces iso-intensités à la procédure de polissage manuelle qui utilise un mouvement en « huit ».

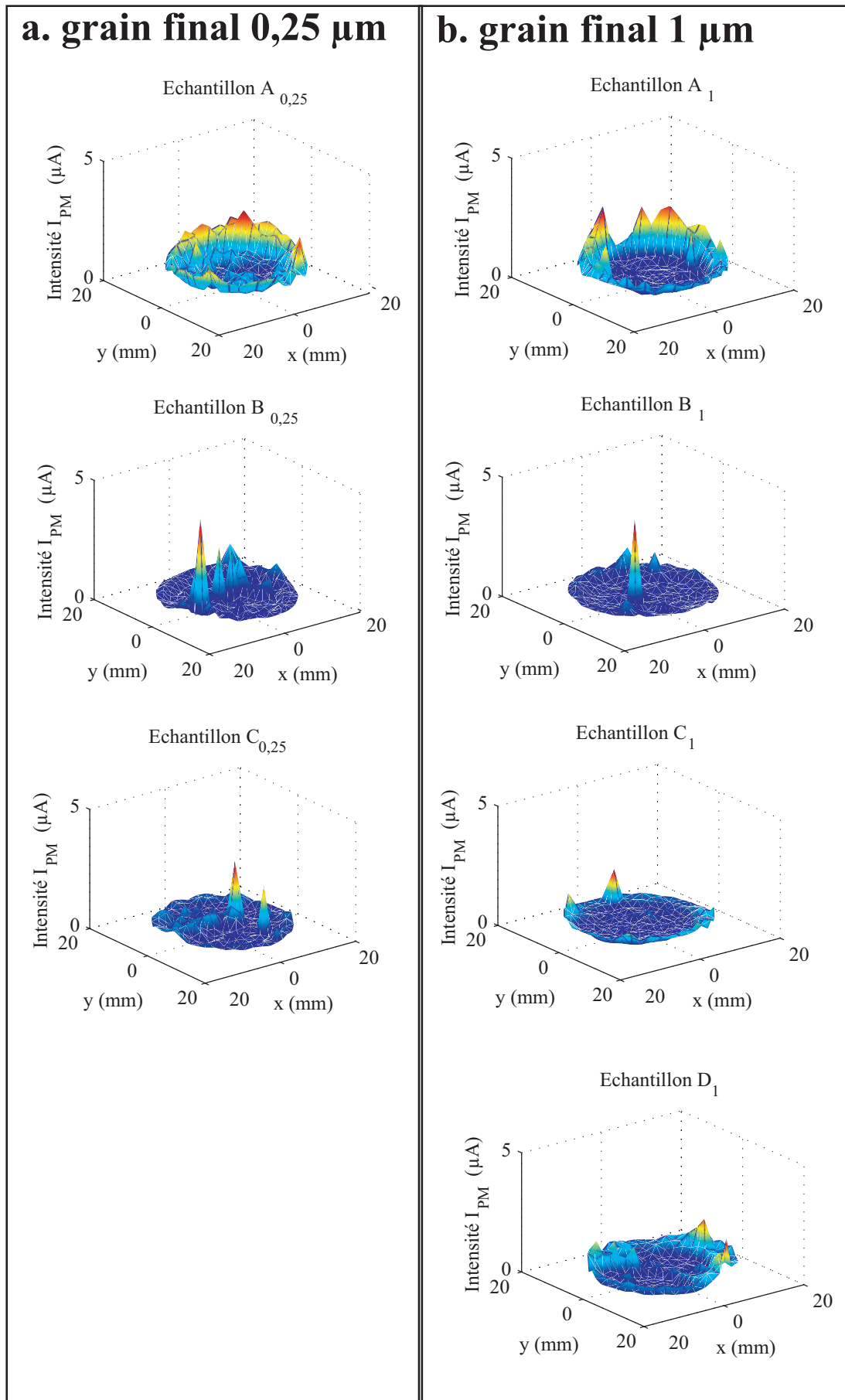


FIG. 10.9 – Cartographies de diffusion lumineuse selon le grain final de polissage pour les échantillons A, B, C et D (décembre 2003).

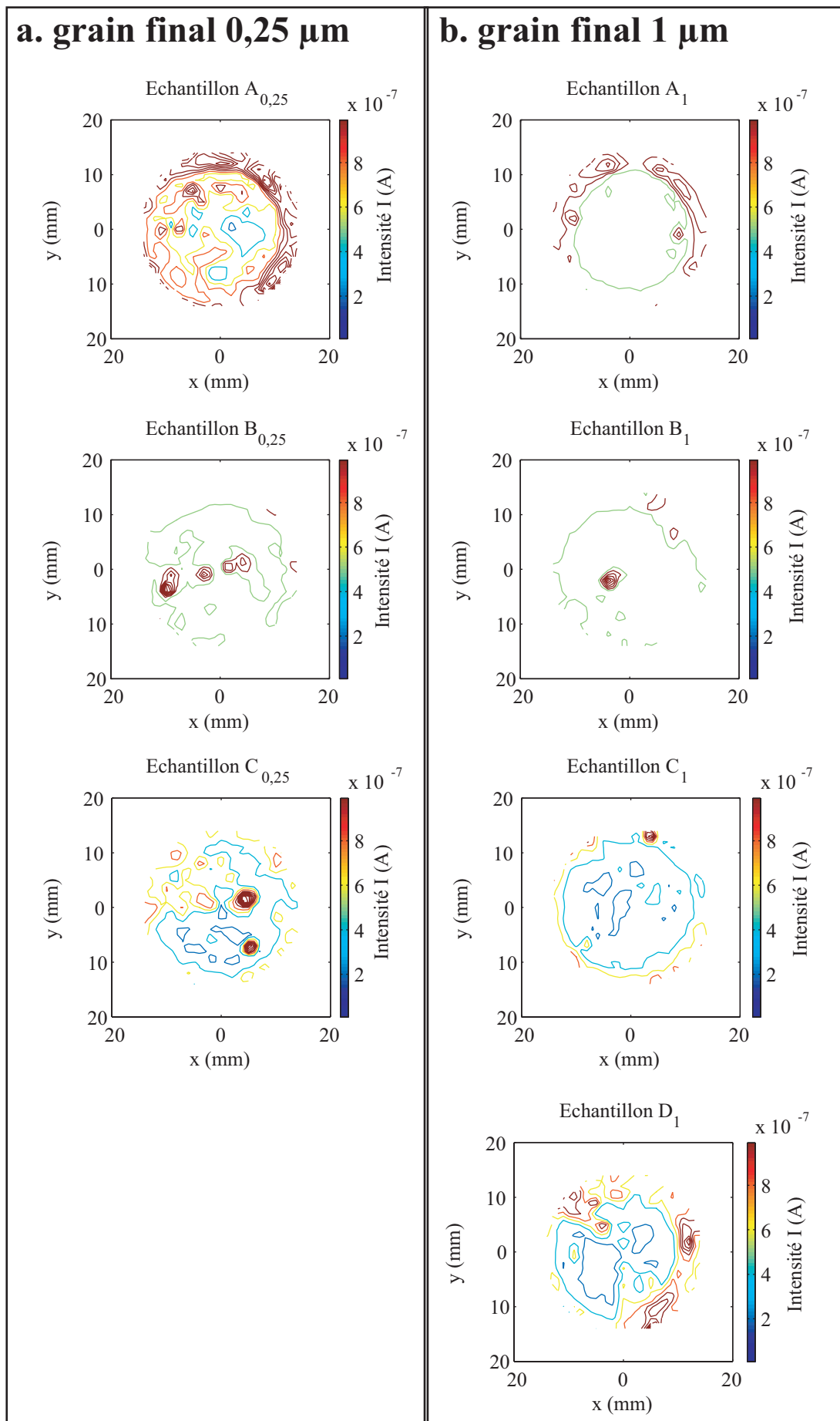


FIG. 10.10 – Cartographies de diffusion lumineuse selon le grain final de polissage pour les échantillons A, B, C et D (décembre 2003) - Iso-intensité.

### 10.1.4.2 Détermination des paramètres statistiques de rugosité

Les paramètres statistiques  $\delta$  et  $\sigma$  ont été déterminés sur l'ensemble de la surface de l'échantillon sur une zone centrale de rayon inférieur à 18 mm.

Les valeurs moyennes de  $\delta$  et  $\sigma$  représentatives de chaque échantillon sont regroupées dans le tableau 10.3 selon le grain final de polissage.

TAB. 10.3 – Comparaison des valeurs moyennes de la hauteur quadratique moyenne  $\delta$  et de la longueur de corrélation  $\sigma$  pour des échantillons ayant un grain de polissage différent en dernière étape.  $S$  est l'écart-type expérimental associé à  $\delta$  ou  $\sigma$ . L'indice (0,25 ou 1) désigne le grain final de polissage.

	$\delta_C \pm S_\delta$	$\sigma_C \pm S_\sigma$	$\delta_M \pm S_\delta$	$\sigma_M \pm S_\sigma$	$\delta_L \pm S_\delta$	$\sigma_L \pm S_\sigma$	$\delta \pm S_\delta$
<b>A</b> <sub>0,25</sub>	<b>3,4</b> ± 0,2	<b>125</b> ± 2	<b>1,9</b> ± 0,1	<b>592</b> ± 36	<b>2,1</b> ± 0,1	<b>1511</b> ± 80	<b>4,3</b> ± 0,3
<b>B</b> <sub>0,25</sub>	<b>2,4</b> ± 0,2	<b>139</b> ± 5	<b>1,9</b> ± 0,2	<b>481</b> ± 25	<b>2,4</b> ± 0,2	<b>1329</b> ± 54	<b>3,8</b> ± 0,4
<b>C</b> <sub>0,25</sub>	<b>2,5</b> ± 0,2	<b>124</b> ± 8	<b>2,0</b> ± 0,1	<b>494</b> ± 10	<b>2,2</b> ± 0,1	<b>1281</b> ± 40	<b>3,8</b> ± 0,3
<b>A</b> <sub>1</sub>	<b>2,3</b> ± 0,2	<b>141</b> ± 4	<b>1,5</b> ± 0,1	<b>581</b> ± 16	<b>1,7</b> ± 0,2	<b>1718</b> ± 78	<b>3,4</b> ± 0,2
<b>B</b> <sub>1</sub>	<b>2,2</b> ± 0,1	<b>137</b> ± 7	<b>1,7</b> ± 0,1	<b>563</b> ± 35	<b>2,4</b> ± 0,2	<b>1661</b> ± 67	<b>3,5</b> ± 0,2
<b>C</b> <sub>1</sub>	<b>2,8</b> ± 0,3	<b>129</b> ± 4	<b>1,8</b> ± 0,1	<b>528</b> ± 14	<b>1,6</b> ± 0,1	<b>1659</b> ± 100	<b>3,8</b> ± 0,3
<b>D</b> <sub>1</sub>	<b>2,6</b> ± 0,2	<b>157</b> ± 6	<b>1,6</b> ± 0,1	<b>518</b> ± 21	<b>1,4</b> ± 0,1	<b>1711</b> ± 72	<b>3,5</b> ± 0,2

L'écart minime, voire insignifiant compte tenu des incertitudes entre les valeurs des hauteurs quadratiques moyennes présentées dans le tableau 10.3, contraste avec les images de la figure 10.8. En fait, au vu de l'échelle à laquelle ont été réalisées ces deux images, il apparaît que les nombreuses piqûres observables sur la figure 10.8.a sont assimilables à des défauts de périodicité spatiale voisine de 100  $\mu\text{m}$ . Cette période spatiale diffusant dans une région très proche de la réflexion spéculaire, son effet n'est donc pas pris en compte dans la détermination de la rugosité  $\delta$ . L'amélioration notable de la rugosité de l'échantillon A ne peut s'expliquer que par un autre phénomène indépendant de la problématique soulevée précédemment.

### 10.1.4.3 Conclusion

En conclusion, nous dirons que le polissage qui donnerait le meilleur état de surface pour le platine iridié est celui limitant la taille des grains utilisés à 1  $\mu\text{m}$ . C'est donc cette procédure de polissage que nous avons adoptée (en l'état actuel) pour polir les autres échantillons indispensables à nos études.

## 10.1.5 Etude de l'évolution de la rugosité dans le temps

### 10.1.5.1 Avant propos

Le but est ici de mettre en évidence l'influence des contaminants de surface sur la rugosité dans le temps. Les échantillons étudiés restent bien entendu les échantillons A, B, C et D. Pendant l'année écoulée qui a suivi le polissage, ces quatre échantillons ont été stockés dans la salle blanche de l'INM. En fin d'année 2003, une étude a été réalisée en microscopie en champ propre et en rugosimétrie X sur ces quatre échantillon. Pour ces mesures, ils n'ont subi aucun nettoyage ou traitement, uniquement quelques époussetages de la surface avec un pinceau ou du papier optique.

### 10.1.5.2 Résultats

Nous présentons ici, les résultats complets au bout d'une année de stockage des 4 échantillons. Comme précédemment, nous avons réalisé une cartographie de diffusion puis chaque échantillon a

subi l'analyse de 20 sites répartis sur l'ensemble de la surface pour déterminer les deux paramètres statistiques. Ces 20 sites sont identiques à ceux étudiés un an plus tôt (décembre 2003).

**i. Cartographies de diffusion lumineuse** les cartographies de diffusion des 10.11 et 10.12 montrent une nouvelle fois la bonne homogénéité de la surface des échantillons A, B et C. L'échantillon D reste quant à lui relativement inhomogène accentué par un axe préférentiel de rugosité dû à la méthode de polissage. Les images topographiques de la figure 10.13 obtenues en microscopie en champ proche viennent confirmer nos observations.

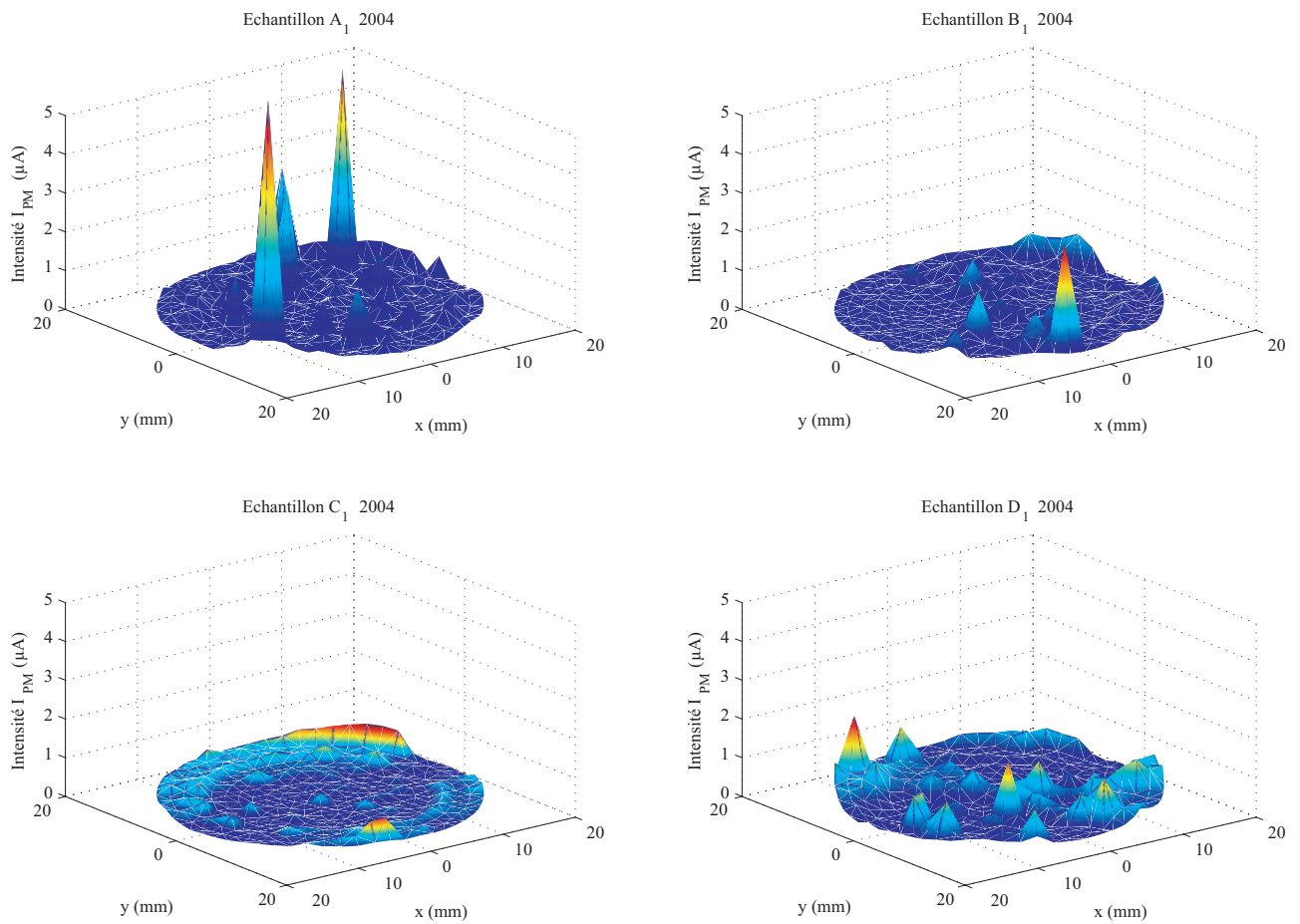


FIG. 10.11 – Cartographies de diffusion lumineuse pour les échantillons A, B, C et D en janvier 2004.

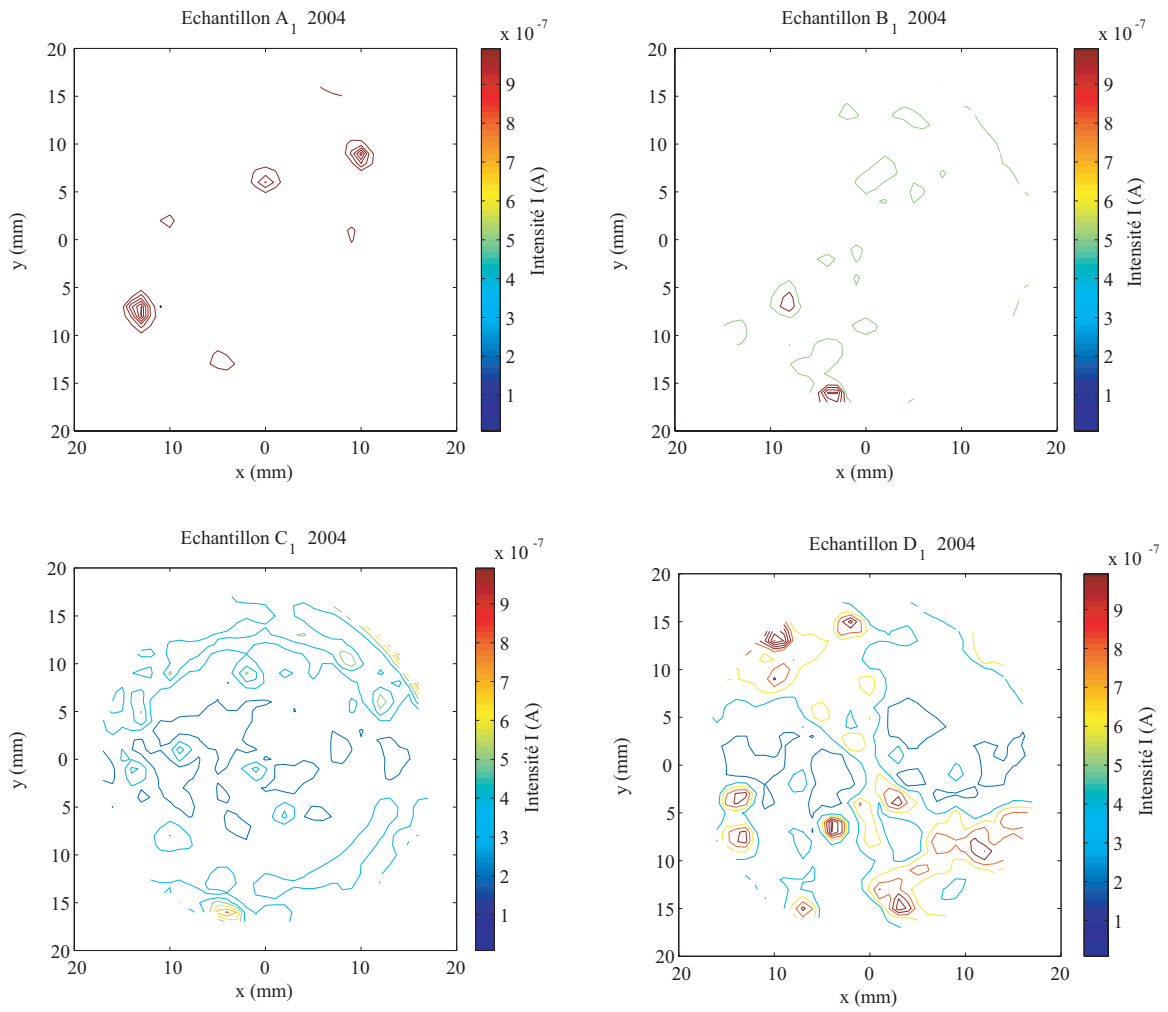


FIG. 10.12 – Cartographies de diffusion lumineuse pour les échantillons A, B, C et D en janvier 2004 - Iso-intensité.

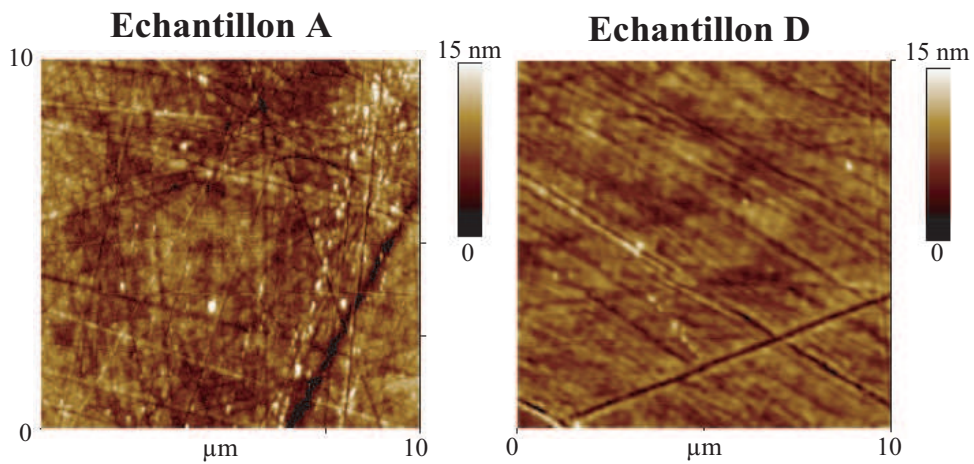


FIG. 10.13 – Images topographiques représentatives des échantillons A (B et C ont montré la même topographie) et D en janvier 2004.



**ii. Paramètres statistiques et densités spectrales de puissance** L'allure générale des *dsp* moyennes (figure 10.14) reste identique sur une année. Néanmoins, les amplitudes des *dsp* obtenues en 2004 sont plus faibles que celles des *dsp* réalisées 1 an auparavant. Le tableau 10.4 présente les résultats des mesures de rugosité.

TAB. 10.4 – Evolution de la rugosité sur une année : valeurs moyennes de  $\delta$  et  $\sigma$  et écarts-types expérimentaux  $S$  associés.

	$\delta_C \pm S_\delta$	$\sigma_C \pm S_\sigma$	$\delta_M \pm S_\delta$	$\sigma_M \pm S_\sigma$	$\delta_L \pm S_\delta$	$\sigma_L \pm S_\sigma$	$\delta \pm S_\delta$
<b>A<sub>1</sub> 2004</b>	<b>1,9 ± 0,1</b>	<b>159 ± 5</b>	<b>1,4 ± 0,1</b>	<b>592 ± 18</b>	<b>1,8 ± 0,2</b>	<b>1778 ± 112</b>	<b>2,9 ± 0,2</b>
<b>B<sub>1</sub> 2004</b>	<b>1,9 ± 0,1</b>	<b>160 ± 5</b>	<b>1,5 ± 0,1</b>	<b>575 ± 14</b>	<b>1,8 ± 0,1</b>	<b>1581 ± 70</b>	<b>3,1 ± 0,2</b>
<b>C<sub>1</sub> 2004</b>	<b>1,9 ± 0,1</b>	<b>159 ± 6</b>	<b>1,6 ± 0,1</b>	<b>563 ± 13</b>	<b>1,6 ± 0,1</b>	<b>1656 ± 56</b>	<b>3,0 ± 0,1</b>
<b>D<sub>1</sub> 2004</b>	<b>2,4 ± 0,1</b>	<b>151 ± 5</b>	<b>1,6 ± 0,1</b>	<b>582 ± 15</b>	<b>1,9 ± 0,1</b>	<b>1808 ± 85</b>	<b>3,5 ± 0,1</b>
<b>A<sub>1</sub> 2003</b>	<b>2,3 ± 0,2</b>	<b>141 ± 4</b>	<b>1,5 ± 0,1</b>	<b>581 ± 16</b>	<b>1,7 ± 0,2</b>	<b>1718 ± 78</b>	<b>3,4 ± 0,2</b>
<b>B<sub>1</sub> 2003</b>	<b>2,2 ± 0,1</b>	<b>137 ± 7</b>	<b>1,7 ± 0,1</b>	<b>563 ± 35</b>	<b>2,4 ± 0,2</b>	<b>1661 ± 67</b>	<b>3,5 ± 0,2</b>
<b>C<sub>1</sub> 2003</b>	<b>2,8 ± 0,3</b>	<b>129 ± 4</b>	<b>1,8 ± 0,1</b>	<b>528 ± 14</b>	<b>1,6 ± 0,1</b>	<b>1659 ± 99</b>	<b>3,8 ± 0,3</b>
<b>D<sub>1</sub> 2003</b>	<b>2,6 ± 0,2</b>	<b>157 ± 6</b>	<b>1,6 ± 0,1</b>	<b>518 ± 21</b>	<b>1,4 ± 0,1</b>	<b>1711 ± 72</b>	<b>3,5 ± 0,2</b>

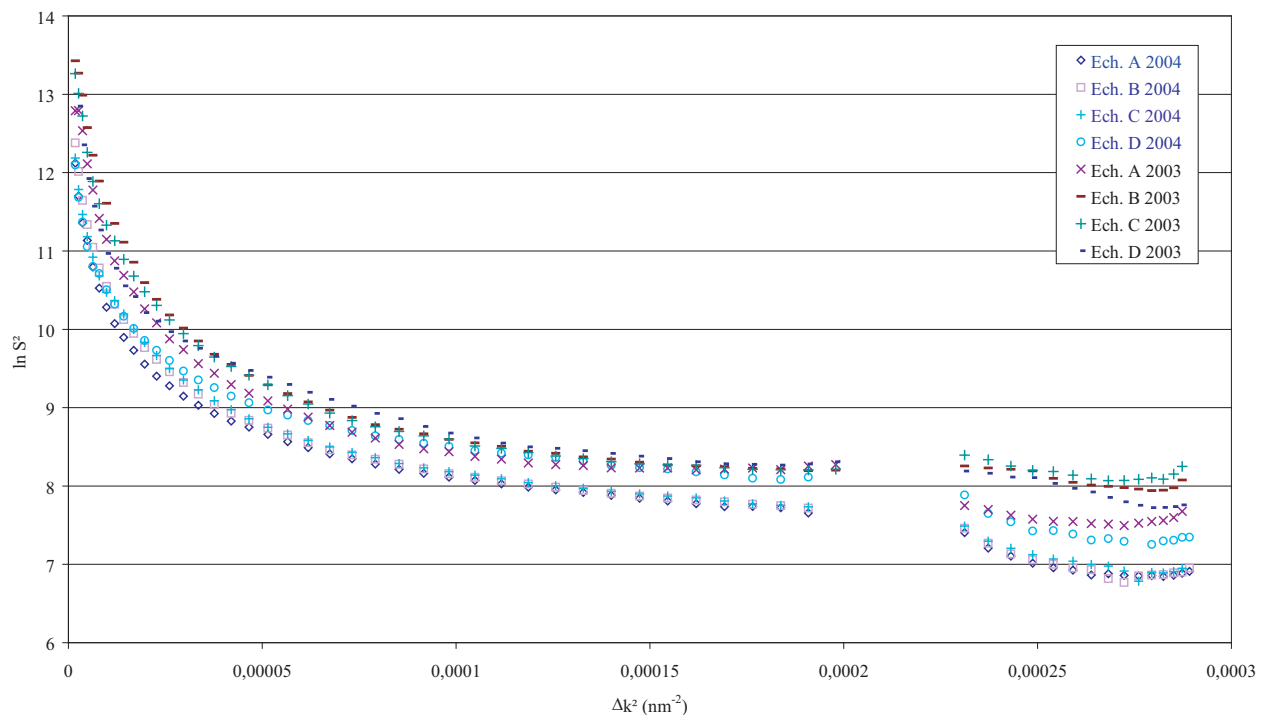


FIG. 10.14 – Evolution moyenne sur une année des *dsp* des échantillons A, B, C et D.

Afin de montrer l'évolution (ou non) de la hauteur quadratique moyenne et de la longueur de corrélation, nous avons reporté ces résultats (avec les incertitudes-types associées) sur les figures 10.15 et 10.16. Tout d'abord, on observe pour les échantillons A, B et C une diminution significative de 10 à 15% de la hauteur quadratique moyenne dans le domaine accessible aux mesures optiques alors que la longueur de corrélation aux courtes longueurs d'onde augmente de 15%. Ces évolutions significatives ont été vérifiées par un test statistique (test d'égalité des variances (Fisher) puis test sur l'égalité des espérances (Student)) avec un niveau de confiance de 95%. Ce test confirme qu'il

n'y a pas d'évolution pour les longueurs de corrélation aux moyennes et courtes longueurs d'onde. L'hypothèse que l'on peut faire est que les contaminants venus s'adsorber au cours de l'année écoulée ont « lissé » la surface en la rendant légèrement moins rugueuse.

Le cas de l'échantillon D est différent : il ne suit pas la même évolution que les trois autres échantillons : il n'y a pas d'évolution sur une année de la hauteur quadratique moyenne mais uniquement une évolution significative de la longueur de corrélation aux courtes et moyennes longueurs d'onde. L'inhomogénéité de la surface est peut-être responsable de ces différences.

D'une certaine manière, l'étude en réflectométrie X vient confirmer ces résultats. En effet, l'échantillon C est le moins diffusant des quatre échantillons suivi de près par les échantillons A et B. Seul l'échantillon D reste le plus diffusant. De plus, on confirme que les échantillons A, B et C ne présentent pas de différences notables aux basses et moyennes fréquences. On montre que, malgré un polissage simultané des échantillons A, B et C, nous obtenons un état de surface légèrement différent. Ces différences peuvent donc influencer sur la stabilité.

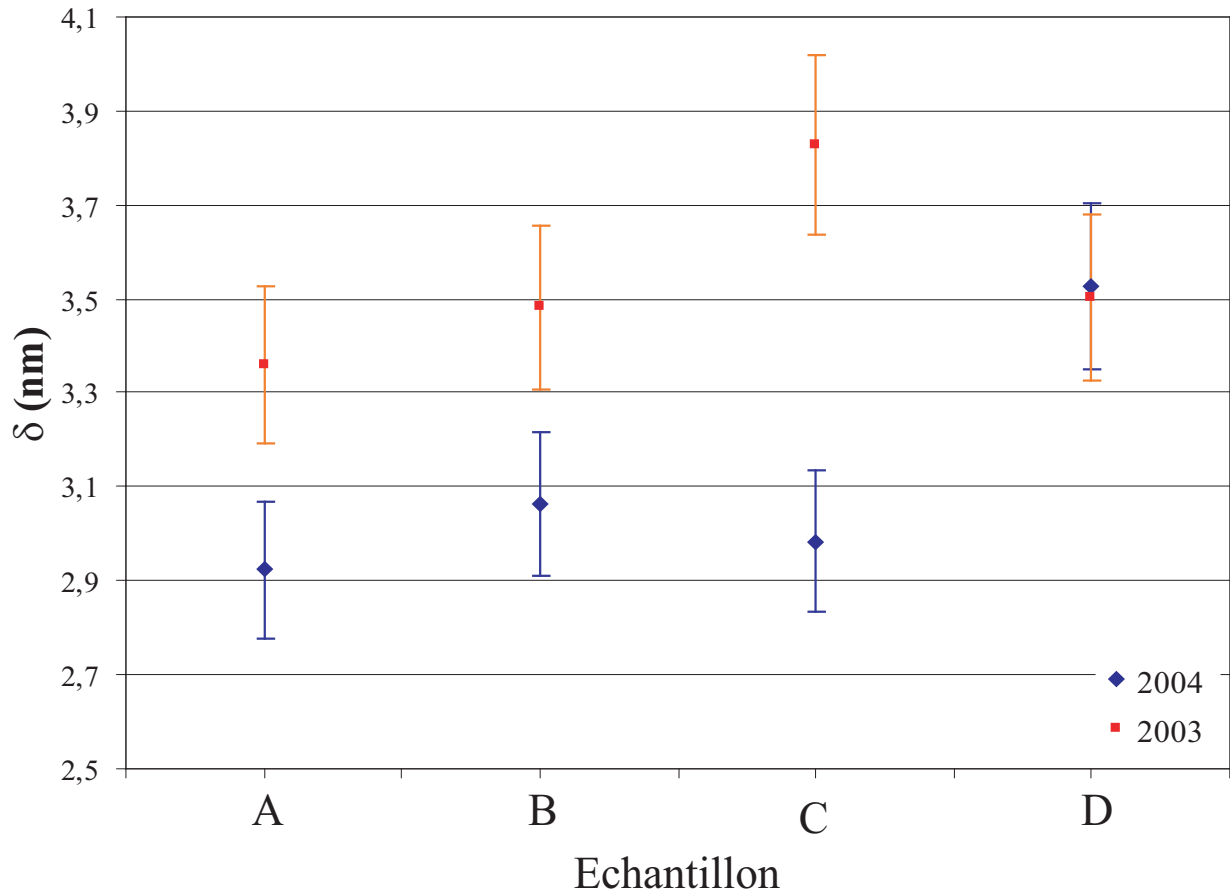


FIG. 10.15 – Evolution moyenne sur une année de la hauteur quadratique moyenne des échantillons A, B, C et D sur le domaine accessible aux mesures optiques.

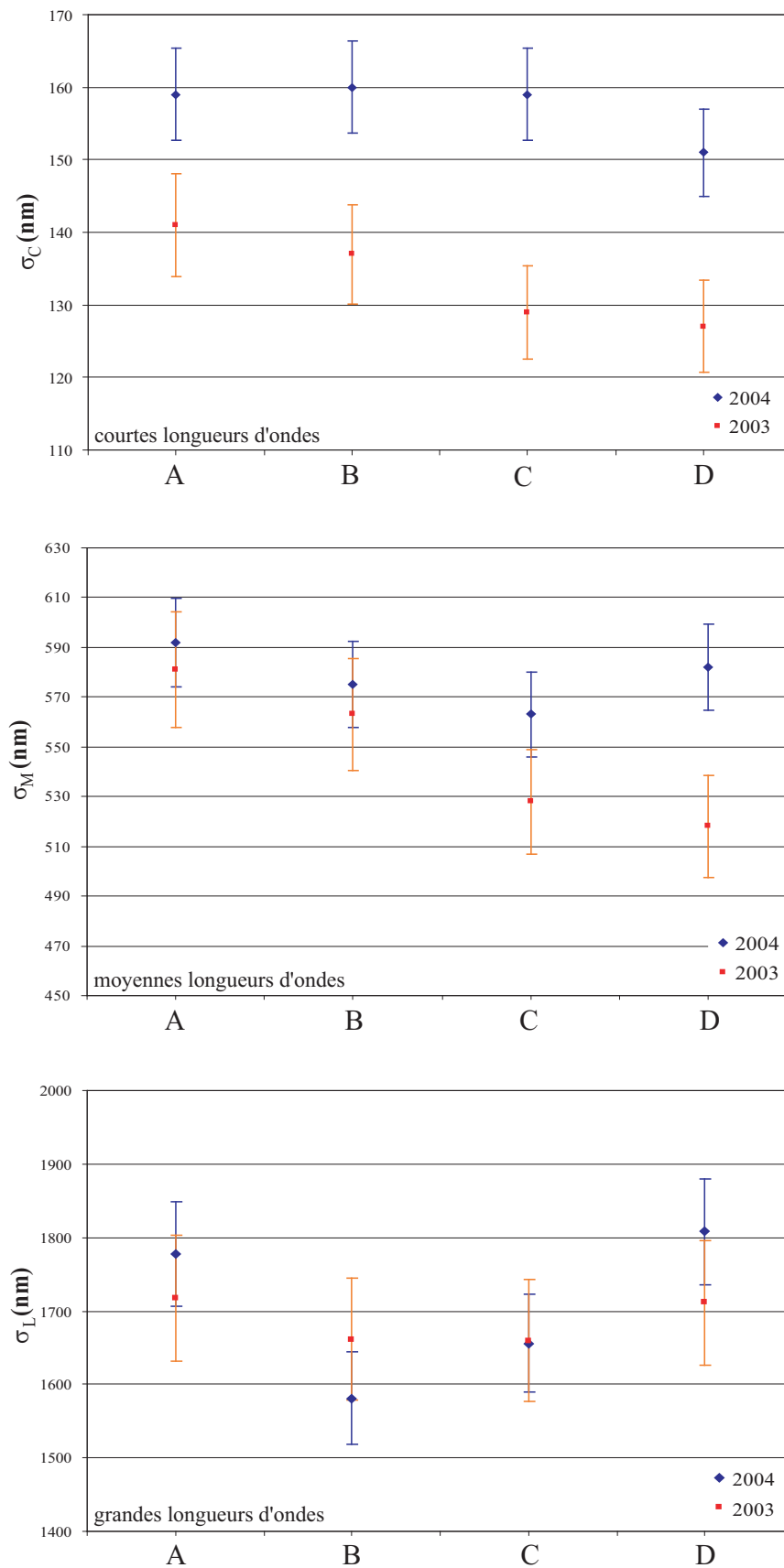


FIG. 10.16 – Evolution moyenne sur une année de la longueur de corrélation moyenne des échantillons A, B, C et D selon le domaine fréquentiel.

### 10.1.6 Comparaison du polissage de différents opérateurs et laboratoires

Cette comparaison concerne les échantillons A, B et C polis par l'INM et l'échantillon mis à disposition par le BIPM (voir 10.1.3). Les  $dsp$  de la figure 10.17 correspondant à ces échantillons montrent qu'elles sont comparables à l'unique exception de la  $dsp$  moyenne de la face polie grain du BIPM qui présente une rugosité bien supérieure. Visuellement, l'échantillon du BIPM présente une surface type « peau d'orange » que ne présentent pas les échantillons A, B et C. D'autre part, le croisement de  $dsp$  que l'on observait à  $0,5 \mu\text{m}^{-1}$  entre les  $dsp$  « poli grain » et « poli diamant » du BIPM se situe plutôt à  $1,7 \mu\text{m}^{-1}$  entre la  $dsp$  « usinée diamant » du BIPM et les  $dsp$  du polissage INM. Techniquement, la procédure suivie pour le poli grain est identique pour les phases finales pour les deux laboratoires. Cependant, comme nous l'avons signalé auparavant, l'échantillon du BIPM avait comme état initial avant le poli grain celui d'un usinage à l'outil diamant. Néanmoins, il est difficile de juger si cette différence provient de cet état initial ou tout simplement que le polissage abrasif reste une technique de finition délicate à mettre en oeuvre et à optimiser sur une surface présentant une dureté relativement faible.

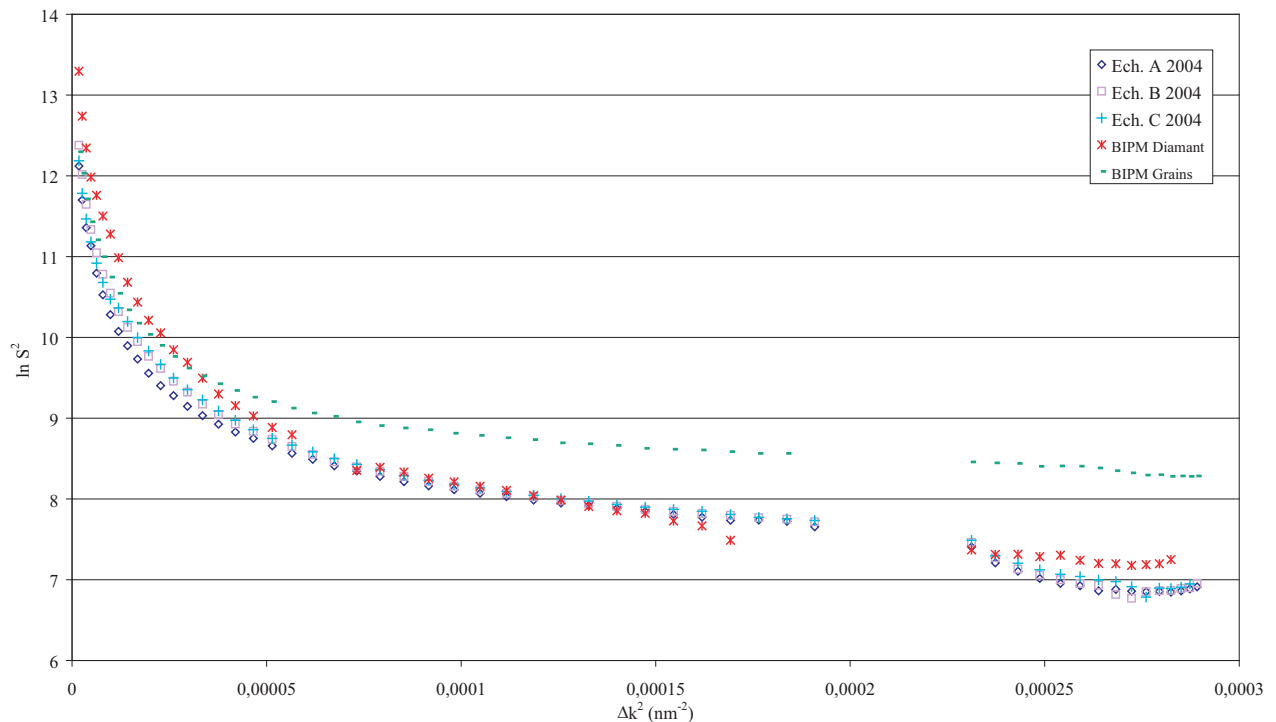


FIG. 10.17 – Comparaison des  $dsp$  moyennes entre les échantillons A, B, C et l'échantillon du BIPM.

### 10.1.7 Effet d'un nettoyage

Comme nous l'avons vu, la rugosité évolue dans le temps. Pour confirmer (ou non) cette hypothèse, nous avons procédé au nettoyage de l'un des échantillons (échantillon B). Ce nettoyage s'est déroulé en plusieurs étapes :

- nettoyage de la surface avec une peau de chamois imbibée d'un mélange à parts égales d'éther diéthylique et d'éthanol ;
- nettoyage à l'eau bidistillée ;
- lavage à la vapeur d'eau bidistillée.

### 10.1.7.1 Cartographies de diffusion lumineuse

Le nettoyage aux alcools a pour but d'éliminer la majorité des contaminants de surface. Sur les figures 10.18 et 10.19, on observe plusieurs aspects : selon le site nettoyé, soit on accentue certaines aspérités estompées par le temps soit au contraire on lisse totalement la surface dans le temps.

Cependant, ce nettoyage a tendance à créer des zones plus diffusantes autour de zones déjà très diffusantes. On peut donc penser que les molécules du mélange viennent former des amas autour de ces zones. Un simple nettoyage à l'eau bidistillée ne permet pas d'éliminer les résidus du mélange. Seul un lavage à la vapeur d'eau bidistillée élimine ces amas.

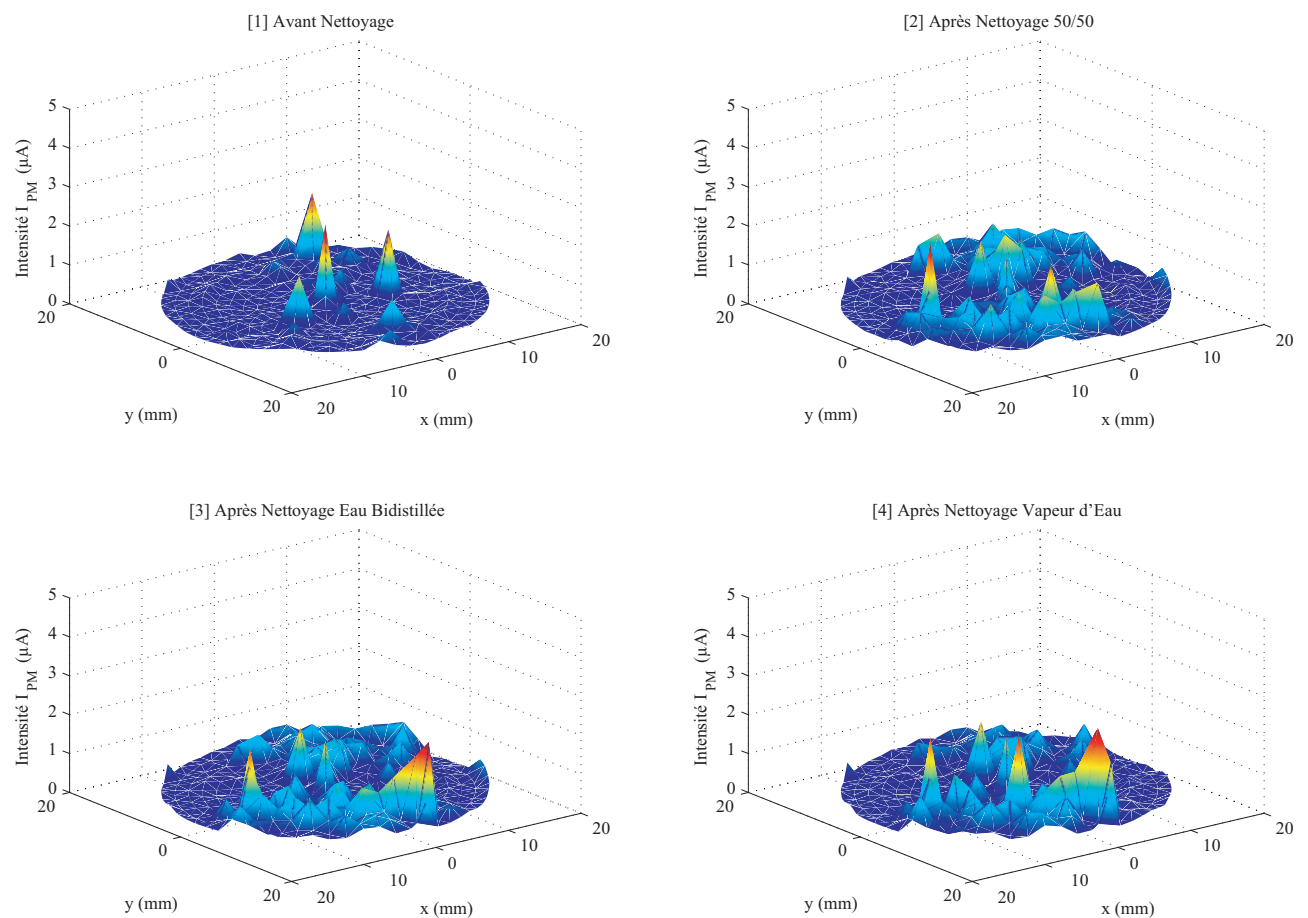


FIG. 10.18 – Cartographies de diffusion lumineuse de l'échantillon B qui a subi différents nettoyages.

### 10.1.8 En conclusion

Nous avons montré que les deux techniques de finition d'un étalon de masse peuvent être équivalentes du point de vue rugosité mais les densités spectrales de puissance montrent les qualités et les défauts de chacun des polissages. Le polissage abrasif reste la technique la moins reproductible si l'opérateur n'est pas le même (cf. différence entre polissage BIPM et INM) en comparaison à un usinage à l'outil diamant qui est plus automatisé. En effet, l'usinage se fait à l'aide d'un tour numérique. D'autre part, il semble indispensable de contrôler régulièrement l'état de surface entre chaque grain de polissage afin de vérifier que l'on estompe régulièrement les aspérités sans en créer de nouvelles.

L'idéal serait peut-être de rajouter certaines étapes de polissage afin de rendre le passage entre le papier en carbure de silicium et la poudre de grains diamantés moins brutal et donc d'éviter au final de nombreuses inclusions de grains dans la matière, arrachements de matière, rayures plus ou moins

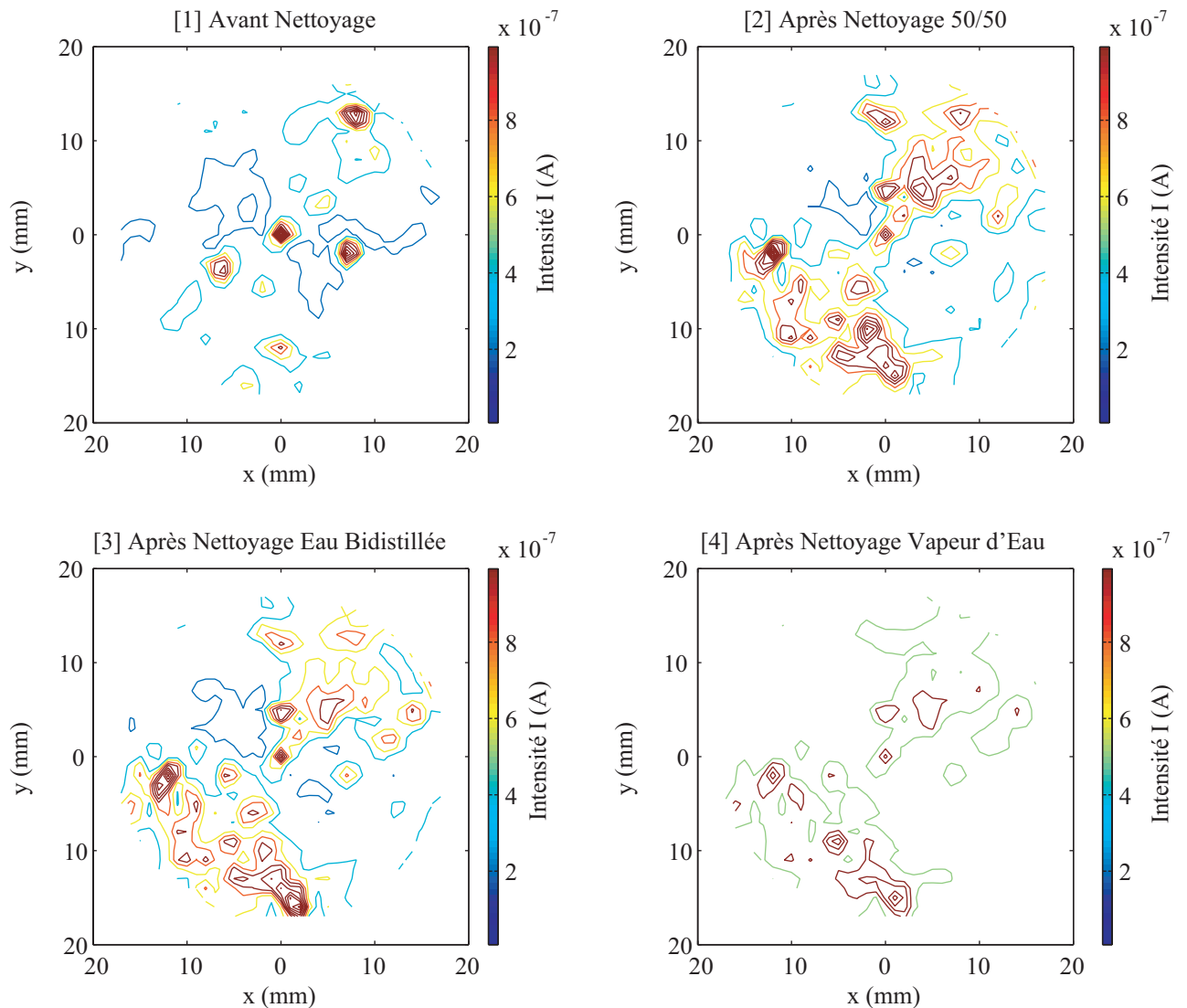


FIG. 10.19 – Cartographies de diffusion lumineuse de l'échantillon B qui a subi différents nettoyages - Iso-intensité.

profondes et trous micrométriques voire nanométriques. De toute évidence, ces défauts de surface jouent sur la stabilité de la masse. En effet, le comportement des solvants lors d'un nettoyage est un bon exemple puisque ceux-ci ont tendance à créer des agrégats de molécules dans les zones les plus rugueuses de la surface. Les techniques de caractérisation de la rugosité s'avèrent d'excellents outils de contrôle de la qualité d'un nettoyage d'un étalon de masse. De manière identique, on montre l'influence des contaminants de surface sur la rugosité. Cependant, au stade actuel de nos études, il est difficile d'établir un lien direct quantifiable entre la rugosité et l'évolution de masse. Néanmoins, les études indirectes se déroulant sur une dizaine d'années peuvent donner une excellente indication de l'influence de la rugosité sur un étalon de masse. On citera par exemple l'étude couplée gravimétrie-rugosité [ZMP99] sur une dizaine d'années sur des étalons de masse en Alacrite XSH.

## 10.2 Adsorbabilité des solvants de nettoyage

### 10.2.1 Introduction

Nous proposons ici de déterminer par effet mirage l'adsorbabilité de solvants de nettoyage c'est-à-dire le nombre de molécules adsorbées par unité de surface. En raison du modèle théorique choisi, l'effet mirage permet seulement de déterminer l'adsorbabilité de la première couche ainsi que la manière dont elle se forme (film (type II des isothermes d'adsorption), gouttelette (type III),...) sur la surface.

Les solvants de nettoyage que nous avons étudiés sont ou étaient utilisés pour le nettoyage des étalons de masse. L'éthanol, l'éther diéthylique et l'eau sont utilisés dans le nettoyage/lavage BIPM. L'acétone et l'isopropanol ont été utilisés dans certains cas. Enfin, il faut noter que l'eau est à la fois un solvant de nettoyage mais aussi une molécule présente dans l'air. C'est à ce double titre qu'il est important de connaître son adsorbabilité.

La figure 10.20 présente la formule brute ainsi que la formule développée de chacun des solvants étudiés.

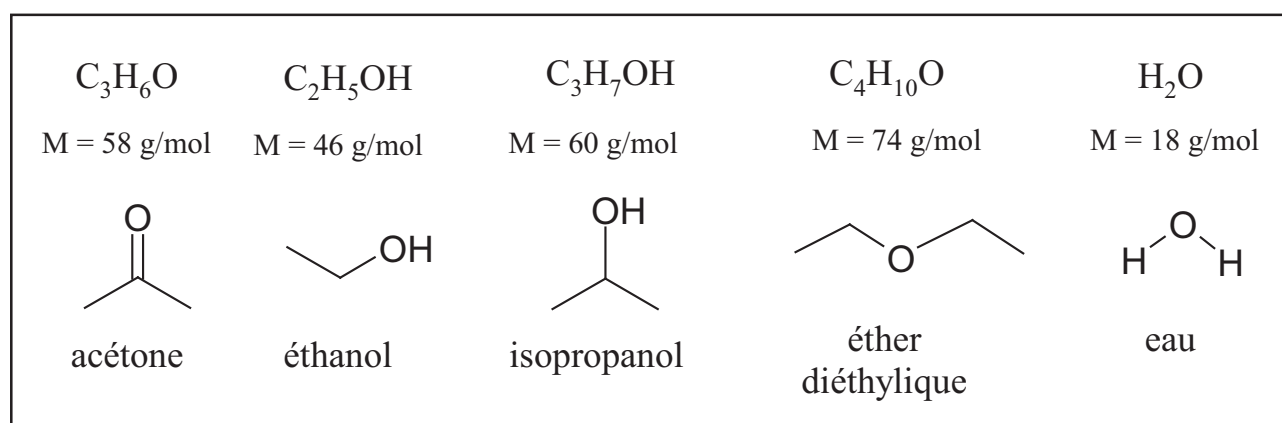


FIG. 10.20 – Formules brutes et formules topologiques des solvants étudiés par la technique photo-thermique de l'effet mirage.

On trouvera en annexe A quelques caractéristiques physiques, chimiques et thermodynamiques de ces gaz condensables indispensables pour le calcul de la déviation « mirage ».

### 10.2.2 Conditions expérimentales de la mesure de l'adsorbabilité

Dans notre expérience, de nombreuses grandeurs entrent en jeu telles que la température de surface de l'échantillon, la pression du mélange mais aussi la vitesse d'introduction du mélange, la distance sonde-échantillon, la fraction molaire et la fréquence de modulation. L'observation de l'effet mirage tient donc compte de tous ces paramètres qu'il faut essayer d'optimiser pour avoir le meilleur rapport signal sur bruit. Nos mesures d'amplitude et de phase sont toujours réalisées en fonction de la pression totale car une transition complète du régime thermique au régime massique est alors possible. On peut ainsi clairement montrer quand la contribution massique (respectivement la contribution thermique) peut être négligée [Sil92]. Ceci n'est pas permis par exemple lors d'une étude en fonction de la fréquence de modulation ou de la température.

Du point de vue de la qualité des résultats, il s'avère qu'une succession d'expériences améliore les résultats. En effet, on observe une meilleure amplitude du signal qui devient également moins bruité.

Ceci peut s'expliquer par le fait que l'ensemble du dispositif expérimental a tendance à se saturer en molécules du solvant. L'optimisation du signal « mirage » s'obtient en augmentant le rapport signal sur bruit. Pour augmenter le signal, plusieurs solutions se présentent [Sil92] [Tai97] :

- augmenter la puissance du faisceau exciteur sans provoquer une trop grande élévation de température pour toujours favoriser la contribution massique de l'effet mirage ;
- réduire la distance sonde-échantillon  $z$  le plus possible ;
- réduire la fréquence  $F$  de modulation le plus possible mais une très basse fréquence revient à moduler le bruit de pointé (voir chapitre 6.3.4 de la deuxième partie).

C'est pourquoi, dans la pratique, on choisit une fréquence de modulation de l'ordre de 200 à 300 Hz et une distance  $z$  de l'ordre de 100 à 170  $\mu\text{m}$ .

### 10.2.3 Ajustement par la méthode de Levenberg-Marquardt

La méthode de Levenberg-Marquardt [Lev44] [Mar63] permet d'effectuer un ajustement non linéaire au sens des moindres carrés entre la courbe de module (respectivement de phase) expérimentale de la déviation « mirage » et la courbe de module (respectivement de phase) calculée à partir du modèle théorique de cette déviation. Cette méthode optimise l'interpolation entre la méthode de la série de Taylor (ou méthode de Gauss) et la méthode du gradient. Dans notre cas, l'ajustement a pour finalité de déterminer les paramètres du modèle BET : l'adsorbabilité de la première couche  $Y_1$  et le paramètre  $C_1$  qui indique si l'adsorption se fait par gouttelette ou par film ( $C_1 < 1 \Rightarrow$  gouttelette et  $C_1 \gg 1 \Rightarrow$  film). Le calcul permet de réaliser un ajustement du module et de la phase. Le résultat final de cet ajustement s'obtient lorsque la convergence ou la somme des « écarts au carré » entre la courbe expérimentale et la courbe théorique est minimale. Enfin, pour un gain de temps non négligeable, on se limite à un ajustement de la phase qui converge plus rapidement.

## 10.2.4 Résultats

### 10.2.4.1 Caractérisation rugosimétrique de l'échantillon

L'échantillon de platine iridié est un petit cylindre d'un diamètre égal à 10 mm et poli par la méthode abrasive. Sa rugosité (hauteurs quadratiques et longueurs de corrélation sur trois sous-domaines fréquentiels) a été déterminée par rugosimétrie optique sur 5 sites répartis sur l'ensemble de la surface :

$$\begin{aligned} \delta_C &= 2,2(0,1) & \sigma_C &= 144(1) \\ \delta_M &= 1,9(0,2) & \sigma_M &= 553(30) \\ \delta_L &= 1,9(0,2) & \sigma_L &= 1761(190) \\ \delta &= 3,6(0,1) \\ & \text{(Résultats en nm)} \end{aligned}$$

Pour la hauteur quadratique, l'ordre de grandeur est identique à celui observé sur les échantillons A, B et C. De plus, le polissage semble correct puisque les valeurs de  $\delta$  sont similaires dans les trois sous-domaines fréquentiels.

### 10.2.4.2 Adsorbabilité de l'éthanol

Pour réaliser les mesures d'adsorbabilité de l'éthanol, le gaz vecteur non condensable utilisé est l'azote. Un exemple de courbe « mirage » (module et phase) est donné sur la figure 10.21.

Les meilleurs paramètres expérimentaux trouvés pour le mélange azote/éthanol sont :

- $z = 150 \mu\text{m}$  ;



- $T = 12\text{ °C}$  (pour  $T > 20\text{ °C}$ , on ne peut observer l'effet mirage) ;
- $F = 225\text{ Hz}$  ;
- $6,5 \times 10^3\text{ Pa} < P_1 < 7,0 \times 10^3\text{ Pa}$  pour une évaporation complète de l'éthanol dans le ballon ;
- $7,0 \times 10^4\text{ Pa} < P_2 < 10^5\text{ Pa}$  pour un effet mirage de bonne amplitude.

En utilisant la méthode numérique de Levenberg-Marquardt sur une série de 10 expériences, on détermine :

$$Y_1 = 1,8 \times 10^{-6}\text{ mol.m}^{-2} ;$$

$$C_1 = 0,04.$$

#### 10.2.4.3 Adsorbabilité de l'éther diéthylique

Un exemple de courbe « mirage »(module et phase) est donné sur la figure 10.22. Les meilleurs paramètres expérimentaux trouvés pour le mélange azote/éther diéthylique sont :

- $z = 150\text{ }\mu\text{m}$  ;
- $T = -10\text{ °C}$  (pour  $T > 0\text{ °C}$ , on ne peut observer l'effet mirage) ;
- $F = 225\text{ Hz}$  ;
- $2 \times 10^4\text{ Pa} < P_1 < 3 \times 10^4\text{ Pa}$  pour une évaporation complète de l'éther diéthylique dans le ballon ;
- $6 \times 10^4\text{ Pa} < P_2 < 10^5\text{ Pa}$  pour un bon rapport signal sur bruit.

En utilisant la méthode numérique de Levenberg-Marquardt sur une série de 15 expériences, on détermine :

$$Y_1 = 1,8 \times 10^{-6}\text{ mol.m}^{-2} ;$$

$$C_1 = 0,5.$$

#### 10.2.4.4 Adsorbabilité de l'isopropanol

Un exemple de courbe « mirage »(module et phase) est donné sur la figure 10.23. Les meilleurs paramètres expérimentaux trouvés pour le mélange azote/isopropanol sont :

- $z = 150\text{ }\mu\text{m}$  ;
- $T = 10\text{ °C}$  (pour  $T > 20\text{ °C}$ , on ne peut observer l'effet mirage) ;
- $F = 225\text{ Hz}$ .

En utilisant la méthode numérique de Levenberg-Marquardt sur une série de 10 expériences, on détermine :

$$Y_1 = 2,8 \times 10^{-6}\text{ mol.m}^{-2} ;$$

$$C_1 = 2,7.$$

#### 10.2.4.5 Adsorbabilité de l'eau bidistillée

Dans le cas de l'eau bidistillée, le gaz vecteur ne peut être l'azote ou l'air. En effet, la différence ( $n_B^0 - n_A^0$ ) (voir annexe A) n'est plus négative. Le gaz vecteur qui rend cette différence négative est par exemple l'hélium. C'est ce gaz qui sera utilisé pour la détermination de l'adsorbabilité de l'eau bidistillée.

La principale difficulté pour obtenir le signal « mirage »du couple hélium-eau réside en la faiblesse du signal accentuée par un problème de diffusion de l'hélium dans notre système de mesure. La déviation observée étant très faible, les signaux sont en conséquence très bruités comme le montre la figure 10.24. Malgré tout, l'effet mirage a été observé mais on ne peut qu'avancer un ordre de grandeur pour l'adsorbabilité de la première couche :

$$Y_1 \sim 0,1 \times 10^{-6}\text{ mol.m}^{-2}.$$

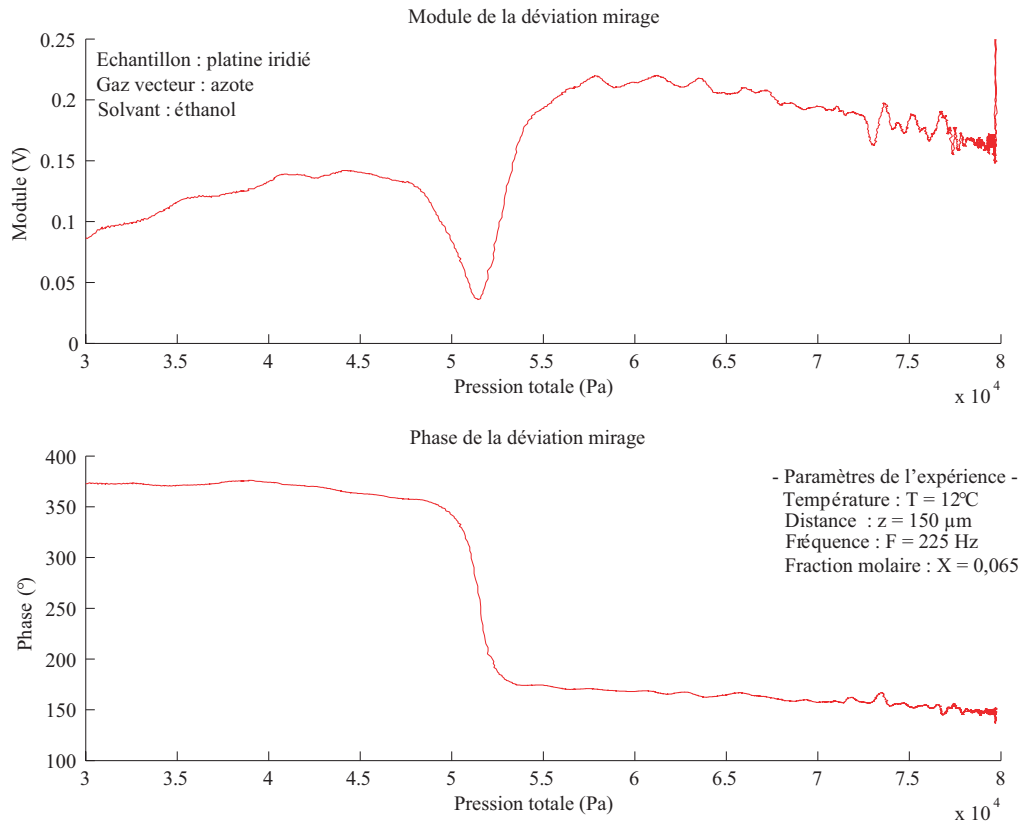


FIG. 10.21 – Courbes « mirage » pour le couple azote/éthanol

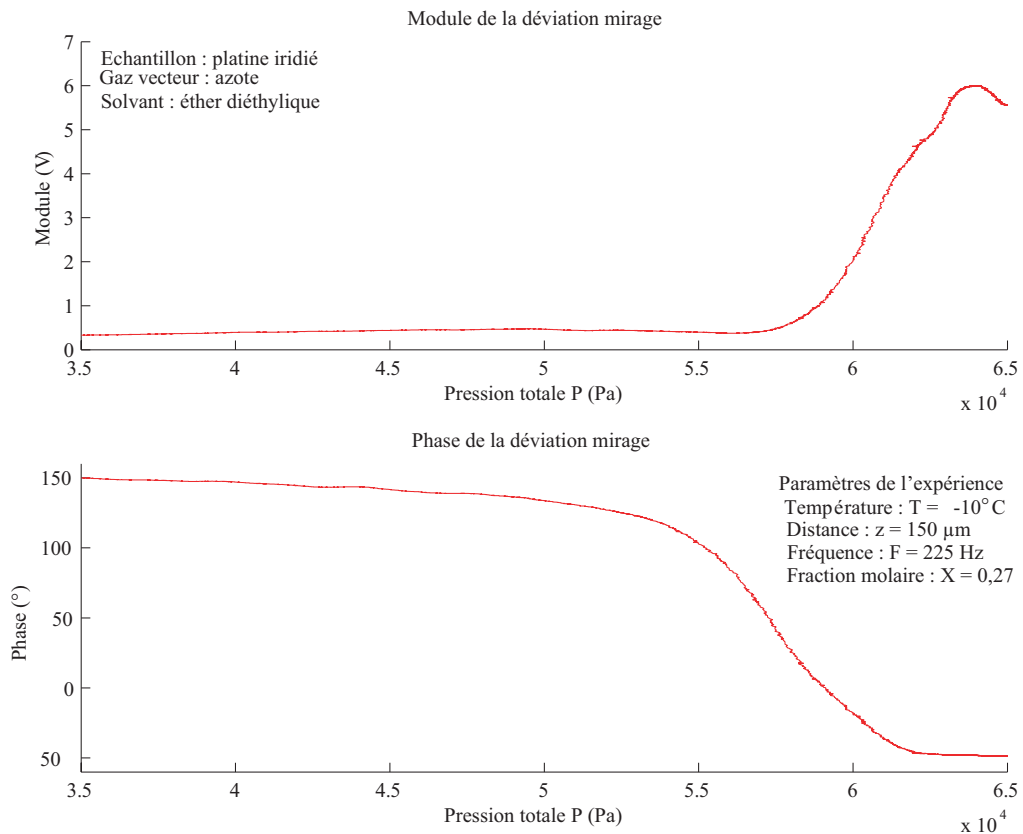


FIG. 10.22 – Courbes « mirage » pour le couple azote/éther diéthylique.

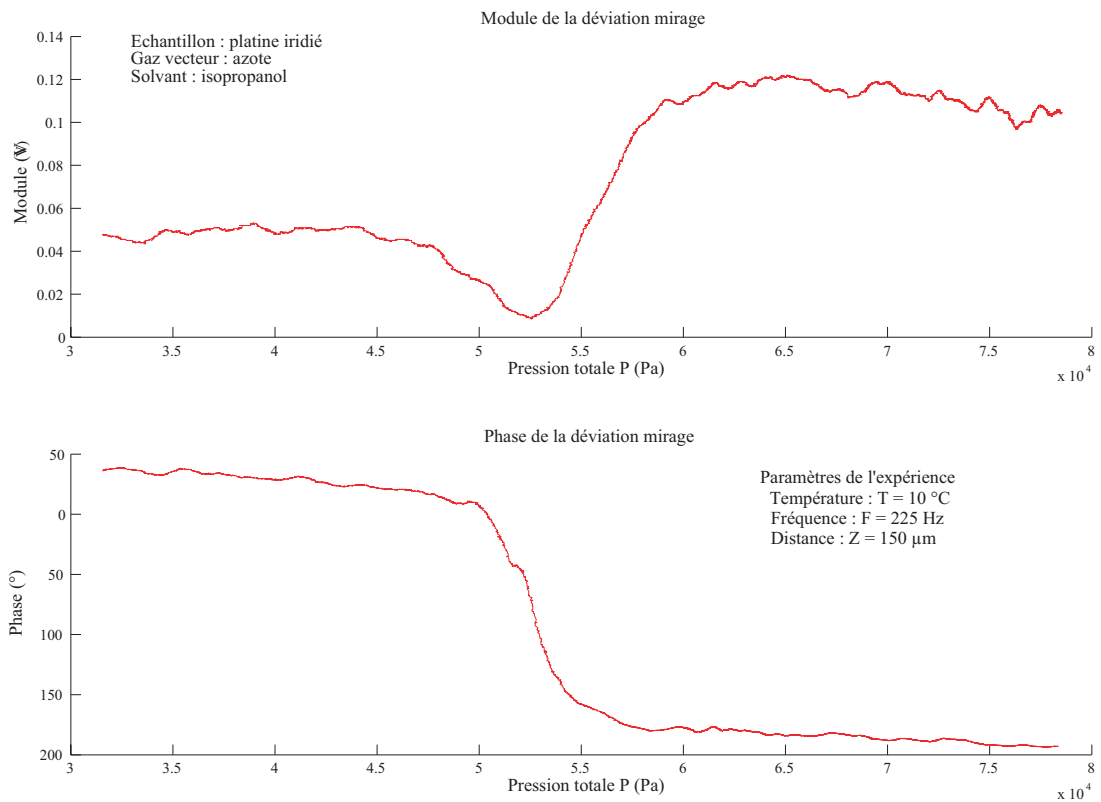


FIG. 10.23 – Courbes « mirage » pour le couple azote/isopropanol.

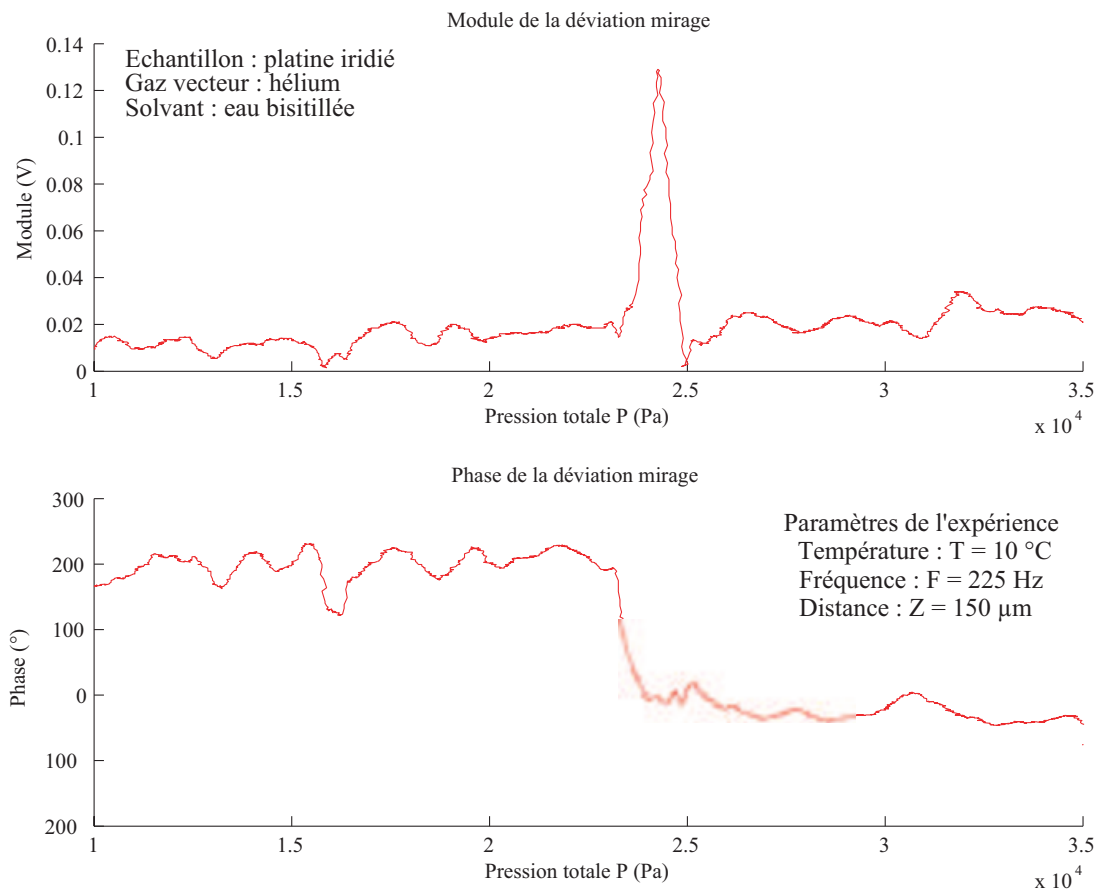


FIG. 10.24 – Courbes « mirage » pour le couple hélium/eau bidistillée.

### 10.2.4.6 Allure des différentes courbes « mirage »

Tout d'abord, sur l'amplitude maximum (module maximum) du signal enregistré, on a généralement un facteur 10 entre l'éther diéthylique et l'éthanol et un facteur 4 entre l'éthanol et l'isopropanol. D'autre part, on observe deux types de courbe « mirage » :

- cas où la transition entre l'effet thermique et l'effet massique est fortement marquée en raison d'une contribution thermique plus importante (cas de l'éthanol et de l'isopropanol) ;
- cas où la transition entre l'effet thermique et l'effet massique est très peu marquée (cas de l'éther diéthylique) car dès le départ les deux contributions s'équilibrent. On peut donc supposer que la contribution massique est déjà très importante au début de l'expérience (on suppose que la contribution thermique est toujours du même ordre quelque soit le solvant utilisé).

## 10.2.5 Incertitude sur l'adsorbabilité $Y_1$ de la première couche

Le but de ce paragraphe est de déterminer l'incertitude sur  $Y_1$  en utilisant l'expression (6.8) de la déviation « mirage »  $\phi_n$ . Ainsi, il est nécessaire de connaître l'incertitude de plusieurs grandeurs dont la pression  $P$ , la température  $T$ , la fraction molaire  $X$ , la fréquence  $F$  et la distance sonde-échantillon  $z$ .

En annexe B, le lecteur trouvera le détail des bilans d'incertitudes de chaque grandeur.

### 10.2.5.1 Incertitude sur la pression

La pression dans le ballon (pressions  $P_1$  et  $P_2$ ) ainsi que celle dans la cellule de mesure (pression  $P$ ) sont déterminées à l'aide de deux capteurs de pression capacitifs de chez Bourdon Sedeme délivrant une tension comprise entre 0 et 5 V. Cette tension est mesurée par l'intermédiaire d'un amplificateur à détection synchrone (Lock-in EGG Instruments 7220) ayant une résolution de 1 mV. Les principales caractéristiques de ces capteurs sont :

- erreur globale (linéarité, hystérésis et répétabilité) :  $\pm 0,2\%$  EM ; EM pour étendue de mesure (ici EM= 5 V) ;
- dérive thermique du zéro :  $\pm 0,015\%$  EM/°C ;
- variation thermique de la sensibilité :  $\pm 0,01\%$  /°C.

On désigne par ACD1 le capteur mesurant les pressions  $P_1$  et  $P_2$  dans le ballon et par ACD2 le capteur mesurant la pression  $P$  dans la cellule de mesure (voir la figure 6.4) de la deuxième partie du document).

Les droites d'étalonnage pour ces deux capteurs ont été déterminées à 20°C à partir de la méthode des moindres carrés à partir du modèle  $U = aP_i + b$  où  $U$  désigne la tension et  $P_i$  la pression.

Le tableau 10.5 présente les estimateurs  $\hat{a}$  et  $\hat{b}$  des coefficients  $a$  et  $b$  ainsi que les incertitudes-types associées.

Du point de vue de la méthode de mesure, le capteur ACD2 (mesure de la pression  $P$ ) ne se trouve pas dans la cellule. Cela peut entraîner une différence de pression entre la pression mesurée et celle effective dans la cellule. Néanmoins, on peut considérer la correction à apporter comme nulle en raison d'une distance de quelques centimètres et d'une tuyauterie de même diamètre. Enfin, les fuites au niveau de la cellule sont maîtrisées dans le cas de l'utilisation de l'azote comme gaz vecteur.

On note  $u_P$  l'incertitude-type associée à la pression  $P_i$  calculée à partir de l'équation (10.2).

$$u_P = \left[ \frac{1}{\hat{a}^2} \left( u_U^2 + (U - \hat{b})^2 u_{\hat{a}}^2 + u_{\hat{b}}^2 + 2 \frac{(U - \hat{b})}{\hat{a}^2} \text{cov}(\hat{a}, \hat{b}) \right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (10.2)$$

TAB. 10.5 – Etalonnage des capteurs de pression : estimateurs  $\hat{a}$  et  $\hat{b}$  des coefficients  $a$  et  $b$  du modèle adopté  $U = aP_i + b$ .

	ACD1	ACD2
$\hat{a}$ (V.Pa <sup>-1</sup> )	$2,4961 \times 10^{-5}$	$2,4957 \times 10^{-5}$
$\hat{b}$ (V)	1,0112	1,0006
$u_{\hat{a}}$ (V)	$8 \times 10^{-9}$	$8 \times 10^{-9}$
$u_{\hat{b}}$ (V.Pa <sup>-1</sup> )	$5 \times 10^{-4}$	$6 \times 10^{-4}$
$\text{cov}(\hat{a}, \hat{b})$ (V <sup>2</sup> .Pa <sup>-1</sup> )	$-4 \times 10^{-12}$	$-5 \times 10^{-12}$

avec  $u_U$  l'incertitude-type de la tension  $U$  mesurée.

### 10.2.5.2 Incertitude sur les températures

La température du ballon ainsi que la température de surface de l'échantillon  $T_{\text{ech}}$  sont déterminées par deux thermistances YSI 44019 reliées par un montage 4 fils à un multimètre Keithley 2000 en mode ohmmètre.

Les principales caractéristiques de ces thermistances sont :

- constante de temps : 1 s maximum selon les conditions ;
- tolérance d'interchangeabilité de  $\pm 0,2^\circ\text{C}$  dans une gamme de température comprise entre 0 et  $70^\circ\text{C}$  ;
- dissipation : 8 mW/ $^\circ\text{C}$  dans l'huile et 1 mW/ $^\circ\text{C}$  dans l'air ;
- puissance maximum : 30 mW à  $25^\circ\text{C}$ .

La température est déterminée par l'expression :

$$T = \frac{\eta}{\frac{\eta}{298} + \ln \frac{r}{r_{25}}} \quad (10.3)$$

avec

$T$  la température mesurée ;

$\eta$  le coefficient de la thermistance (3891 K entre 0 et  $50^\circ\text{C}$ ) ;

$r$  la résistance mesurée ;

$r_{25} = 10 \text{ k}\Omega$  la valeur nominale de la résistance à  $25^\circ\text{C}$ .

Le calibre utilisé par l'ohmmètre est de 100 k $\Omega$ . La résolution de l'appareil à ce calibre est de 100 m $\Omega$ . L'exactitude à 1 an (température  $23^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ ) est de  $\pm(0,01\% \times \text{lecture} + 0,0001\% \times \text{calibre})$ .

On en déduit  $u_{\text{res}}$  l'incertitude due à la résolution de l'appareil et  $u_{\text{exa}}$  l'incertitude due à l'erreur d'exactitude de l'appareil. On en déduit tout d'abord l'incertitude-type  $u_r$  associée à la résistance  $r$  puis l'incertitude-type  $u_T$  associée à la température  $T$  à l'aide de l'expression (10.4) en supposant que les variances associées à  $r_{25}$  et  $\eta$  sont nulles.

$$u_T = \frac{\eta}{r \left( \frac{\eta}{298} + \ln \left( \frac{r}{r_{25}} \right) \right)} u_r \quad (10.4)$$

**i. Incertitude sur la température du ballon** Pour le calcul de la fraction molaire  $X$ , la température du ballon est mesurée deux fois (températures  $T_1$  et  $T_2$ ) lorsque celle-ci est stabilisée. L'incertitude

est déterminée à partir des caractéristiques de la thermistance et de l'instrument de mesure comme indiqué dans le paragraphe précédent.

**ii. Incertitude sur la température de l'échantillon** Pour l'incertitude de la température de l'échantillon, les remarques sont identiques à celles de l'incertitude sur la température du ballon. Cependant, ici la thermistance se situe sous la surface de l'échantillon enrobée par de la graisse thermique. Il faut attendre une dizaine de minutes pour avoir une température identique entre la face supérieure et la température sous l'échantillon.

L'introduction du mélange gazeux dans la cellule de mesure peut provoquer une augmentation de la température de surface puisqu'au départ la cellule est sous vide primaire. L'introduction est faite de manière progressive (non brusque) et contrôlée pour permettre une correction de la température relativement rapide par le PID.

### 10.2.5.3 Incertitude sur la fraction molaire

On rappelle l'expression de la fraction molaire  $X$  :

$$X = \frac{P_1 T_2}{P_2 T_1} \quad (10.5)$$

avec

$P_1$  la pression du gaz condensable à la température  $T_1$  ;

$P_2$  la pression du mélange gazeux à la température  $T_2$ .

L'incertitude-type  $u_X$  associée à la fraction molaire  $X$  est donnée par :

$$u_X = \left[ \frac{u_{P_1}^2}{P_1^2} + \frac{u_{P_2}^2}{P_2^2} + \frac{u_{T_1}^2}{T_1^2} + \frac{u_{T_2}^2}{T_2^2} - 2 \left[ \frac{\text{cov}(P_1, P_2)}{P_1 P_2} + \frac{\text{cov}(T_1, T_2)}{T_1 T_2} \right] \right]^{1/2} \quad (10.6)$$

Les termes de covariances  $\text{cov}(P_1, T_1)$ ,  $\text{cov}(P_2, T_2)$ ,  $\text{cov}(P_1, T_2)$   $\text{cov}(P_2, T_1)$  sont supposés nuls.

**covariance( $P_1, P_2$ )** Les pressions  $P_1$  et  $P_2$  sont mesurées avec le même capteur et sur le même calibre. De plus, l'incertitude estimée par une méthode de type B est donc quasi identique. On a donc  $\text{cov}(P_1, P_2) = u_P^2$ .

Dans ce cas, le coefficient de corrélation  $\rho$  s'écrit :

$$|\rho| = \frac{u_P^2}{S^2 + u_P^2} \quad (10.7)$$

avec  $S^2$  la composante d'incertitude estimée par une méthode de type A.

Le terme d'incertitude dû au capteur de pression étant prépondérante par rapport à la composante d'incertitude estimée par une méthode de type A, les deux pressions sont donc totalement corrélées ( $\rho = 1$ ).

**covariance( $T_1, T_2$ )** Pour le terme de covariance entre  $T_1$  et  $T_2$ , on a de même  $\text{cov}(T_1, T_2) = u_T^2$ . De plus, l'incertitude estimée par une méthode de type B est prépondérante sur le terme d'incertitude estimé par une méthode de type A. Par conséquent, les températures sont totalement corrélées.

**covariance(P,T)** Comme la pression et la température sont mesurées par deux instruments différents et comme la relation des gaz parfaits n'influe pas de manière significative sur ces deux paramètres, on peut raisonnablement estimer que  $\text{cov}(P_i, T_i) = \text{cov}(P_i, T_j) = 0$  avec  $i = 1$  ou  $2$  et  $j = 1$  ou  $2$ .

Toutefois, d'autres paramètres peuvent entrer en jeu. En effet, l'incertitude sur la fraction molaire doit non seulement tenir compte d'éventuelles microfuites, de phénomènes d'adsorption mais aussi du phénomène de ségrégation en particulier dû au passage à travers l'orifice du débitmètre. Cependant, l'incertitude engendrée par ces deux phénomènes est particulièrement difficile à estimer. On peut seulement dire que la conductance (aptitude à traverser un orifice) à faibles pressions est inversement proportionnelle à la masse molaire du gaz considéré. De ce fait, la fraction molaire devrait diminuer et donc la valeur de  $X$  à l'ajustement devrait être inférieure à la valeur expérimentale de  $X$ . Dans la pratique, cette remarque est généralement vérifiée.

#### 10.2.5.4 Incertitude sur la fréquence de modulation

La fréquence  $F$  est assurée par un hacheur optique Oriol, son contrôleur faisant varier la fréquence entre 4 et 4000 Hz selon le disque utilisé. Dans notre cas, le disque utilisé ne permet pas de dépasser une fréquence de 500 Hz.

La résolution de l'affichage du contrôleur à 4 chiffres est de 1 Hz.

La stabilité de la fréquence après une heure de fonctionnement est de  $0,2\% / ^\circ\text{C}$  et de  $0,2\% / \text{heure}$ .  $u_F$  est l'incertitude-type associée à la fréquence  $F$ .

#### 10.2.5.5 Incertitude sur la distance sonde-échantillon

La distance  $z$  est réglée suivant la procédure décrite dans le chapitre 6.4 de la deuxième partie : alignement de l'échantillon par rapport au faisceau sonde et détermination de la distance sonde-échantillon. Si le parallélisme n'est pas parfait, la distance sonde-échantillon, de l'ordre d'une centaine de micromètres, n'est plus constante dans le parcours d'interaction entre la sonde et le gradient d'indice de réfraction, ce qui équivaut à une incertitude sur la distance sonde-échantillon et donc sur le modèle mathématique.

Le positionnement de l'échantillon à la distance  $z$  est assuré par une vis micrométrique différentielle de 10 mm de course et d'une résolution de  $0,1 \mu\text{m}$ . La composante d'incertitude sur la résolution est donc  $u_{\text{res}}(z) = 0,029 \mu\text{m}$ . Les caractéristiques constructeurs ne donnent pas d'information sur une éventuelle erreur de non linéarité ou exactitude de la vis.

De plus, les positions  $z_{10}$ ,  $z_{50}$  et  $z_{90}$  correspondant respectivement à un flux de 10%, 50% et 90% sont déterminées grâce à la photodiode à quadrants associée à un multimètre Keithley 2000 en mode voltmètre. Le calibre utilisé par le multimètre est de 10 V (tension mesurée de l'ordre de quelques volts). La résolution à ce calibre est de  $10 \mu\text{V}$ . L'exactitude à 1 an (température  $23 \text{ }^\circ\text{C} \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ ) est de  $\pm(0,001\% \times \text{lecture} + 0,0001\% \times \text{calibre})$ . On en déduit une incertitude  $u_{\text{diode}}$  que l'on convertit en mètre grâce au coefficient de sensibilité de la photodiode.

Au final, l'incertitude sur la détermination d'une position est :

$$u_{z_p} = [u_{\text{res}}^2 + u_{\text{diode}}^2]^{1/2} \quad (10.8)$$

avec l'indice  $p = 10, 50, 90$ .

L'expression (6.14) nous permet de déterminer l'incertitude sur l'origine  $z_0$  :

$$u_{z_0} = \left[ \frac{u_{z_{10}}^2}{16} + \frac{u_{z_{50}}^2}{4} + \frac{u_{z_{90}}^2}{16} + \frac{1}{4} \left( \text{cov}(z_{10}, z_{50}) + \text{cov}(z_{50}, z_{90}) + \frac{\text{cov}(z_{10}, z_{90})}{2} \right) \right]^{1/2} \quad (10.9)$$

En faisant l'hypothèse que  $Z_{10} \simeq Z_{50} \simeq Z_{90}$  et que l'incertitude de mesure sur  $Z_{10}$ ,  $Z_{50}$  et  $Z_{90}$  est identique pour les trois positions, on peut écrire que  $u_{Z_{10}} = u_{Z_{50}} = u_{Z_{90}} = u_{Z_p} = u_Z$ .

On en déduit  $u_{Z_0} = u_Z$  en supposant que les termes de covariances sont nuls. Finalement, l'incertitude-type  $u_z$  sur  $z$  vaut  $u_z = \sqrt{2}u_Z$  en se souvenant que l'on est à la position de travail à  $z = z_0 + Z$ .

### 10.2.5.6 Incertitude sur l'adsorbabilité de la première couche

L'expression de la déviation « mirage » (6.8) ne permet pas, vue sa relative complexité, l'application directe de la loi de composition des variances et donc de passer par un calcul analytique.

On rappelle que la loi de composition des variances s'exprime en considérant les termes de covariances nulles par :

$$u_{Y_1}^2 = \sum_{i=z,P,T,F,X,\varphi} \xi_i^2 u_i^2 \quad (10.10)$$

avec  
 $\xi_i = \frac{\partial Y_1}{\partial i}$  le coefficient de sensibilité ;  
 $u_{Y_1}^2$  la variance associée à  $Y_1$ .

Afin d'éviter le calcul analytique, la méthode choisie consiste à réaliser le calcul des coefficients de sensibilité  $\xi_i$  de manière numérique. Pour cela, on représente graphiquement  $Y_1$  en fonction des autres paramètres. Les différents coefficients de sensibilité sont calculés en des points fixes  $z, P, T, F, Y_1$  et  $\varphi$  dans un domaine de pression déterminé par l'observation de l'effet mirage.

**Calcul des coefficients de sensibilité** Pour encore faciliter le travail, le calcul des dérivées des coefficients de sensibilité est décomposé en deux étapes. Pour cela, on se sert de la phase  $\varphi$  ou de l'argument  $\Lambda$  de la déviation « mirage »  $\varphi_n$  puisqu'il est plus facile d'obtenir les courbes  $\varphi(Y_1)$  et  $\varphi(i)$ ,  $\Lambda(Y_1)$  et  $\Lambda(i)$ .

On se place ici dans le cas de la détermination de la dérivée  $\left(\frac{\partial Y_1}{\partial i}\right)$  en utilisant la phase  $\varphi$ . On procédera de même pour tous les autres paramètres  $i$ .

$$\left(\frac{\partial Y_1}{\partial i}\right)_{i,Y_1} = \left(\frac{\partial \varphi}{\partial i}\right)_i \left(\frac{\partial Y_1}{\partial \varphi}\right)_{Y_1} = \frac{\left(\frac{\partial \varphi}{\partial i}\right)_i}{\left(\frac{\partial \varphi}{\partial Y_1}\right)_{Y_1}} \quad (10.11)$$

**i. Cas de l'adsorbabilité de l'éthanol** Dans ce document, nous nous intéresserons de manière détaillée au calcul de l'incertitude sur l'adsorbabilité de la première couche d'éthanol en utilisant la courbe « mirage » de phase. On trouvera les bilans des incertitudes des grandeurs  $z, P, T$  et  $F$  en annexe B.

Le calcul des dérivées  $\left|\frac{\partial Y_1}{\partial i}\right|_{i,Y_1}$  est réalisé à des pressions comprises entre  $4 \times 10^4$  Pa et  $5 \times 10^4$  Pa (zone de pression où l'effet mirage a lieu, cf. figure 10.25).

La figure 10.26 présente graphiquement le calcul de ces dérivées  $\left|\frac{\partial \varphi}{\partial i}\right|$  en fonction de la pression  $P$ . Selon le paramètre considéré, la dérivée est minimale ou maximale dans une zone de pression (ici pour une pression autour de  $4,7 \times 10^4$  Pa) correspondant à une inversion de phase de l'ordre de  $90^\circ$  alors qu'elle est minimale pour la pression  $P$ , la fréquence  $F$  et la distance  $z$ . Elle est maximale pour la température  $T$ , la fraction molaire  $X$  et l'adsorbabilité  $Y_1$ .



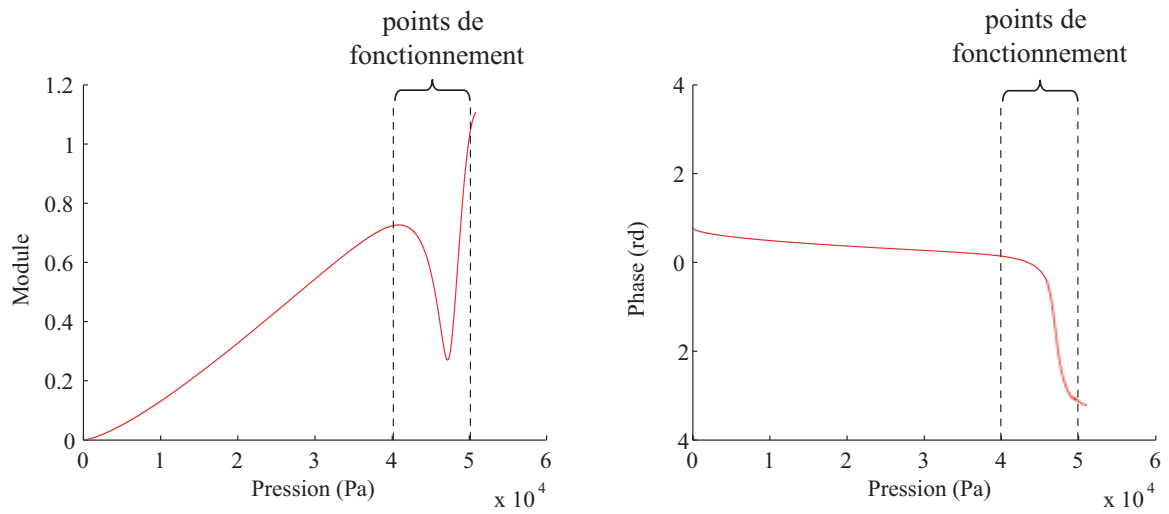


FIG. 10.25 – Courbes simulées (phase et amplitude) d’un effet mirage montrant les points de fonctionnement pour le calcul des incertitudes dans le cas de l’éthanol.

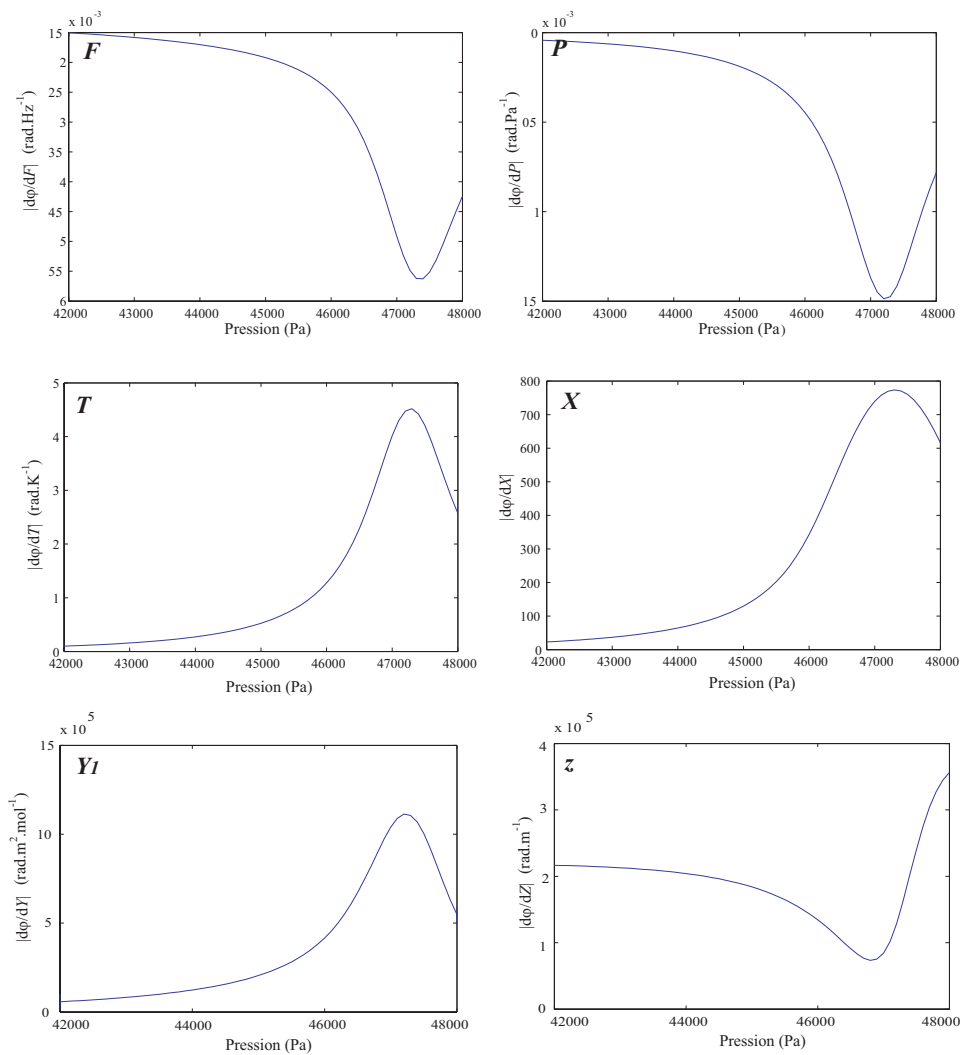


FIG. 10.26 – Dérivées  $\left| \frac{\partial \varphi}{\partial i} \right|_{i, Y_1}$  pour le calcul de l’incertitude sur l’adsorbabilité  $Y_1$ . Cas de l’éthanol.

Le calcul se poursuit en calculant les différentes composantes d'incertitude  $\left| \frac{\partial Y_1}{\partial i} \right| u_i$  (figure 10.27) avec  $u_i$  les incertitudes-types composées de chaque paramètre  $i$  reportées dans le tableau 10.6.

TAB. 10.6 – Incertitudes-types composées  $u_i$  et incertitudes-type relatives associées aux grandeurs  $i$  dans le cas de l'éthanol.

Paramètre $i$	Valeur $i$	$u_i$	$u_i/i$ (%)
$z$ ( $\mu\text{m}$ )	150	0,5	0,3
$F$ (Hz)	225,0	0,3	0,14
$T$ (K)	285,15	0,06	0,02
$P$ (Pa)	45000	145	0,3
$X$	0,0650	0,0014	2,2

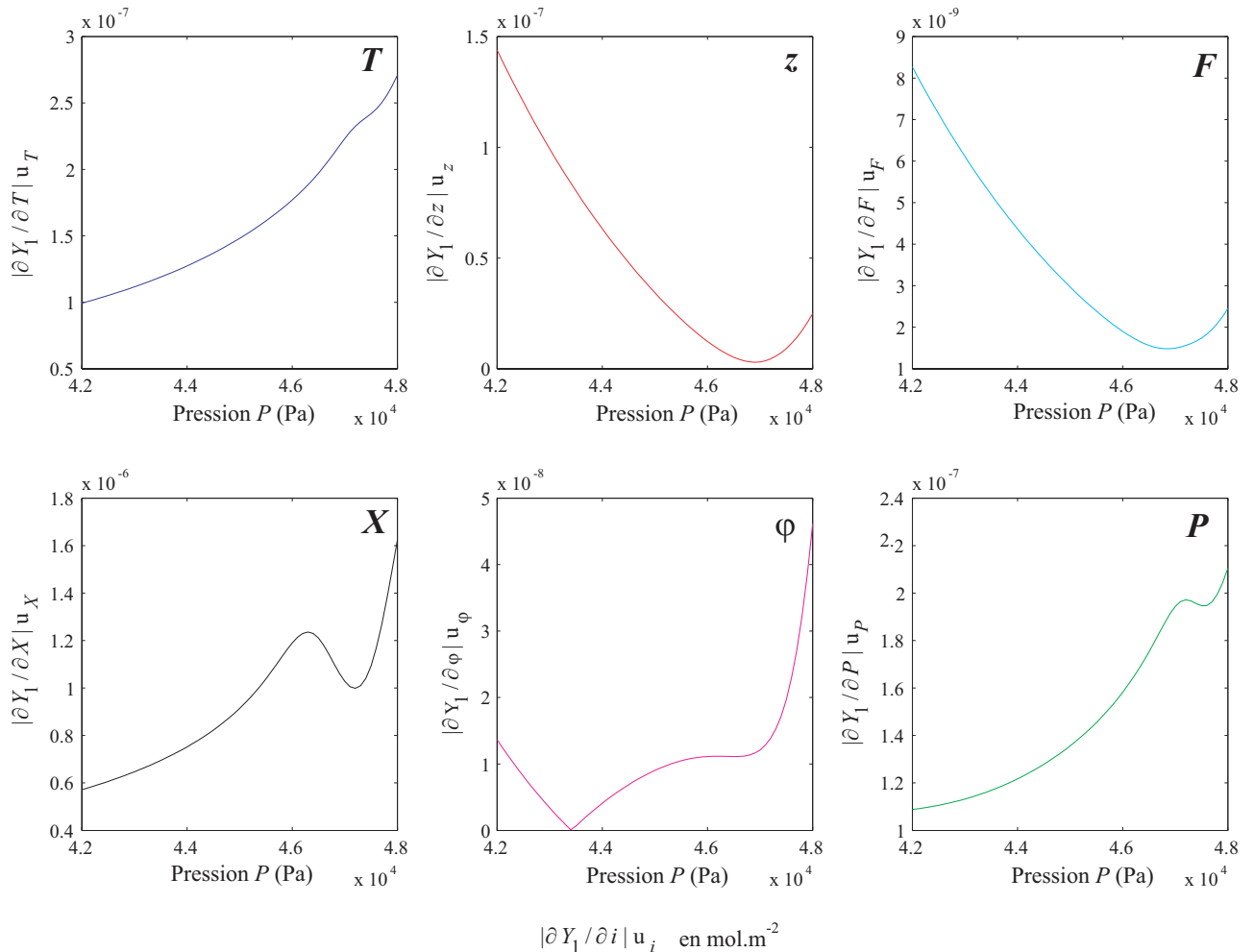


FIG. 10.27 – Evolution de la composante d'incertitude pour chaque grandeur  $i$ . Cas de l'éthanol.

La figure 10.28 montre que la fraction molaire  $X$  est le paramètre expérimental qui contribue le plus à l'incertitude sur  $Y_1$  en raison notamment de l'incertitude de la pression  $P$  et la température  $T$  qui reste malgré tout relativement maîtrisée. En effet, une incertitude-type composée relative en température supérieure à 1% contribuerait le plus à l'incertitude-type totale sur  $Y_1$ . De plus, les autres paramètres telles que la fréquence  $F$ , la distance  $z$  et la phase  $\phi$  deviennent négligeables dans la zone de pression où se produit l'inversion de phase.

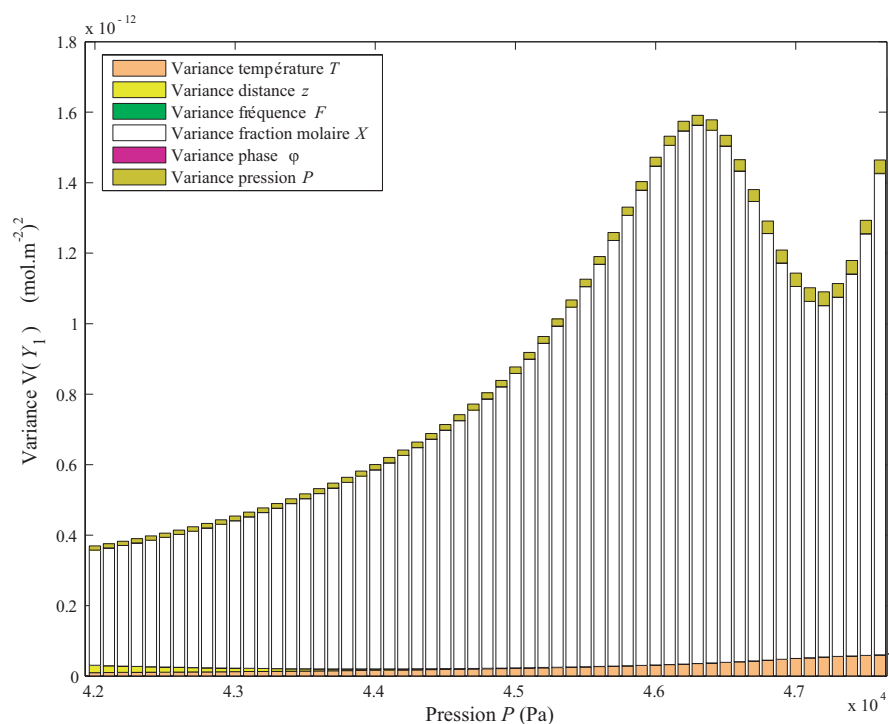


FIG. 10.28 – Variance  $V_{Y_1}$  en fonction de la pression estimée à partir d’une méthode de type B. Cas de l’éthanol.

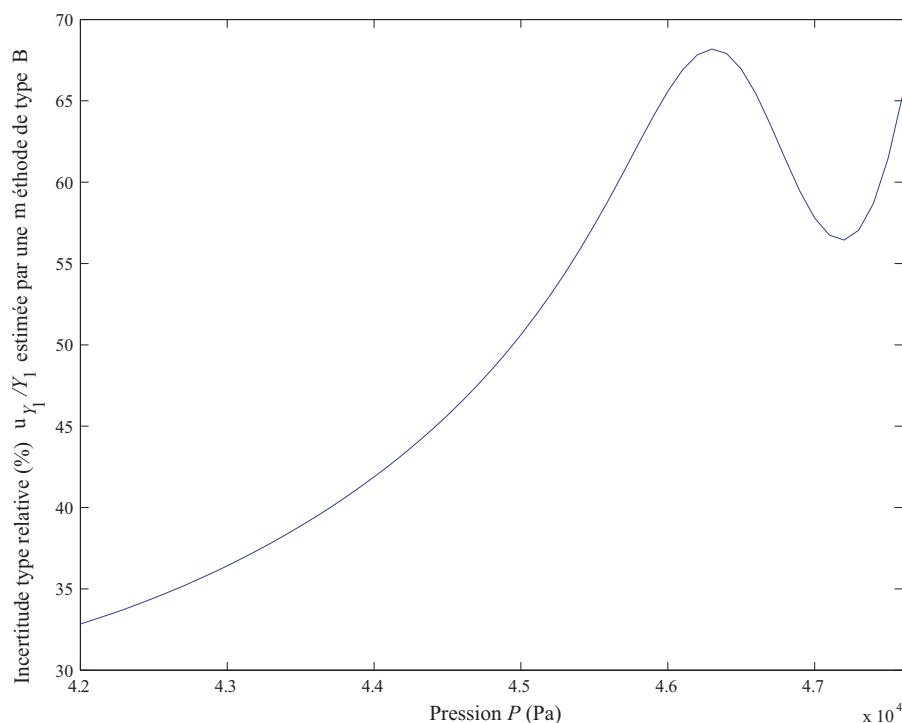


FIG. 10.29 – Incertitude-type relative  $u_{Y_1}/Y_1$  en fonction de la pression estimée à partir d’une méthode de type B. Cas de l’éthanol.

Enfin, selon la pression (figure 10.29), l’incertitude relative  $u_{Y_1}/Y_1$  estimée à partir d’une méthode de type B varie entre environ 30% et 70%. En moyenne, sur toute la zone de pression concernée, l’incertitude relative est de 49% dans le cas de l’adsorbabilité de l’éthanol.

En tenant compte de l'incertitude estimée à partir d'une méthode de type A (11%), de l'incertitude estimée à partir d'une méthode B mais aussi de la dispersion de cette dernière, l'incertitude-type composée relative dans le cas de l'éthanol est voisine de 52%.

**ii. Cas de l'adsorbabilité de l'éther diéthylique** On procède de même pour le cas de l'éther diéthylique. Les courbes d'évolution de la composante d'incertitude de chaque paramètre  $i$  en fonction de la pression ainsi que la variance de  $Y_1$  sont reportées dans l'annexe C.

Le tableau 10.7 présente l'incertitude-type de chaque paramètre  $i$ .

TAB. 10.7 – Incertitudes-types composées  $u_i$  associées aux grandeurs  $i$  dans le cas de l'éther diéthylique.

Paramètre $i$	Valeur $i$	$u_i$	$u_i/i$ (%)
$z$ ( $\mu\text{m}$ )	150	0,5	0,3
$F$ (Hz)	225,0	0,3	0,14
$T$ (K)	263,15	0,06	0,02
$P$ (Pa)	45000	145	0,3
$X$	0,3000	0,0016	0,5

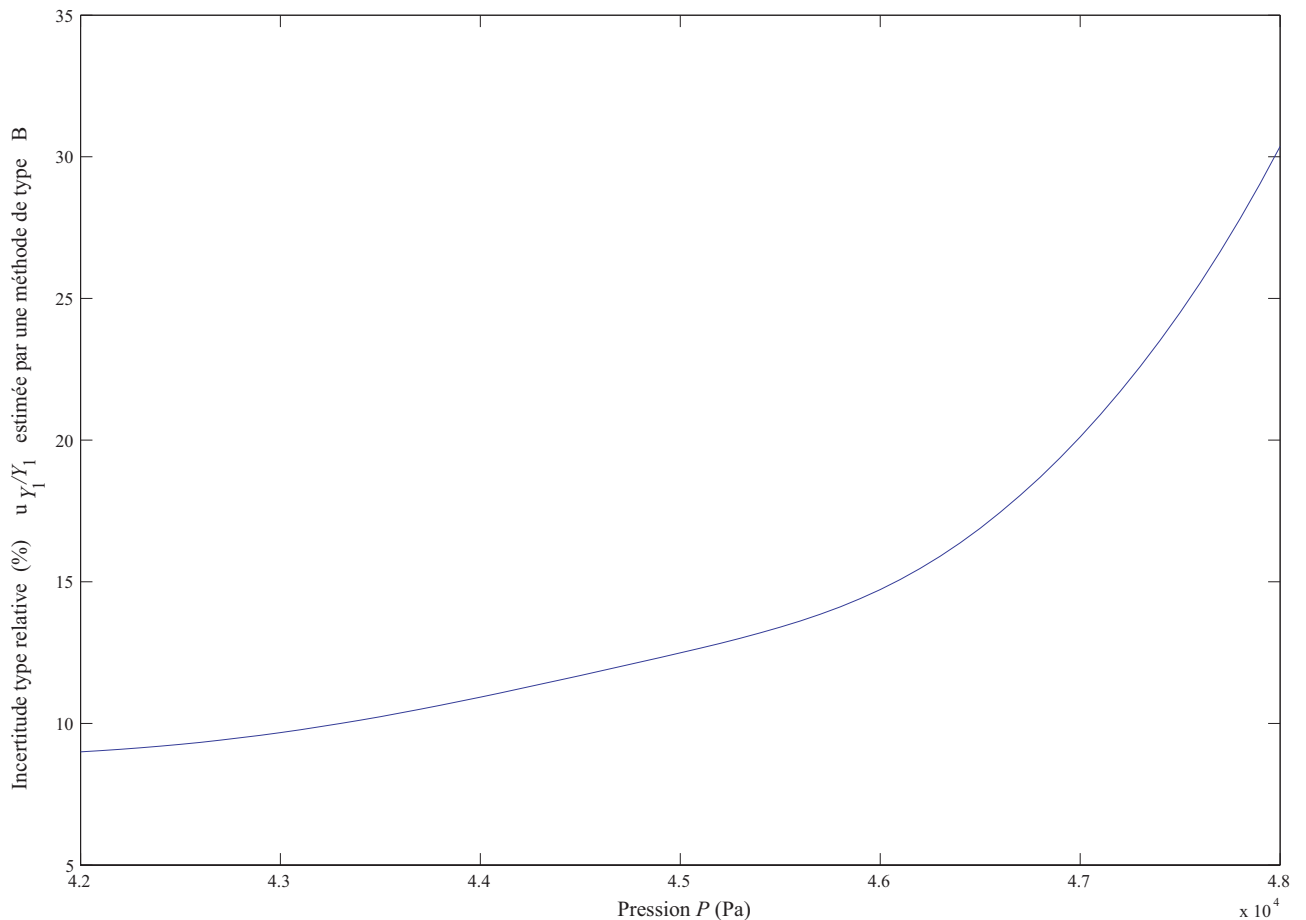


FIG. 10.30 – Incertitude relative  $u_{Y_1}/Y_1$  en fonction de la pression. Cas de l'éther diéthylique.

L'incertitude relative  $u_{Y_1}/Y_1$  estimée à partir d'une méthode de type B varie entre 9% et 30% (cf. figure 10.30). En moyenne, sur toute la zone de pression concernée, l'incertitude relative est de

14,5% avec une dispersion relative de 6%. A l'aide de l'incertitude estimée à partir d'une méthode de type A (5,5%), de l'incertitude estimée à partir d'une méthode B mais aussi de la dispersion de cette dernière, on en déduit une incertitude-type composée relative proche de 16,5% pour l'adsorbabilité de l'éther diéthylique.

Il y a donc un facteur 3 entre l'incertitude-type de l'éthanol et de l'éther diéthylique. Celle-ci provient du facteur 5 entre les deux valeurs de fraction molaire. Ce paramètre étant la principale composante d'incertitude, il est préférable d'avoir une fraction molaire la plus importante possible pour obtenir une meilleure exactitude.

**iii. Cas de l'adsorbabilité de l'isopropanol** Sans refaire les mêmes calculs pour l'isopropanol, on peut indiquer que l'incertitude-type relative est sans doute du même ordre de grandeur que celle de l'éthanol. En effet, pour ces deux solvants, les paramètres expérimentaux et notamment la fraction molaire sont du même ordre de grandeur.

### 10.2.6 Récapitulatif des résultats

Le tableau 10.8 présente un récapitulatif des résultats concernant l'adsorbabilité de la première couche  $Y_1$ ,  $\mu_1$  la masse adsorbée d'une monocouche de solvant par unité de surface et  $m_1$  la masse adsorbée d'une monocouche ramenée à la surface d'un étalon de masse en platine iridié soit une surface de près de 72 cm<sup>2</sup>.

TAB. 10.8 – Récapitulatif des résultats d'adsorbabilité sur le platine iridié et incertitudes-types associées.  $Y_1$  est l'adsorbabilité de la première couche,  $\mu_1$  la masse adsorbée par unité de surface pour une monocouche et  $m_1$  la masse adsorbée ramenée à la surface d'un étalon de masse en platine iridié de 1 kg.

<i>paramètres</i>	<i>solvants</i>				
	<i>acétone</i>	<i>éthanol</i>	<i>éther</i>	<i>isopropanol</i>	<i>eau</i>
$Y_1$ (10 <sup>-6</sup> mol.m <sup>-2</sup> )	8,0(1,7)	1,8(0,9)	1,8(0,3)	2,8(1,4)	~ 0,1
$\mu_1$ (10 <sup>-3</sup> µg.cm <sup>-2</sup> )	46,5(1,0)	8,5(4,1)	13,3(2,2)	16,8(8,4)	~ 0,1
$m_1$ (µg)	3,3(0,1)	0,6(0,3)	0,95(0,16)	1,2(0,6)	~ 0,1
<i>type BET</i>	-	III	III	II	-

De ce tableau, plusieurs remarques sont à faire en supposant, compte tenu des incertitudes, que l'espace occupé par une couche de gaz condensable sur la surface de l'échantillon varie relativement peu en fonction de la température. Sur la première couche saturée, on note que l'éther diéthylique et l'éthanol ont la même adsorbabilité (aux incertitudes près) alors que l'acétone est entre 5 à 7 fois plus adsorbée que les deux solvants précédemment cités. Pour l'isopropanol, l'adsorbabilité est légèrement supérieure par rapport à l'éther diéthylique et l'éthanol. En regardant la masse  $m_1$ , on s'aperçoit que la masse de solvant adsorbée pour une monocouche est de l'ordre du microgramme. Sachant que les meilleurs comparateurs de masse ont une répétabilité relative proche de 10<sup>-10</sup> (soit 0,1 µg), l'apport de masse sur un étalon de masse n'est donc pas négligeable.

Le cas de l'eau demande plus d'attention. D'une part, la valeur mesurée est proche de la limite de résolution de la méthode en raison d'un rapport signal sur bruit peu élevé. D'autre part, sa faible

adsorbabilité dans nos conditions expérimentales est quelque peu surprenante. En effet, la valeur attendue était du même ordre de grandeur que pour les autres solvants étudiés. Nous supposons l'existence d'une ou plusieurs couches d'eau adsorbées qui ne désorbent pas lors de la thermodésorption effectuée entre chaque expérience. Par conséquent, on ne mesure pas réellement l'adsorbabilité de la première couche d'eau en contact avec la surface du matériau mais plutôt l'adsorbabilité d'une nième couche d'eau.

Le type de formation de la première couche de gaz condensable a seulement été déterminé pour l'éthanol, l'éther diéthylique et l'isopropanol. Pour ce dernier, on est dans un cas de type II c'est-à-dire avec la formation d'un film. Pour les autres solvants, on est dans un cas de type III qui correspond à la formation de gouttelettes dont le diamètre croît avec le temps. Dans ce cas, on peut supposer l'existence de sites d'adsorption localisés sur la surface de l'échantillon.

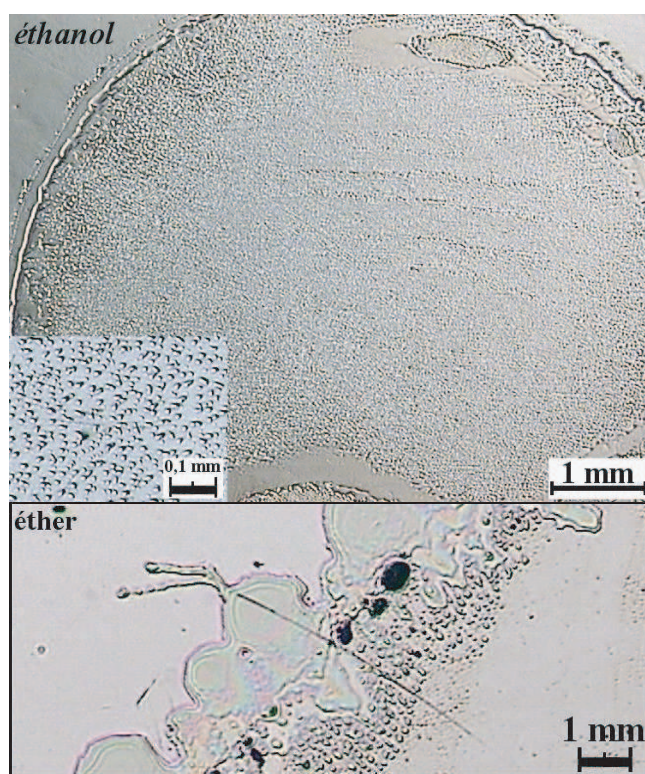


FIG. 10.31 – Démouillage de l'éthanol et de l'éther diéthylique sur la surface du platine iridié.

**Mouillabilité** Afin de corroborer ces derniers résultats, une étude de mouillabilité [Gen85], basée sur une étude réalisée à l'INM [Pin96a], a été mise en place. Elle consiste à observer le comportement de gouttes d'alcool et plus précisément ici des solvants de nettoyage. Une goutte est déposée à l'aide d'une micro-pipette sur une surface d'un échantillon de platine iridié (échantillon A de l'étude de rugosité). On observe ensuite la forme mais aussi le comportement de la goutte que l'on laisse s'évaporer complètement.

L'observation de la figure 10.31, nous porte à faire quelques commentaires : dans le cas de l'éther diéthylique et l'éthanol, le démouillage de la surface laisse des gouttelettes de tailles variables (de 10 à 20  $\mu\text{m}$ ) confirmant l'existence de sites d'adsorption macroscopique (piqûres par exemple) préférentiels dus à la structure chimique et à la topographie de surface du matériau. Cette remarque est donc en accord avec les résultats obtenus par effet mirage. Ce comportement n'est pas observé dans le cas de l'isopropanol.

### 10.2.7 Comparatif d'adsorbabilité de la première couche entre différents matériaux

Le tableau 10.9 présente un comparatif de résultats d'adsorbabilité  $Y_1$  de la première couche adsorbée sur différents alliages utilisés en métrologie des masses. Les valeurs d'adsorbabilité sur l'acier inoxydable et l'Alacrite XSH ont été déterminées par Silva [Sil92] et Taillade [Tai97].

TAB. 10.9 – Comparatif de résultats d'adsorbabilité  $Y_1$  de la première couche adsorbée (en  $10^{-6}$  mol.m<sup>-2</sup>) sur l'acier inoxydable, l'Alacrite XSH et le platine iridié. [\*]Les incertitudes-types ne tiennent compte que de la répétabilité.

	<i>acetone</i>	<i>éthanol</i>	<i>isopropanol</i>	<i>éther</i>	<i>eau</i>
<i>acier inox.</i>	<b>90 (14)</b>	-	-	-	-
<i>Alacrite XSH</i>	<b>3,1 (0,3) *</b>	<b>0,3 (0,1) *</b>	<b>1,1 (0,1) *</b>	-	-
<i>Pt-Ir</i>	<b>8,0 (1,7)</b>	<b>1,8 (0,9)</b>	<b>2,8 (1,4)</b>	<b>1,8 (0,3)</b>	<b>~0,1</b>

Comparativement, l'acétone est de loin le solvant étudié le plus adsorbé sur la surface, tout alliage confondu. Parmi les molécules étudiées, l'acétone est la seule possédant une double liaison C = O (groupe carbonyle). Cette liaison est courte et donc forte ( $750 \text{ kJ.mol}^{-1}$  pour la liaison C = C contre  $610 \text{ kJ.mol}^{-1}$  en moyenne pour la liaison C = O). De plus, elle est très fortement polaire si le carbone porte des groupes alkyles donneurs. Que ce soit sur une couche d'eau ou sur la surface du platine iridié, on peut expliquer sa forte adsorbabilité par cette polarité. L'acétone est donc un solvant inadapté aux nettoyages des étalons de masse. Dans une moindre mesure, l'isopropanol est aussi à déconseiller.

### 10.2.8 Conclusion

La technique photothermique de l'effet mirage montre l'utilité de bien choisir le solvant de nettoyage : on préférera ainsi plutôt l'éthanol ou l'éther diéthylique que l'acétone ou l'isopropanol.

Par conséquent, il semble que le nettoyage/lavage BIPM soit bien adapté pour le nettoyage des étalons de masse : les deux solvants de cette méthode sont les moins adsorbés parmi ceux étudiés. Ceci est un critère important pour le nettoyage des étalons de masse puisqu'il faut un solvant suffisamment nettoyant tout en étant le moins adsorbé possible. Enfin, l'eau bidistillée vient terminer le nettoyage en éliminant ces solvants (effet lavant). Par conséquent, le choix du nettoyage BIPM sur le platine iridié est confirmé.

Une mesure de l'adsorbabilité du mélange binaire éther diéthylique/éthanol confirmerait nos conclusions. Pour cela, le modèle d'isotherme d'adsorption doit être modifié avec par exemple l'utilisation du modèle de Langmuir généralisée qui tient compte des résultats obtenus pour chaque gaz pris séparément. Une autre évolution du modèle doit être envisagée pour tenir compte des interactions latérales entre les différentes monocouches comme le propose Nikitas [Nik96].

L'obtention d'une valeur plus proche de la réalité pour l'adsorbabilité de l'eau bidistillée est possible si nous améliorons d'une part la thermodesorption de l'échantillon (pour l'instant limité à  $40^\circ\text{C}$ ) et d'autre part l'étanchéité du circuit pour l'hélium (gaz vecteur pour le cas de l'eau bidistillée).

Enfin, malgré une incertitude proche de 50% pour certains solvants, la technique de l'effet mirage reste néanmoins un excellent outil de classification des matériaux en fonction de l'adsorbabilité des solvants de nettoyage.

## 10.3 Etude gravimétrique par comparaisons de masse suite à un traitement thermique

### 10.3.1 Principe et mode opératoire

L'idée est ici de suivre l'évolution d'une masse ayant subi un nettoyage. Cependant, afin de suivre au mieux cette évolution et donc pour être plus sensible à une variation de masse, on ne choisit pas un cylindre de 100 g (environ  $18 \times 18$  mm) en platine iridié minimisant la surface active mais une bande ayant pour dimensions ( $310 \times 30 \times 0,5$ ) mm. L'utilisation d'une telle bande démultiplie alors la surface active. Par exemple, la surface entre le cylindre et la bande est multipliée par environ 13. De même, la surface entre un étalon de masse de 1 kg et la bande est multipliée par un facteur 2,6.

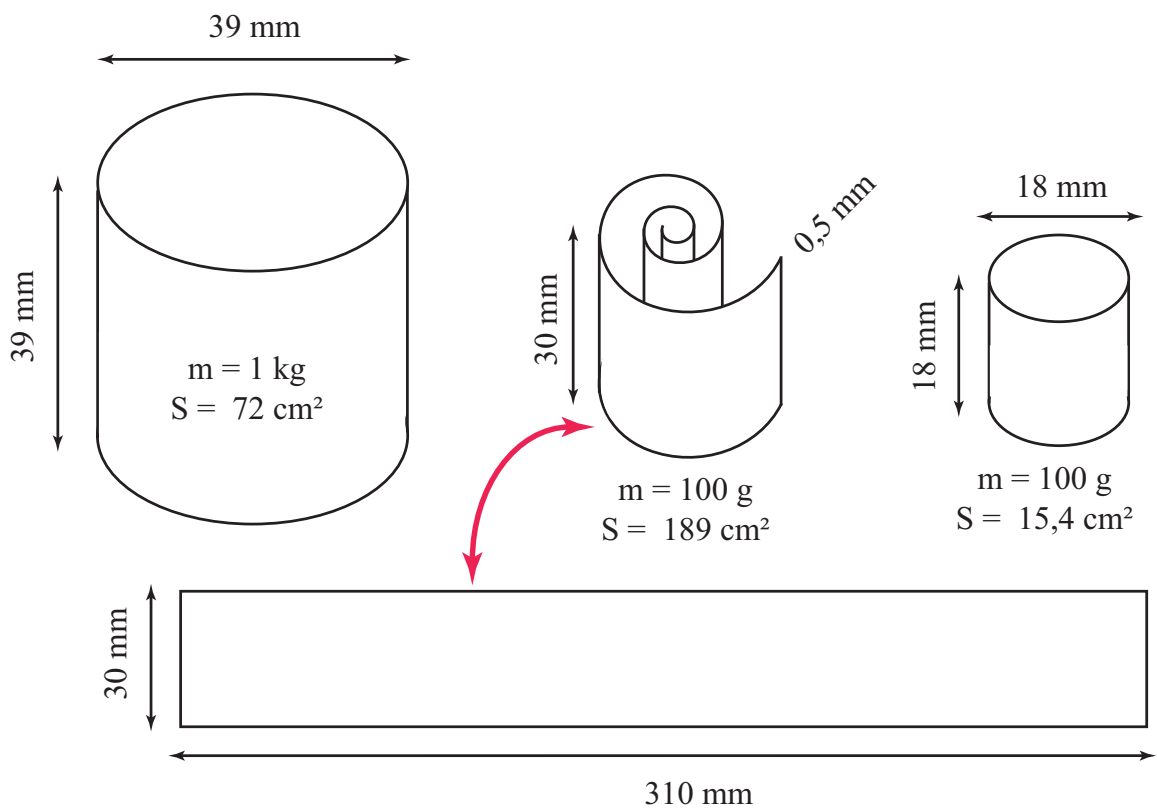


FIG. 10.32 – Description des échantillons nécessaires pour l'étude gravimétrique par comparaisons de masse.

#### 10.3.1.1 Les échantillons

**Polissage** Les bandes sont au nombre de deux. En raison de la forme inhabituelle des échantillons, le polissage de ces deux bandes a été différent non pas pour les séquences de polissage mais en ce qui concerne les outils de polissage. En effet, les bandes étant trop longues pour être adaptées sur la polisseuse, elles ont été polies à l'aide d'une petite polisseuse à main et d'un touret.

**Etude rugosité** La technique de polissage étant quelque peu différente, il nous a semblé indispensable de réaliser une étude de rugosité sur les deux bandes.

Le tableau 10.10 présente les valeurs de rugosité et de longueur de corrélation pour chaque face des deux bandes après un nettoyage aux alcools.



TAB. 10.10 – Hauteurs quadratiques moyennes  $\delta$ , longueurs de corrélation moyennes  $\sigma$  et écarts-type expérimentaux  $S$  associés pour chaque face des bandes. Ces valeurs sont données pour trois sous-domaines de fréquences spatiales.

	<b>Bande 1 - Masse A</b>		<b>Bande 2 - Masse B</b>	
	<b>Face 1</b>	<b>Face 2</b>	<b>Face 1</b>	<b>Face 2</b>
$\delta_C \pm S_\delta$ (nm)	<b>2,3 ± 0,2</b>	<b>2,3 ± 0,1</b>	<b>2,4 ± 0,3</b>	<b>2,0 ± 0,1</b>
$\sigma_C \pm S_\sigma$ (nm)	<b>167 ± 6</b>	<b>159 ± 3</b>	<b>172 ± 6</b>	<b>181 ± 3</b>
$\delta_M \pm S_\delta$ (nm)	<b>2,0 ± 0,1</b>	<b>2,1 ± 0,2</b>	<b>2,1 ± 0,3</b>	<b>2,2 ± 0,3</b>
$\sigma_M \pm S_\sigma$ (nm)	<b>454 ± 14</b>	<b>483 ± 9</b>	<b>457 ± 30</b>	<b>473 ± 26</b>
$\delta_L \pm S_\delta$ (nm)	<b>2,0 ± 0,1</b>	<b>2,2 ± 0,2</b>	<b>2,3 ± 0,4</b>	<b>2,5 ± 0,3</b>
$\sigma_L \pm S_\sigma$ (nm)	<b>1261 ± 65</b>	<b>1244 ± 80</b>	<b>1241 ± 100</b>	<b>1181 ± 90</b>
$\delta \pm S_\delta$ (nm)	<b>3,6 ± 0,2</b>	<b>3,8 ± 0,3</b>	<b>3,9 ± 0,4</b>	<b>3,9 ± 0,4</b>

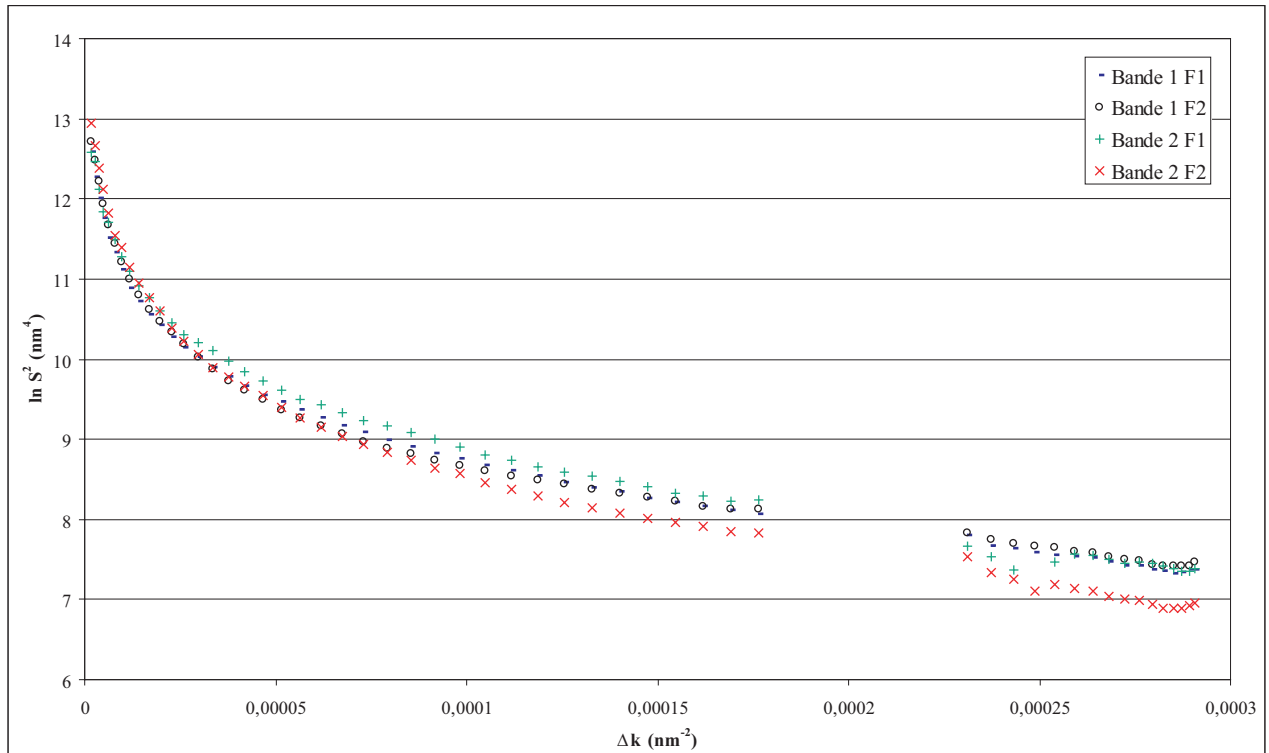


FIG. 10.33 – Densités spectrales de puissance moyennes des bandes pour chaque face : F1 indique la face 1 de la masse A et F2 la face 2 de la masse B.

Au vu des densités spectrales de puissance moyennes de la figure 10.33 et des valeurs de rugosité, on n'observe pas de différence significative entre, d'une part, chaque bande et, d'autre part, entre chaque face d'une même bande. En comparaison avec nos échantillons de référence (échantillons A, B et C) en termes de hauteurs quadratiques moyennes, les conclusions restent identiques. Ce n'est pas le cas pour les longueurs de corrélation où les différences s'expliquent en partie par une méthode de polissage différente. L'autre explication provient de la fabrication même de la bande, qui de par ces dimensions ne pouvait être que laminée. Malgré le polissage, il subsiste encore quelques traces d'orientation du laminage.

**Préparation** Le comparateur de masse ainsi que le plateau de la balance ne pouvant accueillir une bande d'une telle dimension, les deux bandes ont été enroulées. L'enroulement final des bandes en forme de spirale non jointive ne dépasse pas 50 mm. Cette dimension est suffisante pour déposer de manière optimale à l'aide d'une pince la bande sur le plateau de la balance.

## 10.3.2 Résultats

### 10.3.2.1 Protocole expérimental

Nous disposons donc de deux bandes d'environ 100 g dont le dernier nettoyage opéré est un nettoyage aux alcools assurant une saturation quasi complète de la surface. L'une des deux bandes nous servira de référence, l'autre subira différents traitements thermiques et l'on suivra son évolution en comparaison à celle de référence (écart de masse  $X_m$ ). La bande 1 (masse A) a été sélectionnée comme masse de référence sur un critère de rugosité et sur un aspect visuel (moins de rayures). Les comparaisons seront réalisées à l'aide de la séquence ABBA que nous avons introduite dans le chapitre 4.2 de la deuxième partie de ce document.

Les différentes étapes de traitement thermique se sont déroulées de la manière suivante :

- **Etat initial [0]** : nettoyage à parts égales éther éthylique / éthanol avec une peau de chamois traitée ;
- **Premier traitement [1] - TD[1]** : dans une enceinte sous vide poussée, on réalise une thermodésorption à 300°C pendant 8 heures ;
- **Deuxième traitement [2] - TD[2]** - *16 jours plus tard* : traitement identique au premier ;
- **Troisième traitement [3] - TD[3]** - *20 jours plus tard* après le deuxième traitement : thermodésorption à 400°C pendant 8 heures.

Les températures de thermodésorption ont été choisies en fonction de la capacité de chauffage de l'enceinte sous vide (800°C), des températures de traitement du platine iridié qu'il ne faut pas dépasser pour éviter une modification de structure de l'alliage mais aussi les températures de désorption de l'eau (150°C et 300°C [IUH<sup>+</sup>93]) à très basses pressions sur la surface d'un platine iridié. La pression dans l'enceinte lors de la thermodésorption est de l'ordre de  $10^{-5}$  Pa.

Aux températures choisies, les gaz occlus tels que le monoxyde de carbone CO et le dihydrogène H<sub>2</sub> sont habituellement peu désorbés. En effet, selon les études de Plassa [CBP97], il faut atteindre 800°C pendant quelques heures pour une désorption totale du CO/N<sub>2</sub> alors que la désorption du H<sub>2</sub> se poursuit. Le couple de molécules CO/N<sub>2</sub> de même masse molaire indique que Plassa n'a pas pu discriminer l'une des deux molécules en raison d'un pouvoir de résolution insuffisant du spectromètre de masse utilisé. Mais des études réalisées en 2000 à l'Institut National de métrologie montrent que c'est bien le monoxyde de carbone qui désorbe [H<sup>+</sup>00].

### 10.3.2.2 Résultats

**Evolution de la masse après différentes thermodésorptions** Des trois thermodésorptions effectuées, on observe logiquement sur la figure 10.34 un gain de masse avec une allure de type logarithmique. La quasi totalité du gain de masse est réalisée pendant la première heure après la mise à l'air de la bande d'étude (masse B). On peut raisonnablement penser que ceci est principalement dû à l'adsorption de molécules d'eau mais aussi à des composés carbonés ou hydrocarbonés (éléments physisorbés) comme le montrent plusieurs études en XPS [HMN<sup>+</sup>93] [CS94] et en TDS [HMN<sup>+</sup>93] et [IUH<sup>+</sup>93]. Récemment, Davidson [Dav05] a constaté par XPS que le transfert de ces échantillons entre le vide et l'air accélérât de manière significative la contamination de la surface par des composés hydrocarbonés.

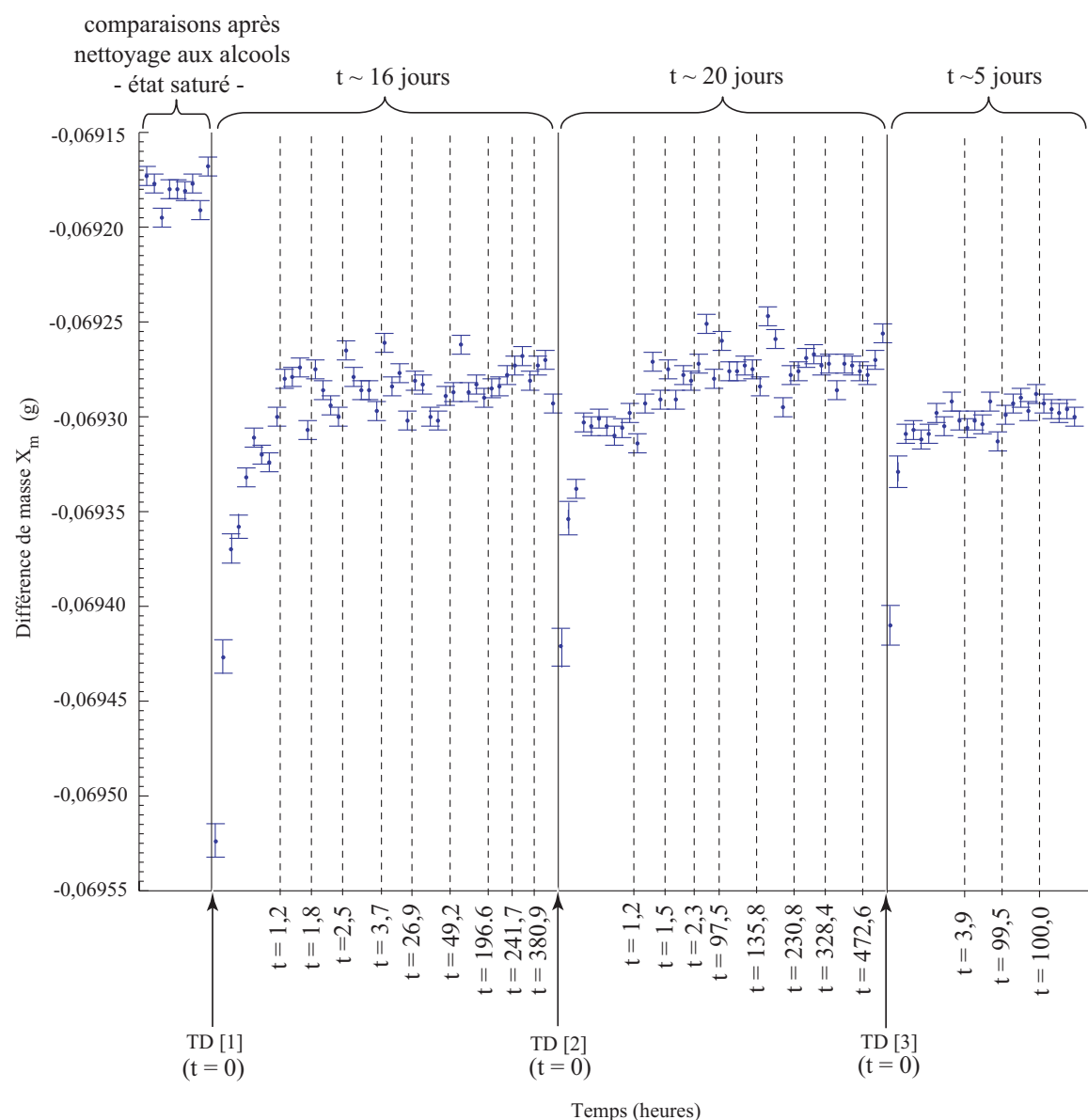


FIG. 10.34 – Evolution de la différence de masse  $X_m$  après trois traitements thermiques entre la bande de référence et la bande d'étude.

En outre, on remarque que l'on ne récupère pas totalement la masse perdue (figure 10.34). Etant parti d'un état saturé en alcool, la première thermodésorption a éliminé une part non négligeable de ces alcools et plus généralement des molécules carbonées et hydrocarbonées en compagnie de molécules d'eau  $H_2O$ , de dioxygène  $O_2$ , de dioxyde de carbone  $CO_2$  ou encore de monoxyde de carbone  $CO[H^{+00}]$ . Avec la deuxième thermodésorption, réalisée à la même température, on revient, aux incertitudes près, au même niveau d'écart de masse. Ce traitement ne permet donc pas d'atteindre d'autres couches comme par exemple des lubrifiants du polissage. Pour ainsi dire, ce deuxième traitement n'est donc pas d'une grande efficacité sauf à vérifier la reproductibilité de notre méthode. Le troisième traitement, réalisé à une température supérieure de  $100^\circ C$  aux précédentes, permet d'atteindre d'autres couches physisorbées puisque un écart de masse compris entre 15 et 24  $\mu g$  est constaté (voir tableau 10.11).

Les fluctuations de masse entre chaque comparaison lorsque la masse est stabilisée ont plusieurs

origines :

- la fluctuation de l'humidité ou de la température entre chaque comparaison ;
- l'influence de l'opérateur présent dans la salle pendant les mesures : rayonnement par exemple ;
- instabilité de la masse mais hypothèse la moins plausible ;
- les phénomènes de convection qui modifient la masse apparente [Glä99] ;
- l'hypothèse la plus plausible est venue plus tard du fabricant Mettler-Toledo qui nous a affirmé que ce comparateur AT106 était très sensible au flux laminaire permettant la régulation de la température dans la salle blanche. Ce flux provoquerait une instabilité au niveau des mesures.

La valeur moyenne correspondant  $\bar{X}_m$  et l'écart-type expérimental associé aux 9 comparaisons réalisées avant les trois traitements thermiques et après le nettoyage est :

$$\bar{X}_{m(\text{avant})} = -0,0691802(0,0000039) \text{ g.}$$

On détermine de même l'écart moyen avec les comparaisons pour chacun des trois traitements thermiques. Les dix premières comparaisons ne sont pas considérées en raison d'une instabilité des mesures de la bande d'étude :

- $\bar{X}_{m(\text{TD1})} = -0,0692834(0,0000035) \text{ g ;}$
- $\bar{X}_{m(\text{TD2})} = -0,0692752(0,0000037) \text{ g ;}$
- $\bar{X}_{m(\text{TD3})} = -0,0692988(0,0000030) \text{ g.}$

TAB. 10.11 – Ecart de masse entre l'état saturé et l'état après un traitement thermique.

	Ecart ( $\mu\text{g}$ )	Ecart/surface ( $\mu\text{g.cm}^{-2}$ )
$\bar{X}_{m(\text{TD1})} - \bar{X}_{m(\text{avant})}$	-103 (5,2)	- 0,55 (0,03)
$\bar{X}_{m(\text{TD2})} - \bar{X}_{m(\text{avant})}$	- 95 (5,4)	- 0,50 (0,03)
$\bar{X}_{m(\text{TD3})} - \bar{X}_{m(\text{avant})}$	- 119 (4,9)	- 0,63 (0,02)
$\bar{X}_{m(\text{TD3})} - \bar{X}_{m(\text{TD1})}$	- 15 (4,6)	-0,08 (0,02)
$\bar{X}_{m(\text{TD3})} - \bar{X}_{m(\text{TD2})}$	-24 (4,7)	-0,12 (0,02)

D'après le tableau 10.11, la thermodesorption élimine donc environ  $0,5 \mu\text{g.cm}^{-2}$  de contaminants, principalement dans notre cas de l'éthanol et de l'éther diéthylique.

**Estimation de la masse au temps  $t = 0$**  Pour diverses raisons (temps d'ouverture de la cuve à vide, temps de transport entre le laboratoire et la salle blanche,...), il s'écoule au maximum dix minutes avant la première pesée de cette bande.

C'est pourquoi, il est intéressant d'estimer la valeur de la masse à l'instant  $t = 0$  correspondant à la mise à l'air de la bande d'étude (masse B). Pour cela, nous allons modéliser chacune des trois courbes de gain de masse. Cependant, il faut tenir compte pour les premières comparaisons de la différence de température de la bande d'étude et de la bande de référence. En effet, malgré une attente prolongée de retour à température ambiante avant la remise à l'air de la bande, il subsiste un écart de température entre le laboratoire et la salle blanche qui n'excède pas  $0,5^\circ\text{C}$ . Cet écart de température influe sur la détermination de  $X_m$ . Notons toutefois que la mise en température est très rapide compte tenu d'une grande surface et d'une faible épaisseur pour une même masse.

Pour déterminer l'écart de masse à l'instant  $t = 0$ , noté  $X_{m0}$ , on choisit un modèle exponentiel de la forme  $X_m = Ae^{Bt} + C$  qui traduit l'évolution de la masse dans le temps comme le montrent les figures 10.35, 10.36 et 10.37. Les coefficients A, B et C ainsi que l'incertitude associée (voir calcul dans le paragraphe 10.3.2.3) sont déterminées à partir d'une méthode non linéaire des moindres carrés.

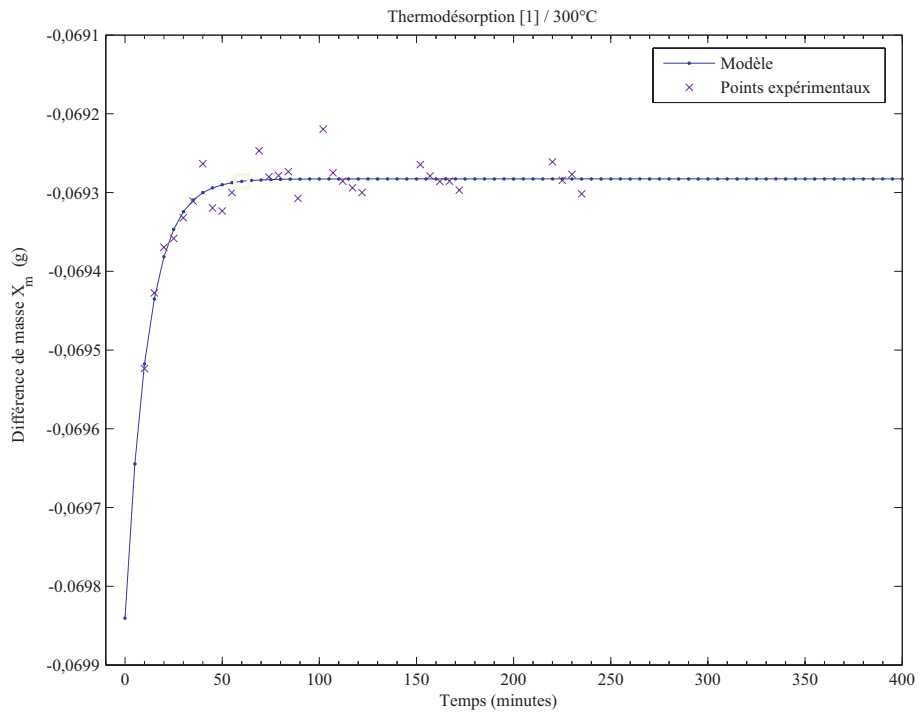


FIG. 10.35 – Détermination de la différence de masse à l’instant  $t = 0$  pour le premier traitement thermique TD [1].

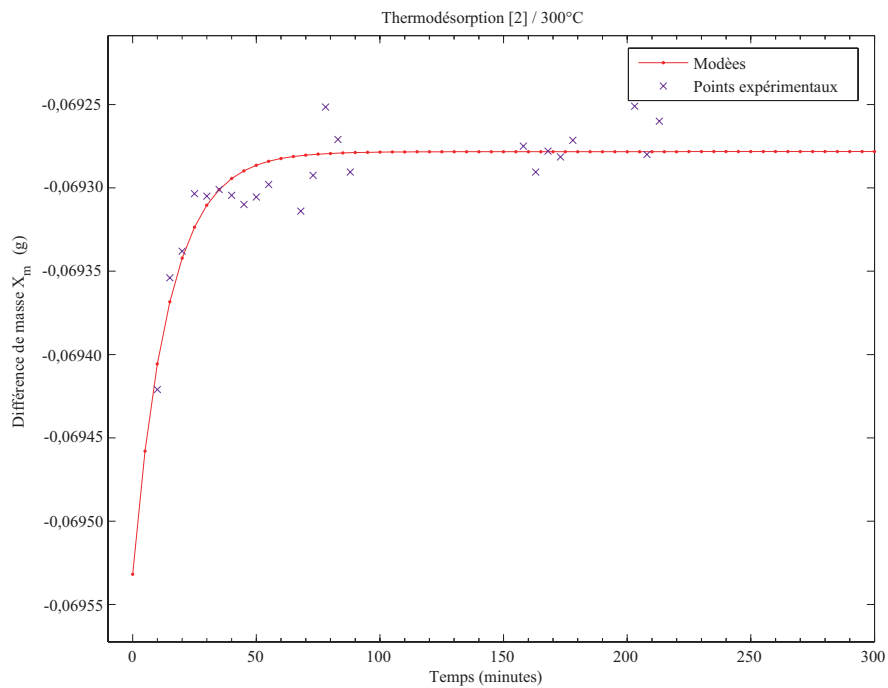


FIG. 10.36 – Détermination de la différence de masse à l’instant  $t = 0$  pour le deuxième traitement thermique TD [2].

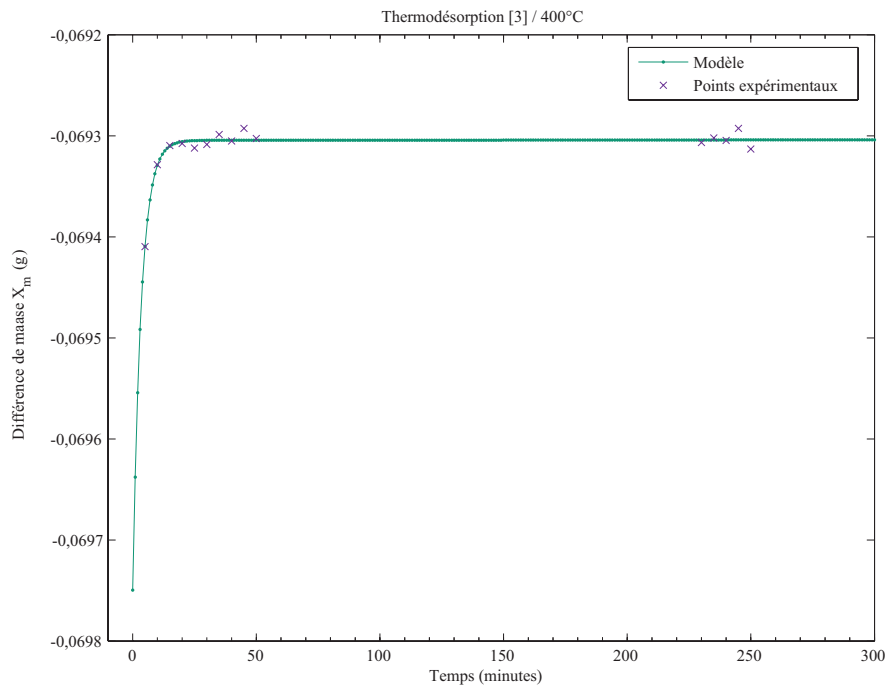


FIG. 10.37 – Détermination de la différence de masse à l’instant  $t = 0$  pour le troisième traitement thermique TD [3].

Pour les trois thermodésorptions, les valeurs de  $X_{m0}$ , déterminées à l’aide du modèle sont égales à :

- $-0,069841(0,000013)$  g pour TD [1] ;
- $-0,069532(0,000019)$  g pour TD [2] ;
- $-0,069750(0,000035)$  g pour TD [3].

Pour les thermodésorptions TD [2] et TD [3], les valeurs  $X_{m0}$  sont moins basses que pour la thermodésorption TD [1]. Ceci s’explique par le fait qu’après la deuxième thermodésorption, une nouvelle couche différente de celle désorbée par TD [1] s’est formée. Cette dernière, lors de la thermodésorption TD [2] ne désorbe pas la même quantité de matière. Une autre hypothèse serait qu’une couche chimisorbée ou physisorbée de haute énergie d’activation (oxydation du platine par exemple) se serait formée et ne désorberait plus.

Des valeurs  $X_{m0}$ , on peut alors déterminer le gain de masse de la bande d’étude entre le temps  $t = 0$  et la valeur stabilisée  $\bar{X}_m$  :

- $557(14)$   $\mu\text{g}$  soit  $2,9(0,1)$   $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$  pour TD [1] ;
- $257(19)$   $\mu\text{g}$  soit  $1,3(0,1)$   $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$  pour TD [2] ;
- $451(36)$   $\mu\text{g}$  soit  $2,3(0,2)$   $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$  pour TD [3].

Passons à présent aux termes correctifs et aux incertitudes sur la détermination de l’écart de masse  $X_m$ .

### 10.3.2.3 Corrections et incertitudes sur la détermination de l’écart de masse $X_m$

Les différentes sources d’erreur généralement rencontrées et qui peuvent affecter les résultats de comparaisons sont reportées ci-après. Pour chaque source d’erreur, on donne les moyens permettant soit de les éliminer soit d’en tenir compte dans notre étude. Parmi celles-ci, certaines ne sont pas quantifiables.

### Comparateur de masse

- **Corrections et mode opératoire permettant d'éviter ou de compenser certaines causes :**
  - Justesse : double pesée ;
  - Fidélité : caractéristique de la répétabilité  $\rightarrow 3 \mu\text{g}$  ;
  - Mobilité  $\rightarrow$  augmentation par l'utilisation d'un plateau suspendu ;
  - Dénivellement : remise à zéro effectuée entre chaque série de comparaisons avec une masse en acier inoxydable ;
  - Excentration des masses : contrôle du centrage  $\rightarrow$  des repères circulaires sur le plateau de la balance permettent de centrer au mieux la masse ;
  - Fluage, hystérésis : laisser s'écouler un temps constant pour chaque opération  $\rightarrow$  les données du constructeur donnent une stabilisation de l'ordre de 20 secondes. Nous avons choisi un temps de stabilisation de 30 secondes.
- **Incertitudes :**
  - Exactitude : détermination de l'exactitude de la balance  $\rightarrow \pm 1,5 \times 10^{-6} \%$  de la valeur lue ;
  - Résolution : détermination de l'échelon réel  $\rightarrow 1 \mu\text{g}$  ;
  - Dérive, linéarité : contrôle des conditions ambiantes  $\rightarrow \pm 1,5 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$  ;

### Environnement

- Masse volumique de l'air ;
- Correction et courant d'air : écran, enceinte, régulation en température, commande à distance  $\rightarrow$  régulation en température de la salle blanche à  $\pm 0,2^\circ\text{C}$  ;
- Forces résultantes d'induction magnétique : faible susceptibilité des masses  $\rightarrow$  le platine iridié a une susceptibilité magnétique volumique de  $+2,4 \times 10^{-4}$  ;
- Forces électrostatiques : mise à la terre, tenue en coton pour l'opérateur,...  $\rightarrow$  oui ;
- Vibrations : socle antivibratoire et commande à distance  $\rightarrow$  oui ;
- Poussières : filtrage de l'air et surpression de la salle  $\rightarrow$  oui.

### Méthode

- Méthode de pesage : double pesée ;
- Séquence des pesées : ABAB ou ABBA  $\rightarrow$  **séquence ABBA** dans notre étude ;
- Nombre de séquences : détermination du nombre optimum suivant le niveau de confiance de l'incertitude recherchée  $\rightarrow$  on recherche une répétabilité inférieure à  $3 \mu\text{g}$ .

### Opérateur

- Erreur de lecture : automatisation, informatique, formation et expérience professionnelle de l'opérateur ;
  - Erreur de calcul ;
  - Erreur de manipulation ;
  - Erreur de transcription ;
  - Méconnaissance de la procédure.
- $\rightarrow$  Ces sources d'erreur « opérateur » sont *a priori* maîtrisées.

**Correction différentielle de poussée de l'air** Le but est ici d'estimer la correction différentielle de poussée de l'air sur la différence de masse  $X_m$ .

Pour cela, partons de l'expression de correction différentielle de poussée de l'air. Dans notre cas, en première approximation, on a :

$$C_{da} = \rho_{aA}V_A - \rho_{aB}V_B \quad (10.12)$$

### 10.3. Etude gravimétrique par comparaisons de masse suite à un traitement thermique

En introduisant  $\Delta V = V_A - V_B$  la différence de volume entre la bande de référence (masse A) et la bande d'étude (masse B) et  $\Delta\rho_a = \rho_{aA} - \rho_{aB}$ , la différence de masse volumique de l'air entre les deux bandes, on a :

$$C_{da} = \Delta V \rho_{aB} + V_A \Delta\rho_a \quad (10.13)$$

Cette dernière équation se divise en deux parties : une première qui va tenir compte de la différence de volume entre les deux bandes (masse différente mais on suppose une même masse volumique car les bandes proviennent de la même coulée) ; une seconde qui tient compte de la variation de masse volumique de l'air pendant la comparaison de masse. Sur cette dernière, on n'a pas d'idée précise du signe de la variation.

Nous avons vu que  $\rho_a$  est fonction de quatre grandeurs : la pression, la température, l'humidité relative et le taux de  $\text{CO}_2$  :

$$\rho_a = f(P, T, h_r, x_{\text{CO}_2}) \quad (10.14)$$

On peut donc écrire :

$$d\rho_a = \frac{\partial\rho_a}{\partial P} dP + \frac{\partial\rho_a}{\partial T} dT + \frac{\partial\rho_a}{\partial h_r} dh_r + \frac{\partial\rho_a}{\partial x_{\text{CO}_2}} dx_{\text{CO}_2} \quad (10.15)$$

avec  $\left(\frac{\partial\rho_a}{\partial i}\right)$  les coefficients de sensibilité ( $i = P, T, h_r, x_{\text{CO}_2}$ ).

$$\frac{d\rho_a}{\rho_a} = \frac{1}{\rho_a} \left( \frac{\partial\rho_a}{\partial P} dP + \frac{\partial\rho_a}{\partial T} dT + \frac{\partial\rho_a}{\partial h_r} dh_r + \frac{\partial\rho_a}{\partial x_{\text{CO}_2}} dx_{\text{CO}_2} \right) \quad (10.16)$$

Dans des conditions normales, les coefficients de sensibilité sont données par [Gia82] :

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial\rho_a}{\rho_a}\right)_P &\approx +1 \times 10^{-5} \text{ Pa}^{-1} \partial P; \\ \left(\frac{\partial\rho_a}{\rho_a}\right)_T &\approx -4 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1} \partial T; \\ \left(\frac{\partial\rho_a}{\rho_a}\right)_{h_r} &\approx -9 \times 10^{-3} \partial h_r; \\ \left(\frac{\partial\rho_a}{\rho_a}\right)_{x_{\text{CO}_2}} &\approx +0,4 \partial x_{\text{CO}_2}. \end{aligned}$$

Pour une comparaison de masse d'une durée maximum de 5 min, la variation moyenne observée pour chaque paramètre  $\Delta i$  autour des conditions normales est :

- pour la pression  $P$  :  $\Delta P = 10 \text{ Pa}$  ;
- pour la température  $T$  :  $\Delta T = 0,03 \text{ K}$  ;
- pour l'humidité relative  $h_r$  :  $\Delta h_r = 0,005$  ;
- pour le taux de  $\text{CO}_2$  :  $\Delta x_{\text{CO}_2} = 3 \times 10^{-5}$ .

A partir de l'équation (10.16), on en déduit l'influence de chaque paramètre sur la correction différentielle de poussée de l'air :

- $\pm 1,0 \times 10^{-4} \text{ kg.m}^{-3}$  pour la pression  $P$  ;
- $\pm 1,2 \times 10^{-4} \text{ kg.m}^{-3}$  pour la température  $T$  ;
- $\pm 4,5 \times 10^{-5} \text{ kg.m}^{-3}$  pour l'humidité relative  $h_r$  ;
- $\pm 1,2 \times 10^{-5} \text{ kg.m}^{-3}$  pour le taux de  $\text{CO}_2$ .

Soit  $|\Delta\rho_a| \approx 3,3 \times 10^{-4} \text{ kg.m}^{-3}$  ou  $|\Delta\rho_a| \approx 3,0 \times 10^{-4} \text{ kg.m}^{-3}$  dans les cas extrêmes où les différentes grandeurs ne se compensent pas.



Pour chaque variation  $\Delta i$  autour des conditions normales, on peut en déduire une incertitude  $u_i = \frac{\Delta i}{\sqrt{3}}$  en faisant l'hypothèse que la grandeur  $i$  suit une loi de probabilité rectangulaire.

On donne l'incertitude-type sur  $\rho_a$  par l'application de la loi de composition des incertitudes :

$$u_{\rho_a} = \left[ \left( \frac{\partial \rho_a}{\partial P} \right)_P^2 u_P^2 + \left( \frac{\partial \rho_a}{\partial T} \right)_T^2 u_T^2 + \left( \frac{\partial \rho_a}{\partial h_r} \right)_{h_r}^2 u_{h_r}^2 + \left( \frac{\partial \rho_a}{\partial x_{\text{CO}_2}} \right)_{x_{\text{CO}_2}}^2 u_{x_{\text{CO}_2}}^2 \right]^{1/2} \quad (10.17)$$

Le tableau 10.12 présente le bilan d'incertitudes sur  $\rho_a$  qui nous indique que son incertitude-type relative est de  $1,1 \times 10^{-4}$ .

TAB. 10.12 – Bilan d'incertitudes sur la masse volumique de l'air  $\rho_a$ .

<i>grandeur</i>	$u_i$	<i>coef. sensibilité</i>	$u_{\rho_a}/\rho_a$
pression $P$	6 Pa	$+1 \times 10^{-5} \text{ Pa}^{-1}$	$5,8 \times 10^{-5}$
température $T$	0,02 K	$-4 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$	$6,9 \times 10^{-5}$
humidité relative $h_r$	0,003	$-9 \times 10^{-3}$	$2,6 \times 10^{-5}$
taux de $\text{CO}_2$ $x_{\text{CO}_2}$	$1,7 \times 10^{-5}$	$4 \times 10^{-1}$	$6,9 \times 10^{-6}$
formule CIPM81/91	$6,5 \times 10^{-5}$	1	$6,5 \times 10^{-5}$
<b>incertitude composée</b>			$1,1 \times 10^{-4}$

En prenant la masse volumique standard du platine iridié  $\rho_m = 21\,530 \text{ kg.m}^{-3}$ , la valeur standard de la masse volumique de l'air  $\rho_a = \rho_{aB} = 1,2 \text{ kg.m}^{-3}$  et la valeur moyenne  $\bar{X}_m$  déterminée au cours des différentes comparaisons, on calcule  $\Delta V = -3,2 \times 10^{-9} \text{ m}^3$ .

Finalement,  $C_{da}$  varie entre  $-2,3 \mu\text{g}$  et  $-5,2 \mu\text{g}$ .

**Incertitude sur la détermination de la masse** L'incertitude-type sur la détermination de la différence de masse entre la masse de référence et la masse d'étude pour une séquence ABBA est donnée par :

$$u(X_m) = \frac{1}{2} \sqrt{u^2(X_1) + u^2(X_2) + u^2(X_3) + u^2(X_4)} \quad (10.18)$$

Les incertitudes-types  $u(X_1)$ ,  $u(X_2)$ ,  $u(X_3)$  et  $u(X_4)$  sont déterminées à partir des différentes pesées de la balance. On suppose que  $u(X_1) = u(X_4) = u_A$  car les variations de masse de la bande de référence (masse A) sont négligeables. On fait la même hypothèse pour la bande d'étude (masse B) avec  $u(X_2) = u(X_3) = u_B$ .

Les différentes causes d'incertitudes sont reportées dans les tableaux 10.13 et 10.14 correspondant respectivement aux incertitudes-types composées de  $u_A$  et de  $u_B$ . Les bilans d'incertitudes nous permettent de conclure que  $u_A = u_B$ .

Finalement, l'incertitude-type  $u(X_m)$  vaut  $3 \mu\text{g}$  (principalement une incertitude de répétabilité). Il faut tout de même considérer que cette incertitude est sous-estimée (principalement l'incertitude  $u_B$ ) dans les dix premières comparaisons suivant la mise à l'air de la bande d'étude (masse B). Pour estimer l'incertitude de ces dix premières comparaisons, utilisons le modèle adopté pour déterminer la valeur  $X_{m0}$ .

Rappelons que ce modèle est de la forme  $X_m = Ae^{Bt} + C$ . On en déduit donc  $u(X_m)_{\text{modele}}$  l'incertitude-type sur  $X_m$  :

$$u(X_m)_{\text{modele}} = \left[ e^{2Bt} (u_A^2 + A^2 B^2 u_B^2 + A^2 t^2 u_t^2) + u_C^2 \right]^{1/2} \quad (10.19)$$

TAB. 10.13 – Bilan d’incertitudes sur la détermination de la masse de la bande de référence (masse A).

	<i>Incertitude (μg) estimée par une méthode de</i>	
	<i>Type A</i>	<i>Type B</i>
<b>Comparateur de masse 100 g</b>		
- Répétabilité des mesures	<b>3</b>	-
- Résolution 1 μg	-	<b>0,03</b>
- Exactitude ± 0,00015% (X <sub>1</sub> et X <sub>4</sub> )	-	<b>0,01</b>
- Zéro balance	-	<b>0</b>
- Dérive ± 1,5 10 <sup>-6</sup> /°C	-	<b>0,006</b>
- Linéarité ± 8 μg (pleine échelle)	-	<b>0</b>
<b>Contribution</b>	<b>3</b>	<b>0,03</b>
<b>Incertitude-type composée u<sub>A</sub></b>	<b>3,0</b>	

TAB. 10.14 – Bilan d’incertitudes sur la détermination de la masse de la bande d’étude (masse B).

	<i>Incertitude (μg) estimée par une méthode de</i>	
	<i>Type A</i>	<i>Type B</i>
<b>Balance 100 g</b>		
- Répétabilité	<b>3</b>	-
- Résolution 1 μg	-	<b>0,03</b>
- Exactitude ± 0,00015% (X <sub>2</sub> et X <sub>3</sub> )	-	<b>0,05</b>
- Zéro de la balance	-	<b>0</b>
- Dérive ± 1,5 10 <sup>-6</sup> /°C	-	<b>0,024</b>
- Linéarité ± 8 μg (pleine échelle)	-	<b>0</b>
<b>Contribution</b>	<b>3</b>	<b>0,06</b>
<b>Incertitude-type composée u<sub>B</sub></b>	<b>3,0</b>	

avec  $u_A$ ,  $u_B$ ,  $u_C$  et  $u_t$  les incertitudes-types respectives de A, B, C et  $t$ . Les différents termes de corrélation sont supposés nuls.

On peut donc déterminer l’incertitude  $u(X_m)_{\text{modele}}$  à chaque instant  $t$ . Celle-ci diminue lorsque  $t$  augmente jusqu’à atteindre une incertitude minimum lorsque l’on se trouve dans la partie linéaire du modèle c’est-à-dire pour une valeur stable de l’écart de masse  $X_m$  (valeur de  $X_m$  après les dix premières comparaisons).

Par exemple, on a  $u(X_{m0})$  l’incertitude-type sur la valeur de l’écart de masse  $X_{m0}$  à l’instant  $t = 0$  :

$$u(X_{m0}) = [(u_A^2 + A^2 B^2 u_B^2) + u_C^2]^{1/2} \quad (10.20)$$

Selon les thermodésorptions, l’incertitude-type relative est de :

- 0,02% pour TD [1] ;
- 0,03% pour TD [2] ;
- 0,05% pour TD [3].

### 10.3.2.4 Interprétation des résultats

La littérature donne peu d'information sur l'évolution de masse après une thermodésorption sous vide. Seule Plassa [Pla89] [CBP97] indique qu'une surface propre (c'est-à-dire générée dans l'ultra-vide) se recouvre complètement d'une couche de gaz adsorbé en moins d'une seconde à la pression atmosphérique pour un étalon de masse de 1 kg en platine iridié, on a donc une variation de masse inférieure à  $0,02 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$  due à l'adsorption d'une monocouche d'eau correspondant à une variation de masse de près de  $1,5 \mu\text{g}$ . Cependant, l'adsorption ne se limite pas à une monocouche mais continue dans le temps jusqu'à une centaine de couches. Récemment, par ellipsométrie, une épaisseur de  $0,14 \text{ nm}$  a été déterminée par Picard [PF04].

D'autre part, l'épaisseur théorique d'une monocouche d'eau sur une surface homogène est de  $0,31 \text{ nm}$ . Cette épaisseur est équivalente à  $0,031 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Les valeurs expérimentales sont généralement inférieures car les surfaces ne sont pas parfaitement homogènes.

De ces données théoriques et expérimentales, on peut donc estimer le nombre de couches d'eau adsorbées comme indiqué dans le tableau 10.15. Le nombre de couches d'eau est calculé à partir de la valeur théorique ( $0,031 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) qui suppose que l'eau recouvre la surface de manière homogène et à partir de la valeur expérimentale ( $0,02 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ ). Ce calcul suppose que l'eau est le principal composé à s'adsorber sur la surface de la masse pendant les premières heures après sa remise à l'air.

TAB. 10.15 – Masse adsorbée  $m_{\text{ads}}$  sur une surface de  $189 \text{ cm}^2$ , Masse adsorbée par unité de surface  $m_{\text{surfactive}}$  et nombre de couches d'eau adsorbées après thermodésorption sous vide (TD).

	$m_{\text{ads}}$ ( $\mu\text{g}$ )	$m_{\text{surfactive}}$ ( $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	Nombre couches eau	
			théorique	exp.
TD [1]	557 (14)	2,9 (0,1)	95 (2)	147 (4)
TD [2]	257 (19)	1,4 (0,1)	44 (3)	68 (5)
TD [3]	451 (36)	2,4 (0,2)	77 (6)	119 (10)

Pour une surface que l'on peut considérer comme propre avant sa remise à l'air suite à une thermodésorption sous vide, on a une centaine de couches d'eau adsorbées par cette surface si on suppose un film homogène d'eau sur la surface.

**Comparaison des résultats avec d'autres types de nettoyage** Contrairement aux autres nettoyages (BIPM, UV/ozone, bain ultrasonique), la thermodésorption n'apporte pas de matière : il n'y a uniquement que de la désorption (donc perte de masse). Au contraire, les autres nettoyages cités réduisent au minimum les différents contaminants mais forment d'autres types de composées (des oxydes par exemple). Cumpson et Shea [CS96] estiment que la couche formée par un nettoyage UV/ozone sur un platine iridié usiné à l'outil diamant est d'environ  $4 \mu\text{g}$  pour une surface de contamination de  $100 \text{ cm}^2$ . Pour le nettoyage/lavage BIPM celle-ci est de  $6 \mu\text{g}$ .

Pour tous les nettoyages, il est relativement difficile d'estimer le gain de masse quelques minutes après le nettoyage. Celui-ci étant évidemment lié aux conditions de nettoyage et aux instruments utilisés.

Au bout de six mois d'exposition, le gain de masse d'un étalon de 1 kg pour un nettoyage au bain ultrasonique aux alcools et un nettoyage au jet de vapeur d'eau est respectivement de  $16 \mu\text{g}$  et  $24 \mu\text{g}$  [IUH<sup>+</sup>93]. Enfin, pour un nettoyage/lavage BIPM, il est de l'ordre de  $4 \mu\text{g}$ .

Dans notre cas, le temps d'étude ne dépassant pas un mois, nos résultats ne sont pas comparables. Cependant, il est certain que pour une surface équivalente à un étalon de masse de 1 kg, le gain de

masse supplémentaire ne pourra excéder une centaine de microgrammes. Ceci correspondant à la différence de masse entre l'état initial (bande saturée en alcool) et l'état après une thermodésorption.

#### 10.3.2.5 Conclusion

Les instruments ainsi que la méthode de mesure utilisés montrent une bonne sensibilité à une variation de masse malgré quelques fluctuations entre les comparaisons. Le protocole utilisé permet de mettre en place très rapidement une comparaison.

De plus, il semble que les fluctuations observées sur l'évolution des écarts de masse pourraient être dues à l'influence du flux laminaire sur la stabilité du comparateur de masse. Cette étude gravimétrique sera à nouveau effectuée selon le même protocole mais en l'absence de flux laminaire afin de vérifier si cela atténue ou supprime les fluctuations parasites.

Le nettoyage des masses par thermodésorption semble d'une redoutable efficacité. D'autre part, il semble plus simple de contrôler ce nettoyage en comparaison à un nettoyage/lavage BIPM. Le seul et unique inconvénient réside dans la température maximum applicable pour ne pas modifier la structure de l'alliage.

## 10.4 Nature et profondeur des contaminants de surface

### 10.4.1 Introduction

Comme nous l'avons vu, l'évolution d'une masse est principalement due aux contaminants de surface. Pour une meilleure connaissance de cette évolution, il est préférable de connaître la nature et la profondeur de ces contaminants sur la surface afin de mieux adapter les conditions de conservation et la méthode de nettoyage des étalons de masses. A titre d'exemple, on citera une étude de Cumpson et Shea qui [CS94] montre une contamination par le mercure (stockage à proximité de mercure, contamination pendant la manufacture) qui n'est pas éliminée par un nettoyage/lavage BIPM. La spectrométrie de masse des ions secondaires par temps de vol (ToF-SIMS) est par exemple un excellent outil au même titre que l'XPS ou l'AES pour caractériser la nature et la profondeur des contaminants de surface.

### 10.4.2 Présentation de l'étude

Par ces études, on recherche non seulement la nature et la profondeur des contaminants qui ont été éliminés par différents nettoyages mais aussi ceux qui viennent s'adsorber à la suite de ces mêmes nettoyages. Ainsi, l'observation de la stabilité de la masse est également possible. Les méthodes de nettoyage que nous avons choisies sont le nettoyage/lavage BIPM et le nettoyage UV/Ozone (précisé par Cumpson et Seah [CS96] pour le nettoyage des étalons de masse). Pour rappel, ce dernier est une procédure d'élimination de la contamination de surface de carbone par une exposition aux ultraviolets avec de l'ozone à température et pression ambiante provoquant une oxydation photochimique.

Cette étude a été réalisée avec la collaboration de Jukka Lausmaa [SLTH03] du département Chemistry and Materials Technology ainsi que de Leslie Pendrill et Ulf Jacobsson du département Metrology du laboratoire suédois SP (Swedish National Testing and Research Institute).

### 10.4.3 Échantillons d'étude et préparation des échantillons

#### 10.4.3.1 Etude préliminaire : étude de rugosité

L'étude porte sur 15 échantillons en platine iridié de dimensions ( $10 \times 10 \times 0,5$ ) mm. Les 15 échantillons ont été numérotés (du numéro 01 au numéro 15) sur une de leur face. L'autre face a été polie selon la technique habituelle de finition. Afin de réaliser au mieux ce polissage, ce lot de 15 échantillons a été partagé en deux lots (lot de 7 et 8 échantillons). Chaque échantillon a été collé sur l'une des faces planes d'une ébauche d'étalon de masse afin d'avoir un polissage aussi proche que possible de celui d'un étalon de masse. Le polissage des échantillons a eu lieu en juin 2003. Dans l'attente des mesures, les échantillons ont été placés dans du papier optique.

**Choix des sites d'analyse** Pour chaque échantillon, trois sites de coordonnées  $(x;y)$  ont été étudiés (cf. figure 10.38) :

- site  $(0;0)$  ;
- site  $(-2,5;0)$  ;
- site  $(+2,5;0)$ .

Le choix de trois sites est suffisant, en raison de la surface à analyser ( $100 \text{ mm}^2$ ). Les mesures ont été effectuées sur 14 échantillons. Le 15ème (échantillon 05) avait été envoyé au SP pour une étude préliminaire au mois de juillet 2003.

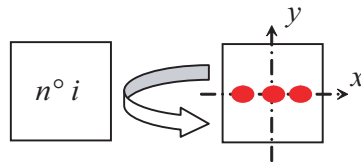


FIG. 10.38 – Choix des sites d'analyse pour les études de surface en ToF-SIMS.

**Résultats sur la rugosité des échantillons** La figure 10.39 présente la  $dsp$  moyenne de l'ensemble du lot d'échantillons ainsi que les densités spectrales de puissance présentant une amplitude la plus forte (SP2 pour l'échantillon 02) et celle présentant l'amplitude la plus faible (SP5 pour l'échantillon 05).

Les résultats moyens (hauteurs quadratiques  $\delta$  et longueurs de corrélation  $\sigma$  obtenus sur trois domaines de fréquence spatiale) pour l'ensemble du lot de 14 échantillons étudiés sont :

$$\begin{aligned} \delta_C &= 2,3(0,1) & \sigma_C &= 145(3) \\ \delta_M &= 2,4(0,1) & \sigma_M &= 458(14) \\ \delta_L &= 3,0(0,1) & \sigma_L &= 1040(38) \\ \delta &= 4,7(0,3) \\ & \text{(Résultats en nm)} \end{aligned}$$

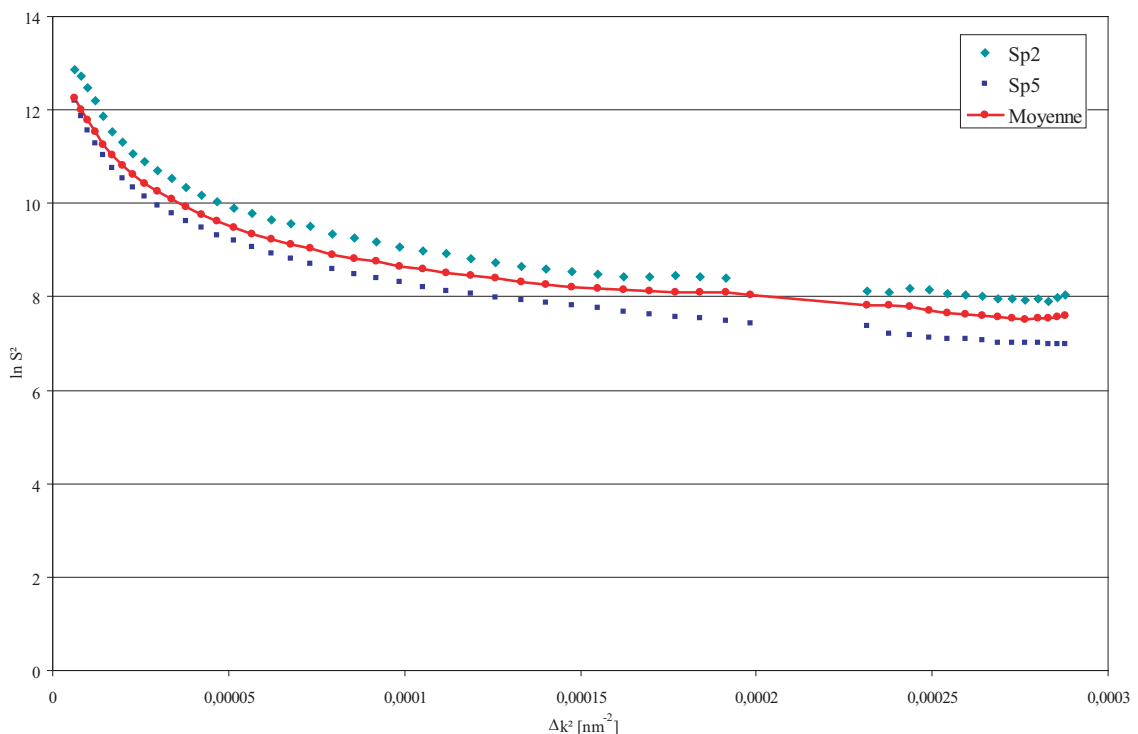


FIG. 10.39 –  $Dsp$  moyennes de l'ensemble des échantillons pour les études ToF-SIMS.  $dsp$  SP2 (échantillon 02) pour l'amplitude la plus élevée et  $dsp$  Sp5 (échantillon 05) pour l'amplitude la plus faible du lot d'échantillons.

Sur la figure 10.40 qui présente les valeurs moyennes de rugosité pour chacun des échantillons dans la fenêtre spatiale accessible, les échantillons 01, 02 et 07 présentent une rugosité supérieure aux autres. L'échantillon 02 a une rayure très importante sur la majeure partie ce qui explique sa valeur

de rugosité.

De cette étude de rugosité, on peut conclure que nous avons un lot d'échantillons plutôt homogène avec des valeurs de hauteur quadratique moyenne de même ordre de grandeur que celles observées sur les étalons de masse en platine iridié polis avec cette même technique.

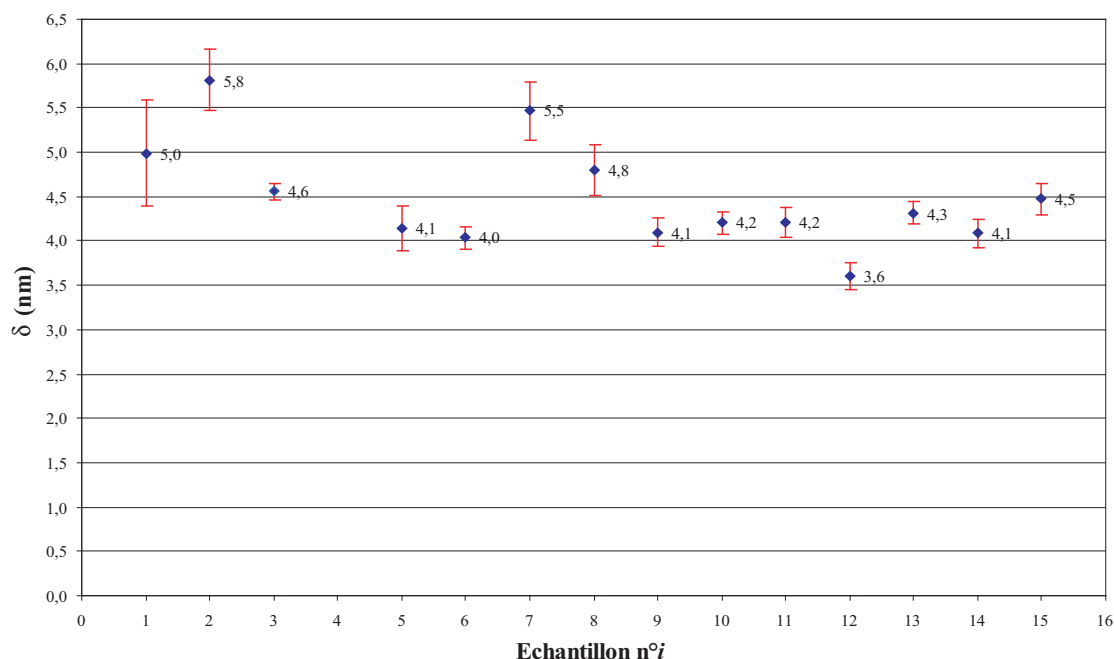


FIG. 10.40 – Hauteurs quadratiques moyennes pour chaque échantillon des études ToF-SIMS.

## 10.4.4 Etude de la surface par ToF-SIMS au SP

### 10.4.4.1 Protocole expérimental

Le dernier nettoyage en date sur les 15 échantillons est un nettoyage aux alcools. Afin de limiter au maximum la contamination lors du transport des échantillons vers la Suède (avion), nous avons décidé d'appliquer le protocole expérimental sur place (nettoyage par différentes méthodes). Parmi les quinze échantillons, six ont été sélectionnés sur un critère visuel et rugosimétrique pour des analyses ToF-SIMS et ont été regroupés ainsi :

- **2 échantillons - non traités - [échantillons 02 et 07]** : ces deux échantillons n'ont **pas** subi de **nettoyage** hormis celui effectué juste après le polissage (nettoyage à l'éthanol) ;
- **2 échantillons** ayant subi un **nettoyage/lavage BIPM [échantillons 05 et 06]** ;
- **2 échantillons** ayant subi un **nettoyage UV/Ozone [échantillons 01 et 03]** : Nettoyage pendant 20 min (temps suffisant pour éliminer une grande majorité des contaminants dans une boîte d'aluminium logeant une lampe au mercure, produisant la lumière ultraviolet à 181 nm (production d'ozone) et à 254 nm. Cumpson et Seah [CS96] ont largement étudié les mécanismes chimiques de ce nettoyage.

Les principaux critères de choix des sites d'analyse sont :

- zone centrale de l'échantillon pour garantir une certaine homogénéité de l'état de surface ;
- quelques défauts de surface : arrachements de matière, rayures et autres types de défauts.

Les échantillons ont été analysés à trois occasions. La première analyse a été faite moins de deux heures après le nettoyage. Ensuite, un échantillon de chaque nettoyage (non traité, BIPM et

UV/ozone) a été stocké dans un dessiccateur, l'autre moitié a été posée sous la hotte du laboratoire sous flux laminaire (cf. tableau 10.16 pour la répartition des échantillons).

TAB. 10.16 – Description du protocole expérimental pour les études en ToF-SIMS.

Nettoyage	Echantillon	Dessiccateur	Hotte
Non traité	[02] et [07]	Ech. [02]	Ech. [07]
BIPM	[05] et [06]	Ech. [06]	Ech. [05]
UV/Ozone	[01] et [03]	Ech. [01]	Ech. [03]

Au bout de 34 heures de stockage, une nouvelle analyse a été réalisée. Après cette deuxième analyse, tous les échantillons ont été placés dans un récipient en verre propre et stockés dans le laboratoire des masses du SP pendant 84 jours puis de nouveau analysés. Les caractéristiques de cette salle sont :

- pour la température :  $20,0 \pm 0,5^\circ\text{C}$  ;
- pour l'humidité relative :  $50 \pm 5\%$  ;
- pour le taux de  $\text{CO}_2$  mesuré fin 2002 :  $(448 \pm 25) \times 10^{-6}$ .

Pour chaque série de mesures, deux sites par échantillon ont été analysés et photographiés. A cet effet, le tableau 10.17 résume les différentes analyses réalisées sur les six échantillons en platine iridié. A noter qu'il n'a pas été possible de réaliser un stockage sous vide primaire en raison de l'indisponibilité du matériel.

TAB. 10.17 – Analyses réalisées par le ToF-SIMS sur 6 échantillons en Pt-Ir.

	Spectroscopie	Microscopie	Profil de profondeur
2 heures après le nettoyage	Spectres de masse positifs et négatifs sur 2 sites	Images ioniques positives et négatives sur 2 sites	Non réalisé
Après 34 heures de stockage	Spectres de masse positifs et négatifs sur 2 sites	Images ioniques positives et négatives sur 2 sites	Profils de profondeur positifs et négatifs sur 1 site
Après 84 jours de stockage	Spectres de masse positifs et négatifs sur 2 sites	Images ioniques positives et négatives sur 2 sites	Profils de profondeur positifs et négatifs sur 1 site

Les spectres de masse ont été acquis (temps d'acquisition de 150 s) en utilisant des ions primaires  $\text{Ga}^+$  (25 keV) avec un courant moyen de 0,8 pA. Les spectres de masses des ions secondaires positifs et négatifs sont mesurés séparément pour un même site analysé d'une surface de  $(500 \times 500)\mu\text{m}^2$ . Les pics les plus intenses ainsi que les pics les plus représentatifs de la surface sont normalisés soit par rapport à l'intensité totale des ions soit par rapport à l'intensité du pic du principal isotope du Pt ( $^{195}\text{Pt}$ ). Ceci permet de faciliter la comparaison entre les différents sites et échantillons. De plus, pendant l'acquisition des spectres de masse, toutes les données sont stockées dans un fichier qui contient l'image de la zone analysée divisée en  $128 \times 128$  pixels. Chaque pixel contient un spectre de masse complet, ce qui permet par exemple de construire une cartographie chimique de la surface. Les mesures pour le profil de profondeur utilisent des ions primaires  $\text{Ar}^+$  (1 keV) avec un courant moyen de 5,6 nA. La surface analysée est de  $(50 \times 50)\text{mm}^2$ .



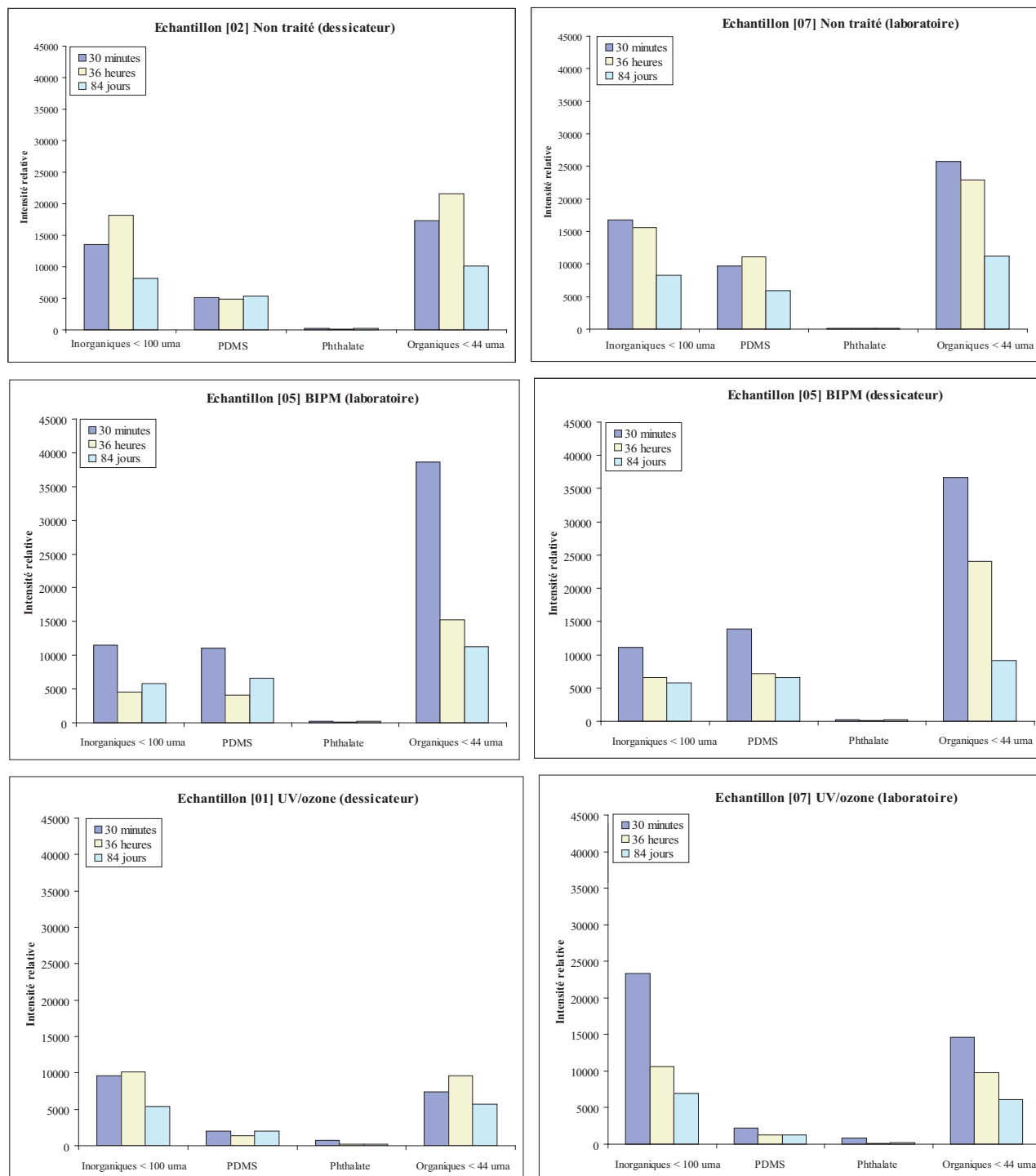


FIG. 10.41 – Histogrammes des ions positifs : ions organiques et ions inorganiques en fonction du temps.

### 10.4.4.2 Résultats

**Spectres de masse** Les spectres de masse sont généralement difficiles à interpréter mais donnent en comparaison à d'autres spectres une première approche des résultats. On trouvera ces spectres en annexe D.

**Histogrammes comparatifs** Tous les histogrammes présentés ci-dessous sont normalisés par rapport au platine ( $^{195}\text{Pt}$ ). Le lecteur gardera à l'esprit que lors de comparaisons des intensités relatives de chaque espèce d'ions, il faut tenir compte que les sensibilités de détection varient entre chaque élément. Celle-ci est particulièrement élevée pour les métaux alcalins (le lithium (Li) le sodium (Na) et le potassium (K)) et le calcium (Ca)). Enfin, pour ne pas surcharger les graphiques, seul un des deux points de mesures est représenté puisque l'intensité détectée, dans la quasi totalité des cas, est identique.

**i. Comparatif ions organiques/ions inorganiques pour chaque échantillon en fonction du temps.** La figure 10.41 présente des histogrammes montrant l'évolution des contaminants organiques (inférieures à 44 uma) et inorganiques (inférieures à 100 uma) selon le nettoyage appliqué. Ces histogrammes donnent une première idée de l'effet de chaque nettoyage.

Parmi les composés organiques, on note la présence de deux polymères que l'on trouve généralement dans les matières plastiques : le polydiméthyl siloxane (PDMS, figure 10.42) et du DEHP (phtalate de bis(2-éthylhexyle)). Le DEHP et le PDMS sont essentiellement utilisés comme plastifiant pour les matières plastiques et élastomères. Le DEHP est en particulier, le plastifiant le plus largement utilisé pour le polychlorure de vinyle (soit le PVC). Les contaminations étant antérieures aux nettoyages réalisés en Suède, elle ne peut provenir que de l'emballage des échantillons (papier optique ou encore boîte de transport). Malgré un frottement énergétique de la surface, le nettoyage/lavage BIPM ne permet pas d'éliminer totalement chacun des deux composés montrant ainsi son inefficacité vis-à-vis de ce type de contaminants. Seul le nettoyage UV/Ozone permet l'élimination d'une grande part de PDMS mais en aucun cas du DEHP.

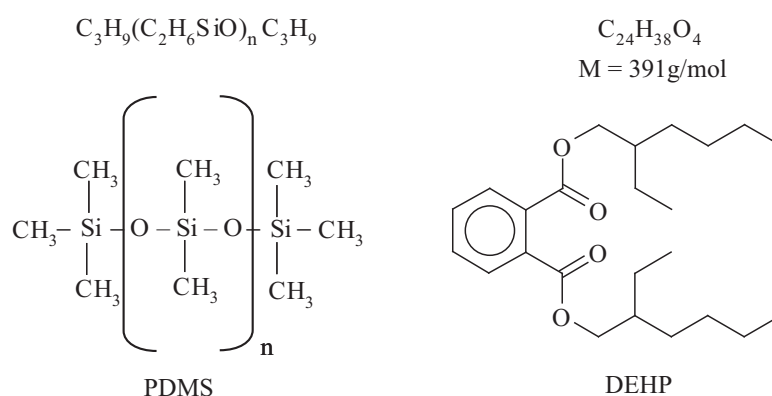


FIG. 10.42 – Formules développées du polydiméthyl siloxane (PDMS) et du phtalate de bis(2-éthylhexyle) (DEHP).

Comme attendu, le nettoyage/lavage BIPM contamine de manière importante la surface de composés organiques (augmentation de près de 50%). Cette contamination semble instable puisque l'on observe une diminution de celle-ci au cours du temps. Au contraire, sur les composés inorganiques, le nettoyage/lavage BIPM est relativement efficace (diminution d'environ 10%).

Pour le nettoyage UV/ozone, l'effet est à l'opposé à celui du nettoyage/lavage BIPM : il est efficace sur les matières organiques mais en apparence très peu efficace sur les matières inorganiques.

Regardons à présent les figures 10.43, 10.44 et 10.45. Celles-ci détaillent les composés organiques et inorganiques représentatifs de la contamination de la surface.

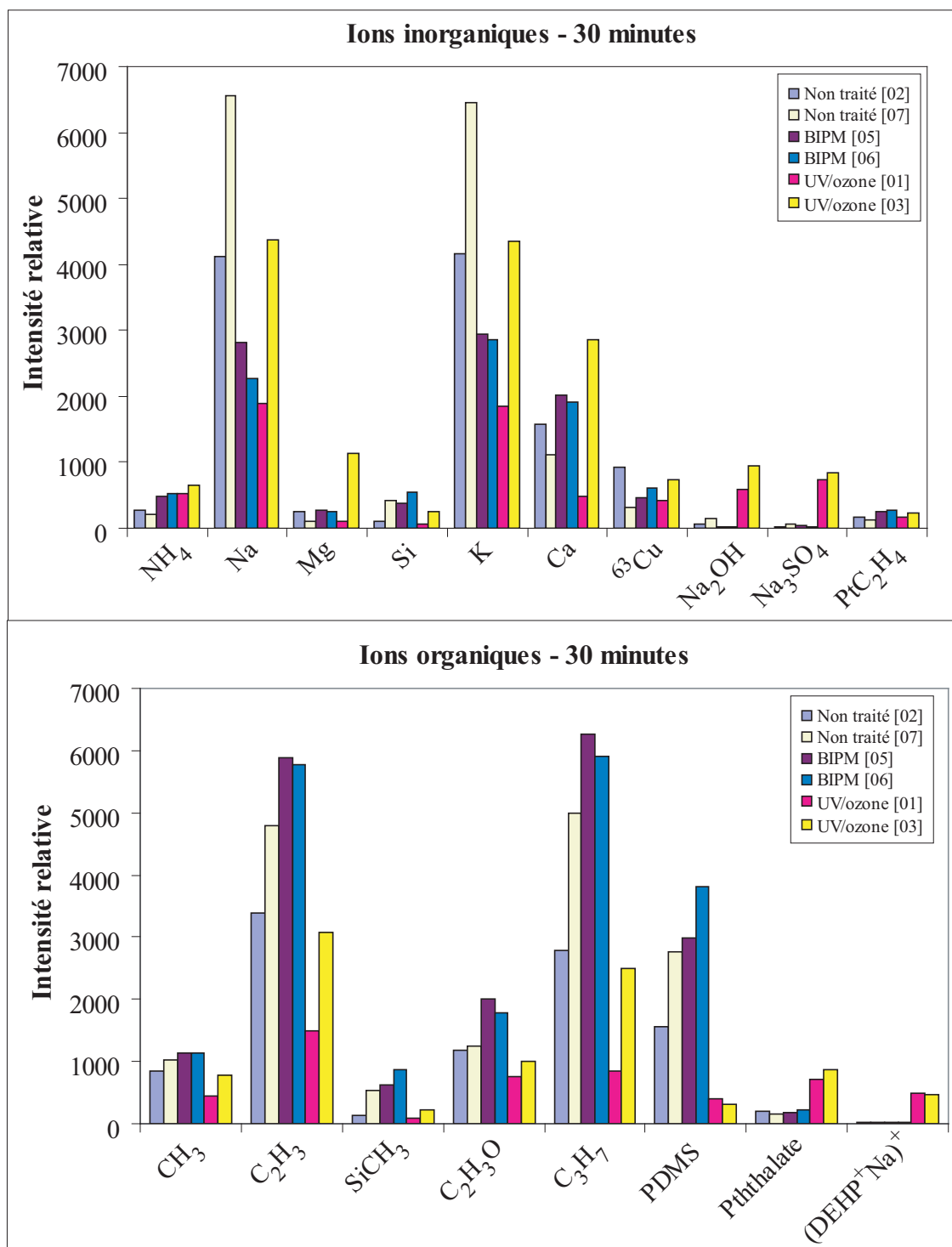


FIG. 10.43 – Histogrammes comparatifs : ions organiques et ions inorganiques 30 minutes après le nettoyage.

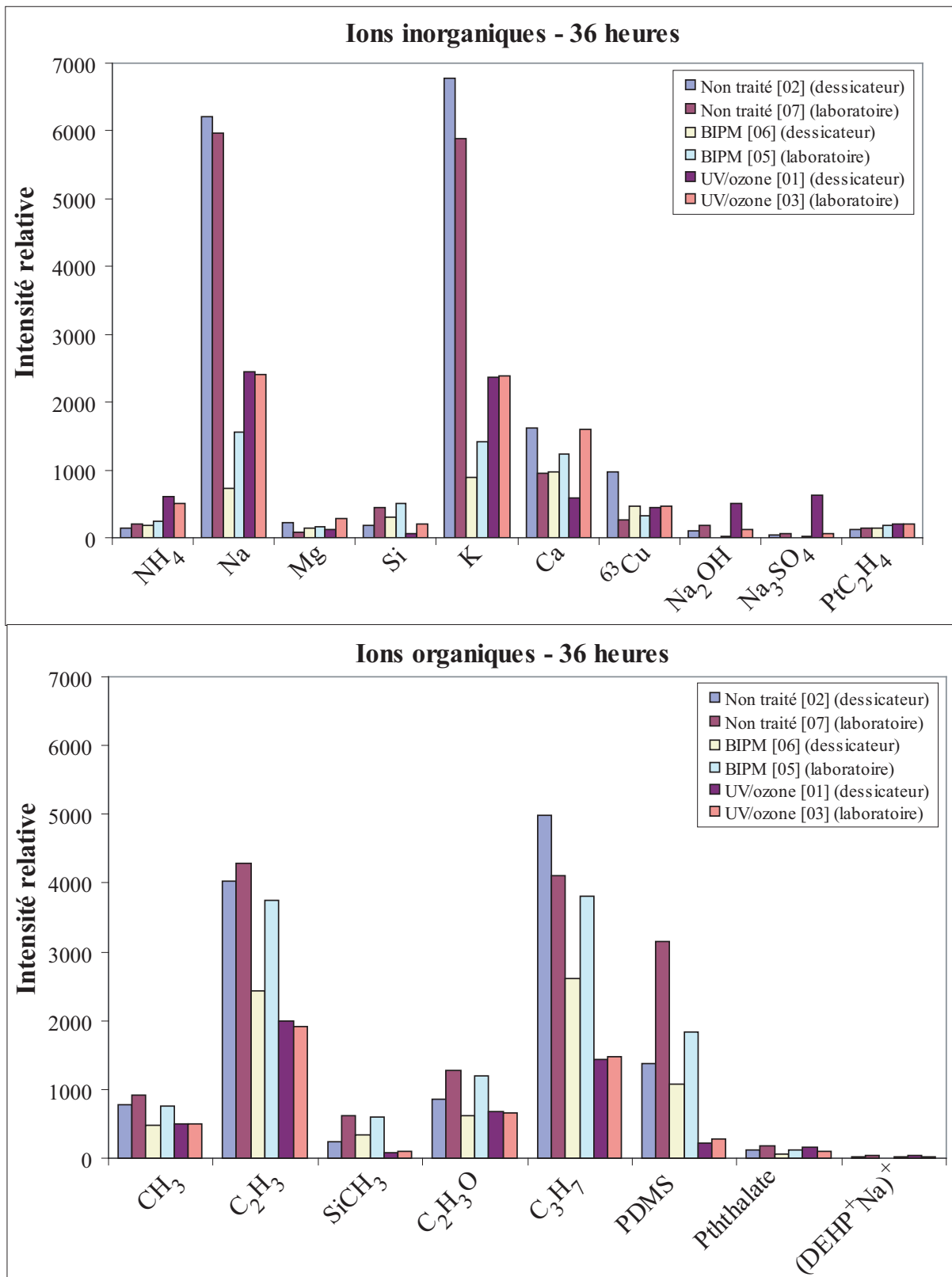


FIG. 10.44 – Histogrammes comparatifs : ions organiques et ions inorganiques 36 heures après le nettoyage.

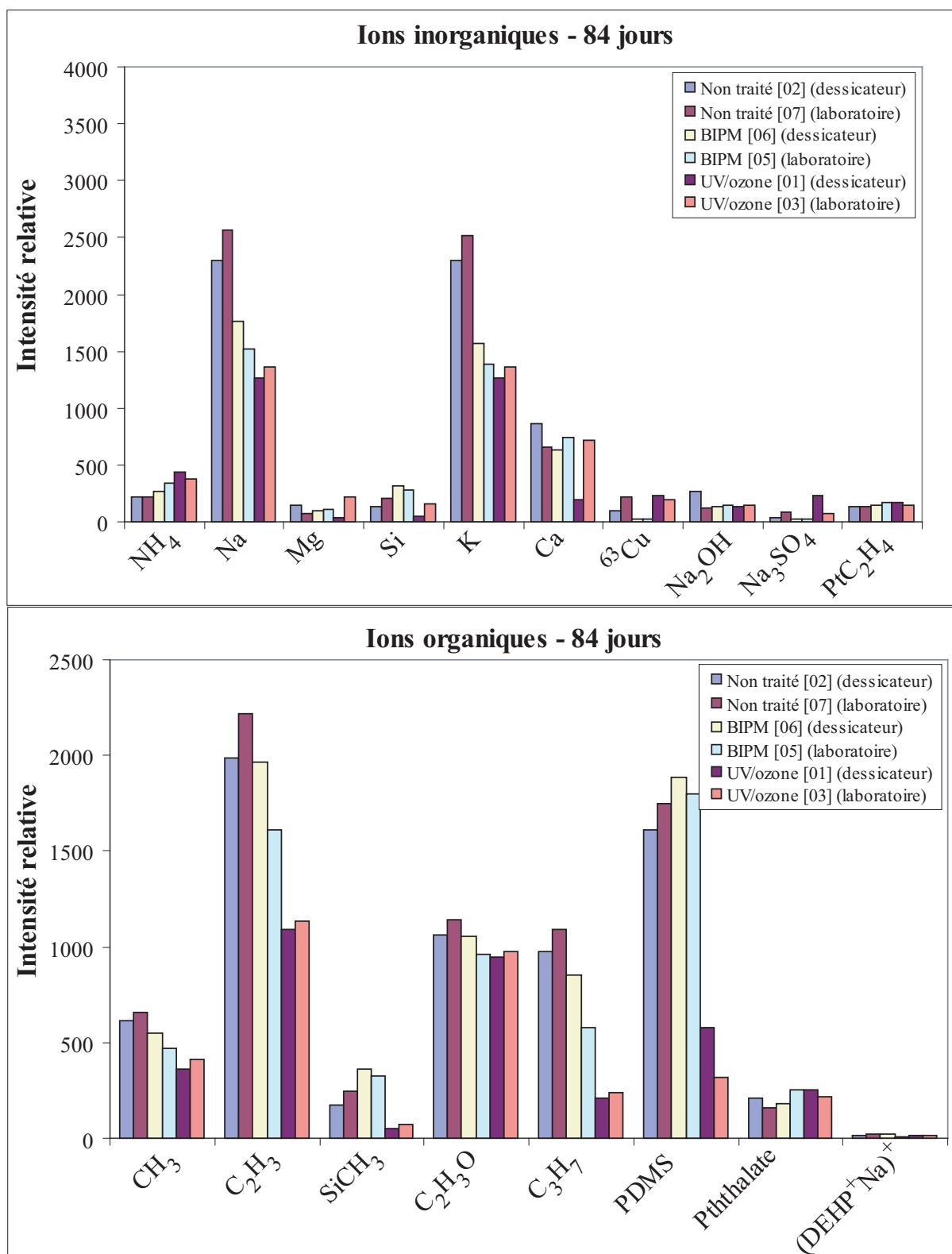


FIG. 10.45 – Histogrammes comparatifs : ions organiques et ions inorganiques 84 jours après le nettoyage.

**ii. Ions inorganiques** De manière générale, on observe une similitude de comportement entre le sodium (Na) et le potassium (K). C'est d'ailleurs pour ces deux ions que les nettoyages BIPM et UV/ozone sont conjointement efficaces. On note aussi la présence de fer (Fe), de lithium (Li) et d'aluminium (Al) pour lesquels uniquement le nettoyage/lavage BIPM est efficace. Avec d'autres composés inorganiques comme l'ammoniac ( $\text{NH}_4$ ), le magnésium (Mg) et le calcium (Ca), ces nettoyages sont sans effet puisque l'on constate une augmentation. C'est d'autant plus remarquable avec les espèces ioniques du type  $\text{PtC}_2\text{H}_4$ ,  $\text{PtC}_3\text{H}_6$ ,  $\text{PtH}_2\text{O}$  ou  $\text{IrH}_2\text{O}$  qui se sont sans doute formées lors du nettoyage ultrasonique ou lors du polissage.

La présence de silicium (Si) ou encore de SiOH peut s'expliquer par l'utilisation de feuilles de carbure de silicium lors du prépolissage des échantillons.

Lors du nettoyage UV/Ozone, il se forme des espèces oxydées ou hydroxydées telles que  $\text{SO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{OH}$ ,  $\text{Na}_3\text{SO}_4$  ou encore NaOH. La quantité de ces molécules diminue en extrême surface sauf pour l'échantillon ayant passé 36 heures dans le dessiccateur.

**iii. Ions organiques** La contamination par le nettoyage/lavage BIPM est principalement composée de molécules carbonées ou hydrocarbonées (fragments de l'éthanol et de l'éther éthylique) : ions  $\text{C}_2\text{H}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$  ou encore  $\text{C}_3\text{H}_7$ . De manière générale, ce sont des ions du type  $\text{C}_x\text{H}_y$  ou  $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}$ . On note que certains ions hydrocarbonés sont déjà présents sur les échantillons non traités (lubrifiant de polissage, nettoyage au bain ultrasonique avec de l'éthanol et stockage dans l'air). Au bout de 36 heures, on note une diminution significative de cette contamination. Elle est confirmée au bout de 84 jours ce qui laisse supposer qu'un autre type de contaminant a recouvert cette couche hydrocarbonée. C'est sans doute une couche d'eau.

Le nettoyage UV/ozone élimine en grande partie toutes les espèces carbonées ou hydrocarbonées dans le cas du nettoyage BIPM et ceci de manière efficace. Néanmoins, ce nettoyage révèle d'autres types de contaminations organiques comme le  $(\text{DEHP}^+)\text{Na}^+$  ou le phtalate 149. Pour ce dernier, déjà observé sur les autres échantillons, on peut supposer que ce contaminant fait parti des couches plus profondes de la surface. Trente-six heures après le nettoyage, on revient à un niveau de contamination équivalant aux quatre autres échantillons.

Terminons notre analyse en discutant sur le choix de séparer, pendant 36 heures, notre lot d'échantillons en deux lieux de stockage (air du laboratoire et dessiccateur). Celui-ci se révèle non concluant puisqu'il n'y a pas de différence significative observée. Un temps de stockage insuffisant en est sans doute la principale cause. De même, à l'heure actuelle, on ne peut juger efficacement de la stabilité de la masse selon le nettoyage opéré.

**iv. Conclusion sur les histogrammes comparatifs** Une étude semblable sur des échantillons usinés à l'outil diamant et nettoyés par la méthode du BIPM a été menée en 1998 par Chakraborty *et al.* [CLW98] [SCD98]. Celle-ci confirme nos observations sur une contamination par des composés carbonés et hydrocarbonés du type  $\text{C}_x\text{H}_y$ ,  $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}$ . Par contre, nos résultats divergent sur le potassium, le magnésium. En effet, Chakraborty constate plutôt une augmentation de magnésium, de potassium et de calcium.

Cumpson et Seah [CS94] ont montré une contamination par le mercure provenant de l'environnement que nous n'avons pas observé.

La présence de composés tels que le magnésium, le sodium, le fer, le silicium ou le calcium peut avoir plusieurs origines : l'usinage, le polissage ou encore les impuretés des solvants de nettoyage.

L'une des principales innovations de ces dernières années sur le ToF-SIMS est la possibilité de visualiser la composition chimique d'une surface par le biais d'une cartographie ionique. Elle permet de compléter les informations des spectres de masse.

## Cartographies ioniques

**i. Présentation** Les différentes cartographies ioniques présentées dans ce document mettent en évidence la localisation de chaque ion détecté sur la surface analysée. Ces cartographies, une par nettoyage, se composent :

- d’une image optique de la zone analysée avant analyse (vidéo) ;
- d’une image ionique de la totalité des ions secondaires détectés (ion total) ;
- une sélection représentative de la surface par différents ions.

**ii. Résultats et interprétation** Nous présentons uniquement les résultats d’analyse 36 heures après le nettoyage car on peut juger de l’effet du nettoyage sur une surface devenant de plus en plus stable. Les zones les plus claires des images indiquent la présence de l’ion considéré (au contraire les zones sombres indiquent une absence).

En observant les trois cartographies ioniques des figures 10.46, 10.47 et 10.48, nous confirmons la spécificité du nettoyage/lavage BIPM et du nettoyage UV/ozone. De plus, nous remarquons que les défauts de surface jouent un rôle prépondérant sur la qualité du nettoyage opéré. Ceci est clairement visible pour les arrachements de matière puisque selon le composé considéré, une présence accrue de ce composé est observable montrant que dans certains cas le nettoyage n’est pas assez efficace. Pour des défauts de surface, comme par exemple des rayures, l’influence est moindre (voir par exemple  $C_3H_5$  ou encore les images « ion total » de la figure 10.46). Il n’est donc pas évident de conclure à une instabilité de la masse due à des rayures peu profondes sur la surface.

Le détail de chacun des nettoyages montre que le nettoyage/lavage BIPM apporte le plus de modifications à la surface. Le cas le plus flagrant est celui du  $C_3H_3$  (figure 10.47). De plus, le nettoyage laisse apparaître quelques « tâches » qui laisse entendre que ce nettoyage n’est pas homogène. Ceci n’est pas dû à des arrachements de matière ou à de grosses rayures puisque l’image optique ne le montre pas. Cette inhomogénéité ne peut donc être causée que par la rugosité de l’échantillon. En comparaison avec le nettoyage UV/ozone, le nettoyage BIPM est plus efficace sur les ions O et OH. Mais ceci peut laisser penser que ces ions se sont associés aux molécules provenant du nettoyage comme par exemple les molécules d’eau, d’éther diéthylique ou encore d’éthanol.

Le nettoyage UV/ozone est très efficace pour éliminer les contaminations carbonées du type  $C_3H_5$  et  $C_2H$  mais peu efficace pour les contaminations hydrocarbonées du type  $C_3H_3O$  mais aussi sur l’oxygène et l’ion hydroxyde OH. Ceci s’explique bien entendu par les divers phénomènes d’oxydation dus à la méthode de nettoyage.

Le cas de  $H_3O$  (donc de l’eau) reste particulier au même titre que le monoxyde de carbone CO. En effet, ces deux ions sont assez peu détectés (faible sensibilité) mais on peut conclure à une distribution inhomogène de leur part sur la surface. On peut donc avancer l’hypothèse que l’eau ne forme pas un film homogène sur toute la surface comme on le pense souvent en raison du caractère hydrophilique du platine iridié.

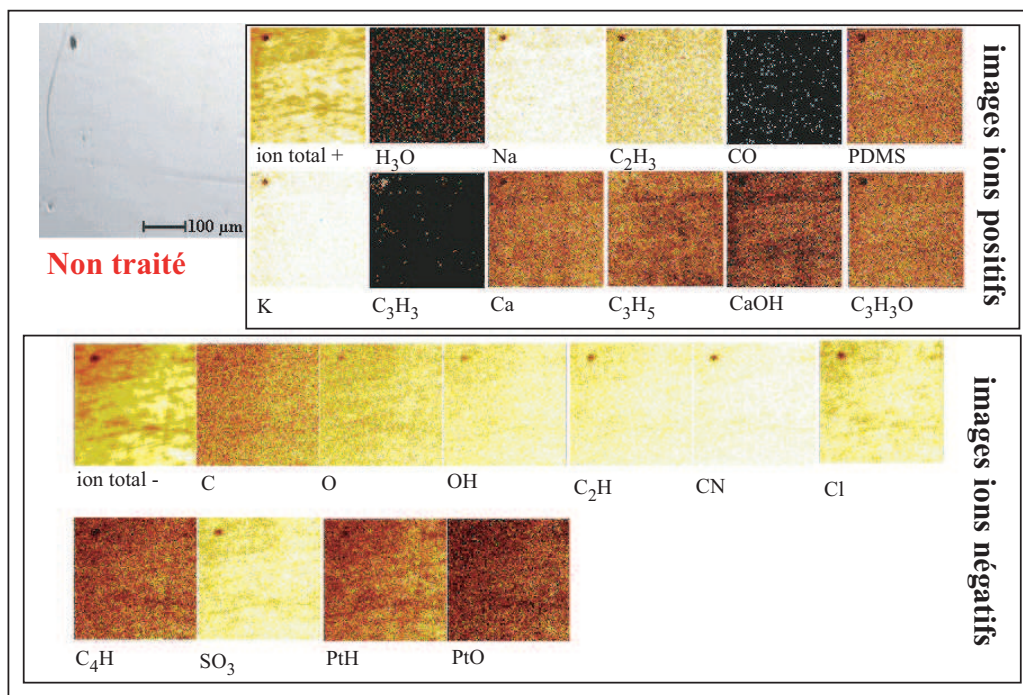


FIG. 10.46 – Cartographies ioniques pour l'échantillon [02] non traité.

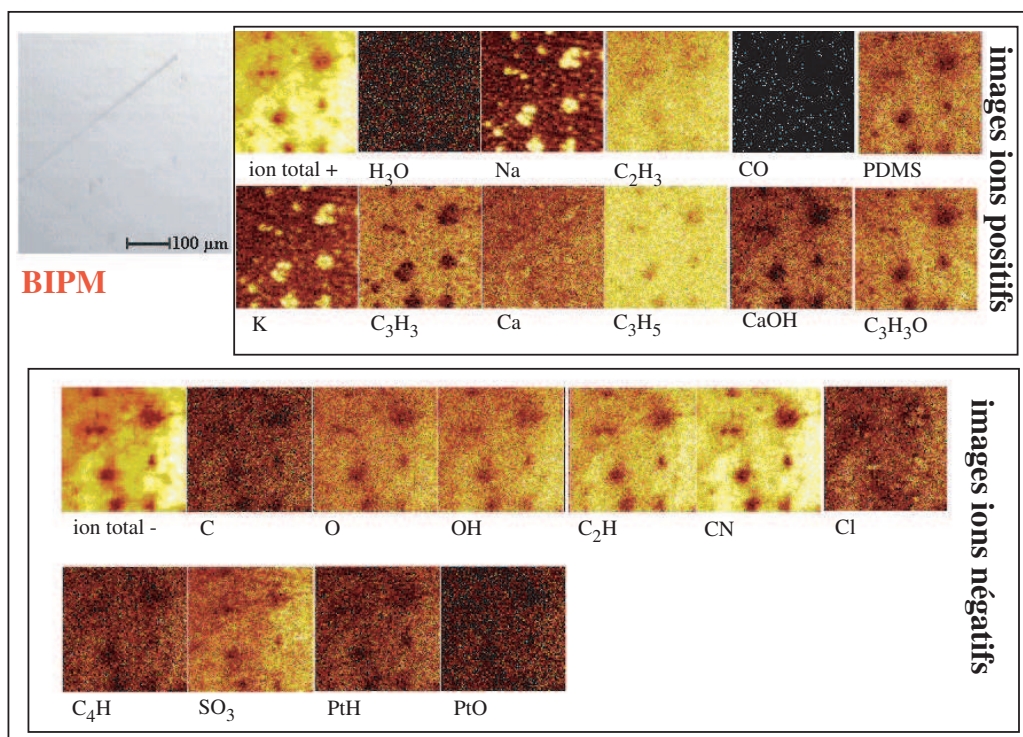


FIG. 10.47 – Cartographies ioniques pour l'échantillon [05] nettoyé par le nettoyage/lavage BIPM : analyse 36 heures après le nettoyage.



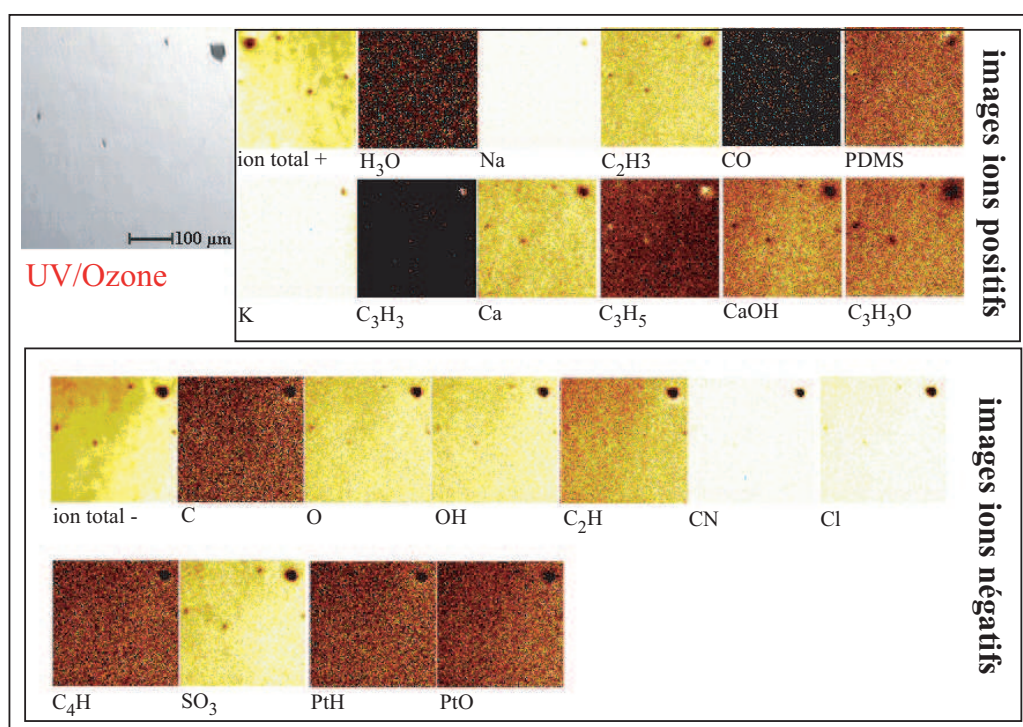


FIG. 10.48 – Cartographies ioniques pour l'échantillon [01] nettoyé par UV/ozone : analyse 36 heures après le nettoyage.

### Profils de profondeur

**i. Présentation** Les profils de profondeur sont réalisés avec un faisceau d'ions secondaires  $\text{Ar}^+$  de 1 keV sur une surface de  $(300 \times 300) \mu\text{m}^2$ . Ceci permet d'éliminer une épaisseur de  $0,9 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$ . Cependant, seule une surface de  $(50 \times 50) \mu\text{m}^2$  est analysée afin d'éviter les effets de cratère.

**ii. Résultats** Pour les échantillons non traités et échantillons nettoyés par UV/ozone, on montre qualitativement des profils ayant un même comportement. Le signal du platine (Pt) diminue de manière significative jusqu'à environ 20 s puis augmente et se stabilise. Cette diminution est normalement observée durant la phase initiale des mesures des profils de profondeur. Ceci ne peut être interprété comme une diminution de concentration mais plutôt comme une diminution de la production d'ions lorsque la couche de contamination est enlevée : la présence des couches extérieures de contamination mènent à un rendement accru des ions pour la plupart des métaux. Le signal de  $\text{H}_3\text{O}$  diminue rapidement pour devenir insignifiant au bout de 10 – 20 s. Le profil du carbone (C) ainsi que du  $\text{PtC}_2\text{H}_3$  pour l'échantillon non traité est sensiblement plus prolongé que pour celui nettoyé à l'UV/ozone. Ceci indique une couche de contaminants organiques plus épaisse et donc confirme l'efficacité du nettoyage UV/ozone sur les composés organiques.

Les profils de profondeur des échantillons nettoyés par la méthode BIPM montrent que les profils du carbone et de  $\text{H}_3\text{O}$  se prolongent plus longtemps. Ceci confirme une forte contamination organique par rapport aux autres nettoyages.

Enfin, faisons quelques commentaires sur le profil de profondeur de  $\text{H}_3\text{O}$ . Il n'est pas possible d'obtenir une valeur précise de l'épaisseur de contaminants organiques car le taux de pulvérisation n'est pas exactement connu pour ce type de composé. Celui-ci est uniquement connu (étalonnage) pour le dioxyde de silicium ( $\text{SiO}_2$ ). Cependant, des comparaisons relatives peuvent être faites entre

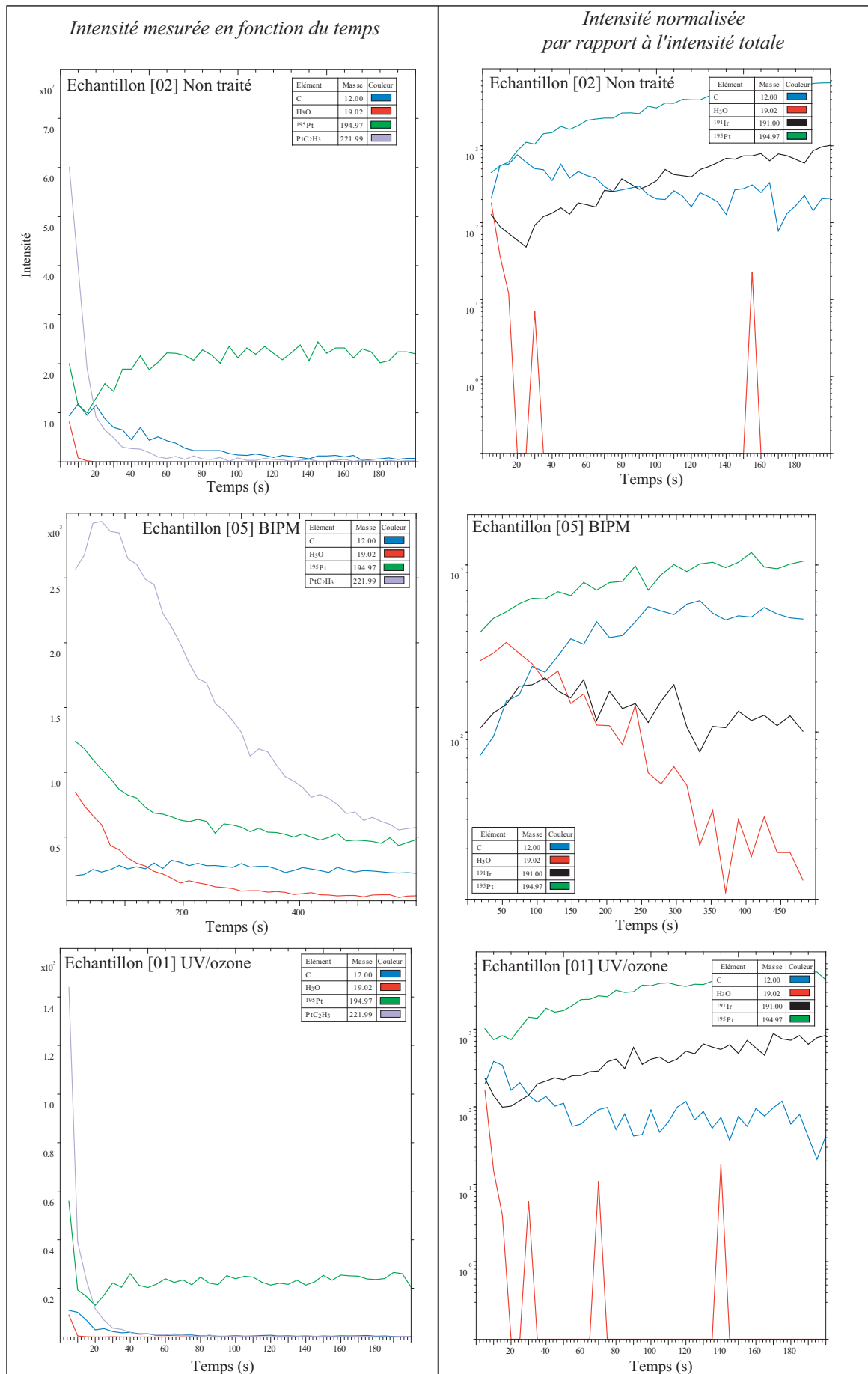


FIG. 10.49 – Profils de profondeur obtenus 36 heures après un nettoyage selon le nettoyage opéré.

les différents échantillons. Le signal de H<sub>3</sub>O est sans doute dû à l'eau présente sur la surface. Cependant, il ne faut pas exclure que cet élément peut être partiellement formé pendant le processus de pulvérisation (par exemple par des réactions entre les molécules organiques). La présence de l'eau moléculaire adsorbée sur des surfaces métalliques est peu probable dans l'ultra-vide à température ambiante en raison d'une basse énergie d'adsorption.

### 10.4.5 Conclusion

Les résultats présentés dans ce document ne sont qu'une petite partie des nombreuses informations que l'on peut extraire des spectres de masse et des profondeurs obtenus par ToF-SIMS. Néanmoins, on peut conclure de manière certaine que l'évolution des contaminants en fonction du temps et du type de nettoyage montre que la méthode BIPM est efficace sur les composés inorganiques alors que le nettoyage UV/Ozone permet d'éliminer les composés organiques. On peut donc se poser la question de combiner ces deux types de nettoyage en commençant par exemple par le nettoyage/lavage BIPM.

## 10.5 Éléments physisorbés sur la surface des étalons

### 10.5.1 Introduction

Dans le même but que le ToF-SIMS pour la connaissance des contaminants de surface, la spectrométrie de masse de thermodésorption (TDS) doit permettre à terme de connaître la nature des éléments physisorbés mais aussi l'énergie d'activation de désorption et le nombre de molécules désorbées selon le composé considéré.

Nous proposons, ici, les premiers résultats très encourageants de cette technique qui reste néanmoins très lourde à mettre en oeuvre du point de vue du protocole expérimental.

### 10.5.2 Présentation des études et protocole expérimental

Les études réalisées ici sortent du cadre d'étude du platine iridié. En effet, en raison de l'indisponibilité d'échantillons en platine iridié adéquats pour la technique et en raison de la nécessité de valider ce nouveau système, des échantillons d'Alacrite XSH ont été utilisés.

Ce sont deux disques de 54 mm de diamètre et 2 mm d'épaisseur. Les échantillons ont été nettoyés quelques jours avant les mesures avec un mélange éthanol/éther pour le premier échantillon (noté XSH 1) et avec de l'isopropanol pour le second échantillon (noté XSH 2).

Du point de vue expérimental, les rampes de température correspondent à une pente  $\beta = 100^\circ\text{C}/\text{min}$  sur le boîtier de commande de la plaque chauffante pour la réalisation d'une désorption à température programmée. Le vide initial (avant le début de la rampe de température) est de l'ordre de  $10^{-6}$  Pa.

Le protocole de mesure s'est déroulé de la manière suivante :

- **Semaine précédant les mesures** : étuvage et réalisation de rampe de température à vide (thermodésorption chambre vide) ;
- **Jour 1** : avec l'échantillon XSH 1, thermodésorption jusqu'à une température théorique de  $500^\circ\text{C}$  ;
- **Jour 2** : avec l'échantillon XSH 1, seconde thermodésorption jusqu'à une température théorique de  $500^\circ\text{C}$ , l'échantillon étant resté dans la chambre pour revenir à température ambiante ;
- **Jour 3** : thermodésorption chambre vide ;
- **Jour 4** : avec l'échantillon XSH 2, thermodésorption jusqu'à une température théorique de  $500^\circ\text{C}$  ;
- **Jour 5** : thermodésorption chambre vide.

La réalisation d'une thermodésorption chambre vide permet de contrôler l'état de contamination de la chambre d'analyse mais aussi de travailler en mode différentiel comme on le verra par la suite.

### 10.5.3 Résultats

#### 10.5.3.1 Analyse des contaminants

La figure 10.50 présente l'évolution de la pression totale de la chambre d'analyse en fonction du temps. Chaque courbe de pression a été synchronisée avec le maximum de la rampe de température de la plaque chauffante correspondant à un temps se situant autour de 1000 s. Il est à noter que l'inertie du système, la déperdition de la chaleur par rayonnement du support ou encore la capacité thermique du matériau ralentissent la réalisation de la rampe de température sur la surface de l'échantillon et donc la température en surface de l'échantillon est inférieure à  $500^\circ\text{C}$ .

Sur cette même figure, on observe différents pics (ou sauts) de pression. Les premiers pics (temps inférieur à 500 s - zone (1) de la figure) correspondent au transfert de l'échantillon entre le sas et la

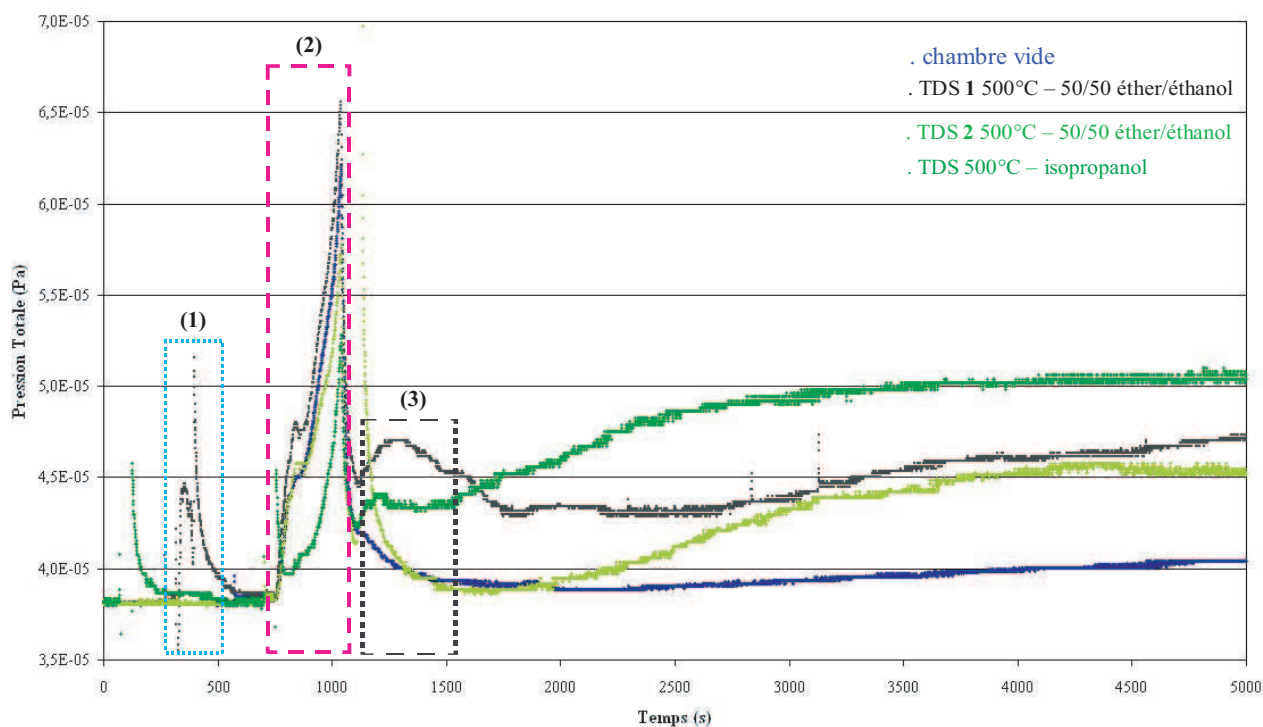


FIG. 10.50 – Evolution de la pression totale en fonction du temps lors de thermodésorptions sous vide.

chambre d'analyse. Le deuxième lot de pics (à partir d'environ 1000 s - zone (2) de la figure 10.50) correspond au début de la rampe de température. Ce ne sont pas des pics dus à la désorption de molécules provenant de l'échantillon mais plutôt à celle de molécules provenant du système de chauffage de la semelle chauffante (fils en cuivre de conduction notamment). Ils sont aussi observables lors d'une rampe de température en chambre vide. L'analyse différentielle des spectres de masse permet de déterminer et d'éliminer ces différents parasites.

Enfin, faisons quelques commentaires sur l'allure de la courbe de pression totale chambre à vide. Sans revenir sur le saut de pression précédemment expliqué, cette pression totale reste stable entre 1500 s et 2500 s en raison de la thermalisation de la chambre. Ensuite, celle-ci augmente de nouveau car les zones non accessibles par le système de thermalisation commencent à désorber. C'est le cas pour le hublot ou encore pour le système de translation de la plaque chauffante.

En vue d'interpréter de manière efficace l'évolution de pression, il est préférable d'utiliser les courbes différentielles de pression totale (différence entre la cuve vide et la cuve + échantillon) non pas en fonction du temps mais en fonction de la température de surface de l'échantillon (cf. figure 10.51).

En comparant les deux courbes de pressions différentielles pour les thermodésorptions (TDS 1 et 2 de la figure 10.51) de l'échantillon XSH 1, il apparaît clairement que certains composés et plus particulièrement l'eau présente à la surface ne désorbent plus lors de la seconde thermodésorption pour une température de surface de l'échantillon de 110°C. Par la suite, les deux courbes sont comparables indiquant sans doute la nécessité de continuer la thermodésorption au-delà de 500°C pour désorber les contaminants encore présents sur la surface. Les éléments détectés lors de ces thermodésorptions sont :

- Eau H<sub>2</sub>O ;
- Hydroxyde -OH ;

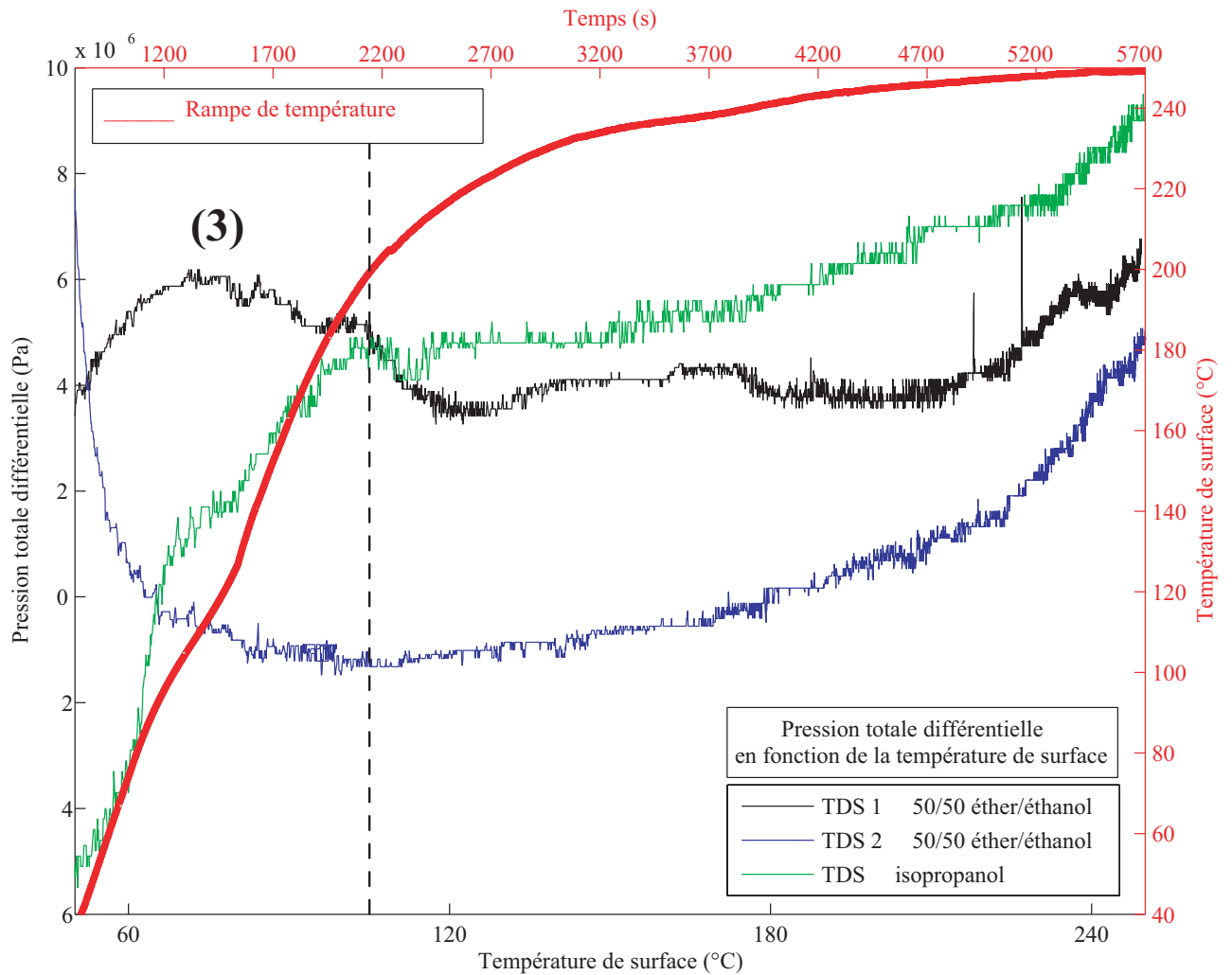


FIG. 10.51 – Courbes différentielles en pression : évolution de la pression totale en fonction de la température de surface.

- Dihydrogène  $H_2$  ;
- Groupe alkyle  $CH_3$  ;
- Ethane  $C_2H_6$  ;
- Méthanol  $CH_3 - OH$  ;
- Monoxyde de carbone  $CO$  ;
- éléments non identifiés.

Parmi les éléments cités ci-dessus, seuls les composés  $H_2O$  et  $OH$  ne sont pas détectés (ou alors en des quantités très faibles) lors de la seconde thermodésorption. Les autres, au contraire, continuent à désorber.

La courbe de pression différentielle de l'échantillon XSH 2 présente une allure légèrement différente. En effet, la désorption de l'eau est moins prononcée comparativement à la courbe de pression de l'échantillon XSH 1. De plus, la désorption des autres molécules est bien plus importante (pression totale plus élevée). Ceci indique de fait une plus forte contamination. On peut relier ces résultats à ceux de l'effet mirage (voir tableau 10.9) où comparativement l'isopropanol reste le solvant de nettoyage le plus adsorbé par la surface de l'Alacrite XSH.

Les molécules détectées lors cette thermodésorption sont :

- Eau H<sub>2</sub>O ;
- Dihydrogène H<sub>2</sub> ;
- Hydroxyde –OH ;
- Groupe alkyle CH<sub>2</sub> (méthane) ;
- Groupe alkyle CH<sub>3</sub> – CH<sub>2</sub> (éthane) ;
- résidus non identifiés.

Des spectres de masse des trois thermodésorptions, on remarque que l'éthanol et de l'éther diéthylique ou encore l'isopropanol ne sont jamais observés. Seuls les fragments de ces composés sont détectés. C'est d'ailleurs ce que Pinot [Pin96b] a constaté lors d'études sur des étalons de masse en Alacrite XSH. Cette fragmentation peut avoir plusieurs origines :

- lors de l'adsorption de ces molécules, celles-ci peuvent se dissocier sur la surface ;
- il y a dissociation ou fragmentation de certaines molécules sous l'effet de la température sur la surface du platine iridié ;
- la dernière est purement technique en raison de la fragmentation des molécules dans la chambre de ionisation du spectromètre de masse.

La température de désorption de H<sub>2</sub>O et –OH est aux alentours de 100°C. La désorption simultanée de ces deux molécules est probablement due à la perte d'un hydrogène d'une molécule d'eau (dissociation de H<sub>2</sub>O) ou alors à de la fragmentation de molécules hydroxydées.

#### 10.5.4 Conclusion

A l'heure actuelle, cette technique de spectrométrie de masse de thermodésorption (TDS) donne des résultats plutôt encourageants pour la suite : l'effet d'un nettoyage sur une surface est clairement visible, les principaux contaminants sont simplement détectés.

Cependant, lors de l'analyse des courbes de pression et surtout lors de l'analyse des spectres de masse, il est encore nécessaire d'avoir une idée très précise des molécules qui vont désorber. De plus, malgré l'obtention de quelques pics, il n'a pas été possible d'en tirer quelques informations énergétiques. Nous proposons ci-dessous quelques pistes d'amélioration de la sensibilité de mesure :

- mieux thermaliser la chambre d'analyse à une température inférieure à 0°C voire à la température de l'azote liquide afin de plus refroidir les parois de la chambre et ainsi limiter de fait les effets de désorption des parois et des hublots ;
- installer un nouveau spectromètre de masse avec un pouvoir de résolution plus important. Ce changement permettra de mieux discriminer certains composés de même masse atomique ;
- mieux isoler l'échantillon dans une sorte de mini-enceinte afin de mieux diriger le flux de molécules désorbées vers le spectromètre de masse ;
- automatiser certaines opérations du protocole de mesure pour assurer une meilleure reproductibilité ;
- optimiser la rampe de température pour mieux séparer les pics de désorption.

Enfin, les techniques TDS et ToF-SIMS sont au final très complémentaires. En effet, la technique TDS donne de bons résultats pour les composés organiques et est très efficace pour la détection de l'eau alors que le ToF-SIMS est peu sensible à l'eau et donc peut assez difficilement suivre son évolution dans le temps. Néanmoins, elle donne des informations sur l'ensemble des composés présents sur la surface.

# Chapitre 11

## Discussion et synthèse des résultats expérimentaux

Dans les chapitres précédents, nous nous sommes attachés à présenter les différents résultats expérimentaux relatifs à chaque technique sans trop nous soucier de les relier entre eux. L'objectif de ce chapitre est donc une synthèse et une interprétation croisée des résultats. Parmi les travaux engagés, certains sont arrivés à leurs termes (effet mirage, rugosité optique, ToF-SIMS réalisée en collaboration avec le SP-Suède) d'autres demandent quelques études complémentaires (rugosité, gravimétrie) ou bien sont dans leur phase préparatoire très avancée (TDS).

Malgré des échantillons de tailles différentes selon les techniques utilisées mais avec l'assurance d'avoir un état de surface suffisamment voisin pour chacun d'entre eux, les différents éléments de synthèse apportés ici doivent permettre de mieux comprendre l'évolution de la masse d'un étalon en platine iridié. Cette évolution de masse est conditionnée de manière évidente par l'état de surface et par le premier nettoyage opéré.

Ce chapitre de synthèse se décompose en plusieurs paragraphes qui suivent la « vie » d'un étalon de masse en platine iridié : de sa fabrication en passant par son premier nettoyage pour finir par quelques éléments de stabilité.

### 11.1 Généralités

Le platine iridié est l'alliage pour lequel l'essentiel des études a été réalisé et qui servira d'alliage de référence pour l'étude d'un matériau qui sera choisi dans le cadre du projet français de la balance du watt. Comme nous l'avons vu, cet alliage ne satisfait pas au critère de susceptibilité magnétique volumique pour cette expérience. Celui-ci doit être de l'ordre de  $10^{-5}$  alors que celui du platine iridié est de  $+2,4 \times 10^{-4}$ .

Il y a une centaine d'années, il fut choisi comme alliage pour le prototype international du kilogramme principalement pour son inaltérabilité, pour sa forte masse volumique, son homogénéité et sa bonne dureté (cf. tableau 11.1 pour un rappel de ces principales caractéristiques mécaniques et physiques). A ce propos, en 2003 son homogénéité a été une nouvelle fois vérifiée par le Centre des Matériaux de l'École des Mines de Paris. Celle-ci se caractérise par un alliage monophasé, ayant une taille de grain de quelques micromètres

Les métrologues des masses disposent donc d'un bon matériau pour réaliser un étalon de masse. Seule sa dureté est un peu faible ce qui nécessite d'être précautionneux lors de la manipulation. Notons que l'iridium a été allié au platine pour augmenter la dureté qui n'est que de 80 vickers.



TAB. 11.1 – Synthèse des principales caractéristiques mécaniques et physiques du platine iridié.

Composition	90% Pt – 10% Ir
Taille de grains	~ 3 $\mu\text{m}$
Masse volumique	21 530 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$
Dureté	180 vickers (HV5)
Surface (1 kg)	~ 72 $\text{cm}^2$
Volume (1 kg)	46 $\text{cm}^3$
Susceptibilité magnétique volumique	$+2,4 \times 10^{-4}$
Coefficient de dilatation volumique	$2,6 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$
Conductivité thermique	73 $\text{J}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

## 11.2 Méthode de finition et rugosité

### 11.2.1 Méthode de finition

L'étape suivant la fabrication de l'étalon est celle de la réalisation d'un état de surface dit « miroir ». Actuellement, rappelons-le, deux méthodes de finition peuvent être utilisées pour la finition de surface des étalon en platine iridié : l'usinage BIPM à l'outil diamant et le polissage abrasif.

L'utilisation du polissage abrasif permet l'amélioration de la rugosité mais n'est pas sans conséquence sur les propriétés physiques et chimiques de la surface [RNPRC02]. L'effet mécanique du polissage s'accompagne par la production de chaleur fortement localisée (accélération de réaction chimique mais limitée par la lubrification), de la création de défauts dans le matériau et de divers phénomènes mettant en jeu des électrons. Comme le dénote Rémond *et al.* [RNPRC02], le polissage ne dépend pas uniquement de ces phénomènes chimiques et physiques. Il faut autant tenir compte de la distribution des grains sur le support, du nombre de particules par unité de surface, de la taille moyenne des grains que de la distance entre chaque grain. Il se forme alors une couche amorphe dite de « Beilby ». Cette couche d'épaisseur variable selon le polissage et le matériau est comprise entre quelques 0,1 et 5  $\mu\text{m}$ . Elle se compose des atomes du matériau et de l'environnement, d'oxydes (principalement pour les métaux) ou de nitrures. Toutefois, il est à noter que certains auteurs [KDF05] remettent en cause cette théorie dans le cas des aciers.

Nos études en ToF-SIMS sur les échantillons non traités montrent que les atomes de platine et d'iridium sont liés avec d'autres types de molécules. En effet, on note la présence de molécules du type  $\text{IrH}_2\text{O}$ ,  $\text{PtO}$ ,  $\text{PtH}$ ,  $\text{PtCO}$  ou encore  $\text{PtC}_x\text{H}_y$ . On peut avancer l'hypothèse que certaines de ces molécules se trouvent au sein de cette couche de Beilby. Nous pouvons étayer notre hypothèse par le simple fait que lors des différentes phases du polissage, nous utilisons des lubrifiants contenant de l'alcool ou de l'eau. Dans le même ordre d'idée, il n'est pas étonnant de trouver des impuretés du type Fe, Cu, Na, Mg ou autres. Ces dernières pouvant aussi provenir d'une éventuelle diffusion de la matière.

### 11.2.2 Rugosité

Les techniques rugosimétriques couplées à un microscope sont les meilleurs indicateurs de l'état de surface. L'étude comparative de rugosité (voir figure 11.1) entre les deux méthodes de finition ne permet pas de départager l'une des deux techniques car selon le domaine de fréquences spatiales

considéré l'une des deux peut l'emporter sur l'autre. On peut néanmoins donner l'avantage à la méthode abrasive :

- **polissage aléatoire** provoquant des rayures moins profondes (vu en microscopie optique et image topographique) ;
- **polissage homogène** si réalisé de manière automatique ou semi-automatique (observé sur des cartographies de diffusion lumineuse) ;
- **rugosité nanométrique** comprise entre 2 et 4 nm en termes de hauteur quadratique moyenne minimisant la surface active ;
- rugosité en générale inférieure à un usinage à l'outil diamant ;
- polissage maîtrisable si une vérification est effectuée entre chaque étape.

Mais quelques limitations existent :

- **reproductibilité difficile** accentuée par la nécessité d'ajuster la masse. Polir plusieurs échantillons sur surface simultanément ne permet pas non plus de garantir une bonne reproductibilité ;
- **inclusions** de matière et **arrachements de matière** ;
- méthode longue ;
- **demande du savoir-faire**.

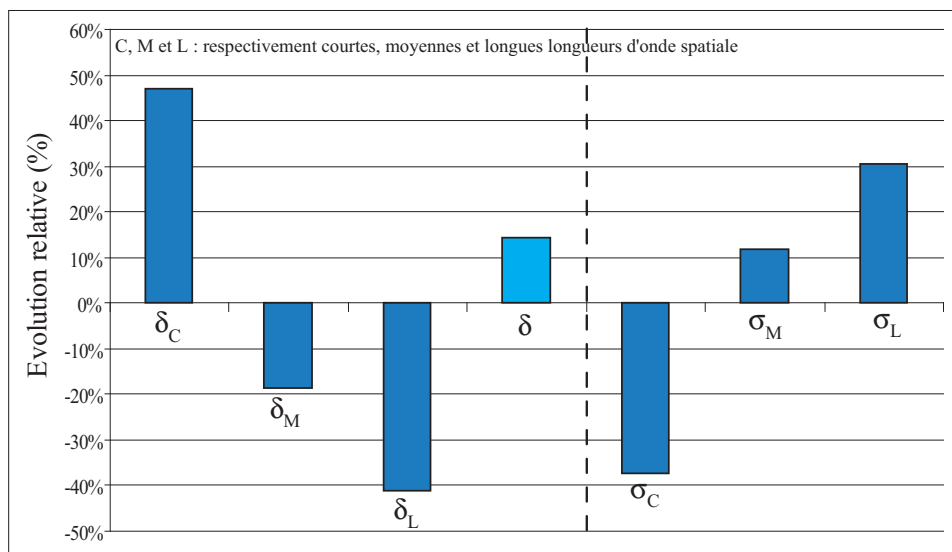


FIG. 11.1 – Evolution relative de la rugosité d'une surface ayant subi successivement un usinage à l'outil diamant et un polissage abrasif par rapport à une surface usinée à l'outil diamant. Les évolutions inférieures à 5% ne peuvent être considérées comme significatives.

L'ajustage des masses n'a pas encore été abordé. Celui-ci est nécessaire au cours du polissage des étalons de masse de 1 kg où il faut veiller à ajuster la masse à  $\pm 1$  mg. Cette opération délicate est réalisée sur les congés de l'étalon de masse pour l'usinage BIPM et sur une des faces planes pour la méthode abrasive [Aup03] à la fin de la procédure normale de polissage. Par conséquent, on continue à polir une surface qui n'en a pas forcément besoin. Nous avons vu qu'un polissage supplémentaire sur un grain de polissage donné peut provoquer une détérioration de la surface comme par exemple des arrachements de matière ou un effet « peau d'orange ». En rugosité, ceci est visible sur les densités spectrales de puissance par une augmentation des amplitudes aux hautes fréquences spatiales.

Malgré ces limitations, le polissage abrasif reste la technique privilégiée de finition d'un étalon de masse. Cette finition pouvant être précédée par un usinage à l'outil diamant permettant d'aplanir au maximum la surface et d'éliminer les défauts de basses fréquences spatiales.

En ce qui concerne la stabilité de la masse, l'étude comparative entre les deux types de finition n'a pas été réalisée. Une rugosité du même ordre de grandeur laisserait supposer une évolution de masse identique. Cependant, l'état de surface final est différent puisque nous avons mis en évidence que chacune des méthodes de finition apporte son lot de défauts : par exemple, l'usinage BIPM à l'outil diamant provoquerait des rayures plus profondes et orientées. En extrapolant les résultats en ToF-SIMS, qui montrent l'influence des défauts de surface sur la répartition des molécules, on peut penser à une instabilité plus importante des étalons de masse usinés à l'outil diamant en raison d'une couche plus importante de contaminants.

Enfin, nous avons montré l'influence des contaminants de surface et donc de la masse sur la rugosité (cf. figure 11.2). En effet, la hauteur quadratique moyenne diminue statistiquement de 0,5 nm, soit une diminution de l'ordre de 10 à 15%, lorsque les échantillons sont stockés pendant une année. Cette évolution est confirmée par les longueurs de corrélation aux courtes longueurs d'onde. Celles-ci augmentent de 25 nm soit environ de 15%.

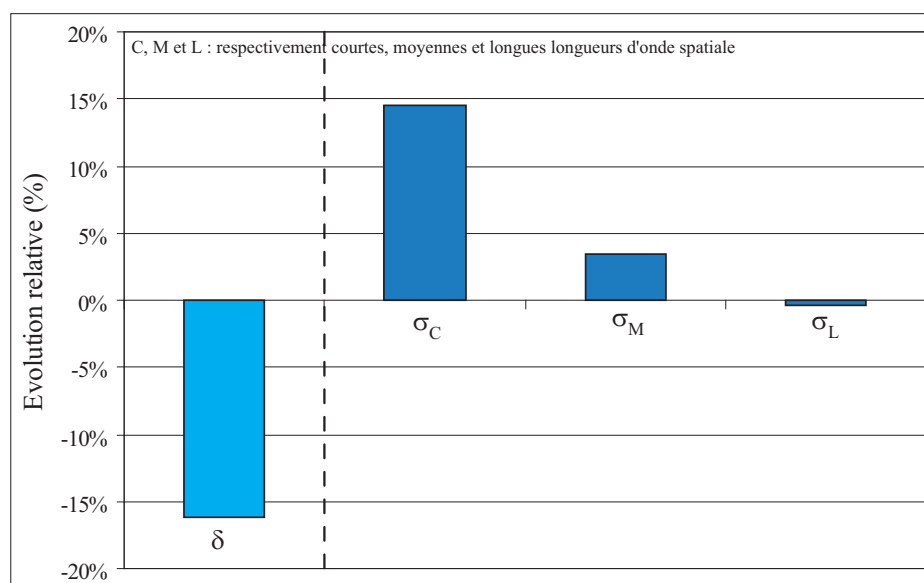


FIG. 11.2 – Evolution relative de la rugosité (hauteur quadratique  $\delta$  et longueurs de corrélation  $\sigma$ ) sur une année de la rugosité d'une surface polie par la méthode abrasive. Les évolutions inférieures à 5% ne peuvent être considérées comme significatives.

## 11.3 Nettoyages, évolution dans le temps et conditions de conservation de la masse

### 11.3.1 Les nettoyages

#### 11.3.1.1 Nettoyages aux solvants

Le nettoyage/lavage BIPM présente l'intérêt d'utiliser des solvants de nettoyage suffisamment mouillants (effet lavant) sans être trop adsorbés sur la surface et de terminer par un lavage à la vapeur d'eau bidistillée permettant d'éliminer les résidus solides et les traces de solvant. Cependant, cette dernière étape n'élimine pas totalement les différents composés hydrocarbonés (observé en ToF-SIMS) venus se former voire s'agglutiner autour des zones les plus rugueuses de la surface. Ces dernières, au fil du temps, disparaissent sous de nouvelles couches de contaminants (composés carbonés et eau provenant principalement de l'environnement) venant lisser la surface de l'étalon. On diminue donc la rugosité moyenne et de fait la surface active de la surface. La création d'amas de molécules sur des sites particuliers a été observée par des cartographies de diffusion lumineuse puis confirmée pour l'éthanol et l'éther diéthylique par effet mirage à l'aide des isothermes d'adsorption qui s'avèrent de type III.

L'adsorbabilité de ces solvants est liée à une quantité de masse supplémentaire sur un étalon de masse de 1 kg. Dans tous les cas étudiés, cet apport est de l'ordre du microgramme ce qui pour un étalon de masse n'est pas négligeable en raison de l'excellente répétabilité relative ( $10^{-10}$ ) des meilleurs comparateurs de masse.

Nos mesures d'adsorbabilité par effet mirage permettent donc de présenter un classement d'utilisation préférentielle (du plus déconseillé au plus conseillé) des solvants de nettoyage sur le platine iridié suivant l'apport de masse :

**acétone > isopropanol > éthanol > éther diéthylique**

Ainsi, un nettoyage à l'acétone ou à l'isopropanol provoquerait une évolution de masse plus importante et serait donc à proscrire.

#### 11.3.1.2 Nettoyage par thermodésorption

La thermodésorption (traitement thermique sous vide) offre l'avantage de ne pas former de couche de contaminant lors du traitement. Cependant, la couche restante n'est pas à l'heure actuelle connue : résidus de nettoyage antérieurs à la thermodésorption mais aussi des résidus de lubrifiant de polissage voire même d'usinage (peu probable en raison de la multiplication des nettoyages entre chaque étape de polissage). Dès lors, la couche extrême de la surface n'est pas forcément stable et on observerait une activation de la surface. Ceci expliquerait une vitesse de recontamination élevée quelques minutes après la remise à l'air de l'étalon.

#### 11.3.1.3 Nettoyage UV/ozone

Le ToF-SIMS a montré que le nettoyage UV/ozone permet l'élimination des contaminants carbonés et hydrocarbonés tout en formant des oxydes ou des hydroxydes. L'efficacité sur les composés inorganiques est anecdotique comparativement au nettoyage/lavage BIPM.

Enfin, comme le dénote Cumpson [CS96], le nettoyage UV/ozone a l'avantage d'être plus reproductible et l'étalon est très peu manipulé durant le nettoyage.

La figure 11.3 présente une synthèse de l'efficacité relative des nettoyages BIPM et UV/ozone sur les contaminants les plus caractéristiques de la surface.

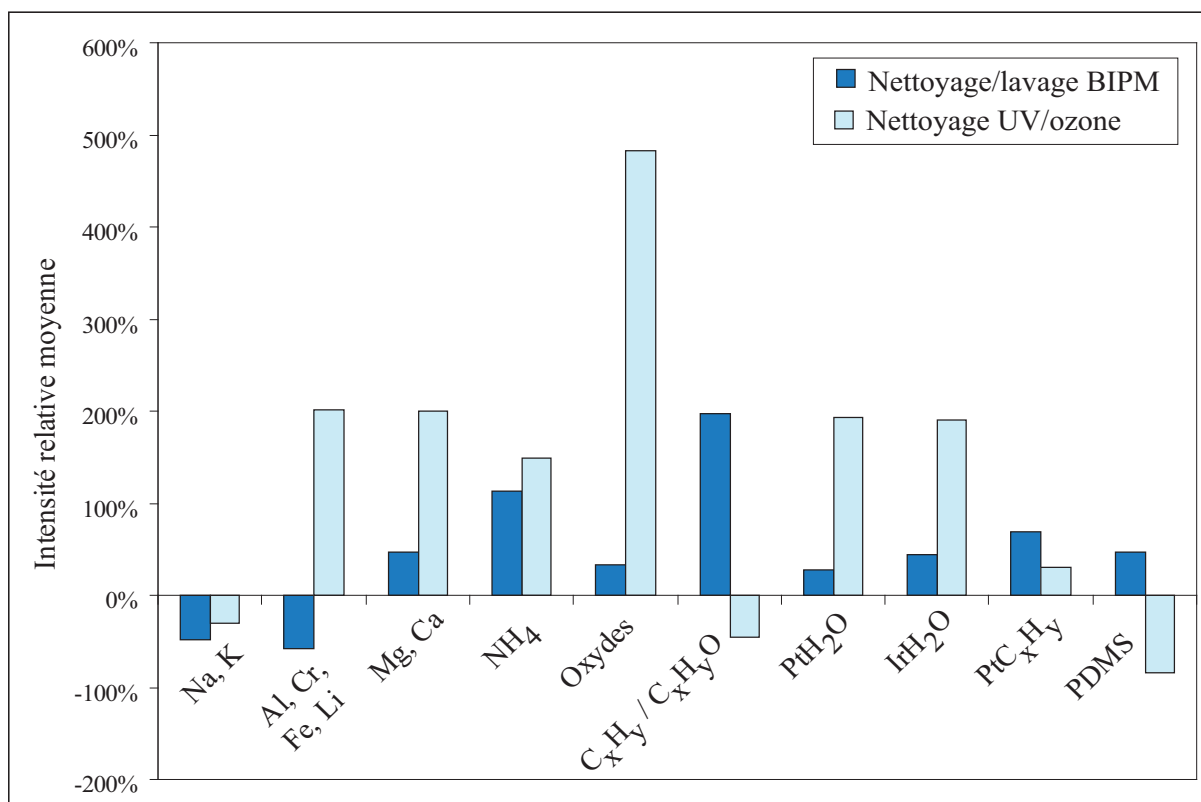


FIG. 11.3 – Evolution de l'intensité relative du signal de détection pour certains contaminants moins de trente minutes après un nettoyage sur des échantillons non traités.

### 11.3.2 Le stockage

L'étude en ToF-SIMS a montré le grand soin qu'il faut apporter au stockage des échantillons. La présence de traces de certains polymères (PDMS et DEHP) utilisés dans les matières plastiques le montre bien. La question que l'on est en droit de se poser à propos de ce type de contaminants est l'importance de sa présence sur la surface de l'étalon. Une réponse bien tranchée n'est pas évidente :

- dans un cas, leur présence n'influe pas sur la stabilité de la masse puisqu'ils auraient formés une couche de passivation stable ;
- dans le cas contraire, il faut les éliminer.

Toutefois, le PDMS et le DEHP sont connus pour être des molécules hydrophobes (dans des cas particuliers de dissociation, le DEHP peut devenir hydrophile). Le DEHP est en outre très peu volatil, pratiquement insoluble dans l'eau mais se dissout bien dans la plupart des solvants organiques. Par conséquent, une molécule d'eau ne peut s'adsorber sur ces polymères. De toute évidence, un nettoyage à l'eau est donc inutile, ce qui est confirmé par des cartographies ioniques en ToF-SIMS. De même, les solvants comme l'éther diéthylique ou l'éthanol ne sont pas assez réactifs. Un nettoyage à l'acétone serait sans doute la solution mais nous avons vu par effet mirage que celui-ci contamine fortement nos surfaces.

Par prudence, l'utilisation de boîte de stockage en PVC ou de papier optique est donc à déconseiller. L'emballage le plus adéquat pourrait être un tissu en soie.

### 11.3.3 Gravimétrie, nombre et épaisseur de couches adsorbées ou désorbées

L'étude gravimétrique par comparaison de masse réalisée sur deux bandes de grande surface (multiplication de la surface active) a permis de mettre en évidence l'efficacité d'une thermodésorption comme outil de nettoyage. La température de thermodésorption influençant de manière évidente la quantité de contaminants désorbés, on choisira une température la plus haute possible en prenant garde de ne pas modifier la structure de l'alliage.

La vitesse de recontamination, due au caractère plus réactif du nettoyage, semble très rapide avec une recontamination de l'ordre de  $2 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$  après une heure. Dès la remise à l'air, la surface est active et donc est fortement sujette à l'adsorption de molécules présentes dans son environnement.

Avec des études récentes en XPS, Davidson [Dav05] estime qu'une épaisseur moyenne de 1 nm de contaminants correspond à une masse de  $3 \mu\text{g}$  sur la surface d'un étalon de masse en platine iridié. On en déduit alors facilement une épaisseur de contaminants désorbés ou adsorbés pour nos études en thermodésorption (cf. figure 11.4).

La figure 11.4 permet d'identifier différentes zones d'écart de masse :

- (1) d'une centaine de microgrammes (soit environ  $0,5 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$  et une épaisseur de 12 nm) correspondant à la perte de masse réelle lorsque la masse de l'artefact thermodésorbé est stabilisée au bout de quelques jours. Les molécules désorbées sont principalement des solvants de nettoyage (éthanol, éther diéthylique et eau) ;
- (2) comprise entre 15 et  $25 \mu\text{g}$  (soit environ  $0,1 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$  et une épaisseur de 3 nm) correspondant à la perte de masse supplémentaire due à l'élévation de la température de la thermodésorption de  $100^\circ\text{C}$ . Ce sont des molécules ayant une énergie d'activation plus élevée ;
- (3) de plus de  $500 \mu\text{g}$  (soit plus de  $2 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$  et une épaisseur de 48 nm) correspondant à la recontamination de la masse, lors de sa remise à l'air. Ce sont des molécules physisorbées provenant de l'environnement, plus particulièrement des molécules d'eau et des hydrocarbures ;
- (4) d'une centaine de microgrammes (soit environ  $0,5 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$  et une épaisseur de 12 nm) correspondant à des molécules chimisorbées ou physisorbées avec une forte énergie d'activation de désorption formées après chaque thermodésorption et ne désorbant plus malgré une température plus élevée.

La difficulté ici n'est donc pas d'établir une quantité de matière adsorbée mais plutôt le nombre de couches formées sur cette surface. Sans tenir compte de la rugosité et du caractère des contaminants de surface, on aurait au maximum une **centaine de couches** en supposant une répartition homogène de ces couches sur l'ensemble de la surface. Ce chiffre peut paraître important au regard des valeurs expérimentales trouvées habituellement dans la littérature sur des échantillons qui ne subissent pas de thermodésorption. Le caractère plus agressif de la méthode expliquerait nos valeurs. De plus, notre calcul de nombre de couches ne tient pas compte des phénomènes physico-chimiques de la surface mais aussi du caractère rugueux de la surface qui comporte de nombreux défauts (trous, rayures, ondulations ou encore arrachements de matière).

En se basant uniquement sur les paramètres statiques usuels de la rugosité à deux dimensions, il est impossible d'avoir des informations pertinentes sur l'organisation spatiale de la surface. Des cartographies de diffusion ou alors des images topographiques (cf. figure 11.5) sont alors bien plus explicites pour étayer nos hypothèses.

Si on considère une surface dite de *surface développée* (à opposer à la surface géométrique) qui tient compte de la rugosité, on peut logiquement penser que la surface développée est supérieure à

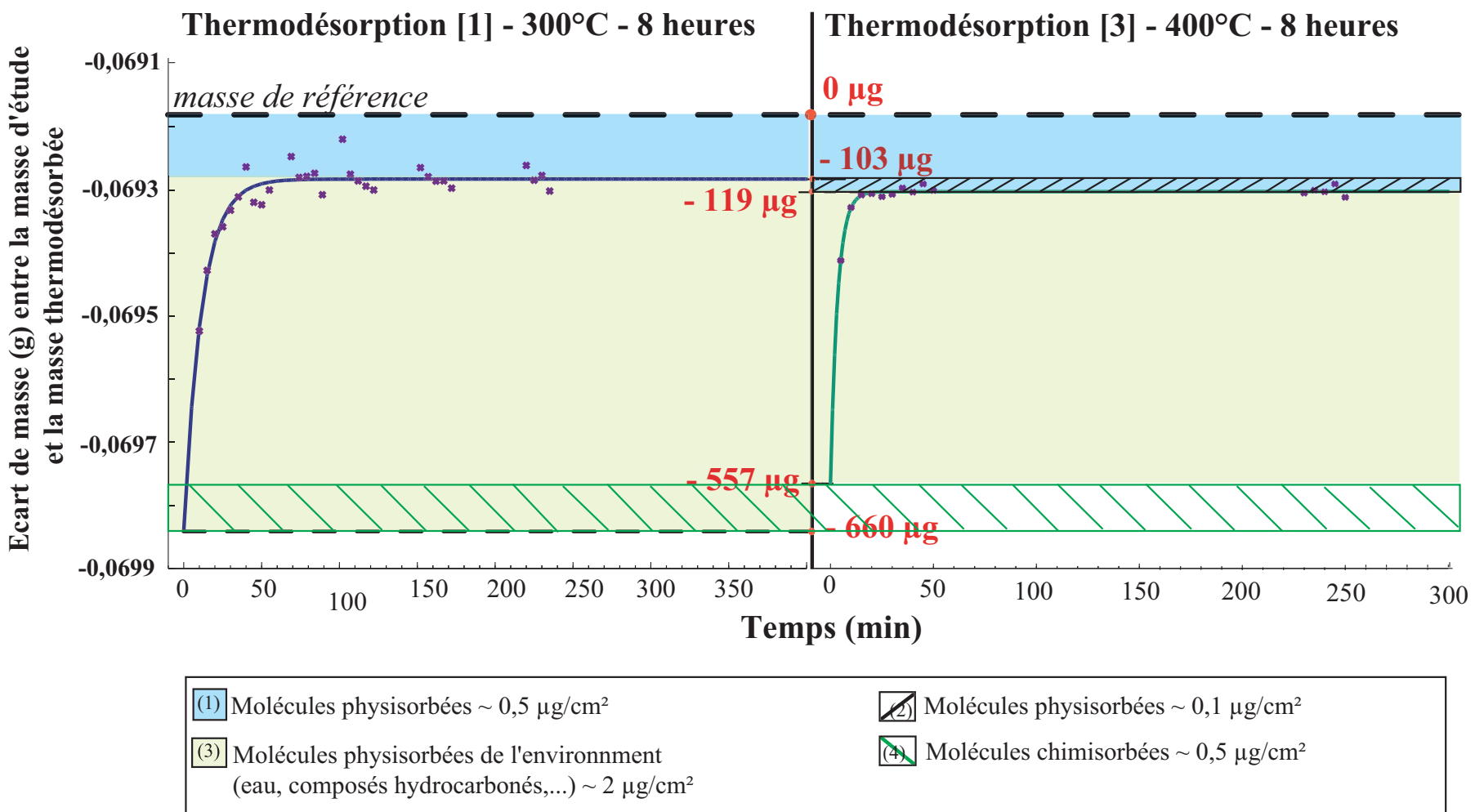


FIG. 11.4 – Evolution de l'écart entre la masse d'un artefact de référence et celle d'un artefact thermodesorbé.

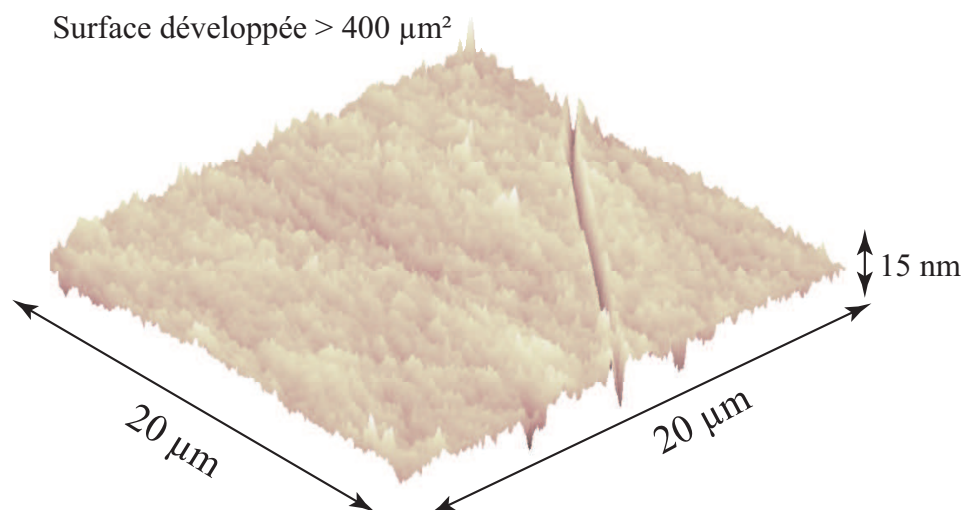


FIG. 11.5 – Image topographique d'une surface en platine iridié polie par la méthode abrasive.

189 cm<sup>2</sup> dans le cas des bandes utilisées pour l'étude gravimétrique. Cependant, différents calculs de la surface développée à partir de densités spectrales de puissance X ou d'images topographiques sur des échantillons en platine iridié polis par la méthode abrasive montre que l'augmentation de la surface inférieure est à 1%.

Par conséquent, il faut donc plutôt se pencher vers la notion de *surface active* où la rugosité intervient au sens physico-chimique et où la tribologie jouent un rôle [MGC<sup>+</sup>03] [CIN05].

## 11.4 La problématique de l'eau

Rappelons tout d'abord que l'eau est d'une part présente dans l'air mais aussi dans la dernière étape du nettoyage/lavage BIPM et dans certains solvants de nettoyage pas suffisamment purs. Cette molécule est l'un des principaux facteurs qui influent sur la stabilité de la masse puisque le platine iridié est un matériau hydrophile.

Dans une molécule d'eau, un atome d'oxygène est lié à deux atomes d'hydrogène par des liaisons de covalence mettant en jeu un doublet d'électrons. L'angle O – H – O est voisin de 104,5° comme le montre la figure 11.6. Cette molécule se présente comme un tétraèdre donc l'atome d'oxygène occupe presque le centre (si l'atome d'oxygène occupait le centre, l'angle entre les deux liaisons H – O serait de 109,5°). La molécule est électriquement neutre mais est polarisée. En effet, la densité d'électrons est plus grande près du noyau d'oxygène que près des noyaux d'hydrogène. Une des conséquences de la polarité de la molécule est l'attraction qu'elle exerce sur les molécules d'eau avoisinantes : l'atome d'hydrogène subit l'attraction de l'atome d'oxygène. Il s'établit une liaison hydrogène de faible énergie comprise entre 10 et 40 kJ.mol<sup>-1</sup>) en comparaison à une liaison covalente H – O qui a une énergie de 460 kJ.mol<sup>-1</sup>. Enfin, le volume d'une seule molécule d'eau est de l'ordre de 0,017 nm<sup>3</sup>.

Son faible encombrement doit sans doute lui permettre de se loger entre les innombrables aspérités de la surface. Son adsorption sur la surface du platine iridié est liée par les molécules déjà présentes sur la surface (molécules hydrophiles et hydrophobes) et par la rugosité de la surface. Par conséquent, les phénomènes de mouillabilité entrent en jeu. Il est donc impossible de former de manière homogène une couche d'eau. Ceci est confirmé par le ToF-SIMS puisqu'une distribution aléatoire des molécules d'eau est observée.



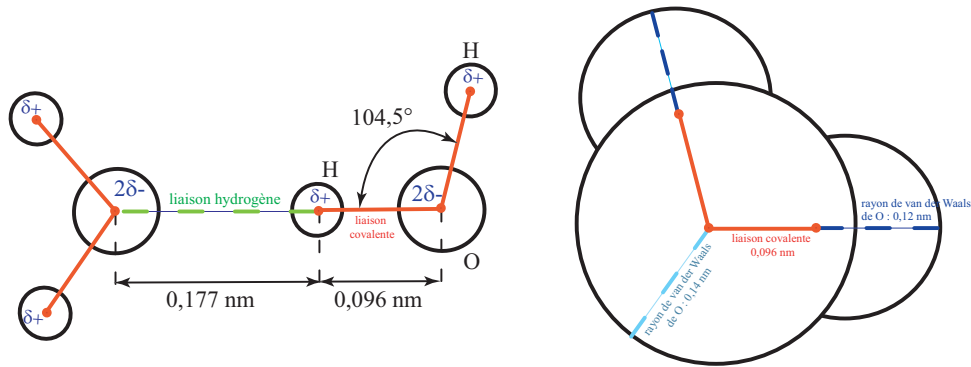


FIG. 11.6 – Représentation d’une molécule d’eau et liaison hydrogène.

En outre, de fortes liaisons irréversibles peuvent se former sur des sites particuliers comme par exemple entre les grains du Pt-Ir ou sur des défauts. La présence de l’eau peut également être stabilisée par d’autres espèces présentes dans la couche de contamination. Enfin, le ToF-SIMS permet d’avancer l’hypothèse que l’eau est présente sous forme d’eau cristalline et en particulier sur la surface nettoyée par la méthode BIPM qui contient une quantité significative de sels alcalins.

## 11.5 Couches de contamination

De ces différentes études, nous sommes finalement capable de représenter de manière très schématique, les différentes couches de contaminants de surface d’un étalon de masse en platine iridié nettoyé et conservé dans l’air comme le montre la figure 11.7.

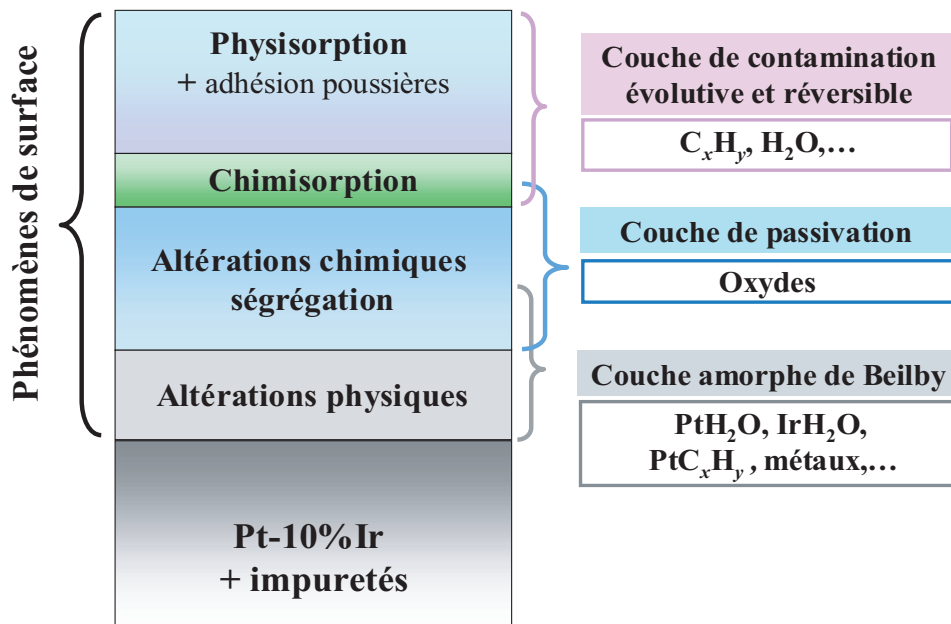


FIG. 11.7 – Différentes couches de contamination d’un étalon de masse en platine iridié nettoyé et conservé dans l’air

Parmi les différentes couches identifiées c’est-à-dire les couches d’altération physique dues au polissage, les couches d’altération chimique et de ségrégation, la couche de chemisorption et enfin la couche de physisorption, c’est cette dernière qui contribue le plus à l’instabilité d’un étalon de masse. En effet, cette couche est évolutive dans le temps et donc la plus difficile à contrôler.

## Conclusions et perspectives

En raison d'une définition de l'unité de masse basée sur un artefact, la connaissance de l'évolution de masse du prototype international du kilogramme ainsi que tout autre étalon est indispensable.

C'est pourquoi, l'équipe Masse et Grandeurs Associées de l'Institut National de Métrologie a développé au sein de son laboratoire de nombreuses techniques permettant de comprendre les phénomènes qui régissent les échanges surface-environnement et/ou de modéliser l'évolution de masse selon des critères de conservation et de nettoyage bien définis.

Les travaux présentés ici, à l'aide de différentes techniques de caractérisation de la surface, ont consisté à étudier la surface du platine iridié depuis le polissage jusqu'au stockage en passant par le nettoyage. La phase de préparation des divers échantillons fut une étape cruciale de nos études. En effet, il fallait s'assurer que tous les échantillons aient un état de surface équivalent pour faciliter l'interprétation croisée des résultats. De plus, ces travaux ont permis de mettre en place une méthodologie d'étude directement applicable sur le futur matériau de la masse de transfert de la balance du watt française.

De manière générale, les objectifs que nous nous étions fixés semblent atteints :

- validation d'une méthodologie d'étude ;
- utilisation de diverses techniques afin de relier, corrélérer, confirmer les résultats des différentes études entreprises ;
- conception, réalisation et caractérisation d'une nouvelle technique de spectrométrie de masse de thermodésorption pour l'analyse des contaminants de surface.

Ainsi, nous avons caractérisé différentes techniques de finition de l'état de surface à l'aide de différentes techniques rugosimétriques. Une procédure de polissage par la méthode abrasive a été adoptée spécialement pour le platine iridié. Avec ces techniques, nous avons mis en évidence l'influence des contaminants de surface mais aussi des nettoyages sur la rugosité. Toujours en rugosité, de nombreuses indications qualitatives mettent en évidence l'effet du nettoyage et du stockage sur la rugosité. Enfin, la densité spectrale de puissance, les paramètres statistiques (hauteur quadratique moyenne et longueur de corrélation) et une image optique ou topographique sont des éléments indissociables pour caractériser au mieux l'état de surface.

Avec la technique de l'effet mirage, un classement préférentiel d'utilisation de solvants de nettoyage des étalons de masse en platine iridié a été validé et confirme que le nettoyage/lavage BIPM est le meilleur nettoyage des étalons de masse utilisant des solvants. De plus, de nombreuses informations sur les éléments chimiques qui composent la couche de contamination ont été données en fonction du nettoyage et en fonction du temps. Toutefois, quelques données quantitatives sur l'évolution de la stabilité de la masse sur le moyen et long terme sont absentes. Il manque aussi toutes les études comparatives avec le matériau destiné à la masse de transfert de la balance du watt en raison de la difficulté à trouver un matériau présentant, outre les caractéristiques nécessaires à la réalisation d'étalons de référence, une susceptibilité magnétique faible, une homogénéité de structure et une dureté importante. En ce qui concerne la technique de spectrométrie de masse de thermodésorption (TDS), un protocole expérimental a été validé. Enfin, l'objectif d'un fonctionnement fiable et de l'obtention de résultats reproductibles et exploitables a été atteint.

En marge de ce travail de caractérisation de la surface, les caractérisations métrologiques de l'étude gravimétrique par comparaisons de masse et de l'étude de l'adsorbabilité par effet mirage ont été achevées. Les bilans d'incertitudes de cette dernière ont montré que la fraction molaire et plus généralement la pression sont les facteurs qui contribuent le plus à l'incertitude totale. L'amélioration des incertitudes passent donc par une meilleure maîtrise de ces grandeurs.

Les études en ToF-SIMS en collaboration avec le SP-Suède sont certainement celles qui fournissent le plus grand nombre d'informations sur la surface et ses contaminants. La difficulté a été donc de faire le tri de ces informations pour en tirer quelques grandes lignes. Les cartographies ioniques couplées à des profils de profondeurs sont d'excellents indicateurs de l'état de contamination de la surface. On retient principalement de ces études que le nettoyage BIPM est efficace sur les composé inorganiques alors le nettoyage UV/ozone est efficace sur les composés organiques tout en formant une couche stable de différents oxydes. Enfin, ce travail a aussi permis de mettre en place de nombreuses collaborations qui ont débouchés sur le projet européen EUROMET Mass 734. Ces collaborations indispensables dans divers domaines de la physique ont confirmé et complété nos résultats.

**Perspectives sur les techniques de caractérisation de la surface** Depuis la fabrication du prototype international du kilogramme et de ces témoins, les techniques de finition ont permis sur d'autres étalons de masse d'améliorer cette stabilité. On est passé d'un simple usinage à un polissage miroir rendant la surface moins sujette à l'adsorption de molécules en provenance principalement de l'air. Le polissage abrasif sur le platine iridié jusqu'à un grain final de  $1\ \mu\text{m}$  est un bon compromis. Des efforts restent encore à entreprendre pour améliorer ce polissage en le rendant plus reproductible. C'est pourquoi, nous prospectons vers une technique de finition de surface utilisant une machine d'usinage d'ultra précision. Cependant, Cette méthode devra permettre d'obtenir un état de surface aussi reproductible que possible mais permettre un ajustage de la masse avec une tolérance de  $\pm 1\ \text{mg}$  pour un étalon de masse de  $1\ \text{kg}$ . C'est ce dernier point qui est crucial pour la réalisation d'un étalon de masse.

Nos études par effet mirage, gravimétrie et ToF-SIMS ont montré la spécificité de chaque nettoyage (solvants, UV/ozone et thermodésorption) effectué sur nos échantillons en platine iridié. Cette spécificité est en partie liée à l'état de surface du platine iridié. L'effet mirage a permis de relier adsorbabilité de gaz condensables et quantité de masse adsorbée de l'ordre du microgramme montrant ainsi les conséquences d'un nettoyage sur la surface. Pour cette technique, les perspectives se portent vers une évolution ou une refonte du dispositif actuel afin de permettre la détermination de l'adsorbabilité de l'eau mais aussi la détermination de l'adsorbabilité à basses températures de gaz non condensables comme par exemple l'azote, du dioxyde de carbone, de l'argon...

Enfin, dans le cadre du développement de la technique de spectrométrie de masse de thermodésorption, de nouvelles améliorations vont être mises en place pour accroître la sensibilité de la technique mais aussi pour obtenir des informations énergétiques sur les contaminants de surface.

**En conclusion : perspective d'une nouvelle définition de l'unité de masse** Depuis quelques mois, la remise en cause de l'unité de masse basée sur un artefact matériel est de plus en plus pressante. Elle est aussi justifié selon Bordé [Bor04] par la révolution apportée par un ensemble de découvertes récentes et de nouvelles technologies qui la met en décalage avec la physique moderne.

On est alors en droit de se poser la question sur l'intérêt des études menées sur des étalons matériels. En effet, la nouvelle définition de l'unité de masse sera certainement basée sur une constante fondamentale de la physique (constante de Planck ou constante d'Avogadro). Les projets en cours comme la balance du watt qui vise à relier l'unité de masse à la constante de Planck, en réalisant une comparaison entre une puissance électrique et une puissance mécanique, va dans ce sens. Néanmoins, la problématique de la stabilité d'une masse ne pourra disparaître puisqu'une mise en pratique sera

---

indispensable et donc un artefact sera *de facto* nécessaire. D'une manière ou d'une autre, la conception d'une balance du watt simplifiée vue par Bordé [Bor04] pour le commerce de quartier est certes séduisante mais n'est pas encore d'actualité avant quelques décennies. Enfin, Mills *et al.* [MMQ<sup>+</sup>05] militent pour une nouvelle définition sans attendre les résultats des différentes expériences (balance du watt par exemple) qui doivent déterminer  $h$  et  $N_A$ . Ils proposent simplement de fixer  $h$  ou  $N_A$  (les deux constantes étant liées) pour définir l'unité de masse à partir de constantes. Pour des raisons de commodité, le prototype prendrait alors une valeur conventionnelle qui servirait alors de valeur de référence pratique pour la métrologie des masses.

Autre motivation pour continuer ce type d'études repose sur le fait que le platine iridié reste un alliage de référence dans le projet français de la balance du watt puisqu'elle utilisera une masse de transfert qui ne pourra pas être le platine iridié en raison de contraintes magnétiques. Cette masse de transfert devra être aussi stable que le platine iridié. C'est pourquoi, des études de caractérisation de surface de cette masse de transfert sont nécessaires avec comme valeurs de référence celles du platine iridié.



# Table des figures

1.1	Evolution de la masse des six témoins officiels du prototype international et du prototype n°25 par rapport à celle du prototype international. . . . .	6
1.2	Evolution de masse par rapport à la masse nominale du prototype national n°35. . . . .	7
1.3	Evolution de masse suite à un nettoyage du prototype national n°35 en 1990. . . . .	7
1.4	Images optiques d'un usinage à l'outil diamant BIPM et d'un polissage abrasif INM. . . . .	9
2.1	Schémas de principe d'une balance du watt en phase statique et en phase dynamique. . . . .	12
2.2	Schéma du prototype du projet français de la balance du watt. . . . .	14
2.3	Images de la surface de deux alliages Au-Pt (Bioceram 1 et Bioimpant 1) obtenues au microscope optique. . . . .	18
2.4	Diagramme de phase Au Pt . . . . .	19
3.1	Représentation schématique d'un profil rugueux (coupe en section droite). . . . .	23
3.2	Comparatif de différents instruments de caractérisation de la rugosité . . . . .	25
3.3	Géométrie du rugosimètre optique. . . . .	26
3.4	Vue schématique du rugosimètre optique. . . . .	27
3.5	Exemple de densité spectrale de puissance pour un échantillon à base de nickel. . . . .	28
3.6	Dispositif expérimental du réflectomètre X du LP/CNAM. . . . .	30
3.7	Modes d'exploration du réflectomètre X du LP/CNAM. . . . .	30
3.8	Dispositif expérimental du SNOM du LPUB. . . . .	31
5.1	Différents types d'isotherme d'adsorption. . . . .	40
6.1	Schéma de principe de l'effet mirage. . . . .	43
6.2	Schéma de principe d'une détection mirage. . . . .	44
6.3	Courbes simulées de la phase et de l'amplitude de la déviation mirage. . . . .	47
6.4	Schéma général du dispositif effet mirage. . . . .	49
6.5	Schéma détaillé du banc mirage. . . . .	50
6.6	Alignement du faisceau sonde. . . . .	52
7.1	Schéma de principe de la désorption à température programmée. . . . .	56
7.2	Quelques exemples simulés de courbes de thermodésorption pour différents ordres cinétiques. . . . .	58
7.3	Dispositif expérimental de la spectrométrie de masse de thermodésorption (TDS). . . . .	61
7.4	Photographie du dispositif expérimental de la TDS. . . . .	61
7.5	Chambre d'analyse de la TDS - Vue de coupe. . . . .	62
7.6	Chambre d'analyse de la TDS - Autre vue de coupe. . . . .	62
7.7	Analyseur quadripolaire d'un spectromètre de masse quadripolaire et profil idéal des électrodes. . . . .	64

8.1	Principe de base des méthodes physiques d'analyse. . . . .	69
8.2	Dispositif expérimental d'un Spectromètre de masse d'ions secondaires par temps de vol (ToF-SIMS). . . . .	71
10.1	Allure du facteur optique $ W_{pp} $ en fonction de l'angle d'observation. . . . .	82
10.2	Tests de plusieurs modèles pour la détermination des paramètres statistiques. . . . .	83
10.3	Densités spectrales de puissance s'écartant de l'allure typique habituellement observée sur différents échantillons en platine iridié. . . . .	83
10.4	Comparaison de $dsp$ optiques entre un usinage à l'outil diamant et un polissage abrasif. . . . .	85
10.5	Image d'une surface usinée à l'outil diamant prise par un microscope optique. . . . .	86
10.6	Image d'une surface polie gain par le BIPM prise par un microscope optique. . . . .	87
10.7	Images topographiques de deux surfaces l'une usinée à l'outil diamant, l'autre polie par la méthode abrasive. . . . .	87
10.8	Images de l'état de surface d'un platine iridié prise par un microscope optique selon le grain final de polissage. . . . .	88
10.9	Cartographies de diffusion lumineuse selon le grain final de polissage pour les échantillons A, B, C et D (décembre 2003). . . . .	89
10.10	Cartographies de diffusion lumineuse selon le grain final de polissage pour les échantillons A, B, C et D (décembre 2003) - Iso-intensité. . . . .	90
10.11	Cartographies de diffusion lumineuse pour les échantillons A, B, C et D en janvier 2004. . . . .	92
10.12	Cartographies de diffusion lumineuse pour les échantillons A, B, C et D en janvier 2004 - Iso-intensité. . . . .	93
10.13	Images topographiques représentatives des échantillons A et D en janvier 2004. . . . .	93
10.14	Evolution moyenne sur une année des $dsp$ des échantillons A, B, C et D. . . . .	94
10.15	Evolution moyenne sur une année de la hauteur quadratique moyenne des échantillons A, B, C et D sur le domaine accessible aux mesures optiques. . . . .	95
10.16	Evolution moyenne sur une année de la longueur de corrélation moyenne des échantillons A, B, C et D selon le domaine fréquentiel. . . . .	96
10.17	Comparaison des $dsp$ moyennes entre les échantillons A, B, C et l'échantillon du BIPM. . . . .	97
10.18	Cartographies de diffusion lumineuse de l'échantillon B qui a subi différents nettoyages. . . . .	98
10.19	Cartographies de diffusion lumineuse de l'échantillon B qui a subi différents nettoyages - Iso-intensité. . . . .	99
10.20	Formules brutes et formules topologiques des solvants étudiés par la technique photothermique de l'effet mirage. . . . .	100
10.21	Courbes « mirage » pour le couple azote/éthanol . . . . .	103
10.22	Courbes « mirage » pour le couple azote/éther diéthylique. . . . .	103
10.23	Courbes « mirage » pour le couple azote/isopropanol. . . . .	104
10.24	Courbes « mirage » pour le couple hélium/eau bidistillée. . . . .	104
10.25	Courbes simulées (phase et amplitude) d'un effet mirage montrant les points de fonctionnement pour le calcul des incertitudes dans le cas de l'éthanol. . . . .	110
10.26	Dérivées $\left  \frac{\partial \phi}{\partial i} \right _{i, Y_1}$ pour le calcul de l'incertitude sur l'adsorbabilité $Y_1$ . Cas de l'éthanol. . . . .	110
10.27	Evolution de la composante d'incertitude pour chaque grandeur $i$ . Cas de l'éthanol. . . . .	111
10.28	Variance $V_{Y_1}$ en fonction de la pression estimée à partir d'une méthode de type B. Cas de l'éthanol. . . . .	112
10.29	Incetitude-type relative $u_{Y_1}/Y_1$ en fonction de la pression estimée à partir d'une méthode de type B. Cas de l'éthanol. . . . .	112
10.30	Incetitude relative $u_{Y_1}/Y_1$ en fonction de la pression. Cas de l'éther diéthylique. . . . .	113

10.31	Démouillage de l'éthanol et de l'éther diéthylique sur la surface du platine iridié. . . . .	115
10.32	Description des échantillons nécessaires pour l'étude gravimétrique par comparaisons de masse. . . . .	117
10.33	Densités spectrales de puissance moyennes des bandes d'étude pour l'étude gravimétrique. . . . .	118
10.34	Evolution de la différence de masse après trois traitements thermiques entre la bande de référence et la bande d'étude. . . . .	120
10.35	Détermination de la différence de masse à l'instant $t = 0$ pour le premier traitement thermique. . . . .	122
10.36	Détermination de la différence de masse à l'instant $t = 0$ pour le deuxième traitement thermique. . . . .	122
10.37	Détermination de la différence de masse à l'instant $t = 0$ pour le troisième traitement thermique. . . . .	123
10.38	Choix des sites d'analyse pour les études de surface en ToF-SIMS. . . . .	131
10.39	Densités spectrales de puissance moyennes de l'ensemble des échantillons pour les études ToF-SIMS . . . . .	131
10.40	Hauteurs quadratiques moyennes pour chaque échantillon nécessaire aux études ToF-SIMS. . . . .	132
10.41	Histogrammes des ions positifs : ions organiques et ions inorganiques en fonction du temps. . . . .	134
10.42	Formules développées du PDMS et du DEHP. . . . .	135
10.43	Histogrammes comparatifs d'ions positifs : ions organiques et ions inorganiques 30 minutes après le nettoyage. . . . .	136
10.44	Histogrammes comparatifs d'ions positifs : ions organiques et ions inorganiques 36 heures après le nettoyage. . . . .	137
10.45	Histogrammes comparatifs d'ions positifs : ions organiques et ions inorganiques 84 jours après le nettoyage. . . . .	138
10.46	Cartographies ioniques pour l'échantillon [02] non traité. . . . .	141
10.47	Cartographies ioniques pour l'échantillon [05] nettoyé par le nettoyage/lavage BIPM : analyse 36 heures après le nettoyage. . . . .	141
10.48	Cartographies ioniques pour l'échantillon [01] nettoyé par UV/ozone : analyse 36 heures après le nettoyage. . . . .	142
10.49	Profils de profondeur obtenus 36 heures après un nettoyage selon le nettoyage opéré. . . . .	143
10.50	Evolution de la pression totale en fonction du temps lors de thermodésorptions sous vide. . . . .	146
10.51	Courbes différentielles en pression : évolution de la pression totale en fonction de la température de surface. . . . .	147
11.1	Evolution relative de la rugosité (hauteurs quadratiques $\delta$ et longueurs de corrélation $\sigma$ ) d'une surface ayant subi successivement un usinage à l'outil diamant et un polissage abrasif par rapport à une surface uniquement usinée à l'outil diamant . . . . .	151
11.2	Evolution relative de la rugosité sur une année de la rugosité d'une surface polie par la méthode abrasive. . . . .	152
11.3	Evolution de l'intensité relative du signal de détection pour certains contaminants moins de trente minutes après un nettoyage sur des échantillons non traités. . . . .	154
11.4	Evolution de l'écart entre la masse d'un artefact de référence et celle d'un artefact thermodésorbé. . . . .	156
11.5	Image topographique d'une surface en platine iridié polie par la méthode abrasive. . . . .	157
11.6	Représentation d'une molécule d'eau et liaison hydrogène. . . . .	158



11.7	Différentes couches de contamination d'un étalon de masse en platine iridié nettoyé et conservé dans l'air . . . . .	158
C.1	Evolution de la composante d'incertitude pour chaque grandeur $i$ sur la plage de pression où se produit l'inversion de phase dans le cas de l'éther diéthylique. . . . .	186
C.2	Variance estimée à partir d'une méthode de type B en fonction de la pression pour l'éther éthylique. . . . .	186
D.1	Spectres de masse des études ToF-SIMS : comparatif 30 minutes après le nettoyage des échantillons. . . . .	188
D.2	Spectres de masse : échantillon non traité en fonction du temps. . . . .	189
D.3	Spectres de masse : échantillon nettoyé par la méthode BIPM en fonction du temps. . . . .	190
D.4	Spectres de masse : échantillon nettoyé par UV :ozone en fonction du temps. . . . .	191

# Liste des tableaux

2.1	Principales caractéristiques de matériaux utilisés pour réaliser un étalon ou susceptibles de l'être. . . . .	15
2.2	Composition chimique des cinq alliages dentaires en or platiné fournis par Qualident SA. . . . .	16
2.3	Propriétés physiques des cinq alliages dentaires en or platiné fournis par Qualident SA. . . . .	16
2.4	Susceptibilité magnétique volumique moyenne des cinq alliages en or platiné de la société Qualident SA. . . . .	17
4.1	Séquence de comparaisons de type ABBA. . . . .	33
4.2	Etalonnage de la sonde de température : estimateurs $\hat{a}$ et $\hat{b}$ des paramètres $a$ et $b$ du modèle $t_C = ar + b$ adopté et incertitudes-types associées. . . . .	37
6.1	Sources identifiées de bruit et amplitudes moyennes associées. . . . .	51
7.1	Principales substances rencontrées dans un système sous vide. . . . .	65
8.1	principales caractéristiques des techniques AES, ToF-SIMS et XPS. . . . .	70
9.1	Techniques de caractérisation de la surface et caractéristiques étudiées correspondantes. . . . .	77
9.2	Echantillons pour les différentes études de caractérisation physico-chimique de la surface du platine iridié. . . . .	79
10.1	Valeurs moyennes de rugosité et écarts-types expérimentaux relatifs à une face usinée à l'outil diamant et l'autre polie par la méthode abrasive. Les résultats sont obtenus à partir de mesures de diffusion X, optique et champ proche. . . . .	84
10.2	Valeurs moyennes de rugosité, longueurs de corrélation moyennes et écarts-types expérimentaux relatifs à une face usinée à l'outil diamant et l'autre polie par la méthode abrasive. Les résultats sont obtenue à partir de mesures de diffusion optique pour différentes longueurs d'onde spatiales. . . . .	85
10.3	Comparaison des valeurs moyennes de la hauteur quadratique moyenne et de la longueur de corrélation $\sigma$ pour des échantillons ayant un grain de polissage différent en dernière étape. . . . .	91
10.4	Evolution de la rugosité sur une année de quatre échantillons. . . . .	94
10.5	Etalonnage des capteurs de pression : estimateurs $\hat{a}$ et $\hat{b}$ des coefficients $a$ et $b$ du modèle adopté $U = aP_i + b$ . . . . .	106
10.6	Incertitudes-types composées $u_i$ et incertitudes-type relatives associées aux grandeurs $i$ dans le cas de l'éthanol. . . . .	111
10.7	Incertitudes-types composées $u_i$ associées aux grandeurs $i$ dans le cas de l'éther diéthylique. . . . .	113

10.8	Récapitulatif des résultats sur le platine iridié d'adsorbabilité et incertitudes-types associées. . . . .	114
10.9	Comparatif de résultats d'adsorbabilité de la première couche adsorbée sur l'acier inoxydable, l'Alacrite XSH et le platine iridié. . . . .	116
10.10	Hauteurs quadratiques moyennes, longueurs de corrélation moyennes et écarts-type expérimentaux $S$ associés pour chaque face des bandes de l'étude gravimétrique . . .	118
10.11	Ecart de masse entre l'état saturé et l'état après un traitement thermique. . . . .	121
10.12	Bilan d'incertitudes sur la masse volumique de l'air $\rho_a$ . . . . .	126
10.13	Bilan d'incertitudes sur la détermination de la masse de la bande de référence (masse A). . . . .	127
10.14	Bilan d'incertitudes sur la détermination de la masse de la bande d'étude (masse B). .	127
10.15	Masse adsorbée et nombre de couches d'eau adsorbées après thermodésorption sous vide. . . . .	128
10.16	Description du protocole expérimental pour les études en ToF-SIMS. . . . .	133
10.17	Analyses réalisées par le ToF-SIMS sur 6 échantillons en Pt-Ir. . . . .	133
11.1	Principales caractéristiques mécaniques et physiques du platine iridié . . . . .	150
A.1	Caractéristiques thermodynamiques de gaz non condensables. . . . .	177
A.2	Caractéristiques physiques et chimiques de gaz condensables. . . . .	177
A.3	Caractéristiques thermodynamiques de gaz condensables. . . . .	177
A.4	Caractéristiques thermodynamiques de liquides condensables. . . . .	178
A.5	Caractéristiques thermodynamiques d'alliages de la métrologie des masses. . . . .	178
B.1	Bilan d'incertitudes sur la distance sonde échantillon $z$ . . . . .	182
B.2	Bilan d'incertitudes sur la fréquence de modulation $F$ . . . . .	182
B.3	Etalonnage des capteurs de pression : estimateurs $\hat{a}$ et $\hat{b}$ de $a$ et $b$ du modèle adopté $U = aP_i + b$ . . . . .	183
B.4	Bilan d'incertitudes sur la pression . . . . .	183
B.5	Bilan d'incertitudes sur la température $T$ . . . . .	183
B.6	Bilan final d'incertitudes pour l'éthanol. . . . .	184
B.7	Bilan final d'incertitudes pour l'éther diéthylique. . . . .	184

# Glossaire

$A_p, B_p, C_p, D_p$ : constantes de la pression de vapeur saturante	$m$ : masse (kg)
$a, b$ : respectivement la pente et l'ordonnée à l'origine d'une droite	$m_1$ : masse de la première couche adsorbée sur la surface d'un étalon de masse(kg)
$a_0, b_0, c_0, a_1, b_1, c_1, d, e$ : constantes du facteur de compressibilité	$m_{adscv}$ : masse adsorbée (kg)
$A_F$ : paramètre déterminé expérimentalement, fonction de la fréquence $F$	$m_e$ : masse d'un étalon (kg)
$\vec{B}$ : champ magnétique (T)	$m_i$ : masse d'un ion (kg)
$b_{lang}$ : constante de Langmuir	$m_n$ : masse nominale (kg)
$C$ : concentration totale (mol)	$m_{surfacique}$ : masse adsorbée par unité de surface ( $\text{kg.m}^{-2}$ )
$\bar{C}$ : partie continue de la concentration totale $C$ (mol)	$m/\Delta m$ : pouvoir de résolution d'un instrument de type spectromètre de masse
$C_A$ : concentration d'un gaz non-condensable (mol)	$N$ : nombre de points de mesures
$C_B$ : concentration d'un gaz condensable (mol)	$N_{ads}$ : nombre de molécules adsorbées par une surface
$C_{da}$ : correction différentielle de poussée de l'air (kg)	$N_{surf}$ : nombre total de sites d'adsorption de la surface
$C_{ma}$ : correction de poussée de l'air (kg)	$n_{capa}$ : capacité d'adsorption de la première couche en contact avec un solide
$C_1$ : paramètre caractérisant le type d'adsorption d'un gaz sur une surface	$n_m$ : nombre de moles de gaz
$D$ : diamètre (m)	$n_q$ : quantité de molécules adsorbées
$E$ : épaisseur (m)	$n_r$ : indice de réfraction d'un gaz
$F$ : fréquence (Hz)	$n_A^0$ : indice de réfraction d'un gaz non-condensable aux conditions normales de température et de pression
$f(P, T)$ : fonction facteur d'augmentation	$n_B^0$ : indice de réfraction d'un gaz condensable aux conditions normales de température et de pression
$\vec{F}_a$ : force appliquée au centre de gravité d'une masse (N)	$n_{q_{max}}$ : quantité maximale d'adsorption en monocouche
$\vec{F}_g$ : force gravitationnelle (N)	$n_{site}$ : nombre de sites d'adsorption impliqués dans un processus d'adsorption/désorption ou ordre cinétique d'adsorption ou de désorption
$\vec{F}_z$ : composante verticale de la force de Laplace (N)	$P$ : pression ou pression partielle d'un gaz (Pa)
$\vec{g}$ : champ de pesanteur ( $\text{m.s}^{-2}$ )	$P_{sat}$ : pression de saturation (Pa)
$G(k)$ : fonction d'autocorrelation des aspérités de surface	$p_{sv}$ : pression de vapeur saturante (Pa)
$h_r$ : taux d'humidité relative (%)	$q$ : charge de l'ion (C)
$I$ : intensité de courant électrique (A)	$q_{st}$ : chaleur d'adsorption isostérique
$I_{PM}$ : courant électrique de l'anode d'un photomultiplicateur (A)	$r$ : résistance ( $\Omega$ )
$k$ : fréquence spatiale ( $\text{m}^{-1}$ )	$r_{25}$ : valeur de la résistance à 25°C ( $\Omega$ )
$k_i$ : conductivité thermique ( $\text{J.m}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )	$R_a$ : taux d'adsorption
$l, L$ : longueurs (m)	$R_d$ : taux de désorption
$l_f$ : épaisseur d'un film liquide sur une surface (m)	$R_a$ : écart moyen arithmétique d'un profil rugueux (m)
$l_g$ : hauteur du gaz au dessus du solide dans une cellule fermée (m)	$S$ : surface ( $\text{m}^2$ )
$l_s$ : hauteur du solide (m)	$S(k)^2$ : densité spectrale de puissance ( $\text{m}^2$ )
$M$ : masse molaire ( $\text{kg.mol}^{-1}$ )	$T$ : température thermodynamique (K)
$M_a$ : masse molaire d'air sec ( $\text{kg.mol}^{-1}$ )	$\tilde{T}_g$ : température périodique d'un milieu gazeux
$M_v$ : masse molaire de la vapeur d'eau ( $\text{kg.mol}^{-1}$ )	

---

(K)	$\Lambda$ : argument d'une expression
$T_{g0}$ : amplitude complexe de la variation périodique de température à une interface liquide/gaz (K)	$\mu_1$ : masse adsorbée de la première couche par unité de surface par un étalon de masse ( $\text{kg.m}^{-2}$ )
$T_{max}$ : température maximum (K)	$\mu_i$ : longueur de diffusion massique
$t_C$ : température ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\alpha_i$ : diffusivité thermique ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ )
$U$ : tension (V)	$\mu_i$ : longueur de diffusion thermique
$V$ : volume ( $\text{m}^3$ )	$\chi_0$ : amplitude de la fraction molaire d'un gaz
$v$ : vitesse ( $\text{m.s}^{-2}$ )	$v$ : nombre de couches adsorbées
$W_{ii}$ : facteur optique	$\Theta$ : fraction de sites d'adsorption couverts
$X$ : fraction molaire d'un mélange gazeux binaire	$v_n^a, v_n^d$ : facteurs préexponentiels
$X_i$ : résultats de mesure d'une pesée (kg)	$\varepsilon_a, \varepsilon_d$ : énergies d'activation pour l'adsorption et la désorption (J)
$X_m$ : écart de masse lors d'une comparaison de masse (kg)	$\eta$ : coefficient de température d'une thermistance
$x, y, z$ : positions (m)	<b>- Constantes fondamentales [CODATA 2002]-</b>
$x_v$ : fraction molaire	$c = 299\,792\,458 \text{ m.s}^{-1}$ : vitesse de la lumière dans le vide
$Y$ : adsorbabilité ( $\text{mol.m}^{-2}$ )	$e = 1,602\,176\,53(14) \times 10^{-19} \text{ C}$ : charge élémentaire
$Y_P$ : nombre de moles adsorbées par unité de surface et de pression partielle à température constante ( $\text{mol.m}^{-2}.\text{Pa}^{-1}$ )	$h = 6,626\,0693(11) \times 10^{-34} \text{ J.s}$ : constante de Planck
$Y_1$ : adsorbabilité de la première couche sur la surface ( $\text{mol.m}^{-2}$ )	$K_J = 2e/h = 483\,597,879(41) \times 10^9 \text{ Hz.V}^{-1}$ : constante de Josephson
$Z$ : facteur de compressibilité	$R_K = h/e^2 = 25\,812,807\,449(86) \Omega$ : constante de von Klitzing
$z_0$ : position d'origine (m)	$N_A = 6,022\,1415(10) \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ : constante d'Avogadro
$z_{10}, z_{50}, z_{90}$ : position (m)	$N_A h = 3,990\,312\,716(27) \times 10^{-10} \text{ J.s.mol}^{-1}$ : constante de Planck molaire
$\beta$ : pente d'une rampe de température ( $\text{K.s}^{-1}$ )	$R = 8,314\,472(15) \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ : constante des gaz parfaits
$\delta$ : hauteur quadratique moyenne (m)	$k_B = R/N_A = 1,380\,6505(24) \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ : constante de Boltzmann
$\iota$ : tension induite aux bornes d'une bobine (V)	<b>- Divers -</b>
$\phi_m$ : flux du champ magnétique	$u(\text{grandeur})$ ou $u_{\text{grandeur}}$ : incertitude-type de la grandeur donnée entre parenthèse ou en indice
$\sigma$ : longueur de corrélation (m)	$S_{\text{grandeur}}$ : écart-type expérimental de la grandeur
$\lambda$ : longueur d'onde (m)	<b>- Liste des sigles et acronymes -</b>
$\theta$ : angle d'incidence (rad)	AES : Auger Electron Spectrometry (spectrométrie d'électrons Auger)
$\theta_0$ : angle d'observation (rad)	ARS : Angle Resolved Scattering
$\phi_0$ : flux incident	ART : Absolute Rate Theory
$d\Omega$ : angle solide (sr)	BET : Brunauer, Emmett et Teller
$\Phi$ : angle entre faisceaux incident et réfléchi (rad)	BIPM : Bureau International des Poids et Me-
$\varepsilon$ : permittivité diélectrique d'un matériau	
$\rho$ : masse volumique ( $\text{kg.m}^{-3}$ )	
$\rho_a$ : masse volumique de l'air ( $\text{kg.m}^{-3}$ ) :	
$\rho_m$ : masse volumique de la masse ( $\text{kg.m}^{-3}$ ) :	
$\alpha_f, \beta_f, \gamma_f$ : constante de la fonction facteur d'augmentation	
$\rho_{ea}$ : masse volumique de l'air déterminée pendant la pesée de la masse étalon ( $\text{kg.m}^{-3}$ ) :	
$\phi_n$ : angle de déviation (rad)	
$\varphi$ : phase d'une expression	

sures  
BNM : Bureau National de Métrologie  
CECM : Centre d'Etudes de Chimie Métallurgique  
CGPM : Conférence Générale des Poids et Mesures  
CIPM : Comité International des Poids et Mesures  
CNAM : Conservatoire national des arts et métiers  
*dsp* : densité spectrale de puissance  
ENSMP : Ecole des Mines de Paris  
HIAS : Heterogenous Ideal Adsorbed Solution  
IAS : Ideal Adsorbed Solution  
INM : Institut National de Métrologie  
LNE : Laboratoire National d'Essais ; Laboratoire National de Métrologie et d'Essais (depuis le 28<sup>er</sup> janvier 2005)  
LPCNAM : Laboratoire de Physique du Conservatoire national des arts et métiers  
LPUB : Laboratoire de Physique de l'Université de Bourgogne  
METAS : Métrologie et Accréditation Suisse  
NIST : National Institute of Standards and Technology  
NPL : National Physical Laboratory  
SI : Système International des unités  
SNOM : Scanning Near-Field Optical Microscope  
PID : Proportionnelle Intégrale Dérivée  
SP : Sveriges Provnings (Swedish National Testing and Research Institute)  
TDS : ThermoDesorption mass Spectrometry (spectrométrie de masse de ThermoDésorption)  
SRTIT : Statistical Rate Theory of Interfacial Transport  
TIS : Total Integrated Scattering  
ToF-SIMS : Time of Flight - Secondary Ion Mass Spectrometry (spectrométrie de masse des ions secondaires par temps de vol)  
TPD : Temperature-Programmed Desorption  
UV : ultraviolet  
XPS : X-ray Photoelectron Spectroscopy (spectroscopie de photo-électrons)  
XRF : X-Ray Fluorescence

# **Annexes**





## **Annexe A**

# **Effet Mirage - Caractéristiques physiques, chimiques et thermodynamiques de solvants et de matériaux**

→ **Rappel sur la signification des indices :**

A pour les gaz non condensables ;

B pour les gaz condensables ;

g pour un gaz ;

f pour un fluide ;

s pour un solide.

De plus,

$n_i^0$  est l'indice de réfraction de l'élément considéré aux conditions normales de température et de pression ( $T_0 = 273,15$  K et  $P_0 = 101325$  Pa) ;

$X$  est la fraction molaire ;

$k_i$  est la conductivité thermique ;

$\alpha_i$  est la diffusivité thermique ;

$c_{P_i}$  est la capacité calorifique à pression constante ;

$M_i$  est la masse atomique de l'élément considéré ;

$P_{\text{sat}}$  est la pression de saturation ;

$D_0$  est le coefficient mutuel de diffusion massique à  $T_0$  et  $P_0$  ;

$q_L$  est la chaleur latente de vaporisation du gaz ;

$l_f$  est l'épaisseur de liquide qui se forme ;

$l_g$  est l'épaisseur de gaz au dessus de l'échantillon ;

$P_{\text{lampe}}$  est la puissance de lampe par unité de surface.

L'équation d'Antoine permet de calculer la pression de saturation  $P_{\text{sat}}$  :

$$P_{\text{sat}} = 133. \exp \left( \text{AntA} - \frac{\text{AntB}}{T + \text{AntC}} \right)$$

La chaleur d'adsorption isostérique  $q_{\text{st}}$  :

$$q_{\text{st}} = q_L + RT$$

La longueur de diffusion massique  $\mu_D$  :

$$\mu_D(P) = \sqrt{\frac{D(P)}{\pi F}} \text{ avec } D(P) = D_0 \frac{P_0}{P} \left( \frac{T}{T_0} \right)^{\frac{3}{2}}$$

La conductivité thermique du mélange gazeux  $k_g$  :

$$k_g = \frac{1}{2} \left( (1-X)k_A + Xk_B + \frac{1}{\frac{1-X}{k_A} + \frac{X}{k_B}} \right)$$

La capacité calorifique à pression constante du mélange gazeux  $c_{P_g}$  :

$$c_{P_g} = (1-X)c_{P_A} + Xc_{P_B}$$

La masse volumique du mélange gazeux  $\rho_g$  à  $P$  et  $T$  :

$$\rho_g(P) = ((1-X)M_A + XM_B) \frac{P}{RT}$$

La diffusivité thermique du mélange gazeux  $\alpha_g$  :

$$\alpha_g(P) = \frac{k_g}{\rho_g(P) c_{P_g}}$$

La longueur de diffusion thermique du mélange gazeux  $\mu_g$  :

$$\mu_g(P) = \sqrt{\frac{\alpha_g(P)}{\pi F}}$$

TAB. A.1 – Caractéristiques thermodynamiques de gaz non condensables.

	<i>air</i>	<i>argon</i>	<i>azote</i>	<i>hélium</i>
$n_A^0$	1,000276	1,000281	1,000298	1,000035
$k_A$ (J.m <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	0,02576	0,0177	0,0259	0,15
$c_{P_A}$ (J.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	1016	520	1043	5200
$M_A$ (kg)	0,0284	0,039944	0,028016	0,004

TAB. A.2 – Caractéristiques physiques et chimiques de gaz condensables.

	<i>isopropanol</i>	<i>éthanol</i>	<i>éther diéthylique</i>	<i>acétone</i>	<i>eau</i>
<i>masse molaire</i> (g.mol <sup>-1</sup> )	60,09	46,07	74,12	58,08	18
<i>point de fusion</i> (°C)	-88	-112	-116,2	-95	0
<i>point d'ébullition</i> (°C)	–	78,4	34,6	56	100
<i>point éclair</i> (°C)	12	13	-45	-20	–
<i>tension de vapeur</i> (kPa)	4,4 à 20 °C	5,85 à 20 °C 13,3 à 35 °C	38,8 à 10 °C 58,7 à 20 °C	27,4 à 20 °C	2340 à 20 °C 7380 à 40 °C
<i>masse volumique</i> (g.cm <sup>-3</sup> )	0,785	0,789	0,714	0,79	0,998

TAB. A.3 – Caractéristiques thermodynamiques de gaz condensables.

	<i>isopropanol</i>	<i>éthanol</i>	<i>éther éthylique</i>	<i>acétone</i>	<i>eau</i>
$n_B^0$	1,000891	1,000871	1,001521	1,001089	1,000261
$k_B$ (J.m <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	0,0166	0,0137	0,015	0,013	0,0169
$c_{P_B}$ (J.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	1777	1675	1778	1500	1900
$M_B$ (kg)	0,060096	0,046069	0,074123	0,058081	0,018015
$D_0$ (10 <sup>-6</sup> m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	9,83	11,36	8,31	11,26	20,42
$q_L$	39846	38758	26703	29131	40670
AntA	18,6929	18,9119	16,0828	16,6513	18,3036
AntB	3640,2	3803,98	2511,29	2940,46	3816,44
AntC	-53,54	-41,68	-41,95	-35,93	-46,13

TAB. A.4 – Caractéristiques thermodynamiques de liquides condensables.

	<i>isopropanol</i>	<i>éthanol</i>	<i>éther éthylique</i>	<i>acétone</i>	<i>eau</i>
$\rho_f$ (kg.m <sup>-3</sup> )	785	790	713	713	998
$c_{P_f}$ (J.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	2584	2453	2320	2320	4180
$k_f$ (J.m <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	0,1407	0,1671	0,1374	0,162	0,6092

TAB. A.5 – Caractéristiques thermodynamiques d'alliages de la métrologie des masses.

	<i>acier inox.</i>	<i>Alacrite XSH</i>	<i>platine iridié</i>
$\alpha_s$ (10 <sup>-6</sup> m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	4	5	26
$k_s$ (J.m <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	13,8	13	73

→ **Relations conduisant à l'expression de  $T_{g0}$  :**

La diffusivité thermique du fluide condensé  $\alpha_f$  :

$$\alpha_f = \frac{k_f}{\rho_f c_{P_f}}$$

La longueur de diffusion thermique du fluide condensé  $\mu_f$  :

$$\mu_f = \sqrt{\frac{\alpha_f}{\pi F}}$$

La conductivité thermique  $k_D$  :

$$k_D = \frac{q_L D \xi}{1 - X}$$

avec

$$\xi = \frac{C_B}{T} \frac{(1 - X) \left( \frac{q_{st}}{RT} - 1 \right)}{(1 - X) + (1 - j) + \left( \frac{X \mu_D}{2 l_g} \right) \left( 1 + \frac{l_g}{X R T Y_P} \right)}$$

La longueur de diffusion thermique de l'échantillon  $\mu_s$

$$\mu_s = \sqrt{\frac{\alpha_s}{\pi F}}$$

Finalement,

$$T_{g0} = \frac{(1 - j) P_{lampe}}{\Xi + \Upsilon - \Pi}$$

avec

$$\Xi = \left( e^{(1+j)\frac{l_f}{\mu_f}} + e^{-(1+j)\frac{l_f}{\mu_f}} \right) \left( \frac{k_s}{\mu_s} + \frac{k_g}{\mu_g} + \frac{k_D}{\mu_D} + \left( \frac{e^{(1+j)\frac{l_f}{\mu_f}} + e^{-(1+j)\frac{l_f}{\mu_f}}}{e^{(1+j)\frac{l_f}{\mu_f}} - e^{-(1+j)\frac{l_f}{\mu_f}}} \right) \right)$$

$$\Upsilon = \left( e^{(1+j)\frac{l_f}{\mu_f}} - e^{-(1+j)\frac{l_f}{\mu_f}} \right) \frac{k_s \mu_f}{\mu_s k_f} \left( \frac{k_g}{\mu_g} + \frac{k_D}{\mu_D} \right)$$

---

$$\Pi = \frac{4 \frac{k_f}{\mu_f}}{e^{(1+j) \frac{t_f}{\mu_f}} - e^{-(1+j) \frac{t_f}{\mu_f}}}$$



## **Annexe B**

# **Effet Mirage - Compléments aux calculs des incertitudes**



TAB. B.1 – Bilan d’incertitudes sur la distance sonde échantillon  $z$ .

$z = 150 \mu\text{m}$	<i>Incertitude estimée par une méthode de</i>	
	Type A	Type B
- Répétabilité des mesures	0 $\mu\text{m}$	-
→ Vis micrométrique		
- Résolution $\pm 0,1 \mu\text{m}$	-	0,0289 $\mu\text{m}$
→ Multimètre		
- Résolution : 10 $\mu\text{V}$	-	0,0057 mV
- Exactitude 1 an à $23^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$	-	0,057 mV
→ Photodiode		
- Sensibilité : $1,7 \times 10^{-4} \text{V} \cdot \mu\text{m}^{-1}$		0,34 $\mu\text{m}$
→ Formule	-	0,48 $\mu\text{m}$
Contribution	0 $\mu\text{m}$	0,48 $\mu\text{m}$
<i>Incertitude-type composée <math>u_z</math></i>	0,48 $\mu\text{m}$	

TAB. B.2 – Bilan d’incertitudes sur la fréquence de modulation  $F$ .

$F = 225 \text{Hz}$	<i>Incertitude estimée par une méthode de</i>	
	Type A	Type B
- Répétabilité des mesures	$10^{-2} \text{Hz}$	-
- Résolution $\pm 1 \text{Hz}$	-	0,2887 Hz
- Stabilité de la fréquence		
→ en température	-	0,1299 Hz
→ en temps	-	0 Hz
Contribution	$10^{-2} \text{Hz}$	0,3168 Hz
<i>Incertitude-type composée <math>u_F</math></i>	0,3175 Hz	

$$u_P = \sqrt{\frac{1}{\hat{a}^2} \left( u_{t_v}^2 + (t_v - \hat{b})^2 u_{\hat{a}}^2 + u_{\hat{b}}^2 + 2 \frac{(t_v - \hat{b})}{\hat{a}} \text{cov}(\hat{a}; \hat{b}) \right)}$$

TAB. B.3 – Etalonnage des capteurs de pression : estimateurs  $\hat{a}$  et  $\hat{b}$  de  $a$  et  $b$  du modèle adopté  $U = aP_i + b$ .

	ACD1	ACD2
$\hat{a}$ (V.Pa <sup>-1</sup> )	$2,4961 \times 10^{-5}$	$2,4957 \times 10^{-5}$
$\hat{b}$ (V)	1,0112	1,0006
$u_{\hat{a}}$ (V)	$8 \times 10^{-9}$	$8 \times 10^{-9}$
$u_{\hat{b}}$ (V.Pa <sup>-1</sup> )	$5 \times 10^{-4}$	$6 \times 10^{-4}$
$\text{cov}(\hat{a}, \hat{b})$ (V <sup>2</sup> .Pa <sup>-1</sup> )	$-4 \times 10^{-12}$	$-5 \times 10^{-12}$

TAB. B.4 – Bilan d’incertitudes sur la pression  $P \simeq 10^4$  Pa - Capteur ACD2 (mesure de tension  $U$ ).

Pression $P \sim 10^4$ Pa	Incertitude (V) estimée par une méthode de	
	Type A	Type B
- Répétabilité des mesures	0,00017 V	-
→ Capteur de pression		
- Etalonnage ACD2 à 20°C	-	0,00114 V
- Erreur globale	-	0,00350 V
- Dérive thermique du zéro	-	0,00013 V
→ Lock-in	-	
- Résolution $\pm 1$ mV	-	0,00029 V
Contribution	0,00017 V	0,00369 V
<b>Incertitude-type composée <math>u_t</math></b>	0,00369 V	
<b>Incertitude-type composée <math>u_P</math></b>	Selon pression $P$	

TAB. B.5 – Bilan d’incertitudes sur la température  $T$ .

Température $T$ (°C)	Incertitude estimée par une méthode de	
	Type A	Type B
- Répétabilité des mesures	0,1328 Ω	-
→ Ohmmètre		
- Résolution : 100 mΩ	-	0,0289 Ω
- Exactitude 1 an à 23°C $\pm 5$ °C		Selon $R$
→ Thermistance		
- Interchangeabilité de la thermistance	-	0,0577 °C
- Echauffement	-	0 °C
<b>Incertitude-type composée <math>u_T</math></b>	Selon température $T$	

TAB. B.6 – Bilan final d’incertitudes pour l’éthanol.

Paramètre $i$	Valeur $i$	$u_i$	$u_i/i$ (%)
$z$ ( $\mu\text{m}$ )	1,50	0,5	0,3%
$F$ (Hz)	225	0,3	0,14%
$T$ (K)	285,15	0,06	0,02%
$P$ (Pa)	45000	145	0,3%
$\varphi$ ( $^\circ$ )	90	9	10 %
$P_1$ (Pa)	6600	146	2,2%
$P_2$ (Pa)	94205	146	0,15%
$T_1$ ( $^\circ\text{C}$ )	21,00	0,06	0,2%
$T_2$ ( $^\circ\text{C}$ )	21,25	0,06	0,2%
$X$	0,0650	0,0014	2,2%

TAB. B.7 – Bilan final d’incertitudes pour l’éther diéthylique.

Paramètre $i$	Valeur $i$	$u_i$	$u_i/i$ (%)
$z$ ( $\mu\text{m}$ )	1,50	0,5	0,3%
$F$ (Hz)	225	0,3	0,14%
$T$ (K)	263,15	0,06	0,02%
$P$ (Pa)	45000	145	0,3%
$\varphi$ ( $^\circ$ )	90	9	10 %
$P_1$ (Pa)	19500	146	0,7%
$P_2$ (Pa)	65000	145	0,2%
$T_1$ ( $^\circ\text{C}$ )	293,45	0,06	0,02%
$T_2$ ( $^\circ\text{C}$ )	293,85	0,06	0,02%
$X$	0,300	0,0016	0,5%

## **Annexe C**

### **Effet Mirage - Compléments à la détermination de l'incertitude sur l'adsorbabilité de l'éther diéthylique**

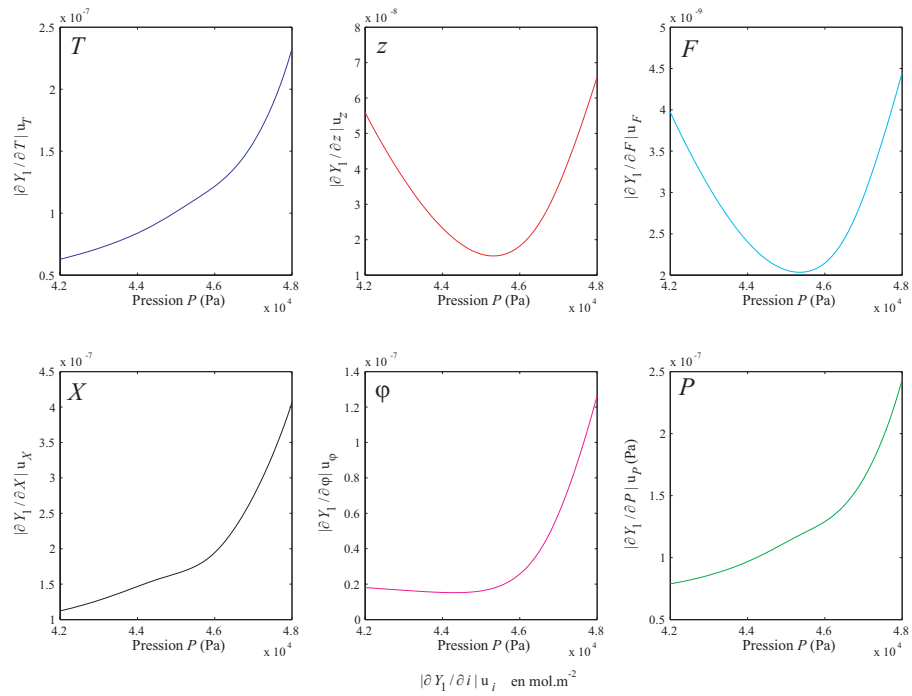


FIG. C.1 – Evolution de la composante d'incertitude pour chaque grandeur  $i$  sur la plage de pression où se produit l'inversion de phase dans le cas de l'éther diéthylique.

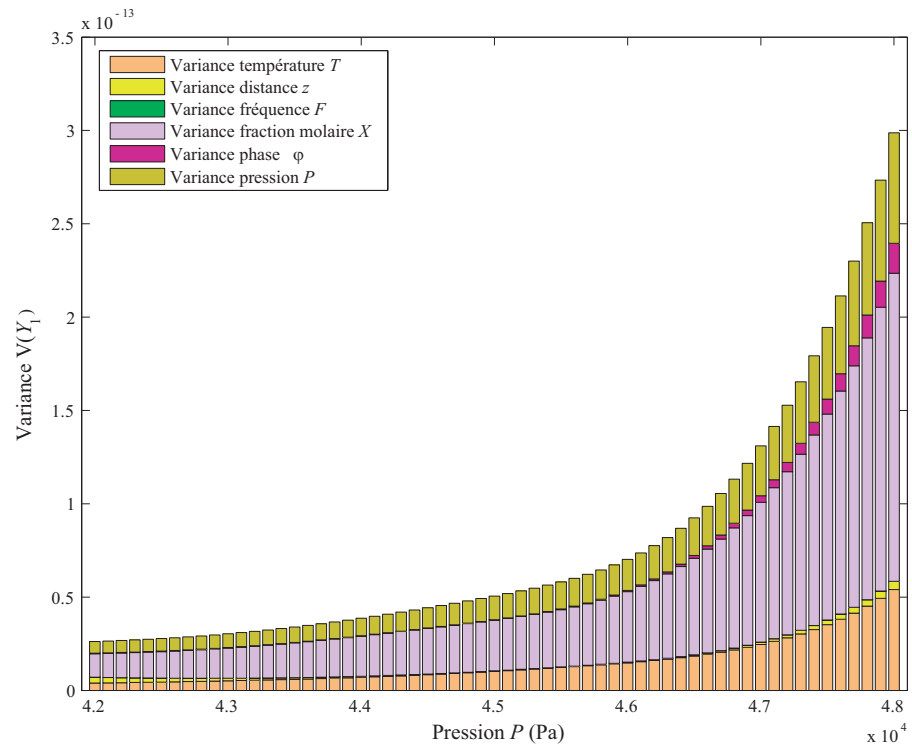


FIG. C.2 – Variance estimée à partir d'une méthode de type B en fonction de la pression pour l'éther éthylique.

## **Annexe D**

### **ToF-SIMS - Spectres de masse**

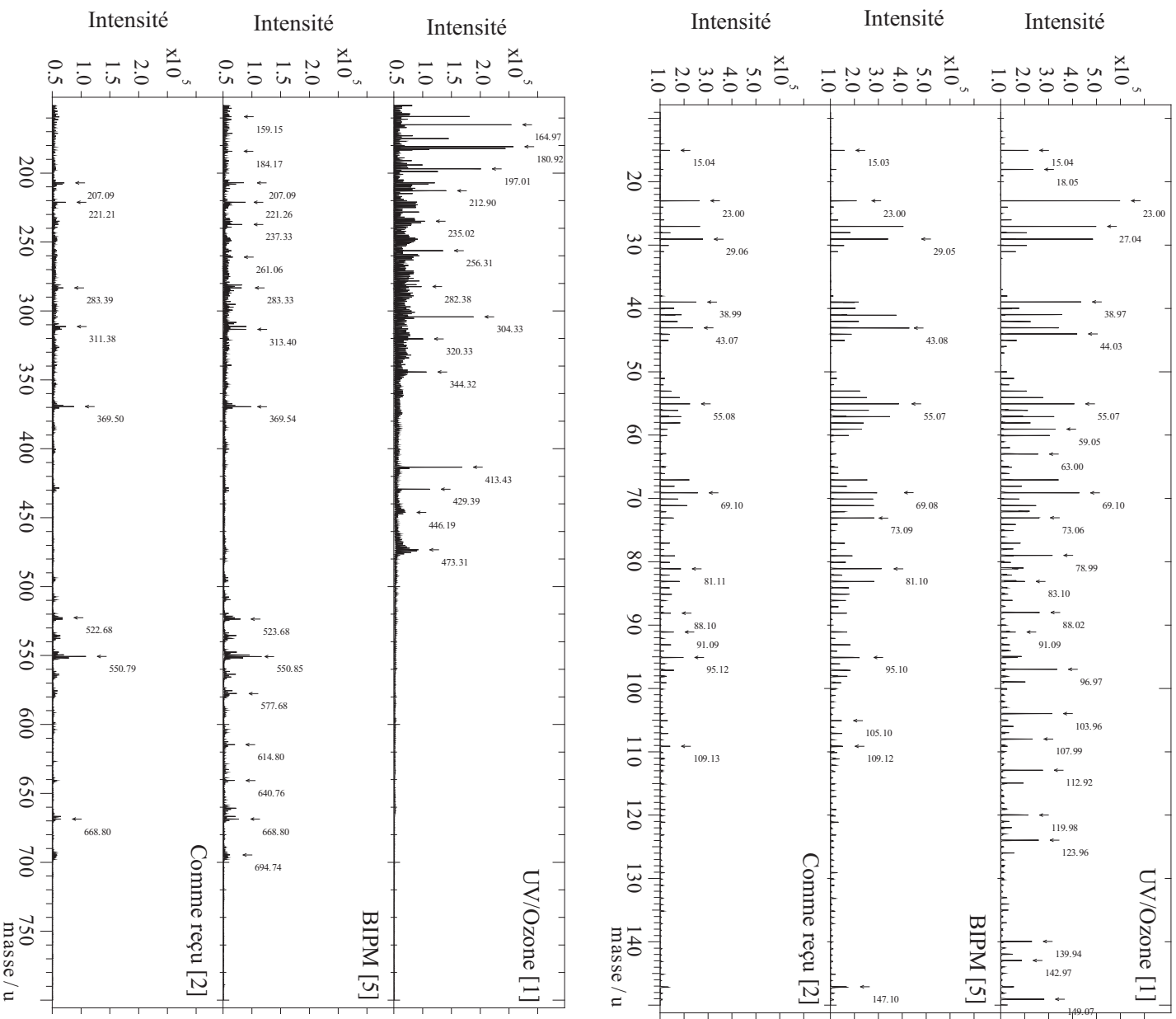


FIG. D.1 – Spectres de masse : Comparatif 30 minutes après le nettoyage des échantillons (entre crochet le numéro de l'échantillon nettoyé).

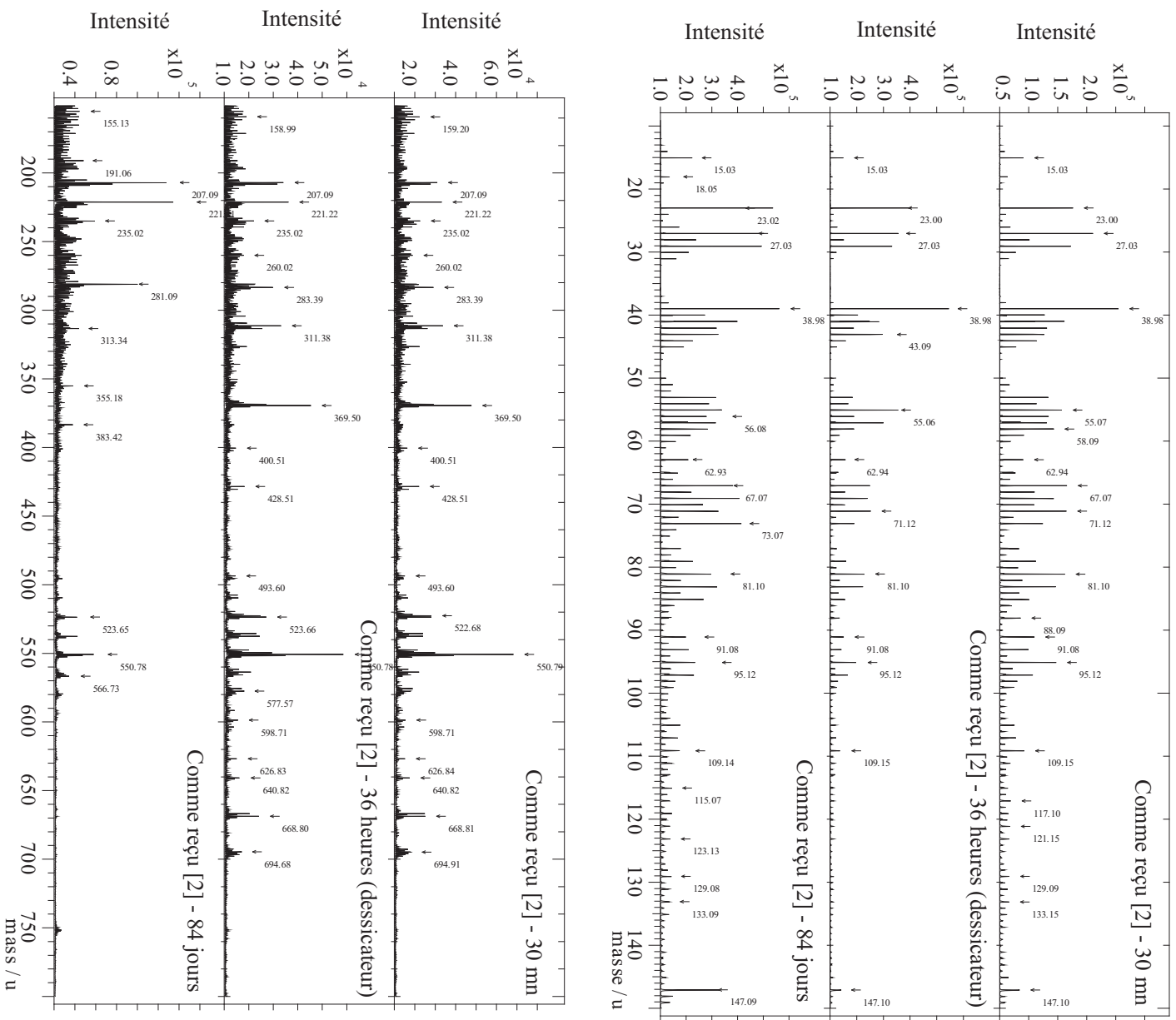


FIG. D.2 – Spectres de masse : échantillon non traité 02 en fonction du temps.



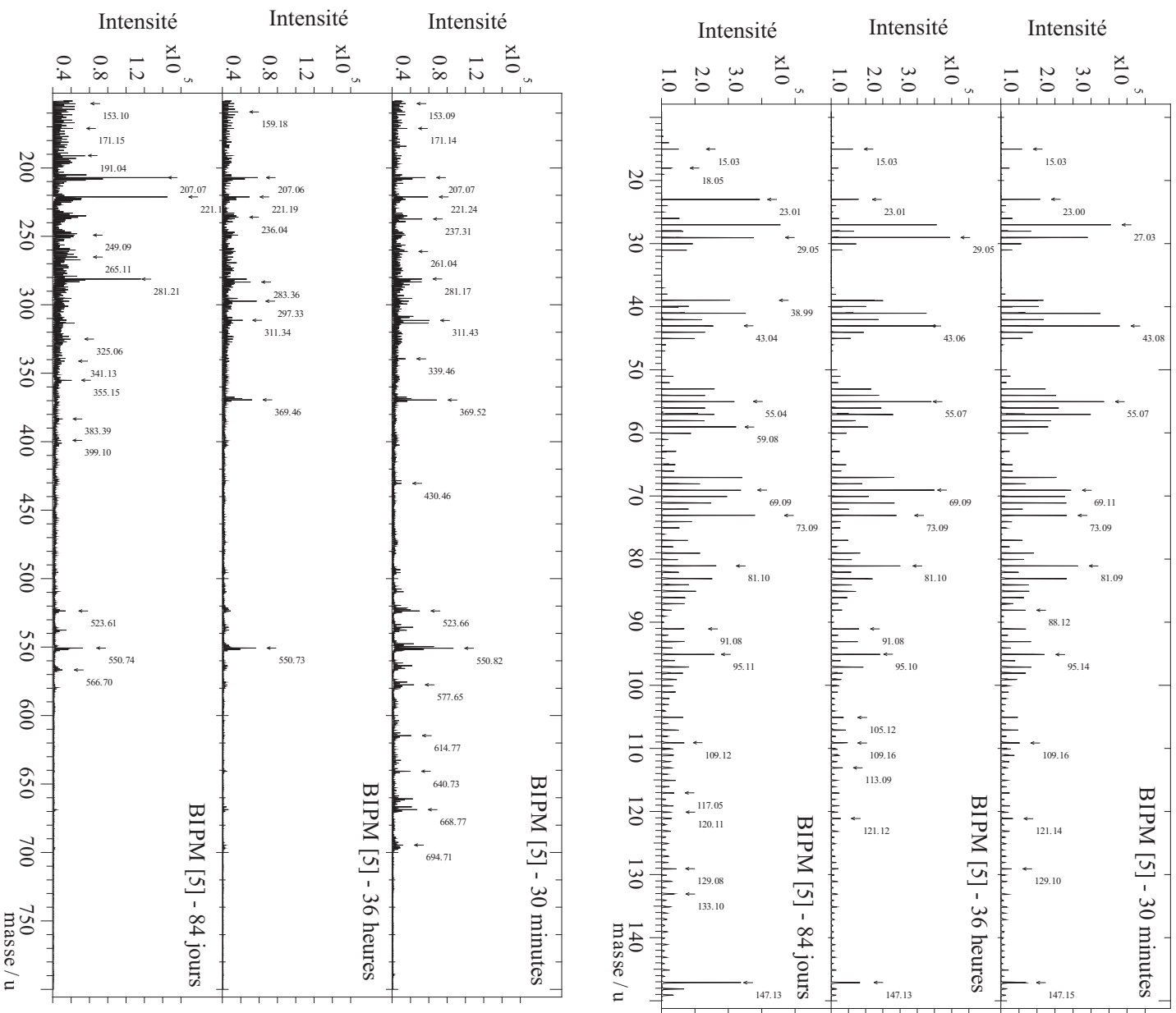


FIG. D.3 – Spectres de masse : Nettoyage/lavage BIPM de l'échantillon 05 en fonction du temps.

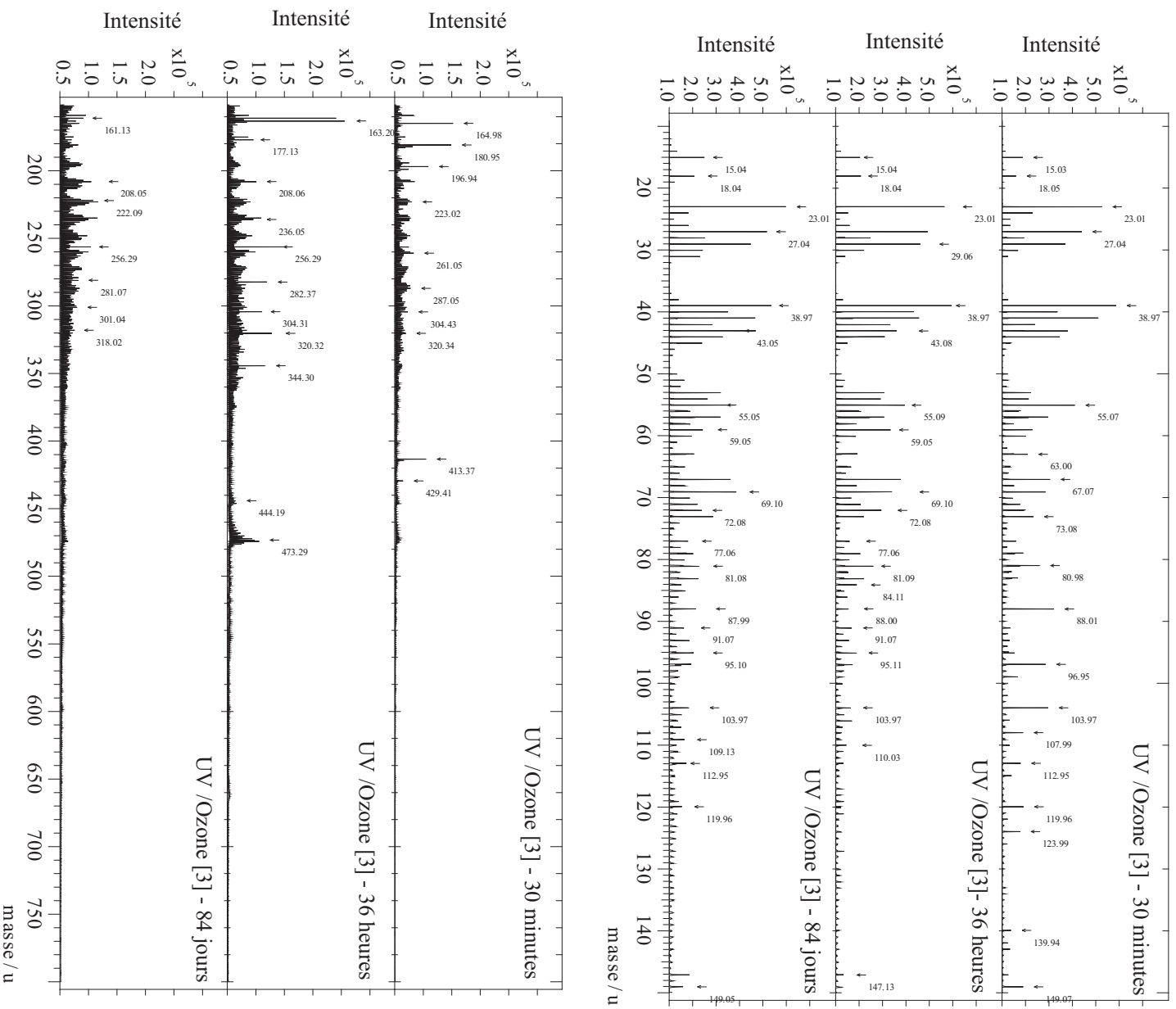


FIG. D.4 – Spectres de masse : Nettoyage UV/ozone de l'échantillon O3 en fonction du temps.



## Annexe E

# Publications et communications relatives aux travaux de cette thèse

### Publications

Z. Silvestri, R.S. Davis, G. Genevès, A. Gosset, T. Madec, P. Pinot, P. Richard, *Volume magnetic susceptibility of gold-platinum alloys : possible materials to make mass standards for the watt balance experiment*, Metrologia, 2003, **40** (4), pp. 172-176.

Y. Haidar, E. Tollens, Z. Silvestri, F. de Fornel, C. Zerrouki, A. Picard, P. Pinot, *Study and comparison of two polishing methods of platinum-iridium surface, by means of three characterization techniques*, Metrologia, 2005, **42** (2), pp.115-128.

### Communications

Z. Silvestri, C. Aupetit, M. Himbert, M. Lecollinet, P. Pinot et C. Zerrouki, *Caractérisation physico-chimique de surface des étalons de masse*, Acte des conférences, Congrès de métrologie, Octobre 2003, Toulon, France. Disponible sur CD-ROM.

Z. Silvestri, G. Genevès, A. Gosset, P-A. Meury, P. Pinot, *L'or platine : alliage d'avenir de la métrologie des masses ? Utilisation possible pour la balance du watt ?*, Acte des conférences, Congrès de métrologie, Octobre 2003, Toulon, France. Disponible sur CD-ROM.



# Bibliographie

- [AC63] Y. AMENOMIYA et R.J. CVETANOVIC, Application of flash-desorption method to catalyst studies. *Journal of Physic Chemistry*, 67(1), 144–147, 1963.
- [Aup03] C. AUPETIT, Le polissage des étalons de masse au BNM-INM. *Congrès International de Métrologie*, Toulon, Octobre 2003.
- [BB95] R. BOTTER et G. BOUCHOUX, Spectrométrie de masse. *Technique de l'ingénieur*, P2615, 41, Avril 1995.
- [BDDT40] S. BRUAUNER, L.S. DEMING, W.E. DEMING et E. TELLER, On a theory of the van der Waals adsorption of gases. 62, 1723–1732, Juillet 1940.
- [BdFS<sup>+</sup>99] L. BERGUIGA, F. de FORNEL, L. SALOMON, A. GOURONNEC et J. BIZEUL, Observation of optical fiber by near field microscopies :effect of aging. *Proc. SPIE*, 3848, 33–38, Septembre 1999.
- [Bec03] P. BECKER, Tracing the definition of the kilogram to the Avogadro constant using a silicon single crystal. *Metrologia*, 40(6), 376–386, 2003.
- [Ben94] A. BENNINGHOVEN, Chemical analysis of inorganic and organic surfaces and thin films by static Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry (TOF-SIMS). *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 33, 1023–1043, 1994.
- [BET38] S. BRUNAUER, P. H. EMMET et E. TELLER, Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 309–319, 1938.
- [BIPnt] BIPM, Le système international d'unités (SI) - 7eme édition avec son supplément. Rapport technique, Organisation intergouvernementale de la Convention du Mètre, Sèvres, France, 1998 et 2000 (supplément). Disponible sur internet : <http://www.bipm.org>.
- [BJJ<sup>+</sup>99] W. BEER, B. JEANNERER, B. JECKELMANN, P. RICHARD, A. COURTEVILLE, Y. SALVADIÉ et R. DÄNDLIKER, A proposal for a new moving-coil experiment. *IEEE Transaction on Instrumentation and Measurement*, 48(2), 192–195, Avril 1999.
- [BJJR01] W. BEER, B. JEANNERER, B. JECKELMANN et P. RICHARD, The OFMET watt balance : Progress report. *IEEE Transaction on Instrumentation and Measurement*, 50(2), 583–586, Avril 2001.
- [BM89] J.M. BENNETT et L. MATTSSON, *Introduction to surface roughness and scattering*. Optical Society of America, Washington, D.C., 1989.
- [Bor04] C. J. BORDÉ, Métrologie fondamentale : unités de base et constantes fondamentales. *Comptes-Rendus de Physique*, 5, 813–820, 2004.
- [CBP97] A. CALCARELLI, M. BERGOGLIO et M. PLASSA, Adsorption/desorption on Pt/Ir alloy used for mass standards. *Vacuum*, 48(7–9), 613–616, 1997.
- [CDCD00] J-W. CHUNG, J-Y. DO, B-S. CHON et R. S. DAVIS, Effect of the Earth's magnetic field on measurement of volume magnetic susceptibility of mass. *Metrologia*, 37(1), 65–70, 2000.

- [CIN05] H. CHEN, M. ISHIDA et Y. NAKAHARA, Analysis of adhesion under wet conditions for tree-dimensional contact considering surface roughness. *Wear*, 258, 1209–1216, 2005.
- [CLW98] B.R. CHAKRABORTY, D.E. LEHMAN et N. WINOGRAD, Time-of-flight static secondary ion mass spectrometry analysis of surface contamination on Pt/Ir standart mass material. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 12, 1261–1265, 1998.
- [CP80] P. CROCE et L. PRODHOMME, Analyse des surfaces polies par la distribution spatiale de la lumière diffusée. *Optics communications*, 35(1), 20–24, 1980.
- [CS94] P.J. CUMPSON et M.P. SEAH, Stability of reference masses I : evidence for possible variation in the mass of reference kilograms arising from mercury contamination. *Metrologia*, 31, 21–26, 1994.
- [CS96] P.J. CUMPSON et M.P. SEAH, Stability of reference masses IV : growth of carbonaceous contamination on platinum alloy surface and cleaning by UV/ozone treatment. *Metrologia*, 33, 507–532, 1996.
- [CSC<sup>+</sup>04] P. CHEINET, F. Pereira Dos SANTOS, A. CLAIRON, N. DIMARCQ et D. Holleville et A. LANDRAGIN, Gravimètre à atomes froids. *Journal de Physique IV*, 119, 153–154, 2004.
- [Dab01] A. DABROWSKI, Adsorption - from theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science*, 93, 135–224, 2001.
- [Dav92] R.S. DAVIS, Equation for the determination of the density of moist air (1981/91). *Metrologia*, 29, 67–70, 1992.
- [Dav93] R.S. DAVIS, New method to measure magnetic susceptibility. *Meas. Sci. Technol.*, 4, 141–147, Février 1993.
- [Dav95] R.S. DAVIS, Determining the magnetic properties of 1 kg mass standards. *J. Res. Natl Inst. Stand. Technol.*, 100(3), 209–225, Mai-Juin 1995.
- [Dav03a] S. DAVIDSON, A review of surface contamination and the stability of standard masses. *Metrologia*, 40(6), 324–338, 2003.
- [Dav03b] R.S. DAVIS, The SI unit of mass. *Metrologia*, 40(6), 299–300, 2003.
- [Dav05] S. DAVIDSON, The use of X-ray photoelectron spectroscopy to estimate the stability of primary mass standards. *19ème Conférence internationale, IMEKO TC3, Le Caire*, pages 1–6, 2005.
- [DCMA98] E. DARQUE-CERETTI, H-N. MIGEON et M. AUCOUTURIER, Emission ionique secondaire SIMS. *Technique de l'ingénieur*, P2618, 1–21, décembre 1998.
- [EB79] J. M. ELSON et J. M. BENNET, Relation between the angular dependance of scattering and statistical properties of optical surface. *J. Opt. Soc. Am.*, 69, 31–67, 1979.
- [EJR03] A. EICHENBERGER, B. JECKELMANN et P. RICHARD, Tracing Planck's constant to the kilogram by electromechanical methods. *Metrologia*, 40(6), 356–365, 2003.
- [Fou86] R. FOUCART, Polissage des surfaces cylindriques. *Structure*, 12, 3–7, Mars 1986.
- [G<sup>+</sup>03] G. GENEVÈS *et al.*, Rapport d'activité de la balance du watt du BNM. Rapport technique, Bureau National de Métrologie, 2003.
- [G<sup>+</sup>05] G. GENEVÈS *et al.*, The BNM watt balance project. *IEEE Transactions on instrumentation and Measurement*, 54(2), 850–853, avril 2005.
- [Gau99] L. GAULIER, *Expérience ayant pour but de mesurer l'adsorption de gaz condensables sur des matériaux*. Rapport de stage de DEA Electronique, capteurs et circuits intégrées, Université de Paris-Sud - Centre d'Orsay, 1999.

- 
- [Gen85] P.G. De GENNES, Wetting :statics and dynamics. *Rev. Mod. Phys.*, 57(3), 827–863, 1985.
- [GGA<sup>+</sup>05] P. GOURNAY, G. GENEVÈS, F. ALVES, M. BESBES, F. VILLAR et J. DAVID, Magnetic circuit design for the BNM watt balance experiment. *IEEE Transactions on instrumentation and Measurement*, 54(2), 742–745, avril 2005.
- [Gia82] P. GIACOMO, Equation for the determination of the density of moist air (1981). *Metrologia*, 18, 33–40, 1982.
- [Gir90] G. GIRARD, Le nettoyage-lavage des prototypes du kilogramme au BIPM. *BIPM*, 1990.
- [Gir94] G. GIRARD, International report : the third periodic verification of national prototypes of the kilogram (1988-1992). *Metrologia*, 31(4), 317–336, 1994.
- [Glä99] M. GLÄSER, Change of the apparent mass of weights arising from temperature surface. *Metrologia*, 36, 183–197, 1999.
- [Glä00] M. GLÄSER, Cycle of comparaison measurements, uncertainties and efficiencies. *Meas. Sci. Technol.*, 11, 20–24, 2000.
- [Glä03] M. GLÄSER, Tracing the atomic mass unit to the kilogram by ion accumulation. *Metrologia*, 40(6), 376–386, 2003.
- [H<sup>+</sup>00] M. HIMBERT *et al.*, Rapport d’activité du BNM-INM. Rapport technique, Institut National de Métrologie (BNM-INM/Cnam), 2000.
- [Han90] Metals HANDBOOK, *Properties and selection : non ferrous alloys and special-purpose materials*, volume 2. 10ème édition (ASM International), 1990.
- [HCS99] E. De HOFFMANN, J. CHARETTE et V. STROOBANT, *Spectrométrie de masse*. Dunot, Mars 1999.
- [HdFZP04] Y. HAIDAR, F. de FORNEL, C. ZERROUKI et P. PINOT, Etude topographique d’un étalon de masse en acier inoxydable et optique en champ proche d’une surface en silicium de rugosité par SNOM. *Bulletin du BNM*, 126(3), 33–38, 2004.
- [Hen00] J-F. HENNEQUIN, *Cours des méthodes physiques d’analyse et de caractérisation des matériaux*. Université Paris-Nord, Paris 13 - Institut Galilée, avenue Jean-Baptiste Clément, Villetaneuse, 2000.
- [HMN<sup>+</sup>93] Y. HASHIGUSHI, K. MIZUNO, M. NAGOSHI, H. KASAMURA, K. SHIOZAWA, D. FUJITA et K. YOSHIHARA, Surface analytical study of the cause of mass gain of the kilogram prototype. *Surface and interface analysis*, 20, 276–282, 1993.
- [HTS<sup>+</sup>05] Y. HAIDAR, E. TOLLENS, Z. SILVESTRI, F. de FORNEL, Z. ZERROUKI, A. PICARD et P. PINOT, Study and comparison of two polishing methods of platinum-iridium surface, by means of three characterization techniques. *Metrologia*, 42, 115–128, 2005.
- [IUH<sup>+</sup>93] S. IKEDA, K. UCHIKAWA, Y. HASHIGUSHI, M. NAGOSHI, H. KASAMURA, K. SHIOZAWA, D. FUJITA et K. YOSHIHARA, Surface analytical study of cleaning effect and the progress of contamination on prototypes of the kilogram. *Metrologia*, 30, 133–144, 1993.
- [KDF05] F. KLOCKE, O. DAMBON et G.G. Capudi FILHO, Influence of the polishing process on the near surface-surface zone of hardened and unhardened steel. *Wear*, 258, 1794–1803, 2005.
- [Kib76] B. P. KIBBLE, *Atomic masses and fundamental constants*, volume 5. New York : Plenum, 1976.



- [Koc82] M. KOCHSIEK, Measurement of water adsorption layers on metal surfaces. *Metrologia*, 18, 153–159, 1982.
- [KRB90] B.P. KIBBLE, I.A. ROBINSON et J.H. BELLISS, A realization of the SI watt by the NPL moving-coil balance. *Metrologia*, 27(4), 173–192, 1990.
- [Kre70] E. Kröner and E. KRETSCHMANN, Scattering of light by slightly rough surfaces. *Zeit. Phys*, 237, 1–15, 1970.
- [L<sup>+</sup>01] M. LECOLLINET *et al.*, Vers une balance du watt française. *Congrès International de Métrologie*, Saint-louis, Octobre 2001.
- [Lan18] I. LANGMUIR, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.*, 40(9), 1361–1403, 1918.
- [Lau00] J. LAUSMAA, ToF-SIMS IV. Rapport technique, SP Swedish National Testing and Research Institute, 2000.
- [Lev44] K. LEVENBERG, A method for the solution of certain problems in least squares. *Quart. Appl. Math.*, 2, 164–168, 1944.
- [Mar63] D.W. MARQUARDT, An algorithm for least-squares estimation of non-linear parameters. *SIAM J. Appl. Math*, 2, 431–441, 1963.
- [MGC<sup>+</sup>03] N.K. MYSHKIN, A. Ya. GRIGORIEF, S.A. CHIZHIK, K.Y. CHOI et M.I. PETROKOVETS, Surface roughness and texture analysis in microscale. *Wear*, 254, 1001–1009, 2003.
- [MMQ<sup>+</sup>05] I. M. MILLS, P. J. MOHR, T. J. QUINN, B. N. TAYLOR et E. R. WILLIAMS, Redefinition of the kilogram : a decision whose time as come. *Metrologia*, 42(2), 71–80, Avril 2005.
- [Nay97] A. NAYER, *The metals databook*. New York, 1997.
- [Nik96] P. NIKITAS, A simple statistical mechanical approach for studying multilayers adsorption : extensions of the BET adsorption isotherm. *J. Phys. Chem.*, 100, 15247–15254, 1996.
- [OTW<sup>+</sup>91] P. OLSEN, W. TEW, E. WILLIAMS, R. ELMQUIST et H. SASAKI, Monitoring the mass standard via the comparison of mechanical to electrical power. *IEEE Trans. Instrum. Meas.*, 40(2), 115–120, Avril 1991.
- [PF02] A. PICARD et H. FANG, Three methods of determining the density of moist air during mass comparisons. *Metrologia*, 39, 31–40, 2002.
- [PF04] A. PICARD et H. FANG, Methods to determine water vapour soption on mass standards. *Metrologia*, 41, 333–339, 2004.
- [Pin96a] P. PINOT, Nettoyage des étalons de masse en alacrite XSH : étude de mouillabilité des solvants. *Bulletin du BNM*, 105, 11–22, 1996.
- [Pin96b] P. PINOT, *Stabilité des étalons de masse*. Thèse de doctorat, Conservatoire National des Arts et Métiers, Décembre 1996.
- [Pin03] P. PINOT, Euromet Mass Project 551, final report. Rapport technique Ma-2003-01, BNM-INM/CNAM, 2003.
- [Pla89] M. PLASSA, La stabilité des étalons de masse. *Bulletin du BNM*, 76–77, 27–35, Avril-Juillet 1989.
- [QPD91] T. QUINN, A. PICARD et R. DAVIS, . *Comité Consultatif pour la Masse et les grandeurs apparentées (CCM)*, 1991.

- 
- [Qui89] T. J. QUINN, Nouvelles technique de fabrication des étalons de masse en platine iridié et remarque sur le comportement de ces étalons. *Bulletin du BNM*, 76–77, Avril–Juillet 1989.
- [RBPD00a] W. RUDZINSKI, T. BOROWIECKI, T. PANCZYK et A. DOMINKO, On the applicability of Arrhenius plot methods to determine surface energetic heterogeneity of adsorbents and catalysts surfaces from experimental TPD spectra. *Avances in Colloid and Interface Science*, 84, 1–26, 2000.
- [RBPD00b] W. RUDZINSKI, T. BOROWIECKI, T. PANCZYK et A. DOMINKO, A quantitative approach to calculating the energetic heterogeneity of solid surfaces from an analysis of TPD peaks : comparison of the results obtained using the Absolute Rate Theory and the Statistical Theory of Interfacial Transport. *Thermochimica Acta*, 104(9), 1984–1997, 2000.
- [Red63] P.A. REDHEAD, Thermal desorption of gases. *Vacuum*, 12, 203–211, 1963.
- [Rié89] P. RIÉTY, Correction différentielle de poussée de l’air. *Bulletin du BNM*, (76–77), 37–42, Avril–Juillet 1989.
- [RK77] I.A. ROBINSON et B.P. KIBBLE, The NPL moving-coil apparatus for measuring Planck’s constant and monitoring the kilogram. *IEEE Trans. Instrum. Meas.*, 46(2), 596–600, Avril 1977.
- [RNPRC02] G. RÉMOND, C. NOCKOLDS, M. PHILIPS et C. ROQUES-CARMES, Implications of polishing techniques in quantitative X-ray microanalysis. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, 107(6), 639–662, Novembre–Décembre 2002.
- [RVP83] G. RASIGNI, F. VARNIER et J.P. PALMARI, Spectral-density function of the surface roughness for polished optical surfaces. *J. Opt. Soc. Am.*, 73(10), 1235–1239, 1983.
- [SCD98] D.R. SHARMA, B.R. CHAKRABORTY et M.L. DAS, Comparative SIMS investigations on surface contamination of Pt-Ir alloy treated by different cleaning procedures. *Applied Surface Science*, 135, 193–199, 1998.
- [SDG<sup>+</sup>03] Z. SILVESTRI, R.S. DAVIS, G. GENEVÈS, A. GOSSET, T. MADEC, P. PINOT et P. RICHARD, Volume magnetic susceptibility of gold-platinum alloys : possible materials to make mass standards for the watt balance experiment. *Metrologia*, 40(4), 172–176, 2003.
- [Sil92] M. Z. SILVA, *Influence de la diffusivité massique sur les signaux photothermiques détectés par la méthode mirage*. Thèse de doctorat, Université Paris 6, 1992. 211 p.
- [SLTH03] P. SJÖVALL, J. LAUSMAA, C. TULLIN et J. HÖGBERG, Chemical characterization of combustion deposits by ToF-SIMS. *Applied Surface Science*, 203–204, 669–672, 2003.
- [SM03] L-M SUN et F. MEUNIER, Adsorption, aspect théorique. *Technique de l’ingénieur*, J2730, 16, Mars 2003.
- [Ste99] R. STEINER, Reference standard, uncertainties, and the future of the NIST electronic kilogram. *NCSL Workshop*, 1999.
- [Tai97] F. TAILLADE, *Mesure de l’adsorption sur des métaux par l’effet mirage*. Mémoire d’ingénieur, Conservatoire National des Arts et Métiers, Paris, 1997. 118 p.
- [TCAJ04] S. TOPCU, L. CHASSAGNE, Y. ALAYLI et P. JUNCAR, High accuracy velocity control method for the french moving-coil watt balance. *Review of Scientific Instrument*, 75, 4824–4827, 2004.

- [TMH<sup>+</sup>04] E. TOLLENS, S. MENECHIER, Y. HEIDAR, C. ZERROUKI, M. CHASSEVENT, F. de FORNEL et J.J. BONNET, Diffusion des rayonnements X et visibles ; microscopie en champ proche : utilisation comparée pour la caractérisation des surfaces. *J. Phys. IV France*, 118, 395–405, 2004.
- [Tol03] E. TOLLENS, *La rugosité nanométrique des surfaces polies : études expérimentale par diffusion de la lumière. Application à l'étude des étalons de masse en alacrite XSH*. Rapport de DEA Lasers, métrologie, communications, Conservatoire National des Arts et Métiers-Université Paris 13, Juin 2003.
- [ZCF<sup>+</sup>03] C. ZERROUKI, M. CHASSEVENT, N. FOURATI, M. BONNEFOY et J.J. BONNET, Nouveau reflectomètre X adapté aux étalons de masse. *Congrès International de Métrologie*, Toulon, Octobre 2003.
- [Zer98] C. ZERROUKI, *La rugosité nanométrique des surfaces polies : étude expérimentale par diffusion de la lumière. Application à l'étude des étalons de masse en alacrite XSH*. Thèse de doctorat, Conservatoire National des Arts et Métiers, Septembre 1998. 178 p.
- [ZMP98] C. ZERROUKI, F. MISEREY et P. PINOT, Répartition angulaire de la lumière diffusée par un échantillon poli du super-alliage CoCrW<sub>Ni</sub> (Alacrite XSH) ; application à la détermination des paramètres statistiques caractérisant la rugosité superficielle. *Eur. Phys. AP.*, 1, 253–259, 1998.
- [ZMP99] C. ZERROUKI, F. MISEREY et P. PINOT, The nanometric roughness of mass standards and the effect of BIPM cleaning-washing techniques. *Metrologia*, 36, 403–414, 1999.

## Résumé

Le kilogramme reste encore aujourd'hui la seule des sept unités de base du Système International (SI) définie par un étalon matériel appelé le prototype international du kilogramme. Ce prototype est un cylindre constitué d'un alliage de platine iridié (90%Pt-10%Ir) faisant par définition 1 kg exactement. Ce prototype ainsi que tout autre étalon de masse sont exposés à de nombreuses sources de contamination faisant évoluer leur masse malgré les précautions mises en oeuvre. Cette définition pose donc le problème de la pérennité et de l'universalité de l'unité de masse. C'est pourquoi de nouvelles pistes de recherche essayent de relier l'unité de masse à une constante physique fondamentale. Ces expériences pourraient conduire à une nouvelle définition. Ainsi, depuis 2000, le projet français de la balance du watt a été lancé afin de relier l'unité de masse à la constante de Planck. Parmi les options retenues pour réaliser le dispositif expérimental, le choix du matériau de la masse de transfert est particulièrement important puisque celle-ci sera très proche d'un circuit magnétique délivrant une induction de 1 T. Par conséquent, ce matériau doit non seulement avoir une susceptibilité magnétique volumique la plus faible possible (de l'ordre de  $10^{-5}$ ) mais aussi présenter toutes les propriétés indispensables aux matériaux de la métrologie des masses (bonne dureté, forte masse volumique, alliage homogène,...). Certains alliages comme l'or-platine ou des matériaux comme l'iridium pourraient satisfaire ces critères. Afin de comparer les « performances » de ce nouveau matériau, le platine iridié a été choisi comme alliage de référence. Pour comprendre les mécanismes d'évolution de la masse en tenant compte de l'état de surface, du nettoyage et des conditions de conservation de ces étalons, il est indispensable de caractériser l'état de surface par des méthodes rugosimétriques, d'évaluer la stabilité par des méthodes de comparaisons de masse, et de caractériser les contaminants de surface par des méthodes spectrométriques. Dans le cadre de ces travaux de recherche, nous avons utilisé des techniques déjà présentes au sein de l'Institut National de Métrologie comme la technique de l'effet mirage pour l'étude de l'adsorption de solvants de nettoyage, un rugosimètre optique pour caractériser l'état de surface et le polissage, un comparateur de masse de 100 g pour étudier la stabilité après nettoyage mais aussi un nouveau dispositif de Spectrométrie de masse de ThermoDésorption pour l'étude des molécules physisorbées.

**Mots-clés:** KILOGRAMME, ÉTALONS DE MASSE, PLATINE IRIDIÉ, SURFACE, STABILITÉ, RUGOSITÉ, ADSORPTION, CONTAMINATION, POLISSAGE.

## Abstract

Today the kilogram is the only remaining base units of the International System of Units (SI) still defined by a material artefact. Known as the international prototype of the kilogram, it is a cylinder made from the alloy 90% platinum, 10% iridium and its mass is defined to be exactly 1 kg. This prototype (as well as all other artefact mass standards) is, despite precautions, exposed to many contamination sources which lead to changes in its mass. The present definition is thus problematic for both the long-term stability and the universality of the unit of mass. For this reason, new lines of research are attempting to link the unit of mass to a fundamental constant of physics. These experiments could lead to a new definition. The French watt-balance project was launched in 2000 with the goal of linking the unit of mass to the Planck constant. A number of technical problems must be addressed. In particular, there will be severe constraints on the artefact mass standard used for the transfer. This artefact will be in the fringing field of a magnetic circuit delivering an induction of 1 T. Consequently, it must be made of a material not only having the smallest possible volumetric magnetic susceptibility (of the order of  $10^{-5}$ ) but must also possess the other material properties that are indispensable to the best artefact mass standards (good hardness, high density, homogeneity,...). Certain alloys such as gold-platinum or certain other materials such as pure iridium might satisfy these criteria. In order to evaluate the performance characteristics of new materials, platinum-iridium was chosen as the reference alloy. To understand why the mass of an artefact may change with time, taking into account its surface characteristics as well as the conditions of its cleaning and storage, a number of experimental techniques must be used. These include : methods to determine surface roughness, spectroscopic methods to characterize surface contaminants and gravimetric tests of mass stability. Within the framework of these research tasks, we use techniques already available at the Institut National de Métrologie such as : a mirage-effect apparatus for studying adsorption of cleaning solvents, an optical roughness meter to study polishing techniques and a 100 g mass comparator for determining the mass stability after cleaning. In addition to these, a new device was developed to apply the technique of Thermo-Desorption Mass Spectrometry to the study of physisorbed contaminants.

**Keywords:** KILOGRAM, MASS STANDARDS, PLATINUM IRIIDIUM, SURFACE, ROUGHNESS, ADSORPTION, CONTAMINATION, POLISHING.