

**Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des MATériaux, Toulouse**



**CIRIMAT, UMR CNRS-INPT-UT3 5085, créé en 1999**



**4 sites géographiques distincts**

- 3 sur campus universitaire Toulouse-Rangueil  
**UT3-Chimie, UT3-Physique, UT3-Pharmacie**
- 1 sur campus universitaire **INPT-ENSIACET**

 Recherches pluridisciplinaires sur différentes familles de matériaux (métaux/alliages, céramiques, polymères, composites/multimatériaux), sous différentes formes (poudres, films minces, revêtements, pièces massives), pour différents secteurs d'applications (aéronautique, spatial, énergie, électronique, santé, environnement, bâtiment)  
Etudes depuis la conception des matériaux jusqu'à leur comportement en service

 Labellisation Carnot depuis 2006. Certification ISO 9001 depuis 2012

 Environ 210 personnes ( $\approx$  100 permanents, 35 doctorants, 75 post-doc./ATER/contractuels)

 6 équipes de recherche, 9 centres de compétences techniques internes



Participation et soutien du CIRIMAT à des plateformes externes et fédérations de recherche (cf. [www.cirimat.cnrs.fr](http://www.cirimat.cnrs.fr))

- Dont :
- Plateforme Nationale de Frittage Flash PNF<sup>2</sup> (UT3, MHT), ouverte à prestations de service [geoffroy.chevallier@univ-tlse3.fr](mailto:geoffroy.chevallier@univ-tlse3.fr)
  - Fédération FERMAT : Diffractomètre RX en T° (1100°C) et Microtomographe X (site UT3-Chimie du CIRIMAT), ouverts à prestations de service [benjamin.duployer@univ-tlse3.fr](mailto:benjamin.duployer@univ-tlse3.fr)

### Les 9 centres de compétences techniques (CCT) du CIRIMAT

#### *CCT Synthèse/Elaboration/Préparation*

- Réacteurs de synthèse chimique/atomisation de poudres
- Réacteurs CVD, fours de traitements thermiques
- 2 machines de fabrication additive par fusion laser

Ouvertes à prestations de service :  
[vincent.baylac@univ-tlse3.fr](mailto:vincent.baylac@univ-tlse3.fr)  
[daniel.sadowski@ensiacet.fr](mailto:daniel.sadowski@ensiacet.fr)

- Machine d'impression 3D polymère
- Presses hydrauliques, presses à chaud (400°C max.)
- Lyophilisateurs, broyeurs, mélangeurs
- Tronçonneuses, enrobeuses, polisseuses

#### *CCT Caractérisation des poudres*

- Mesures de coulabilité des poudres : densité apparente, densité tapée, angle de talus
- Mesures granulométriques en voie sèche ou liquide

### *CCT Rayons X*

- Diffractomètres RX sur poudres (dont 1 en T° jusqu'à 1300°C) et incidence rasante

- Analyseurs par fluorescence X (poudre, matériau solide et liquide, dépôt)

Ouverts à prestations de service :  
[benjamin.duployer@univ-tlse3.fr](mailto:benjamin.duployer@univ-tlse3.fr)  
[cedric.charvillat@ensiacet.fr](mailto:cedric.charvillat@ensiacet.fr)

### *CCT Analyses de surface*

- Spectromètres XPS et Auger

Ouverts à prestations de service  
[jerome.esvan@ensiacet.fr](mailto:jerome.esvan@ensiacet.fr)

- Microscope confocal interférométrique : visualisation de l'état de surface, mesure de rugosité

[vincent.baylac@univ-tlse3.fr](mailto:vincent.baylac@univ-tlse3.fr)

- Zétamètre : mesure du potentiel zeta de substrats plan, poudres et fibres

Ouvert à prestations de service : [diane.samelor@ensiacet.fr](mailto:diane.samelor@ensiacet.fr)

- Autres appareils : profilomètres mécaniques, AFM, microscopes optiques 3D (ouverts à prestations de service sur site ENSIACET)

### *CCT Spectroscopies*

- Spectromètres RAMAN (UV-Visible-NIR)

- FTIR (NIR-MIR, transmission-réflexion ATR)

Ouverts à prestations de service  
[olivier.marsan@ensiacet.fr](mailto:olivier.marsan@ensiacet.fr)

- Spectrophotomètre (UV-Visible-NIR) sur poudres, milieux liquides, couches minces et revêtements,  
Ouvert à prestations de service  
[diane.samelor@ensiacet.fr](mailto:diane.samelor@ensiacet.fr)

### *CCT Analyses thermiques*

- Appareils d'analyses ATG, ATG/ATD sous atmosphère sèche (dont 1 couplé MS/IR), DSC et DSC/ATG

Ouverts à prestations de service  
[julie.segalini@univ-tlse3.fr](mailto:julie.segalini@univ-tlse3.fr)

- Appareil d'analyse ATG/ATD sous atmosphère humide (Ar/H<sub>2</sub>O, Air/H<sub>2</sub>O, 1300°C)

Ouvert à prestations de service :  
[cedric.charvillat@ensiacet.fr](mailto:cedric.charvillat@ensiacet.fr)

- Dilatomètre TMA (1600C, sous air et gaz neutre)  
Ouvert à prestations de service  
[marie-claire.barthelemy@univ-tlse3.fr](mailto:marie-claire.barthelemy@univ-tlse3.fr)

### *CCT Porosité*

- Appareils de mesure par adsorption de gaz : surface spécifique, taille des pores et volume poreux (matériaux microporeux et mésoporeux)
- Appareil de mesure de masse volumique par pycnométrie hélium (poudres et massifs)

Ouverts à prestations de service :

[marie-claire.barthelemy@univ-tlse3.fr](mailto:marie-claire.barthelemy@univ-tlse3.fr)

- Porosimètre à mercure (poudres et massifs)

[sophie-cazalbou@univ-tlse3.fr](mailto:sophie-cazalbou@univ-tlse3.fr)

### *CCT Microscopies*

- Microscopes électroniques à balayage (filament de tungstène)

Site ENSIACET : FEI

Ouvert à prestations de service

[yannick.thebault@ensiacet.fr](mailto:yannick.thebault@ensiacet.fr)

Site UT3-Chimie : TESCAN et JEOL

[yann.borjon-piron@univ-tlse3.fr](mailto:yann.borjon-piron@univ-tlse3.fr)

- Détecteurs EDS (analyses chimiques élémentaires)

- Métalliseurs : Au, Au/Pd, Pt, Ag, C

### *CCT Essais mécaniques*

- Microduromètre (Vickers ou Knoop, 10g à 1kg)
- Tribomètres (de 1 à 10N et 1 à 50N jusqu'à 1000°C)
- Nanoindenteur (5μN à 100mN) et Nanoscratch/Scratch (0,3mN à 1,5N / 1N à 200N)
- Appareil d'essais Traction/Compression/Flexion 3 points (jusqu'à 5kN)

Ouverts à prestations de service :

[raphael.laloo@univ-tlse3.fr](mailto:raphael.laloo@univ-tlse3.fr)

[diane.samelor@ensiacet.fr](mailto:diane.samelor@ensiacet.fr) (Scratch)

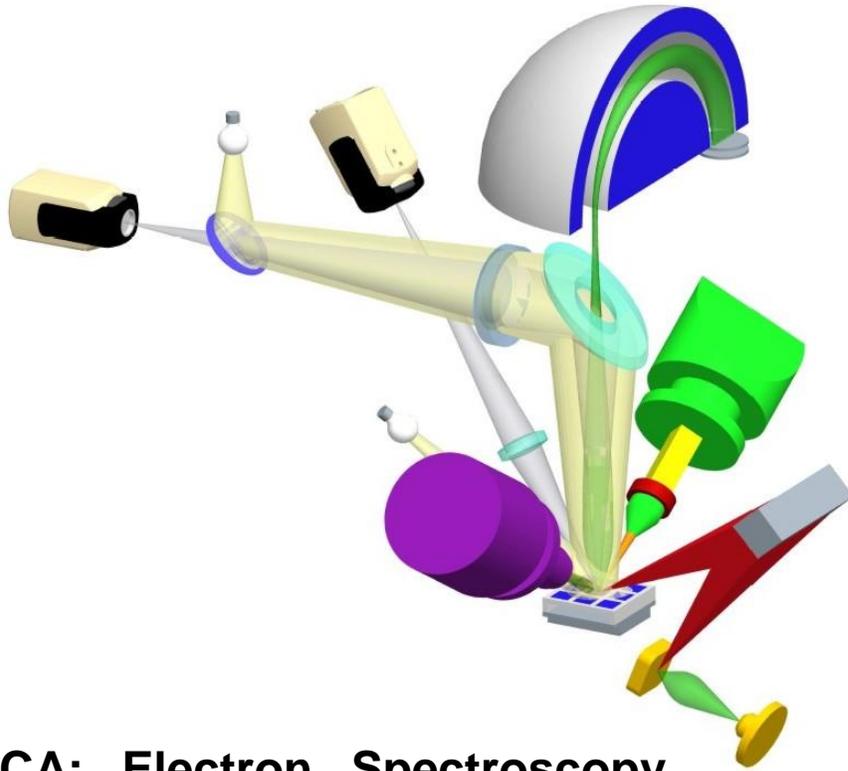
- Abrasimètre, Indenteur/Scratch sous atm. contrôlée en humidité et T° (FR FERMAT)

[raphael.laloo@univ-tlse3.fr](mailto:raphael.laloo@univ-tlse3.fr)

- Autres essais de traction/compression/flexion 3 pts, fluage, fatigue sur site ENSIACET (non ouverts)

[Pour tout complément d'information relatif aux CCT du CIRIMAT : valerie.baco@univ-tlse3.fr](mailto:valerie.baco@univ-tlse3.fr)

# Plateforme XPS au CIRIMAT



**XPS/ESCA: Electron Spectroscopy  
for Chemical Analysis**



**Jérôme ESVAN**  
([jerome.esvan@ensiacet.fr](mailto:jerome.esvan@ensiacet.fr))

Effectif total  
CIRIMAT :  
> 220 personnes,  
6 équipes

Sciences des matériaux,  
Nanomatériaux,  
Revêtements et procédés  
de dépôt, Vieillessement &  
durabilité des matériaux

Recherche/Formation

Plateforme Analyse de  
Surface **XPS, AES**  
Responsable :  
J. ESVAN

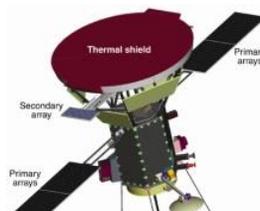
Service

Collaborations  
Projets  
nationaux et  
internationaux

Formations:  
Théorique et  
Pratique

SMQ ISO 9001  
Amélioration Continue

Etudes et expertises  
pour les laboratoires  
extérieurs, EPIC,  
industriels



## Fédération de Recherche Spectroscopie PhotoEmission (FR-SPE) 2021

**But : Regroupement communauté francophone de spectroscopie d'électrons, diffusion innovations scientifiques et techniques spécifiques, conférences (JSE)...**

### **Commission Formation**

**Création et organisation de WEBINAIRES sur les techniques en PhotoEmission et couplages (possibilité de validation U.E pour étudiants)**

**Création d'école thématique CNRS-ANF « avancées et enjeux de la Spectroscopie d'Electrons »**

### **Commission Structuration - Plateforme**

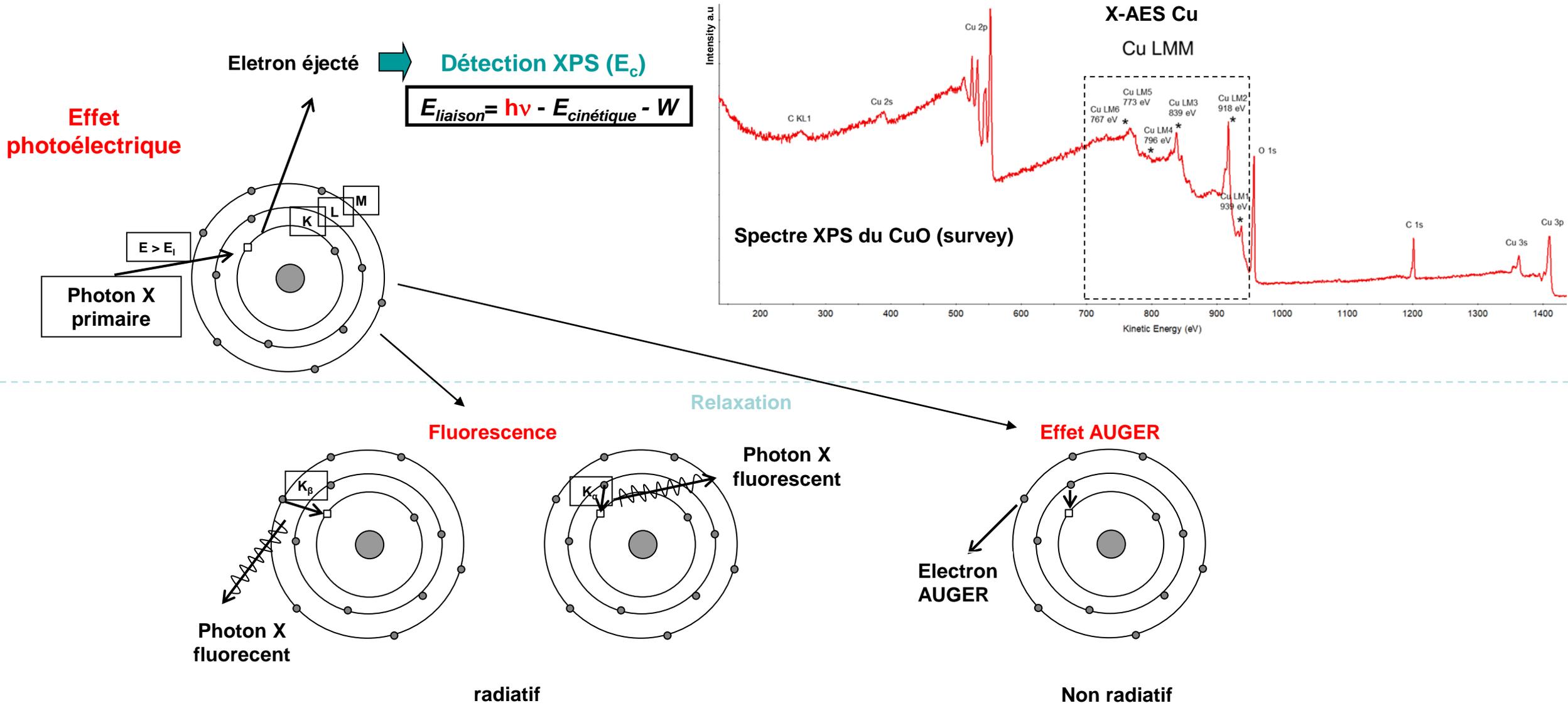
**Création de maquettes regroupant les compétences et les thématiques d'expertise en PhotoEmission par Région**

**Site FR-SPE: <https://fr-spe.cnrs.fr/>**

➔ ***Projet d'acquisition d'un nouvel XPS***

***Spécificités en cours de discussion***

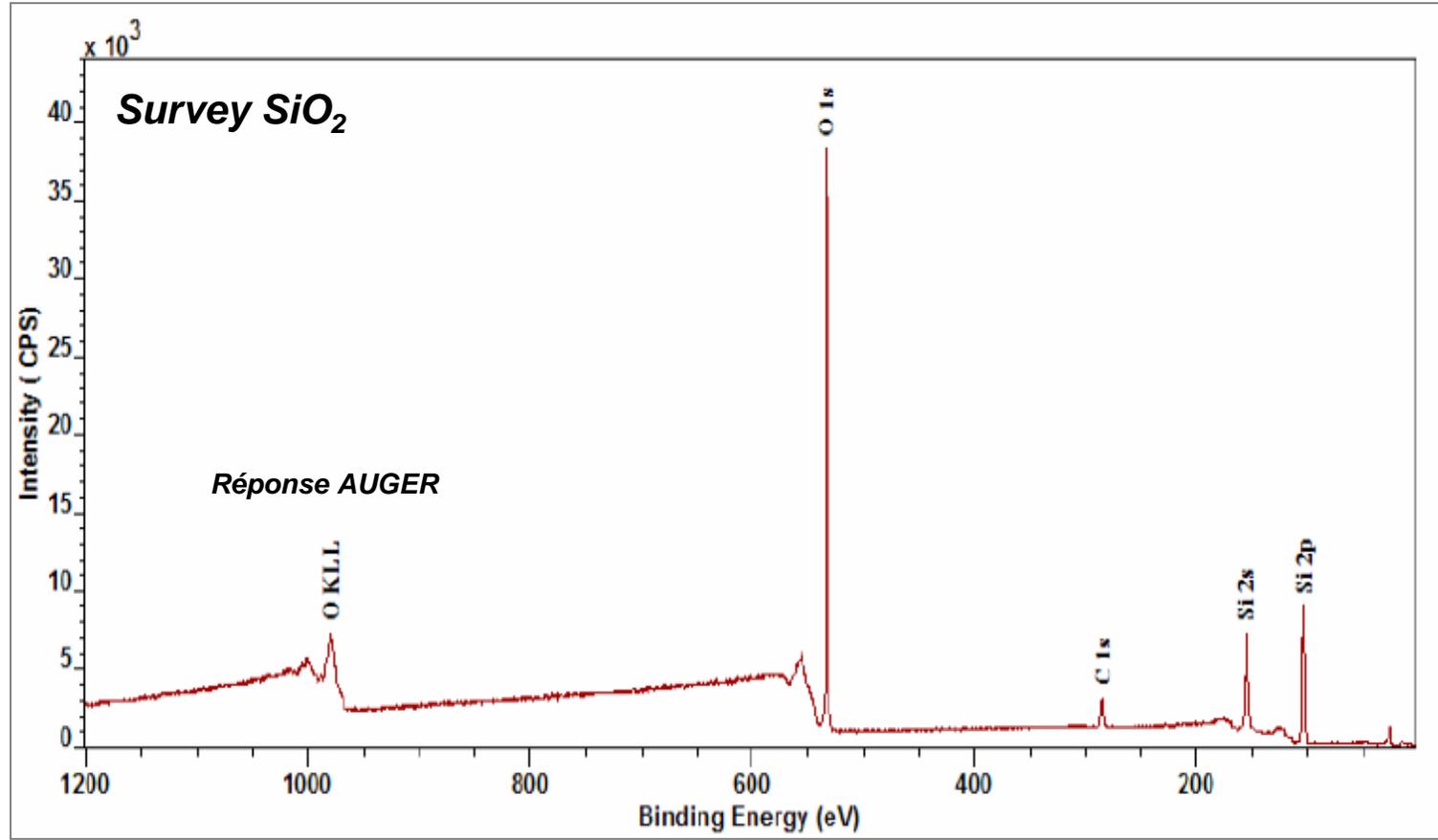
- ➔ ***Source + énergétique***
- ➔ ***Canon ionique pour matériaux sensibles***
- ➔ ***Système de valises de transfert pour matériaux sensibles à l'air***
- ➔ ***AES in situ***
- ➔ ***Autres...***



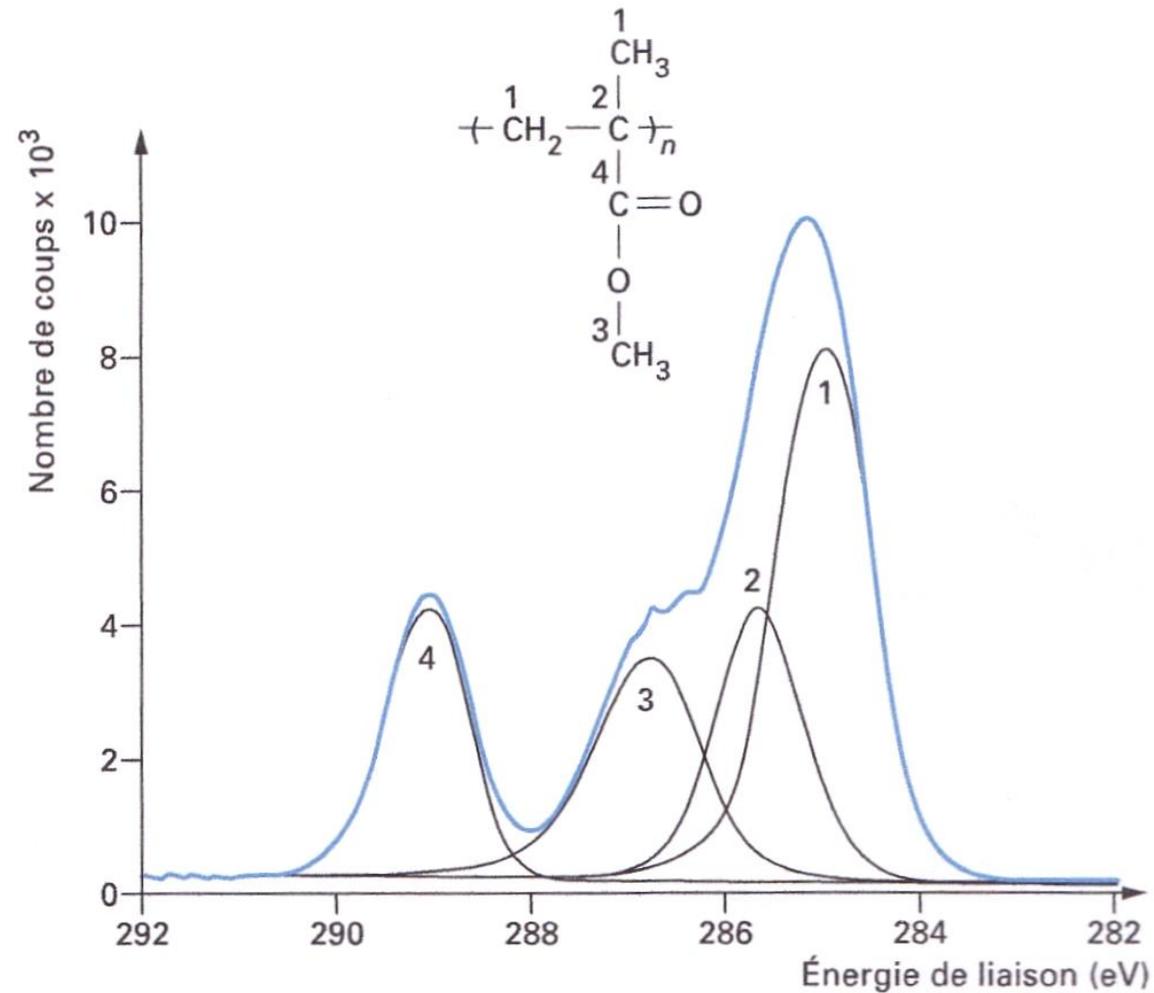
Attribution  
des signaux



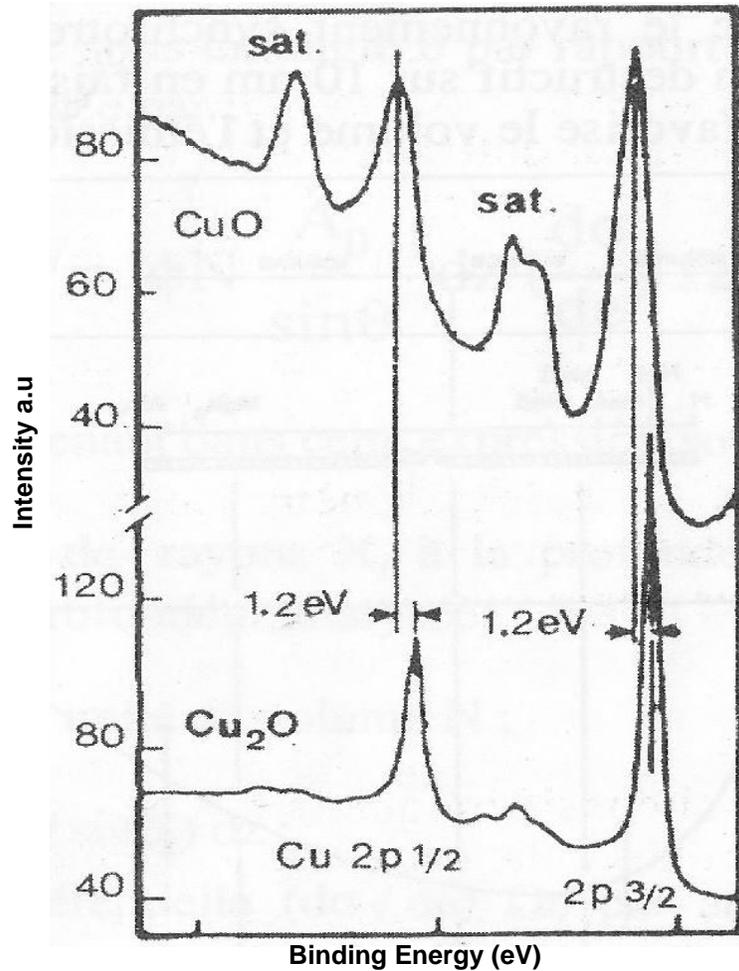
Tables/bases  
de données



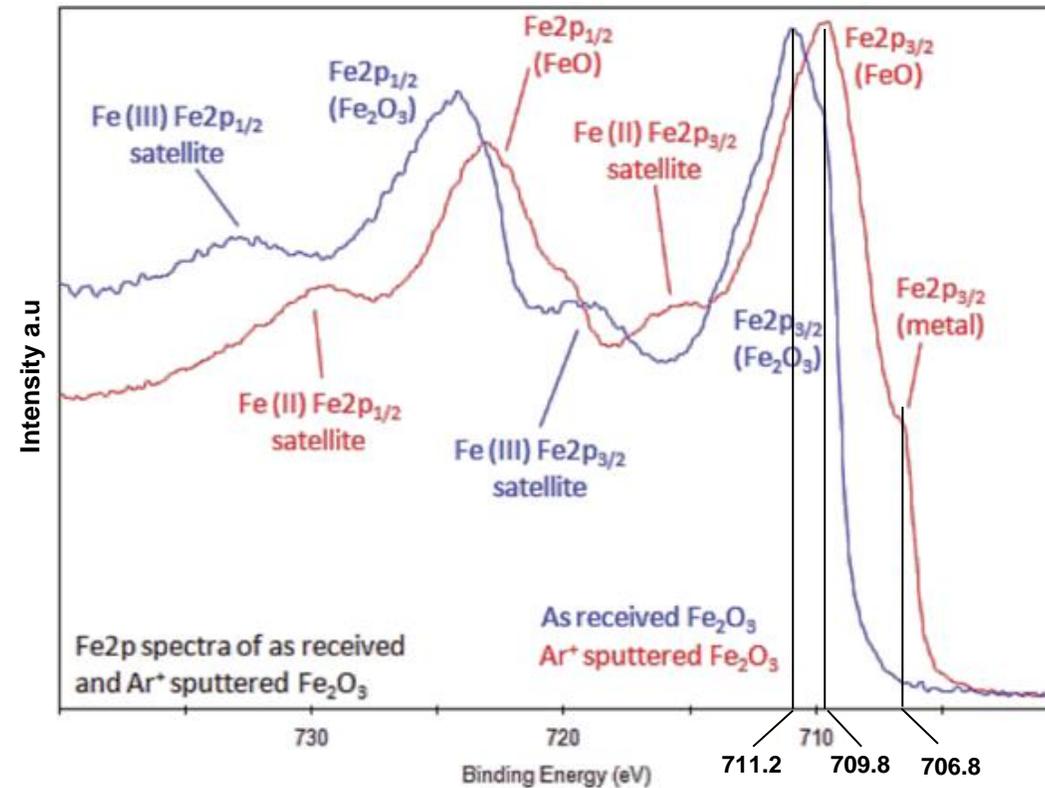
**Spectre survey XPS de SiO<sub>2</sub>**



**Traitement du spectre C1s Haute Résolution du PMMA**



**Spectres XPS  $Cu_{2p}$  pour les oxydes  $CuO$  et  $Cu_2O$**

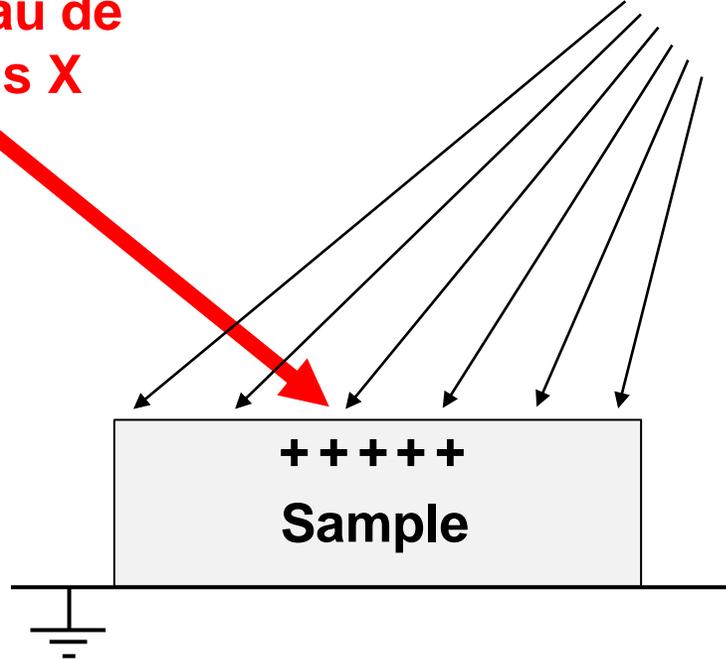


**Spectres XPS  $Fe_{2p}$  de  $Fe_2O_3$  avant et après abrasion ionique**

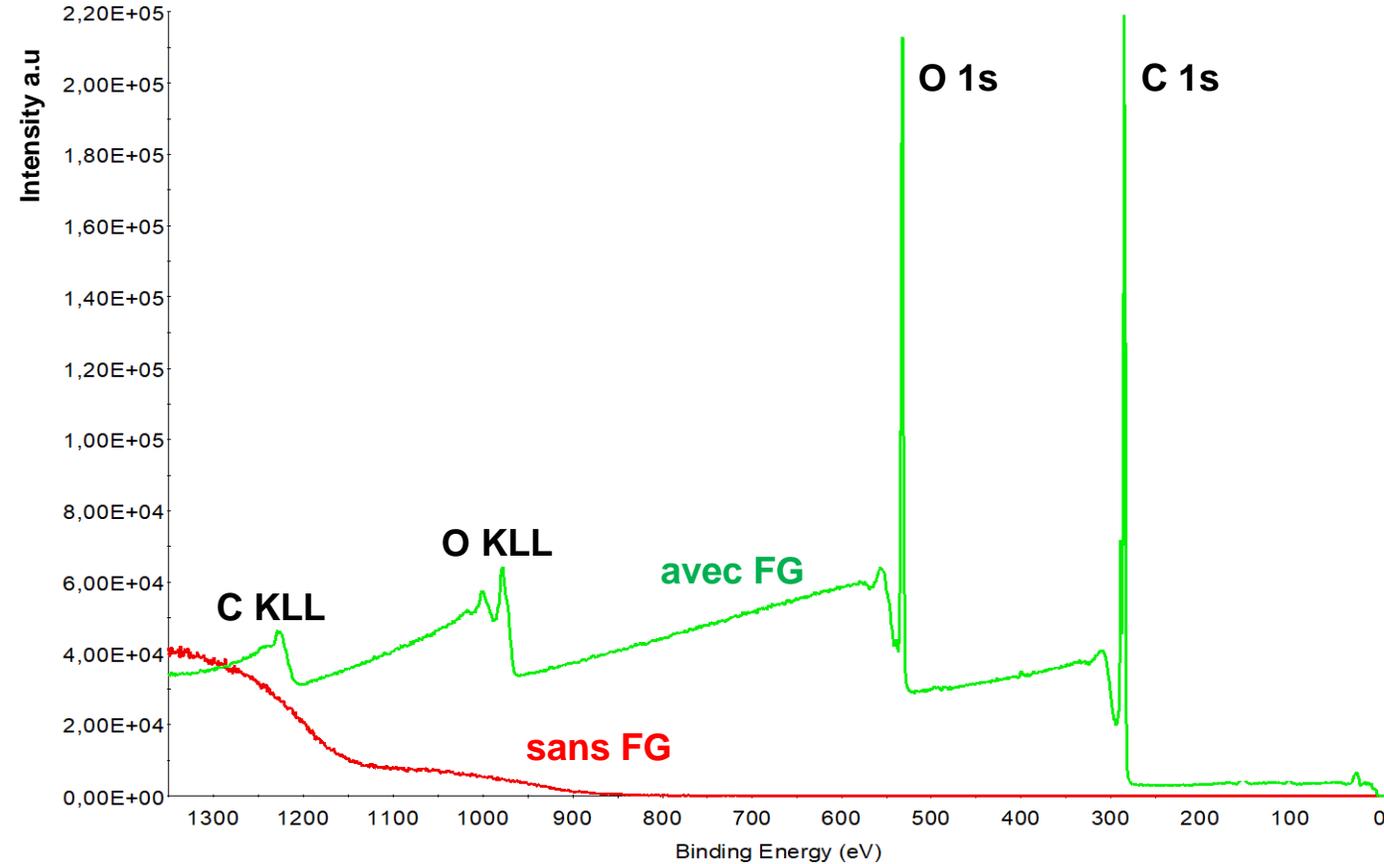
**Flood Gun**

Ar<sup>+</sup> ions (7 eV) et  
électrons (around 2 eV)  
de faibles énergies

Faisceau de  
rayons X

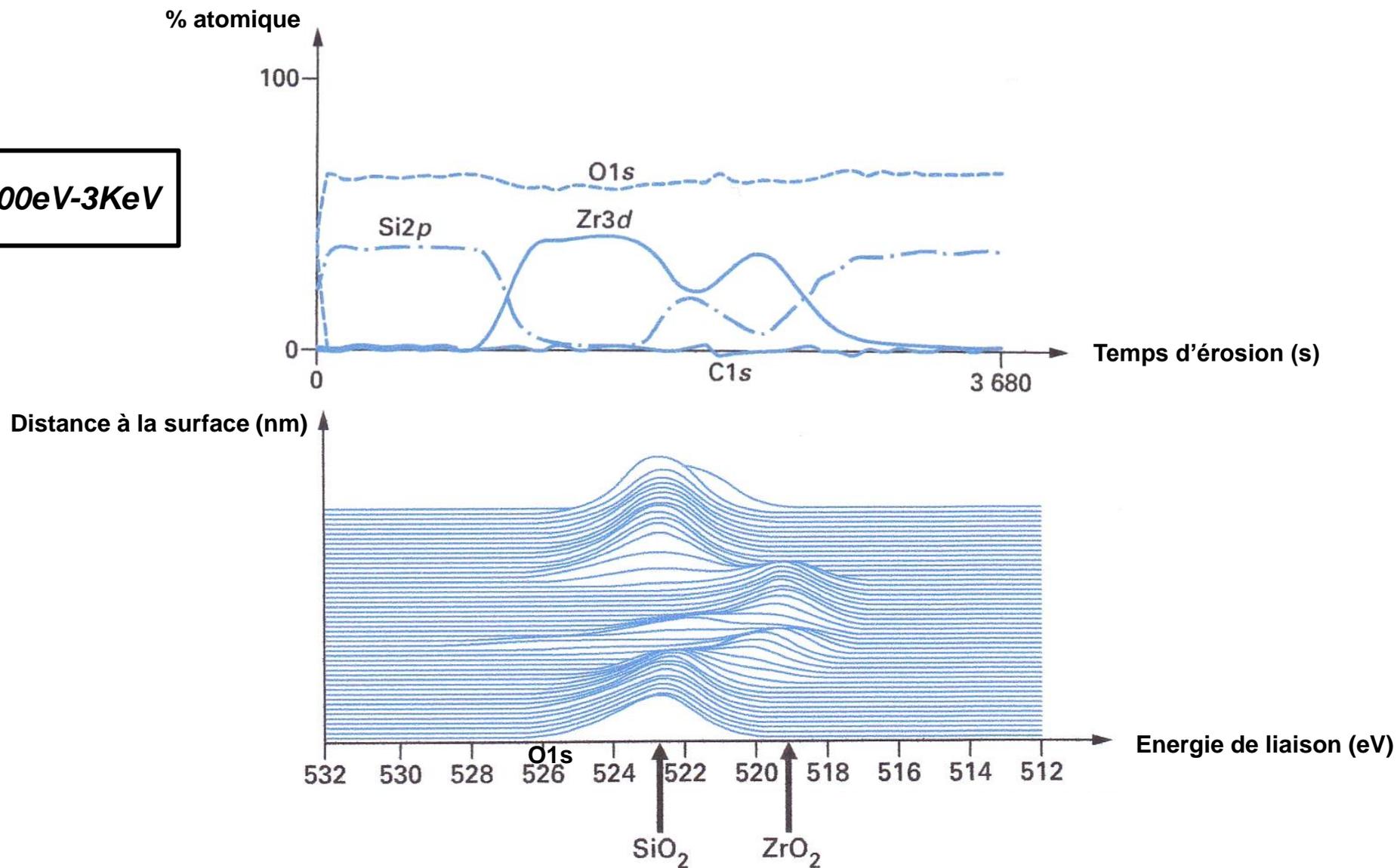


Système de neutralisation de charges  
sur échantillons isolants (Flood Gun)



**Utilisation du FG sur échantillon organique isolant (PET)**

Canon ionique  $\text{Ar}^+$  500eV-3KeV



Spectres XPS  $\text{O}_{1s}$  multicouches  $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$

## Intensité I d'un pic de photoélectrons après soustraction du bruit de fond

$$I = T \cdot N \cdot \sigma \cdot \lambda \left[ 1 - \exp\left(-\frac{z}{\lambda \cos \theta}\right) \right]$$

**T** : Cste appareillage – fonction de transmission

**N** : Concentration atomique

**$\sigma$**  : Section efficace de photo-ionisation

**$\lambda$**  : Libre parcours moyen

**z,  $\theta$**  : Profondeur d'analyse, angle d'analyse

### Quantification Uncertainties

**An error of 15% is generally quoted**

e. g. 20% of Cu was obtained. The %Cu concentration should be in the range of 17-23%.

**An error of 1-2% can be achieved if samples with known concentrations are used as standards**

e. g. Determination of the concentrations of Si and N in  $\text{SiN}_x$  films with a  $\text{Si}_3\text{N}_4$  standard.

$$\text{Atomic \%} = \frac{\frac{I_A}{S_A}}{\sum_i \frac{I_i}{S_i}} \times 100\%$$

**Aire du pic de l'élément A**  
**Facteur de sensibilité de l'élément A**  
 $S_A = T(E_A) \cdot \sigma_A \cdot \lambda_A$   
**Somme des aires des pics / Facteur de sensibilité des autres éléments**  
 $S_i = T(E_i) \cdot \sigma_i \cdot \lambda_i$

## *Matériaux Inorganiques*

- ▶ Oxydation de métaux ou d'alliages (composition des alliages, profil de concentration par érosion ionique...)
- ▶ Caractérisation de films passifs ou phénomènes de corrosion...

*Etc...*

## *Matériaux Organiques (si compatibilité ultra Vide)*

- ▶ Analyse quantitative contamination superficielle
- ▶ Traitement de surface par plasma
- ▶ Adhésion et collage (rupture adhésive, cohésive... ) ...

*Etc...*

***Tous matériaux solides compatibles Ultra Vide***

Informations sur :

Les états électroniques, la nature des liaisons chimiques, les degrés d'oxydation...

**Aspects Qualitatifs**

- ▶ Tous les éléments sont détectables sauf H et He
- ▶ Profondeur d'analyse entre  $< 10$  nm (avec source Al  $K\alpha$ )
- ▶ Analyse sous ultravide : entre  $10^{-9}$  et  $10^{-10}$  mbar
- ▶ Analyse des échantillons conducteurs et isolants
- ▶ Taille du spot 30 $\mu$ m - 400 $\mu$ m

**Aspects Quantitatifs**

- ▶ Semi quantification / quantification (échantillons étalons)
- ▶ Seuil de détection environ 0.1 % atomique

***CCT Analyses thermiques***



**ATG haute précision**  
(Double fours)



**ATG/ATD**



**DSC**

## 5 analyseurs thermiques ATG – ATD – DSC sur le site UT3 Chimie

⇒ 3 nouveaux analyseurs fin 2024 (\*2 renouvellements + \*\*1 acquisition)

● <b>ATG haute précision*</b> (Double fours)	20 – 1600 °C	] Air Ar N <sub>2</sub> Vide
● <b>ATG/ATD*</b>	20 – 1600 °C	
● <b>ATG/ATD couplé MS ou IR (Analyse des gaz émis)</b>	20 – 1600 °C	
● <b>DSC</b>	20 – 700 °C	] Air Ar
● <b>ATG/DSC</b>	20 – 1100 °C	
● <b>ATG/ATD**</b> (Fin 2024)	20 – 1600 °C	] H <sub>2</sub>

⇒ **Tous les analyseurs ouverts aux prestations d'analyses**

Contact [julie.segalini@univ-tlse3.fr](mailto:julie.segalini@univ-tlse3.fr) – Site internet <https://cirimat.cnrs.fr/spip.php?page=equipements>

## 5 analyseurs thermiques ATG – ATD – DSC sur le site UT3 Chimie

⇒ 3 nouveaux analyseurs fin 2024 (\*2 renouvellements + \*\*1 acquisition)

● **ATG haute précision\*** (Double fours)

20 – 1600 °C

● **ATG/ATD\***

20 – 1600 °C

● **ATG/ATD couplé MS ou IR (Analyse des gaz émis)**

20 – 1600 °C

● **DSC**

20 – 700 °C

● **ATG/DSC**

20 – 1100 °C

● **ATG/ATD\*\* (Fin 2024)**

20 – 1600 °C

Air  
Ar  
N<sub>2</sub>  
Vide

Air  
Ar

H<sub>2</sub>



### Matériaux

- Inorganiques (oxydes, métaux, carbures...)
- Composites/Multimatériaux
- Polymères

### Sous différentes formes

- Poudre
- Massif
- Film
- Revêtement

⇒ Tous les analyseurs ouverts aux prestations d'analyses

Contact [julie.segalini@univ-tlse3.fr](mailto:julie.segalini@univ-tlse3.fr) – Site internet <https://cirimat.cnrs.fr/spip.php?page=equipements>

## 5 analyseurs thermiques ATG – ATD – DSC sur le site UT3 Chimie

⇒ 3 nouveaux analyseurs fin 2024 (\*2 renouvellements + \*\*1 acquisition)

● **ATG haute précision\*** (Double fours)

● **ATG/ATD\***

● **ATG/ATD couplé MS ou IR (Analyse des gaz émis)**

● **DSC**

● **ATG/DSC**

● **ATG/ATD\*\*** (Fin 2024)

### Détermination de phénomènes et propriétés des matériaux

→ Etudes de réactions chimiques (décompositions, oxydations...)

→ Détermination de la composition chimique des matériaux, du taux d'hydratation...

→ Changements d'état (fusion, sublimation, transition vitreuse...)

→ Changement de structure (cristallisation...)

⇒ **Tous les analyseurs ouverts aux prestations d'analyses**

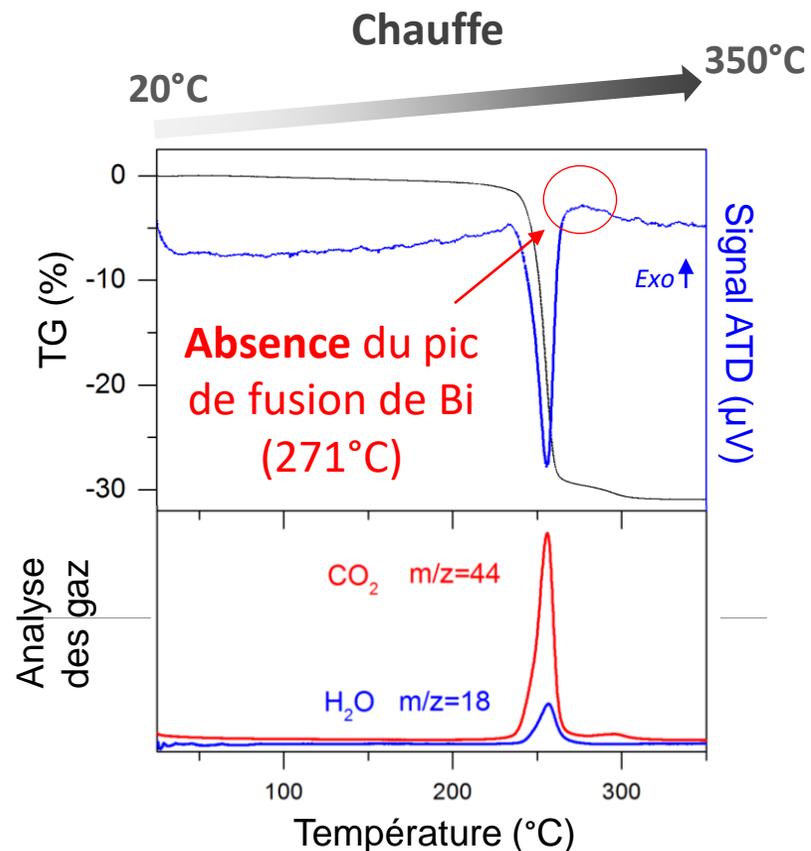
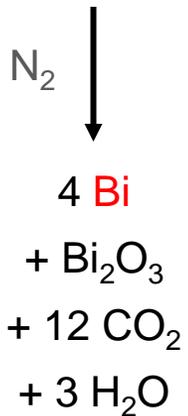
Contact [julie.segalini@univ-tlse3.fr](mailto:julie.segalini@univ-tlse3.fr) – Site internet <https://cirimat.cnrs.fr/spip.php?page=equipements>

### Exemple d'application ATG/ATD avec couplage MS

Thèse P. Roumanille, 2015-2018 (Equipe OVM, CIRIMAT)

Applications aux brasures métalliques basses températures

#### I. Etude de la décomposition de l'oxalate de Bi pour former du Bi métallique par ATG/ATD couplées MS

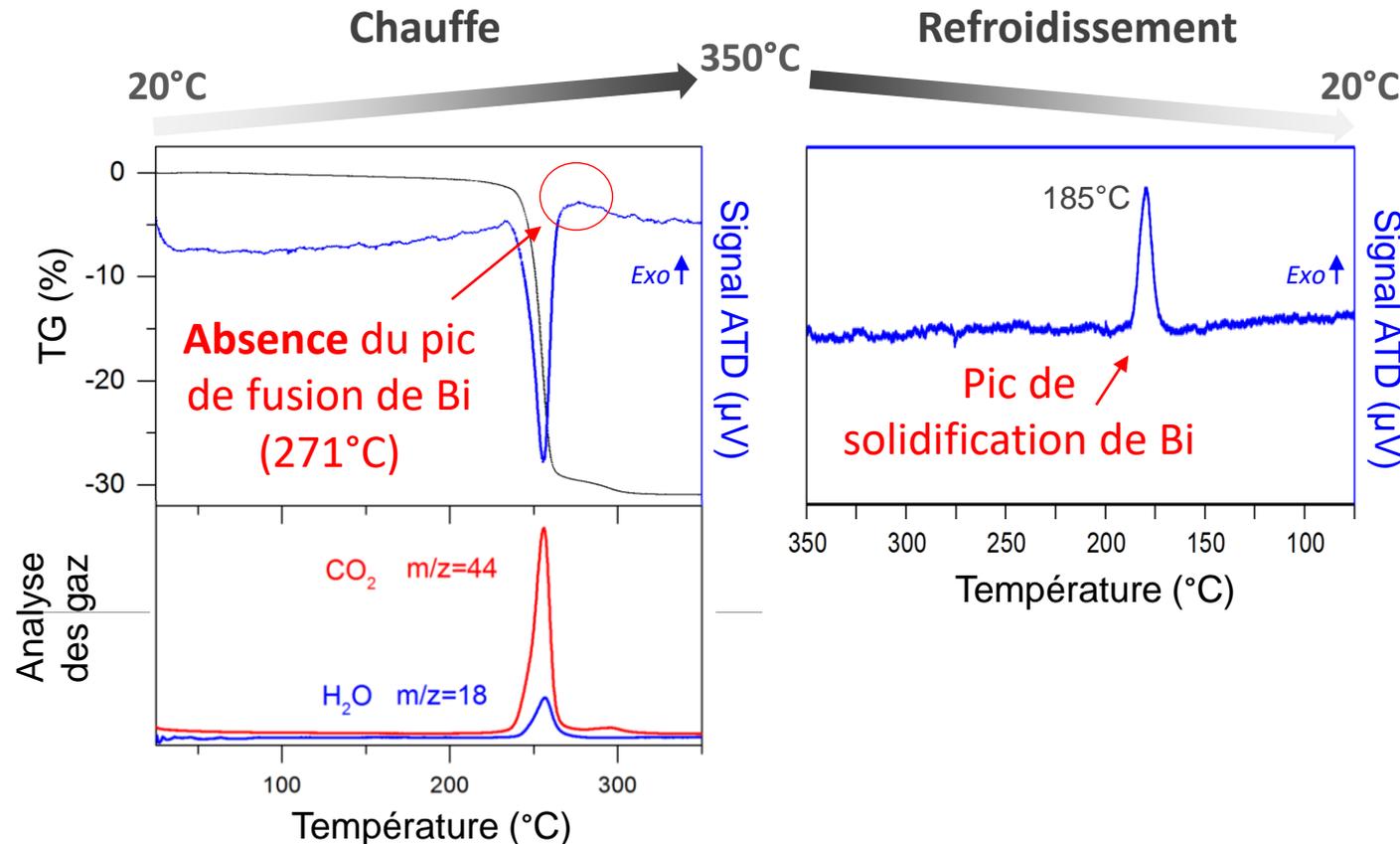
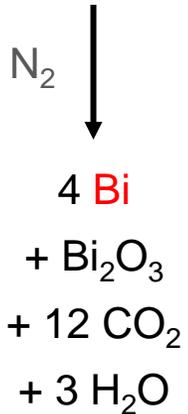


## Exemple d'application ATG/ATD avec couplage MS

Thèse P. Roumanille, 2015-2018 (Equipe OVM, CIRIMAT)

Applications aux brasures métalliques basses températures

### I. Etude de la décomposition de l'oxalate de Bi pour former du Bi métallique par ATG/ATD couplées MS

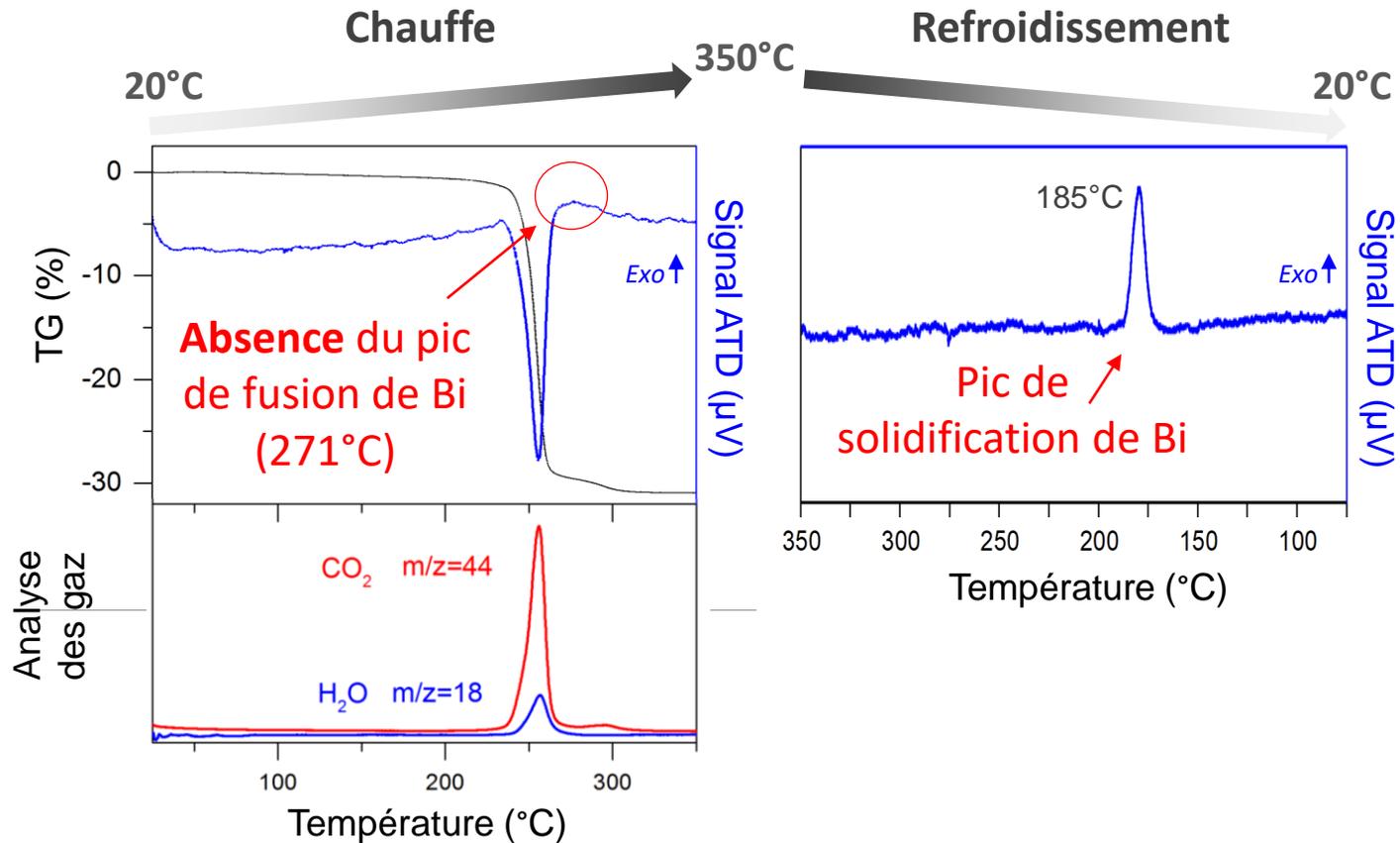
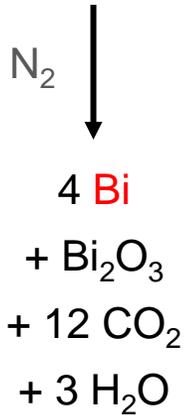


**Exemple d'application ATG/ATD avec couplage MS**

Thèse P. Roumanille, 2015-2018 (Equipe OVM, CIRIMAT)

Applications aux brasures métalliques basses températures

I. Etude de la décomposition de l'oxalate de Bi pour former du Bi métallique par **ATG/ATD couplés MS**



→ Bi à l'état liquide à l'issue de la décomposition thermique

## Exemple d'application ATG/ATD avec couplage MS

Thèse P. Roumanille, 2015-2018 (Equipe OVM, CIRIMAT)

Applications aux brasures métalliques basses températures

## II. Cyclages thermiques et mesures ATD pour déterminer la taille des nanoparticules de Bi à partir des températures de fusion

Littérature :  $\searrow \emptyset_{\text{Nanoparticules métalliques}} \rightarrow T_{\text{fusion métal}} \searrow \rightarrow$  *Formation de nanoparticules de Bi ?*

## Exemple d'application ATG/ATD avec couplage MS

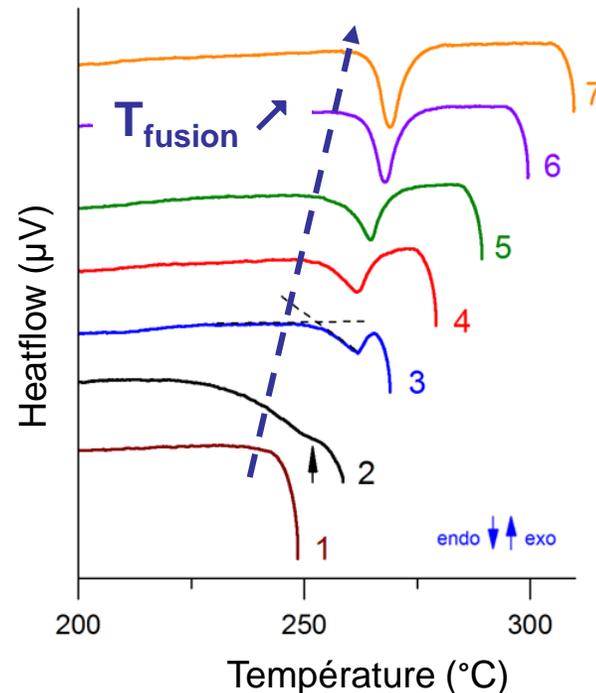
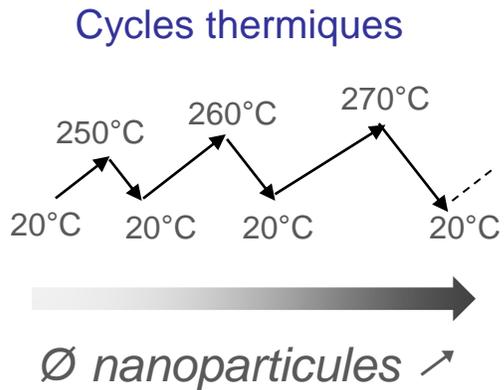
Thèse P. Roumanille, 2015-2018 (Equipe OVM, CIRIMAT)

Applications aux brasures métalliques basses températures

## II. Cyclages thermiques et mesures ATD pour déterminer la taille des nanoparticules de Bi à partir des températures de fusion

Littérature :  $\searrow \emptyset_{\text{Nanoparticules métalliques}} \rightarrow T_{\text{fusion métal}} \searrow \rightarrow$  Formation de nanoparticules de Bi ?

### 1) ATD avec cycles thermiques



### 2) Application de modèles

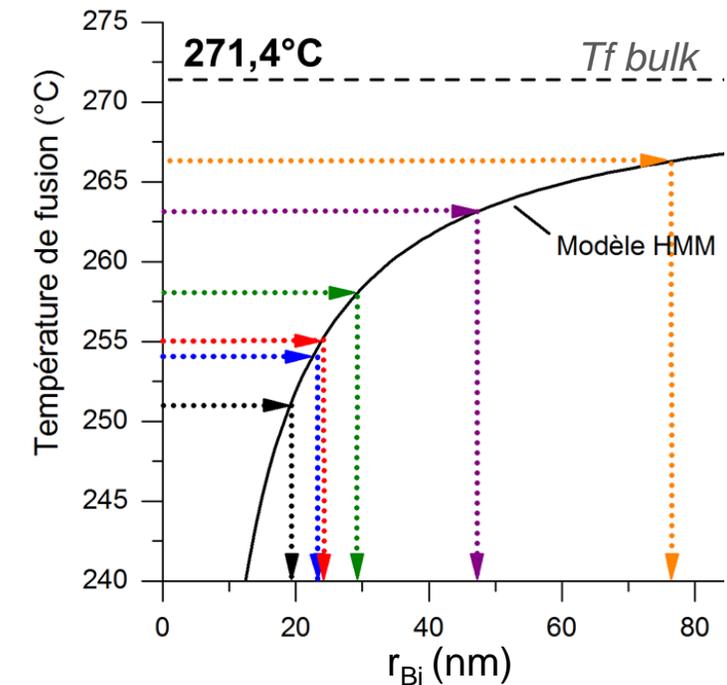
$$T_f (^{\circ}\text{C}) = f(r_{\text{Bi}})$$

(nm)

$$\emptyset_{\text{Bi}} = 38 \text{ nm}$$

$$T_f \approx 258^{\circ}\text{C}$$

### 3) Taille des nanoparticules



**Merci pour votre attention**