

I. Spectroscopie des Rayon X

I.1. Production et détection des rayons X

I.1.1. Production des rayons X

Les sources de photons X les plus répandues sont les tubes à rayons X dans lesquels le rayonnement est produit sous l'effet du bombardement d'une cible par des électrons. On distingue :

a) Les tubes à cathode chaude

Ce sont les plus utilisés. Un tube à rayon X à cathode chaude est constitué par une enceinte maintenue sous vide secondaire comportant une cathode, une anticathode, un Wehnelt, un système de refroidissement et une fenêtre de sortie.

La cathode, formée par un filament de tungstène, est chauffée par effet joule. Les électrons émis par le filament sont accélérés par la différence de potentiel (quelques dizaines de kV) appliquée entre la cathode et l'anticathode. Sous l'impact de ces électrons, l'anticathode (la cible), en métal pur (Mo, Cu, Fe, Ag...), émet un spectre de rayons X et s'échauffe, ce qui impose son refroidissement.

Les tubes sont protégés par un blindage et sont munis de fenêtres de sortie en béryllium de faible épaisseur transparentes aux rayons X.

b) Les tubes à cathode froide

Dans ces tubes, les électrons sont produits par une décharge dans un gaz raréfié. Comme il travaille à un vide primaire, ce tube peut être associé sans fenêtre à un appareil placé également dans un vide primaire facile à obtenir ; ceci permet la production et l'utilisation des rayons X mous dont la longueur d'onde peut aller jusqu'à $70\text{\AA}$ avec une tension d'alimentation de quelques kV seulement.

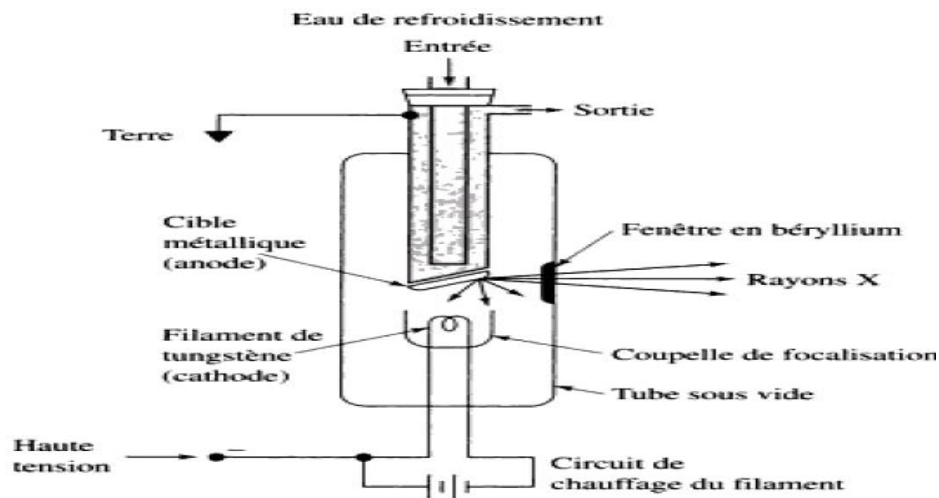


Schéma de principe d'un tube à rayons X. Le cylindre Wehnelt est désigné par le terme « coupelle de focalisation ».

Rayonnement synchrotron

Tout comme à la décélération des électrons dans l'anticathode d'un tube à rayons X, l'accélération centripète des électrons circulants sur des trajectoires courbes dans l'anneau de stockage d'un synchrotron provoque l'émission d'un rayonnement électromagnétique polychromatique. A petite vitesse, les électrons engendrent un faisceau X de faible intensité et de basse fréquence. Lorsque leur vitesse s'approche de la vitesse de la lumière, la radiation augmente en intensité et en fréquence.

I.1.2. Filtrage du rayonnement X

1°— Filtrage par discontinuité d'absorption (ou filtrage β)

Pour obtenir un rayonnement quasi monochromatique, on a recours à des filtres, constitués d'une lame mince dont la discontinuité d'absorption se situe précisément entre la raie K_α et la raie K_β de l'anticathode.

2°— Monochromateurs

Le filtrage par monochromateur consiste en une réflexion sélective du rayonnement sélectionné par une lame cristalline de paramètre $d(hkl)$ placée en position de Bragg :

$$2d \sin \theta = n\lambda(K_\alpha)$$

.

I.1.3. Collimation

Les applications exigent un faisceau de rayons X parallèles. Pour cela on collimate le faisceau soit par l'intermédiaire de deux diaphragmes circulaires plus ou moins distants soit par l'intermédiaire de fentes.

I.2. Détection des rayons X

Les rayonnements sont détectés par les effets qu'ils produisent dans le milieu de mesure traversé.

I.2.1 — Détection qualitative. Ecran fluorescent et film photographique

Les rayons X impressionnent une émulsion photographique. C'est la méthode de détection qui est à l'origine de leur découverte. Cette méthode qui nécessite un appareillage simple, permet :

- Un enregistrement simultané des rayonnements dans un grand angle solide.
- La détection des rayonnements diffractés les plus faibles après un temps de pose suffisamment long.

Le film photographique est très intéressant pour les techniques de diffraction.

I.2.2 — Mesure d'intensité. Détecteurs à ionisation

Le principe des détecteurs des R-X repose sur l'ionisation des atomes d'un gaz, d'un liquide ou d'un solide sous l'action des photons. On mesure les effets produits sous forme d'électrons ou de photons lumineux.

I.2.3 — Mesure d'énergie. Spectromètres de rayons X

Les techniques d'analyse par spectrométrie des R-X permettent la détermination du spectre du rayonnement après interaction, $I = f(E)$ ou $I = f(\lambda)$. On distingue deux types de spectromètres :

- Spectromètres à dispersion angulaire de longueur d'onde qui utilisent l'aspect ondulatoire du rayonnement.
- Spectromètres à dispersion d'énergie d'onde qui utilisent l'aspect corpusculaire du rayonnement.

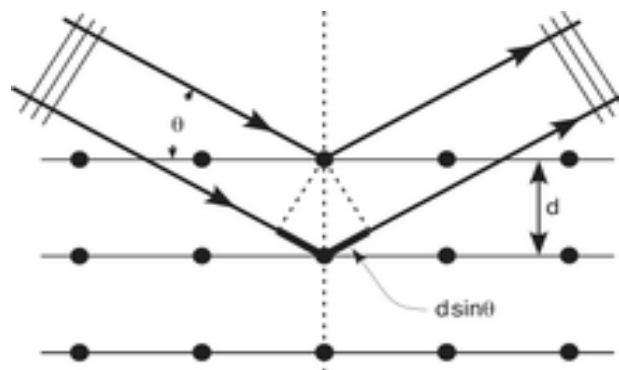
Application de la spectroscopie des R-X à la cristallographie

La condition de diffraction de Bragg

Pour une famille de plans $\{hkl\}$ équidistants de d_{hkl} , il y a diffraction lorsque la condition de Bragg est vérifiée :

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

Où : λ la longueur d'onde incidente, θ l'angle de Bragg et n l'ordre de réflexion.



Caractérisation d'un matériau

En général la caractérisation d'un matériau cristallin consiste :

- La détermination des distances inter réticulaires d_{hkl} et les intensités I_{hkl} pour chaque pic.
- La détermination des paramètres de la maille.
- L'indexation des pics de diffraction (c.-à-d. la détermination de h , k et l pour chaque pic).

Identification d'un échantillon

Dans un but d'identification, le diagramme de l'échantillon pourra être comparé aux diagrammes du fichier A.S.T.M (American Society for Testing Materials).

La fiche ASTM d'un composé donné contient :

- La liste complète des d_{hkl} indexés.
- Le rapport de leurs intensités.

Et peut contenir les caractéristiques cristallographiques (paramètres de maille, groupe d'espace,...) et propriétés physiques.

Actuellement, après acquisition du spectre de diffraction et repérage des pics d'un composé donné, son identification se fait par ordinateur sur lequel est stockée une base de données constituée par les données cristallographiques des composés ayant déjà fait l'objet de publication (l'équivalent des fiches ASTM numériques).

L'identification se fait dans une première étape par la comparaison des trois premières raies les plus intenses et, une fois le composé de comparaison trouvé, le reste des raies de l'échantillon étudié lui sera comparé.

La fluorescence X

Principe

L'échantillon à analyser est bombardé par un faisceau de rayons X. Des électrons situés sur les couches profondes sont arrachés des atomes. L'atome alors ionisé va tendre à revenir à l'état d'équilibre : un électron d'une couche plus externe va venir combler la lacune laissée par l'électron qui a été éjecté. Cette transition électronique s'accompagne d'une libération d'énergie sous forme d'un photon X d'énergie caractéristique de l'atome. C'est le phénomène de fluorescence X. L'analyse de ce rayonnement X secondaire permet la reconnaissance et le dosage des éléments chimiques présents dans un échantillon.

Appareillage

L'appareillage comprend deux éléments essentiels : le système de production du rayonnement primaire excitateur et le système d'analyse et de détection.

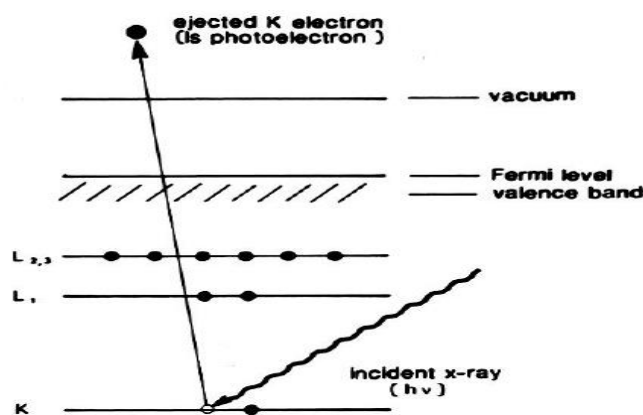
Les spectromètres

Pour l'analyse du rayonnement de fluorescence X émis par l'échantillon, il existe deux grands types d'appareillage : les spectromètres à dispersion angulaire de longueur d'onde et les spectromètres à dispersion d'énergie. Le spectromètre est associé à un système de détection, d'amplification et de traitement de l'information.

Spectrométrie des photoélectrons (ESCA ou XPS)

Principe de fonctionnement

L'échantillon est irradié avec des RX d'énergie $h\nu$ provoquant l'ionisation de ses atomes par effet photoélectrique. Si l'énergie cinétique des photoélectrons est suffisante, ils sont extraits du matériau et passent dans le vide.



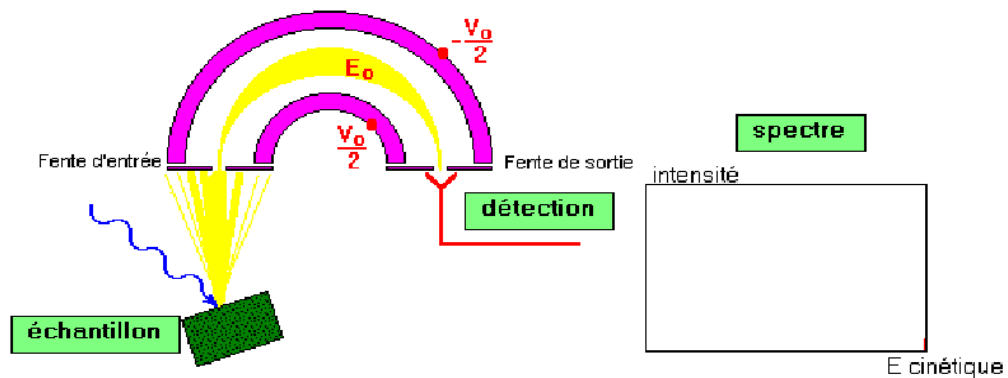
L'énergie cinétique à la sortie de l'échantillon est donnée par :

$$E \leq E_P = E_0 - W_X - e\phi$$

$E_0 = h\nu$: énergie du photon X. W_x : énergie de liaison du niveau. $e\Phi$: travail de sortie, Φ est la barrière de potentiel de l'échantillon.

E_p : Valeur maximal de l'énergie correspond aux photoélectrons provenant d'une couche superficielle d'épaisseur inférieure à leur libre parcours moyen λ .

2 – Principe de la mesure



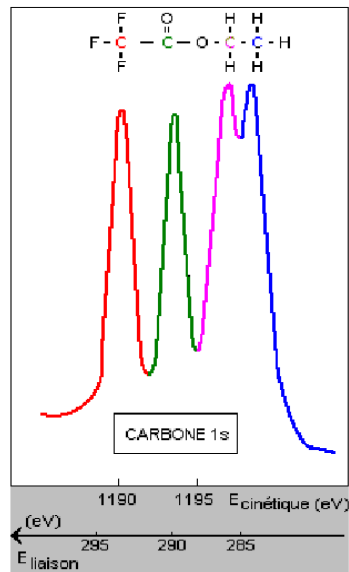
L'analyseur est un filtre en énergie. L'énergie analysée E_0 dépend de la tension V_0 appliquée entre les deux hémisphères.

Déplacement chimique :

Seuls les niveaux de valence interviennent dans la liaison chimique en formant des niveaux moléculaires. Les niveaux de cœur ne participent pas à la liaison chimique mais réagissent à toute modification de la densité électronique de valence donc à toute modification de l'environnement chimique

Exemple de déplacement chimique :

Spectre ESCA du niveau 1s du carbone de l'éthyltrifluoroacétate :



Les quatre atomes de carbone, dans des environnements chimiques différents donnent lieu à quatre pics photoélectriques.

Une installation XPS se compose d'une source de rayons X, d'une chambre d'échantillon et d'un analyseur d'électrons.

Traditionnellement, le XPS ne fonctionne que sous ultraviolette, à cause de la dispersion des électrons dans les gaz.