

CHAPITRE 6 : SPECTROSCOPIE ELECTRONIQUE HAUTE ENERGIE

6.1- Introduction

La spectroscopie étudie l'absorption, l'émission ou la diffusion inélastique d'un rayonnement par des atomes, des molécules, un liquide ou un solide. Littéralement : mesure de la fréquence des radiations absorbées, émises ou diffusées par un échantillon. Elle couvre un vaste domaine de techniques expérimentales qui s'est encore étendu récemment grâce au développement des lasers et de nouvelles techniques (photoélectrons) et de domaines d'application : chimie analytique, processus physiques et chimiques dans l'espace (planètes, étoiles, milieu interstellaire).

Rappel :

- * *Transitions rotationnelles* : micro-ondes (0,001 eV)
- * *Transitions vibrationnelles* : infrarouge moyen (0,1 eV)
- * *Transitions entre niveaux électroniques de valence* : UV-visible (1 eV)
- * *Ionisation ou transition d'un électron de cœur sur un niveau de valence* : RX/électrons (1 keV)

6.2- Principe

En spectroscopie électronique haute énergie, le rayonnement interagit avec les électrons des couches profondes atomiques des atomes lourds. Quand les énergies d'absorption et d'émission ne dépendent que de la structure électronique de l'atome, on parle d'*analyse chimique élémentaire*. Par opposition, lorsque les spectres renseignent sur la nature des liaisons chimiques, on parle d'*analyse structurale*. Dans les deux cas, on fera la différence entre une simple analyse qualitative (simple identification des éléments) et une analyse quantitative (détermination de la composition, dosage).

Les techniques de spectroscopie électronique haute énergie utilisent deux types de rayonnement : les *RX* et les *électrons*. Elles reposent sur trois types de phénomènes (*voir figures 6.1 et 6.2*) :

1. *Absorption* : de tout ou partie du faisceau incident, de toute ou partie de l'énergie des particules incidentes,
2. *Emission secondaire d'excitation* : lors de l'absorption, un électron d'un niveau profond peut être transféré sur un niveau vacant (état excité). L'électron peut également être arraché de l'atome (ionisation), c'est ce qu'on appelle émission secondaire d'excitation,

3. **Emission secondaire de désexcitation** : le retour vers l'état fondamental peut donner lieu à l'émission d'un photon X caractéristique (désexcitation radiative) ou d'un électron (désexcitation non radiative). On parle alors d'émission secondaire de désexcitation.

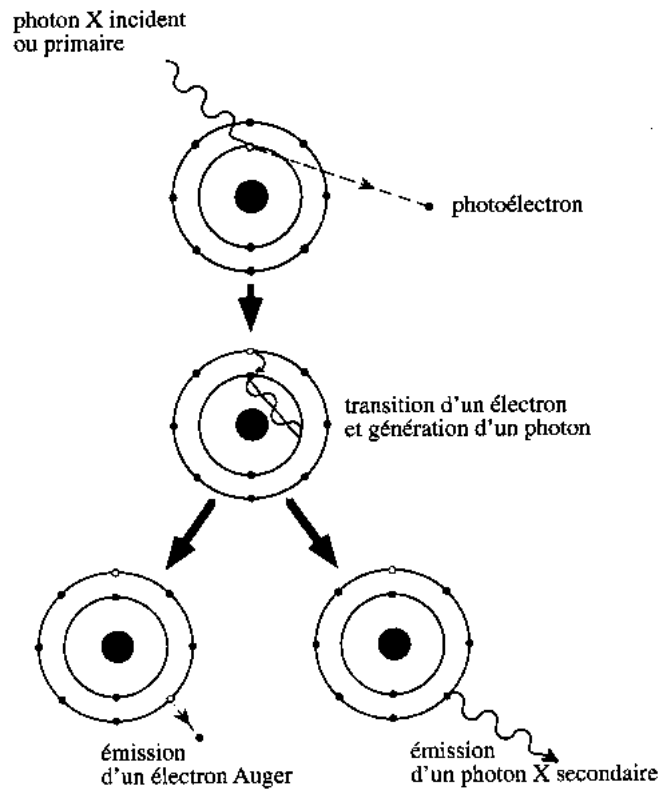


Figure 6.1: Différents phénomènes consécutifs à l'absorption d'un photon X

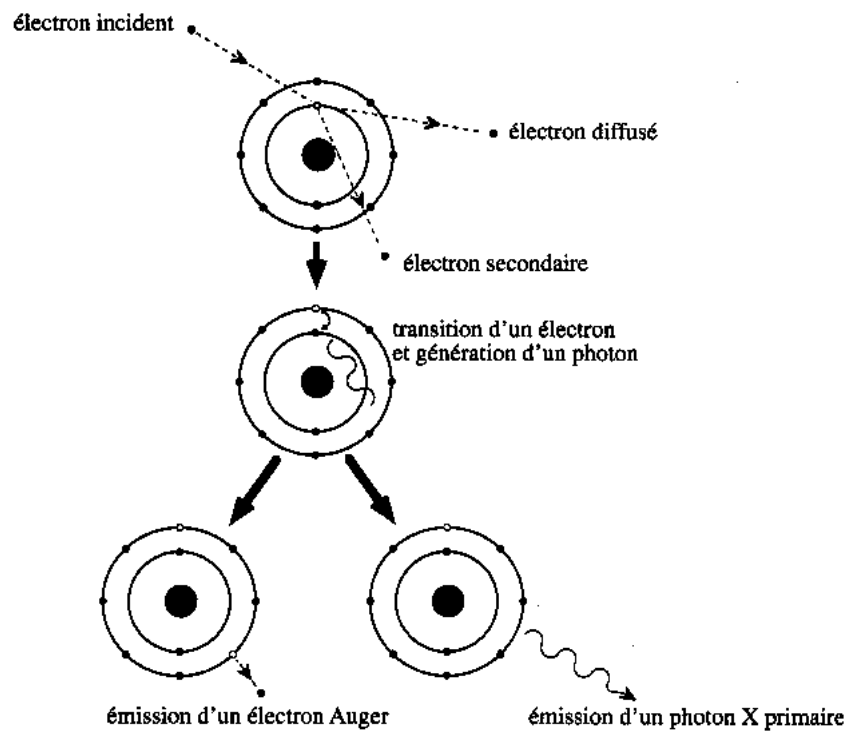


Figure 6.2: Différents phénomènes consécutifs à l'absorption d'un électron

6.3- Techniques d'analyse par spectroscopie électronique haute énergie

6.3.1-Spectrométrie d'absorption

Les spectres d'absorption sont caractérisés par des seuils à des énergies correspondant aux différences d'énergie entre les niveaux électroniques. Les spectres sont souvent complexes mais les techniques correspondantes sont particulièrement intéressantes pour étudier les éléments légers.

A-Sonde RX : EXAFS/XANES (Extended X-ray Absorption Fine Structure, X-ray Absorption Near Edge Structure) :

Analyse élémentaire possible mais pas utilisée dans la pratique. En revanche, analyse structurale locale à partir de l'étude de la structure fine du spectre d'absorption autour des seuils d'absorption. Les détails du spectre dépendent des interférences entre l'onde transmise et les ondes émises et diffusées par les atomes voisins \Rightarrow informations sur l'environnement de l'atome, sur la structure à courte distance.

B-Sonde électronique : EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy)

La perte d'énergie des électrons incidents lors des collisions avec les atomes est quasi-continue. Elle présente néanmoins des seuils caractéristiques des atomes de la cible. Analyse élémentaire possible, en particulier pour les éléments légers.

6.3.2-Spectroscopie d'émission secondaire d'excitation

Si l'énergie absorbée est suffisante, un électron est expulsé (ionisation de l'atome).

A-Sonde RX : XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy)

L'analyse spectrale des électrons émis fournit des informations sur la composition chimique et la nature des liaisons chimiques, limitées aux couches atomiques voisines de la surface (profondeur limitée par le faible libre parcours moyen de l'électron).

B-Sonde électronique : Electrons secondaires

Spectre très large à cause des nombreuses interactions des électrons incidents et secondaires avec les atomes. Energies faibles. Pas d'application en analyse chimique mais utilisation pour former des images en microscopie électronique.

6.3.3-Spectroscopie d'émission secondaire de désexcitation

Un état excité est instable. Lors du retour à l'état fondamental, l'énergie gagnée est libérée sous forme de rayonnement (fluorescence X) ou de particules (électrons Auger).

A-Emission de RX

L'énergie du photon émis est égal à la différence d'énergie entre deux niveaux électroniques du système : $h\nu = \Delta W_{X-Y}$. Un spectre se présente sous la forme d'une série de raies d'énergies caractéristique des atomes de la cible (équivalent du spectre de raies de l'anticathode). Chaque raie est identifiée par trois symboles (figure 6.3) : une lettre latine majuscule (K, L, M) pour le niveau d'arrivée, une lettre grecque minuscule pour le niveau de départ et un chiffre, suivant généralement l'ordre des intensités décroissantes. L'intensité d'une raie dépend de la population du niveau de départ et de la probabilité de transition radiative (qui augmente avec Z). La raie $K_{\alpha 1}$ est généralement plus intense que la raie $K_{\alpha 2}$ car le niveau de départ est peuplé de 4 électrons dans le premier cas et de deux dans le deuxième (figure 6.3). De plus, certaines transitions ont une probabilité voisine de 0 qui s'explique en mécanique quantique par la symétrie des OA. Les règles qui définissent les transitions interdites sont appelées règles de sélection : $\Delta n \geq 1$, $\Delta l = \pm 1$, $\Delta j = 0$ ou ± 1 (KL_1 interdite car $\Delta l = 0$).

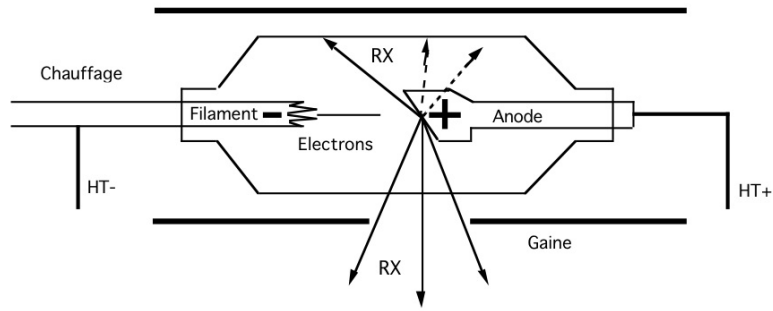
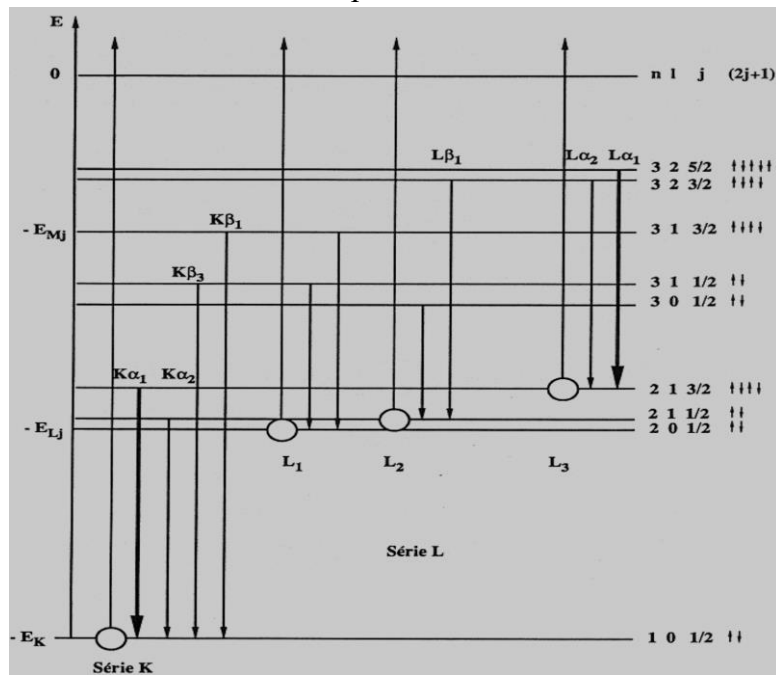


Figure 6.3.a: Schéma d'un tube à rayons X. HT : haute tension d'accélération. RX : rayons X émis par l'anode.



DISCONTINUITÉ D'ABSORPTION X	ÉLECTRON ARRACHÉ
K	1s ($j = 1/2$)
L_I	2s ($j = 1/2$)
L_{II}	2p ($j = l - s = 1/2$)
L_{III}	2p ($j = l + s = 3/2$)
M_I	3s ($j = 1/2$)
M_{II}	3p ($j = l - s = 1/2$)
M_{III}	3p ($j = l + s = 3/2$)
M_{IV}	3d ($j = l - s = 3/2$)
M_V	3d ($j = l + s = 5/2$)
N_I	4s ($j = 1/2$)
N_{II}	4p ($j = l - s = 1/2$)
N_{III}	4p ($j = l + s = 3/2$)
N_{IV}	4d ($j = l - s = 3/2$)
N_V	4d ($j = l + s = 5/2$)
N_{VI}	4f ($j = l - s = 5/2$)
N_{VII}	4f ($j = l + s = 7/2$)

Figure 6.3.b: Spectre théorique d'émission de rayons X.

A.1-fluorescence X (voir figure 6.4)

- **Source**

La source doit permettre l'excitation ou l'ionisation des atomes de la cible. Pour exciter différents types d'atomes, il est préférable de travailler avec un rayonnement polychromatique de haute énergie, fourni par des anticathodes constituées d'éléments lourds (Ag, Mo, W). Pour les éléments légers ou les éléments en faible concentration (traces), on peut améliorer le rendement en excitant la fluorescence X avec une radiation d'énergie égale ou juste supérieure à l'énergie de liaison des électrons, définie comme l'énergie à fournir pour amener un atome dans un état excité. Ce phénomène de résonance, est obtenu avec une anticathode constituée de l'élément de numéro atomique $Z+1$ ou $Z+2$, pour exciter un élément de numéro atomique Z . Attention ! Il ne faut jamais utiliser une anticathode constituée d'un des éléments à analyser : la superposition des phénomènes de diffraction et de fluorescence rendrait l'interprétation très difficile.

- **Système dispersif / Détecteur**

Soit on utilise un détecteur à dispersion d'énergie qui joue également le rôle de système dispersif (système EDS : semi-conducteurs, compteurs proportionnels), soit on utilise un monocristal comme monochromateur et un détecteur de type scintillateur ou Geiger-Muller.

- **Performances**

Analyse qualitative très sensible (seuil de 1 à 100 ppm, qui diminue avec Z). L'intensité des raies de fluorescence est proportionnelle à l'intensité du faisceau primaire et à la concentration atomique de l'élément. Mais attention ! Il est nécessaire de tenir compte de phénomènes parasites, appelés "effets de matrice" : absorption du faisceau primaire (Z), absorption du faisceau secondaire (A), fluorescence secondaire, excitée par la fluorescence des atomes voisins (F). La correction "ZAF" est itérative. En pratique, on utilise des échantillons témoins de concentration connue, ou des étalons internes. Après correction ZAF, l'intensité mesurée s'exprime : $I_{\text{éch}} = K K_Z K_A K_F C_{\text{éch}}$ et $I_{\text{tém}} = K K_Z K_A K_F C_{\text{tém}}$.

- **Echantillons**

L'échantillon peut être massif (technique non destructive). On peut également le diluer dans des matrices transparentes aux RX. On utilise de l'acide borique pour diluer les poudres. Technique rapide et précise, surtout pour les éléments lourds. Technique adaptée au contrôle industriel.

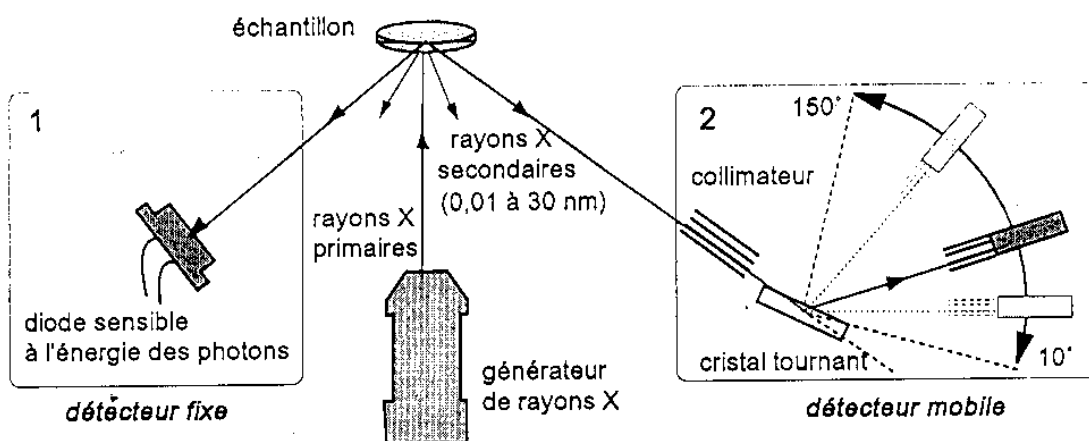


Figure 6.4 : Schéma d'un spectromètre de fluorescence X

A.2-microsonde électronique -EDX (Energy Dispersive X-ray)

L'émission caractéristique est générée par un bombardement électronique (c'est l'échantillon qui joue le rôle de l'anticathode).

B-Emission d'électrons Auger (AES-X ou AES -E Auger Electron Spectroscopy)

L'énergie gagnée par une transition XY libère un électron d'un niveau Y'. L'énergie de l'électron

Auger est égale à la différence entre l'énergie libérée par la transition XY et l'énergie d'ionisation $E_A = W_X - W_Y - W_{Y'}$. Avant d'être détecté, l'électron Auger subit des collisions avec les atomes et doit franchir une barrière d'énergie $e\phi$ pour quitter le solide, (e est la charge de l'électron et ϕ la barrière de potentiel). L'énergie mesurée est donc inférieure ou égale à $E_A - e\phi$. Pas de règles de sélection. Spectres assez complexes. Technique réservée à l'analyse des surfaces. Processus de désexcitation concurrentiel de la fluorescence X : phénomène dominant pour les éléments légers (l'émission Auger augmente quand l'énergie de liaison diminue).

6.4- RECAPUTILATIF

	Sonde RX	Sonde électronique
<i>Absorption</i>	<i>EXAFS-XANES</i> Analyse structurale locale	Perte d'énergie d'électrons (<i>EELS</i>) Analyse élémentaire (énergies de liaison, niveaux profonds)
<i>Emission secondaire d'excitation : électrons</i>	Spectrométrie de photoélectrons (<i>XPS</i>) Analyse chimique de surfaces (énergies de liaison, tous niveaux)	Electrons secondaires Analyse structurale (imagerie <i>MEB</i>)+Rayonnement de freinage <i>RX</i>
<i>Emission secondaire de désexcitation : RX</i>	Fluorescence X Analyse élémentaire (énergies de transitions électroniques)	Microsonde électronique (<i>EDX, EPMA</i>) Analyse élémentaire (énergies de transitions électroniques)
<i>Emission secondaire de désexcitation : électrons</i>	Electrons Auger (<i>AES-X</i>) Analyse chimique de surfaces (énergies de liaison, tous niveaux)	Electrons Auger (<i>AES-E</i>) Analyse chimique de surfaces (énergies de liaison, tous niveaux)

Tableau 6.1 : Techniques d'analyse par spectroscopie électronique haute énergie