

# Compte-rendu du TP de Spectrométrie Rayons X

Melvin Creff, Félix Faisant (binôme A05)

5 juin 2018

## 1 Interaction rayons X - matière et Spectroscopie

### 1.1 Effets du rayonnement X

Lorsque le rayonnement X interagit avec la matière, on observe différents effets :

- **Diffusion** du rayonnement :
  - diffusion Thomson, ou **élastique** : le photon est diffusé à la même longueur d'onde
  - diffusion Compton, **inélastique** : le photon rentre en collision avec un électron (libre ou de valence, à un angle  $\psi$ ) et est diffusé à une énergie plus faible :

$$\Delta\lambda = \lambda_C \cdot (1 + \cos(\psi)) \quad (1)$$

avec  $\lambda_C = h/m_e c$  longueur d'onde de Compton.

- l'intensité relative de ces deux diffusions dépend du matériau :  $\frac{I_{\text{Compton}}}{I_{\text{Thompson}}} \simeq \frac{Z}{Z^2} = 1/Z$ , ainsi les raies Compton sont plus faciles à observer pour les éléments légers
- **Absorption** des photons par les atomes (effet photoélectrique et ionisation) pour  $\lambda < \lambda_{\text{abs}}$ , donnant lieu à un *seuil d'absorption* à  $\lambda_{\text{abs}}$
- **Fluorescence** : émission d'un photon par désexcitation d'un électron d'un atome excité à un niveau d'énergie inférieur, donnant lieu à un spectre de *raies de fluorescence* de longueurs d'ondes et d'intensités bien définies, signature de l'élément étudié
- la fluorescence peut être affaiblie par effet Auger (où l'énergie cause l'émission non radiative d'un électron des couches supérieures, au lieu de causer l'émission d'un photon), typiquement pour les atomes lourds

### 1.2 Spectroscopie

Le principe de la spectroscopie à rayons X est le suivant :

- des électrons accélérés à  $E = eV \simeq 40 \text{ keV}$  (avec  $V$  tension accélératrice) frappent une anode, et leur énergie est convertie sous forme de rayonnement X de deux manières :
  - par freinage, ce qui donne un rayonnement de spectre continu, le *bremssstrahlung*, borné par  $\lambda_{\text{min}} = hc/E = hc/eV$
  - par excitation des atomes, qui ré-émettent par fluorescence, comme pour les raies Thomson (ce qui permet de déduire le métal utilisé comme anode)
- le rayonnement X interagit avec l'échantillon (diffusion, absorption...)
- on sélectionne une longueur d'onde  $\lambda$  (et ses harmoniques  $n\lambda$ ) grâce à un *cristal analyseur* (ici LiF, éléments légers, donc absorbant peu et sans diffusion inélastique), faisant office de réseau de pas  $2d$ , en utilisant la loi de Bragg (interférences constructives) :

$$n \lambda = 2 d \sin(\theta) \quad (2)$$

avec  $d$  distance entre deux plans cristallins et  $\theta$  angle rayon-plans cristallins.

- on mesure l'intensité  $I(\theta)$  du rayonnement, avec laquelle on déduit la réponse de la matière sur la ligne de mesure à  $\lambda$  fixée

On distingue deux types de raies de fluorescence sur un spectre :

- *raies Thomson* : raies de fluorescence transmises tout le long du spectromètre par diffusion Thomson :  $\lambda' = \lambda$
- *raies Compton* : raies de fluorescence des matériaux en amont, transmises par diffusion Compton :  $\lambda' = \lambda + \Delta\lambda$  (1), avec élargissement de la raie car l'angle  $\psi$  est distribué. Le plus souvent, c'est l'échantillon qui diffuse inélastiquement les raies de l'anode, lorsqu'il est composé d'éléments lourds

À partir du spectre, on utilise la méthode de détection d'éléments suivant : On cherche la raie  $K_\alpha$  d'un élément correspondant à une raie d'intensité maximale parmi les valeurs tabulées (et si on trouve pas de raies  $K_\alpha$  correspondante, on cherche une raie  $L_\alpha$  pour des éléments lourds). Puis on confirme la présence de l'élément en cherchant les autres raies ( $\beta$ , ...), les autres ordres, un éventuel seuil d'absorption, et vérifiant les intensités relatives. Puis on répète l'opération jusqu'à ce que toutes les raies du spectre soient identifiées.

Les spectromètres utilisés ont toutefois des limitations :

- angle  $2\theta$  : on peut observer  $\lambda$  de 0 à  $2d$  avec  $d$  le pas du réseau du cristal analyseur
- tension du générateur : fixe l'énergie cinétique maximale des électrons dans le tube, et donc la longueur d'onde minimale  $\lambda_{min}$  que l'on peut obtenir
- absorption par l'air et autres effets diminuant l'intensité aux grandes longueurs d'onde
- détection des raies de fluorescence difficile pour les éléments lourds : rendement de fluorescence bas (effet Auger) et absorption forte

Dans ce TP,  $V \simeq 40$  kV et  $d \simeq 4$  Å, donc on peut observer le comportement de la matière pour  $\lambda \in [0.3, 2.5]$  Å. On ne peut alors observer que les raies K, à moins d'aller chercher des éléments lourds pour les raies L (à partir des lanthanides, W par exemple). De plus, on ne peut observer les raies des éléments légers (en dessous de Ti), qui se situent aux grandes longueurs d'onde.

Calculons l'absorption du rayonnement X par l'air : l'atténuation est  $\exp(-\langle \frac{\mu}{\rho} \rangle \rho x)$ , ici  $\langle \frac{\mu}{\rho} \rangle = \sum c_i^m (\frac{\mu}{\rho})_i$  avec  $c_i^m$  donnant la composition massique de l'air et  $(\frac{\mu}{\rho})_i$  les coefficients d'absorption massiques associés. On a :

$\lambda$ en Å	$(\frac{\mu}{\rho})_i$ en $\text{cm}^2/\text{g}$ de N	O	Ar	Coefficient d'absorption à 10 cm
2	$1.8 \cdot 10^1$	$2.8 \cdot 10^1$	$2.6 \cdot 10^2$	0.74
4	$1.5 \cdot 10^2$	$2.2 \cdot 10^2$	$1.7 \cdot 10^2$	0.10

## 2 TP 1 : Spectre d'émission d'un tube à rayons X

### 2.1 Analyse du spectre

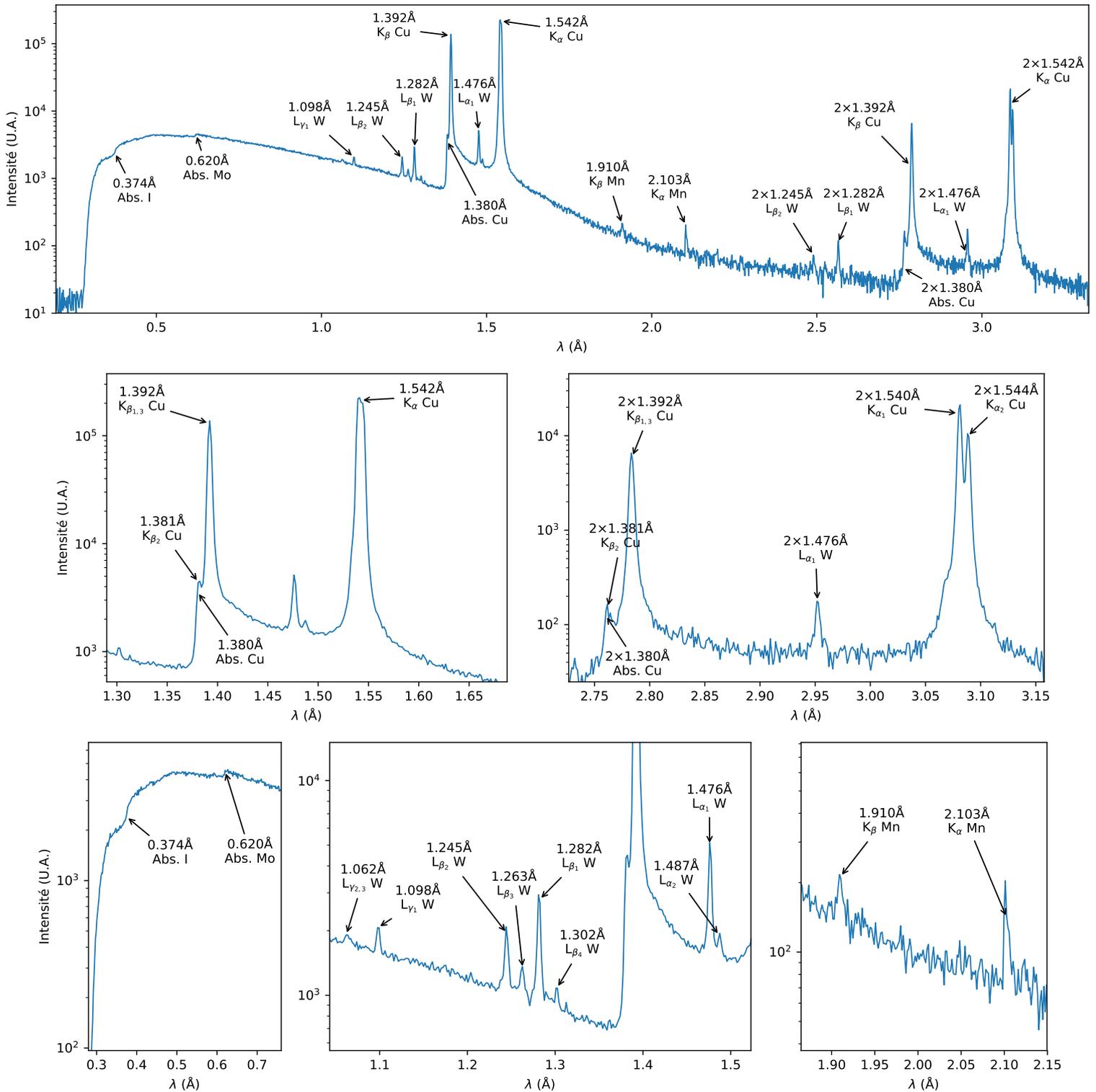


FIGURE 1 – Spectre d'émission X du tube à anode de cuivre, sans filtre. En haut, spectre entier ; en dessous, zoom sur certaines parties. Comme dans toute la suite du rapport, les annotations des pics/seuils correspondent aux valeurs *tabulées* nous paraissant coïncider le mieux, en prenant en compte l'intensité théorique du pic et la présence d'autres pics correspondant au même élément. Tous les seuils d'absorption sont pour la bande K. Comme dans tous les spectres ici, on observe bien le fond continu, marqué de discontinuités aux seuils d'absorption.

La figure 1 est le spectre du tube étudié sur le premier appareil, dont l'anode du tube est en cuivre. On s'attend donc à observer les raies de fluorescence du cuivre ainsi que son seuil d'absorption (1.b à l'ordre 1 et 1.c à l'ordre 2).

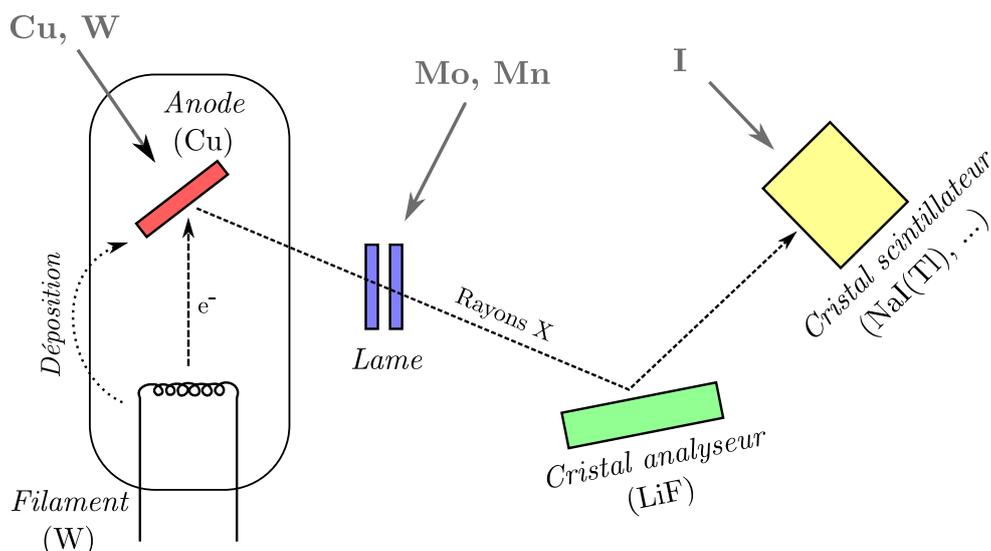


FIGURE 2 – Schéma repérant sur le chemin des rayons les différents éléments détectés sur le spectre.

Dans ce TP est utilisé une fente réduisant l'ouverture angulaire des rayons à quelques milli-degrés pour obtenir ainsi une meilleur résolution pour  $I(\theta)$ , et donc sur  $\lambda$ . Ces fentes contiennent du molybdène (1.d) et du manganèse (1.f).

On observe de plus les nombreuses raies L du tungstène (1.e), élément composant le filament (chauffé) du tube et se déposant avec l'utilisation sur l'anode en petite quantité.

Le seuil d'absorption vers  $0.37 \text{ \AA}$  est probablement celui de l'iode, dû à l'utilisation d'un cristal scintillateur (conversion photons X  $\rightarrow$  visible pour le photo-multiplicateur) à base d'iodure (les scintillateurs d'iodure de sodium dopé (NaI(Tl)) sont communs<sup>1</sup>).

## 2.2 Détermination du cristal analyseur

Dans ce premier TP, on cherche à déterminer le paramètre de maille  $d$  du cristal analyseur à partir des positions connues des raies de fluorescence. Pour cela, on ajuste  $d$  et  $\delta\lambda$  dans la formule

$$\lambda = 2d \sin(\theta_{\text{détecteur}}/2) + \delta\lambda$$

(configuration  $\theta - 2\theta$ ) permettant d'obtenir le spectre à partir de  $I(\theta)$ , avec  $\delta\lambda$  pour compenser l'ajustement imparfait de l'angle de départ, en faisant en sorte que les raies du cuivre à l'ordre 1 et 2 collent parfaitement avec les valeurs tabulées. On estime :

$$d = (4.016 \pm 0.002) \text{ \AA} \quad \text{et} \quad \delta\lambda = (0.025 \pm 0.002) \text{ \AA}$$

Dans la littérature<sup>2</sup>, on obtient  $d$  en fonction de la température  $T$  pour un cristal de LiF :

$$d_{\text{LiF}} = 3.995 + 7.425 \cdot 10^{-5} \cdot T + 9.5 \cdot 10^{-8} \cdot T^2 \quad \text{avec } T \text{ en K et } d \text{ en \AA}$$

ce qui donne, pour  $T = (25 \pm 15) \text{ }^\circ\text{C}$ , à  $d_{\text{LiF}} = (4.026 \pm 0.002) \text{ \AA}$ .

1. [https://fr.wikipedia.org/wiki/Détecteur\\_à\\_scintillation#Scintillateurs\\_inorganiques](https://fr.wikipedia.org/wiki/Détecteur_à_scintillation#Scintillateurs_inorganiques)

2. Ocadiz-Flores, Capelli, Raison, Konings, Smith, *Thermodynamic assessment of the LiF-NiF<sub>2</sub>, NaF-NiF<sub>2</sub> and KF-NiF<sub>2</sub> systems*, J. Chem. Thermodynamics (2018), p22, <https://doi.org/10.1016/j.jct.2018.01.023>

Nous ne trouvons pas d'explication simple pour cette différence importante, d'autant plus que l'utilisation de  $d = 4.026 \text{ \AA}$  avec le deuxième spectromètre est satisfaisante.

### 2.3 Rajout d'un filtre

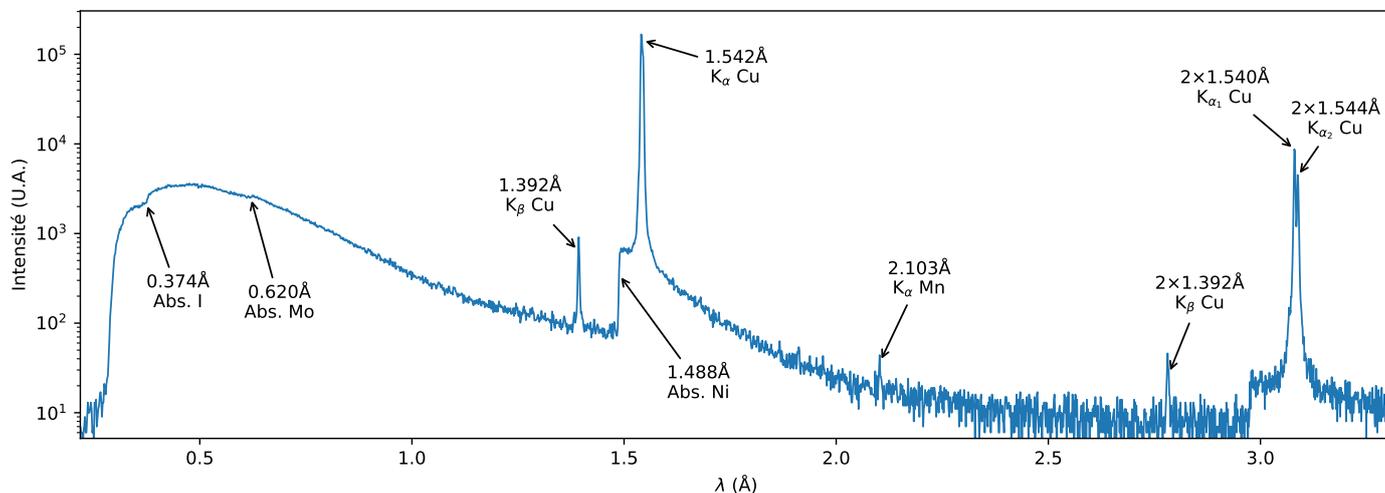


FIGURE 3 – Spectre d'émission X du tube à anode de cuivre, avec filtre en nickel. On observe clairement son seuil d'absorption à  $1.488 \text{ \AA}$ .

L'absorption du filtre de nickel atténue toutes les raies que l'on avait sans filtre, avant la raie  $K_\alpha(\text{Cu})$  : on remarque que la raie  $K_\beta(\text{Cu})$  a été atténuée d'un facteur 100. Le rayonnement ainsi obtenue est approximativement monochromatique : bien qu'une seule raie domine en terme de puissance, le fond continu reste important.

Pour avoir une source quasi-monochromatique, on peut utiliser le rayonnement en sortie du cristal analyseur (jouant le rôle d'un réseau monochromateur), qui ne contiendrai alors que  $\lambda_1$  et sous-multiples. On peut alors éliminer ces ordres supérieurs avec un filtre (voir 5), ou en en réglant la tension accélératrice pour déplacer  $\lambda_{\min}$ .

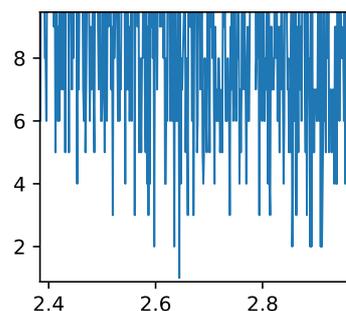


FIGURE 4 – Observation du nombre entier de coups du photo-multiplieur.

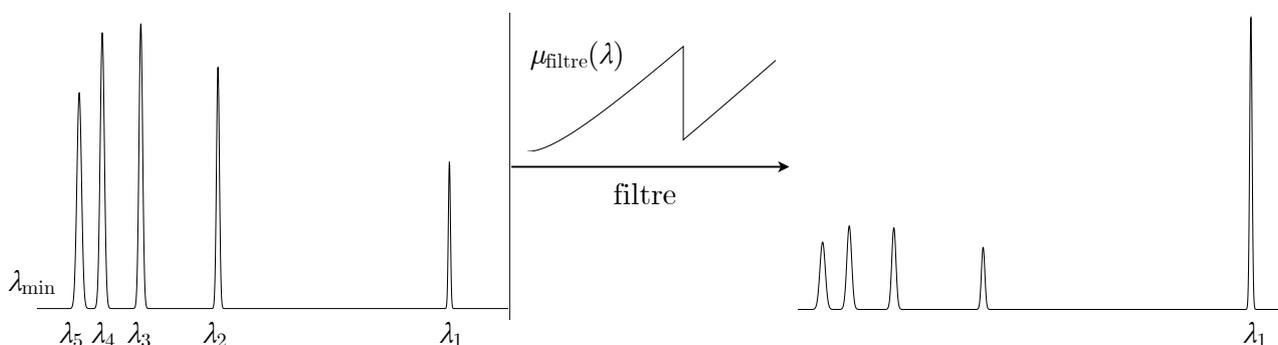


FIGURE 5 – Spectre d'intensité  $I(\lambda)$  schématique montrant l'utilité du filtre après le cristal analyseur pour ne retenir que l'ordre 1  $\lambda_1$  parmi tous les ordres  $\lambda_n = 2d \sin(\theta)/n$ , et ainsi obtenir un rayonnement quasi-monochromatique.

### 3 TP 2 : Spectrométrie rayons X

On utilise ici un spectromètre doté d'un tube à anode en molybdène pour analyser différents échantillons. On s'attend donc à observer les raies de fluorescence du molybdène sur les différents spectres, et, selon l'échantillon, les raies Compton associées.

#### 3.1 Spectre d'un laiton

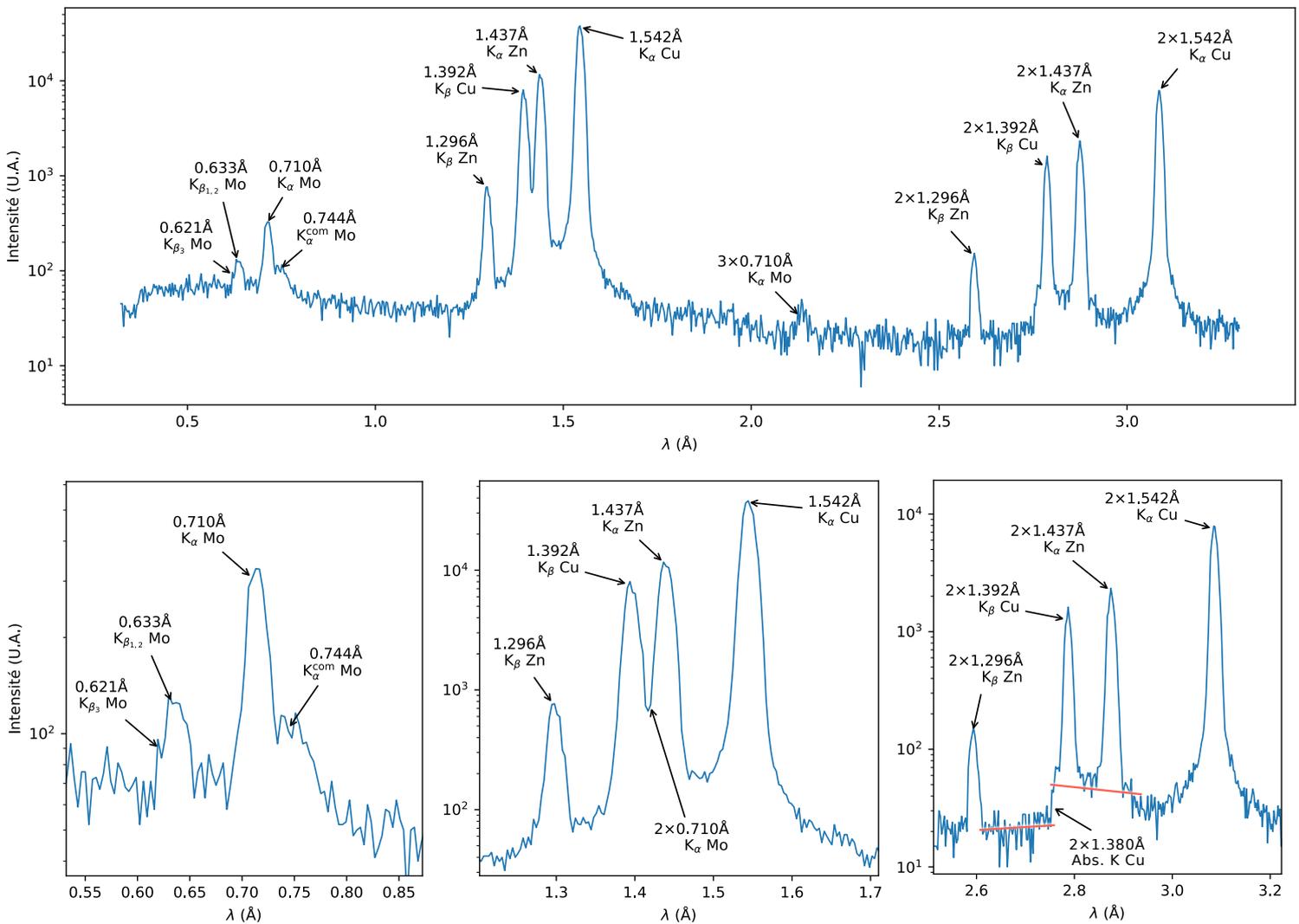


FIGURE 6 – Spectre de la cible en laiton. En haut, spectre complet. En bas :

- raies du 1<sup>er</sup> ordre du molybdène à gauche, on remarque une faible raie à  $\sim 0.744 \text{\AA}$ , identifiée comme la raie Compton  $K_{\alpha} \text{ Mo}$ , notée  $K_{\alpha}^{\text{com}}$ .
- raies du cuivre/zinc (1<sup>er</sup> ordre au centre, 2<sup>nd</sup> ordre à droite). On remarque que le minimum entre les raies  $K_{\beta} \text{ Cu}$  et  $K_{\alpha} \text{ Zn}$  est bien moins marqué au 1<sup>er</sup> ordre qu'au 2<sup>nd</sup> : c'est dû à la raie  $K_{\alpha} \text{ Mo}$  au 2<sup>nd</sup> ordre qui y est faiblement présente. On remarque enfin, au 2<sup>nd</sup> ordre, un saut dans l'amplitude du fond continu, dû au seuil d'absorption du cuivre à  $1.380 \text{\AA}$ , que l'on peine à voir au 1<sup>er</sup> ordre.

L'anode du tube est en molybdène, on observe donc les raies  $K_{\alpha,\beta}(\text{Mo})$ . En plus de la diffusion Thomson des raies Mo, on observe une faible diffusion Compton sur le laiton (6.b), que l'on observera mieux en §3.3. Il ne faut évidemment pas les prendre en compte pour déterminer la

composition du matériau analysé. On pourrait cependant s'assurer qu'il n'y en a pas en changeant l'anode.

Pour remonter à la composition du laiton étudié (composé de cuivre et de zinc<sup>3</sup>), on compare l'intensité des raies  $K_\alpha(\text{Cu})$  et  $K_\alpha(\text{Zn})$  : après soustraction du fond continu, on intègre  $I(\lambda)$  sur la largeur du pic, et on calcule le ratio. On obtient  $0.282 \pm 0.020$  au 1<sup>er</sup> ordre et  $0.281 \pm 0.020$  au 2<sup>ème</sup> ordre. On en déduit donc que le laiton est composé de 28% de zinc et de 72% de cuivre. Cette méthode n'est toutefois pas idéale, l'intensité des raies dépendant aussi de l'élément lui-même. C'est pourquoi un spectromètre X doit être calibré avant utilisation pour déterminer les compositions.

### 3.2 Spectre d'un plexiglas

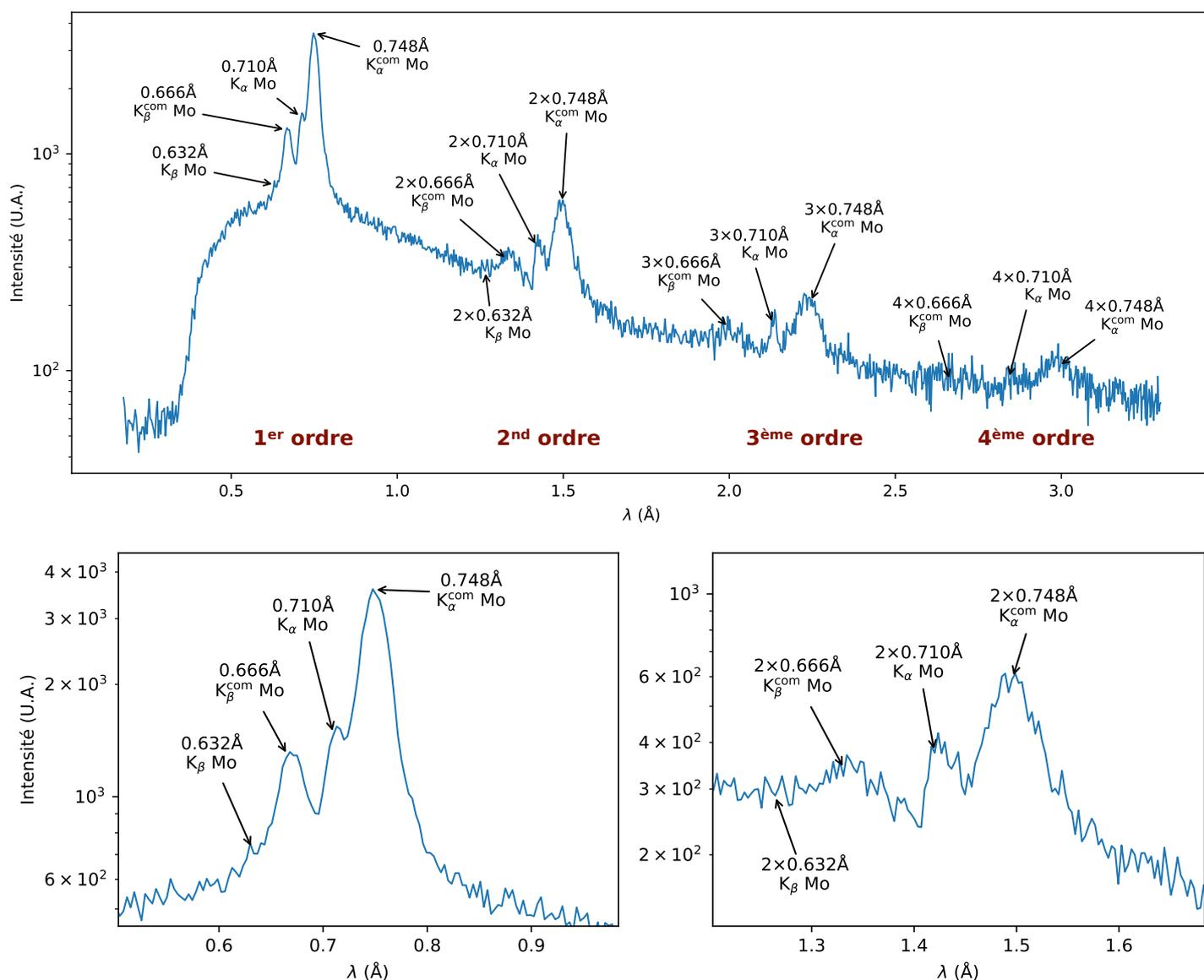


FIGURE 7 – Spectre de la cible en plexiglas non chargé.

Les éléments composant le plexiglas étant légers, il est impossible de détecter leurs raies qui ont une longueur d'onde trop grande. Pour travailler avec de telles longueurs d'onde, il faudrait, en

3. <http://metal-connexion.fr/forum/difference-entre-le-laiton-et-le-bronze-t165.html>

plus de changer le cristal analyseur, prendre en compte l'importante absorption de l'air et donc travailler sous vide. Ainsi, les seules raies actuellement observées sont celles dues à la source.

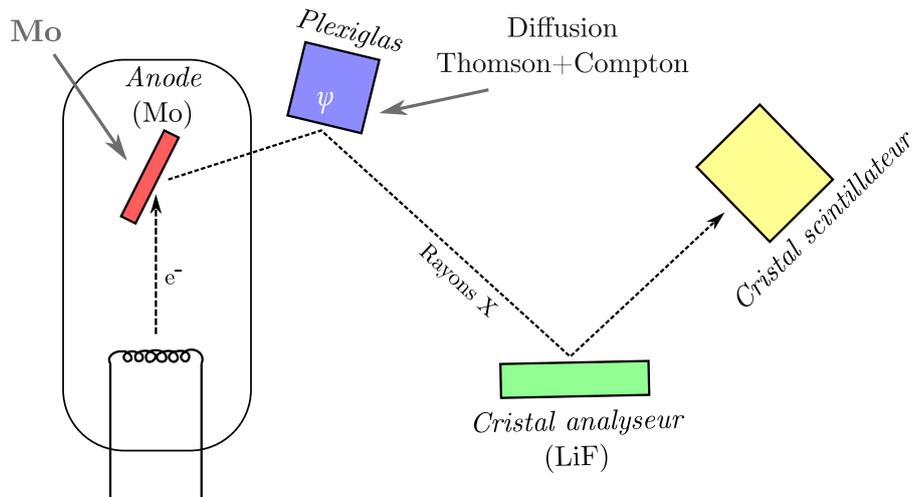


FIGURE 8 – Schéma du trajet des rayons X dans le deuxième spectromètre.

La largeur de raies Compton, plus grande que celle des raies Thomson, s'explique par la distribution de l'angle  $\psi$  entre rayons de la source et les électrons du matériau. Ainsi, pour chaque raie de l'anode, toutes les longueurs d'ondes de  $\lambda$  à  $\lambda + \lambda_C$  sont présentes par diffusion Compton. Cet angle  $\psi$  est distribué autour d'une moyenne, déterminée avec l'angle rayon-normale à l'échantillon, après calculs relativistes. En mesurant le maximum d'intensité de la raie Compton, on obtient alors un angle moyen  $\bar{\psi} = (118 \pm 8)^\circ$  avec

$$\bar{\psi} = \arccos\left(1 + \frac{\Delta\lambda}{\lambda_C}\right) \quad \text{avec} \quad \Delta\lambda = \lambda - \lambda^{\text{com}}$$

### 3.3 Spectre d'un plexiglas chargé

On observe l'apparition des raies caractéristiques du fer et de l'étain. On en déduit que le plexiglas est chargé au fer et à l'étain.

Sur ce spectre, on voit 4 effets du rayonnement sur la matière : absorption, diffusion Thompson, diffusion Compton et fluorescence. De plus, on remarque que l'intensité globale est plus faible ( $5 \cdot 10^2 \rightarrow 2 \cdot 10^2$  pour le maximum du fond continu) : il y a plus d'absorption, car présence d'éléments plus lourds dans l'échantillon.

La fraction  $I_{\text{Compton}}/I_{\text{Thompson}}$  pour l'ordre 1 de  $K_\alpha(\text{Mo})$  est de 2.3 pour le plexiglas non chargé et 1.2 pour le chargé. Ce rapport diminue donc bien à cause de la présence d'éléments lourds. En effet, plus l'énergie de liaisons des électrons de valence est basse (atomes lourds), plus il y a de chance d'avoir des collisions inélastiques photon-électron.

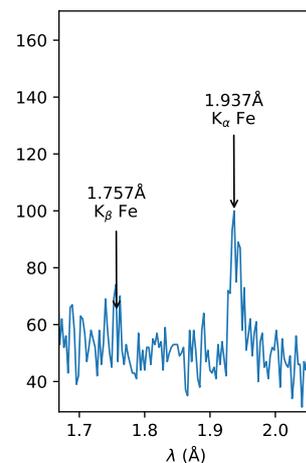
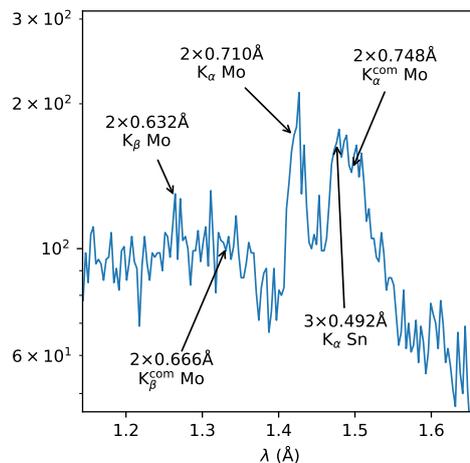
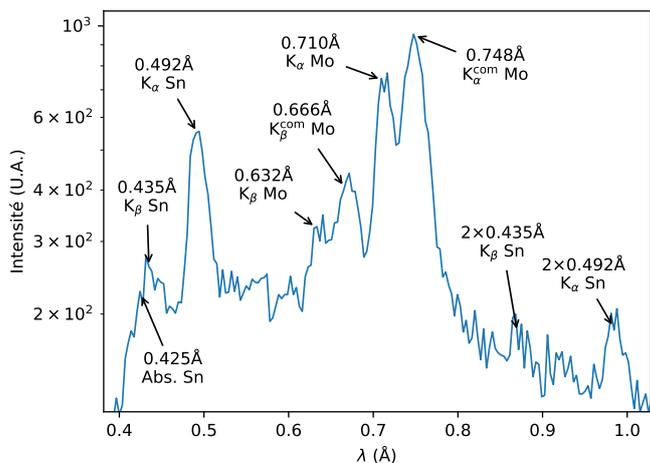
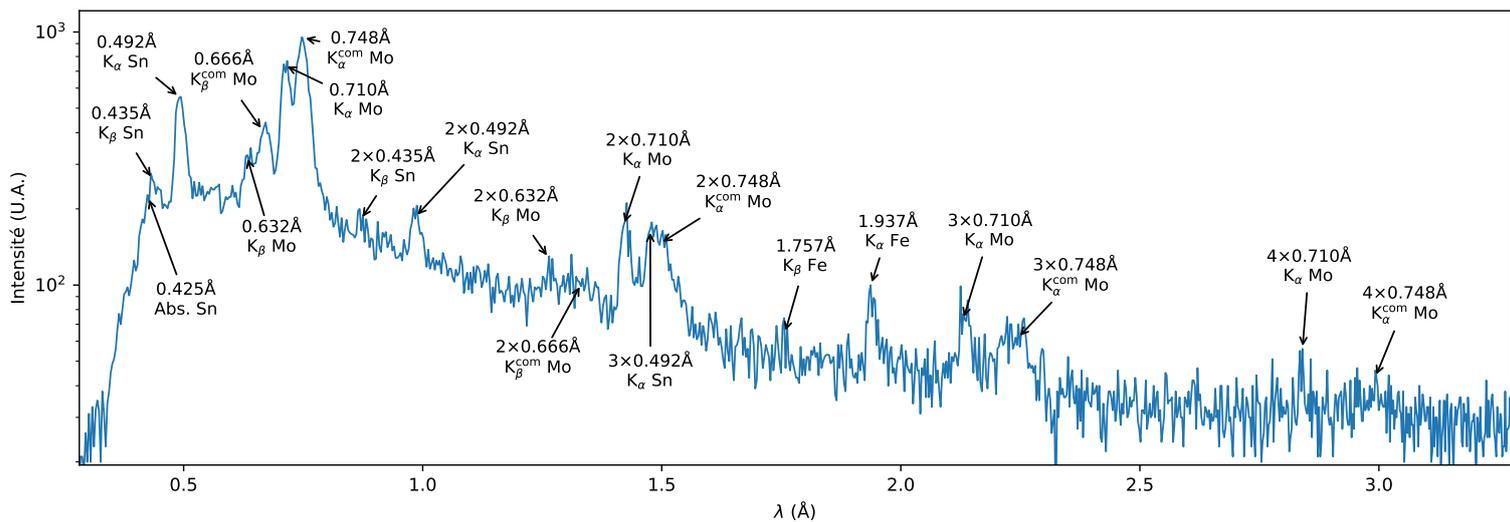


FIGURE 9 – Spectre de la cible en plexiglas "chargé".