

Production et caractéristiques des raies d'émission X

C.Bonnelle

Laboratoire de Chimie Physique Matière et Rayonnement

L'ionisation des atomes dans l'une de leurs couches électroniques complètes conditionne le processus d'émission X caractéristique. Les nombres d'atomes ionisés et leur répartition dans un matériau sont donc discutés en fonction de l'énergie d'un faisceau électronique incident. L'atome ionisé en couche profonde se réorganise en émettant des rayonnements. Les caractéristiques des raies d'émission X, énergie, intensité et forme, sont rappelées en prenant en compte le rôle des transitions non radiatives. Les possibilités offertes par l'observation des émissions X à faible énergie sont discutées.

L'émission de rayonnement X caractéristique par un atome de numéro atomique Z est un processus à deux étapes. Au cours de la première étape, une lacune est créée dans une sous-couche de cœur nlj de l'atome Z . Au cours de la deuxième étape, la lacune de cœur nlj est remplie par un électron d'une sous-couche moins liée $n'l'j'$, donc plus externe, et la différence d'énergie, $E_{nlj} - E_{n'l'j'}$, est émise sous forme de rayonnement. L'émission, notée $nlj - n'l'j'$, est caractéristique des deux niveaux discrets de l'atome Z qui interviennent dans la transition.

Après avoir décrit chaque étape, les caractéristiques des émissions X sont décrites et l'intérêt des expériences à basse énergie est souligné brièvement.

1. CREATION DE LA LACUNE

Pour créer une lacune dans l'un des niveaux de cœur d'un atome Z , il faut l'irradier par un rayonnement ionisant, particules chargées ou rayonnement électromagnétique. Seule l'irradiation par des électrons est considérée ici. Lorsqu'un électron incident d'énergie E interagit avec un électron atomique d'énergie de liaison E_{nlj} , l'électron atomique peut être ionisé si la condition $E = E_{nlj}$ est satisfaite. La probabilité qu'un électron incident d'énergie E ionise la sous-couche nlj par unité de son parcours dans la cible est la section efficace d'ionisation, σ_{nlj} . Elle s'exprime en cm^2 ou en barn ($1 \text{ barn} = 10^{-24} \text{ cm}^2$). σ_{nlj} est une fonction de E , E_{nlj} et Z . Elle augmente avec E jusqu'à environ $E_0^{1,6}$ puis décroît.

Des électrons incidents sur une cible solide subissent différentes interactions lors de leur pénétration dans la cible: - des chocs inélastiques au cours desquels les électrons incidents perdent de l'énergie; ce sont les ionisations individuelles décrites ci-dessus, les excitations individuelles et collectives des électrons de la cible, l'interaction avec le champ coulombien des noyaux conduisant à l'émission d'un rayonnement continu en fréquence, appelé bremsstrahlung; - des chocs élastiques au cours desquels les électrons sont déviés sans perte d'énergie et peuvent être rétrodiffusés, c'est-à-dire répartir vers l'arrière. Par suite de ces interactions, le nombre d'électrons d'énergie E diminue au fur et à mesure de leur parcours dans la cible et leur direction de propagation devient aléatoire.

Considérons un faisceau parallèle d'électrons monocinétiques $n_0(E_0)$ perpendiculaire à la surface de la cible. La variation du nombre d'électrons d'énergie E à la profondeur x dans l'élément dx de la cible est

$$\begin{aligned} dn(E) &= - \sum_i \sigma_i(E) \cdot N_{\text{cible}} \cdot n(E) \cdot dx \\ &= - \sigma_t(E) \cdot N_{\text{cible}} \cdot n(E) \cdot dx \end{aligned}$$

où $n(E)$ est le nombre d'électrons d'énergie E à la profondeur x , N_{cible} le nombre d'atomes cibles par unité de volume et $\sigma_t = \sum_i \sigma_i$ la somme des sections efficaces élastiques et inélastiques. A partir de modèles semiempiriques, on détermine le nombre relatif d'électrons d'énergie E , $E + dE$ à la profondeur x dans un matériau de densité ρ . Ce nombre, appelé fonction de distribution énergétique, s'exprime sous la forme

$$\frac{1}{n_0(E_0)} \frac{dn(E)}{dE} = g(E_0, E, \rho, x) = g(E)$$

La fonction de distribution de l'ionisation dans un matériau (Z , ρ , N_{cible}) pour des électrons d'énergie comprise entre E et $E+dE$ transmis à travers la couche ρx , $\rho x+d(\rho x)$, est alors donnée par la relation

$$d\Phi(\rho x) = n_0(E_0) \cdot g(E) \cdot \sigma_{nlj}(E/E_{nlj}) \cdot N_{\text{cible}} \cdot \left[\frac{dy}{dx} \right] \cdot dE$$

où $\left[\frac{dy}{dx} \right]$ est un facteur qui tient compte de l'allongement du trajet moyen des électrons

d'énergie E , $E+dE$ dans la tranche dx , c'est-à-dire de la distribution angulaire des électrons efficaces présents dans la couche $d(\rho x)$.

La distribution de l'ionisation en profondeur, $\Phi(\rho x)$, est obtenue en intégrant $d\Phi(\rho x)$ de E_0 à E_{nlj} . Il existe différents modèles permettant de calculer $\Phi(\rho x)$, des modèles analytiques avec simulation Monte Carlo [] et des modèles semi empiriques où tous les phénomènes physiques sont pris en compte et décrits à l'aide de paramètres ajustables. Dans notre laboratoire, nous utilisons le modèle INTRIX [] valable à basse énergie et près des seuils d'ionisation. C'est un modèle semiempirique ajusté à l'aide d'expériences de spectroscopie X induites par électrons; il prend en compte les différents paramètres physiques qui interviennent dans l'émission.

2. REORGANISATION D'UN ATOME IONISE DANS UN NIVEAU DE COEUR

Lorsqu'un électron appartenant à une sous-couche $n'l'j'$ est transféré vers le niveau de cœur nlj , le gain d'énergie correspondant est, soit émis sous forme de rayonnement (émission de raies discrètes), soit utilisé pour ioniser un autre électron (effet Auger) [].

Les raies discrètes se rangent en trois catégories:

- les raies atomiques, appelées raies de diagramme, pour lesquelles la sous-couche $n'l'j'$ est une sous-couche de cœur.
- les bandes d'émission pour lesquelles la sous-couche $n'l'j'$ est la bande de valence.
- les émissions satellites qui prennent place dans des atomes doublement ou multiplement ionisés. Elles sont situées vers les grandes énergies des raies ou bandes principales.

Quelques émissions satellites de très faible intensité sont observables vers les petites énergies. Elles correspondent à l'émission simultanée de plusieurs particules. Etant donné leur faible importance, elles ne sont pas discutées ici.

Au rayonnement discret se superpose un rayonnement continu, appelé Bremsstrahlung ou rayonnement de freinage. Il est dû au ralentissement des électrons incidents dans le champ coulombien des noyaux. Ce rayonnement continu est observable à partir de E_0 de l'ordre de 1 keV et augmente fortement avec E.

2.1. Rendement de fluorescence

Les émissions X et les transitions Auger sont des processus compétitifs.

Le rendement de fluorescence d'un niveau nlj , ω_{nlj} , est

$$\omega_{nlj} = \frac{\sum w_R}{\sum w_R + \sum w_{NR}}$$

où $\sum w_R$ et $\sum w_{NR}$ sont les sommes des probabilités de transitions radiatives et non radiatives vers la lacune nlj .

Les probabilités de transitions radiatives augmentent avec E_{nlj} , donc avec Z, tandis que les probabilités de transition Auger en dépendent très peu. Pour la couche K, le rendement de fluorescence ω_K varie en E_{nlj}^2 , c'est-à-dire en Z^4 . L'importance des recombinaisons radiatives augmente donc rapidement avec Z.

La proportion p de lacunes qui décroissent en émettant une raie X d'énergie $h\nu$ est

$$p = \frac{w}{\sum w_R + \sum w_{NR}} = \frac{w}{\sum w_R} \omega_{nlj}$$

où w est la probabilité qu'un photon $h\nu$ soit émis par unité de temps.

Le rapport $w / \sum w_R$ peut être déterminé - soit théoriquement - soit à partir de la mesure des intensités relatives des raies X.

3. CARACTERISTIQUES DES EMISSIONS X

L'énergie d'une émission atomique est égale à la différence d'énergie des deux sous-couches de cœur, $E_{nlj} - E_{n'l'j'}$.

Ces émissions satisfont aux règles de sélection dipolaires électriques. Ces règles sont les suivantes: $\Delta l = \pm 1$, $\Delta j = 0, \pm 1$, excepté $0 \rightarrow 0$. Les transitions entre des sous-couches de même n et l et de j différents forment des multiplets dont l'intensité des composantes est dans le rapport des poids statistiques $(2j+1)$ des sous-niveaux. Ainsi l'émission $K\alpha$ est un doublet dont les composantes $K\alpha_1$ ($1s-2p_{3/2}$) et $K\alpha_2$ ($1s-2p_{1/2}$) sont dans le rapport $4 / 2 = 2$. La transition $2p-3d$ comporte 3 composantes, $2p_{3/2} - 3d_{5/2}$, $2p_{3/2} - 3d_{3/2}$ et $2p_{1/2} - 3d_{3/2}$, qui sont dans le rapport $9/1/5$. Chaque raie est symétrique.

Dans le cas d'atomes "à sous-couche ouverte", tels que les éléments de transition, les terres rares et les actinides, il y a interaction entre la couche ouverte et les lacunes présentes dans les états initial et final. L'émission comporte un grand nombre de composantes; elle est complexe et peut être plus ou moins fortement asymétrique. C'est le cas, par exemple, des transitions $1s-3p$ des éléments de transition de la première série, par suite de la forte interaction $3p-3d$ []. L'intensité expérimentale est obtenue en intégrant la totalité de l'émission.

Les énergies et les probabilités de transition (Table I) des émissions X peuvent être calculées avec une très bonne approximation à l'aide de programmes relativistes.

3.1. Ionisations multiples

Des états multiples ionisés sont formés simultanément aux états monoionisés précédemment décrits. Il y a deux possibilités de formation de ces états.

- un effet direct: au cours de la création de la lacune de cœur, l'atome est fortement perturbé et cela peut entraîner l'ionisation (effet shake-off) ou l'excitation (effet shake-up) d'un électron supplémentaire. Cet électron est le plus souvent faiblement lié. La proportion d'états doublement ionisés / excités varie de quelques pourcents à environ 10 %.

- un effet secondaire: lorsqu'un atome se réorganise par effet Auger (X-YZ), il comporte deux lacunes à l'état final. Une réorganisation radiative peut se faire dans cet atome doublement ionisé. Parmi les transitions Auger, certaines sont très probables. Ce sont les transitions Coster-Kronig (C-K) dans lesquelles deux des niveaux appartiennent à la même couche (par exemple $L_I - L_{II} X$, $L_I - L_{III} X$, $L_{II} - L_{III} X$) et super Coster-Kronig dans lesquels les trois niveaux appartiennent à la même couche ($M_{III} - M_{IV,V}$, $M_{IV,V}$). Ces transitions modifient le nombre de lacunes de cœur initialement créées, $n(X)$. Ainsi, pour les éléments pour lesquels les transitions C-K sont énergétiquement possibles, le nombre de lacunes L_{III} est

$$N(L_{III}) = n(L_{III}) + f_{23} n(L_{II}) + (f_{13} + f_{12}f_{13}) n(L_I)$$

où f_{12}, \dots sont les probabilités des processus $L_I - L_{II} X, \dots$. Ainsi pour le zinc : $f_{12} = 0,284$; $f_{13} = 0,666$; $f_{23} \sim 0,005$. Les rendements de fluorescence sont $\omega_{2s} = 6.10^{-4}$, $\omega_{2p_{1/2}} = 0,0114$ et $\omega_{2p_{3/2}} = 0,0112$. On en déduit $N(L_{III}) = n(L_{III}) \cdot 1,43$.

Les ionisations multiples interviennent de deux manières sur les spectres d'émission X: - par une modification du nombre de lacunes de cœur, donc du rapport d'intensité des composantes d'un même multiplet; - par la présence d'émissions satellites situées vers les grandes énergies des raies de diagrammes correspondantes. Ces satellites doivent être prises en compte dans les mesures d'intensité des raies de diagramme.

3.2. Forme et largeur des émissions X

La distribution énergétique d'un état atomique est une courbe de lorentz de largeur à mi-hauteur

$$\Gamma_{nlj} = \frac{h}{2\pi} \Sigma (w_R + w_{NR}) = \frac{h}{2\pi} \frac{1}{\tau_{nlj}}$$

$$= f(E^2)$$

où τ_{nlj} est la durée de vie de la lacune de cœur nlj .

La largeur augmente avec l'énergie du niveau. Il existe des anomalies dues à la présence de transitions C.K. et super C.K. qui ont pour effet de diminuer fortement la durée de vie du niveau et donc d'augmenter sa largeur. Ainsi :

pour Ni, $\Gamma(L_{II}) \sim 0,6$ eV et $\Gamma(M_{II}) \sim 3,8$

pour Ho, $\Gamma(M_V) \sim 1,4$ eV et $\Gamma(N_V) \sim 3,8$.

La forme d'une émission X est le produit de convolution des distributions énergétiques $D(E)$ des deux états, i et f , entre lesquels prend place la transition,

$$D_i(E-\varepsilon) * D_f(E)$$

Les distributions $D(E)$ sont lorentziennes. Les émissions atomiques sont donc des raies de lorentz de largeur à mi-hauteur égale à la somme des largeurs des niveaux de cœur ($\Gamma_{if} = \Gamma_i + \Gamma_f$).

Une bande d'émission est le produit de convolution de la lorentzienne du niveau de cœur par la distribution énergétique des états de valence (B.V.)

$$\Gamma_i(E-\varepsilon) * B.V.(E)$$

On obtient la distribution énergétique des états de valence de symétrie l autour des atomes Z en observant l'une des bandes d'émission de Z. Son niveau de cœur doit avoir la symétrie l±1 et une largeur Γ_i faible par rapport à la largeur de la bande.

3.3. Intensité des raies X

L'énergie émise par seconde, par stéradian, dans une raie d'énergie hv dépend de trois paramètres :

a - le nombre d'états initiaux. C'est le nombre de lacunes nlj créées par le faisceau sonde. Il s'exprime en fonction de la distribution de l'ionisation Φ_{nlj}.

b - la proportion p de lacunes qui décroissent en émettant la raie X. Elle est caractéristique de l'émission considérée.

c - la réabsorption du rayonnement dans la cible : elle dépend de la profondeur analysée, donc de la pénétration des particules incidentes, et de la géométrie d'observation. Elle est importante pour les émissions situées au voisinage de grande variation de la photoabsorption. C'est le cas des bandes d'émission L_{II,III}, M_{II,III} des métaux de transition et des transitions M_{IV,V} des terres rares et des actinides. Pour minimiser la réabsorption, il faut choisir une valeur de E₀ proche du seuil et observer le rayonnement à 45°, ou plus, de la surface émissive.

L'expression générale de l'intensité I (hv) est

$$I(h\nu) = h\nu \left(\frac{w}{\sum_R w_{nlj}} \omega_{nlj} \right) N_{cible} \int_0^{E_{nlj}} \sigma_{nlj}(E_X) \cdot \frac{dn(E_X)}{dE} \cdot dE \cdot \exp[-\tau(h\nu)y]$$

où dn(E_X) est le nombre d'électrons d'énergie E_X dans l'élément dx à la profondeur x; y est la direction des photons émis; c'est une fonction de la géométrie de l'expérience

Le modèle INTRIX modélise l'émission X en tenant compte - des sections efficaces d'ionisation - des distributions énergétiques et angulaires des électrons transmis et rétrodiffusés - de l'absorption du rayonnement X dans la cible - de la géométrie de l'expérience. Dans ce modèle, l'intensité est

$$I(h\nu) = h\nu \left(\frac{w}{\sum_R w_{nlj}} \omega_{nlj} \right) \cdot \Phi_{nlj} \cdot T$$

Le calcul numérique de Φ_{nlj} est possible pour 1,15 < E₀ < 30 keV

3.4. Epaisseur émissive

Une donnée importante est l'épaisseur de la cible qui contribue au processus d'émission X, ou épaisseur émissive. C'est l'épaisseur dans laquelle les électrons ont une énergie moyenne supérieure ou égale à l'énergie d'ionisation E_{nlj}. A énergie égale, les électrons ont un parcours plus faible que les photons. Ce sont donc les électrons qui limitent l'épaisseur analysée.

L'épaisseur émissive dépend de l'énergie des électrons incidents et de la densité du matériau. Elle est estimée à partir du modèle semi-empirique INTRIX.

Si l'énergie E_0 est peu supérieure à l'énergie seuil E_{nlj} , l'analyse concerne une zone superficielle de l'ordre du nanomètre. Pour E_0 comprise entre E_{nlj} et $2E_{nlj}$, l'épaisseur émissive varie entre 1 nm et 100 nm.

4. INTERET DES EXPERIENCES A BASSE ENERGIE

Les expériences du domaine des R.X. mous et l'utilisation d'énergies incidentes proches du seuil d'ionisation présentent de nombreux avantages:

a - Il est possible d'obtenir des informations sur l'état chimique de l'émetteur à partir de la forme des bandes d'émission mais cela exige une bonne résolution en énergie. Or, la résolution est d'autant meilleure que l'énergie des photons est plus faible. Pour obtenir une bonne résolution, il faut donc se placer dans le domaine X mous.

b - Dans ce domaine, la caractérisation des éléments légers est possible dans de bonnes conditions.

c - Les bandes d'émission sont des raies de faible intensité qui peuvent être fortement autoabsorbées. Il est donc nécessaire de les observer dans des conditions de réabsorption faible, c'est-à-dire avec des énergies proches du seuil.

d - Le rayonnement de freinage de même que la réabsorption sont minimisés au voisinage du seuil, ce qui a pour effet d'améliorer le rapport pic / fond.

e - En diminuant E_0 , il est possible de caractériser des échantillons de plus en plus minces. Ainsi, pour analyser une zone de l'échantillon de l'ordre d'une ou deux distances atomiques, l'énergie perdue dans l'échantillon doit être comprise entre 10 et 100 eV, ce qui conduit à $E_0 \approx E_{nlj} + (10-100 \text{ eV})$. L'analyse concerne alors uniquement les zones superficielles de l'échantillon.

f - La profilométrie d'échantillons est possible sur une profondeur de quelques centaines d'Angströms.

g - Si l'énergie E des électrons arrivant à l'interface entre un film mince et un substrat est peu supérieure à l'énergie d'ionisation E_{nlj} d'un atome Z du substrat, seuls les atomes Z présents dans une ou plusieurs couches atomiques à l'interface sont ionisés et les émissions X sont caractéristiques de l'élément Z présent à l'interface.

Contrairement aux photons qui sont des rayonnements ionisants très utilisés depuis le développement des sources synchrotron, l'ionisation par électrons est sélective en profondeur. Cette propriété permet de caractériser des échantillons très minces, des interfaces à partir d'une dizaine d'Å, donc d'obtenir des informations sur des nanomatériaux. Elle permet aussi de minimiser l'autoabsorption ce qui est indispensable pour obtenir des données valables sur la distribution des états de valence à partir des bandes d'émission.

Il faut noter qu'il est souhaitable dans ces expériences d'utiliser de faibles courants électroniques, de l'ordre de quelques mA/cm², soit environ 10^{16} électrons /sec/cm², afin de ne pas perturber l'état physicochimique de l'échantillon durant son irradiation.

[1] cf. les exposés de C.Merlet et J.L.Pouchou

[2] P.-F. Staub, X-Ray Spectrom. 27, 43 (1998)

[3] C. Bonnelle, Annual Report, Roy. Soc. Chem. C, p.201 (1987)

[4] P. Jonnard, G. Giorgi, C. Bonnelle, Phys. Rev. A, 65, 032507 (2002)

		Cu	Au
1s - 2p _{1/2}	Kα ₂	31,2. 10 ¹³	2223. 10 ¹³
1s - 2p _{3/2}	Kα ₁	61,0	3788
1s - 3p _{1/2}	Kβ ₃	3,77	414
1s - 3p _{3/2}	Kβ ₁	7,37	809
2s - 2p _{1/2}	Lβ ₄	0,237	
2s - 2p _{3/2}	Lβ ₃	0,438	
2p _{1/2} - 3s	Lη	0,044	
2p _{3/2} - 3s	L1	0,047	
2p _{1/2} - 3d _{3/2}	Lβ ₁	0,855	
2p _{3/2} - 3d _{3/2}	Lα ₂	0,088	
2p _{1/2} - 3d _{5/2}	Lα ₁	0,761	

Table I : Probabilités d'émission (photons / sec) calculées à l'aide d'un programme Dirac-Fock