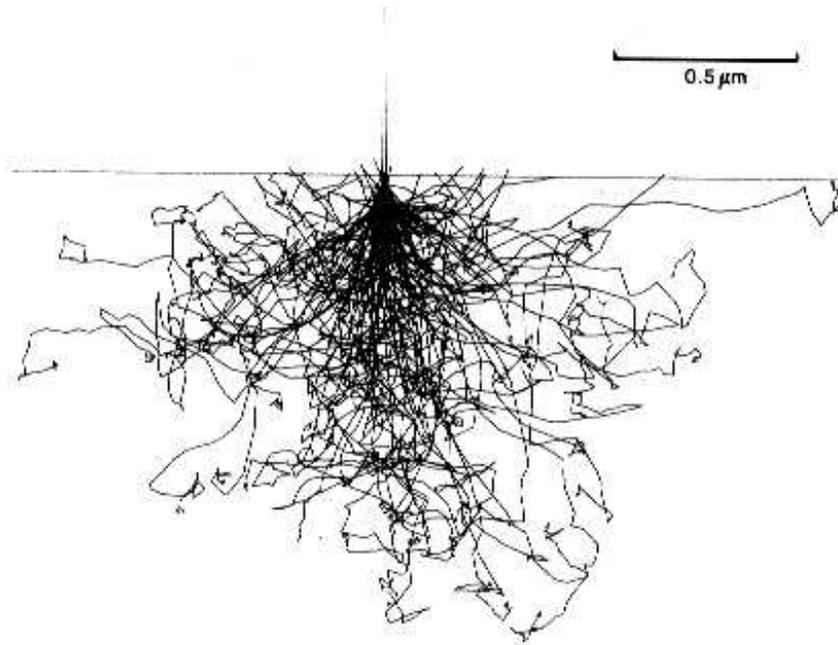


# Les techniques expérimentales

## II - Les Interactions rayonnement - matière



## PLAN

### Introduction : quelques rappels sur des notions de base

#### I – Interactions électrons-matière

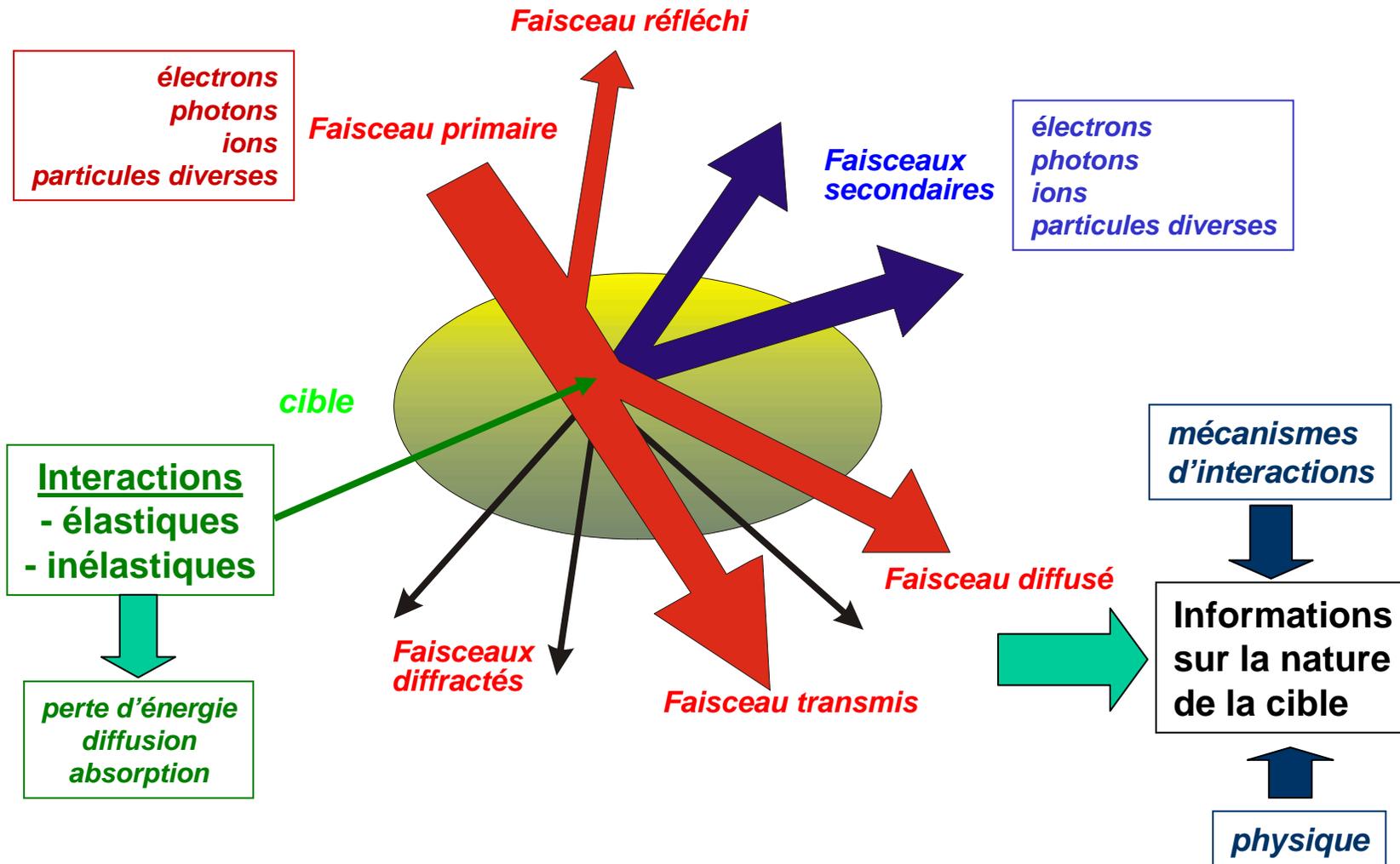
*en mécanique classique : l'électron est une particule...*

- Interactions élastiques avec le noyau de l'atome
- Interactions inélastiques avec le noyau de l'atome
- Interactions inélastiques avec le nuage électronique
- conséquences :
  - *les trajectoires électroniques*
  - *l'émission électronique rétrodiffusée*
  - *l'émission électronique secondaire*
  - *l'émission X caractéristique*

#### II – Interactions rayons X matière

#### III – Émissions et résolution spatiale

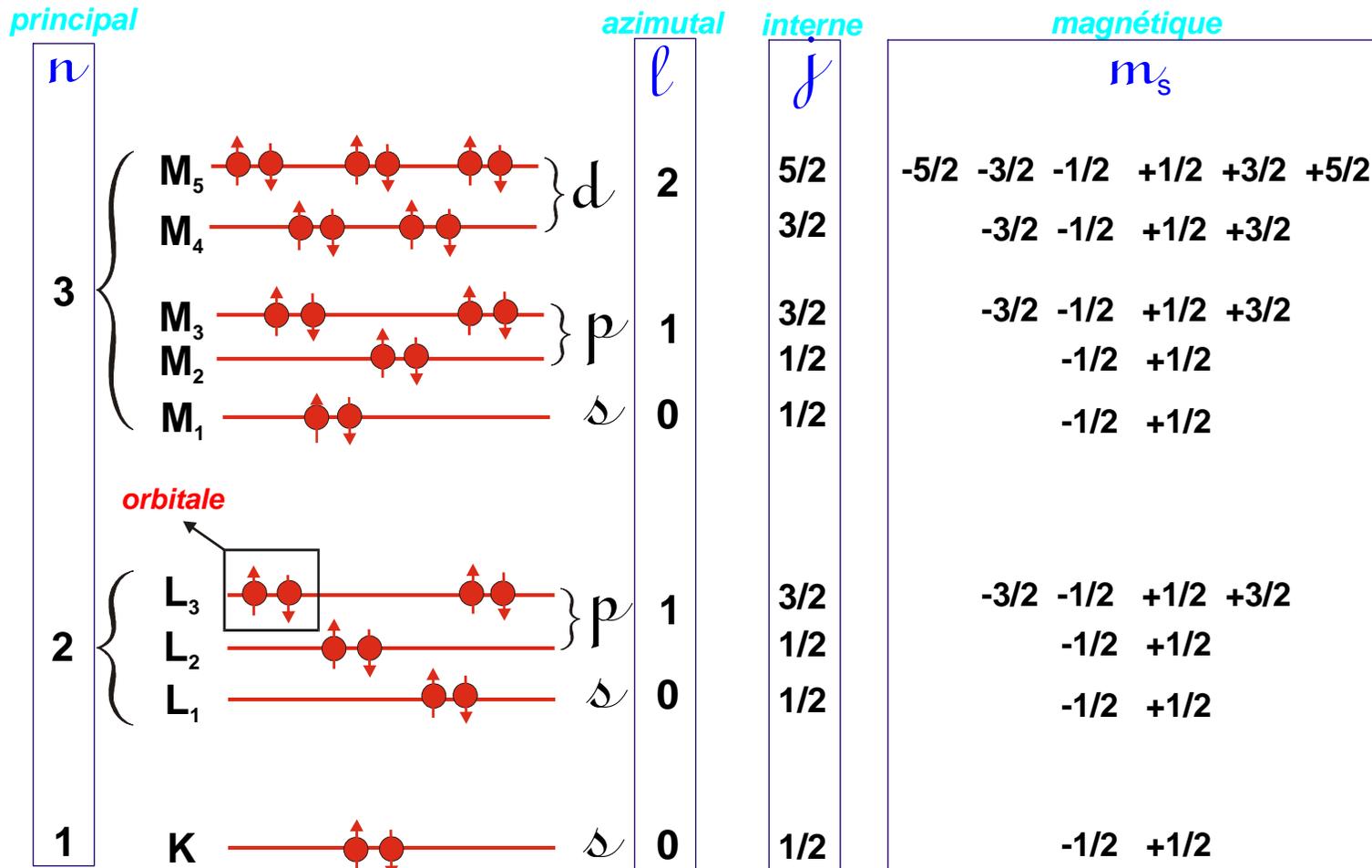
**Les techniques expérimentales (analyse et observation)**  
**Principe général de fonctionnement**

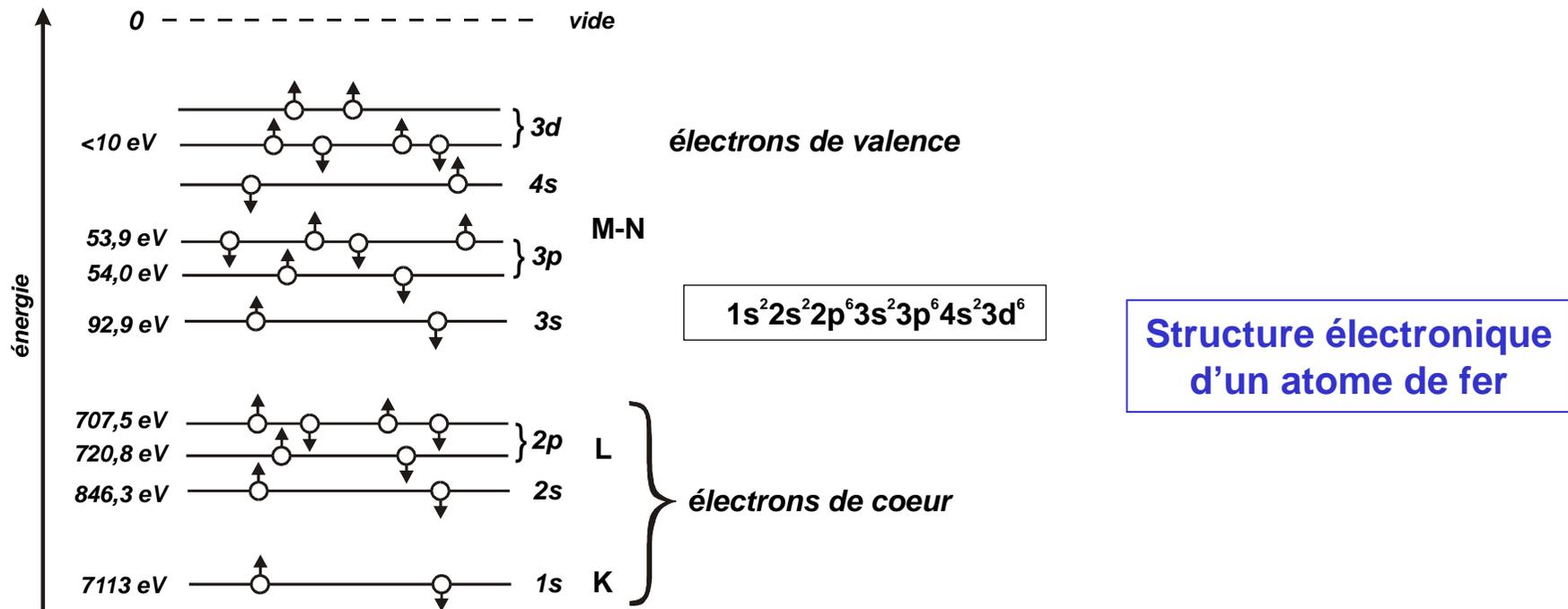


## Structure électronique de l'atome

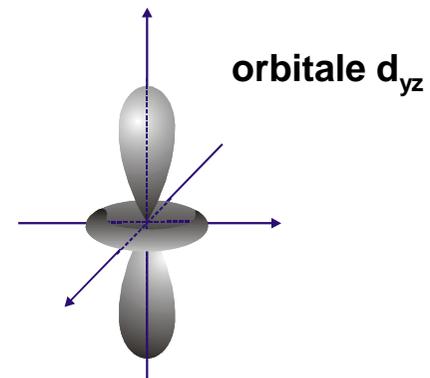
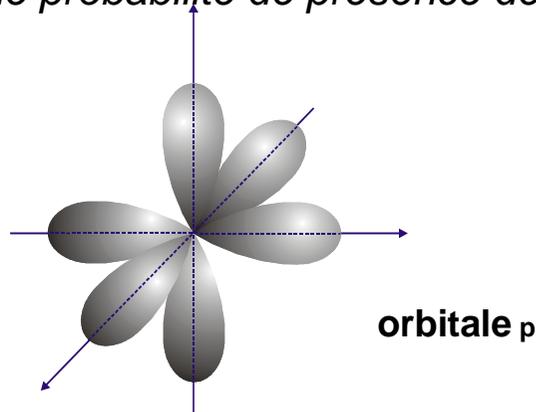
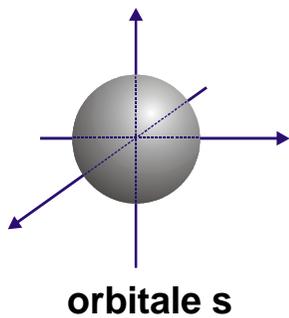
- $n$  (entier  $>0$ ) :  
nombre quantique principal : définit le niveau principal K, L, M, N....
- $l$  (entier  $0,1..n-1$ ) :  
nombre quantique azimutal (moment cinétique orbital de l'électron)  
définit le sous niveau : s, p, d, f, g....
- $j$  (demi-entier  $l \pm 1/2$ ) :  
nombre quantique interne (moment cinétique total, orbital et de spin)
- $m_s$  (demi-entier, de  $-j$  à  $+j$ ) :  
nombre quantique magnétique

# nombres quantiques et structure électronique





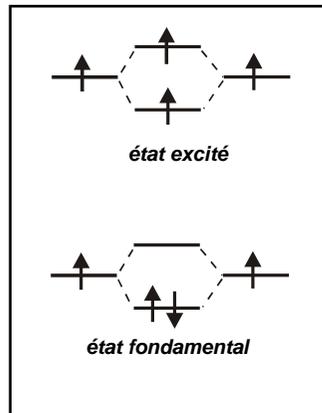
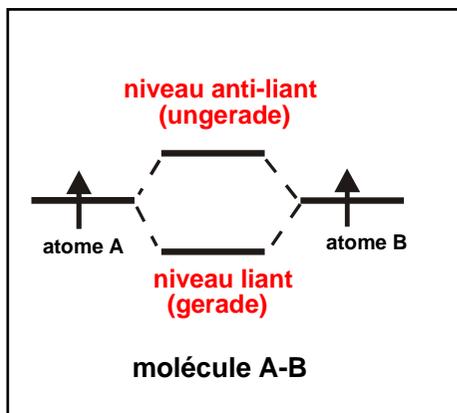
*La mécanique quantique retrouvera cette « structure » et ces 4 nombres (en remplaçant la notion de trajectoires par celle d'orbitales, définies par la densité de probabilité de présence de l'électron...)*



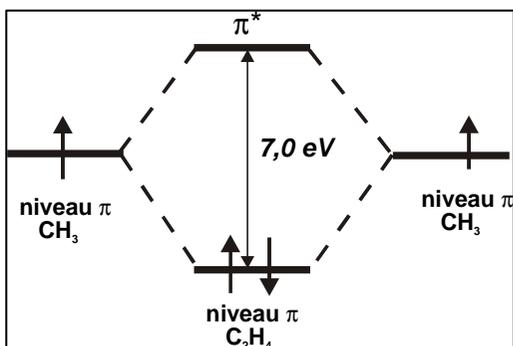
# - Structure électronique de la molécule

liaison : mise en commun de 2 orbitales incomplètes

↓  
séparation en 2 niveaux

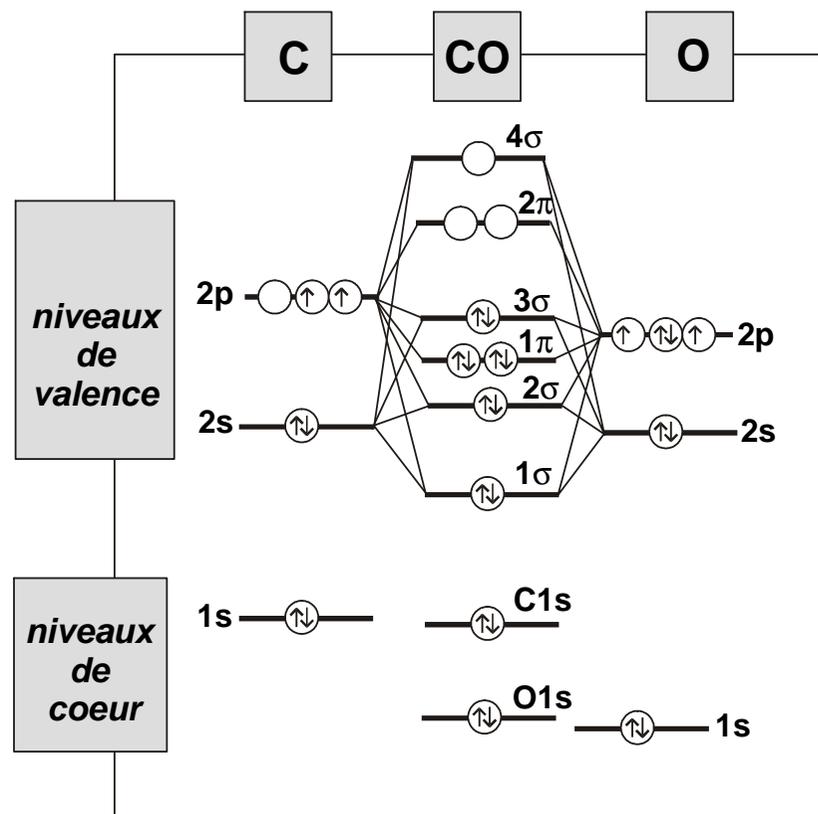


à l'état fondamental, les 2 électrons occupent le niveau liant. à l'état excité, ils se distribuent sur les 2 niveaux...

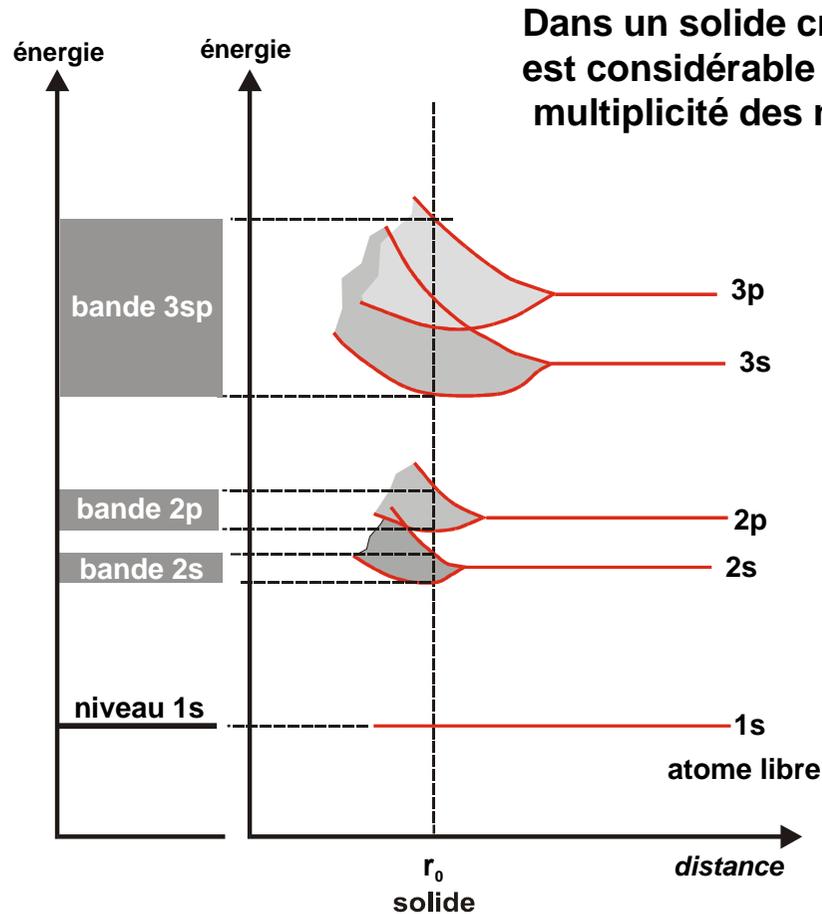


Exemple des niveaux  $\pi$  de la molécule de l'éthane

Niveaux électroniques de la molécule de CO et des atomes de C et d'O



## - Structure électronique des solides



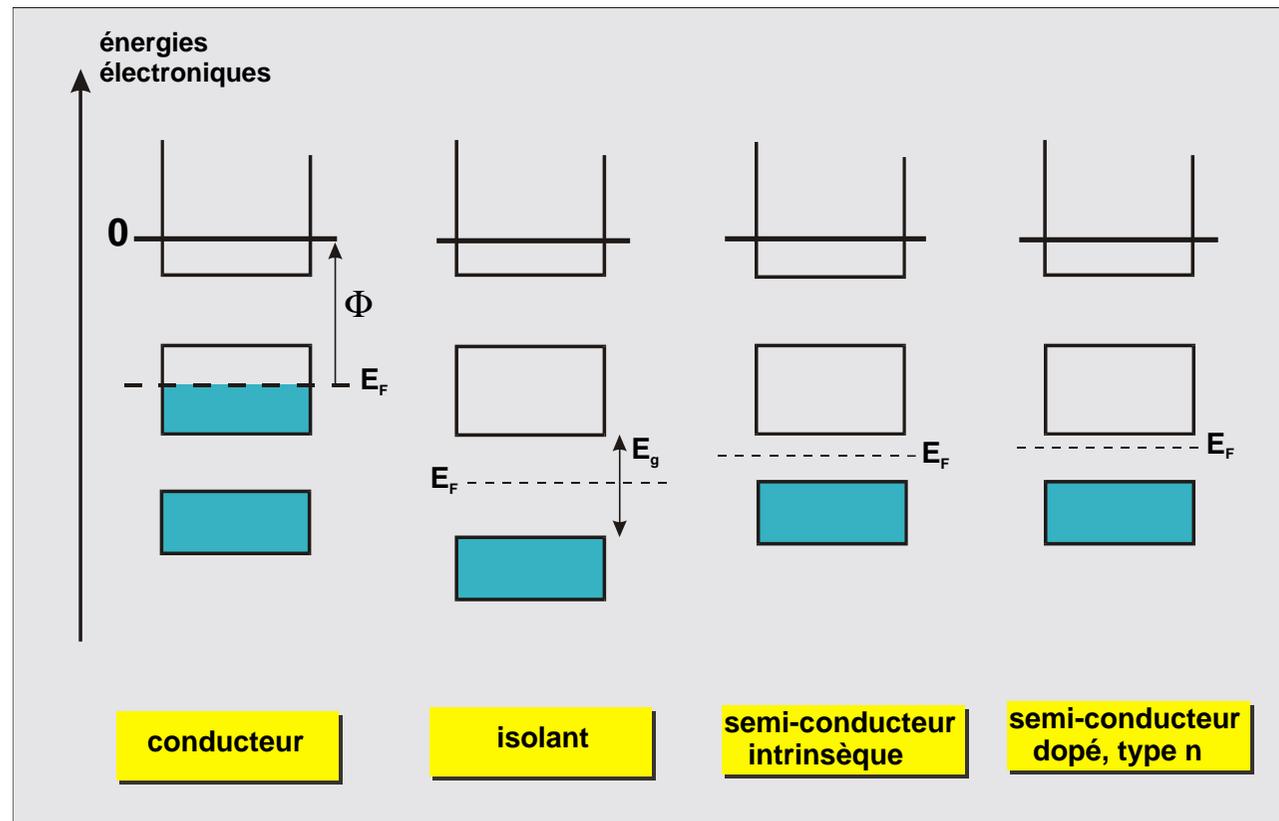
Dans un solide cristallin, le nombre d'atomes est considérable et on observe le même mécanisme : multiplicité des niveaux et formation de bandes électroniques.

La manière dont les électrons se répartissent dans les bandes détermine les propriétés physiques des matériaux.

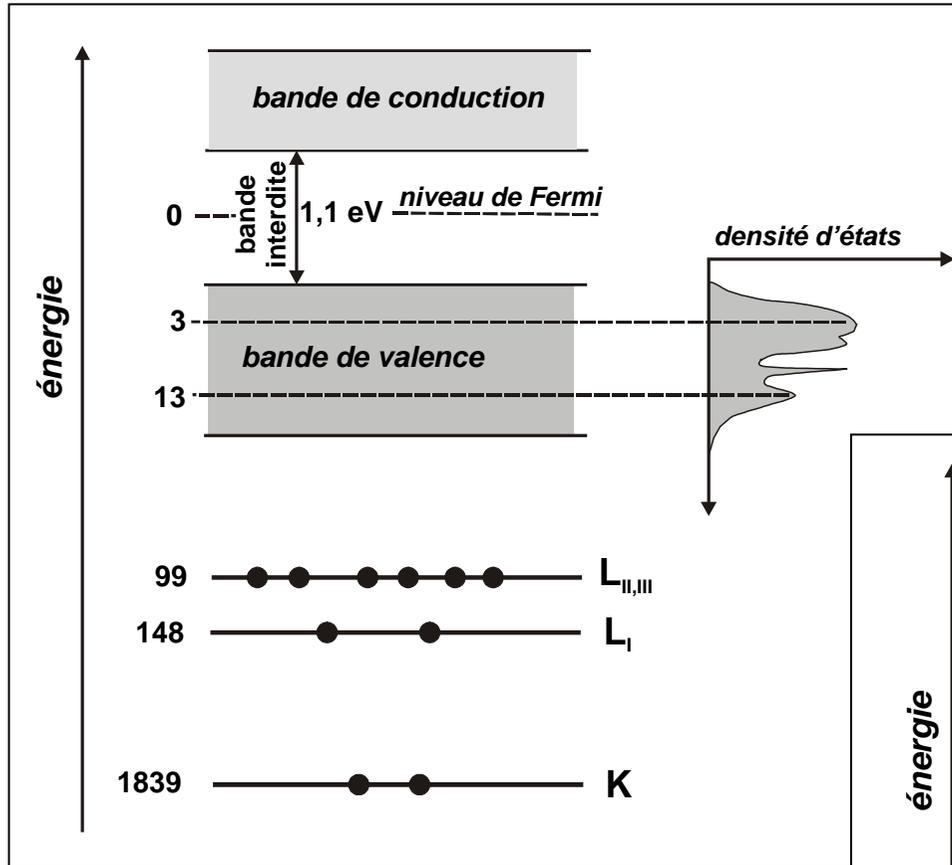
Dans un métal, la bande de conduction est en partie occupée et des niveaux libres sont très facilement accessibles dès que l'agitation thermique le permet.

Dans un **isolant**, la bande de valence est complète et la bande de conduction, vide. Les 2 bandes sont séparées par une bande interdite dont la largeur (quelques eV) limite très fortement tout transfert de l'une à l'autre.

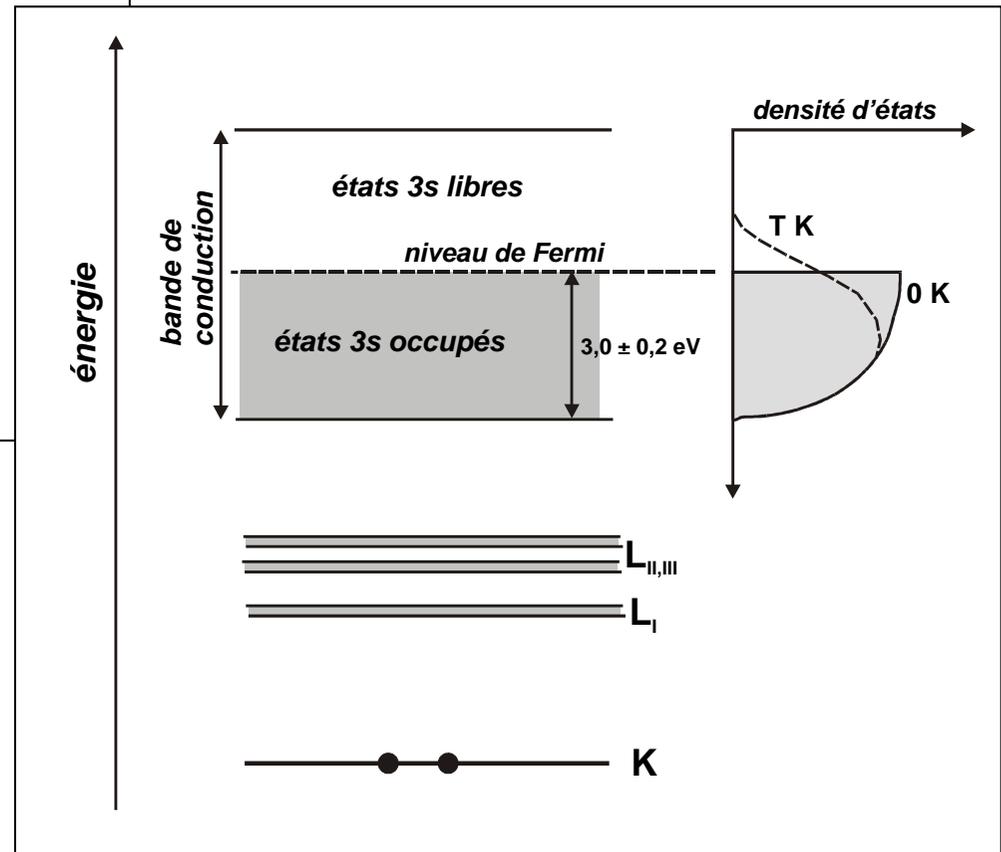
Un **semi-conducteur** possède la même structure de bande mais avec une bande interdite (« gap ») plus faible (0,1 à 1 eV) facilitant les transferts. Ceux-ci seront également facilités par la présence d'impuretés introduisant des niveaux électroniques dans la bande interdite.



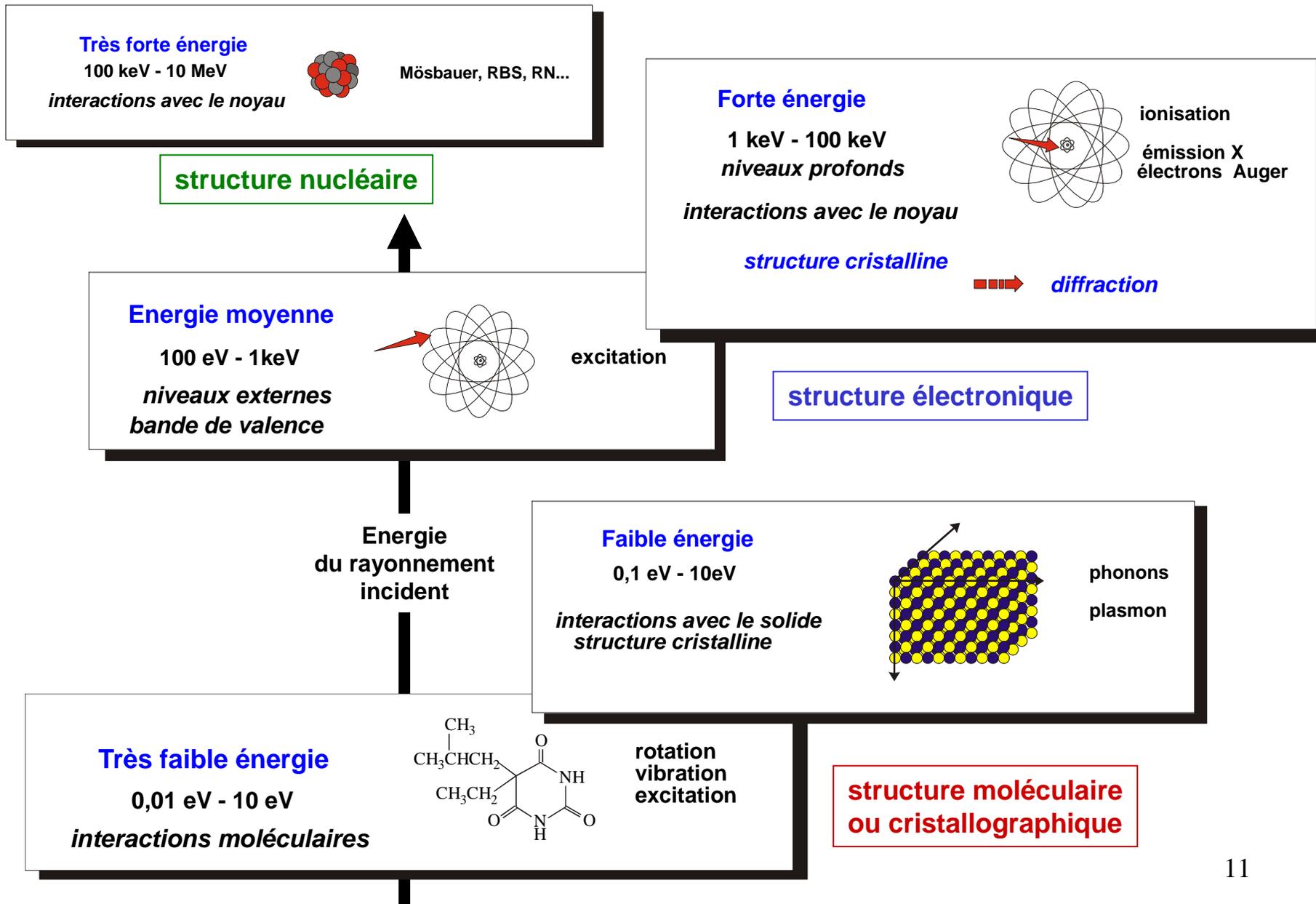
Structure de bande d'un semi-conducteur (Silicium)



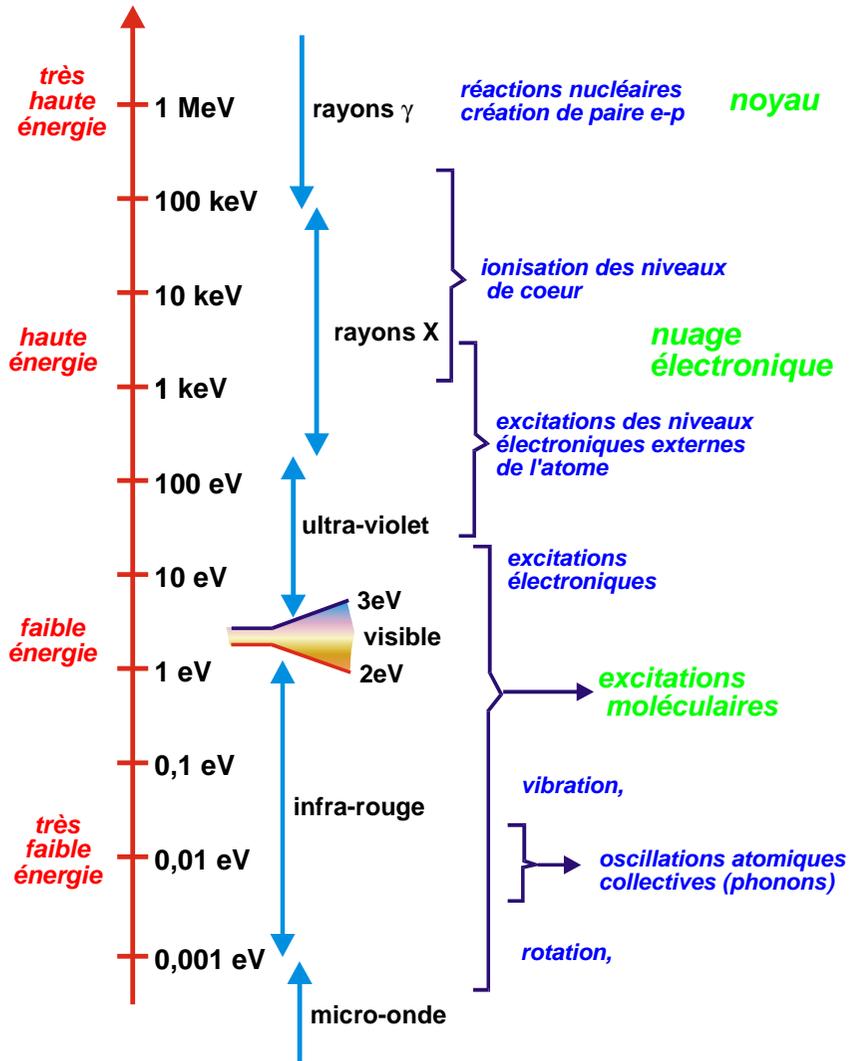
Structure de bande d'un métal (sodium)



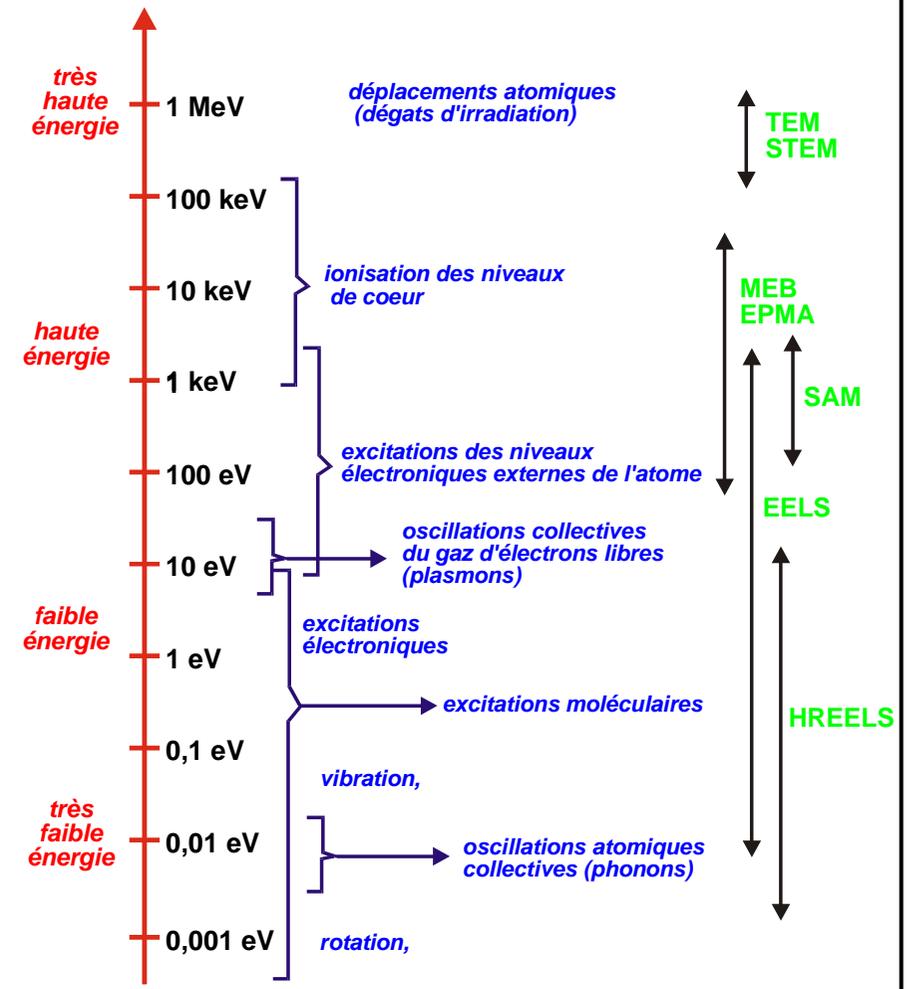
# Interactions rayonnement-matière : influence de l'énergie primaire



## Interactions photons-matière



## Interactions électrons-matière

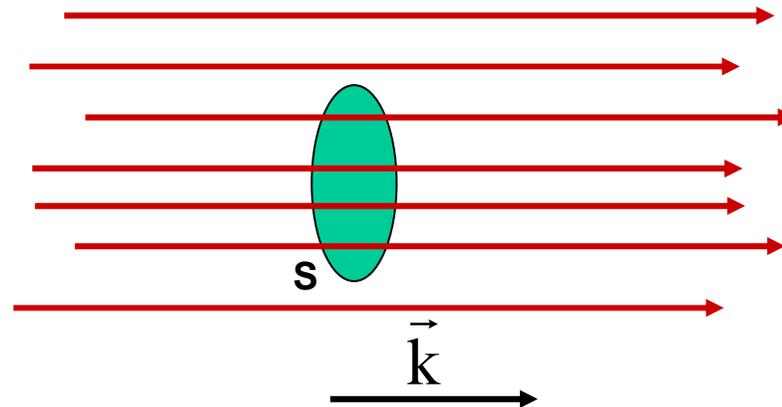


## Généralités sur les interactions

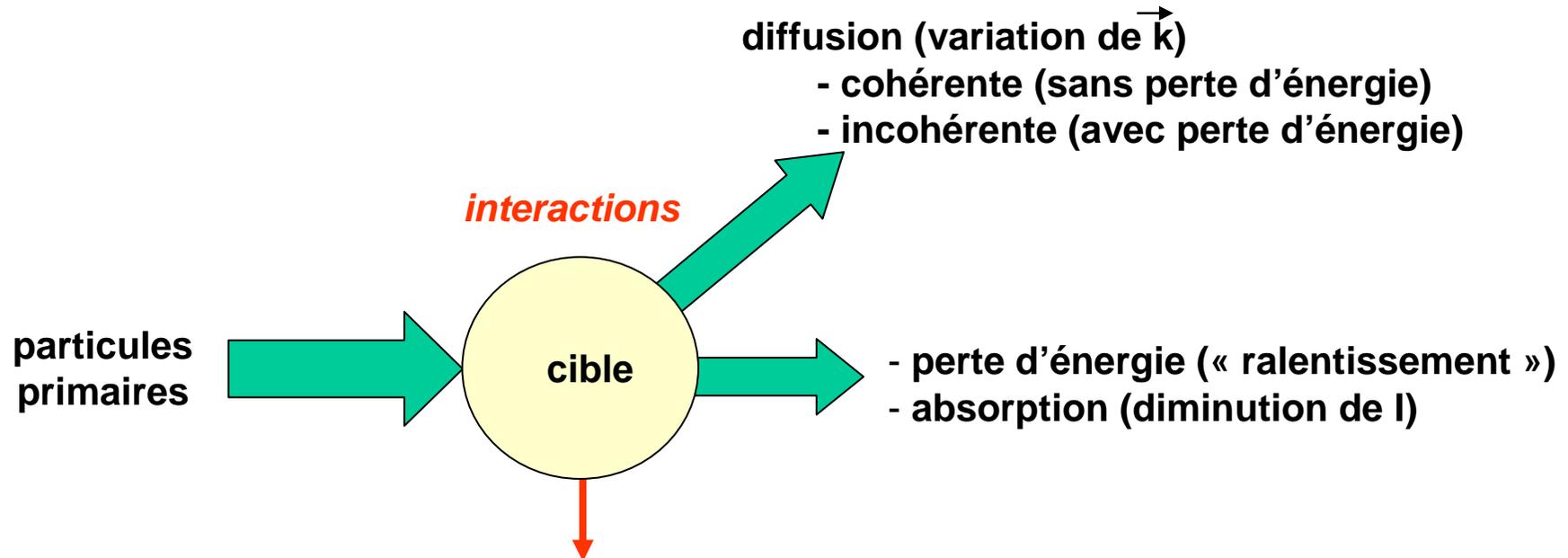
### Particules incidentes : caractéristiques

- Intensité  $I$  : nombre de particules par unité de temps
- flux  $F$  : intensité par unité de surface
- Énergie  $E$
- vecteur d'onde  $\vec{k}$ 
  - direction et sens du flux incident
  - module proportionnel à l'énergie

temps  $t$  :  
 $n$  particules  
 $I = n/t$   
 $F = I/S = n/(tS)$

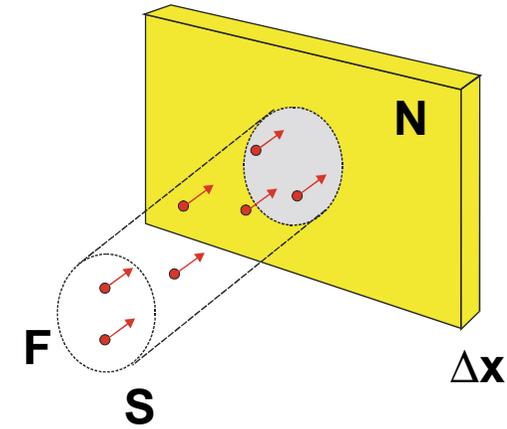
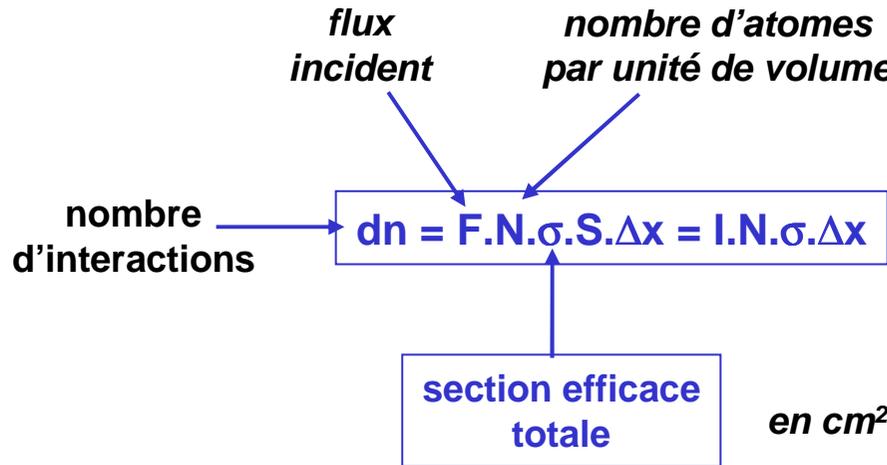


**Que se passe-t-il lors d'une interaction avec une cible ?**



- échauffement local (meV)
- excitation des niveaux rotationnels et vibrationnels (molécules)(1 – 100 meV)
- propagations d'ondes élastiques (plasmons, phonons)(solides)(1 – 10 eV)
- excitations des niveaux électroniques externes (1 – 100 eV)
- ionisations des niveaux électroniques de cœur (100eV – 100 keV)
- déplacements atomiques....

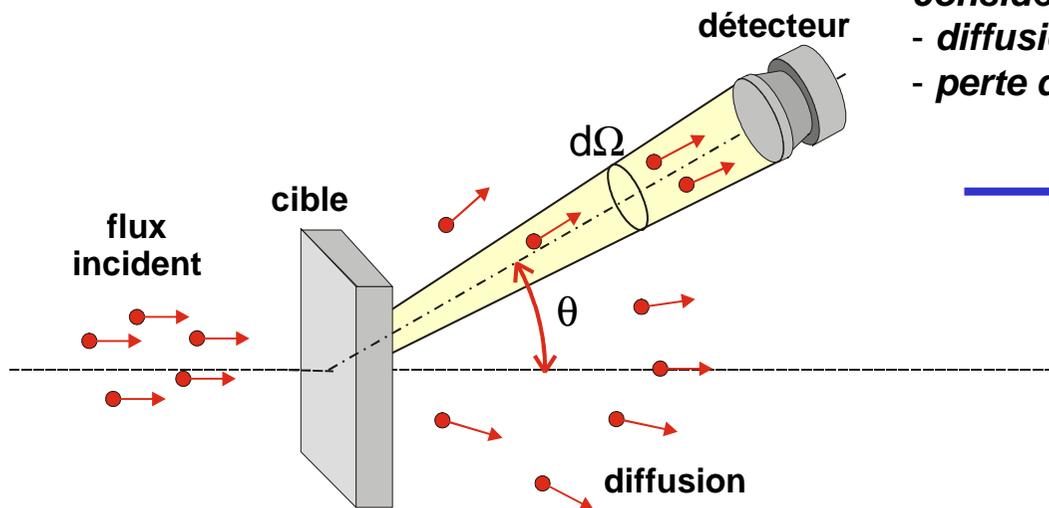
« L'efficacité » d'une interaction est définie par la « section efficace totale »



en  $cm^2$  ou en barn ( $10^{-24} cm^2$ )

On peut particulariser l'interaction en ne considérant qu'une fraction de l'évènement :

- diffusion dans une direction donnée
- perte d'une quantité précise d'énergie...



section efficace différentielle

$$\sigma(\theta) = \frac{d\sigma}{d\theta}$$

$$\sigma = \int \frac{d\sigma}{d\theta} d\theta$$

## Choc élastique ou inélastique?

**particule :**

- énergie cinétique  $E = \frac{1}{2} mv^2$
- quantité de mouvement  $\vec{p} = m\vec{v}$

### définition classique

**choc élastique :**

- conservation de l'énergie cinétique
- conservation de la quantité de mouvement

**choc inélastique :**

- non-conservation de l'énergie cinétique
- conservation de la quantité de mouvement

### *mécanique corpusculaire*

*les particules heurtées ne sont jamais libres...*

**choc élastique :** *choc sans transfert d'énergie (donc sans perte)*

**choc inélastique :** *choc avec transfert d'énergie (donc avec perte)*

# Quelques définitions....

**I) Excitation :**

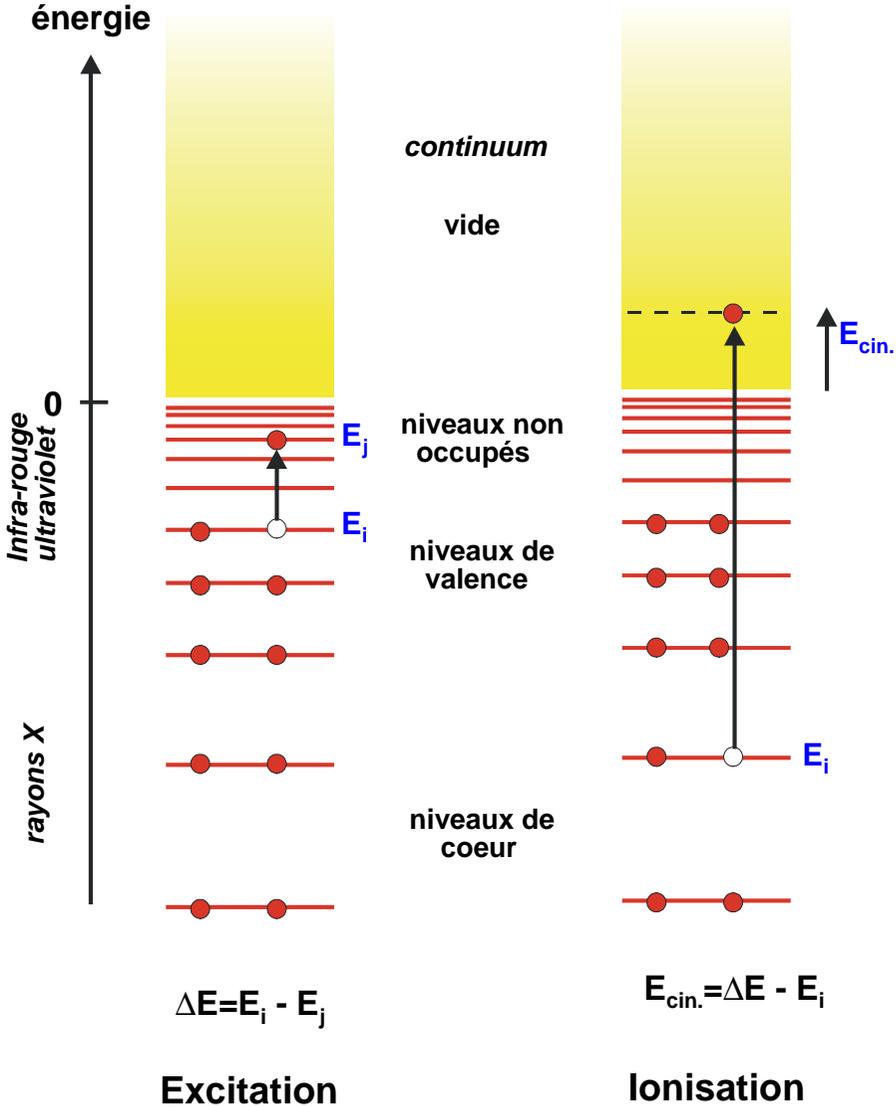
transfert d'un électron d'un niveau à un niveau supérieur ; l'atome reste neutre

L'énergie fournie à l'électron doit être égale à la différence d'énergie entre les 2 niveaux.

**II) Ionisation :**

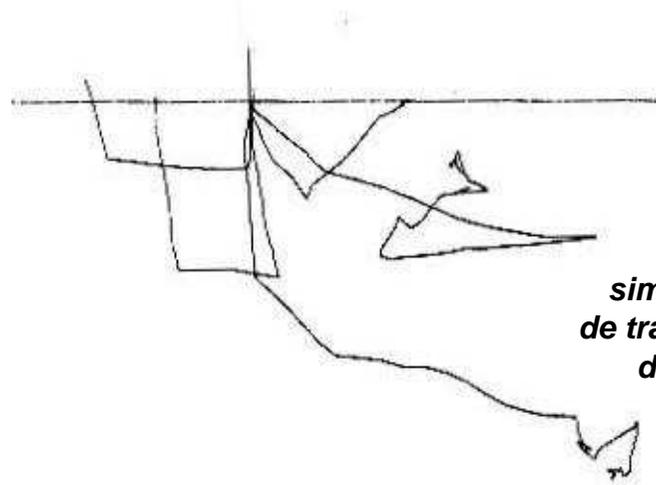
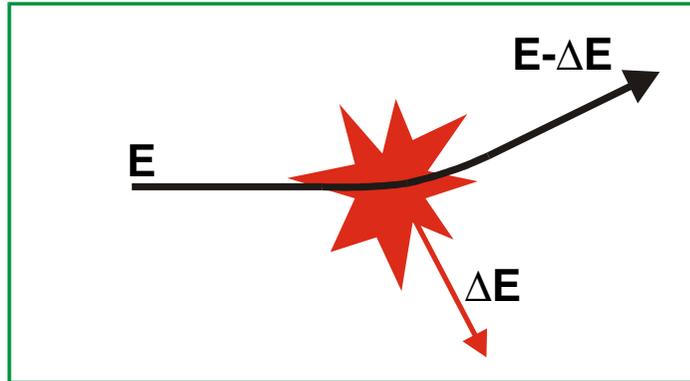
éjection d'un électron hors de l'atome ; celui-ci est ionisé, donc chargé positivement.

L'énergie fournie à l'électron doit être supérieure à l'énergie du niveau (énergie d'ionisation).



## Interactions avec le nuage électronique : comparaison entre l'électron et le photon

*L'électron...*



*simulation (Monte Carlo)  
de trajectoires électroniques  
dans une cible de fer*

Interactions entre un électron incident et les électrons atomiques :  
Perte progressive d'énergie par une série de chocs avec transfert d'énergie.

⇒ *ralentissement progressif jusqu'à disparition totale de l'électron incident...*

## Le photon...

Interaction d'une onde électromagnétique avec un électron atomique :

⇒ absorption totale.

En fonction de son énergie  $h\nu$  et des énergies  $E_0, E_1, \dots$  des niveaux électroniques de l'atome, on aura :

1)  $h\nu > E_0$  ⇒ ionisation

⇒ disparition complète de l'onde

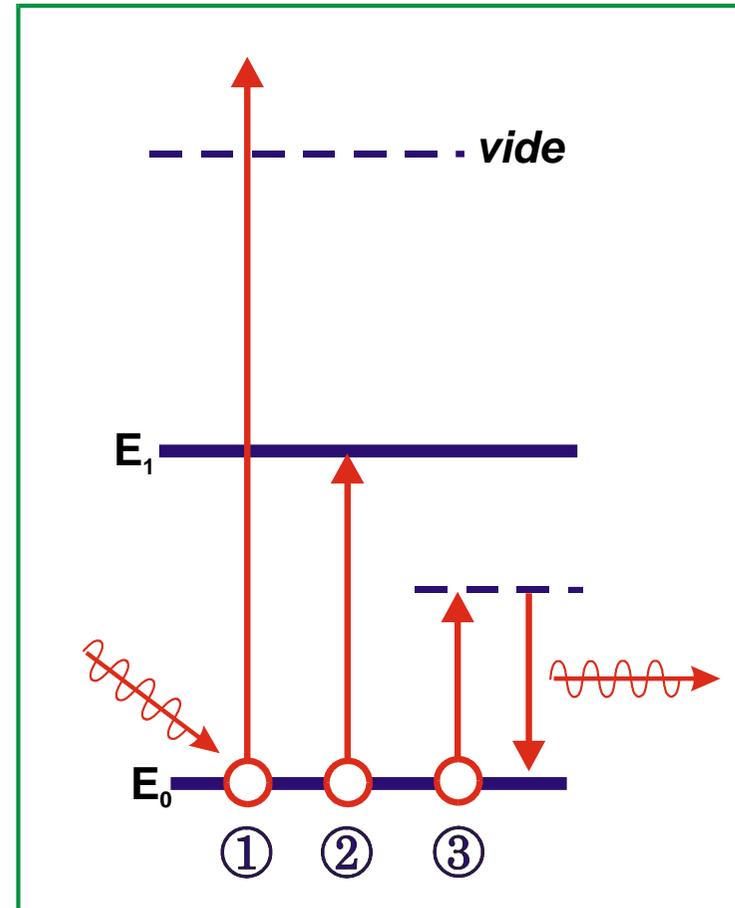
*plus l'énergie du photon sera supérieure à l'énergie du niveau, plus la probabilité d'absorption sera réduite*

2)  $h\nu = E_0 - E_1$  ⇒ transfert sur  $E_1$

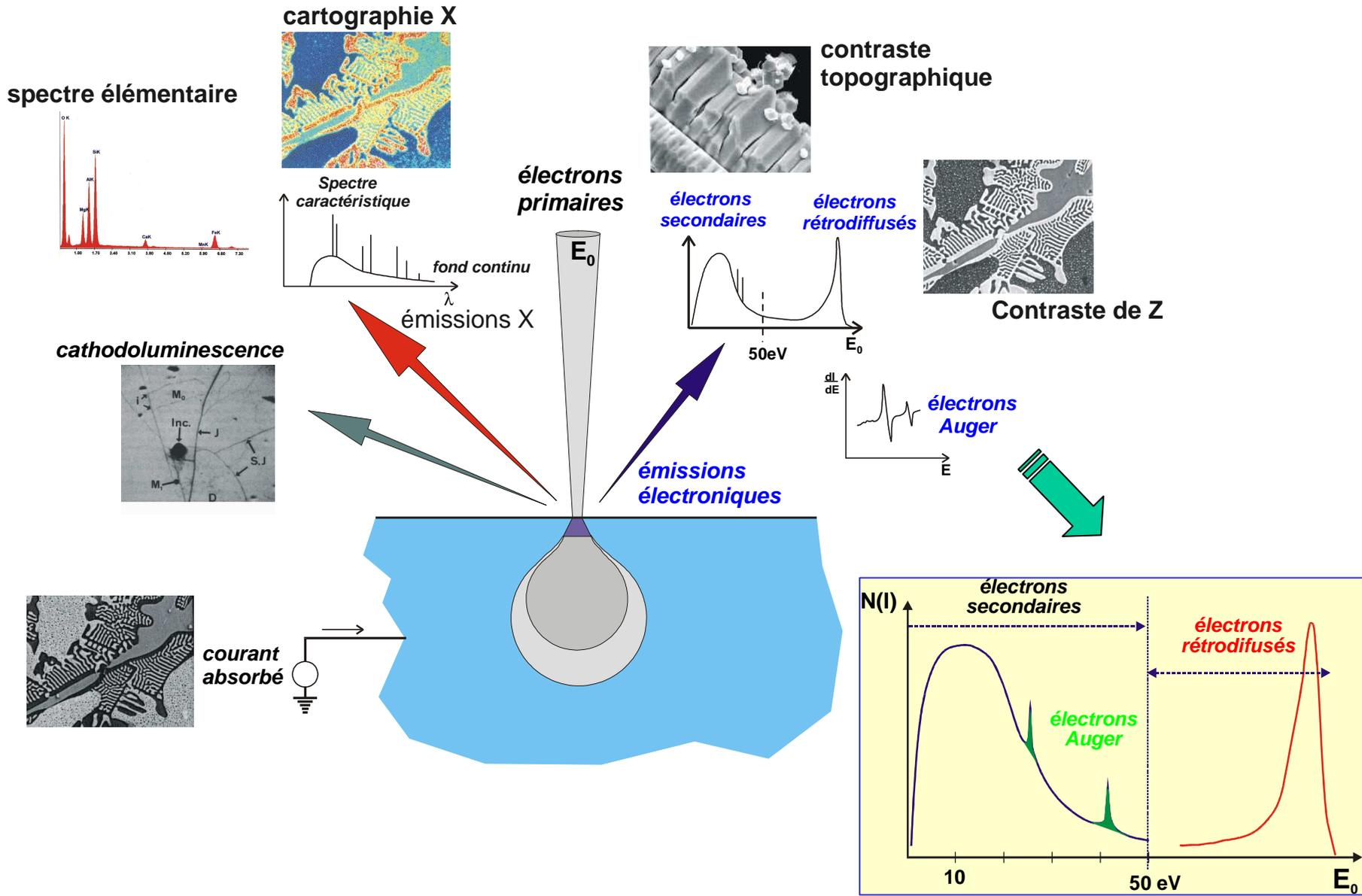
⇒ disparition complète de l'onde

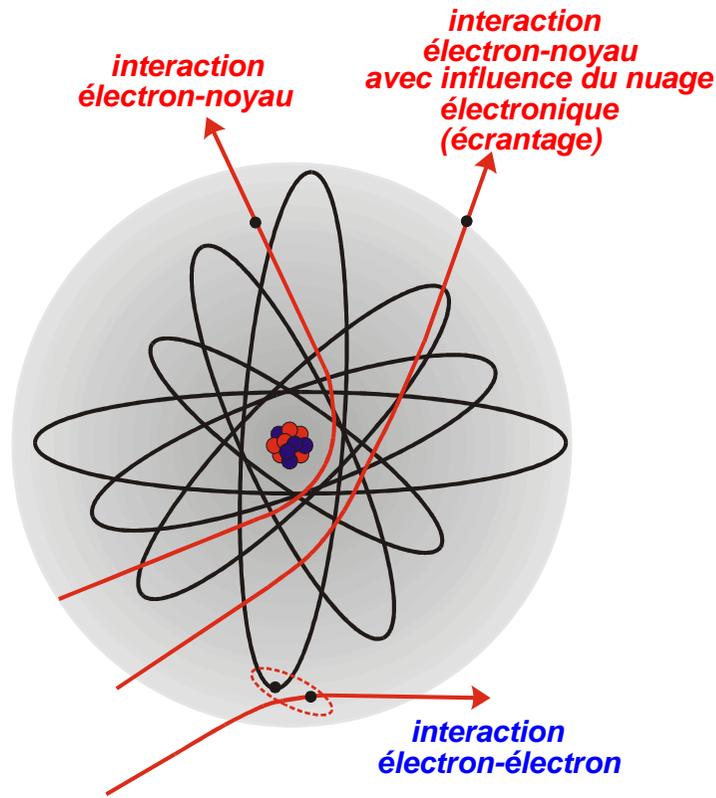
3)  $h\nu < E_0$  ⇒ ré-émission de l'onde

⇒ diffusion cohérente



# I – Interactions électrons-matière avec une cible massive

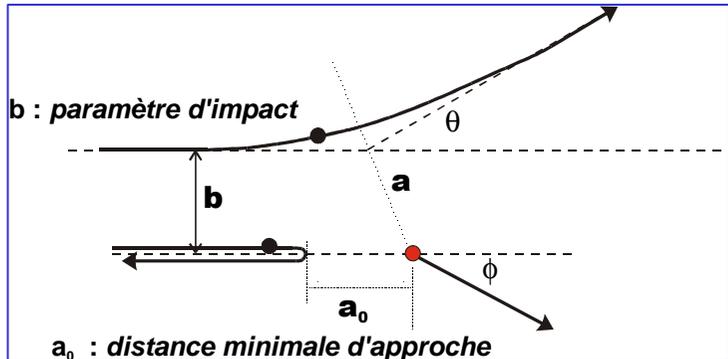
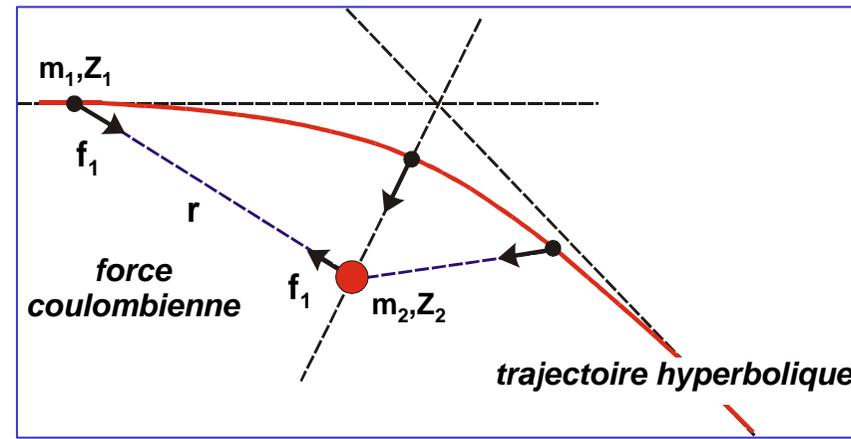




Ces phénomènes résultent de l'interaction de l'électron incident (« primaire ») avec les constituants de l'atome.

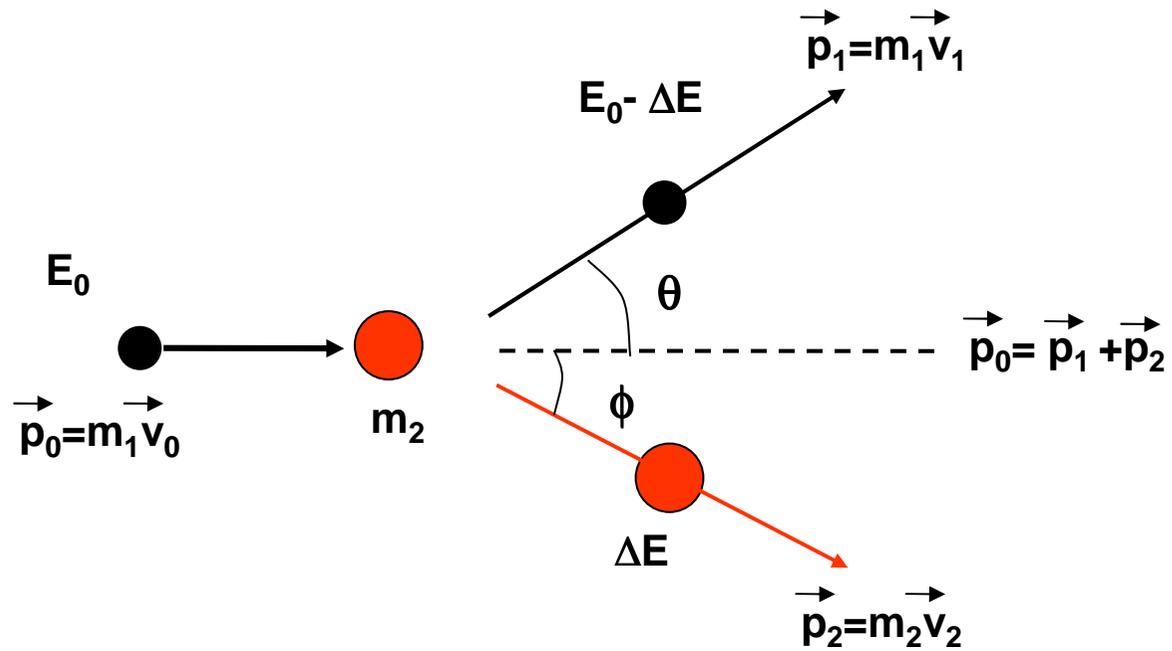
Ces interactions sont de natures Coulombienne,

$$f = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r^2}$$



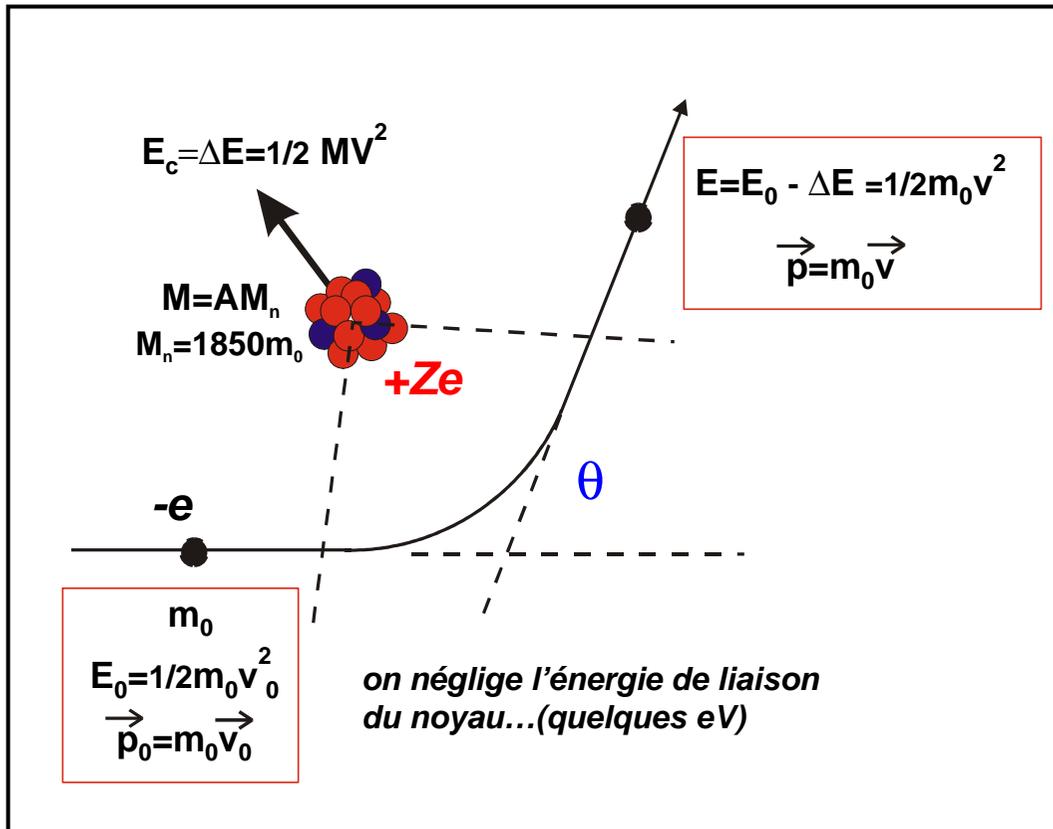
Les paramètres caractéristiques de l'interactions :

- le paramètre d'impact
- la distance minimale d'approche
- les angles de diffusion



$$\Delta E = 4E_0 \frac{m_1 m_2}{(m_1 + m_2)^2} \cos^2 \phi$$

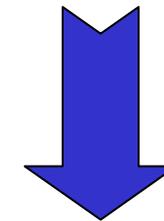
## Interactions élastiques avec le noyau



Les charges (-e et +Ze) ainsi que les masses sont très différentes...

### 1) Effet de la charge

Z élevé : forte attraction



probabilité de diffusion importante

## 2) Effet de la masse

$$\Delta E = 4E_0 \frac{m_1 m_2}{(m_1 + m_2)^2} \cos^2 \phi$$

$$m_1 \ll m_2$$



$$\Delta E = 4E_0 \frac{m}{M} \cos^2 \phi$$



$m/M$  : de  $5 \cdot 10^{-4}$  (H) à  $2 \cdot 10^{-6}$  (U)

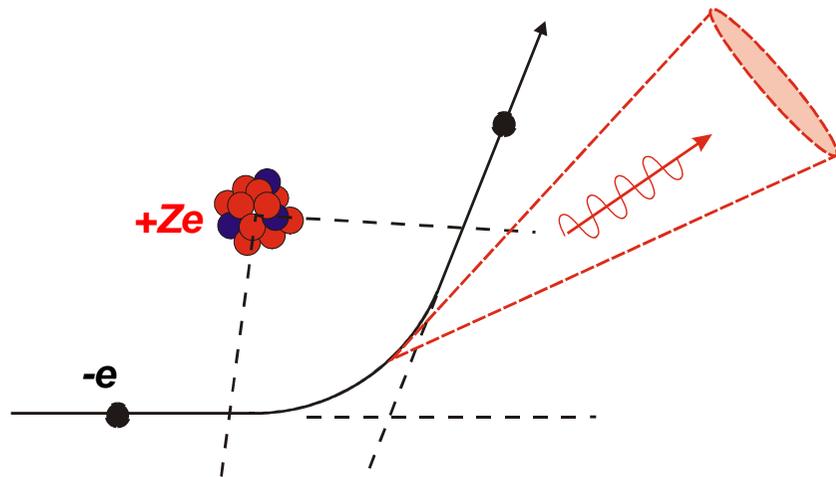
$\Delta E / E$  très petit, négligeable...



**Choc élastique**

**! Cela ne signifie pas que l'énergie que reçoit le noyau n'ait aucune conséquence... (phonons, déplacements...)**

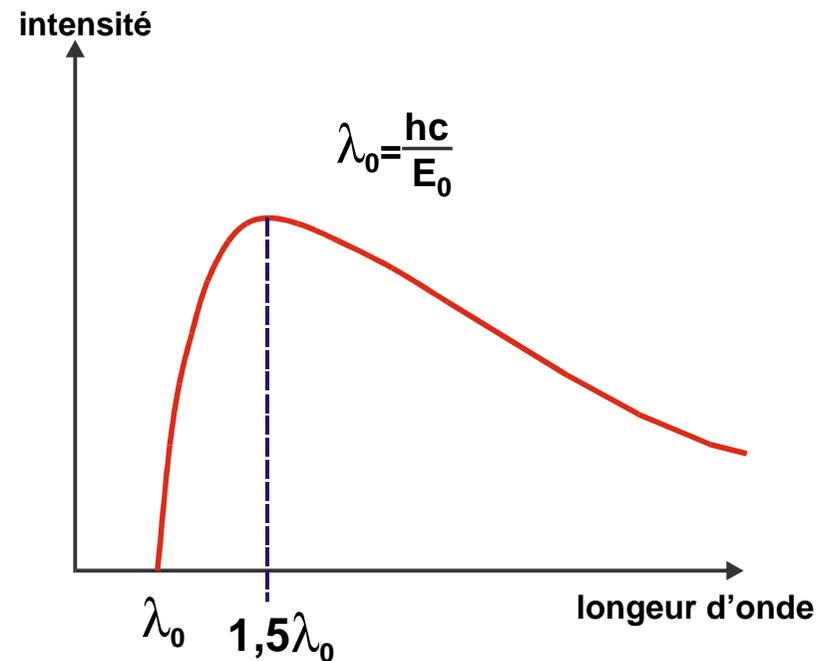
## Interactions « inélastiques » avec le noyau



Ce rayonnement est continu sur tout le spectre X en restant inférieur à  $E_0$  (ou supérieur à  $\lambda_0 = hc/E_0$ ).

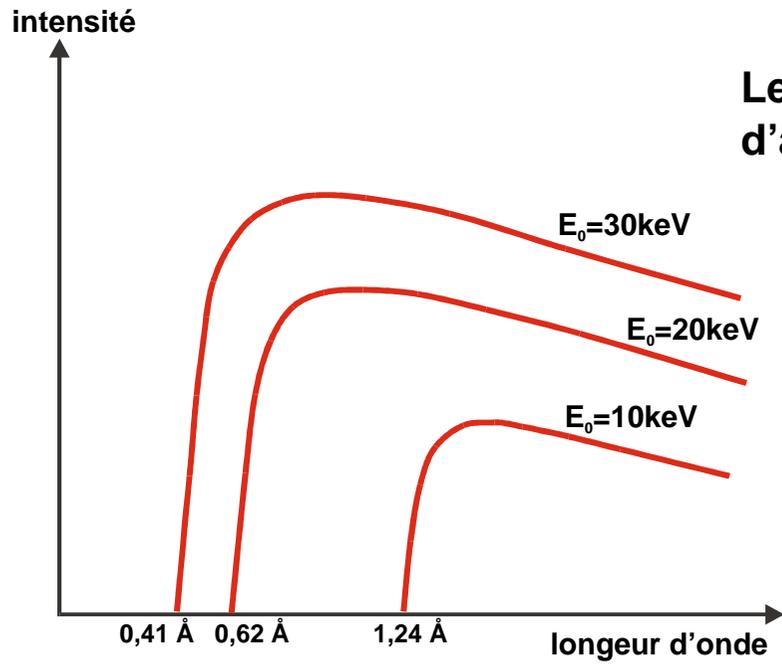
Il présente un maximum d'intensité pour  $1,5 \lambda_0$

Selon les lois de l'électromagnétisme, toute particule chargée accélérée dans un champ électrique, doit perdre de l'énergie sous forme de rayonnement électromagnétique (*rayonnement de freinage ou de Bremsstrahlung*)

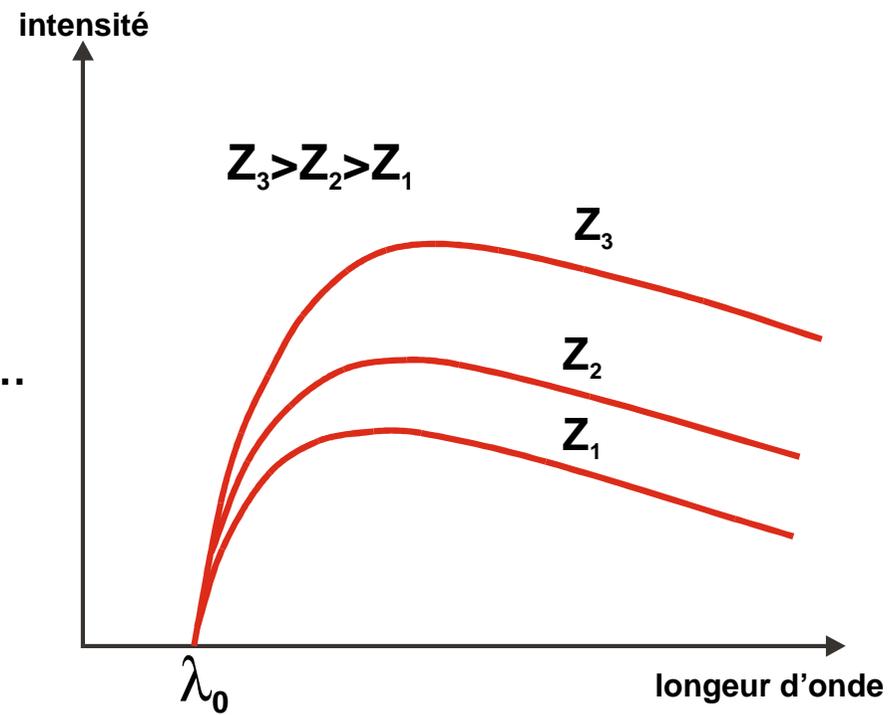


*Ce rayonnement constitue l'émission X de fond continu*

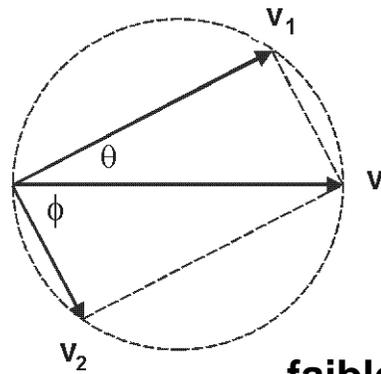
Le rayonnement de freinage croît avec la tension d'accélération.



et avec le numéro atomique de la cible...



# Interactions inélastiques avec le nuage électronique



électron avec électron :

- même charge

- même masse

$$\Delta E = E \cos^2 \phi$$

faible répulsion

*transfert d'énergie pouvant être important*

faible diffusion

$$\theta \approx 10^{-3} \text{ rd}$$

$$(\theta_{\text{max}} = 90^\circ)$$

$$(\Delta E_{\text{moy}} = 20 \text{ eV})$$

*électron  
primaire*

**choc inélastique**

*cible*

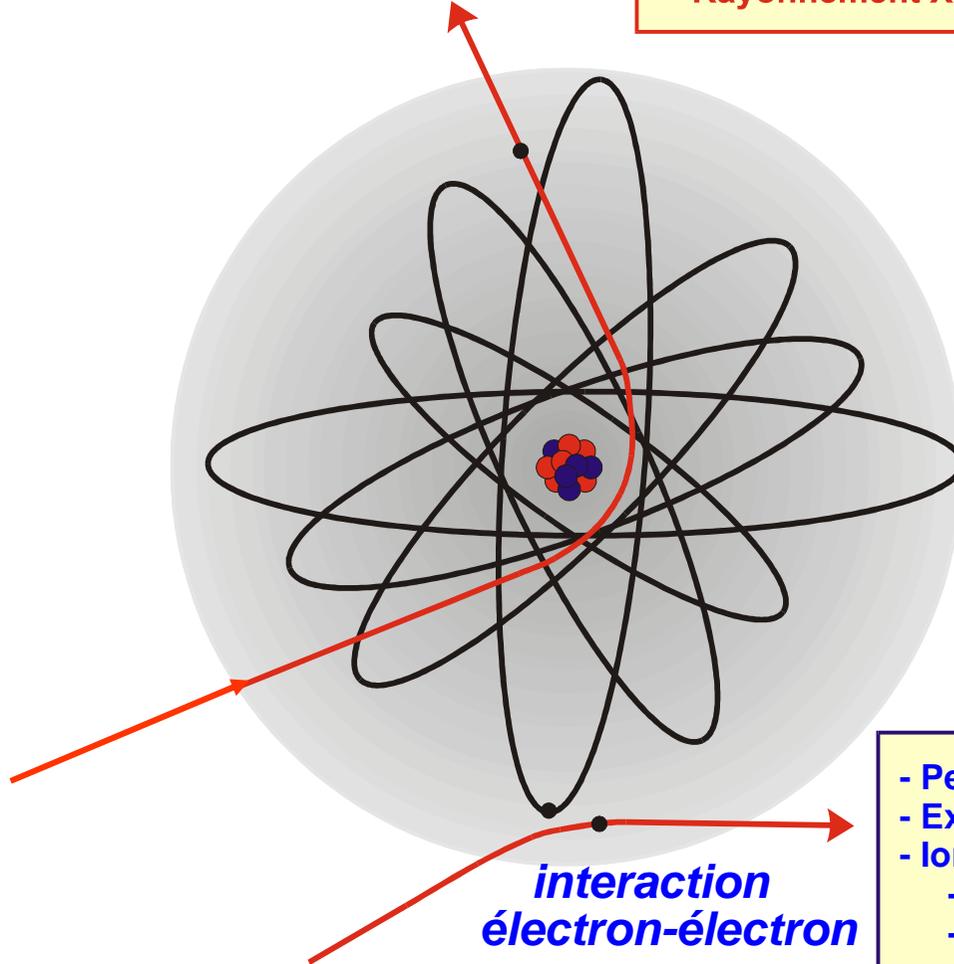
- perte progressive d'énergie
- ralentissement
- trajectoire finie

- échauffement ( $\Delta E < \text{eV}$ )
- excitation (phonon, plasmon...) ( $\Delta E \text{ 10eV}$ )
- ionisation ( $\Delta E \text{ de } 100\text{eV} \text{ à } 100 \text{ keV}$ )
  - émission caractéristique X
  - émission électronique secondaire

**En résumé...**

**interaction  
électron-noyau**

- Diffusion importante
- Trajectoire électronique
- Emission électronique rétrodiffusée
- Rayonnement X de fond continu



**interaction  
électron-électron**

- Perte d'énergie (ralentissement)
- Excitation
- Ionisation
  - émission X caractéristique
  - émission Auger
  - émission électronique secondaire

## Les conséquences pratiques...

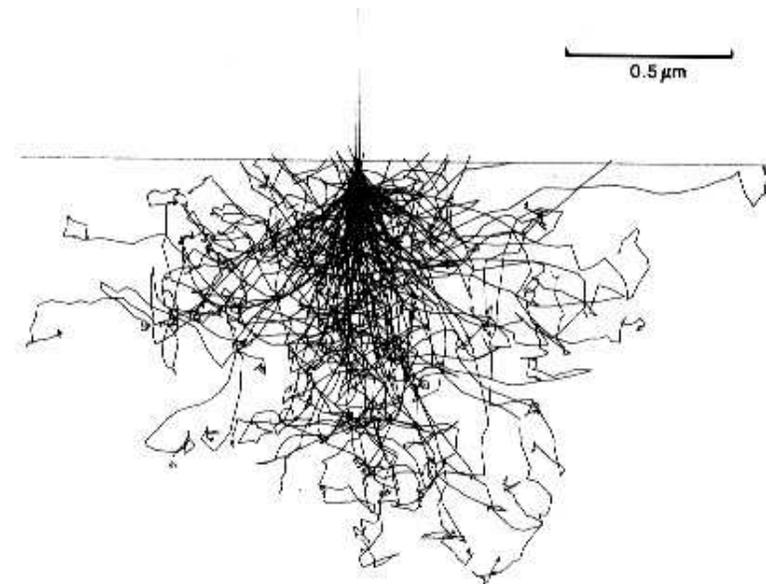
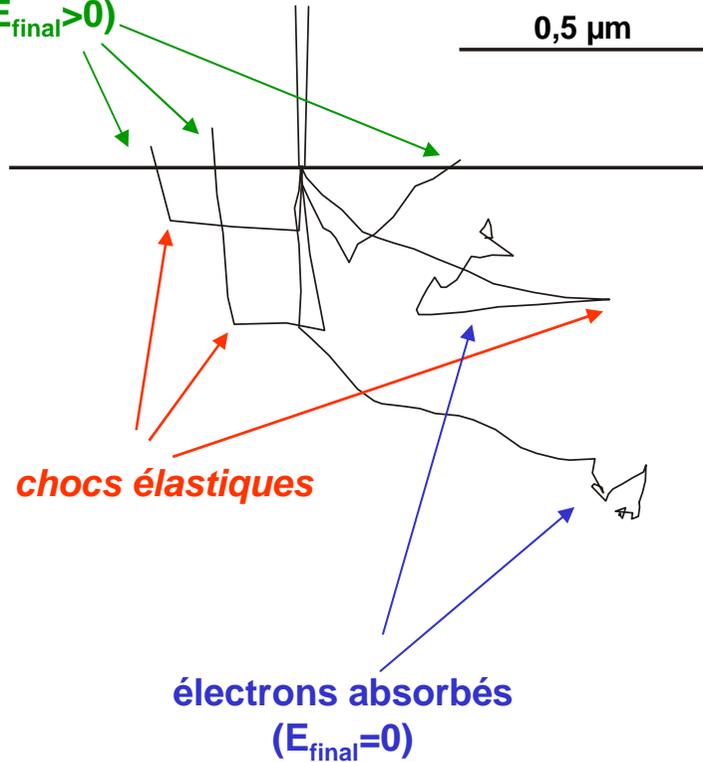
## Les trajectoires électroniques

- 1) Les trajectoires électroniques ont une longueur finie (qui dépend de l'énergie initiale)
- 2) En raison des interactions élastiques, les électrons diffusent
- 3) les trajectoires sont aléatoires et très « perturbées »

### Visualisation par simulation de Monte Carlo

électrons rétrodiffusés

( $E_{\text{final}} > 0$ )



Cible de fer (20 keV)  
(100 trajectoires)

## Influence de la tension d'accélération :

*conclusions utiles :*

1) quand E ↗ x et z ↗

$$z = \frac{0,068}{\rho} E^{1,68}$$

2)  $\frac{\text{nombre d'électrons rétrodiffusés}}{\text{nombre d'électrons incidents}}$



coefficient de rétrodiffusion  $\eta$  :



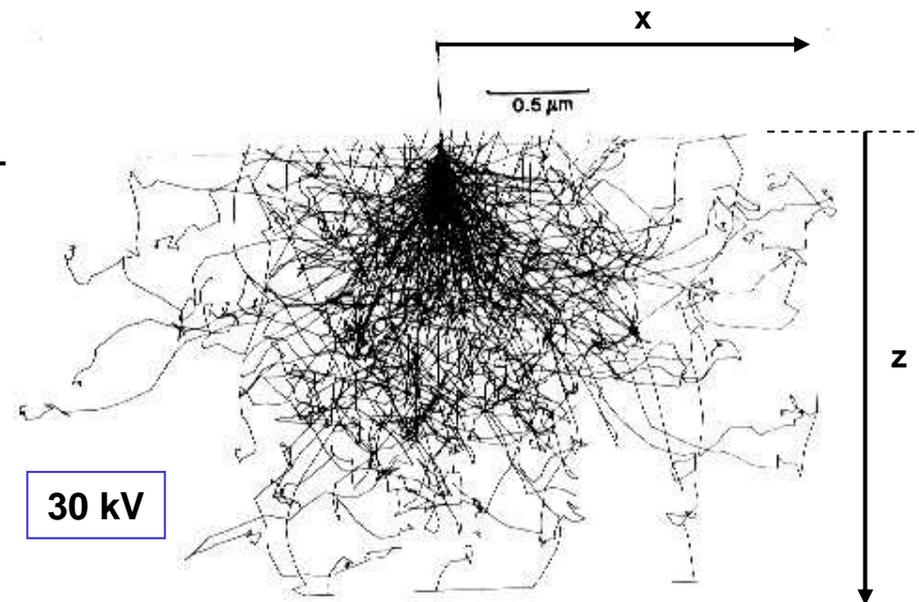
*indépendant de l'énergie*

Cible de fer

10 kV

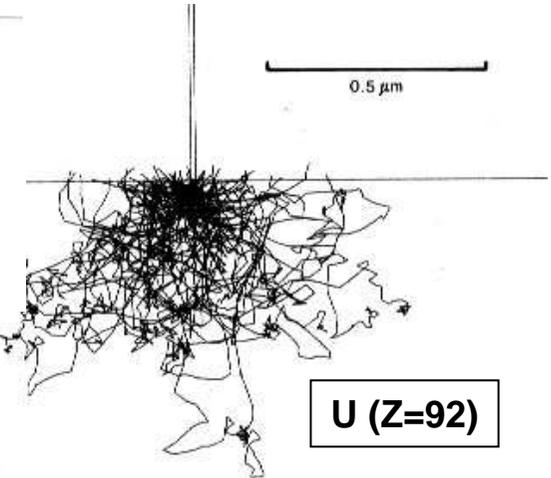
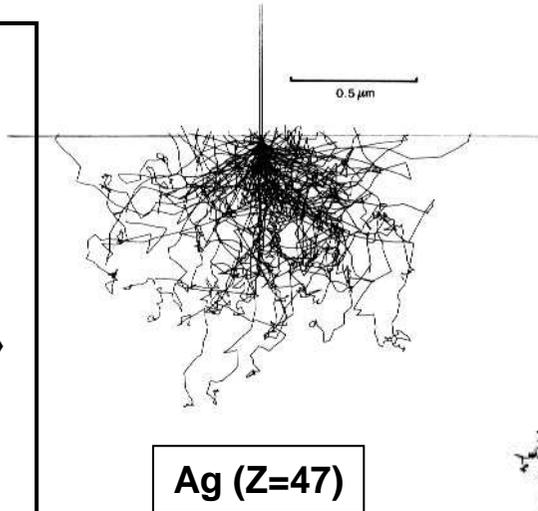
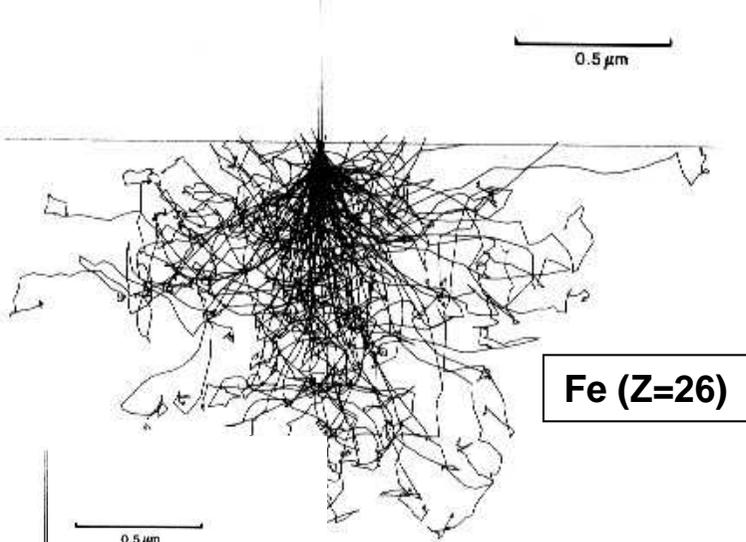
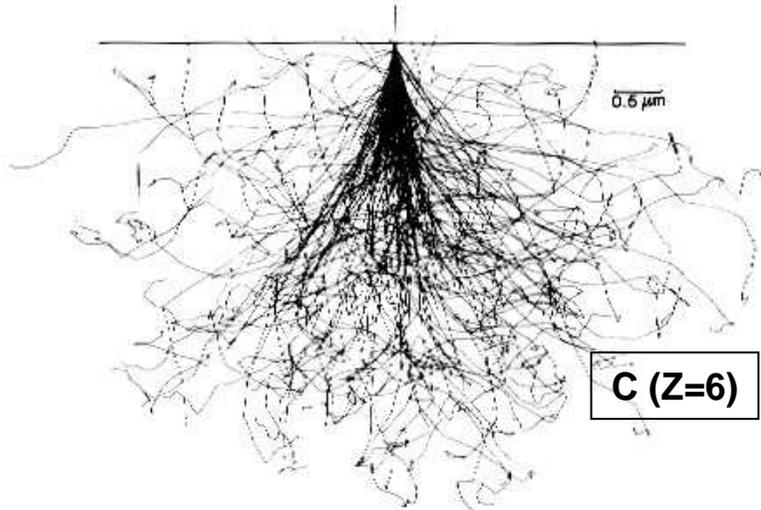
20 kV

30 kV



**Influence du Z de la cible :**

**20 kV**

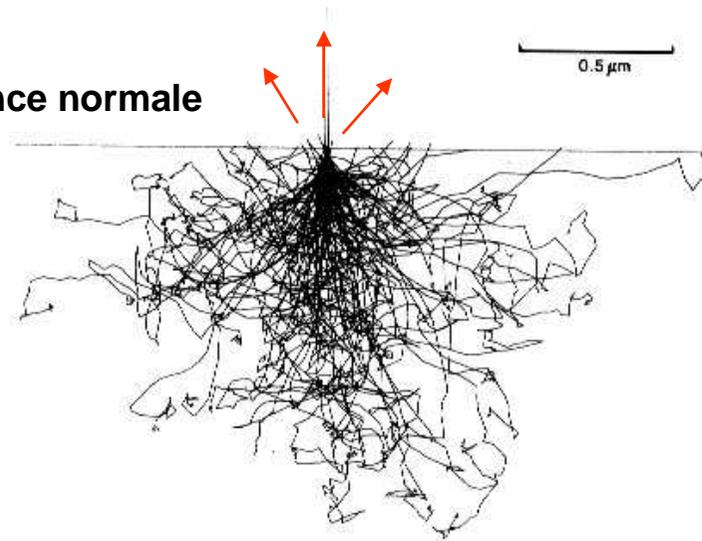


- 1)  $z$  quand  $Z$  ↑
- 2)  $\eta$  quand  $Z$  ↑
- 3) forme du « volume excité »  
faible Z : « poire »  
fort Z : demi-sphère

**Influence de l'inclinaison du faisceau :**

*(en réalité ce n'est pas le faisceau qui est incliné  
mais la surface de l'échantillon !)*

**incidence normale**

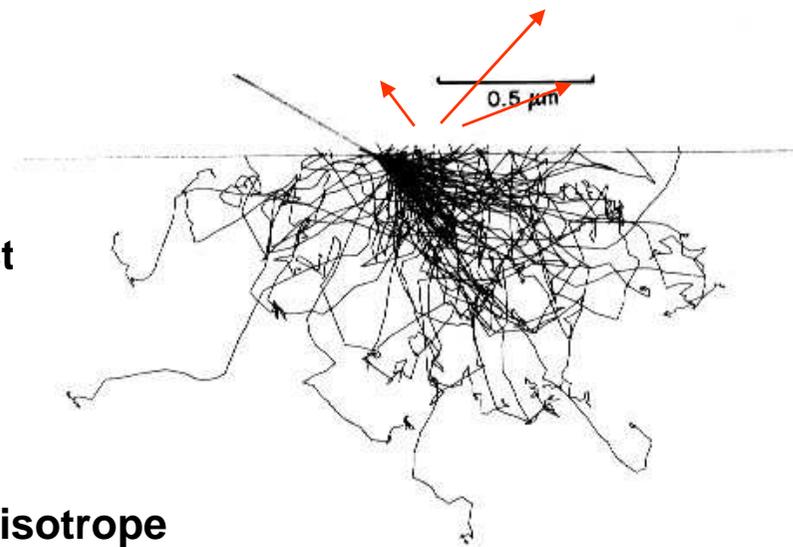


**cible de fer 20 kV**

**1) distribution isotrope des trajectoires  
→ distribution anisotrope des traject**

**2) plus d'électrons rétrodiffusés**

**3) émission rétrodiffusée anisotrope**



**incidence oblique**

# Les émissions électroniques

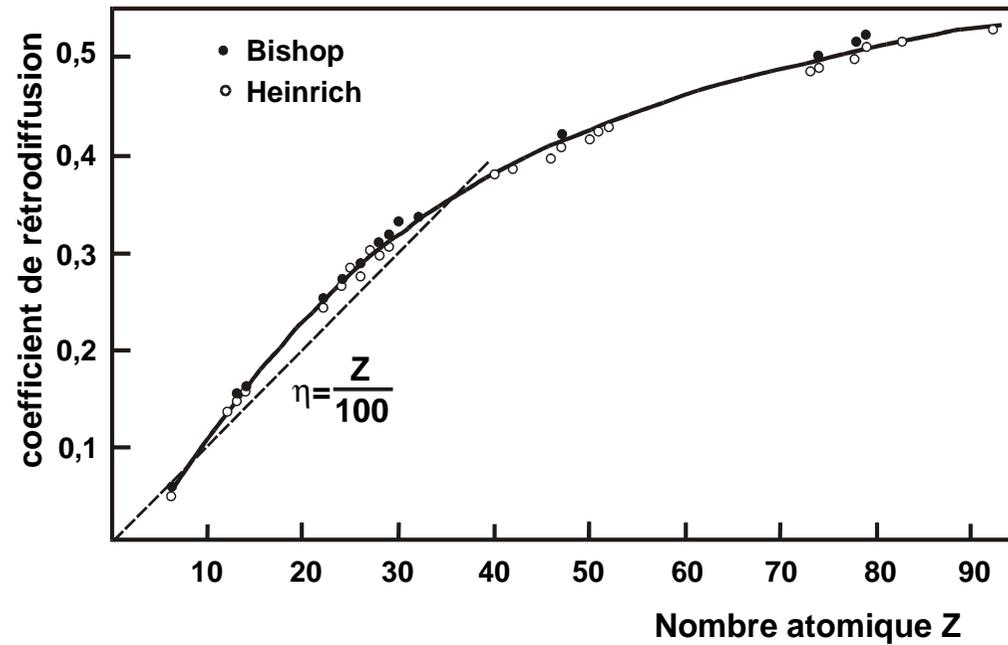
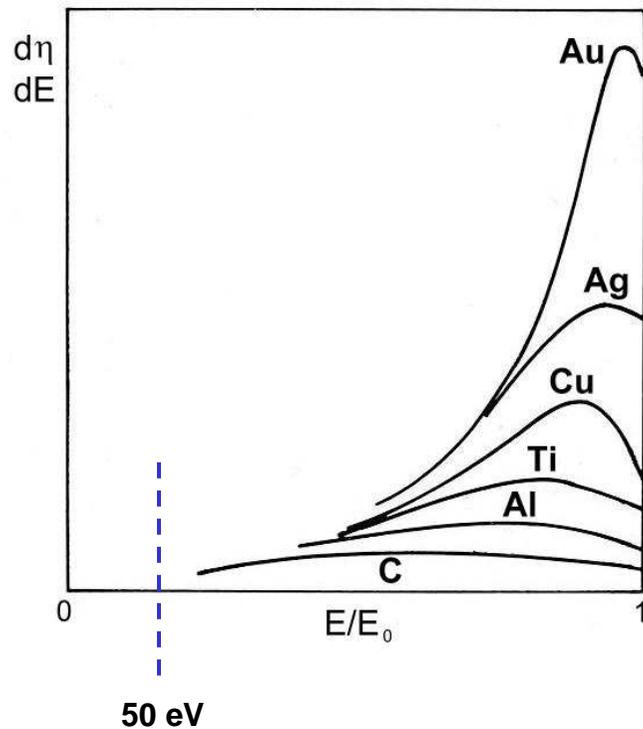
## L'émission électronique rétrodiffusée : énergie et intensité

origine :  
électrons  
primaires

intensité :  
fonction du nombre  
atomique de la cible

$$\eta = 2^{-\frac{9}{\sqrt{Z}}} \quad (\text{Arnal-Verdier})$$

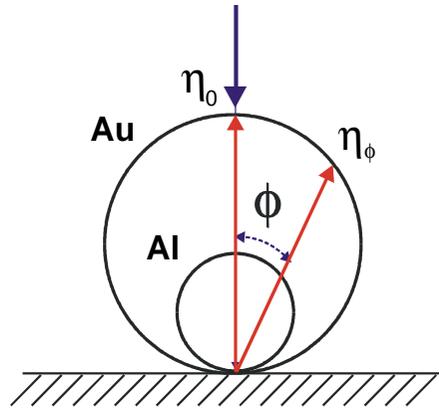
principalement de  
haute énergie



**Contraste de nombre atomique**

# L'émission électronique rétrodiffusée : distribution spatiale

fonction de l'angle d'incidence du faisceau sur la cible

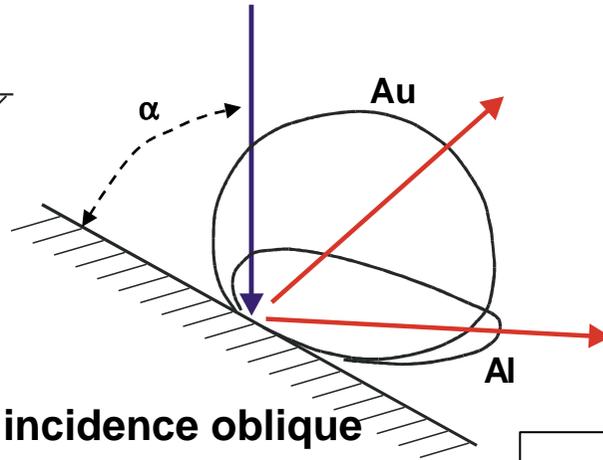


incidence normale



loi de Lambert

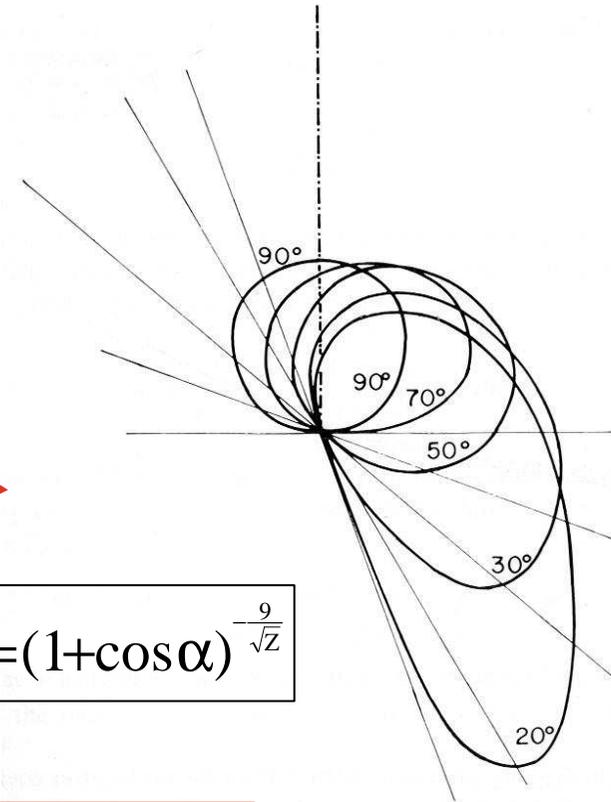
$$\eta_\phi = \frac{\eta_0}{\cos\phi}$$



incidence oblique

sphère  $\rightarrow$  lobe

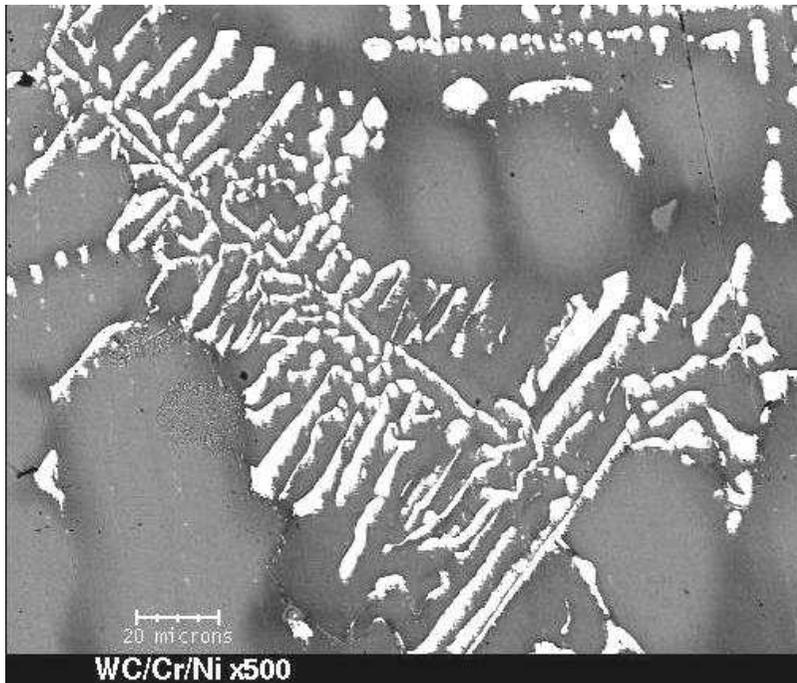
$$\eta_\alpha = (1 + \cos\alpha)^{\frac{9}{\sqrt{Z}}}$$



**Contraste topographique**

## L'émission électronique rétrodiffusée : exemples

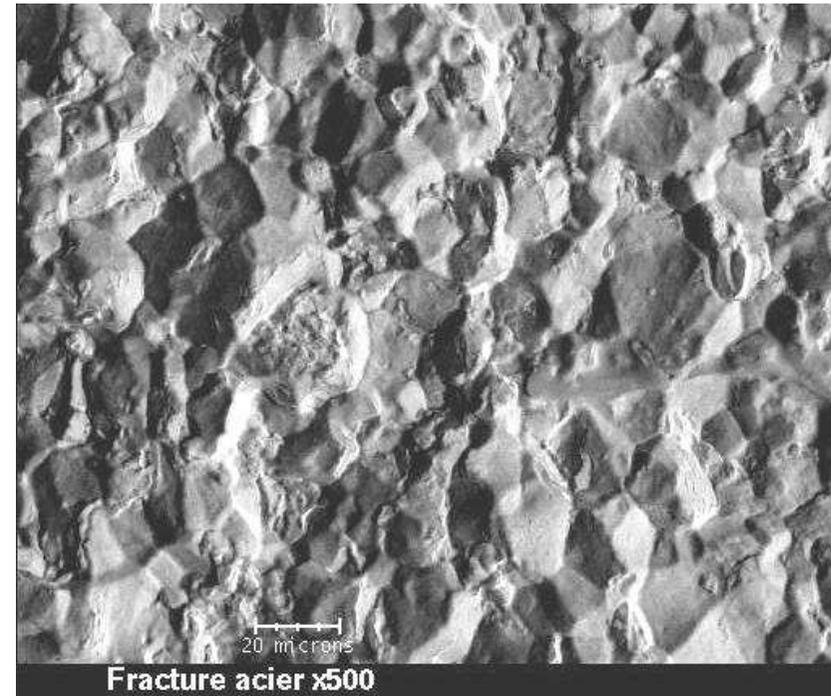
**Contraste de nombre atomique**



**carbures de W dans une matrice Cr-Ni**

**(détecteur semi-conducteur annulaire)**

**Contraste topographique**



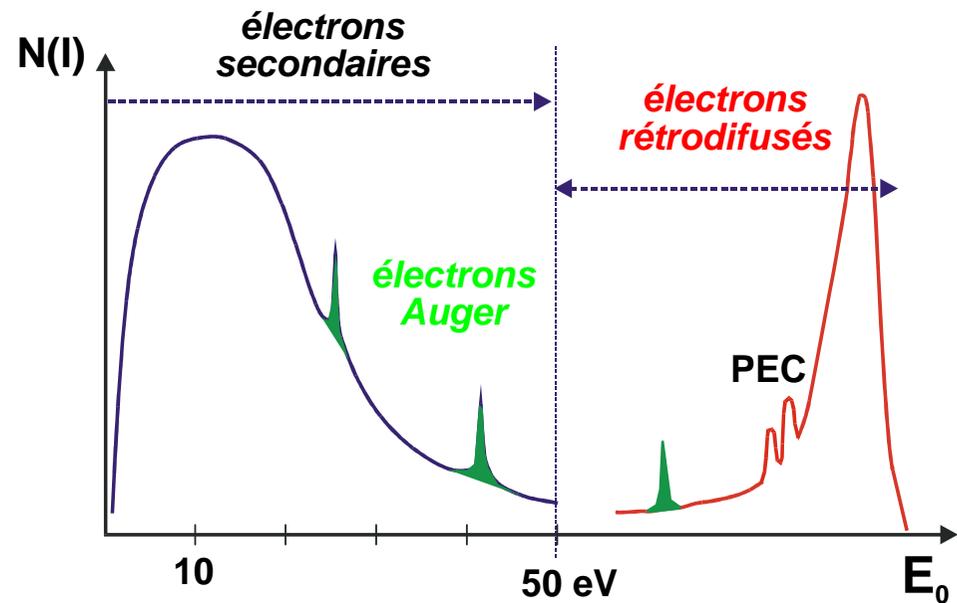
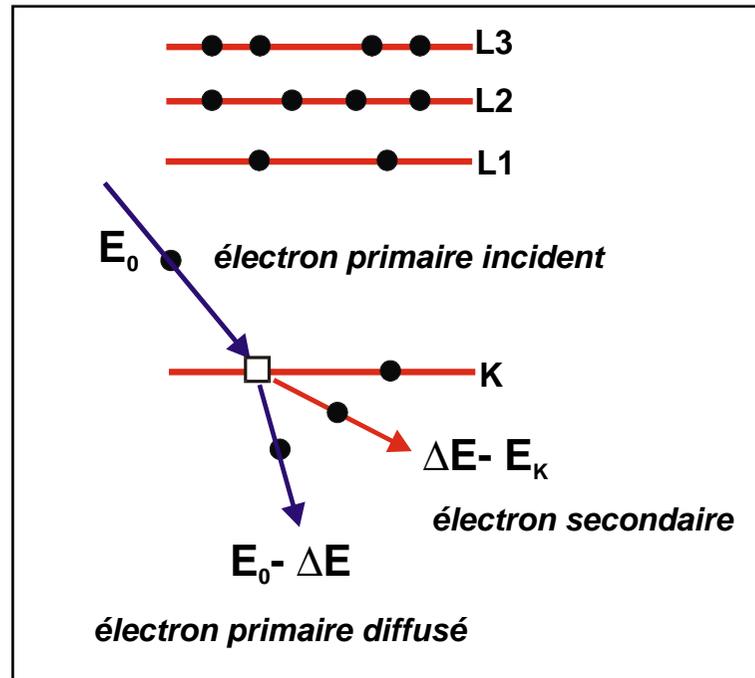
**rupture fragile d'un acier**

**(J. Garden)**

## L'émission électronique secondaire

électrons issus de la cible  
(après ionisation)

faible énergie moyenne (5 à 10 eV)  
(énergie la plus probable : 20 eV)

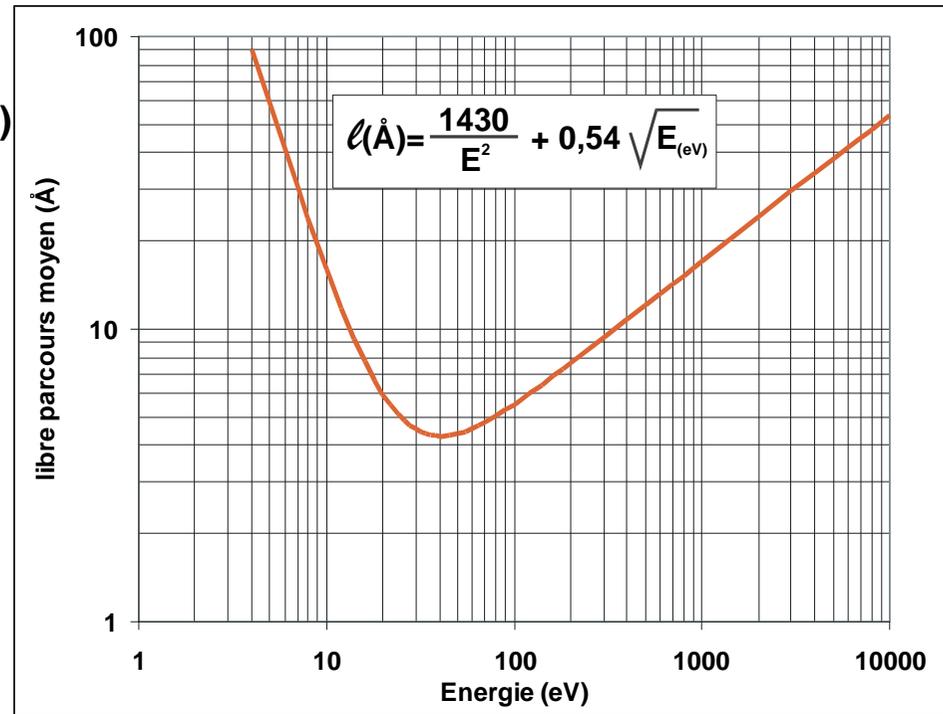
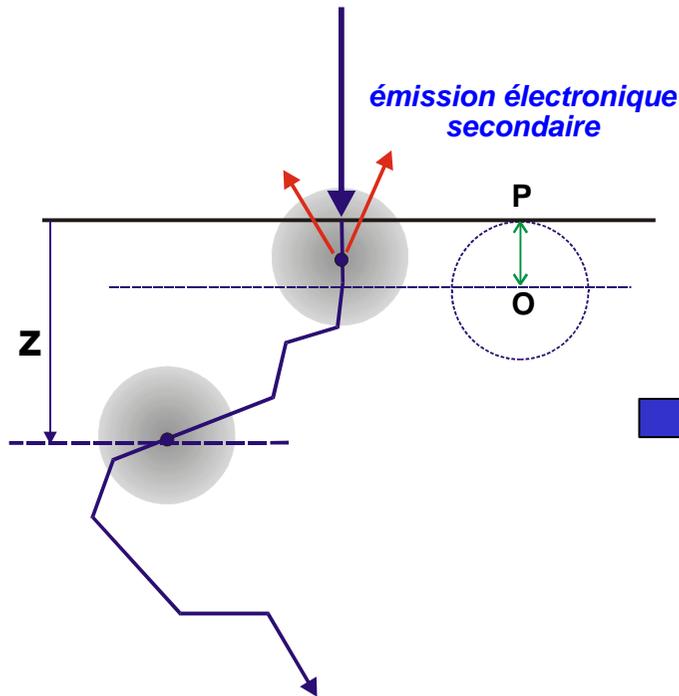


- pas d'influence directe de Z
- forte influence de l'angle d'incidence

# 1) Faible énergie

libre parcours moyen faible (quelques nm)

*l'électron secondaire perd rapidement toute son énergie sur quelques dizaines de nm...*

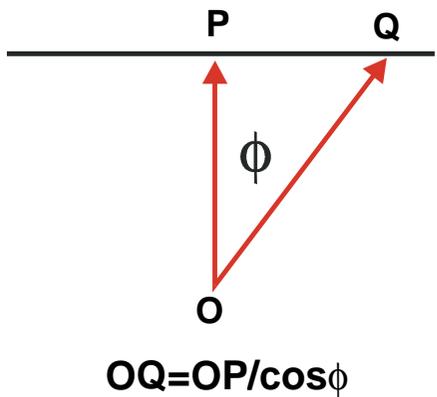


**Seuls, les secondaires émis près de la surface auront une probabilité non-nulle de s'échapper et d'être détectés**

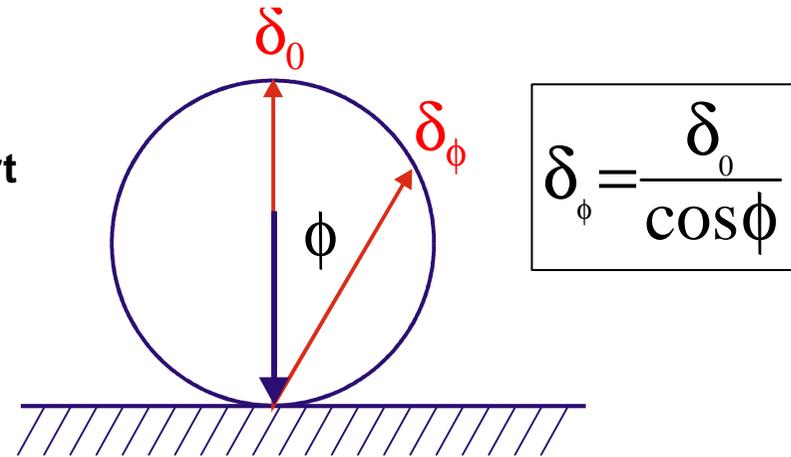
**Emission de surface**

## 2) Influence de l'angle d'incidence

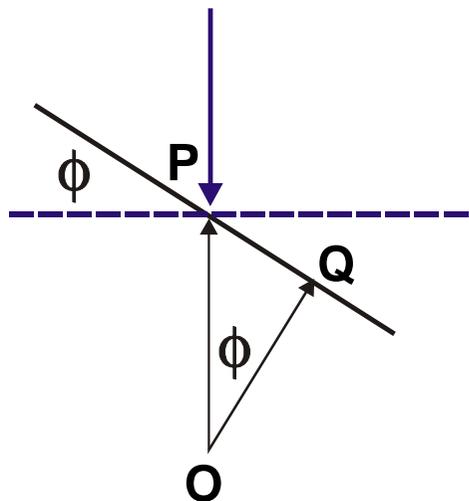
*- Incidence normale*



Loi de Lambert



*- Incidence oblique*

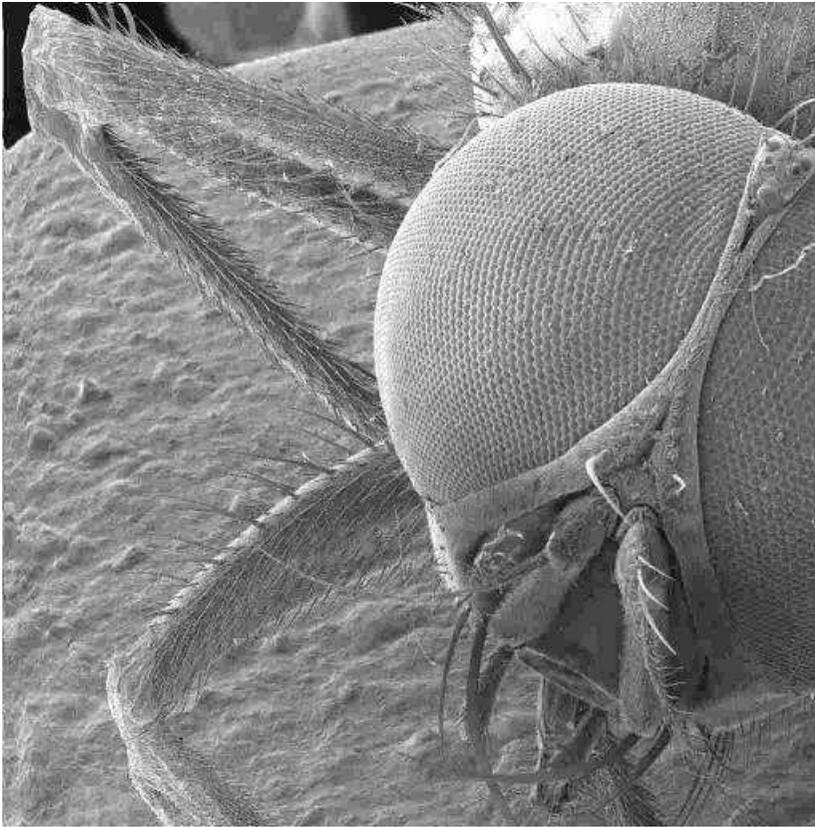


*l'émission secondaire augmente fortement avec l'angle d'incidence*

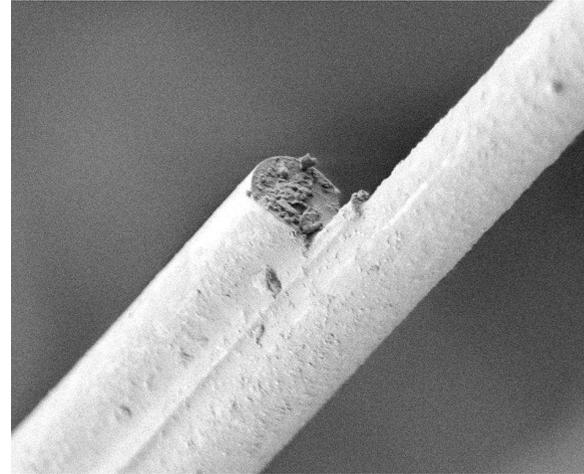
$$d\delta = \delta_0 \operatorname{tg} \alpha d\alpha$$



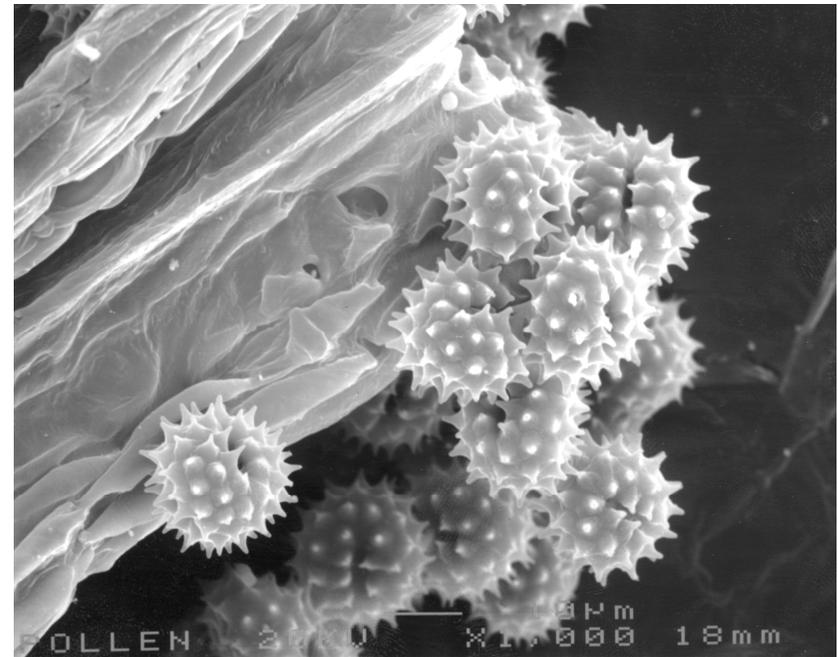
**Contraste topographique**



tête de mouche



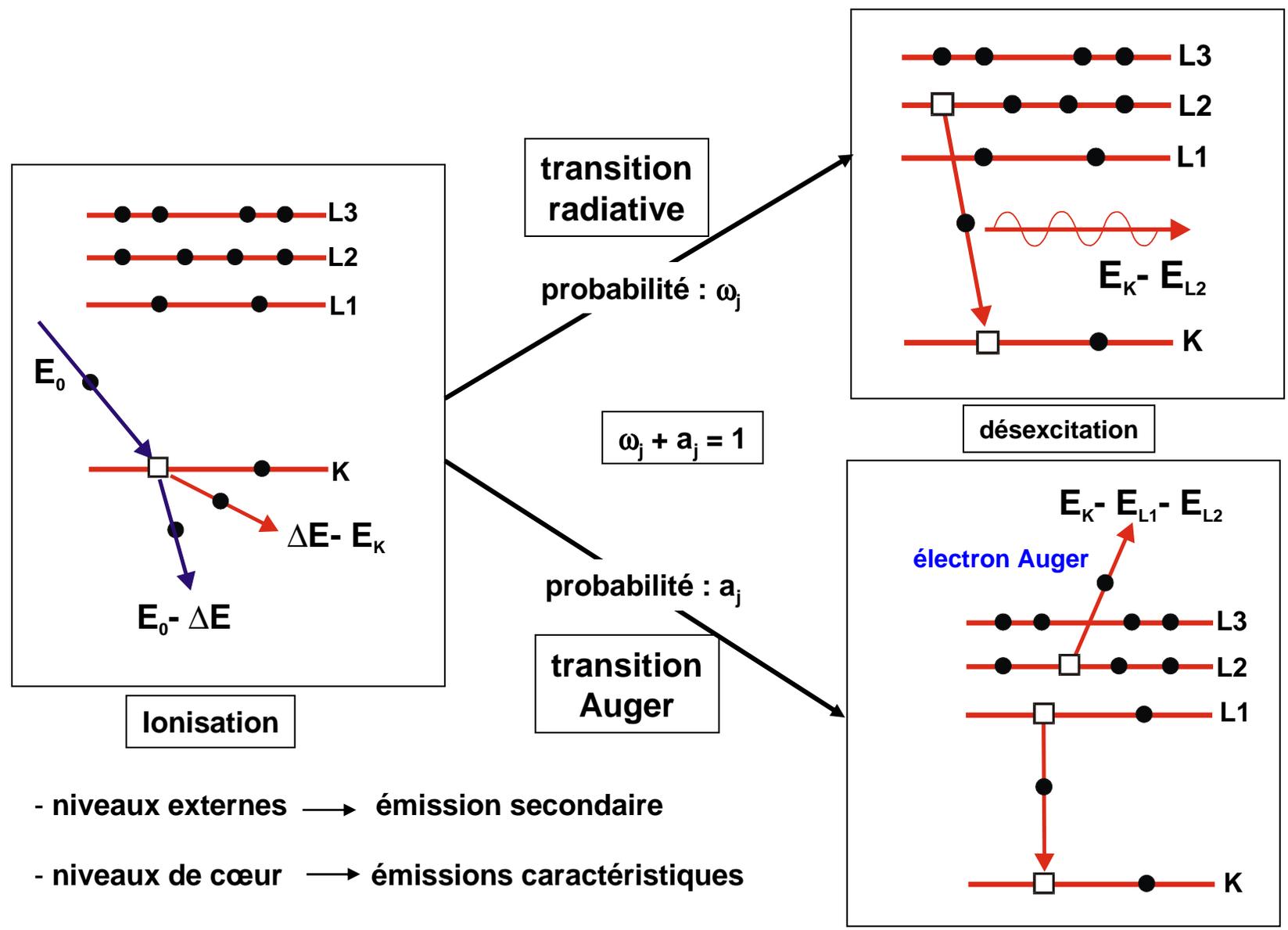
fibre de verre



grains de pollen

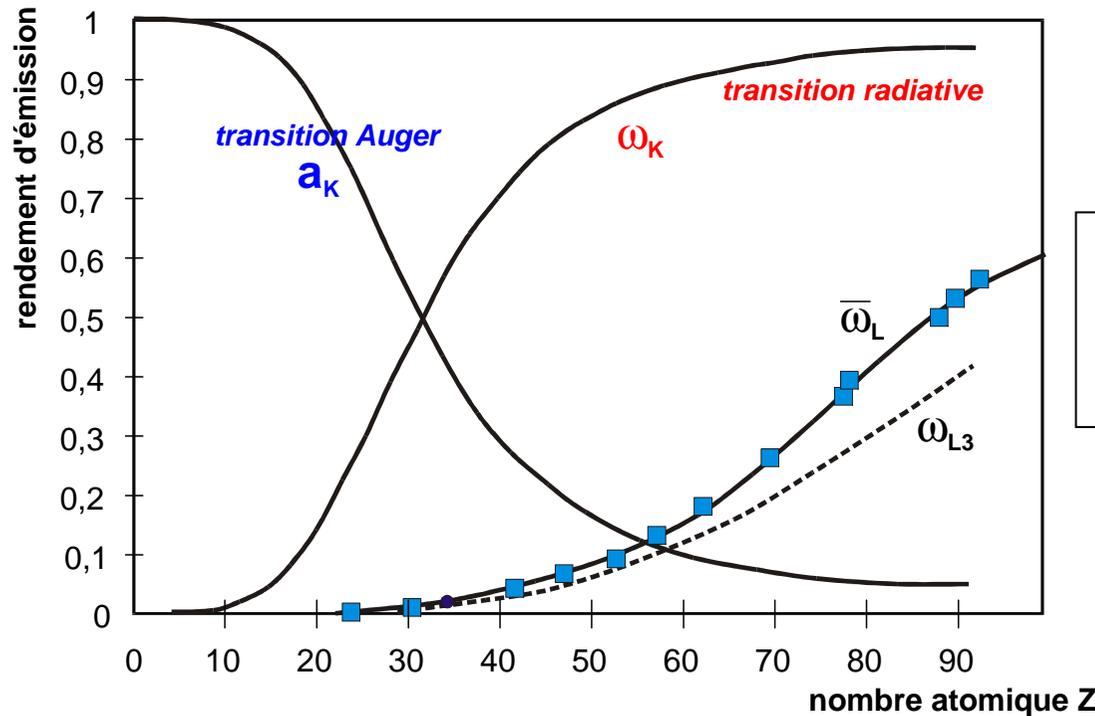
Images en électrons secondaires

## II - Les émissions caractéristiques (électrons Auger et rayonnement X)



- niveaux externes → émission secondaire
- niveaux de cœur → émissions caractéristiques

variation du rendement des émissions radiative et Auger avec le nombre atomique et l'énergie du niveau ionisé



quand  $E_j$   $\nearrow$   $\omega_j$   $\nearrow$   $a_j$   $\searrow$

En microanalyse X, on est toujours dans la situation où  $a > \omega$

Les électrons Auger, comme les secondaires mais encore plus critiques :  
émission d'extrême surface

→ instruments dédiés (spectromètres ou microscopes Auger)

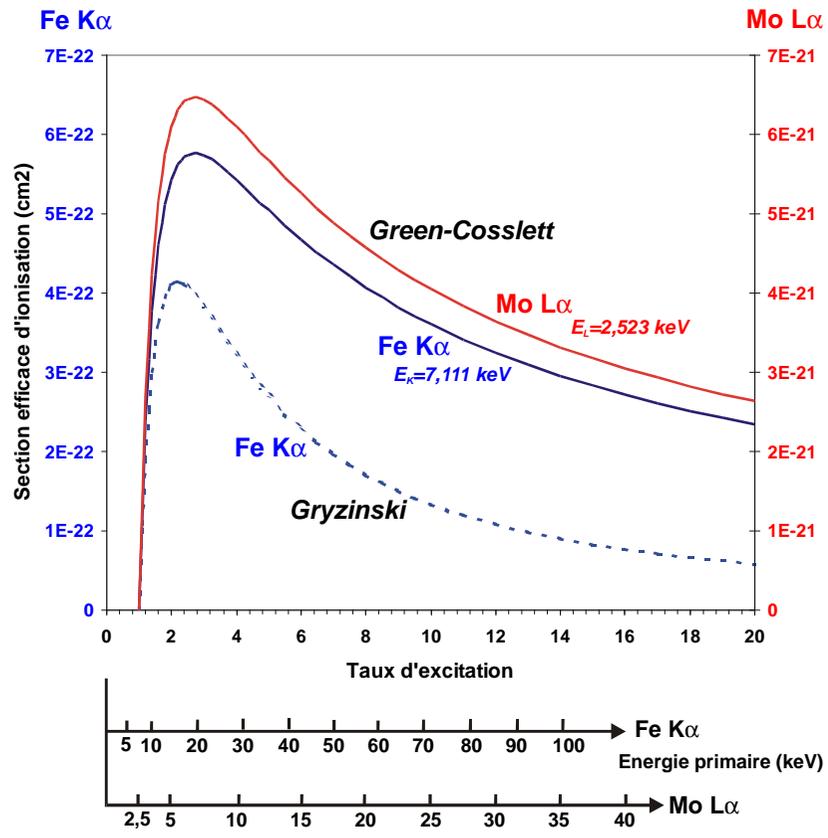
**Ionisation :**

nombre d'atomes par unité de volume      titre massique  
 $dn = n_e N Q_j^A(E) dx = n_e C_A \frac{\mathcal{N}}{A} Q_j^A(E) d\rho x$   
 nombre d'ionisations ←      nombre d'électrons      section efficace d'ionisation

$$Q_j^A(E) = C_{te} \frac{\ln U}{U}$$

nombre de photons X

$$dI = \omega_j dn$$



Emission X :

Interactions électron-noyau

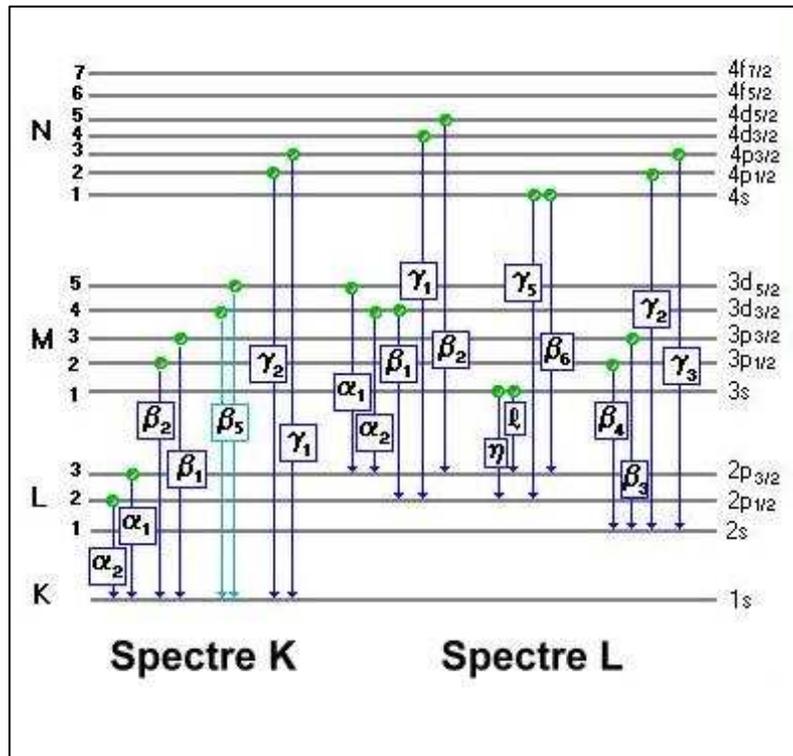
rayonnement de freinage

Interactions  
électron-électron

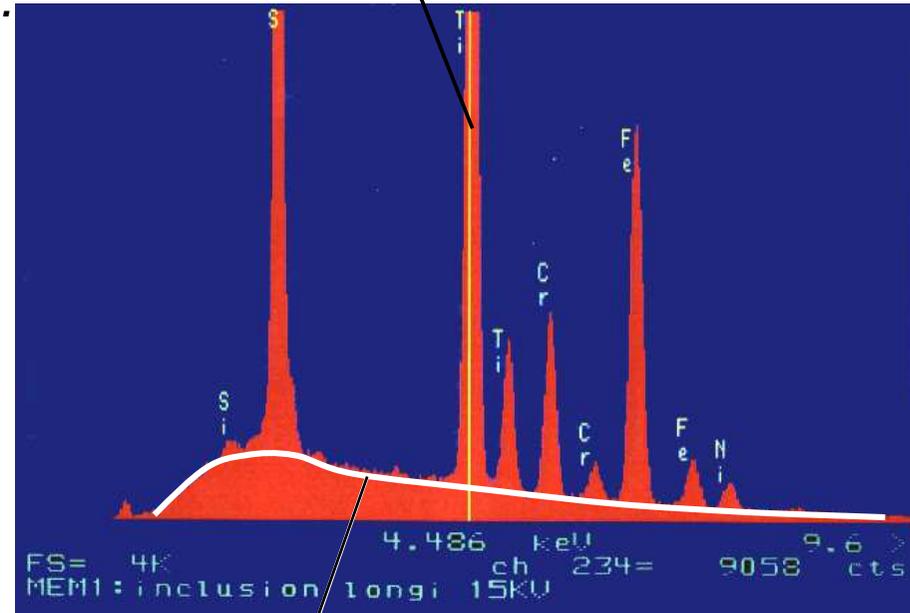
spectres caractéristiques

transfert d'électron entre le niveau ionisé et un niveau supérieur donneur

Toutes les transitions ne sont pas autorisées...



spectre caractéristique



fond continu

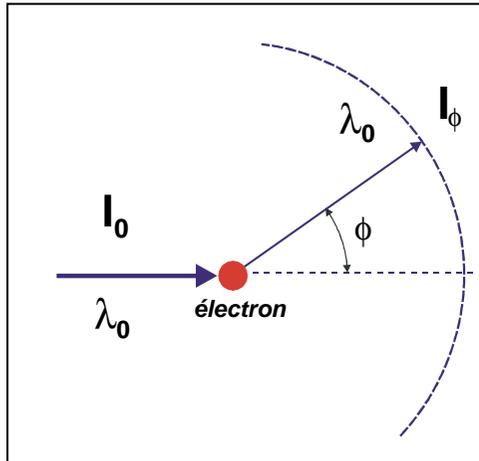
# Interactions rayonnement X - matière

$$E_0 = h\nu$$

absorption par un électron atomique ( $E_j$ )

$$h\nu < E_j$$

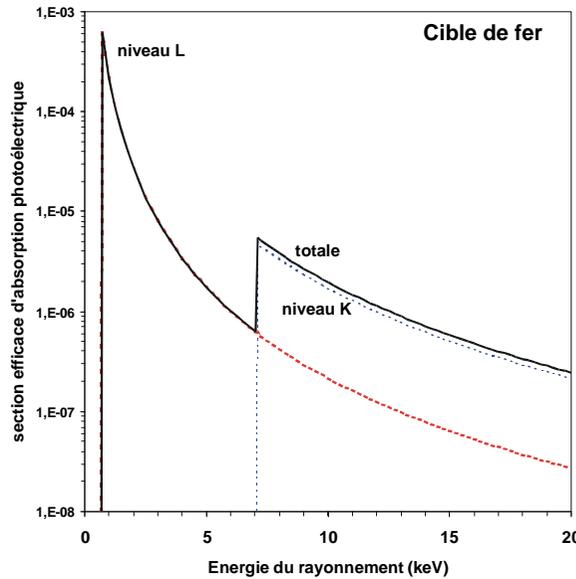
diffusion élastique ou cohérente  
(Thomson)



*diffraction des rayons X*

$$h\nu > E_j$$

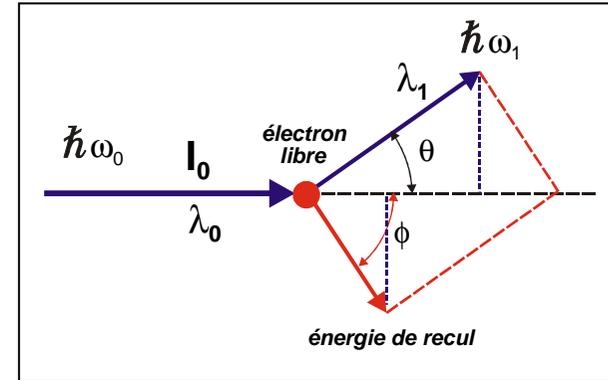
absorption photoélectrique



*disparition de l'onde...  
ionisation (fluorescence)*

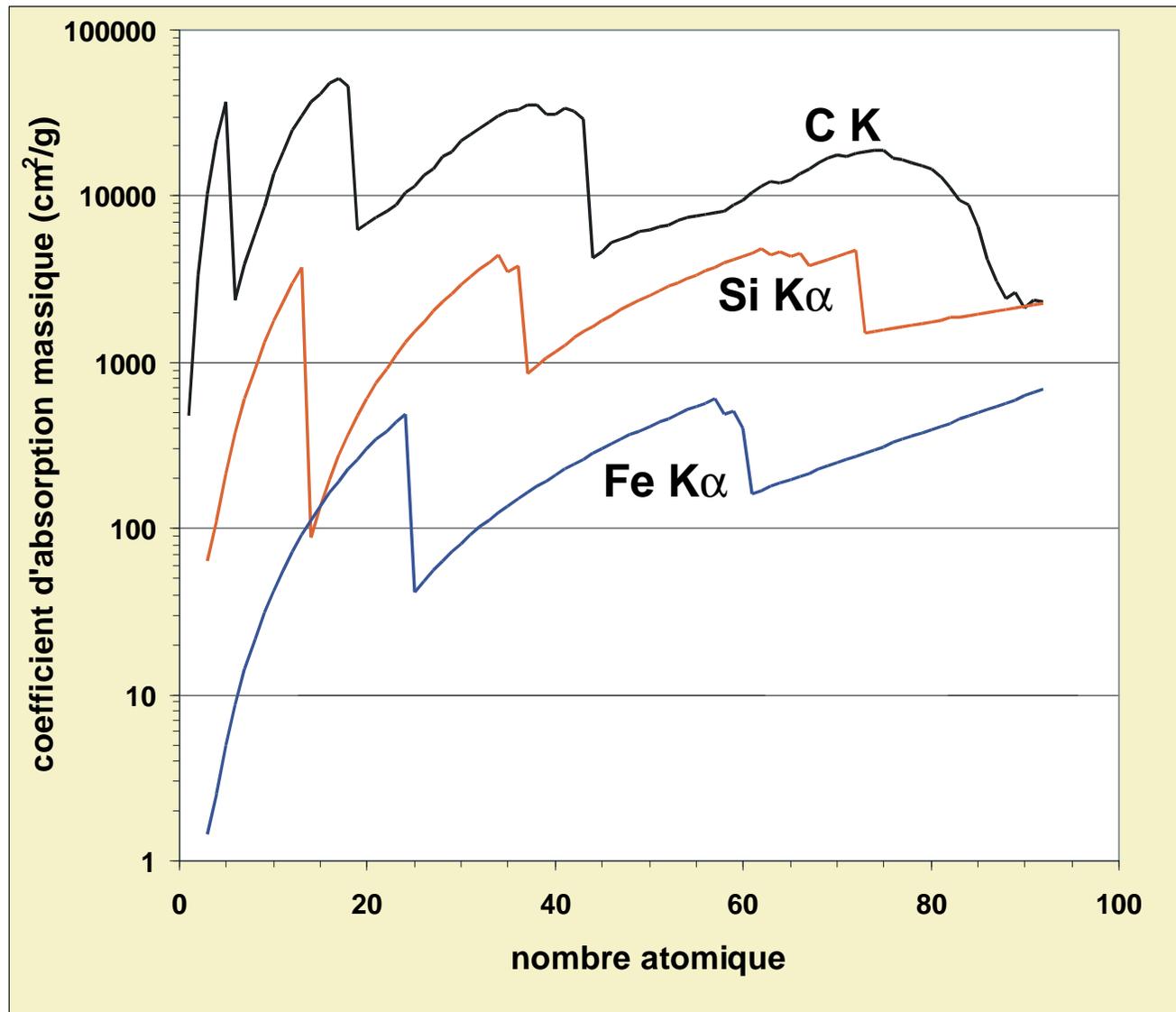
$$h\nu \gg E_j$$

diffusion inélastique ou incohérente  
(effet Compton)



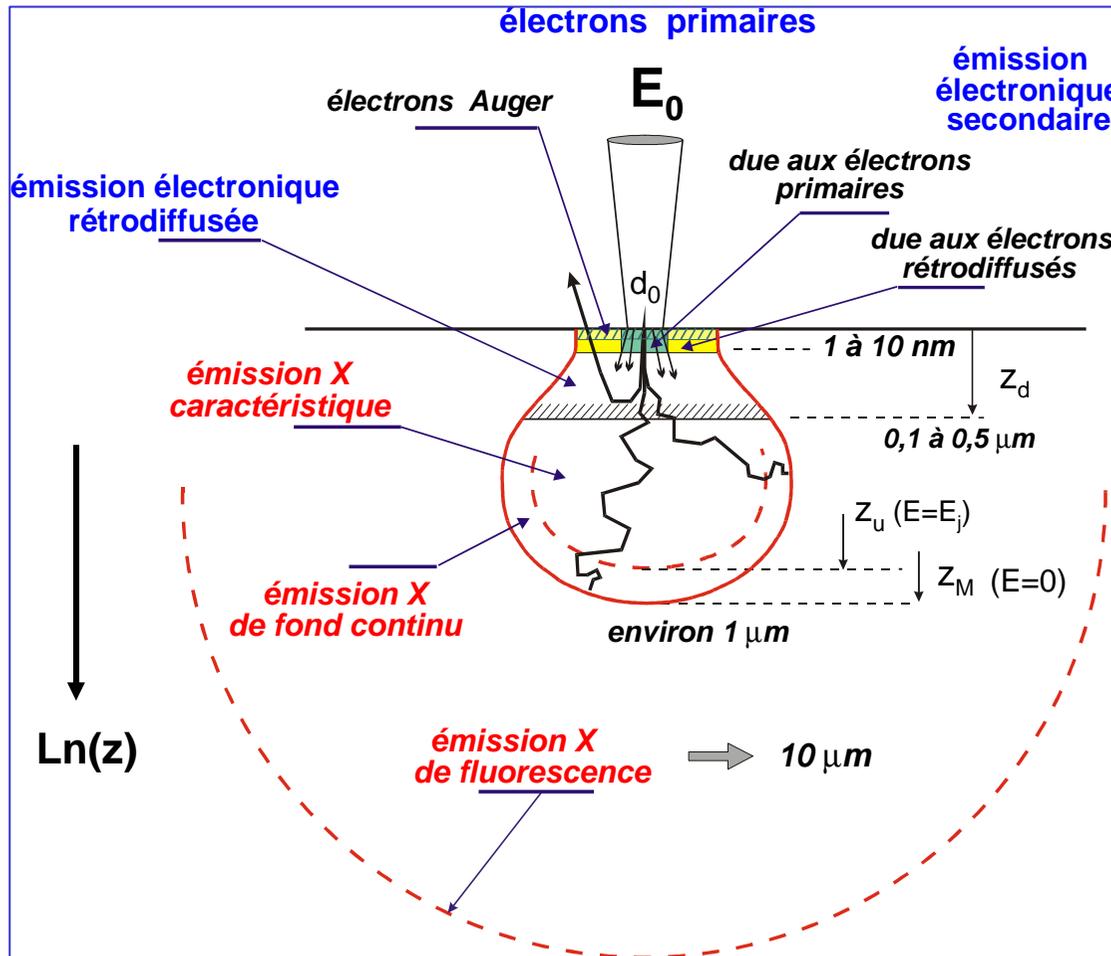
absorption photoélectrique →

coefficients massiques d'absorption



### III - Emissions et résolutions spatiales

toutes les émissions détectées ne proviennent pas de la même région !  
*et donc il en est de même pour les informations...*



**topographie :**  
**(é secondaires)**

- latéralement : diamètre de la sonde
- en profondeur : quelques nm

**Contraste de Z (phases) :**  
**(é rétrodiffusés)**

quelques dixièmes de  $\mu\text{m}$

**Composition chimique :**  
**(rayons X)**

$\mu\text{m}^3$

(de quelques dixièmes à  
 quelques dizaines...)

**Fluorescence X (parasite) :**  
**(rayons X)**

plusieurs dizaines de  $\mu\text{m}...$