



# Mémoire de fin d'études

PRESENTE EN VEU DE L'OBTENTION

DU DIPLOME DE : LICENCE

Filière : physique

Option : physique des matériaux

## THÈME

**Les rayons X comme outil de  
la recherche scientifique**

Préparé par : BELHADDAD Sabrina

Soutenu le : 10/06/2015

Devant le jury :

Président : Benchiheub Nadjat

Rapporteur : Moula Baghdadi

Examineur : Mihoubi Karima

Année universitaire 2014-2015



# Remerciement

*Avant toute, nous remercions Allah le tout puissant de nous avoir donné le courage, la volonte, la patience et la santé durant toutes ces années d'étude et que grâce à lui ce travail a été réalisé*

*Nous tenons à remercier tous ceux qui, de près ou loin, ont participé à la mise en œuvre à l'achèvement de ce travail, et plus particulièrement :*

***Monsieur MOULA BAGHDADI***

*pour avoir accepté de diriger ce travail et nos avoir bénéficié de son expérience, son gentillesse et de ses orientations qui ont été d'un grand apport pour établir cette mémoire.*

*Nous avons remercié également :*

*Tous les enseignants du département de physique de l'université de Bordj Bou Arreridj qui ont contribué à notre formation le long de nos études.*

*A nos collègues et nos amis (es) qui ont très productifs et agréable à côtoyer*



# *Dédicaces*

*Je dédie ce travail :*

*A mes très chers PARENTS*

*A mon frère Islem, à mes sœurs Asma, khawla.*

*A mes meilleurs amis : Aicha, fatima, Imen, Sihem,  
Amina, Noura*

*A toutes ces étonnantes personnes qui font autre  
part de ce travail par leur  
soutiens, encouragements  
et n'importe genre d'aide  
sincèrement c'est un très  
grand plaisir pour moi.*

*Pour tous ces personnes*

*Je dédie ce modeste travail*

---

Introduction générale.....	1
<b>Chapitre I : Bases théoriques des rayons X</b>	
I. Introduction.....	3
II. Rayonnement électromagnétique.....	4
II.1.La théorie ondulatoire du rayonnement électromagnétique.....	4
II.2. La théorie quantique du rayonnement électromagnétique.....	4
III. Les ondes électromagnétiques.....	5
III.1.Définition d'une onde électromagnétique.....	5
III.2. caractéristiques.....	6
III.3.Spectre électromagnétique.....	7
IV. Les rayons X.....	8
IV.1. Historique.....	8
IV.2.Nature des rayons X.....	9
IV.3 Spectre de rayons X.....	10
IV.3.1. Le spectre continu.....	10
IV.3.2. Spectre de raies.....	11
IV.4. Propriétés des rayons X.....	14
IV.5.Interaction des rayons X avec la matière.....	15
IV.5.1.Effet photoélectrique.....	16
IV.5.2.Effet Compton.....	16
IV.5.3.Diffusion Thomson.....	17
<b>Chapitre II : Production des rayons X</b>	
I. Production des rayons X.....	18
I.1.Principe de production des rayons X.....	18
I.2. Tube à rayons X.....	19
I.2.1 Tube Coolidge scellé.....	20
I.2.2 Qualité requises d'un tube scellé.....	21
I.2.3Tube Coolidge démontable.....	22
I.2.4. Tubes à anticathode tournante.....	22
I.2.5Tubes à foyer fin.....	22

I.2.6. Tubes à gaz.....	23
I.3. Les générateurs électriques.....	23
II. Absorption des rayons X.....	24
II.1.Coefficient d'absorption.....	25
II.2Variations du coefficient d'absorption.....	25
a) Variation avec la longueur d'onde.....	25
b) Variation avec la nature de l'élément.....	25
II.3. Applications.....	26
a) Fenêtres et écrans.....	26
b) Filtres.....	26
III. Détection des rayons X.....	27
III.1. Les écrans fluorescents.....	27
III.2. Les films photographiques.....	27
III.3.Les détecteurs ponctuels.....	28
III.3.1. Les compteurs à gaz.....	28
a- le compteur Geiger-Muller.....	28
b- le compteur proportionnel.....	29
III.3.2.Les détecteurs solides.....	29
a- le détecteur à scintillations.....	29
b- le détecteur à semi conducteur.....	29
III.4. Les détecteurs linéaires ou monodimensionnels.....	29
III.4.1. Les véritables monodimensionnels.....	29
III.4.2. Les linéaires pseudo-ponctuels.....	30
III.4. Les détecteurs linéaires ou monodimensionnels.....	30
III.4.1. Les "véritables monodimensionnels".....	30
III.4.2. Les linéaires "pseudo-ponctuels".....	30
III.5. Les détecteurs bidimensionnels.....	30
-le système "Imaging plate" (type plaque photographique).....	30
-le système "CCD" (Charge Coupled Device).....	30

### **Chapitre III : les rayons X dans la recherche scientifique**

---

I. Diffraction des rayons X.....	31
I.1. Phénomène de diffraction.....	31
I.2 les conditions de diffraction.....	31
I.2.1 Equations de Laue.....	31
I.2.2 loi de Bragg.....	32
I.2.3 Condition géométrique de diffraction : Sphère D'Ewald.....	34
I.2.4. Méthode de Debye-Scherrer.....	35
II. Exemples d'utilisation les rayons X dans la recherche scientifique .....	36
II.1. Caractérisation des surfaces et des matériaux stratifiés par rayons X.....	36
II.1.1. Conditions d'emploi des rayons X pour l'étude des surfaces et interfaces.....	37
II.1.1.1. Indice optique.....	37
II.1.1.2. Importance et rôle de l'angle critique.....	38
II.1.2.Principe de mesure.....	40
II.2.Résolution d'une structure cristalline par rayons X.....	41
II.2.1.Choix du cristal .....	41
II.2.2.Méthodes de mesure.....	42
II.2.3. Calcul du module du facteur de structure.....	44
II.3.Détermination des structures 3D des macromolécules biologique par diffraction X.....	45
Conclusion générale.....	47
Référence bibliographique.....	48

**Tableau 01** : Les longueurs d'ondes des raies K caractéristiques de quelques matériaux les plus utilisés dans les tubes à rayon X.....14

**Tableau 02** : Filtres pour les anticathodes usuelles.....27

<b>Figure 01:</b> Oxillation couplée du champ électrique et champ magnétique.....	6
<b>Figure 02 :</b> Spectre électromagnétique des longueurs d'ondes.....	7
<b>Figure 03 :</b> Spectre d'émission d'un tube à rayon X.....	10
<b>Figure 04 :</b> Variation du spectre contenu en fonction : (a) de la tension appliquée, (b) du numéro atomique $Z$ du matériau cible pour une tension donnée.....	11
<b>Figure 05 :</b> Spectre caractéristique.....	12
<b>Figure 06 :</b> Interprétation du spectre de raies.....	13
<b>Figure 07 :</b> Effet Compton.....	17
<b>Figure 08 :</b> Schéma d'un tube à rayons X.....	19
<b>Figure 09 :</b> Tube de Coolidge.....	20
<b>Figure 10 :</b> Absorption des rayons X.....	24
<b>Figure 11 :</b> Variation du coefficient $m$ pour un écran de tungstène.....	26
<b>Figure 12:</b> Schéma de principe du tube Geiger-Muller.....	28
<b>Figure 13:</b> calcul de déférence de marche.....	32
<b>Figure 14 :</b> Loi de Bragg.....	33
<b>Figure 15:</b> Sphère d'Ewald.....	34
<b>Figure 16:</b> Diffraction des rayons X par une poudre.....	35
<b>Figure 17:</b> Méthode de Debye-Scherrer.....	36
<b>Figure 18:</b> Profondeur de pénétration $L1/e$ du rayonnement dans le cuivre en fonction de l'incidence, exprimée en fonction de son rapport à l'angle critique.....	39
<b>Figure 19:</b> Principe d'un spectrogoniomètre sous incidence rasante.....	41
<b>Figure 20:</b> Montage dit du cercle d'Euler.....	43
<b>Figure 21:</b> Montage dit en géométrie kappa.....	44
<b>Figure 22:</b> Facteur de structure.....	45

## Introduction générale

La découverte de la diffraction des Rayons X par Max Von Laue dans le dernier siècle était un événement véritablement important dans l'histoire de la science. Depuis ce temps-là, l'utilisation de la diffraction des rayons X s'est développée, elle est considérée maintenant comme une des plus puissantes et plus souples techniques analytiques pour l'identification et la détermination quantitative des phases cristallines des solides et des échantillons en poudre.

En 1895, le savant allemand Wilhelm Röntgen a découvert un rayonnement possédant des propriétés inhabituelles qu'il nomme rayons X. En 1912, un autre allemand, Von Laue, reconnaît la nature électromagnétique de ce rayonnement et parvient à en mesurer la longueur d'onde grâce aux interférences obtenues par diffraction à travers un cristal de blende (ZnS). Cette expérience a marqué une étape importante dans l'histoire de la minéralogie et de la cristallographie et a permis le développement rapide d'une nouvelle discipline.

La diffraction des rayons X est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. En effet, cette méthode ne s'applique qu'à des milieux cristallins (roches, cristaux, minéraux, pigments, argiles...) présentant les caractéristiques de l'état cristallin.

De nos jours, le marché industriel intègre de plus en plus la technique de diffraction des rayons X comme technique d'analyse des différents produits. Les rayons X sont devenus, donc, un outil très utile dans le mode industriel.

La DRX est aussi largement reconnue par sa souplesse et sa capacité de résoudre un nombre pratiquement illimité de problèmes d'analyse de matériaux. Les applications des rayons X sont nombreuses, en physique, en biologie, en médecine ou dans la recherche scientifique.

Dans ce travail, nous nous sommes proposé de faire une recherche bibliographique afin d'éclaircir nos idées préalables sur les rayons X, leur principe physique, leur méthodes de fabrication ainsi que leurs applications. Les domaines d'utilisation, étant très vastes et très variés, nous avons choisi de se limiter à leur utilisation dans la recherche scientifique.

Pour réaliser ce travail, nous l'avons scindé, en plus de cette introduction, en trois chapitres :

- Dans le premier chapitre, nous présenterons les rayons X tout en discutant leur nature physique et leur évolution historique.
- Dans le second chapitre, nous discuterons les différentes techniques existantes pour réaliser différents types de rayons X.
- Le dernier chapitre sera consacré à l'utilisation des rayons X dans le domaine de la recherche scientifique surtout dans le domaine de la physique ou la physicochimie des

matériaux, là où on discutera les différentes techniques basées sur la diffraction des rayons X et utilisées pour caractériser les matériaux.

Ce travail sera achevé par une conclusion générale.

## I. Introduction

Les géologues, les minéralogistes et les cristallographes sont capable d'identifier les roches, les minerais, ou les cristaux ils peuvent décrire un échantillon en donnant la composition chimique ou en parlant de sa structure interne en détail. Comment est-ce possible ? Quelle est la technique et quel sont les outils requis pour répondre à ces questions ? Comment fait ont pour déterminer la structure d'un minéral.

Il existe plusieurs manières pour répondre ces questions. Tout dépendant de l'information recherchée et du degré de précision requis, cependant la technique qui donne plus de renseignement et avec la plus grande certitude, demeure sans conteste la diffraction des rayons X.

Cette approche fait évidemment appel aux rayons X et c'est grâce à la découverte de William Conrad Röntgen, qu'il est maintenant possible d'avoir des informations sur la structure interne des matériaux.

William Conrad Röntgen découvrit une nouvelle sorte de rayonnement mystérieux capable de traverser des parois opaques et de révéler l'intérieur du corps humain, ses applications sont nombreuses, tant en physique qu'en biologie ou en médecine. Alors une introduction à la physique du rayonnement X est indispensable, dans laquelle on traite le rayonnement électromagnétique, les ondes électromagnétiques, le spectre électromagnétique, puis l'origine des rayons X, leur nature, leur propriétés et leur interaction avec la matière.

## II. Rayonnement électromagnétique

Le rayonnement électromagnétique et ses interactions avec la matière peuvent être étudiés sous deux aspects différents, en termes de la théorie ondulatoire ou bien de théorie quantique.

### II.1. La théorie ondulatoire du rayonnement électromagnétique

A partir de la théorie d'électromagnétisme de Maxwell, les radiations peuvent être considérées comme deux champs : champ électrique et magnétique mutuellement perpendiculaires oscillant de manière sinusoïdale dans les plans à angle droit.

Une découverte remarquable quant au rayonnement électromagnétique fut l'apprendre que la vitesse de propagation dans le vide était constante quelque soit la région du spectre, c'est la vitesse de la lumière dans le vide :

$$C = 2,99725 \times 10^8 \text{ m / s}$$

Dans n'importe quel milieu d'indice de réfraction «  $n$  » la vitesse de propagation est :  $C/n$ , et il est très facile de relier cette vitesse à la longueur d'onde «  $\lambda$  » (distance entre deux pics) et à la fréquence «  $\nu$  » (nombre de cycles par second)

$$C = n \lambda \nu \dots (I.1)$$

Dans certains milieux, l'indice de réfraction «  $n$  » dépend de la longueur d'onde. C'est ce qui conduit à la dispersion d'une radiation polychromatique en composantes monochromatiques à l'aide d'un prisme par exemple, ou bien de simples gouttelettes d'eau (phénomène de l'arc en ciel). [1]

## II.2. La théorie quantique du rayonnement électromagnétique

Au cours du XIX<sup>ème</sup> siècle, de nombreuses observations furent faites en contradiction avec la vision classique selon laquelle la matière pouvait interagir avec l'énergie sous une forme continue, On découvrit que le spectre de l'hydrogène était composé principalement de raies spectrales. Puis, le travail d'Einstein, et Planck ont indiqué que l'on pouvait considérer le rayonnement électromagnétique comme un flux de particules ou quantas dont l'énergie est donnée par l'équation de Bohr :

$$E = h\nu \dots (I.2)$$

Avec :

$h = 6.6262 \times 10^{-34}$  Js constante de Planck

$\nu$  : fréquence classique d'une onde.

Il en découle que le rayonnement de haute fréquence (ou courte longueur d'onde) à une grand énergie. [1]

## III. Les ondes électromagnétiques

La principale réussite de James Clerk Maxwell fut de démontrer qu'un rayon de lumière est une onde progressive composée d'un champ électrique et d'un champ magnétique « une onde électromagnétique ». Les seules ondes électromagnétiques connues à l'époque par Maxwell étaient la lumière visible, le rayonnement infrarouge et le rayonnement ultraviolet

Toutefois, Heinrich Hertz, stimulé par la recherche de Maxwell, découvrit ce qu'on appelle maintenant les ondes radio, et fit la preuve expérimentale qu'elles se déplaçaient à la même vitesse que la lumière visible, On connaît maintenant un large spectre d'ondes électromagnétiques :

« Ondes radio, Micro-ondes, Infrarouge, Spectre visible, Ultraviolet, Rayons X, Rayons gamma ».

### III.1.Définition d'une onde électromagnétique

Une onde électromagnétique se compose d'un champ électrique et magnétique oscillants. Les différentes fréquences possibles des ondes électromagnétiques forment un spectre, dont la lumière visible couvre seulement une petite partie.

Une onde électromagnétique se propageant dans la direction positive de l'axe des « x » a un champ électrique  $\vec{E}$  et un champ magnétique  $\vec{B}$  dont les composantes sont des fonctions la position x et du temps t :

$$\vec{E} = \vec{E}_m \sin(kx - \omega t) \dots (I.3)$$

et

$$\vec{B} = \vec{B}_m \sin(kx - \omega t) \dots (I.4)$$

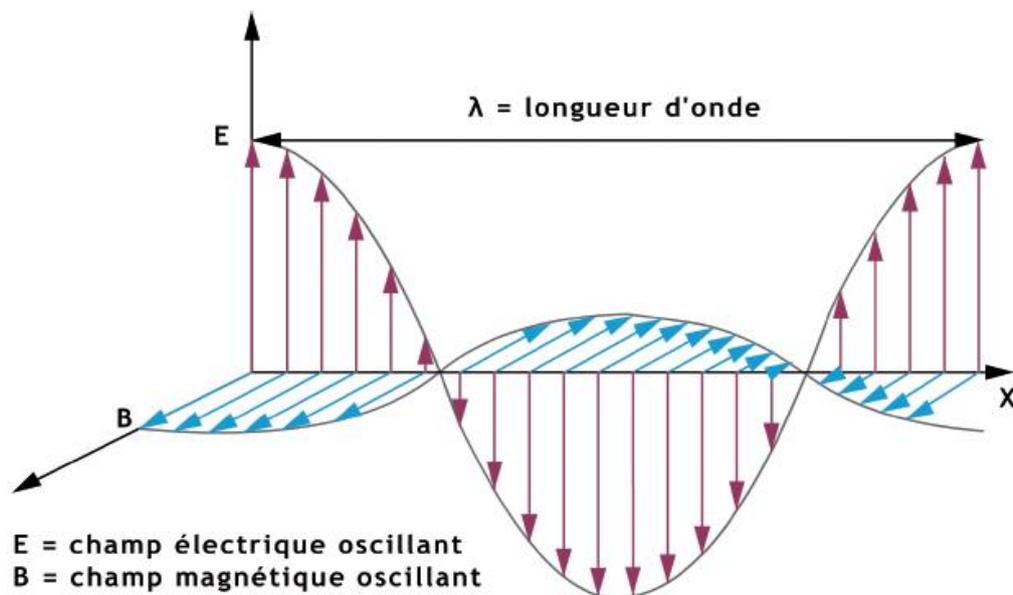


Figure I.1:Oxillation couplée du champ électrique et champ magnétique

### III.2. caractéristiques

Une onde électromagnétique est caractérisé par :

- La « fréquence » de l'onde : le nombre de vibrations complètes par seconde. Elle se mesure en Hertz « Hz »
- La « période » : l'inverse de la fréquence, ou encore le temps mis par l'onde pour parcourir un cycle complet. Elle se mesure en secondes « s »
- La « longueur d'onde » : la distance parcourue pendant une période. elle se mesure en mètres « m ».

En fait, ces trois grandeurs sont l'expression d'une même caractéristique liée entre elles :

$$v = c/\lambda \dots (I.5)$$

$$T = 1/v = 1/c\dots (I.6)$$

Avec :

C : vitesse de la lumière

v : fréquence

T : période

$\lambda$  : longueur d'onde

### III.3.Spectre électromagnétique

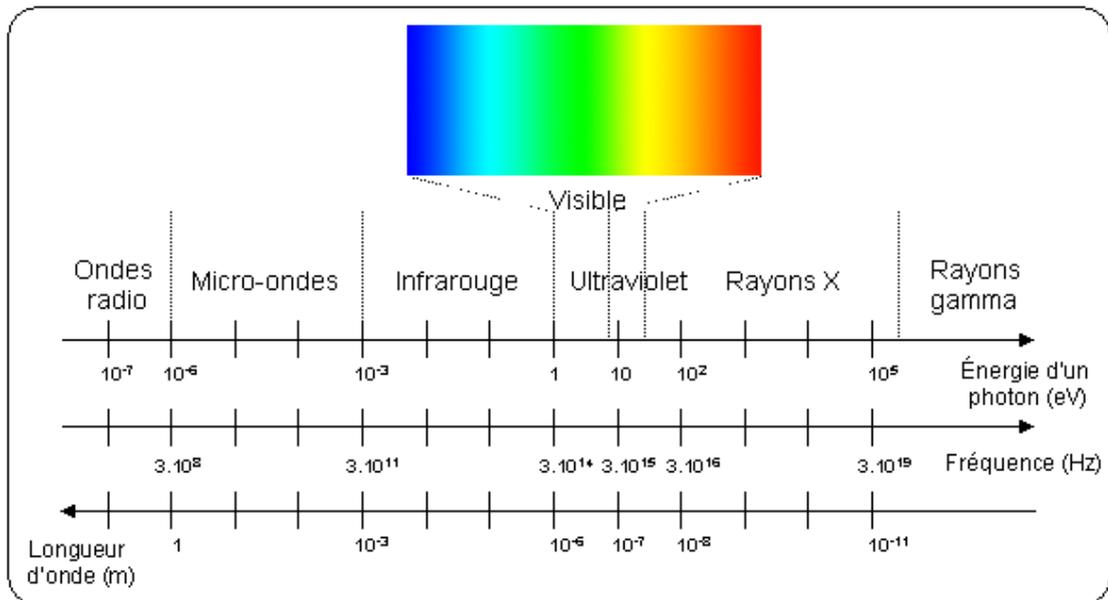
Les ondes électromagnétiques sont composées d'un ensemble de radiations à différentes longueurs d'onde, Cet ensemble constitue un « Spectre ». Les ondes électromagnétiques sont classées et nommées en fonction de leur domaine de fréquence (figure I.2).

L'énergie transportée par l'onde électromagnétique est proportionnelle à sa fréquence, plus que la fréquence est élevée la longueur d'onde est courte et l'onde est plus énergétique. [2]

$$E = hv\dots (I.7)$$

Avec h : constante de Planck.

La figure suivante donne une classification des ondes électromagnétiques selon leur fréquence, longueur d'onde et énergie.



**Figure I.2 : Spectre électromagnétique des longueurs d'ondes. [5]**

Le spectre électromagnétique est très large et les rayons X forment une partie de ce spectre où la longueur d'onde varie entre  $10^{-8}$  et  $10^{-11}$  m ce qui correspond à une fréquence comprise entre  $3 \times 10^{16}$  et  $3 \times 10^{19}$  Hz. Les rayons X sont des ondes très énergétiques puisqu'ils transportent une énergie qui peut varier entre  $10^2$  et  $10^5$  eV.

## IV. Les rayons X

### IV.1. Historique

Le 08 novembre 1895 Wilhelm Conrad Röntgen découvrit une nouvelle sorte de rayonnement mystérieux capable de traverser la matière, Du fait de leur nature inconnue, il les appela rayons X.

Comme la majorité des scientifiques de son temps, Röntgen étudiait l'effet des charges électriques dans un tube sous vide, plus spécifiquement se servait d'un tube cathodique pour essayer de caractériser, ce que l'on appelait à l'époque les rayons canaux « les rayon cathodiques ». Röntgen observait bien les rayons canaux à l'intérieur du tube, mais il remarquait qu'il y à un autre rayonnement à l'extérieur du tube. Surprise, il fait alors toutes sortes de tests pour l'identifier. Röntgen démontrait que ce rayonnement émis à l'intérieur du tube peut traverser la paroi du verre et le carton noire placé autour. Ces rayonnements sont bien différents des autres car, bien qu'ils fassent briller un matériau fluorescent, ils ne sont pas déviés par un champ magnétique Conrad Rontgen

montra aussi que ses rayonnements pouvaient traverser le bois et nombreux métaux comme le cuivre et l'aluminium, et que seulement le plomb semblait les arrêter. Röntgen donna le nom mathématique X à ce rayonnement « Rayon X ».

Le 22 novembre de la même année Röntgen réalisa la première image radiographique de son épouse Anna Bertha. Il a obtenu le premier Prix Nobel de physique en 1901.

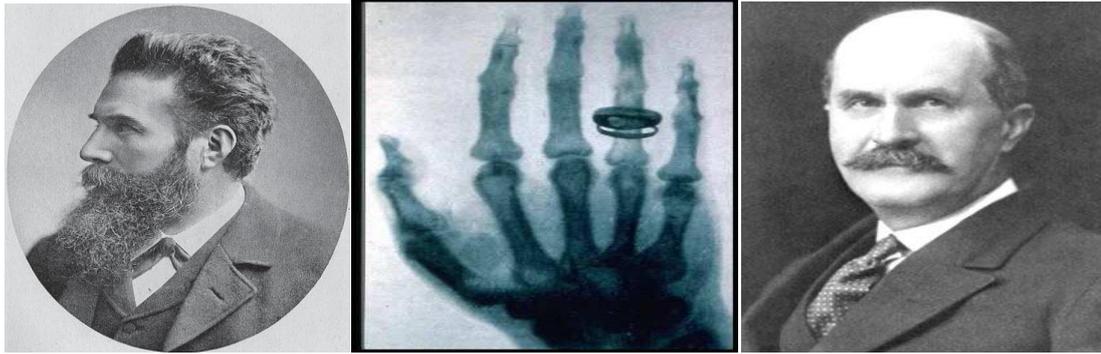
Plus tard, en 1912 L'allemand Laue et ses étudiants P. Knipping et W. Friedrich ont démontré que les rayons X sont de nature électromagnétique. Tout comme la lumière mais de longueur d'onde de 1000 à 10000 fois plus courte que celle de la lumière, de l'ordre de 1 nm. [4]

Laue suggéra que les cristaux étaient des structures périodiques et qu'il serait possible en utilisant les rayons X d'obtenir une figure de diffraction sur une plaque photographique. Ceci fut vérifié expérimentalement en 1912 par deux de ses étudiants P. Knipping et W. Friedrich qui ont obtenu le premier diagramme de diffraction d'un cristal en envoyant les rayons X sur le sulfate de cuivre. Cette expérience a permis de montrer que les rayons X sont de nature électromagnétique. [5]

William Henry Bragg et son fils William Lawrence Bragg s'intéressaient aux travaux de Laue et imaginaient un système permettant de mesurer la longueur d'onde des rayons X. Ils établissaient une loi qui explique le phénomène de diffraction. [4]

William Henry Bragg dessina et construisit le spectromètre d'ionisation de Bragg, il a obtenu le prix Nobel de physique en 1915, son fils William Lawrence Bragg a expliqué la dualité onde-corpuscule des rayons X. Cette vision lui a permis de déterminer la loi de Bragg qui permet de déterminer la structure moléculaire des cristaux par diffraction des rayons X. [5]

Charles Glover Barkla est l'un des pionniers de l'étude des rayons X. Il démontra que les rayons X ont des propriétés qui s'approchent de celles de la lumière visible. C'est aussi Barkla qui a démontré l'existence de plusieurs sortes de rayons X ; les rayons X « mous » et les rayons X « durs ». De nos jours les rayons X « mous » sont utilisés en radiographie médicale. Tandis que les rayons X « durs » ont surtout des applications scientifiques ou industrielles. Barkla se vit attribuer le prix Nobel en 1917.



Wilhelm Conrad Röntgen    1<sup>er</sup> image radiographique    William Henry Bragg

Grace à la découverte de Röntgen, de nombreux physiciens se mettent à reproduire ses expériences et cherchent à découvrir d'autres propriétés particulières des rayons X. Ils sont devenus très souvent des récipiendaires de prix Nobel. [4]

## IV.2. Nature des rayons X

Les rayons X sont une forme de rayonnement électromagnétique, au même titre que la lumière visible, l'ultra-violet, l'infrarouge, les micro-ondes, les ondes radio et les rayons gamma. Les ondes électromagnétiques sont classées et nommées en fonction de leur domaine de fréquence. Bien qu'ils soient de même nature, les ondes d'un domaine de fréquence à l'autre correspondent à des mécanismes d'émission différents et exigent des techniques différentes de détection.

On appelle rayons X les ondes électromagnétiques dont les fréquences sont comprises entre  $10^{16}$  Hz et  $10^{20}$  Hz. Les longueurs d'ondes sont de l'ordre de  $10^{-8}$  m à  $10^{-12}$  m, et les énergies des photons X sont de l'ordre de  $10^5$  eV. Cette énergie est de l'ordre de grandeur des énergies de liaisons des électrons des couches internes des atomes (de l'ordre du KeV). Le domaine des rayons X se situe entre l'ultra-violet et les rayons gamma. [5]

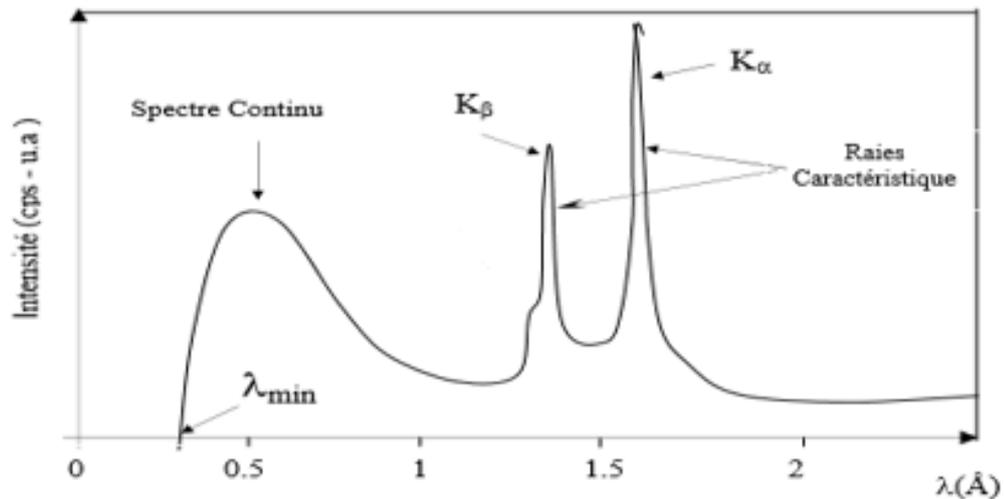
## IV.3 Spectre de rayons X

C'est l'ensemble des longueurs d'onde des rayons X émis par une anticathode donnée. On distingue le spectre continu et le spectre de raies. [6]

### IV.3.1. Le spectre continu

Sous une tension donnée, une anticathode émet une suite continue de longueurs d'onde X. Cette émission est appelée spectre continu. Le spectre d'émission est constitué par un ensemble de radiations dont l'intensité varie de façon continue avec la longueur d'onde. La figure (I.3) donne un exemple du spectre émis par une anticathode de tungstène. Les faits essentiels sont les suivants :

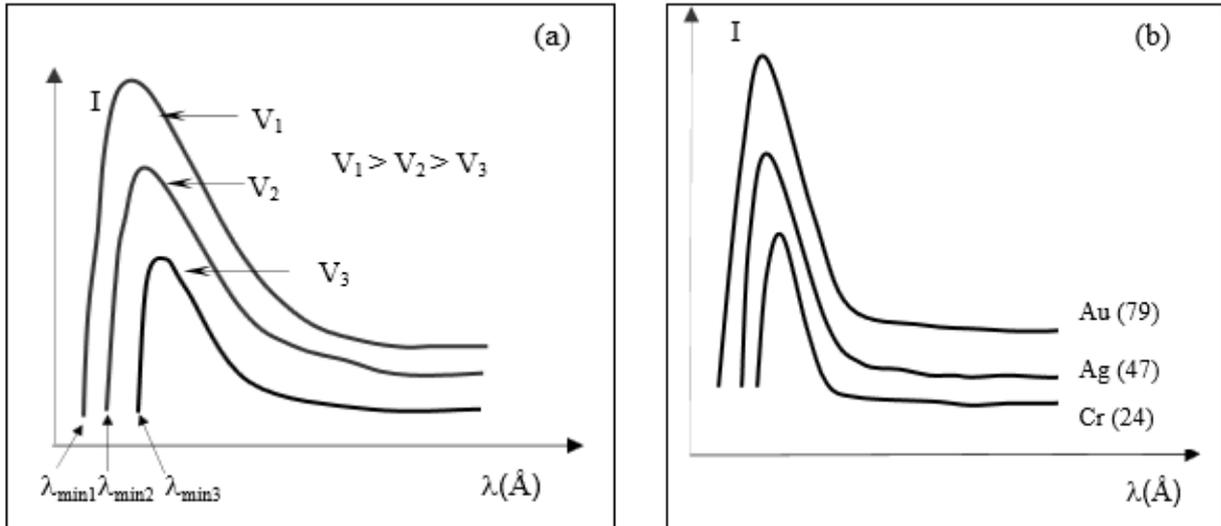
- Le spectre comporte un seuil d'émission brusque du côté des courtes longueurs d'onde. Cette limite inférieure est inversement proportionnelle à la tension appliquée.
- Quand la tension appliquée au tube croît, la proportion des radiations de courte longueur d'onde augmente : on dit que le rayonnement devient plus dur.



**Figure I.3 : Spectre d'émission d'un tube à rayon X. [7]**

La présence d'un seuil d'émission ( $\lambda$  minimale ou  $h\nu$  Max) est expliquée par le transfert intégral de l'énergie incidente des électrons quand ceux-ci sont arrêtés brutalement dans la cible. Ainsi, l'énergie de l'électron incident égale à  $eV$  ( $V$  est la différence de potentiel et  $e$  la charge de l'électron). Il existe donc une limite supérieure de la fréquence de la radiation ou bien une limite inférieure de la longueur d'onde

La forme du spectre dépend de l'intensité  $I$ , de la tension  $V$  (Fig. I.4.a) appliquée entre le cathode et l'anode et du numéro  $Z$  de l'atome (Fig. I.4.b).



**Figure I.4 : Variation du spectre contenu en fonction**

**(a) de la tension appliquée,**

**(b) du numéro atomique  $Z$  du matériau cible pour une tension donnée. [7]**

- La courbe croît rapidement à partir d'une longueur d'onde minimale  $\lambda_{\min}$  qui ne dépend pas de l'anticathode, mais décroît avec la tension  $V$ .
- Le maximum se situe approximativement aux  $3/2$  de  $\lambda_{\min}$
- L'intensité est proportionnelle au numéro atomique  $Z$  de l'anticathode et au carré  $V^2$  de la tension appliquée. [7]

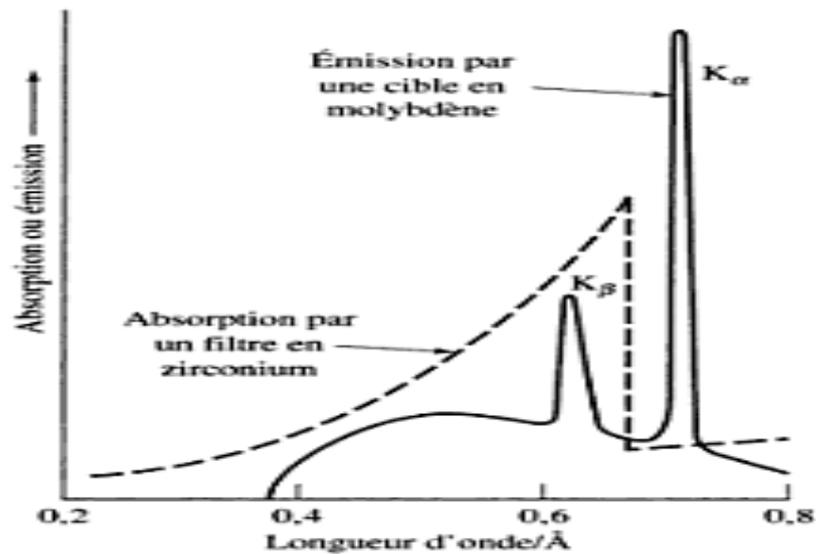
### IV.3.2. Spectre de raies

Lorsque l'énergie  $E_0$  de l'électron incident est suffisante, ce dernier peut expulser un électron des atomes de la cible si l'énergie de liaison est inférieure à  $E_0$ . L'atome est alors excité et le retour à l'état fondamental se fait par réarrangement électronique.

Un électron périphérique par rapport à celui qui vient d'être éjecté comble la place vacante et cède son énergie au milieu ambiant sous forme de photons  $h\nu$  (dans le domaine X ou UV). Cette énergie est quantifiée par le niveau de départ et d'arrivée de l'électron. L'arrachement de l'électron de son périphérique est accompagné de la création d'un site vacant, ce qui doit être rempli par un réarrangement électronique. ce réarrangement permet de produire des raies K, L... selon que les électrons chassés sont sur la couche K ou L ou une autre.

En outre, chacune des raies caractéristiques ainsi définies subit des subdivisions selon les sous niveaux d'énergie des électrons dans leurs périphériques (nombre quantique). Le spectre de raies obtenu est caractéristique de la cible et est limité par l'énergie du faisceau d'électrons incidents.

Un exemple de spectre de raies caractéristiques indiqué dans la figure(I.5)

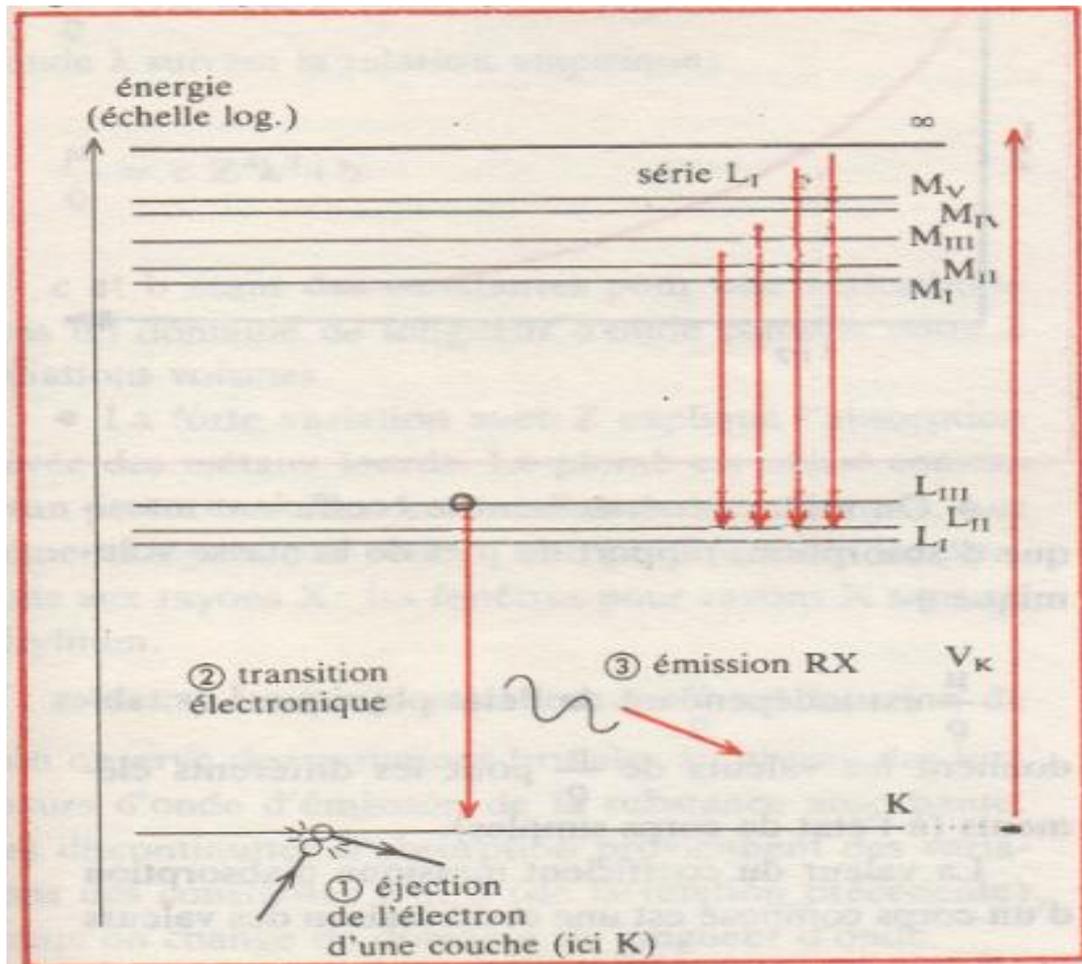


**Figure I.5 : Spectre caractéristique. [7]**

Les raies observées sont des raies d'émission des atomes de l'anticathode. Elles correspondent à des transitions électroniques dans les couches profondes des atomes. Le mécanisme, (représente dans la figure 01.6). Est le suivant :

- Ejection d'un électron de la couche K ou la première couche d'un atome de l'anticathode, par un électron projectile.
- Remplacement de l'électron éjecté par un électron d'une couche supérieure (L, M,...).
- Emission d'une radiation RX suite à cette transmission électronique.

Pour que l'éjection ait lieu il faut que l'énergie de l'électron projectile soit au moins égale à la différence des énergie de la couche de rang infinie de la sous couche considérée. Ceci explique l'existence d'une tension  $V_R$  minimal pour provoquer l'émission d'une radiation R



**Figure I.6 : Interprétation du spectre de raies [6]**

Une fois l'éjection provoquée sur un niveau, les transitions à partir des niveaux supérieurs forment une série. Les transitions sur les niveaux L (séries  $L_I$ ,  $L_{II}$ ,  $L_{III}$ ) et les transitions sur la couche K (ou série K) sont les plus importantes.

La série K comprend deux radiations :  $K_\alpha$  et  $K_\beta$ . La première est un doublet :  $K_{\alpha 1}$  et  $K_{\alpha 2}$  (transitions  $L_{III} \rightarrow K$  et  $L_{II} \rightarrow K$ ).

Le phénomène d'émission explique le fait que le spectre de raies est caractéristique : l'énergie  $hC/\lambda_R$  est celle qui accompagne la transition électronique. Elle est spécifique pour chaque élément. [6]

**Tableau 1 : Les longueurs d'ondes des raies K caractéristiques de quelques matériaux les plus utilisés dans les tubes à rayon X. [7]**

Elément	$K_{\alpha 1}$ (Å)	$K_{\alpha 2}$ (Å)	$K_{\alpha}$ (Å)	$K_{\beta 1}$ (Å)
Ag	0.55941	0.56380	0.56084	0.49707
	0.70930	0.71359	0.71073	0.63229
Mo	1.54056	1.54339	1.54184	1.39222
Cu	1.65791	1.66175	1.65919	1.540014
Ni	1.78897	1.79285	1.79026	1.62079
Co	1.93604	1.93998	1.93998	1.75661
Fe	2.28970	2.92361	2.29100	2.08487
Cr				

#### IV.4. Propriétés des rayons X

Les caractéristiques principales des rayons X sont les suivantes :

- Ils pénètrent dans la matière « molle » et sont absorbés par la matière « dure » ce qui permet leur utilisation en radiographie.
- Ils sont facilement absorbés par l'aire de l'atmosphère ce qui nécessite l'installation des détecteurs dans les satellites ou les ballons astronomiques.
- Leur longueur d'onde est du même ordre de grandeur ou plus petite que celle des distances interatomiques dans les cristaux, ce qui permet l'analyse par diffraction (radiocristallographie). La structure en hélice de l'ADN a été démontrée en 1953 par les équipes de James Watson et Francis Crick en utilisant les rayons X. [3]

- Du fait de leur énergie importante, les photons X provoquent l'ionisation des atomes. Ce sont donc des rayonnements dits « ionisants ». Ceci donne naissance au phénomène de fluorescence X, qui permet une analyse chimique.

Il est à noter que les rayons X modifient les cellules vivantes. Une exposition prolongée aux rayons X peut provoquer des brûlures même aussi des cancers. Les personnes qui travaillent avec des rayons X doivent suivre une formation spécifique et doivent être protégés et suivis médicalement (ces mesures peuvent être peu contraignantes si l'appareil est bien « étanche » aux rayons X). [8]

Les rayons X sont subdivisés en rayons « mous » et rayons « durs » ou les rayons X « mous » sont utilisés en radiographie médicale tandis que les rayons « durs » ont surtout des applications scientifiques ou industrielles. [4]

#### **IV.5. Interaction des rayons X avec la matière**

Les atomes excités par un rayonnement X primaire réagissent de plusieurs manières :

1. Ils sont ionisés, comme après un choc avec des électrons, et ils émettent à leur tour un rayonnement X secondaire dit de fluorescence, avec les raies d'émission caractéristiques de l'élément cible. Ce rayonnement a une intensité beaucoup plus faible que le rayonnement primaire.

2. En plus du rayonnement de fluorescence, les électrons de l'élément cible émettent à leur tour, dans toutes les directions de l'espace, un rayonnement X de même longueur d'onde que celle du rayonnement primaire. Ce rayonnement est connu sous le nom de diffusion cohérente.

La diffusion cohérente intéresse beaucoup les cristallographes. En effet, les émissions des rayons X secondaires émis par toutes les sources cohérentes que sont tous les atomes d'une substance cristallisée, vont interférer entre elles, se renforcer dans certaines directions, s'annuler dans d'autres. Le rayonnement global dans l'espace sera donc discontinu. L'étude de ces discontinuités permet finalement de reconstituer la structure atomique des cristaux.

L'étude du spectre du rayonnement de fluorescence permet d'identifier les éléments chimiques présents dans la substance irradiée. C'est donc là une méthode intéressante d'analyse chimique, non destructible de la matière. [9]

3. Les rayons X sont affaiblis par la traversée de la matière. Les photons X peuvent subir deux transformations :

\*Ils restent des photons mais ils sont déviés de leur trajectoire :

- Sans perte d'énergie : c'est un rayonnement diffusé sans changement de longueur d'onde.

- Avec légère perte d'énergie : c'est une diffusion avec changement de longueur d'onde.

C'est l'effet Compton.

\* Ils sont absorbés par les atomes : c'est l'effet photoélectrique. Il ya alors réémission de deux sortes de rayonnements secondaires :

- Des électrons
- Des rayons X de fluorescence dont la longueur d'onde caractéristique de l'atome excité.

[10]

### IV.5.1.Effet photoélectrique

L'effet photoélectrique correspond à un processus au cours duquel, sous l'effet du photon X incident d'énergie  $h\nu$ , un électron des couches internes de l'atome absorbeur est arraché de la couche à laquelle il appartient. Mais cet électron ne peut pas se placer sur une autre couche interne car celles-ci sont normalement complètes. L'absorption ne peut avoir lieu que si l'électron considéré est arraché de l'atome, ce qui correspond à une ionisation (on parle parfois de photo ionisation), ou, éventuellement, s'il se place sur un des niveaux d'énergie extérieurs, normalement inoccupés. Mais il faut se rendre compte que ces niveaux optiques n'occupent, dans l'échelle des énergies, qu'une étendue extrêmement petite par rapport à l'écart qui sépare deux niveaux profonds (quelques eV devant 1 à 100 KeV). En première approximation, on peut donc dire qu'un photon X d'énergie  $h\nu$  ne peut être absorbé que si son énergie est au moins égale à celle d'un électron des couches internes de l'atome. Cela explique l'existence des discontinuités d'absorption. Si l'on fait croître continûment l'énergie des photons incidents, il y a une augmentation brusque du coefficient d'absorption massique  $\mu$  à chaque fois que  $h\nu$  atteint une valeur correspondant à un niveau énergétique interne de l'atome.

### IV.5.2.Effet Compton

Seule une partie du rayonnement diffusé a une longueur d'onde égale à celle de la radiation incidente. L'autre a une longueur d'onde légèrement supérieure, l'écart dépendant de l'angle de diffusion. Ce second rayonnement, découvert par A. H. Compton en 1926, est facilement interprété en considérant la nature corpusculaire de la lumière. On représente la diffusion comme le résultat d'un choc entre un photon incident  $h\nu$  et l'électron libre et on applique les lois de la mécanique classique. Le photon est dévié de  $\theta$  et son énergie diminue d'une quantité qui dépend de  $\theta$ . [11]

$$\lambda_f - \lambda_i = (h/mc)(1 - \cos \theta) \quad \dots (I.8)$$

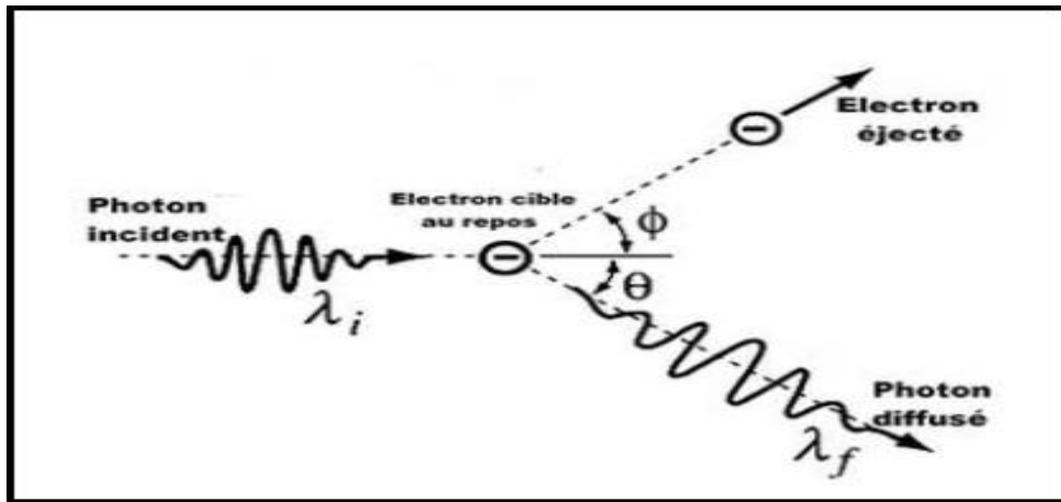


Figure 01.7 : Effet Compton

#### IV.5.3. Diffusion Thomson

Tout atome de matière atteint par une onde X voit ses électrons entrer en vibration à la même fréquence que l'onde et il émet à son tour une onde électromagnétique de même longueur d'onde.

On parle aussi de diffusion cohérente (diffusion de Rayleigh ou de Thomson). Mais c'est une faible partie du rayonnement incident qui est ainsi diffusé. [10]

## I. Production des rayons X

### I.1.Principe de production des rayons X

\*Le principe de la production des rayons X consiste à bombarder par des électrons une cible métallique. Une telle expérience a lieu, naturellement, sous vide, et exige une haute tension pour accélérer les électrons projectiles.

\*Le rendement énergétique de cette production est très faible. Il est donné par la formule empirique :

$$e = 1,1 \times 10^{-9} \cdot V \cdot Z \dots (II.1)$$

Z : est le numéro atomique de l'anticathode,

V : est la différence de potentiel en volts.

Les conséquences suivantes découlent de ce faible rendement :

-Nécessité d'évacuer l'énergie perdue (essentiellement sous forme calorifique) par une circulation de fluide (l'eau en général) au sein de l'anticathode.

-l'anticathode doit être conductrice de chaleur et suffisamment réfractaire pour supporter l'échauffement.

La réalisation pratique d'une installation de production de rayons X consiste en :

-un générateur de haute tension,

-un tube scellé sous vide renfermant cathode et anticathode (ou anode), branchées aux bornes de la haute tension.

Les rayons X proviennent du tube scellé, au niveau de l'anticathode, à partir de fenêtre en béryllium, matériau transparent à ce rayonnement.

La cathode est un filament de tungstène. La partie de l'anticathode, cible des rayons X, est une plaquette métallique très pure. En effet comme nous le verrons dans le paragraphe suivant, les propriétés des rayons X émis dépendent de la nature de l'anticathode. Toute impureté peut perturber ces propriétés et doit donc être éliminée.

La plaquette, source de rayons X, est généralement rectangulaire. Et le tube scellé possède quatre fenêtres à 90° l'une de l'autre, en face de chaque côté de la plaque, il en résulte deux dimensions possibles des sources utilisables de rayons X :

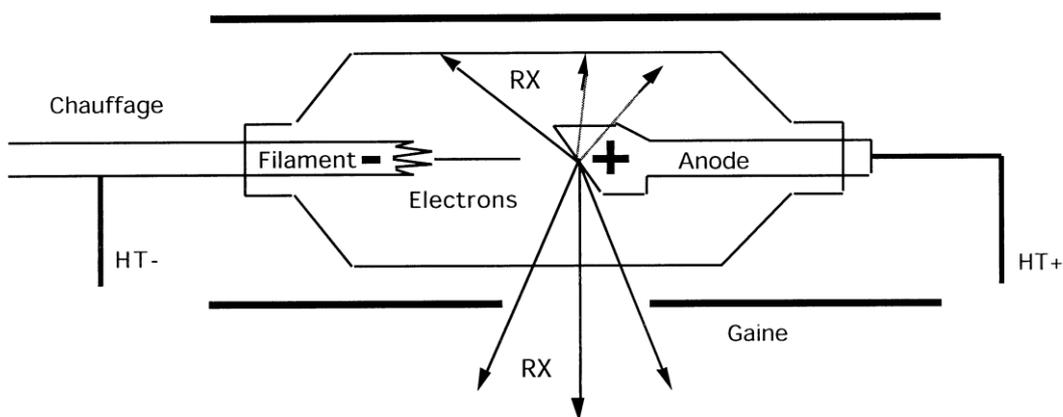
- une source ponctuelle suivant la petite dimension de la plaque,
- une source linéaire suivant la grande dimension. [6]

## I.2. Tube à rayons X

La première source de rayons X, celle qui permit à Röntgen (1896) de les découvrir, a été le tube de Crookes. C'est un tube contenant un gaz à très basse pression (1/100 mm de mercure) dans lequel on fait passer une décharge entre deux électrodes froides: les électrons sont arrachés à la cathode par l'impact d'ions positifs. Ces tubes à gaz n'ont maintenant plus d'applications pratiques.

Aujourd'hui, la seule méthode pratique pour obtenir un rayonnement X intense consiste à envoyer sous une différence de potentiel  $V$  un faisceau d'électrons sur une surface métallique appelée anticathode ou anode, dans une enceinte sous vide.

Tous les tubes à rayons X actuels sont des tubes Coolidge (1913), dans lesquels la source d'électrons est un filament de tungstène incandescent. Ces tubes comportent, dans une enceinte parfaitement vidée, deux électrodes entre lesquelles on peut établir une forte différence de potentiel. La cathode est un filament de tungstène chauffé par une source de courant auxiliaire à quelques volts et qui émet des électrons par effet ionique avec une intensité qui est fonction de l'intensité du courant de chauffage. Ces électrons accélérés par le champ électrique viennent frapper l'anticathode, qui réémet un rayonnement X, avec un rendement très faible (1 à 2 % d'énergie photonique X et 98 % de chaleur, d'où la nécessité de refroidir, par des courants d'eau, les tubes de rayons X). Les rayonnements X sortent du tube par une ou plusieurs fenêtres, fermées soit par des verres spéciaux, soit par une feuille de métal léger (Al, Li,...) peu absorbant aux rayons X.



**Figure II.1 : Schéma d'un tube à rayons X. [8]**

En réglant le courant de chauffage du filament, on fait varier sa température, donc le nombre d'électrons émis. Il est ainsi possible de régler l'intensité débitée indépendamment de la tension aux

bornes du tube. Cette possibilité et la grande régularité du fonctionnement ont fait adopter le tube Coolidge.

Deux types de tubes sont employés: le tube scellé et le tube métallique démontable. Le tube scellé est le plus répandu. Il dérive directement du tube classique de radiographie et son emploi en cristallographie impose quelques modifications. Le tube démontable, avec pompes, a des applications particulièrement intéressantes.

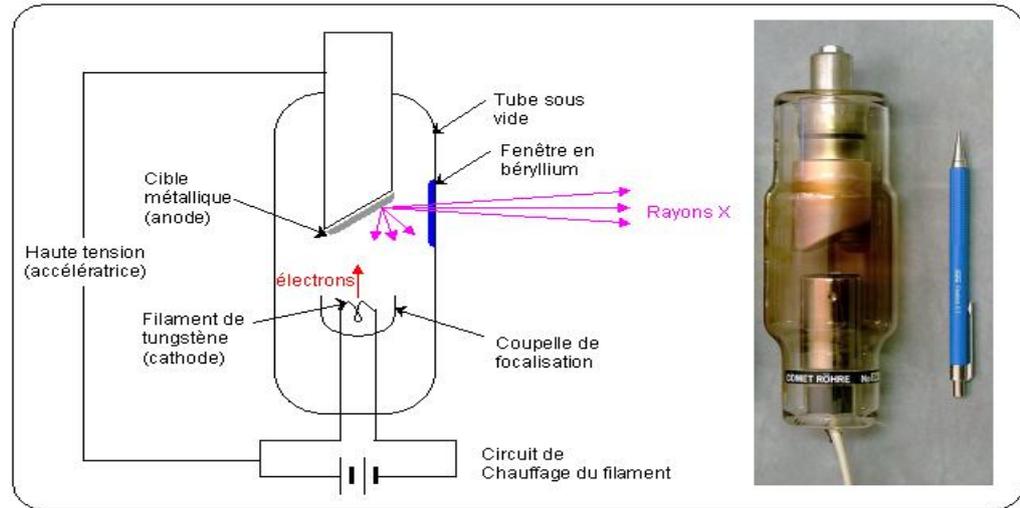


Figure II.2 : Tube de Coolidge. [5]

### I.2.1 Tube Coolidge scellé

A une ampoule de verre sont soudées, d'une part, la cathode et, d'autre part, l'anticathode; ces scelllements verre-métal (cuivre, acier au chrome...) sont une partie essentielle de la technique de fabrication. A la cathode, deux fils soudés dans le verre permettent de réunir le filament au circuit extérieur de chauffage. La spirale de tungstène est entourée d'une pièce métallique, la cupule de concentration, dont l'objet est de diriger les électrons émis par le filament sur une petite surface de l'anticathode. Celle-ci est une pièce de cuivre refroidie par un courant d'eau (ou d'air dans certains tubes). Une pastille du métal dont on veut utiliser la raie  $K\alpha$  caractéristique est soudée à la masse de cuivre.

Ainsi, un tube scellé, avec une anticathode donnée et inamovible, ne peut servir, si on l'emploie comme source monochromatique, que pour une longueur d'onde donnée. De plus, la cathode n'est pas réglable en position, ce qui nuit à l'intensité du faisceau produit.

Les anticathodes usuelles sont en cuivre, molybdène, fer, cobalt, chrome, car ces métaux sont bons conducteurs et possèdent un point de fusion élevé (donc résistent à la chaleur amenée par les électrons). On emploie aussi un tube à anticathode de tungstène pour avoir un rayonnement à spectre continu. Mais les tubes scellés se prêtent mal à l'émission de faisceaux intenses: en effet on

ne doit pas pousser leur régime sous peine de détériorer l'anticathode, ce qui, contrairement à ce qui se passe pour les tubes démontables, amène la mise au rebut immédiate du tube, l'anticathode étant fixée.

Le faisceau de rayons X sort du tube par une ou plusieurs fenêtres, dont la fabrication est un point délicat du tube à rayons X adapté aux besoins de la cristallographie; en effet, ces fenêtres doivent être absolument étanches et assez transparentes pour ne pas réduire exagérément l'intensité des radiations des longueurs d'onde moyennes utilisées en cristallographie. Le verre ordinaire utilisé sur les tubes de radiographie ne peut pas convenir pour les radiations telles que Cr  $K\alpha$  et même Cu  $K\alpha$ . Actuellement, on se sert surtout des fenêtres en béryllium d'absorption très faible, ou de feuilles de mica très minces, protégées par une couche de béryllium, et néanmoins assez robustes pour supporter la pression atmosphérique.

### **I.2.2 Qualité requises d'un tube scellé**

- Pureté du rayonnement

Le spectre d'émission d'un tube ne doit comprendre comme raies que les raies caractéristiques du métal utilisé comme anticathode. Celle-ci doit donc être constituée par un métal très pur et ne doit pas être souillée de dépôts superficiels métalliques (tungstène émis par le filament...), sous peine d'émettre des raies parasites, voire même absorber le rayonnement utile (ex le tungstène). La vitesse de contamination de l'anticathode peut varier beaucoup suivant le degré de vide du tube. Bien souvent, c'est le facteur qui limite la durée pendant laquelle le tube est utilisable.

- Forme et dimension du foyer

La principale qualité d'un tube est souvent la puissance du faisceau émis, qui est cependant limitée par la puissance maximale on peut supporter sans dommage l'anticathode. Les conditions de refroidissement ne peuvent pas être beaucoup modifiées, mais le paramètre important est la constitution du foyer du tube, i.e. de l'aire où les électrons viennent frapper: ce qui compte, c'est la puissance reçue par la partie du foyer qui est active dans le montage. En général, le foyer réel a une surface plus grande qu'il n'est nécessaire. La valeur du tube dépend donc de cette surface et de la répartition de la charge électronique sur le foyer, qui doit être aussi uniforme que possible.

Dans un tube scellé, les dimensions du foyer dépendent de l'angle d'émergence du faisceau avec le plan de l'anticathode: plus l'angle est petit, plus l'intensité du faisceau sera grande. Mais on est limité pratiquement par les rugosités de l'anticathode qui absorberaient un rayonnement trop rasant. Ainsi, l'angle d'émergence est meilleur pour une surface très bien polie que pour une surface rugueuse: dans le premier cas, on peut descendre jusqu'à  $1,5^\circ$  alors que dans des montages courants, on adopte généralement une émergence de  $4$  à  $6^\circ$ .

Le meilleur tube est donc celui qui a un foyer juste de la surface requise par l'expérience et sur lequel les électrons sont répartis uniformément. Cependant on constate que la forme du foyer peut se détériorer avec le vieillissement du tube.

### **I.2.3 Tube Coolidge démontable**

Les éléments du tube Coolidge peuvent être placés dans une enceinte non scellée et vidée par un système de pompe; il peut fonctionner, exactement comme le tube Coolidge scellé, dès que les pompes ont établi un vide suffisant ( $10^{-5}$  mm Hg).

Les tubes démontables permettent les changements de cathode et une marche avec des anticathodes interchangeables: un seul tube est donc équivalent à une série de tubes scellés à anticathodes variées. Ils peuvent ainsi servir pour toute une gamme de radiations Ka, et donnent une puissance plus élevée, parce qu'on peut pousser le tube à sa limite sans craindre des dommages irréparables. De plus, on peut utiliser avec des tubes démontables des feuilles très minces pour les fenêtres qui ne sont ni assez étanches et résistantes pour le tube scellé. Enfin, les tubes démontables sont d'un emploi plus souple et permettent d'adapter la source de rayons X à des montages particuliers.

### **I.2.4. Tubes à anticathode tournante**

Pour augmenter la puissance des tubes à rayons X, il faut améliorer l'évacuation de la chaleur hors du foyer du tube afin d'éviter les détériorations de l'anticathode. Une solution consiste à utiliser une anticathode mobile de façon que le foyer, fixe dans l'espace, décrive une couronne sur le métal; ainsi la chaleur à dissiper se trouve répartie sur une large surface. La théorie et l'expérience montrent que la vitesse de déplacement du foyer a intérêt à être élevée. Pour un foyer de taille normale (1 mm<sup>2</sup>), le gain de puissance est de l'ordre de 8; on constate que l'anticathode, après un usage prolongé, présente une surface craquelée, comme si le métal, sans fondre, se détériorait par suite de la fatigue thermique provoquée par les oscillations rapides de température. Cet effet ne permet pas d'atteindre les puissances théoriques qui correspondraient au début de fusion du métal.

### **I.2.5 Tubes à foyer fin**

Dans de nombreux appareils de radiocristallographie, l'efficacité du montage est fonction non pas de la puissance totale émise par le tube mais de la puissance émise par unité de surface de l'anticathode, c'est-à-dire de la charge spécifique du foyer. Or on peut accroître la brillance d'un foyer en diminuant sa taille. En effet, plus le foyer est petit, plus l'évacuation de la chaleur est effective et la charge spécifique de l'anticathode peut être accrue. Cependant, pour bénéficier des hautes brillances possibles avec les très petits foyers, il faut pouvoir concentrer l'énergie suffisante dans le faisceau d'électrons. Il y a donc deux phénomènes qui limitent la brillance possible du foyer:

thermiquement, il y a une charge spécifique maximale que l'anticathode peut supporter sans dommage; électroniquement, la charge spécifique maximale est déterminée par la source d'électrons utilisée.

Pour réaliser des tubes à foyer fin, qui permettent de concentrer les électrons émis par la cathode sur la surface voulue, les dispositifs sont plus ou moins compliqués: cupule de concentration (la concentration dépend de l'enfoncement du filament et de la forme de la cupule, et détermine le trajet des électrons); cupule avec potentiel auxiliaire (différence de potentiel entre la cupule et le filament); optique électronique (lentilles électroniques qui donnent une image diminuée de la surface de concentration des électrons issus du canon et isolent le foyer et, à l'inverse, le filament de toute contamination).

### **I.2.6. Tubes à gaz**

Dans le tube à gaz, la cathode est une simple pièce d'aluminium d'où les électrons sont arrachés par l'impact des ions positifs produits dans la décharge. Pour que celle-ci se maintienne stable, la pression dans le tube doit être de l'ordre de 1/100 mm Hg; de plus la distance entre cathode et anticathode doit se tenir dans certaines limites et une forme concave de la surface de la cathode produit la concentration des électrons sur un foyer de dimensions restreintes. La cathode se détériore sous l'action de la décharge et doit être remplacée après une centaine d'heures. Un bon tube à gaz peut constituer une excellente source de rayons X. Avec une forme convenable de la cathode, on obtient aisément de petits foyers (au-dessous de 1 mm). La surface de l'anticathode n'est pas contaminée par du tungstène comme dans les tubes Coolidge. Enfin, avec une bobine d'induction comme générateur, le rendement du tube pour les raies caractéristiques est très bon, probablement à cause des fortes valeurs instantanées que la tension atteint à chaque décharge.

### **I.3. Les générateurs électriques**

Les tensions utilisées en cristallographie varient entre 20 et 60 kV. Un tube scellé consomme environ 20 à 30 mA, un tube à anticathode tournante peut consommer jusqu'à 100-200 mA, et un tube à foyer fin n'exige que 1 mA.

Les différents types de générateurs se distinguent par la nature de la tension appliquée à la cathode. En principe elle doit être continue, puisque le tube ne fonctionne comme une source de rayons X que si le potentiel de la cathode est négatif; mais un tube peut être alimenté par un générateur de courant alternatif, aucun courant ne passant pendant la demi-période où la cathode est positive. Le tube est dit "autoredresseur", c'est-à-dire qu'il fonctionne comme une valve. Ceci exige que le refroidissement de l'anticathode soit assez bon pour que le foyer ne devienne pas une source d'émission thermoionique. On peut d'ailleurs, en intercalant un kénotron entre le générateur et le tube, protéger celui-ci contre l'onde inverse pour éviter les accidents. Dans les générateurs

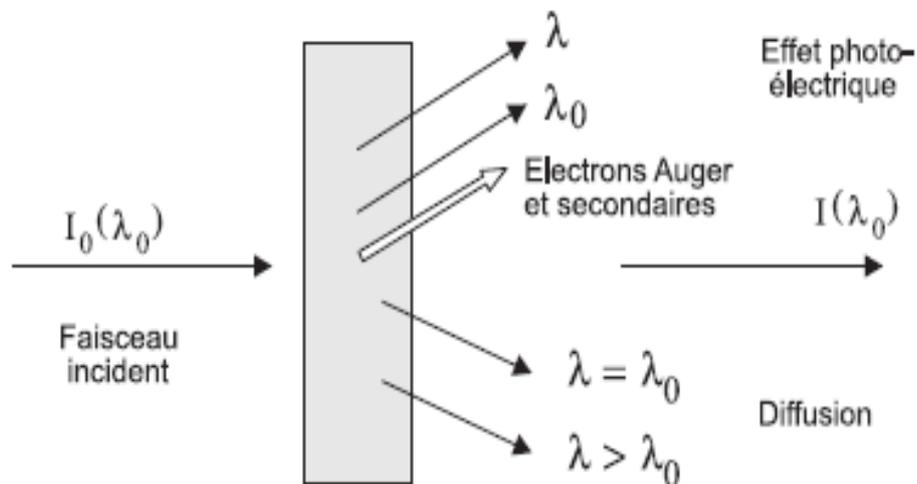
modernes à tension redressée, les kénotrons sont remplacés par des redresseurs secs, par exemple au silicium ou au sélénium, ce qui réduit la complication des dispositifs nécessaires au chauffage des filaments des kénotrons, et l'encombrement total.

En général, l'utilisation d'un générateur à courant continu est plus avantageuse, mais l'accroissement du rendement du tube est faible, si le tube fonctionne à une tension élevée par rapport à la tension d'excitation de la radiation K. Avec un générateur alternatif, le filament doit être plus chauffé pour obtenir la puissance maximale, par conséquent la vie du tube est diminuée pour les tubes scellés, mais c'est sans importance pour les tubes démontables.

Certains générateurs utilisent des dispositifs de sécurité qui protègent l'installation contre les accidents: interrupteurs arrêtant le générateur dès que la circulation d'eau dans l'anticathode est arrêtée, si le courant sort de certaines limites (décharge ou rupture du filament). [12]

## II. Absorption des rayons X

L'absorption totale résulte de deux phénomènes : la diffusion et l'effet photoélectrique. La première cause d'absorption produit des effets à peu près négligeables vis-à-vis de la seconde. Elle résulte de la diffusion cohérente donc sans changement de longueur d'onde (diffusion Thomson) et de la diffusion incohérente (diffusion Compton).



**Figure II.3 : Absorption des rayons X. [13]**

### II.1.Coefficient d'absorption

Soit un faisceau monochromatique de section unité qui traverse un écran homogène. Il perd une énergie  $dI$  proportionnelle à la masse de l'écran par unité de surface ( $dp$ ) et à l'intensité incidente ( $I$ ) :

$$dI = -\mu \cdot I \cdot dp \dots (II.2)$$

$\mu$  est le coefficient d'absorption massique de l'écran. Par intégration on tire :

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\mu\rho x} \dots (\text{II.3})$$

( $x$  est l'épaisseur de l'écran,  $\rho$  est sa masse volumique.)

## II.2 Variations du coefficient d'absorption

Le coefficient d'absorption massique est fonction du numéro atomique de l'élément et de la longueur d'onde.

### a) Variation avec la longueur d'onde

La courbe de variation de  $\mu$  avec la longueur d'onde présente des discontinuités qui s'interprètent par l'effet photoélectrique, c'est-à-dire l'absorption du photon par l'atome avec expulsion d'un électron. Il y a émission d'un rayonnement secondaire dit de « fluorescence » et éventuellement d'électrons Auger et secondaires. Pour qu'une couche soit ionisée, il faut que l'énergie  $h \cdot \nu$  du photon primaire soit supérieure à l'énergie de liaison de l'électron. Une couche donnée, par exemple la couche K, ne sera ionisée que par des radiations de fréquence  $\nu$  supérieure à  $\nu_K$  telle que :

$$h \cdot \nu_K = W_K = h \cdot c / \lambda_K \dots (\text{II.4})$$

La longueur d'onde doit être inférieure à :

$$\lambda_K (\text{\AA}) = \frac{h \cdot c}{W_K} = \frac{h \cdot c}{e \cdot V_K} = \frac{12394}{V_K(\text{volts})} \dots (\text{II.5})$$

Dès que  $\lambda$  est inférieur à  $\lambda_K$ , la couche K est ionisée et l'absorption par cette couche est maximale, elle décroît ensuite avec  $\lambda$ . Le même phénomène se produit avec les couches L mais l'amplitude relative des discontinuités est plus faible. Dans les domaines séparant les zones de discontinuité, le coefficient d'absorption d'un corps simple varie sensiblement comme  $C \cdot Z^3 \cdot \lambda^3$  (Loi de Bragg-Pierce).

### b) Variation avec la nature de l'élément

L'absorption croît avec le numéro atomique de l'élément. Les éléments légers sont peu absorbants alors que les éléments lourds le sont beaucoup. L'accroissement de  $\mu$  avec  $Z$  n'est pas continu et présente des discontinuités qui ont la même origine que les précédentes.

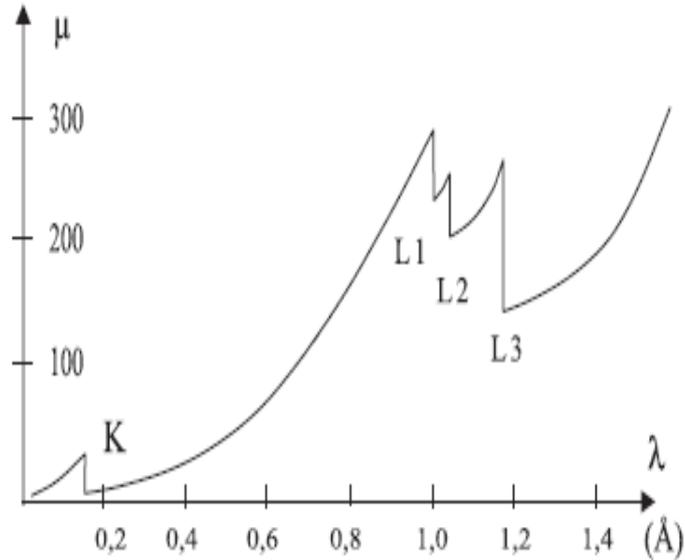


Figure II.4 : Variation du coefficient  $\mu$  pour un écran de tungstène [13]

### II.3. Applications

#### a) Fenêtres et écrans

Les problèmes d'absorption conditionnent le choix des matériaux utilisés dans les études radiocristallographiques. Les fenêtres des tubes et des détecteurs sont constituées par des matériaux peu absorbants donc ayant des petits numéros atomiques.

Comme la tenue au vide des matériaux organiques est insuffisante, le béryllium, malgré sa mise en œuvre difficile, reste le matériau principal pour cet usage. Les verres classiques absorbent beaucoup aussi utilise-t-on des verres spéciaux (verre de Lindemann) comme récipients pour les échantillons. À l'opposé le plomb est le matériau privilégié pour la réalisation des écrans soit sous forme de feuilles de métal soit sous forme de verres au plomb.

#### b) Filtres

Un écran, dont la discontinuité est  $\lambda_K$ , absorbe fortement les radiations de longueurs d'onde plus courtes que  $\lambda_K$ .

Le doublet  $K\alpha$  est accompagné par la raie  $K\beta$  dont l'intensité relative est assez importante.

Les phénomènes de diffraction dus à la radiation  $K\beta$  se superposent à ceux dus à la radiation  $K\alpha$  et compliquent l'interprétation des diagrammes. Comme la raie  $K\beta$  a une longueur d'onde plus faible que la raie  $K\alpha$ , on peut trouver un filtre qui absorbe beaucoup la raie  $K\beta$  et peu la raie  $K\alpha$ . Pour constituer le filtre, il faut prendre un élément dont la discontinuité K s'intercale entre les deux raies. Si un tel filtre permet d'éliminer la raie  $K\beta$ , il ne permet ni l'élimination du fond continu, ni la séparation des raies  $K_{\alpha 1}$  et  $K_{\alpha 2}$ .

Le tableau II.1 indique la nature des filtres utilisés avec les anticathodes les plus communes pour éliminer la raie  $K\beta$ . Les épaisseurs ont été calculées pour obtenir un rapport entre les intensités des raies  $K\beta$  et  $K\alpha$  égal à 1/100. On constate que ce filtrage diminue l'intensité incidente d'un facteur voisin de 2. [13]

**Tableau II.1 Filtres pour les anticathodes usuelles**

Type d'anticathode	$K_\alpha$ A	Filtre		% Transmission $K_\alpha$	% Transmission $K_\beta$
		Nature	Epaisseur ( $\mu\text{m}$ )		
Cr	2.291	V	11	58	3
Fe	1.937	Mn	11	59	3
Co	1.791	Fe	12	57	3
Cu	1.542	Ni	15	52	2
Mo	0.710	Zr	81	44	1

### III. Détection des rayons X

#### III.1. Les écrans fluorescents

Les rayons X, invisibles à l'œil, peuvent être transformés en radiations visibles en rendant fluorescentes. Certaines substances comme le platinocyanure de baryum, le sulfure de zinc... La lumière émise par un écran soumis à l'action des rayons X est d'autant plus intense que l'intensité du faisceau est importante. De tels écrans sont utilisés pour la localisation des faisceaux RX lors des réglages. [14]

#### III.2. Les films photographiques

Les films photographiques ont longtemps été utilisés pour la détermination précise de la position et de l'intensité des raies dans les diagrammes de diffraction. Les mesures d'intensité sur les films sont maintenant abandonnées au profit d'autres techniques plus précises. Les émulsions photographiques utilisées sont des émulsions à gros grains de bromure d'argent.

Actuellement l'usage des films est surtout réservé aux techniques qui ne nécessitent pas la mesure de l'intensité des taches de diffraction. Pour les monocristaux on leur préfère l'utilisation de détecteurs bidimensionnels plus récents.

### III.3. Les détecteurs ponctuels

#### III.3.1. Les compteurs à gaz

##### a- le compteur Geiger-Muller

Quand un photon X interagit avec un atome d'un gaz inerte (par exemple argon, krypton, xénon) il peut ioniser cet atome aux niveaux externes, en donnant une paire "ion positif-électron". L'énergie nécessaire étant de l'ordre de 20 à 30 eV (ex.: 26,4 eV pour l'argon), un photon X de quelques KeV (8,05 pour Cu-K $\alpha$ ) est donc capable de créer plusieurs centaines de paires d'ions dans le milieu gazeux. Le compteur Geiger-Muller (G.M.) est constitué par un tube métallique mis à la masse et traversé par un fil (anode) porté à un potentiel "V" de l'ordre de 1500 à 2000V (Fig. II.4).

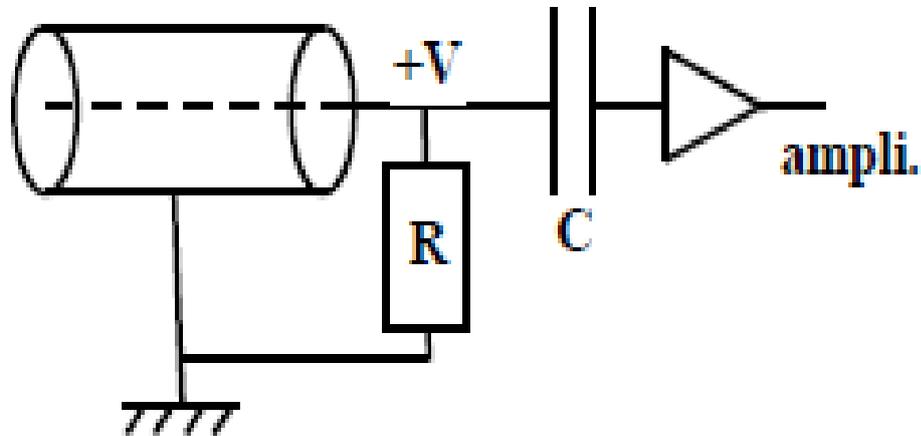


Figure II.5: Schéma de principe du tube Geiger-Muller.[14]

Le tube, rempli de gaz inertes, possède une fenêtre perméable aux rayons X. Les électrons produits par l'ionisation du gaz contenu dans le tube sont attirés par l'anode et les ions positifs par la paroi externe. Les électrons sont accélérés par le champ électrique qui règne au voisinage de l'anode et peuvent, par collisions, ioniser les atomes neutres rencontrés. Avec cet "effet d'avalanche" les électrons qui arrivent sur l'anode provoquent une diminution de son potentiel, et l'impulsion ainsi créée est amplifiée, mise en forme, et transmise à un compteur.

Le phénomène d'ionisation qui conduit à la "décharge" se produit pendant un intervalle de temps non négligeable (temps mort) et si un nouveau photon pénètre dans le tube pendant cette période, il n'est pas détecté. Il faut utiliser des mélanges gazeux qui donnent des durées de "temps morts" les plus faibles possibles. Si le temps d'arrivée des photons est grand par rapport à ce "temps mort", le nombre d'impulsions détectées par le compteur est proportionnel au nombre de photons X. Cette zone s'étend jusqu'à des taux de comptage de  $10^3$  coups.  $s^{-1}$ . Pour les intensités plus importantes, la réponse du compteur n'est plus linéaire (saturation).

### **b- le compteur proportionnel**

Avec un potentiel électrique plus faible ("V" entre 600 à 1100V) il n'y a plus le "phénomène d'avalanche".

La durée du temps mort est beaucoup plus faible et on peut mesurer des intensités X plus élevées avec une linéarité conservée jusqu'à des taux de comptage de  $10^4 - 10^5$  coups  $s^{-1}$ . Il faut amplifier plus mais l'amplitude de l'impulsion de tension à la sortie du tube est strictement proportionnelle à l'énergie du photon incident. On peut donc ne transmettre vers l'échelle de comptage que les impulsions qui correspondent aux photons d'énergie comprise entre les limites souhaitées. On réalise ainsi un "discriminateur d'énergie". Le rapport signal/bruit est amélioré de façon importante par élimination du fond continu et de la fluorescence de l'échantillon. Par contre, pour la radiation Cu- $K_{\alpha}$  cette résolution est d'environ 18% (1450eV), ce qui est encore insuffisant pour séparer les raies  $K_{\alpha}$  (8040eV) et  $K_{\beta}$  (8900eV).

### **III.3.2. Les détecteurs solides**

#### **a- le détecteur à scintillations**

Dans ce détecteur, la conversion de l'énergie du photon en énergie électrique est obtenue en deux étapes : le photon X est d'abord transformé en un photon visible (phosphorescence avec en général un cristal d'iodure de sodium dopé au thallium qui réémet vers 0,41 $\mu$ m), puis l'énergie du photon visible est transformée en énergie électrique par un photomultiplicateur. Pour ce type de détecteur le temps mort est très réduit et la réponse en intensité pratiquement linéaire, mais la résolution en énergie est inférieure à celle du compteur proportionnel : 45% (3600eV) pour la radiation Cu- $K_{\alpha}$ .

#### **b- le détecteur à semi conducteur**

On réalise une jonction p-n entre un semi-conducteur (le silicium pour des énergies jusqu'à 30KeV – le germanium pour les plus grandes énergies) et un élément donneur d'électrons, le lithium. Les photons X et les photoélectrons provoquent l'excitation d'électrons des atomes "Si" de la bande de valence vers la bande de conduction, créant ainsi des paires électron-trou semblables aux paires électron-ion de la chambre d'ionisation à gaz. Les charges produites ne sont pas multipliées et il faut donc un système de préamplification à gain élevé. Pour un bon rapport signal/bruit l'ensemble est refroidi à l'aide d'un cryostat à azote liquide.

### **III.4. Les détecteurs "linéaires" ou "monodimensionnels"**

#### **III.4.1. Les "véritables monodimensionnels"**

Ils permettent la visualisation directe de  $I=f(x)$  : l'intensité I est mesurée par un compteur proportionnel à flux gazeux. L'anode est une lame métallique et la cathode est constituée de bandes métalliques qui jouent le rôle d'autant de détecteurs de localisation propres. La résolution du

détecteur dépend de l'espacement de ces bandes. La position "x" sur le fil d'anode est déduite des différences de temps de montée des signaux collectés aux extrémités de l'anode.

### III.4.2. Les linéaires "pseudo-ponctuels"

Ces dernières années ont vu l'apparition de "détecteurs poudres" dits "super-rapides" : "XCelerator" chez PANalytical, "LynxEye" chez Bruker... Il s'agit en fait de détecteurs solides linéaires qui concilient une résolution comparable à celle des détecteurs proportionnels avec un bien plus grande rapidité de détection (temps d'acquisition des données divisé par un facteur de plusieurs dizaines). Avec l'utilisation de "bandes de silicium semi-conducteur", ces détecteurs linéaires de plusieurs millimètres sont équivalents à plusieurs dizaines de détecteurs ponctuels. Protégés par des brevets, ils équipent de nos jours beaucoup des nouveaux "appareillages poudres".

### III.5. Les détecteurs bidimensionnels

Des détecteurs bidimensionnels sont désormais utilisés pour les études radiocristallographiques de monocristaux. Deux systèmes se sont développés ces dernières années :

#### – le système "Imaging plate" (type plaque photographique)

Une plaque sensible (exemple : brevet "Fuji Imaging plate") emmagasine l'image latente de diffraction X. Cette image est ensuite analysée par un faisceau Laser (ex: laser He-Ne). L'intensité de photoluminescence ainsi obtenue envoyée sur photomultiplicateur est proportionnelle au nombre de photons X absorbés.

#### – le système "CCD" (Charge Coupled Device)

L'image de diffraction X est récupérée sur un écran phosphorescent (ex:  $Gd_2O_2S$ ) qui convertit les photons X incidents en "photons optiques". Ces photons sont transférés par fibres optiques à la "plaque CCD" (plaque de cellules de silicium jointives en "nids d'abeilles" de quelques cm) où ils sont convertis en électrons (environ 350000 électrons par cellule). Le nombre de ces "électrons emmagasinés" est proportionnel à l'intensité X incidente. Pour un fonctionnement optimal le détecteur CCD a besoin d'être refroidi. Citons par exemple le détecteur du "Kappa-CCD" de BRUKER qui fonctionne à  $-60^\circ C$  : amené à  $0^\circ C$  par réfrigération classique, puis à  $-60^\circ C$  par succession de 4 étages de réfrigérant à effet Peltier. [14]

## I. Diffraction des rayons X

### I.1. Phénomène de diffraction

On peut représenter les rayons X soit par leurs directions de propagation, soit par des surfaces également déphasées par rapport à la source : les surfaces d'onde. Dans l'air et pour une source ponctuelle ces surfaces sont des sphères centrées sur la source. Lors qu'on s'éloigne suffisamment de la source les sphères se confondent avec des plans orthogonaux à la direction de propagation : les plans d'onde.

Parmi les interactions des rayons X avec la matière nous avons signalé l'importance de la diffusion cohérente. L'origine de ce phénomène est la suivante :

- le champ électromagnétique des rayons X incidents fait vibrer les électrons des atomes du cristal.
- chaque atome devient alors une source de rayons de même longueur d'onde que les rayons X incidents.

L'intensité diffusée par un atome est infiniment petite comparée à l'intensité incident. De plus elle est dirigée dans toutes les directions à partir de la source ponctuelle qu'est l'atome.

Du fait que tous les atomes diffusent un rayonnement de même longueur d'onde, nous nous trouvons en présence d'un nombre pratiquement infini de sources cohérentes, les interférences qui sont par conséquent prévisible, peuvent conduire dans certaines directions, par addition, à un rayonnement suffisamment intense pour être observé. Ce phénomène de composition des ondes diffusées est appelé **diffraction**. La diffraction est une propriété caractéristique des ondes électromagnétiques. La lumière, par exemple, conduit à des figures de diffraction lorsqu'elle traverse un réseau de fentes régulièrement espacées. A un rayonnement diffracté contribuent tous les atomes du réseau. On parle couramment de « rayonnement diffracté par un atome », pour désigner la contribution d'un atome à la diffraction. [6]

### I.2 les conditions de diffraction

#### I.2.1 Equations de Laue

Elles permettent de déterminer les directions de diffraction. Appelons  $\alpha_0$  l'angle de la rangée considérée et des rayons X incidents. Dans une direction de diffraction formant l'angle  $\alpha$  avec la rangée, la différence marche de 2 rayons diffusés par 2 atomes consécutifs  $A_1$  et  $A_2$  s'écrit (figure III.1)

$$\Delta = A_1 H_2 - A_2 H_1 \dots (\text{III.1})$$

(En dehors de cette portion de trajet les rayons sont parallèles)

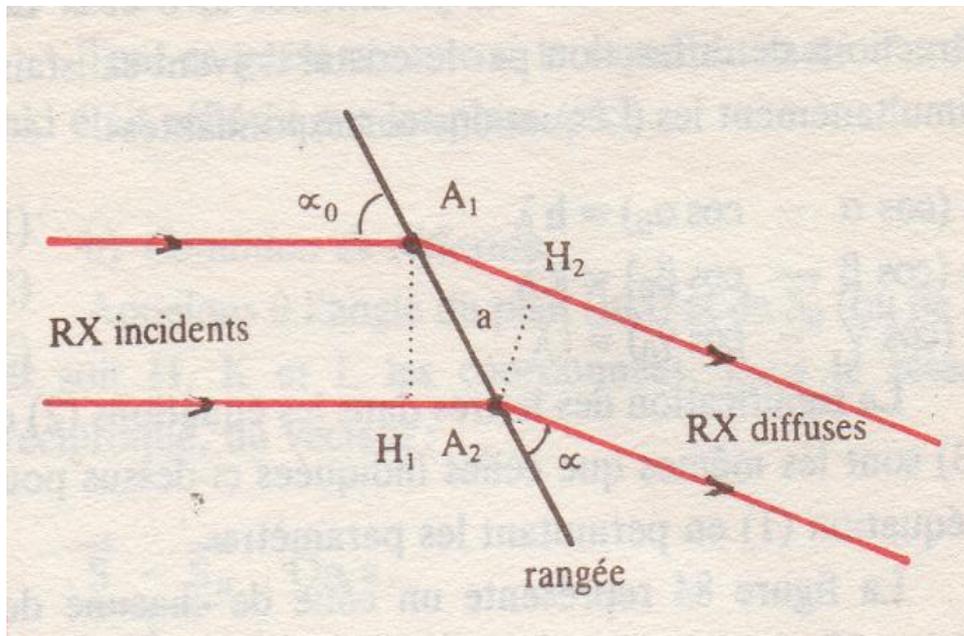
Soit, en posant :

$$A_1 A_2 = a \text{ (Période de rangée),}$$

$$\Delta = a(\cos \alpha - \cos \alpha_0) = h \lambda \dots (\text{III.3})$$

Cette différence de marche est un nombre entier de longueur d'onde [6] :

$$a(\cos \alpha - \cos \alpha_0) = h \lambda \dots (\text{III.4})$$

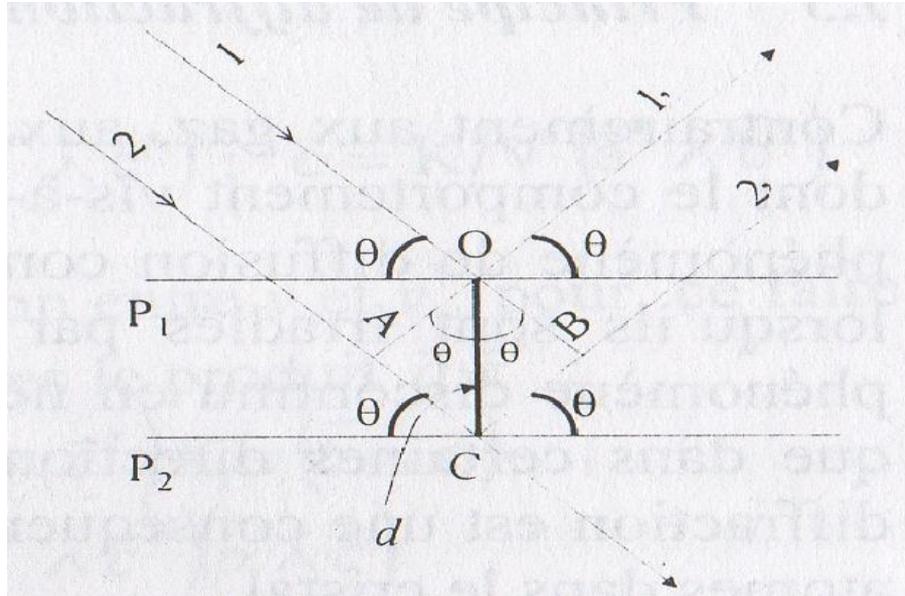


**Figure III.1: Calcul de différence de marche.[6]**

## I.2.2 loi de Bragg

Les électrons, sous l'action du champ électrique de l'onde électromagnétique incidente, sont mis en vibration et se comportent comme étant des oscillateurs, ils émettent ainsi un rayonnement de même longueur d'onde dans l'espace environnant, les ondes diffusées donnent, par interférences, des pics de diffraction dans des directions bien déterminées.

Considérons deux plans réticulaires parallèles entre  $P_1$  et  $P_2$ ,  $d$  la distance minimale entre ces deux plans et  $\theta$  l'angle d'incidence. Les électrons supposés en  $O$  et  $C$  (figure III.2), sous l'action du champ électromagnétique oscillant  $E_0 \cos 2\pi\omega t$ , vont se mettre à vibrer.



**Figure III.2 : Loi de Bragg.[15]**

Selon la théorie électromagnétique tout dipôle oscillant se comporte comme une source d'ondes électromagnétique ; en d'autres termes le faisceau incident va être diffusé par le milieu dans toutes les directions de l'espace sans changement de fréquence.[15]

Pour la direction particulière où  $1'$  et  $2'$  émergent avec l'angle  $\theta$ , on aura un maximum d'intensité si les ondes sont en phase, évaluons la différence de marche entre  $1$ ,  $1'$  et  $2$ ,  $2'$

$$AC + AB = 2AC \dots (III.5)$$

On aura un maximum si la différence de marche est égale à un entier de longueur d'onde  $\lambda$ .

$$\text{Soit :} \quad 2AC = n \cdot \lambda \dots (III.6)$$

$$\text{Et} \quad \frac{AC}{d} = \sin \theta \dots (III.7)$$

$$\text{Ou encore} \quad 2 \cdot d \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda \text{ « loi de Bragg »} \dots (III.8)$$

Par rapport au faisceau incident, le faisceau diffracté fait un angle  $2\theta$  et le plans en positions de réflexion est bissecteur de l'angle entre le faisceau incident et celui diffracté. [15]

### **I.2.3 Condition géométrique de diffraction : Sphère D'Ewald**

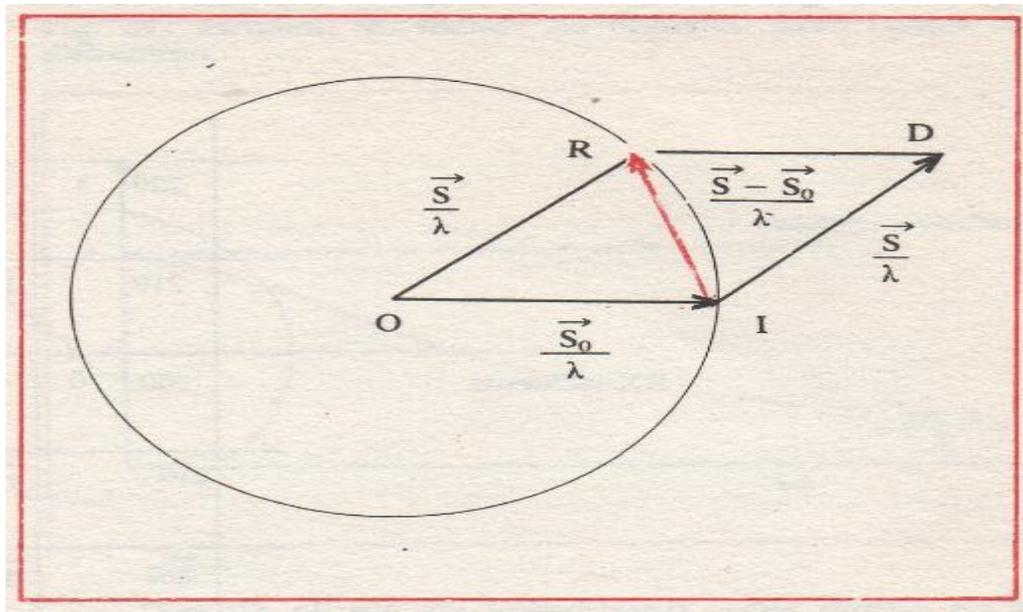
Une construction géométrique simple permet de prévoir pour un rayon incident donné (repéré par  $S_0$ ) la direction du rayon diffracté (repérée par  $S$ ) et les ordres  $h$ ,  $k$  et  $l$  correspondants.

Considérons une sphère de rayon  $1/\lambda$  (figure III.3). A partir de son centre  $O$  on porte :

$$\frac{S_0}{\lambda} = OI \text{ Et } \frac{S}{\lambda} = OR \dots (\text{III.9})$$

Le vecteur  $S - S_0 / \lambda$  est la corde  $IR$ .

$S_0$  étant donné, on dispose en l'origine du réseau réciproque du cristal étudié, et on amène un nœud  $R$  de ce réseau (de coordonnées  $h$ ,  $k$  et  $l$ ) à la surface de la sphère. La direction de diffraction d'ordres  $h$ ,  $k$  et  $l$  est donnée par  $OR$ .



**Figure III.3: Sphère d'Ewald.[6]**

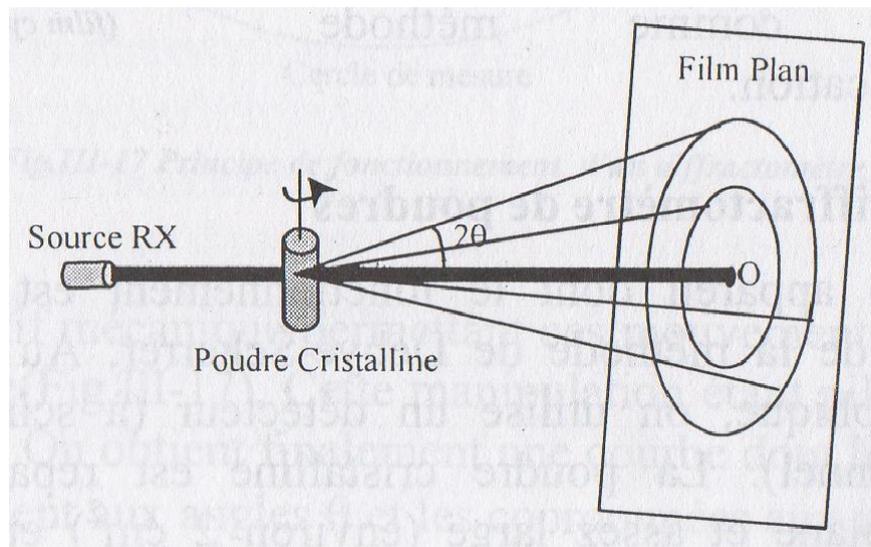
Cette sphère qui permet la construction du rayon diffracté, est appelée sphère d'Ewald. Il est indispensable de disposer l'origine du réseau réciproque en  $I$  par contre le réseau direct (le cristal) peut être repéré par une origine située en n'importe quelle point du rayon incident. Cette origine on la place quelque fois en  $O$  (le rayon diffracté est alors  $OR$  lui-même) et quelquefois en  $I$  (le rayon diffracté alors  $ID$ ). [6]

#### **I.2.4. Méthode de Debye-Scherrer**

C'est la méthode qui est présentée le plus fréquemment dans l'utilisation de la radiocristallographie comme méthode d'analyse. Nous supposons pour, le moment que la poudre cristalline est constituée de cristaux très petits, ce qui nous permettra d'appliquer à chacun la loi de Bragg comme s'il s'agissait de cristal parfait.

L'orientation des microcristaux par rapport au faisceau incident est aléatoire. Les rayons X arrivent sur la poudre et trouvent toujours un certain nombre de familles de plans (hkl) faisant un angle  $\theta$  avec le faisceau incident et vérifiant ainsi la relation de diffraction de Bragg. Chacune de ces familles (hkl) peut occuper une infinité de position autour de l'axe passant par la direction d'incidence.[15]

Les rayons X diffractés, qui font un angle  $2\theta$  avec le faisceau incident occupent également une infinité de positions autour de la même direction d'incidence. Ces rayons diffractés se trouvent donc sur un cône de demi-angle au sommet égal à  $2\theta$ . (Figure III.4).



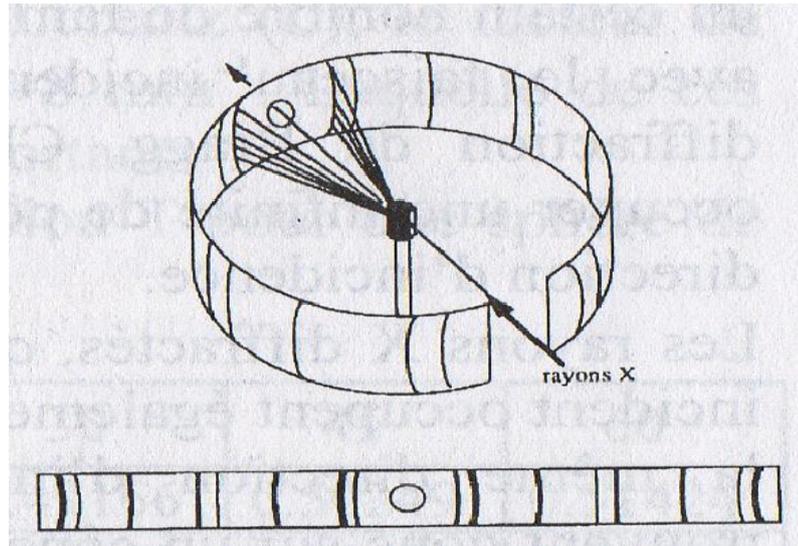
**Figure III.4 : Diffraction des rayons X par une poudre. [15]**

En conséquence, les traces de diffraction sur la surface plane du film se répartissent sur des cercles concentriques dont le rayon  $R$  dépend directement de l'angle de diffraction de Bragg. Le film plan présente l'inconvénient comme dans le cas de la méthode du cristal tournant de ne pas recueillir les rayons provenant des plans dont l'angle  $2\theta$  est proche de  $90^\circ$ .

A ce effet, on introduit un film cylindrique centré sur le cristal. (Figure III.5)

Le diamètre  $2l$  d'un anneau est donné, pour une chambre de rayon  $R$ , par la formule :

$$2l = 4R\theta \dots \text{(III.10)}$$



**Figure III.5: Méthode de Debye-Scherrer. [15]**

Connaissant la longueur d'onde de la radiation monochromatique utilisée, on remonte aux valeurs des différents intervalles réticulaires.

Il est à noter que pour un réseau cristallin donné, nous obtenons un spectre de diffraction unique. Par conséquent, cette technique est utilisée comme méthode d'identification. [15]

## **II. Exemples d'utilisation des rayons X dans la recherche scientifique :**

### **II.1. Caractérisation des surfaces et des matériaux stratifiés par rayons X**

Dans différents types d'applications, des qualités précises sont requises pour la surface, ou une très faible épaisseur, qu'il faut donc caractériser.

Dans certains cas, la couche superficielle à laquelle on s'intéresse est la première couche atomique et éventuellement quelques autres plus profondes ; cela correspond à des épaisseurs de l'ordre du nanomètre. Pour d'autres applications, la couche superficielle, l'interface ou les couches multiples sous-jacentes à étudier sont de l'ordre de quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres ou même quelques micromètres. À chacune de ces échelles, la description la plus appropriée peut être différente et diverses techniques sont spécialement adaptées.

Mais dans tous les cas, de la monocouche atomique à la couche de plusieurs micromètres, les rayons X permettent d'apporter des informations de façon non destructive aussi bien sur la composition que sur la structure.

Nous nous restreindrons ici à résumer les possibilités et les limitations de l'analyse des surfaces, des interfaces et des couches minces, à l'aide des rayons X. Nous les comparerons

brèvement aux autres méthodes. Nous montrerons comment certaines techniques de caractérisation de couches minces à l'aide des rayons X se rattachent à celles relativement plus classiques employant.

### II.1.1. Conditions d'emploi des rayons X pour l'étude des surfaces et interfaces

Pour obtenir des informations exploitables, il faut mentionner la nécessité de n'exciter que les couches étudiées et proches de la surface. Nous considérerons le cas d'une surface homogène parfaitement plane. Ce cas peu réaliste simplifie la présentation du principe des méthodes d'analyse et des paramètres ou des ordres de grandeur des variables considérées.

#### II.1.1.1. Indice optique

L'indice optique d'un corps est relié aux valeurs des forces d'oscillateurs et aux coefficients d'absorption atomique répertoriés dans les tables. Ici, nous rappelons seulement que l'indice optique d'un corps est une grandeur décrivant de façon macroscopique l'interaction de l'onde avec la matière. Avec ce type d'indice, on peut traiter toutes les longueurs d'onde à l'aide des formules initialement établies en visible. Cela permet aussi de comprendre les analogies ou les différences entre les méthodes du rayonnement visible, qui nous sont plus familières, et celles adaptées au domaine X. Par exemple, connaissant l'indice d'un matériau, on peut calculer sa réflectivité grâce aux relations de Fresnel et la déviation au passage entre deux milieux avec celle de Descartes. Pour revoir les formules correspondantes et leurs conditions d'emploi. Pour le domaine X, on notera que la convention est de compter les angles à partir de la surface et non, comme en visible, à partir de la normale à cette surface.[16]

Dans le cas le plus général, on écrit l'indice optique à l'aide d'un nombre complexe de la forme :

$$\tilde{n} = n - i\beta \dots (\text{III.10})$$

La partie réelle « n » indique le sens et l'importance de la réfraction de l'onde, c'est-à-dire sa déviation au passage entre deux milieux ; toutes ces grandeurs sont reliées à la vitesse de propagation de l'onde dans le milieu. La partie imaginaire «  $\beta$  » renseigne sur son absorption, c'est-à-dire l'atténuation de l'onde lorsqu'elle se propage dans le milieu considéré. Dans le vide, toutes les ondes électromagnétiques se propagent à la vitesse de la lumière, il n'y a ni dispersion ni absorption : l'indice du vide est par définition égal à 1, quelles que soient les longueurs d'onde.[16]

#### II.1.1.2. Importance et rôle de l'angle critique

Pour les rayons X, lorsque les angles deviennent de plus en plus rasants, l'onde réfléchie se propage donc de plus en plus parallèlement à l'interface. Le cas limite  $\Theta_c$ , appelé **angle critique**, correspond à l'angle pour lequel la direction de l'onde réfractée est exactement parallèle à

l'interface. À ce moment, l'énergie est pratiquement réfléchiée en totalité. C'est le phénomène dit de réflexion totale (mécanisme utilisé pour obtenir des miroirs X). Cet angle  $\Theta_c$ , calculable par la relation de Descartes, est donné par l'équation :

$$\cos \varphi_c = \sin \theta_c \approx n = 1 - \delta \dots (\text{III.11})$$

Avec

«  $\delta$  » positif et très petit, de l'ordre de quelques  $10^{-6}$ . Ce terme correctif à l'unité  $\delta$  est proportionnel à la densité du matériau et au carré de la longueur d'onde. Sa valeur approchée est :

$$\delta = 1.3 \times 10^{-4} \rho \lambda^2 \dots (\text{III.12})$$

$\lambda$  : exprimé en nm

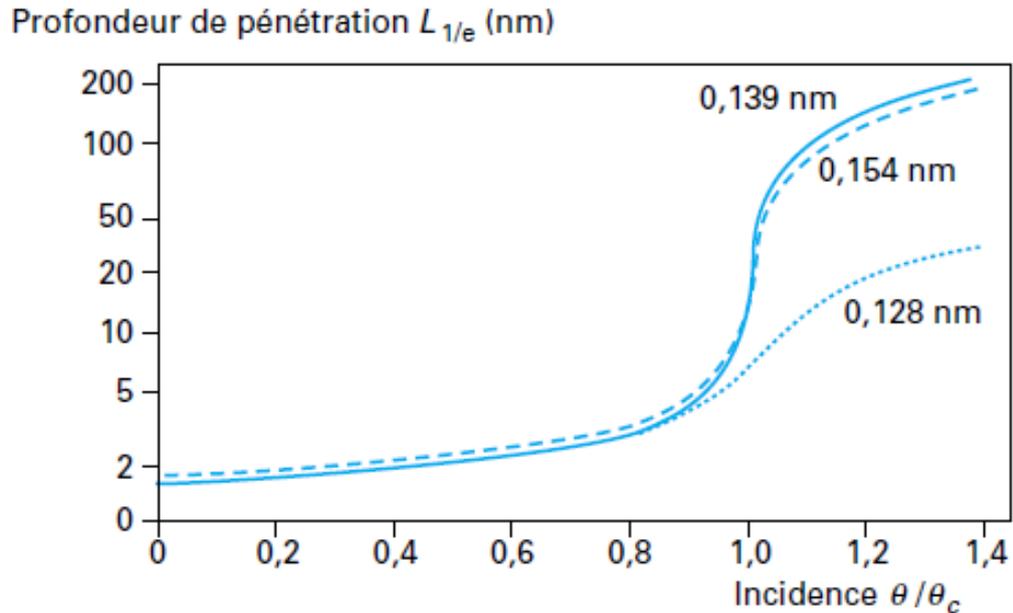
$\rho$  : étant la masse volumique du matériau exprimée en  $\text{g/cm}^3$ .

Pour les rayons X, lors de la réflexion sur un matériau, l'angle critique est petit, ce qui correspond à des incidences dites rasantes. Avec les longueurs d'onde considérées, il est toujours de quelques milliradians, c'est-à-dire quelques dixièmes de degré. On peut donner une formulation approchée de l'angle critique sous la forme. [16]

$$\theta_c = \sqrt{2\delta} \dots (\text{III.13})$$

À l'angle critique  $\Theta_c$ , il se produit un brusque changement de réaction du milieu vis-à-vis de l'onde observable sur la déviation et la pénétration. Lorsque l'angle d'attaque  $\Theta$  est supérieur à  $\Theta_c$ , l'onde est faiblement réfléchiée et très peu déviée ; la profondeur de pénétration de la partie de l'onde transmise dans le matériau dépend alors du coefficient d'absorption et augmente régulièrement avec l'angle d'attaque jusqu'à l'incidence normale, pour alors atteindre la profondeur de pénétration  $L_{1/e}$  définie précédemment. Au contraire, lorsque  $\Theta_c$  est inférieur à  $\Theta$  l'onde est fortement réfléchiée. Dans ce cas, la déviation vers la surface est supérieure à celle obtenue précédemment et la partie de l'onde se propageant dans le matériau se déplace pratiquement parallèlement à l'interface. Quelle que soit l'absorption du matériau, elle reste alors localisée dans une faible épaisseur de quelques nanomètres.

Une telle onde est appelée évanescence ; elle est caractéristique du phénomène dit de « réflexion totale », phénomène pour les fibres optiques.



**Figure III.5 : Profondeur de pénétration  $L_{1/e}$  du rayonnement dans le cuivre en fonction de l'incidence, exprimée en fonction de son rapport à l'angle critique.[16]**

La figure (III.5) illustre, pour trois longueurs d'onde, la différence de comportement annoncée en fonction de l'incidence. Pour le cuivre, les courbes montrent la profondeur de pénétration  $L_{1/e}$  en fonction de l'incidence exprimée à l'aide de la Variable  $q/q_c$ . Pour illustrer le rôle de l'absorption et avoir des longueurs d'atténuation très différentes, les trois longueurs d'onde indiquées ont été choisies autour du seuil K du matériau testé ( $K = 0,140$  nm). On observe le comportement prévu : tant que l'on est au-dessous de l'angle critique ( $q / q_c < 1$ ), quel que soit le coefficient d'absorption, l'énergie de l'onde reste localisée dans une couche d'environ 2 nm seulement. Au-dessus de l'angle critique  $q / q_c > 1$ , la profondeur de pénétration augmente régulièrement et dépend alors du coefficient d'absorption à la longueur d'onde considérée. [16]

Toutes les études de surface par rayons X utilisent ce phénomène, puisqu'ainsi on peut faire varier la profondeur sondée entre quelques nanomètres et quelques micromètres en ajustant l'angle d'attaque autour de l'angle critique correspondant au matériau et à la longueur d'onde choisie. Par ce moyen.

### **II.1.2.Principe de mesure**

A l'aide des rayons X employés sous incidence rasante on peut caractériser des surfaces, des interfaces, mesurer des épaisseurs de couches ou la période de multicouches. Les méthodes indiquées sont applicables à des matériaux très variés, qu'ils soient amorphes ou cristallins. En outre, avec le même type d'appareil, on peut étudier le degré de cristallisation et la composition

chimique des différentes phases présentes. Dans son principe, l'appareil de base est semblable aux spectrogoniomètres à tube à rayons X classiques, mais le système doit être adapté au travail sous incidence rasante, ce qui suppose des possibilités de rotation, d'orientation et d'alignement soignées. Pour la détection, il est souvent avantageux d'employer un détecteur à localisation linéaire, il peut éviter de balayer le spectre en recueillant simultanément à différents angles les photons diffractés, diffusés ou émis par fluorescence. Ce type de détecteur enregistre en parallèle le rayonnement diffracté ou diffusé à différents angles, ce qui permet un gain de temps considérable. Un autre type d'enregistrement en parallèle consiste à employer du rayonnement polychromatique avec un détecteur ayant une résolution suffisante en énergie. Dans les deux cas, on peut ainsi compenser en partie le manque de brillance des tubes à rayons X et minimiser les erreurs statistiques dues à des variations de flux et aux instabilités d'émission des sources.

Le travail sous incidence rasante est indispensable pour favoriser la collecte des informations venant des premières couches de surface. La variation d'incidence permet d'ajuster l'épaisseur sondée à partir de la surface. Avec des incidences de l'ordre de  $0,1^{\circ}$ , on ne sonde que les toutes premières couches atomiques de la surface.[16]

Pour sonder jusqu'à plusieurs micromètres, il suffit d'employer des angles d'incidence moins rasants. Les mesures sont non destructives et le plus souvent peuvent être réalisées à l'air. Elles ne nécessitent pas la préparation d'échantillons ultraminces et transparents, comme en microscopie ou en diffraction d'électrons par transmission. En revanche, les surfaces à tester doivent être d'autant plus longues et planes que l'incidence employée est rasante. Une longueur supérieure à 10 mm est le plus souvent souhaitable. Mis à part en topographie X, la résolution spatiale est rarement meilleure que le millimètre. Suivant les études, cela peut être considéré comme un inconvénient ou, au contraire, comme un avantage. [16]. La Figure (III.6) donne le Principe d'un spectrogoniomètre sous incidence rasante :

Dans ce montage adapté à l'étude des liquides, l'échantillon est fixe et les deux bras sont déplaçables indépendamment grâce aux moteurs m et M. La monochromatisation du rayonnement, réalisée par un double cristal, permet des études à longueurs d'onde variables et assure une faible divergence du faisceau incident. Une chambre à ionisation, en avant de la fente de collimation, enregistre le flux du faisceau incident pour s'affranchir des fluctuations éventuelles d'intensité du tube X. Une fente placée devant le détecteur permet de choisir l'ouverture angulaire du faisceau réfléchi détecté. [16]

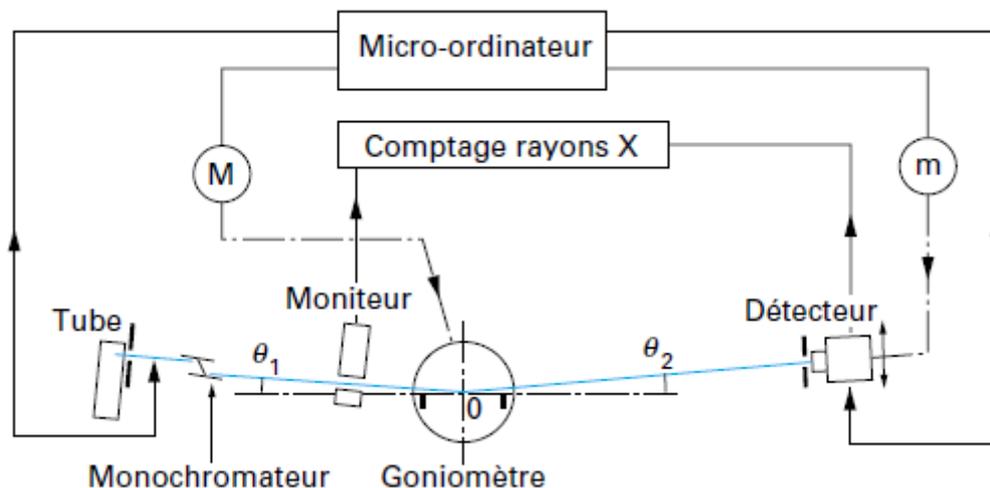


Figure III.6 : Principe d'un spectrogoniomètre sous incidence rasante. [16]

## II.2. Résolution d'une structure cristalline par rayons X

A l'aide des RX, on peut caractériser une structure cristalline ; on peut avoir une idée claire sur la distance interatomique dans une direction cristallographique bien déterminée ainsi que la constitution chimique du cristal étudié. Toutefois, une étude pareille doit être précédée par une préparation particulière de l'échantillon à étudier.

### II.2.1. Choix du cristal

Toute résolution de structure suppose que l'on dispose d'un cristal. De la qualité du cristal dépend la qualité du résultat, c'est-à-dire la précision des distances interatomiques et des angles de liaison. La meilleure façon de s'assurer du caractère monocristallin du cristal choisi consiste à l'examiner d'abord au microscope. Les faces doivent être nettes ; la présence d'angles rentrants est la manifestation d'une macle qui incite à rejeter le cristal. Si l'on a des cristaux groupés en touffes, on peut essayer d'en séparer un à l'aide d'une lame de rasoir ou d'une baguette de verre effilée. Cette dernière est parfois fort commode car l'électricité statique suffit à y maintenir le cristal sélectionné. Un examen plus complet et plus précis consiste à utiliser le microscope polarisant. C'est le moyen le plus sûr de détecter une macle, sauf si le cristal est observé le long de son axe optique. [17]

La seconde étape est photographique. Les diffractomètres automatiques sont capables de déterminer automatiquement les paramètres cristallographiques alors que le cristal a été placé sur l'appareil dans une position quelconque. Il arrive cependant que l'automatisme ne donne pas de solution, en étant incapable de dire pourquoi. Une étude photographique préliminaire systématique est très conseillée dans tous les cas car elle évite ce genre de difficulté. Elle permet de détecter des particularités invisibles autrement comme par exemple : pseudo-symétrie, macle, diffusion

thermique importante, anomalies dans la distribution des intensités suggérant une distribution particulière d'atomes, traînées suggérant un désordre. L'œil possède en effet un pouvoir intégrateur incomparable. Même si une maille est trouvée automatiquement par l'appareil, une particularité ignorée de ce genre peut conduire à un blocage dans la résolution de la structure. [17]

### II.2.2.Méthodes de mesure

Il y a deux méthodes de mesure d'une intensité de rayons X : la photographie et le comptage des photons. Elles ont chacune leurs, avantages et leurs inconvénients.

On peut enregistrer sur un film un grand nombre de taches à la fois. La méthode est donc rapide. La mesure qui reste peu précise se fait à l'aide d'un photomètre adapté aux films. À l'heure actuelle, cette méthode a été complètement supplantée par le comptage des photons.

Les compteurs à scintillation ne permettent d'enregistrer les taches que l'une après l'autre, ce qui prend du temps. Aujourd'hui, avec l'apparition des compteurs à localisation, il est possible d'enregistrer un grand nombre de taches à la fois, comme avec un film, d'où une rapidité très accrue d'enregistrement.

Le cristal est placé optiquement, après s'être assuré de son caractère monocristallin, au point de rencontre des trois axes de rotation qui correspondent aux trois angles d'Euler  $\varphi$ ,  $\chi$  et  $\theta$ . En faisant varier ces angles, on place la normale au plan diffractant (hkl) dans le plan horizontal défini par le foyer du tube, ce point de rencontre, et le centre de la fenêtre du compteur à scintillation. Une rotation couplée en  $\theta$ - $2\theta$  permet alors l'enregistrement de la tache.[17]

La mesure de l'intensité intégrée des taches, prises l'une après l'autre, est lente, même si les vitesses des moteurs mettant le cristal en position de Bragg, ont été largement accrues. On peut enregistrer jusqu'à 4 000 taches par jour. La précision est celle qui découle classiquement de la statistique de comptage. La stratégie de mesure est incluse dans les programmes d'utilisation du diffractomètre. Certains programmes d'enregistrement définissent une vitesse de balayage constante et compensent l'erreur importante sur les taches de faible intensité par plusieurs passages. D'autres prévoient une vitesse de balayage variable au cours de l'enregistrement, fonction de l'intensité de la tache.

L'intensité enregistrée comprend un fond continu qu'il faut éliminer ; on le mesure en position  $q$  fixe ou en balayant hors de la tache avant et après l'angle de Bragg. Les diffractomètres comprennent la plupart du temps un monochromateur. Son rôle est simple : sélectionner une longueur d'onde. En le plaçant à la sortie du tube à rayons X et avant le cristal, toutes les courtes longueurs d'onde sont coupées : dès lors, on limite la destruction du cristal par les rayons X, lorsque les molécules le constituant sont sensibles aux radiations. Placé après le cristal et avant le compteur,

le monochromateur élimine les rayonnements non diffractés, comme la diffusion par l'air et la fluorescence : il s'ensuit une amélioration du rapport signal sur bruit. [17]

Deux techniques de montage mécanique existent. Le montage en berceau d'Euler et le montage en géométrie kappa (figures III.7.8). Les angles de réglage de ces deux montages sont évidemment reliés entre eux. La géométrie kappa supprime beaucoup d'angles morts par rapport à la géométrie d'Euler. Il s'ensuit une plus grande commodité pour monter un système permettant de refroidir le cristal, ce qui a l'avantage d'en réduire la décomposition lorsqu'il est fragile, et de limiter l'ampleur des vibrations thermiques. [17]

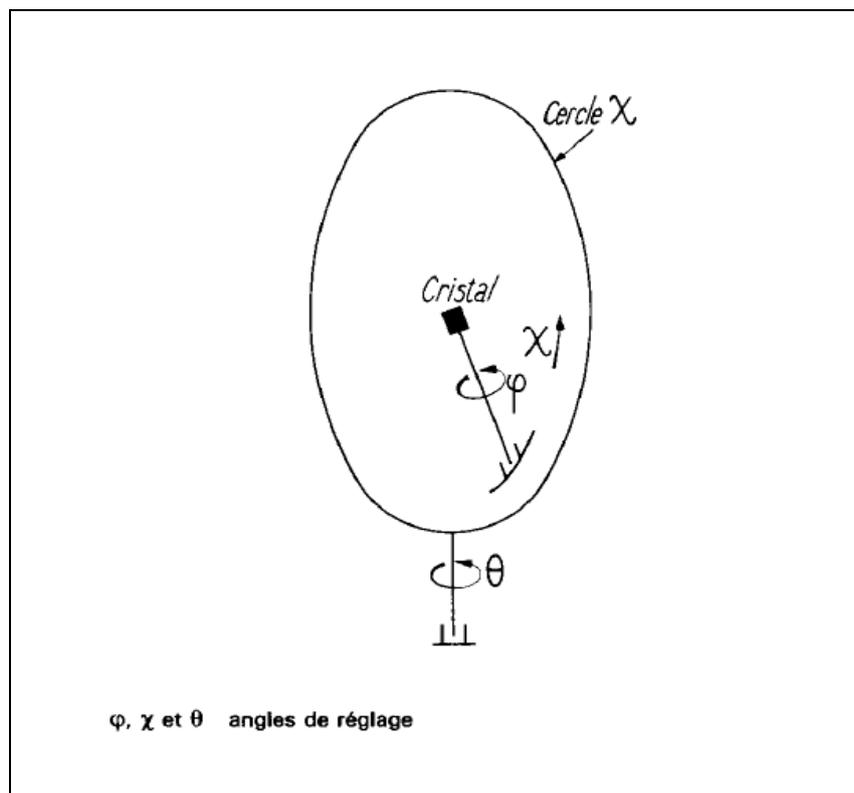


Figure III.7 : Montage dit du cercle d'Euler. [17]

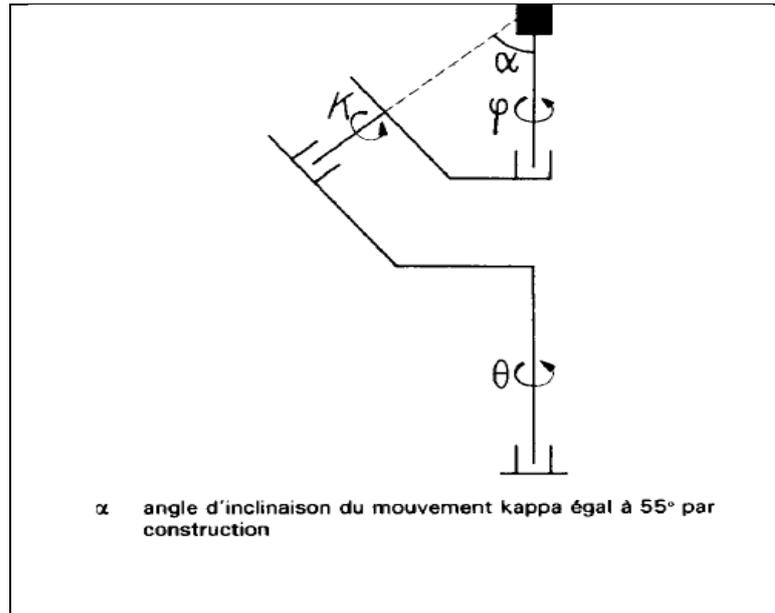


Figure III.8 : Montage dit en géométrie kappa. [17]

### II.2.3. Calcul du module du facteur de structure

#### Principe

On sait qu'une mesure photoélectrique ne permet pas de déterminer une amplitude. En enregistrant une intensité lumineuse par photographie ou par comptage, on ne peut atteindre que le module du facteur de structure (figure III.8).

Pour déduire ce module de la mesure d'une intensité, on se fonde sur la relation suivante :

$$F_{obs} = \sqrt{\frac{I}{L_p Ca}} \dots (III.14)$$

Avec

Ca facteur corrigeant l'absorption,

I intensité intégrée

Lp facteur de Lorentz polarisation.

Pour un diffractomètre, Lp vaut lorsqu'un balayage  $\theta$ - $2\theta$  est réalisé : [17]

$$L_p = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2 \sin 2\theta} \dots (III.15)$$

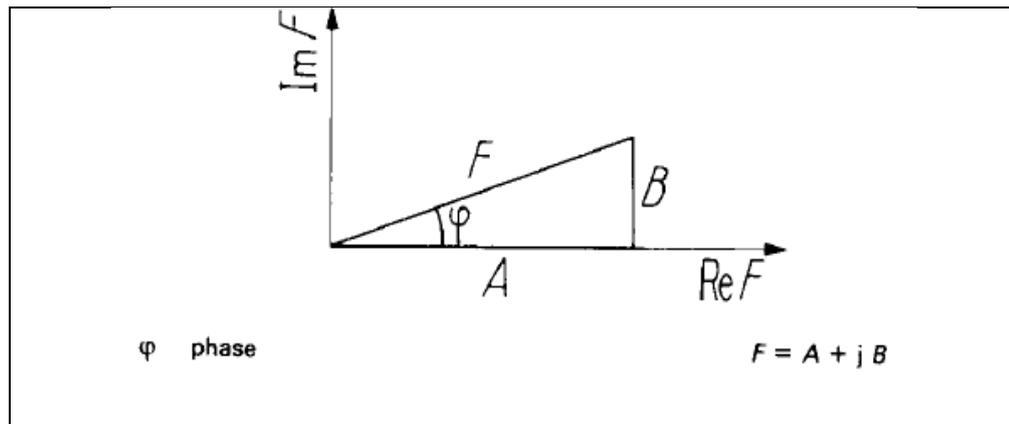


Figure III.8: Facteur de structure. [17]

### II.3.Détermination des structures 3D des macromolécules biologique par diffraction X

Les molécules biologiques responsables de toute vie cellulaire sont des hétéropolymères de très grande taille appartenant à deux familles : les protéines et les acides nucléiques. Les processus biologiques sont les résultats d'interactions complexes et dynamiques soit de macromolécules biologiques entre elles, soit de macromolécules avec de petits substrats cellulaires. La connaissance des structures tridimensionnelles de ces macromolécules soit seules, soit engagées dans des complexes spécifiques, est essentielle pour la compréhension (à l'échelle atomique) des fonctions biologiques. Les structures 3D sont des outils précieux dans l'étude des réactions complexes à l'origine des mécanismes du vivant et jouent de plus un rôle intégrateur et fédérateur dans le processus complexe et pluridisciplinaire allant d'une tumeur à son médicament et couvrant des domaines de recherche allant de la génomique intégrative à la modélisation moléculaire.

La diffraction des rayons X par des monocristaux est la méthode par excellence pour l'étude des macromolécules biologiques à l'échelle atomique. La cristallographie a permis la détermination des structures tridimensionnelles de plusieurs dizaines de milliers de macromolécules biologiques dans des gammes de taille et de complexité très variées : petites protéines, oligonucléotides, acides ribonucléiques de transfert, immunoglobulines, complexes multienzymatiques, complexes nucléoprotéiques, virus d'insectes, de plantes ou de mammifères. Les propriétés physico-chimiques intrinsèques des macromolécules biologiques donnent naissance à des cristaux avec de grands paramètres de maille cristalline et un pouvoir de diffraction en général limité en comparaison du standard actuel des petites molécules organiques. Cela impose des méthodes et des techniques adaptées tout au long du processus cristallographique. L'explosion actuelle de cette méthode est due aux progrès réalisés tant au niveau de la technologie (biologie moléculaire, source de rayons X,

cryocristallographie, détecteurs de rayons X, moyens de calculs) qu'au niveau des logiciels de traitements des données de diffraction (collecte, phasage, affinement). Cela se traduit par un raccourcissement extraordinaire du délai séparant l'obtention d'un premier cristal de qualité à la détermination de la structure cristalline.[18]

La cristallographie des macromolécules biologiques occupe une place centrale dans la biologie moderne. La structure tridimensionnelle d'une macromolécule permet d'apporter un éclairage neuf et original qui est essentiel pour comprendre la fonction biologique. Au cours de la décennie précédente, des avancées technologiques majeures ont été réalisées et ont permis, dans les cas simples, de résoudre rapidement et avec un minimum d'intervention humaine une structure 3D. On entend ici par cas simple, des macromolécules qui, dans l'état actuel des connaissances méthodologiques et technologiques, peuvent être facilement purifiées et cristallisées, présentant un pouvoir de diffraction suffisant et pour lesquelles les problèmes des phases peuvent être résolus de manière classique. Il est bon de rappeler que les cas simples d'aujourd'hui étaient assez souvent les défis et prouesses technologiques d'hier. On détermine aujourd'hui en routine des structures 3D à partir d'un nombre très limité de cristaux et souvent de très petite taille. Toutes ces avancées permettent aux structuralistes d'attaquer des problèmes de plus en plus complexes. La purification de la (ou des) macromolécule(s) et l'obtention de cristaux de qualité restent toujours deux étapes limitantes d'un projet structural. De plus, la résolution du problème des phases est encore dans certains cas un processus long et fastidieux, en particulier pour les gros édifices macromoléculaires. [18]

## Conclusion

Les rayons X présentent des propriétés physiques très intéressantes telles que leur caractère *L*ondulatoire, puisque ce sont des ondes électromagnétiques ayant une longueur d'onde variant entre 1 et 100 Å, ce qui leur offre une haute fréquence et une énergie considérable. Cette longueur d'onde est de même ordre de grandeur que la taille de plusieurs particules telles que les molécules, les cellules vivantes et les atomes. Cette propriété donne une importance capitale aux rayons X comme outil de caractérisation des matériaux qui permet d'avoir des informations précises sur la composition chimique, les distances interatomiques et autres propriétés physicochimiques.

Depuis la découverte des rayons X à la fin du 19<sup>ième</sup> siècle, les chercheurs n'ont cessé de développer leurs moyens de fabrication et leurs domaines d'utilisation. En fait, ils ont pu les exploiter en médecine, en biologie, en géologie et plusieurs autres domaines de vie.

Dans la recherche scientifique, spécialement la physique, les rayons X fournissent un moyen magnifique qui a permis aux chercheurs de développer leurs connaissances sur la constitution des matériaux. La radiocristallographie est une discipline basée dans son principe sur la diffraction des rayons X par la matière. Cette discipline nous a permis d'éclaircir nos idées sur la matière cristallisée à différentes échelles (de la surface au volume). On peut dire, donc, que les rayons X sont à l'origine d'une formidable révolution scientifique.

## Références bibliographiques

[1] : Méthodes spectrométriques d'analyse et de caractérisation. Axe « Génie des procédés », centre SPIN, Ecole des Mines de Saint –Etienne. Page 7

[2]: David Halliday.Robert Resnick .Jearl Walker, PHYSIQUE 3.Ondes, Optique et physique modern, 6<sup>e</sup> Edition, DUNOD. Édition Méchele Poulin. Page 81,98

[3]: JP.Maratery, Astronomies des rayons X. Club d'astronomie, QUASAR95-Avril 2007. Page 01,03

[4] : François BRISSE, Wilhelm Conrad Röntgen : La découverte, La caractérisation et les applications des rayons X, Les cahiers de l'académie –OPUS XV, Article publié en Mai 2008. Page 102,104 ,119

[5] : Boudraa Issam, Synthèse et étude structurale par diffraction des rayons X des phosphates mixtes des métaux à valence II, III, V, Mémoire présentée pour l'obtention du diplôme de magistère en chimie « Cristalochimie » d'université Mentouri Constantine, Faculté des sciences exactes soutenue le 01/07/2010. Page 18,19

[6] : R.Ouahes, Eléments de radiocristallographie ,2<sup>e</sup> édition revue et corrigée, 1995. Page 71,72,73,70,77,79,83

[7] : Djouma Meriem, Etude de diagrammes de diffraction des rayons X des composés ioniques de type NaCl, Mémoire de fin d'étude en master d'université Med Khider Biskra, faculté des sciences exactes et des sciences de la nature et de la vie, spécialité physique des matériaux. Page 06,07,08

[8] : Tourbai Mouna, Toukali Hala, Rayons X principe et applications, Mémoire présenté vue de l'obtention du diplôme de : Licence, filière physique « physique des matériaux » d'université El Bachir Elibrahimi-Bordj Bou Arreridj, soutenu le 16/06/2013.Page 27

[9] : Jacques Deferne, Introduction à la cristallographie.Page 55,56

[10] : Marie-Ingrid Richard, IM2NP Marseille, Cours Rayons X, Institut Matériaux Microelectronique Nanoscience de provence UMR 6242 CNRS, université Paul Cézanne , Provence et Sud Toulon-Var, [marie-ingrid.richard@im2np.fr](mailto:marie-ingrid.richard@im2np.fr),page.9

- [11] : Philippe Galez, Diffraction des rayons X par la matière ordonnée, Mesures Physiques Annecy, Structure et Propriétés des Matériaux / Diffraction des Rayons X par la Matière Ordonnée / Compléments 2011. Page 07,10
- [12] : Méthodes spectrométriques d'analyse et de caractérisation Diffraction X Axe " Génie des Procédés", centre SPIN, Ecole des Mines de Saint-Etienne. Page 14,15,16,17
- [13] :Jean-Jacques Rousseau,AlainGibaud,CRISTALLOGRAPHIE GÉOMÉTRIQUE et RADIOCRISTALLOGRAPHIE, 3<sup>e</sup> édition. Page 113,114,115
- [14] : Pierre Gravereau, Introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par les poudres, Page II-17, II-18,II-19
- [15] : Dr.N.Bettahar, Dr F.Hamzaoui, Cristallographie cours et exercices, édition Elbayan. Page 08,09,94,95
- [16] : Pierr Dhez, Caractérisation des surfaces et des matériaux stratifiés par rayon X, Article technique de l'ingénieur, 10/01/1996. Page 03,04 ,13
- [17] : Yves Jeannin, Résolution d'une structure cristallin par rayon X, Article technique de l'ingénieur, 10/12/1998. Page 03,04
- [18] : Jean Cavereller, Détermination de la structure 3D des macromolécules biologiques par rayons X, Article technique de l'ingénieur ,10/09/1992.

## *Résumé*

Les rayons X présentent un outil très intéressant dans le domaine de la recherche scientifique, spécialement dans la détermination des propriétés structurales des matériaux. Ce domaine étant très vaste nécessite des moyens expérimentaux considérables. L'utilisation des rayons X permet d'avoir, avec exactitude, des informations sur la composition chimique et le système cristallin du matériau étudié.

**Mots clés :** Rayons X ; propriétés structurales, système cristallin

## *Abstract*

X-rays are very important in scientific search field, especially in determination of structural properties of materials; this field requires necessary experimental instruments. The use of X-rays allows giving, with exactitude, much information about chemical composition and crystalline system of studied materials.

**Keys words:** X-rays; structural properties; crystalline system

## *ملخص*

تعتبر الأشعة السينية من أهم الوسائل المستعملة في البحث العلمي، خاصة في تحديد الخصائص البلورية للمواد. هذا المجال الواسع في البحث العلمي يتطلب إمكانيات تجريبية معتبرة. إن استعمال الأشعة السينية يسمح بمعرفة التركيبية الكيميائية والخصائص البلورية للمواد المدروسة.

الكلمات الدلالية: الأشعة السينية، الخصائص البلورية، النظام البلوري