

Quelle est notre connaissance des paramètres fondamentaux ?

Marie-Christine Lépy

Laboratoire National Henri Becquerel

CEA – LNE-LNHB, Cea Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette

marie-christine.lepy@cea.fr

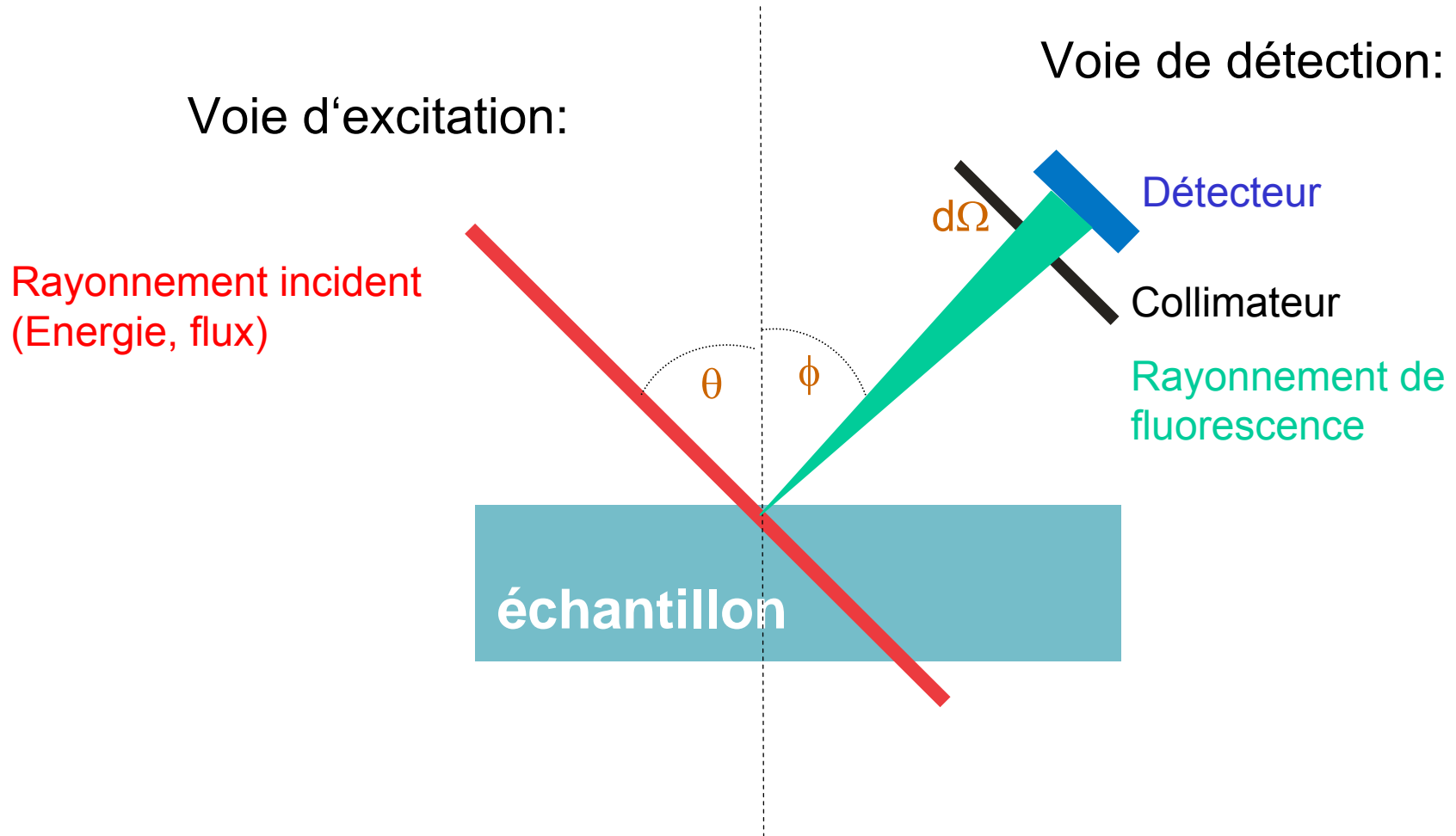
Plan

- Introduction
- Paramètres fondamentaux et instrumentaux
- Mesure de quelques paramètres fondamentaux
- Initiative internationale pour les PF

Introduction

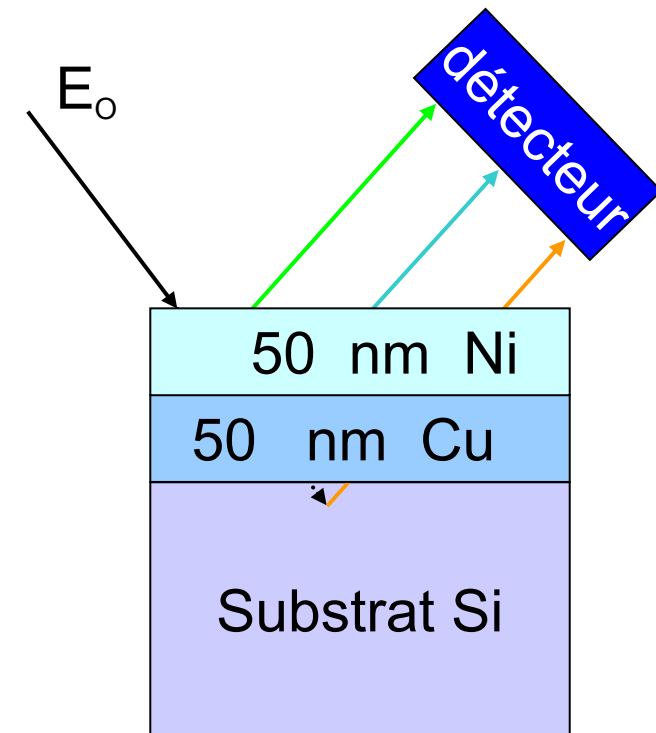
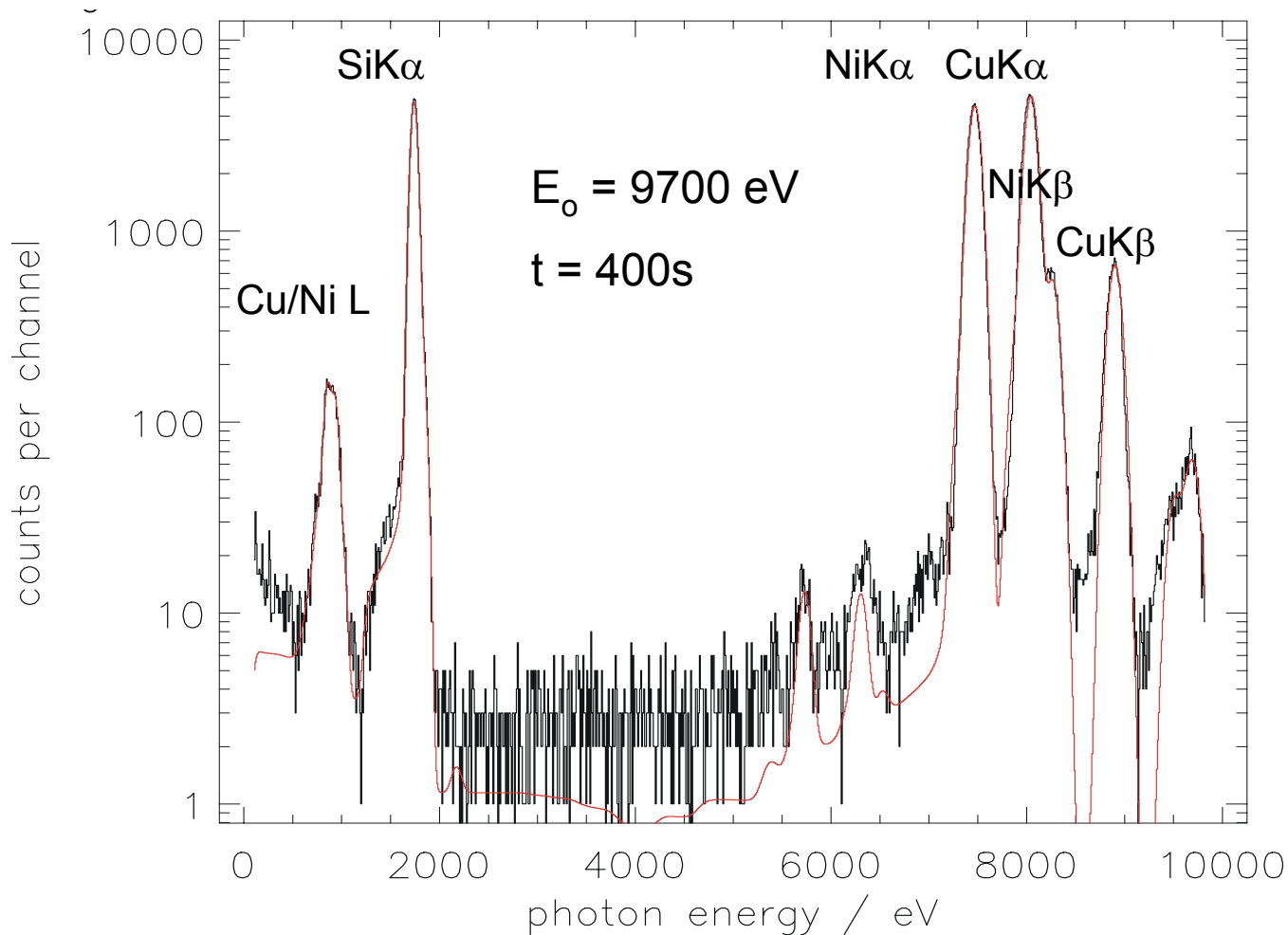
- Paramètres fondamentaux : données atomiques utiles pour l'analyse quantitative X
- Particulièrement en l'absence d'échantillon de référence

Analyse par fluorescence X



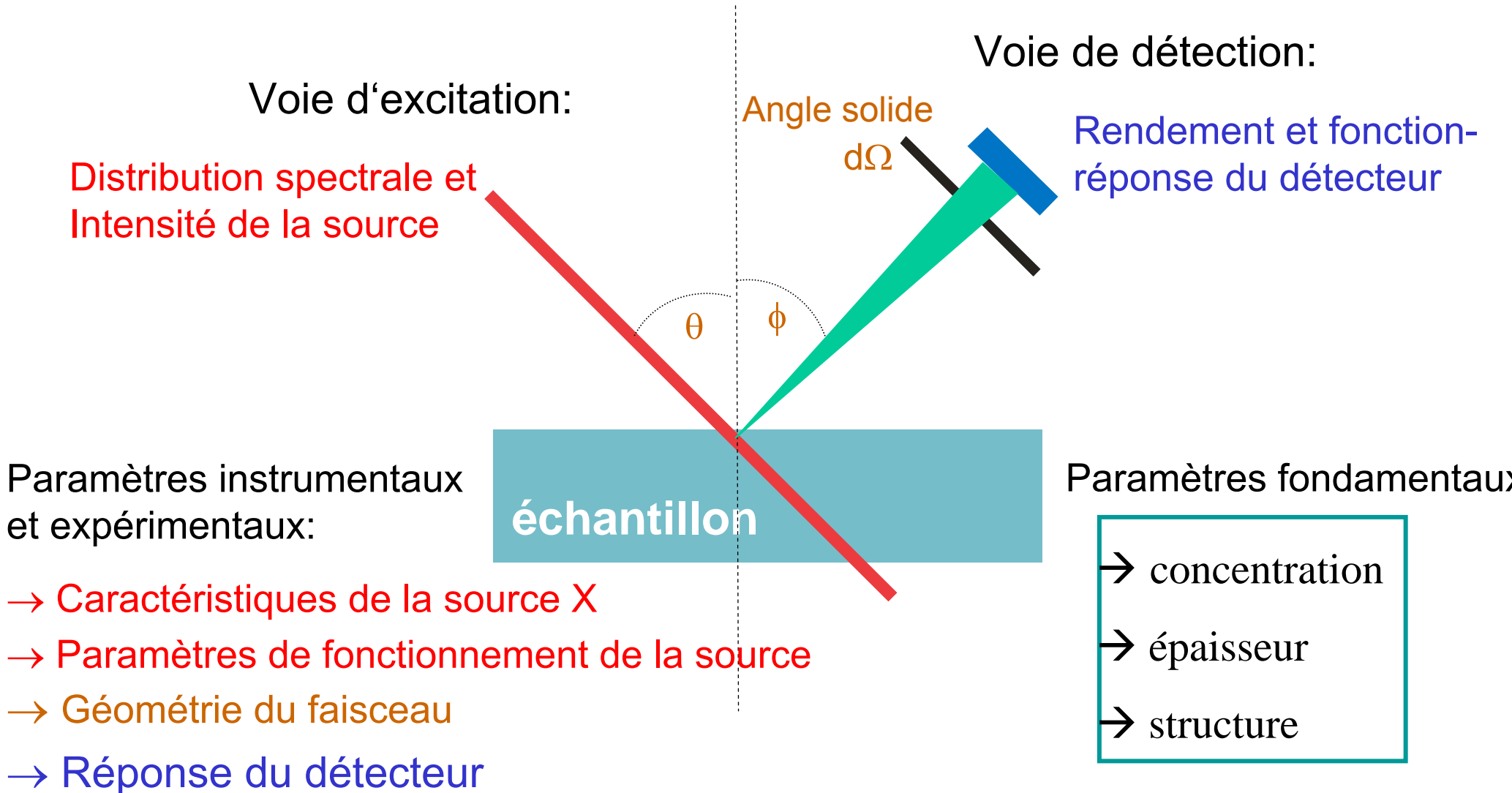
Exemple de spectre de fluorescence X sur un échantillon multicouches Si, Cu, Ni

→détermination de la composition et des épaisseurs des couches



Paramètres fondamentaux et instrumentaux

Analyse par fluorescence X



Quantification d'une couche par analyse X

Concentration C_i de l'élément i dans un matériau homogène multi-éléments d'épaisseur T

$$C_i = \frac{N_i}{N_0 \tau_{i,E_0} Q \frac{\Omega_{det}}{4\pi} \frac{1}{\sin \theta} \frac{1 - \exp(-\mu_{tot,i} T)}{\mu_{tot,i}}}$$

E_0 Énergie du photon incident (rayonnement d'excitation)

N_0 Intensité du rayonnement incident pour l'énergie E_0

θ Angle d'incidence par rapport à la surface de l'échantillon

ψ Angle d'analyse par rapport à la surface de l'échantillon

Quantification d'une couche par analyse X

Concentration C_i de l'élément i dans un matériau homogène multi-éléments d'épaisseur T

$$C_i = \frac{N_i}{N_0 \tau_{i,E_0} Q \frac{\Omega_{det}}{4\pi} \frac{1}{\sin \theta} \frac{1 - \exp(-\mu_{tot,i} T)}{\mu_{tot,i}}}$$

E_i

Énergie de la raie de fluorescence l de l'élément i

N_i

Intensité de la raie de fluorescence l de l'élément i calculée d'après le comptage et le rendement du détecteur ε_{det,E_i}

Ω_{det}

Angle solide de détection

Paramètre fondamental

Quantification d'une couche par analyse X

Concentration C_i de l'élément i dans un matériau homogène multi-éléments d'épaisseur T

$$C_i = \frac{N_i}{N_0 \tau_{i,E_0} Q \frac{\Omega_{det}}{4\pi} \frac{1}{\sin \theta} \frac{1 - \exp(-\mu_{tot,i} T)}{\mu_{tot,i}}}$$

τ_{i,E_0}

Section efficace d'interaction photoélectrique de l'élément i pour l'énergie E_0

$\mu_{S,E}$

Section efficace d'absorption de l'échantillon s pour l'énergie E

$$\mu_{tot,i} = \mu_{S,E_0} / \sin \theta + \mu_{S,E_i} / \sin \psi$$

Paramètres fondamentaux

Quantification d'une couche par analyse X

Concentration C_i de l'élément i dans un matériau homogène multi-éléments d'épaisseur T

$$C_i = \frac{N_i}{N_0 \tau_{i,E_0} Q \frac{\Omega_{det}}{4\pi} \frac{1}{\sin \theta} \frac{1 - \exp(-\mu_{tot,i} T)}{\mu_{tot,i}}}$$

$$Q = \omega_{Xi} g_{l,Xi} (j_{Xi} - 1) / j_{Xi}$$

ω_{Xi}

Rendement de fluorescence pour la couche Xi (of the element i)

$g_{l,Xi}$

Probabilité de transition de la raie de fluorescence l de la couche Xi

j_{Xi}

Saut d'absorption Xi

Paramètres fondamentaux

Principaux paramètres fondamentaux

- Énergie de liaison B_{Xi} : énergie requise pour ioniser une couche Xi
- Section efficace d'effet photoélectrique (probabilité de photoionisation) τ_{i,E_0}
- Section efficace de diffusion élastique
- Section efficace de diffusion inélastique
- Rendement de fluorescence ω_{Xi}
- Énergie photonique E_i
- Largeur naturelle des raies Γ_i
- Probabilité de transition $g_{l,Xi}$
- Probabilité de transition de Coster-Kronig $f_{j,k}$

Paramètres fondamentaux dérivés / composés

- Section efficace totale $\sigma_{\text{tot,E}}$
- Coefficient d'atténuation massique : μ/ρ
- Coefficient d'absorption linéique : μ
- Saut d'absorption
- Section efficace de production de fluorescence

Incertitudes

Chacun des paramètres fondamentaux doit être caractérisé par sa valeur et l'incertitude-type associée

[*Guide to the expression of Uncertainty in Measurement ISO, 1993*].

Uncertainty estimates (in %) for recommended values of ω_1 , f_{13} and f_{12}

Quantity	Range of Z	Error estimate (%)
ω_1	$64 \leq Z \leq 74$	15
	$Z = 75, 76$	no recommendation
	$77 \leq Z \leq 85$	30
	$Z > 85$	35
f_{13}	$64 \leq Z \leq 74$	15
	$75 \leq Z \leq 77$	15
	$Z = 78$	20
	$79 \leq Z \leq 92$	15
f_{12}	$64 \leq Z \leq 74$	20
	$Z = 75, 76$	no recommendation
	$77 \leq Z \leq 84$	30 - 40
	$Z > 84$	50 - 100

Mesure de quelques paramètres fondamentaux

Energies des transitions

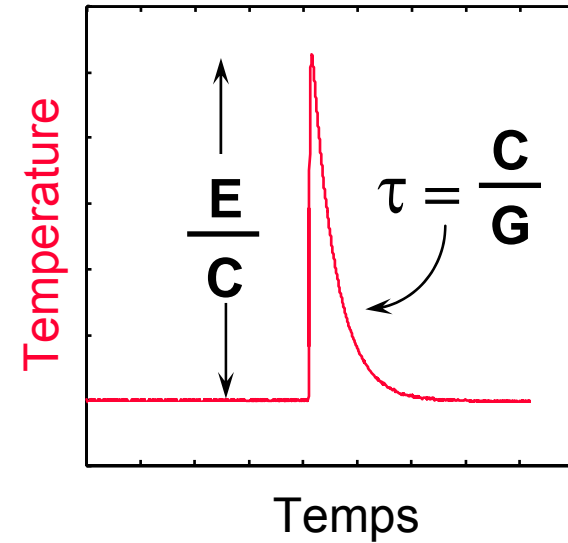
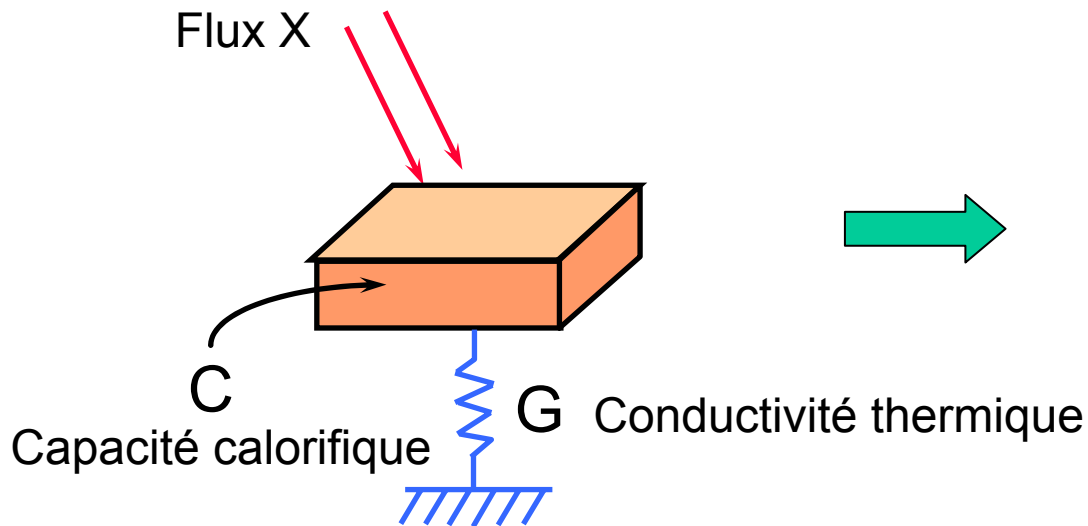
Coefficients d'atténuation

Rendements de fluorescence

Énergies

- Énergies des transitions X : généralement basées sur des mesures WDS ou calculées
- Tables :
 - J. A. Bearden, Rev. Mod. Phys. **39**, 78 (1967).
 - Y. Cauchois et C. Sémenaud, Tables internationales de constantes sélectionnées (1978)
 - W.T. Elam et al., Radiation Physics and Chemistry, **63**, 121 (2002)
 - R. D. Deslattes *et al.*, Rev. Mod. Phys. **75**, 35 (2003)
- Nouvelle technologie -> détecteurs cryogéniques
(micro-calorimètres)

Microcalorimètres



$$\Delta T = \frac{E}{C} \exp[-t/\tau]$$

-> diminuer T pour minimiser C

Résolution $\Delta E/E \leq 10^{-3}$ – dépend de l'étendue énergétique du détecteur

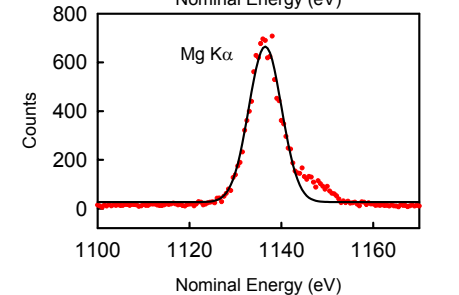
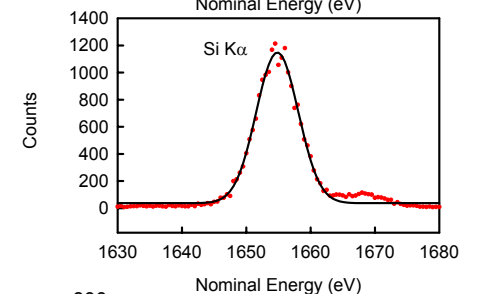
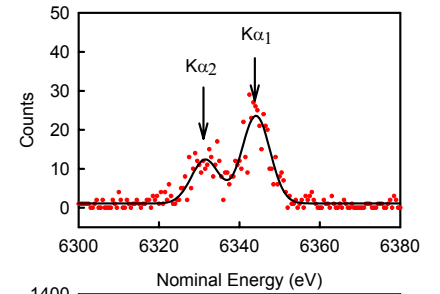
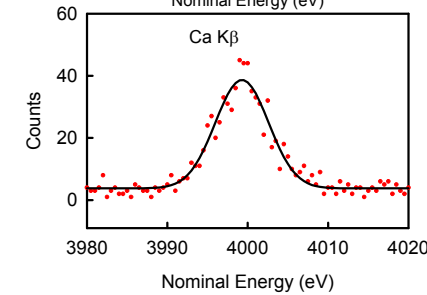
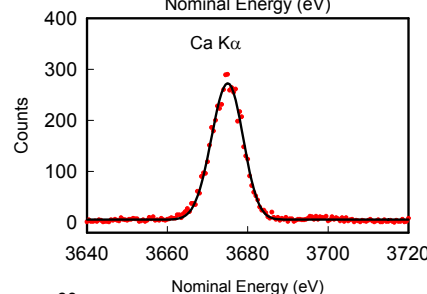
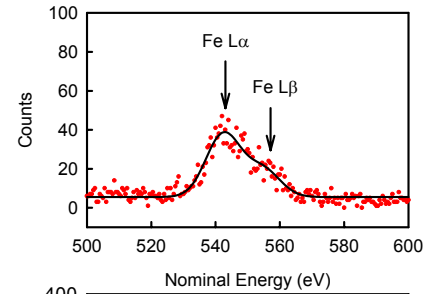
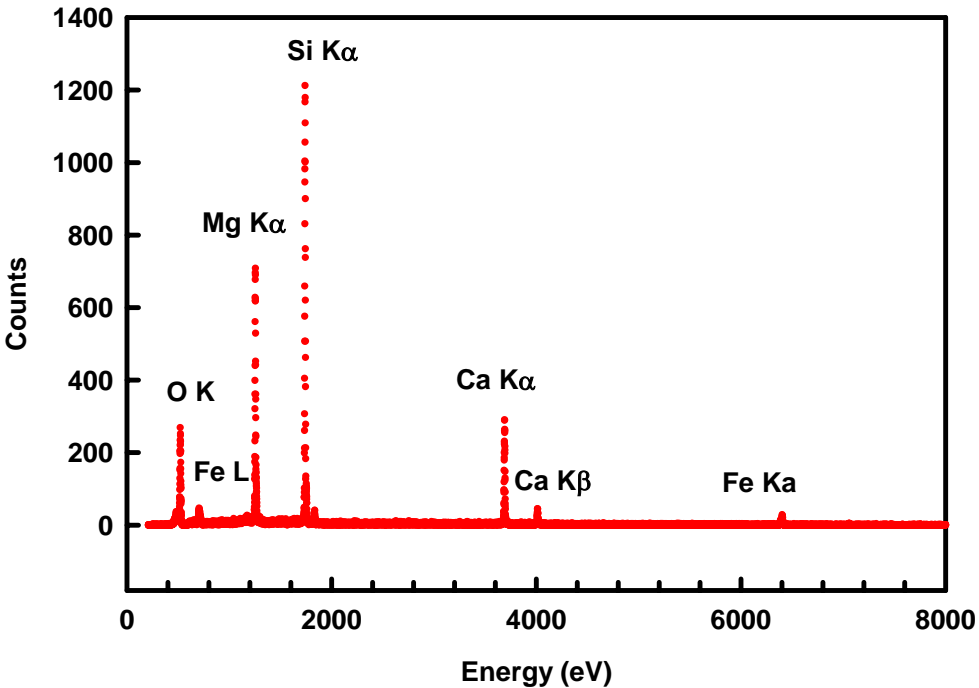
Gamme basse énergie ($200 \text{ eV} < E < 1 \text{ keV}$) : **<1 eV**

Gamme moyenne énergie ($200 \text{ eV} < E < 10 \text{ keV}$) : **4-8 eV**

Gamme haute énergie ($1 \text{ keV} < E < 100 \text{ keV}$) : **25-40 eV**

Microcalorimètres

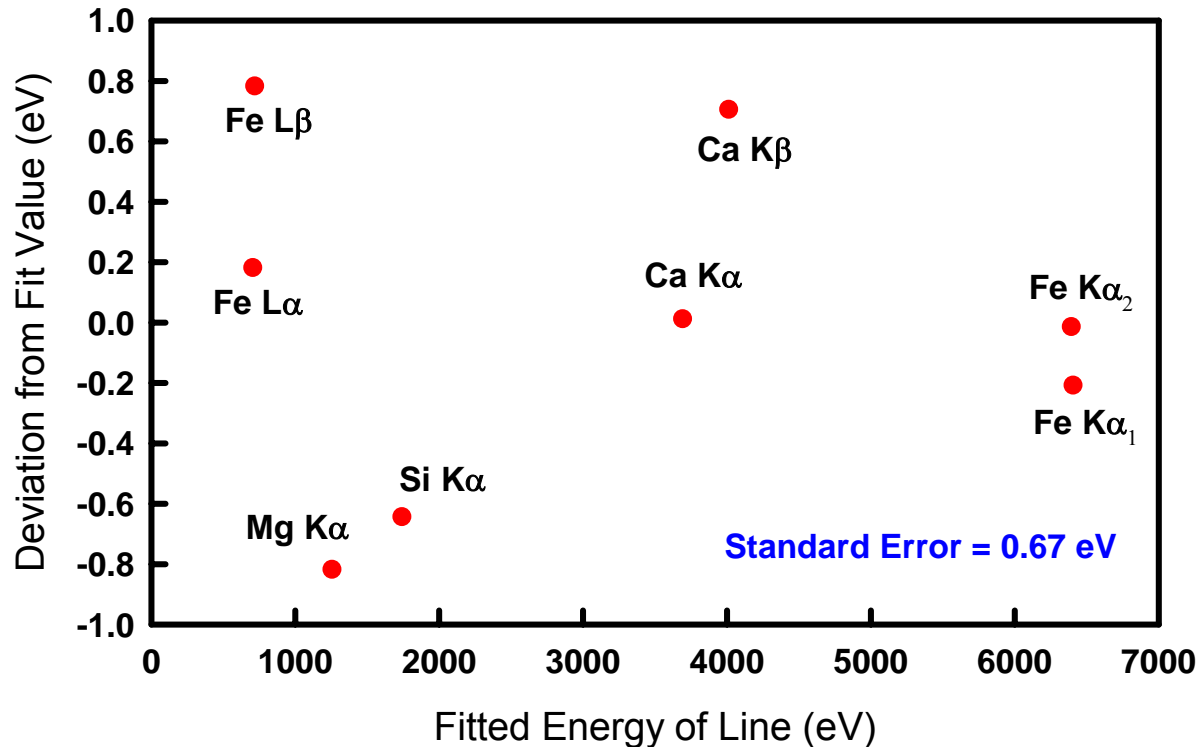
K411 Multicomponent Glass Spectrum



The microcalorimeter X-ray detector: A true paradigm shift in X-ray spectroscopy, *T. Jach, J.N. Ullom and W.T. Elam., Eur. Phys. J. Special Topics 169, 237-242 (2009)*

Microcalorimètres

K411 Spectrum Residuals (Quadratic Fit)



Possibilité d'analyser une large gamme d'énergie avec le même détecteur

-> Comparaison théorie- expérience

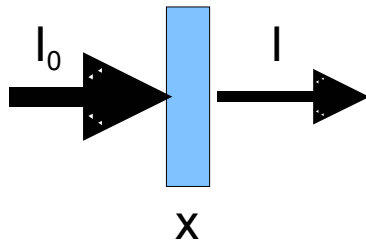
-> Intérêt pour les mesures d'intensités relatives

Sections efficaces d'interaction photonique

- Interactions photoélectrique, Compton, totale, généralement basées sur des mesures anciennes et extrapolées
- Quelques tables :
 - M.J. Berger et al., 2005. XCOM:<http://physics.nist.gov/xcom>
 - C.T. Chantler, 1995, J. of Phys. And Chem. Ref. Data, 24, 71-643.
 - D.C. Creagh et J. Hubbell, 1992, International Tables for Crystallography Vol. C, 29-450.
 - B.L. Henke et al., 1993, At. Data and Nucl. Data Tables, **54**, 181-342.
 - ...

Coefficient d'atténuation massique (linéique)

- Principe de mesure (Loi de Beer-Lambert)
 - Rayonnement incident monochromatique
 - Échantillon de composition et d'épaisseur (x) connues
 - Détecteur
- Mesure sans échantillon (flux incident (I_0))
- Mesure avec échantillon (flux transmis (I))



$$I = I_0 e^{-\mu x} = I_0 e^{-\frac{\mu}{\rho} \rho x}$$

μ : coefficient d'atténuation massique ($\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)

μ/ρ : coefficient d'atténuation massique (cm^{-1})

ρ : masse volumique ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)

Coefficient d'atténuation massique (linéique)

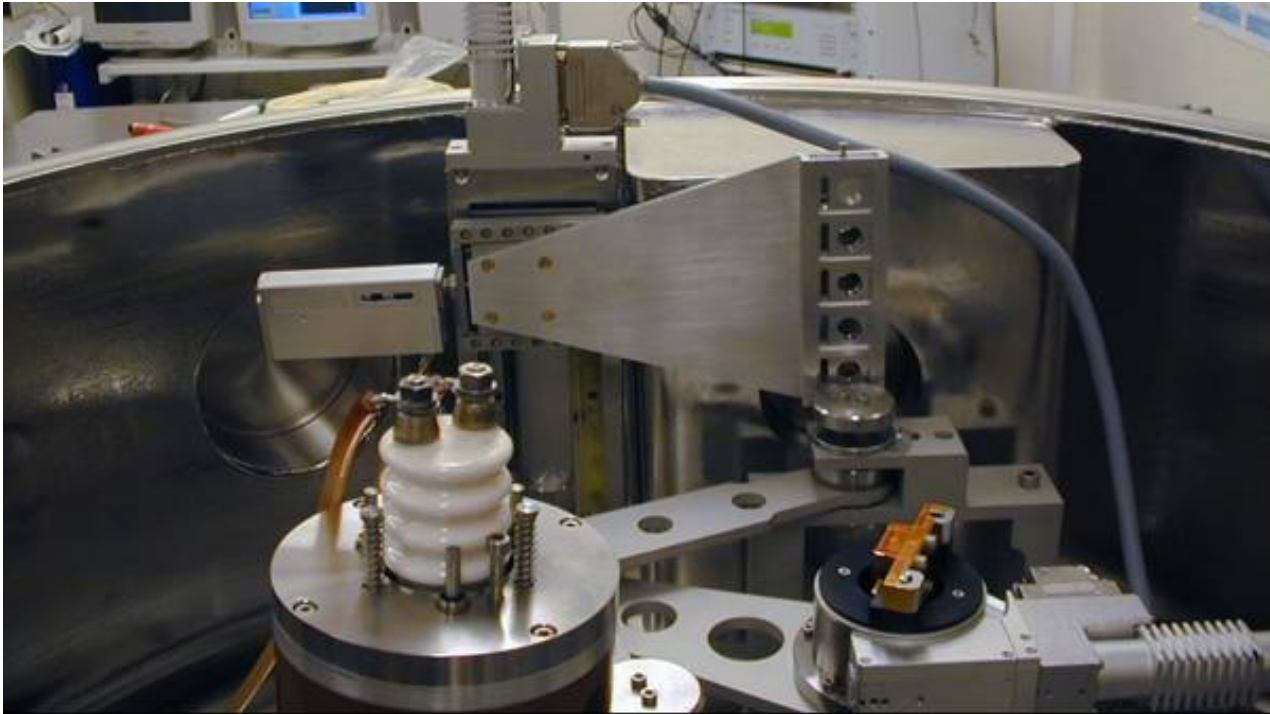
- **Mesure simple, mais nécessite:**
 - Monochromaticité et stabilité du faisceau (détecteur dispersif en énergie)
 - Conditions géométriques bien définies (incidence normale)
 - Comptage I et I_0 "pas trop différents"
 - Linéarité du détecteur
 - Temps de comptage similaires
 - Connaissance de l'épaisseur de l'échantillon
- **Incertitude associée:**

$$\left(\frac{u(\mu)}{\mu} \right) = \left[\frac{u^2(x)}{x^2} + \left(\ln \frac{I_0}{I} \right)^2 \left(\frac{u(I)^2}{I^2} + \frac{u(I_0)^2}{I_0^2} \right) \right]^{1/2}$$

Moyens expérimentaux

- **Anciennes mesures**
 - Sources = Radionucléides ou rayonnement de fluorescence -> énergies figées
 - Détecteur = compteur proportionnel ou chambre d'ionisation -> pas de résolution en énergie
- **Nouvelles possibilités**
 - Rayonnement X monochromatique
 - Détecteur à haute résolution en énergie

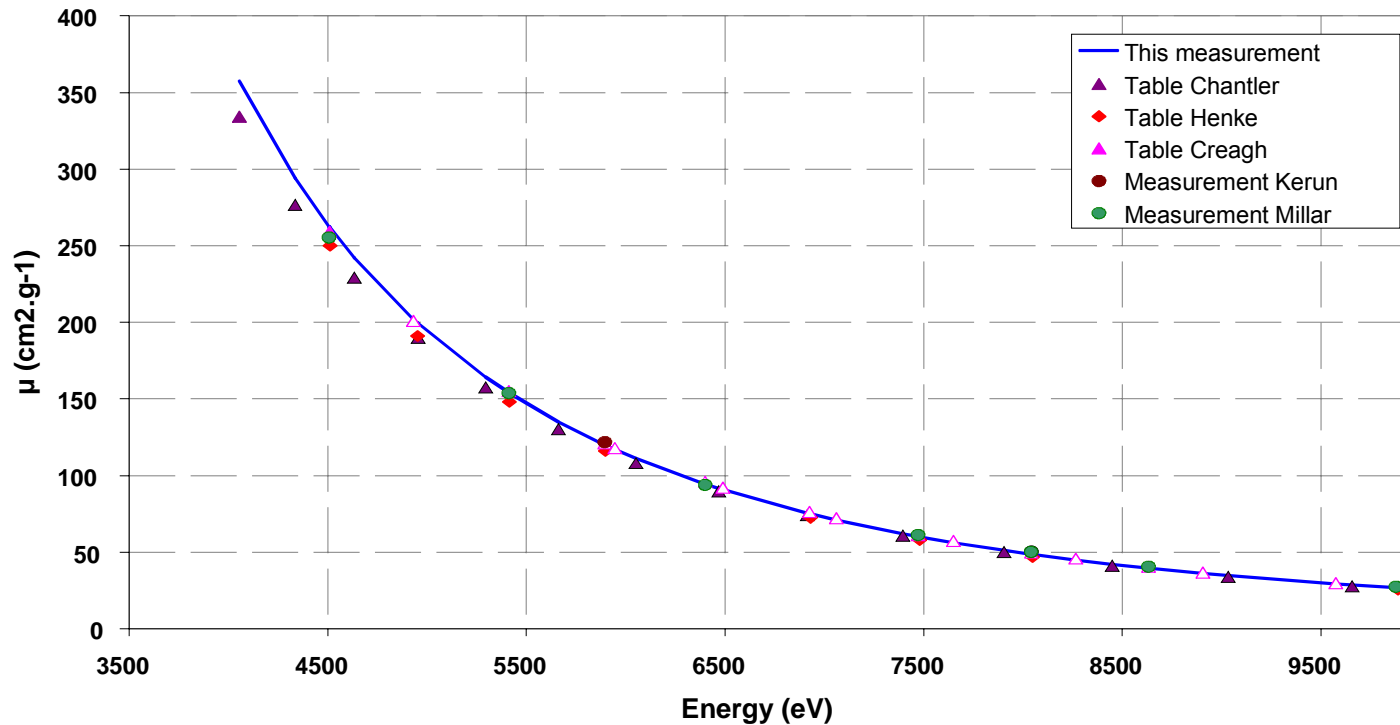
Exemple de dispositif expérimental



SOLEX :Source X monochromatique accordable

Détecteur GeHP (résolution FWHM = 115 eV à 5,9 keV)

Coefficients d'atténuation massique de l'aluminium



$$\left(\frac{u(\mu)}{\mu} \right) = \left[\frac{u^2(x)}{x^2} + \left(\ln \frac{l_0}{l} \right)^2 \left(\frac{u(l)^2}{l^2} + \frac{u(l_0)^2}{l_0^2} \right) \right]^{1/2}$$

A tunable monochromatic X-ray source for metrological studies in the 1 – 20 keV energy range : application to the measurement of attenuation coefficients, *M.C Lépy, L. Ferreux et J. Plagnard, Applied Radiation and Isotopes 60 (2004) 159-165.*

Mesures avec des pas de 200 eV
 Incertitudes composées relatives: 0,6 à 5 %

-> Pb incertitude sur la mesure d'épaisseur

Rendements de fluorescence

ω_K = Nombre de photons XK / Nombre de lacunes dans la couche K

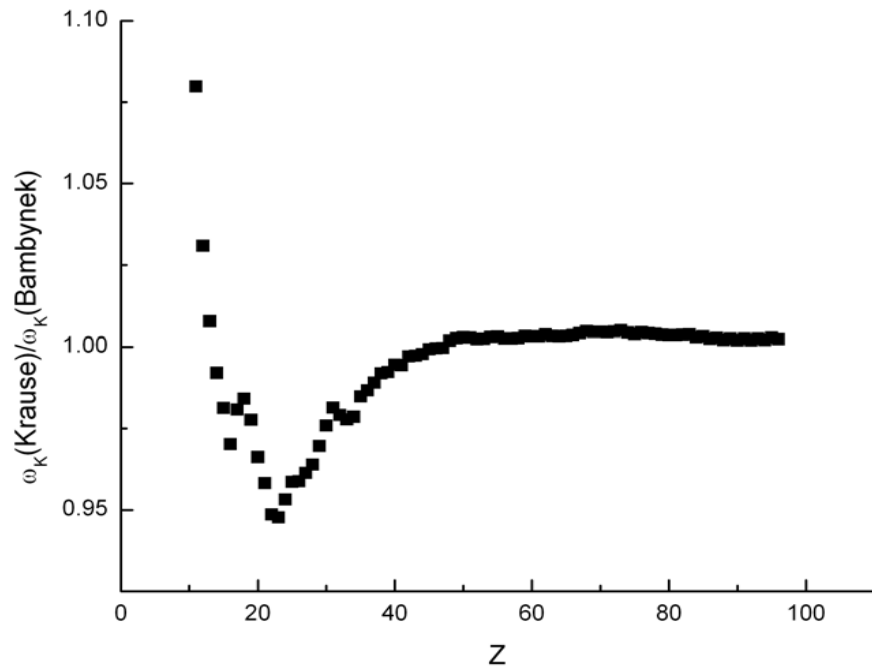
■ CALCULS THEORIQUES

- McGuire 1970: Tables pour couches K,L,M
- Chen *et al.* ~1980: Calcul Dirac-Hartree-Slater : Tables K,L,M
- Chen 1990: Calcul Dirac-Fock limité aux sous-couches L2 and L3:
- Puri *et al.*, 1993: Interpolation à partir des calculs de Chen DHS pour les sous-couches L

■ COMPILATIONS

- Krause 1979 : pour les couches K et L: largement utilisé
- Bambynek 1984 : pour les couches K: largement utilisé (a remplacé 1972)
- Hubbell *et al.*, 1994: reprend Bambynek et d'autres valeurs
- Schönfeld et Janßen (1995, 1996) reprend Bambynek 1984 plus les rendements L moyens
- Campbell (2003, 2009) Sous-couches L pour $Z > 60$
- ELAM: Reprend Krause pour K, Hubbell pour L, McGuire pour M

Rendements de fluorescence K

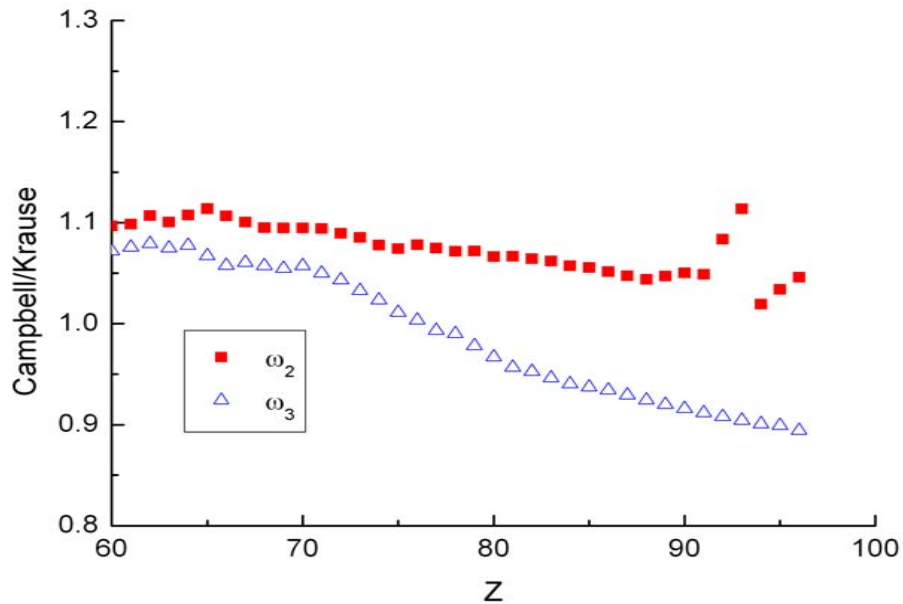


Bambynek (1984) / Krause (1979)

Bambynek en accord avec les calculs théoriques (DHS) de Chen

Manque de données expérimentales autour de $Z \sim 20$

Rendements de fluorescence L2, L3

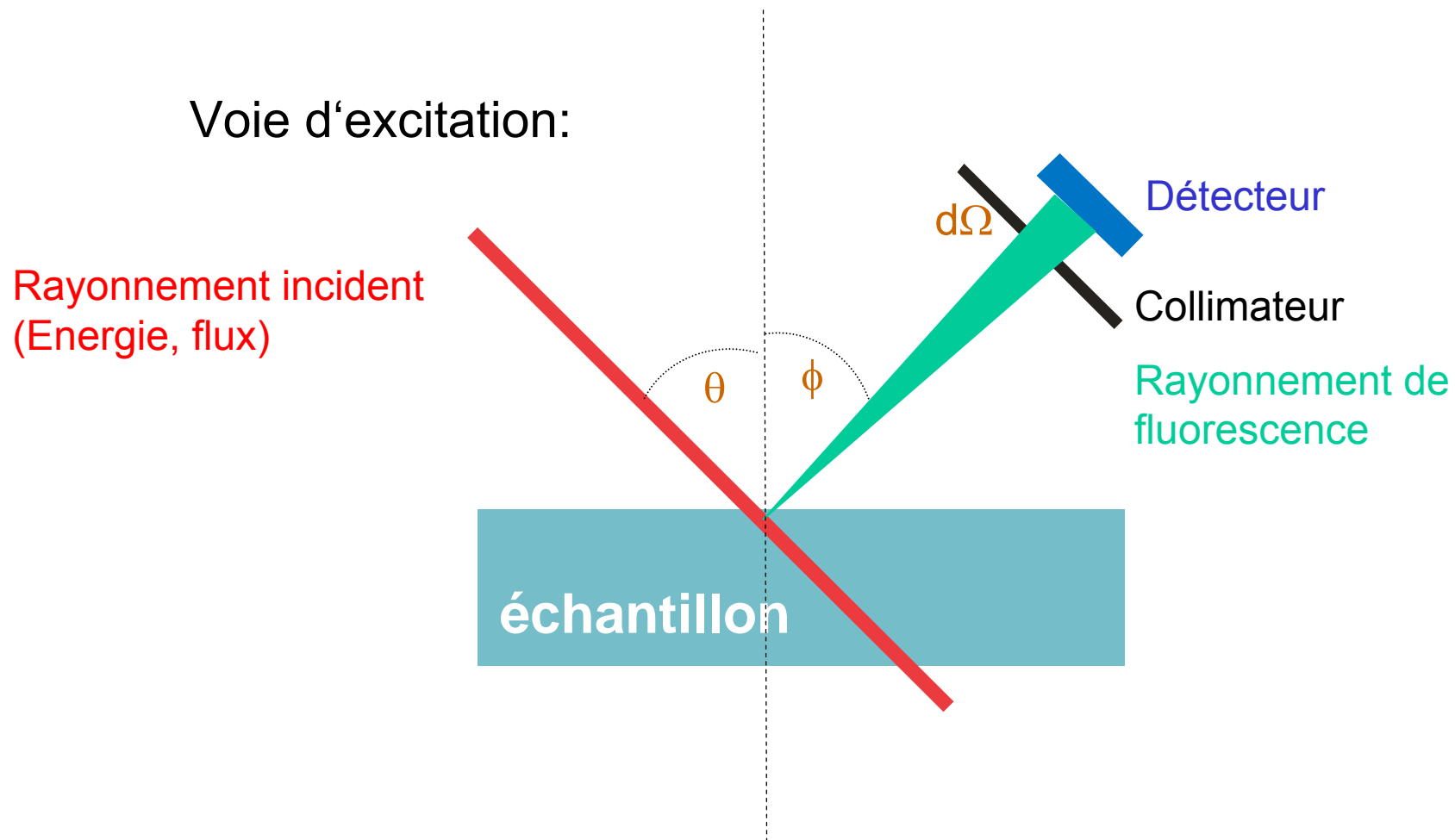


Campbell (2003-2009) / Krause (1979)

Très peu de données pour L1

... !

Rendement de fluorescence : Mesure classique



Rendements de fluorescence

Matériau de composition connue (élément pur)

- Absorption du rayonnement incident
- Ionisation de la couche K
- Émission d'un photon (rendement de fluorescence) et distribution énergétique
- Transmission et détection de ce photon

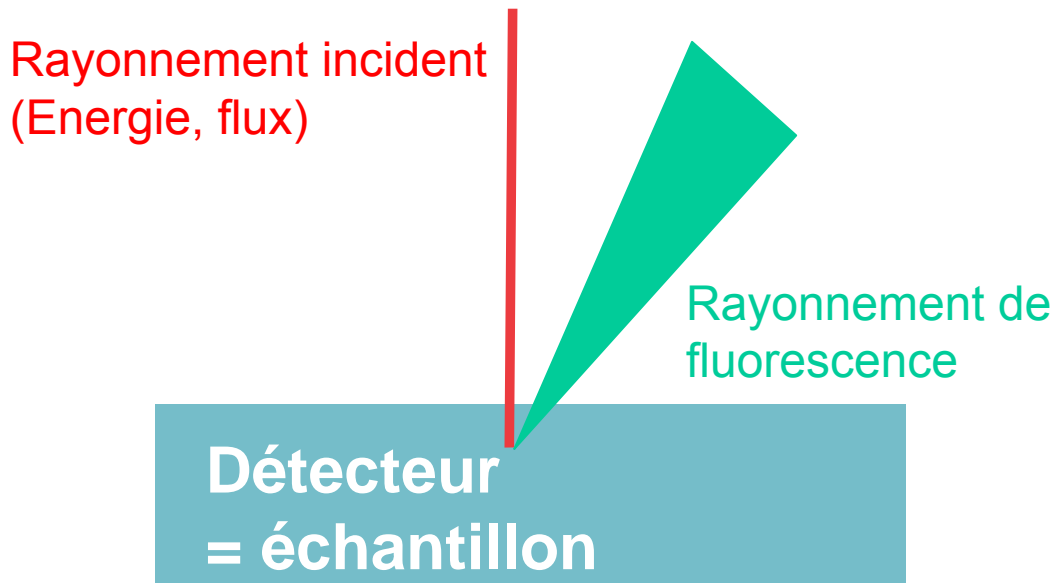
Modes de création d'une lacune:

Photons, électrons, particules chargées

Capture électronique (radionucléides)

Rendements de fluorescence : autre approche

- Approche expérimentale pour le silicium
- Utilisation des raies d'échappement



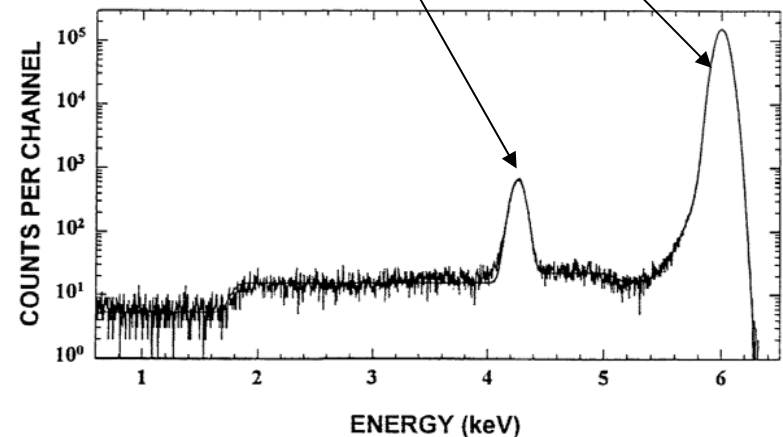
Géométrie collimatée

Incidence normale

Spectre :

Pic principal (E)

Pic d'échappement ($E - E_{K(\text{Si})}$)



Experimental K-shell fluorescence yield of silicon, J L Campbell, G Cauchon, T Lakatos, M-C Lépy, L McDonald, T Papp, J Plagnard, P Stemmler and W J Teesdale, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **31** (1998) 4765–4779.

Rendements de fluorescence : autre approche

$$\eta = \frac{I_{esc}}{I_p + I_{esc}} = \frac{\omega_i}{2} \cdot \frac{\tau_i}{\mu_p} \cdot \left[1 - \frac{\mu_s}{\mu_p} \ln \left(1 + \frac{\mu_p}{\mu_s} \right) \right]$$

ω_i : rendement de fluorescence pour la couche i ,

τ_i : coefficient d'atténuation photoélectrique dans la couche i pour l'énergie incidente

μ_p, μ_s : coefficients d'atténuation total (E_p or E_{esc})

Résultats :

Coefficients d'atténuation selon C.T. Chantler : 0,050(1)

Coefficients d'atténuation selon Berger et Hubbell (XCOM) : 0,052(1)

-> Mesurer ω et μ simultanément

Initiative internationale sur les paramètres fondamentaux



Motivation:

Paramètres utilisés pour l'analyse quantitative

Forte demande des utilisateurs

Large gamma de domaines d'application : archéométrie, science des matériaux, environnement, chimie, ...

Manque de valeurs expérimentales récentes (rare mesures effectuées dans les années 50-60)

Tables : fiabilité – incertitudes ?

Amélioration des moyens expérimentaux

Synchrotron, détecteurs haute résolution et électronique améliorée

Amélioration des vitesses de calcul

Nouvelles mesures à effectuer dans différents instituts pour assurer leur fiabilité et déterminer les incertitudes associées.

Nouveaux calculs dont les résultats pourront être validés par les résultats expérimentaux

Initiative internationale sur les paramètres fondamentaux

- Lancement d'une action pour répondre à cette demande (Juin 2008)
- Sous les auspices de l'European X-Ray Spectrometry Association (EXSA)
- Une initiative commune à:
 - LNE-LNHB (France)
 - PTB (Allemagne)
 - Technology University Wien (Autriche)
- Retour positif (1^{er} meeting en octobre 2008, 2^{ème} en Mai 2009)
 - 3 instituts de métrologie (LNE, NIST, PTB)
 - 9 instituts de recherche
 - 7 compagnies industrielles

Initiative internationale sur les paramètres fondamentaux

6 groupes d'experts:

- Établissement de priorités pour la demande de PF (gamme d'énergie, éléments, incertitudes),
- Moyens expérimentaux (amélioration de l'instrumentation)
- Théorie et codes : utilisation et mise à jour de programmes existants
- Compilation et évaluation des tables de données
- Définition des termes techniques (Instituts nationaux de métrologie)
- Établissement d'une base de données commune et accessible au public.

Plus d'information sur le site web de l'EXSA :

http://exsa.pytalhost.net/news/?page_id=13

Conclusion

- Connaissance limitée des paramètres fondamentaux
- Faibles énergies particulièrement sensibles
 - Incertitudes importantes
 - Mesures difficiles
- Mesures souvent interdépendantes
- ... Du travail pour des résultats quantitatifs fiables
 - Bénéficier des nouvelles technologies
 - Inventer de nouvelles approches