

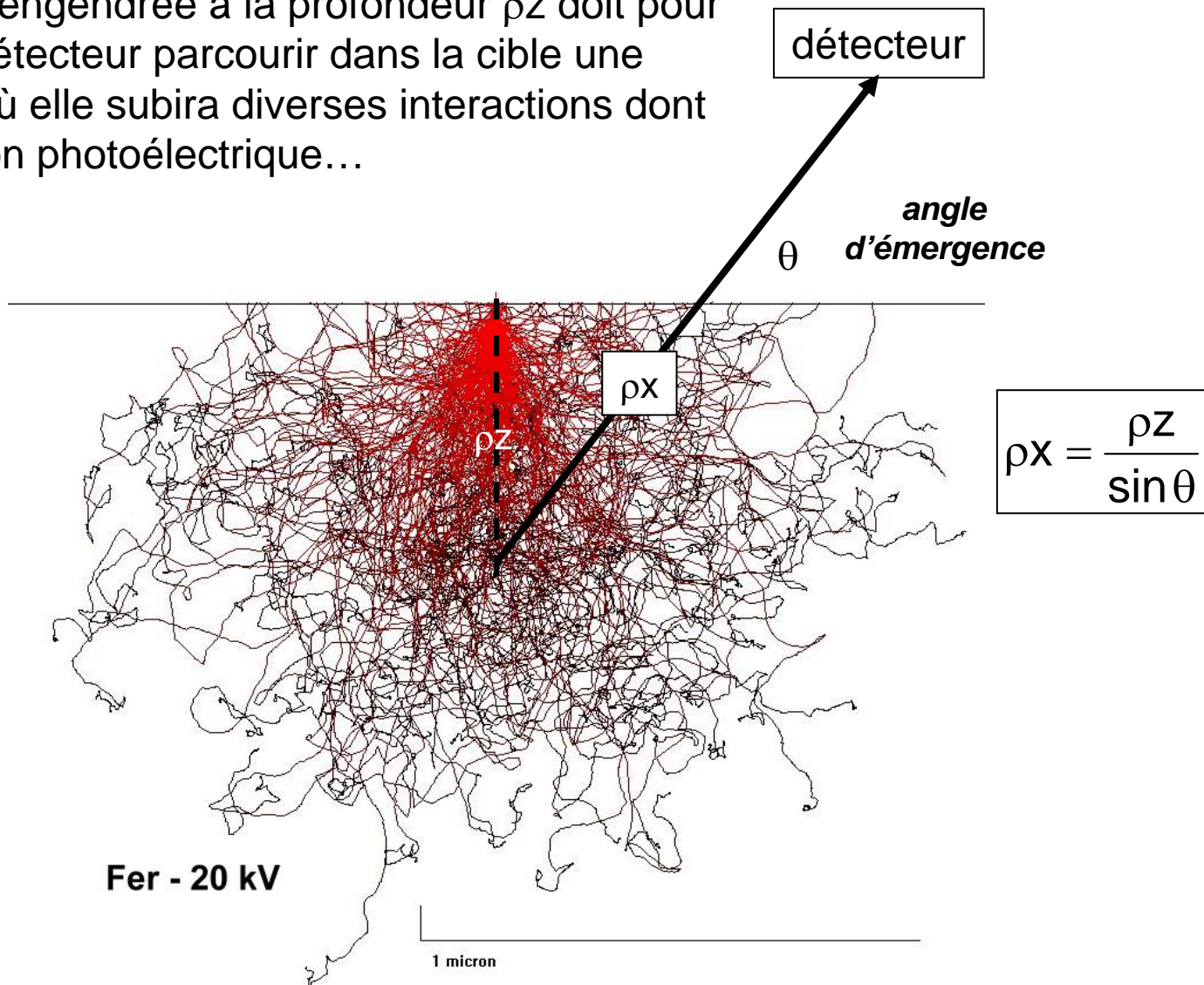
# Exemples d'erreurs liées au coefficient d'absorption

Lahcen Khouchaf<sup>1</sup>, Jacky Ruste<sup>2</sup>

*1- Ecole des Mines de Douai, 941, rue Charles Bourseul BP.10838 59508  
DOUAI, France*

*2- GN MEBA, Microscopie Icaunaise*

L'émission X engendrée à la profondeur  $\rho z$  doit pour rejoindre le détecteur parcourir dans la cible une distance  $\rho x$  où elle subira diverses interactions dont une absorption photoélectrique...

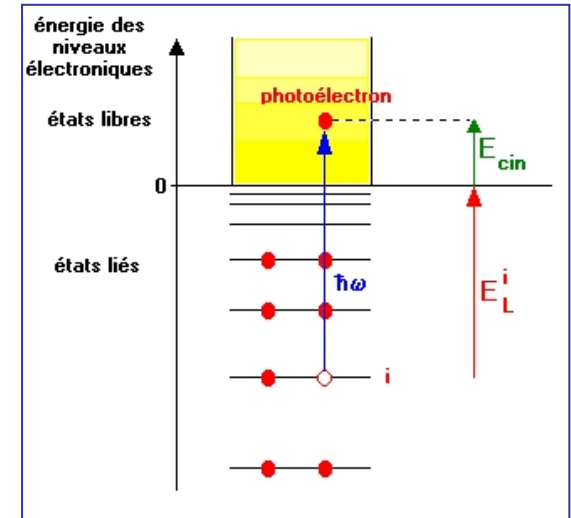
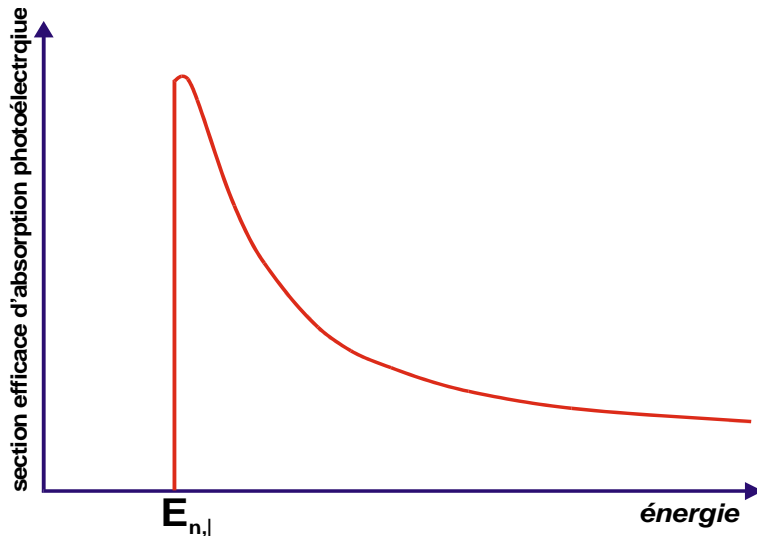


# Rappels sur l'absorption des rayons X

Dans un matériau un faisceau de rayons X peut subir :

- une diffusion élastique, dite « diffusion Thomson »,
- une diffusion inélastique, dite « diffusion Compton »,
- une absorption photoélectrique qui conduit à l'ionisation de la cible.

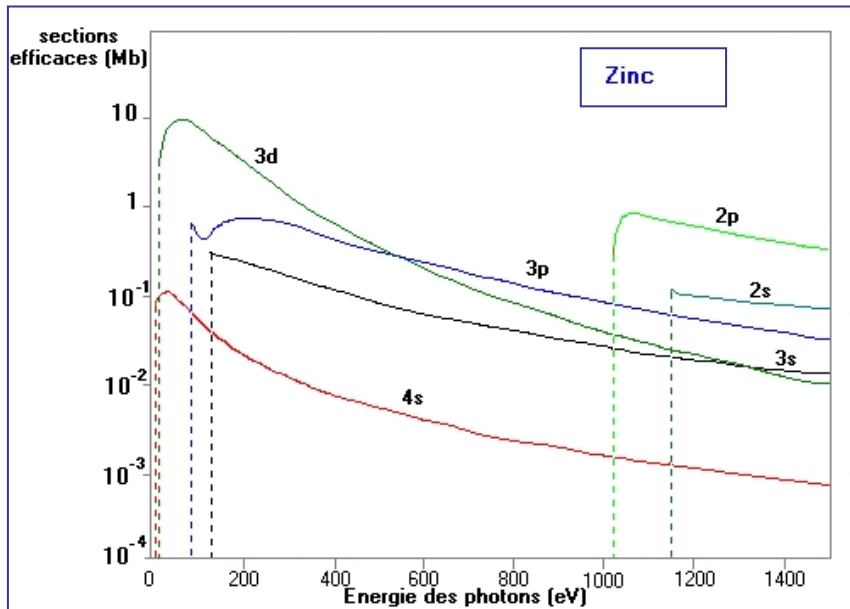
→ émission d'un photoélectron



La probabilité d'ionisation est définie par la section efficace d'absorption photoélectrique  $\sigma_{n,l}$ , caractérisée par une brusque discontinuité lorsque l'énergie du photon X est égale à l'énergie d'ionisation du niveau atomique considéré.

Loi de Bragg-Pierce :

$$\sigma_{n,l} = k_{n,l} Z^4 \lambda^3$$



2s	1158 eV
2p	1028 eV
3s	133 eV
3p	90,6 eV
3d	17 eV
4s	8,4 eV

Chaque sous-niveau (n,l) a une section efficace en propre

La section efficace d'absorption totale atomique est la somme des sections efficaces propres à chaque sous niveau :

$$\sigma_{at} = \sum_{n,l} \sigma_{n,l}$$

On définit pour une cible pure :

- le coefficient d'absorption linéaire :

$$\mu_L = N\sigma_{at} = \rho \frac{N^0}{A} \sigma_{at} \quad (\text{cm}^{-1})$$

- le coefficient d'absorption massique :

$$\mu = \frac{N\sigma_{at}}{\rho} = \frac{N^0}{A} \sigma_{at} \quad (\text{cm}^2/\text{g})$$

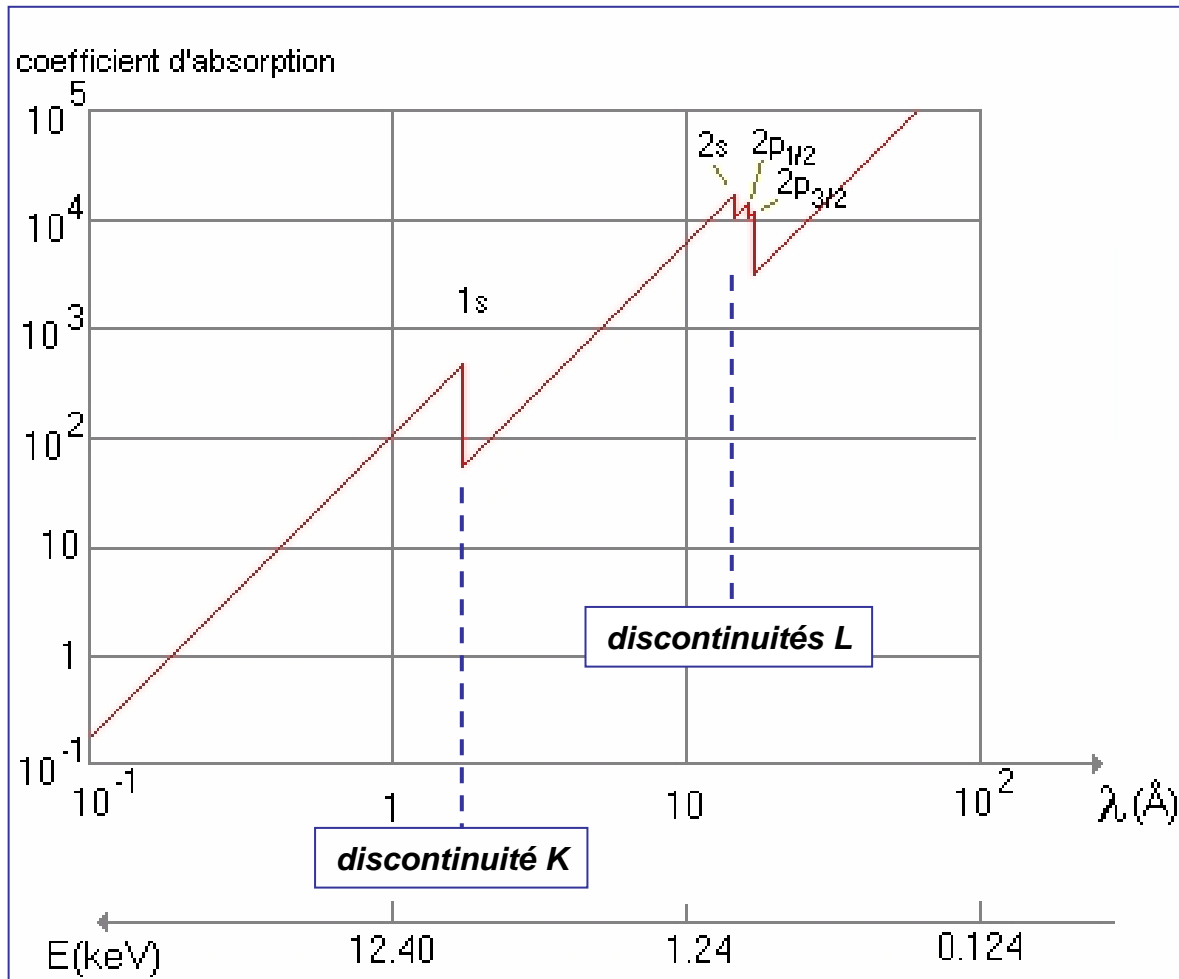
( $N^0$  : nombre d'Avogadro)

Et pour une cible complexe, un coefficient d'absorption massique moyen, somme pondérée des coefficients massiques de chaque élément :

$$\bar{\mu} = \sum_i C_i \mu_i$$

où  $C_i$  est le titre massique de l'élément  $i$

**Les coefficients d'absorption sont généralement exprimés en fonction de la longueur d'onde :**



**Variation du coefficient d'absorption massique dans une cible de fer en fonction de la longueur d'onde du rayonnement incident**

*la courbe présente des séries de discontinuités à chaque énergie de sous niveaux*

## Conséquences de l'absorption photoélectrique :

### 1 – atténuation de l'émission X primaire engendrée

- *dans la cible*
- *au travers de la fenêtre de séparation du détecteur*

### 2 – ionisations secondaires dans la cible

- *phénomène de fluorescence pouvant engendrer des rayonnements parasites*

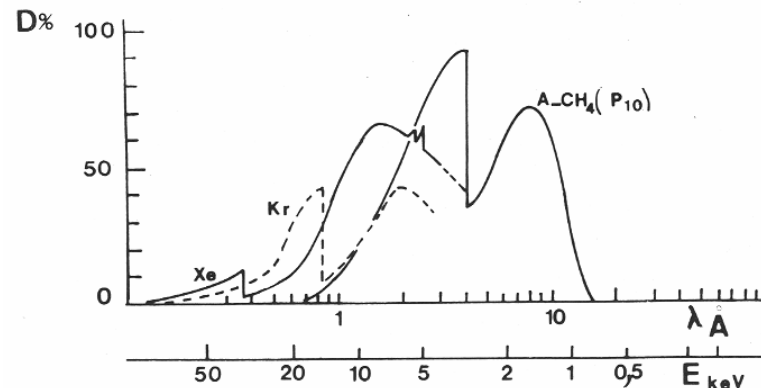
*les libres parcours moyens des rayons X étant supérieurs au micron cette fluorescence peut se produire à des distances bien supérieures à celles parcourues par les électrons...*

- *Risques faibles en WDS (en raison de la discrimination spatiale importante)*
- *Risques un peu plus élevés en EDS (plus faible discrimination spatiale)*

### 3 – Absorption dans le détecteur

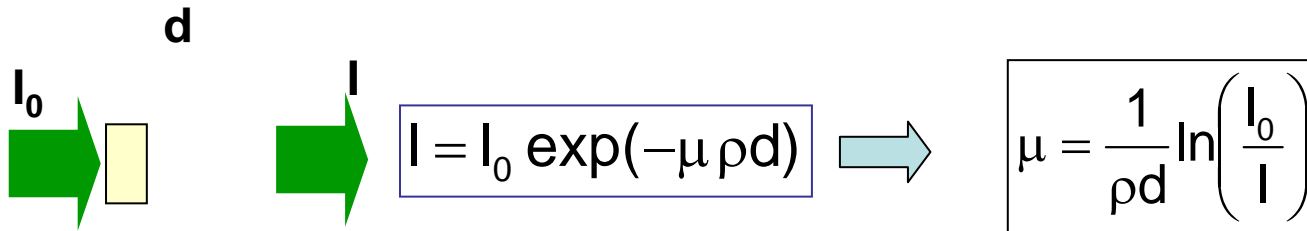
*courbe de rendement de détection en fonction de l'énergie du rayonnement (EDS et WDS)*

*rendement de détection d'un compteur proportionnel (WDS)*

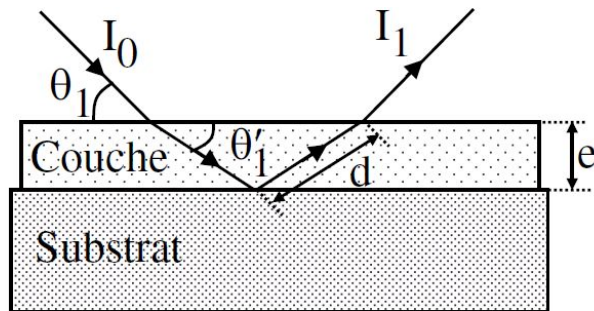


# Déterminations expérimentales des coefficients d'absorption massiques

1 – par absorption au travers d'une cible



2 – par réflectivité d'une couche mince

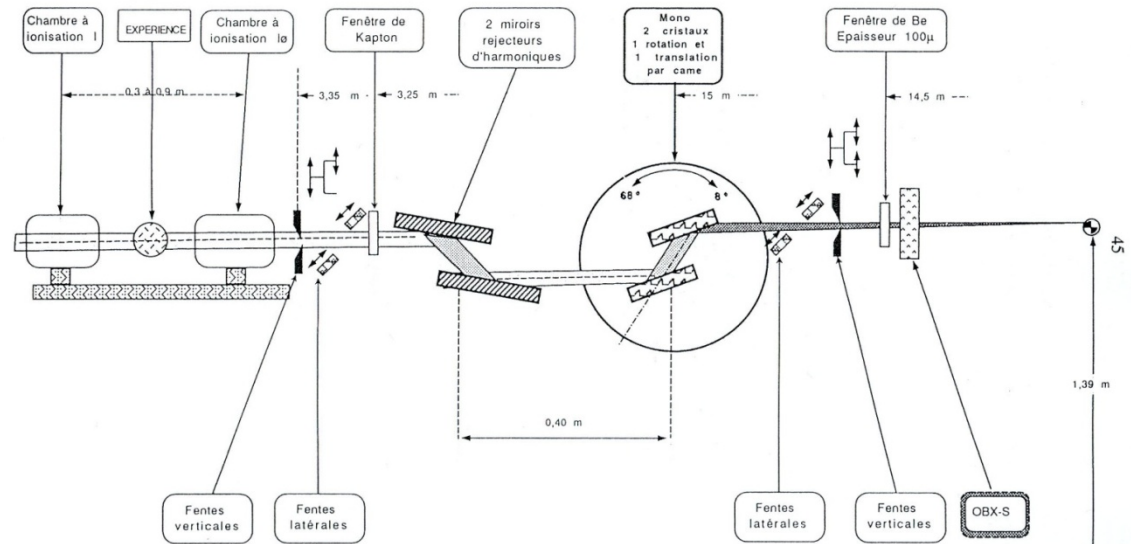


$$I_1 = I_0 \exp\left[-\frac{2\mu e}{\sqrt{\theta_1^2 - \theta_c^2}}\right]$$

$\theta_c$  : angle de réflexion critique de la couche

**Notons que cette méthode a été utilisée par R. Castaing pour déterminer des coefficients d'absorption... cette détermination a été la raison de la création en 1960 du Groupement 8 de l'ANRT « microsonde » ancêtre du GN-MEBA !**

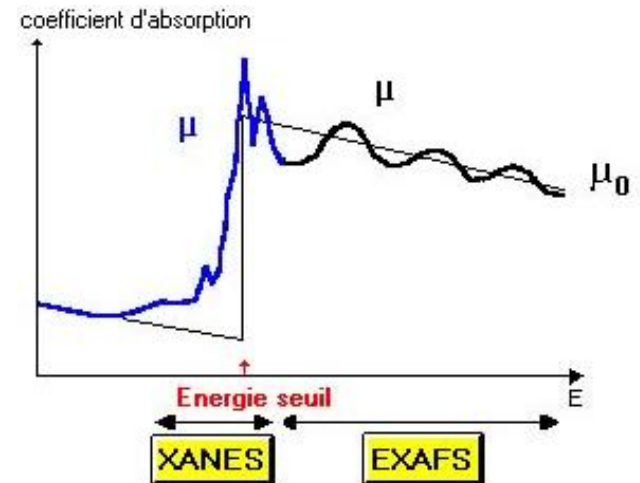
### 3 – par rayonnement synchrotron



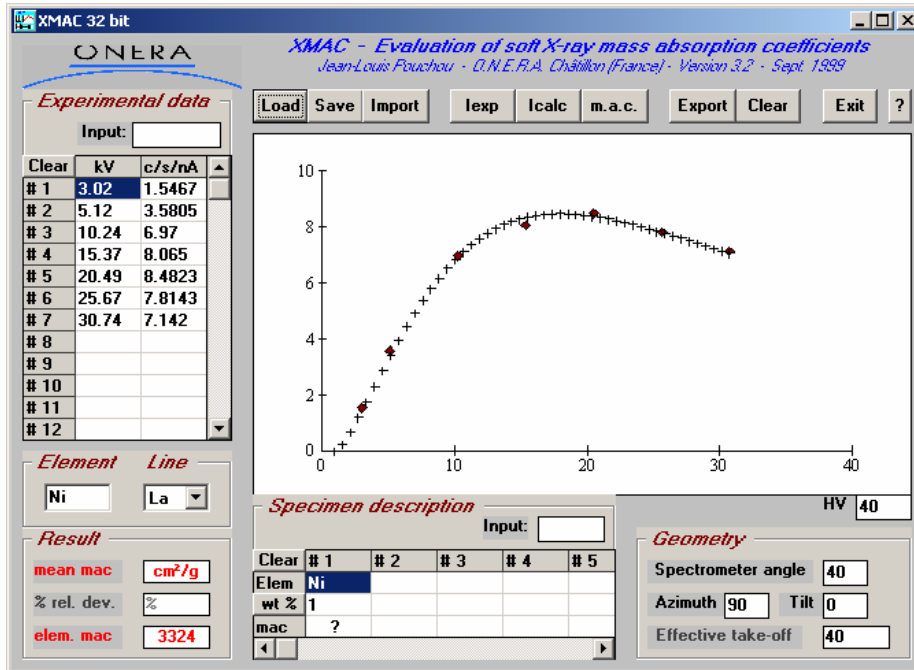
La détermination des coefficients d'absorption peut se faire par :

- transmission (absorption en volume)
- émission X de fluorescence de surface
- émission électronique induite en extrême surface

*Les techniques XANES et EXAFS permettent une mesure précise de la variation de l'absorption photoélectrique au voisinage de la discontinuité d'absorption.*



## 4 – par microanalyse



En comparant la courbe de variation de l'intensité X mesurée dans une cible pure en fonction de l'énergie des électrons à celle calculée théoriquement, on peut déterminer la valeur du coefficient d'autoabsorption du rayonnement X considéré.

Exemple d'application du logiciel XMac développé à l'ONERA à la détermination du coefficient d'autoabsorption de la raie  $L\alpha$  du Ni (Doc J.L. Pouchou)

*Remarque : cette méthode ne donne pas forcément la valeur absolue du coefficient d'absorption mais la valeur la mieux adaptée à la microanalyse...*

## Tables de coefficients d'absorption

A partir de quelques valeurs mesurées de coefficients d'absorption, on a construit des tables en supposant qu'entre 2 discontinuités d'absorption la variation de  $\mu$  était représentée par la loi de Bragg-Pierce :

$$\mu = kZ^n\lambda^p$$

On suppose :

- que les mesures sont précises,
- qu'entre 2 valeurs expérimentales, les coefficients d'absorption sont calculés par interpolation selon cette loi,
- que la position des discontinuités d'absorption est connue avec précision,
- que la valeur du coefficient d'absorption est unique et ne dépend pas de la composition chimique de la cible...

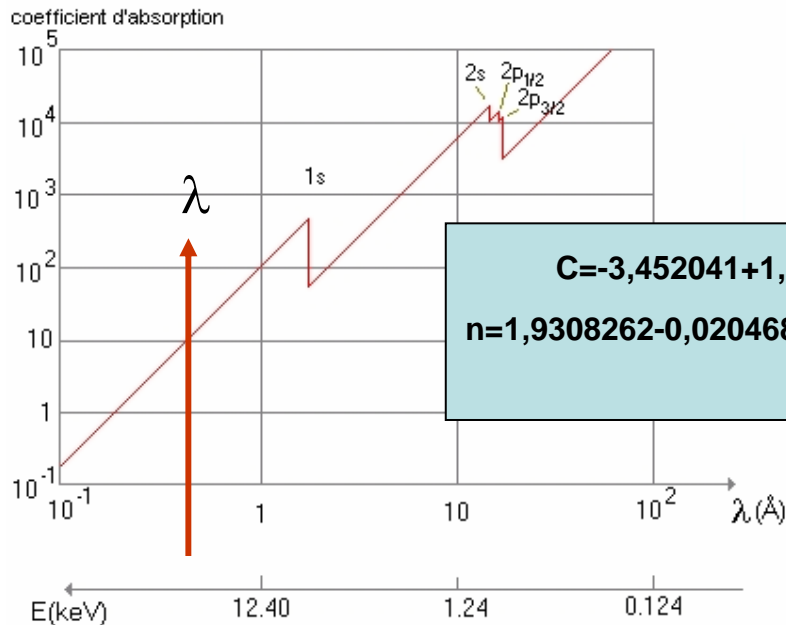
***Ce qui est n'est pas toujours vérifié...***

## Tables de coefficients d'absorption (Heinrich, Frazer...)

Le coefficient d'absorption massique  $\mu$  du rayonnement de longueur d'onde  $\lambda$  dans un matériau de nombre atomique  $Z$  est donné par cette relation (empirique) :

$$\mu = [C(Z)\lambda^{n(Z)}]^F$$

Les coefficients  $C$ ,  $n$  et  $F$  dépendent de la position de la longueur d'onde  $\lambda$  par rapport aux discontinuités d'absorption de l'élément absorbant de numéro atomique  $Z$



Exemple :  
Table d'Heinrich pour  $\lambda < \lambda_K$

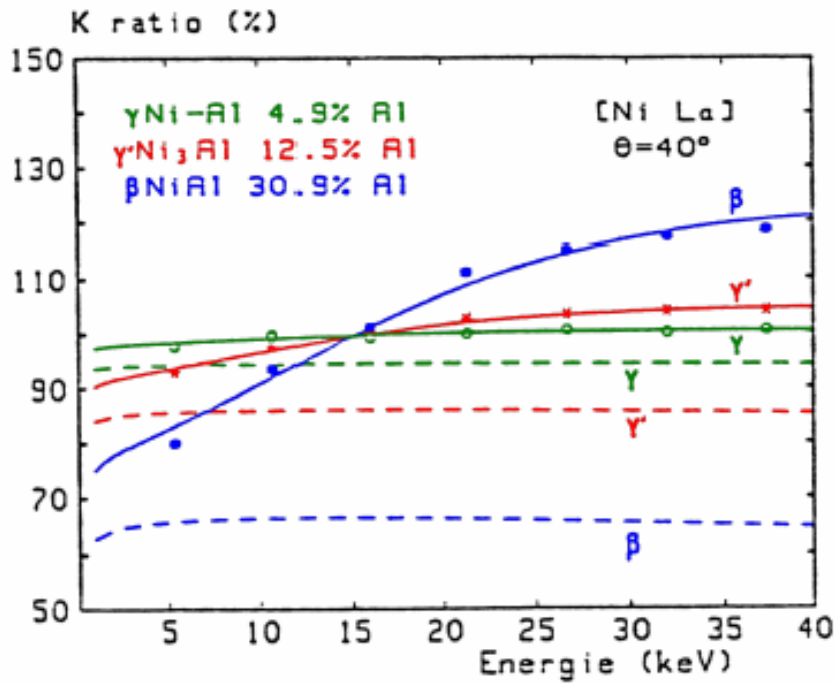
$$C = -3,452041 + 1,639749Z - 0,2498519Z^2 + 0,02428704Z^3 - 5,773424 \cdot 10^{-4}Z^4 + 5,261149 \cdot 10^{-6}Z^5$$

$$n = 1,9308262 - 0,020468343Z + 0,0010586311Z^2 - 3,741926 \cdot 10^{-5}Z^3 + 7,204498 \cdot 10^{-7}Z^4 - 5,7357248 \cdot 10^{-9}Z^5$$

$$F = 1$$

**Quelques exemples d'erreurs et d'incertitudes liées aux coefficients d'absorption**

# 1 - Analyse d'alliage de Nickel à partir de la raie $L\alpha$ (J.L. Pouchou)



Si pour différents composés (Ni,Al), on mesure les variations du k-ratio en fonction de la tension d'accélération, on constate qu'à 15 kV les k-ratio sont identiques pour les 3 composés.

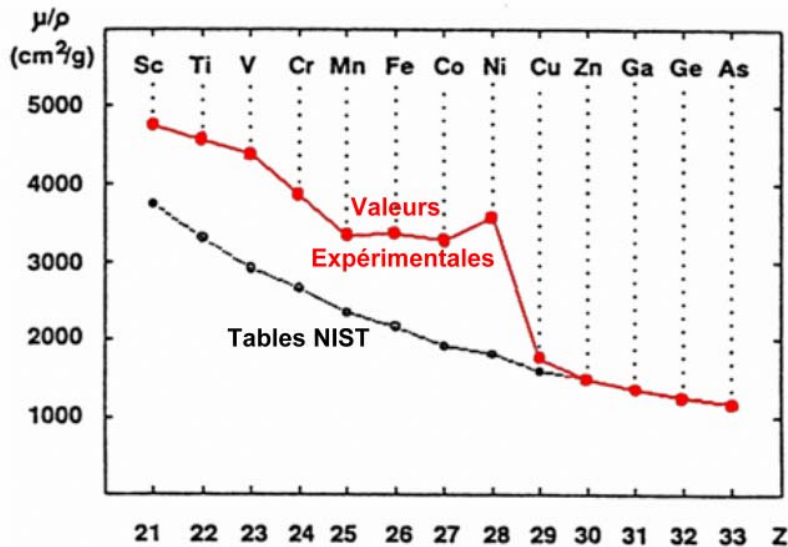
Il apparaît que dans le nickel pur, la valeur donnée par les tables

$$\mu_{\text{Ni}L\alpha}^{\text{Ni}} = 1600 \text{ cm}^2\text{g}^{-1}$$

est très inférieure à la valeur que l'on peut obtenir à l'aide du logiciel XMac :

$$\mu = 3324 \text{ cm}^2/\text{g}$$

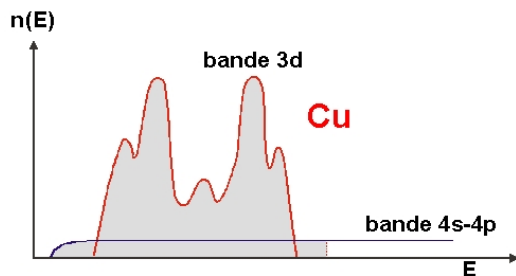
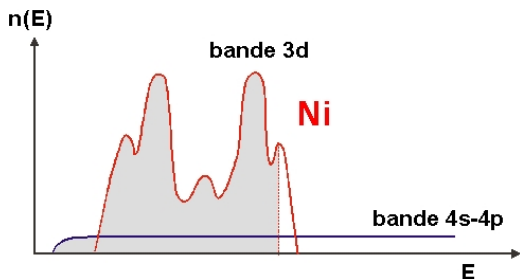
En faisant varier la teneur en Ni, on constate que la valeur du coefficient d'autoabsorption du Ni diminue avec la teneur pour se rapprocher de la valeur théorique...



En fait ce phénomène est commun à tous les éléments de transition.  
A partir du Cu on retrouve les valeurs théoriques...

### Explication

Dans les éléments de transition (du Sc au Ni) la bande 3d est incomplète, ce qui introduit un facteur d'auto-absorption supplémentaire par éjection d'un électron L3 vers la bande 3d.

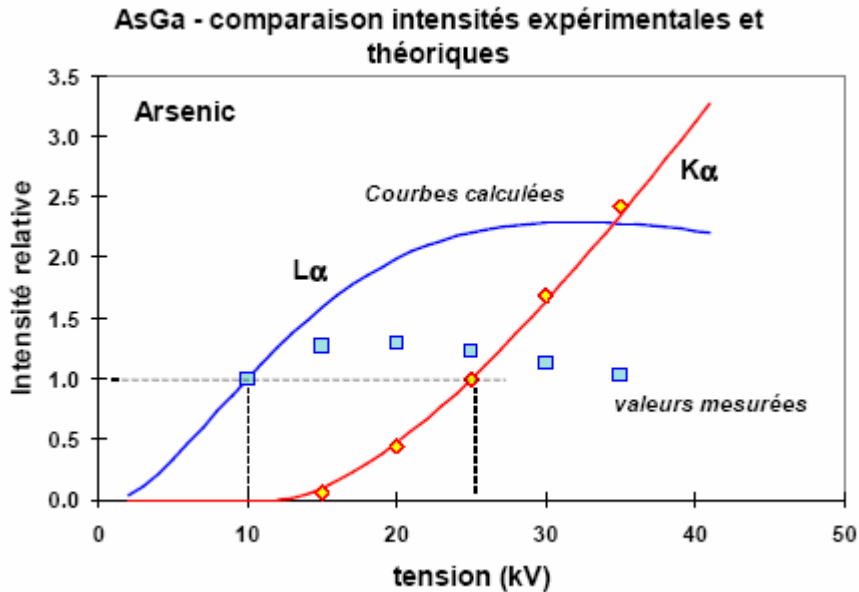


Dans un composé la bande 3d est partiellement remplie par les électrons externes de l'élément d'addition, diminuant ainsi cet effet d'auto-absorption.

Plus la teneur en élément d'addition sera élevée et plus on se rapprochera de la valeur théorique.

## 2 - Analyse de l'Arсениc dans un acier faiblement allié (document EDF R&D)

Ces aciers, de type 15MND5, utilisés pour la réalisation des cuves de réacteurs nucléaires à eau pressurisée contiennent environ 110 ppm d'arsenic.



L'arsenic est habituellement analysé en raie  $L\alpha$  à 10 kV avec un témoin d'AsGa

*En faisant varier la tension, on a constaté une forte variation de la teneur en As après correction :*

10kV : 190 ppm  
20kV : 1000 ppm  
30kV : 2500 ppm

Les courbes de variations de l'intensité X de l'arsenic dans l'AsGa en fonction de la tension montrent un net désaccord avec la raie L alors qu'il y a un très bon accord en raie K.

**Le coefficient d'absorption de la raie As  $L\alpha$  dans le Ga donnée par les tables ( $6683 \text{ cm}^2\text{g}^{-1}$ ) est certainement très sous-estimé, une valeur de l'ordre de 12000 serait plus proche de la réalité.**

### 3 - Coefficient d'absorption de la raie S K $\alpha$ dans Hg

(documents J. Ruste)

**Énergie de la raie S K $\alpha$  : 2,307 keV**

1 – La table d'Heinrich ne donne pas de valeur ( $\mu_{SK\alpha}^{\text{Hg}} = 0$ )

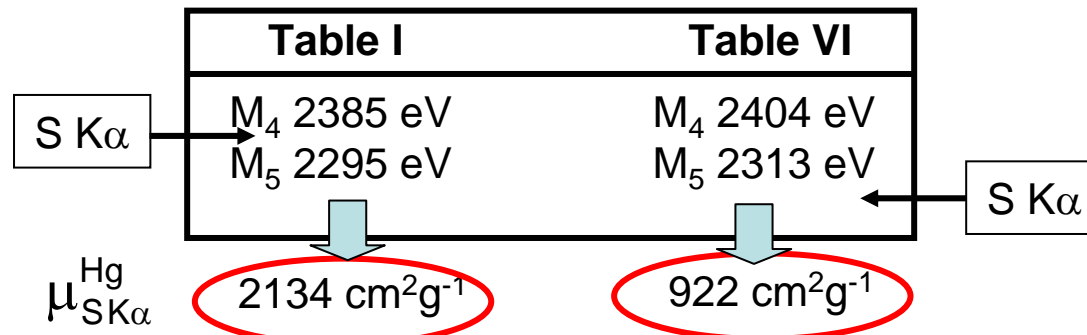
2 – Pour calculer ce coefficient, on a cherché à utiliser les expressions polynomiales de Frazer.

*Pour cela il faut connaître la position de la raie S K $\alpha$  par rapport aux discontinuités du Hg*

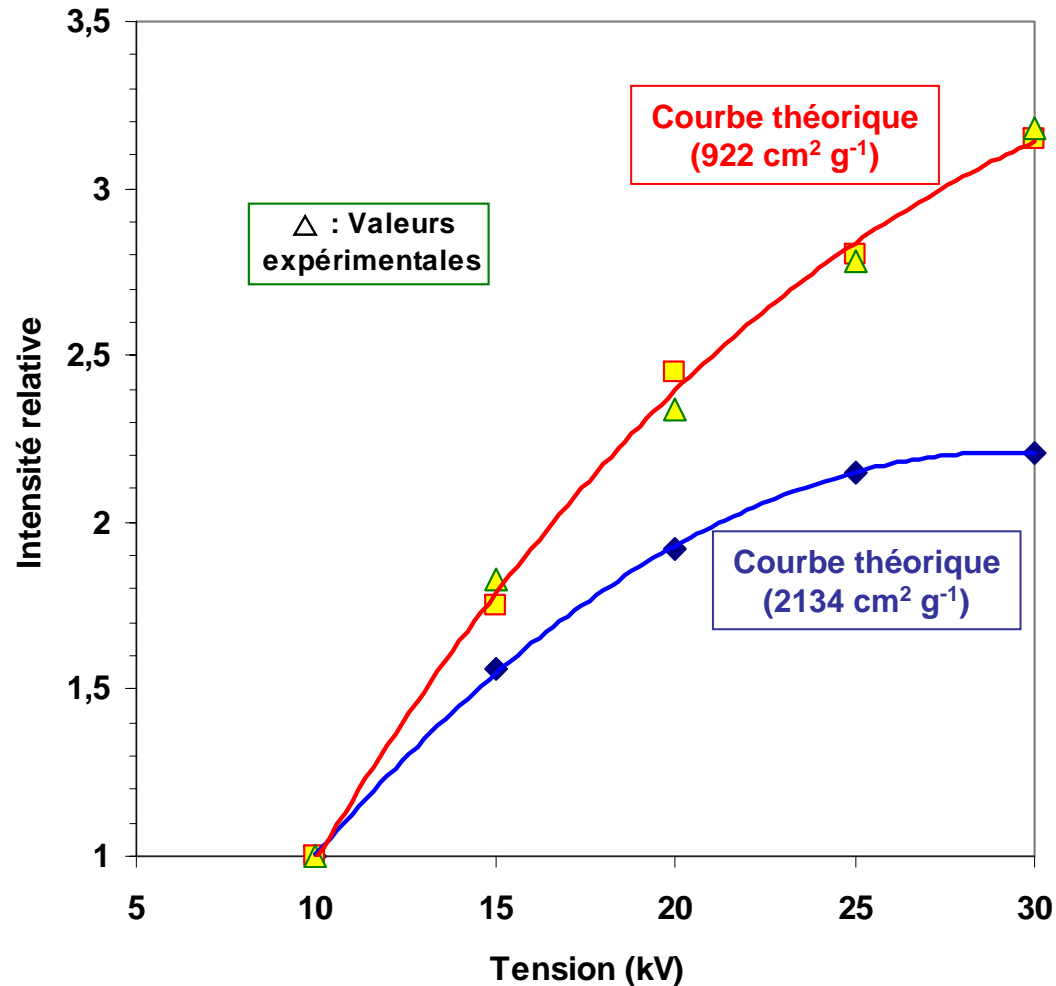
3 – Tables de J.A. Bearden et A.F. Burr,  
*X Ray Atomic Energy Level, Review of modern physics, Janvier 1967*

Dans cet article, on trouve deux tables qui donnent des valeurs différentes pour les énergies des niveaux atomiques M4 et M5 du Hg et malheureusement des positions différentes de la raie du soufre et donc des valeurs différentes du coefficient d'absorption :

**Énergie d'ionisation du niveau M du mercure :**

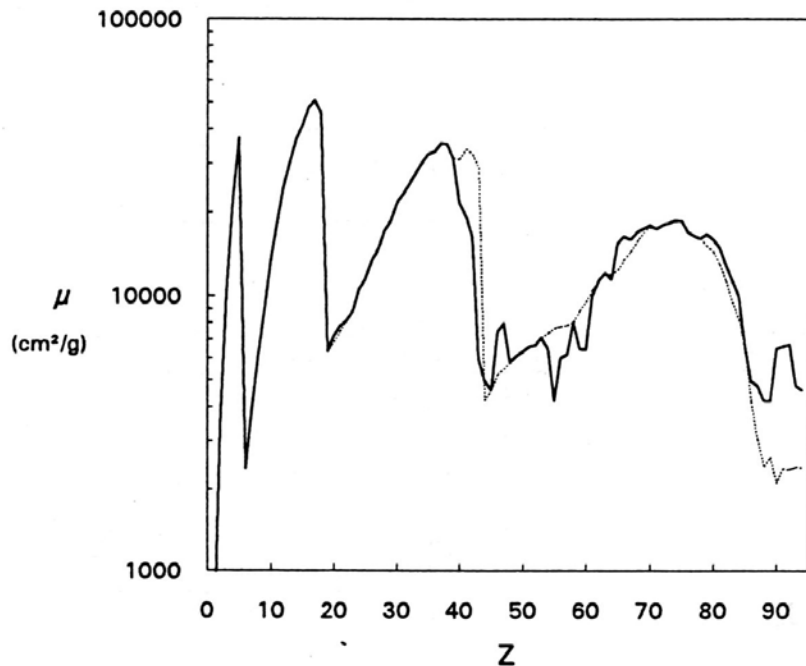


**Pour lever cette incertitude : comparaison entre les courbes théoriques de variation relative de l'intensité émise avec la courbe expérimentale : Elles sont identiques pour la valeur 922 du coefficient d'absorption.**



## Cas des rayonnements de très faible énergie

Les rayonnements de très faible énergie comme celui du bore (183 eV), du carbone (277 eV) de l'oxygène (525 eV)... sont très fortement absorbés et les valeurs des coefficients d'absorption présentent une très forte dispersion.



Variation du coefficients d'absorption de la raie C K en fonction du nombre atomique de l'absorbeur selon B.L. Henke

— Henke 1982  
- - - Henke 1974

Quelques valeurs du coefficient d'absorption du carbone dans le fer selon différents auteurs

Auteur	$\mu_{\text{C}}^{\text{Fe}}$ (cm <sup>2</sup> /g)
Ranzetta-Scott (1964)	23000
Fornwalt-Manziona (1966)	21000
Duncumb (1967)	11000
Kohlhaas-Scheidung (1970)	10000
Barkalow (1972)	15000
Henke (1974)	13300
Henke (1982)	13900
Pouchou (1986)	13500

## Conclusions

**La précision des analyses quantitatives dépend dans une certaine mesure de la précision des coefficients d'absorption.**

**Excepté pour les rayonnements de faible énergie (C K, O K...) où il existe une assez forte dispersion, cette précision est tout à fait suffisante. Pour les rayonnements K, il n'y a généralement pas de problème. Pour les rayonnements L, il faut se montrer plus prudent, en particulier pour les éléments de transition (mais qui ne sont analysés en raie L qu'à faible énergie, ce qui réduit les risques d'erreur !)**

**Pour l'utilisateur, on peut regretter qu'il n'a que très rarement accès aux valeurs de ces coefficients utilisés par le programme de correction et qu'il ne peut pas en général les modifier...**

***L'accès à ces coefficients peut être un point dont on peut se soucier lors de l'acquisition d'un système d'analyse.***