

Principe de l'émission X



P. Jonnard

Laboratoire de Chimie Physique – Matière et Rayonnement

UPMC – CNRS

Paris

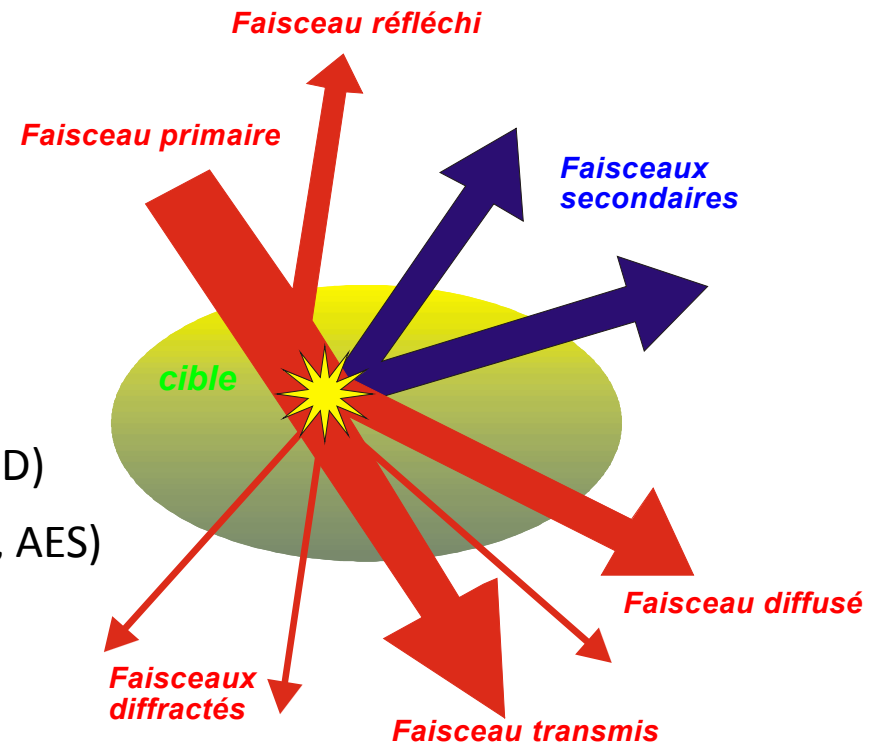
Remerciements: [Christiane BONNELLE](#), [Karine LE GUEN](#), [Florence ROBAUT](#), [Jacky RUSTE](#)

Pourquoi?

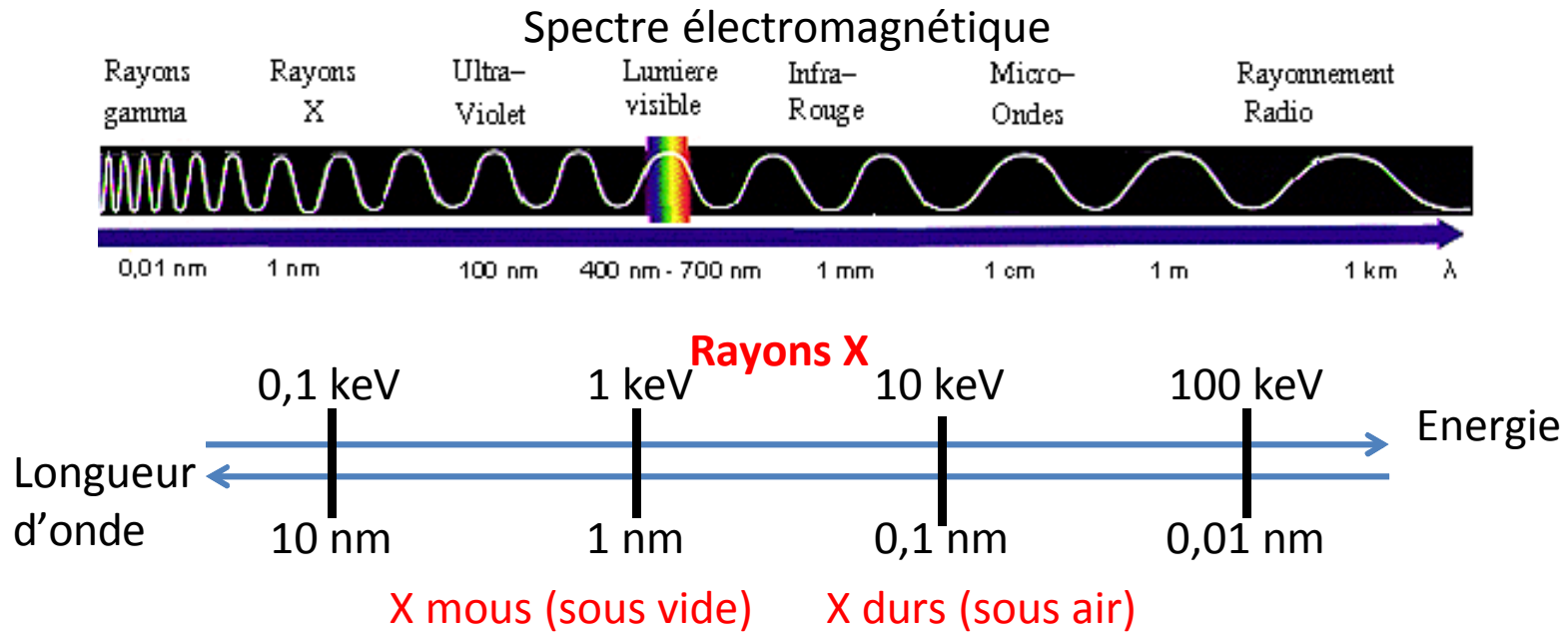
- Bonne connaissance des phénomènes physiques mis en jeu
- Interprétation correcte des résultats d'analyse X
- **(Micro-)analyse élémentaire quantitative de l'échantillon**

En complément d'autres techniques

- MEB
- MET
- Diffraction des rayons X
- Diffraction des électrons (LEED, RHEED)
- Spectroscopie d'électrons (XPS, EELS, AES)
- ...



Le rayonnement X



$$E = h\nu = hc / \lambda$$

$$E(\text{eV}) \cdot \lambda(\text{nm}) = 10^9 hc/e \approx 1240$$

- E : énergie du rayonnement
- λ : longueur d'onde du rayonnement
- h : constante de Planck ($6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$)
- c : vitesse de la lumière dans le vide ($3 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$)
- e : charge de l'électron ($1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$)

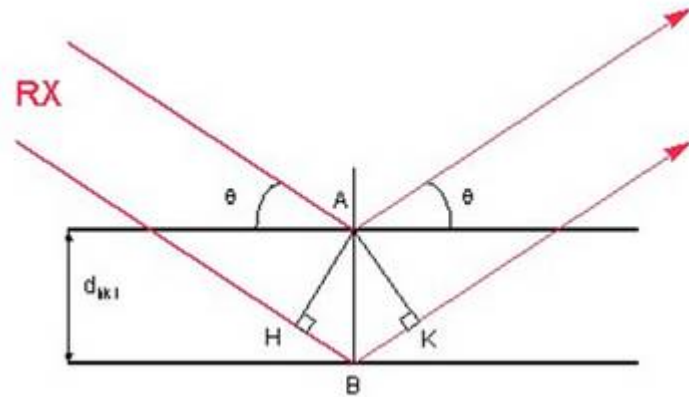
$$1000 \text{ eV} = 160 \text{ aJ} = 1,6 \cdot 10^{-16} \text{ J}$$

Petit historique

- Diffraction du rayonnement X (années 1910)

Laue, Bragg, ...

Loi de Bragg $p\lambda = 2d \sin\theta$



- p : ordre de diffraction
- λ : longueur d'onde (0.01 – 10 nm)
- d : distance réticulaire
- θ : angle **d'attaque**

Expérience (WDS) = mesure de θ

- λ connu : détermination de d diffraction des rayons X
- d connu : **détermination de λ** **spectroscopie X**

Petit historique

- **Diffraction du rayonnement X** (années 1910)
Laue, Bragg, ...
- **Spectromètres haute-résolution, haute-luminosité**
(années 1930), Johann, Johansson,
Cauchois, von Hamos, ...
- **Micro-analyse X** (1951)
Raimond CASTAING



- mise au point du 1^{er} appareillage
de micro-analyse X
- principes de calcul
de l'analyse X quantitative



Atomistique

Répartition des électrons dans des niveaux électroniques caractérisés par 4 nombres quantiques :

- **n : nombre quantique *principale***
couche (n=1 : K; n=2 : L; ...)
détermine l'énergie de liaison du niveau
- **l : nombre quantique *azimutal*** ($0 \leq l \leq n-1$)
sous-couche (l=0 : s; l=1 : p; l=2 : d; ...)
détermine la forme et la symétrie de la sous-couche
- **j : nombre quantique *de moment angulaire total ou interne***
($l - 1/2 \leq j \leq l + 1/2$; l=0 j=1/2)
(2j+1) électrons par sous-couche nlj
- **m_j : nombre quantique relatif au *moment magnétique total***
($-j \leq m_j \leq j$)

Atomistique

	nombre quantique principal n	orbital interne	magnétique total m_j			
		l	j			
Niveau M	3	d	5/2	-5/2 -3/2 -1/2 +1/2 +3/2 +5/2		
			3/2	-3/2 -1/2 +1/2 +3/2		
			1/2	-1/2 +1/2		
		p	3/2	-3/2 -1/2 +1/2 +3/2	$_{15}\text{P}, _{16}\text{S}, _{17}\text{Cl}, _{18}\text{Ar}$	
			1/2	-1/2 +1/2	$_{13}\text{Al}, _{14}\text{Si}$	
s	0	1/2	-1/2 +1/2	$_{11}\text{Na}, _{12}\text{Mg}$		
Niveau L	2	p	3/2	-3/2 -1/2 +1/2 +3/2	$_{7}\text{N}, _{8}\text{O}, _{9}\text{F}, _{10}\text{Ne}$	
			1/2	-1/2 +1/2	$_{5}\text{B}, _{6}\text{C}$	
		s	0	1/2	-1/2 +1/2	$_{3}\text{Li}, _{4}\text{Be}$
Niveau K	1	s	0	1/2	-1/2 +1/2	

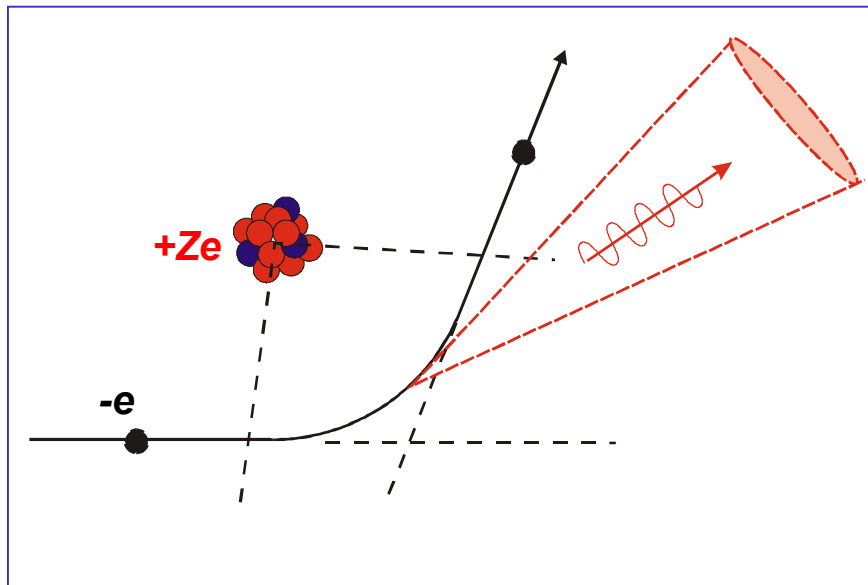
Rayonnement de freinage

Interaction inélastique électron - noyau atomique

Décélération
particule chargée

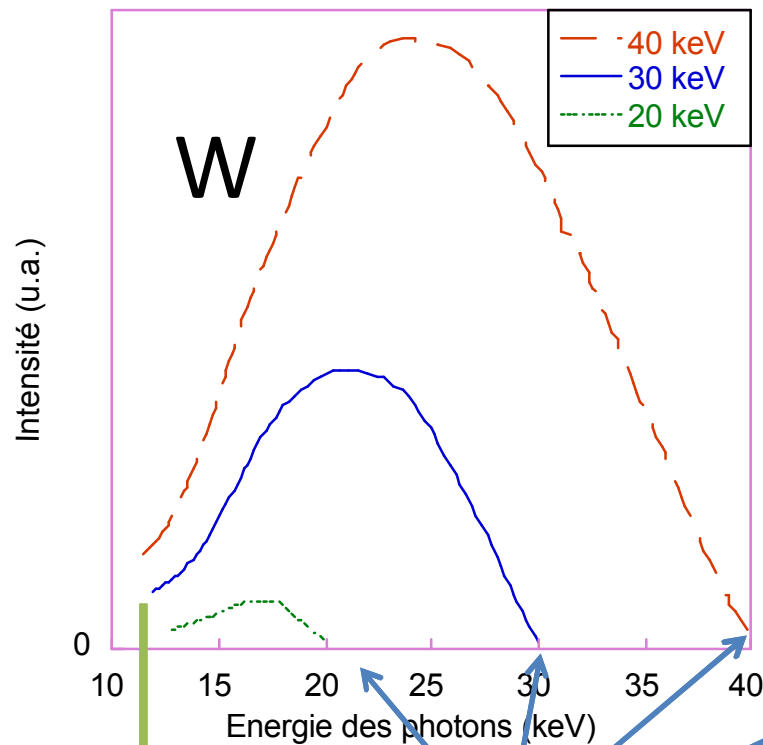


Emission de
rayonnement électromagnétique

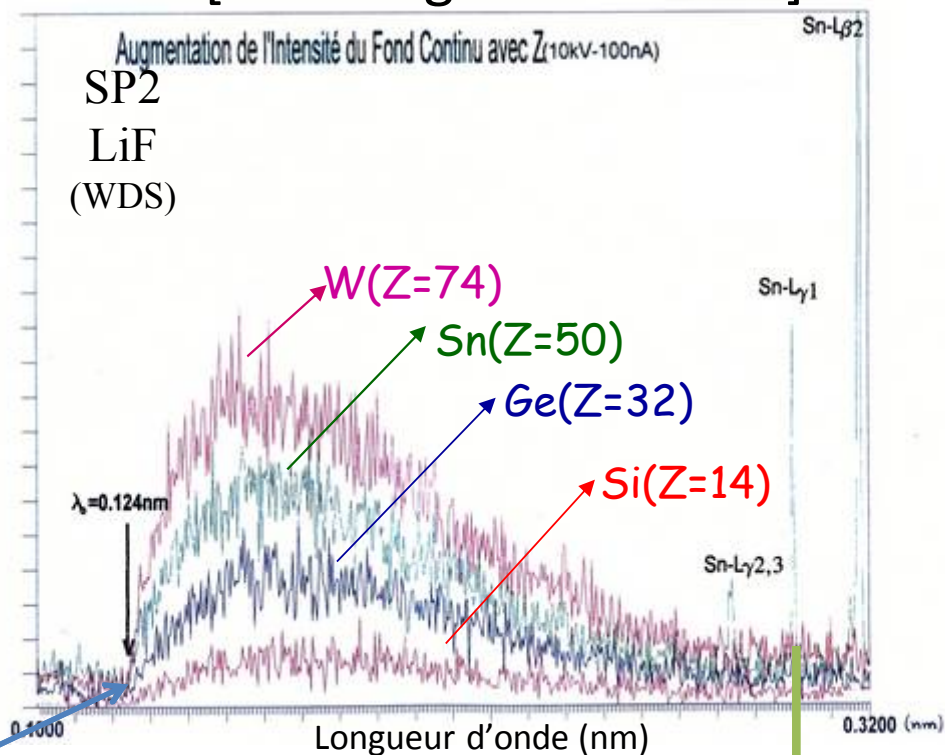


Selon les lois de l'électromagnétisme, toute particule chargée accélérée ou décélérée dans un champ électrique, doit perdre une partie de son énergie sous forme de rayonnement électromagnétique (**rayonnement de freinage** ou **Bremsstrahlung**)

Toutes les pertes d'énergie possibles



Rayonnement continu entre [0 - énergie e⁻ incident]



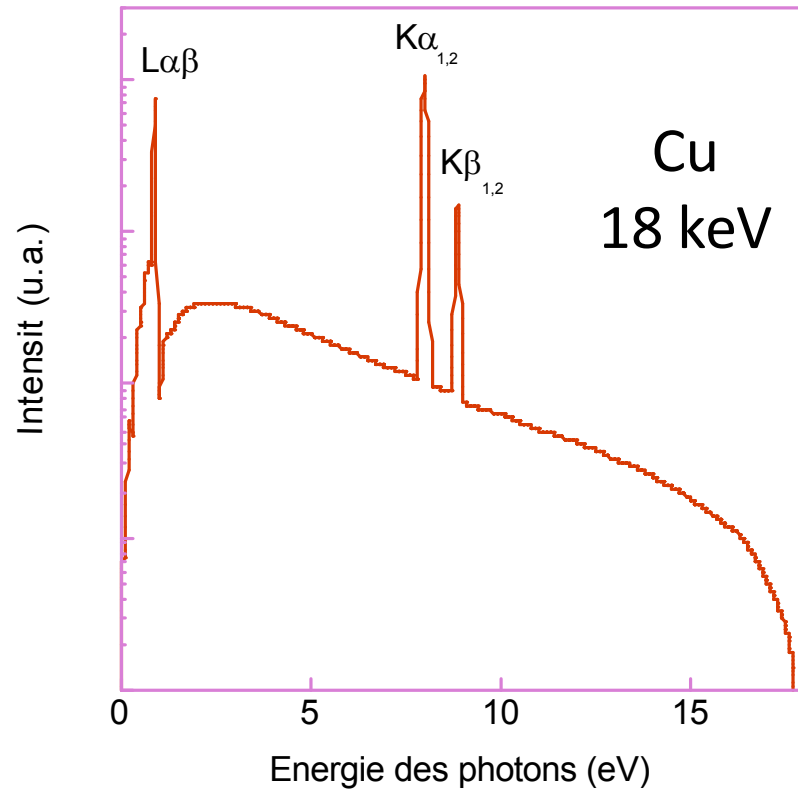
Toute l'énergie de l'e⁻ est perdue en une seule interaction
 Les photons de faible énergie sont absorbés par l'échantillon

- Intensité proportionnelle à E_0^2, Z^2
- Maximum à $E_0 / 1,5$ ou $1,5 \lambda_0$

Peut créer des ionisations ➡ Génération rayons X caractéristiques

Fond continu

Rayonnement de freinage = fond continu
sous rayonnement caractéristique



Détermine

- limite de détection
(avec la statistique de comptage)
- forme du fond
(important quand large domaine spectral analysé : EDS, présence de discontinuités)

Principe

Processus à **deux étapes** indépendantes:

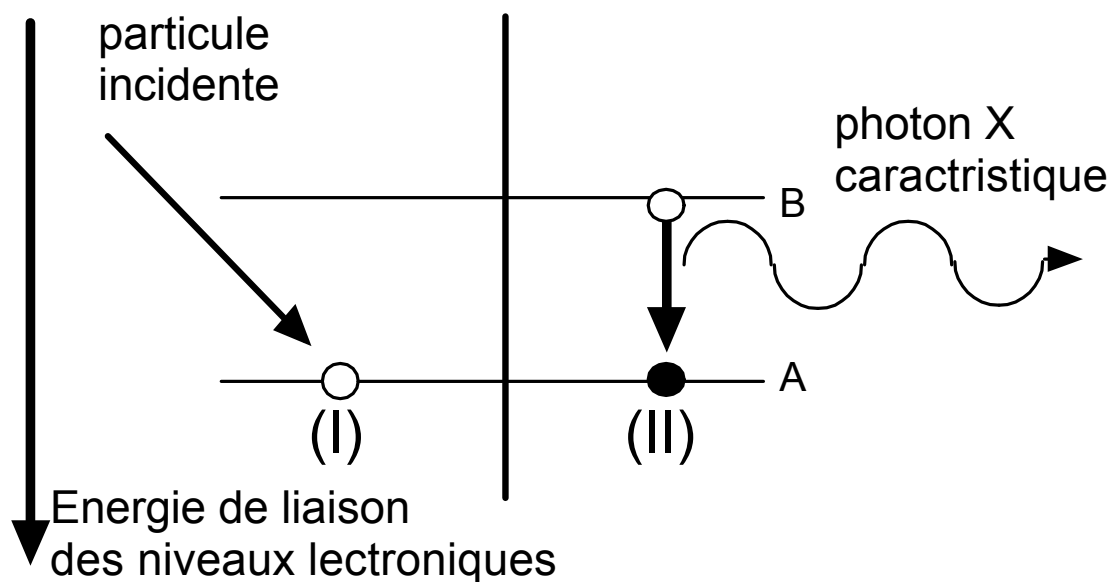
(I) **ionisation**

(II) **recombinaison**

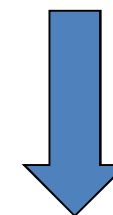
Décroissance radiative
d'un état ionisé d'un atome



Photon X



Energie de liaison
des niveaux:
caractéristique



Photon X
caractéristique

ionisation



• **électron**

• ion

• photon



• **EPMA**

• PIXE

• XRF

- **EPMA (Electron Probe MicroAnalysis)**

Microsonde électronique / Sonde de Castaing

Electrons

- choix de l'énergie, donc de la profondeur analysée, facile
- effet de charge, analyse difficile des isolants
- Bremsstrahlung intense

- **XRF (X-Ray Fluorescence)**

Fluorescence X

Rayons X (tube X au labo, synchrotron)

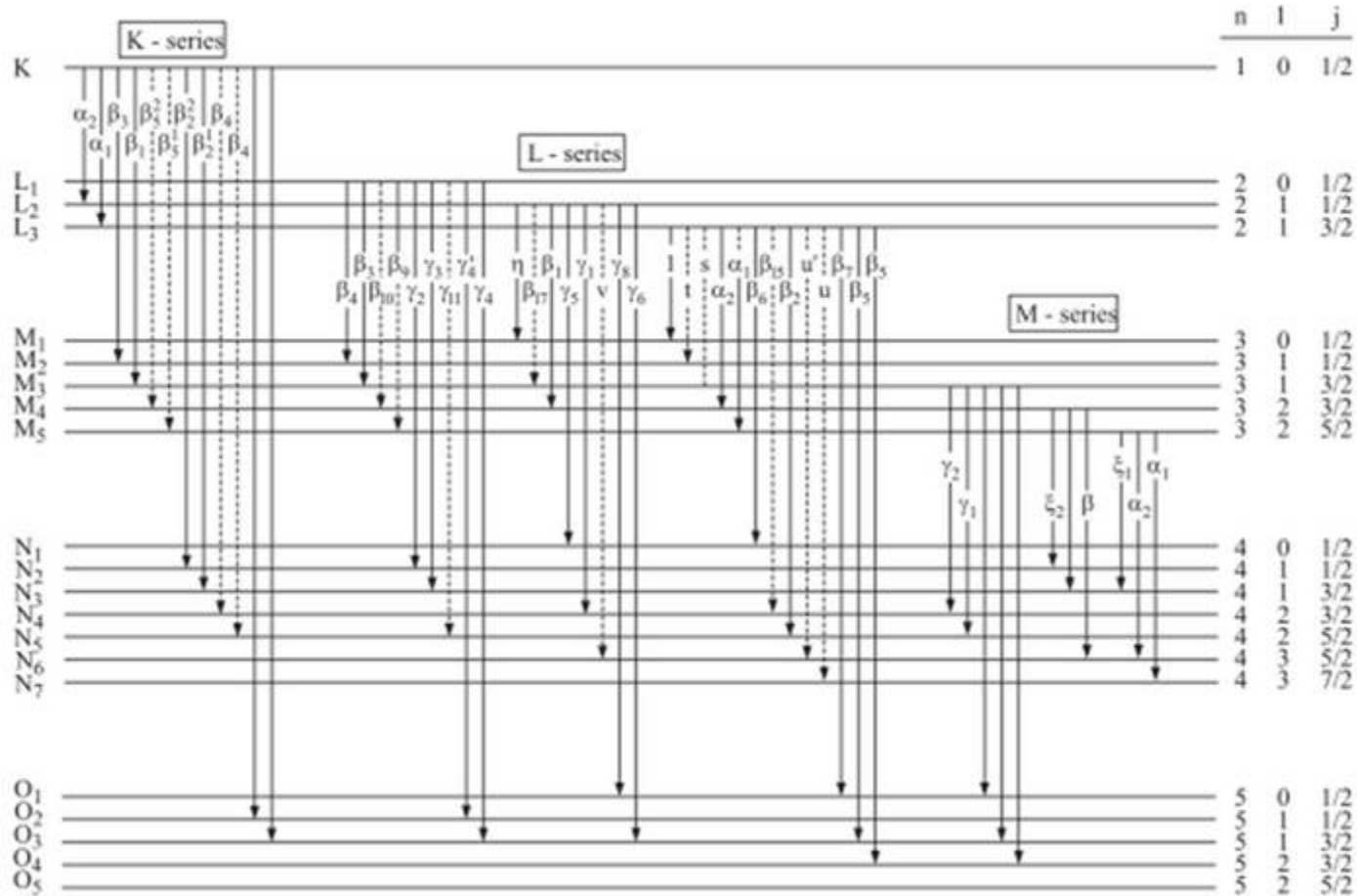
- photon in / photon out, pas d'effet de charge
- pas (peu) de Bremsstrahlung
- peu de contrôle de l'épaisseur analysée

- **PIXE (Particles Induced X-ray Emission)**

Particules (proton, He⁺, ions)

- épaisseur analysée faible
- peu de Bremsstrahlung
- nécessite un accélérateur

Nomenclature des transitions X



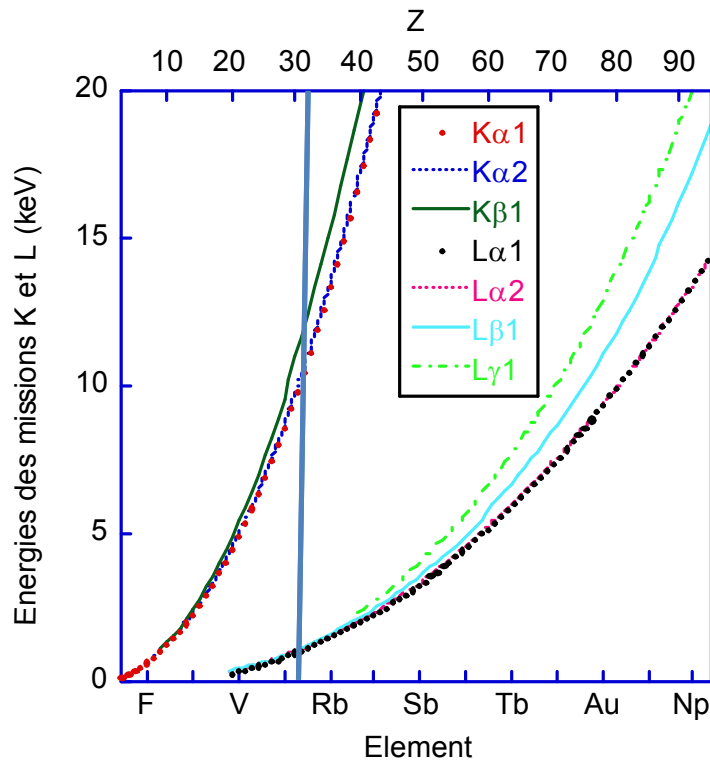
$A - B$
 initial état final

R. Jenkins et coll.
 X-Ray Spectrom.
 20, 149 (1991)

$1s-2p_{3/2}$	K-L3	$K\alpha_1$
$2p_{3/2}-3d_{5/2}$	L3-M5	$L\alpha_1$
$3d_{5/2}-4f_{7/2}$	M5-N7	$M\alpha_1$

Énergie

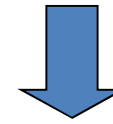
E est proportionnelle à Z^2



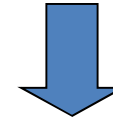
Gamme spectrale
des rayons X très large



Transition A-B



photon X caractéristique



énergie $E =$

$$E_{\text{liaison}}(A) - E_{\text{liaison}}(B)$$

Ex: $E[\text{Al } K\alpha (1s - 2p_{3/2})] = 1486,7 \text{ eV}$

$E[\text{Al}(1s)] - E[\text{Al}(2p_{3/2})] = 1559,0 - 72,5 \text{ eV}$

Le spectre présente
plusieurs **séries** de raies

- WDS: différents spectromètres
 - cristal (transmission, réflexion)
 - réseau
- EDS: différents détecteurs
 - scintillateur
 - diode

Énergie

Tables Cauchois-Sénémaud

<http://www.lcpmr.upmc.fr/themes-A2f.php>

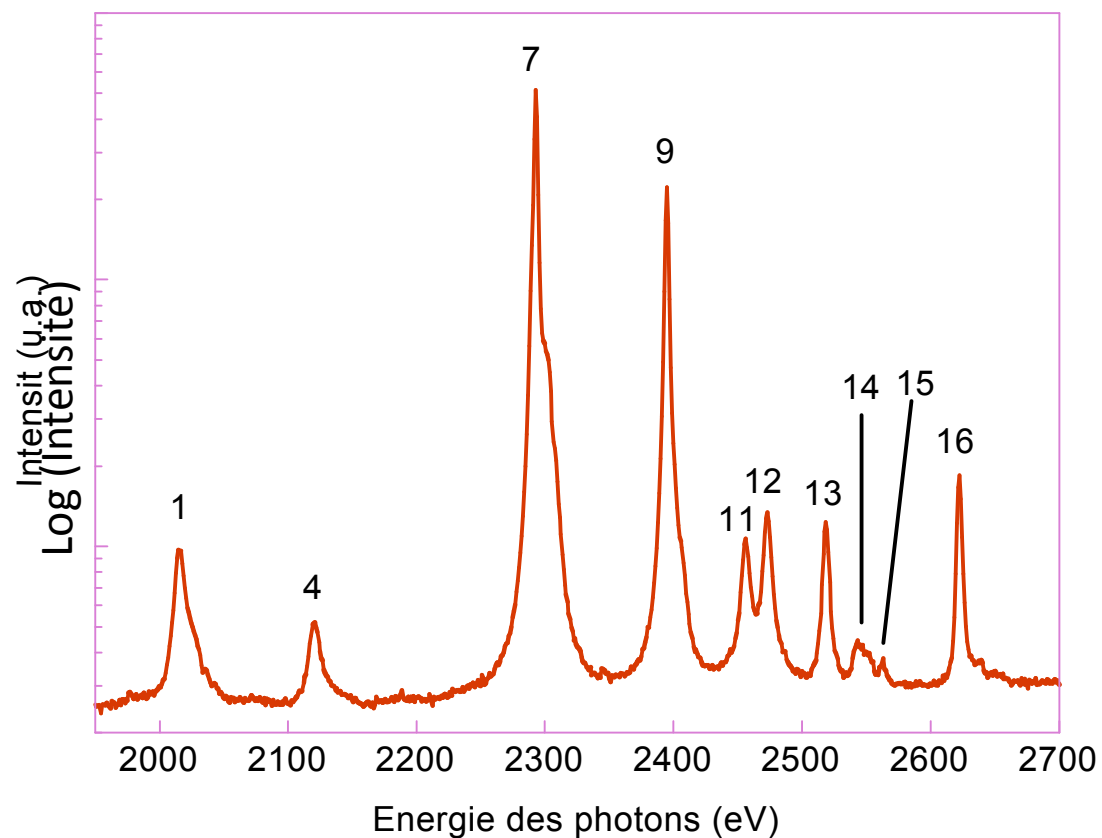
Wavelengths of X-RAY EMISSION LINES and ABSORPTION EDGES		Raies de diagramme: 6058,0-6508							
CONTENTS		Notes, p. 254. Références bibliographiques, p. 299							
$\lambda/\mu\text{X}$	$\lambda/\text{m}\text{\AA}$	Elément	Transition	Notation usuelle	Ordre	E/keV	ν/R	$(\nu/R)^{1/2}$	Bibl.
6058,0	6070,7	40 Zr	$L_{III}M_V$	$L\alpha_1$	1	2,0423	150,11	12,2519	(41.1)
6065,3	6078,0	40 Zr	$L_{III}M_{IV}$	$L\alpha_2$	1	2,0399	149,93	12,2445	(41.1)
6076	6089	74 W	$M_{III}N_V$	$M\gamma$	1	2,036	149,7	12,234	(31.3)
6081,7	6094,5	39 Y	$L_{III}N_I$	$L\beta_6$	1	2,0344	149,52	12,2280	(41.1)
6121	6134	74 W	$M_{III}N_{IV}$	-	1	2,021	148,6	12,189	(31.3)
6138,1	6151,0	42 Mo	$L_{III}M_I$	$L\ell$	1	2,0157	148,15	12,1717	(41.1)
6144,0	6156,9	15 P	KL_{III}	$K\alpha_1$	1	2,0138	148,01	12,1658	(63.21)
6146,7	6159,6	15 P	KL_{II}	$K\alpha_2$	1	2,0129	147,94	12,1631	(63.21)
6149	6162	83 Bi	$M_{IV}N_{III}$	-	1	2,012	147,9	12,161	(31.3)
6159,9	6172,8	38 Sr	abs. L_{II}	-	1	2,0086	147,63	12,1501	(35.10)
6194	6207	76 Os	abs. M_V	-	1	1,998	146,8	12,117	(S.277)
6198,1	6211,1	41 Nb	$L_{II}M_I$	$L\eta$	1	1,9962	146,72	12,1126	(41.1)

P. Jonnard, C. Bonnelle, X-Ray Spectrom. **40**, 12-16 (2011)

<http://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00596480/fr/>

<http://arxiv.org/abs/1112.1182>

Spectre L du Molybdène (Z=42)



N°	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Nom	L ι	Sat L ι	Sat L ι ?	L η	Sat L η	Sat L η ?	L $\alpha_{1,2}$	Sat L α	L β_1	Sat L β_1
Transition	3s - 2p $_{3/2}$			3s - 2p $_{1/2}$			3d $_{5/2}$ - 2p $_{3/2}$ 3d $_{3/2}$ - 2p $_{3/2}$		3d $_{3/2}$ - 2p $_{1/2}$	
E (eV) *	2015,2	9,1	61	2120,5	10,5 29	65	2292,81 2289,62	9,3	2394,72	10,7
E _{table} (eV)	2015,7			2119,7			2293,19 2289,88		2394,83	
N°	11	12	13	14	15	16	17	18	19	
Nom	L $\beta_{4,6}$	L β_3	L β_2	Sat L β_2	L γ_5	L γ_1 Cl K $\alpha_{1,2}$	Cl K β	L $\gamma_{2,3}$	Sat L $\gamma_{2,3}$	
Transition	3p $_{1/2}$ - 2s 4s - 2p $_{3/2}$	3p $_{3/2}$ - 2s	4d - 2p $_{3/2}$		4s - 2p $_{1/2}$	4d - 2p $_{1/2}$ 2p $_{3/2,1/2}$ - 1s	3p - 1s	4p $_{3/2,1/2}$ - 2s		
E (eV) *	2456,2	2473,0	2518,65	25	2563,3	2622,5	2816,4	2830,7	19,7	
E _{table} (eV)	2458,4	2473,0	2518,3	33	2563,2	2623,5		2830,7		

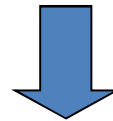
Raie atomique

Transition A-B

Forme $D = D(A) \times D(B)$ ← Distribution en énergie des états

↙ Produit de convolution

Si A et B niveaux de cœur ($E_{\text{liaison}} > 30 \text{ eV}$)



$D(A)$ et $D(B)$ = courbes lorentziennes, largeurs $\Delta E(A)$ et $\Delta E(B)$



D = courbe lorentzienne, largeur $\Delta E(A) + \Delta E(B)$

$$L(E) = \frac{I_{\text{max}}}{1 + \left[\frac{E - E_0}{\Gamma/2} \right]^2} \quad \Gamma : \text{largeur à mi-hauteur}$$

As (Z=33)

$$\Delta E_{1s} = 2,09 \text{ eV} \quad \Delta E_{2p_{3/2}} = 0,94 \text{ eV} \quad \Delta E(K\alpha_1) = 3,03 \text{ eV}$$

$$\Delta E_{2p_{3/2}} = 0,94 \text{ eV} \quad \Delta E_{3d_{5/2}} = 0,06 \text{ eV} \quad \Delta E(L\alpha_1) = 1,00 \text{ eV}$$

Bande de valence

Transition A-B

A : niveau de cœur; B : bande de valence

$\Delta E(A)$

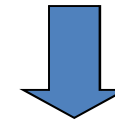
$\Delta E(B)$

petit (0,1 - 2 eV)

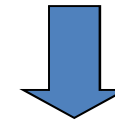
large (2 - 15 eV)



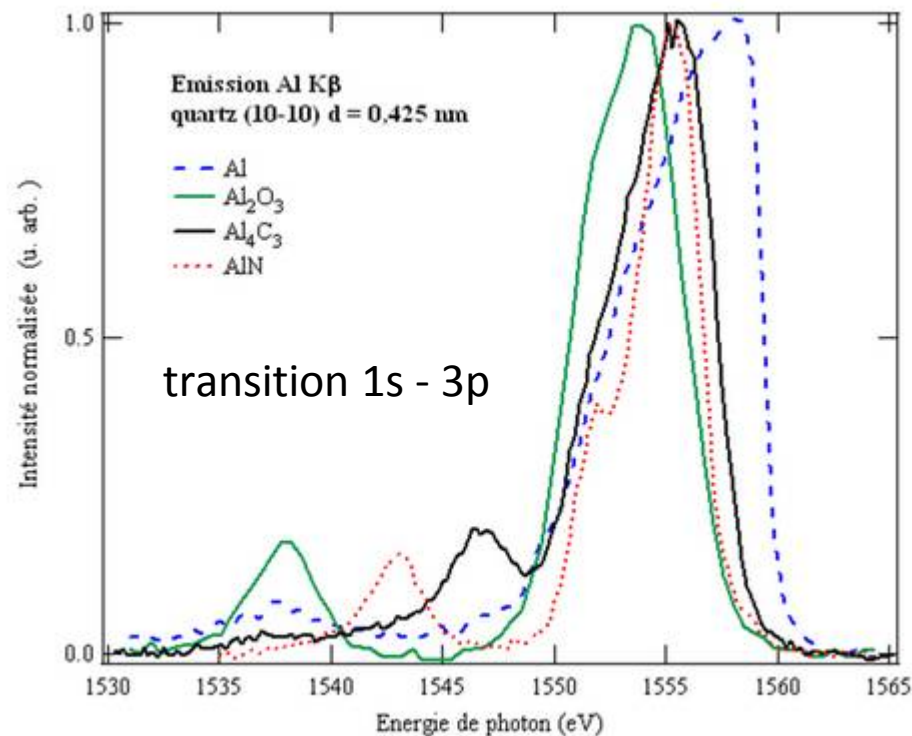
Description des états de valence



états les moins liés



information physico-chimique



Nécessite la haute résolution spectrale (WDS)

Emissions satellites

transition dans
atome multiplement ionisé

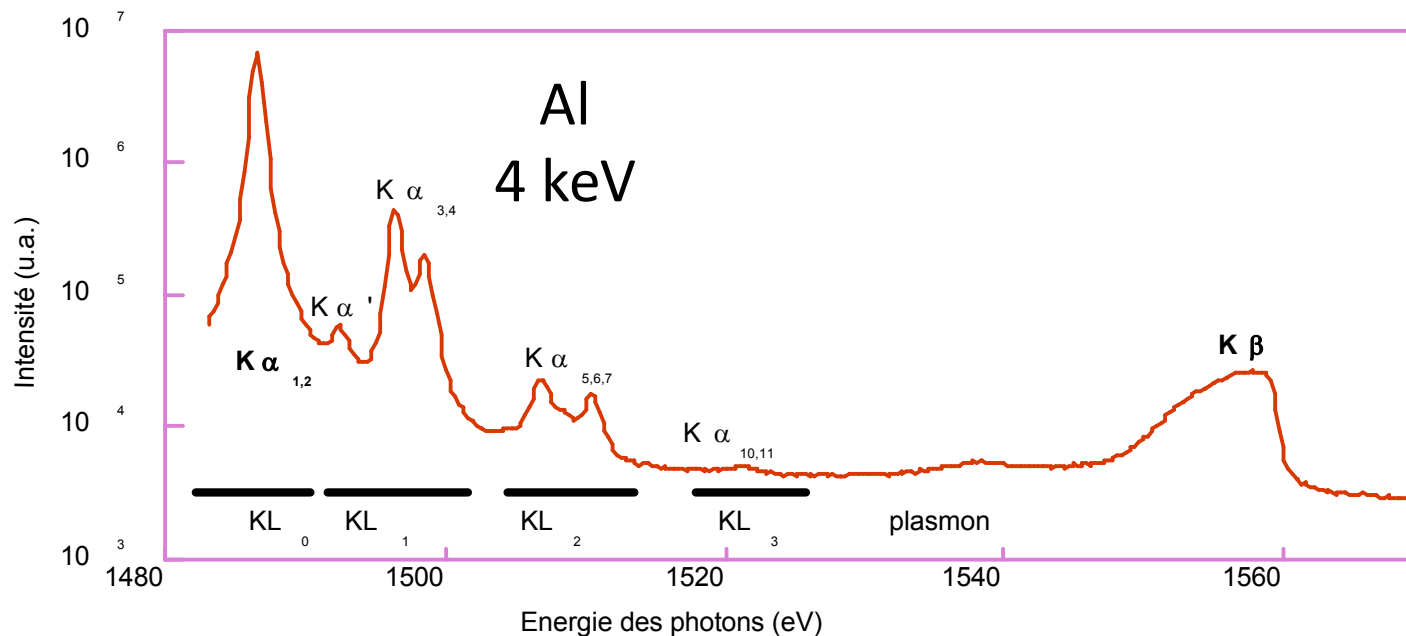


grande énergie
intensité importante (10%)

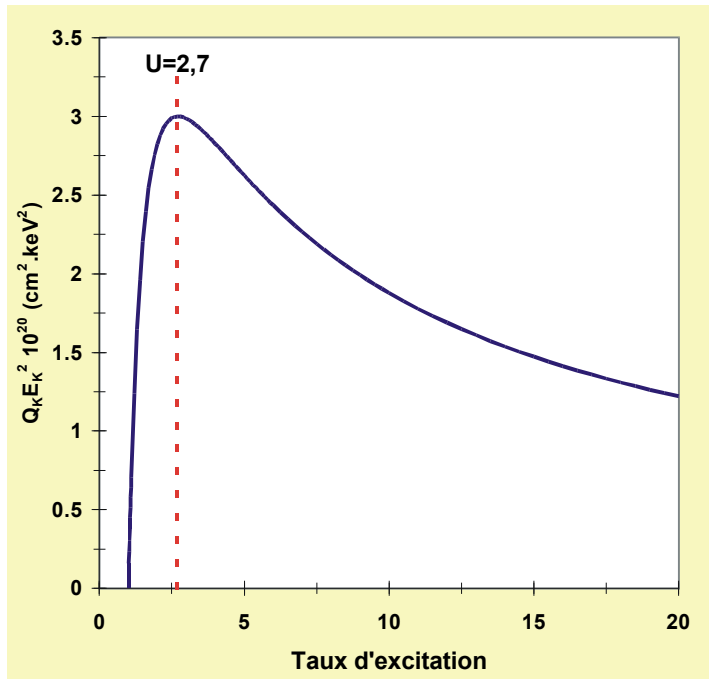
émission simultanée
du photon et d'une autre particule



petite énergie
faible intensité (1%)



Ionisation en sous-couche de cœur



Section efficace d'ionisation

du niveau de cœur
en fonction du taux d'excitation U

$$(U = E_{e^- \text{ incident}} / E_{\text{ionisation}})$$

$E_{e^- \text{ incident}}$ déterminée
par la tension d'accélération

Observation transition A-B



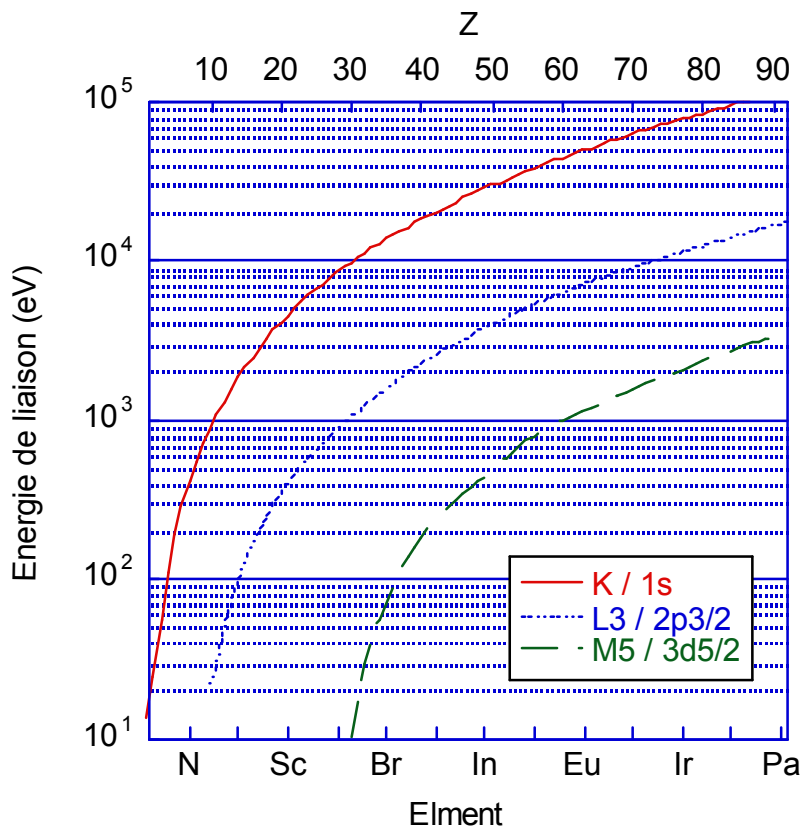
énergie des électrons
>
énergie de liaison $E(A)$

probabilité d'ionisation maximale quand

$$\frac{E_{e^- \text{ incident}}}{E_{\text{ionisation}}} = 2-3$$

Ionisation en sous-couche de cœur

En pratique $E_{e^- \text{ incident}}$ doit être suffisamment grande pour ioniser **tous** les éléments de l'échantillon



	Z	
	30 keV	3 keV
K α (lacune 1s)	< 50 < 37	< 17 < 13
L α (lacune 2p)	< 92 < 90	< 44 < 35
M α (lacune 3d)	< 92 < 92	< 92 < 70

Ionisation en sous-couche de cœur

Nombre d'évènements après simulation de
10000 trajectoires électroniques dans NiAl

	HV =20 keV	
Electrons incidents ou trajectoires	10 000	
e ⁻ rétrodiffusés	3 000	
Evénements ou interactions	10 374 178	
diffusion élastique	6 290 187	
plasmons de volume (processus principal de perte d'énergie de l'e ⁻)	2 436 544	
paires électron-trou (excitation individuelle des e ⁻ externes)	1 248 418	
Electrons secondaires < 50 eV	445028	
ionisations des niveaux de cœur	399 029	< 4%
Ionisations Ni K (E _i =8.33 keV)	20	
Ionisations Al K (E _i =1.56 keV)	706	

Nombre d'états initiaux

État initial = état ionisé dans sous-couche nlj

$$\text{Par unité de temps : } N_{nlj} = P_{nlj} n_i$$

nombre de
lacunes créées par
électron incident

nombre d'électrons
incidents par unité
de temps

$$P_{nlj} \propto \int_{E_0}^{E_{nlj}} \frac{Q_{nlj}(E)}{dE/ds} dE$$

Q : section efficace
dE/ds : perte d'énergie moyenne

Corrections - perte d'ionisation (rétrodiffusion)
- gain d'ionisation (effet Auger)

Rendement de fluorescence

Effet Auger

Recombinaison du cortège électronique

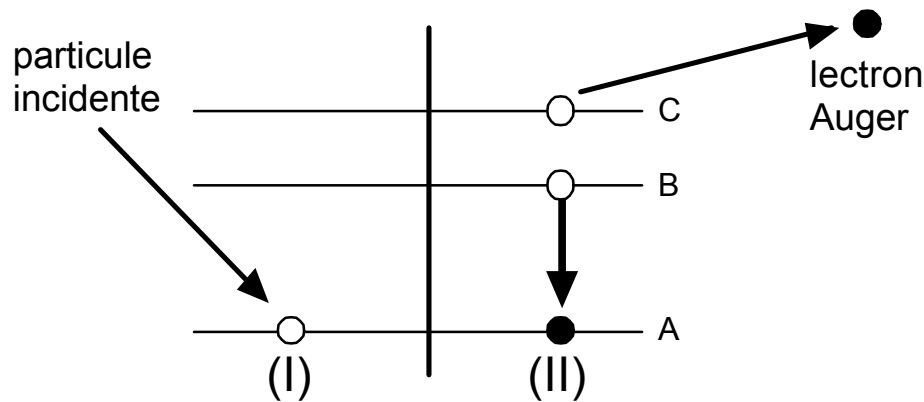
Compétition

radiative

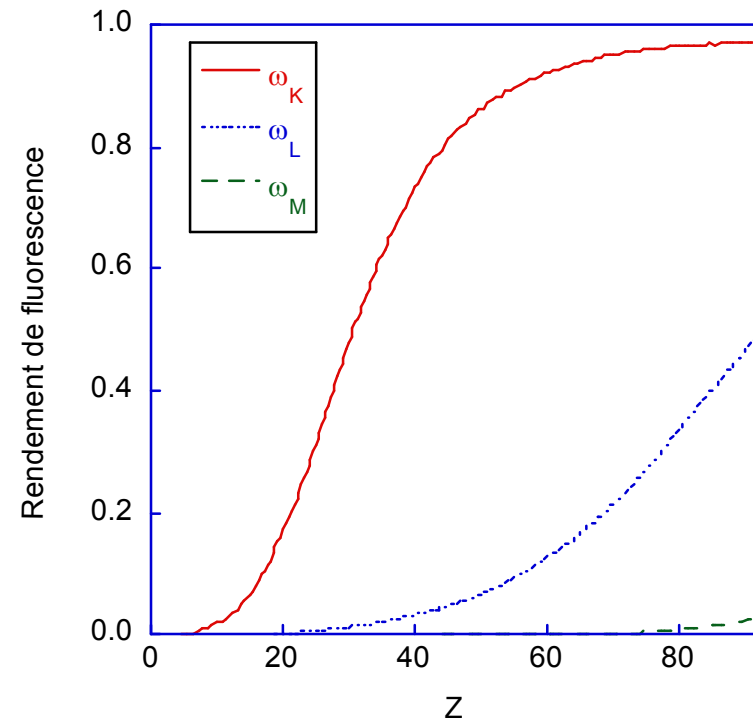
émission X

non radiative

effet Auger



$$\omega_{nlj} = \frac{\sum W_R}{(\sum W_R + \sum W_{NR})}$$
$$a_{nlj} = 1 - \omega_{nlj}$$



Rendement de fluorescence

expressions analytiques

- formule de Burhop :

$$\omega = \frac{W^4}{1 + W^4}$$

$$W_K = -0,037948 + 0,034256.Z - 0,116342.10^{-5} Z^3$$

$$W_L = -0,111065 + 0,013680.Z - 0,21772 \cdot 10^{-6} Z^3$$

$$W_M = -0,00036 + 0,000386.Z - 0,20101 \cdot 10^{-6} Z^3$$

- formule de Wentzel :

$$\omega = \frac{Z^4}{a + Z^4} \quad a : \begin{array}{l} K : 10^6 \\ L : 1,02 \cdot 10^8 \end{array}$$

- formule de Hanke (1985) :

$$\omega_K = 0,33704 - 6,0047 \cdot 10^{-2}Z + 3,3133 \cdot 10^{-3}Z^2 - 3,9251 \cdot 10^{-5}Z^3$$

$$\omega_{L3} = 4,41 \cdot 10^{-2} - 4,7559 \cdot 10^{-3}Z + 1,1494 \cdot 10^{-4}Z^2 - 1,8594 \cdot 10^{-7}Z^3$$

Expérimentalement, on connaît ω_K avec une bonne précision (<10%), ω_L avec une précision moyenne (>10%) et ω_M avec une précision médiocre (100%)

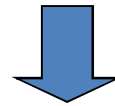
Probabilité de transition radiative

Transition A-B

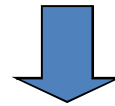
$$W \propto \nu^3 |M_{AB}|^2$$

$|M_{AB}|$ élément de matrice

- fonction d'onde état initial (A)
- fonction d'onde état final (B)
- Hamiltonien d'interaction



Approximation dipolaire électrique



Règles de sélection dipolaires électriques

$$\Delta l = \pm 1; \Delta j = 0, \pm 1$$



Toutes les transitions ne sont pas permises

$$p \rightarrow s \quad s, d \rightarrow p \quad p, f \rightarrow d$$

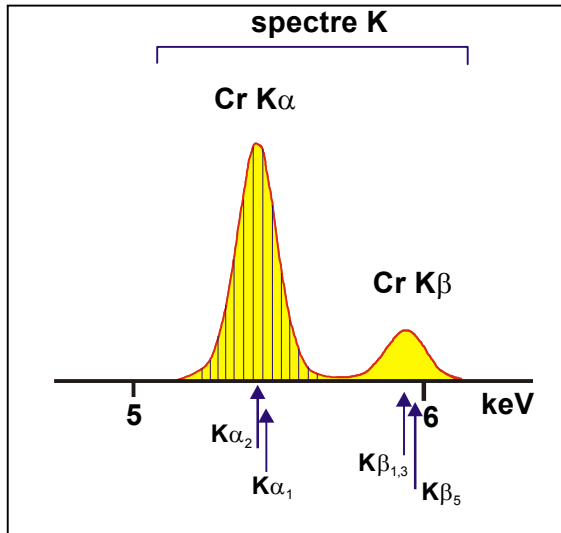
Poids des raies

Probabilité d'émission (W) d'une transition donnée par rapport à toutes les transitions possibles ($\sum W_R + \sum W_{NR}$)

Une lacune  Plusieurs transitions radiatives ($\sum W_R$)

- Spectre Mo L
- vers 2s : $L\beta_{3,4}$ (3p); $L\gamma_{2,3}$ (4p);
 - vers 2p_{1/2} : $L\beta_1$ (3d); $L\gamma_1$ (4d); $L\gamma_5$ (4s); $L\eta$ (3s)
 - vers 2p_{3/2} : $L\alpha$ (3d); $L\beta_2$ (4d); $L\beta_6$ (4s); $L\iota$ (3s)

$$p = \frac{W}{\sum (W_R + W_{NR})} = \frac{W}{\sum W_R} \frac{\sum W_R}{\sum (W_R + W_{NR})} = \frac{W}{\sum W_R} \omega_{nlj}$$



Spectre K du Cr (EDS)
seul le doublet $K_{\alpha 1-2}$
sera analysé

Compte tenu de sa résolution, le calcul du poids est plus simple en EDS qu'en WDS...

- le doublet $K_{\alpha 1}-K_{\alpha 2}$ n'est pas résolu (en WDS non plus...)
- les raies K_{β} ne sont pas résolues (en WDS oui, en partie...)
- pour la raie L_{α} , on ne tient compte que de l'ionisation de L_{III}
- pour le spectre M on ne tient pas compte de M_{ζ} ... (?)

spectre K

$$\begin{array}{ll}
 11 \leq Z \leq 19 & Z_{K\alpha} = 1,052 - 4,39 \cdot 10^{-4} Z^2 \\
 20 \leq Z \leq 29 & Z_{K\alpha} = 0,896 - 4,39 \cdot 10^{-4} Z \\
 30 \leq Z \leq 60 & Z_{K\alpha} = 1,0366 - 6,82 \cdot 10^{-3} Z + 4,815 \cdot 10^{-5} Z^2
 \end{array}
 \qquad
 Z_{K\alpha} + Z_{K\beta} = 1$$

spectre L

$$\begin{array}{ll}
 37 \leq Z \leq 44 & Z_{L\alpha} = 0,944 \\
 45 \leq Z \leq 83 & Z_{L\alpha} = -0,4461 + 5,493 \cdot 10^{-2} Z - 7,717 \cdot 10^{-4} Z^2 + 3,525 \cdot 10^{-6} Z^3
 \end{array}$$

spectre M

$$Z > 75 \quad Z_{M\alpha} \approx 1$$

Intensités relatives

Si plusieurs transitions vers un niveau nlj
la plus intense vient de : **$n+1$ $l+1$ $j+1$**

Intensités relatives données par le poids statistique
 $g = 2j+1$

doublet $K\alpha_{1,2}$ transitions $1s-2p_{3/2,1/2}$

$$\frac{I(\alpha_1)}{I(\alpha_2)} = \frac{g(2p_{3/2})}{g(2p_{1/2})} = \frac{4}{2} = 2$$



$K\alpha_1$ deux fois plus intense que $K\alpha_2$

Intensités relatives des triplets

Transitions entre les niveaux
 $3d_{3/2,5/2}$ et $2p_{1/2,3/2}$

$L\alpha_1$ $2p_{3/2} - 3d_{5/2}$
 $L\alpha_2$ $2p_{3/2} - 3d_{3/2}$
 $L\beta_1$ $2p_{1/2} - 3d_{3/2}$

3d

$$\frac{I(\alpha_1)}{I(\alpha_2) + I(\beta_1)} = \frac{g(3d_{5/2})}{g(3d_{3/2})} = \frac{6}{4} = 1,5$$

2p

$$\frac{I(\alpha_1) + I(\alpha_2)}{I(\beta_1)} = \frac{g(2p_{3/2})}{g(2p_{1/2})} = \frac{4}{2} = 2$$

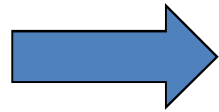


$$\frac{I(\alpha_1)}{I(\alpha_2)} = 9 \text{ et } \frac{I(\alpha_2)}{I(\beta_1)} = \frac{1}{5}$$

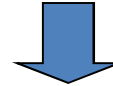
Intensité $K\beta$ / $K\alpha$

$K\beta$: 3p - 1s

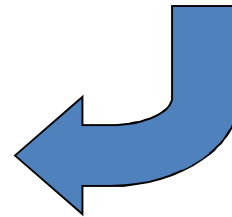
$K\alpha$: 2p - 1s



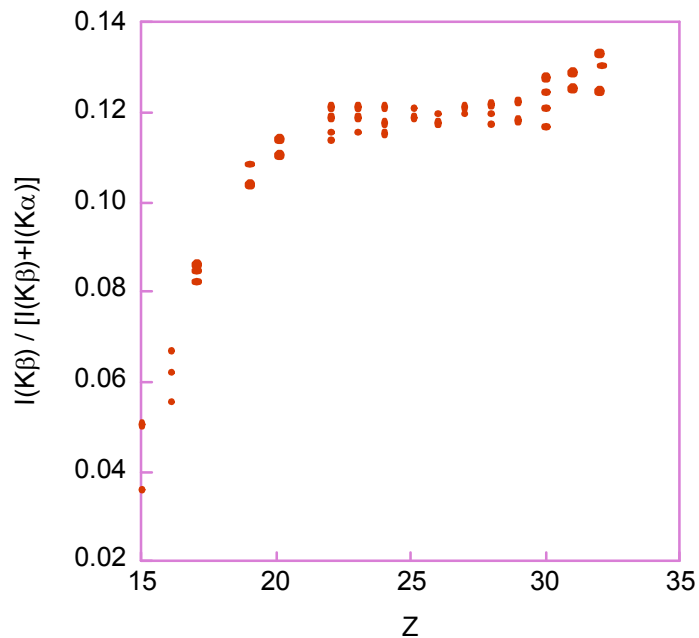
Différentes couches mis en jeu



Pas de règle pour les intensités relatives



Utilisation de compilations



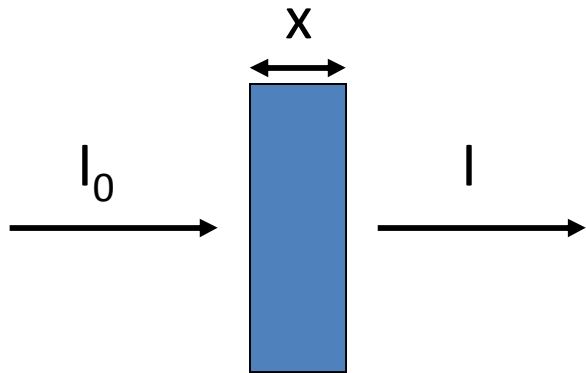
Remarque

Pour $Z \leq 17$, $K\beta$: bande de valence



$I(K\beta)$ dépend de l'état chimique

Absorption



$$I = I_0 \exp(-\mu x) = I_0 \exp(-\mu/\rho \rho x)$$

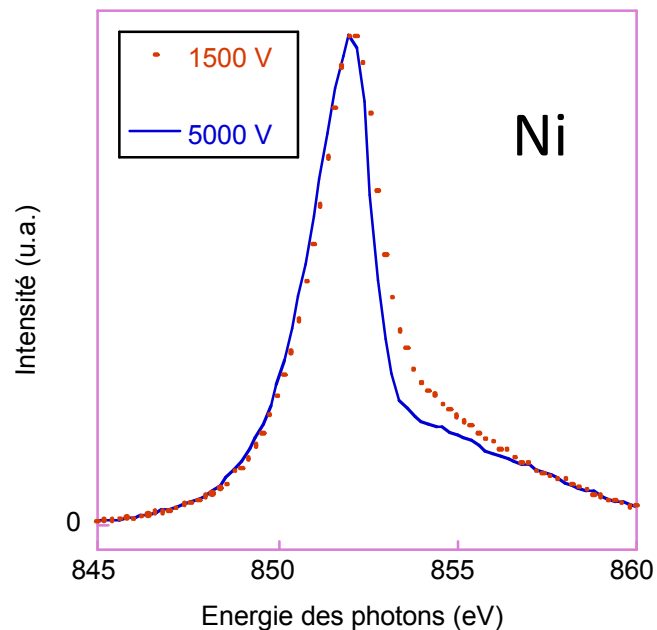
μ coefficient d'absorption linéaire

μ/ρ coefficient d'absorption massique

ρx épaisseur massique

dépend de l'énergie du photon

dépend de l'état chimique



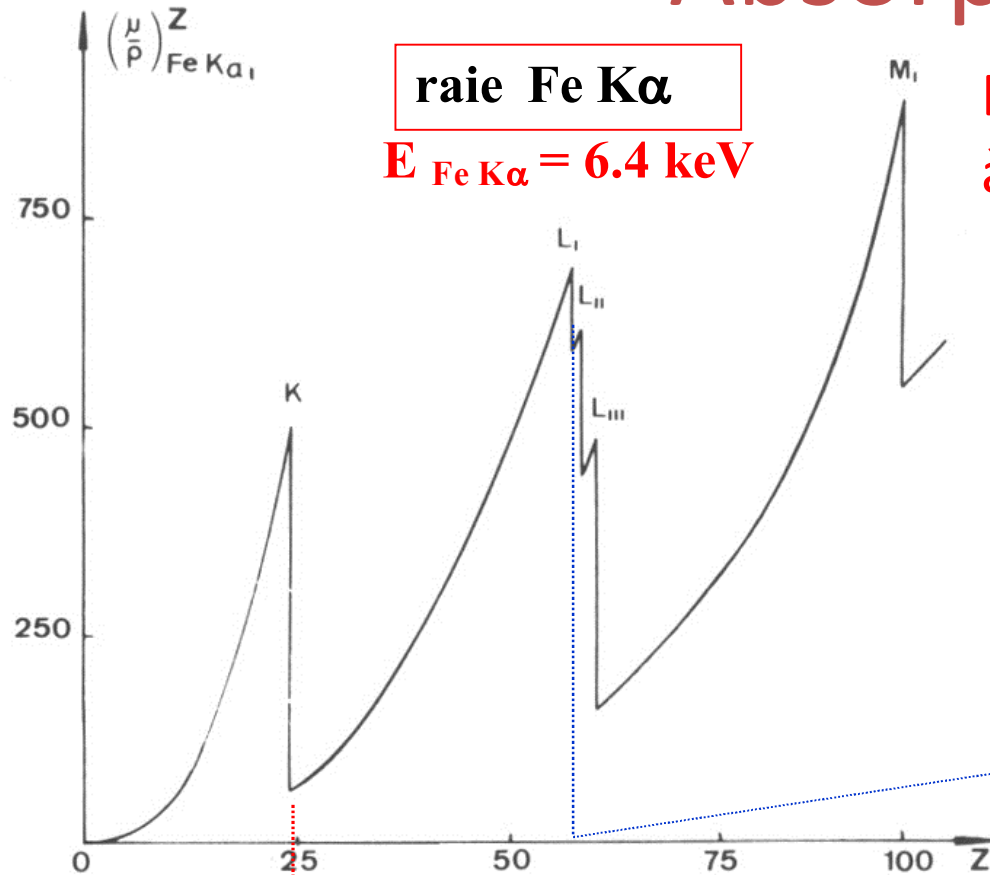
Important pour éléments avec
sous-couche d ou f ouverte

$1 \leq nb e^- d \leq 9$: métaux de transition

$1 \leq nb e^- f \leq 13$: lanthanides

actinides

Absorption



En fonction de Z

à une énergie de photon donnée

Discontinuités observées
chaque fois qu'un photon
peut ioniser un nouveau
niveau énergétique

$Z=57$: La $E_{L_I} = 6.28 \text{ keV}$
 $E_{L_{III}} = 5.49 \text{ keV} < 6.4 \text{ keV}$

$Z=24$: Cr $E_K(\text{Cr}) = 5.99 \text{ keV} < 6.4 \text{ keV}$: absorption de la raie Fe K α / ionisation de Cr

$Z=25$: Mn $E_K(\text{Mn}) = 6.54 \text{ keV} > 6.4 \text{ keV}$: pas d'absorption de la raie Fe K α , pas d'ionisation Mn K

Intensité

- A une profondeur z donnée
- Générée par un électron d'énergie E

$$I(h\nu) = A h\nu \left(\frac{W}{\sum W_R} \omega_{nlj} \right) N_Z \exp(-\mu(h\nu) y) Q_{nlj}(E)$$

$\frac{W}{\sum W_R}$ Poids de la raie
 ω_{nlj} Nb atomes
 $\mu(h\nu)$ absorption
 $Q_{nlj}(E)$ ionisation

constante :

Angle solide

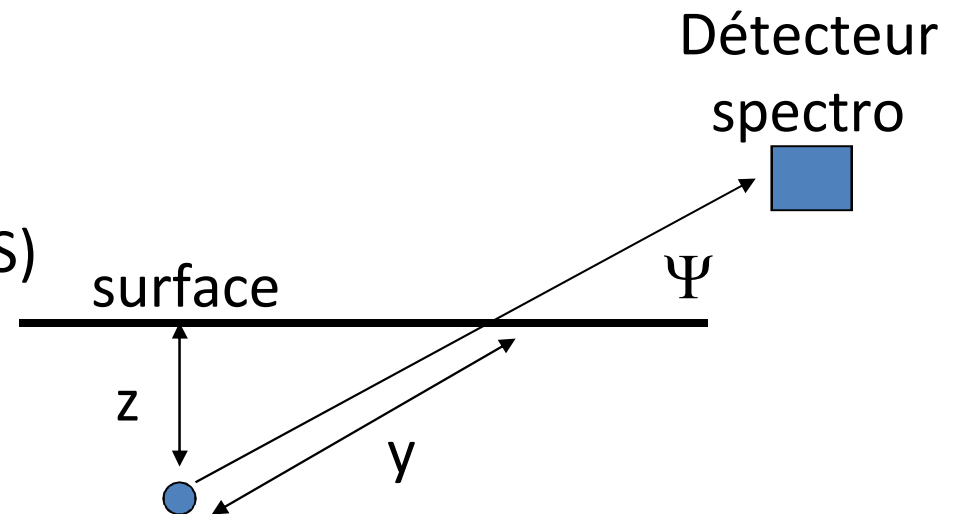
Débit électronique

Efficacité détecteur (EDS, WDS)

Réflectivité cristal (WDS)

Valeur absolue Q

...



Fonction d'ionisation

Intensité émise dans toute l'épaisseur $[0 - z_{\max}]$

$$E = E_0 \quad E \leq E_{nlj}$$



Distribution des ionisations en fonction profondeur
fonction d'ionisation

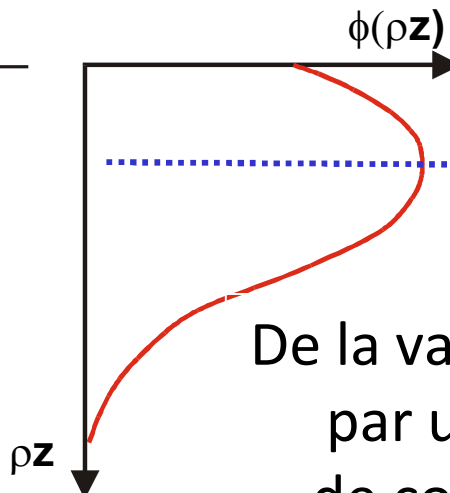
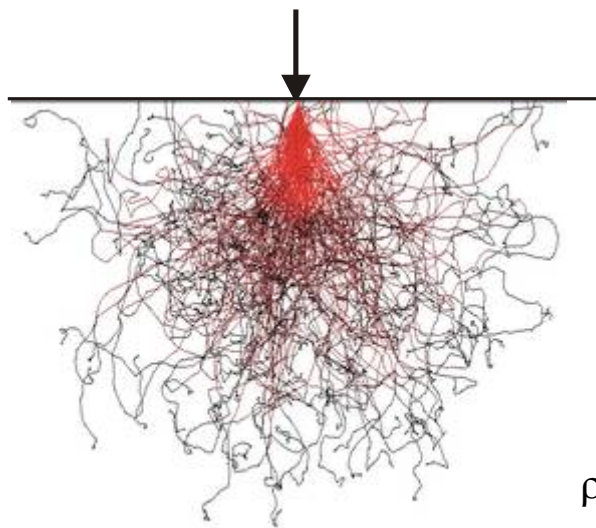
$$\Phi(z)$$



Prise en compte phénomènes élastiques et inélastiques

- perte d'énergie
- perte en nombre
- changement du parcours

$$I = C \int_0^{z_{\max}} N(z) \exp\left(-\frac{\mu z}{\sin \Psi}\right) \Phi(z) dz$$

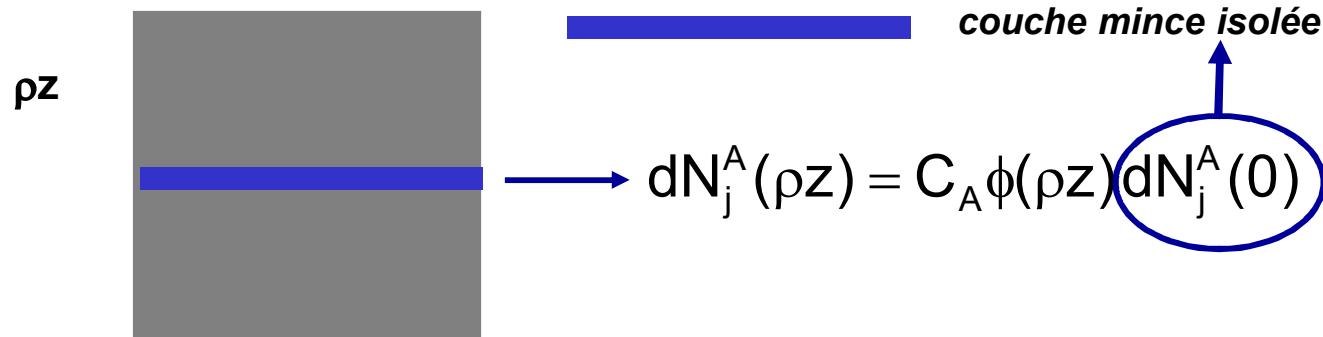


La distribution en profondeur de l'ionisation est représentée par la fonction $\Phi(\rho z)$

De la valeur $\Phi(0)$ en surface, elle passe par un maximum à la profondeur de complète diffusion puis décroît jusqu'à 0 pour la profondeur de pénétration utile

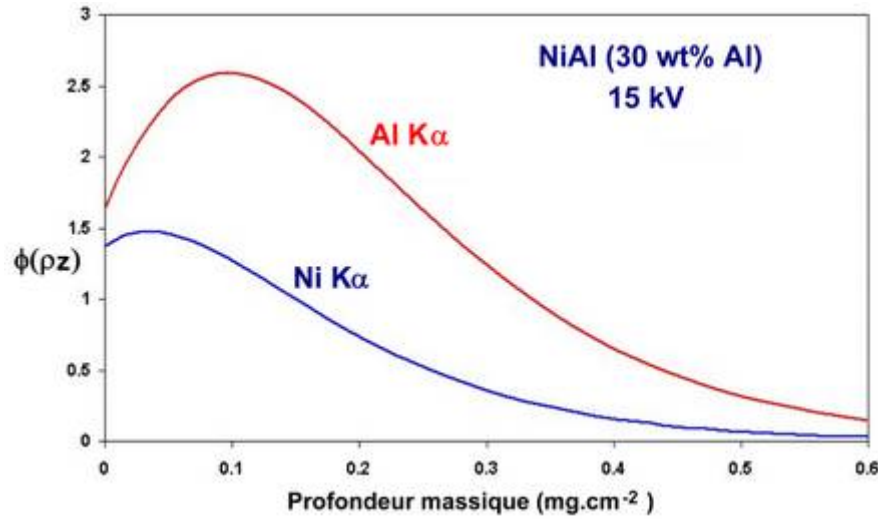
Définition de $\phi(\rho z)$:

Nombre d'ionisations engendrées dans une couche mince à la profondeur ρz :

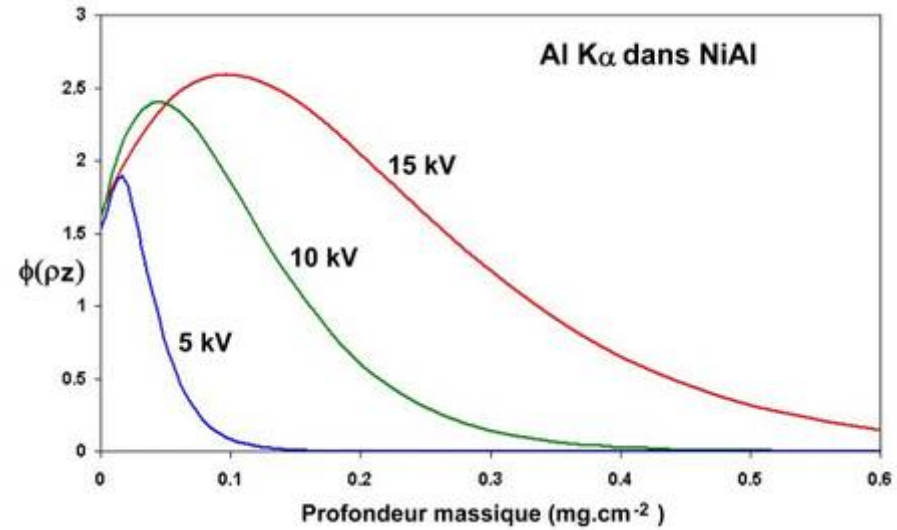


Exemples

Al K α et Ni K α dans NiAl(30%) à 15 kV

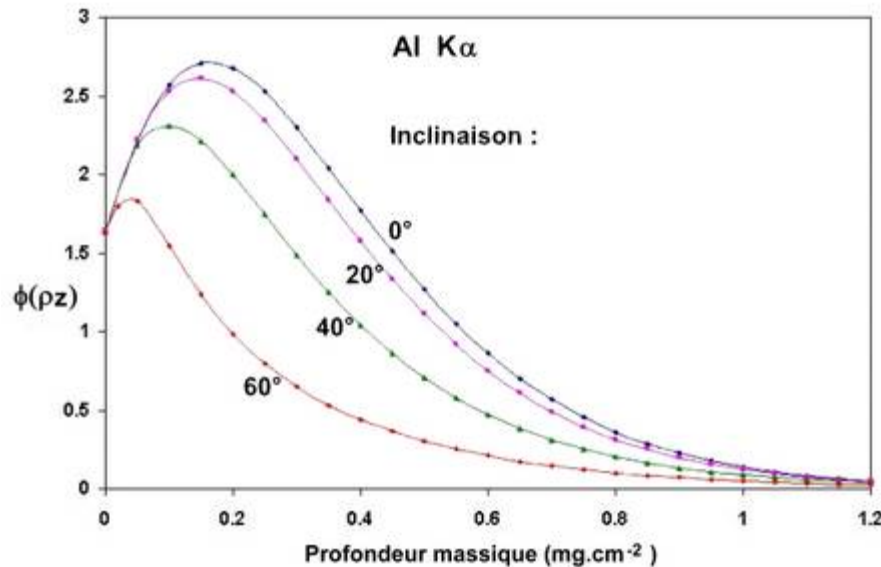


Al K α dans NiAl(30%) à 5, 10 et 15 kV



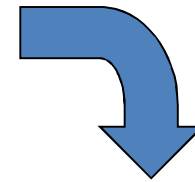
Influence de l'inclinaison de l'échantillon sur la fonction $\phi(\rho z)$

$$dN_j^A(\rho z) = C_A \frac{1}{\cos \beta} \phi(\rho z) dN_j^A(0)$$



Quantification

- Utilisation échantillon de référence standard → simplification C
- Mesure I
- Connaissance Φ
- Connaissance μ



Détermination $N_z(z)$

Φ : modèles empirique, semi-empirique, Monte-Carlo

μ : tables (dépend de la composition)

Corrections intensité

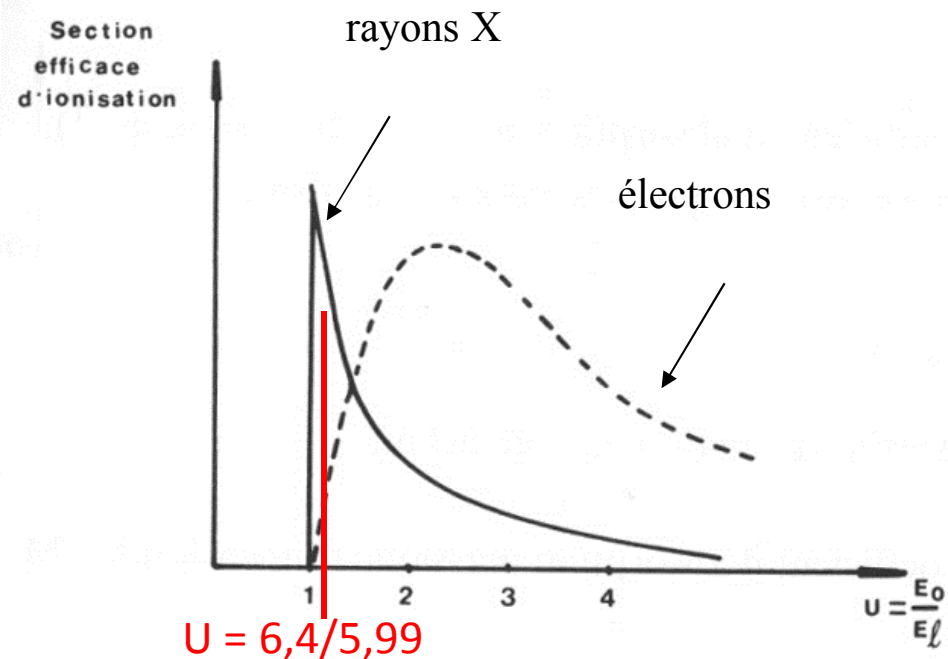
- gain dû à la fluorescence
- gain dû au rayonnement de freinage
- gain dû aux ionisations multiples
- perte due aux électrons rétrodiffusés
- ...

Fluorescence

Emission X secondaire suite à l'absorption du rayonnement X primaire

$$h\nu (\text{Fe } K\alpha) \geq E_K (\text{Cr})$$
$$6,4 \text{ keV} \quad 5,99 \text{ keV}$$

Très forte section efficace
parce que Z voisins
($U \approx 1$)



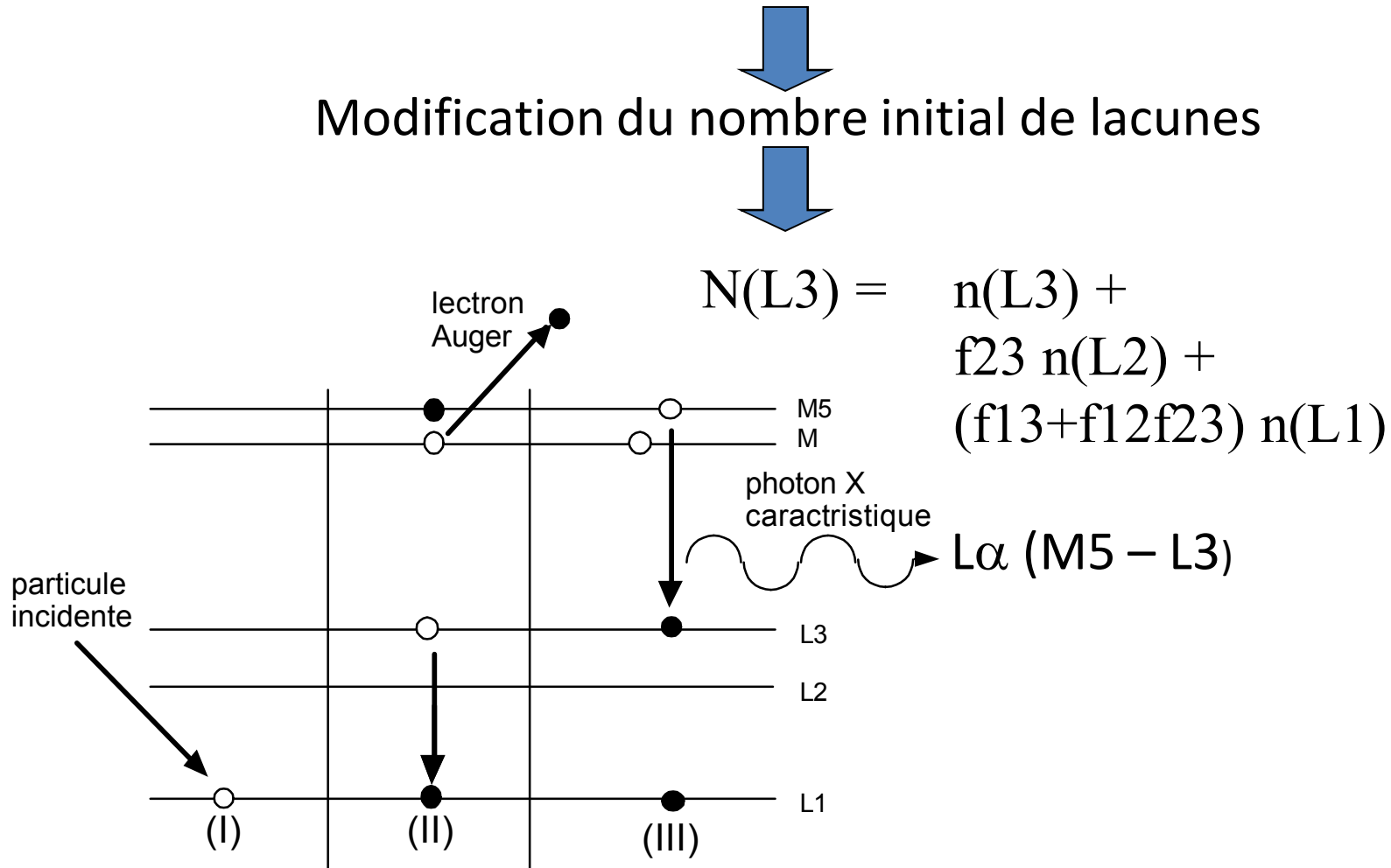
$$\text{Int.}_{\text{Mn } K\alpha} \text{ total émis} = I_{\text{primaire}} + I_{\text{secondaire}} = I_{\text{primaire}} (1+f)$$

**facteur correctif
de fluorescence** $f = I_{\text{secondaire}} / I_{\text{primaire}}$

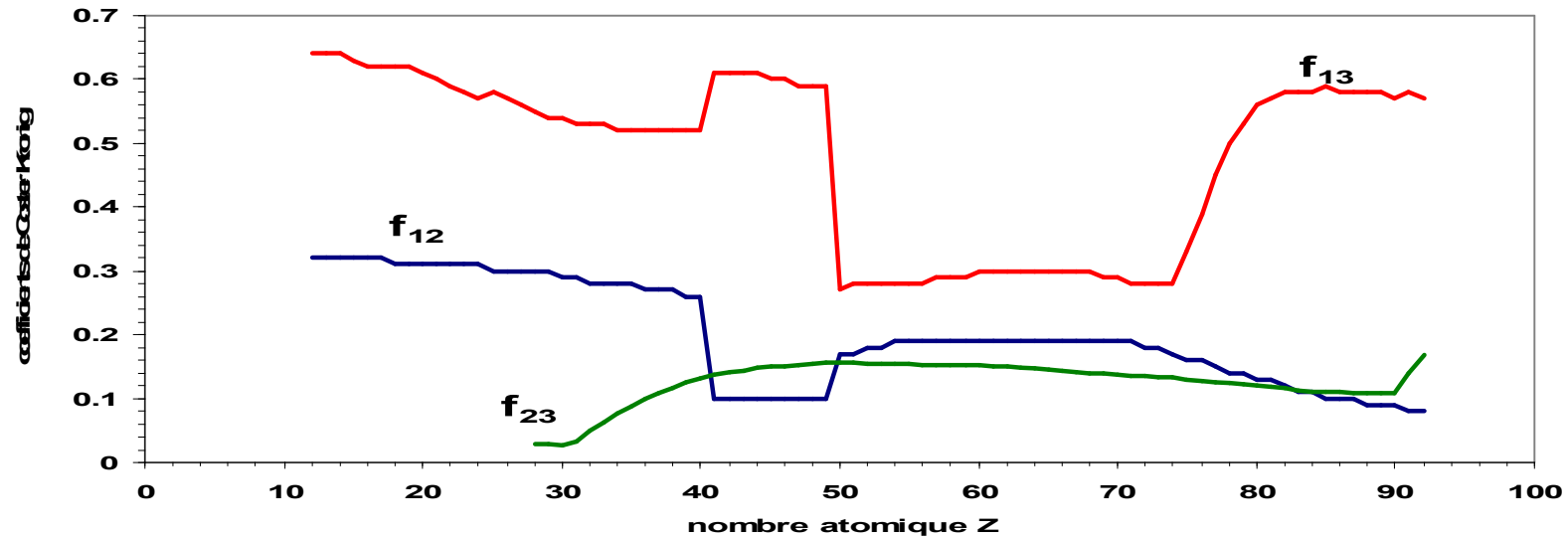
Ionisation multiple

Effet Auger : Coster-Kronig super-Coster-Kronig

Modification du nombre initial de lacunes



Niveaux L : variation des coefficients de Coster-Kronig avec le numéro atomique



Niveaux M

$$v_1^M = N_1^M$$

$$v_2^M = N_2^M + f_{12}^M N_1^M$$

$$v_3^M = N_3^M + f_{23}^M N_2^M + (f_{13}^M + f_{12}^M f_{23}^M) N_1^M$$

$$v_4^M = N_4^M + f_{34}^M N_3^M + (f_{24}^M + f_{23}^M f_{34}^M) N_2^M + (f_{14}^M + f_{13}^M f_{34}^M + f_{12}^M f_{24}^M + f_{12}^M f_{23}^M f_{34}^M) N_1^M$$

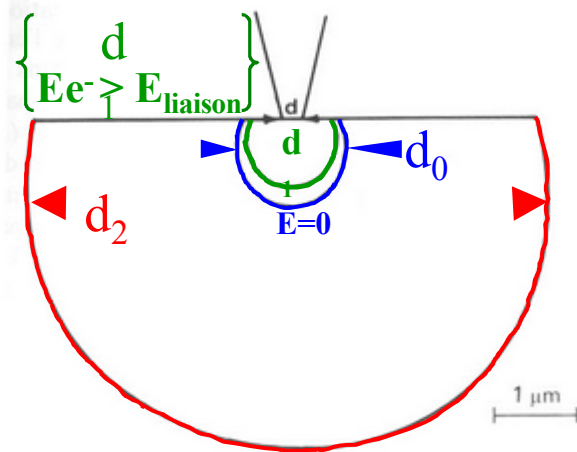
$$v_5^M = N_5^M + f_{45}^M N_4^M + (f_{35}^M + f_{34}^M f_{45}^M) N_3^M$$

$$+ (f_{25}^M + f_{24}^M f_{45}^M + f_{23}^M f_{35}^M + f_{23}^M f_{34}^M f_{45}^M) N_2^M$$

$$+ (f_{15}^M + f_{14}^M f_{45}^M + f_{13}^M f_{35}^M + f_{12}^M f_{25}^M + f_{13}^M f_{34}^M f_{45}^M$$

$$+ f_{12}^M f_{24}^M f_{45}^M + f_{12}^M f_{23}^M f_{35}^M + f_{12}^M f_{23}^M f_{34}^M f_{45}^M) N_1^M .$$

Volume analysé



- d_0 volume total irradié par les électrons
- d_1 volume d'émission X primaire $\sim \mu m^3$
- d_2 volume d'émission X secondaire, de fluorescence

$d_2 \gg d_1$ car les RX sont plus pénétrants que les électrons

L'émission X secondaire peut se produire à plusieurs dizaines de μm du point d'impact du faisceau incident



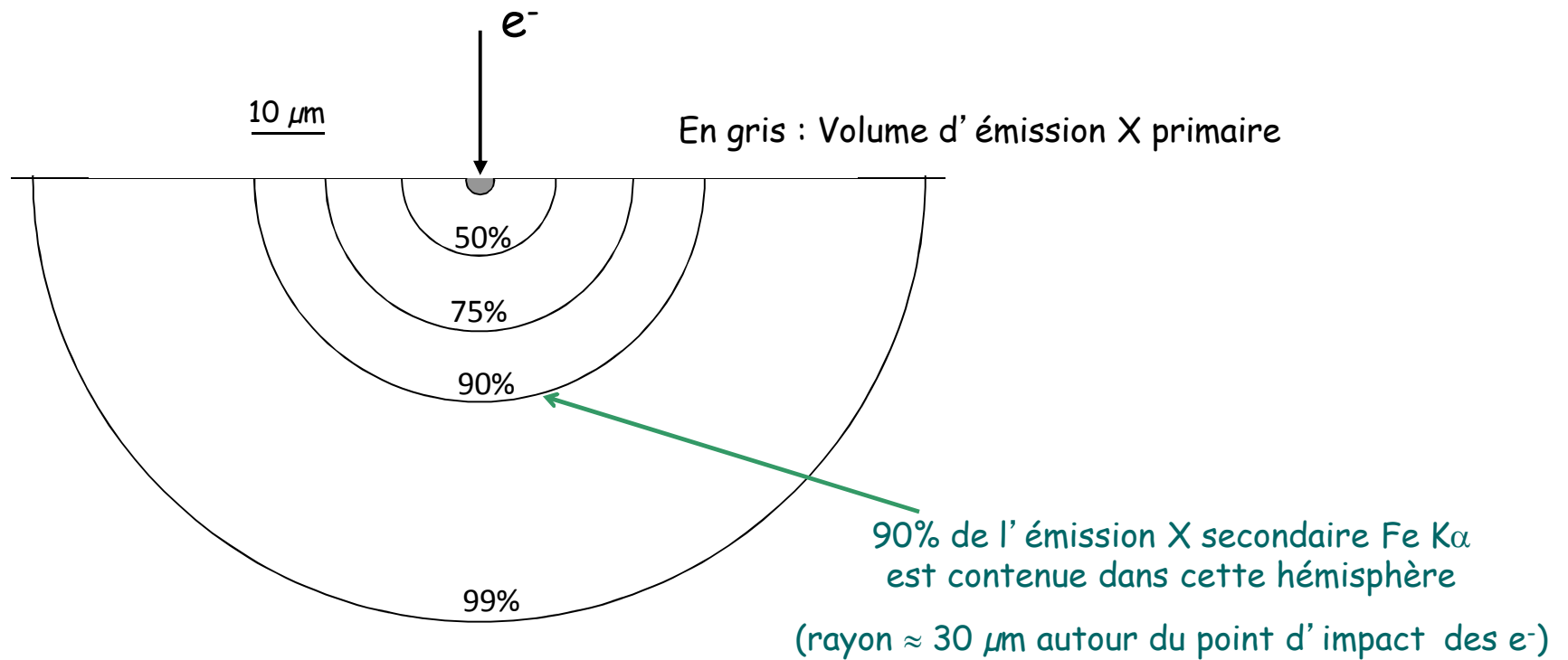
Dégradation de la résolution spatiale en microanalyse X

Attention à l'analyse X près des interfaces !

Volume analysé : exemple

Alliage Ni-10%Fe
HV = 20 kV

Rayonnement de fluorescence Fe $K\alpha$ induit par la raie Ni $K\alpha$



MERCI DE VOTRE ATTENTION