

p. 297

COLLOQUE SUR LA MICROANALYSE A SONDE ÉLECTRONIQUE

Colloque organisé sous l'égide de l'A.N.R.T. (groupement Microsonde)

C.E.N., Cadarache, 1^{er} et 2 juin 1972

Extrait du JOURNAL DE MICROSCOPIE, Vol. 15, n° 3, 1972, pp. 263 à 312

COLLOQUE SUR LA MICROANALYSE A SONDE ÉLECTRONIQUE

Colloque organisé sous l'égide de l'A.N.R.T. (groupement Microsonde)
C.E.N., Cadarache, 1^{er} et 2 juin 1972

ENGELMANN Ch. — Les méthodes d'analyse par activation.

Le principe de l'analyse par activation est bien connu maintenant. Rappelons que cette méthode met en œuvre une réaction nucléaire sur l'élément qu'il s'agit de déterminer, conduisant à l'obtention d'un radioisotope dont on mesure le rayonnement émis lors de sa décroissance en fonction du temps.

Pour activer les échantillons on utilise essentiellement des neutrons, thermiques ou rapides, des photons γ , ou des particules chargées. Les premiers sont surtout produits dans les réacteurs où des flux de quelques 10^{14} $\text{n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ sont disponibles. Les neutrons rapides existent également dans ces derniers (spectre de fission). Mais ce sont les petits accélérateurs permettant de produire en particulier des neutrons de 14 MeV qui constituent la source la plus employée. Quant aux photons γ et aux particules chargées on les obtient au moyen d'accélérateurs de taille relativement grande. Accélérateurs linéaires d'électrons pour produire les premiers, cyclotrons, Van de Graaff fournissent les dernières.

Il faut signaler que depuis quelques années on peut acquérir des générateurs de neutrons à base de californium 252 (cet élément subit une fission spontanée entraînant l'émission de neutrons). Bien que les sources isotopiques de neutrons (par exemple des sources du type radium-béryllium) soient utilisées depuis les débuts de l'analyse par activation, les flux que donne le ^{252}Cf sont beaucoup plus élevés et justifient le dévelop-

pement de telles sources en vue d'applications industrielles. Par exemple, 1 g de cet élément émet $2,34 \cdot 10^{12}$ neutrons par seconde.

Ce moyen d'irradiation est donc directement implantable dans le laboratoire d'analyse où qu'il soit situé.

Quant aux grosses installations, réacteurs, accélérateurs linéaires, cyclotrons, des laboratoires d'accueil existent. Ils sont à la disposition des analystes intéressés.

Les principaux avantages de l'analyse par activation sont les suivants :

1. Possibilité de s'affranchir totalement des causes d'erreurs imputables à la pollution des échantillons et à la pureté des réactifs.

L'échantillon au retour de l'irradiation étant découpé, la pellicule superficielle est éliminée et celle se reformant ensuite, n'ayant pas été activée, n'intervient plus dans l'estimation des teneurs. De la même façon, les impuretés contenues dans les réactifs n'étant pas activées ne contribuent pas au résultat analytique.

2. Dans de nombreux cas, l'analyse peut être effectuée d'une manière non destructive. Outre le découpage précédent, l'échantillon ne subit aucun traitement chimique. De la mesure de sa radioactivité globale on déduit les concentrations des divers éléments.

3. Sensibilités de détection remarquables. Par activation aux neutrons thermiques, des quantités aussi petites que 10^{-2} à 10^{-7} μg sont dosables pour 70 éléments. De la même façon, avec les particules chargées ou les photons γ on peut déterminer des éléments légers comme B, C, N₂, O₂ et F₂ à des teneurs de 10^{-3} $\mu\text{g/g}$ (ppb massique).

En choisissant l'énergie des particules chargées incidentes de sorte que les premières couches atomiques seulement soient activées, les concentrations superficielles en éléments légers sont mesurables. Par exemple, avec des deutons B, C, N₂, O₂ et Al sont dosables à des niveaux de 10^{-3} à 10^{-6} $\mu\text{g cm}^{-2}$. L'oxygène 18, par activation aux protons peut être déterminé à des teneurs de 10^{-5} $\mu\text{g cm}^{-2}$.

Les procédés d'activation permettent souvent de mettre au point des méthodes analytiques très spécifiques pour doser un élément particulier, reposant sur l'exploitation judicieuse de certaines réactions nucléaires.

Les possibilités d'application de ces techniques en plein développement sont très nombreuses. On les utilise dans tous les domaines de la science et de la technologie, que ce soit pour déterminer des impuretés à l'état de traces infimes, dans les métaux de très grande pureté, dans les milieux biologiques, ou pour effectuer des analyses systématiques dans la gamme des teneurs importantes sur de grandes séries d'échantillons. Pour ce dernier cas, la rapidité d'exécution des analyses, certains éléments sont en effet dosables en moins d'une minute, constitue un atout appréciable.

Dar
les prin
sont ac
grande

TA

Les di
moye
d'activa

Princip
réacti
nucléa

Doma
d'app
catie
en gén

Exem
typiq
d'app
catie

Gam
des té
minim
dosab

Le
et les t
nées da

Er
cation
gées o
finir, i

A.N.R.T.

Dans le Tableau I on indique les moyens d'activation les plus utilisés, les principaux types de réactions nucléaires par lesquelles les éléments sont activés, les domaines d'application respectifs, ainsi que l'ordre de grandeur des quantités les plus petites dosables.

TABLEAU I. — Principales possibilités de l'analyse par activation.

| Les divers moyens d'activation | Neutrons thermiques | Neutrons rapides | Particules chargées | photons γ |
|--------------------------------------|--|---|--|---|
| Principales réactions nucléaires | (n, γ) | (n, n') $(n, 2n)$ (n, p) (n, α) | (x, n) (x, p) (x, pn) (x, t) (x, α) $(x, \alpha n)$ avec x $p, d, t, {}^3\text{He}, \alpha$ | (γ, γ') (γ, n) (γ, p) $(\gamma, 2p)$ $(\gamma, \text{fission})$ |
| Domaine d'application en général | analyses de traces infimes d'élément de $Z > 10$ | analyses industrielles | analyses de traces infimes de nombreux éléments particulièrement de $Z < 10$ | id. mais intrinsèquement 10 à 100 fois moins sensibles |
| Exemples typiques d'application | impuretés métalliques dans matériaux ultra purs ou milieux biologiques | O_2 et Si dans les aciers | B, C, N_2 , O_2 dans matériaux ultra purs | C, N_2 , O_2 et F_2 dans matériaux ultra purs |
| Gamme des teneurs minimales dosables | 10^{-7} à 10^{-5} $\mu\text{g/g}$ | 10^{-3} à 10^{-1} $\mu\text{g/g}$ | 10^{-4} à 10^{-3} $\mu\text{g/g}$ | 10^{-3} à 10^{-2} $\mu\text{g/g}$ |

Les réactions nucléaires utilisables pour doser par exemple l'oxygène et les teneurs les plus basses qu'elles permettent de déterminer sont données dans le Tableau II.

Enfin, on a rassemblé dans le Tableau III quelques exemples d'application des méthodes d'analyse par activation au moyen de particules chargées ou de photons γ , relatifs à des dosages couramment effectués. Pour finir, indiquons que ces techniques sont les seules par lesquelles des

TABLEAU II. — *Procédés d'activation utilisables pour doser l'oxygène. Ordre de grandeur des teneurs minimales dosables.*

| Procédé d'activation | Teneur minimale dosable |
|--|---------------------------------------|
| $^{16}\text{O} (n, p) ^{16}\text{N}$ | 1 $\mu\text{g/g}$ |
| $^{16}\text{O} (\gamma, n) ^{15}\text{O}$ | 0,01 à 0,1 $\mu\text{g/g}$ |
| $^{16}\text{O} (p, \alpha) ^{13}\text{N}$ | 10^{-3} $\mu\text{g/g}$ |
| $^{18}\text{O} (p, n) ^{18}\text{F}$ | 0,1 $\mu\text{g/g}$ |
| $^{16}\text{O} (d, n) ^{17}\text{F}$ | 10^{-4} à 10^{-3} $\mu\text{g/g}$ |
| $^{16}\text{O} (t, n) ^{18}\text{F}$ | 10^{-4} à 10^{-3} $\mu\text{g/g}$ |
| $^{16}\text{O} (^3\text{He}, x) ^{15}\text{F}$ | 10^{-3} $\mu\text{g/g}$ |
| $^{16}\text{O} (\alpha, x) ^{18}\text{F}$ | 10^{-3} $\mu\text{g/g}$ |

TABLEAU III. — *Exemples d'applications des méthodes d'analyse par activation au moyen de particules chargées ou de photons γ .*

| Impureté déterminée | Matériaux analysés | Moyen d'activation utilisé | Ordre de grandeur des teneurs les plus basses effectivement dosées en $\mu\text{g/g}$ (ppm) |
|---------------------|---|-------------------------------|---|
| Bore | Si, Ge, SiC, MgO, Al_2O_3 | protons et deutons | 10^{-4} dans Si |
| Carbone | Si, Ge, Fe, Nb, Mo, W, Na | photons γ | 10^{-2} dans Fe 0,3 dans Na |
| Azote | Si, Ge, Fe, Nb, Mo, SiC, TaC | protons et photons γ | $< 10^{-3}$ dans Si 10^{-2} dans Fe |
| Oxygène | Si, Se, Al, Fe, Ni, Co, Nb, Mo, Cu, CuZn, Ta, TaC, Pb, PbSb, Na, Cs | photons γ et hélions 3 | 10^{-2} dans Si 1 dans Se 0,3 dans Se 5 dans Cs |
| Fluor | Si, Cu, Zr, Nb, Mo, W, Pb | photons γ | $< 10^{-3}$ dans Si |

teneurs
d'une fa
Na et C

1. ENGEL
2. ENGEL
3. DARRA
nucle
Vienn
4. Advan
Press

BÉRANG
observa

1. Intro

Il exist
de réso
solide;
bilité e
ments
le cas
inabora
à mett
directe
L'éner
cette r
les loc
bonne
de l'éc
résolut
mais e
dosage
enviro
l'oxyg
de que
d'oxyg
N

A.N.R.7

teneurs en oxygène aussi petites que $1 \mu\text{g/g}$, voire moins, sont dosables d'une façon sûre dans des métaux aussi réactifs que les métaux alcalins Na et Cs.

1. ENGELMANN Ch., 1970. Rapport CEA, n° R 4072.
2. ENGELMANN Ch., 1972. *La Recherche*, 3, n° 19.
3. DARRAS R., ENGELMANN Ch. and MAY S., 1972. Symposium on the use of nuclear techniques in the basic metal industries. Helsinki. Proceedings AIEA, Vienne.
4. *Advances in Activation Analysis*, 1972. Lenihan J.M.A. et al., eds, Academic Press, 1 et 2.

C.E.N. Saclay, Département de Recherche
et Analyse, Service d'Analyse et d'Etudes
en Chimie Nucléaire et Isotopique, B.P., n° 2,
91190, Gif-sur-Yvette.

BÉRANGER G. — Applications métallurgiques de la méthode d'analyse par observation directe des réactions nucléaires.

1. Introduction

Il existe actuellement quelques méthodes qui permettent théoriquement de résoudre le délicat problème du dosage des éléments légers dans un solide ; mais, en général, ces méthodes n'ont pas toujours une bonne sensibilité et une grande précision. De plus le dosage quantitatif de traces d'éléments légers impliqués dans des réactions superficielles, en particulier dans le cas des phénomènes de diffusion, de corrosion, d'oxydation, est souvent inabordable par la majorité des méthodes (1). Ceci a amené Amsel et al., à mettre au point une méthode de microanalyse fondée sur l'observation directe des particules émises au cours des réactions nucléaires (1, 2, 3, 4). L'énergie des particules détectées étant spécifique du noyau bombardé, cette méthode permet de déterminer la nature des éléments présents, de les localiser et par comparaison avec des étalons de les doser avec une bonne précision et une haute sensibilité et ceci au voisinage de la surface de l'échantillon étudié sur une profondeur maximale de 2 à 3 μm . La résolution de cette méthode est en général de l'ordre du dixième de micron, mais elle peut grâce à l'utilisation d'une résonance fine (dans le cas du dosage de l'oxygène 18 par exemple) atteindre une centaine d'Angstroems environ. La précision de la mesure des concentrations est dans le cas de l'oxygène 16 meilleure que 1 % sans dépasser des durées d'expérimentation de quelques minutes. Il est possible de mettre en évidence des quantités d'oxygène de 10^{-12} g par cm^2 (2×10^{14} atomes par cm^2) (4).

Nous allons dans ce qui va suivre décrire d'une part le principe de la

méthode et d'autre part les principales applications métallurgiques qui ont été réalisées en collaboration entre le laboratoire de M. Amsel (groupe de physique des solides de l'Ecole Normale Supérieure), laboratoire de M. le Professeur Lacombe (Centre de Recherches Métallurgiques de l'Ecole des Mines de Paris) et laboratoire de Métallurgie de l'Université Paris-Sud, Centre d'Orsay.

Signalons que des techniques analogues ont été utilisées par d'autres auteurs pour doser l'oxygène O^{17} (5,6), le fluor F^{19} (7), et le carbone C^{12} (8).

II. Principe et description de la méthode

La méthode repose essentiellement sur l'enregistrement et l'interprétation des spectres d'énergie des particules émises au cours des réactions nucléaires provoquées par le bombardement de la cible à étudier par un faisceau de deutons ou de protons dont l'énergie incidente est d'un MeV environ. Les principales réactions pour doser les différents éléments légers sont rassemblées dans le Tableau I.

Décrivons cette méthode dans le cas particulier du dosage de l'oxygène 16 à l'aide de la réaction $O^{16}(d, p)O^{17}$, réaction qui présente une section efficace très grande et fournit un pic de protons bien isolé, sauf en présence d'azote.

Un deuton incident qui arrive à la surface de l'échantillon (Figure 1) pénètre dans le matériau et subit une perte d'énergie au cours de sa traversée dans la matière jusqu'à la profondeur x où la réaction nucléaire $O^{16}(d, p)O^{17}$ a lieu. L'énergie E_p du proton détecté, émis par la réaction à cette profondeur x dépend, si l'on suppose le milieu homogène, des paramètres suivants :

- de l'énergie du deuton incident,
- de la perte d'énergie dans la matière subie par le deuton pour atteindre la profondeur x ,
- de la perte d'énergie subie par le proton pour ressortir de la matière, le chemin parcouru étant $\frac{x}{|\cos(\theta)|}$ où θ représente l'angle de détection, l'échantillon étant perpendiculaire au faisceau,
- de la perte d'énergie subie par ce proton lors de la traversée du film mince de matière plastique (Mylar) qui, placé devant le détecteur, absorbe les deutons rétrodiffusés.

Il résulte de ce qui précède que l'énergie d'un proton détecté est d'autant plus faible que la profondeur à laquelle il a été émis est plus grande, pour des deutons incidents d'énergie donnée.

Le nombre de protons ayant l'énergie $E_p(x)$ dépend également de plusieurs facteurs :

TABLEAU I

| Elément | Isotope | Réaction | Q(MeV) |
|-----------------|------------------|--|--------------|
| Hydrogène | D | D (d, p) T | 4,03 |
| Lithium | Li ⁶ | Li ⁶ (d, α) He ⁴ | 9,37 |
| | | Li ⁶ (d, p) Li ⁷ | 4,44 |
| | | Li ⁶ (d, p) Li ⁷ * | 4,05 |
| | Li ⁷ | Li ⁷ (d, α) He ⁵ Li ⁷ (p, α) He ⁴ | 6,72 7,79 |
| Carbone | C ¹² | C ¹² (d, p) C ¹³ | 2,72 |
| Azote | N ¹⁴ | N ¹⁴ (d, α) C ¹² | 13,58 |
| | | N ¹⁴ (d, α) C ¹² * | 9,15 |
| | | N ¹⁴ (d, p) N ¹⁵ | 8,61 |
| | | N ¹⁴ (d, p) N ¹⁵ * | 3,33 |
| Oxygène | N ¹⁵ | N ¹⁵ (p, α) C ¹² | 4,96 |
| | | O ¹⁶ (d, α) N ¹⁴ | 3,12 |
| | | O ¹⁶ (d, p) O ¹⁷ | 1,92 |
| | O ¹⁶ | O ¹⁶ (d, p) O ¹⁷ * | 1,05 |
| | | O ¹⁸ (p, α) N ¹⁵ | 3,97 |
| | | O ¹⁸ (d, α) N ¹⁶ | 4,24 |
| Fluor | O ¹⁸ | O ¹⁸ (d, p) O ¹⁹ | 1,73 |
| | | O ¹⁸ (d, p) O ¹⁹ * | 1,64 |
| | | F ¹⁹ (d, p) F ²⁰ | 4,38 |
| | | F ¹⁹ (d, p) F ²⁰ * | 3,73 |
| | | F ¹⁹ (d, α) O ¹⁷ | 8,25 |
| Silicium | F ¹⁹ | F ¹⁹ (d, α) O ¹⁷ * | 7,58 |
| | | F ¹⁹ (p, α) O ¹⁶ | 6,93 |
| | Si ²⁸ | Si ²⁸ (d, p) Si ²⁹ | 6,25 |
| | Si ²⁹ | Si ²⁹ (d, α) Al ²⁷ * Si ²⁹ (d, p) Si ³⁰ | 5,17 8,39 |
| Soufre | Si ³⁰ | Si ³⁰ (d, α) Al ²⁸ | 3,12 |
| | S ³² | S ³² (d, p) S ³³ | 6,42 |

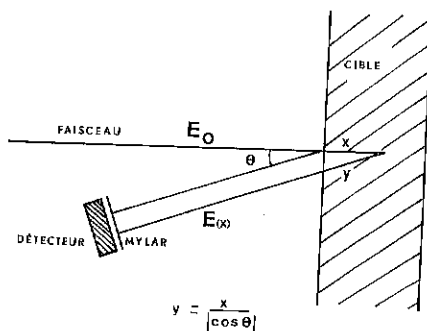


FIGURE 1. — Trajectoire des particules dans un solide.

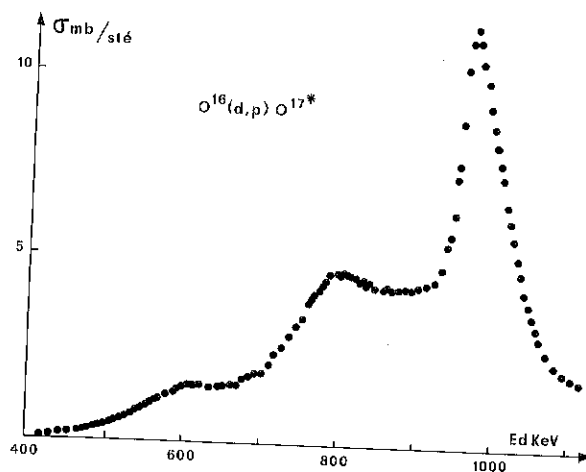


FIGURE 2. — Section efficace de la réaction $O^{16}(d,p)O^{17*}$ (angle de détection = 165°).

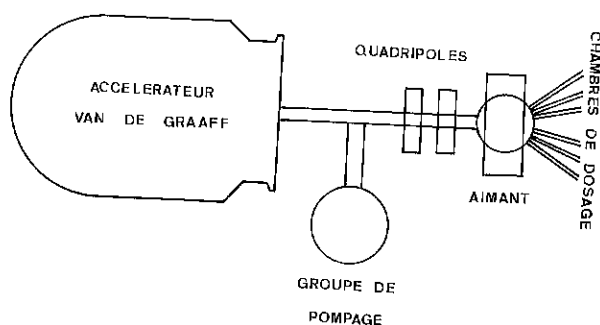
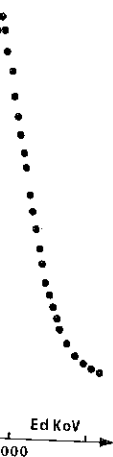
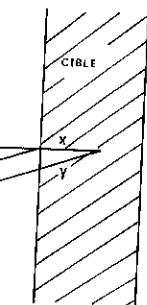
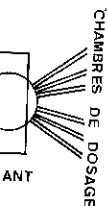


FIGURE 3. — Production du faisceau : schéma de principe.



de détec-



— la concentration $C(x)$ en oxygène à la profondeur x ,
 — la section efficace de la réaction $O^{16}(d, p)O^{17}$ en fonction de l'énergie (Figure 2),

— les caractéristiques du système de détection, en particulier l'angle auquel se fait la détection par rapport au faisceau incident de l'angle solide surtendu par le détecteur, de la résolution du détecteur et de la fluctuation statistique de la perte d'énergie après la traversée du Mylar,

— la fluctuation statistique de la perte d'énergie des particules lors de la traversée du matériau de la profondeur x jusqu'à la surface.

Si les phénomènes de fluctuation étaient négligeables et si de plus la résolution du système de détection (détecteur à semiconducteur et amplificateur Ortec couplés à un analyseur Intertechnique à 400 canaux) était parfaite, il y aurait une relation biunivoque entre l'énergie du proton détecté et la profondeur à laquelle il a été émis. Ainsi, on pourrait, dans le cas de l'oxygène, déduire directement la courbe de concentration en oxygène dans l'échantillon étudié, du spectre expérimental, en supposant connues les relations parcours-énergie des deutons et des protons dans le métal étudié, ainsi que la section efficace de la réaction nucléaire envisagée. En fait, le spectre expérimental enregistré résulte de la convolution d'un spectre théorique (que l'on obtiendrait si les phénomènes de « straggling » étaient négligeables et si la résolution de la chaîne de détection était parfaite) avec une « fonction d'instrument » qui caractérise la résolution de l'appareillage, les fluctuations dues à la traversée du matériau étudié pouvant être en général considérées comme négligeables par rapport à celles dues à la traversée du Mylar.

L'opération mathématique qui permet de passer du spectre expérimental à la courbe de concentration peut être assez délicate. Cependant, dans la plupart des cas, il est possible de déterminer directement la concentration en fonction de la profondeur sans faire d'hypothèses particulières.

III. Appareillage

Nous avons utilisé pour nos expériences l'accélérateur Van de Graaff de 2 MeV de l'Ecole Normale Supérieure de Paris. L'énergie est définie par la valeur du champ magnétique de l'aimant de déviation (Figure 3). La détection des particules chargées, produites au cours des réactions nucléaires envisagées, a été réalisée à l'aide d'un détecteur à semiconducteur Ortec. Un film de Mylar placé devant le détecteur élimine les particules rétro-diffusées (diffusion élastique). L'angle solide de détection est de 3×10^{-2} stéradian (détecteur de 3 cm^2 placé à 10 cm de la cible), l'angle de détection étant de 165° ($\theta = 15^\circ$) (Figure 1).

Les échantillons sont placés sous vide secondaire perpendiculairement au faisceau incident.

Les impulsions, après amplification et mise en forme, sont traitées par un analyseur Intertechnique à 400 canaux (Figure 4). La durée d'un enregistrement est de l'ordre de quelques minutes.

La résolution de l'appareillage est déterminée à l'aide d'une couche anodique d'oxyde de tantale (ox. à 10 V), d'épaisseur 160 Å (Figure 5). La largeur à mi-hauteur du spectre obtenu étant de 40 keV, cela correspond à une résolution de 0,25 µm pour le zirconium par exemple.

IV. Analyse des résultats

Il y a deux cas pratiques à envisager pour l'interprétation des résultats obtenus, suivant que l'on se trouve dans le cas d'une diffusion peu profonde (inférieure à 2 ou 3 µm) ou non.

a. Diffusion peu profonde

Dans ce cas, un seul spectre permet de déterminer les caractéristiques de diffusion de l'élément à étudier. On compare, par détermination de l'écart quadratique moyen, les spectres expérimentaux à des spectres calculés pour différents profils de concentration (Figure 6), comme cela a été fait dans le cas du quartz (9). En effet, on peut calculer, en tenant compte des relations parcours-énergie des particules et de la section efficace de la réaction nucléaire envisagée, des réseaux de spectres correspondant par exemple à des profils de concentration en fonction erreur complémentaire de la profondeur, pour diverses valeurs du coefficient de diffusion (cas de la Figure 6) (10). Dans certains cas, comme celui d'une couche mince d'oxyde, de niture, de siliciure à la surface d'un échantillon, on peut être amené à procéder à la décomposition du spectre enregistré (11), c'est-à-dire à séparer les particules provenant des réactions nucléaires avec les atomes contenus dans la couche superficielle de celles provenant de l'oxygène dissous dans le métal ; mais pour ce faire on est obligé de faire des hypothèses sur le profil de concentration dans le métal. Cette décomposition se fait à partir de la région du spectre correspondant aux faibles énergies, sans pour autant faire d'hypothèses sur la valeur du coefficient de diffusion de l'élément dosé (Figure 7). A partir du spectre ainsi décomposé, on peut d'une part mesurer l'épaisseur de la couche superficielle, et d'autre part déterminer le profil de concentration de l'élément dosé dans le métal sous-jacent à la couche superficielle. On peut ainsi mesurer des couches d'oxydes dont l'épaisseur est comprise entre quelques Å et plusieurs milliers d'Å.

b. Diffusion profonde

Dans le cas d'une diffusion profonde (par exemple dosage de l'oxygène dans des échantillons de zirconium ou de titane après oxydation à haute température), on est amené à faire des dosages après des abrasions ou

sont traitées par
durée d'un enre-

le d'une couche
(Figure 5). La
cela correspond

des résultats
usion peu pro-

caractéristiques
termination de
spectres cal-
me cela a été
tenant compte
n efficace de
spondant par
complémentaire
usion (cas de
ouche mince
on peut être
(11), c'est-à-
res avec les
nt de l'oxy-
de faire des
décomposi-
aux faibles
coefficient
insi décom-
superficielle,
dosé dans
mesurer des
ques Å et

l'oxygène
n à haute
asions ou

, juin 1972

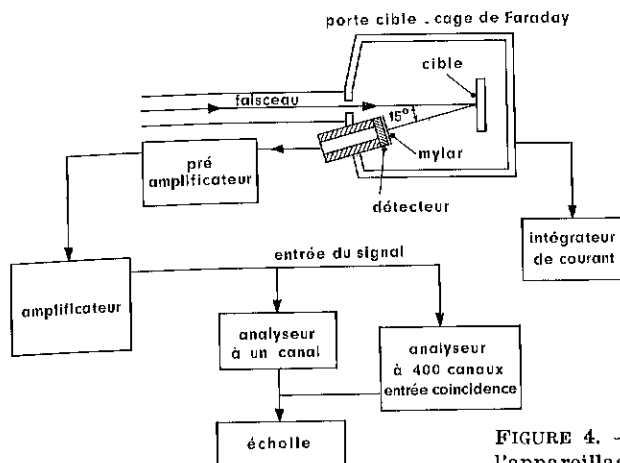


FIGURE 4. — Schéma de principe de l'appareillage et géométrie.

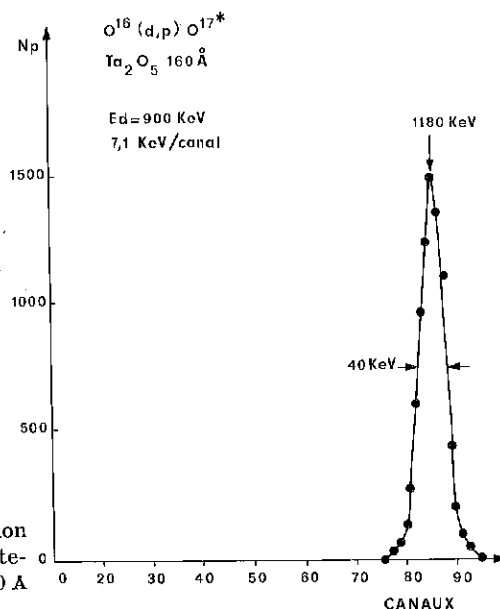


FIGURE 5. — Courbe de résolution pour la réaction $O^{16}(d,p)O^{17*}$ obtenue avec une cible de Ta_2O_5 de 160 Å d'épaisseur.

des attaques chimiques successives de la surface de l'échantillon (10, 12). On ne peut utiliser la méthode des abrasions successives que dans la mesure où le gradient de concentration est suffisamment faible pour que l'on puisse considérer la concentration comme constante sur une profondeur de l'ordre du micron. Cependant, il peut arriver, dans certains cas, qu'une couche d'oxyde par exemple vienne se former spontanément à la surface (cas du zirconium), modifiant ainsi la forme du spectre (10). On

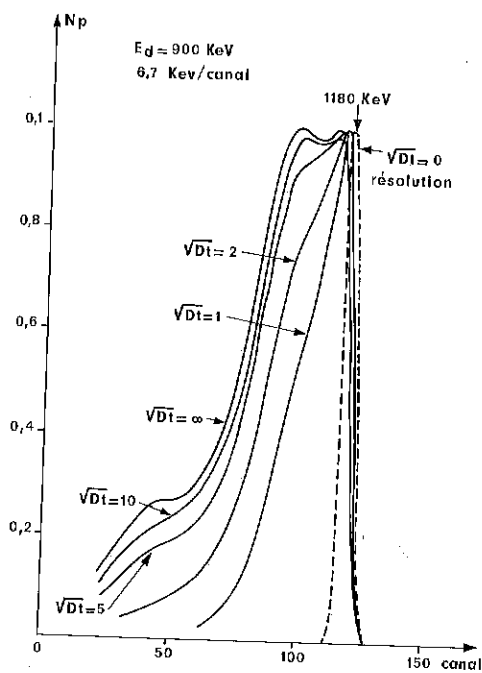


FIGURE 6a. — Spectres calculés correspondant à différentes valeurs de \sqrt{Dt} (en microns) dans l'hypothèse d'une distribution de l'oxygène dans le zirconium selon des profils en erfc.

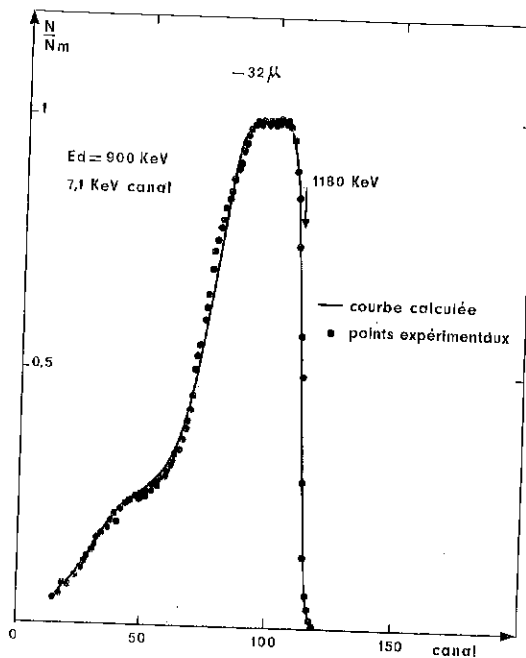


FIGURE 6b. — Comparaison d'un spectre théorique correspondant à une concentration constante et d'un spectre expérimental.

est alors amené à décomposer le spectre comme cela est indiqué dans le paragraphe précédent afin d'éliminer la contribution de la couche superficielle. Le nombre total de « coups » (particules détectées) correspondant à ce spectre (intégrale du spectre) est proportionnel au nombre d'atomes d'oxygène situés entre la surface de l'échantillon et une profondeur X_0 (2 à 3 μm), les réactions ayant lieu à une profondeur supérieure n'étant pas détectées. La cote X_0 ainsi définie ne dépendant pas de la profondeur d'abrasion, l'intégrale du spectre représentée en fonction des épaisseurs enlevées donne donc directement l'allure de la courbe de concentration de l'élément à doser en fonction de la profondeur. La valeur absolue de la concentration est déterminée en comparant l'échantillon à une couche mince de référence parfaitement calibrée qui dans le cas de l'oxygène est une couche de Ta_2O_5 obtenue par oxydation anodique du tantale.

V. Quelques applications métallurgiques

Un article récent ayant fait le point sur cette méthode de microanalyse et sur ses possibilités (13), nous allons seulement passer en revue quelques applications de cette technique à des problèmes métallurgiques.

La Figure 8 montre à titre d'exemple les spectres obtenus pour des échantillons de zirconium polis soit mécaniquement, soit chimiquement. En plus des contaminations par l'oxygène et par le carbone on note une incorporation de silicium dans l'échantillon. Il résulte de cette étude que le polissage chimique est celui qui donne la pollution la plus faible et qui fournit le meilleur état de surface du point de vue métallographique.

La Figure 9 montre la comparaison de deux spectres obtenus respectivement sur un échantillon poli chimiquement et sur un échantillon poli chimiquement puis recuit sous vide secondaire. On constate qu'au cours du recuit il s'est produit une diffusion d'oxygène dans le métal proche de la surface ; après retour à la température ordinaire, on retrouve un film d'oxyde superficiel. Les calculs ont montré que pour un recuit de deux heures à 800 °C sous une pression de $5 \cdot 10^{-6}$ torr cette diffusion s'étendait sur une profondeur de 10 μm environ (Figure 10).

Des résultats semblables ont été obtenus soit après polissage, soit après recuit sous vide dans le cas du titane, du molybdène et du niobium (14) (Figure 11). D'une façon générale d'un point de vue technologique, il est nécessaire d'effectuer sur ces matériaux des traitements de polissage qui d'une part éliminent toutes les impuretés présentes à la surface du métal et d'autre part donnent le film d'oxyde le plus mince possible (Tableau II). Lorsqu'un recuit est nécessaire, il faut éliminer ensuite la zone contaminée par ce recuit, zone qui peut conditionner fortement les propriétés de ces métaux. Notons qu'un dispositif expérimental comportant un four de recuit sous vide, mis au point par David (Figure 12), permet d'observer « in situ » et en permanence le comportement au cours de ce recuit (13).

calculés cor-
s valeurs de
s l'hypothèse
oxygène dans
profils en erfc.

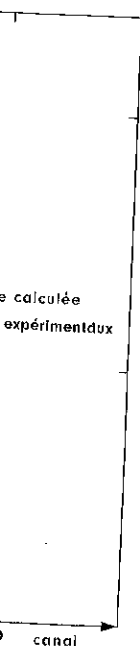


TABLEAU II. — Analyse de l'oxygène présent à la surface du niobium et du zirconium après différents traitements de polissage

TABLEAU IIa. — Cas du niobium.

| Traitement | Concentration initiale en oxygène (ppm) | Bain | Concentration superficielle en oxygène $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ | Epaisseur équivalente d'oxyde |
|--|---|------|--|-------------------------------|
| Polissage électrolytique $0,5 \text{ A}/\text{cm}^2 - 6 \text{ V}$ | 330 | 1 | 0,8 | $\sim 60 \text{ \AA} \pm 5$ |
| Polissage électrolytique $0,5 \text{ A}/\text{cm}^2 - 6 \text{ V}$ | 330 | 2 | 0,8 | $\sim 60 \text{ \AA} \pm 5$ |
| Polissage électrolytique $0,5 \text{ A}/\text{cm}^2 - 6 \text{ V}$ | 130 | 1 | 0,8 | $\sim 60 \text{ \AA} \pm 5$ |
| Polissage électrolytique $0,5 \text{ A}/\text{cm}^2 - 6 \text{ V}$ | 130 | 2 | 0,8 | $\sim 60 \text{ \AA} \pm 5$ |
| Polissage électrolytique $0,5 \text{ A}/\text{cm}^2 - 6 \text{ V}$ recuit 2 h à 600°C à 10^{-6} T | 130 | 1 | 1,0 | $\sim 80 \text{ \AA} \pm 5$ |

| Bain n° 1 | | Bain n° 2 | |
|---------------------|------|---------------------|------|
| Acide sulfurique | 90 % | Acide sulfurique | 20 % |
| Acide fluorhydrique | 10 % | Acide fluorhydrique | 20 % |
| | | Acide lactique | 60 % |

TABLEAU IIb. — Cas du zirconium.

| Bain de polissage | Teneur en oxygène superficiel | Epaisseur équivalente d'oxyde |
|---|---|-------------------------------|
| HF 5 % HNO ₃ 60 % H ₂ O 35 % | $0,80 \pm 0,05 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ | $60 \pm 5 \text{ \AA}$ |
| HF 10 % H ₂ O 90 % | $1,65 \pm 0,05 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ | $120 \pm 5 \text{ \AA}$ |
| HF 10 % HNO ₃ 45 % H ₂ O 45 % | $1,40 \pm 0,05 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ | $100 \pm 5 \text{ \AA}$ |
| HF 20 % HNO ₃ 1 % H ₂ O 79 % | $0,95 \pm 0,05 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ | $70 \pm 5 \text{ \AA}$ |

NB COUPS
300
200
100
0

FIGU
tenu
poli

FIGU
intro
prép

1
s
c
2
p
s
à
t
3
p
s
4
p
s
à
5
p
à

niobium et du
geEpaisseur
équivalente
d'oxyde

~60 Å ± 5

~60 Å ± 5

~60 Å ± 5

~60 Å ± 5

~80 Å ± 5

20 %

20 %

60 %

équivalente
le

A

A

A

A

juin 1972

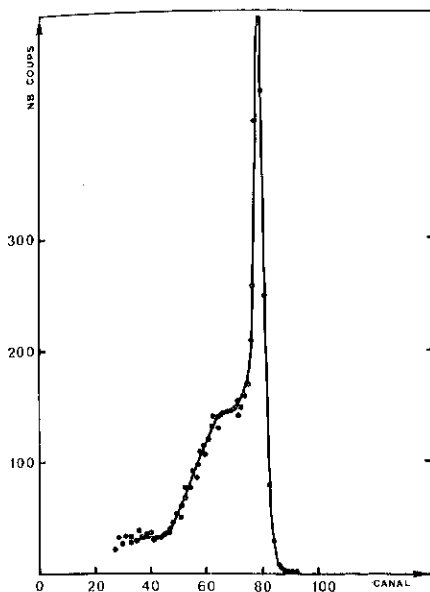


FIGURE 7a. — Spectre de protons obtenu sur un échantillon de zirconium poli chimiquement ($E_d = 900$ keV).

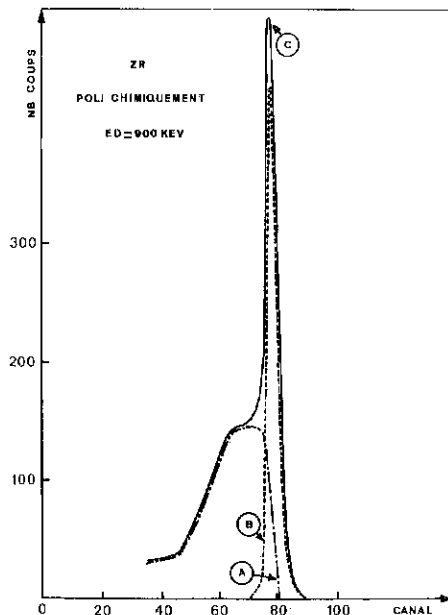


FIGURE 7b. — Décomposition du spectre précédent.

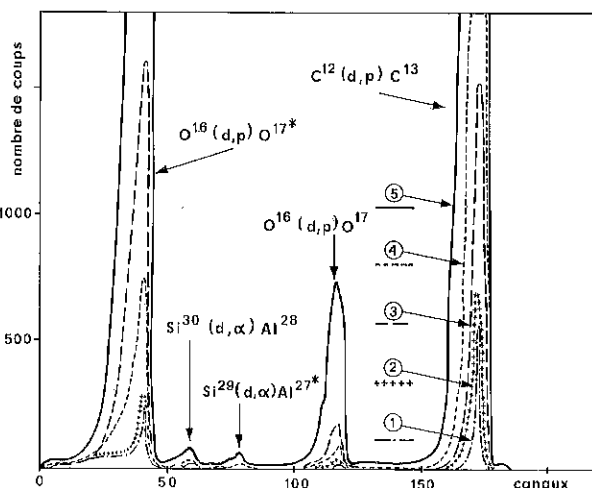
A oxygène dissous dans le zirconium

B oxygène contenu dans la couche de surface

C somme point par point des spectres A et B.

FIGURE 8. — Analyse des impuretés introduites dans le zirconium par les préparations d'état de surface

- 1 polissage mécanique sous eau + polissage chimique
- 2 polissage mécanique sous eau + polissage à l'alumine sur feutre
- 3 polissage mécanique sous eau
- 4 polissage mécanique sous eau + polissage à la pâte diamantée
- 5 polissage mécanique à sec



A.N.R.T., juin 1972

277

2

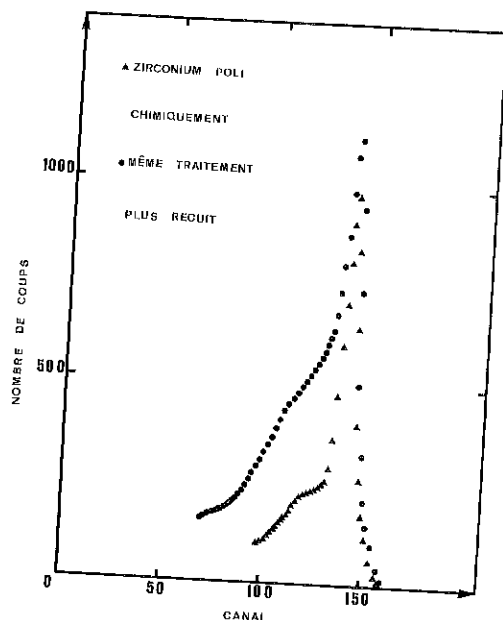


FIGURE 9. — Influence d'un recuit sous vide (5.10^{-6} torr) à 800°C pendant deux heures sur un échantillon de zirconium : la quantité d'oxygène dissous a plus que doublé près de la surface ; la couche d'oxyde subsiste.

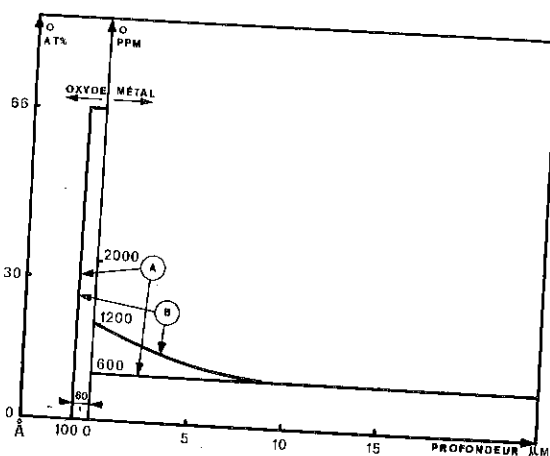


FIGURE 10. — Profil de concentration en oxygène dans un échantillon de zirconium après recuit sous vide.

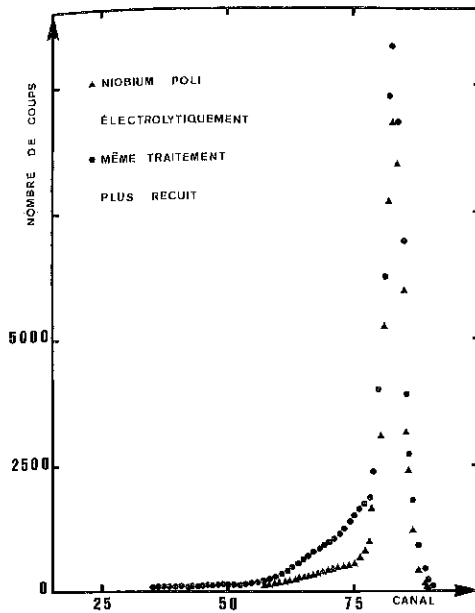


FIGURE 11a. — Comparaison des spectres de protons obtenus sur deux échantillons identiques de niobium, l'un poli électrolytiquement, l'autre poli électrolytiquement puis recuit sous vide secondaire.

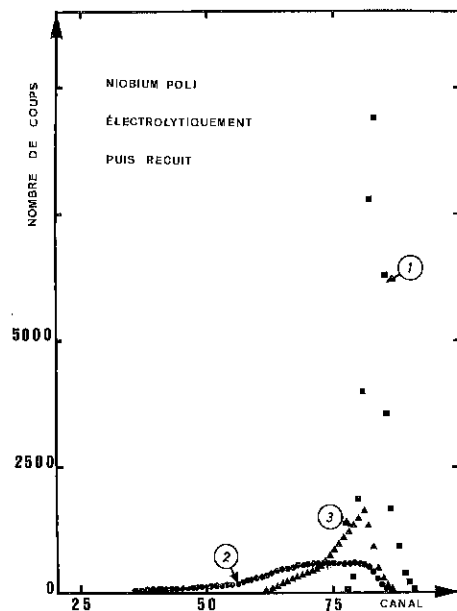


FIGURE 11b. — Décomposition du spectre obtenu sur l'échantillon de niobium poli électrolytiquement puis recuit sous vide

- 1 oxygène de surface
- 2 oxygène initialement présent dans le métal
- 3 oxygène ayant diffusé au cours du recuit

OC pendant deux
e dissous a plus



llon de zirco-

yse, juin 1972

Le Tableau III rassemble quelques résultats correspondant à différents traitements de préparation de surface de quelques métaux usuels.

TABLEAU III. — Contamination superficielle en oxygène de quelques métaux usuels après polissage

| Métal | Mode de polissage | Composition du bain | Contamination superficielle en oxygène ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$) |
|-------|--|---|--|
| Al | Electrolytique 24 V.0 °C. 5 h | HCl ₄ 20 cc C ₂ H ₅ OH 80 cc | 1,4 |
| Fe | Electrolytique 5 mn | CH ₃ COOH 95 cc HClO ₄ 5 cc | 0,5 |
| | Chimique 20 à 30 s | (COOH) ₂ 8 g H ₂ SO ₄ 5 cc H ₂ O ₂ (110 V) 90 cc | 0,6 |
| Mo | Electrolytique 1 A/cm ² . 18 V. 1 mn | CH ₃ OH 70 cc H ₂ SO ₄ 10 cc | 0,2 |
| Ta | Chimique 20 s. 0 °C | HF 20 cc H ₂ SO ₄ 50 cc HNO ₃ 20 cc | 0,4 |
| | Chimique 1 mn. 0 °C | HF 20 cc H ₂ SO ₄ 50 cc HNO ₃ 20 cc | 0,9 |

Signalons également que l'analyse de l'oxygène par cette méthode nucléaire est également très utile pour étudier l'oxydation anodique des métaux (15, 16). Les essais de marquage à l'oxygène O¹⁸ des constituants du bain de formation permettent en outre de connaître d'une part l'origine de l'oxygène de l'oxyde et d'autre part les mécanismes de croissance du film (17). Il est également possible d'étudier les incorporations d'ions étrangers provenant du bain de formation (18).

La méthode d'analyse considérée s'applique remarquablement bien au cas de l'azote en raison d'une part des fortes sections efficaces conduisant donc à une bonne sensibilité et d'autre part de l'existence d'une réaction peu susceptible d'être masquée par des réactions parasites et ayant un pic d'énergie élevée (19) (Figure 13). L'analyse de l'azote trouve, elle aussi des applications en métallurgie par exemple dans l'étude des couches de nitrure formées par pulvérisation cathodique réactive (19). Lorsqu'on examine l'influence de la pression d'azote sur la teneur en azote des

ndant à diffé-
taux usuels.

quelques métaux

amination
erficielle
oxygène
(g/cm²)

1,4

0,5

0,6

0,2

0,4

0,9

ette méthode
odique des
constituants
e part l'or-
e croissance
tions d'ions

ement bien
ces condui-
d'une réac-
es et ayant
trouve, elle
des couches
Lorsqu'on
azote des

se, juin 1972

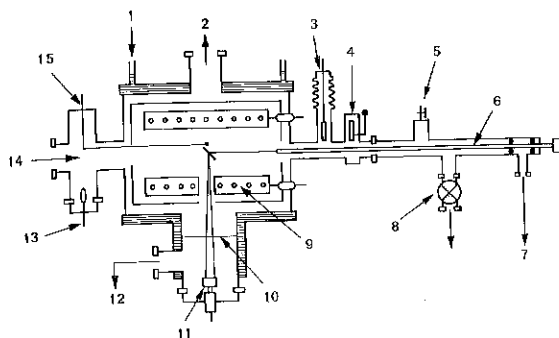


FIGURE 12. — Schéma de principe de la chambre d'analyse comprenant une installation de recuit sous vide (13).

- 1 jaquette de refroidissement
- 2 pompe à diffusion
- 3 écran refroidi
- 4 valve
- 5 entrée de gaz
- 6 porte-échantillon mobile
- 7 pompes primaires
- 8 valve
- 9 élément chauffant
- 10 fenêtre fine
- 11 détecteur
- 12 pompe à diffusion
- 13 jauge
- 14 faisceau
- 15 thermocouple

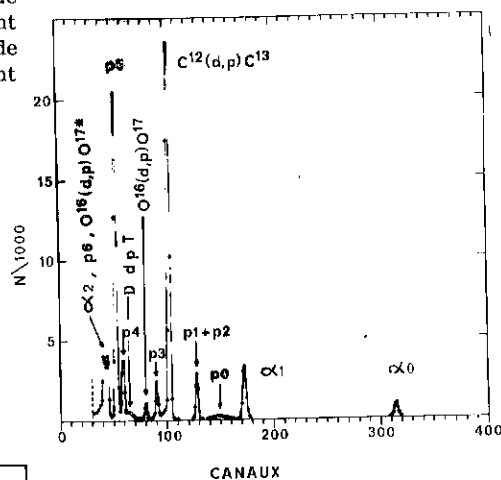


FIGURE 13. — Spectre correspondant à une cible de nitrure de tantale de 1400 Å. (angle de détection de 150° ; $E_d = 1\,200\text{ keV}$; mylar de $19\text{ }\mu\text{m}$; 26 keV par canal) (19).

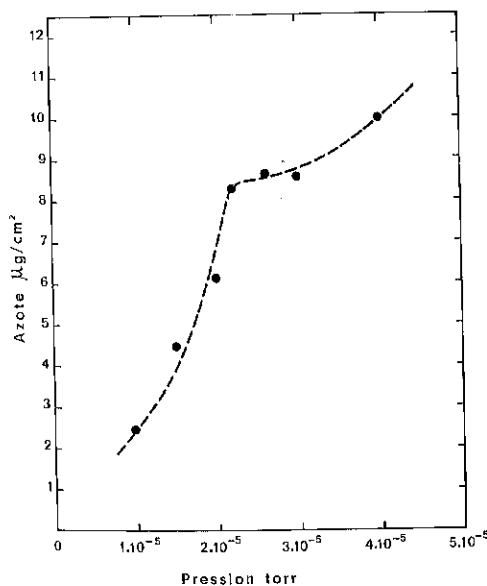


FIGURE 14. — Teneur en azote dans des couches de nitrure de tantale, déposées par pulvérisation cathodique réactive, en fonction de la pression partielle d'azote (19).

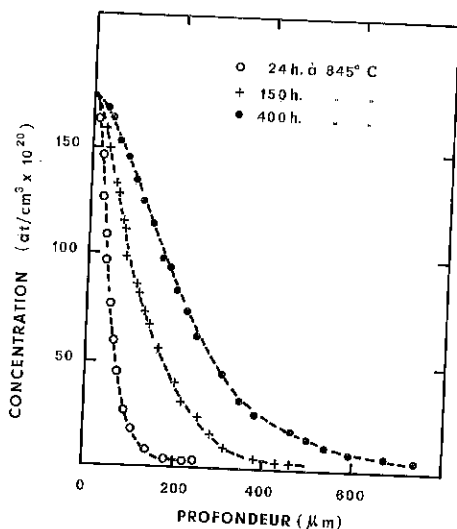


FIGURE 15. — Concentration d'oxygène dissous dans le zirconium en fonction de la profondeur. (Oxydation à 845 °C sous pression atmosphérique d'oxygène pendant 24, 150 et 400 heures).

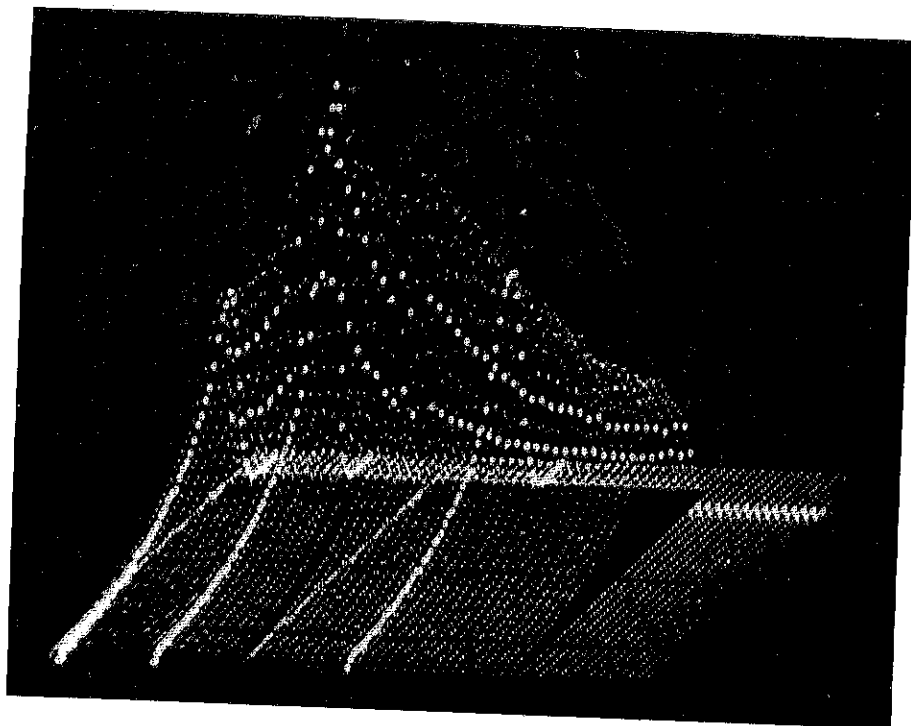


FIGURE 16. — Spectre bidimensionnel de rayons α correspondant à une série de spectres enregistrés à des énergies de bombardement E_p croissantes (réaction $O^{18}(p, \alpha)N^{15}$) ; on distingue des coupes à $E_p = Cte$ et d'autres à $E_\alpha = Cte$.

nitrides, on observe des domaines de faible variation de composition (Figure 14) qui correspondent d'ailleurs à des paliers observés pour les propriétés physiques. Ces paliers de composition peuvent être mis à profit pour préparer dans des conditions données des couches présentant une bonne reproductibilité.

En ce qui concerne les phénomènes de diffusion profonde dont l'étude nécessite des abrasions successives, la méthode nucléaire a été appliquée avec succès au problème de la diffusion de l'oxygène dans le zirconium et dans le titane, produite au cours de l'oxydation de ces métaux (Figure 15). Les profils obtenus dans le cas du zirconium permettent de tirer quelques conclusions (10, 20) : ces profils concourent à l'interface métal-oxyde à la valeur de 29.0 atomes % (172×10^{20} at/cm³), valeur identique à celle donnée par le diagramme d'équilibre Zr — O.

— L'essai d'ajustement à chaque profil d'une fonction erfc prévue théoriquement dans le cas de la diffusion en phase homogène avec formation d'une seconde phase en surface s'avère impossible. Ceci traduit une dépendance du coefficient de diffusion vis-à-vis de la concentration en oxygène dissous.

Un autre intérêt de la méthode nucléaire est de permettre l'étude de l'autodiffusion de l'oxygène dans les oxydes. Il suffit pour cela de suivre la diffusion de l'isotope O¹⁸ dans un oxyde composé de l'isotope O¹⁶. Ceci a été réalisé dans le cas de l'autodiffusion de l'oxygène dans la zircone (1, 21). Chaque échantillon est soumis à deux types d'examen analytiques mettant en jeu la réaction O¹⁸ (p, α)N¹⁵.

— d'une part, le bombardement par des protons de 670 keV qui permet avec une résolution en profondeur de 2 000 Å, de déterminer le profil de concentration en oxygène O¹⁸ sur une profondeur de 2 microns ;

— d'autre part, une technique plus élaborée mettant en jeu la résonance fine de la réaction nucléaire considérée et correspondant à l'énergie de 629 keV. La résolution est alors meilleure que 200 Å. Cette technique consiste à effectuer une série de bombardements pour des énergies variant de 620 à 650 keV par pas de 0,5 keV, ce qui revient en fait à modifier la profondeur à laquelle se produit cette résonance. Le spectre total obtenu est commodément représenté par un analyseur bidimensionnel (Figure 16). L'étude détaillée de ce profil permet d'atteindre avec une bonne sensibilité des variations de profil de concentration au voisinage de la surface.

La combinaison de ces deux types de résultats permet alors une bonne détermination du profil étudié.

Cette description de quelques applications métallurgiques pourrait être complétée par d'autres exemples rapportés plus récemment (22) ; cependant cette énumération illustre bien le vaste champ d'application en métallurgie de cette méthode qui grâce à sa bonne sensibilité et à sa spécificité permet d'analyser les éléments légers (O, C, N) à la surface et

tion d'oxy-
rconium en
r. (Oxyda-
sion atmo-
ant 24, 150

e série de
(réaction
= Cte.

dans les premières couches d'un solide. Elle présente bien souvent un caractère complémentaire et convergent vis-à-vis d'autres techniques analytiques (23). En dehors de la métallurgie, cette méthode peut aussi être utilisée avec profit dans d'autres disciplines, comme l'électronique, la physique du solide, la botanique, la biologie (4).

1. AMSEL G., DAVID D., BÉRANGER G. and BOISOT P., 1968. *Rev. Phys. Appl.*, **3**, 373.
2. AMSEL G. and SAMUEL D., 1962. *Phys. Chem. Sol.*, **23**, 1707.
3. NADAI J.-P., 1967. *Thèse*, Orsay.
4. AMSEL G. and SAMUEL D., 1967. *Analytical Chem.*, **39**, 1689.
5. OLLERHEAD R.W., ALMQUIST E. and KUEHNER J.A., 1966. *J. Appl. Phys.*, **37**, 2440.
6. COX B. and ROY C., 1966. *J. Electrochem. Techn.*, **4**, 121.
7. MOLLER E. and STARFELT N., 1967. *Nucl. Inst.*, **50**, 225.
8. QUAGLIA L., CUYPERS M., ROBAYE G. and BARRANDON J.N., 1969. *Nucl. Inst.*, **68**, 315.
9. PALMER D.W., 1965. *Nucl. Inst.*, **38**, 187.
10. AMSEL G., BÉRANGER G., GELAS B. de and LACOMBE P., 1968. *J. Appl. Phys.*, **39**, 2245.
11. AMSEL G., DAVID D., BÉRANGER G., BOISOT P., GELAS B. de et LACOMBE P., 1969. *J. Mat. Nucl.*, **29**, 144.
12. CHOUDHURY A., PALMER D.W., AMSEL G., CURIEN H. and BARUCH P., 1965. *Sol. State Comm.*, **3**, 119.
13. AMSEL G., NADAI J.-P., ARTEMARE E. d', DAVID D., GIRARD E. and MOULIN J., 1971. *Nucl. Inst.*, **92**, 481.
14. BÉRANGER G., BOISOT P., LACOMBE P., AMSEL G. and DAVID D., 1970. *Rev. Phys. Appl.*, **5**, 383.
15. SIEJKA J., NADAI J.-P. and AMSEL G., 1971. *J. Electrochem. Soc.*, **118**, 727.
16. CROSET M., PETREANU E., SAMUEL D. and NADAI J.-P., 1971. *J. Electrochem. Soc.*, **118**, 717.
17. AMSEL G., CHERKI C., CROSET M., FEWILLADE G., NADAI J.-P., ORTEGA C., RIGO S. and SIEJKA J., 1971. *J. Collection Czechoslovak Chem. Comm.*, **36**, 883.
18. AMSEL G., CHERKI C. and NADAI J.-P., 1969. *J. Phys. Chem. Solids*, **30**, 2117.
19. AMSEL G. and DAVID D., 1969. *Rev. Phys. Appl.*, **4**, 383.
20. BOISOT P., BÉRANGER G., DAVID D. et AMSEL G., 1969. *4^e Cong. Intern. Corrosion Métallurgique*, Amsterdam.
21. DAVID D., AMSEL G., BOISOT P. et BÉRANGER G., 1971. *Journées d'Automne Soc. Franç. Métallurgie*, Paris.
22. DIEUMEGARD D., 1971. *Thèse*, Orsay.
23. ALBERT P.L., 1969. *Le Vide*, **141**, 149.

Laboratoire de Métallurgie
Université Paris-Sud,
Centre d'Orsay, 91 - Orsay.

MAURICE F. — Technique de Monte-Carlo en microanalyse.

La méthode de Monte-Carlo appliquée à l'étude de la répartition en profondeur de l'émission X (détermination des courbes $\phi(\rho z)$) réside dans la simulation des trajectoires individuelles des électrons pénétrant dans une cible (1, 2).

La technique de calcul consiste à diviser chaque trajectoire en un certain nombre d'étapes et à déterminer pour chaque fin d'étape l'énergie de l'électron ainsi que ses coordonnées calculées en fonction des probabilités de diffusion.

Les étapes de calcul sont les suivantes :

1. Calcul du parcours total de l'électron et détermination des énergies de chaque étape

On utilise la loi de ralentissement de Bethe qui exprime la perte d'énergie moyenne DE par unité de parcours $d\rho s$

$$\frac{dE}{d\rho s} \propto \frac{1}{E} \sum_i C_i \frac{Z_i}{A_i} \ln \left(1.166 \frac{J_i}{E} \right)$$

Z nombre atomique, A poids atomique

J potentiel moyen d'ionisation

Nous avons choisi pour J les valeurs de Berger et Seltzer (3).

On détermine successivement :

a) Le parcours total = RANGE

b) L'élément de parcours $\Delta\rho s = \frac{\text{RANGE}}{\text{Nbre étapes}}$

c) Les énergies du milieu et de fin d'étape : E_m et E_f

2. Détermination des angles équiprobables de diffusion pour chaque étape

On ne tient compte que des chocs élastiques sur les noyaux (diffusion) et des chocs inélastiques sur les électrons (ionisation).

Le modèle de diffusion multiple (nombre élevé de diffusions successives) semble le plus réaliste.

Or, la section efficace de diffusion multiple se déduit de la section efficace de diffusion simple.

a. Diffusion simple

La section efficace de diffusion simple est égale au carré de l'amplitude

de diffusion d'une onde située dans le champ d'un noyau créant un potentiel perturbateur $V(r)$, r distance de l'électron au centre perturbateur (4).

$$\sigma(\Theta) = [f(\Theta)]^2 \quad \text{avec} \quad f(\Theta) = - \frac{m}{2\pi\hbar^2} v(k)$$

où m masse de l'électron

$$\hbar = \frac{h}{2\pi}, \quad h \text{ constante de Planck}$$

$v(k)$ transformée de Fourier de potentiel $V(r)$

Nous avons choisi un potentiel Thomas-Fermi qui est un potentiel Coulombien écranté (tenant compte de la réaction du cortège électronique à la charge du noyau).

$$V(r) = \frac{Ze}{r} \exp - \frac{r}{R}$$

R champ de l'électron

R paramètre d'écran $R = k a_H Z^{-1/3}$

a_H rayon de Bohr de l'atome d'hydrogène

Le choix de la constante k étant difficile, nous en avons testé trois valeurs :

$$k=0,885, \quad k=1, \quad k=1,225$$

La comparaison de la courbe expérimentale $\phi(\rho z)$ et des courbes théoriques obtenues à partir de ces 3 valeurs de k pour le cas de l'aluminium à 30 keV montre que la valeur $k=1$ est la mieux adaptée (Figure 1).

Finalement, on obtient :

$$\sigma(\Theta) = \frac{Z^2 e^4}{16 E^2 \left(\sin^2 \frac{\Theta}{2} + \alpha \right)^2}$$

où α est fonction de R .

On met $\sigma(\Theta)$ sous la forme du produit de la section efficace totale de diffusion simple σ_E par une fonction de partition $f(\Theta)$: $\sigma(\Theta) = \sigma_E * f(\Theta)$

$$\sigma_E = \left(\frac{Ze^2}{E} \right)^2 * \frac{\pi}{4 \alpha (1+\alpha)} * \frac{Z+1}{Z}$$

$$f(\Theta) = \frac{\alpha (1+\alpha)}{\pi} * \frac{1}{(1+2\alpha - \cos \Theta)^2}$$

$\frac{Z+1}{Z}$ est introduit dans σ_E pour tenir compte des diffusions inélastiques.

b. Diffusion multiple

En développant $f(\Theta)$ en une série de polynômes de Legendre suivant la méthode de Goudsmith et Saunderson (5) et en introduisant les coeffi-

cient a_n^m de Breitenberger (6) on obtient $f_m(\Theta)$ la probabilité de diffusion de l'électron dans l'angle Θ après m collisions

$$f_m(\Theta) = \frac{1}{4\pi} \sum_{n=0}^{\infty} (2n+1) a_n^m P_n(\cos \Theta)$$

n degré du polynome

Considérant que la diffusion est un phénomène aléatoire régi par une loi de Poisson, on détermine la probabilité pour l'électron d'être diffusé dans un angle Θ après un nombre quelconque de collisions sachant que p est le nombre moyen de collisions

$$p = \frac{N}{A} \rho s \sigma_N \quad (N \text{ nombre d'Avogadro})$$

$$F(\Theta, p) = \sum_{m=0}^{\infty} f_m(\Theta) * \frac{p^m}{m!} \exp(-p)$$

Puis l'on calcule la probabilité pour que l'électron soit diffusé dans un angle inférieur à Θ

$$N(\Theta) = 2\pi \int_0^{\Theta} F(\Theta, p) \sin \Theta \, d\Theta$$

La probabilité $N(\Theta)$ est divisée en intervalles égaux (dans ce calcul 128).

Pour le $j^{\text{ème}}$ intervalle et la $i^{\text{ème}}$ étape correspond un angle $\Theta(j, i)$ (Figure 2).

Pour la $i^{\text{ème}}$ étape tous les angles $\Theta(j, i)$ ainsi repérés sont des angles équiprobables de diffusion.

3. Description de la trajectoire

On suppose que toutes les collisions d'une étape se produisent en un même point de l'intervalle Δps .

On calcule la cote de l'électron ρz_{Ai} à la fin de chaque étape, en tirant au hasard 3 nombres donnant (Figure 3) :

1. la localisation des points Bi où se produit la diffusion
2. l'angle de diffusion Θ_i
3. l'angle azimuthal Ψ_i

Faisant ce traitement pour toutes les trajectoires on constitue le tableau de répartition des électrons en fonction de la profondeur et de leur énergie.

4. Détermination des courbes $\varphi(\rho z)$

C'est à partir de ce tableau $N(Z_j, E_i)$ que l'on détermine les courbes $\varphi(\rho z)$.

FIGURE 1. — Influence du paramètre d'écrantage sur les courbes $\varphi(\rho z)$.

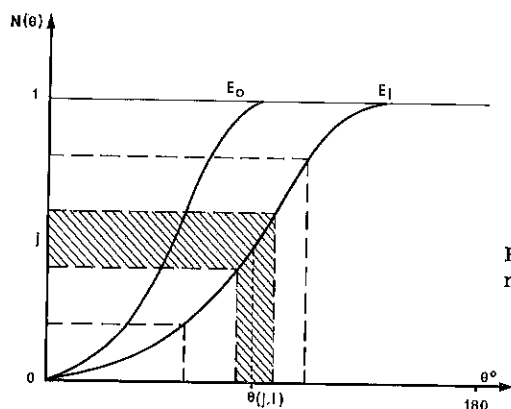
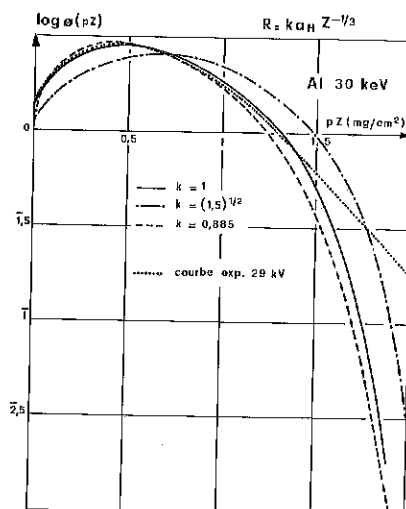


FIGURE 2. — Schéma de la détermination des angles équiprobables.

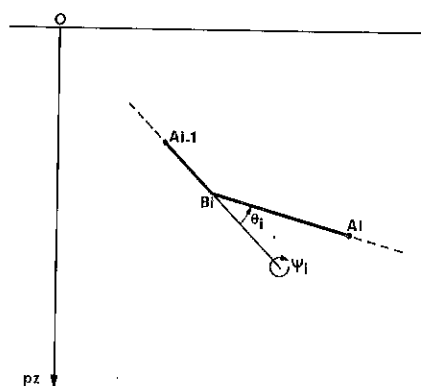
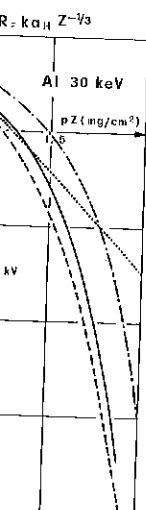


FIGURE 3. — Schéma de la diffusion d'un électron.



L'émission d'une couche d'épaisseur Δpz située à la profondeur Z_j est égale à :

$$n(Z_j) = \sum_i N(E_i, Z_j) * \Psi(E_i) * \Delta pz$$

En normalisant par rapport à l'émission n_0 d'une couche de même épaisseur isolée dans le vide, on obtient :

$$\phi(pz) = \frac{n(Z_j)}{n_0}$$

où

$$n_0 = N_0 * \Psi(E_0) * \Delta pz$$

N_0 est le nombre d'électrons incidents

$\Psi(E)$ la section efficace d'ionisation

Il existe un bon accord qualitatif entre les courbes expérimentales et théoriques (7). Il reste maintenant à introduire des lois plus fines dans la détermination des quantités équiprobables pour améliorer l'accord quantitatif : nous pensons particulièrement à la loi de perte d'énergie que nous avons supposé continue et qu'il conviendrait d'établir à partir d'événements aléatoires.

1. BISHOP H.E., 1965. *Thèse*, Cambridge.
2. PASCAL B., 1969. Rapport EDF PV, n° D 120 MAT/C 011.
3. BERGER M.J. and SELTZER S.M., 1964. *N.A.S.A.*, Special publication, 3012.
4. MESSIAH A., 1959. *Mécanique Quantique*, II, 687.
5. GOUDSMITH S. and SAUNDERSON J.L., 1940. *Phys. Rev.*, **57**, 24.
6. BREITENBERGER, 1959. *Proc. Roy. Soc.*, **250A**, 514.
7. HÉNOG J., MAURICE F., 1971. *6^e Cong. intern. Optique des Rayons X et Micro-analyse*, Osaka.

C.E.N. Saclay, S.R.M.P.
91190 Gif-sur-Yvette.

HÉNOG J. — Application de la méthode Monte-Carlo à la mesure de l'épaisseur des couches minces.

Dans une communication précédente (1) nous avons montré qu'il était possible de déterminer l'épaisseur de couches minces, de composition connue, en utilisant la répartition expérimentale du rayonnement caractéristique en fonction de la profondeur. Nous avons noté à ce propos que le champ d'application de la méthode était essentiellement limité par le petit nombre d'expériences dont on disposait sur les éléments purs, sans parler du manque total de renseignements concernant les cibles complexes. Nous avons suggéré, alors, de substituer aux répartitions expérimentales les

répartitions calculées à l'aide de la simulation des trajectoires électroniques par la méthode de Monte-Carlo : c'est cette méthode que nous exposons ici.

1. Principe de la méthode

La Figure 1 représente un certain nombre de trajectoires électroniques jusqu'à la profondeur ρZ dans une cible semi-infinie d'une part et mince et isolée d'autre part. Il suffit de considérer les trajectoires de type 3 pour remarquer que l'expression du rayonnement émis par une couche mince ne peut s'obtenir, en toute rigueur, en sommant les contributions de chaque couche élémentaire jusqu'à l'épaisseur finie $\rho Z = n\Delta\rho Z$ de l'échantillon. Il en résulte que le calcul de la trajectoire doit être interrompu, au moyen d'un test supplémentaire, lorsque l'électron atteint la profondeur ρZ . Cette opération qui est possible dans le calcul de Monte-Carlo ne l'est évidemment pas quand on utilise les répartitions $\varphi(\rho Z)$ expérimentales dont il est impossible de faire la déconvolution.

Le déroulement du calcul est représenté schématiquement sur la Figure 2. Dans une première étape on procède à l'acquisition des données nécessaires au traitement (Figure 3).

Un premier ensemble constitue ce qu'on peut appeler les paramètres de boucles, à savoir : le nombre de constituants rentrant dans la composition de l'échantillon, le nombre d'étapes en lesquelles le parcours total de l'électron a été subdivisé, le nombre de trajectoires que l'on doit considérer pour avoir une statistique convenable et le nombre de couches minces dont on veut déterminer l'épaisseur.

Le deuxième ensemble de données est destiné à caractériser le témoin : tension accélératrice des électrons incidents, nombre atomique du témoin, sa masse atomique, son seuil d'excitation et le coefficient d'absorption des éléments présents pour sa radiation. Quant l'intensité du rayonnement émis par le témoin a été calculée suivant le procédé indiqué par la suite on lit, s'il y a lieu, le nombre atomique, la masse atomique et la concentration de chaque élément présent dans l'échantillon. Enfin, on effectue la lecture des intensités relatives mesurées sur les échantillons.

La deuxième partie du calcul est consacrée à l'évaluation de l'intensité des rayonnements du témoin et éventuellement d'un échantillon massif qui aurait même composition que les couches minces étudiées. Les intensités sont calculées au moyen d'un programme principal et de trois sous-programmes (Figure 4). Le sous-programme E 10, auquel il est fait appel deux fois seulement (une fois pour le témoin et une fois pour le composé), détermine les énergies moyennes correspondant à chaque étape et les angles équiprobables de diffusion associés à chaque étape. Ces quantités sont mises en COMMON, donc disponibles en permanence pour effec-

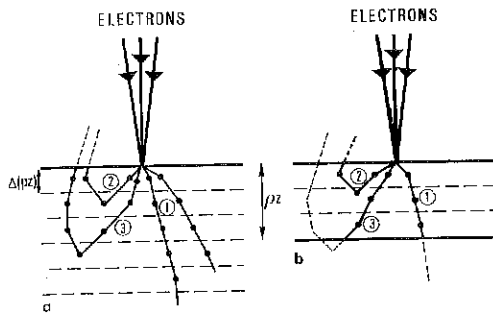


FIGURE 1. — Schéma des trajectoires des électrons dans : a, une cible massive ; b, une anticathode mince.

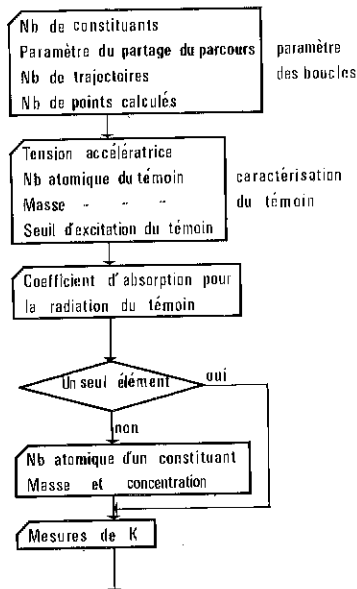


FIGURE 3. — Diagramme des entrées, acquisition des données.

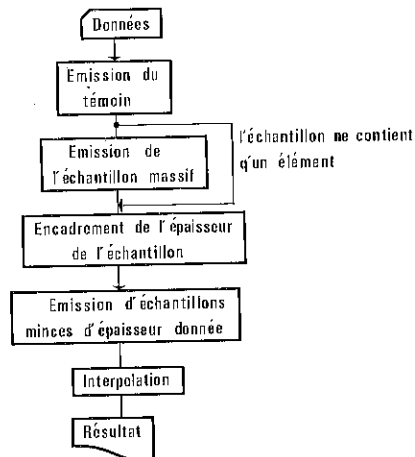


FIGURE 2. — Schéma des diagrammes de calcul pour la détermination des épaisseurs de couches minces.

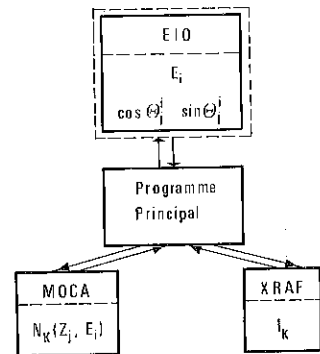


FIGURE 4. — Schéma de calcul de l'émission X.

tuer le calcul de Monte-Carlo proprement dit au moyen du sous-programme MOCA. Ce dernier donne la répartition $N(Z_j, E_i)$ des électrons possédant l'énergie E_i dans chaque tranche de la cible. Le sous-programme XRAF, enfin, permet d'obtenir la valeur de l'intensité du rayonnement X de l'échantillon massif (ou du témoin) ainsi que le rapport

$$R_{pz} = \int_0^{pz} \varphi(pZ) e^{-\kappa pZ} d(pZ) \bigg/ \int_0^{pz} \varphi(pZ) e^{-\kappa pZ} d(pZ)$$

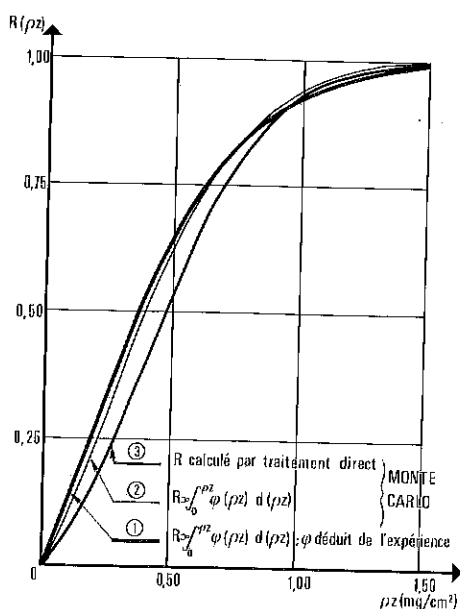


FIGURE 5. — Rayonnement émis par une couche mince de cuivre 29 keV. (1) courbe expérimentale; (2) et (3) courbes théoriques.

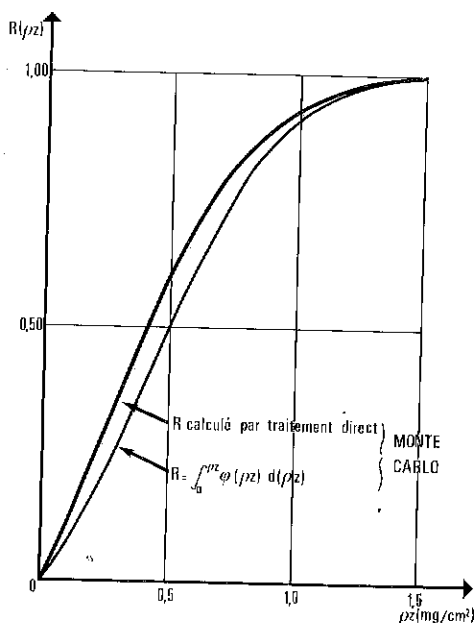


FIGURE 6. — Rayonnement émis par une couche mince d'Aluminium à 29 keV; courbes théoriques.

Par comparaison entre le rapport $R_{\rho z}$ et les intensités relatives mesurées sur les échantillons minces il est possible, d'une part d'effectuer une sélection des mesures pour rejeter les valeurs aberrantes, d'autre part, d'encadrer l'épaisseur des couches étudiées, limitant de ce fait le volume des calculs à traiter.

La dernière partie consiste à calculer l'intensité relative pour un ensemble d'échantillons minces dont l'épaisseur donnée a été définie précédemment. L'épaisseur de l'échantillon étudié est obtenue ensuite par interpolation.

II. Résultats

Nous avons calculé par la méthode de Monte-Carlo le rapport R_z pour une anticathode de cuivre bombardée par des électrons de 29 kV de manière à comparer les résultats à ceux que l'on peut déduire de la répartition $\phi(\rho z)$ expérimentale (3). L'examen des courbes représentatives (Figure 5 - courbes 1, 2) révèle un bon accord entre les deux procédés. Le Tableau 1 donne, selon les deux techniques précédentes, l'épaisseur de couches de nickel déposées sur un substrat de cuivre dans des conditions expérimentales

identiques (29 kV). Rappelons que l'on avait admis (1) que la répartition du rayonnement en fonction de la profondeur est la même pour le cuivre et le nickel.

TABLEAU 1.

| φ (ρZ) expérimental | Monte-Carlo |
|--|-------------|
| 100 Å | 180 Å |
| 1200 Å | 1400 Å |
| 1800 Å | 1978 Å |
| 2160 Å | 2297 Å |
| 2600 Å | 2744 Å |

TABLEAU 2

| HT (kV) | épaisseur calculée (Å) |
|---------|---------------------------|
| 15,3 | 326 |
| 20,0 | 341 |
| 25,0 | 374 |
| 30,0 | 379 |
| 35,0 | 377 |
| 40,0 | 383 |

Couches de nickel déposées sur cuivre (HT = 29 kV).

Sur la Figure 5 on a porté aussi la valeur de l'intensité de rayonnement X émis par une couche mince isolée en fonction de l'épaisseur de cette couche (courbe 3), l'unité correspondant à l'émission du cuivre massif. La différence observée entre les deux courbes représente l'effet des électrons rétrodiffusés qui est loin d'être négligeable. Les mêmes conclusions restent qualitativement valables pour l'aluminium soumis au bombardement d'un faisceau électronique accéléré sous 29 kV (Figure 6).

La technique de Monte-Carlo est seule d'un emploi commode pour les cibles complexes.

Nous l'avons appliquée en particulier à la mesure de l'épaisseur de films d'alliages étudiés par Tixier (3) qui nous a communiqué ces mesures d'intensités à différentes tensions.

Le Tableau 2 donne l'épaisseur d'un film d'un alliage Ag-Au, où l'argent a une concentration massique de 77,5 %, calculée en fonction de la tension accélératrice des électrons. L'épaisseur du film, mesurée par interférométrie de rayons X était de 347 Å. L'accord entre les différentes mesures paraît passer par un optimum dans le domaine des tensions moyennes, ce qui semble indiquer que les lois utilisées dans le modèle de Monte-Carlo sont moins bien vérifiées aux faibles tensions.

1. HÉNOG J. et DAGUET C., 1971. Colloque ANRT. *J. Microscopie*, 10, 236-240.
2. CASTAING R. et DESCAMP J., 1955. *J. Physique*, 16, 304-317.
3. PHILIBERT J., RIVORY J., BRYCKAERT D. et TIXIER R., 1970. *J. Physique*, D-3, L70, L72.

Centre National d'Etudes des Télécommunications,
Département PEC/CCM,
196, rue de Paris, 92 - Bagneux.

MATTEUDI J.-D. et RUSTE J. — Etude du carbure de bore à la microsonde électronique.

L'étude de la composition du carbure de bore à la microsonde électronique nous a conduit à examiner les problèmes liés à l'analyse des éléments légers tels que le bore et le carbone. Après une étude comparative des diverses possibilités nous avons finalement adopté la méthode classique dite ZAF (1), en éliminant cependant les approximations généralement utilisées (2).

Pour la correction de numéro atomique, nous avons choisi l'énergie moyenne d'ionisation J proposée par Zeller (3) :

$$\frac{J}{Z} = 10,04 + 8,25 \exp - \frac{Z}{11,22}$$

en employant la formule développée par Tixier-Philibert. En raison des très forts coefficients d'absorption relatifs aux éléments légers, les approximations classiques effectuées dans le calcul de la correction d'absorption ne sont plus valables. Nous avons donc repris la fonction $f(\chi)$ complète faisant intervenir l'ionisation en surface $\varphi(0)$, le plus souvent négligée :

$$f(\chi) = \frac{1 + \frac{\varphi(0)h}{4 + \varphi(0)h} \frac{\chi}{\sigma}}{1 + \frac{\chi}{\sigma} \left(1 + \frac{h}{1+h} \frac{\chi}{\sigma} \right)}$$

Les résultats sont consignés sur la Figure 1.

Diverses considérations nous ont conduit à une nouvelle détermination empirique de σ et de h :

$$\sigma = \frac{8 \cdot 10^5}{E_0^2 - E_j^2} \quad h = 1,2 A/Z^2$$

Les coefficients d'absorption sont ceux de Henke (4). Les très faibles rendements de fluorescence permettent de négliger les corrections correspondantes.

Au plan expérimental, avec une microsonde CAMECA MS 46, les conditions d'analyses sont les suivantes :

- Tension d'accélération comprise entre 5 et 35 kV ;
- Intensité du courant comprise entre 100 et 150 nA ;
- Dispositif anticontamination par piège refroidi à l'azote liquide ;
- Mesure du bruit de fond de part et d'autre de la raie caractéristique ($\lambda \pm \lambda/5$).

En tenant compte de la variation de longueur d'onde en fonction de la liaison chimique entre les témoins, diamant et bore, et le carbure de bore analysé nous avons obtenu les résultats de mesures représentés sur

FIGURE 1

les histo
tillons r

Les

sique qu

sée par

En

leurs p

tats sat

L'a

avec le

No

Carlo. C

ments t

1. PHIL

2. RUST

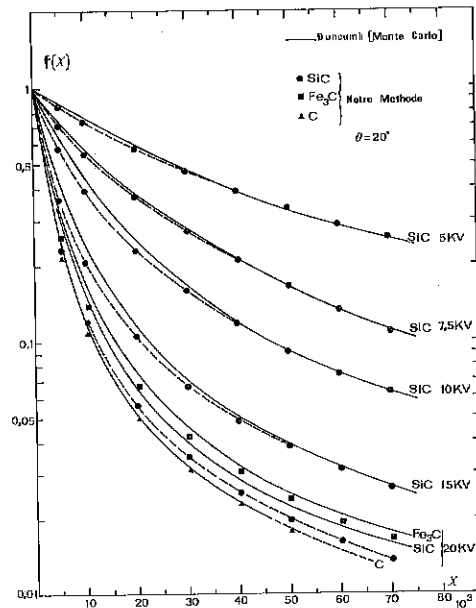
3. ZELL

4. HENY

5. MATI

6. ELLI

Mate

FIGURE 1. Courbes $f(x)$.

les histogrammes 2 et 3 pour des dépôts de quelques microns et des échantillons massifs (5).

Les analyses en carbone sont situées dans le domaine 9-22 % massique qui correspond bien aux limites d'existence de la phase B-C proposée par Elliott (6).

En conclusion, la méthode de correction que nous utilisons par ailleurs pour l'analyse d'oxydes et de carbures, nous a conduit à des résultats satisfaisants en ce qui concerne le carbone.

L'analyse en bore plus délicate n'est pas compatible pour le moment avec le coefficient d'absorption μ_B^0 donné par Henke.

Nous nous proposons de comparer notre calcul à la méthode de Monte-Carlo. Ce travail fait partie d'une étude plus générale concernant les éléments très légers.

1. PHILIBERT J., 1964. *Métaux et corrosion*, n° 465, 466, 467.
2. RUSTE J. et MATTEUDI G. (à paraître).
3. ZELLER C., 1968. Communication privée.
4. HENKE B. et al., 1967. *Norelco reporter*, 14, 112.
5. MATTEUDI G. et RUSTE J. (à paraître).
6. ELLIOT R.P., 1965. *Constitution of binary alloys (1st suppl.)*. McGraw Hill Co, Material Science and Engineering Series.

Laboratoire de Génie Métallurgique,
Ecole des Mines,
54 - Nancy.

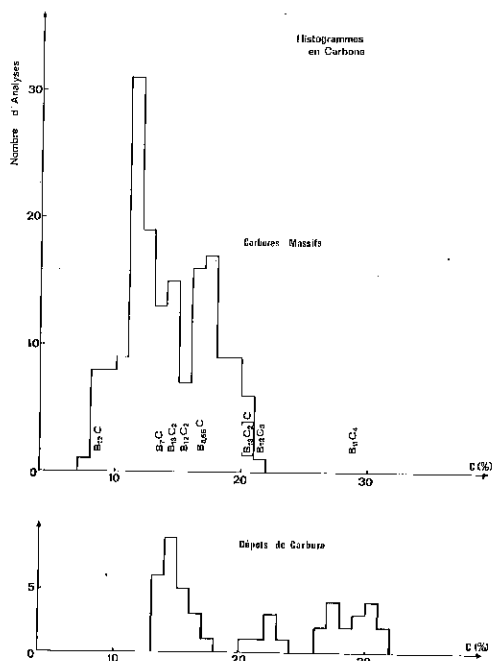


FIGURE 2a et b. — Histogrammes des analyses en C.

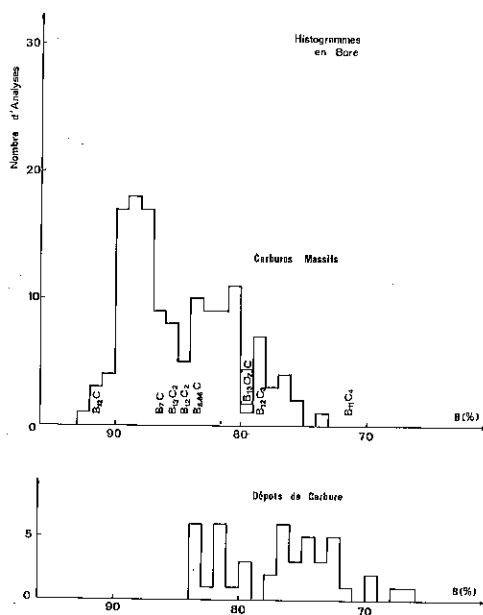


FIGURE 3a et b. — Histogrammes des analyses en B.

CONTI D. et ESTOUR H. — Effet chimique sur les longueurs d'onde des raies X caractéristiques. Essais d'application.

Introduction

Les longueurs d'onde des raies X caractéristiques, que l'on considère en première approximation comme fixes, sont en fait variables avec les niveaux électroniques de l'atome considéré.

Ces faibles variations de longueur d'onde ont pu être détectées pour des éléments légers, à l'aide de spectromètres à très haute résolution, spécialement adaptés, et reliées aux structures dans lesquelles sont engagés les éléments émetteurs, par exemple : coordinence de l'ion Al^{3+} (1, 2) distance Si-O (3), contribution de la liaison covalente dans les composés MgO et αAl_2O_3 (4).

Avec la Microsonde, on peut détecter des décalages de longueur d'onde pour les raies K des éléments de numéro atomique ≤ 16 , entre métal et oxydes. Pour les numéros atomiques supérieurs, il faut faire appel aux raies L.

Les essais que nous exposons ont été effectués dans un double but :

- S'assurer de la validité du choix des étalons utilisés pour régler les spectromètres ;
- Essayer de mettre en évidence une différence de coordinence ou d'oxydo-réduction entre différents oxydes d'un même élément.

Etude expérimentale

Le décalage enregistré sur les raies K de l'élément Si à l'état de métal et d'oxydes a été l'une des raisons nous ayant conduit, dès le début de nos études à la microsonde, à l'abandon des étalons métalliques lors de l'analyse d'oxydes.

D'autre part, à l'occasion de la microanalyse d'un cristal de sulfure de Ni, nous avons pu constater avec netteté le décalage de la raie $K\alpha$ du S en fonction de l'état d'oxydation ; en effet, après avoir réglé le spectrographe sur un étalon de sulfate (SO_4Ba), il apparaissait clairement que le nombre de coups enregistrés sur l'échantillon ne correspondait pas à la teneur en S supposée ; ceci nous a amenés à effectuer les essais exposés ci-dessous.

Par la suite, nous avons essayé de mettre en évidence entre divers oxydes de Mg, Si, Al, Fe, une différence de spectre X qui aurait pu se traduire par :

- un déplacement de longueur d'onde des raies ;
- une variation du rapport d'intensité relative entre les différentes raies d'une série ;
- un changement de profil des raies.

Nos essais sont effectués avec une microsonde M.S. 46, équipée pour la détection des éléments légers.

I. Cas du soufre

Le déplacement de la longueur d'onde des raies $K\alpha$ et $K\beta$ déjà signalé dans la littérature (5), a été mis en évidence dans le cas des sulfates et des sulfures, de façon très nette, avec le cristal PET, dont le pouvoir de séparation est pourtant limité puisque le doublet $\alpha_1 - \alpha_2$ ne peut être séparé.

Les Figures 1 et 2 montrent ce décalage qui se traduit par des écarts de λ représentant deux dixièmes de graduation du spectrographe pour la raie $K\alpha$ soit 0,003 Å et $3/10^\circ$ pour la raie $K\beta$, soit 0,005 Å.

Lorsqu'il s'agit d'effectuer une analyse quantitative, ce décalage entraîne des différences considérables si l'étalon n'est pas approprié à l'échantillon analysé.

Cette erreur a été chiffrée en utilisant successivement le sulfure et le sulfate pour régler le spectrographe.

Le Tableau 1 montre les résultats obtenus avec les raies $K\alpha$ et $K\beta$:

TABLEAU 1. — Nombre de coups à 20 kV — 100 nA.

| | Etalon Sulfate | | Etalon Sulfure | |
|-----------|-------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------|
| | BaSO ₄ | S ₄ Ni ₃ | S ₄ Ni ₃ | BaSO ₄ |
| $K\alpha$ | 9002 | 12315 | 24.403 | 5066 |
| $K\beta$ | 414 | 608 | 1.084 | 300 |

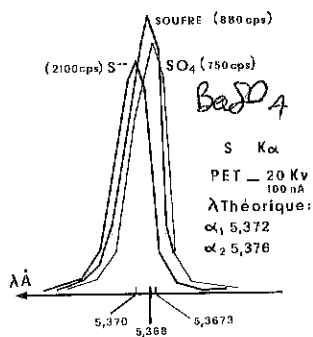
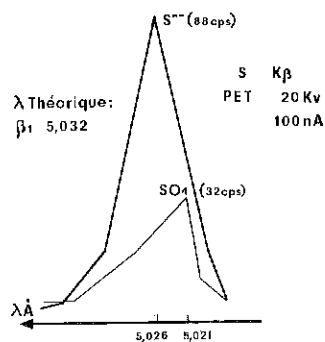
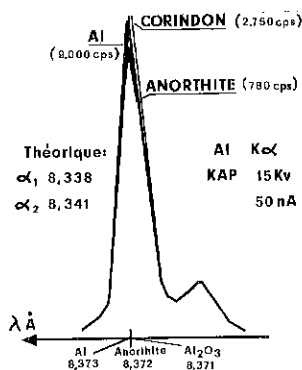
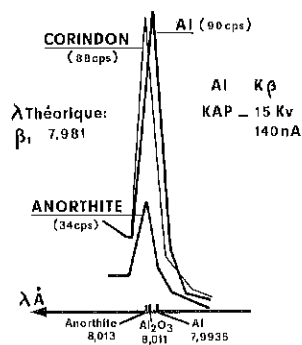
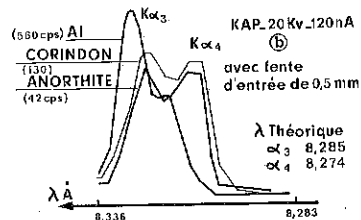
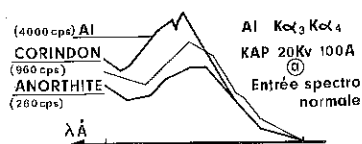
Ces résultats sont très significatifs puisque la perte enregistrée, en affichant une longueur d'onde ne correspondant pas au degré d'oxydation du composé analysé, peut atteindre 50 %.

II. Cas de l'aluminium

Le déplacement de longueur d'onde entre le métal et l'oxyde étant bien connu, nous cherchions essentiellement à déceler une différence entre oxydes où la coordinence des ions Al^{+++} est différente : anorthite (coordinence 4) et corindon (coordinence 6).

Le décalage entre le métal et l'oxyde a été certes confirmé sur la raie $K\beta$, mais en ce qui concerne les deux oxydes, les différences observées ne nous paraissent pas exploitables (Figures 3 et 4).

Le Tableau 2 donne les λ mesurées. Signalons, à ce propos, que les mesures de λ que nous présentons n'ont pas été étalonnées, vu que nous nous attachions essentiellement à leurs différences.

FIGURE 1. — Déplacement de la raie $SK\alpha$ suivant la liaison chimique.FIGURE 2. — Déplacement de la raie $SK\beta$ suivant la liaison chimique.FIGURE 3. — Déplacement de la raie $AlK\alpha_1$ suivant la liaison chimiqueFIGURE 4. — Déplacement de la raie $AlK\beta_1$ suivant la liaison chimique.FIGURE 5. — Déplacement des raies $AlK\alpha_3$ et $AlK\alpha_4$ suivant la liaison chimique.

5a, fente d'entrée normale de spectromètre.

5b, fente d'entrée de 0,5 mm.

TABLEAU 2. — Longueurs d'onde mesurées.

| | Raie $K\alpha$ | | Raie $K\beta$ | |
|-----------|----------------|-------|---------------|-------|
| | 15 kV | 20 kV | 15 kV | 20 kV |
| | | | | |
| Al | 8,373 | 8,376 | 7,994 | 7,996 |
| Corindon | 8,371 | 8,374 | 8,011 | 8,014 |
| Anorthite | 8,372 | 8,375 | 8,013 | 8,016 |

Dans le cas de $K\alpha$ les comptages ne varient pas significativement quel que soit l'étalonnage employé ; par contre, pour $K\beta$ on constate une perte de 13 % sur le corindon et 21 % sur l'anorthite lorsque l'étalon est le métal.

Raies satellites

Le pouvoir de résolution du KAP a pu être amélioré par la mise en place d'une fente de $0,5 \times 8$ mm à l'entrée du spectrographe, ce qui nous a permis de séparer, quoique imparfaitement, les raies satellites $K\alpha_3$ et $K\alpha_4$, dont le rapport d'intensité α_4/α_3 est considéré comme sensible aux caractéristiques de structure.

La Figure 5 montre bien une différence entre le métal et les oxydes (inversion du rapport d'intensité) mais non entre les oxydes.

III. Cas du silicium

Une étude semblable à celle entreprise pour les oxydes d'Al a été réalisée sur deux silicates, anorthite et wollastonite, en parallèle avec Si et SiO_2 .

La différence de longueur d'onde, faible pour la raie $K\alpha$, est plus nette pour la raie $K\beta$, mais alors que le déplacement est bien visible entre le métal et les composés, il est plus faible entre les deux silicates (Figure 6).

Le Tableau 3 contient les longueurs d'onde mesurées à 20 kV sur le cristal de KAP (moyenne de 3 mesures).

TABLEAU 3. — Longueurs d'onde mesurées.

| | Si | SiO_2 | Anorthite | Wollastonite |
|-----------|-------|----------------|-----------|--------------|
| $K\alpha$ | 7,167 | 7,165 | 7,165 | 7,164 |
| $K\beta$ | 6,786 | 6,799 | 6,796 | 6,794 |

Pour les raies satellites $K\alpha_3$ — $K\alpha_4$, les conclusions sont les mêmes que celles concernant Al.

IV. Cas du magnésium

Comme précédemment, le décalage de longueur d'onde est très net entre le métal et les oxydes, sur la raie $K\beta$ (Figure 7), mais il est très faible entre MgO (coordinnence 6) et les spinelles (coordinnence 4) $MgO.Cr_2O_3$ et $MgO.Al_2O_3$.

Bien que n'ayant pu utiliser la fente à l'entrée du spectrographe, en raison de l'intensité réduite des raies, il a été possible de mettre en évidence un décalage de λ et surtout une inversion importante d'intensité des raies $K\alpha_3$ et $K\alpha_4$, entre le métal et les oxydes, mais non entre les oxydes.

V. Spectre K complet

Lors de l'enregistrement du spectre K complet pour les oxydes MgO , Al_2O_3 et SiO_2 , avec le cristal KAP, à 20 kV et avec à l'entrée du spectrographe la fente de $0,5 \times 8$ mm, les raies satellites α' , α_3 , α_4 , α_5 , α_6 et β' ont été décelées, en plus des raies α et β (Figure 8).

Leur intensité est trop faible pour pouvoir être exploitée utilement, mais la connaissance de ces raies est intéressante pour éviter d'éventuelles superpositions avec d'autres raies que l'on pourrait être amené à analyser dans ce domaine de λ .

VI. Cas du fer

Un premier essai de détermination de l'état d'oxydo-réduction du Fer dans des verres où cet élément est en faible concentration, par l'étude des raies K, s'est révélé négatif.

Nous avons repris cette étude en utilisant un échantillon de battitures constitué de FeO et Fe_2O_3 , en explorant surtout la raie $K\beta$ et les raies L.

Raie $K\beta$

En diminuant la fente d'entrée du spectrographe à sa largeur minimum, pour obtenir une meilleure résolution sur le cristal (10 $\bar{1}$ 1), il a été possible de mettre en évidence un déplacement de longueur d'onde de l'ordre de 0,002 Å entre les oxydes purs. Ce décalage sera par contre difficilement décelable dans des produits contenant moins de fer, en raison de la faible intensité des raies.

Raies L

En utilisant le cristal KAP, il est possible d'enregistrer le spectre L et de séparer La et $L\beta$.

Le décalage de longueur d'onde, de l'ordre de 0,035 Å, est bien visible entre les deux oxydes, lesquels présentent en outre, un inversion d'intensité puisque la raie La est plus intense pour Fe_2O_3 que pour FeO , alors

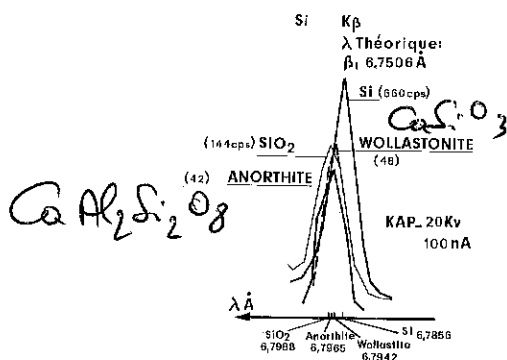


FIGURE 6. — Déplacement de la raie Si K β_1 suivant la liaison chimique.

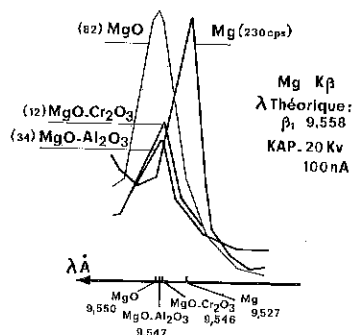


FIGURE 7. — Déplacement de la raie Mg K β suivant la liaison chimique.

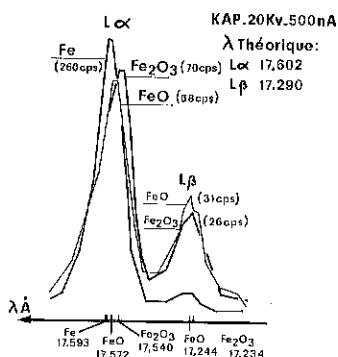


FIGURE 8. — Enregistrement du spectre K du Si dans Si O $_2$.

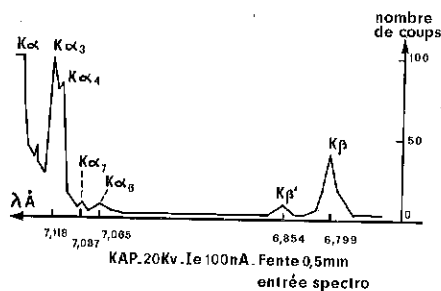


FIGURE 9. — Déplacement des raies Fe L α et Fe L β suivant la liaison chimique.

que le contraire est enregistré sur L β (Figure 9). Nous avons fait une série de trois enregistrements sur chaque échantillon, à deux tensions d'accélération, et calculé les rapports d'intensité L α /L β correspondants dont les résultats sont indiqués ci-dessous.

TABLEAU 4. — Rapports L α /L β pour les oxydes de fer

| | FeO | | | Fe $_2$ O $_3$ | | |
|-------|------|------|------|----------------|------|------|
| | | | | | | |
| 10 kV | 2,18 | 2,30 | 2,30 | 2,64 | 2,50 | 2,78 |
| 20 kV | 2,76 | 3,07 | 2,76 | 3,26 | 3,06 | 2,97 |

Les rapports obtenus montrent une moins grande dispersion à 10 kV et permettent de mettre en évidence le degré d'oxydation du fer ; par contre, leur différence ne paraît pas significative à 20 kV.

Ici aussi, il faut signaler qu'en raison de la faible intensité des raies, il serait pratiquement impossible d'utiliser les raies L en dehors d'oxydes de Fer à très forte concentration.

Conclusion

Nous avons pu mettre nettement en évidence le décalage des raies K du soufre entre sulfures et sulfates, et des raies L du Fer dans les oxydes ferreux et ferrique.

Par contre, le décalage que l'on peut observer entre les raies K des éléments Mg, Al et Si, dans leurs différents oxydes, est à la limite des erreurs de mesure et ne nous paraît pas utilisable pour déterminer des différences de coordinence de ces éléments.

Une amélioration de la résolution des spectrographes, obtenue au détriment du taux de comptage, a permis :

- de séparer partiellement les raies satellites $K\alpha_3$ et $K\alpha_4$ des éléments Al et Si, sans toutefois permettre de déterminer leur coordinence.
- d'observer une différence de λ entre les raies $K\beta$ des oxydes ferreux et ferrique.

1. BRINDLEY G.W. et MCKINSTRY H.A., 1961. *J. Amer. Cer. Soc.*, **44**, 506-107.
2. DAY D.E., 1963. *Nature*, **200**, 649-651.
3. WHITE E.W. et GIBBS G.V., 1967. *Amer. Mineralogist*, **52**, 985-993.
4. DODD G. et GLEN G.L., 1968. *J. Appl. Phys.*, **39**, 5377-5384.
5. FAESSLER A., 1963. *Proc. 10th Coll. Spectroscopium Internationale*, 307-319.

L'Electro-Réfractaire,
84 - Le Pontet.

BERNHARD J.-D. et FARGES P. — Observation et utilisation de quelques phénomènes de cathodoluminescence.

Introduction

La cathodoluminescence, c'est-à-dire l'émission de lumière sous l'action des rayons cathodiques est très fréquemment observée par les minéralogistes utilisant une microsonde à observation simultanée.

En effet, de nombreux minéraux : oxydes, silicates ou autres naturels ou synthétiques, émettent de la lumière visible dans les conditions d'excitation de la microsonde.

L'explication de ce phénomène n'est pas notre but, mais il est toutefois intéressant de noter qu'il ne s'agit pas d'un phénomène simple, mais certainement multiple, dans lequel entrent en jeu les électrons incidents, bien entendu, mais aussi les rayons X et les effets électrostatiques et thermiques dont ils sont la cause.

Quoi qu'il en soit, par son caractère relativement sélectif, ce phénomène lumineux peut être très utile à observer.

Grâce à la possibilité de défocaliser le faisceau électronique jusqu'à un diamètre égal à celui du champ d'observation du microscope, 500 μ par exemple, on peut observer le phénomène simultanément sur une grande plage d'échantillon. On peut obtenir ainsi certaines informations de distribution de composés dans une matrice, d'homogénéité de structures ou de différences d'états cristallins, etc.

Cette technique d'observation présente entre autres intérêts de fournir dans certains cas des renseignements bien plus rapidement que les « images X ».

I. Applications de cette méthode à l'étude de répartition de composés

1.1 Dans une étude entreprise sur les mécanismes de corrosion de briques réfractaires, nous avons été amenés à rechercher l'élément calcium dans des briques silico-argileuses. Celles-ci, en effet, utilisées dans certaines conditions en présence de laitiers calciques, peuvent présenter une corrosion plus ou moins profonde.

En partant de la surface d'attaque, la teneur moyenne en calcium des composés formés, diminue quand on se rapproche des parties saines, dont la limite est pour nous la zone la plus intéressante à étudier.

On montre à l'aide de la microsonde que les composés du calcium commencent par imprégner le liant intergranulaire, plus riche en silice. Or ce liant, là où il contient du calcium, présente une cathodoluminescence bleue.

Il devient alors particulièrement intéressant d'observer le front de corrosion en défocalisant la sonde.

On peut ainsi étudier les processus de transformation beaucoup plus rapidement qu'à l'aide d'images X, avec en plus l'avantage de l'observation directe au microscope, qui a une résolution meilleure que les images X.

1.2 Dans une autre étude, le problème était la recherche des éléments responsables de taches apparaissant sur des réfractaires de zircon.

L'analyse par microsonde se révéla difficile, car les éléments suspectés, décelés dans les zones saines comme dans les taches, présentaient des différences de concentration trop peu significatives.

En défocalisant la sonde, on a pu observer dans les taches que quelques grains présentaient une couleur jaune vif contrastant vivement avec le bleu émis par les grains de zircon.

L'analyse des grains montra qu'on n'avait plus affaire à du zircon (silicate de zirconium) mais à de la zircone (oxyde de zirconium).

Autour de ces grains, le liant interstitiel siliceux était beaucoup

plus abondant qu'autour des autres grains de la tache, et contenait en forte concentration les impuretés recherchées.

On peut d'ailleurs penser que ce sont les impuretés qui ont favorisé la dissociation des grains de zircon en zircone et silice libre, observable par l'abondance de liant siliceux autour de ces grains.

D'autre part, le procédé d'observation par sonde défocalisée nous a permis de voir, dans de nombreux cristaux de zircon, des stries de croissance concentriques ou parallèles, invisibles autrement.

Il est probable que la différence de luminescence au niveau des stries soit due à des taux d'impuretés différents.

1.3 Une autre étude concernait la distribution du magnésium volontairement introduit dans un produit d'alumine frittée.

La microanalyse ne mettait en évidence dans le liant des grains de corindon que les éléments Al, Si et Ca.

En défocalisant le faisceau électronique, pour rechercher d'éventuelles différences de couleur, de rares plages de coloration nettement verte sont effectivement apparues.

L'analyse de ces plages a montré qu'on était en présence de spinelle $MgO \cdot Al_2O_3$.

Bien que sensiblement plus étendues que les plages siliceuses, celles-ci étaient pratiquement invisibles au microscope en raison de leur pouvoir réflecteur très voisin de celui des cristaux de corindon.

Une fois repérées par cathodoluminescence, il a été possible de former des images d'absorption électronique de ces plages, mais leur repérage par ce seul procédé n'avait pas été possible en raison des faibles contrastes donnés par ces oxydes de métaux légers.

II. Application à l'étude des états cristallins

Les trois exemples ci-dessus qui sont des problèmes de localisation auraient pu être traités de façon classique à l'aide de la microsonde, toutefois moins facilement et surtout moins rapidement.

Par contre, dans le cas suivant, où l'on cherche à distinguer deux corps de même formule chimique, mais de structure différente, il est bien évident que la spectrométrie X ne peut donner de solution.

C'est le cas de deux variétés cristallisées de la silice : le quartz et la cristobalite.

Dans les réfractaires, grès, faïences, ou toutes céramiques dans la composition desquelles entre le sable, donc le quartz, il est souvent intéressant d'observer l'état de transformation des grains de quartz.

En effet, le quartz qui cristallise dans le système hexagonal se transforme aux environs de 1 500 à 1 700 °C en cristobalite (octaédrique) qui se stabilise à température ambiante dans le système quadratique.

Naturellement, il est possible de distinguer ces deux minéraux par leurs propriétés optiques au microscope polarisant.

Mais à la microsonde, il est facile de les identifier par leur couleur de luminescence : le quartz est rose saumon et la cristobalite est bleu azur.

En défocalisant, on peut avoir une vue d'ensemble de la section polie. Dans les produits céramiques cuits, on peut ainsi observer des grains de quartz dont la périphérie ou les zones de fissures sont transformées en cristobalite. La limite entre les deux colorations est nette et ne présente pas de zone de transition.

Au sujet du quartz, il est intéressant de noter que celui-ci présente une luminescence fugitive de couleur bleue, probablement due au déplacement de charges électriques dans le cristal.

Ce phénomène n'est pas gênant en raison de sa fugacité.

III. Sélectivité des phénomènes observés et essais spectrométriques

N'ayant pas observé à l'œil nu de variations de couleur de luminescence pour un même minéral d'un échantillon à l'autre, nous avons pensé que l'analyse spectrale des couleurs de cathodoluminescence pouvait être un puissant moyen d'analyse de phases.

A cette fin, nous avons disposé un spectroscopie à prisme à la place de l'un des oculaires du microscope de l'appareil.

Dans les conditions d'excitation utilisées, le seul minéral sur lequel nous avons observé un spectre discontinu fut le zircon : son spectre était constitué au moins d'une raie rouge, de 5 raies jaunes, d'une raie verte, de 2 raies bleu-vert et d'une raie bleu-violet.

Ces raies semblaient indépendantes de l'intensité de la sonde et de la tension utilisée, en tout cas de 10 à 20 kV.

Tous les autres minéraux observés à l'aide de ce spectroscopie présentaient un spectre continu, comme s'il s'agissait d'un phénomène d'incandescence, bien que l'intensité en fut diversement répartie selon le minéral.

Il est toutefois possible que des essais, effectués à d'autres hautes tensions par exemple, avec un spectromètre de pouvoir dispersif convenable et surtout de plus grande ouverture (ce qui autoriserait une sonde moins intense, donc moins de phénomènes thermiques) donnent des résultats plus satisfaisants.

Conclusion

L'observation des phénomènes luminescents par défocalisation du faisceau cathodique de la microsonde est un procédé d'investigation supplémentaire non négligeable. Son principal intérêt réside en un gain de temps appréciable :

— soit quand on étudie la répartition d'un composé déjà identifié et de couleur connue ;

— soit quand on recherche la présence éventuelle d'une phase qui pourrait se distinguer par sa couleur du reste de l'échantillon.

De plus, ce procédé fournit des informations que ne donnent ni les images X, ni les images électroniques, par exemple la présence de stries dans des cristaux, ou les différences de structures cristallines à l'échelle microscopique.

Enfin, il est relativement facile de photographier les échantillons soumis au rayonnement cathodique, même avec les émulsions couleur du commerce, en adaptant un tube monoculaire et un boîtier de prise de vue à l'optique incorporée à l'appareil.

Peut-être l'avenir réserve-t-il une plus grande place à la cathodoluminescence par l'intermédiaire de la spectrométrie ? Ceci n'est pas impossible, car de nombreux chercheurs se penchent actuellement sur ces phénomènes.

*Société Française de Céramique,
Centre National d'Etudes et de Recherches Céramiques,*

JACQUEMART J. et HAGÈGE R. — Etudes de fibres composites au moyen du dispositif d'analyse non dispersive par rayon X.

Le dispositif d'analyse non dispersive par rayons X couplé avec notre MEB et installé depuis peu de temps, nous a déjà permis de faire quelques observations permettant de palier certaines difficultés rencontrées en Microscopie Electronique par transmission.

Le premier problème que nous avons ainsi abordé consiste en l'examen de fibres de Polyacrylonitrile (PAN) ayant absorbé H_2S sous pression. Il s'agit de la première phase d'un procédé de révélation des structures microporeuses, utilisé couramment dans notre laboratoire (1, 2). Dans le cas des fibres examinées ici, la précipitation de sulfure d'argent (qui termine ledit procédé) n'avait pas eu lieu. L'examen au MEB de sections polies des fibres enrobées dans l'araldite et l'analyse X ont permis de constater que la raie $K\alpha$ du soufre (à 2,31 keV) est présente avec une intensité constante du cœur à la périphérie.

Un deuxième problème consiste en l'essai de caractérisation et de localisation d'un polymère inclus ou greffé dans une fibre constituée d'un polymère différent (c'est ainsi que l'on constitue une fibre composite). Lorsque le polymère inclus est facilement « colorable » par Atomes lourds, le problème de sa localisation ne présente pas de difficulté en Microscopie Electronique par transmission, tel est le cas de l'inclusion

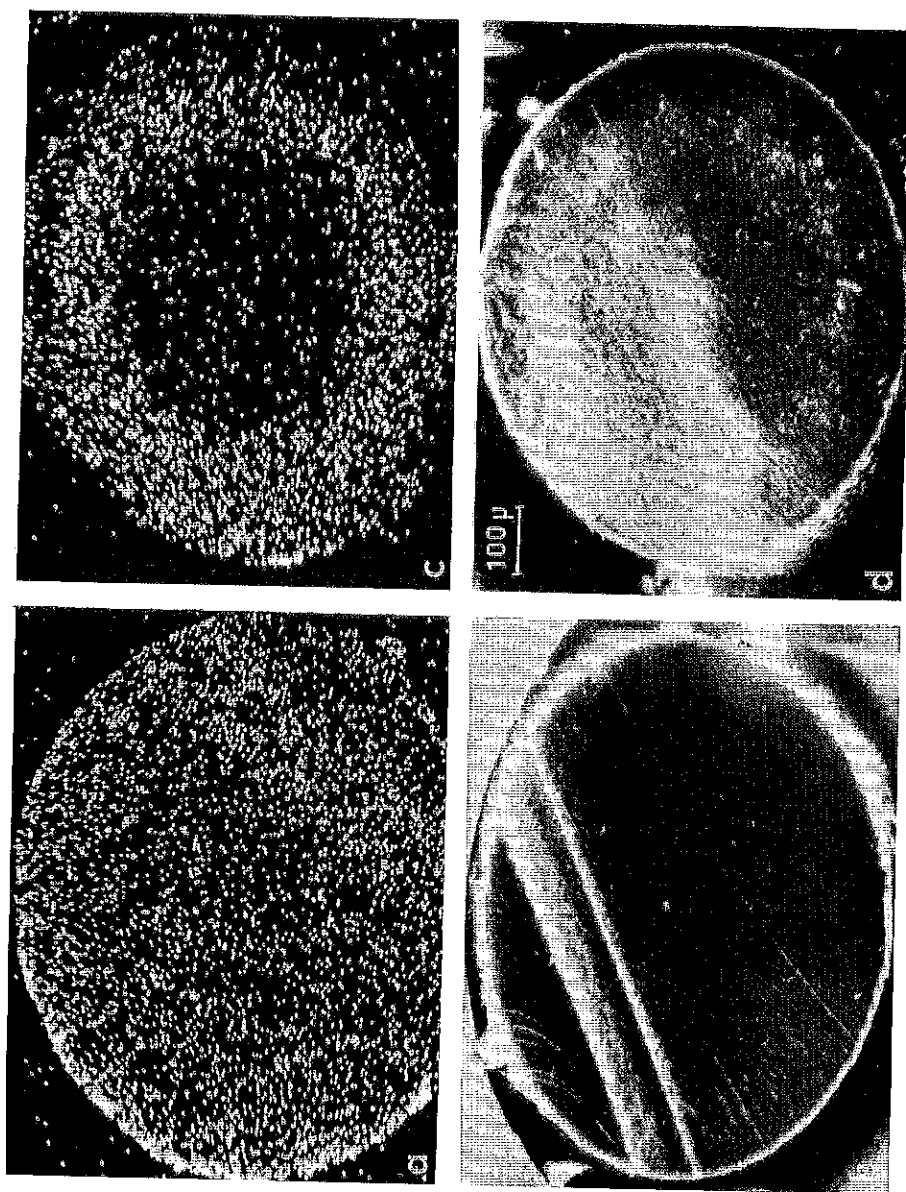


FIGURE 1

Crin greffé : *a*, image X du chlore ; *b*, image électronique.
Crin inclus : *c*, image X du chlore ; *d*, image électronique.

de polysoprène que l'on révèle par le tétr oxyde d'osmium (3, 4). Dans le cas présent, nous avons affaire à des fibres de polyamide, soit incluses, soit greffées, par du polychlorure de vinylidène. Nous avons procédé à l'examen au MEB de sections de ces fibres et repéré le Chlore par sa raie K α à 2,62 keV. On a pu ainsi noter que pour l'échantillon inclus, le signal du Chlore passe par un maximum quand on balaye un rayon de la périphérie vers le centre, alors que ce phénomène n'est pas constaté pour l'échantillon greffé. Les images X faites sur ces échantillons confirment ces résultats d'analyses ponctuelles.

*Institut Textile de France,
Laboratoires, 92 Boulogne*

1. SOTTON M., 1970. *C.R. Acad. Sc.*, **270**, 1261-1264.
2. SOTTON M., HAGÈGE R. et JACQUEMART J., 1970. *Bull. Inst. Text. France*, **24**, 763-781.
3. MEIMOUN D. et PARISOT A., 1969. *Text. Res. J.*, **39**, 560-567.
4. HAGÈGE R. et JACQUEMART J., 1970. *7^e Cong. Intern. Microscopie Electronique*, Grenoble, **I**, 647-648.

ECHANTILLON TEST N° 4

Echantillon de verre

Le test consistait à déterminer la composition d'un verre fondu dans les laboratoires Glaverbel (Belgique) et aimablement fourni par M. Tramasure.

Les 4 échantillons reçus ont été recuits, puis découpés et polis par les soins de M. Bais (BSN).

Vingt deux échantillons ont ainsi pu être distribués à quarante-quatre laboratoires. Il y a eu vingt-deux réponses.

Des analyses faites par absorption atomique sur ces échantillons ont confirmé la composition théorique du verre communiquée par Glaverbel, soit :

SiO_2 : 53,2 % Al_2O_3 : 15,9 % CaO : 30,9 %

Résultats microanalyse

Le Tableau 1 montre la diversité du choix des témoins pour l'analyse des trois éléments Al, Ca, Si ainsi que leur fréquence de choix.

Le Tableau 2 présente les types de corrections utilisées.

Le Tableau 3 donne l'histogramme des résultats. L'astérisque représente une analyse non dispersive (système ORTEC) faite sur microscope à balayage. La signification des références « verre », « oxyde », « métal » dans les Tableaux 2 et 3 est la suivante :

verre : les 3 éléments sont analysés par rapport à des témoins de verre

oxyde : les 3 éléments sont analysés par rapport à des témoins complexes (autre que verre)

métal : au moins un des éléments est analysé par rapport à un métal pur.

La dispersion des résultats est sensiblement identique quel que soit le témoin utilisé. Ce qui tendrait à prouver que le choix du témoin conduisant à une analyse quantitative correcte semble moins critique qu'on ne le pensait jusqu'à présent compte tenu de la qualité actuelle des méthodes de corrections. Par contre, il est nécessaire de déterminer les concentrations expérimentales avec le plus grand soin.

TABLEAU 1

| Al | Si | Ca |
|--|---|--|
| Al <input type="checkbox"/> | Si <input type="checkbox"/> | |
| Al ₂ O ₃ <input checked="" type="checkbox"/> <input checked="" type="checkbox"/> | SiO ₂ <input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> | CaO <input type="checkbox"/> |
| AlO ₈ Si ₃ Na (albite) | Si ₃ AlO ₈ Na (albite) | CaCO ₃ <input type="checkbox"/> |
| | SiO ₃ Ca <input type="checkbox"/> (wollastonite) | SiO ₃ Ca <input checked="" type="checkbox"/> |
| | | (P ₂ O ₅) ₃ CaO <input type="checkbox"/> |
| | | CaF ₂ <input type="checkbox"/> |
| | SiCa (58,4% Si) | SiCa |
| | | Be ₁₃ Ca <input type="checkbox"/> |
| anorthite | anorthite | anorthite |
| Verre <input type="checkbox"/> | Verre <input type="checkbox"/> | Verre <input type="checkbox"/> |

| | HENOC | TIXIER | TONG | Divers | Témoins |
|-------|-------------------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|---------|
| verre | | | <input type="checkbox"/> | | |
| oxyde | <input checked="" type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | | |
| métal | | <input type="checkbox"/> | | <input type="checkbox"/> | |

TABLEAU 2

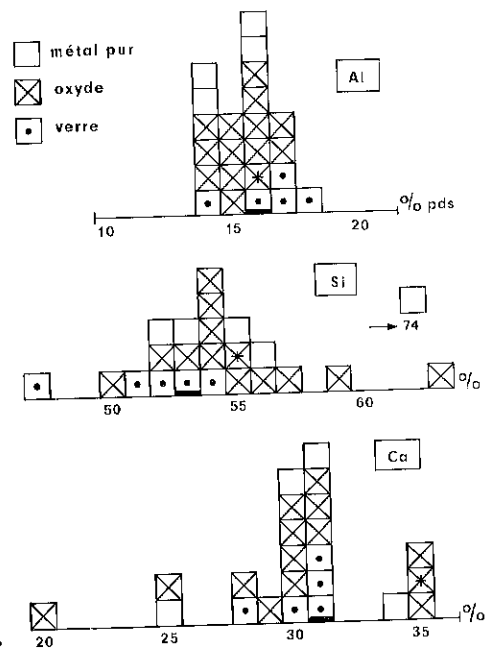


TABLEAU 3