

EXTENSION DES POSSIBILITÉS QUANTITATIVES DE LA MICROANALYSE PAR UNE FORMULATION NOUVELLE DES EFFETS DE MATRICE

J.L. Pouchou et F. Pichoir

Office National d'Etude et de Recherches Aérospatiales, 29, Avenue de la Division Leclerc, 92320 Châtillon, France

Résumé - Quelques applications d'un nouveau modèle de calcul en microanalyse, combinant les effets d'absorption et de numéro atomique, sont présentées. Un accent particulier est mis sur l'amélioration notable des corrections d'absorption, ainsi que sur la possibilité d'aborder quantitativement l'étude d'échantillons chimiquement inhomogènes en profondeur.

Abstract - Some applications of a new model for microanalysis, involving a combined computation of absorption and atomic number effects, are presented. A special attention is paid to the improvement of absorption corrective factors. The capability of a genuine quantitative approach for studying in-depth chemical heterogeneities is also emphasized.

Un modèle nouveau de calcul des intensités émergentes en microanalyse a été conçu en vue d'élargir les performances et les possibilités quantitatives de la technique. Un effort particulier a été accompli pour obtenir une représentation analytique générale de la fonction $\varphi(\rho z)$, (distribution en profondeur du rayonnement primaire engendré), qui soit conforme au plus grand nombre de déterminations expérimentales /1,2,3,4,5/, ainsi qu'aux prévisions de calculs de Monte-Carlo.

Le présent article se limite à quelques traits saillants du modèle, suivis d'exemples illustrant sa validité et ses potentialités. Une présentation plus complète sera faite ultérieurement /6/.

I - DISTRIBUTION EN PROFONDEUR DU RAYONNEMENT

La distribution $\varphi(\rho z)$ adoptée présente la particularité de dépendre exclusivement de quatre paramètres dotés d'un sens physique :

- la profondeur maximale μx d'ionisation du niveau considéré,
- la profondeur μm du maximum de la distribution,
- la fonction $\varphi(0)$ d'ionisation superficielle,
- l'intégrale F de la distribution qui représente, à la section efficace d'ionisation près, le nombre N_j d'ionisations primaires engendrées sur le niveau j .

Les deux premières grandeurs ont été paramétrées en fonction de l'énergie des électrons, de la nature de la cible et du niveau considéré. La quatrième est calculée théoriquement, selon un modèle similaire dans le principe à celui de Philibert et Tixier /7/. Une expression polynômiale appropriée traduit la forme générale de la distribution, ses coefficients étant calculés analytiquement à partir des paramètres précédents.

Ainsi définie, la distribution $\varphi(\rho z)$ intègre donc les effets de numéro atomique et permet un calcul direct de l'intensité primaire émergente :

$$I(\theta) \propto \int_0^{\mu x} \varphi(\rho z) \exp(-\lambda \rho z) d(\rho z)$$

Deux exemples du bon accord entre cette distribution (notée P. & P.) et les déterminations expérimentales /2/ ou théoriques /8/ sont présentés sur les figures 1 et 2 ; à titre de comparaison, les fonctions proposées par d'autres auteurs /9,10,4/ sont également reportées.

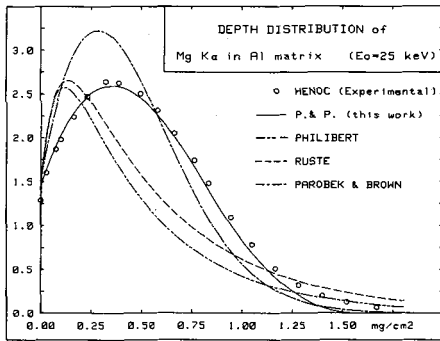


Fig.1 - Distribution en profondeur de Mg K α dans Al.

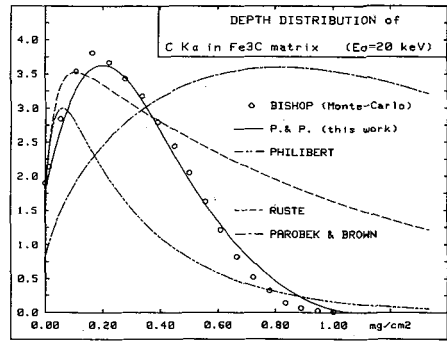


Fig.2 - Distribution en profondeur de C K α dans Fe₃C.

II - INTENSITE EMERGENTE

L'étude de la variation avec la tension accélératrice de l'intensité émergente est un moyen efficace de vérifier la validité du calcul du nombre N_j d'ionisations engendrées ; si l'absorption est suffisamment importante, l'évolution calculée est également sensible à l'allure générale de la distribution $\varphi(\rho z)$ utilisée. Une illustration en est fournie par la figure 3, relative à l'intensité C K α émanant du diamant sous 40 et 18 degrés /11/ (le coefficient d'absorption utilisé est 2170 /12/).

La figure 4 est relative à l'émission L α du cuivre et du nickel purs. En ce qui concerne Cu L α , le modèle P. & P., assorti d'un coefficient d'auto-absorption de 1828 /13/, s'accorde bien aux valeurs expérimentales. Comme l'a déjà souligné Kyser /14/, le coefficient d'auto-absorption de Ni L α s'avère nettement plus élevé, et bien supérieur aux valeurs rencontrées dans les tables. La valeur adoptée ici est de 3300.

Ainsi, à condition de disposer d'une procédure convenable de calcul de l'intensité engendrée et de sa distribution en profondeur, l'étude à tension variable de l'intensité émergente est un moyen relativement simple et fiable pour déterminer des coefficients d'absorption élevés. Un exemple en est donné sur la figure 5, relative aux raies L α de Zn, Fe et V.

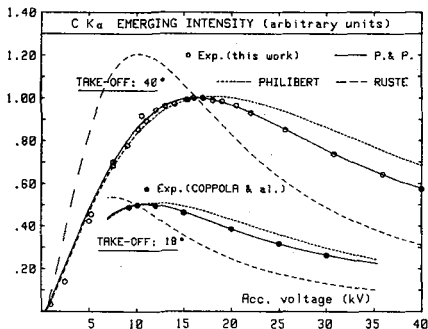


Fig.3 - Variation de l'intensité émergente avec la tension (diamant, raie K α).

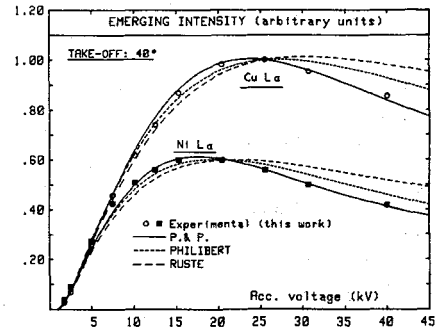


Fig.4 - Variation de l'intensité émergente avec la tension (Cu et Ni, raies L α).

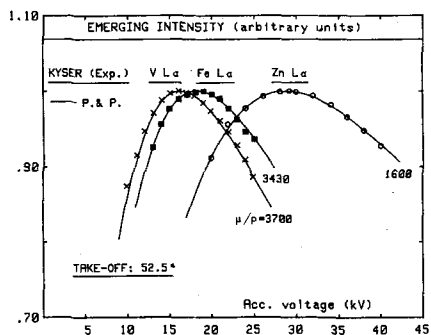


Fig.5 - Détermination des coefficients d'auto-absorption de Zn, Fe, et V L α .

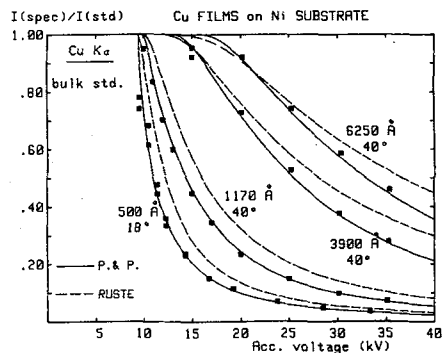


Fig.6 - Concentration apparente en Cu de stratifiés Cu sur Ni (raie Cu K α , témoin massif).

III - ETUDE DE COUCHES SUR SUBSTRATS

Pour obtenir des informations plus précises sur la forme de $\varphi(\rho z)$ et affiner le paramétrage de sa représentation analytique, de nombreuses mesures ont été réalisées sur des échantillons stratifiés (couches minces d'épaisseurs contrôlées déposées sur substrats de Z voisins). La figure 6 montre les évolutions mesurées et calculées de la concentration apparente en cuivre (rayonnement K α) de couches de cuivre sur nickel. L'ensemble des résultats concernant les émissions K α et L α du cuivre et du nickel fait l'objet d'une autre présentation /15/.

Ce seul exemple suffit pour concevoir que, dans la mesure où les coefficients d'absorption sont connus et où les épaisseurs de couches sont bien définies, une bonne cohérence de l'ensemble des résultats, relatifs aux couches comme aux substrats, ceci quel que soit le rayonnement analysé, est un critère très sélectif de validité pour le modèle de calcul. Inversement, un modèle réaliste de calcul autorise une approche plus quantitative de l'étude d'échantillons à composition variable en profondeur.

IV - APPLICATIONS A L'ANALYSE QUANTITATIVE

Appliqué à l'analyse quantitative classique d'échantillons massifs et homogènes, le modèle P. & P. s'avère particulièrement performant dans tous les cas d'analyse de rayonnements fortement absorbés.

Ainsi, la figure 7 montre qu'il restitue, jusqu'à 40 kV, les résultats expérimentaux d'analyse de l'aluminium dans un alliage Mg-Al /16/. Dès 20 kV, les modèles de Philibert et de Ruste présentent des biais significatifs, atteignant 25 % environ à 40 kV.

De même, l'accord avec l'expérience est excellent dans l'exemple de la figure 8, relatif au cuivre analysé par sa raie L α dans le constantan. Dans ce cas où l'absorption est plus importante, les deux modèles de comparaison s'écartent des points expérimentaux dès 10 kV.

En ce qui concerne l'analyse des éléments très légers, les modifications apportées par Ruste au modèle de Philibert se sont avérées fournir dans différents cas des corrections satisfaisantes aux concentrations expérimentales. Malgré son caractère plus réaliste, le modèle P. & P. conduit à des facteurs correctifs peu différents. Le plus souvent, l'écart entre les deux modes de calcul est inférieur à l'incertitude considérable qui, dans ce domaine, entache un trop grand nombre de déterminations expérimentales. Certaines données /17/ sembleraient toutefois indiquer une supériorité du modèle P. & P. dans le cas de cibles lourdes.

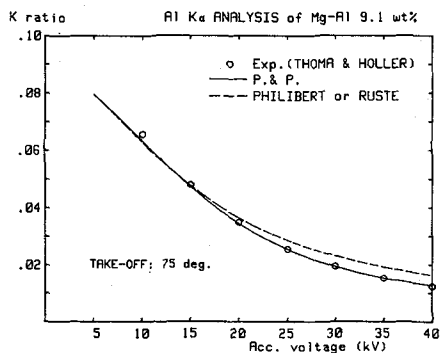


Fig.7 - Analyse de Al K α dans Mg-Al 9,1 % (coef.d'absorption de Heinrich /18/).

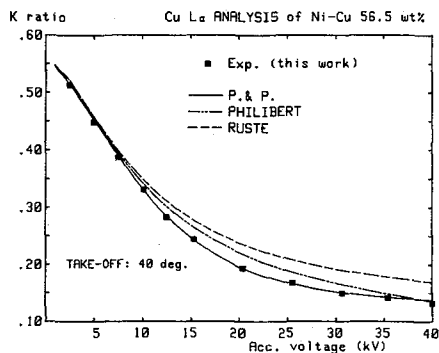


Fig.8 - Analyse de Cu L α dans Ni-Cu 56,5 % (coef.d'absorption de Frazer /13/).

V - CONCLUSION

Cette brève présentation a mis en évidence l'apport d'un modèle plus réaliste à la microanalyse :

- possibilité, grâce à une amélioration notable des corrections d'absorption, d'analyser simultanément, à une même tension élevée, des rayonnements de haute et de faible énergie, sans perte de précision due aux calculs correctifs. Cette pratique permet en particulier d'étudier avec succès, à partir de 20 kV, des régions non métallisées d'échantillons isolants.

- possibilité de déterminer, par des mesures d'intensité à tension variable, des coefficients d'absorption incertains ou inconnus.

- possibilité d'aborder quantitativement l'étude de certains échantillons à composition variable en profondeur, application pour laquelle l'utilisation de rayonnements de faible énergie est le plus souvent souhaitable.

REFERENCES

- /1/ - CASTAING R. et DESCAMPS J., J.Phys.Rad., 16 (1955) 304
- /2/ - CASTAING R. et HENOC J., ICXOM 4, Ed.Hermann Paris (1966) 120
- /3/ - BROWN J.D., Ph.D. University of Maryland (1966)
- /4/ - BROWN J.D. et PAROBK L., ICXOM 6, Univ.Tokyo Press (1972) 163
- /5/ - SHINODA G., ICXOM 4, (1966) 97
- /6/ - POUCHOU J.L. et PICOIR F., à paraître dans la Recherche Aérospatiale
- /7/ - PHILIBERT J. et TIXIER R., Brit.J.Appl.Phys., 1 (1968) 685
- /8/ - BISHOP H.E., Proc.Roy.Soc., 85 (1965) 855
- /9/ - PHILIBERT J., Métaux, 465 (1964) 157
- /10/- RUSTE J., J.Micr.Spectr.Elect., 4 (1979) 123
- /11/- COPPOLA F., MAURICE F. et RUSTE J., ICXOM 8, Pendell Publ.Compa.,(1980) 581
- /12/- ALLEN S.J.M., Handb.Chem.Phys. 44th ed., Cleveland, Ohio, (1962) 2766
- /13/- FRAZER J.Z., I.S.M.Report, Univ. California, réf.67-29 (1967)
- /14/- KYSER D.F., ICXOM 6, (1972) 147
- /15/- POUCHOU J.L. et PICOIR F., Analyse d'échantillons stratifiés, présent congrès
- /16/- THOMA C. et HOLLER P., ICXOM 5, Springer Verlag, (1969) 160
- /17/- KOHLHASS E. et SCHEIDING F., ICXOM 5, (1969) 193
Arch.Eisenhüttenwesen, 41 (1970) 97
- /18/- HEINRICH K.F.J., The Electron Probe, Wiley and Sons N.Y., (1966) 296