Microanalyse par radiographie X à balayage et fluorescence X : une conception nouvelle

J. Cazaux

► To cite this version:

J. Cazaux. Microanalyse par radiographie X à balayage et fluorescence X : une conception nouvelle. Journal de Physique Lettres, 1979, 40 (11), pp.227-230. 10.1051/jphyslet:019790040011022700 . jpa-00231613

HAL Id: jpa-00231613

<https://hal.science/jpa-00231613>

Submitted on 1 Jan 1979

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Classification
 Physics Abstracts
 07.80 — 08.85 — 82.80

Microanalyse par radiographie X à balayage et fluorescence X : une conception nouvelle

J. Cazaux

Laboratoire de Spectroscopie des Electrons, Faculté des Sciences, 51062 Reims Cedex, France

(Reçu le 5 mars 1979, accepté le 5 avril 1979)

Résumé. — Par absorption X et fluorescence X il est possible d'identifier les éléments qui composent un échantillon placé en sandwich entre une anticathode et un convertisseur. Nous déterminons le choix des paramètres et nous évaluons les performances prévisibles d'un tel dispositif qui permet aussi la mise en œuvre d'autres procédés d'analyse en volume (émission X) et en surface (Auger, ESCA) avec les techniques de visualisation qui leur sont associées.

Abstract. — By X-ray absorption and X-ray fluorescence it is possible to identify the elements of a sample which is sandwiched between an anode and a converter. We determine the choice of the parameters and we evaluate the expected performance of such an arrangement, which also allows bulk (X-ray emission) and surface (Auger, ESCA) microanalysis to be used, with their associated imaging techniques.

1. Introduction. — Afin de réduire à quelques microns carrés l'aire analysée en spectroscopie des photoélectrons X, nous avons proposé en 1975 [1] un dispositif original qui a permis à C. T. Hovland [2] d'obtenir la première image photoélectronique X à balayage. Ultérieurement nous avons suggéré [3] que le même dispositif pouvait être utilisé pour analyser les radiations X caractéristiques à l'aide de la spectroscopie des électrons et les applications possibles en microsonde de Castaing étaient indiquées.

Nous exposons ici la façon dont on peut utiliser ce nouveau mode de détection des rayons X pour obtenir une image radiographique de l'échantillon et caractériser les éléments qui le composent soit par fluorescence X soit par comparaison pour un même échantillon des 2 images obtenues avec des radiations X situées de part et d'autre du seuil d'absorption de l'élément recherché — suivant en cela le principe proposé initialement par Engström [4] et rénové par l'utilisation de la radiation synchrotron [5].

2. Principe. — L'échantillon en forme de lame à faces parallèles est placé entre le convertisseur qui, comme en émission X [3] assurera la conversion des photons X en photoélectrons — et une anticathode elle-même à faces parallèles — comme en spectroscopie des photoélectrons X [1]; l'ensemble constituera soit le sandwich monobloc représenté sur la figure 1a soit le système 1b qui permet une substitution d'anticathode sans changement d'objet.

Fig. 1. — Principe de la radiographie X à balayage : Radiographie sans (a) ou avec (b) possibilité de changer d'anticathode sans ① ou avec ② discrimination énergétique des photoélectrons.

[Principle of scanning X-ray radiography : radiography without (a) or with (b) the ability to change the anode without ① or with ② energy selection of the photoelectrons.]

En radiographie X le faisceau d'électrons primaires frappera l'anticathode et certains des rayons X émis vont traverser l'anticathode, l'objet et le convertisseur en étant progressivement atténués par l'effet photoélectrique qu'ils provoquent sur leur passage. Le flux de photoélectrons éjectés hors du convertisseur pourra soit être admis dans un analyseur d'électrons (pour ne prendre en compte que les photoélectrons élastiques relatifs à une raie électronique caractéristique du convertisseur excitée par une radiation X caractéristique de l'anticathode) soit être collecté, sans discrimination d'énergie, par un multiplicateur tubulaire (Fig. 1) ; dans les 2 cas on visualisera l'objet sur un écran de télévision dont le balayage sera synchrone du balayage de l'anticathode par la sonde électronique incidente [6] et dont la luminosité sera commandée par l'intensité des électrons détectés.

En microradiographie d'absorption, l'identification de l'élément Z se fera par soustraction des 2 images obtenues à l'aide de radiations encadrant la discontinuité d'absorption (par exemple, dans le cas des éléments légers, les radiations $(Z + 1) K_\alpha$ et $(Z - 1) K_\alpha$) soit sans discrimination énergétique ce qui donnera un signal important mais imposera un changement d'anticathode et donc un interstice d non nul (ce qui détériorera la résolution spatiale) soit (ce qui réduira l'intensité des signaux) avec discrimination énergétique des photoélectrons excités par les 2 radiations caractéristiques du composé binaire $Z + 1$, $Z - 1$ qui aura été préalablement vaporisé sur l'objet ($d = 0$) ; le carbone sera ainsi détecté avec une anticathode en B.N et l'aluminium avec une anticathode en Mg_2Si .

Notons aussi pour mémoire la possibilité d'obtenir une image globale derrière une galette de microcanaux (qui joue le rôle d'amplificateur de brillance) à l'aide d'un interstice « d » de l'ordre du millimètre dans le dispositif 1b (ce qui entraînera une résolution spatiale déterminée par le diamètre élémentaire d'un canal : $\sim 20 \mu m$).

En fluorescence X, l'identification des éléments se fera à l'aide de la mesure énergétique des photoélec-

trons émis par le convertisseur et qui ont été excités par les radiations de fluorescence $h\nu_f$ réémises par l'objet : en calant ultérieurement l'analyseur sur une raie de fluorescence il sera possible d'obtenir par balayage la carte de la distribution latérale des éléments qui « fluorescent ».

Le tableau I résume les différentes possibilités évoquées ici et les performances correspondantes.

3. Choix des paramètres et performances prévisibles.

— 3.1 ANTICATHODE ET CONVERTISSEUR. — Dans tous les cas un film d'or de quelques dizaines d'ångströms d'épaisseur pourra faire office de convertisseur universel et si la nature de l'anticathode est imposée par la nature des éléments à identifier son épaisseur t_1 ainsi que la tension d'accélération des électrons V_0 , le diamètre d_0 et l'intensité I_0 de la sonde correspondante devront être optimisés selon la méthode décrite en [1] qui, s'inspirant de Castaing [7], permet d'obtenir le flux de photons X maximum compatible avec la charge thermiquement admissible sur l'anticathode (en insistant surtout sur le choix relativement critique de t_1 destiné à limiter l'autoabsorption du rayonnement X dans l'anticathode et qui conditionne à la fois l'intensité et la résolution spatiale : $0,1 \lesssim \mu h \lesssim 1$).

3.2 RADIOGRAPHIE X. — En radiographie X le contraste sera surtout notable pour les éléments de faible numéro atomique puisque l'amplitude de la discontinuité d'absorption J_K obéit à $J_K = \frac{125}{Z} + 3,5$ [8] ce qui favorise l'examen des objets biologiques ou intervenant en microélectronique et qui entraîne l'utilisation des rayons X mous (issus des synchrotrons [5] ou d'anticathodes d'éléments légers [4]) ; les épaisseurs t optimales des échantillons seront de l'ordre de grandeur de la profondeur de pénétration des rayons X correspondants ce qui les situe dans la gamme $0,3 \mu m - 30 \mu m$ [9].

3.3 RÉOLUTION LATÉRALE EN RADIOGRAPHIE X A BALAYAGE. — Dans l'anticathode, les rayons X sont créés dans un volume dont la dimension typique

Tableau I. — *Récapitulation des différentes possibilités de radiographie et de fluorescence X étudiées ici avec une estimation des performances prévisibles correspondantes.*

[Summary of the different possibilities studied here for X-ray radiography and X-ray fluorescence with estimates of the corresponding expected performances.]

Dispositif	Valeur de l'interstice d	Substitution d'anticathodes	Discrimination énergétique des photoélectrons	Résolution latérale δ (microns)	Epaisseur typique t (microns)	Evaluation du taux de comptage (cps/s)
Radiographie X (image globale)	~ 1 à 10 m	oui	non	20	$t = \frac{1}{\mu_{s0}}$ $0,3-10$	
Radiographie X à balayage	qq microns 0	oui Non (utilisation de composés $Z+1$, $Z-1$)	non oui	10-30 1-10	0,3-10 0,3-10	10^7-10^9 10^3-10^5
Fluorescence X	qq microns	oui	oui	10-100	10-100	10^3-10^5

est « d » et dont le centre O se trouve à la distance h du plan inférieur de l'anticathode (cf. Fig. 1 et [1]), la majorité des rayons X est émise dans un angle solide assez ouvert dont le demi-angle au sommet peut être inférieur à 45° si on procède à un choix judicieux de l'épaisseur de l'anticathode (cf. [1] : § 4 et Fig. 7) et on peut estimer que la résolution géométrique δ sera de l'ordre de $\delta = \sqrt{d_1^2 + l^2}$ avec $l = h + d + t$. Il est évident que cette résolution sera plus mauvaise ($\delta = 20 \mu\text{m}$?) dans les dispositifs permettant un changement d'anticathode ($d > 10 \mu\text{m}$?) que dans les dispositifs à anticathode en contact intime avec l'objet ($\delta \simeq 5 \mu\text{m}$).

3.4 INTENSITÉ. — Pour évaluer l'intensité photoélectronique détectée on devait modifier légèrement les calculs antérieurs [1] basés sur la source X ponctuelle en prenant en compte l'atténuation des rayons X par l'échantillon dans l'exponentielle intégrale

$$E = \int_0^{\pi/2} \frac{\cos \varphi}{\sin \varphi} \exp - \left(\frac{\mu h}{\sin \varphi} \right) \cdot d\varphi$$

qui représentait uniquement l'autoabsorption du rayonnement dans l'anticathode. Toutefois pour fixer des ordres de grandeur la loi de Beer :

$$I(v) = I_0 e^{-\mu_{s0} x} \quad (1)$$

est bien suffisante et elle indique qu'un film d'aluminium de 2μ d'épaisseur atténue cinq fois moins la radiation MgK_α que la radiation SiK_α dont l'affaiblissement absolu reste inférieur à dix.

Les intensités photoélectroniques filtrées (avec une bande passante $\Delta E \simeq 10 \text{ eV}$) seront pratiquement du même ordre de grandeur qu'en microanalyse photoélectronique X — théoriquement [1] $\simeq 10^6 \text{ cps/s}$, expérimentalement [2] $\simeq 5 \times 10^4 \text{ cps/s}$ — et elles permettront d'obtenir une image binaire en quelques minutes alors que la collection globale des photoélectrons entraînera un flux 10^3 à 10^4 fois plus élevé c'est-à-dire la possibilité d'acquérir plus rapidement des images ayant une qualité comparable à celles obtenues en microscopie à balayage classique avec des électrons secondaires (et ayant donc plusieurs tons de gris).

3.5 FLUORESCENCE X. — Si, pour fixer les ordres de grandeur, on évalue le rapport $I_t(v_f)/I_0(v)$ entre l'intensité du rayonnement X de fluorescence qui sort de l'échantillon et l'intensité du rayonnement X incident qui pénètre dans l'échantillon (en appliquant la loi de Beer sans tenir compte de la non-cylindricité des faisceaux X), on obtient l'expression suivante :

$$\frac{I_{ts}(v_f)}{I_0(v)} = \frac{1}{2} N_i [(\mu_K)_0 \omega_K f_K]_i \frac{e^{-\mu_{si} t} - e^{-\mu_{s0} t}}{\mu_{s0} - \mu_{si}} \quad (2)$$

qui pouvait être aussi déduite de la formule (6) de Sparks [10] et dans laquelle $[(\mu_K)_0 \omega_K f_K]_i$ représente le produit de la section efficace de photoioni-

sation de la couche K d'un atome de l'espèce i — soit $(\mu_K)_0$ — par le rendement de fluorescence ω_K et par la fraction f_K du rayonnement caractéristique qui est pris en compte (f_K permet de séparer si besoin est les contributions du type $K_{\alpha 1}$ de $K_{\alpha 2}$ ou K_β) alors que μ_{s0} et μ_{si} représentent les coefficients d'absorption linéaire de l'échantillon pour les radiations ν et ν_f . Si le rayonnement primaire s'affaiblit plus vite que le rayonnement de fluorescence ($\mu_{s0} > \mu_{si}$), on peut choisir l'épaisseur $t(n)$ de l'échantillon telle que le rayonnement de fluorescence soit n fois plus intense que le rayonnement primaire sortant afin que le rayonnement utile ne soit pas masqué par le fond continu des photoélectrons créés par ce dernier :

$$t(n) = \frac{1}{\mu_{s0} - \mu_{si}} \text{Log} \left(1 + \frac{2n}{c_i [\omega_K f_K]_i} \frac{\mu_{s0} - \mu_{si}}{\mu_{s0}} \frac{D_0}{D_i} \right) \quad (3)$$

dans laquelle c_i est la concentration massique relative de l'élément i , D_0 et D_n représentant le rendement quantique et l'efficacité du comptage pour les radiations primaires et de fluorescence. Ainsi, comme le montre la figure 2a, on peut en jouant sur l'épaisseur de l'échantillon privilégier soit la radiographie X ($t_a \simeq 1/\mu_{s0}$), soit la fluorescence X ($t_f \simeq \text{qq } \mu_{si}^{-1}$).

Fig. 2. — Variation des intensités émergentes du rayonnement $I(v)$ [courbe -.-.- déduite de (1)] et du rayonnement de fluorescence $I(v_f)$ [courbe — déduite de (2)] en fonction de l'épaisseur de l'échantillon. Les épaisseurs optimales pour la radiographie par absorption t_a et par fluorescence t_f sont indiquées par des flèches.

[Outgoing intensity variations for the incident X-ray beam $I(v)$ [curve : -.-.- deduced from (1)] and for the fluorescent X-ray beam [curve — deduced from (2)] as a function of the thickness of the sample. The best thicknesses for X-ray radiography t_a and for X-ray fluorescence t_f are indicated by arrows ↑.]

En consultant les tables [8], on constate que quatre anticathodes de nature différente (Si, Ti, Cu, Mo) suffisent pour exciter dans ces conditions le rayonne-

ment de fluorescence de la plupart des éléments situés entre l'oxygène ($Z = 8$) et le niobium ($Z = 41$) et que, malgré un rendement de fluorescence très faible ($\omega_K = 0,017$) un film de magnésium de 14μ d'épaisseur excité par AlK_α donnera un signal de fluorescence cent fois plus intense que le flux de la radiation excitatrice sortante tout en conservant une intensité acceptable (3×10^{-3}) par rapport au flux entrant. Les effets du rayonnement de freinage limiteront la sensibilité de la méthode qui présente toutefois l'intérêt de permettre une analyse plus localisée que les dispositifs de fluorescence habituels avec des taux de comptage (10^4 cps/s car on pourra compenser le faible rendement global du système 10^{-10} — par un flux d'électrons incidents plus important puisque localisé dans une sonde de plus grand diamètre $10 \mu A$ dans 10μ par exemple —) qui autorisent l'espoir d'obtenir des images caractéristiques par fluorescence X à balayage ayant une résolution spatiale de quelques dizaines de microns (δ étant bien sûr limité par μ_{si}^{-1} et t).

4. Conclusion. — La résolution spatiale que l'on peut espérer atteindre dans notre dispositif est sans doute un peu moins bonne que celle obtenue à l'aide de la radiation synchrotron dans la formation d'images

d'absorption X [5] ou de fluorescence X [11] mais en limitant l'échauffement de l'anticathode et en prenant la précaution de rendre étanche la capsule anticathode convertisseur (Fig. 1a) on pourra, sans avoir recours à la technique des répliques, observer directement des objets biologiques vivants (et même suivre la cinétique des effets relatifs à leur exposition aux rayons X mous !!). En outre le passage au stade quantitatif sera favorisé par le fait que l'acquisition des résultats s'effectuera directement sous forme électrique (pas de plaque photographique) et permettra aisément le traitement du signal afin d'en extraire les cartes d'absorption sélective.

Enfin et surtout dans une même enceinte il sera possible de mettre en œuvre la fluorescence X (profondeur d'analyse chimique $10\text{-}100 \mu m$) et l'absorption X (profondeur d'analyse chimique $1\text{-}10 \mu m$) avec en outre l'analyse par émission X ($\sim 1 \mu$) et les méthodes d'analyse superficielle ($10 \text{ \AA}$) telles que les spectroscopies Auger et ESCA ainsi que toutes les techniques de visualisation par balayage qui leur sont associées; il ne fait pas de doute qu'un tel appareil dont le prototype est en cours de construction contribuera à apporter des résultats inédits dans le domaine de la microanalyse par rayonnement X et faisceaux électroniques.

Bibliographie

- [1] CAZAUX, J., *Revue Phys. Appl.* **10** (1975) 263.
- [2] HOVLAND, C. I., *Appl. Phys. Lett.* **30** (1977) 274; *Proceed. 7th Int. Cong. Vac.* (Vienna) 1977, p. 2363.
- [3] CAZAUX, J., *J. Physique Lett.* **38** (1977) L-473.
- [4] ENGSTRÖM, A., *Acta Rad.*, Supp. **63** (1946).
- [5] POLACK, F., LOWENTHAL, S., PETROFF, Y. et FARGE, Y., *Appl. Phys. Lett.* **31** (1977) 785.
- [6] PATTEE, H. H., *J. Opt. Soc. Amer.* **43** (1953) 61.
- [7] CASTAING, R., *Adv. Electr. and Electron Physics* **13** (1960) 317.
- [8] VEIGELE, W. M. *et coll.*, X ray cross section compilation I (1971).
- [9] HENKE, B. H., *Ray Microscopy and microanalysis* (1960) 10.
- [10] SPARKS, C. J., *Advances in X ray Analysis* **19** (1976) 19.
- [11] HOROWITZ, P. et HOWELL, J. A., *Science* **178** (1972) 608.
- SPILLER, E., FEDER, R. et TOPALIAN, J., *J. Physique Colloq.* **39** (1978) C4-205.