Classification
Physics abstracts
16.65 — 19.40

CARACTÉRISATION DU CARBURE DE BORE A LA MICROSONDE ÉLECTRONIQUE

G. MATTEUDI (*) et J. RUSTE

Laboratoire de Métallurgie, Groupe Génie Métallurgique, associé au CNRS sous le n° 159,
ENSMIM, Parc de Saurupt, 54000 Nancy

(Reçu le 13 septembre 1972)

Résumé. — L'étude de la composition du carbure de bore à la microsonde électronique nous a conduits à examiner les problèmes liés à l'analyse des éléments légers tels que le bore et le carbone. Nous avons adopté la méthode classique dite ZAF en éliminant cependant les approximations généralement utilisées. Nous décrivons la technique expérimentale employée et nous donnerons nos résultats concernant le système bore-carbone.

Abstract. — The study of the composition of Boron Carbide with an electron microprobe, led us to examine the problems linked with the analysis of light elements such as Boron and Carbon. We have adopted the so-called classic ZAF method, eliminating however, the approximation generally used. We describe the experimental technique employed, and we give our results concerning the Boron-Carbon system.

1. **Introduction.** — Dans le cadre d'une étude sur les matériaux hétérogènes [1], [2], nous avons été amenés à caractériser des dépôts minces de carbure de bore. L'étude quantitative au microanalyseur électronique d'éléments très légers tels que le bore et le carbone, bien que rendue possible par la réalisation de pseudocristaux synthétiques, présente toutefois des difficultés dues en particulier à la très forte absorption des rayons X et à l'absence de données théoriques suffisantes concernant les méthodes de correction.

Nous avons recherché des formules de correction applicables au cas des éléments très légers. La validité de notre calcul a été vérifiée par comparaison à la méthode de Monte Carlo.

2. **Etude théorique.** — Plusieurs techniques ont déjà été publiées et portent principalement sur l'analyse de l'oxygène et du carbone [3], [4], [5]. La méthode de Monte Carlo semble approcher la réalité avec le maximum de précision [4]. Pour notre part, nous avons développé un procédé nécessitant des moyens de calcul moins puissants que cette dernière : nous avons choisi le processus classique ZAF, en y apportant des modifications [6] que nous rappelons.

2.1 CORRECTION DE NUMÉRO ATOMIQUE. — Nous employons la correction désormais classique de Tixier-

Philibert [7] qui permet de calculer le rapport k_A des intensités engendrées dans l'échantillon et le témoin par la relation :

$$k_A = C_A \frac{R_A}{R_{(A)}} \cdot \frac{1/S_A}{1/S_{(A)}} \quad (1)$$

où C_A est le titre massique réel, R est le taux moyen d'électrons absorbés pour tout élément A dans l'échantillon (R_A) ou dans le témoin ($R_{(A)}$). S traduit la décélération des électrons et peut être déterminé par la relation (2) :

$$\frac{1}{S} = \int_{E_0}^{E_K} \frac{\Phi_K^A(E)}{dE/d\rho z} \cdot dE. \quad (2)$$

L'indice (A) signifie que le terme concerné est relatif au témoin A . Nous utilisons les formules de Bethe pour déterminer la section efficace d'ionisation $\Phi(E)$ et la loi de ralentissement des électrons $dE/d(\rho z)$

$$\Phi_K^A(E) = \frac{\pi e^4}{E \cdot E_K} \cdot n_K \cdot b_K \cdot \ln \left(\frac{4E}{B_K} \right) \quad (3)$$

$$\frac{dE}{d(\rho z)} = -2\pi e^4 N \cdot \frac{Z}{A} \cdot \frac{1}{E} \ln \left(\sqrt{\frac{e}{2}} \frac{E}{J} \right) \quad (4)$$

la constante B_K étant égale à $4 E_K$.

Pour l'énergie moyenne d'ionisation, la valeur généralement employée, $J = 11,5 Z$, conduit à une erreur trop importante dans le cas des éléments très légers. Nous avons opté pour l'expression de Zel-

(*) Actuellement à l'Institut Algérien du Pétrole, BP n° 10, Bourmedes (Algérie).

ler [8], déduite des travaux de Bakker-Segré et de Sachs-Richardson [9].

$$J = Z \left[10,04 + 8,25 \exp \left(- \frac{Z}{11,22} \right) \right]. \quad (5)$$

Enfin, les coefficients de rétrodiffusion sont ceux de Bishop [10].

2.2 CORRECTION D'ABSORPTION. — L'intensité émergente du rayonnement X est donnée par la relation (5)

$$I = \int_0^\infty \varphi(\rho z) \exp[-\mu \cdot \rho z \cdot \text{cosec } \theta] d(\rho z) \quad (6)$$

où $\varphi(\rho z)$ est la fonction de répartition de l'ionisation en profondeur. La probabilité d'ionisation des électrons rétrodiffusés étant importante dans le cas des éléments très légers, il n'est plus possible de négliger la fonction d'ionisation en surface comme il est courant de le faire. Nous avons donc adopté l'expression analytique complète, correspondant à la relation (2), qui tient compte de $\varphi(0)$. La fonction $f(\chi)$ s'écrit alors :

$$f(\chi) = \frac{1 + \frac{\varphi(0) h}{4 + \varphi(0) h} \cdot \frac{\chi}{\sigma}}{\left(1 + \frac{\chi}{\sigma}\right) \left(1 + \frac{h}{1 + h} \cdot \frac{\chi}{\sigma}\right)} \quad (7)$$

où $\chi = \mu \text{ cosec } \theta$.

A partir de la répartition énergétique des électrons rétrodiffusés, Duncumb [11] a calculé $\varphi(0)$ en fonction du numéro atomique moyen Z , pour différentes valeurs du taux d'excitation U . Les variations $\varphi_0(Z, U)$ sont portées sur la figure 1.

FIG. 1.

σ , coefficient relié à la diffusion électronique appelé coefficient de Lenard modifié, est de la forme :

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{E^n - E_j^n}$$

où E est l'énergie des électrons incidents, et E_j la tension d'excitation des atomes de l'échantillon.

σ_0 et n sont des constantes indépendantes de l'élément choisi.

h est un coefficient lié à la profondeur de complète diffusion de la forme $h = C \cdot A/Z^2$.

Les expressions habituellement utilisées pour σ et h ne sont plus adaptées à la fonction complète de Philibert (relation 7). Nous avons effectué une nouvelle détermination de ces coefficients par ajustement de la formule en comparant les résultats expérimentaux à la méthode de Monte Carlo. Nous avons, pour cela, utilisé SiC dont la composition est parfaitement connue.

Il nous est apparu que h devait varier avec la tension, ce qui nous paraît logique, compte tenu du sens physique qu'on lui accorde. Nous avons donc adopté les expressions suivantes :

$$\sigma = \frac{12 \times 10^5}{E^{2,4} - E_j^{2,4}}$$

$$h = 4,6 \times 10^{-6} \cdot \sigma \cdot E^{1,5} \cdot A/Z^2.$$

Nous avons porté, sur la figure 2, la variation de la concentration apparente en carbone dans SiC, en fonction de la haute tension mesurée expérimentalement et calculée soit par notre formule, soit par la méthode de Monte Carlo.

FIG. 2.

Remarque. — Le SiC que nous avons utilisé n'était pas stœchiométrique, mais contenait 33 % de carbone, ce qui a été vérifié par analyse chimique et microanalyse du silicium.

3. Techniques expérimentales. — 3.1 CONDITIONS D'ANALYSE. — Nous avons recherché les meilleures conditions d'utilisation de la microsonde CAMECA MS 46 (angle d'émergence de 18°) pour l'analyse des éléments légers. Les raies caractéristiques du carbone $K_{\alpha C}$ (44,7 Å) et du bore $K_{\alpha B}$ (67,6 Å) sont analysées

par un cristal ODPb. La tension d'accélération des électrons varie de 5 à 35 kV. Le courant sonde est compris entre 100 et 150 nA. Le bruit de fond a été mesuré en décalant le spectromètre de $\pm \lambda/5$ de part et d'autre de la longueur d'onde caractéristique. L'emploi du dispositif d'anticontamination CAMECA permet de réduire considérablement la pollution par les vapeurs d'huile de la pompe secondaire. La métallisation de l'échantillon est évitée en travaillant à proximité d'une couche de peinture conductrice. Une surface correcte s'obtient par un polissage à la pâte diamantée. Un nettoyage sévère aux ultra-sons élimine toute trace de diamant.

3.2 CHOIX DES TÉMOINS. — Pour l'analyse en carbone, nous avons employé un témoin de diamant recouvert d'une fine couche de carbone conducteur. Le témoin de bore est un polycristal de la Société Kawecki purifié par bombardement électronique. Nous avons vérifié notre processus d'analyse par un procédé déjà adopté par Duncumb [4]. Nous calculons théoriquement la variation de l'intensité I émise par un témoin en fonction de la haute tension E , et nous la comparons à l'émission expérimentale. Le calcul théorique ne donnant qu'une intensité relative, les deux courbes $I(E)$ sont ajustées à 10 kV. Les figures 3 et 4 présentent nos résultats dans les cas du bore et du carbone.

FIG. 3.

FIG. 4.

4. Analyse du carbure de bore. — **4.1 ETUDE DU SYSTÈME B-C.** — Il existe dans la littérature divers diagrammes de phase du système bore-carbone, qui présentent tous une solution solide continue au voisinage de la composition B_4C [12].

Pour Samsonov [13], le carbure est obtenu à partir d'une décomposition péritectique, qui n'apparaît plus dans le diagramme d'Elliott [14]. Celui-ci admet un domaine d'existence de B_4C très étendu, entre 8 et 23 % de carbone (Fig. 5).

Diagramme B-C

FIG. 5.

Cependant, il semble, d'après Amberger et Ploog [15] qu'il n'y ait pas un seul carbure, mais plusieurs. En effet, différents composés tels que $B_{12}C$, B_7C , $B_{12}C_2$, $B_{5,66}C$, $B_{13}C_2$ et $B_{13}C_3$, ont été observés séparément.

En comparant les structures respectives de $B_{13}C_2$ et de B_4C , qui sont connues, on peut interpréter la formation de ces différents carbures de la manière suivante : le réseau initial du bore est β -rhomboédrique, constitué par un fragment d'icosaèdre B_{12} , à chaque sommet et de trois atomes de bore sur la diagonale principale. On peut représenter le bore par le symbole $B_{12}B_3$. Les différents carbures seraient obtenus en remplaçant progressivement les atomes de bore de la grande diagonale par un atome de carbone. On obtient ainsi par exemple $B_{13}C_2$ (2 atomes de carbone) et $B_{12}C_3$ (B_4C , 3 atomes de carbone). Une solution solide existe alors pour chaque carbure, en remplissant progressivement le site interstitiel situé au centre de l'icosaèdre. Ceci permet de rendre compte de l'existence des autres carbures obtenus. On obtient également ainsi les limites de solubilité proposées par Elliott : 8 et 23 %. Enfin, l'observation faite par

Amberger et Ploog, selon laquelle en ajoutant du carbone à $B_{13}C_3$, on n'obtient pas B_4C , mais un mélange $B_{13}C_3$ + graphite, ne s'explique pas par l'hypothèse de la solution solide. Mais si l'on admet que $B_{13}C_3$ est la forme saturée en carbone de $B_{13}C_2$, le site interstitiel étant entièrement occupé, ce carbure ne peut ni dissoudre davantage de carbone, ni se transformer en B_4C , de structure différente.

L'hypothèse des différents carbures semble donc plus plausible, mais rien jusqu'à présent ne permet de résoudre ce problème.

4.2 ANALYSE DU CARBURE DE BORE MASSIF. — Nous avons préalablement vérifié la validité de l'application de notre méthode au carbure de bore. Pour cela, nous avons comparé nos résultats (Fig. 6 et 7)

FIG. 6.

FIG. 7.

à ceux obtenus par le calcul de Monte Carlo mis au point par Henoc [16], [17].

4.2.1 Influence de la liaison chimique. — Dans le cas des éléments très légers, les électrons de valence participent à l'émission X caractéristique. La liaison chimique, en perturbant le niveau énergétique des couches électroniques externes, va modifier la longueur d'onde du rayonnement X. Cette influence est d'autant plus importante que les structures cristallines de l'échantillon analysé et de l'élément témoin sont différentes. Comme le montre la figure 8, la variation $\Delta\lambda$ est de 0,16 Å (1 eV) entre le diamant de structure tétraédrique et le B_4C β -rhomboédrique. Elle n'est que de 0,06 Å (0,4 eV) entre le bore β -rhomboédrique et B_4C , qui ne diffèrent que par la présence d'atomes de carbone sur la grande diagonale du rhomboèdre (Fig. 9).

FIG. 8.

FIG. 9.

4.2.2 Choix des coefficients d'absorption. — Les valeurs très importantes des coefficients d'absorption des rayonnements X très mous ($\lambda > 20$ Å) rendent délicates et peu précises les déterminations expérimentales. Il n'existe que très peu de données dans ce domaine : les résultats les plus utilisés sont les valeurs

semi-empiriques de Henke [18] limitées aux discontinuités L que nous avons choisies et qui sont dans le cas du bore et du carbone :

$$\begin{aligned}\mu_{K_{\alpha}B}^B &= 3\,260 & \mu_{K_{\alpha}C}^C &= 2\,170 \\ \mu_{K_{\alpha}B}^C &= 6\,350 & \mu_{K_{\alpha}C}^B &= 35\,600.\end{aligned}$$

4.2.3 *Analyse du carbone.* — Le rayonnement X du carbone étant très absorbé par le bore, les corrections sont importantes comme le montre la figure 6. Nous avons porté (Fig. 10) l'histogramme de toutes les analyses effectuées sur des échantillons de B_4C massif. On constate que les résultats, après correction, sont situés dans les limites du domaine d'existence de B_4C ; la précision des mesures faites à la microsonde (1 à 2 % au niveau de l'analyse avant correction) ne permet pas de mieux définir la nature exacte du diagramme.

FIG. 10.

4.2.4 *Analyse du bore.* — Malgré une plus grande dispersion, les analyses en bore sont complémentaires de celles du carbone (Fig. 11).

Les analyses en bore et en carbone montrent donc que le carbure de bore commercial (*) n'est pas constitué uniquement de B_4C , mais présente une variation de composition de 8 à 23 %. Malheureusement, la forme amorphe de ce carbure ne nous a pas permis de définir exactement sa nature.

4.3 ANALYSE DES DÉPÔTS DE CARBURE DE BORE. — Nous avons appliqué cette méthode à l'étude des films

FIG. 11.

épais ($> 6\ \mu$) de carbure de bore préparés par évaporation sous vide. Il est en effet intéressant de connaître la composition chimique de ces dépôts avant de les utiliser comme éléments de renforcement de matériaux composites plans (19). Du point de vue de la microanalyse, ces dépôts ont une épaisseur suffisante pour que dans certaines conditions de haute tension ($< 15\ \text{kV}$), ils se comportent comme des échantillons massifs. Les profils de composition obtenus en carbone et en bore sont représentés respectivement sur les figures 10 et 11. Ces dépôts ont été obtenus en fondant par bombardement électronique le carbure de bore massif analysé précédemment.

Des premiers essais, utilisant un creuset en graphite, montrent un accroissement très net de la teneur en carbone (groupe 1 sur les figures 10 et 11) qui peut atteindre 40 %.

Il semble que cet excès en carbone provienne du creuset en graphite. En effet, si l'on utilise une nacelle de cuivre, la teneur est nettement plus faible (groupes 2 et 3).

Nous avons également observé une évolution de la composition de la source au cours du temps par appauvrissement en carbone. Les dépôts obtenus en début de fusion sont plus riches en carbone (groupe 2) que les dépôts de fin de fusion (groupe 3).

D'une manière générale, nous avons constaté que les dépôts riches en bore présentent une meilleure tenue mécanique.

5. **Conclusion.** — Il est possible d'utiliser le micro-analyseur à sonde électronique pour effectuer l'analyse au carbure de bore massif ou sous forme de dépôts

(*) Société « Touzart et Matignon », 3, rue Amyot, Paris 5^e.

épais. Les résultats quantitatifs en bore et en carbone sont très proches de ceux obtenus en appliquant les calculs de correction de Monte Carlo.

Notre méthode est applicable à tous les éléments très

légers O, N, C, B. Une étude systématique des carbures et des oxydes est actuellement en cours et permettra notamment de préciser la valeur de certains coefficients d'absorption.

Bibliographie

- [1] MATTEUDI G., PORRAL G., DAVOINE F., Le Vide, SFITV, 1971, Supp. 152, 16-22.
 - [2] MATTEUDI G., VERCHERY G., *C. R. Acad. Sci.*, Paris **275** (1972) 7-171.
 - [3] FORNWALT D., MANZIONE A., Norelco Reporter, **13** (1966), 39.
 - [4] DUNCUMB P., MELFORD D., IV^e Congrès Int. sur l'Optique des Rayons X et la microanalyse. Orsay (1965), 240.
 - [5] KOHLHAAS E., SCHEIDING F., *Archiv für Eisenhüttenwesen*, **1** (1969), 1, 47 ; *Archiv für Eisenhüttenwesen*, **1** (1970), 1, 1 ; Vth Int. Cong. on X Ray Optics and Microanalysis, Tubingen, sept. 1968.
 - [6] RUSTE J., MATTEUDI G., GANTOIS M., Analyse quantitative des éléments légers à la microsonde (à paraître).
 - [7] PHILIBERT J., TIXIER R., *Br. J. Appl. Phys.* **1** (1968) 685.
 - [8] ZELLER C., Communication privée.
 - [9] BAKKER, SEGRE, *Phys. Rev.* **81** (1951) 489.
 - [10] BISHOP H. E., *Br. J. Appl. Phys.* **1** (1968) 673.
 - [11] DUNCUMB P., Communication privée.
 - [12] ELLIOTT R. P., Constitution of binary alloys (1st Supp.), McGraw-Hill Book Company.
 - [13] SAMSONOV G. V., ZHURAVLEV N., AMNUEL I. G., *Fiz. Met. i Metalloved* **3** (1956) 309-313.
 - [14] ELLIOTT R. P., IIT Research Institute, ARF 2200-12, Final Report on U. S. At. Energy Comm. Contract AT (11.1), 578, Project Agreement n° 4, June 1961.
 - [15] AMBERGER E., PLOOG K., *J. of the Less Common Metals* **23** (1971) 21.
 - [16] HENOC J., MAURICE F., VIth Int. Cong. of X Ray Optics and Microanalysis (1971), Osaka.
 - [17] MATTEUDI G., RUSTE J., HENOC J., Article soumis à publication.
 - [18] HENKE B., ELGIN R., LENT R., LEDINGHAM R., Norelco Reporter, **14** (1967), 112.
 - [19] MATTEUDI G., Thèse en cours de soutenance.
-