Analyse de couches minces. Rendement d'excitation

N. Broll, V. Dontenwill, E. Zeh

► To cite this version:

N. Broll, V. Dontenwill, E. Zeh. Analyse de couches minces. Rendement d'excitation. Journal de Physique IV Proceedings, 1996, 06 (C4), pp.C4-659-C4-665. 10.1051/jp4:1996463 . jpa-00254346

HAL Id: jpa-00254346

<https://hal.science/jpa-00254346>

Submitted on 1 Jan 1996

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.

Analyse de couches minces. Rendement d'excitation

N. Broll, V. Dontenwill et E. Zeh

FORTEX, ENSAIS, 24 boulevard de la Victoire, 67084 Strasbourg, France

Résumé: L'analyse d'échantillons liquides déposés sur une feuille mince de polypropylène est effectuée en utilisant deux méthodes d'excitation différentes, l'une quasi-monochromatique, obtenue avec un spectromètre à dispersion en énergie et une cible secondaire, l'autre polychromatique en employant un spectromètre à dispersion en longueur d'onde.

Les résultats expérimentaux et théoriques sont comparés pour sept éléments (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) chacun d'eux étant à une concentration de 100 ppm dans un échantillon liquide en employant une excitation $Zn K\alpha + Zn K\beta$, d'une part et une excitation correspondant à celle d'un tube de Rh à fenêtre frontale (raies K et L + spectre de freinage), d'autre part.

Abstract: Liquids samples deposited on a polypropylene thin film are analysed by two different excitation methods, one, quasi-monochromatic obtained with energy dispersive spectrometer and a secondary target and the other, polychromatic, using a wavelength dispersive spectrometer.

The experimental and theoretical results are compared for 7 elements (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co and Ni) at 100 ppm in a liquid sample. We have used a $Zn K\alpha + Zn K\beta$ excitation and an end window Rh X-Ray tube (K, L and continuous spectrum).

1. INTRODUCTION

L'analyse quantitative par fluorescence X d'un échantillon mince est simplifiée grâce à l'absence d'effets interéléments. Par conséquent, l'intensité de fluorescence est proportionnelle à la concentration, mais la sensibilité de l'analyse est fortement réduite par rapport à celle d'un échantillon épais. L'analyse d'un échantillon multiélémentaire permet ainsi de comparer les courbes théoriques et expérimentales du rendement d'excitation, aussi bien pour une excitation quasi-monochromatique que polychromatique.

2. THEORIE

2.1. Excitation monochromatique

L'intensité de fluorescence [1] d'un élément i pour un échantillon mince est donnée par la relation suivante, dans le cas d'une excitation monochromatique de longueur d'onde λ (ou d'énergie E) :

$$I_i = q E_i q h C_i \mu_{i,\lambda} I_\lambda / \sin \varphi$$

où I_λ est l'intensité du rayonnement incident de longueur d'onde λ , φ est l'angle d'incidence de ce dernier par rapport à la surface de l'échantillon analysé, ρ et h sont respectivement la densité et l'épaisseur de l'échantillon, C_i est la concentration de l'élément fluorescent, $\mu_{i,\lambda}$ est le coefficient d'absorption massique de l'élément i pour la longueur d'onde λ . La constante q dépend de l'appareillage et entre autre de l'efficacité de la détection [2], laquelle est de 100% dans le domaine d'énergie 4,5 à 7,5 keV étudié et pour un détecteur semi-conducteur (Si-Li). Les valeurs [3] des facteurs d'excitation E_i concernant les radiations $K\alpha$ des éléments titane au nickel sont reportées dans le tableau 1.

Eléments	$E_i(K\alpha)$
Ti	0,1704
V	0,2000
Cr	0,2222
Mn	0,2488
Fe	0,2743
Co	0,2985
Ni	0,3269

Tableau 1:

Facteurs d'excitation
Excitation factors

Dans ces conditions il est possible de tracer pour différents rayonnements incidents, monochromatiques ou quasi-monochromatiques, les courbes théoriques du rendement d'excitation, c'est à dire l'intensité de fluorescence pour une concentration constante ou une masse constante de l'élément fluorescent par unité de surface $m_i = \rho h C_i$, en fonction du numéro atomique Z .

La figure 1 reporte par exemple, cette courbe pour une excitation quasi-monochromatique composée des radiations $K\alpha$ et $K\beta$ du zinc de la cible secondaire choisie et pour les 7 éléments suivants: Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni.

Figure 1: Rendement d'excitation
- rayonnement quasi-monochromatique
Zn $K\alpha$ + Zn $K\beta$
Excitation efficiency- quasi-monochromatic
X-Ray: Zn $K\alpha$ + Zn $K\beta$

2.2. Excitation polychromatique

Pour une excitation polychromatique, il est nécessaire de tenir compte de la distribution spectrale $I_\lambda d\lambda$ du tube à rayons X utilisé. La relation de l'intensité de fluorescence pour un échantillon mince s'écrit alors:

$$I = (q E_i q h C_i / \sin\varphi) \int_{\lambda_0}^{\lambda_{abs,i}} \mu_{i,\lambda} I_\lambda d\lambda$$

où λ_0 et $\lambda_{abs,i}$ correspondent respectivement aux longueurs d'onde du minimum du rayonnement de freinage et de la discontinuité d'absorption de l'élément fluorescent. Dans le cas d'un spectromètre à dispersion en longueur d'onde, le facteur q dépend non seulement du rendement quantique des détecteurs à scintillation ou à flux gazeux, mais également de la réflectivité du cristal analyseur. Pour le domaine en énergie compris entre 4,5 et 7,5 keV, l'efficacité de détection [2] est constante en associant les deux détecteurs à scintillation et à flux gazeux, la variation relative étant inférieure à 5%. Quant à la réflectivité du cristal analyseur LiF 200, les travaux publiés [4] montrent aussi une variation inférieure à 5% pour le domaine en énergie étudié. On peut donc considérer le facteur q comme une constante, avec les conditions opératoires que nous avons utilisées. La figure 2 reporte le rendement d'excitation calculé pour les éléments Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co et Ni et avec une excitation polychromatique [5] correspondant à la distribution spectrale d'un tube à rayons X à anode de rhodium, fenêtre de béryllium de 125 μm d'épaisseur et alimenté sous une tension de 50 kV.

Figure 2: Rendement d'excitation - tube Rh
Excitation efficiency - Rh X-ray tube

3. CONDITIONS EXPERIMENTALES

3.1. Echantillons

L'échantillon permettant de mesurer les rendements d'excitation est l'étalon liquide multiélémentaire QC 19 distribué par SPEX. Il contient à une concentration de 100 ppm chacun, les 19 éléments suivants: béryllium, magnésium, calcium, cuivre, zinc, arsenic, sélénium, molybdène, cadmium, antimoine, thallium, plomb et les éléments analysés, titane, vanadium, chrome, manganèse, fer, cobalt et nickel.

On dépose à l'aide d'une micropipette 100 μl d'échantillon liquide sur une feuille très mince de polypropylène de 4 μm d'épaisseur.

3.2. Spectromètre à dispersion en énergie

L'étude avec une excitation monochromatique est réalisée à l'aide d'un spectromètre à dispersion en énergie. Parmi les techniques de monochromatisation possibles [6], nous avons choisi celle à cible secondaire au lieu de celle à filtre régénéré ou avec cristal monochromateur. Dans ce cas, l'excitation est quasi-monochromatique avec des rayonnements correspondants aux radiations $K\alpha$ et $K\beta$ de la cible secondaire.

Le tube à rayons X est à fenêtre latérale en béryllium de 500 μm d'épaisseur et à anode de rhodium. Un passeur à 6 positions permet de sélectionner les 6 cibles secondaires suivantes: Al, Ti, Zn, Mo, Mo + filtre, Te. La cible de Zn est optimisée pour l'excitation des éléments dont les énergies des radiations émises sont situées entre 4,5 et 7,5 keV. L'ensemble du spectromètre: tube à rayons X, cibles secondaires, échantillon et détecteur, est disposé en polarisation croisée, permettant ainsi de diminuer le fond spectral résultant de la diffusion par l'échantillon. Comme le détecteur semi-conducteur Si-Li n'est pas saturé par le taux de comptage lors de l'analyse d'échantillons minces, nous préconisons les conditions opératoires rassemblées dans le tableau 2.

Tube à rayons X	: Rh
Tension tube	: 50 kV
Intensité tube	: 40 mA
Puissance tube	: 2 kW
Cible secondaire	: Zn
Détecteur	: Si-Li
Fonctionnement	: Vide
Temps de mesure	: 1000s

Tableau 2:

- Conditions opératoires utilisées avec le spectromètre à dispersion en énergie
- Experimental conditions for the energy dispersive spectrometer

Le fond spectral et surtout les radiations de fluorescence gênantes pouvant provenir du porte-échantillon et du passeur d'échantillons sont fortement diminués grâce à un "piège" en forme de cuvette qui est composé de matériaux superposés absorbant complètement les rayonnements émis.

3.3. Spectromètre à dispersion en longueur d'onde

L'étude en excitation polychromatique est effectuée avec le spectromètre SIEMENS SRS 303 équipé d'un tube à rayons X à anode de rhodium et à fenêtre frontale en béryllium de 125 μm d'épaisseur. Le spectromètre comporte 6 cristaux analyseurs: LiF 220, LiF 200, Ge, PET, miroirs multicouches ($2d=5,5$ nm et 16 nm), ainsi que 2 fentes de Soller de $0,15^\circ$ et $0,4^\circ$ de divergence et 2 détecteurs à scintillation (SC) et à flux gazeux (FG). Les conditions opératoires utilisées pour la mesure des intensités des radiations caractéristiques des 7 éléments du Ti au Ni sont résumées dans le tableau 3.

Tube à rayons X	: Rh
Tension tube	: 50 kV
Intensité tube	: 50 mA
Puissance tube	: 2,5 kW
Fente de Soller	: $0,15^\circ$
Cristal analyseur	: LiF 200
Détecteurs	: SC + FG
Fonctionnement	: Vide
Mode de mesure	: Balayage
Temps de mesure	: 3s/pas de $0,04^\circ$

Tableau 3:

- Conditions opératoires utilisées avec le spectromètre à dispersion en longueur d'onde
- Experimental conditions for the wavelength dispersive spectrometer

Pour diminuer le fond spectral et la fluorescence gênante due au porte-échantillon, un "piège" en Ag pur et en forme de cuvette est placé à l'arrière de l'échantillon, les raies de fluorescence de l'argent ne se superposant pas aux raies étudiées.

4. MESURES EXPERIMENTALES

4.1. Excitation monochromatique

La figure 3 représente le spectre de l'échantillon QC 19 enregistré avec le spectromètre à dispersion en énergie et une cible secondaire de Zn (voir les conditions opératoires consignées dans le tableau 2).

Figure 3: Spectre d'un échantillon multiélémentaire (QC 19)- excitation Zn Kα + Zn Kβ
Multi-element sample (QC 19) spectrum - Zn Kα + Zn Kβ excitation

La faible résolution spectrale exige de décomposer les superpositions de raies Kα et Kβ. Malgré les difficultés à déterminer la contribution exacte du fond spectral, il a été possible de calculer les limites de détection correspondant à un temps de mesure de 1000 secondes, en fonction des éléments comme le montre la figure 4.

Figure 4: Limites de détection pour l'échantillon multiélémentaire (QC 19) - excitation Zn Kα + Zn Kβ
Detection limits for the multi-element sample (QC 19)- Zn Kα + Zn Kβ excitation

Remarquons que la limite de détection déterminée en analysant un échantillon monoélémentaire est bien plus basse, car elle n'est pas tributaire de ces superpositions de raies et le fond spectral de faible intensité est alors correctement mesuré. Un avantage de ce type de spectromètre opérant à puissance élevée est d'atteindre des limites de détection très basses, grâce à la non saturation du détecteur.

La sensibilité ou intensité mesurée est reportée après ajustement avec la courbe théorique sur la figure 1, confirmant la validité des calculs.

4.2 Excitation polychromatique

Le spectre de l'échantillon QC 19 obtenu avec le spectromètre à dispersion en longueur d'onde (voir les conditions opératoires reportées dans le tableau 3), est représenté sur la figure 5.

Figure 5: Spectre de l'échantillon multiélémentaire (QC 19) - excitation: tube de Rh
Multi-element sample (QC 19) spectrum - Rh X-ray tube excitation

Les raies spectrales sont mieux résolues, ce qui permet de déterminer parfaitement les limites de détection. La figure 6 reporte ces limites de détection pour un temps de mesure de 100 secondes par élément. Celles-ci peuvent être améliorées en déposant plusieurs microgouttes (surface d'une microgoutte: environ 2 mm²) sur la feuille de polypropylène; la surface irradiée de l'échantillon étant de 8 cm².

Les sensibilités des éléments, reportées sur la figure 2, confirment également l'allure théorique de la courbe du rendement d'excitation.

Figure 6: Limites de détection pour l'échantillon multiélémentaire (QC 19) - excitation: tube de Rh
Detection limits for the multi-element sample (QC 19) - Rh X-ray tube excitation

5. CONCLUSION

Le rendement d'excitation a été vérifié expérimentalement à l'aide d'un échantillon standard multiélémentaire déposé sous forme d'une couche mince sur une feuille de polypropylène. Les variations des courbes de sensibilité obtenues expérimentalement correspondent bien à celle calculées à l'aide des équations fondamentales des intensités de fluorescence, confirmant ainsi la possibilité de construire des courbes de calibration à partir d'un étalon unique, ne comportant qu'un seul élément.

Dans ce travail, nous avons principalement présenté les résultats concernant le domaine des éléments compris entre le titane et le nickel. En fait, cette étude a été complétée par l'analyse d'un deuxième échantillon multiélémentaire composé de 30 éléments à 10 ppm. Les autres éléments présents dans ces 2 échantillons ont aussi été analysés pour différentes excitations monochromatiques: Ti, Mo, Te et avec différents cristaux analyseurs dans le cas de l'excitation polychromatique: LiF 220, PET, Ge, miroir multicouche ($2d = 5,5$ nm).

Les résultats montrent l'efficacité d'analyse du spectromètre à dispersion en énergie opérant à puissance élevée dans le cas d'échantillons déposés en couches minces.

Références

[1] R.TERTIAN et F.CLAISSE, Principles of Quantitative X-Ray Fluorescence Analysis. Heyden, London (1982).

[2] E.P.BERTIN, Principles and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis, Plenum, New-York (1975).

[3] N.BROLL, Thèse de Doctorat d'Etat, Strasbourg (1985).

[4] L.S.BIRKS, X-Ray Spectrochemical Analysis, Interscience Publishers, New-York (1969).

[5] R.TERTIAN et N.BROLL, X-Ray Spectrom.13, 134 (1987).

[6] N.BROLL, Analusis 15, 325 (1987).