CHAPITRE IV

- DETERMINATION THEORIQUE DES MASSES EQUIVALENTES COUCHES MINCES

I - PRESENTATION DU MODELE

Afin de s'affranchir de l'utilisation d'étalons filtres, nous avons développé un modèle théorique permettant de prédéterminer les masses équivalentes couches minces pour différents éléments d'un EM donné.

Fondé sur la relation (31) redéfinie ci-dessous, ce modèle doit prendre en compte la contribution de la distribution spectrale, c'est à dire l'intégration entre λ_0 (longueur d'onde des photons les plus énergétiques de la distribution spectrale excitatrice) et λ_{abs} la longueur d'onde de la discontinuité d'absorption.

$$Mi\ (MECM) = \rho.h.C_i = C_i^M . \sin \varphi_1 \frac{\int_{\lambda_0}^{\lambda_{abs}} \frac{\mu_{i,\lambda}.I_\lambda.d\lambda}{\mu_{s,\lambda} + G\mu_{s,\lambda i}}}{\int_{\lambda_0}^{\lambda_{abs}} \mu_{i,\lambda}.I_\lambda.d\lambda}$$

Au vu de l'équation, plusieurs paramètres sont à définir :

- φ_1 et φ_2 ont respectivement pour valeur 63° et 45° pour le spectromètre Siemens-SRS 303.
- C_i^M est la concentration de l'élément i dans la préparation.
- $\mu_{i,\lambda}$ et $\mu_{s,\lambda}$ sont les coefficients d'absorption massique respectivement de l'élément i et de l'échantillon massif pour chaque longueur d'onde λ de la distribution spectrale.
- $\mu_{s,\lambda i}$ est le coefficient d'absorption massique du massif pour la longueur d'onde de la radiation mesurée λi. Ce facteur peut être déterminé à l'aide des tables de Thin et Leroux (60). Nous avons eu recours au logiciel de calcul spécifique des rayons X, ProFX (52),

qui permet de calculer très aisément ces valeurs pour différentes matrices complexes et à toute longueur d'onde.

- I_λ : intensité de chaque longueur d'onde excitatrice contribuant à l'excitation de la couche électronique considérée. Le calcul de ces intensités a été établi dans le chapitre précédent, d'une part pour le Bremsstrahlung puis pour les radiations caractéristiques de l'anode du tube.

- Mi est la masse équivalente filtre de l'élément fluorescent i par unité de surface (cm^2). Afin d'avoir cette masse correspondant à la totalité d'un filtre, Mi doit être corrigée d'un facteur prenant en compte la surface effectivement analysée. Cette dernière est fonction du diamètre du diaphragme de la cassette porte-échantillon qui est dans notre cas de 34 mm, soit une surface de $9cm^2$. Elle devra être corrigée de l'effet d'hétérogénéité spatiale de la distribution de l'intensité spectrale.

La procédure de calcul de cette simulation constitue en fait une extension du logiciel ProFX. Le langage de programmation utilisé est le turbo Pascal permettant d'effectuer rapidement l'intégration entre λ_0 et λ_{abs}.

Dans l'exemple d'une perle de Fluore-X à 1% du géostandard BEN, nous avons noté tableau (33) ci-dessous les valeurs des différents facteurs à introduire dans la procédure de calcul des MECM (tous les éléments sont dosés en raie K_α).

Elément	λ_{abs} (nm)	Ci (%) *	$\mu_{s,\lambda i}$ (g/cm²)
Fe	0,17	9,20	15,75
Mn	0,19	0,16	20,20
Ti	0,25	1,60	45,32
Ca	0,31	9,99	81,89
K	0,34	1,12	113,5
P	0,58	0,47	480,8
Si	0,67	18,30	713,7
Al	0,79	5,46	1098,9
Mg	0,95	8,12	1752,2

Tableau 33: Valeurs des différents facteurs intervenant dans la procédure de calcul des MECM. (Massif BEN)
(* : concentration dans le géostandard)

II RESULTATS

Nous avons appliqué cette simulation théorique pour déterminer les masses équivalentes filtres de différents éléments dans la perle à 1% du basalte BEN. Les résultats obtenus par le modèle sont présentés dans le tableau 34 auquel sont ajoutées pour comparaison les masses obtenues avec les étalons filtres ; les valeurs sont exprimées en microgrammes équivalents filtres. Nous avons également calculé pour chaque élément, le rapport entre la valeur mesurée et celle calculée par la modélisation.

Elément	MECM Théorique	MECM Expér.	Expér./Théo.
Fe	**484,1**	173,93 (± 3,7)	**0,36**
Mn	**8,46**	2,47 (± 0,2)	**0,34**
Ti	**45,04**	12,92 (± 0,4)	**0,28**
Ca	**182.29**	43,99 (± 1,2)	**0,24**
K	**15,46**	3,51 (± 0,13)	**0,23**
P	**3,32**	0,57 (± 0,06)	**0,17**
Si	**90,61**	14,04 (± 0,2)	**0,155**
Al	**20,70**	3,00 (± 0,06)	**0,145**
Mg	**23,62**	3,26 (± 0,09)	**0,14**

Tableau 34 : MECM calculées comparativement à celles mesurées.

Nous remarquons dans un premier temps que les MECM déterminées par le modèle de calcul, sont différentes de celles déterminées par les étalons filtres et systématiquement supérieures. De plus ce rapport entre la théorie et l'expérience, diffère selon l'élément et augmente avec le numéro atomique de l'élément considéré. Le graphe (figure (46)) représente la relation entre ce rapport et le numéro atomique de l'élément.

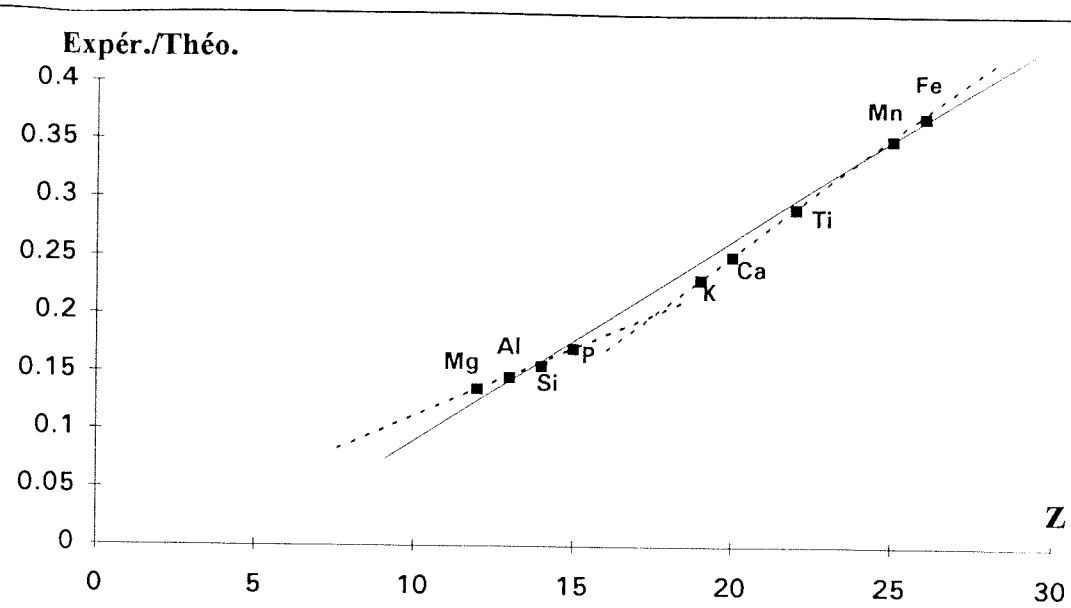

Figure 46 : Rapport entre la théorie et l'expérimentation en fonction de l'élément.

Le rapport exprimé graphiquement en fonction du numéro atomique des éléments considérés (cf. figure 46) fait apparaître une variation linéaire (éventuellement sectorisable en fonction de Z comme l'illustrent les droites tracées en pointillé).

Dans l'état actuel de la modélisation, il n'a pas été possible de trouver l'explication à ce phénomène qui manifestement n'est pas aléatoire. Nous nous sommes alors posé la question de la validité du développement qui a été fait et demandé, s'il était cependant possible de prédéterminer des valeurs équivalentes filtres dans d'autres préparations ou échantillons massifs.

Pour ce faire, nous avons alors appliqué cette simulation "empiriquement corrigée" au calcul des différentes MECM dans plusieurs autres EM : ces derniers sont des perles dopées à 1%, d'un géostandard de composition élémentaire variée : un granite (GSN), une bauxite (BXN), une syénite (STM) et une rhyolite (RGM).

Les résultats du calcul des MECM sont représentés graphiquement dans les figures 47, 48, 49 et 50 en fonction de celles obtenues par un étalonnage filtres. La droite représente pour chaque graphique celle de pente 1 sur laquelle tous les points devraient s'aligner si les valeurs

théoriques étaient rigoureusement les mêmes que celles déterminées expérimentalement. Notons que les valeurs de toutes les MECM pour chaque EM sont répertoriées dans les tableaux en Annexe 2 (39, 40, 41, 42 et 43).

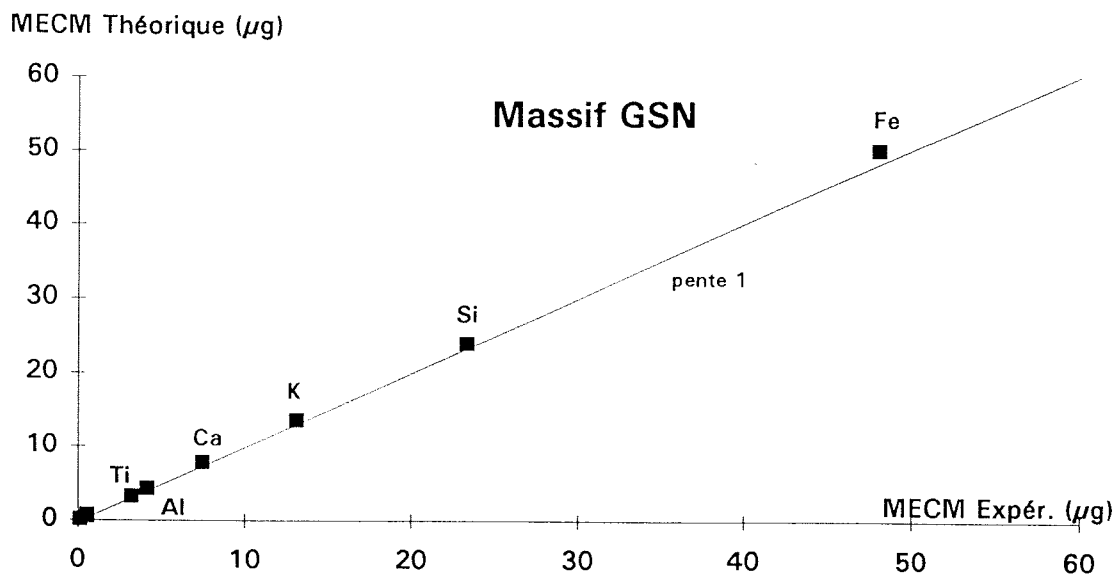

Figure 47: MECM théoriques pour une perle à 1% de GSN en fonction des valeurs expérimentales.

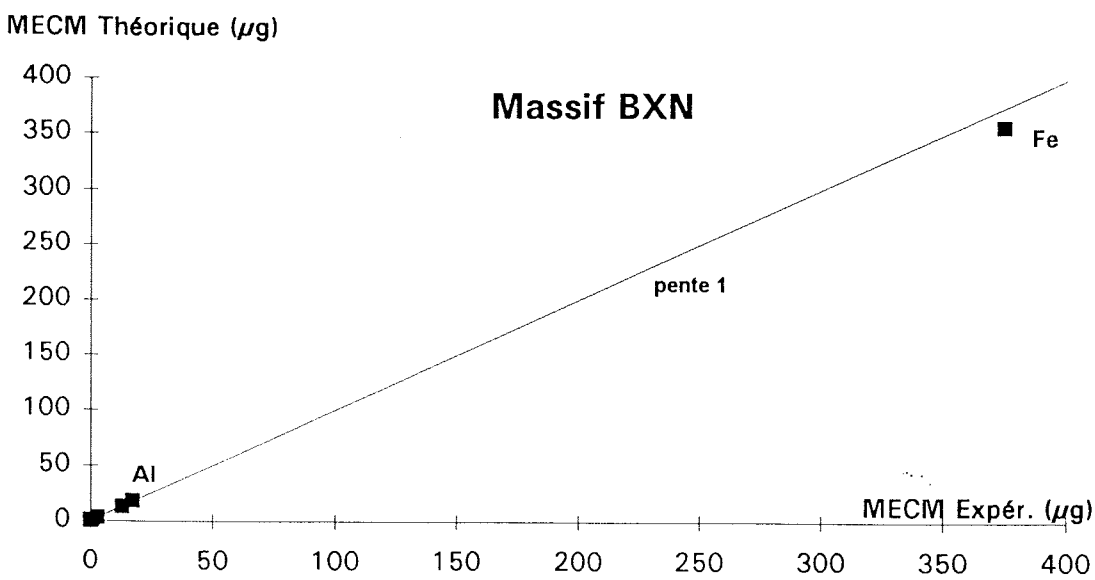

Figure 48 : MECM théoriques pour une perle à 1% de BXN en fonction des valeurs expérimentales.

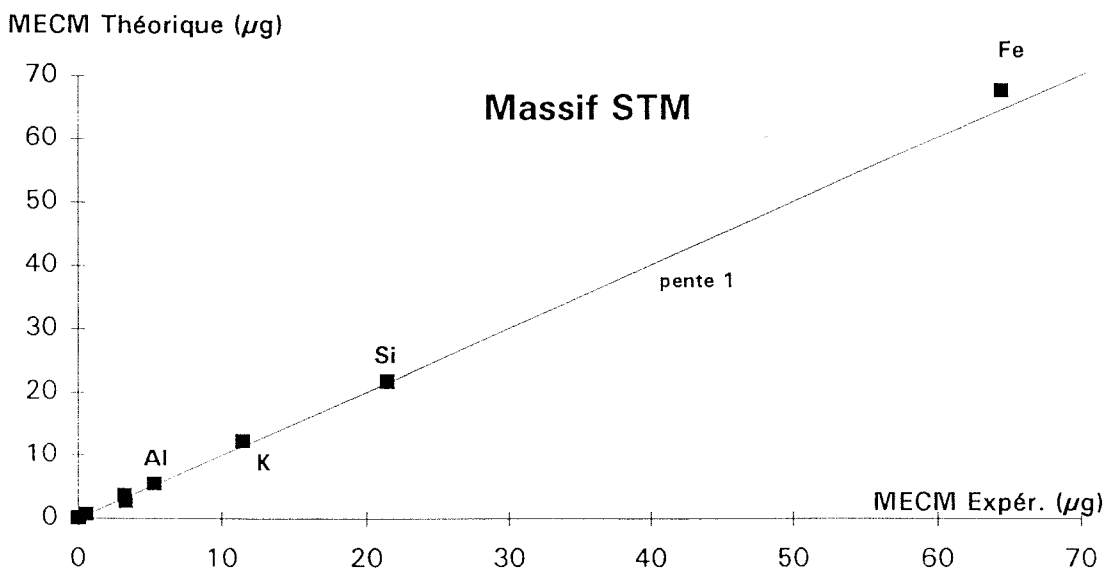

Figure 49 : MECM théoriques pourune perle à 1% de STM en fonction des valeurs expérimentales.

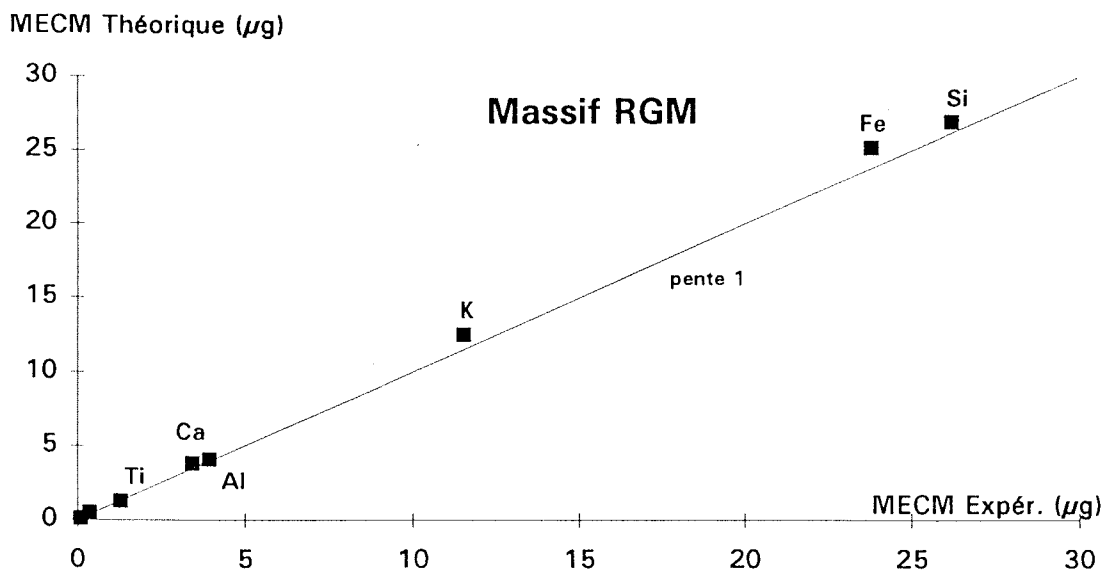

Figure 50 : MECM théoriques pour une perle à 1% de RGM en fonction des valeurs expérimentales.

Pour les quatre préparations qui ont permis d'illustrer cette application "massif-couche mince", nous constatons une corrélation très satisfaisante entre les valeurs déterminées par un

étalonnage filtres et celles calculées, et ceci quelle que soit la concentration de l'élément dans le EM. Pour des concentrations de l'ordre de quelques dizaines de ppm dans la préparation, les écarts n'excèdent pas 5%. Cependant, il peut y avoir des écarts importants pour certains éléments en très faibles concentrations dans les EM, c'est par exemple le cas pour le calcium à 13 ppm dans la perle à 1% RGM (80% d'écart) ou le potassium à 4,9 ppm dans la perle à 1% BXN (35% d'écart). Pour le phosphore et le manganèse qui sont déjà en très faibles concentrations dans les différents géostandards, les erreurs sont systématiquement importantes mais les résultats calculés pour ces éléments sont cohérent avec les MECM mesurées (voir Annexe 2).

III - ET LA SPECTROMETRIE DISPERSIVE EN ENERGIE ?

Jusqu'ici, nous nous sommes focalisés sur le dosage des couches minces par des étalons massifs en utilisant des spectromètres de fluorescence X dispersifs en longueur d'onde. Les faibles teneurs recherchées en analyse des aérosols déposés en couches minces et la fiabilité des mesures nécessitaient une technique très performante et donc un appareillage adapté aux besoins de l'analyse considérée. La spectrométrie dispersive en longueur d'onde ne présentait à l'époque pratiquement que des avantages par rapport à celle dispersive en énergie :

- les puissances délivrées au tube sont telles que l'on peut atteindre des seuils de détection très faibles pour de faibles temps d'analyse ;
- l'utilisation de cristaux permet d'obtenir de très bonnes résolutions spectrales, ...

Cependant, la spectrométrie dispersive en énergie connaît depuis quelques années un essor important dans les pays européens qui historiquement avaient majoritairement privilégié la spectrométrie dispersive en longueur d'onde. Les progrès dans le domaine de l'électronique et l'amélioration des détecteurs (aussi bien au niveau des performances que de la fiabilité) ont permis d'avoir aujourd'hui des appareils dispersifs en énergie concurrentiels par rapport aux spectromètres dispersifs en longueur d'onde.

Equipés depuis peu d'un tel spectromètre nous nous sommes intéressés à vérifier que le protocole mis en place sur le dispositif dispersif en longueur d'onde pouvait également s'appliquer à un spectromètre dispersif en énergie.

III-1 ETALONNAGE FILTRE

Les faibles diamètres des collimateurs des appareils dispersifs en énergie imposent, soit une très petite surface d'échantillonnage de manière à ce que la surface totale de l'échantillon soit entièrement analysée, soit d'appliquer un facteur correctif de surface si l'échantillon se présente en surface infinie.

Les étalons filtres que nous avons utilisés pour l'étalonnage sont fabriqués selon le même principe proposé par Elichegaray (17) et qui est exposé dans le premier chapitre. Cependant, compte tenu de la faible surface analysée sur ce type de spectromètre (collimateur de 4 mm), nous avons déposé sur nos étalons filtres une seule goutte centrale de petit diamètre. L'exemple de l'analyse du calcium et du fer, (tableaux 35, 36), illustre la qualité de l'étalonnage auquel on peut s'attendre lors de l'analyse en couche mince en utilisant un tel appareil. Nous n'avons pas pu appliquer cette étude à des éléments légers dans la mesure où le spectromètre utilisé n'est pas équipé d'un détecteur adapté à ces éléments ou du moins ne permet pas une analyse précise de ces derniers en très faibles teneurs.

Tableau 35 : Etalonnage du dosage du fer sur filtre Nuclépore. * deux préparations identiques, séparées par le signe "/". (SFX dispersive en énergie)

	Intensité Kcoups	Concentration théorique (µg)	Concentration recalculée (µg)
Filtre stand*	0,9/1,05	0	-0,02/-0,02
Filtre stand*	4,8/4,9	0,55/0,55	0,55/0,57
Filtre stand*	8,25/8,05	1,06/1,06	1,07/1,04

Pente : 1339194 coups.μg^{-1} (σ_{pente} : 18986 coups/µg) ; ordonnée à l'origine : 220058 coups.($\sigma_{ord.or.}$: 14340 coups) ;masse limite détectable (3 sigma) : 0,001 µg/filtre ; temps de comptage : 200 s ; tube rhodium 16 kV-100 µA.

Tableau 36 : Etalonnage du dosage du calcium sur filtre Nuclépore. * deux préparations identiques, séparées par le signe "/". (SFX dispersive en énergie)

	Intensité Kcoups	Concentration théorique (µg)	Concentration recalculée (µg)
Filtre stand*	1,86/1,91	0	-0,004/0
Filtre stand*	4,61/4,61	0,26/0,26	0,261/0,263
Filtre stand*	7,88/7,41	0,55/0,55	0,57/0,53

Pente : 2077154 coups.μg^{-1} (σ_{pente} : 43505 coups/µg) ; ordonnée à l'origine : 379162 coups. ($\sigma_{ord.or.}$: 16739 coups) ;masse limite détectable (3 sigma) : 0,001 µg/filtre; temps de comptage : 200 s ; tube rhodium 16 kV-100 µA.

III-2 DETERMINATION DES MASSES EQUIVALENTES FILTRES

III-2-a Par un étalonnage filtre

Les mesures ont été effectuées sur les perles de Fluore-X dopées à 1% d'un géostandard, (les mêmes qui ont illustré les résultats précédemment obtenus avec le spectromètre dispersif en longueur d'onde), soit : BEN, STM, RGM et GSN. L'étude est illustrée avec les exemples du fer et du calcium. Les résultats sont représentés tableaux 37 et 38 ci-dessous.

Massifs	**BEN**	**GSN**	**RGM**	**STM**
MECM (µg)	6,97 ± 0,36	2,11 ± 0,19	0,87 ± 0,13	3,10 ± 0,22

Tableau 37 : MECM en fer déterminées dans différents massifs par un spectromètre dispersif en énergie

Massifs	**BEN**	**GSN**	**RGM**	**STM**
MECM (µg)	2,09 ± 0,05	0,40 ± 0,03	0,19 ± 0,03	0,18 ± 0,03

Tableau 38 : MECM en calcium déterminées dans différents massifs par un spectromètre dispersif en énergie

III-2-b Procédure de calcul

Nous avons appliqué la simulation théorique à la détermination des MECM, en fer et en calcium pour les quatres échantillons massifs qui ont illustré l'étude expérimentale. Cependant nous n'avons pas tenu compte ici du facteur correctif que nous avions dû intégrer dans notre modèle lors de la détermination des MECM en spectrométrie dispersive en longueur d'onde. Pour ce type de spectromètre, nous avons intégré une surface analysée de 0,12 cm^2 (collimateur 4mm) en faisant l'hypothèse que toute la surface du dépôt est analysée. Les résultats du calcul des MECM sont représentés graphiquement figures 51 et 52 en fonction de celles obtenues par un étalonnage filtres.

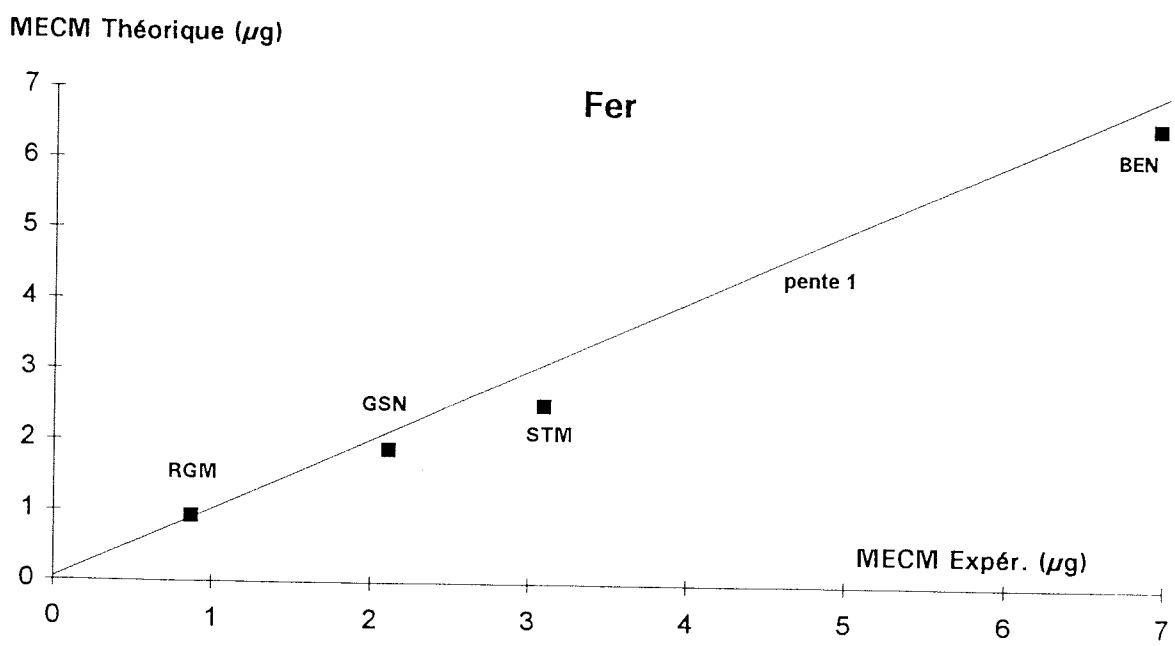

Figure 51 : MECM théoriques pour Fe en fonction des valeurs expérimentales.

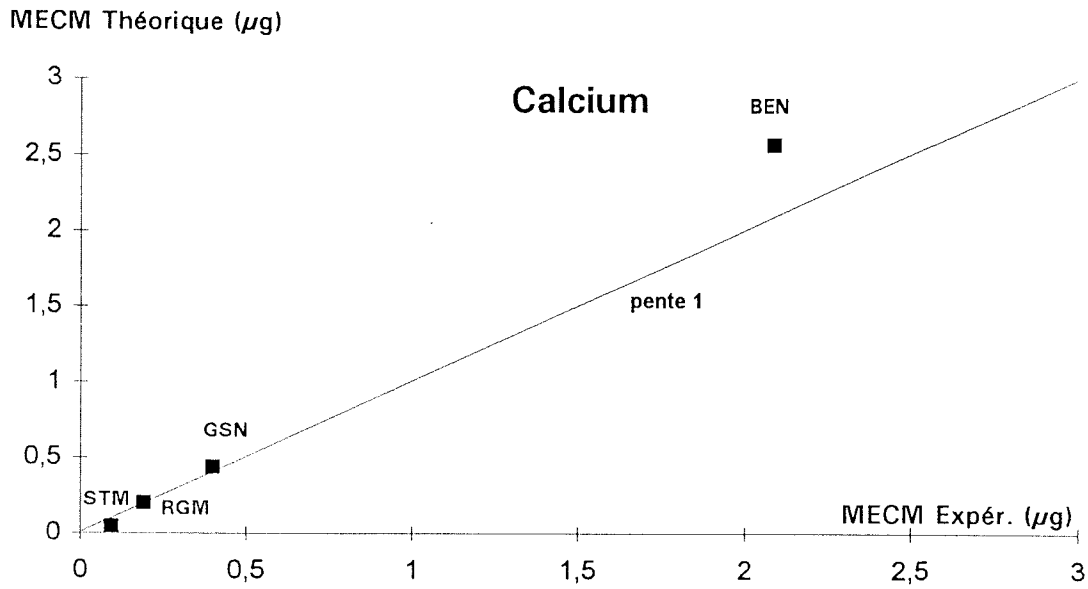

Figure 52 : MECM théoriques pour Ca en fonction des valeurs expérimentales.

Nous pouvons constater, quelle que soit la concentration de l'élément dans l'échantillon massif, une corrélation significative entre les valeurs déterminées par un étalonnage filtres et celles calculées par le modèle, mais moins parfaite comparativement à celle obtenues en spectrométrie dispersive en longueur d'onde. Ces écarts plus importants peuvent être liés entre autres :

- à un traitement du signal plus délicat (résolution, séparation, intégration du signal),
- au diamètre du collimateur de 4 mm (à comparer à celui de la perle de 42 mm), ce qui implique qu'un éventuel problème d'hétérogénéité dans les préparations ne peut être pris en compte, d'autant plus que l'on ne peut appliquer une rotation de l'échantillon sur lui même, contrairement au cas du spectromètre dispersif en longueur d'onde.
- à la taille de la goutte étalon limite qui peut être supérieure à la surface analysée (diamètre supérieur à 4 mm).

La même étude sur ce type de spectromètre serait donc utile avec une mise en oeuvre contrôlée plus fiable et exacte.

Cependant, les résultats obtenus sont très encourageants en ce qui concerne l'analyse quantitative en couche mince à l'aide d'échantillons massifs par spectrométrie de fluorescence X à dispersion en énergie.

IV ENTRETIEN DES MASSIFS EQUIVALENTS FILTRES

L'utilisation en routine, pendant une période de deux années, de perles équivalentes filtres de recalibration par les différentes équipes du laboratoire, a permis de constater de légères fluctuations de valeurs équivalentes couche mince. Ces variations peuvent parfois être supérieures à 10% pour certains éléments. Ainsi par exemple, en quelques mois de temps, la MECM en aluminium est passée de 3,00 µg à 2,48 µg (15% de variation). De même, la masse en fer a varié de 174 µg à 180,5 µg (soit 4%). Même si elles ne sont pas très importantes, on doit se préoccuper des causes de ces variations de teneurs, faussant des analyses de longues séries d'échantillons comme nous le faisons au laboratoire.

Nous avons déjà remarqué un tel phénomène en ce qui concerne le sodium mais il n'est cependant pas généralisable pour les autres éléments. En fait, bien qu'ayant des structures peu fragiles, les EM peuvent subir plusieurs effets au cours de leur manipulation : des contaminations, des rayures sur la surface analysée,... Tous ces effets induisent inéluctablement des écarts de mesures d'intensité. En fait, on peut penser que les MECM n'ont pas évolué mais ce sont les différentes contaminations ou irrégularités de la surface qui peuvent provoquer des modifications au niveau des résultats.

Ce constat nous oblige à insister sur le fait que la manipulation des perles utilisées en tant qu'équivalents filtres doit être effectuée avec soin et précaution. Il ne faut pas oublier que ce sont des pseudo-étalons de très faibles teneurs (quelques ppm élémentaires correspondant à quelques µg équivalents filtres) et l'utilisateur doit les considérer en tant que tels.

Outre toutes les précautions à apporter lors de leur manipulation, les massifs doivent être conservés et stockés dans des conditions particulièrement drastiques. Deux critères de protection doivent impérativement être pris en considération :

- protection de la surface analysée (par exemple avec un matériau chimiquement ultra propre),
- conservation des échantillons massifs comme les perles au borax à l'abri de l'humidité (dans un dessicateur).

A chaque utilisation il est conseillé de nettoyer soigneusement la surface analysée avec un chiffon propre imbibé d'alcool.

Si toutes ces précautions sont rigoureusement suivies, les échantillons massifs équivalents filtres ne pourront alors donner que des satisfactions et être utilisés pendant de nombreuses années.