

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

**DÉTERMINATION EXPÉRIMENTALE DE LA SECTION EFFICACE
D'IONISATION DU MANGANÈSE, DU FER, DU NICKEL, DU CUIVRE ET DU
ZINC DE 50 À 300KV**

JEAN-FRANÇOIS DUBEAU

DÉPARTEMENT DE MÉTALLURGIE

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

**MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES
(GÉNIE MÉTALLURGIQUE)**

FÉVRIER 2004



National Library
of Canada

Bibliothèque nationale
du Canada

Acquisitions and
Bibliographic Services

Acquisitiions et
services bibliographiques

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file Votre référence

ISBN: 0-612-91938-2

Our file Notre référence

ISBN: 0-612-91938-2

The author has granted a non-exclusive licence allowing the National Library of Canada to reproduce, loan, distribute or sell copies of this thesis in microform, paper or electronic formats.

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque nationale du Canada de reproduire, prêter, distribuer ou vendre des copies de cette thèse sous la forme de microfiche/film, de reproduction sur papier ou sur format électronique.

The author retains ownership of the copyright in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur qui protège cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms may have been removed from this dissertation.

Conformément à la loi canadienne sur la protection de la vie privée, quelques formulaires secondaires ont été enlevés de ce manuscrit.

While these forms may be included in the document page count, their removal does not represent any loss of content from the dissertation.

Bien que ces formulaires aient inclus dans la pagination, il n'y aura aucun contenu manquant.

Canada

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé:

DÉTERMINATION EXPÉRIMENTALE DE LA SECTION EFFICACE
D'IONISATION DU MANGANÈSE, DU FER, DU NICKEL, DU CUIVRE ET DU
ZINC DE 50 À 300KV

présenté par: DUBEAU Jean-François

en vue de l'obtention du diplôme de: Maîtrise ès sciences appliquées

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de:

M. BAÏLON, Jean-Paul, D.Sc.A., président

M. L'ESPÉRANCE, Gilles, Ph.D., membre et directeur de recherche

M. TURENNE, Sylvain, Ph.D., membre

*À Camille, mon trésor,
pour m'avoir donné la motivation
de réaliser ces travaux.*

*À Yolanda, mon amour,
pour m'avoir donné Camille,
de merveilleux moments de bonheur
et le temps de réaliser ces travaux.*

REMERCIEMENTS

J'aimerais remercier le CRSNG pour leur indispensable soutien financier et pour avoir cru en mes travaux de recherche.

J'aimerais également témoigner ma gratitude à mon directeur de recherche, Gilles L'Espérance, pour ne s'être jamais découragé, pour avoir eu confiance en moi et en mes qualités de chercheur et pour ses conseils toujours très éclairés.

De sincères remerciements au personnel du (CM)² sans lequel je n'aurais pu exceller rapidement dans le monde de la microscopie et de la métallurgie.

Des remerciements à ma tante Hélène pour m'avoir encouragé à persévérer.

Enfin, j'aimerais remercier tout particulièrement Yolanda et Camille sans qui je n'aurais jamais eu le courage de conclure ces travaux.

RÉSUMÉ

Il existe à ce jour peu de données expérimentales sur la valeur de la section efficace d'ionisation des matériaux. Le présent travail présente les mesures de section efficace d'ionisation du manganèse, du fer, du nickel, du cuivre et du zinc pour l'interaction avec un faisceau d'électrons à des énergies de 50 à 300 keV.

Une méthode simple et efficace est proposée pour déterminer la section efficace d'ionisation. La méthode repose sur l'utilisation de certaines technologies clefs dont la microscopie électronique à transmission, la spectrométrie des rayons X, la spectrométrie par perte d'énergie des électrons et le faisceau ionique focalisé. Une emphase particulière est mise sur la détermination de l'efficacité de détection et de l'épaisseur des lames minces puisque ces deux facteurs jouent un rôle majeur dans la précision obtenue.

La comparaison des facteurs k_{AB} calculés à l'aide de la section efficace expérimentale et de facteurs k_{AB} expérimentaux révèle un bon accord dans le cas du manganèse, du cuivre et du zinc. Quant au fer et au nickel, des hypothèses sont formulées pour expliquer l'écart entre les résultats étonnants obtenus et les résultats attendus.

ABSTRACT

To date, very few data exist about ionization cross-section of materials. This work is revealing the results of ionization cross-section measurements for manganese, iron, nickel, copper, and zinc by electron impact for energies ranging from 50 to 300 keV.

A simple and efficient method of determining ionization cross-section is described. The method relies on key technologies such as transmission electron microscopy, X-ray spectrometry, electron energy-loss spectrometry and focused ion beam. Special emphasis is placed on assessing detector efficiency and thin foil thickness as those parameters are playing an major role in cross-section measurements accuracy.

Comparison of calculated k_{AB} factors and experimental k_{AB} factors reveals good agreement for manganese, copper, and zinc. As for iron and nickel, hypothesis are made to explain discrepancies between our data and existing data.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	v
RÉSUMÉ	vi
ABSTRACT	vii
TABLE DES MATIÈRES	viii
LISTE DES FIGURES.....	xiii
LISTE DES TABLEAUX.....	xvii
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS	xx
INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1 – ÉTAT DES CONNAISSANCES	4
1.1 Phénomène d'ionisation.....	4
1.1.1 Intensité caractéristique.....	7
1.1.2 Bremsstrahlung	7
1.1.3 Électrons secondaires rapides	9
1.2 Mesures de concentration.....	9
1.2.1 Mesure absolue de concentration	10
1.2.2 Mesure relative de concentration	11
1.3 Mesure de k_{AB}	13
1.3.1 Mesure de k_{AB} - Méthode avec étalons	14
1.3.2 Calcul de k_{AB} - Méthode sans étalons	17
1.3.2.1 Rendement de fluorescence ω	17

1.3.2.2	Facteur d'intensité relative α	19
1.3.2.3	Efficacité intrinsèque de détection ε	20
1.4	Élargissement du faisceau	24
1.5	Absorption et fluorescence.....	25
1.5.1	Absorption.....	26
1.5.1.1	Correction pour l'absorption	27
1.5.1.2	Masse volumique (densité)	29
1.5.1.3	Parcours des rayons X dans l'échantillon	29
1.5.2	Fluorescence.....	30
1.5.3	Critère de la lame mince	32
1.6	Section efficace d'ionisation des couches profondes.....	35
1.7	Choix des paramètres b_s et c_s	41
1.8	Détermination expérimentale de Q	45
CHAPITRE 2 – EFFICACITÉ DE DÉTECTION.....		50
2.1	Paramètres du détecteur	50
2.1.1	Facteur géométrique G_E	52
2.1.2	Efficacité intrinsèque du volume sensible du détecteur ε_a	54
2.1.2.1	Volume sensible du détecteur	55
2.1.2.2	Profondeur sensible du détecteur	55
2.1.2.3	Aire sensible du détecteur	57
2.1.3	Atténuation entre source et détecteur f_m	57

2.1.3.1 Épaisseur de la fenêtre	58
2.1.4 Couche d'Au	59
Mesure de l'épaisseur de la couche d'Au	59
2.1.5 Couche inactive du détecteur et efficacité de collection de charge	61
2.1.6 Pic d'échappement de la raie K du Si	63
2.1.7 Transmission à travers le collimateur	64
2.1.8 Calcul de l'efficacité de détection à l'aide des paramètres	65
2.2 Mesure absolue de l'efficacité de détection	66
2.2.1 Méthodes par radiation nucléaire	66
2.2.1.1 Étalonnage direct avec des détecteurs NaI(Tl).....	67
2.2.1.2 Utilisation de standards primaires de rayons gamma.....	68
2.2.1.3 La méthode de X/gamma	69
2.2.1.4 Méthodes de coïncidence	70
2.2.1.5 Méthode des compteurs proportionnels	71
2.2.1.6 Méthode multi-fils.....	72
2.2.1.7 Méthode de fluorescence d'éléments par des photons.....	72
2.2.1.8 Paramètres des sources.....	74
2.2.2 Mesure par radiation de synchrotron.....	75
2.3 Mesure relative de l'efficacité de détection par calcul théorique du bremsstrahlung.....	76
2.3.1 Approche semi-classique de Kramers-Wentzel	76
2.3.2 Calcul moderne de la section efficace différentielle	79

2.4 Mesure de l'efficacité de détection du détecteur Si(Li) du CM30.....	80
2.4.1 Mesure de l'efficacité de détection par sources radioactives.....	81
2.4.2 Mesure de la fraction d'angle solide de détection.....	85
2.4.3 Mesure relative de l'efficacité de détection par calcul théorique du bremsstrahlung	87
CHAPITRE 3 – MESURES D'ÉPAISSEUR	91
3.1 Techniques reposant sur les contrastes d'origine cristalline.....	91
3.1.1 La théorie dynamique des contrastes	92
Absorption.....	96
3.1.2 Franges d'égale épaisseur	97
3.1.3 Franges d'égale inclinaison.....	103
3.1.3 Méthode par défauts planaires	107
3.1.4 Méthode par faisceau convergent.....	109
3.2 Méthode par évaporation et déposition.....	117
3.3 Mesure sur la tranche	118
3.4 Méthode par intensité transmise.....	118
3.5 Méthode par sphères de latex.....	119
3.6 Méthode par taches de contamination.....	120
3.7 Méthodes par spectrométrie des rayons X	121
3.8 Méthode par spectrométrie par perte d'énergie des électrons transmis	123
3.8.1 Mesure relative.....	123
3.8.2 Choix des plages d'intégration.....	124

3.8.3 Mesure absolue.....	125
3.9 Considérations pratiques	130
3.10 Étalonnage d'une méthode par une autre	131
CHAPITRE 4 – ÉVALUATION DE LA SECTION EFFICACE D'IONISATION	133
4.1 Choix des éléments	133
4.2 Préparation des échantillons.....	134
4.3 Mesures de la section efficace d'ionisation	136
4.3.1 Calcul de l'épaisseur critique pour négliger l'absorption	137
4.3.2 Calcul du rendement de fluorescence ω	138
4.3.3 Calcul du facteur d'intensité relative α	139
4.3.4 Mesure du courant.....	140
4.3.5 Mesure de l'efficacité de détection	141
4.3.6 Mesure de l'épaisseur.....	141
4.3.7 Résultats des mesures de section efficace.....	145
4.4 Discussion	147
4.4.1 Comparaison des mesures de Q avec celles d'autres auteurs	157
4.4.2 Calculs de k_{AB}	162
4.4.3 Comparaison des k_{AB} calculés avec les valeurs expérimentales d'autres auteurs	167
CONCLUSIONS.....	171
BIBLIOGRAPHIE	174

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 : Principe de l'ionisation suite à un bombardement électronique.....	5
Figure 1.2 : Spectre des rayons X émis par un échantillon de cuivre	6
Figure 1.3 : Spectre des rayons X émis par un échantillon de carbone	8
Figure 1.4 : Schéma du détecteur de rayons X (A) et détail des couches que les photons doivent traverser (B).	21
Figure 1.5 : Élargissement du faisceau dans le film mince.....	24
Figure 1.6 : Parcours des rayons X dans le film mince.....	30
Figure 1.7 : Valeurs expérimentales de la section efficace de l'aluminium	46
Figure 1.8 : Valeurs expérimentales de la section efficace du manganèse	47
Figure 1.9 : Valeurs expérimentales de la section efficace du fer	47
Figure 1.10 : Valeurs expérimentales de la section efficace du nickel	48
Figure 1.11 : Valeurs expérimentales de la section efficace du cuivre.....	48
Figure 1.12 : Valeurs expérimentales de la section efficace du zinc	49
Figure 2.1 : Modèle du détecteur Si(Li) montrant la couche inactive ($\eta=0$) et la couche sensible ($\eta=1$)	62
Figure 2.2 : Efficacité de détection $\varepsilon\left(\frac{\Omega}{4\pi}\right)$ au CM30, 27 septembre 2003	85
Figure 2.3 : Spectre des rayons X émis par une lame de carbone 300keV, CM30, 27 septembre 2003	88

Figure 2.4 : Spectre des rayons X simulé pour le carbone à l'aide de l'expression analytique de Trincavelli et al. (1998)	89
Figure 2.5 : Efficacité de détection relative, CM30, 27 septembre 2003.....	90
Figure 3.1 : Théorie dynamique simple 2f-1g.....	93
Figure 3.2 : Sphère d'Ewald et écart par rapport aux conditions de Bragg pour la diffraction.....	94
Figure 3.3 : Variation d'intensité des faisceaux transmis et diffracté en fonction de l'épaisseur	98
Figure 3.4 : Image obtenue dans des conditions dynamiques montrant des franges d'égales épaisseur.....	99
Figure 3.5 : Distribution d'intensité dans le faisceau transmis (fond clair) et dans le faisceau diffracté (fond sombre) en fonction de l'écart par rapport aux conditions de Bragg pour la diffraction $w = s\xi_g$	103
Figure 4.1a : Échantillon de manganèse lors de la préparation par faisceau ionique focalisé	135
Figure 4.1b : Échantillon de manganèse lors de la préparation par faisceau ionique focalisé. L'échantillon est soudé sur un disque de molybdène.	136
Figure 4.2 : Franges d'égale épaisseur dans le Zn à 5° de $[01\bar{1}1]$ avec $(\bar{1}011)$ comme vecteur de diffraction	143
Figure 4.3 : Profil d'épaisseur relative $\frac{t}{\lambda}$ au bord de l'échantillon de Zn	144
Figure 4.4 : Section efficace pour la raie K_α du Mn de 50 à 300 keV.....	148

Figure 4.5 : Section efficace pour la raie K_{α} du Fe de 50 à 300 keV	148
Figure 4.6 : Section efficace pour la raie K_{α} du Ni de 50 à 300 keV	149
Figure 4.7 : Section efficace pour la raie K_{α} du Cu de 50 à 300 keV	149
Figure 4.8 : Section efficace pour la raie K_{α} du Zn de 50 à 300 keV	150
Figure 4.9 : Section efficace pour la raie K_{α} en fonction de Z pour une énergie incidente donnée	152
Figure 4.10 : Spectre des rayons X émis par un échantillon de Mn à 300 kV pour un temps d'acquisition de 100 secondes	153
Figure 4.11 : Spectre des rayons X émis par un échantillon de Fe à 300 kV pour un temps d'acquisition de 100 secondes	154
Figure 4.12 : Intensité de la raie L du Mo normalisée par le courant en fonction de l'énergie incidente.....	155
Figure 4.13 : Intensité de la raie L du Mo normalisée par l'intensité détectée pour la raie K de chaque élément	157
Figure 4.14 : Section efficace pour la raie K_{α} du Mn.....	158
Figure 4.15 : Section efficace pour la raie K_{α} du Fe	159
Figure 4.16 : Section efficace pour la raie K_{α} du Ni	160
Figure 4.17 : Section efficace pour la raie K_{α} du Cu.....	161
Figure 4.18 : Section efficace pour la raie K_{α} du Zn.....	162

Figure 4.19 : $k_{AMn} \times \varepsilon_A / \varepsilon_B$ de 50 à 300 keV (i.e. sans correction pour l'efficacité de détection).....	166
Figure 4.20 : k_{AMn} de 50 à 300 keV avec correction pour l'efficacité de détection	167
Figure 4.21 : Rapports de k_{AMn} à 100 et 200 keV	169

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1 : Facteurs k_{Fe} déterminés par différents auteurs pour la couche K.....	15
Tableau 1.2 : Facteurs k_{Fe} déterminés par différents auteurs pour la couche L	16
Tableau 1.3 : Paramétrisations pour le calcul du rendement de fluorescence	18
Tableau 1.4 : Paramétrisation de Schreiber et Wims (1982) pour le calcul du facteur d'intensité relative.....	19
Tableau 1.5 : Paramètres typiques pour le calcul de l'efficacité de détection	23
Tableau 1.6 : Valeurs de b_s et c_s selon certains auteurs.....	42
Tableau 2.1 : Paramètres des sources choisies (Campbell et McGhee, 1986).....	81
Tableau 2.2 : Épaisseur des sources.....	82
Tableau 2.3 : Épaisseur critique des sources pour une absorption inférieure à 3%.....	82
Tableau 2.4 : Efficacité de détection $\varepsilon\left(\frac{\Omega}{4\pi}\right)$ au CM30, septembre 2003	84
Tableau 3.1 : Avantages et inconvénients de la mesure d'épaisseur par franges d'égale épaisseur.....	102
Tableau 3.2 : Avantages et inconvénients de la mesure d'épaisseur par franges d'égale inclinaison	106
Tableau 3.3 : Avantages et inconvénients de la mesure d'épaisseur par défauts plans.	108
Tableau 3.4 : Avantages et inconvénients de la mesure d'épaisseur par faisceau convergent.....	117

Tableau 3.5 : Avantages et inconvénients de la méthode par évaporation et déposition.	118
Tableau 3.6 : Avantages et inconvénients de la mesure d'épaisseur par intensité transmise.	119
Tableau 3.7 : Avantages et inconvénients de la mesure d'épaisseur par sphères de latex.	120
Tableau 3.8 : Avantages et inconvénients de la mesure d'épaisseur par taches de contamination.....	121
Tableau 3.9 : Avantages et inconvénients de la mesure d'épaisseur par spectrométrie des rayons X.	123
Tableau 3.10 : Avantages et inconvénients de la mesure d'épaisseur par spectrométrie par perte d'énergie des électrons transmis.	129
Tableau 4.1 : Données utilisées pour le calcul de l'épaisseur critique pour chacun des éléments ainsi que l'épaisseur calculée pour $I_t/I_0 > 97\%$	138
Tableau 4.2 : Rendement de fluorescence pour la raie K_α des éléments sélectionnés .	139
Tableau 4.3 : Facteur d'intensité relative pour la raie K_α des éléments sélectionnés...	139
Tableau 4.4 : Courant mesuré pour les cinq éléments aux 6 tensions d'accélération étudiées (nA)	140
Tableau 4.5 : Efficacité de détection $\varepsilon\left(\frac{\Omega}{4\pi}\right)$ au CM30 pour la raie K_α des éléments sélectionnés, septembre 2003.....	141
Tableau 4.6 : Libre parcours moyen inélastique pour les éléments sélectionnés (nm)..	142

Tableau 4.7 : Épaisseur mesurée (nm) pour les cinq éléments à 300 et 100 keV	145
Tableau 4.8 : Résumé des paramètres de l'équation 4.6	146
Tableau 4.9 : Section efficace de Mn, Fe, Ni, Cu, Zn de 50 à 300 keV pour K_{α} (Barns)	147
Tableau 4.10 : $k_{AFe} \times \varepsilon_A / \varepsilon_B$ de 50 à 300 keV (i.e. sans correction pour l'efficacité de détection).....	164
Tableau 4.11 : k_{AFe} de 50 à 300 keV (i.e. avec correction pour l'efficacité de détection)	164
Tableau 4.12: $k_{AMn} \times \varepsilon_A / \varepsilon_B$ de 50 à 300 keV (i.e. sans correction pour l'efficacité de détection).....	165
Tableau 4.13: k_{AMn} de 50 à 300 keV avec correction pour l'efficacité de détection.....	165
Tableau 4.14 : k_{AMn} avec correction tel que mesuré par certains auteurs.....	170

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

$a(E)$	probabilité que les événements de Compton se produisant dans le volume sensible utilisent toute l'énergie du photon incident
a_0	rayon de Bohr (5.292×10^{-11} m)
b_s et c_s	constantes pour une couche donnée
c	vitesse de la lumière (2.998×10^8 m/s)
C_i	concentration massique de l'élément i dans la région analysée (sans unités)
d	profondeur du volume sensible du détecteur (profondeur réelle de dopage)
d_{hkl}	distance interplanare de la réflexion (hkl).
D_A	distance entre le diaphragme à l'entrée du spectromètre et le crossover de la lentille de projection
D	distance entre le crossover de la lentille de projection et le plan utilisé pour l'étalonnage (écran ou plaque photo)
e	charge de l'électron ($1.6021892 \times 10^{-19}$ C);
E_{c_A} , E_{c_B}	énergies critiques d'excitation pour les raies caractéristiques des éléments A et B
E_C	énergie critique d'ionisation pour une couche donnée (keV)

E_0	énergie des électrons incidents (eV ou keV)
E_Z	énergie totale de l'atome
E'_0	énergie corrigée des électrons incidents (keV).
E_m	perte d'énergie moyenne (eV)
E_p	énergie des plasmons
dE/dS	variation de l'énergie incidente en fonction la distance de diffusion
f_m	facteurs de transmission dans la fenêtre du détecteur
f_{Au}	facteurs de transmission dans l'or
f_d	facteurs de transmission dans la couche inactive frontale du détecteur
f_e	correction pour le pic d'échappement de la raie K du Si
f_c	facteur de correction pour la transmission à travers le collimateur
$f(\theta_B)$	amplitude de diffusion atomique à $\theta = \theta_B$
FCA	facteur de correction d'absorption
G_E	facteur géométrique dépendant de l'énergie
$\hbar k_0$	quantité de mouvement de l'électron incident
k	constante de Coulomb ($8.9875 \times 10^9 \text{ Nm}^2/\text{C}^2$)
k_{AB}	« facteur de Cliff-Lorimer »
i	nombre total d'électrons (i.e. Ampères $\times$ secondes)
I_t	intensité transmise
I_0	intensité photonique primaire ou incidente

I_P	intensité du premier pic des plasmons
I_A	intensité mesurée par le détecteur rayon X pour une raie caractéristique de l'élément A
I^F	intensité due à la fluorescence
I_A^*	intensité caractéristique de la raie X émise par la source
$\left(\frac{I_B}{I_A}\right)_m$	rapport des intensités mesurées des raies caractéristiques B et A
$\left(\frac{I_B}{I_A}\right)_0$	rapport des intensités, sans absorption, des raies caractéristiques B et A
m_0	masse de l'électron au repos (9.110×10^{-31} kg)
M_A	masse atomique de l'élément A (g/moles)
n	nombre quantique principal (e.g. K, L, M, etc.)
n_s	nombre total d'électrons sur une couche ou sous-couche ($n_s=2$ pour la couche K, 8 pour la couche L, 18 pour M) (électrons)
N_o	nombre d'Avogadro (atomes/moles)
q	nombre moyen d'ionisations
Q ou $Q_{n,A}$	section efficace d'ionisation (Barns ou (événements $\cdot$ cm ² /é $\cdot$ atomes))
r_e	rayon de l'orbite de l'électron
r_A	rapport des intensités de part et d'autre de la discontinuité d'ionisation de l'élément A

s	écart par rapport aux conditions de Bragg pour la diffraction
$S(E)$	pouvoir d'arrêt électronique
t	distance parcourue par les électrons dans l'échantillon (cm)
U	surtension E_0/E_C
v	vitesse des électrons (m/s)
x	profondeur dans l'échantillon
x_c	épaisseur du collimateur
z	profondeur dans la matière
Z	numéro atomique
$\alpha_{n,t,A}$	facteur d'intensité relative (sans unités)
β	angle de collection (mrad)
γ	angle entre l'axe du détecteur et la normale au film mince
ε_a	efficacité intrinsèque du volume sensible du détecteur
ε_s	efficacité de collection de charge
$\varepsilon_{n,t,A}$	efficacité intrinsèque de détection du spectromètre (sans unités)
θ	angle entre le faisceau incident et la normale au film mince
θ_B	angle de Bragg
θ_E	angle de diffusion caractéristique associé à une perte d'énergie E $\theta_E = E / (\mathcal{G} \cdot m_0 \cdot v^2) \text{ (mrad)}$
θ	angle d'inclinaison vers le détecteur

λ_e	longueur d'onde de l'électron
λ	libre parcours moyen inélastique (nm)
λ_p	libre parcours moyen pour la génération de plasmons
$\mu_{\text{Échant}}^X$	coefficient d'absorption linéaire des rayons X dans l'échantillon pour une raie caractéristique donnée
$\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_A^B$	coefficient d'absorption massique des rayons X de la raie caractéristique de l'élément B dans l'élément A
$\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{\text{Échant}}^A$	coefficient d'absorption massique des rayons X de la raie caractéristique de l'élément A dans l'échantillon
μ_c	coefficient d'atténuation du collimateur
$\mu_i(E)$	coefficient d'absorption total de i à l'énergie E
μ_i^K	coefficient d'absorption partiel pour la raie K
$\mu_{ph}(E)$	coefficient d'atténuation photoélectrique
$\mu_c(E)$	coefficient d'atténuation de Compton
$\nu(E)$	perte d'énergie due à la décélération nucléaire
ν	fréquence de la radiation
ν_{max}'	différence de fréquence entre la fréquence maximale et la fréquence moyenne
ξ	facteur géométrique équivalent à $1/\cos(180^\circ-\theta)$

ξ_z	distance d'extinction
ρ	masse volumique (g/cm ³)
τ	transition (e.g. α , β , etc.)
$\phi_A(\rho t)$	distribution de génération de rayons X de l'élément A en fonction de la profondeur massique (ρt)
$\omega_{n,A}$	rendement de fluorescence (sans unités)
$\left(\frac{\Omega}{4\pi}\right)$	fraction d'angle solide du détecteur aussi appelée efficacité géométrique de détection (sans unités)
$\frac{d\sigma}{d\Omega dE_\nu}$	section efficace différentielle double du bremsstrahlung

INTRODUCTION

Inventée au début des années 30, la microscopie électronique s'est énormément développée au cours des 20 dernières années et, cessant d'être uniquement l'apanage des laboratoires de recherche fondamentale, est devenu, par le fait même, un instrument de développement essentiel à l'industrie. En outre, ces instruments font maintenant souvent partie intégrante du contrôle de la qualité de plusieurs compagnies.

De manière évidente, cet intérêt sans cesse croissant pour cette méthode de caractérisation s'est traduit par l'essor d'un de ses aspects les plus importants : la microscopie quantitative. Car bien que l'analyse qualitative des caractéristiques des matériaux (par exemple, la cristallographie) soit intéressante au niveau de la compréhension fondamentale, la microscopie quantitative permet de relier directement les propriétés des matériaux aux procédés de fabrication.

En tant qu'outil d'analyse quantitative, les microscopes électroniques se sont développés de façon significative grâce à l'utilisation notamment de toute une panoplie de spectromètres de plus en plus performants et sophistiqués. La puissance accrue des micro-ordinateurs a également contribué à cet essor. Toutefois, les analyses quantitatives sont, en ce début de nouveau millénaire, toujours empreintes d'une erreur considérable. Or, de faibles variations des caractéristiques mesurées peuvent parfois engendrer de considérables variations de propriétés. Afin de pouvoir procéder efficacement à l'étude

de l'influence de ces caractéristiques sur les propriétés, il est primordial de disposer de méthodes d'analyse précises. En outre, dans le cadre d'un contrôle de qualité, il importe que la variable à mesurer puisse l'être avec suffisamment de précision.

Le but de ce travail réside en la détermination de la variation de la section efficace d'ionisation Q en fonction de la tension d'accélération E_0 ou, plus précisément, de la surtension. Peu de valeurs absolues de la section efficace d'ionisation sont disponibles dans la littérature et celles qui le sont, même si elles permettent d'évaluer la dépendance de Q sur E_0 , présentent une distribution éparse ne permettant pas d'évaluer la section efficace d'ionisation avec précision de manière absolue. Ainsi, il est crucial d'augmenter la quantité de données expérimentales afin de bien comprendre et paramétrer la section efficace d'ionisations des éléments. Ceci permettra en outre d'améliorer la précision des analyses quantitatives, plus précisément au niveau des analyses chimiques par spectroscopie des rayons X.

Le premier chapitre présente l'état actuel des connaissances quant à la détermination et à la paramétrisation de la section efficace d'ionisation des matériaux. On y souligne l'importance des erreurs associées aux valeurs mesurées ou calculées de sections efficaces.

Le second chapitre traite de la caractérisation de l'efficacité de détection du détecteur Si(Li). Les différentes méthodes disponibles, qu'elles soient absolues ou relatives, directes ou indirectes, y sont présentées.

Le troisième chapitre présente les méthodes de mesure des échantillons minces utilisés en microscopie en transmission. La méthodologie utilisée dans nos recherches afin de déterminer l'épaisseur des échantillons d'intérêt y est exposée.

Le quatrième chapitre présente les résultats de l'évaluation de la section efficace, à différentes tensions d'accélération, des éléments suivants : Mn, Fe, Ni, Cu, Zn. On y présente également le calcul des facteurs k_{AB} à partir des sections efficaces mesurées.

CHAPITRE 1 – ÉTAT DES CONNAISSANCES

Dans ce chapitre, nous introduisons les notions essentielles à la bonne compréhension des travaux inédits présentés dans ce mémoire. Nous insisterons particulièrement sur les limites actuelles quant à la mesure des facteurs k_{AB} et des sections efficaces d'ionisation¹, Q , ainsi que sur les modèles analytiques disponibles pour le calcul de Q . Nous décrirons brièvement les méthodes pour déterminer les différents paramètres impliqués dans les mesures d'intensité de rayons X et donc de concentration élémentale. Nous rappellerons également les approximations généralement employées et les limites de ces approximations.

1.1 Phénomène d'ionisation

Il convient, en premier lieu, de décrire le phénomène d'ionisation à la base des techniques de spectroscopie par rayons X. De manière qualitative, on peut voir le phénomène d'ionisation comme l'interaction d'un électron du faisceau incident avec un électron des couches profondes d'un atome, lequel est alors éjecté (figure 1.1, inspirée de Goldstein *et al.*, 1992). L'énergie minimale requise pour éjecter l'électron, notée E_C , est appelée énergie critique d'ionisation.

¹ Dans cet ouvrage, on écrira parfois simplement, par laxisme, « section efficace » mais il s'agit toujours de la section efficace d'ionisation des couches profondes sauf si on le spécifie autrement.

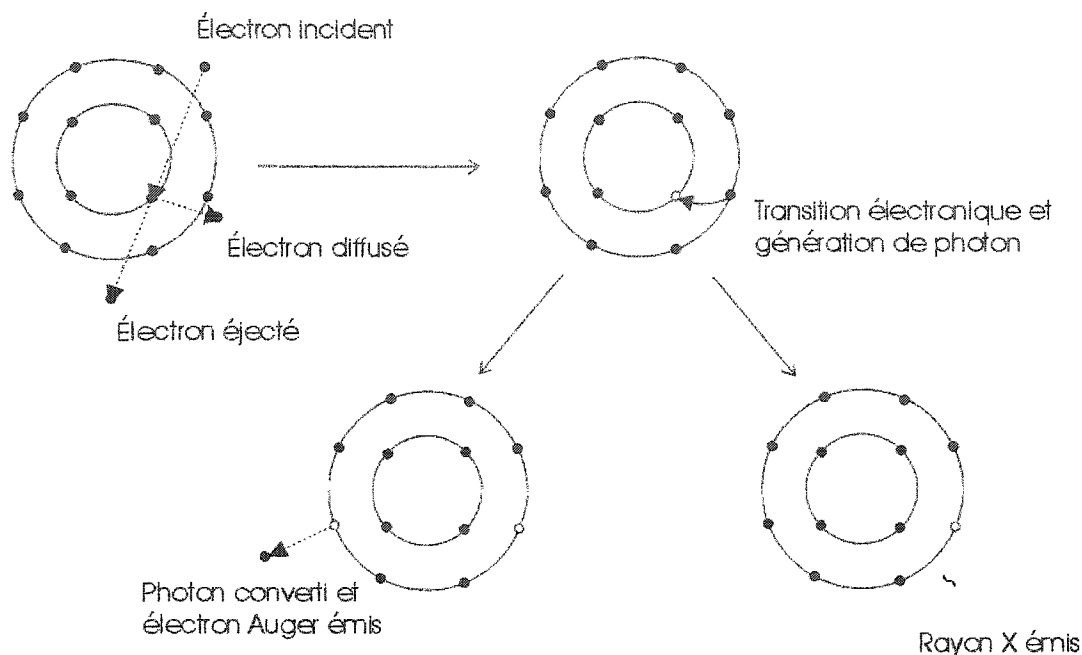


Figure 1.1 : Principe de l'ionisation suite à un bombardement électronique

Ce phénomène laisse l'atome ainsi ionisé dans un état d'énergie instable ou « excité ». Pour retourner à un état stable, un électron de couches moins profondes doit venir combler la place vacante. Cette transition d'une couche à une autre peut être radiative, c'est-à-dire accompagnée de l'émission d'un photon, ou non radiative, par l'émission d'un électron Auger. On nomme « rendement de fluorescence », noté ω , la probabilité d'avoir une transition radiative et « rendement Auger » la probabilité d'une transition non radiative. Lors d'une transition radiative, l'énergie du photon généré est proportionnelle à la transition effectuée par l'électron et est inférieure à l'énergie critique d'ionisation. On génère ainsi des rayons X caractéristiques de l'élément étudié

(figure 1.2). Plus l'élément ionisé possède de niveaux énergétiques électroniques, plus il produira un nombre important de raies caractéristiques différentes.

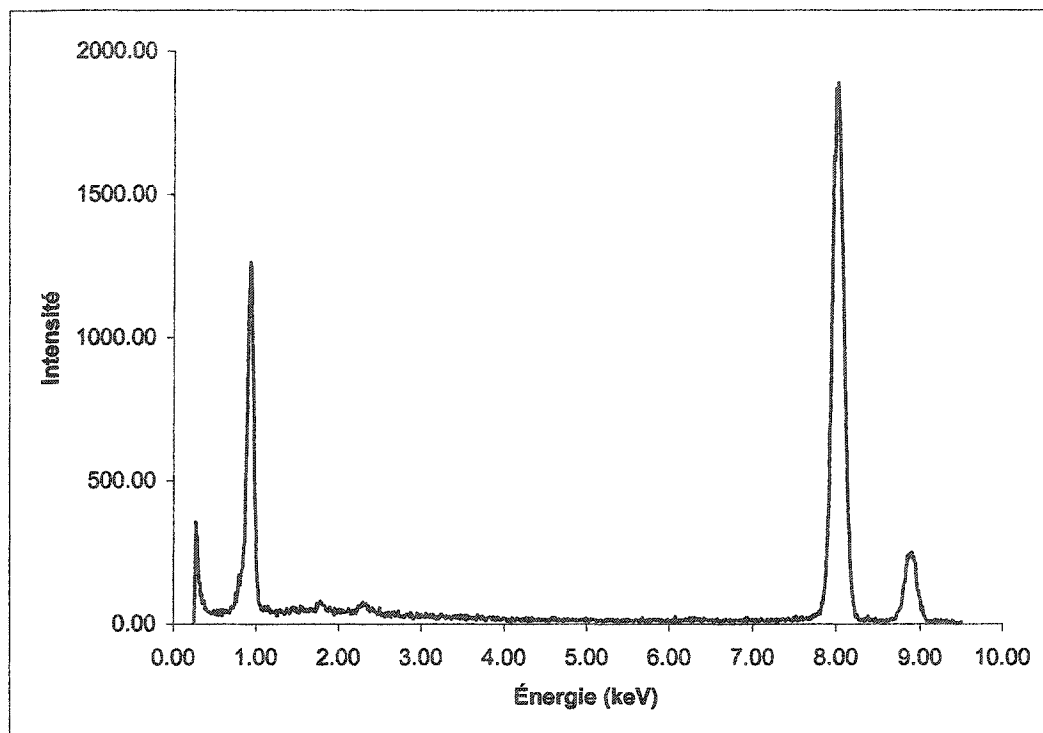


Figure 1.2 : Spectre des rayons X émis par un échantillon de cuivre

1.1.1 Intensité caractéristique

De façon quantitative, le nombre moyen d'ionisations q d'un élément A générées dans un échantillon homogène par un électron incident d'énergie E_0 est donné par (Castaing, 1951)

$$q = \left(\frac{C}{M} \right)_A N_o \rho \int_{E_0}^{E_c} \frac{Q}{-dE/dS} dE \quad (1.1)$$

où ρ est la masse volumique de l'échantillon.

La génération de rayons X caractéristiques de l'élément A pour un nombre quantique n et une transition τ donnés, $dI_{n,\tau,A}$, est alors donnée par la relation suivante

$$dI_{n,\tau,A} = \left(\frac{(Q\omega\alpha_\tau)_n}{M} \right)_A N_o \rho C_A dS \quad (1.2)$$

1.1.2 Bremsstrahlung

Les électrons du faisceau incident interagissent également avec le champ coulombien de l'atome. Cette interaction induit une décélération rapide des électrons incidents, laquelle décélération génère des photons. En raison de la nature aléatoire de l'interaction, les électrons peuvent perdre une énergie variant de zéro à leur énergie incidente. Ces photons présentent donc une distribution continue (figure 1.3).

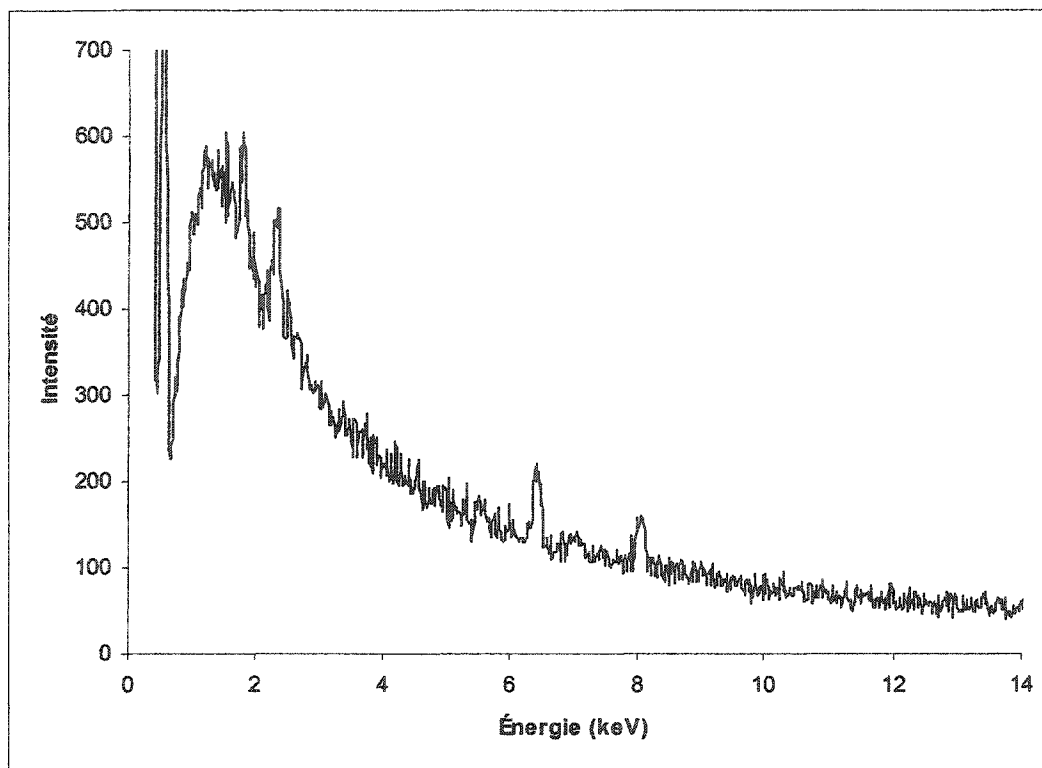


Figure 1.3 : Spectre des rayons X émis par un échantillon de carbone

Ce continuum, appelé Bremsstrahlung (i.e. rayonnement de décélération) ou encore radiation blanche, de concert avec d'autres sources de rayons X (e.g. les électrons diffusés, les rayons X générés par l'instrumentation, etc.) est la principale source de bruit de fond observé en spectroscopie des rayons X. Il existe cependant des méthodes expérimentales permettant de réduire l'effet du Bremsstrahlung. Considérant que le Bremsstrahlung est moins important avec la diminution du numéro atomique, l'emploi d'un porte-échantillon en Be permet de réduire la contribution du Bremsstrahlung au spectre collecté.

1.1.3 Électrons secondaires rapides

Aux tensions d'accélération utilisées en microscopie électronique à transmission, certains électrons secondaires possèdent une énergie cinétique relativement élevée (Joy, 1984). Leur énergie est suffisamment élevée pour qu'ils puissent parcourir une grande distance dans l'échantillon, dégradant ainsi la résolution spatiale des analyses spectroscopiques et générant des rayons X qui peuvent causer des erreurs de quantification. Les électrons secondaires rapides sont donc indésirables. Afin de diminuer leur probabilité de génération, on peut réduire l'épaisseur de l'échantillon. Cependant, en réduisant l'épaisseur, on réduit également la probabilité de générer les autres événements, élastiques ou inélastiques.

1.2 Mesures de concentration

L'intensité mesurée des rayons X caractéristiques d'un élément donné peut servir à évaluer sa concentration dans un matériau homogène. Cependant, on ne peut utiliser directement l'équation précédente pour mesurer cette concentration. Une série d'hypothèses doivent d'abord être posées afin de pouvoir mesurer expérimentalement la concentration d'un élément à l'aide des rayons X générés.

1.2.1 Mesure absolue de concentration

Dans une couche mince typique (20 à 200nm), les électrons perdent généralement peu d'énergie (moins de 2 keV) ainsi qu'en témoigne, par exemple, une analyse spectroscopique par perte d'énergie des électrons. De plus, peu d'entre eux sont rétrodiffusés (généralement moins de 1%) (Newbury 1986). On peut donc considérer que la section efficace d'ionisation, laquelle dépend notamment de l'énergie incidente, est constante pour toute l'épaisseur d'un film mince.

Ainsi, si on néglige l'élargissement du faisceau, l'absorption et la fluorescence, on peut calculer l'intensité totale détectée pour un nombre quantique n et une transition τ , $I_{n,\tau,A}$, en intégrant l'équation 1.2 et en la multipliant par la quantité d'électrons interagissant avec le film mince et les efficacités géométrique et intrinsèque de détection, soit

$$I_{n,\tau,A} = i \left(\frac{\Omega}{4\pi} \right) \left(\frac{(Q\omega(\alpha\varepsilon)_\tau)_n}{M} \right) N_O \rho t C_A \text{ événements} \quad (1.3)$$

où ρ est la masse volumique de l'échantillon.

1.2.2 Mesure relative de concentration

Pour le profane, il pourrait sembler très facile de mesurer la concentration d'un élément en utilisant l'équation précédente. Cependant, en pratique, il est très difficile de mesurer avec précision plusieurs des paramètres physiques de l'équation ainsi que l'épaisseur de l'échantillon, la fraction d'angle solide du détecteur et son efficacité de détection intrinsèque. De plus, les paramétrisations actuelles de section efficace d'ionisation ne sont que très peu précises (Woods et al. 1984; Gauvin et L'Espérance 1991).

Afin d'éliminer l'incertitude associée à ces termes, Cliff et Lorimer (1975) ont imaginé l'astuce suivante. Si les intensités des rayons X I_A et I_B de deux éléments A et B peuvent être mesurées simultanément, le rapport des concentrations des éléments est donné par

$$\frac{C_A}{C_B} = \left[\frac{(Q\omega\alpha/A)_B \varepsilon_B}{(Q\omega\alpha/A)_A \varepsilon_A} \right] \times \frac{I_A}{I_B} \quad (1.4)$$

Le terme entre crochets, constant pour une tension d'accélération donnée, est appelé « facteur de Cliff-Lorimer » ou facteur k_{AB} . Ainsi, l'épaisseur de l'échantillon, la fraction d'angle solide du détecteur et son efficacité de détection s'éliminent et le rapport de concentration devient directement proportionnel au rapport des intensités. Il est toutefois important de garder à l'esprit que cette technique néglige les phénomènes d'absorption et de fluorescence par le biais du critère dit « de la lame mince ». À noter

que le rapport donné par l'équation (1.4) est alors indépendant des variations d'épaisseur de l'échantillon.

Dans un système binaire, cette équation s'applique aisément puisque

$$C_A + C_B = 1 \quad (1.5)$$

Dans un système ternaire, on a

$$\frac{C_A}{C_B} = k_{AB} \times \frac{I_A}{I_B} \quad (1.6a)$$

$$\frac{C_B}{C_C} = k_{BC} \times \frac{I_B}{I_C} \quad (1.6b)$$

$$C_A + C_B + C_C = 1 \quad (1.6c)$$

Enfin, on peut généraliser pour un système à n éléments en résolvant le système matriciel suivant

$$\begin{bmatrix}
 1 & 0 & 0 & \dots & 0 & k_{1,n} \times \frac{I_1}{I_n} \\
 0 & 1 & 0 & \dots & 0 & k_{2,n} \times \frac{I_2}{I_n} \\
 0 & 0 & 1 & \dots & 0 & k_{3,n} \times \frac{I_3}{I_n} \\
 \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\
 0 & 0 & 0 & \dots & 1 & k_{n-1,n} \times \frac{I_{n-1}}{I_n} \\
 1 & 1 & 1 & \dots & 1 & 1
 \end{bmatrix}
 \begin{bmatrix}
 C_1 \\
 C_2 \\
 C_3 \\
 \dots \\
 C_{n-1} \\
 C_n
 \end{bmatrix}
 =
 \begin{bmatrix}
 0 \\
 0 \\
 0 \\
 \dots \\
 0 \\
 1
 \end{bmatrix}
 \quad (1.7)$$

1.3 Mesure de k_{AB}

Pour pouvoir mesurer la concentration à l'aide des facteurs k_{AB} , on doit évidemment connaître leur valeur. Ceux-ci peuvent être soit calculés théoriquement à partir de $Q_{n,A}$, $\omega_{n,A}$, etc. (méthode sans étalon) ou déterminés à partir de mesures expérimentales effectuées sur des échantillons dont on connaît préalablement la composition (méthode avec étalon).

1.3.1 Mesure de k_{AB} - Méthode avec étalons

En appliquant l'équation (1.5) à un système binaire homogène de composition connue, on peut déterminer expérimentalement les facteurs k_{AB} .

Par convention, les facteurs k_{AB} expérimentaux sont donnés par rapport au silicium, i.e. k_{ASi} . Cependant, pour le métallurgiste, il est plus pratique d'utiliser un étalonnage par rapport au fer, soit k_{AFe} . Cette dernière pratique, introduite par Woods *et al.* (1984), permet notamment d'éliminer les erreurs expérimentales liées à la variation de l'efficacité de détection et qui affecte particulièrement les raies caractéristiques dont l'énergie est inférieure à 5keV. Tout facteur k_{AB} peut être déterminé à partir de la relation suivante

$$k_{AB} = \frac{k_{AFe}}{k_{BFe}} \quad (1.8)$$

Il a été montré par Goldstein *et al.* (1977) que les facteurs k_{AB} croissaient en fonction de la tension d'accélération utilisée. Typiquement, l'erreur relative sur les k_{AFe} expérimentaux est de ± 1 à 4 % (Wood *et al.* 1984). Puisque la mesure de C_A est directement reliée au facteur k_{AB} , la précision de cette méthode, outre l'erreur sur l'intensité mesurée des rayons X, est limitée par l'erreur systématique sur k_{AB} .

Tableau 1.1 : Facteurs k_{AFe} déterminés par différents auteurs pour la couche K

	Lorimer <i>et al.</i> (1977) 100 keV	Janossy <i>et al.</i> (1979) 80 keV	McGill et Hubbard (1981) 100 keV	Schreiber et Wims (1981) 100 keV	Woods <i>et al.</i> (1984) 120 keV	Cliff <i>et al.</i> (1984) 100 keV
O						1.74 ± 0.48
Na	2.46			2.17		
Mg	1.23 ± 0.08		1.16	1.44	0.96 ± 0.03	0.93 ± 0.08
Al	0.92 ± 0.08	1.26	0.8		0.86 ± 0.04	0.72 ± 0.08
Si	0.76 ± 0.08	0.85	0.71		0.76 ± 0.004	0.65 ± 0.08
P					0.77 ± 0.005	
S				1.008	0.83 ± 0.03	
K	0.79 ± 0.05	0.86	0.77		0.86 ± 0.014	
Ca	0.81 ± 0.05		0.75		0.88 ± 0.005	0.86 ± 0.17
Ti	0.86 ± 0.05				0.86 ± 0.03	
Cr	0.91 ± 0.05				0.90 ± 0.006	
Mn	0.95 ± 0.05	0.98			1.04 ± 0.025	
Fe	1.0				1.0	1.0
Co	1.05				0.98 ± 0.06	
Ni	1.14 ± 0.05				1.07 ± 0.06	
Cu	1.23 ± 0.05			1.72	1.17 ± 0.03	
Zn	1.24			1.74	1.19 ± 0.04	
Nb					2.14 ± 0.06	
Mo	3.38				3.80 ± 0.09	
Ag	6.65				9.52 ± 0.34	

Des facteurs k_{AB} ont été déterminés notamment par Cliff et Lorimer (1975), Goldstein *et al.* (1977), Lorimer *et al.* (1977), Janossy *et al.* (1979), McGill et Hubbard (1981), Schreiber et Wims (1981), Woods *et al.* (1981 et 1984) et Cliff *et al.* (1984) (tableaux 1.1 et 1.2). Précisons que les données de Cliff *et al.* (1984) ont été obtenues avec une fenêtre ultra-mince.

Tableau 1.2 : Facteurs k_{AFe} déterminés par différents auteurs pour la couche L

Élément	Goldstein <i>et al.</i> (1977) 100 keV	Woods <i>et al.</i> (1984) 120 keV
Sr		1.21 ± 0.06
Zr		1.35 ± 0.01
Nb		0.9 ± 0.06
Ag	1.04	1.18 ± 0.06
Sn	2.39	2.21 ± 0.07
Ba	2.18	
W	2.43	
Au	3.27	3.1 ± 0.09
Pb	4.14	

De l'analyse des facteurs k_{AFe} , Woods *et al.* (1984) concluent que puisque les facteurs ne varient pas de manière monotone avec le numéro atomique, il est impossible d'établir une courbe d'étalonnage par régression polynomiale sur les valeurs expérimentales ainsi qu'avaient tenté de le faire McGill et Hubbard (1981). Ils en déduisent que les variations observées sont dues à la variation non monotone de l'efficacité intrinsèque de détection ε et de la masse atomique M en fonction du numéro atomique Z .

En règle générale, il est préférable de mesurer soi-même ses propres facteurs k_{AB} à chaque fois qu'on effectue une quantification par cette technique. La raison première en est que l'efficacité de détection varie d'un détecteur à l'autre et varie dans le temps pour un même détecteur (Hovington, L'Espérance et Baril 1993). Ensuite, à moins que les

raies caractéristiques I_A , I_B , etc. aient été mesurées de manière identique et l'intensité du bruit de fond soustraite de la même manière, les facteurs k_{AB} varieront d'un instrument à l'autre. S'il est impossible de mesurer expérimentalement les facteurs k_{AB} requis, ils doivent être déterminés théoriquement.

1.3.2 Calcul de k_{AB} - Méthode sans étalons

Pour calculer les facteurs k_{AB} théoriquement, on doit connaître les différents termes impliqués, soit Q , ω , α , ε puisque (Goldstein *et al.* 1977)

$$k_{AB} = \left[\frac{(Q\omega\alpha/A)_B \varepsilon_B}{(Q\omega\alpha/A)_A \varepsilon_A} \right] \quad (1.9)$$

Les mérites du calcul des facteurs k_{AB} , particulièrement en termes de choix de section efficace d'ionisation, ont été discutés en détail par Williams *et al.* (1984).

1.3.2.1 Rendement de fluorescence ω

Le rendement de fluorescence, ω , lequel est la fraction des ionisations qui résultent en une émission de rayons X, peut être calculé, pour les raies K, L et M, à partir de l'équation proposée par Burhop (1955) tel que

$$\left[\omega / (1 - \omega) \right]^{\frac{1}{4}} = A + BZ + CZ^3 \quad (1.10)$$

où A, B et C sont des constantes obtenues par régression à partir de valeurs expérimentales.

Cette équation est fiable pour des valeurs de $Z > 24$. Pour les raies K, on peut utiliser la paramétrisation de Bambynek *et al.* (1972) où $A = 0.015$, $B = 0.0327$ et $C = -0.64 \times 10^{-6}$. Pour les rayons X provenant des couches L et M, on utilisera plutôt la paramétrisation de Colby (1968) effectuée par régression sur des valeurs de Fink (1966) donnée au tableau 1.3.

La précision sur les valeurs expérimentales de ω ayant servies à la paramétrisation de Bambynek *et al.* (1972) est de l'ordre de 3%.

Tableau 1.3 : Paramétrisations pour le calcul du rendement de fluorescence

	Raie K	Raie L	Raie M
	Bambynek <i>et al.</i> (1972)	Colby (1968)	Colby (1968)
A	0,015	- 0,11107	- 0,00036
B	0,0327	0,01368	0,00386
C	- $0,64 \times 10^{-6}$	- $0,21772 \times 10^{-6}$	$0,20101 \times 10^{-6}$

1.3.2.2 Facteur d'intensité relative α

Le facteur d'intensité relative, α , est la fraction de l'émission totale de rayons X pour une couche atomique donnée et est exprimé, pour les raies K_α , par

$$\alpha = \frac{K_\alpha}{K_\alpha + K_\beta} \quad (1.11)$$

Pour calculer α , on peut utiliser la paramétrisation de Schreiber et Wims (1982) dont les constantes sont données au tableau 1.4.

Tableau 1.4 : Paramétrisation de Schreiber et Wims (1982) pour le calcul du facteur d'intensité relative

	Z	Équation
K	11 à 19	$\alpha_K = 1.052 - 4.39 \times 10^{-4}(Z^2)$
	20 à 29	$\alpha_K = 0.896 - 6.575 \times 10^{-4}(Z)$
	30 à 60	$\alpha_K = 1.0366 - 6.82 \times 10^{-3}(Z) + 4.815 \times 10^{-5}(Z^2)$
L	27 à 50	$\alpha_L = 1.617 - 0.0398(Z) + 3.766 \times 10^{-4}(Z^2)$
	51 à 92	$\alpha_L = 0.609 - 1.619 \times 10^{-3}(Z) - 0.03248 \sin[0.161(Z - 51)]$
M	60 à 92	$\alpha_M \approx 0.65$

La précision sur les valeurs expérimentales de α (Scofield 1974) ayant servies à la paramétrisation de Schreiber et Wims (1982) est de l'ordre de 0,5%.

La régression polynomiale de Khan et Karimi (1980) effectuée sur les résultats de plusieurs auteurs, dont ceux de Scofield (1974), peut également être utilisée.

1.3.2.3 Efficacité intrinsèque de détection ε

L'efficacité intrinsèque de détection, ε , est la probabilité qu'un rayon X entrant dans le détecteur soit effectivement détecté. Elle dépend notamment de la nature des rayons X et des matériaux constituant le détecteur. Elle est essentiellement constituée de deux éléments. Il y a d'abord l'absorption par une série de couches de natures diverses : les contaminants (glace et carbone), la fenêtre du détecteur, la couche d'Au et la couche inactive de Si (figure 1.4). L'autre élément est la perte de rayons X énergétiques qui traversent parfois la couche active du détecteur sans être détectés.

Nous introduisons ici seulement les notions essentielles à la compréhension du calcul du facteur k_{AB} . Un traitement plus exhaustif de l'efficacité de détection et des paramètres des détecteurs Si(Li) est présenté au chapitre 2.

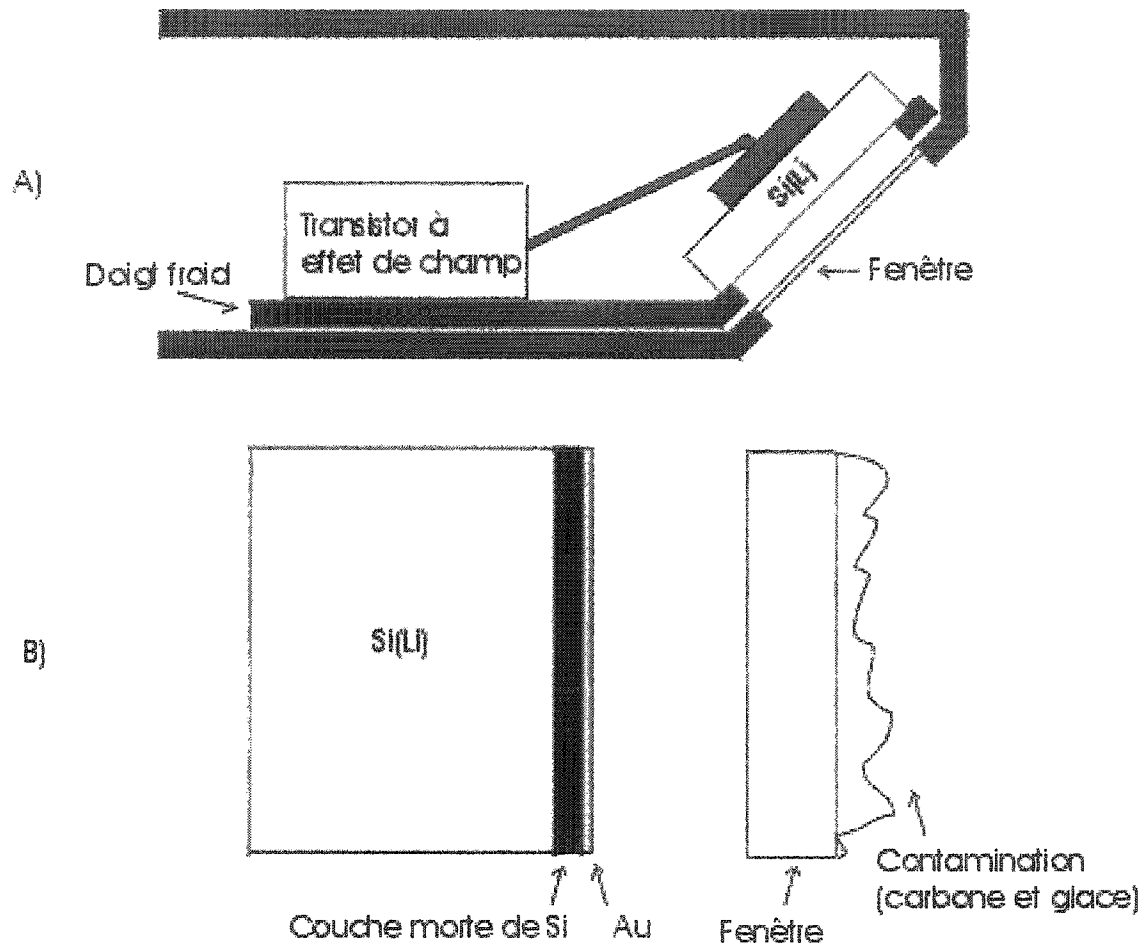


Figure 1.4 : Schéma du détecteur de rayons X (A) et détail des couches que les photons doivent traverser (B).

L'efficacité intrinsèque de détection des rayons X d'un élément A dans le détecteur EDS peut être calculé en utilisant l'équation suivante :

$$\varepsilon = \exp\left[-\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_E^A \rho_E Y_E\right] \cdot \exp\left[-\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_C^A \rho_C Y_C\right] \cdot \exp\left[-\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_W^A \rho_W Y_W\right] \cdot \exp\left[-\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{Au}^A \rho_{Au} Y_{Au}\right] \cdot \exp\left[-\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{Si}^A \rho_{Si} Y_{Si}\right] \cdot \left\{1 - \exp\left[-\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{Si}^A \rho_{Si} X_{Si}\right]\right\} \quad (1.12)$$

où les $\left(\frac{\mu}{\rho}\right)$ sont les coefficients d'absorption massique de A dans les diverses couches;

W désigne la fenêtre;

E désigne l'eau;

C désigne le carbone;

les ρ sont les masses volumiques des diverses couches;

les Y sont les épaisseurs (en cm) des diverses couches;

et X est l'épaisseur de la couche active du détecteur EDS.

Les paramètres varient évidemment d'un détecteur à l'autre. Des valeurs typiques de ces paramètres sont résumées au tableau 1.5. Les différentes valeurs de coefficients d'absorption massique peuvent être obtenues de Heinrich (1966 et 1986). X , fonction du voltage de biais du détecteur, est généralement donné par le fabricant comme étant 0,3cm.

Tableau 1.5 : Paramètres typiques pour le calcul de l'efficacité de détection

Couche	ρ (en g/cm ³)	Y (cm)
(Zaluzec, 1979)		
Au	19.3	0.2×10^{-5}
Si (couche inactive)	2.33	1×10^{-5}
C amorphe	2.34	-
H ₂ O	0.92	-
Be	1.848	76×10^{-5}

La précision relative sur ε a été étudiée par Maher *et al.* (1981). Ils ont conclu que : l'efficacité de détection des éléments légers est particulièrement influencée par les hypothèses concernant l'épaisseur de la fenêtre et de la couche d'Au; l'épaisseur supposée pour la couche inactive de Si n'a que très peu d'incidence sur les résultats du calcul; l'analyse de raies de haute énergie sera erronée seulement si l'épaisseur de la couche active est beaucoup plus faible que la valeur supposée.

On sait par ailleurs que, étant donné la température très faible à laquelle on doit maintenir le détecteur, une couche de contamination se forme en surface de celui-ci. Hovington, L'Espérance et Baril (1993) proposent d'utiliser les discontinuités d'absorption du carbone et de l'oxygène sur le spectre d'un standard de Ni afin de calculer l'épaisseur de la couche de carbone et de la couche de glace.

1.4 Élargissement du faisceau

La diffusion élastique à laquelle est soumis le faisceau d'électrons lors de son interaction avec un film mince induit un élargissement de celui-ci (figure 1.5). Lors de l'utilisation d'une sonde de faible taille, par exemple lors d'analyses en mode balayage (STEM), il peut être important de tenir compte de l'élargissement du faisceau au travers du film mince.

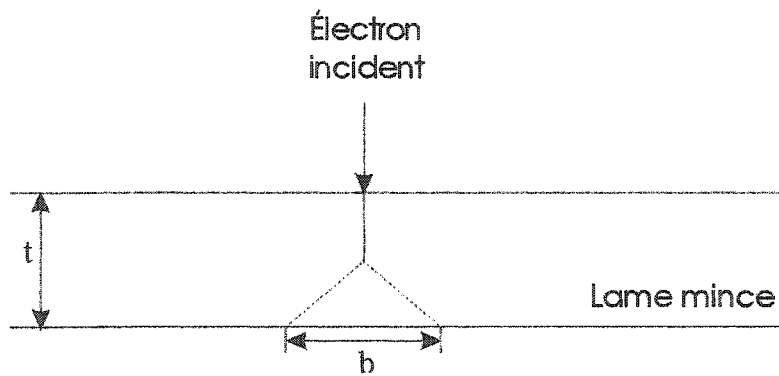


Figure 1.5 : Élargissement du faisceau dans le film mince

Pour tenir compte de l'élargissement, on doit caractériser le facteur d'élargissement b , lequel comprend 90% des électrons diffusés et par conséquent, pour un film mince, 90% des rayons X générés. Si on suppose que chaque électron incident subit une diffusion simple (i.e. de 1^{er} ordre) de Rutherford au centre du film mince, le facteur d'élargissement peut être donné par (Goldstein *et al.* 1977)

$$b = 6.25 \times 10^5 \times \frac{Z}{E_0} \times \left(\frac{\rho}{M} \right)^{1/2} \times t^{3/2} \text{ cm} \quad (1.13)$$

où ρ est la masse volumique de l'échantillon (g/cm^3) et t est l'épaisseur du film mince (cm).

Il a été démontré par Cliff et Lorimer (1981) que cette expression est identique à celle prévue pour une diffusion multiple dans des échantillons épais. D'autres modèles ont été proposés notamment par l'utilisation de simulations de Monte Carlo. Cependant, les quelques travaux expérimentaux réalisés sur le sujet (Hutchings *et al.* 1979 et Stepherson *et al.* 1981), n'ont pas permis de déterminer la meilleure approche théorique. Ainsi, il semble que l'expression analytique de diffusion simple puisse être employée comme une alternative raisonnable aux calculs d'élargissement du faisceau.

1.5 Absorption et fluorescence

Tel que mentionné précédemment, l'équation 1.3 n'est valable que lorsque les phénomènes d'absorption et de fluorescence sont si peu importants qu'ils peuvent être négligés. Cependant, ceci n'est pas toujours le cas. Dans un système où B fluoresce A, on doit alors modifier l'équation précédente par

$$\frac{C_A}{C_B} = k_{AB} \cdot \frac{I_A}{I_B} \cdot FCA \cdot \frac{1}{1 + \frac{I^F}{I_A}} \quad (1.14)$$

1.5.1 Absorption

Lorsque les rayons X traversent la matière, ils sont partiellement absorbés et partiellement transmis. Expérimentalement, il a pu être déterminé que

$$-\frac{dI}{I} = \mu_{\text{échant}}^X \cdot dz \quad (1.15)$$

Le coefficient d'absorption linéaire $\mu_{\text{échant}}^X$ est fonction de la masse volumique de la matière. Par contre, $\left(\frac{\mu}{\rho}\right)$ est une constante pour un matériau donné. On peut donc réécrire l'équation précédente ainsi

$$I = I_0 e^{-\rho \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{\text{échant}}^X} \quad (1.16)$$

où I_0 est l'intensité initiale.

La matière absorbe les rayons X de deux différentes manières : par diffusion et par absorption proprement dite. L'absorption totale est donc la résultante de ces deux mécanismes.

Quand un rayon X rencontre un atome, chaque électron de l'atome diffuse une partie de la radiation de façon cohérente. Les électrons oscillent donc sous l'influence du faisceau incident. Quant à lui, le noyau, malgré sa charge, n'oscille essentiellement pas dû à sa masse trop imposante.

Un électron qui oscille, donc accélérant et décélérant, émet une onde électromagnétique. On dit donc que la radiation est diffusée puisque l'onde réémise a la même fréquence que l'onde incidente et est cohérente avec elle.

L'absorption proprement dite, quant à elle, est causée par l'émission d'un électron (photoélectron) sous l'influence d'un rayon X. L'énergie du rayon X, qui doit être supérieure à l'énergie critique d'ionisation E_C de l'atome, est donc absorbée par l'atome via l'émission d'un électron possédant une certaine quantité d'énergie cinétique. La radiation se fait dans toutes les directions tout comme la diffusion.

1.5.1.1 Correction pour l'absorption

Goldstein *et al.* (1977) ont développé une équation tenant compte de l'absorption préférentielle afin de corriger le facteur k_{AB}

$$FCA = \frac{\int_0^1 \phi_B(\rho t) \exp \left[- \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_{\text{Échant}}^B \cdot (\rho t) \cdot \sec \gamma \right] dt}{\int_0^1 \phi_A(\rho t) \exp \left[- \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_{\text{Échant}}^A \cdot (\rho t) \cdot \sec \gamma \right] dt} \quad (1.17)$$

Le calcul de $\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{\text{Échant}}^A$ (i.e. $\sum_i C_i \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_i^A$) pour un système donné se fait en incluant toutes les composantes du système même si les rayons X de certains éléments ne sont pas détectés.

Si on suppose que la production de rayons X est constante en profondeur dans l'échantillon (i.e. $\phi_A(\rho t) = \phi_B(\rho t) \approx 1$), on obtient le facteur de correction d'absorption

$$FCA = \frac{\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{\text{Échant}}^A}{\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{\text{Échant}}^B} \cdot \frac{1 - \exp\left[-\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{\text{Échant}}^B \cdot (\rho t) \cdot \sec \gamma\right]}{1 - \exp\left[-\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{\text{Échant}}^A \cdot (\rho t) \cdot \sec \gamma\right]} \quad (1.18)$$

En réalité, la production de rayons X n'est pas constante en profondeur dans tous les matériaux. Par exemple, Stenton *et al.* (1981) ont démontré expérimentalement que $\phi(\rho t)$ était à peu près constant seulement jusqu'à ~ 80 nm. À ce jour, peu de données ont été colligées sur cette question. En conséquence, l'équation précédente peut être utilisée. Il faut garder en tête, cependant, que cette hypothèse est incorrecte, surtout pour des éléments lourds, pour des épaisseurs typiques du film mince et que l'on compensera à l'excès pour l'absorption.

1.5.1.2 Masse volumique (densité)

Pour effectuer les calculs précédents, on doit connaître la masse volumique de l'échantillon, laquelle, dans un système à n éléments, est donnée par (Goldstein 1979)

$$\rho = \frac{1}{\sum_{i=1}^n \frac{C_i}{\rho_i}} \quad (1.19)$$

Cependant, puisque cette masse volumique est fonction de la composition de l'échantillon, on doit procéder de manière itérative pour déterminer la masse volumique exacte et la correction appropriée pour l'absorption. On utilise généralement en première approximation la composition calculée sans correction. Enfin, on doit garder à l'esprit que la masse volumique n'est pas toujours une fonction linéaire de la composition.

1.5.1.3 Parcours des rayons X dans l'échantillon

Afin de pouvoir calculer l'absorption, on doit tenir compte du parcours des rayons X dans l'échantillon (figure 1.6). En effet, plus ce parcours est long, plus l'absorption est importante. Dans le cas d'un film mince ayant deux surfaces parallèles, le parcours est donné par

$$\text{Parcours} = \frac{t}{\cos \gamma} = t \cdot \sec \gamma \quad (1.20)$$

où t est l'épaisseur du film mince.

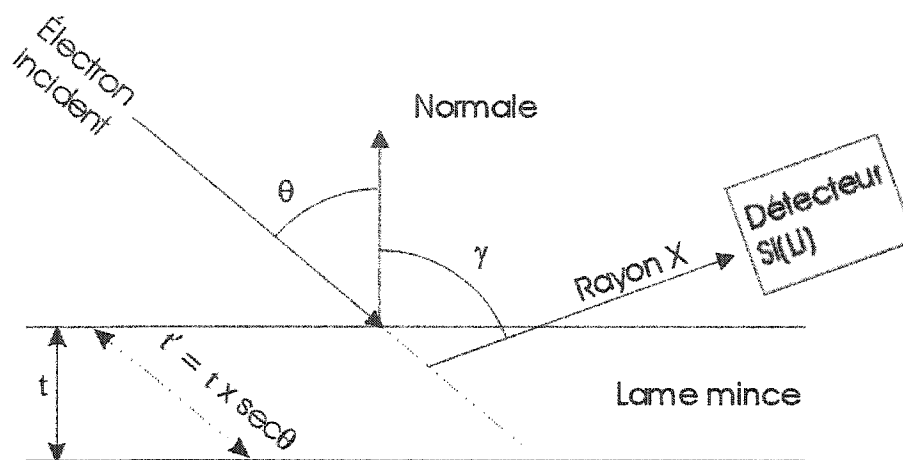


Figure 1.6 : Parcours des rayons X dans le film mince

1.5.2 Fluorescence

Les rayons X produits par l'ionisation électronique dans l'échantillon peuvent eux aussi être suffisamment énergétiques pour exciter et ioniser d'autres atomes. Ce phénomène, appelé fluorescence des rayons X, est très fortement dépendant de la nature des éléments et de leur concentration. Ce phénomène a lieu lorsque les rayons X produits par un élément ont une énergie supérieure à l'énergie critique d'ionisation, E_c , d'autres éléments présents dans l'échantillon.

Correction de la fluorescence

L'approche la plus couramment utilisée pour la correction de la fluorescence est probablement celle de Nockolds *et al.* (1980). Dans un système où B fluoresce A, on a

$$\frac{I^F}{I_A} = C_B \omega_B \left(\frac{r_A - 1}{r_A} \right) \frac{M_A}{M_B} \left(\frac{E_{c_A}}{E_{c_B}} \right) \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_A^B \left(\frac{\ln E_0 / E_{c_B}}{\ln E_0 / E_{c_A}} \right) \frac{\rho t}{2} \left[0.932 - \rho t \cdot \ln \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_{\text{Échant}}^B \right] \sec \theta \quad (1.21)$$

où θ est l'angle d'inclinaison vers le détecteur.

Une autre approche, celle de Twigg et Fraser (1982), propose le modèle suivant

$$\frac{I^F}{I_A} = C_B \omega_B \left(\frac{r_A - 1}{r_A} \right) \frac{M_A}{M_B} \left(\frac{E_{c_A}}{E_{c_B}} \right) \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_A^B \frac{\rho t}{2} \left[1.12 + \frac{\rho t}{4} \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_{\text{Échant}}^B - \rho t \cdot \ln \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_{\text{Échant}}^B \right] \quad (1.22a)$$

Pour la couche K, le rapport r_A est donné par (Goldstein *et al.* 1981)

$$\frac{r_A - 1}{r_A} = 0.88 \quad (1.22b)$$

Tandis que pour la couche L, on a

$$\frac{r_A - 1}{r_A} = 0.75 \quad (1.22c)$$

À noter qu'il n'existe aucun modèle valable, à ce jour, permettant de tenir compte de la fluorescence due au Bremsstrahlung. Twigg et Fraser (1982) ont cependant montré qu'elle était faible, c'est pourquoi on néglige généralement cette dernière.

1.5.3 Critère de la lame mince

L'absorption et la fluorescence viennent modifier la quantité de rayons X pouvant être détectés. On doit donc généralement en tenir compte. Cependant, un critère dit « de la lame mince » stipule que pour un film suffisamment mince, les effets de l'absorption et de la fluorescence peuvent être négligés et que l'intensité des rayons X s'échappant de l'échantillon est essentiellement identique à l'intensité générée.

En pratique, il est évidemment impossible de préparer un film infiniment mince. Cependant, il est possible de s'en approcher et, compte tenu des erreurs sur les paramètres impliqués dans les mesures de concentration par spectrométrie des rayons X, il est possible d'établir une limite théorique d'épaisseur en deçà de laquelle il est possible de négliger absorption et fluorescence.

Au moins deux critères ont été développés pour déterminer si l'absorption était suffisamment faible pour être négligée. Le premier (Tixier et Philibert, 1969) stipule que dans un film d'épaisseur t , l'absorption est négligeable si, pour chaque élément, celle-ci est inférieure à 10%. Autrement dit,

$$\left(\frac{\mu}{\rho} \right)_{\text{Échant}}^A \cdot \sec \gamma \cdot (\rho t) < 0.1 \quad (1.23)$$

Le second critère (Goldstein *et al.*, 1977) stipule quant à lui que l'absorption peut être négligée lorsque

$$\left[\left(\frac{\mu}{\rho} \right)^A_{\text{Échant}} \right]_{\max} - \left[\left(\frac{\mu}{\rho} \right)^B_{\text{Échant}} \right]_{\min} \cdot \sec \gamma \cdot \frac{\rho t}{2} < 0.1 \quad (1.24)$$

où $\left[\left(\frac{\mu}{\rho} \right)^A_{\text{Échant}} \right]_{\max}$ est le coefficient d'absorption massique maximal des rayons X de

l'élément A pour une raie caractéristique donnée;

$\left[\left(\frac{\mu}{\rho} \right)^B_{\text{Échant}} \right]_{\min}$ est le coefficient d'absorption massique minimal des rayons X de

l'élément B pour une raie caractéristique donnée.

Le critère de Tixier et Philibert (1969) étant plus sévère que celui de Goldstein *et al.* (1977), on emploiera le premier dans le cas où les intensités mesurées sont absolues et le second dans le cas où l'on mesure un rapport d'intensités. Une remarque pour expliquer ce dernier point. Même si l'intensité détectée de la raie d'un élément A diminue dû à l'absorption, si l'intensité détectée de la raie de l'élément B diminue dans la même proportion, alors le rapport des intensités détectées est représentatif du rapport des intensités émises.

Plusieurs critères ont été développés pour déterminer si la fluorescence était suffisamment faible pour être négligée. Un premier, de Tixier (1979) stipule que dans un film d'épaisseur t , la fluorescence par B d'un élément A est négligeable si

$$\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_A^B \cdot \sec\gamma \cdot (\rho t) < 0.1 \quad (1.25)$$

Un second critère (Woods *et al.*, 1984 et Goldstein *et al.*, 1986) stipule quant à lui que la fluorescence peut être négligée lorsque le rapport entre l'intensité due à la fluorescence pour un élément A I^F et l'intensité primaire émise I_A est inférieure à 5%.

$$\frac{I^F}{I_A} < 0.05 \quad (1.26)$$

Étant donné que l'erreur relative sur la mesure des facteurs k_{AB} se situe généralement entre ± 1 à 4%, il est d'usage de considérer qu'une correction est requise pour l'absorption et la fluorescence seulement si l'absorption relative ou la fluorescence relative est $> 3\%$. Autrement, on considère que le critère, dit « de la lame mince », est satisfait.

À noter qu'étant donné l'incertitude associée aux modèles de correction tant pour l'absorption que pour la fluorescence, il est toujours préférable de travailler dans des conditions qui respectent le critère de la lame mince.

1.6 Section efficace d'ionisation des couches profondes

La section efficace d'ionisation des couches profondes $Q_{n,A}$ est la probabilité de produire des événements d'ionisation pour la couche n de l'élément A sous l'influence d'un bombardement électronique. On l'exprime généralement en $\frac{\text{ionisations}/\text{é}}{\text{atomes}/\text{cm}^2}$ ou, si l'on fait abstraction des unités sans dimension, en Barns (1 Barn = 10^{-24} cm^2).

L'expression analytique quantique originale pour la section efficace d'ionisation fut développée par Bethe (1930)

$$Q = \frac{2(4\pi[E_Z r_e]^2)}{m_0 v^2 E_C} n_s b_s \log\left(\frac{c_s m_0 v^2}{2E_C}\right) \quad \frac{\text{ionisations}/\text{é}}{\text{atomes}/\text{cm}^2} \quad (1.27)$$

La substitution suivante est fréquemment employée

$$4\pi[E_Z r_e]^2 = 4\pi\left[\frac{ke^2}{2}\right]^2 = \pi k^2 e^4 \quad (1.28)$$

En remplaçant par les valeurs numériques, on obtient

$$\pi k^2 e^4 = 1.6722 \times 10^{-55} \text{ J}^2 \cdot \text{m}^2 = 6.514 \times 10^{-14} \text{ eV}^2 \cdot \text{cm}^2 \quad (1.29)$$

La forme différentielle de la section efficace de Bethe (1930) indique que l'électron qui a ionisé l'atome subit une déviation de faible amplitude ($< 10 \text{ mrad}$). Une revue

exhaustive de la théorie de Bethe (1930) a été faite par Inokuti (1971) et Inokuti *et al.* (1978).

Pour de faibles tensions d'accélération (e.g. 10kV), l'énergie cinétique est suffisamment faible pour ignorer les effets relativistes et on peut supposer qu'elle équivaut à $(m_0 v^2 / 2)$. Ainsi, (Hall 1953)

$$(m_0 v^2 / 2) = eV = E_0 \quad (1.30)$$

En substituant E_0 pour l'énergie cinétique et en remplaçant les constantes déjà connues par leur valeur numérique, Powell (1976a) récrivit ainsi l'expression de Bethe (1930)

$$Q = \frac{6.51 \times 10^{-20}}{E_c^2 U} n_s b_s \ln(c_s U) \quad \frac{\text{ionisations}/\acute{e}}{\text{atomes}/\text{cm}^2} \quad (1.31)$$

Aux énergies auxquelles on travaille généralement en microscopie électronique en transmission (i.e. >100 keV), on doit tenir compte des effets relativistes car, dans ces conditions, la masse de l'électron est trop différente de sa masse au repos.

Une approche pour tenir compte des effets relativistes est d'utiliser la correction relativiste de Dupouy (1968)

$$E'_0 = E_0 (1 + 9,785 \times 10^{-4} E_0) \quad (1.32)$$

Une autre approche vise l'utilisation d'une expression tenant compte des effets relativistes. Une forme relativiste de l'expression de Bethe (1930) fut développée par Williams (1933). Dans l'éventualité où la quantité de mouvement de l'électron éjecté est suffisamment faible en comparaison de la quantité de mouvement de l'électron incident, on a

$$Q = \frac{2\pi k^2 e^4}{m_0 v^2 E_C} n_s b_s \left(\ln \left[\frac{c_s m_0 v^2}{2E_C} \right] - \ln(1 - \beta^2) - \beta^2 \right) \quad \frac{\text{ionisations}/\text{é}}{\text{atomes}/\text{cm}^2} \quad (1.33)$$

où β est le rapport entre la vitesse des électrons v et la vitesse de la lumière c .

Une autre forme relativiste de l'expression de Bethe (1930) fut proposée par Zaluzec (1979). Il ne s'agit en fait que d'une réécriture de l'expression développée par Williams(1933).

$$Q = \frac{\pi k^2 e^4}{E_0 E_C} n_s b_s \left(\ln \left[\frac{c_s E_0}{E_C} \right] - \ln(1 - \beta^2) - \beta^2 \right) \quad \frac{\text{ionisations}/\text{é}}{\text{atomes}/\text{cm}^2} \quad (1.34)$$

La seule nouveauté apportée par Zaluzec (1979) est une nouvelle paramétrisation déterminée par régression sur des sections efficaces expérimentales sélectionnées. Pour la couche K, on a

$$b_s = 0.35 \quad (1.35a)$$

$$c_s = \frac{0.2}{U[1 - \exp(-\gamma)] \cdot [1 - \exp(-\delta)]} \quad (1.35b)$$

où $\delta = 0.5E_C$ et $\gamma = 1250/(E_C \cdot U^2)$;

Schreiber et Wims (1981) ont mesuré des facteurs k_{AB} afin de déterminer, par régression, une expression analytique représentant mieux leurs résultats expérimentaux, soit

$$Q = \frac{6.51 \times 10^{-20}}{E_C^2 U^{d_s}} n_s b_s \ln(c_s U) \quad \frac{\text{ionisations}/\text{é}}{\text{atomes}/\text{cm}^2} \quad (1.36)$$

Un problème fondamental des expressions basées sur la première approximation de Born est qu'elles ne sont applicables que dans les cas où l'énergie incidente est assez élevée par rapport à l'énergie critique d'ionisation ($U > 5$).

La nouveauté apportée par l'expression de Schreiber et Wims (1981) est le terme d_s relié à la surtension. Pour les raies K, $d_K = 1.0667 - 0.00476(Z)$ tandis que pour les raies L et M, $d_L = d_M = 1$. À noter que cette expression contient, d'une certaine manière, une correction relativiste puisqu'elle fut obtenue par régression sur des données expérimentales à des tensions d'accélération où de tels effets relativistes sont observés.

Une autre expression empirique, celle de Casnati et al. (1982), fut développée par régressions sur des données expérimentales standardisées pour des conditions où $6 \leq Z \leq 79$ et $1 \leq U \leq 20$. La section efficace d'ionisation est alors donnée par

$$Q = n_s a_0^2 R \left(\frac{E_R}{E_C} \right)^2 \psi \Phi \frac{\ln U}{U} \quad (1.37a)$$

$$\psi = \left(\frac{E_C}{E_R} \right) \exp \left(d_0 + \frac{d_1}{U} + \frac{d_2}{U^2} \right) \quad (1.37b)$$

$$\phi = b_0 \exp \left(\frac{b_1}{U} + \frac{b_2}{U^2} \right) \quad (1.37c)$$

où $d_0 = -0.0318$;

$b_0 = 10.57$;

R est le facteur relativiste de Gryzinski

$$R = \left(\frac{1+2J}{U+2J} \right) \left(\frac{U+J}{1+J} \right) \left(\frac{(1+U)(U+2J)(1+J)^2}{J^2(1+2J)+U(U+2)(1+J)^2} \right) \quad (1.38)$$

où $J = (mc^2)/E_C$.

Une telle approche empirique permet d'obtenir de meilleurs résultats, à faibles valeurs de U , en comparaison avec les expressions analytiques purement théoriques basées sur la première approximation de Born puisque basée sur des valeurs expérimentales.

Hippler (1990) propose quant à lui deux corrections aux modèles basés sur la première approximation de Born :

- une correction pour tenir compte des effets coulombiens (accélération des électrons incidents);
- une correction pour tenir compte des effets d'échange d'électrons.

Lors d'une interaction inélastique, il peut y avoir échange électronique entre l'électron incident et l'électron cible. Pour tenir compte de cet effet, Hippler (1990) suggère d'utiliser l'approximation d'Ochkur qui relie l'amplitude dite d'échange g_e avec l'amplitude directe f_e via

$$g_e = \frac{q^2}{k_0^2} f_e \quad (1.39)$$

La section efficace d'ionisation est alors donnée par

$$Q = \frac{16\pi e^4}{\hbar v^2} \int_I d\varepsilon \int_{q_{\min}}^{q_{\max}} \frac{dq}{q^3} |F_e(q)|^2 \times \left[1 - \left(\frac{q}{k_0} \right)^2 + \left(\frac{q}{k_0} \right)^4 \right] \quad (1.40)$$

où le facteur de forme $|F_e(q)|^2$ est calculé en utilisant des fonctions d'ondes hydrogéniques avec la même charge pour les états initiaux et finaux.

$$\hbar q_{\max} = \sqrt{2mE_0} + \sqrt{2m(E_0 - \varepsilon)} \text{ et } \hbar q_{\min} = \sqrt{2mE_0} - \sqrt{2m(E_0 - \varepsilon)}$$

Par ailleurs, lorsque l'électron pénètre dans le champ coulombien de l'atome, il subit une accélération vers le noyau ce qui modifie son énergie cinétique de E_0 à E'_0 . En supposant que l'ionisation ait lieu à une distance r_{eff} du noyau, on a

$$\Delta E = E'_0 - E_0 = eV(r_{\text{eff}}) \quad (1.41)$$

En considérant que le potentiel nucléaire $V(r)$ correspondant à l'énergie de liaison interne I, on a, pour la raie K,

$$r_{eff} = \frac{3}{2} \frac{a_0}{Z} \left(\frac{I}{Z^2 R} \right)^{-1/2} \quad (1.42)$$

On effectue alors la correction en remplaçant E_0 par E'_0 dans l'expression analytique de la section efficace.

1.7 Choix des paramètres b_s et c_s

Puisque l'expression analytique de Bethe et les expressions qui en sont dérivées sont couramment employées en pratique, il est opportun de consacrer quelques lignes aux paramètres b_s et c_s . Plusieurs auteurs ont déterminé des valeurs pour ces paramètres. Ces valeurs sont résumées au tableau 1.6.

Afin de déterminer les meilleures valeurs de b_s et c_s , Goldstein et al. (1977) ont suggéré de comparer les valeurs expérimentales de k_{AB} avec les valeurs théoriques données par diverses paramétrisations à une tension d'accélération donnée. Cette méthode doit être répétée à chaque tension d'accélération et les modèles correspondant le mieux aux données expérimentales varient donc d'une tension d'accélération à une autre. À noter que les valeurs de b_s et c_s utilisées n'ont pas besoin d'avoir été déterminées à la même tension d'accélération pour laquelle on veut déterminer la meilleure expression si l'on cherche seulement à utiliser ce modèle pour calculer des facteurs k_{AB} puisque ceux-ci

sont relatifs. Cependant, dans l'éventualité où l'on veut déterminer des valeurs absolues de section efficace, ce dernier point devient très important et on doit donc, le cas échéant, faire très attention à la tension d'accélération pour laquelle les valeurs de b_s et c_s ont été déterminées.

Tableau 1.6 : Valeurs de b_s et c_s selon certains auteurs

Auteurs	Raie	Appl.	b_s	c_s
Mott et Massey (1949)	K		0.35	2.42
	L		0.25	2.42
Green et Cosslett (1961)	K		0.61	1.0
Powell(1976a)	K	$4 \leq U \leq 5$	0.9	0.65
	L		0.75	0.6
Brown (1974)-Powell(1976b)	K		$0.52 + 0.0029(Z)$	1.0
	L		$0.44 + 0.0020(Z)$	1.0
Zaluzec (1979)	K		0.35	$c_s = \frac{0.2}{U[1 - \exp(-\gamma)] \cdot [1 - \exp(-\delta)]}$
	L		0.25	$c_s = \frac{0.2}{U[1 - \exp(-\gamma)] \cdot [1 - \exp(-\delta)]}$
Schreiber et Wims (1981)	K	$Z \leq 30$	$8.874 - 8.158 \ln(Z)$ $+ 2.9055(\ln Z)^2$ $+ 0.35778(\ln Z)^3$	1.0
	K	$Z > 30$	0.661	1.0
	L		$0.2704 + 0.007256 (\ln Z)^3$	1.0

En appliquant cette méthode, Goldstein et al. (1977) ont conclu que, à une tension d'accélération de 100 kV, la section efficace donnée par l'expression de Green et

Cosslett (1961) basée sur le modèle de Bethe (1930) donnait le meilleur accord avec les données expérimentales de Cliff et Lorimer (1975).

Woods et al. (1984) ont effectué des travaux similaires, à une tension d'accélération de 120kV en utilisant l'expression de Bethe (1930) modifiée par Powell (1976). Ils ont analysé les valeurs de b_s et c_s données par Mott et Massey (1949), Green et Cosslett (1961), Powell(1976a), Brown (1974)-Powell(1976b), Schreiber et Wims (1981) et Zaluzec (1979). Les expressions de Mott et Massey (1949), Green et Cosslett (1961), Powell(1976a), Brown (1974)-Powell(1976b) utilisaient l'expression de Bethe (1930) modifiée par Powell (1976) à laquelle fut appliqué un modèle de correction relativiste suggéré par Goldstein *et al.* (1977). Quant aux modèles de Schreiber et Wims (1981) et Zaluzec (1979), le premier fut déterminé à partir de données expérimentales et ne nécessite donc pas de correction tandis que le dernier inclut déjà une correction relativiste dans son modèle.

Woods et al. (1984) ont montré que, à une tension d'accélération de 120kV, les facteurs k_{AB} calculés en utilisant les expressions de Brown (1974)-Powell(1976b), Green et Cosslett (1961) et Mott et Massey (1949) présentaient la meilleure concordance avec les études expérimentales les plus récentes.

L'écart relatif moyen entre les valeurs de k_{AB} calculées et les données expérimentales est de $\pm 4\%$. Les sections efficaces de Brown (1974)-Powell(1976) donnent les facteurs

k_{AB} qui se rapprochent le plus des données mesurées et semblent donc présenter la meilleure expression analytique pour déterminer les facteurs k_{AB} à 120keV.

Les sections efficaces calculées à partir des expressions de Schreiber et Wims (1981) et Zaluzec (1979) présentent quant à elles un écart relatif moyen de $\pm 14\%$ par rapport aux données expérimentales utilisées par Woods et al. (1984).

Maher et al. (1981) ont montré qu'il est possible, en utilisant les sections efficaces d'ionisation de Brown (1974)-Powell(1976), de calculer les facteurs k_{AB} pour les raies K avec autant de précision que les facteurs k_{AB} expérimentaux.

Pour les raies L, l'écart entre les k_{AB} calculés et ceux mesurés est encore plus important. À 120keV, le meilleur accord entre les k_{AB} calculés et les k_{AB} mesurés est obtenu en utilisant la paramétrisation de Brown (1974)-Powell(1976) laquelle donne un écart relatif moyen de $\pm 12\%$.

Mentionnons enfin qu'il semble que le paramètre c_s soit dépendant du numéro atomique (Egerton 1984, Zaluzec 1984, Gauvin et L'Espérance 1991). Gauvin et L'Espérance (1991) ont par ailleurs développé une méthode astucieuse afin de déterminer le paramètre c_s de l'expression analytique de Bethe en utilisant quatre facteurs k_{AB} obtenus à des tensions d'accélération différentes.

1.8 Détermination expérimentale de Q

Il existe généralement trois approches pour déterminer les sections efficaces d'ionisation sous l'influence d'un bombardement électronique (Powell, 1976a). La première méthode consiste à mesurer les rayons X émis par un film mince. La seconde méthode consiste à mesurer les électrons Auger émis par l'échantillon. Enfin, il est possible de déterminer les sections efficaces d'ionisation à partir d'analyses par spectroscopie par perte d'énergie des électrons transmis.

L'utilisation d'échantillons massifs afin de déterminer la section efficace d'ionisation (An et al. 2000) n'est généralement pas souhaitable car il y a étalement électronique tant énergétique que spatial ce qui affecte non seulement la valeur absolue de la section efficace mesurée mais également l'allure de la dépendance en énergie (Llovet et al. 2002).

Liu et al. (2001) et Joy (2003) présentent une excellente revue des valeurs expérimentales de section efficace publiées à ce jour pour des tensions d'accélération de quelques kV à plusieurs MV.

Les figures 1.7 à 1.12 montrent quelques exemples de la pauvreté des résultats expérimentaux actuellement disponibles tant au niveau de la quantité que de la qualité.

On peut seulement y déceler une tendance générale, sans plus, i.e. on peut en déduire la forme de la fonction de dépendance de Q sur E_0 ou sur U , cependant, il est impossible de savoir quelles valeurs sont les plus précises. Une étude approfondie des articles dans lesquels ces résultats ont été publiés ne permet généralement pas de préférer une série de résultats à une autre. Ainsi, il est fondamental d'accumuler plus de données afin de bien caractériser les sections efficaces d'ionisation.

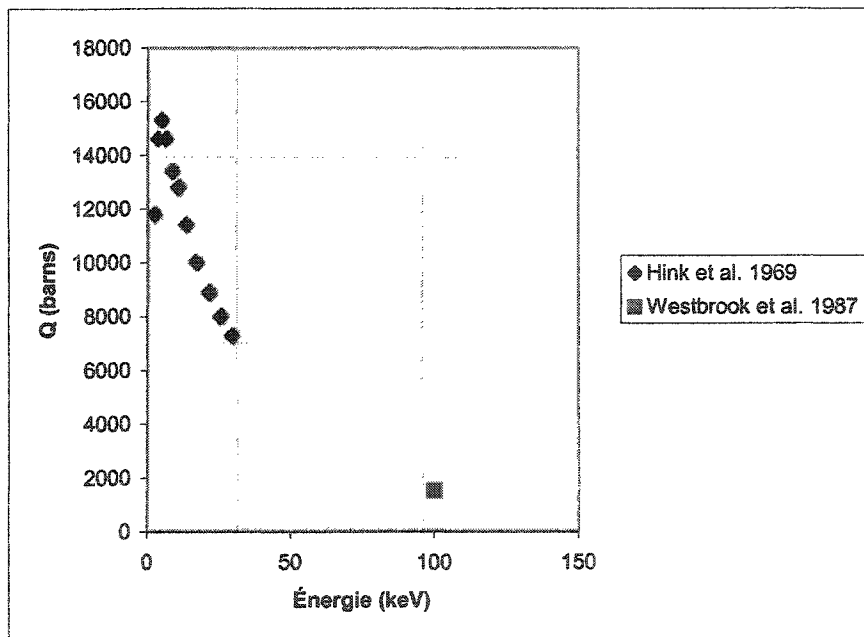


Figure 1.7 : Valeurs expérimentales de la section efficace de l'aluminium

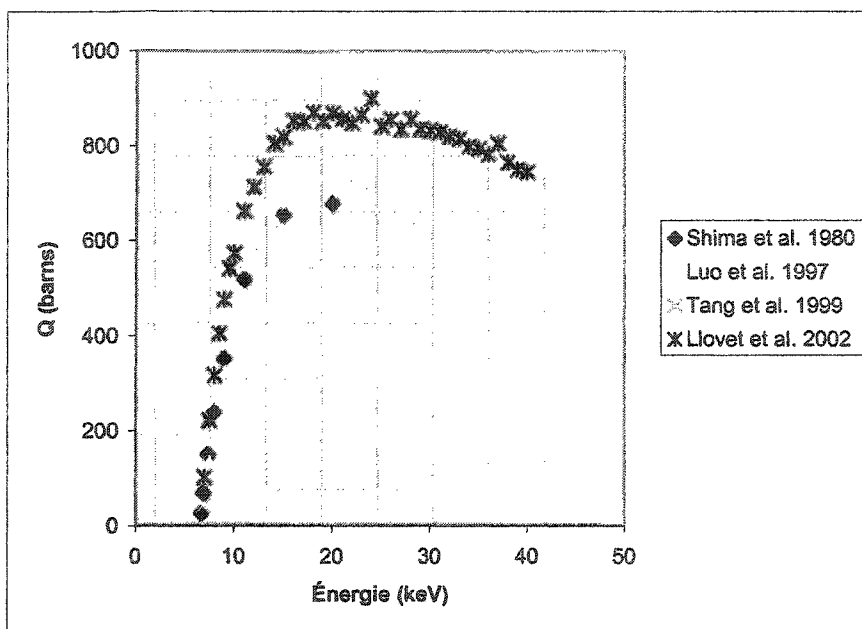


Figure 1.8 : Valeurs expérimentales de la section efficace du manganèse

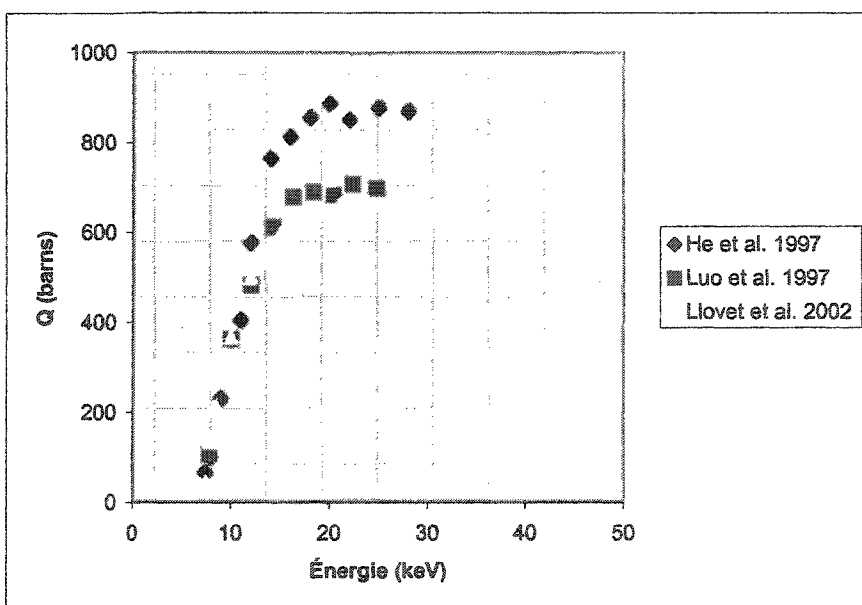


Figure 1.9 : Valeurs expérimentales de la section efficace du fer

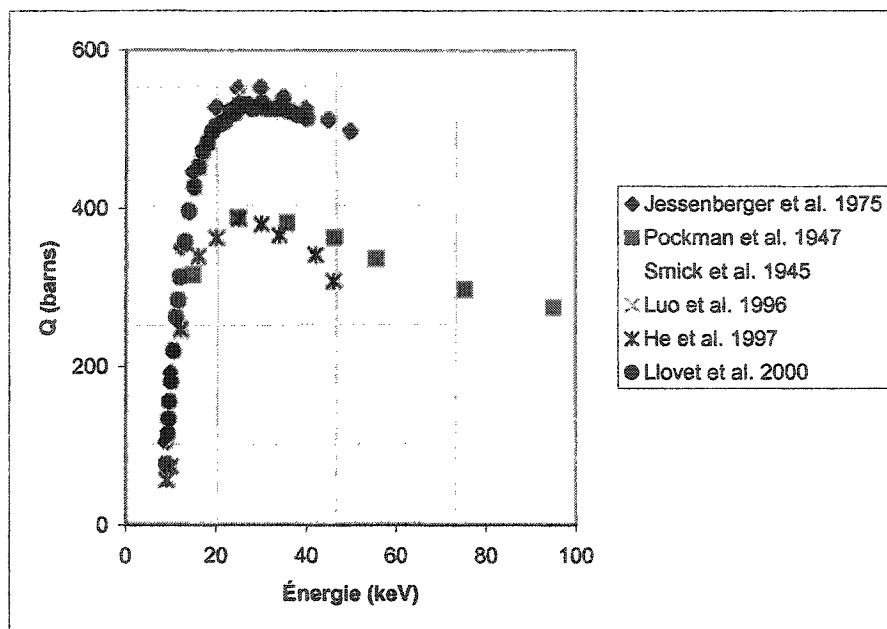


Figure 1.10 : Valeurs expérimentales de la section efficace du nickel

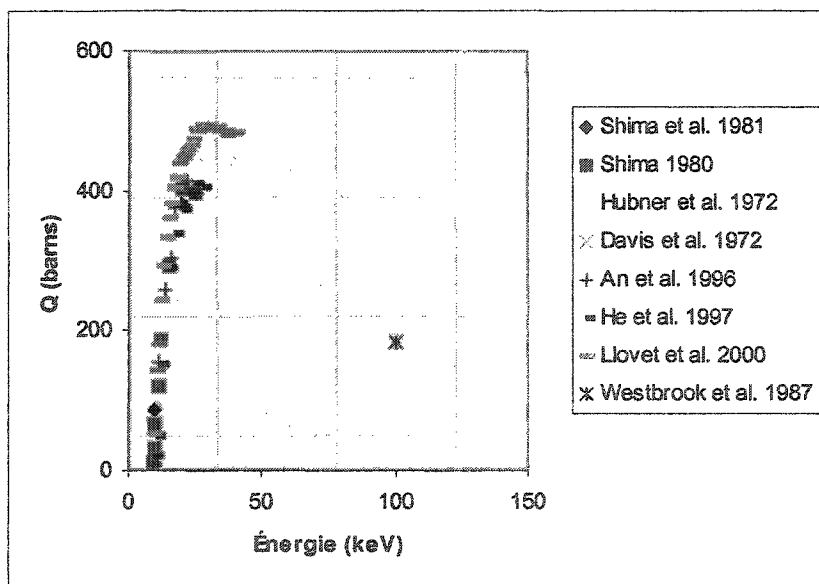


Figure 1.11 : Valeurs expérimentales de la section efficace du cuivre

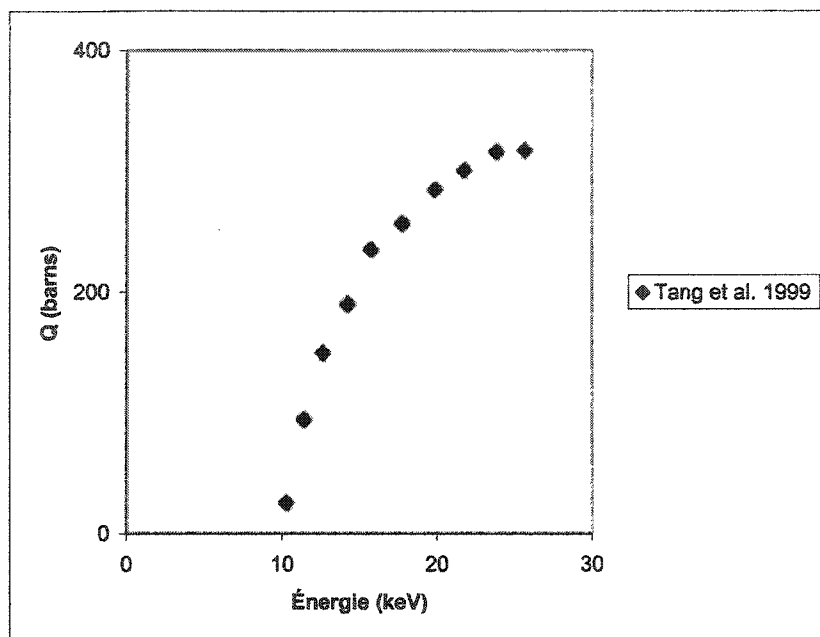


Figure 1.12 : Valeurs expérimentales de la section efficace du zinc

CHAPITRE 2 – EFFICACITÉ DE DÉTECTION

L'un des facteurs clefs déterminant la précision des mesures de section efficace d'ionisation est l'efficacité de détection. L'efficacité de détection résulte essentiellement en l'effet combiné de deux composantes fondamentales: l'efficacité intrinsèque de détection et l'angle solide de détection.

Dans ce chapitre, nous présentons l'état de la recherche quant à la modélisation de l'efficacité de détection. Nous décrivons également les méthodes modernes permettant de déterminer les différents paramètres des détecteurs Si(Li). Les méthodes de mesure absolue de l'efficacité de détection y sont exposées. Enfin, nous présentons la méthodologie retenue afin d'effectuer la caractérisation de l'efficacité de détection du détecteur Si(Li) utilisé dans nos mesures de section efficace d'ionisation.

2.1 Paramètres du détecteur

L'efficacité de détection d'un détecteur Si(Li) peut être exprimée par (Hansen et al. 1973)

$$\varepsilon = G_E \varepsilon_a f_m f_{Au} f_d f_e f_c \varepsilon_s \quad (2.1)$$

À des énergies supérieures à 25 keV, l'effet des paramètres f_m , f_{Au} , f_d , f_e et f_c devient négligeable et l'efficacité de détection peut être simplifiée par

$$\varepsilon \approx G \varepsilon_{\text{a}} \varepsilon_{\text{s}} \quad (2.2)$$

Une manière alternative d'exprimer l'efficacité de détection est (Gallagher et Cipolla 1974, Cipolla et Hewitt 1976)

$$\varepsilon = \left(\frac{\Omega}{4\pi} \right) \exp(\alpha E^\beta) [1 - \exp(-\gamma E^\delta)] \quad (2.3)$$

où α , β , γ , δ sont des paramètres de régression représentant l'effet de l'absorption à travers les différentes couches du détecteur.

On tient ici compte du fait que, pour des éléments légers, l'absorption, déterminée de manière expérimentale (Gallagher et Cipolla 1974), est approximativement proportionnelle à E^β . Cette forme suppose également que la fraction d'angle solide de collection ne varie pas en fonction de l'énergie des photons générés et que l'atténuation dans la couche d'Au est négligeable. Cette forme est utilisée afin de déterminer les paramètres du détecteur par régression sur des mesures expérimentales de l'efficacité de détection (section 2.2).

Une connaissance précise des paramètres déterminant l'efficacité de détection peut s'avérer utile si on veut caractériser avec précision le détecteur Si(Li) utilisé. En utilisant ces paramètres, il devient également possible de calculer théoriquement l'efficacité de

détection. Les sous-sections suivantes présentent chacun des paramètres et la méthodologie permettant de les mesurer.

2.1.1 Facteur géométrique G_E

L'efficacité de détection dépend de l'angle solide sous-tendu par un plan parallèle à la surface du détecteur et situé à la profondeur moyenne d'interaction Z_E pour des photons d'énergie E .

On peut, en première approximation, représenter le volume d'interaction entre le faisceau et l'échantillon par une source ponctuelle. La fraction de l'angle solide sous-tendu par une source ponctuelle située à une distance r de la face d'un détecteur de rayon R est donnée par

$$\left(\frac{\Omega}{4\pi}\right) = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{r}{\sqrt{r^2 + R^2}} \right) \quad (2.4)$$

Si on tient compte de la profondeur moyenne d'interaction Z_E , on obtient (Hansen et al. 1973)

$$G_E = \left(\frac{\Omega}{4\pi}\right) = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{r + Z_E}{\sqrt{[r + Z_E]^2 + R^2}} \right) \quad (2.5)$$

où r est maintenant la distance entre le faisceau d'électrons et le cristal du détecteur.

Dans le cas où $r \gg R$, la profondeur moyenne d'interaction Z_E est approximée par (Hansen et al., 1973)

$$Z_E = \frac{\int_0^d z \exp[-\mu z] dz}{\int_0^d \exp[-\mu z] dz} = \frac{1 - \exp[-\mu d](1 + \mu d)}{\mu(1 - \exp[-\mu d])} \quad (2.6)$$

où d est l'épaisseur sensible du détecteur (section 2.1.2.2);

et μ est le coefficient d'atténuation total dans le silicium.

La distance r entre le faisceau d'électrons et le cristal est en réalité la somme des distances entre le faisceau et la fenêtre du détecteur et la distance entre la fenêtre et le cristal. La distance entre le faisceau et la fenêtre r_v peut être mesurée expérimentalement en ouvrant la colonne du microscope.

Si le détecteur est équipé d'un collimateur, la distance entre le bord de celui-ci et la fenêtre (qui est constante pour toutes valeurs de r_v) peut être déterminée en retirant le détecteur de la colonne.

La distance entre le cristal et la fenêtre peut être déterminée en mesurant, pour différentes valeurs de κ , le nombre de comptes/s émis par une source quelconque I et en prenant l'intercepte avec l'axe des distances sur un graphe $1/\sqrt{I}$ versus κ .

2.1.2 Efficacité intrinsèque du volume sensible du détecteur ε_a

À faible énergie (<25keV), pour un angle d'incidence normal, l'efficacité de détection intrinsèque du volume sensible est donnée par

$$\varepsilon_a = 1 - \exp[-\mu d] \quad (2.7)$$

où μ est le coefficient d'atténuation total et d est la profondeur du volume sensible.

À plus forte énergie, on doit tenir compte du phénomène de Compton. Ainsi, à angle d'incidence normal et en supposant que l'efficacité de collection de charge soit de 100%, l'efficacité intrinsèque de détection est donnée par (Hansen et al. 1973)

$$\varepsilon_a = 1 - \exp[-\mu(E)d] \quad (2.8a)$$

$$\mu(E) = \mu_{ph}(E) + a(E)\mu_c(E) \quad (2.8b)$$

où $\mu_{ph}(E)$ est le coefficient d'atténuation photoélectrique ;

$\mu_c(E)$ est le coefficient d'atténuation de Compton ;

$a(E)$ est la probabilité que les événements de Compton se produisant dans le volume sensible utilisent toute l'énergie du photon incident ;

d est la profondeur du volume sensible.

2.1.2.1 Volume sensible du détecteur

Le volume sensible du détecteur est déterminé par sa profondeur sensible et son aire sensible. La profondeur sensible est essentielle au calcul de l'efficacité de détection intrinsèque du volume sensible ϵ_a tandis que l'aire sensible est essentielle au calcul du facteur géométrique G_E .

2.1.2.2 Profondeur sensible du détecteur

La profondeur dopée est généralement mesurée par la capacitance électrique du détecteur, une profondeur élevée se traduisant par une capacitance élevée.

Hansen et al. (1973) proposent une autre approche tirant avantage du fait que les photons de faible énergie sont absorbés préférentiellement dans la surface frontale du détecteur tandis que les électrons de plus forte énergie sont généralement absorbés au centre, c'est-à-dire dans l'axe, du détecteur. Il est possible, dès lors, de déterminer la profondeur de dopage en comparant la variation des photons de faible et forte énergie en fonction de $1/r^2$. La profondeur de dopage aux limites de très forte et très faible énergie est déterminée par

$$d_r = \frac{2(r_f - r_c) \left\{ \left[C_{Lc}/C_{Lf} \right]^{0.5} - \left[C_{Hc}/C_{Hf} \right]^{0.5} \right\}}{\left\{ 1 - \left[C_{Lc}/C_{Lf} \right]^{0.5} \left(1 - \left[C_{Hc}/C_{Hf} \right]^{0.5} \right) \right\}} \quad (2.9)$$

où r_c et r_f sont respectivement les distances proche et loin auxquelles les mesures sont effectuées ;

C_{Lc} et C_{Lf} sont respectivement les intensités des photons de faible énergie mesurées proche et loin ;

C_{Hc} et C_{Hf} sont respectivement les intensités des photons de forte énergie mesurées proche et loin .

La profondeur réelle de dopage d est donnée par

$$\frac{1}{2}d_r = \frac{1 - \exp(-\mu_H d)(1 + \mu_H d)}{\mu_H [1 - \exp(-\mu_H d)]} - \frac{1 - \exp(-\mu_L d)(1 + \mu_L d)}{\mu_L [1 - \exp(-\mu_L d)]} \quad (2.10)$$

où μ_L et μ_H sont respectivement les coefficients d'atténuation linéaire des photons de faible et de forte énergie.

Hansen et al. (1973) suggèrent l'utilisation du ^{57}Co pour effectuer les mesures en raison des rayons X de la raie K (~ 6.46 keV) ainsi que des rayons gamma (~ 121.97 keV) émis par cette source. La technique est supposée précise à environ $\pm 15\%$.

2.1.2.3 Aire sensible du détecteur

Hansen et al. (1973) proposent d'utiliser une source émettant des photons à différentes énergies afin de déterminer l'aire sensible du détecteur. En utilisant, par exemple, une source préparée à partir de ^{139}Ce et de ^{57}Co et en collimatant la source avec du plomb, ne laissant passer qu'un fin rayon, on peut balayer le détecteur Si(Li) et son collimateur afin d'en déterminer l'aire sensible à différentes énergies (6.5 keV et 122keV pour le ^{57}Co et 33.2 keV pour le ^{139}Ce).

2.1.3 Atténuation entre source et détecteur f_m

La correction tenant compte de l'atténuation entre la source et le détecteur due, par exemple, à la fenêtre et au milieu gazeux possiblement présents est donnée par

$$f_m = \exp\left[\sum (-\mu_i x_i)\right] \quad (2.11)$$

où μ est le coefficient d'atténuation du $i^{\text{ème}}$ élément ;

x_i est l'épaisseur du milieu constitué du $i^{\text{ème}}$ élément placé entre le détecteur et la source.

En général, le détecteur est utilisé dans un environnement où le vide est suffisamment poussé pour qu'on ne considère que la présence de la fenêtre.

2.1.3.1 Épaisseur de la fenêtre

Dans le cas d'une fenêtre de Be, Hansen et al. (1973) estiment que la valeur donnée par le manufacturier est généralement adéquate. Statham (1981) précise que cette épaisseur est très irrégulière à l'échelle microscopique et qu'elle peut varier jusqu'à 50%. Pour un autre type de fenêtre, il n'est pas possible de se servir directement des valeurs données dans les spécifications.

Afin de déterminer l'absorption de la fenêtre, une technique consiste soit à obtenir plusieurs spectres de différents éléments, soit à mesurer le bremsstrahlung. La procédure est effectuée avec et sans fenêtre, permettant ainsi de ne faire varier qu'un seul paramètre de l'efficacité de détection. La différence entre les spectres obtenus avant et les spectres obtenus après permet de déterminer l'influence de la fenêtre, et, si le coefficient d'absorption moyen des éléments constituant la fenêtre est connu avec suffisamment de précision, de déterminer l'épaisseur de celle-ci. Si le coefficient d'absorption moyen des éléments constituant la fenêtre n'est pas connu avec suffisamment de précision, on possède tout de même le facteur d'atténuation f_m , ce qui devrait être suffisant.

2.1.4 Couche d'Au

La correction pour la couche d'Au nécessite une connaissance précise de l'épaisseur de la couche afin d'appliquer la relation de Lambert-Beer. Il a été démontré par Jaklevic et Goulding (1971) que la couche d'Au n'était pas toujours très uniforme et consistait plutôt en un réseau filamenteux.

Mesure de l'épaisseur de la couche d'Au

Des rayons X de la raie L de l'or peuvent être fluorescés en utilisant une source de photons d'énergie suffisamment élevée pour les exciter ($E > 11.92$ keV) (Hansen et al. 1973 et Shima et al. 1980). En supposant que la moitié des rayons X de la raie L_{α} sont effectivement détectés, l'épaisseur de la couche d'Au est donnée par

$$X_{Au} = \frac{2C_{La}\epsilon_{\gamma}}{\omega_3 f_{La}\epsilon_{La}C_{\gamma}} \left[\mu_1(f_{13} + f_{12}f_{23}) + \mu_2 f_{23} + \mu_3 \right]^{-1} \quad (2.12)$$

où C_{La} et C_{γ} sont respectivement les taux de détection des rayons X de la raie L_{α} de l'or et des photons incidents ;

ϵ_{La} et ϵ_{γ} sont respectivement les efficacités de détection des rayons X de la raie L_{α} de l'or et des photons incidents ;

ω_3 est le rendement de fluorescence de l'Au pour la raie L_{α} ;

μ_1 , μ_2 et μ_3 sont les coefficients d'atténuation moyens des sous-couches L_1 , L_2 et L_3 de l'Au à l'énergie des photons incidents ;

f_{13} , f_{12} et f_{23} sont les rendements de Coster-Kronig de l'Au ;

$f_{L\alpha}$ est le rapport d'intensité de la transition $L\alpha$ sur la somme des transitions $L\beta$.

Shima et al. (1980) proposent d'exciter la raie $L\alpha$ de l'Au avec les rayons X de la raie K du Rb. L'utilisation de la raie K du Rb conduit notamment à un bruit de fond inférieur à l'utilisation des rayons gamma du ^{57}Co (~ 14.4 keV) utilisé par Hansen et al. (1973) et résulte en une limite minimale de détection de l'épaisseur de 1400 nm d'Au.

Il est également possible d'utiliser la réfraction afin de mesurer l'épaisseur de la couche d'Au (Geretschläger 1982). Comme le détecteur consiste essentiellement en une succession de films parallèles (air, Au, Si), on peut utiliser les indices de réfraction n et un spectrophotomètre afin de déterminer X_{Au} . Le coefficient n doit être préalablement calibré à l'aide d'échantillons dont l'épaisseur de la couche d'Au est connue. Ces échantillons peuvent être préparés par évaporation d'Au sur des gaufres de Si. L'épaisseur peut alors être déterminée par le poids ou par coupe transversale. On suggère l'utilisation de la fréquence rouge du spectre car n est très sensible à l'épaisseur à cette fréquence. Geretschläger (1982) estime que cette méthode est précise à 5% ou mieux.

2.1.5 Couche inactive du détecteur et efficacité de collection de charge

La faible valeur du rendement de fluorescence de la raie K du silicium (~ 0.04) ne permet pas, selon Hansen et al. (1973), de mesurer convenablement une couche inactive de moins de 1000nm. L'épaisseur typique de la couche inactive du détecteur Si(Li) est d'environ 200nm et n'affecte que faiblement les photons dont l'énergie est supérieure à 5keV. Cependant, pour des énergies inférieures à 5keV, il est préférable de pouvoir mesurer la couche inactive de silicium.

Une queue apparaît généralement à gauche des pics des spectres de rayons X. Cette queue, résultat d'une collection de charge incomplète, serait due à une fuite d'électrons de la surface du détecteur (Llacer et al. 1977) ainsi qu'à une fuite d'électrons Auger et de photoélectrons de la couche inactive du détecteur (Shima et al. 1983). Le rapport queue/pic est fonction du voltage de biais et de la constante de temps de l'amplificateur. La valeur minimale de ce rapport est elle-même fonction du détecteur utilisé et de l'énergie des photons. Llacer et al. (1977) proposent d'utiliser un modèle basé le rapport queue/pic afin de déterminer l'épaisseur de la couche inactive de Si.

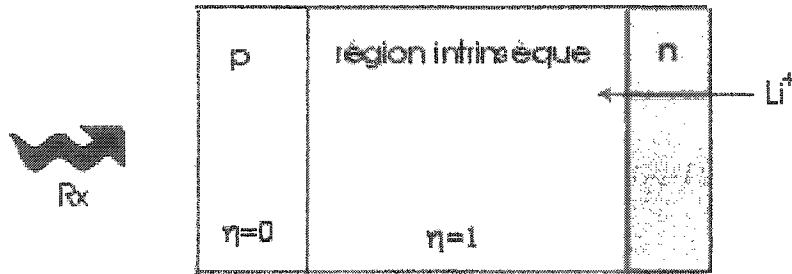


Figure 2.1 : Modèle du détecteur Si(Li) montrant la couche inactive ($\eta=0$) et la couche sensible ($\eta=1$)

Si l'interaction photoélectrique a lieu dans la couche inactive (figure 2.1) d'épaisseur t_d , il en résultera une collection incomplète et le photon sera compté dans la queue du spectre. Si l'interaction photoélectrique a lieu dans le volume sensible, i.e. au-delà de t_d , le photon sera compté dans le pic gaussien. La probabilité R que le photon soit compté dans la queue est donnée par

$$R = \mu \int_0^{t_d} \exp(-\mu x) dx = 1 - \exp(-\mu t_d) \quad (2.13)$$

où μ est le coefficient d'absorption du silicium à l'énergie du photon incident.

Puisque la probabilité que le photon soit compté dans le pic R est donnée par $R_s = 1 - R$, en utilisant le rapport R/R_s , on peut évaluer l'épaisseur t_d . En considérant que les probabilités R et R_s sont données par l'aire de la queue et celle du pic, on peut déterminer t_d .

Geretschläger (1982) propose de bombarder le détecteur à l'aide de protons ou d'ions d'hélium afin de déterminer l'épaisseur de la couche inactive. Ces particules subissent une perte d'énergie dans l'Au et dans la couche inactive avant d'atteindre l'épaisseur sensible. Puisque la décélération nucléaire ne produit pas de paires électron-trou, l'énergie mesurée dans le système sera donnée par

$$E_D = kE_0 - t_{Au} S_{Au}(kE_0) - t_d S_{Si}(kE_0) - \nu(kE_0) = \nu K \quad (2.14)$$

où $S(E)$ est le pouvoir d'arrêt électronique et $\nu(E)$ est la perte d'énergie due à la décélération nucléaire. K est le canal de l'analyseur correspondant à E_D et ν est un facteur de conversion. Comme toutes les quantités, sauf t_d et ν sont connues, on peut déterminer l'épaisseur en bombardant à deux énergies incidentes différentes.

2.1.6 Pic d'échappement de la raie K du Si

En négligeant les pertes par les côtés et le fond du détecteur, la fraction des rayons X K s'échappant du volume sensible est donnée par (Hansen et al. 1973)

$$1 - f_e = \frac{\mu(K) \omega_K}{2\mu_\gamma} \left\{ k_\alpha \left[1 + \frac{\mu_{K\alpha}}{\mu_\gamma} \ln \left(\frac{\mu_{K\alpha}}{\mu_{K\alpha} + \mu_\gamma} \right) \right] + k_\beta \left[1 + \frac{\mu_{K\beta}}{\mu_\gamma} \ln \left(\frac{\mu_{K\beta}}{\mu_{K\beta} + \mu_\gamma} \right) \right] \right\} \quad (2.15)$$

où $\mu(K)$ est le coefficient d'atténuation photoélectrique de la raie K des photons incidents ;

μ_γ est le coefficient d'atténuation total des photons incidents ;

k_α est la fraction des rayons X de la raie K_α ;

k_{β} est la fraction des rayons X de la raie K_{β} ;

$\mu_{K\alpha}$ est le coefficient d'atténuation total des rayons X K_{α} émis par le Si ;

$\mu_{K\beta}$ est le coefficient d'atténuation total des rayons X K_{β} émis par le Si ;

ω_K est le rendement de fluorescence du Si(Li).

2.1.7 Transmission à travers le collimateur

Étant donné que le collimateur ne présente pas la même opacité pour tous les rayons X, on doit en tenir compte au moyen d'un facteur correctif. Si la couche inactive de Si est uniforme, le facteur correctif est donné par (Hansen et al. 1973)

$$f_c = 1 + \frac{\varepsilon_R G'}{\varepsilon_R G} \exp(-\mu_c x_c) \quad (2.16)$$

où μ_c est le coefficient d'atténuation du collimateur ;

x_c est l'épaisseur du collimateur ;

ε_R et G' sont respectivement l'efficacité de détection relative et le facteur géométrique du volume sous le collimateur ;

ε_R et G sont respectivement l'efficacité de détection relative et le facteur géométrique du volume sensible du détecteur.

2.1.8 Calcul de l'efficacité de détection à l'aide des paramètres

En utilisant les valeurs mesurées pour chacun des paramètres du modèle présenté au début de cette section, il est possible de calculer l'efficacité de détection. Hansen et al (1973) estiment que leur modèle prédit l'efficacité de détection avec une bonne précision (estimée à $\pm 3\%$) pour la région du spectre de 5 à 60 keV pourvu que les paramètres soient mesurés attentivement, que les régions mal collimatées soient petites, symétriques et possèdent une couche inactive de Si uniforme, que le rapport queue sur pic soit petit et ne varie pas rapidement avec l'énergie.

Une régression sur des mesures expérimentales de l'efficacité de détection a permis à certains auteurs (Gallagher et Cipolla 1974, Cipolla et Hewitt 1976, Campbell et al. 1977) de déterminer avec une certaine précision les paramètres de l'équation de Gallagher et Cipolla (1974). Cependant, selon ces mêmes auteurs, les résultats ne semblent généralement pas très concluants par cette approche. Il existe en effet des différences importantes et mal expliquées entre les résultats obtenus et ceux espérés.

Une mesure précise de tous les paramètres impliqués dans l'efficacité de détection se révèle très fastidieuse. C'est pourquoi, en général, on préférera simplement mesurer l'efficacité de détection de façon absolue par les méthodes présentées à la prochaine section.

2.2 Mesure absolue de l'efficacité de détection

La détermination de l'efficacité de détection demeure encore aujourd'hui un des facteurs les plus limitatifs quant à la précision et à l'interprétation des résultats d'analyses quantitatives par rayons X. Il existe cependant plusieurs techniques permettant de mesurer l'efficacité de détection absolue.

Essentiellement, il s'agit de méthodes basées sur des mesures comparatives de radiation. Nous pouvons classer ces méthodes en deux catégories : les méthodes utilisant une radiation nucléaire et les méthodes utilisant la radiation émise par un appareil.

2.2.1 Méthodes par radiation nucléaire

Plusieurs méthodes utilisant la radiation nucléaire existent. Parmi celles-ci, nous pouvons différencier les méthodes directes et les méthodes indirectes. Une méthode peut être qualifiée de directe si on mesure directement, à l'aide d'un détecteur dont les propriétés sont connues, le taux de rayons X émis par la source et qu'on utilise directement cette valeur pour caractériser le détecteur étudié. En revanche, on qualifiera la méthode d'indirecte si elle repose sur la mesure d'un autre signal (par exemple, une radiation gamma) et l'application d'un taux de conversion approprié (pour calculer, par exemple, le taux de rayons X émis à partir du taux mesuré de rayons gamma).

2.2.1.1 Étalonnage direct avec des détecteurs NaI(Tl)

On utilise une source émettant des photons dont le taux d'émission absolu a été préalablement déterminé à l'aide d'un détecteur NaI(Tl). Le détecteur NaI(Tl) utilisé doit être suffisamment épais pour que presque tous les photons soient absorbés. La source est un standard provenant de l'IAEA ou de l'EACL (Énergie Atomique du Canada Limitée). Il n'est pas nécessaire de connaître les facteurs de désintégration de la source non plus qu'il n'est nécessaire de corriger pour l'auto-absorption. L'utilisation d'un détecteur NaI(Tl) de grand diamètre permet de réduire la correction due à l'utilisation d'une source non ponctuelle (McNelles et Campbell, 1973).

Une connaissance détaillée de la géométrie du détecteur NaI(Tl) est un préalable essentiel à l'utilisation de cette technique. Par ailleurs, la source doit être pure (ne doit pas émettre d'autres photons) dû à la faible résolution du NaI(Tl). Il est très important que le détecteur NaI(Tl) ne possède pas de couche inactive car celle-ci diminuerait considérablement son efficacité de détection et ne permettrait donc pas une bonne comparaison. Enfin, il est important de mesurer avec précision le pic de fuite de l'iode.

L'utilisation de deux détecteurs NaI(Tl) de part et d'autre de la source permet d'éliminer la nécessité de déterminer la géométrie du détecteur avec précision. Un tel détecteur 4π permet également d'éliminer la nécessité de corriger pour la fuite, pourvu qu'on utilise des fenêtres assez minces. La substitution des fenêtres pour une mince couche

(600 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$) d'Al sur chaque surface de détecteur a permis d'obtenir des résultats surprenants. En effet, Pich et al. (1973) ont estimé la précision du taux d'émission des rayons X de 22 keV du ^{109}Cd à $\pm 0,25\%$.

2.2.1.2 Utilisation de standards primaires de rayons gamma

Les taux absolus de désintégration, évalués par des méthodes de coïncidence, sont généralement fournis avec les standards. Les taux d'émission de rayons X (utilisation des fractions de capture d'électrons K, de coefficients de conversion interne, de rendements de fluorescence, etc.) et de rayons gamma sont obtenus de données nucléaires disponibles.

Les standards, dans la forme sous laquelle ils sont conçus, ne permettent pas une utilisation directe. En effet, les photons de faible énergie ne peuvent passer à travers l'emballage d'aluminium. Il faut donc percer un trou dans l'emballage et corriger la présence du film de polyéthylène de 0,25mm en déterminant expérimentalement l'absorption d'un tel film à l'aide d'un film factice. Les standards primaires disponibles ne permettent pas un nombre suffisant de points. On doit donc généralement les compléter par l'utilisation de standards secondaires.

Pour pouvoir appliquer cette technique au détecteur d'un microscope électronique à transmission, on devrait retirer le détecteur et le caractériser seul dans l'air ou dans le

vide. Deux sources d'erreur sont alors possibles. D'abord, l'auto-absorption de photons dans la source peut conduire à des efficacités de détection trop basses. Ensuite, la source peut ne pas être tout à fait bien située géométriquement par rapport au détecteur (i.e. elle peut ne pas être précisément au centre de son emballage) puisque la source fait 2 à 3 mm de diamètre et le détecteur également. Une faible variation par rapport à la position estimée peut conduire à une grande variation de l'efficacité de détection (McNelles et Campbell, 1973).

2.2.1.3 La méthode de X/gamma

Un détecteur Ge(Li) est calibré à l'aide de standards de rayons gamma produits par l'IAEA (ou EACL). Des sources secondaires sont préparées par déposition de solution sur des substrats de mylar ou de Be. Les taux d'émission de rayons gamma des standards secondaires sont alors déterminés par une régression analytique sur la courbe d'efficacité de détection déjà déterminée par les standards primaires. Le taux d'émission de rayons X est déterminé en utilisant les rapports X/gamma. L'efficacité de détection du détecteur rayons X peut ainsi être déduite de ces mesures. Le détecteur de rayons gamma doit être bien caractérisé afin de diminuer l'erreur de la méthode. En utilisant une méthode de régression par moindres carrés, McNelles et Campbell (1973) ont déterminé une fonction de 8 paramètres à partir des valeurs expérimentales d'efficacité de détection.

À faible énergie, une erreur est due à la possibilité d'auto-absorption dans la source. La méthode est limitée par la précision sur les valeurs de X/gamma.

2.2.1.4 Méthodes de coïncidence

Méthode introduite par Douglas (1972), elle est basée sur des sources émettant une radiation gamma coïncidant avec le rayon X émis par la capture d'un électron. Des exemples de nucléides se prêtant bien à cette méthode sont : le ^{51}Cr , le ^{54}Mn , le ^{57}Co et le ^{75}Se . Le détecteur de rayons X enregistre le taux de rayons X coïncidant avec l'émission de rayons gamma défini par un portillon contrôlé par un détecteur de rayons gamma. Le taux de rayons X coïncidents est donné par

$$C_K = N_\gamma P_K \omega_K \varepsilon \quad (2.17)$$

où N_γ est le taux d'ouverture du portillon de rayons gamma, P_K est la fraction de capture K, ω_K est le rendement de fluorescence K, ε est l'efficacité de détection recherchée.

La différence entre cette méthode et celle de X/gamma est que la présente méthode élimine la nécessité de mesurer l'intensité des rayons gamma réduisant ainsi l'erreur. Cependant, l'efficacité du circuit de coïncidence n'étant pas de 100%, on doit en tenir compte dans le calcul de l'erreur (McNelles et Campbell, 1973).

2.2.1.5 Méthode des compteurs proportionnels

Cette méthode est applicable à la portion du spectre située sous les 10keV. Dans cette région du spectre, les compteurs proportionnels possèdent une résolution supérieure et un bruit moindre que les détecteurs NaI(Tl). L'utilisation d'une source n'émettant pas de rayons gamma évite des problèmes de bruit de fond. En effet, les électrons éjectés des parois intérieures du détecteur par les rayons gamma produisent un continuum de faible énergie. Ainsi, on utilise généralement des sources comme ^{49}V , ^{55}Fe et ^{71}Ge lesquelles permettent l'étalonnage à 4.5, 5.9 et 9.2 keV, respectivement (McNelles et Campbell, 1973).

L'auto-absorption dans la source n'importe pas puisque seul la quantité absolue d'électrons détectables est utilisée dans le calcul. Il est nécessaire de déterminer la géométrie du détecteur avec précision. Il est nécessaire de connaître la section efficace d'absorption du gaz utilisé dans le compteur. Par ailleurs, un bruit de fond est généré par la source et nécessite donc de faire une soustraction du bruit de fond ce qui induit toujours une certaine incertitude sur les résultats.

L'utilisation de compteurs 4π haute pression permet d'atteindre une efficacité de détection de 100%. Il n'est alors plus nécessaire de déterminer la géométrie du détecteur avec précision. Une précaution est cependant nécessaire. On doit utiliser de minces

feuilles absorbantes afin d'éviter que les électrons Auger s'échappant de la source ne contribuent au signal du détecteur (McNelles et Campbell, 1973).

2.2.1.6 Méthode multi-fils

Cette méthode utilise deux compteurs : un compteur central et un compteur périphérique. L'efficacité intrinsèque du compteur central dépend des diamètres du compteur central et du compteur extérieur ainsi que des coefficients d'absorption. La valeur maximale de l'efficacité intrinsèque de détection du compteur central est indépendante de la section efficace d'absorption et est fonction uniquement des dimensions du compteur. L'efficacité maximale est atteinte en faisant varier la pression. Pour mesurer l'intensité d'une source donnée, on mesure les deux pressions qui conduisent à un taux de comptage maximal pour la source à mesurer et un standard déjà calibré, lequel n'a pas besoin d'émettre des rayons X de la même énergie. À ces pressions, l'efficacité de détection des deux sources est égale et le rapport des intensités d'émission est proportionnel au rapport des taux maximaux mesurés.

2.2.1.7 Méthode de fluorescence d'éléments par des photons

La méthode consiste à mesurer la fluorescence de la raie K des rayons X produits dans un échantillon massif d'un élément léger par une radiation gamma ou X.

Pour un échantillon massif d'un élément pur i , en considérant que les radiations primaire et secondaire forment un même angle θ par rapport à la normale de l'échantillon, l'intensité mesurée pour la raie K I_i est donnée par (Hubricht 1977)

$$I_i = \varepsilon(E_i) G I_0 \omega_i \mu_i^K(E_0) [\mu_i(E_0) + \mu_i(E_i)]^{-1} \quad (2.18)$$

où G est un facteur géométrique

$\varepsilon(E_i)$ est l'efficacité intrinsèque de détection à l'énergie E_i

I_0 est l'intensité des photons primaires

ω_i est le rendement de fluorescence de l'élément i

$\mu_i(E)$ est le coefficient d'absorption total de i à l'énergie E

μ_i^K est le coefficient d'absorption partiel pour la raie K

Si on compare les intensités pour la fluorescence de deux échantillons, on a

$$\frac{\varepsilon(E_i)}{\varepsilon(E_k)} = \frac{I_i \omega_k \mu_k^K(E_0) [\mu_k(E_0) + \mu_k(E_k)]}{I_k \omega_i \mu_i^K(E_0) [\mu_i(E_0) + \mu_i(E_i)]} \quad (2.19)$$

où le ratio $\frac{I_i}{I_k}$ est déterminé expérimentalement.

En étalonnant l'efficacité de détection en un point à l'aide d'une autre méthode, on peut déterminer ε à l'autre point.

2.2.1.8 Paramètres des sources

Dans le cas où l'intensité des rayons X de la source est dérivée de l'intensité des rayons gamma, une connaissance précise des facteurs mis en cause est nécessaire. Les facteurs d'intérêt sont la fraction de capture des électrons de la couche K, P_K , le rendement de fluorescence K, ω_K , les ratios électron/gamma, les coefficients de conversion interne total et de la couche K ainsi que les intensités relatives des rayons X K. Les valeurs de K_β/K_α peuvent être obtenues de Scofield (1974) et Rao et al. (1972). Les valeurs de ω_K peuvent être obtenues de Bambynek et al (1972).

Les différents paramètres disponibles dans la littérature ont été étudiés par Campbell et McNelles (1975) lesquels ont regroupé les différentes sources en quatre catégories afin d'en faire l'analyse :

- a) les émetteurs β qui ont une transition de conversion interne ;
- b) les nucléides capturant les électrons avec une conversion interne négligeable, voire nulle ;
- c) les nucléides pour lesquels les rayons X proviennent à la fois de la capture des électrons et de conversion interne ;
- d) l'émetteur alpha ^{241}Am .

2.2.2 Mesure par radiation de synchrotron

À faible énergie ($E < 3$ keV), il existe peu de sources nucléaires pouvant être utilisées afin de déterminer avec confiance l'efficacité de détection. C'est pourquoi une méthode alternative doit être employée. L'utilisation de la radiation émise par un synchrotron permet de déterminer l'efficacité de détection à basse énergie d'un détecteur Si(Li) (Krumrey 1989, Scholze et Ulm 1994, Tikkanen et al. 1997, Scholze et Procop 2001, Lépy et al. 1997, Lépy et al. 1998, Lépy et al. 2000).

Un synchrotron émet intrinsèquement une radiation polychromatique. L'utilisation de monochromateurs (en InSb pour des énergies de 1.7 à 7.0 keV ou en beryl pour des énergies de 0.7 à 2.0 keV) permet de sélectionner avec précision l'énergie incidente. En connaissant le flux incident, on peut déterminer l'efficacité du détecteur analysé.

Afin de déterminer le flux incident, on peut utiliser les détecteurs mentionnés à la section 2.2.1. Puisque l'objectif est ici de caractériser un détecteur Si(Li) à faible énergie, l'utilisation d'un détecteur proportionnel fait très bien l'affaire, pourvu qu'on puisse déterminer avec confiance l'efficacité de détection de celui-ci (Lépy et al. 1998).

2.3 Mesure relative de l'efficacité de détection par calcul théorique du bremsstrahlung

Afin de déterminer l'efficacité de détection à faible énergie et de compléter ainsi l'information apportée par les méthodes radioactives conventionnelles, il est possible d'utiliser des mesures basées sur l'intensité du continuum énergétique.

La comparaison entre un spectre simulé par le calcul théorique du bremsstrahlung et le bremsstrahlung observé sur un spectre expérimental peut permettre d'isoler le facteur recherché, soit ε .

Il existe essentiellement deux approches au calcul théorique du bremsstrahlung :

- l'approche semi-classique de Kramers-Wentzel ;
- la modélisation par section efficace différentielle.

2.3.1 Approche semi-classique de Kramers-Wentzel

D'abord développée par Kramers (1923) et améliorée ensuite par Wentzel (1924), cette approche repose sur l'interaction simple d'un électron avec les atomes de la cible. La loi de Thomson-Whiddington (Whiddington, 1912) est utilisée pour effectuer le calcul de la perte d'énergie et intégrer la probabilité de radiation d'après l'énergie de l'électron incident alors que celui-ci décélère.

L'intensité totale émise du bremsstrahlung dI pour un intervalle énergétique de E à $E+dE$ est donnée par (Kramers 1923)

$$dI \propto Z \frac{(E_0 - E)}{dE} \quad (2.20)$$

Bien que développée pour décrire la probabilité de génération de bremsstrahlung, la théorie de Kramers est généralement utilisée pour estimer la production de photons. Le nombre N_E de photons émis pour une énergie E donnée est alors exprimé par

$$N_E = KZ \frac{(E_0 - E)}{E} \quad (2.21)$$

où K est la constante de Kramers .

À des énergies très inférieures à E_0 , l'expression de Kramers s'éloigne considérablement des résultats expérimentaux. Wentzel (1924) améliora le modèle en introduisant les concepts de mécanique quantique par le principe de correspondance de Bohr permettant ainsi de mieux calculer les pertes d'énergie de l'électron incident.

L'intensité totale émise du bremsstrahlung est alors donnée par

$$I(\nu) \propto Z \nu^{2/3} \left(\frac{1}{\sqrt{\nu'_{\max}} - \nu} - \frac{1}{\sqrt{\nu'_{\max}}} \right)^{-2/3} \left\{ 1 + 0.218 \left[Z \sqrt{R} \left(\frac{1}{\sqrt{\nu'_{\max}} - \nu} - \frac{1}{\sqrt{\nu'_{\max}}} \right)^{-2/3} + \dots \right] \right\} \quad (2.22)$$

où ν est la fréquence de la radiation;

$\nu'_{\max}$ est la différence de fréquence entre la fréquence maximale et la fréquence moyenne;

R est la constante de Rydberg.

La fréquence relative $\nu'_{\max}$ peut être obtenue par $\nu'_{\max} = (E_0/h) - \nu'$ avec ν' proportionnel à la perte d'énergie moyenne des électrons dans l'échantillon.

À des énergies très inférieures à E_0 (i.e. $h\nu_{\max}$, h étant la constante de Planck) , l'équation de Wentzel (1924) ne représente plus les résultats expérimentaux car elle ne tient pas compte de l'auto-absorption dans l'échantillon.

Wolters et al. (1998) ont développé un facteur de correction pour l'absorption (ou la transmission) $T(K)$ relié à la perte d'énergie spécifique des électrons passant dans l'échantillon $S_p(E) = -dE/dt$. $T(K)$ est donné par

$$T(K) = \frac{1}{E_0 - K} \int_K^{E_0} T(E, K) dE \quad (2.23a)$$

où $T(E, K)$ est donné par

$$T(E, K) = \exp\left(-\mu(K) \int_{E_0}^E \frac{1}{S_p(E)} dE\right) \quad (2.23b)$$

L'expression corrigée pour l'auto-absorption est donc obtenue en multipliant l'expression de Wentzel par $T(h\nu)$.

2.3.2 Calcul moderne de la section efficace différentielle

La distribution énergétique, selon E_ν , des rayons X émis à un angle θ par rapport à la direction du faisceau incident est donnée par

$$I(Z, E_0, E_\nu, \theta) = R \int_{E > E_\nu}^{E_0} E_\nu \frac{d\sigma}{d\Omega dE_\nu} \frac{dE}{(-dE/dz)} \times \exp(-\mu(Z, E_\nu)z\xi) \quad (2.24)$$

où R est le facteur de correction pour la rétrodiffusion.

Le facteur exponentiel de l'expression précédente vise à corriger pour l'auto-absorption.

La section efficace différentielle double du bremsstrahlung $\frac{d\sigma}{d\Omega dE_\nu}$ peut être obtenue des tables établies par Kissel et al. (1983). dE/dx est obtenu des tables de Berger et Seltzer (1964). Le facteur de correction pour la rétrodiffusion R est basé sur la correction développée par Storm (1972) et dont le champ d'application fut étendu par Ambrose et al. (1991). R dépend ainsi du facteur de rétrodiffusion total $\eta(E_0, Z)$ selon

$$R = \frac{1 - \eta(E_0, Z)}{1 - \eta(E_0, Z) \frac{E_\nu^2}{E_0^2}} \quad (2.25)$$

Le facteur de rétrodiffusion total $\eta(E_0, Z)$, lequel diminue lentement avec Z et est presque indépendant de E_0 , peut être obtenu de August et Wernisch (1989)

$$\eta(E_0, Z) = E_0^{\left(0.1382 - \left(\frac{0.9211}{\sqrt{Z}}\right)\right)} \left[0.9987 + 2.167 \times 10^{-4} Z \right] \times \left[0.1904 - 0.2236 \log Z + 0.1292 (\log Z)^2 - 0.01491 (\log Z)^3 \right] \quad (2.26)$$

2.4 Mesure de l'efficacité de détection du détecteur Si(Li) du CM30

Afin de caractériser l'efficacité de détection du détecteur Si(Li) LINK LZ-5 30mm² × 3mm UTW PENTAFET couplé au Philips CM30 du CM², nous avons procédé à des mesures par radiation nucléaire et à des mesures et simulations de bremsstrahlung.

2.4.1 Mesure de l'efficacité de détection par sources radioactives

L'efficacité de détection du détecteur Si(Li) du CM30 a été mesurée en introduisant des sources radioactives calibrées dans le microscope et en mesurant les rayons X caractéristiques émis par ces sources. Les sources choisies et leurs paramètres sont donnés au tableau 2.1. Nous avons choisi ces sources en raison de la précision sur les paramètres utilisés dans les calculs et de la plage d'énergie couverte. Les sources radioactives ont été fabriquées en déposant une solution contenant l'isotope sur un substrat de polymère et en laissant cette solution cristalliser sur le substrat à température ambiante. La surface et l'épaisseur des sources étaient suffisamment faibles (tableau 2.2) pour qu'on puisse d'une part supposer que ces sources étaient ponctuelles et d'autre part négliger l'erreur associée à l'absorption des photons dans les sources (tableau 2.3).

Tableau 2.1 : Paramètres des sources choisies (Campbell et McGhee, 1986).

Source	Radiation	Énergie des photons (keV)	Photons émis par désintégration	I_x/I_γ	Erreur relative	Photon haute-énergie (keV)	Demi-vie (jours)
^{54}Mn	CrKa	5.47	0.2234	0.2234	0.49%	834.8	312.7
^{85}Sr	RbKa	13.38	0.4975	0.5035	0.7%	514	64.8
^{109}Cd	AgL	3.1	0.09226	2.94	12%	88	462.6

L'épaisseur des sources, t , est estimée de la façon suivante :

$$t = \frac{A}{\rho \cdot r \cdot A_s} \quad (2.27)$$

où A est l'activité de la source;

A_s est l'activité spécifique de la source;

ρ est la masse volumique de la source;

r est le rayon de la source.

Tableau 2.2 : Épaisseur des sources

	Activité (μCi)	Activité spécifique ($\mu\text{Ci/g}$)	Rayon de la source (cm)	Masse vol. (g/cm^3)	Épaisseur (nm)
Mn	<4	38090000	~0.05	7.44	<18
Sr	<4	21000000	~0.05	2.6	<93
Cd	<2	3640000	~0.05	8.64	<81

On peut s'assurer que l'absorption est négligeable à l'aide de la relation suivante

$$I_t = I_0 e^{-\left(\frac{\mu}{\rho}\right)\rho x} \quad (2.28)$$

Le tableau 2.3 présente l'épaisseur critique pour chacune des sources afin d'avoir I_t/I_0 > 97%.

Tableau 2.3 : Épaisseur critique des sources pour une absorption inférieure à 3%

	Raie utilisée	$\frac{\mu}{\rho}$ cm^2/g pour la raie utilisée (Heinrich, 1966)	Masse vol. (g/cm^3)	Épaisseur (nm)
Mn	CrKa	97.6	7.44	419
Sr	RbKa	28.3	2.6	4140
Cd	AgL	547.6	8.64	64
Zn	CuKa	58.6	7.14	728

L'intensité émise pour la radiation X par la source, I_x^* , est obtenue en mesurant l'intensité d'un autre rayonnement, en l'occurrence des rayons γ , I_γ , et en utilisant les rapports I_x/I_γ de Campbell et McGhee 1986, (tableau 2.1). L'intensité I_γ est mesurée à l'aide d'un détecteur de rayons γ pour lequel l'efficacité de détection est connue (Kennedy 2003). Il est important de noter que l'activité de la source radioactive décroît exponentiellement en fonction du temps, suivant la relation

$$N = N_0 e^{-\lambda t} \quad (2.29)$$

où N_0 est l'activité de la source radioactive au temps $t = 0$ et λ est la demi-vie de la source. Donc si la source n'est pas utilisée le jour même où elle fut calibrée, il faut corriger son activité en conséquence. L'activité de toutes nos sources a été corrigée de cette manière, après mesure de l'intensité des rayons γ émis.

L'efficacité de détection est ainsi obtenue en utilisant les valeurs détectée et émise des intensités nettes des rayons X (tableau 2.4 et figure 2.2). L'erreur relative sur la mesure est théoriquement équivalente à l'addition des erreurs relatives sur le rapport I_x/I_γ , de l'erreur sur l'intensité des rayons γ émis et de l'erreur statistique sur l'intensité nette de la raie détectée, laquelle est donnée par la relation suivante (pour un intervalle de confiance de 99,78%)

$$\% \text{ d'erreur statistique} = 300 \frac{\sqrt{I_{Cu}}}{I_{Cu}} \quad (2.30)$$

Évidemment, la réalité n'est pas aussi simple. L'erreur dépend beaucoup de la méthodologie utilisée. Ainsi, si les sources sont plus ou moins centrées, si elles sont plus ou moins uniformes, ou pour d'autres considérations pratiques, l'erreur réelle sera plus élevée que l'erreur théorique. Pour pouvoir utiliser l'erreur ainsi calculée, on doit fabriquer plusieurs sources et répéter plusieurs fois l'expérience. Avec une bonne distribution de points expérimentaux à une énergie donnée, on peut utiliser la valeur obtenue et lui associer l'erreur statistique ainsi calculée.

Tableau 2.4 : Efficacité de détection $\varepsilon\left(\frac{\Omega}{4\pi}\right)$ au CM30, septembre 2003

	Raie utilisée	Activité de la source (désint./sec)	Intensité détectée (cps)	Efficacité de détection	Erreur relative %
Mn	CrKa	70940	45.337	0.0029	2
Sr	RbKa	68628	111.143	0.0032	2
Cd	AgL	55773	12.891	0.0025	14

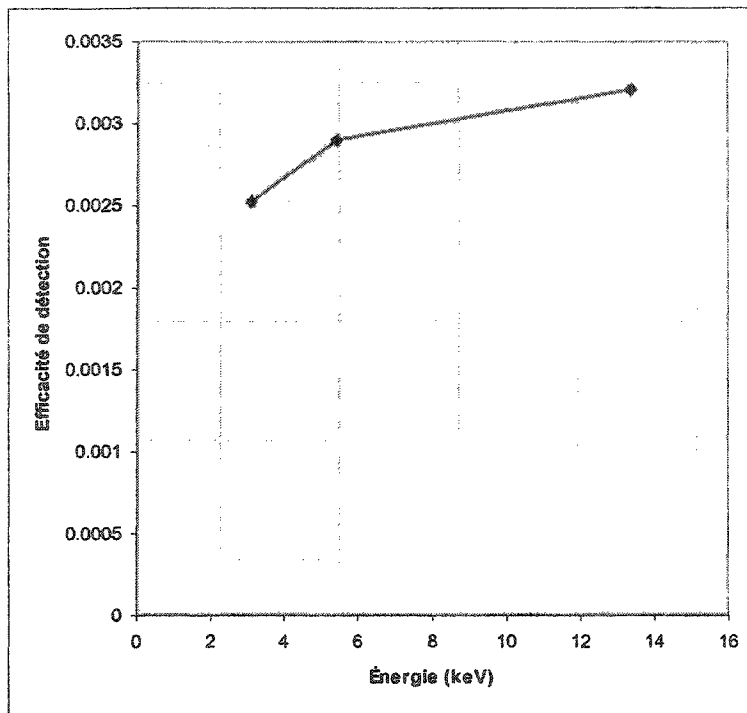


Figure 2.2 : Efficacité de détection $\varepsilon\left(\frac{\Omega}{4\pi}\right)$ au CM30, 27 septembre 2003

2.4.2 Mesure de la fraction d'angle solide de détection

En prenant une source émettant des rayons X dont l'efficacité de détection intrinsèque est approximativement de 1, soit dans la région de 9 à 15 keV pour un détecteur Si(Li), la fraction d'angle solide de détection est donnée par la relation

$$\varepsilon\left(\frac{\Omega}{4\pi}\right) \approx \left(\frac{\Omega}{4\pi}\right) = \frac{I_A}{I_A^*} \quad (2.31)$$

où I_A est l'intensité mesurée par le détecteur rayon X et I_A^* est l'intensité caractéristique de la raie X émise par la source.

On peut donc, à l'aide des sources utilisées dans notre étalonnage de l'efficacité de détection, avoir une idée de la fraction d'angle solide du détecteur laquelle serait de 0.0032 ce qui donne un angle solide de 0.04 sr. Notons cependant que cette valeur n'est nullement nécessaire dans nos calculs de Q puisque seule l'efficacité de détection totale est prise en compte. Cependant, on a toujours un intérêt à pouvoir estimer la fraction d'angle solide du détecteur qu'on utilise. Il s'agit d'un paramètre important du détecteur et cette valeur peut être utilisée dans d'éventuels calculs théoriques d'efficacité de détection.

En utilisant les spécifications du détecteur publiées par le fabricant et l'équation (2.4), il est également possible de procéder au calcul géométrique de la fraction d'angle solide de détection. L'angle solide Ω calculé pour $r=16$ mm est de 0,114sr. Ce simple calcul néglige la présence du collimateur, facteur pourtant très important dans la détermination de l'efficacité de détection puisque l'aire sensible du détecteur et R en dépendent. De plus, pour être certain de travailler à $r=16$ mm, on ne peut simplement se fier à la règle incorporée au détecteur. On doit plutôt déterminer cette valeur par étalonnage tel que présenté à la section 2.1.1. Du fait de ces approximations, on note un écart important entre ce calcul géométrique et la valeur déterminée expérimentalement (0,04 sr). Il est par conséquent fortement déconseillé, étant donné l'écart, d'utiliser un tel calcul géométrique.

2.4.3 Mesure relative de l'efficacité de détection par calcul théorique du bremsstrahlung

Afin de déterminer l'efficacité de détection à faible énergie, nous avons procédé par simulation et mesure du bremsstrahlung. Une alternative aurait été l'utilisation d'un synchrotron (Lepy *et al.*, 1997). Ceci nous aurait procuré des valeurs absolues plutôt que relatives. Cependant, il aurait fallu démonter le détecteur Si(Li) et l'envoyer dans un laboratoire possédant un synchrotron avec toutes les complications que cela comporte. Pire encore, l'accès à un synchrotron se fait généralement par voie de concours (Desjardins, 2003), ce qui n'en fait pas une méthode très pratique pour la caractérisation régulière de l'efficacité de détection.

Afin de simuler le bremsstrahlung, nous avons utilisé les expressions de Kramers(1923) et Wentzel(1924) déjà présentées ainsi que celle de Trincavelli et al. (1998) que voici :

$$I \propto \sqrt{Z} \frac{E_0 - E}{E} \times \left(-54.86 - 1.072E + 0.2835E_0 + 30.4 \ln Z + \frac{875}{Z^2 E_0^{0.08}} \right) \quad (2.32)$$

où I est l'intensité émise du bremsstrahlung à une énergie E donnée.

En mesurant le bremsstrahlung à l'aide d'un échantillon de carbone (figure 2.3) et en divisant par l'intensité simulée (figure 2.4), on obtient l'efficacité de détection relative (figure 2.5). Les conditions pour la mesure du bremsstrahlung étaient telles que moins de 500 comptes par seconde étaient enregistrés.

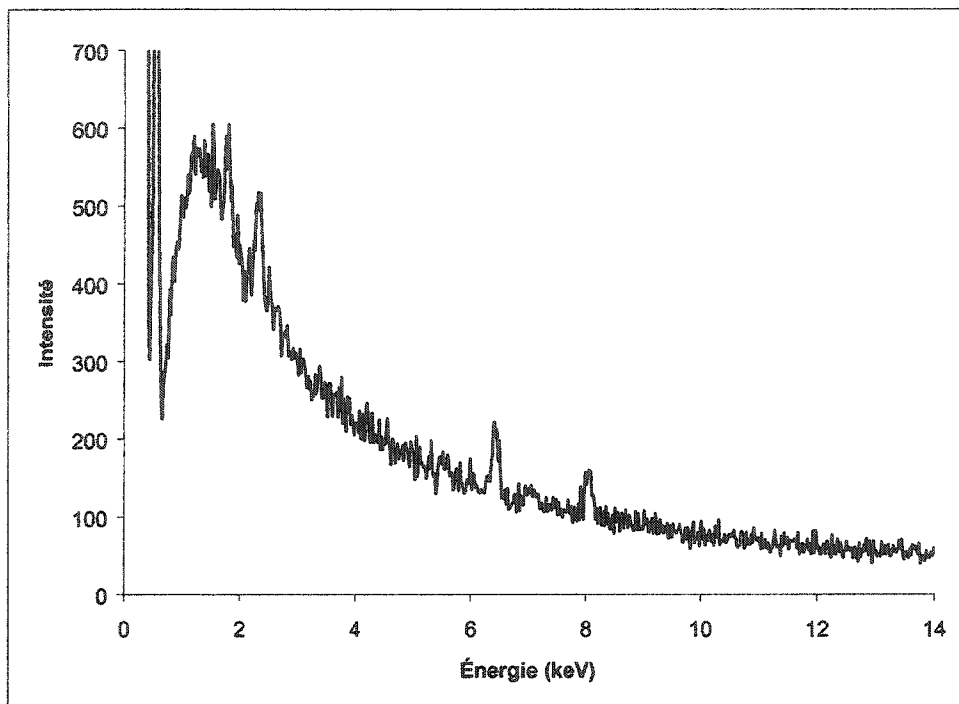


Figure 2.3 : Spectre des rayons X émis par une lame de carbone 300keV,
CM30, 27 septembre 2003

On constate que les modèles actuellement disponibles représentent mal la réalité pour un échantillon mince à une tension d'accélération de 300kV puisque les mesures par sources radioactives indiquent que la section efficace augmente de 5 à 12 keV (figure 2.2). Néanmoins, la relation de Trincavelli et al. (1998) semble la plus appropriée, à défaut d'un meilleur modèle. Enfin, il ne faut pas oublier que cette méthode ne donne qu'une efficacité de détection relative et qu'il est nécessaire d'avoir déjà déterminé la section efficace absolue par une autre méthode pour une plage énergétique suffisamment étendue afin de déterminer le modèle le plus approprié ou pour en proposer un.

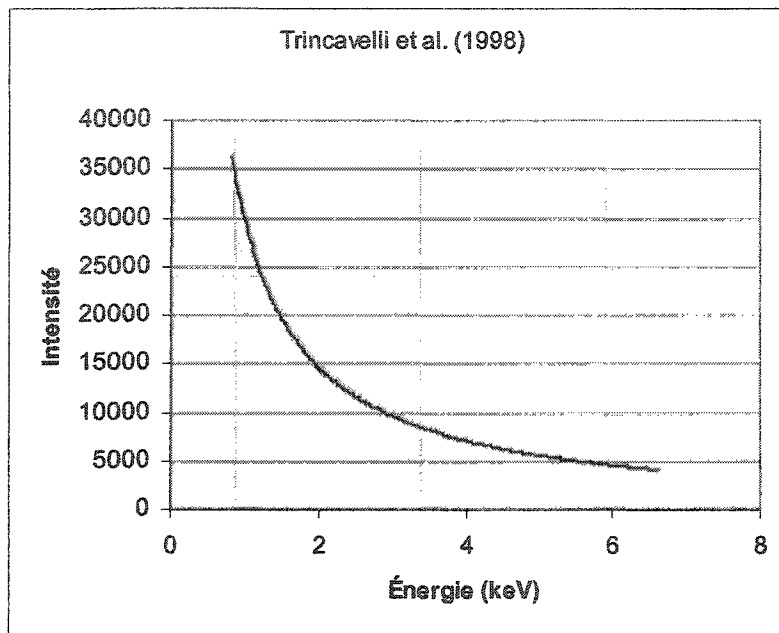


Figure 2.4 : Spectre des rayons X simulé pour le carbone à l'aide de l'expression analytique de Trincavelli et al. (1998)

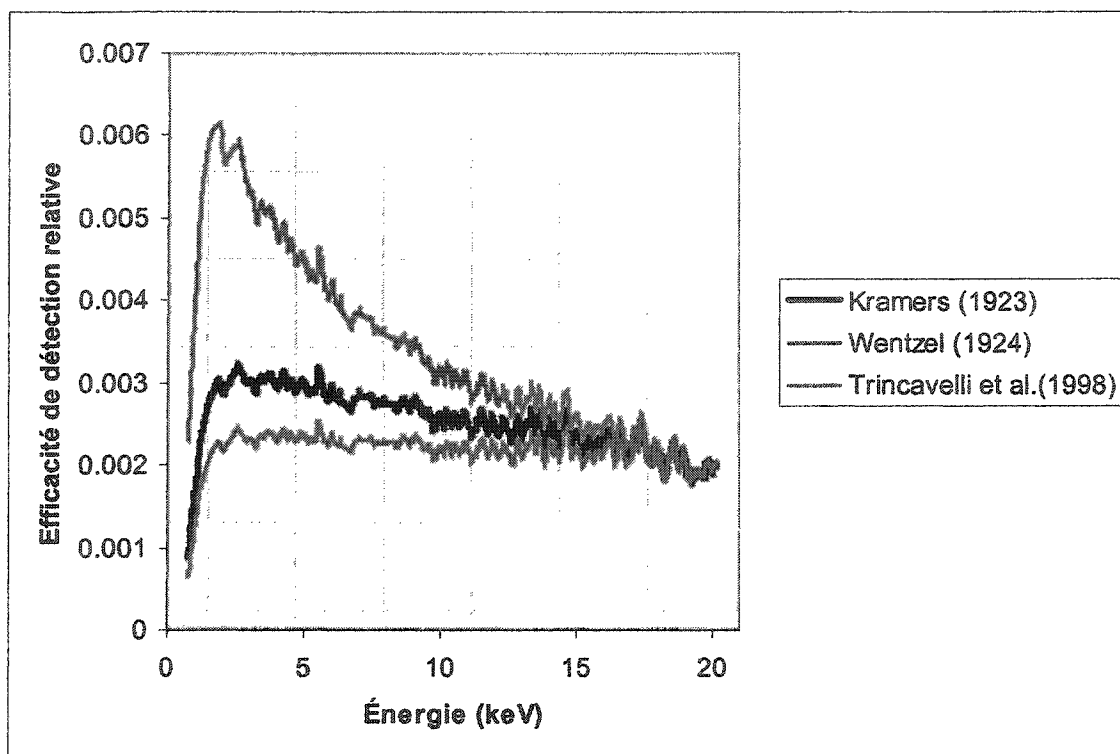


Figure 2.5 : Efficacité de détection relative, CM30, 27 septembre 2003

CHAPITRE 3 – MESURES D'ÉPAISSEUR

Différentes techniques sont disponibles pour mesurer l'épaisseur d'une lame mince au MET. Notamment, la méthode des franges d'égale épaisseur, celle du faisceau convergent ou une méthode plus récente utilisant les pertes d'énergie des électrons transmis. Cependant, aucune méthode n'est universellement applicable. Par exemple, les différentes techniques ne permettent pas toutes de mesurer l'épaisseur d'échantillons de nature amorphe ou nanocristalline. Ainsi, il est important de faire un choix éclairé pour mesurer l'épaisseur de la lame mince. Ce choix doit être évidemment guidé d'abord par l'information qu'on entend déduire de nos analyses.

Dans ce chapitre, nous présentons les différentes méthodes disponibles pour mesurer l'épaisseur d'une lame mince.

Nous insisterons particulièrement sur trois techniques : la méthode du faisceau convergent, la méthode par rayons X et la méthode par spectroscopie des pertes d'énergie des électrons transmis.

3.1 Techniques reposant sur les contrastes d'origine cristalline

Plusieurs méthodes sont basées sur la mesure d'artéfacts dus au contraste en imagerie. Dans des conditions particulières, ce contraste est optimal et il est possible, en

interprétant l'image via la théorie dynamique, d'utiliser ce contraste afin de mesurer l'épaisseur de l'échantillon.

3.1.1 La théorie dynamique des contrastes

En microscopie électronique à transmission, pour interpréter le contraste dans les images, on applique la théorie dynamique. La forme la plus simple de cette théorie, considérant uniquement le cas de deux faisceaux – un transmis et un diffracté, est fondée sur les prémisses suivantes (Edington, 1975):

- Le faisceau incident est monochromatique, i.e. les électrons ont tous la même énergie et longueur d'onde.
- Le cristal n'est pas déformé.
- Les ondes incidentes et diffusées peuvent être traitées comme des ondes planes.
- Il n'y a pas d'interaction entre le faisceau incident et les ondes diffusées, i.e. l'indice de réfraction du cristal est unitaire.
- L'intensité du faisceau diffracté peut être élevée en comparaison de celle du faisceau transmis. Ce dernier contient donc une part de diffraction.
- Les électrons peuvent être rediffractés du faisceau diffracté au faisceau transmis.
- Il y a absorption des électrons par l'échantillon, i.e. il y a une limite à la pénétration.

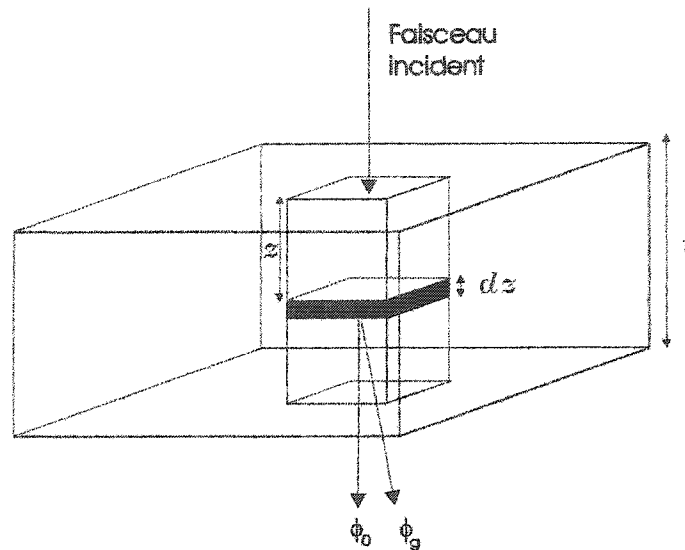


Figure 3.1 : Théorie dynamique simple 2f-1g

La théorie dynamique simple à deux faisceaux décrit les amplitudes ϕ_0 (transmise) et ϕ_g (diffractée) dans un élément dz , à une profondeur z dans une mince colonne de matériau d'une feuille mince d'épaisseur t (figure 3.1) en supposant ceci (Edington, 1975):

1. La colonne est beaucoup plus mince que l'image mais assez large pour contenir à la fois les faisceaux transmis et diffracté. Ceci est possible parce que l'angle de diffusion, pour des électrons de forte énergie (e.g. $>100\text{keV}$) est faible ($2\theta \leq 1^\circ$).
2. Il n'y a aucune contribution aux ondes de la colonne du reste de l'échantillon et, inversement, pas de perte de la colonne au reste de l'échantillon.
3. Si le cristal est déformé, i.e. lorsqu'un défaut cristallin est présent, la déformation a lieu le long de la colonne mais pas au travers de la colonne.
4. Il y a seulement des ondes planes dans la colonne.

5. Il y a seulement un faisceau diffracté, ce que l'on appelle la conditions 2f-1g.

Les quatre premiers points sont connus sous le nom d'approximation de la colonne. Le dernier point, très important, spécifie que les images à analyser quantitativement doivent toujours être produites en conditions 2f-1g.

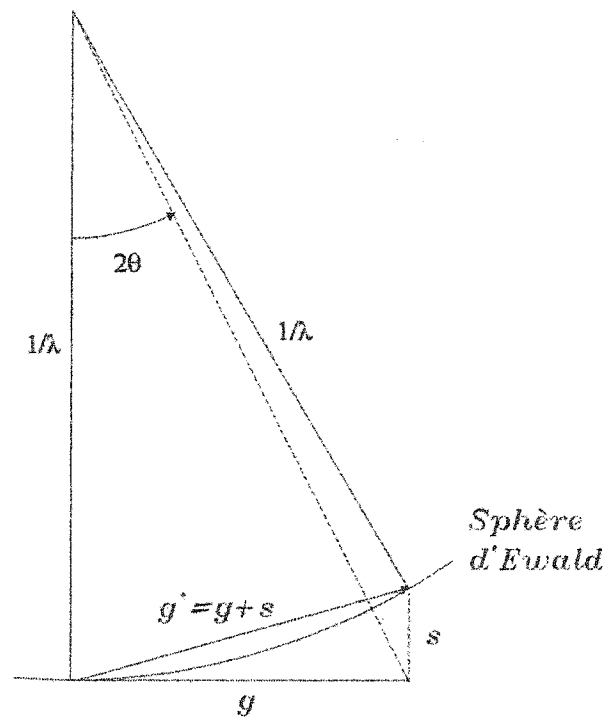


Figure 3.2 : Sphère d'Ewald et écart par rapport aux conditions de Bragg pour la diffraction

La théorie permet une contribution au faisceau transmis du faisceau diffracté. Ainsi, à mesure que l'onde transmise se propage dans le cristal, son amplitude ϕ_0 sera diminuée par la diffraction tandis que l'amplitude de ϕ_g sera accrue de la même manière, i.e. il y a

un couplage dynamique entre ϕ_0 et ϕ_g . Ce couplage est décrit par une paire d'équations connues sous le nom d'équations de Darwin-Howie-Whelan (Darwin, 1914; Howie et Whelan, 1961):

$$\frac{d\phi_0}{dz} = \frac{i\pi}{\xi_0} \phi_0 + \frac{i\pi}{\xi_g} \phi_g e^{(2\pi i s z)} \quad (3.1a)$$

$$\frac{d\phi_g}{dz} = \frac{i\pi}{\xi_g} \phi_0 e^{(-2\pi i s z)} + \frac{i\pi}{\xi_0} \phi_g \quad (3.1b)$$

où s est l'écart par rapport aux conditions de Bragg pour la diffraction (figure 3.2) et ξ_0 et ξ_g sont des constantes. Le terme ξ_g décrit une distance critique dans le cristal parfait à laquelle l'intensité transmise tombe à zéro avant de croître à nouveau et est connue sous le nom de distance d'extinction. Comme on le verra plus loin, ξ_g dépend des paramètres de maille du matériau, du numéro atomique des éléments le constituant et de la tension d'accélération utilisée pour les analyses. Le terme $e^{(2\pi i s z)}$ représente un facteur de phase provenant du processus de diffusion. La première de ces équations stipule que le changement de ϕ_0 en profondeur dz est dû en partie à la diffusion vers l'avant des atomes de l'élément dz et en partie dû à la diffusion provenant du faisceau diffracté. De plus, il y a un changement de phase de $\pi/2$ représenté par le facteur i qui provient du processus de diffusion. On peut voir ξ_0 comme une longueur caractéristique pour la diffusion vers l'avant (diffusion de tout faisceau en lui-même) tandis que ξ_g est une distance caractéristique correspondant à la diffusion à un angle correspondant à un changement de vecteur de diffraction g .

Absorption

Deux types d'absorption nécessitent d'être considérés : l'absorption uniforme et l'absorption anormale.

1. L'absorption uniforme conduit à une décroissance globale en intensité avec l'accroissement de la profondeur.
2. L'absorption anormale, quant à elle, implique de l'absorption sélective de certains électrons dans le cristal et est responsable de l'asymétrie de plusieurs des images des défauts cristallins.

Les absorptions anormale et uniforme sont permises mathématiquement en introduisant

une composante imaginaire dans les paramètres $\frac{1}{\xi_g} \rightarrow \frac{1}{\xi_g} + \frac{i}{\xi'_g}$ et $\frac{1}{\xi_0} \rightarrow \frac{1}{\xi_0} + \frac{i}{\xi'_0}$

respectivement. Ceci conduit à une décroissance exponentielle de l'amplitude diffractée.

Le terme $\frac{\xi_0}{\xi'_0}$ est le paramètre d'absorption uniforme qui influence l'intensité globale de

l'arrière-plan de l'image. Le terme $\frac{\xi_g}{\xi'_g}$ est le paramètre d'absorption anormale qui est

responsable de plusieurs des caractéristiques détaillées des images de contraste de diffraction. La valeur du paramètre d'absorption anormale est généralement prise comme étant 0.1 (Blake et al., 1978) mais Humphreys et Hirsch (1968) ont démontré

qu'il s'agit d'une fonction à la fois de la masse atomique ainsi que de la réflexion opérant et que ceci devait être pris en compte dans certains cas.

3.1.2 Franges d'égale épaisseur

La variation en profondeur de l'intensité transmise dans un cristal parfait sous des conditions de diffraction dynamique peut être obtenue des équations (3.1a) et (3.1b) et on peut démontrer que l'intensité diffractée est

$$|\phi_g|^2 = \left(\frac{\pi}{\xi_g} \right)^2 \frac{\sin^2(\pi t s_{eff})}{(\pi s_{eff})^2} \quad (3.2a)$$

et l'intensité transmise est

$$|\phi_0|^2 = \left(1 - |\phi_g|^2 \right) \quad (3.2b)$$

$$\text{où } s_{eff} = \sqrt{s^2 + \xi_g^{-2}}.$$

Sous des conditions dynamiques (i.e. lorsque $s = 0$), l'équation 3.2a devient

$$|\phi_g|^2 = \frac{\pi^2}{\xi_g^2} \frac{\sin^2(\pi \xi_g^{-1})}{(\pi \xi_g^{-1})^2} = \sin^2 \left(\frac{\pi}{\xi_g} \right) \quad (3.3)$$

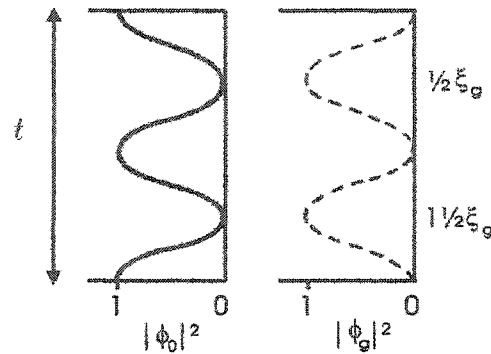


Figure 3.3 : Variation d'intensité des faisceaux transmis et diffracté en fonction de l'épaisseur

Il ne reste plus qu'une variable à l'équation, soit l'épaisseur t . Les intensités oscillent avec l'épaisseur tel que montré à la figure 3.3 avec une période de ξ_g , la distance d'extinction. Il est donc clair que l'intensité diffractée est nulle pour des épaisseurs d'échantillon de $n\xi_g$, où n est un entier, tandis que l'intensité transmise est nulle pour des épaisseurs d'échantillon de $(n + \frac{1}{2})\xi_g$. En conséquence, le bord d'une lame mince biseautée présente, en champ clair, des franges sombres connectant des régions de même épaisseur ($\frac{1}{2}\xi_g, 1\frac{1}{2}\xi_g, 2\frac{1}{2}\xi_g$, etc.) (figure 3.4). Toutefois, lorsqu'on tient compte de l'absorption, les franges sont atténuées avec un accroissement de la profondeur et disparaissent avant que l'intensité transmise soit nulle. Ceci a souvent lieu au-delà de ~ 5 franges. Des images claires de fort contraste des défauts cristallins sont généralement obtenues à des épaisseurs où les franges s'évanouissent. Les franges d'égale épaisseur montrent un contraste opposé en champ sombre. Sous des conditions cinématiques, ces franges d'épaisseur disparaissent presque.

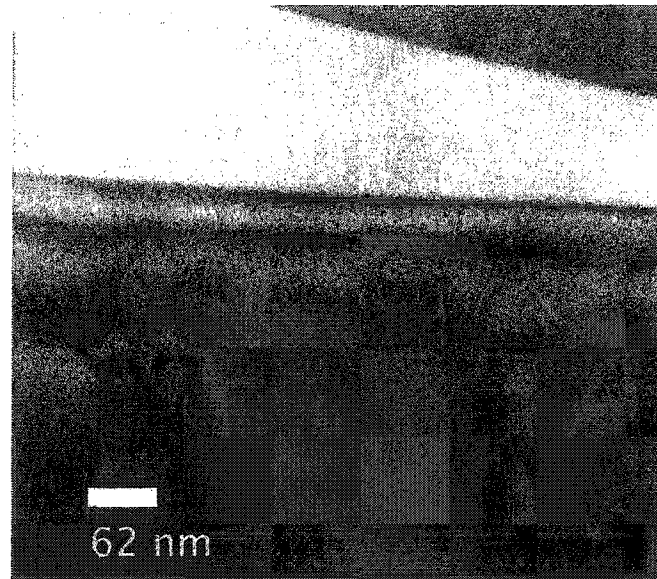


Figure 3.4 : Image obtenue dans des conditions dynamiques montrant des franges d'égales épaisseur

Ainsi, si on travaille dans des conditions dynamiques (i.e. dans des conditions $2f-1g$ où $s = 0$), les images en champ sombre et en champ clair de l'échantillon peuvent présenter des franges où l'épaisseur est constante. Pour déterminer l'épaisseur de cette manière, il suffit, en champ clair, de compter les franges sombres entre le bord de l'échantillon et la région d'analyse (Hirsch *et al.*, 1965). On a alors

$$t = \left(n - \frac{1}{2}\right) \lambda_g \quad (3.4)$$

La distance d'extinction ξ_g dépend à la fois de la réflexion opérant et de l'écart par rapport aux conditions de Bragg pour la diffraction. La valeur de ξ_g à $s = 0$ peut être calculée de la relation

$$\xi_g = \frac{\pi \Omega \cos \theta_B}{\lambda_e f(\theta_B)} \quad (3.5)$$

où $f(\theta_B)$ est l'amplitude de diffusion atomique à $\theta = \theta_B$,

θ_B est l'angle de Bragg,

Ω est le volume de la maille primitive,

λ_e est la longueur d'onde de l'électron.

L'amplitude de diffusion atomique peut être obtenue de Smith et Burge (1962) ou Doyle et Turner (1968). Notons que ξ_g croît proportionnellement avec l'ordre de la réflexion parce que $f(\theta_B)$ décroît à mesure que θ_B croît. Si $s \neq 0$ alors on a une distance d'extinction effective $\xi_{g\text{eff}} = \xi_g / \sqrt{1 + s^2 \xi_g^2}$, i.e. ξ_g décroît avec l'écart par rapport aux conditions de Bragg pour la diffraction. Ainsi, l'espace entre les franges d'épaisseur sur une image change si la réflexion opérante est changée en inclinant l'échantillon ou que s varie d'un endroit à l'autre de l'échantillon à cause d'une courbure de la lame.

Sous des conditions cinématiques (i.e. $s \gg 1/\xi_g$ et $s_{\text{eff}} \approx s$), l'équation (3.2a) se réduit à

$$|\phi_s|^2 = \frac{\pi^2 \sin^2(\pi s)}{\xi_s^2 (\pi s)^2} \quad (3.6)$$

Dans ce cas, il y a de faibles franges d'égale épaisseur dans l'image en champ clair, mais de plus fortes franges d'épaisseur sont visibles en champ sombre. Toutefois, dans ce cas la distance d'extinction ξ_s est plus faible que celle calculée pour $s = 0$ et les franges sont moins espacées. Les avantages et les inconvénients de cette méthode sont donnés au tableau 3.1.

Tableau 3.1 : Avantages et inconvénients de la mesure d'épaisseur par franges d'égale épaisseur

Avantages	Inconvénients
• Permet d'avoir plusieurs mesures en une seule analyse ce qui peut s'avérer pratique en termes de statistiques.	• Applicable uniquement aux matériaux cristallins. • L'échantillon doit avoir, près du trou, une épaisseur inférieure à $\frac{1}{2}\xi_g$ sinon la relation précédente ne tient plus. • L'échantillon ne doit pas être déformé, car les plans atomiques du cristal ne seraient plus alignés et on induirait une erreur. • L'échantillon doit avoir une géométrie propice à ce type d'analyse. Généralement, elle s'adapte mieux à l'analyse de lames biseautées et pas à l'analyse de lames d'épaisseur relativement constante. • Connaissance très limitée de la valeur de la distance effective d'extinction. • L'analyse subséquente ne peut pas être faite dans la même direction de faisceau incident que pour la mesure d'épaisseur à cause de la génération anormale possible de rayons X (Cherns et al., 1973).

3.1.3 Franges d'égle inclinaison

Lorsqu'il y a une courbure dans la lame, les plans diffractants de la famille $\{hkl\}$ seront inclinés en s'éloignant de l'angle de Bragg par une quantité dépendant de la distance à partir du point où $s=0$. La figure 3.5 montre schématiquement la distribution d'intensité dans le faisceau transmis (champ clair) et dans le faisceau diffracté (champ sombre) en fonction de l'écart à l'angle de Bragg $w = s\xi_g$.

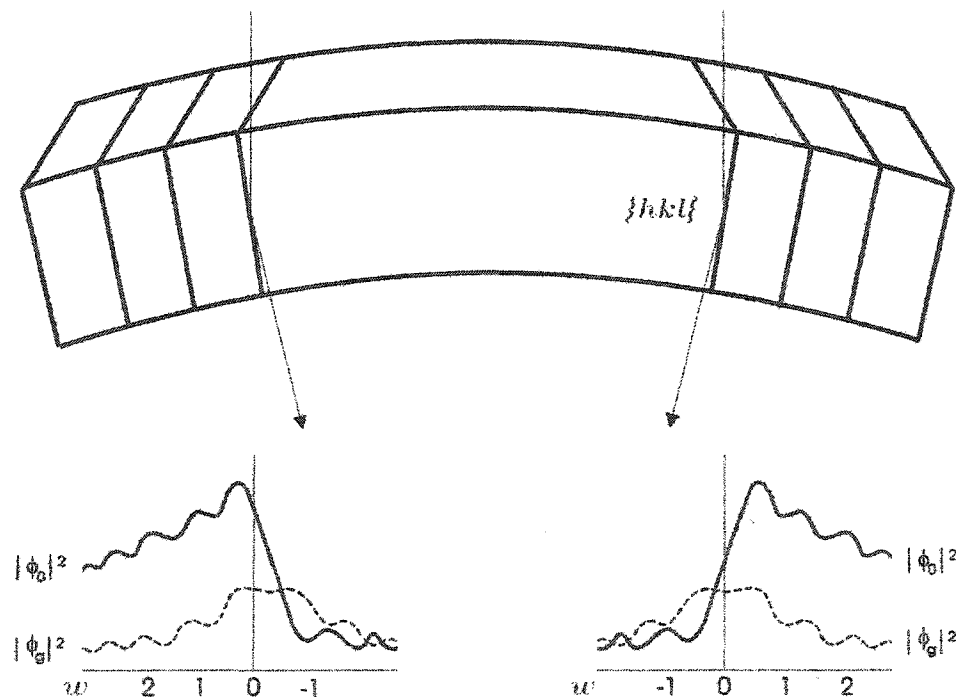


Figure 3.5 : Distribution d'intensité dans le faisceau transmis (fond clair) et dans le faisceau diffracté (fond sombre) en fonction de l'écart par rapport aux conditions de Bragg pour la diffraction $w = s\xi_g$

Les conclusions suivantes peuvent être tirées (Edington, 1975).

1. L'intensité en champ clair dépend du signe de s (courbe asymétrique) tandis que celle en champ sombre n'en dépend pas (courbe symétrique).
2. Lorsque s est petit et positif, il y a une région de forte intensité transmise en champ clair (appelée transmission anormale).
3. Lorsque s est négatif, la transmission globale est très faible en champ clair.
4. En champ sombre, la meilleure transmission a lieu lorsque $s \approx 0$.
5. À la gauche de la figure 3.5, les mêmes plans diffractent mais de l'autre côté, i.e. $\{\bar{h}\bar{k}\bar{l}\}$.

Lorsqu'il y a une courbure uniforme dans la lame, un endroit de la lame diffractera à $s=0$. Les plans de la famille $\{hkl\}$ diffractants seront inclinés en s'éloignant de l'angle de Bragg par une quantité dépendant de la distance à partir du point où $s = 0$ et l'image présentera une variation d'intensité en conséquence. On observe alors des franges d'égale inclinaison pour (hkl) et $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$. De chaque côté de ces franges principales, on peut observer de légères variations d'intensité, comme des vaguelettes. En fond clair, la valeur de s à mi-distance de chaque frange peut être donnée par (Siems, Delavignette et Amelinckx, 1962)

$$s = |g|\theta_B = |g|^2 \frac{\lambda}{2} \quad (3.7)$$

Il est donc possible d'étalonner une image en terme de s et de déterminer s pour chaque vaguelette. La position du maximum de chaque frange secondaire est donnée par (MacGillavry, 1940; Ackermann, 1948; Siems, Delavignette et Amelinckx, 1962)

$$\frac{s_i^2}{n_i^2} + \frac{1}{\xi_g^2 n_i^2} = \frac{1}{t^2} \quad (3.8)$$

où n_i est un entier représentant un maximum donné.

Dans des condition cinématiques ($s \gg 1/\xi_g$), les franges secondaires sont également espacées et il est relativement aisé de calculer t . Par contre, lorsque $s \approx 1/\xi_g$, les franges ne sont pas également espacées et il est nécessaire d'assigner les bonnes valeurs de n à chaque frange. Les avantages et les inconvénients de cette méthode sont donnés au tableau 3.2.

Tableau 3.2 : Avantages et inconvénients de la mesure d'épaisseur par franges d'égale inclinaison

Avantages	Inconvénients
• Permet d'avoir plusieurs mesures en une seule analyse ce qui peut s'avérer pratique en termes de statistiques.	• Applicable uniquement aux matériaux cristallins. • L'échantillon doit avoir une légère courbure uniforme. • L'échantillon doit être d'épaisseur relativement uniforme dans la région d'analyse. • Connaissance très limitée de la valeur de la distance effective d'extinction. • L'analyse subséquente ne peut pas être faite dans la même direction de faisceau incident que pour la mesure d'épaisseur à cause de la génération anormale possible de rayons X (Cherns et al., 1973). • Absorption pour des épaisseurs élevées, empêchant de voir les franges.

3.1.3 Méthode par défauts planaires

Dans des conditions dynamiques (i.e. $s = 0$), l'image projetée d'un défaut planaire exhibe des franges, un peu comme les franges d'égale épaisseur. On peut se servir des ces franges afin de déterminer l'épaisseur par l'expression suivante

$$t = w \cot \delta \quad (3.9)$$

où δ est l'angle entre le faisceau incident et le défaut planaire;

w est la largeur projetée du défaut.

Il est généralement recommandé de travailler dans des conditions de faisceau faible car des erreurs importantes peuvent survenir lors de l'utilisation d'images en fond clair pour les mesures d'épaisseur (Hall et Vander Sande, 1975). Les avantages et les inconvénients de cette méthode sont donnés au tableau 3.3.

Tableau 3.3 : Avantages et inconvénients de la mesure d'épaisseur par défauts plans.

Avantages	Inconvénients
• Pratique si un défaut planaire est disponible près de la région d'analyse.	• Applicable uniquement aux matériaux cristallins. • On doit connaître le plan (hkl) d'habitat. • L'échantillon doit contenir un défaut plan près de la région d'analyse et ce défaut doit être aligné le long de l'axe d'inclinaison du goniomètre. • Les conditions 2θ-1θ ne sont pas recommandées pour effectuer des analyses spectroscopiques en raison de la possibilité d'émission anormale de rayons X. • Ne permet pas de déterminer l'épaisseur de la couche amorphe (e.g. oxydation) présente en surface du matériau. • Une attaque préférentielle à l'interface présentée par le défaut peut dégrader considérablement la précision. • Erreur inhérente due aux effets de diffraction dynamique (Hall et Vander Sande, 1975)

3.1.4 Méthode par faisceau convergent

Quand on observe un axe de zone sur un cliché de diffraction dans des conditions où $2\alpha < 2\theta_B$, il est généralement possible d'observer des cercles concentriques dans la tache de la réflexion 000. On appelle ces cercles les franges de Kossel-Möllenstedt (Kossel et Möllenstedt, 1939). Le nombre de franges observées, dépendant de l'épaisseur du matériau, s'accroît à chaque fois que celle-ci augmente d'une distance d'extinction effective.

Dans des conditions 2f-1g, ces franges deviennent linéaires. On note une asymétrie dans le disque 000 et une symétrie dans le disque de la réflexion (hkl) excitée. Cette distribution d'intensité est similaire à celle observée dans les franges d'égale inclinaison. Lorsqu'il y a une courbure dans la lame, les plans diffractants de la famille $\{hkl\}$ sont inclinés en s'éloignant de l'angle de Bragg par une quantité dépendant de la distance à partir du point où $s = 0$ à la position O. De la même façon, lorsque le faisceau est convergent, les électrons arrivent avec des trajectoires différentes, donc avec écart à Bragg variable. La frange claire centrale du disque (hkl) est exactement à Bragg (i.e. $s = 0$). Chacun des minimums successifs, d'un côté où de l'autre de la frange centrale, est situé à un angle $\Delta\theta_i$ et de ceux-ci on peut obtenir la déviation s_i de la n^e frange par

$$s_i = \lambda_e \frac{\Delta\theta_i}{2\theta_B d_{hkl}^2} \quad (3.10)$$

À noter qu'on ne calcule pas réellement des angles mais qu'on se sert plutôt des distances mesurées sur le cliché lesquelles sont proportionnelles aux angles et, puisqu'il s'agit d'un rapport, seule la valeur relative est nécessaire.

En adaptant une technique de faisceau convergent développée par Kossel et Möllenstedt (1939) et modifiée par MacGillavry(1940) et Ackermann (1948), Kelly et al. (1975) eurent l'idée de déterminer l'épaisseur en STEM exploitant la relation de MacGillavry(1940) ainsi

$$\frac{s_i^2}{n_i^2} + \frac{1}{\xi_g^2 n_i^2} = \frac{1}{t^2} \quad (3.11)$$

où n_i est un entier dont de valeur $i + m$ où m est le plus grand entier inférieur à t/ξ_g .

Il s'agit donc de tracer un graphique de $\frac{s_i^2}{n_i^2}$ en fonction de $\frac{1}{n_i^2}$. Pour ce faire, on recommande l'utilisation d'une longueur de caméra élevée pour photographier les disques afin d'améliorer la précision sur les mesures, l'emploi d'un microdensitomètre pour mesurer les profils d'intensité et de choisir une région plane et non déformée, sinon les résultats seraient faussés. L'ordonnée à l'origine donne $\frac{1}{t^2}$ et la pente $\frac{1}{\xi_g^2}$. Il est déconseillé d'utiliser des valeurs de ξ_g déjà connues d'abord parce que la précision sur celles-ci est parfois discutable, ensuite à cause des corrections nécessaires pour adapter

ces valeurs aux conditions de diffraction présentes ainsi qu'à la température par le facteur de Debye-Waller (Kelly et al., 1975).

La valeur de n_i est à priori inconnue. Si on a déjà une bonne idée de l'épaisseur de la lame dans la direction du faisceau, laquelle se situe entre $m\xi_g$ et $(m+1)\xi_g$, alors on peut poser $n = m+1$ pour la première frange, $n = m+2$ pour la deuxième frange et ainsi de suite. Cependant, il est très rare qu'on connaisse déjà l'épaisseur avec une précision suffisante permettant d'évaluer les n_i , à moins qu'on ne cherche qu'à confirmer une mesure d'épaisseur (auquel cas il est tout de même suggéré de confirmer en utilisant une valeur de $n_i = i+m-1$ et ensuite de $n_i = i+m+1$). On pose donc généralement $n = 1$ pour la première frange, $n = 2$ pour la deuxième frange et ainsi de suite. Si on obtient une droite, alors la relation est vérifiée. Sinon, il faut assigner une valeur de 2 à la première frange et procéder itérativement jusqu'à l'obtention d'une droite.

Tel que suggéré par Kelly et al. (1975) et confirmé par Allen (1981), il est très important d'éviter les réflexions d'ordre faible (e.g. $d_{hkl} > 1,5$) car les effets de diffusion multiple causés par les réflexions systématiques (e.g. $-g$, $2g$, $3g$, etc.) engendreraient une erreur importante sur les résultats. Par ailleurs les réflexions d'ordre élevé (e.g. $d_{hkl} < 0,5$) ont trop peu d'intensité et nécessitent des temps d'exposition trop longs. On cherchera donc à utiliser une réflexion telle que $0,7 < d_{hkl} < 1,3$. On orientera les plans de

manière à être près de Bragg mais en éloignant les lignes de Kikuchi des disques 000 et (hkl) afin d'éviter les effets de diffusion multiple.

Afin d'établir les conditions de diffraction, il est suggéré d'éviter de converger la sonde sur la région à analyser. Une fois les conditions de diffraction établies, on peut modifier les paramètres de la lentille condensatrice (notamment son diaphragme) et de l'objectif afin d'avoir un angle de divergence 2α le plus élevé possible sans pour autant que les disques 000 et (hkl) ne se superposent. On recommande par ailleurs de défocaliser légèrement la lentille condensatrice afin de limiter la contamination en surface de la lame mince. Par ailleurs, le filtrage énergétique du cliché améliore la qualité de celui-ci en éliminant toute contribution due à la diffusion inélastique. 2α est donné par

$$2\alpha = 2\theta_B \frac{a}{b} \quad (3.12)$$

où a est le diamètre d'un disque sur le cliché de diffraction;

b est la distance centre à centre de deux disques sur le cliché de diffraction.

On peut considérer également une seconde relation (Allen, 1981) très semblable à celle de Kelly et al. (1975) afin de déterminer l'épaisseur

$$\frac{s_i^2}{p_i^2} + \frac{1}{\xi_g^2 p_i^2} = \frac{1}{t^2} \quad (3.13)$$

où p_i est un entier dont la valeur, reliée à l'épaisseur effective de la lame et à ξ_g , est solution de $\tan \pi p_i = \pi p_i$, supérieure à i mais inférieure à $i + 1$.

La différence avec la relation de Kelly et al. (1975) est que celle de Allen considère les maximums d'intensité plutôt que les minimums. Ainsi on possède une deuxième équation afin de calculer l'épaisseur, doublant le nombre de mesures statistiques, augmentant la précision et diminuant l'épaisseur théorique à partir de laquelle on peut employer cette technique.

Allen (1981) a étudié les limites de l'application de la technique du faisceau convergent en considérant notamment les effets d'absorption.

En considérant que seulement deux extremums sont nécessaires pour obtenir une mesure de l'épaisseur, on peut évaluer l'épaisseur minimale mesurable par (Allen, 1981)

$$t_{\min} = \frac{H \xi_g}{1 + \lambda^2 g^4 \xi_g^2 / 4} \quad (3.14)$$

où H est une constante choisie de manière à ce que $t_{\min}$ satisfasse une des trois relations suivantes

$$H = 2, \quad 0 < \frac{t_{\min}}{\xi_g} < 1 \quad (3.15a)$$

$$H = p_m, \quad n_{m-1} < \frac{t_{\min}}{\xi_g} < p_{m-1} \quad (3.15b)$$

$$H = n_m, \quad p_{m-2} < \frac{t_{\min}}{\xi_g} < n_{m-1} \quad (3.15c)$$

L'utilisation de seulement deux points afin de déterminer l'épaisseur nécessite cependant à la fois une grande confiance et également une bonne estimation de ξ_g car on ne peut dans ce cas-ci utiliser la méthode graphique.

L'absorption a pour effet d'éloigner les minimums de $s = 0$ et de rapprocher les maximums de $s = 0$, cet effet s'estompant pour des valeurs de s plus élevées. Ces effets d'absorption peuvent être minimisés par l'utilisation à la fois des minimums et des maximums et l'utilisation d'un lissage par moindres carrés afin de déterminer l'épaisseur tel que suggéré par Allen (1981).

L'absorption cause également une diminution du contraste dans les clichés de diffraction, imposant une limite supérieure à l'épaisseur pouvant être analysée. Cette limite est approximativement donnée par (Allen, 1981)

$$\sinh(\pi t_{\min} / \xi'_g) = 1 \quad (3.16)$$

Par ailleurs, si on considère l'effet des autres faisceaux diffractés, on doit alors plutôt utiliser la théorie dynamique à faisceaux multiples (e.g. Hirsch et al., 1965) laquelle donne une distance d'extinction effective plus adéquate que celle prévue par la théorie à deux faisceaux.

L'absorption anormale peut être corrigée par la méthode de Humphreys et Hirsch (1968).

Les conclusions tirées par Allen (1981) sont :

- l'épaisseur minimale mesurable diminue en fonction de l'accroissement de $|g|$;
- l'absorption anormale impose une sérieuse limite à la mesure d'épaisseur d'un matériau très absorbant tel que l'or;
- il est important de choisir une orientation telle que seule une rangée systématique est fortement excitée;
- l'erreur résultante est fortement diminuée par l'utilisation d'un vecteur de diffraction suffisamment élevé.

Dans la méthode de Kelly et al. (1975) revue par Allen (1981) un doute demeure quant au choix des n_i adéquats. Castro-Fernandez et al. (1985) proposent un autre critère afin de déterminer les n_i . La théorie 2f-1g permet de déterminer les courbes d'intensité des faisceaux diffractés par la relation suivante

$$\phi_g = \frac{i \sin X}{1 + \omega^2} e^{\left(\frac{i\pi}{\xi_g}\right)} \quad (3.17a)$$

où
$$X = \frac{i\pi}{\xi_g} \sqrt{1 + \omega^2} + \frac{it\pi}{\xi'_g \sqrt{1 + \omega^2}} = \alpha + i\beta \quad (3.17b)$$

et
$$\omega = s\xi_g \quad (3.17c)$$

En supposant que $\xi'_0 = \xi'_g$ et en éliminant la composante complexe afin de simuler l'intensité du faisceau diffracté en fonction de t/ξ_g et de ξ_g/ξ'_g , Castro-Fernandez *et al.* (1985) proposent la relation suivante

$$|\phi_g|^2 = \frac{c^2}{2} [\cosh(2\beta) - 2\cos^2 \alpha + 1] \quad (3.18a)$$

où

$$c = \frac{e^{\left(-\pi \left(\frac{t}{\xi_g}\right) \left(\frac{\xi_g}{\xi'_g}\right)\right)}}{\sqrt{1 + \omega^2}} \quad (3.18b)$$

Castro-Fernandez *et al.* (1985) proposent d'utiliser ces relations afin de simuler les profils d'intensité en fonction de $\omega = s\xi_g$ pour différentes valeurs de ξ_g/ξ'_g et de les comparer avec les profils mesurés afin de déterminer n_1 . Le critère de Castro-Fernandez *et al.* (1985) est de choisir la valeur de n_1 la plus basse donnant un profil d'intensité simulé semblable à celui mesuré. Cette suggestion, basée sur peu d'évidences scientifiques, pourrait être éventuellement remplacée par l'utilisation d'une seule valeur de ξ_g/ξ'_g , laquelle devrait alors être précise, afin de simuler l'intensité du faisceau diffracté. Les avantages et les inconvénients de cette méthode sont donnés au tableau 3.4.

Tableau 3.4 : Avantages et inconvénients de la mesure d'épaisseur par faisceau convergent.

Avantages	Inconvénients
• Méthode très précise.	• Applicable uniquement aux matériaux cristallins. • Nécessite une certaine confiance car il peut être difficile de déterminer avec précision la valeur de n donnant réellement une droite.

3.2 Méthode par évaporation et déposition

Les méthodes par évaporation et déposition ne sont pas, à proprement parler, des méthodes de mesure d'épaisseur mais plutôt des méthodes de préparation d'échantillon. Cependant, il est courant de voir des gens appliquer ces méthodes afin d'obtenir des échantillons d'épaisseur connue. Considérant que tout le matériel évaporé d'une source ponctuelle s'est déposé sur le substrat plan, on se sert alors de la relation suivante afin de mesurer l'épaisseur moyenne du film ainsi fabriqué (Tekin et al., 1990)

$$t = \frac{m}{4\pi r^2 \rho} \quad (3.19)$$

où m est la masse évaporée;

ρ est la masse volumique du matériel évaporé;

r est la distance entre la source et le substrat.

Les avantages et les inconvénients de cette méthode sont donnés au tableau 3.5.

Tableau 3.5 : Avantages et inconvénients de la méthode par évaporation et déposition.

Avantages	Inconvénients
• Simple et rapide.	• Le film n'est généralement pas uniforme et, par conséquent, l'erreur sur la valeur de l'épaisseur réelle en un point donné est assez importante.

3.3 Mesure sur la tranche

Une méthode partageant certaines similitudes avec la méthode d'évaporation et déposition consiste à préparer deux échantillons par déposition et croissance dont l'un servira à mesurer l'épaisseur en se basant sur une observation microscopique de la tranche.

3.4 Méthode par intensité transmise

L'intensité transmise par un échantillon diminuant avec l'épaisseur de celui-ci, il est concevable de pouvoir utiliser la variation d'intensité transmise, mesurée à l'aide d'une cage de Faraday, pour évaluer l'épaisseur d'une lame mince (Joy et Maher, 1975). Il s'agit tout d'abord d'obtenir une courbe d'étalonnage à l'aide d'étalons d'épaisseur

connue. Les mesures sont réalisées en prenant soin, évidemment, de retirer le diaphragme d'objectif. Une fois obtenue la courbe d'étalonnage, on peut effectuer des mesures d'épaisseur sur l'échantillon d'intérêt. Les avantages et les inconvénients de cette méthode sont donnés au tableau 3.6.

Tableau 3.6 : Avantages et inconvénients de la mesure d'épaisseur par intensité transmise.

Avantages	Inconvénients
• Applicable à tous échantillons, incluant ceux qui sont amorphes en tout ou en partie.	• L'étalonnage à l'aide d'échantillons témoins du même matériau mais d'épaisseur connue peut se révéler très fastidieuse. • Précision très discutable.

3.5 Méthode par sphères de latex

Une des plus vieilles méthodes pour déterminer l'épaisseur d'une lame mince consiste à déposer de petites sphères de latex de chaque côté de l'échantillon. L'épaisseur peut alors être mesurée par une série de considérations géométriques entre les sphères de chaque côté de la lame (von Heimendahl, 1973). Les avantages et les inconvénients de cette méthode sont donnés au tableau 3.7.

Tableau 3.7 : Avantages et inconvénients de la mesure d'épaisseur par sphères de latex.

Avantages	Inconvénients
• Il arrive que la lame possède déjà des marqueurs intrinsèques de chaque côté. Le cas échéant, il peut être avantageux de les utiliser pour mesurer l'épaisseur.	• Les sphères de latex contribuent à la contamination de la lame. (von Heimendahl et Willig, 1980)

3.6 Méthode par taches de contamination

L'emploi d'un faisceau électronique très focalisé permet de produire des taches de contamination. Le carbone, toujours présent malgré la qualité des pompes ou l'utilisation d'huiles synthétiques, vient se déposer en surface de la lame et, sous l'influence du faisceau électronique, se produit un craquage qui en fait un solide amorphe. En général, on cherche à éviter de produire de telles taches amorphes en surface de l'échantillon car elles engendrent des problèmes lors de l'analyse. Cependant, il s'avère possible d'utiliser les taches ainsi formées de chaque côté de la lame mince afin d'en mesurer l'épaisseur (Lorimer et al. 1976). En inclinant l'échantillon d'un angle θ suffisamment important, les deux taches deviennent distinctes. La distance entre les deux taches r peut alors être reliée à l'épaisseur t par la relation suivante

$$t = \frac{r}{M \cdot \sin \theta} \quad (3.20)$$

où M est le grossissement à l'écran.

Les avantages et les inconvénients de cette méthode sont donnés au tableau 3.8.

Tableau 3.8 : Avantages et inconvénients de la mesure d'épaisseur par taches de contamination.

Avantages	Inconvénients
• Rapide.	• Contamine la région d'analyse, dégradant ainsi la résolution spatiale et augmentant l'absorption de rayons X. • Surestime énormément l'épaisseur. (Love et al. 1977; Stenton et al., 1981; Rae et al., 1981)

3.7 Méthodes par spectrométrie des rayons X

Il existe plusieurs méthodes pour mesurer l'épaisseur d'un film mince à l'aide des rayons X. Une première approche consiste à utiliser le rapport des raies L/K pour un élément donné (Morris et al., 1979). À mesure que l'épaisseur augmente, la raie L est de plus en plus absorbée. Par un processus itératif utilisant les formules de correction d'absorption du chapitre 1, il est possible de déduire ρt et, si la masse volumique ρ est connue, l'épaisseur t .

$$\left(\frac{I_B}{I_A}\right)_m = \left(\frac{I_B}{I_A}\right)_0 \frac{\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{\text{Échant}}^A}{\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{\text{Échant}}^B} \cdot \frac{1 - \exp\left[-\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{\text{Échant}}^B \cdot (\rho t) \cdot \sec \gamma\right]}{1 - \exp\left[-\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{\text{Échant}}^A \cdot (\rho t) \cdot \sec \gamma\right]} \quad (3.21)$$

Si on considère les deux raies d'un seul élément, on a

$$\left(\frac{I_B}{I_A}\right)_0 = k_{AB} \quad (3.22)$$

Ainsi, en procédant de manière itérative, on détermine l'épaisseur.

Une seconde approche (Morris et al., 1979; Porter et Westengen, 1981), très similaire, consiste à utiliser une seule raie à deux angles d'inclinaison différents.

Si l'on considère les raies de deux éléments différents (Horita *et al.*, 1989), le rapport des intensités sans absorption est relié au rapport de concentration par le facteur de Cliff-Lorimer

$$\left(\frac{I_B}{I_A}\right)_0 = \left(\frac{C_B}{C_A}\right) k_{AB} \quad (3.22)$$

Si la composition de la région analysée est déjà connue, on obtient directement l'épaisseur massique. Si la composition est inconnue, on estime d'abord la composition en ignorant l'absorption

$$\left(\frac{C_A}{C_B}\right) = k_{AB} \left(\frac{I_A}{I_B}\right)_0 \quad (3.23)$$

On calcule alors l'épaisseur massique à l'aide de ces données. À l'aide de l'épaisseur massique, on peut calculer l'absorption puis les concentrations à l'aide des nouveaux rapports d'intensité. En procédant ainsi itérativement, la méthode converge vers une valeur d'épaisseur massique. Si on connaît la masse volumique de la région analysée, on peut ainsi en déduire l'épaisseur. Les avantages et les inconvénients de cette méthode sont donnés au tableau 3.9.

Tableau 3.9 : Avantages et inconvénients de la mesure d'épaisseur par spectrométrie des rayons X.

Avantages	Inconvénients
• Applicable aux matériaux cristallins et amorphes	• Précision discutable.

3.8 Méthode par spectrométrie par perte d'énergie des électrons transmis

3.8.1 Mesure relative

En spectroscopie par perte d'énergie des électrons transmis (EELS), on peut relier le rapport d'intensité du spectre des pertes faibles, I_l , et des électrons n'ayant subi aucune perte, I_0 , à l'épaisseur par la relation suivante (Joy et al., 1979; Leapman et al., 1984)

$$\frac{t}{\lambda} = \ln\left(\frac{I_t}{I_0}\right) \quad (3.24)$$

Cette relation, supposée valide jusqu'à des épaisseurs variant de 0,2 à 5 fois le libre parcours moyen inélastique (Hosoi et al., 1981; Leapman et al., 1984; Malis et al., 1988), est très précise afin de mesurer la variation d'épaisseur. La précision est alors essentiellement limitée par les statistiques de comptage. Pour des épaisseurs inférieures à 0,1 fois le libre parcours moyen inélastique, les effets d'excitation de surface peuvent entraîner une surestimation de l'épaisseur. Pour des épaisseurs élevées, les effets de diffusion élastique couplés aux changements de distribution angulaire causés par des événements multiples de diffusion inélastique entraînent une erreur sur l'épaisseur estimée par la précédente relation.

3.8.2 Choix des plages d'intégration

Afin d'utiliser le spectre de pertes d'énergie des électrons transmis pour calculer l'épaisseur, on doit choisir les plages d'intégration de I_t et I_0 . La borne inférieure de la plage d'intégration de I_0 est choisie à une énergie suffisamment faible où seul le bruit instrumental est présent. La borne supérieure, quant à elle, correspond généralement au premier minimum du spectre de pertes faibles. Pour l'évaluation de I_t , on choisit la même borne inférieure que pour I_0 et une borne supérieure permettant d'inclure la

majeure partie du spectre. À noter que cette dernière borne est fonction de la quantité de diffusion multiple et de contributions dues à l'ionisation des couches profondes.

3.8.3 Mesure absolue

Afin de mesurer l'épaisseur absolue, on doit connaître le libre parcours moyen inélastique. Cette valeur est fonction du matériau, de la tension d'accélération utilisée pour les analyses et des paramètres de collection du détecteur. Il est donc possible de préparer des courbes d'étalonnage en ne faisant varier qu'un seul de ces paramètres.

Malis et al. (1988) ont fait varier les trois paramètres afin d'établir la relation suivante

$$\lambda = \frac{106 \cdot F \cdot E_0}{E_m \ln(2\beta E_0/E_m)} \quad (3.25)$$

où F est un facteur relativiste donné par :

$$F = \frac{1 + E_0/1022}{(1 + E_0/511)^2} \quad (3.26)$$

S'il n'y a aucune lentille entre l'échantillon et le spectromètre, le demi-angle de collection β , puisqu'il est petit, peut être approximé par

$$\beta \approx \frac{d}{2h} \quad (3.27)$$

où d est le diamètre du diaphragme à l'entrée du spectromètre;

h est la distance entre le diaphragme à l'entrée du spectromètre et l'échantillon.

S'il y a des lentilles entre l'échantillon et le spectromètre β , le demi-angle de collection doit alors être calibré en utilisant le cliché de diffraction d'un échantillon connu. Il peut être déterminé par

$$\beta \approx \frac{d_{eff} 2\theta_B}{2b} \quad (3.28)$$

où d_{eff} est le diamètre effectif du diaphragme à l'entrée du spectromètre projeté dans le plan utilisé pour l'étalonnage (écran ou plaque photo);

b est la distance entre le disque 000 et le disque hkl.

d_{eff} est donné par

$$d_{eff} = \frac{dD}{D_A} \quad (3.29)$$

où d est le diamètre du diaphragme à l'entrée du spectromètre;

D_A est la distance entre le diaphragme à l'entrée du spectromètre et le crossover de la lentille de projection;

D est la distance entre le crossover de la lentille de projection et le plan utilisé pour l'étalonnage (écran ou plaque photo).

Évidemment, si on connaît déjà la longueur de caméra L pour le plan utilisé pour l'étalonnage, on obtient β directement par la relation

$$\beta = \frac{dD}{LD_A} \quad (3.30)$$

La perte d'énergie moyenne E_m dépend de la distribution de la diffusion simple (i.e. sans diffusion multiple) et peut être approximée par

$$E_m = E_1 Z^m \quad (3.31)$$

où E_1 et m sont des constantes.

Malis *et al.* (1988) ont évalué les constantes E_1 et m à 7.6 eV et 0.36 respectivement. Les conditions expérimentales utilisées pour déterminer ces paramètres étaient les suivantes : E_0 variant de 20 à 120 keV, β variant de 0,5 mrad à 10mrad, 7 éléments de Be à Hf. Cette relation, ignorant les phénomènes de diffusion élastique, est valide pour une illumination parallèle ($\alpha = 0$) et pour

$$\beta < (2\theta_E)^{1/2} \quad (3.32)$$

θ_E est l'angle de diffusion caractéristique associé à une perte d'énergie E par la relation $\theta_E = E / (\mathcal{G} \cdot m_0 \cdot v^2)$ où $\mathcal{G} = 1 + E_0 / (m_0 c^2)$.

On devrait donc veiller à ne l'employer que lorsque l'angle incident de convergence α est significativement plus faible que β . Dans le cas où α est plus élevé que β , Malis *et al.* (1988) suggèrent d'utiliser α plutôt que β dans les calculs. Le cas où α et β sont relativement semblables est plus complexe et nécessite une correction de la convergence qui ne peut qu'être estimée. L'erreur estimée sur les calculs d'épaisseur absolue par cette technique est d'environ $\pm 20\%$ selon Malis *et al.* (1988).

L'utilisation de la relation 3.25 afin de prédire la valeur de λ et la comparaison avec des résultats expérimentaux à 300 keV ont conduit Tremblay (1995) à conclure que les paramètres du calcul de λ donnés par Malis *et al.* (1988) ne sont pas utilisables à 300 keV et ne devraient donc être utilisés seulement dans la plage de 20 à 120 keV pour lesquelles ils furent déterminés.

Sous certaines conditions ($I_p/I_0 < 0,1$), on peut supposer que le seul événement inélastique à survenir est un plasmon et appliquer la relation suivante (Egerton, 1986)

$$\frac{t}{\lambda_p} = \frac{I_p}{I_0} \quad (3.33)$$

Si les conditions sont telles que la diffusion multiple est trop importante, on peut alors déconvoluer le spectre pour appliquer la relation précédente.

Si le matériau est constitué d'éléments relativement légers, λ_p peut être déterminé par (Egerton, 1986)

$$\lambda_p(\beta) = \frac{2a_0 \cdot m_0 \cdot v^2}{E_p \ln(1 + \beta^2/\theta_E^2)} \approx \frac{a_0}{\mathcal{G}\theta_E \ln(\beta/\theta_E)} \quad (3.34)$$

où $\mathcal{G} = 1 + E_0(m_0 c^2)$ (sans unités).

Si le matériau est constitué d'éléments de numéro atomique plus élevé, on devrait plutôt utiliser un modèle atomique de diffusion tenant compte des transitions électroniques pour estimer le libre parcours moyen.

Enfin, la précision sur λ et donc sur t peut être améliorée si on prend soin d'étalonner soi-même la méthode à l'aide d'échantillons d'épaisseur connue, dans les mêmes conditions d'analyse (E_0 , β , α et fenêtres d'intégration identiques). Cependant, l'étalonnage implique toujours des manipulations laborieuses et donc une charge de travail additionnelle. Les avantages et les inconvénients de cette méthode sont donnés au tableau 3.10.

Tableau 3.10 : Avantages et inconvénients de la mesure d'épaisseur par spectrométrie par perte d'énergie des électrons transmis.

Avantages	Inconvénients
• Mesure à la fois l'épaisseur des matériaux cristallins et non cristallins. • Résolution de l'ordre du nanomètre (Scheinfein et al., 1985). • Mesures relatives très précises (limitées uniquement par les statistiques de comptage).	• Mesures absolues limitées par la précision sur λ. • Une précision améliorée est obtenue seulement au prix d'un étalonnage fastidieux.

3.9 Considérations pratiques

Lors de mesures d'épaisseur, il est important de garder quelques considérations pratiques à l'esprit. En général, on tente de conserver la normale de l'échantillon alignée avec la direction du faisceau incident lors des mesures d'épaisseur. Mais s'il s'avère nécessaire d'incliner l'échantillon, alors on doit appliquer une correction à l'épaisseur mesurée afin de trouver l'épaisseur de la lame dans la direction de sa normale.

Dans le cas d'un film mince ayant deux surfaces parallèles, l'épaisseur effective est donnée par

$$\text{Épaisseur effective} = \frac{t}{\cos \theta} = t \cdot \sec \theta \quad (3.35)$$

où θ est l'angle entre le faisceau incident et la normale au film mince;

t est l'épaisseur mesurée selon la normale au film mince.

Il n'est cependant pas toujours important de connaître l'épaisseur de la lame selon sa normale. Cela dépend des analyses qu'on entend faire. Dans bien des cas (e.g. mesures de densité de dislocations, de fraction volumique, de concentration par spectroscopie, etc.) l'épaisseur dans la direction du faisceau est celle à utiliser. Il devient alors cependant très important de faire la mesure d'épaisseur selon la même inclinaison que les analyses effectués.

Une des difficultés de la mesure de l'épaisseur d'une lame mince dans la région d'intérêt est que cette épaisseur peut varier sur de très faibles distances (e.g. quelques μm) par

rapport à la taille de la sonde (généralement quelques nanomètres, en STEM). On a donc un avantage à utiliser une méthode à haute résolution spatiale et de limiter le courant du faisceau pour limiter la contamination dans la zone d'intérêt.

3.10 Étalonnage d'une méthode par une autre

Lors de l'étalonnage d'une méthode par une autre, l'analyste doit veiller à respecter certains critères. En premier lieu, il est important de s'assurer que les deux méthodes mesurent la même information. Par exemple, si on veut calibrer le libre parcours moyen inélastique pour utilisation par spectrométrie par perte d'énergie des électrons transmis, on doit s'assurer d'utiliser une méthode d'étalonnage qui permette de mesurer à la fois l'épaisseur cristalline et l'épaisseur amorphe de la lame mince. Il n'est pas raisonnable d'utiliser directement une méthode telle que le faisceau convergent puisque celui-ci ne permet de mesurer que l'épaisseur cristalline. On doit d'abord prendre soin de démontrer par une méthode quelconque l'absence de contaminants amorphes en surface de la lame (e.g. par les discontinuités d'ionisation d'un spectre de pertes d'énergie déconvolué ou par analyses des électrons Auger). Une alternative consiste à évaluer l'épaisseur de la couche amorphe de contaminant et d'en tenir compte lors de l'étalonnage.

Enfin, les courbes d'étalonnages sont toujours obtenues dans des conditions d'analyses spécifiques (e.g. E_0 , β , α , etc.) lesquelles dépendent de la technique employée. En

conséquence, il faut veiller, lors de l'utilisation de telles courbes, à respecter scrupuleusement les mêmes conditions d'analyse que lors de l'étalonnage.

CHAPITRE 4 – ÉVALUATION DE LA SECTION EFFICACE D'IONISATION

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats de l'évaluation de la section efficace. Nous insisterons particulièrement sur la méthodologie utilisée pour nos mesures. Nous comparerons nos résultats avec les sections efficaces d'autres auteurs et avec des facteurs k_{AB} expérimentaux. Nous décrirons également les limites de la présente méthode.

4.1 Choix des éléments

Pour nos analyses, nous avons choisi cinq éléments, soit: Mn, Fe, Ni, Cu, Zn. Les raisons qui ont motivé notre choix sont les suivantes. L'efficacité de détection est pratiquement identique pour tous ces éléments, réduisant d'autant l'erreur lors de l'utilisation d'un rapport entre deux éléments donnés. L'efficacité intrinsèque de détection est pratiquement unitaire, réduisant ainsi l'erreur sur la valeur absolue de Q . Les éléments choisis sont très utilisés dans le monde métallurgique ce qui leur confère un intérêt industriel particulier.

4.2 Préparation des échantillons

Les échantillons ont été préparés à l'aide d'un faisceau ionique focalisé (FIB). L'objectif était d'avoir des échantillons d'épaisseur relativement constante, exempts de contamination chimique et de contraintes. Une épaisseur constante réduit l'erreur relative sur la mesure de cette épaisseur. L'absence de contaminants permet de considérer une concentration unitaire pour l'élément analysé. Enfin, l'absence de contraintes permet d'utiliser les techniques cristallographiques de mesure d'épaisseur. Par ailleurs, puisque nous savons que l'ensemble du volume de l'échantillon contribue à l'intensité des rayons X émis et afin de diminuer l'importance de ces contributions, il apparaît important de réduire le volume total de l'échantillon sous analyse (Goldstein et al., 1986). L'utilisation d'un échantillon préparé par faisceau ionique focalisé permet de réduire au maximum ces contributions du fait des dimensions typiques ($\sim 20\mu\text{m} \times 20\mu\text{m} \times 150\text{nm}$) d'un échantillon ainsi préparé (figure 4.1).

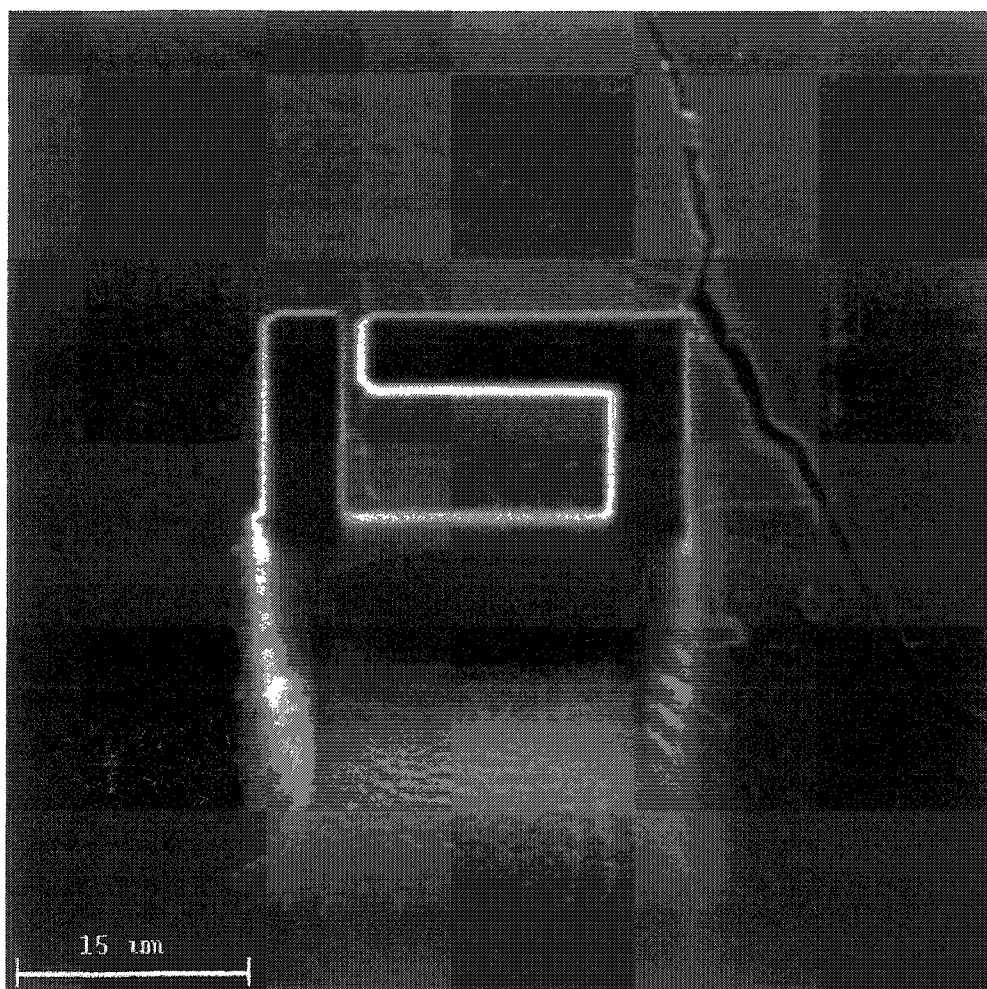


Figure 4.1a : Échantillon de manganèse lors de la préparation par faisceau ionique focalisé

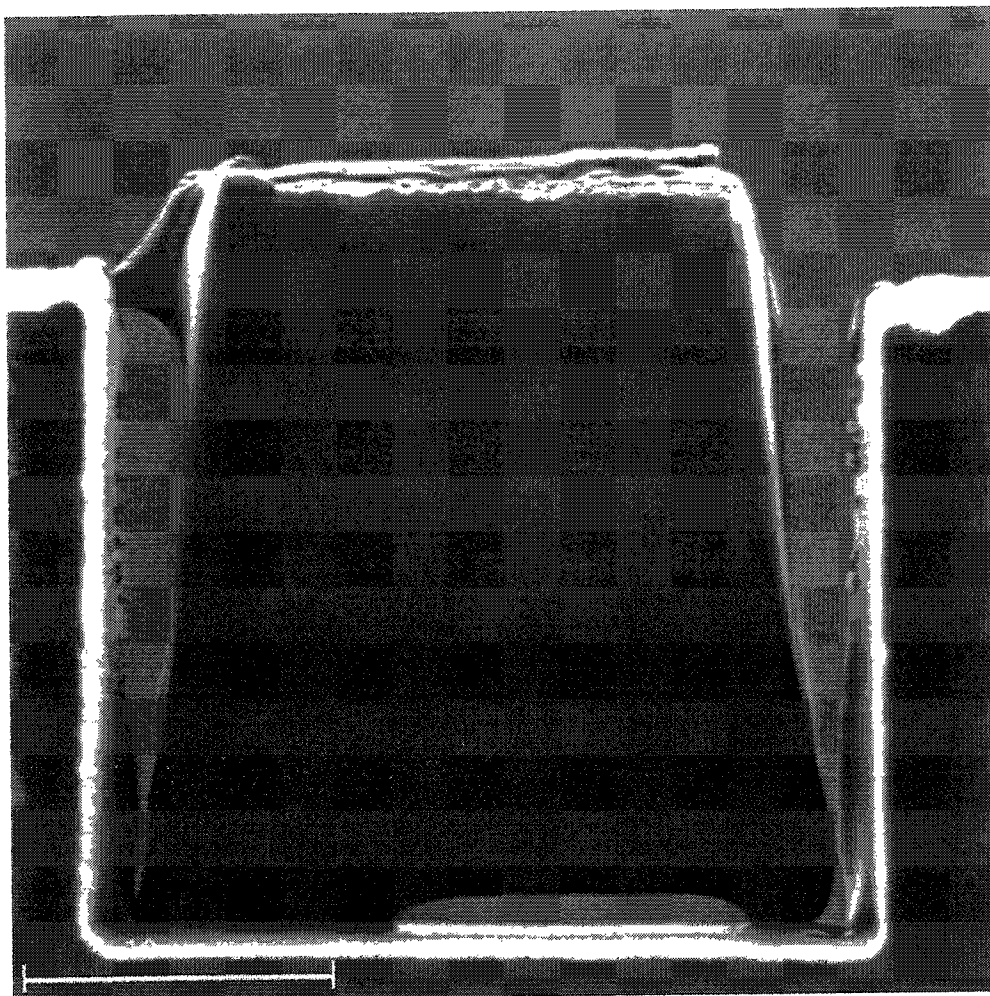


Figure 4.1b : Échantillon de manganèse lors de la préparation par faisceau ionique focalisé. L'échantillon est soudé sur un disque de molybdène.

4.3 Mesures de la section efficace d'ionisation

La mesure de la section efficace d'ionisation absolue de l'excitation K a été réalisée en mesurant l'intensité nette de la raie K_{α} émise par une lame mince d'un élément pur

dont l'épaisseur était inférieure à la valeur critique pour l'absorption de la raie K_α dans l'échantillon et en résolvant l'équation 4.1 pour calculer Q .

$$I_{\alpha,\tau,A} = i \left(\frac{\Omega}{4\pi} \right) \left(\frac{(Q\omega(\alpha\varepsilon)_\tau)_\alpha}{M} \right)_A N_o \rho t C_A \text{ événements} \quad (4.1)$$

L'intensité nette a été mesurée à l'aide d'un CM30 de Philips couplé à un détecteur rayon X Si(Li) LINK LZ-5 30mm² × 3mm UTW PENTAFET. Pour résoudre l'équation précédente de manière à calculer Q à partir de la mesure de I , tous les autres termes doivent être connus. ω est calculé en utilisant la paramétrisation de Bambinek *et al.* (1972) qui a une précision de l'ordre de 0.5%, pour les raies K (Bambinek, 1984). α est calculé avec la paramétrisation de Schreiber et Wims (1982) qui a une précision de l'ordre de 0,5%. L'efficacité de détection est obtenue par étalonnage à l'aide de sources radioactives (chapitre 2). Pour déterminer Q à partir de I , le courant de sonde et l'épaisseur de la lame doivent être mesurés pour chaque analyse. Les sections suivantes décrivent la méthodologie utilisée afin de déterminer chacun des paramètres.

4.3.1 Calcul de l'épaisseur critique pour négliger l'absorption

Afin de pouvoir utiliser l'équation 4.1 sans correction pour l'absorption, on doit s'assurer que celle-ci est négligeable. L'absorption absolue des rayons X peut être calculée à l'aide de la relation suivante

$$I_t = I_0 e^{-\left(\frac{\mu}{\rho}\right) \rho x} \quad (4.2)$$

Le tableau 4.1 présente les données utilisées pour le calcul de l'épaisseur critique pour chacun des éléments ainsi que l'épaisseur calculée pour $I_t/I_0 > 97\%$ (critère de la lame mince).

Tableau 4.1 : Données utilisées pour le calcul de l'épaisseur critique pour chacun des éléments ainsi que l'épaisseur calculée pour $I_t/I_0 > 97\%$

	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn
$\frac{\mu}{\rho}$ cm ² /g (Heinrich, 1966)	76.9	71.1	60.0	52.4	48.2
ρ g/cm ³ (Egerton, 1986)	7.4	7.87	8.9	8.96	7.14
Épaisseur critique (nm)	535	544	570	649	885

4.3.2 Calcul du rendement de fluorescence ω

Pour calculer le rendement de fluorescence ω , nous avons utilisé l'équation proposée par Burhop (1955) tel que

$$\left[\omega/1-\omega\right]^{\frac{1}{4}} = A + BZ + CZ^3 \quad (4.3)$$

Les constantes utilisées ici sont celles de Bambynek *et al.* (1972) où $A = 0.015$, $B = 0.0327$ et $C = -0.64 \times 10^{-6}$. Le rendement de fluorescence des éléments sélectionnés est présenté au tableau 4.2.

Tableau 4.2 : Rendement de fluorescence pour la raie K_{α} des éléments sélectionnés

	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn
ω	0.314	0.347	0.414	0.446	0.479

4.3.3 Calcul du facteur d'intensité relative α

Pour calculer le facteur d'intensité relative α , nous avons utilisé la paramétrisation de Schreiber et Wims (1982), soit

$$\alpha_K = 0.896 - 6.575 \times 10^{-4}(Z) \quad (4.4)$$

Le facteur d'intensité relative des éléments sélectionnés est présenté au tableau 4.3.

Tableau 4.3 : Facteur d'intensité relative pour la raie K_{α} des éléments sélectionnés

	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn
α	0.880	0.879	0.878	0.877	0.876

4.3.4 Mesure du courant

Le courant du faisceau a été mesuré en introduisant une cage de Faraday couplée à un ampèremètre dans le microscope électronique à transmission avant et après la mesure de l'intensité nette des rayons X. L'excitation des lentilles condensatrices (C_1 et C_2) était la même pour la mesure du courant et la mesure de l'intensité des rayons X. L'intervalle de temps entre ces mesures était de 3 minutes. Les valeurs mesurées de courant (tableau 4.4) étaient les mêmes avant et après les mesures d'intensité des rayons X pour des valeurs d'excitation C_1 et C_2 fixes. Les erreurs sur les mesures de courant de faisceau sont ainsi égales à la moitié de la plus petite échelle de l'ampèremètre; ce qui signifie qu'elles sont de l'ordre de 0,0005nA.

Tableau 4.4 : Courant mesuré pour les cinq éléments aux 6 tensions d'accélération étudiées (nA)

E_0 (keV)	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn
50	0.155	0.054	0.028	0.092	0.108
100	0.155	0.105	0.063	0.142	0.103
150	0.175	0.153	0.111	0.104	0.19
200	0.35	0.115	0.089	0.177	0.143
250	0.25	0.22	0.153	0.267	0.215
300	0.147	0.37	0.098	0.365	0.124

4.3.5 Mesure de l'efficacité de détection

Afin de déterminer l'efficacité de détection des éléments analysés, nous avons utilisé les données présentées au chapitre 2. Par interpolation linéaire entre les points donnés par le ^{54}Mn et le ^{85}Sr (chapitre 2), nous obtenons l'efficacité présentée au tableau 4.5. Notons qu'en 1998, nous avons obtenu une valeur de 0.0031 à l'aide d'une source de ^{65}Zn laquelle émet la raie K_{α} du Cu.

Tableau 4.5 : Efficacité de détection $\varepsilon\left(\frac{\Omega}{4\pi}\right)$ au CM30 pour la raie K_{α} des éléments sélectionnés, septembre 2003

	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn
$\varepsilon\left(\frac{\Omega}{4\pi}\right)$	0.00292	0.00294	0.00298	0.003	0.00302

4.3.6 Mesure de l'épaisseur

Pour mesurer l'épaisseur, nous avons utilisé la technique par perte d'énergie des électrons transmis. Comme cette technique requiert une connaissance du libre parcours moyen inélastique, nous avons étalonné ce dernier à l'aide des méthodes de faisceau convergent et de franges d'égale épaisseur. Les valeurs du libre parcours moyen à 100 et 300 keV sont données au tableau 4.6. L'erreur relative des valeurs mesurées du libre

parcours moyen inélastique est inférieure à 4% sauf dans le cas du Zn pour lequel l'erreur est inférieure à 10%. Les mesures expérimentales sont également comparées à celles d'autres auteurs et au calcul suivant, lequel n'est généralement pas applicable aux métaux de transition (Egerton 1986):

$$\lambda \approx \lambda_p = \frac{2a_0 m_0 v^2}{E_p \ln(1 + \beta^2 / \theta_E^2)} \approx \frac{a_0}{\gamma \theta_E \ln(\beta / \theta_E)} \quad (4.5)$$

où $\mathcal{G} = 1 + E_0(m_0 c^2)$ (sans unités).

La figure 4.2 montre les franges utilisées dans le cas du Zn pour calibrer le libre parcours moyen inélastique. La figure 4.3 montre, quant à elle, le profil correspondant obtenu par spectrométrie par perte d'énergie des électrons transmis.

Tableau 4.6 : Libre parcours moyen inélastique pour les éléments sélectionnés (nm)

	Ce travail	Ce travail	Crozier	Malis et al.	Malis et al.	Equation	Equation 4.5
	100 keV	300 keV	(1990)	(1988)	(1988)	4.5	300 keV
	3.2mrad	3.2mrad	100 keV	100 keV	120 keV	100 keV	3.2mrad
			10mrad	7mrad	5.3mrad	3.2mrad	
Mn	86	174				114	176
Fe	89	179	74		105	109	168
Ni	67	128		52		117	182
Cu	75	153	63	75	88	123	192
Zn	87	174				134	210

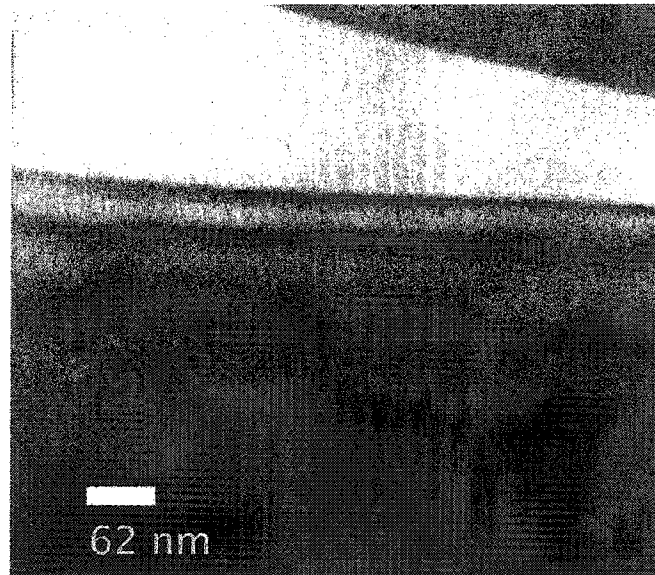


Figure 4.2 : Franges d'égale épaisseur dans le Zn à 5° de $[01\bar{1}1]$ avec $(\bar{1}011)$ comme vecteur de diffraction

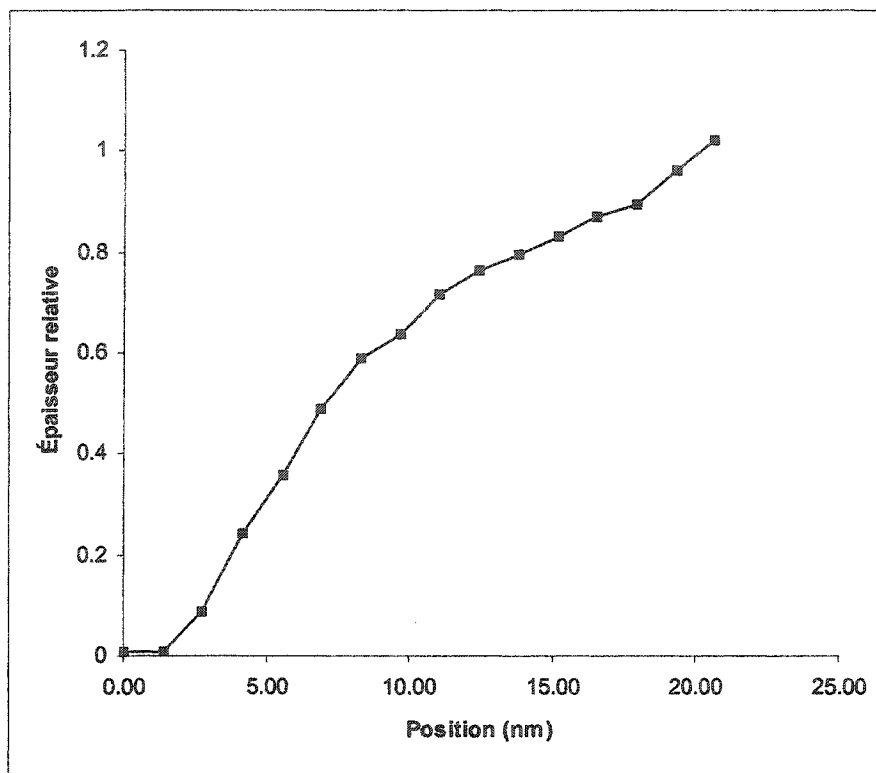


Figure 4.3 : Profil d'épaisseur relative $\frac{t}{\lambda}$ au bord de l'échantillon de Zn

La différence entre les mesures d'épaisseur effectuées à 100 et 300 keV est de moins de 3% (tableau 4.7). Ceci confirme que le rapport des libres parcours à 100 et 300 keV est connu avec une bonne précision. Quant à la valeur absolue du libre parcours moyen inélastique, elle se compare à celle obtenue par d'autres analystes (tableau 4.6). Enfin, soulignons que l'épaisseur des lames dans les régions d'analyse se situait entre 30 et 160 nm (tableau 4.7).

Tableau 4.7 : Épaisseur mesurée (nm) pour les cinq éléments à 300 et 100 keV

E_0 (keV)	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn
100	32	110	157	96	112
300	31	109	159	99	111

4.3.7 Résultats des mesures de section efficace

En réarrangeant l'équation 4.1, on a

$$Q = \frac{I_A A}{i \left(\frac{\Omega}{4\pi} \right) (\omega \alpha \varepsilon)_A N_o \rho t' C_A} \quad (4.6)$$

Le tableau 4.8 résume les paramètres utilisés pour les calculs tandis que le tableau 4.9 donne les résultats des mesures de section efficace de 50 à 300 kV. L'erreur relative sur Q est se situe autour de 18% sauf pour le Zn (~24%).

Tableau 4.8 : Résumé des paramètres de l'équation 4.6

Paramètre	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Erreur relative
$\left(\frac{\Omega}{4\pi}\right)\varepsilon$	0.00292	0.00294	0.00298	0.003	0.00302	~4%
ω	0.314	0.347	0.414	0.446	0.479	~7%
α	0.880	0.879	0.878	0.877	0.876	~0.5%
A (g/mole)	54.94	55.85	59.69	63.55	65.39	~0.01%
ρ (g/cm ³)	7.44	7.87	8.9	8.96	7.14	~0.6%
t' (nm)	32	110	158	98	112	~5% (~11% pour le Zn)
i	Voir la section 4.3.4.					~0.5%
N_o	$6,02214 \times 10^{23} \frac{\text{atomes}}{\text{mole}}$					Négligeable
C_A	1					~0.005%

Tableau 4.9 : Section efficace de Mn, Fe, Ni, Cu, Zn de 50 à 300 keV pour K_{α} (Barns)

E_0	Q_{Mn}	Q_{Fe}	Q_{Ni}	Q_{Cu}	Q_{Zn}
50	705	1123	567	461	312
100	434	536	483	288	239
150	359	468	390	244	212
200	319	389	345	221	197
250	299	323	297	203	184
300	289	266	228	196	180

4.4 Discussion

Les figures 4.4 à 4.8 présentent les sections efficaces du Mn, Fe, Ni, Cu, Zn. Nous présentons les courbes en cinq graphiques plutôt qu'un seul puisque l'utilisation d'une échelle différente nous permet de mieux comparer l'allure générale de la variation de section efficace en fonction de la tension d'accélération.

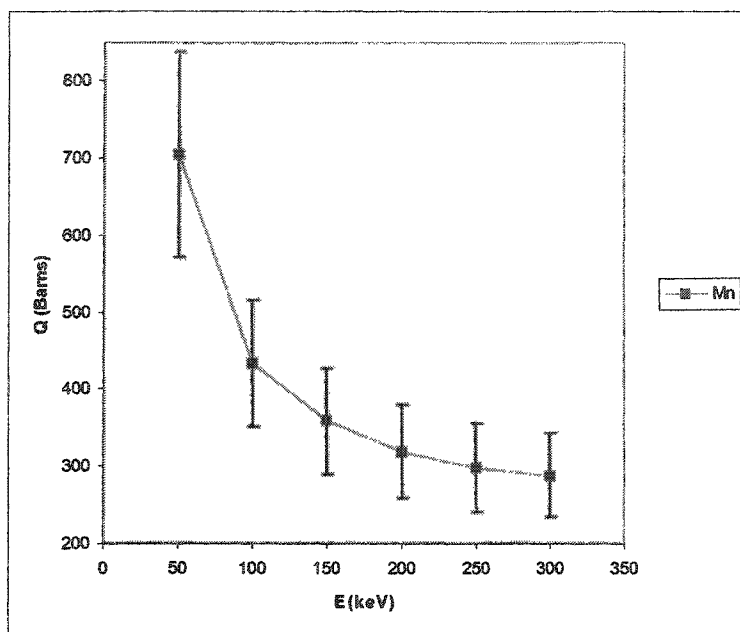


Figure 4.4 : Section efficace pour la raie K_{α} du Mn de 50 à 300 keV

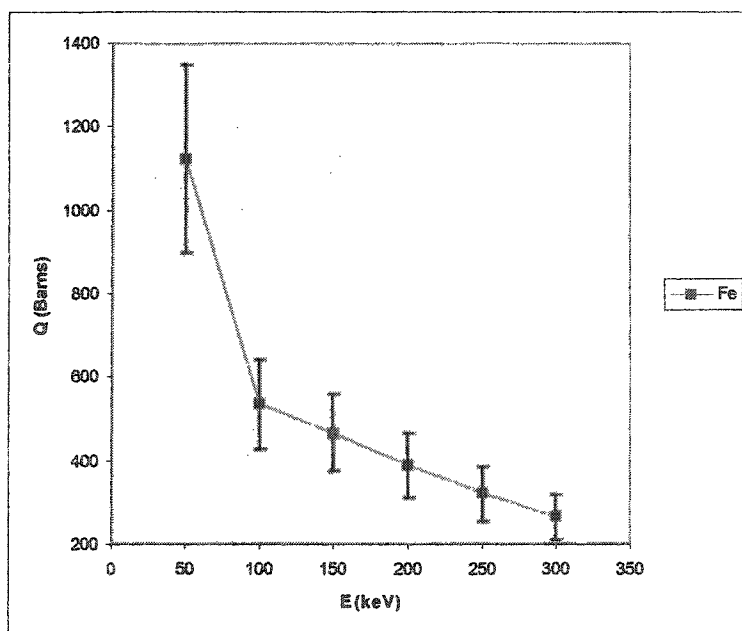


Figure 4.5 : Section efficace pour la raie K_{α} du Fe de 50 à 300 keV

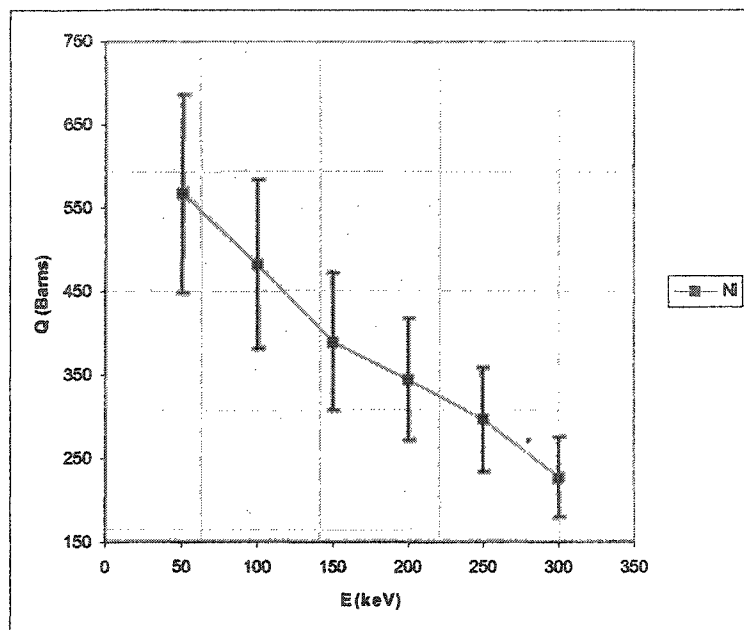


Figure 4.6 : Section efficace pour la raie K_{α} du Ni de 50 à 300 keV

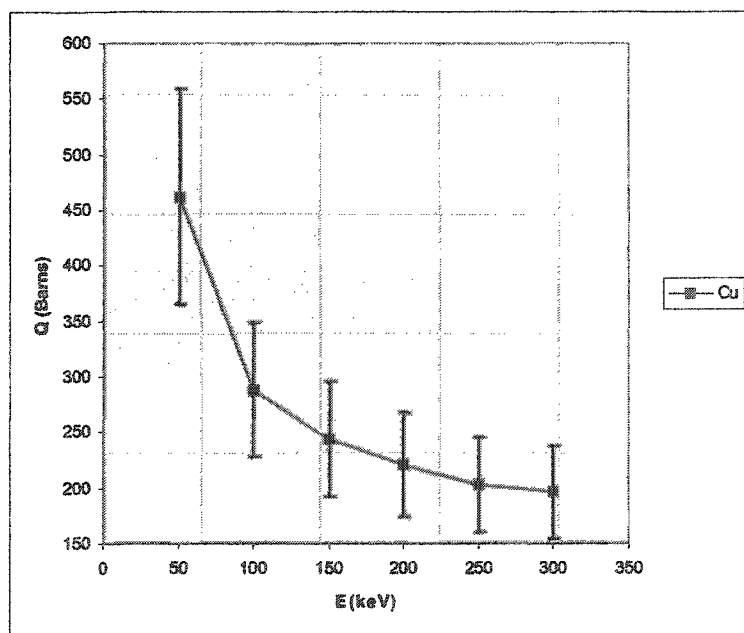


Figure 4.7 : Section efficace pour la raie K_{α} du Cu de 50 à 300 keV

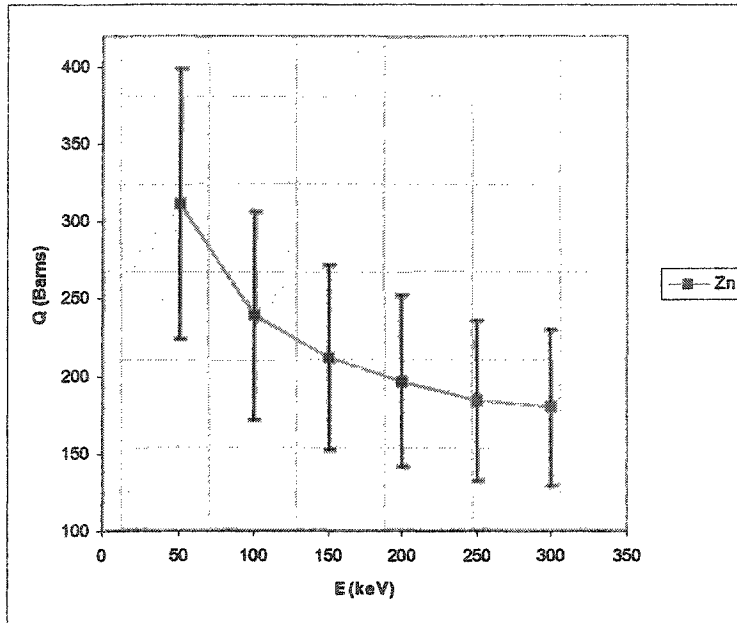


Figure 4.8 : Section efficace pour la raie K_{α} du Zn de 50 à 300 keV

On constate d'abord que dans le cas du Mn, du Cu et du Zn, la section efficace semble tendre vers une valeur asymptotique de section efficace avec l'augmentation de la tension d'accélération. Il serait cependant très hasardeux d'essayer de prédire la variation de cette même section efficace à des tensions supérieures à 300kV. On remarque par ailleurs que l'allure des courbes est très différente dans le cas du Ni et du Fe. En effet, ces deux éléments présentent plutôt des droites que des courbes (à l'exception du point à 50kV pour le fer).

La figure 4.9 présente l'allure de la section efficace à tension d'accélération constante pour les cinq éléments. On constate qu'à 300kV, la section efficace diminue avec l'augmentation du numéro atomique. Cependant, plus la tension diminue, plus les résultats du Fe et du Ni semblent discordants. En effet, on s'attendrait à ce que la section efficace diminue avec l'augmentation du numéro atomique à toute tension d'accélération. Une explication plausible serait que la nature ferromagnétique du Fe et du Ni. Le Mn étant paramagnétique et le Cu et Zn étant diamagnétiques, il serait alors normal de ne pas noter d'effet particulier pour ces trois éléments. On peut donc imaginer que le Ni et le Fe perturbent suffisamment le trajet des électrons pour modifier l'intensité de rayons X émis. Évidemment, si tel était le cas, cette perturbation serait d'autant plus élevée que la tension diminue. L'utilisation d'un microscope dans lequel l'échantillon n'est pas en immersion dans l'objectif permettrait possiblement de diminuer cet effet.

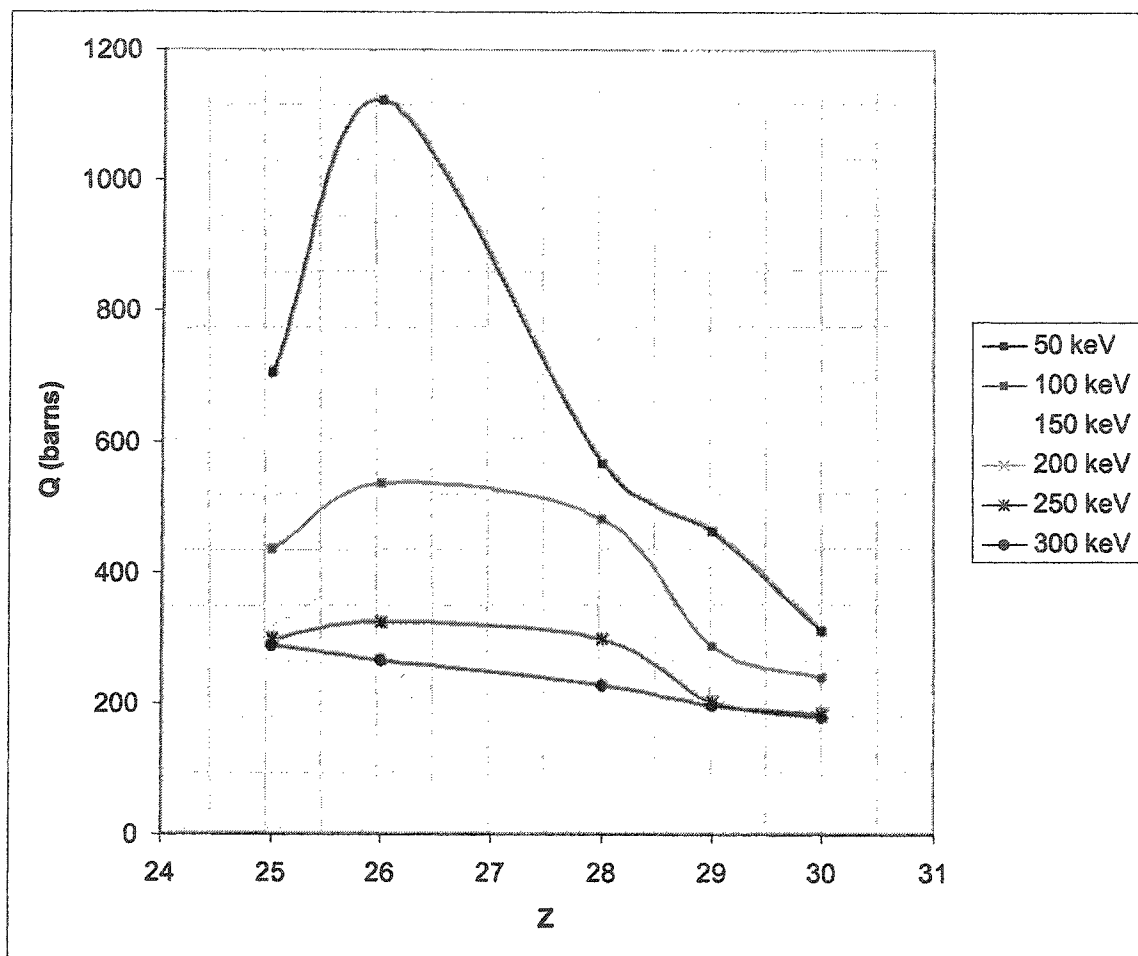


Figure 4.9 : Section efficace pour la raie K_{α} en fonction de Z pour une énergie incidente donnée

Si on observe les spectres recueillis (figures 4.10 et 4.11), on constate la présence de contributions venant des supports sur lesquels les échantillons sont soudés. Ces supports, de Cu dans le cas du Mn et de Mo dans les autres cas, contribuent donc au signal détecté et on peut imaginer utiliser ce signal pour comparer les différentes analyses.

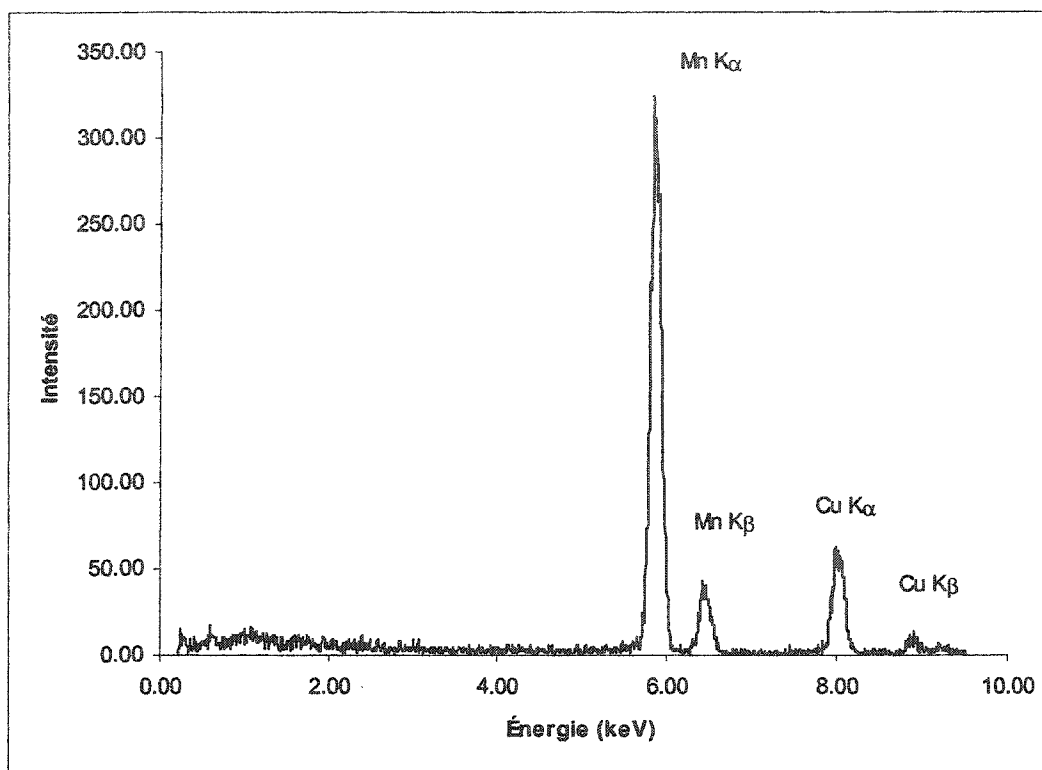


Figure 4.10 : Spectre des rayons X émis par un échantillon de Mn à 300 kV pour un temps d'acquisition de 100 secondes

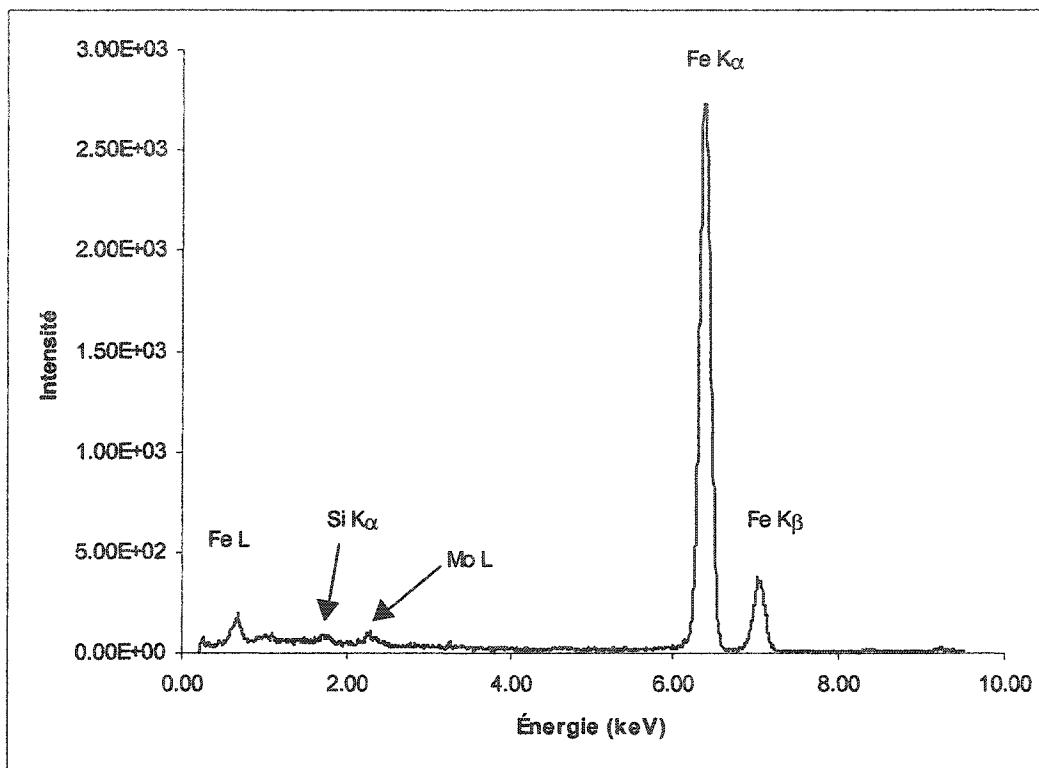


Figure 4.11 : Spectre des rayons X émis par un échantillon de Fe à 300 kV pour un temps d'acquisition de 100 secondes

La figure 4.12 présente l'intensité de la raie L du Mo normalisée par le courant en fonction de l'énergie incidente. D'abord, on constate que l'intensité du signal augmente avec la diminution de la tension d'accélération. La section efficace du Mo étant plus élevée à faible tension d'accélération, il est normal que l'intensité détectée y soit proportionnelle. Ensuite, on constate un comportement particulier dans le cas du Ni. Dans ce dernier cas, l'intensité à 50 kV semble en effet indiquer une modification considérable de la contribution du support au signal détecté. Ceci pourrait s'expliquer

par une trajectoire différente des électrons, le champ magnétique de la lentille étant perturbé par l'échantillon analysé.

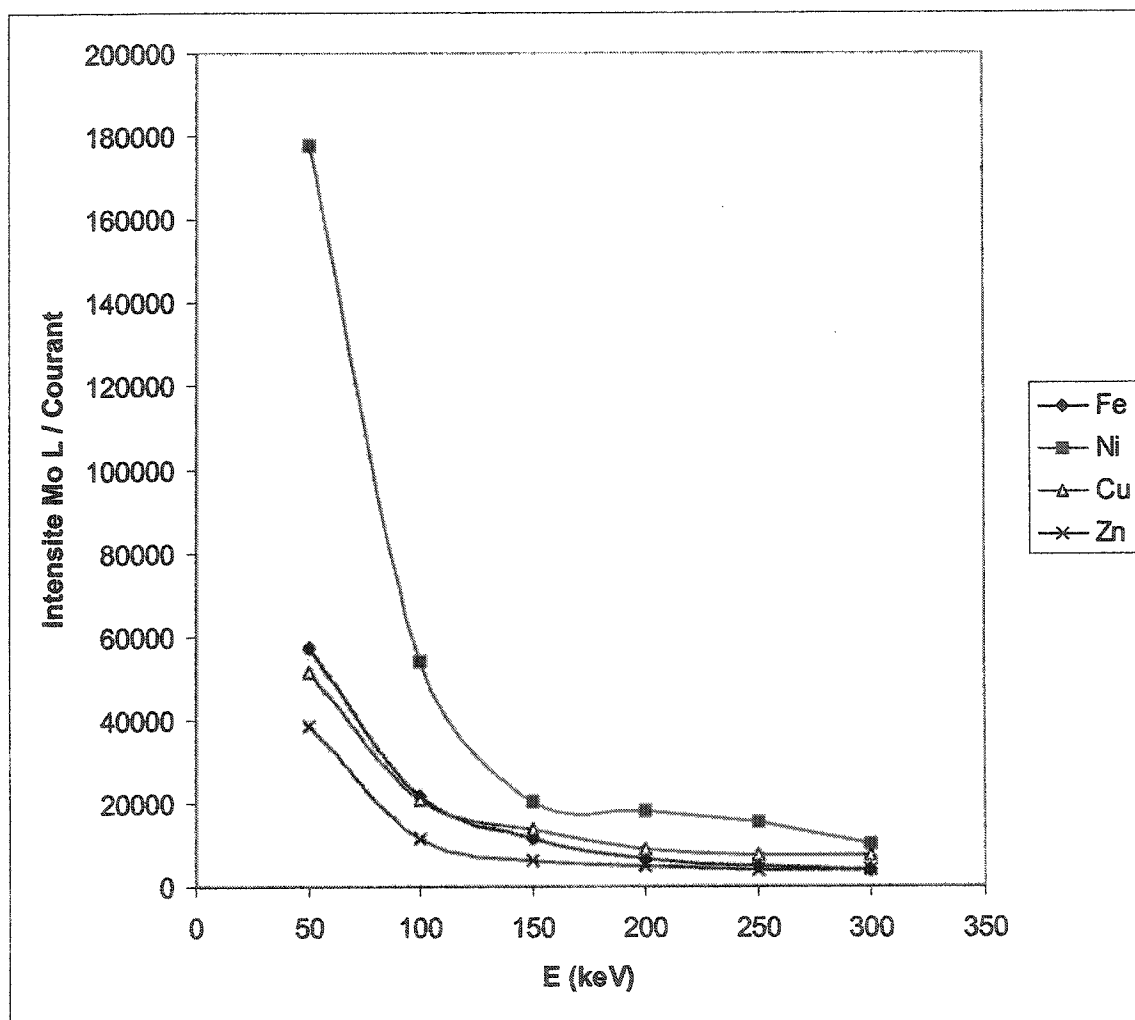


Figure 4.12 : Intensité de la raie L du Mo normalisée par le courant en fonction de l'énergie incidente

La figure 4.13 présente l'intensité de la raie L du Mo normalisée par l'intensité détectée pour la raie K de chaque élément. D'abord, on constate que l'intensité du Mo semble augmenter par rapport à l'intensité de l'échantillon avec une diminution de la tension d'accélération ce qui indiquerait soit une augmentation des contributions instrumentales à faible tension d'accélération, soit une augmentation plus rapide de Q_{Mo} par rapport à Q de l'élément analysé. On constate par ailleurs que l'intensité du Mo à 50kV semble très importante par rapport à celle du Ni. Ceci correspond soit à une augmentation de l'intensité du Mo par rapport au courant tel que mentionné plus haut, soit à une diminution comparative de l'intensité du Ni, soit à une combinaison des deux phénomènes. Enfin dans le cas du Fe, on constate une augmentation de son intensité comparative bien que l'intensité du Mo semble normale (figure 4.13).

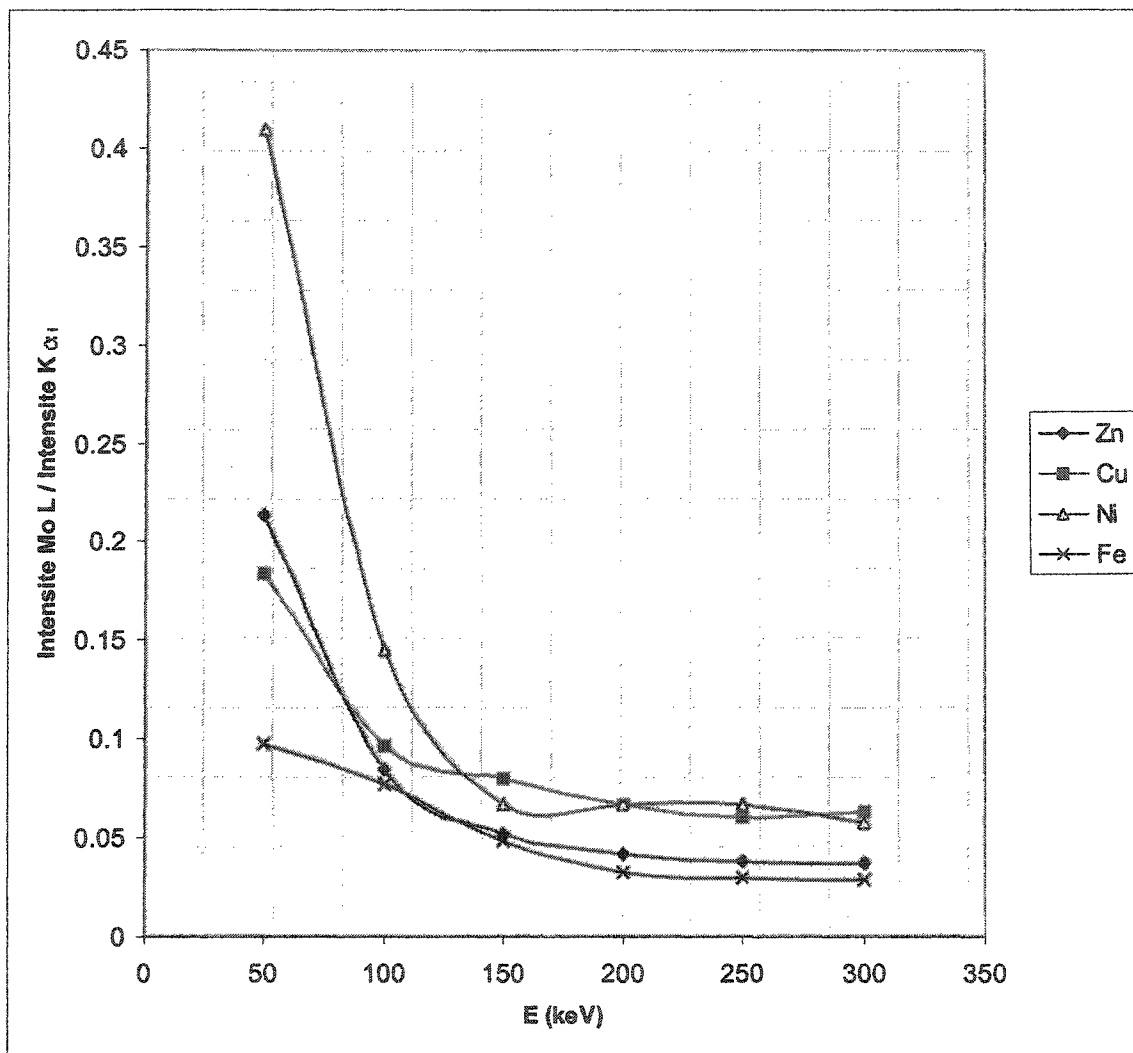


Figure 4.13 : Intensité de la raie L du Mo normalisée par l'intensité détectée pour la raie K de chaque élément

4.4.1 Comparaison des mesures de Q avec celles d'autres auteurs

Les figures 4.14 à 4.18 présentent une comparaison des valeurs de section efficace avec celles obtenues par d'autres auteurs. On constate un accord certain dans le cas du

manganèse, du cuivre et du zinc. On constate cependant à nouveau que les valeurs obtenues pour le fer et le nickel sont plus élevées que les valeurs déjà publiées.

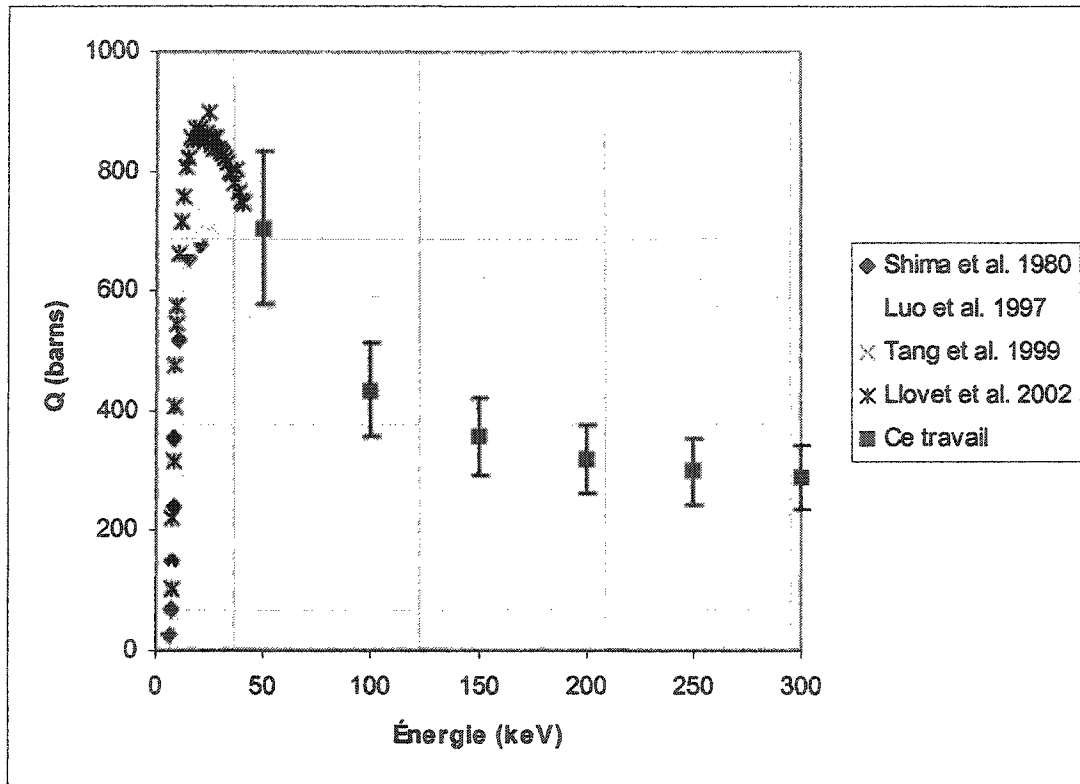


Figure 4.14 : Section efficace pour la raie K_{α} du Mn

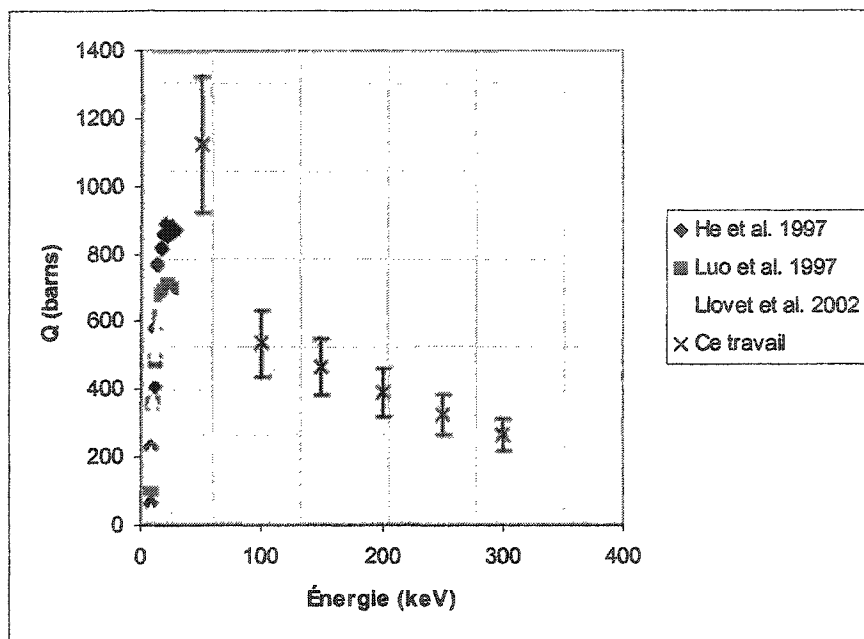


Figure 4.15 : Section efficace pour la raie K_{α} du Fe

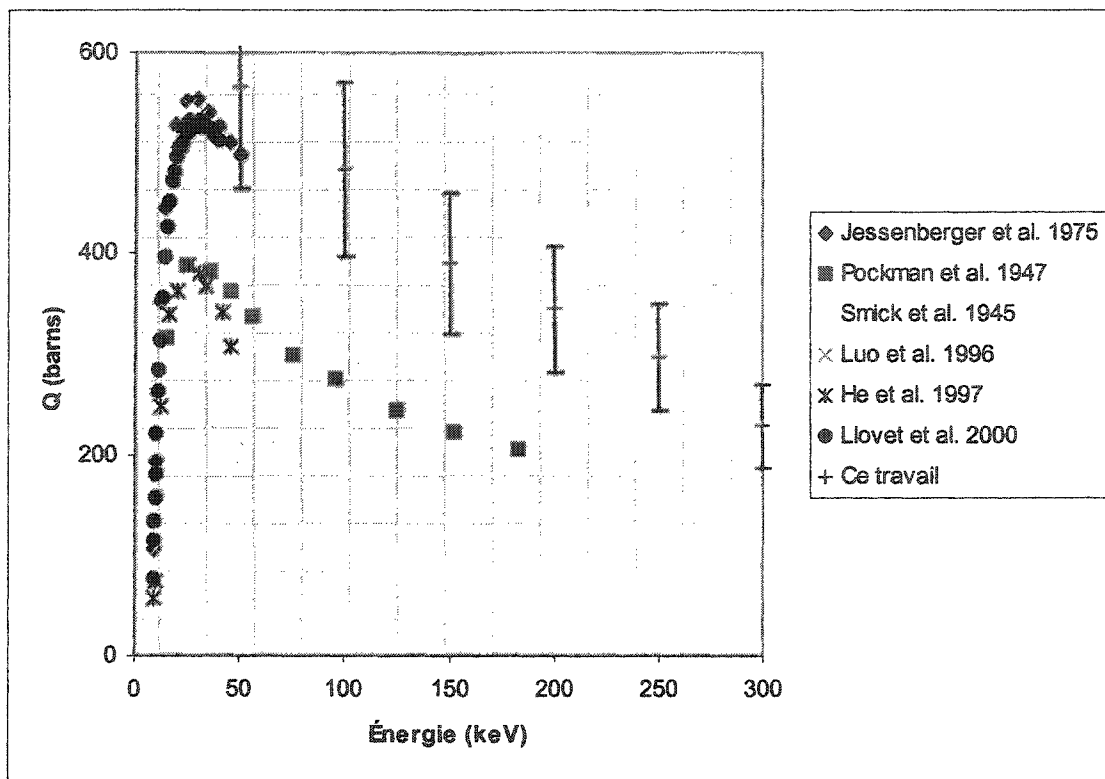


Figure 4.16 : Section efficace pour la raie K_{α} du Ni

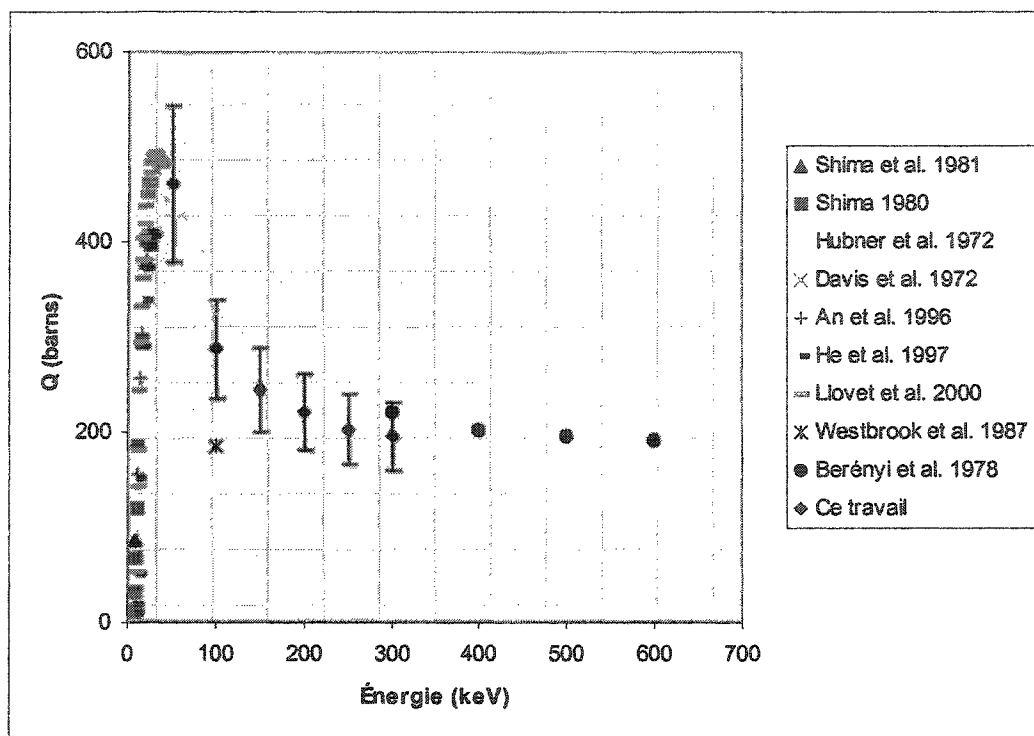


Figure 4.17 : Section efficace pour la raie K_α du Cu

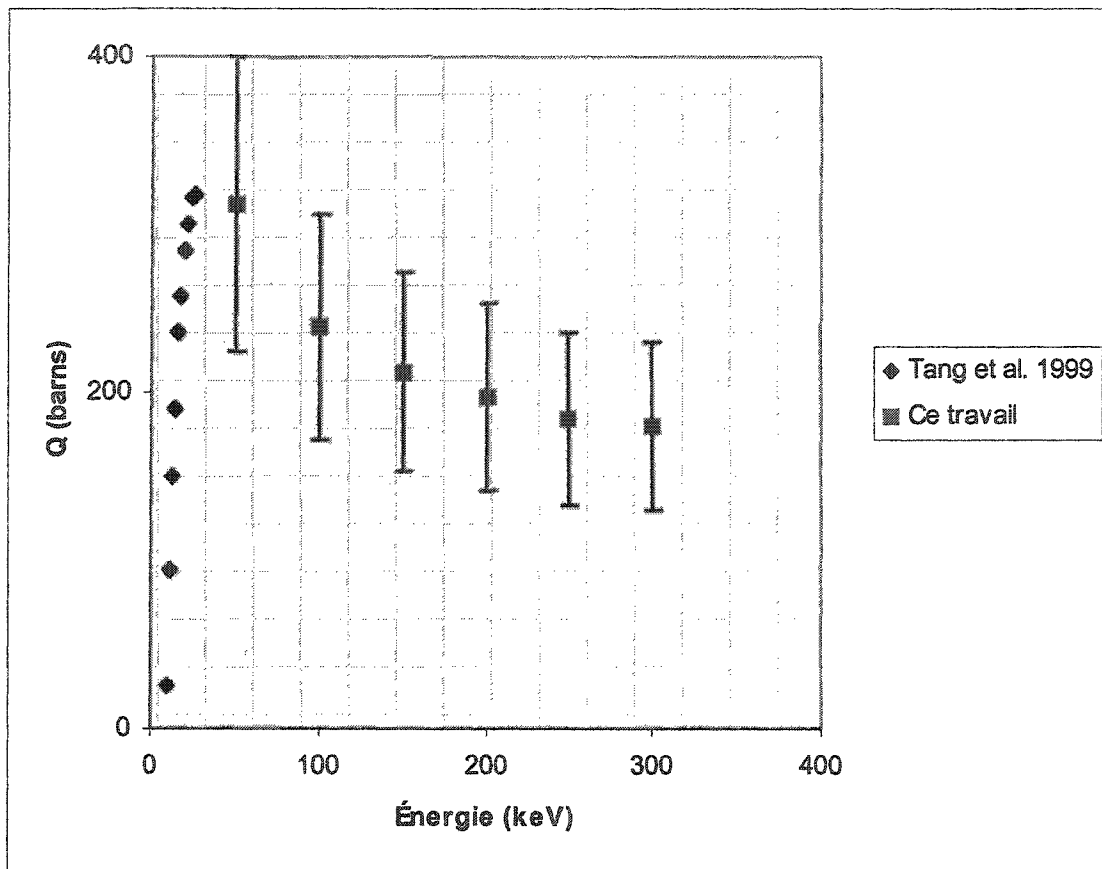


Figure 4.18 : Section efficace pour la raie K_{α} du Zn

4.4.2 Calculs de k_{AB}

Il est intéressant de procéder au calcul des facteurs k_{AB} à partir des sections efficaces mesurées. Le calcul mérite cependant quelques précisions. Pour calculer les facteurs k_{AB} , on applique la relation suivante (Goldstein *et al.* 1977)

$$k_{AB} = \left[\frac{(Q\omega\alpha/A)_B \varepsilon_B}{(Q\omega\alpha/A)_A \varepsilon_A} \right] \quad (4.7)$$

On constate que le calcul implique une correction pour l'efficacité de détection $\varepsilon_B/\varepsilon_A$. Or, ce rapport est fonction du détecteur utilisé pour la mesure du facteur k_{AB} . Ainsi, si on veut pouvoir réellement comparer les facteurs de différents auteurs, il faut pouvoir en éliminer l'efficacité de détection. C'est pourquoi nous insistons sur le fait que les facteurs k_{AB} devraient toujours être publiés avec le rapport $\varepsilon_A/\varepsilon_B$ approprié, faute de quoi, la comparaison entre auteurs devient imprécise, voire douteuse. On devrait ainsi plutôt considérer le calcul ainsi

$$k_{AB} \frac{\varepsilon_A}{\varepsilon_B} = \left[\frac{(Q\omega\alpha/A)_B}{(Q\omega\alpha/A)_A} \right] \quad (4.8)$$

Cette forme est mathématiquement équivalente à la précédente mais conceptuellement différente. Il est certain qu'il est plus facile d'ignorer le rapport $\varepsilon_A/\varepsilon_B$ mais si la valeur de k_{AB} doit être publiée, on ne peut s'en passer.

Les tableaux 4.10 et 4.11 présentent les facteurs $k_{AF\phi}$ sans correction et avec correction pour l'efficacité de détection.

Tableau 4.10 : $k_{AFe} \times \varepsilon_A / \varepsilon_B$ de 50 à 300 keV (i.e. sans correction pour l'efficacité de détection)

	50 keV	100 keV	150 keV	200 keV	250 keV	300 keV
Mn	1.73	1.34	1.42	1.33	1.17	1.00
Fe	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
Ni	1.75	0.98	1.06	1.00	0.96	1.03
Cu	2.16	1.65	1.70	1.56	1.41	1.20
Zn	3.07	1.91	1.88	1.69	1.49	1.26

Tableau 4.11 : k_{AFe} de 50 à 300 keV (i.e. avec correction pour l'efficacité de détection)

	50 keV	100 keV	150 keV	200 keV	250 keV	300 keV
Mn	1.74	1.35	1.43	1.34	1.18	1.01
Fe	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
Ni	1.72	0.97	1.05	0.98	0.94	1.02
Cu	2.11	1.62	1.67	1.53	1.38	1.18
Zn	2.99	1.86	1.83	1.64	1.45	1.23

Étant donné la faible confiance sur les valeurs mesurées de section efficace pour le fer, il peut être préférable d'utiliser un autre élément que le fer comme référence pour nos facteurs k_{AB} . Ainsi, les tableaux 4.12 et 4.13 présentent plutôt les facteurs k_{AMn} sans correction et avec correction pour l'efficacité de détection.

Tableau 4.12: $k_{AMn} \times \varepsilon_A / \varepsilon_B$ de 50 à 300 keV (i.e. sans correction pour l'efficacité de détection)

	50 keV	100 keV	150 keV	200 keV	250 keV	300 keV
Mn	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
Fe	0.58	0.74	0.71	0.75	0.85	1.00
Ni	1.01	0.73	0.75	0.75	0.82	1.03
Cu	1.25	1.23	1.20	1.18	1.20	1.20
Zn	1.77	1.42	1.33	1.27	1.27	1.26

Tableau 4.13: k_{AMn} de 50 à 300 keV avec correction pour l'efficacité de détection

	50 keV	100 keV	150 keV	200 keV	250 keV	300 keV
Mn	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
Fe	0.57	0.74	0.70	0.75	0.85	0.99
Ni	0.99	0.72	0.73	0.74	0.80	1.01
Cu	1.21	1.20	1.17	1.15	1.17	1.17
Zn	1.71	1.37	1.28	1.23	1.23	1.22

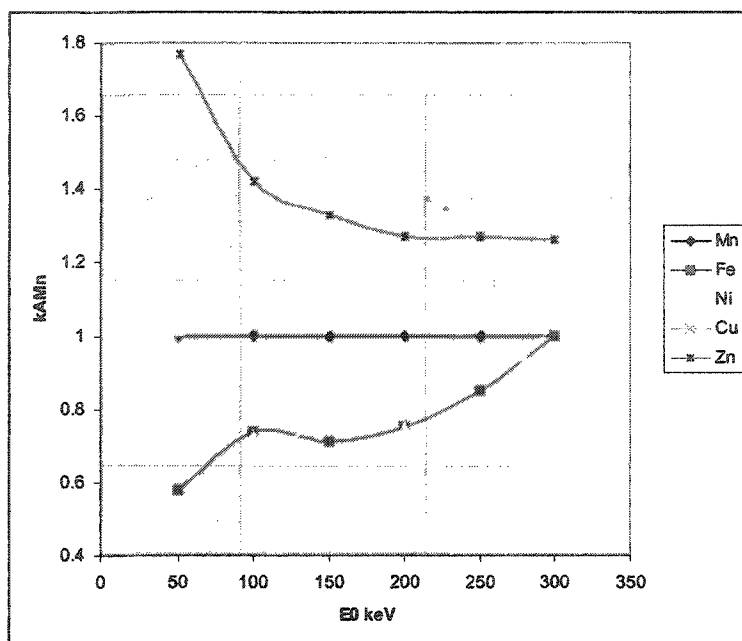


Figure 4.19 : $k_{AMn} \times \varepsilon_A / \varepsilon_B$ de 50 à 300 keV (i.e. sans correction pour l'efficacité de détection)

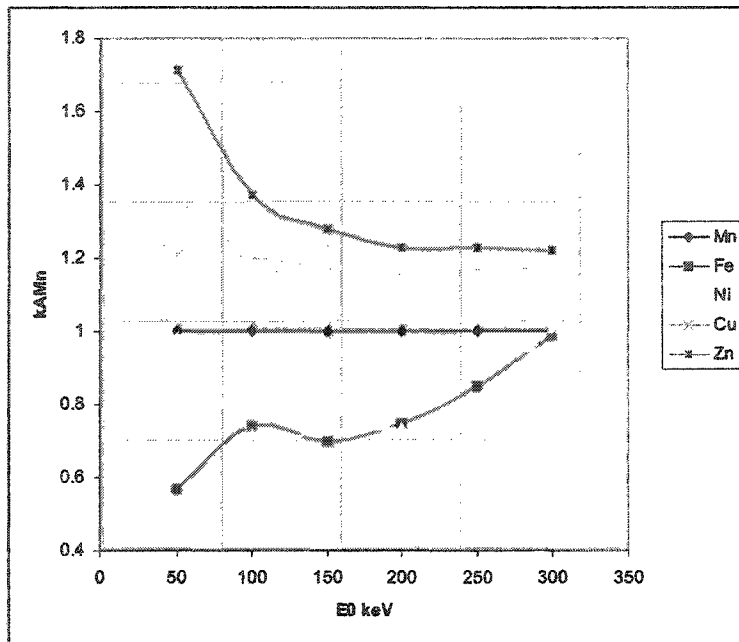


Figure 4.20 : k_{AMn} de 50 à 300 keV avec correction pour l'efficacité de détection

4.4.3 Comparaison des k_{AB} calculés avec les valeurs expérimentales d'autres auteurs

Afin de comparer les k_{AMn} calculés avec les valeurs expérimentales obtenues par certains auteurs, nous présentons, au tableau 4.14 les k_{AB} convertis en k_{AMn} . On constate un accord évident entre nos résultats et les valeurs expérimentales dans le cas du k_{CuMn} et du k_{ZnMn} . On remarque que nos résultats sont légèrement inférieurs aux valeurs expérimentales. Si on avait corrigé pour une fenêtre de Be, la différence aurait été encore plus importante. Ainsi, il se peut que la section efficace du Mn soit légèrement

sous-estimée ou que celles du Cu et du Zn soient légèrement surestimées. Soulignons que l'utilisation d'un modèle plus complexe pour l'interpolation de l'efficacité de détection aurait probablement eu pour effet de diminuer cet écart en accroissant légèrement l'efficacité de détection pour le Cu et le Zn comparativement à celle du Mn réduisant ainsi légèrement la section efficace mesurée pour ces deux éléments.

En procédant au calcul de rapports de k_{AB} (équation 4.9), on peut mettre en évidence la précision relative des résultats obtenus pour la section efficace d'ionisation. La figure 4.21 montre bien, d'une part, que les rapports de Q obtenus dans nos travaux sont très comparables aux rapports de k_{AB} publiés et, d'autre part, que Q varie de façon presque identique pour tous les éléments en fonction de l'énergie incidente puisque le rapport est approximativement de 1 dans tous les cas. Ainsi, l'écart absolu observé entre nos résultats et ceux publiés (tableau 4.14) serait possiblement attribuable aux rendements de fluorescence et aux efficacités de détection utilisés.

$$\frac{k_{AB}^{E1}}{k_{AB}^{E2}} = \frac{\left[\frac{(Q\omega\alpha/A)_B \varepsilon_B}{(Q\omega\alpha/A)_A \varepsilon_A} \right]^{E1}}{\left[\frac{(Q\omega\alpha/A)_B \varepsilon_B}{(Q\omega\alpha/A)_A \varepsilon_A} \right]^{E2}} = \frac{Q_B^{E1}/Q_A^{E1}}{Q_B^{E2}/Q_A^{E2}} \quad (4.9)$$

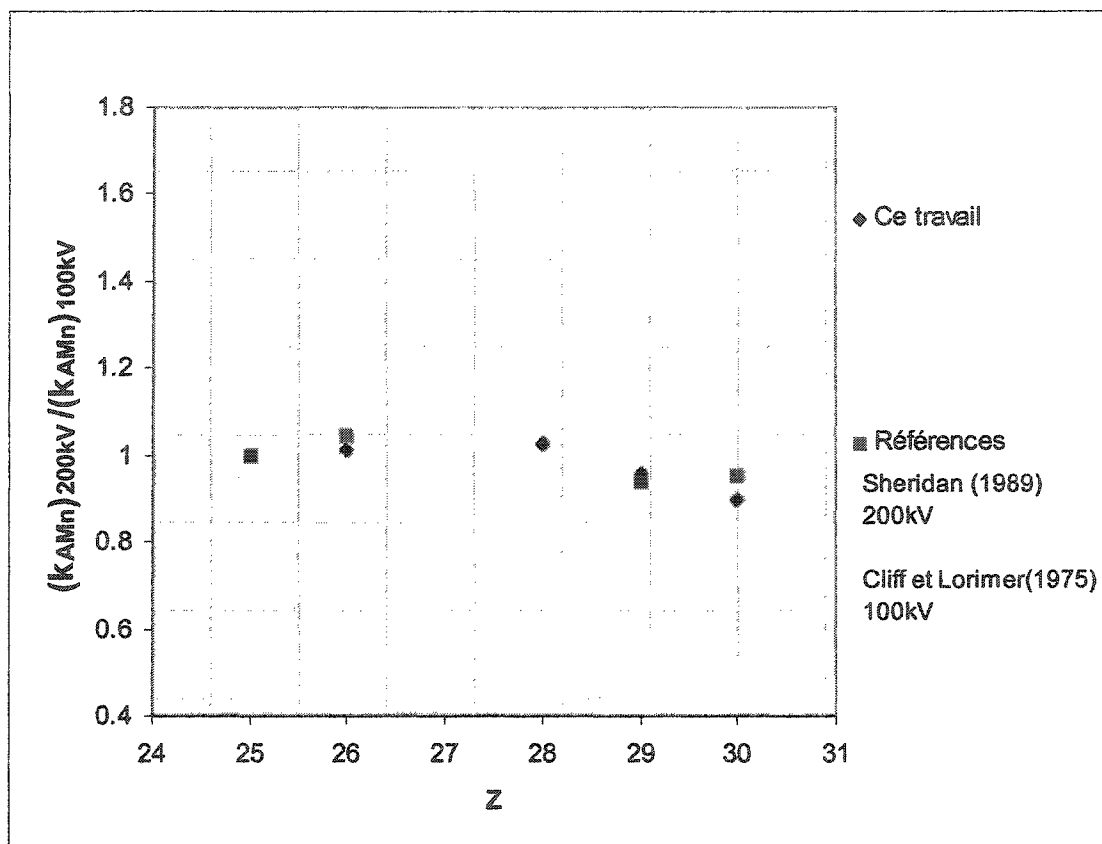


Figure 4.21 : Rapports de k_{AMn} à 100 et 200 keV

Tableau 4.14 : k_{AMn} avec correction tel que mesuré par certains auteurs

	Cliff et Lorimer(1975) 100 keV	Woods <i>et al.</i> (1981) 100 keV	Lorimer <i>et al.</i> (1977) 120 keV	Janossy <i>et al.</i> (1979) 80 keV	Sheridan (1989) 200 keV	Ce travail 100 keV	Ce travail 200 keV
Na	4.73	2.58	2.66		3.20		
Mg	1.70	1.29	1.11		1.46		
Al	1.16	0.97	0.84	1.29	1.01		
Si	0.82	0.81	0.75	0.87	0.81		
P			0.74		0.84		
S			0.81		0.85		
Cl					0.85		
K		0.83	0.84	0.88	0.98		
Ca	0.82	0.85	0.86		0.85		
Ti	0.89	0.90	0.84		0.92		
V	0.93				0.94		
Cr	0.96	0.95	1.09				
Mn	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
Fe	1.04	1.05	0.97		1.09	0.74	0.75
Co					1.14		
Ni	1.20	1.19	1.25			0.72	0.74
Cu	1.30	1.29	1.19		1.22	1.20	1.15
Zn	1.38				1.31	1.37	1.23
Ge	1.57				1.54		
Zr					2.92		
Mo	3.52		3.69				
Ag	6.96		9.25		5.05		
Cd	8.69						
In					6.44		
Sn	8.69				7.24		
Ba					17.42		

CONCLUSIONS

Dans ce travail, nous avons :

- mesuré $\varepsilon \left(\frac{\Omega}{4\pi} \right)$ à l'aide de sources radioactives de ^{54}Mn , ^{85}Sr et ^{109}Cd avec une précision de l'ordre de 2%;
- déterminé le libre parcours moyen inélastique du Mn, du Fe, du Ni, du Cu et du Zn à 100 et 300 keV avec une précision de l'ordre de 4 à 10%;
- déterminé la section efficace du Mn, du Fe, du Ni, du Cu et du Zn de 50 à 300 keV avec une précision de l'ordre de 18 à 24%;
- calculé les k_{AMn} du Mn, du Fe, du Ni, du Cu et du Zn de 50 à 300 keV.

Efficacité de détection

Les résultats de nos calculs de k_{AMn} suggèrent que l'utilisation d'un modèle non linéaire pour l'interpolation de nos mesures d'efficacité de détection serait plus approprié. Les résultats publiés par d'autres auteurs tendent à prouver que l'efficacité de détection ne varie pas linéairement dans une telle plage d'énergie (i.e. de 3 à 12 keV). Quant à l'utilisation du bremsstrahlung pour déterminer l'efficacité de détection, un nouveau modèle et de nouveaux paramètres seraient requis, les résultats obtenus par cette méthode ne concordant pas avec les résultats obtenus par l'utilisation de sources radioactives.

Sections efficaces d'ionisation

On note une réduction substantielle de la section efficace d'ionisation de 50 à 300 keV mais beaucoup moins importante de 200 à 300 keV. Cependant, on note également une augmentation du courant avec l'énergie des électrons incidents (pour une même taille de sonde, évidemment). Cette augmentation est de l'ordre de 60% de 200 à 300 keV. Ainsi, bien qu'on ait effectivement réduction de la section efficace pour des tensions plus élevées, cette réduction est largement compensée par une augmentation de la brillance et c'est pourquoi on note une augmentation du nombre de comptes/seconde en fonction de la tension d'accélération. Ainsi, on a un avantage évident de travailler toujours à des tensions plus élevées pour nos analyses EDS puisque la résolution s'améliore en même temps que les statistiques.

D'autre part, on peut imaginer que l'influence des contributions instrumentales change avec la tension et le courant. Évidemment, les contributions provenant de l'échantillon analysé faussent nos mesures de Q . Dans un même ordre d'idées, la comparaison de nos valeurs de section efficace d'ionisation avec celles obtenues par d'autres auteurs n'utilisant pas le microscope électronique à transmission nous porte à croire que l'utilisation d'un tel microscope n'est possiblement pas appropriée pour déterminer la section efficace absolue d'éléments ferromagnétiques tel Fe et Ni. Cependant, en obtenant suffisamment de données pour les éléments voisins, on pourrait interpoler les sections efficaces ou simplement utiliser les facteurs k_{AB} expérimentaux tel k_{CuFe} ou

k_{ZnFe} pour déterminer la valeur absolue de cette section efficace avec une bonne confiance.

Enfin, la présente méthode est relativement simple et donne des résultats relativement rapidement si l'on connaît déjà le libre parcours moyen inélastique. L'utilisation du faisceau ionique focalisé permet de préparer rapidement des échantillons adéquats pour ce type de travail. L'utilisation de la spectroscopie par perte d'énergie des électrons transmis permet de déterminer rapidement l'épaisseur. L'efficacité de détection peut être évaluée simplement à l'aide de sources radioactives pour des énergies supérieures à 3keV. L'utilisation d'un synchrotron permettrait par ailleurs d'évaluer l'efficacité de détection pour des énergies inférieures à 3keV. Ainsi, dans de futurs travaux, nous recommandons l'utilisation d'autres sources radioactives en plus de celles utilisées ici et d'un synchrotron afin de mieux étalonner l'efficacité de détection. L'utilisation de valeurs plus précises de rendement de fluorescence telles que celles publiées récemment par Hubbell et al. (1994) serait également souhaitable.

BIBLIOGRAPHIE

ACKERMANN, I. (1948) Ann. Phys., 6, 19.

ALLARD, L.F. ET BLAKE, D.F. (1982) The Practice of Modifying an Analytical Electron Microscope to Produce Clean X-Ray Spectra, Microbeam Analysis, ed. D.B. Wittry, San Francisco, San Francisco Press, ed. K.F.J. Heinrich, 8-20.

ALLEN, S.M. (1981) Foil thickness measurements from convergent-beam diffraction patterns, Philosophical Magazine A, 43, 325-335.

ALLEN, S.M. ET HALL, E.L. (1982) Foil thickness measurements from convergent-beam diffraction patterns – An experimental assesement of errors, Philosophical Magazine A, 46, 243-253.

AMBROSE, R., KAHLER, D.L., LEHTIHET, H.E. ET QUARLES, C.A. (1991) Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., B56/57, 327.

AUGUST, H.J. ET WERNISCH, J. (1989) Phys. Status Solidi , A114, 629.

BAMBINEK, W., CRASEMANN, B., FINK, R.W., FREUND, H.U., MARK, H., SWIFT, C.D., PRICE, R.E. ET VENUGOPALA RAO, P. (1972), X-Ray Fluorescence Yields, Auger and Coster-Kronig Transition Probabilities, Reviews of Modern Physics, 44, 716-813.

BAMBYNEK, W. (1984) dans Proc. X84 Conf. on X-Ray and Inner Shell Processes in Atoms, Molecules and Solids, Leipzig.

BARFOOT, K.M., MITCHELL, I.V., AVALDI, L., ESCHBACH, H.L. ET GILBOY, W.B. (1984), Si(Li) Detector Efficiency below 10 keV, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, B5, 534-544.

BENTLEY, J., ET LEHMAN, J. (1982) dans Proc. 40th Annl. Mtg. EMSA, (ed. G.W. Bailey) Claitor's Pub. Div., Baton Rouge, 694.

BERGER MJ, SELTZER SM. (1964) NASA SP 3012 , Program ESTAR. <http://physics.nist.gov/Phys-RefData/Star/Text/ESTAR.html>. Page consultée le 2 février 2003.

BERRIMAN, J., BRYAN, R.K., FREEMAN, R. ET LEONARD, K.R. (1984) Methods for specimen thickness determination in electron microscopy, Ultramicroscopy, 13.

BETHE, H. (1930) Zur Theories des Durchgangs Schneller Korpuskularszahlen Durch Materie, Ann. Physik, **5**, 325-400

BLAKE, R.G., JOSTSONS, A., KELLY, P.M. ET NAPIER, J.G. (1978) The determination of extinction distances and anomalous absorption coefficients by scanning transmission electron microscopy, Philosophical Magazine A, **37**, 1-16.

BROWN, D.B. (1974) Cross sections for ionization of K- and L-shells by electrons, dans Handbook of Spectroscopy, ed. J.W. Robinson, CRC Press., Cleveland, **1**, 248.

BURHOP, E. H. S. (1955), Le rendement de fluorescence, J. Phys. Radium, **16**, 625-634

CAMPBELL, J.L. ET MCNELLES, L.A. (1975) An Inter-Comparison of Efficiency-Calibration Techniques for Semiconductor X-Ray Detectors, Nuclear Instruments and Methods, **125**, 205-223.

CAMPBELL, J.L., JORCH, H.H. ET THOMPSON, J.A. (1977) Parametric representation of X-ray detector efficiency curves, Nuclear Instruments and Methods, **140**, 167-173.

CASTAING, R. (1951) Thèse, Université de Paris, Publications de l'ONERA #55

CASTRO-FERNANDEZ, F.R., SELLARS, C.M., ET WHITEMAN, J.A. (1985) Measurement of foil thickness and extinction distance by convergent-beam transmission electron microscopy, Philosophical Magazine A, **52**, 289-303.

CHAMPMAN, J.N., NICHOLSON, W.A.P. ET CROZIER, P.A. (1984) Journal of Microscopy, **136**, 179.

CHENG, S.C. ET EGERTON, R.F. (1985), Ultramicroscopy, **16**, 279-282.

CHERNS, H.M., HOWIE, A. ET JACOBS, M.H. (1973) Z Naturforsch, **28a**, 565.

CIPOLLA, S.J. ET HEWITT, M.J. (1976) Calibration source effects in Si(Li) detector efficiency determinations, Nuclear Instruments and Methods, **136**, 347-348.

CLARK, J.C. (1935) A measurement of the absolute probability of K-electron ionization of silver by cathode rays, Physical Review, **48**, 30-42.

CLIFF, G. ET LORIMER, G. W. (1975), The quantitative analysis of thin specimens, Journal of Microscopy, **103**, 203-207.

CLIFF, G., MAHER D.M. ET JOY, D.C. (1984), Determination of k_{XSi} factors for seven elements from oxygen to iron, Journal of Microscopy, **136**, 219-225.

COLBY, J. W. (1968), Quantitative microprobe analysis of thin insulating films, dans Advances in X-ray Analysis, Plenum Press, New York, 11, 287-305

COTHERN, C.R., MANUEL, H.L. ET MILLETTE, R.J. (1974) X-ray Spectrometry, .3, 53-58.

CROZIER, P.A. (1990) Measurement of inelastic electron scattering cross-sections by electron energy-loss spectroscopy, Philosophical Magazine, 61, 311-336.

DARWIN, C.G. (1914) Philosophical Magazine, 27, 315 et 675.

DAVIS, D.V., MISTRY, V.D. ET QUARLES, C.A. (1972) Inner shell ionization of copper, silver, and gold by electron bombardment, Physics Letters, 38A, 169-170.

DEBERTIN, K. ET GROSSWENDT, B. (1982) Efficiency Calibration of Semiconductor Detectors by Primary Standard Sources and Monte Carlo Calculations, Nuclear Instruments and Methods, 203, 343-352.

DESJARDINS, P. (2003) Communication privée.

DOUGLAS, D.G. (1972) Use of ^{155}Eu in the Measurement of Gd L Subshell Yields, Canadian Journal of Physics, **50**, 1697-1704.

DOYLE, P.A. ET TURNER, P.S. (1968) Acta cryst. **A24**, 390.

DUPOUY, G. (1968) Electron Microscopy at very high voltages, dans Advances in Optical and Electron Microscopy, Academic Press, New York, **2**, 168-250.

EGERTON, R.F. (1975) Philosophical Magazine, **31**, 199

EGERTON, R.F. (1984) Inelastic cross-sections for microanalysis, Analytical Electron Microscopy, San Francisco Press, San Francisco, 263-268.

EGERTON, R.F. (1986) Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope, Plenum Press, New York.

EGERTON, R.F. ET CHENG, S.C. (1985) Thickness measurement by EELS, dans 43rd Ann. Proc. Electron Microsc. Soc. Amer., ed. G.W. Bailey, San Francisco Press, San Francisco, 389-399.

FINK, R.W. ET AL. (1966) Atomic fluorescence yields, Rev. Mod. Phys., **38**, 513-540.

FISHER, B. ET HOFFMANN, K.W., 1967, Z. Phys. **204**, 122

GALLAGHER, W.J. ET CIPOLLA, S.J. (1974) A model-based efficiency calibration of a Si(Li) detector in the energy range from 3 to 140 keV, Nuclear Instruments and Methods, **122**, 405-414.

GAUVIN, R. (1990) Analyse chimique quantitative en microscopie électronique. Thèse de doctorat, École Polytechnique de Montréal, Canada.

GAUVIN, R. ET L'ESPÉRANCE, G. (1991) Determination of the C_{nl} parameter in the Bethe formula for the ionization cross-section by the use of Cliff-Lorimer K_{AB} factors obtained at different accelerating voltages in a TEM, Journal of Microscopy, **163**, 295-306.

GERETSCHLÄGER, M. (1982) A new method for accurate efficiency calibration of X-ray detectors for X-ray energies below 5 keV, Nuclear Instruments and Methods, **192**, 117-120.

GERETSCHLÄGER, M. (1987) Monte Carlo simulation of the response of Si(Li) X-ray detectors to proton induced K X-rays of light elements ($12 \leq Z \leq 32$) applied to efficiency determination, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, **28**, 289-298.

GLUPE, G. ET MEHLHORN, W. (1967) Physics Letters, **25A**, 274

GOLDSTEIN, J.I. (1979), Principles of thin film X-ray microanalysis, dans Introduction to Analytical Electron Microscopy, Plenum Press, New York, 83-120

GOLDSTEIN, J.I., COSTLEY, J.L., LORIMER, G.W. ET REED, S.J.B. (1977), Quantitative X-ray analysis in the electron microscope, dans Scanning Electron Microscopy, **1**, 315-324.

GOLDSTEIN, J.I. ET WILLIAMS, D.B. (1978) Spurious X-rays produced in the scanning transmission electron microscope, dans Scanning Electron Microscopy 1978, SEM Inc., AMF O'Hare, Illinois, **1**, 427-434.

GOLDSTEIN, J.I., WILLIAMS, D.B. ET CLIFF, G. (1986). Quantitative X-ray analysis, dans Principles of analytical electron microscopy. Plenum Press, New York, 155-217.

GRAY, C.C., CHAPMAN, J.N., NICHOLSON, W.A.P., ROBERTSON, B.W. ET FERRIER, R.P. (1983) X-ray spectrometry, **12**, 163-169

GREEN, M. ET COSSLETT, V.E. (1961) The efficiency of production of characteristic X-radiation in thick targets of a pure element, Proc. Phys. Soc. **78**, 1206-1214.

GREEN, M. ET COSSLETT, V.E. (1968) Measurements of K, L and M shell X-ray production efficiencies, Journal of Physics D, 1, 425-436.

HALL, C.E. (1953) Introduction to Electron Microscopy, McGraw-Hill Book Company Inc., New York.

HALL, E.L. ET VANDER SANDE, J.B. (1975) Philosophical Magazine, 32, 1292.

HANSEN, H. ET FLAMMERSFELD, A. (1966) Messung des Wirkungsquerschnitt für die K-Ionisierung durch stoss niedereuergetischer Negatonen und Positonen, Nuclear Physics, 79, 135-144.

HANSEN, H., WEIGMANN, H. ET FLAMMERSFELD, A. (1966) Nucl. Phys., 58, 241

HANSEN, J.S., MCGEORGE, J.C., NIX, D., SCHMIDT-OTT, W.D., UNUS, I. ET FINK, R.W. (1973) Accurate Efficiency Calibration and Properties of Semiconductor Detectors for Low-Energy Photons, Nuclear Instruments and Methods, 106, 365-379.

HEADLEY, T.J. ET HREN, J.J. (1978) Sources of background x-radiation in analytical electron microscopy, Ninth International Congress on Electron Microscopy, Toronto, 1, 504-505.

HEINRICH, K. F. J. (1966), X-ray absorption uncertainty, dans The electron microprobe, Wiley, New York, 296-377.

HEINRICH, K. F. J. (1986), dans Proc. 11th Intl. Conf. on X-ray Optics and Microanalysis, University of Western Ontario, London, Ontario, 67.

HINK, W. ET PASCHKE, H. (1971) K-Shell-Fluorescence Yield for Carbon and Other Light Elements, Physical Review A, 4, 507-511.

HINK, W. ET A. ZIEGLER (1969) Der Wirkungsquerschnitt für die Ionisierung der K-Schale von Aluminium durch Elektroneustrass (3-30keV), Z. Physik, 226, 222-234.

HIRSCH, P.B., HOWIE, A., NICHOLSON, R.B., PASHLEY, D.W. ET WHELAN, M.J. (1965) Electron Microscopy of Thin Crystals, Butterworths, London.

HORITA, Z., ICHITANI, K., SANO, T. ET NEMOTO, M. (1989) Applicability of the differential X-ray absorption method to the determinations of foil thickness and local

composition in the analytical electron microscope, Philosophical Magazine A, **59**, 939-952.

HOSOI, J., OIKAWA, T., INOUE, M., KOKUBO, Y. ET HAMA, K. (1981) Measurement of partial specific thickness (net thickness) of critical-point-dried cultured fibroblast by energy analysis, Ultramicroscopy, **7**, 147-154.

HOWIE, A. ET WHELAN, M.J. (1961) Proc. Roy. Soc., **A263**, 217.

HUBNER, H., ILGEN, K. ET HOFFMANN, K.W.Z. (1972) Z. Physics, **255**, 269

HUBRICHT, G., KNAF, B., PRESSER, G. ET STÄHLER, J. (1977) Efficiency Calibration of a Si(Li) Detector at Photon Energies Below 5 keV, Nuclear Instruments and Methods, **144**, 359-360.

HUMPHREYS, C.J. ET HIRSCH, P.B. (1968) Philosophical Magazine, **18**, 115.

INOKUTI, M. (1971) Inelastic Collisions of Fast Charged Particles with Atoms and Molecules – The Bethe Theory Revisited, Reviews of Modern Physics, **43**, 297-347.

INOKUTI, M., ITIKAWA, Y. ET TURNER, J.E. (1978) Addenda: Inelastic Collisions of Fast Charged Particles with Atoms and Molecules – The Bethe Theory Revisited, Reviews of Modern Physics, **50**, 23-35.

JAKLEVIC, J.M. ET GOULDING, F.S. (1971) Detection of low energy X-rays with Si(Li) Detectors, IEEE Transactions on Nuclear Science, **NS-18**, 187-191.

JÁNOSSY, A.G.S. ET KOVÁCS, K. (1979) The EDAX Editor, **10**, no1, 1.

JÁNOSSY, A.G.S., KOVÁCS, K. ET TÓTH, I. (1979) Parameters for the Ratio Method by X-ray Microanalysis, Analytical Chemistry, **51**, 491-495.

JOY, D.C. (1984) Beam interactions, contrast and resolution in the SEM, Journal of Microscopy, **136**, 241-258.

JOY, D.C. ET MAHER, D.M. (1975) dans Proc. 33rd Annl. Mtg. EMSA, (ed. G.W. Bailey) Claitor's Pub. Div., Baton Rouge, 242.

JOY, D.C. ET MAHER, D.M. (1977) SEM77 Proceedings of the workshop on analytical electron microscopy, ed. O. Johari, IITRI, Chicago III, **1**, 325-333

JOY, D.C., EGERTON, R.F. ET MAHER, D.M. (1979) Progress in the quantification of electron energy-loss spectra, Scanning Electron Microscopy 1979, SEM Inc., Illinois, 817-826.

KELLY, P.M., JOSTSONS, A., BLAKE, R.G. ET NAPIER, J.G. (1975) The Determination of Foil Thickness by Scanning Transmission Electron Microscopy, Phys. Stat. Sol. (A), 31, 771-780.

KENNEDY, G. (2003) Communication privée.

KENNEDY, J.B. ET NEVILLE, A.M. (1964) Basic Statistical Methods for Engineers and Scientists, 2^e édition, NewYork, Harper & Row.

KHAN, M.R. ET KARIMI, M. (1980) $K\beta/K\alpha$ Ratios in Energy-dispersive X-Ray Emission Analysis, X-ray spectrometry, 9, 32-35.

KISSEL, L., QUARLES, C.A. ET PRATT, R.H. (1983) At. Data Nucl. Data Tables, 28, 381.

KIRKPATRICK, P. ET A.V. BAEZ (1947) Absolute energies of K-radiation from thick targets of silver, Physical Review 71, 521-529.

KOSSEL, W. ET MÖLLENSTEDT, G. (1939) Ann. Phys., **5**, 113.

KÖVER, A. (1977) Inner shell ionization research in the institute of nuclear research in Debrecen, Hungary, Nuclear Instruments and Methods, **142**, 5-8.

KRAMERS, H.A. (1923) Philos. Mag., **46**, 836.

KRUMREY, M. (1989) Complete characterization of a Si(Li) detector in the photon energy range 0.9-5 keV, Rev. Sci. Instrum., **60**, 2287-2290.

LEAPMAN, R.D., FIORI, C.E. ET SWYT, C.R. (1984) Mass thickness determination by electron energy-loss for quantitative X-ray microanalysis in biology, Journal of Microscopy, **133**, 239-253.

LÉPY, M.C., PLAGNARD, J. ET STEMMLER, P. (1998) Si(Li) detector response for low-energy photons, Appl. Radiat. Isot., **49**, 1083-1090.

LÉPY, M.C., CAMPBELL, J.L., LABORIE, J.M., PLAGNARD, J., STEMMLER, P. ET TEESDALE, W.J. (2000) Experimental study of the response of semiconductor detectors to low-energy photons, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, **439**, 239-246.

LÉPY, M.C., PLAGNARD, J., STEMMLER, P., BAN, G., BECK, L. ET DHEZ, P. (1997) Si(Li) detector efficiency and peak shape calibration in the low-energy range using synchrotron radiation, X-ray spectrometry, 26, 195-202.

L'ESPÉRANCE, G., BOTTON, G. ET CARON, M. (1990), Detection and quantification problems in the analysis of light elements with UTW detectors, dans Microbeam Analysis, Ed. J.R. Michael et Peter Ingram , San Francisco Press, San Francisco, 464-465.

LINDERS, P.W.J., STOLS, A.L.H., VAN DE VORSTENBOSCH, R.A. ET STADHOUDERS, A.M. (1982) Mass determination of thin biological specimens for use in quantitative electron probe X-ray microanalysis, dans Scanning Electron Microscopy, SEM Inc., A.M.F. O'Hare, Illinois, 1603-1615.

LLACER, J., HALLER, E.E. ET CORDI, R.C. (1977) Entrance Windows in Germanium Low-Energy X-Ray Detectors, IEEE Transactions on Nuclear Science, NS-24, 53-60.

LORIMER, G. W., CLIFF G., ET CLARK, J.N. (1976), dans Developments in Electron Microscopy and Analysis, ed. J.A. Venables, Acad. Press, London, 153.

LORIMER, G. W., AL-SALMAN, S.A., ET CLIFF, G. (1977) The quantitative analysis of thin specimens : effects of absorption, fluorescence, and beam spreading, dans Developments in Electron Microscopy and Analysis, The Institute of Physics, Bristol, 369-372.

LOVE, G., COX, M.G.C. ET SCOTT, V.D. (1977) Foil Thickness Measurement in Electron Microscopy, dans Developments in Electron Microscopy and Analysis, The Institute of Physics, Bristol, 347-350.

MAHER, D.M., JOY, D.C., ELLINGTON, M.B., ZALUZEC, N.J. ET P.E. MOCHEL (1981), Relative accuracy of k factor calculations for thin film X-ray analysis, dans Analytical Electron Microscopy, 33-38.

MALIS, T., CHENG, S.C. ET EGERTON, R.F. (1988) EELS Log-Ratio Technique for Specimen-Thickness Measurement in the TEM, Journal of Electron Microscopy Technique, 8, 193-200.

MCCUE, J.J.G. (1944) Physical Review, 65, 168-175

MCGILL, R.J. ET HUBBARD, F.H. (1981) Thin film k-value calibration for low atomic number elements using silicate mineral standards, dans Quantitative Microanalysis with High Spatial Resolution, The Metals Society, London, 30-34.

MCNELLES L.A. ET J.L. CAMPBELL, (1973) Nucl. Instr. And Meth 109, 241.

MEYER, F. ET VRAKKING, J.J. (1973) Measurement of the ionization cross section of the L_{23} -shell of chlorine using auger electron spectroscopy, Physics Letters, 44A, 511-512.

MORRIS, P.L., BALL, M.D. ET STATHAM, P.J. (1980) The correction of thin foil microanalysis data for X-ray absorption, dans Electron Microscopy and Analysis 1979, ed. T. Mulvey, Institute of Physics Conference Series No. 52, Inst. of Physics, London, 413-416.

MOTT, N.F. ET MASSEY, H.S.W. (1949) The theory of atomic collisions, 2^e edition, Oxford University Press, London.

MOTZ, J.W. ET PLACIOUS, R.C. (1964) K-ionization cross sections for relativistic electrons, Physical Review A, 136A, 662-665.

MUSKET, R.G. ET BAUER, W. (1973) Determination of Gold-Layer and Dead-Layer Thicknesses for a Si(Li) Detector, Nuclear Instruments and Methods, 109, 593-595.

NAKAMURA, T. ET SUZUKI, T. (1983) Monte Carlo Calculation of Peak Efficiencies of Ge(Li) and Pure Ge Detectors to Voluminal Sources and Comparison with Environmental Radioactivity Measurement, Nuclear Instruments and Methods, **205**, 211-218.

NEWBURY, D. E. (1986), Electron beam-specimen interactions in the analytical electron microscope, dans Principles of analytical electron microscopy. Plenum Press, New York, 1-27.

NICHOLSON, W.A.P., GRAY, C.C., CHAPMAN, J.N. ET ROBERTSON, B.W. (1982) Optimizing thin film X-ray spectra for quantitative analysis, Journal of Microscopy, **125**, 25-40.

NOCKOLDS, C., CLIFF, G. ET G.W. LORIMER (1980) Characteristic X-ray fluorescence correction in thin foil analysis, Micron, **11**, 325-326.

PATERSON, T.P., NICHOLSON, W.A.P., CHAPMAN, J.N. ET GEISS, R.H. (1987) Analytical Electron Microscopy, 96-98.

PLCH, J., ZDERADICKA, J. ET KOKTA, L. (1973) International Journal of Applied Radiation Isotopes, **24**, 407.

POKMAN, L.T., WEBSTER, D.L., KIRKPATRICK, P. ET K. HARWORTH (1947)
The probability of K ionization of nickel by electrons as a function of their energy,
Physical Review, 71, 330-338.

PORTER, D.A. ET WESTENGEN, H. (1981) STEM microanalysis of intermetallic
phases in an Al-Fe-Si alloy, dans Quantitative Microanalysis with High Spatial
Resolution, Ed. M.H. Jacobs, G.W. Lorimer et P. Doig, The Metals Society, London,
94-100.

POWELL, C.J. (1976a) Cross sections for ionization of inner-shell electrons by
electrons, Reviews of Modern Physics A, 48, 33-47.

POWELL, C.J. (1976b) Evaluation of formulas for inner-shell ionization cross-sections,
Use of Monte Carlo Calculations in Electron Probe Microanalysis and Scanning
Electron Microscopy, National Bureau of Standards, Special Publication 460, 97-104

RAE, D.A., SCOTT, V.D. ET LOVE, G. (1981) Errors in foil thickness measurement
using contamination spot method, dans Quantitative Microanalysis with High Spatial
Resolution, The Metals Society, London, 57-62.

RESTER, D.H. ET W.E. DANCE (1966) K-shell ionization of Ag, Sn, and Au from
electron bombardment, Physical Review, 152, 1-3.

SANDBORG, A.O. (1982) The EDAX Editor, 12, no2, 4-5.

SHIMA, K. (1979) Si(Li) Detector Efficiency for 0.7-6keV X-Ray Energy Region, Nuclear Instruments and Methods, 165, 21-26.

SHIMA, K., NAGAI, S. ET MIKUMO, T. (1983) Measurement of the Low Energy Tail Spectra Adjacent to the X-Ray Photopeak in Si(Li) X-Ray Detectors, Nuclear Instruments and Methods, 217, 515-519.

SHIMA, K., UMETANI, K. ET MIKUMO, T. (1980) Thickness measurement of gold contact layers in Si(Li) and Ge X-ray detectors, Journal of Applied Physics, 51, 846-849.

SCHOLZE, F. ET ULM, G. (1994) Characterization of a windowless Si(Li) detector in the photon energy range 0.1-5 keV, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, 339, 49-54.

SCHOLZE, F. ET PROCOP, M. (2001) Measurements of detection efficiency and response functions for an Si(Li) X-ray spectrometer in the range 0.1-5 keV, X-ray spectrometry, 30, 69-76.

SCHREIBER, T.P. ET WIMS, A.M. (1981), A quantitative X-ray microanalysis thin foil method using K-, L-, and M lines, Ultramicroscopy, 6, 323-334.

SCHREIBER, T.P. ET WIMS, A.M. (1982), Relative intensity factors for K-, L- and M shell X-ray lines, X-ray spectrometry, 11, 42-45.

SCOFIELD, J. H. (1974) Exchange corrections of K X-ray emission rates, Physical Review A, 1041-1049.

SCOFIELD, J. H. (1978), K- and L-shell ionization of atoms by relativistic electrons, Physical Review A, 18, 963-970.

SCOTT, V.D. ET LOVE, G. (1987) Foil thickness measurements in the transmission electron microscope, Materials Science and Technology, 3, 600-608.

SIEMS, R., DELAVIGNETTE, P. ET AMELINCKX, S. (1962) Phys. Stat. Solidi., 2.1, 421.

SMICK, A.E. ET KIRKPATRICK, P. (1945) Physical Review 67, 153

SMITH, G.H. ET BURGE, R.E. (1962) The Analytical Representation of Atomic Scattering Amplitudes for Electrons, Acta cryst., 15, 182-186.

SMITH, P.T. (1930) Physical Review A 36, 1293-1302

STATHAM, P.J. ET BALL, M.D. (1980) dans Microbeam Analysis, ed. D.B. Wittry, San Francisco, San Francisco Press, 165.

STENTON, N., NOTIS, M.R., GOLDSTEIN, J.I. ET WILLIAMS, D.B. (1981) Determination of $\phi(\rho t)$ curves for thin foil microanalysis, dans Quantitative Microanalysis with High Spatial Resolution, The Metals Society, London, 35-40.

STORM E. (1972) Phys. Rev. A, 5, 2328.

TAWARA, H., HARRISON, K.G. ET DE HEER, F.J. (1973) Physica, 63, 351

TIKKANEN, T., KRAFT, S., SCHOLZE, F., THORNAGEL, R. ET ULM, G. (1997) Characterising a Si(Li) detector element for the SIXA X-ray spectrometer, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, 390, 329-335.

TIXIER, R. (1979), Microbeam Analysis in Biology, Academic Press

TIXIER, R. ET PHILIBERT, J. (1969), Analyse quantitative d'échantillons minces, Proc. 5th Int. Congress on X-Ray Optics and Microanalysis, Springer-Verlag, Berlin, 180-186.

TOLANSKY, S. (1960) Surface microphotography, London, Longmans Green, 62.

TREMBLAY, S. (1995) Optimisation des paramètres expérimentaux et analytiques en imagerie par spectrométrie des pertes d'énergie des électrons transmis. Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal, Canada.

TSCHISCHGALE, J., KÜCHLER, D., LEHNERT, U. ET ZSCHORNACK, G., (1997) Nucl. Instr. And Meth., A400, 387.

TSOULFANIDIS, N. (1983), Measurement and Detection of Radiation, McGraw-Hill.

VON HEIMENDAHL, M. (1973) Micron, 4, 111.

VON HEIMENDAHL, M. ET WILLIG, V. (1980) Norelco Reporter, 27, 22.

VRAKING, J.J. ET MEYER, F. (1974) Electron-impact-ionization cross sections of inner shells measured by Auger-electron spectroscopy, Physical Review A, 9, 1932-1937.

WALTER, F.J. ET STONE, R. (1979) NBS Special Publication 604, 61-70.

WEBSTER, D.L. HANSEN, W.W. ET F.B. DUVERNECK (1933) Probabilities of K-electron ionization of silver by cathode rays, Physical Review, **43**, 839-858.

WENTZEL, G. (1924) Z. Phys., **27**, 257.

WIDDINGTON, R. (1912) Proc. F. London, **A86**, 360.

WILLIAMS, E.J. (1933) Applications of the method of impact parameter in collisions, Proc. Royal Society, A **139**, 163-186.

WILLIAMS, D.B., NEWBURY, D. E., GOLDSTEIN, J.I. ET FIORI, C.E. (1984) On the use of ionization cross sections in analytical electron microscopy, Journal of Microscopy, **136**, 209-218.

WOOD, J. E., WILLIAMS, D. B. ET GOLDSTEIN, J. I. (1981), Determination of Cliff-Lorimer k factors for a Philips EM400T, dans Quantitative Microanalysis with High Spatial Resolution, The Metals Society, London, 24-29.

WOOD, J. E., WILLIAMS, D. B. ET GOLDSTEIN, J. I. (1984), Experimental and theoretical determination of k_{AFc} factors for quantitative X-ray microanalysis in the analytical electron microscope, Journal of Microscopy., 133, 255-274.

ZALUZEC, N. J. (1979), Quantitative X-ray Microanalysis : instrumental considerations and applications to materials science, dans Introduction to Analytical Electron Microscopy, Plenum Press, New York, 121-167.

ZALUZEC, N.J. (1984) K- and L-shell cross sections for X-ray microanalysis. Analytical Electron Microscopy, San Francisco Press, San Francisco, 279-284.

ZALUZEC, N. ET HOLTON, R. (1984) Calculation of Si(Li) X-Ray Detector Efficiencies, dans Microbeam Analysis, Ed. D.B. Williams and D.C. Joy , San Francisco Press, San Francisco, 353-357.