

Développement de la métrologie des photons X avec des sources monochromatiques accordables

Development of X-ray metrology using tunable monochromatic sources

Marie-Christine LÉPY et Yves MÉNESGUEN

CEA, LIST, Laboratoire national Henri Becquerel (LNE-LNHB), 91191 Gif-sur-Yvette Cedex, France, marie-christine.lepy@cea.fr.

Résumé

La mise en service de sources de rayonnement X monochromatiques accordables en énergie et en intensité permet de nouveaux développements de la métrologie des photons X. Les paramètres fondamentaux caractérisant les interactions photons-matière peuvent être déterminés avec des incertitudes types relatives de l'ordre de 1 % à 2 %. Les caractéristiques de la source de laboratoire SOLEX et de la source issue du rayonnement synchrotron sur SOLEIL sont discutées. Les procédures de mesure des coefficients d'atténuation massique et du rendement de fluorescence sont détaillées et des exemples sont présentés pour le cuivre, le cadmium et le germanium. La mise en service de ces nouvelles sources et de leur instrumentation associée permettra de développer des techniques optimisées de quantification par fluorescence X sans référence.

MOTS CLÉS : MÉTROLOGIE, PHOTONS X, TUBE À RAYONS X, SYNCHROTRON, COEFFICIENT D'ATTÉNUATION, RENDEMENTS DE FLUORESCENCE.

Abstract

Energy- and intensity-tunable monochromatic X-ray sources enable new developments in X-ray metrology. The fundamental parameters characterizing photon-matter interactions can be determined with relative standard uncertainties around 1–2%. The characteristics of the SOLEX laboratory source and of the SOLEIL synchrotron radiation source are discussed. The procedures for measuring mass attenuation coefficients and fluorescence yields are detailed; examples are presented for copper, cadmium and germanium. These new sources with associated instrumentation will allow developing improved techniques for reference-free quantification by X-ray fluorescence.

KEY WORDS: METROLOGY, X-RAY, X-RAY TUBE, ELECTRON STORAGE RING, MASS ATTENUATION COEFFICIENTS, FLUORESCENCE YIELDS.

1. Introduction

La métrologie photonique est généralement fondée sur l'utilisation de radionucléides. Ainsi, au LNE-LNHB, les moyens d'étalonnage traditionnels reposent sur des étalons radioactifs, mais ceux-ci s'avèrent insuffisants pour le domaine des photons d'énergie inférieure à 20 keV : les énergies d'émission photonique sont limitées en nombre et leurs intensités d'émission sont mal connues, il y a de fortes corrections dues à l'auto-atténuation du rayonnement dans les sources, etc. De plus, les intensités d'émission X sont généralement issues de calculs et les résultats des mesures sont directement corrélés ; il n'y a donc pas de mesure absolue de ces intensités. Par ailleurs, les nouvelles technologies d'analyse fondées sur la fluorescence X requièrent la connaissance précise des données atomiques « paramètres fondamentaux » des matériaux pour réaliser des mesures quantitatives. Des approches nouvelles sont nécessaires pour fournir ces données avec de faibles incertitudes et répondre ainsi aux besoins des utilisateurs. Une alternative réside dans l'utilisation d'un rayonnement monochromatique pour effectuer ces caractérisations : le rayonnement synchrotron constitue alors une source quasi idéale puisque l'exceptionnelle intensité photonique émise ($>10^{10}$ photons par seconde) dans un angle solide très faible (angle d'émission de quelques microradians à quelques dizaines de microradians) permet de découper une bande d'énergie très fine dans le faisceau blanc, tout en gardant une intensité suffisante pour effectuer les mesures. Les études menées depuis une dizaine

d'années, initialement au LURE (Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique à Orsay), ont montré l'intérêt de disposer d'une telle « source à potentiomètre » pour étudier la réponse des détecteurs, et par là, améliorer la qualité des mesures dans le domaine des énergies inférieures à 20 keV. Cet ensemble doit répondre aux besoins largement exprimés par la communauté des métrologues et des utilisateurs. Il s'agit de mettre à leur disposition de nouveaux moyens d'étalonnage en rendement pour les détecteurs, de développer des méthodes de mesure des paramètres fondamentaux (données atomiques) [1] utilisés pour les analyses quantitatives dans de nombreuses applications (environnement, nouveaux matériaux, applications biomédicales, géophysique, archéométrie, etc.) et de développer de nouvelles techniques de caractérisation des matériaux.

2. Sources X monochromatiques accordables

Les sources X conventionnelles, constituées par les radionucléides, les tubes à rayons X ou le rayonnement de fluorescence induit par photons ou particules, émettent des photons consécutivement au réarrangement des couches électroniques. Elles produisent donc un rayonnement polychromatique, avec des émissions discrètes, parfaitement définies en énergie et intensité. Certaines sources X disponibles aujourd'hui permettent de disposer d'un rayonnement purement monochromatique, dont l'énergie et l'intensité peuvent être sélectionnées en fonction des besoins de l'utilisateur (au moins dans une gamme d'énergie spécifique). Au LNE-LNHB, la source SOLEX (*Source of Low-Energy X-Rays*) permet d'obtenir un rayonnement monochromatique accordable dans la gamme d'énergie comprise entre 1 keV et 20 keV. En complément, la ligne de Métrologie du synchrotron SOLEIL (Source Optimisée de Lumière à Energie Intermédiaire du LURE), dont le LNE est l'un des partenaires, est utilisée dans un domaine d'énergie allant de quelques électrons-volts à 35 keV¹.

2.1. SOLEX

La source SOLEX a été spécialement conçue pour des études de métrologie dans le domaine des rayons X et a été décrite dans une précédente publication [2]. Le rayonnement initial est produit par un tube à rayons X sans fenêtre, à anode interchangeable, fonctionnant entre 1 kV et 30 kV. Le rayonnement comporte à la fois une composante continue due au rayonnement de freinage (*Bremsstrahlung*) et les raies discrètes caractéristiques de l'anode. La sélection en énergie est réalisée à l'aide d'un spectromètre à cristal courbé cylindriquement et utilisable en mode réflexion ou transmission. Le passage de l'une à l'autre de ces géométries se fait par simple rotation du cristal. La direction du faisceau monochromatique est fixe. Cet appareillage est utilisable à la fois comme spectromètre à haute résolution et comme monochromateur. De plus, l'ensemble de la source est installé sur une

¹ Les expériences présentées ici ont été effectuées dans le cadre des projets SOLEIL 20110813, 20121288 et 20130659.

platine permettant sa rotation et donc d'envoyer successivement le même faisceau sur deux sorties distinctes.

2.2. SOLEIL

2.2.1. Caractéristiques générales du rayonnement synchrotron

L'un des intérêts majeurs du rayonnement synchrotron est de pouvoir sélectionner une bande d'énergie très fine dans le faisceau blanc issu de l'anneau de stockage des électrons, tout en gardant une intensité suffisante pour effectuer les mesures, et la faire varier continuellement sur une large gamme d'énergie. Cette sélection en énergie se fait au moyen d'une succession d'éléments dispersifs (cristaux de diffraction, réseaux ou combinaison d'éléments optiques); il devient alors possible de disposer d'un faisceau de photons monochromatiques très bien défini. Outre son caractère monochromatique, il est nécessaire que le rayonnement sélectionné soit dépourvu d'harmoniques et de lumière parasite (diffusion) afin de permettre la caractérisation précise d'optiques ou de détecteurs et de conduire des études spécifiques. Le domaine d'énergie à couvrir devant être le plus large possible, il convient de disposer de plusieurs systèmes de monochromateurs, donc de plusieurs lignes de lumière.

2.2.2. Caractéristiques de la ligne de métrologie

La ligne de métrologie du synchrotron SOLEIL est composée de deux branches utilisables simultanément en exploitant la divergence horizontale du faisceau issu d'un aimant de courbure. La branche X-UV (30 eV–2 keV) est obtenue en déviant horizontalement une partie du faisceau à l'aide d'un miroir sphérique placé en tête de ligne. La partie du faisceau non déviée forme la branche X-Durs (100 eV–35 keV).

Pour couvrir leur plage d'énergie spécifique, chaque branche est en outre équipée de plusieurs systèmes de sélection en énergie. Le monochromateur de la ligne X-UV est équipé de trois réseaux à pas variable (Varied-Line-Space – VLS) plans comportant respectivement 75, 300 et 1 200 traits par millimètre. Le monochromateur X-Durs comporte trois ensembles de sélection de photons mono-énergétiques, à savoir :

- un double cristal de silicium permettant d'atteindre la gamme d'énergie comprise entre 3 keV et 35 keV ;
- la combinaison d'un miroir multicouches Ni/C associé à un réseau plan lamellaire avec gravure à pas variable pour fournir des photons dans la gamme comprise entre 0,5 keV et 3 keV ;
- la combinaison d'un miroir en nickel associé à un réseau VLS plan lamellaire pour la gamme comprise entre 100 eV et 800 eV.

3. Mesure des coefficients d'atténuation massique

3.1. Généralités

L'interaction des photons X avec la matière se produit essentiellement par effet photoélectrique (photoabsorption²), diffusion Compton et diffusion cohérente (Rayleigh). En dessous de 100 keV, l'effet photoélectrique domine largement pour presque tous les éléments. La somme de ces trois effets constitue l'atténuation totale du faisceau de photons incident. Cette atténuation, caractérisée par le coefficient d'atténuation linéique, $\mu(E)$, ou massique, $\mu/\rho(E)$ (où ρ est la masse volumique du matériau), dépend de l'énergie des photons, de l'épaisseur du matériau traversé et de sa composition élémentaire. Plus le numéro atomique Z est élevé, plus l'atténuation est importante. Pour un matériau donné, le coefficient d'atténuation décroît en fonction de l'énergie, tout en présentant de grands « sauts » positifs à chaque énergie de liaison des couches et sous-couches électroniques des éléments constitutifs du matériau.

Les coefficients d'atténuation massique (CAM) sont les paramètres d'intérêt pour toutes les techniques d'analyse X, car ils caractérisent directement la probabilité d'interaction des photons avec le matériau, qu'ils soient incidents sur l'échantillon ou émis par celui-ci. Leur utilisation pratique s'appuie sur les données proposées sous forme de tables, également accessibles par internet [3–6], résultant de calculs théoriques ou de mesures expérimentales. Dans la gamme des basses énergies ($E < 20$ keV), les données expérimentales sont rares et les incertitudes relatives associées aux données tabulées sont de l'ordre de 10 % à 20 %. Il s'agit généralement de mesures effectuées depuis plus de 50 ans, pour des énergies discrètes (en général les énergies des émissions X caractéristiques des différents éléments). Aujourd'hui, de nouveaux moyens expérimentaux sont disponibles : les sources de rayonnement X accordables permettent de fournir des photons monochromatiques sur une large gamme d'énergies, les systèmes de détection supportent des taux de comptage élevés, etc. Ces nouvelles possibilités expérimentales doivent permettre d'améliorer les mesures des CAM, cependant une optimisation des conditions expérimentales et une évaluation précise des méthodologies sont nécessaires pour obtenir des données fiables avec de faibles incertitudes.

3.2. Principe de la mesure

La meilleure façon de mesurer les coefficients d'atténuation pour un matériau donné consiste à utiliser un rayonnement monochromatique, d'énergie E , parallèle, le faisceau de photons étant normal à la surface d'une cible constituée du matériau à étudier (fig. 1). Le principe

² Photoabsorption : interaction d'un photon par effet photoélectrique dans lequel toute l'énergie du photon est transférée à un électron interne qui est éjecté ; la vacance ainsi créée est comblée par un électron issu d'une couche plus externe ; ce réarrangement s'accompagne de l'émission d'un photon X ou d'un électron Auger.

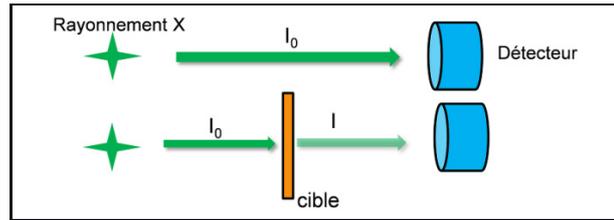


Fig. 1. – Principe de mesure des coefficients d'atténuation.

de base consiste à mesurer l'intensité du flux de photons avant l'échantillon, $I_0(E)$, et juste après celui-ci, $I(E)$. Selon la loi de Beer-Lambert, l'atténuation du faisceau de photons à travers le matériau d'épaisseur x répond à :

$$I(E) = I_0(E) \exp(-\mu(E) \cdot x) \\ = I_0(E) \exp\left(-\frac{\mu}{\rho}(E) \cdot \rho x\right)$$

On peut alors en déduire la valeur du coefficient d'atténuation linéique, $\mu(E)$ (en cm^{-1}), ou massique, $\frac{\mu}{\rho}(E)$ (en $\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) :

$$\frac{\mu}{\rho}(E) = \frac{1}{\rho x} \ln\left(\frac{I_0(E)}{I(E)}\right).$$

Si l'échantillon est escamotable, la mesure se fait en un seul point, derrière l'échantillon, les flux $I_0(E)$ et $I(E)$ sont alors respectivement mesurés sans et avec l'échantillon.

Pour une mesure à l'énergie E , la variance relative associée s'écrit :

$$\frac{u^2(\mu/\rho)}{(\mu/\rho)^2} = \frac{u^2(x)}{x^2} + \frac{u^2(\rho)}{\rho^2} + \left[\ln\left(\frac{I}{I_0}\right)\right]^2 \left(\frac{u^2(I)}{I^2} + \frac{u^2(I_0)}{I_0^2}\right).$$

Pour une mesure quantitative fiable, c'est-à-dire avec une incertitude type relative composée de l'ordre de 1 % à 2 %, il faut déterminer l'intensité des flux incident et transmis avec une incertitude type relative meilleure que 1 %, mais aussi caractériser précisément l'échantillon.

3.3. Caractéristiques des échantillons

3.3.1. Pureté élémentaire

La pureté est le premier critère pris en compte pour sélectionner une cible à analyser. Un certain nombre de matériaux sont aisément disponibles avec une haute pureté (>99,9 %). Dans le cas de cibles moins pures, des corrections doivent être prises en compte, en utilisant la loi d'additivité. En effet, pour un matériau composé homogène (alliage ou mélange), le coefficient d'atténuation est la combinaison linéaire des coefficients des différents composants, μ_j , pondérée par la fraction massique (concentration), C_j , de chacun d'eux :

$$\mu(E) = \sum_j C_j \cdot \mu_j.$$

3.3.2. Critère sur l'épaisseur

Une étude visant à minimiser l'incertitude associée à ce type de mesure a conduit Nordfors [7] à établir un critère sur le rapport des flux de photons mesurés avec et sans échantillon, tel que :

$$2 \leq \ln \frac{I_0}{I} \leq 4$$

Ce critère permet de déterminer une gamme d'épaisseurs optimales, fonction du matériau et de l'énergie. En raison de la forte absorption des photons X, ce critère impose des épaisseurs d'échantillon de l'ordre de quelques micromètres et parfois moins d'un micromètre dans le cas des X mous. Les cibles autosupportées de quelques micromètres d'épaisseur sont disponibles, mais pour des épaisseurs inférieures le matériau est disponible seulement sur un substrat, ce qui pose des difficultés pour en déterminer précisément l'épaisseur.

3.3.3. Mesure de l'épaisseur

La détermination précise de l'épaisseur de la cible est un problème crucial dans la mesure des coefficients d'atténuation massique et l'incertitude associée à ce paramètre dimensionnel est la contribution dominante à l'incertitude type composée finale. Il est donc nécessaire de s'assurer que le faisceau de photons traverse une région dont l'épaisseur locale est bien représentative de l'épaisseur moyenne de l'échantillon. Deux mesures complémentaires sont donc effectuées à cet effet : la mesure de l'épaisseur moyenne de la cible et une vérification de la variation d'épaisseur locale sur l'ensemble du spécimen.

Il n'est pas possible de mesurer directement une épaisseur de quelques micromètres avec des incertitudes relatives meilleures que 1 %. En revanche, il est relativement facile de déterminer une masse surfacique moyenne, ρ_x , en effectuant une pesée avec une microbalance de précision et une mesure de la surface de l'échantillon avec une machine à projection de profil. Il est ainsi possible de déterminer la masse par unité de surface moyenne d'une cible relativement épaisse (quelques micromètres) avec une incertitude de l'ordre de quelques pour mille. Pour des épaisseurs plus faibles, lorsque l'échantillon ne peut être manipulé sans risques de rupture, la détermination d'épaisseur est obtenue en mesurant sa transmission par comparaison avec la transmission d'un échantillon épais déjà caractérisé. La mesure s'effectue ensuite de proche en proche : dans ce cas, les incertitudes relatives sur l'épaisseur sont plus élevées.

La mesure ci-dessus fournit la masse moyenne par unité de surface (ou épaisseur massique) de l'échantillon ; l'homogénéité de la surface doit être vérifiée afin de s'assurer que l'épaisseur locale de la zone traversée par le faisceau de photons est représentative de l'épaisseur moyenne de l'échantillon. Ce contrôle est effectué lors d'une mesure en transmission : un balayage de l'ensemble de la surface de l'échantillon est effectué avec un pinceau de photons. Le faisceau transmis est enregistré en

fonction de la position de la cible afin de déterminer les inhomogénéités et/ou sélectionner une zone de mesure.

3.4. Caractéristiques du faisceau de photons

La mesure des coefficients d'atténuation est effectuée avec un faisceau de photons monoénergétiques, produit par les sources de rayonnement X monochromatiques et accordables en énergie décrites ci-dessus.

3.4.1. Principe de sélection de l'énergie

Que ce soit avec la source de laboratoire SOLEX ou la branche des X-Durs de la ligne de métrologie de SOLEIL, la sélection d'une énergie est effectuée à partir de la distribution continue de photons fournie par la source de rayonnement photonique, tube X ou synchrotron, en utilisant un cristal dispersif. Selon la loi de Bragg, pour un angle d'émission, θ , égal à l'angle d'incidence, la dispersion en longueur d'onde, λ (ou en énergie, $E = hc/\lambda$) se fait sur un système de plans réticulaires hkl :

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$$

où d_{hkl} est l'espacement des plans réticulaires du cristal et n est l'ordre de réflexion.

3.4.2. Étalonnage en énergie

La qualité de l'étalonnage en énergie du faisceau de photons est également un élément déterminant pour obtenir des valeurs expérimentales de coefficients d'atténuation fiables. Les anciennes mesures étaient généralement effectuées pour des énergies correspondant aux énergies X caractéristiques émises par un tube X ou la fluorescence d'une cible intermédiaire, donc à des énergies discrètes et bien connues, mais en nombre limité. Les sources monochromatiques accordables permettent de sélectionner une énergie quelconque dans une large plage de fonctionnement et d'effectuer des balayages sur toute cette plage en faisant varier l'angle du monochromateur. En revanche, il est nécessaire d'étalonner celui-ci afin de connaître l'énergie correspondant à sa position angulaire (codée en pas moteur). Pour cela, des cibles constituées d'éléments purs sont utilisées : un balayage angulaire (c'est-à-dire en énergie) du monochromateur accompagné de l'enregistrement de l'intensité du faisceau transmis par la cible montre une brusque variation de celle-ci (c'est-à-dire de la transmission de la cible) au niveau d'une énergie de liaison des couches (ou sous-couches) électroniques du matériau de la cible. Cette position du monochromateur est précisément déterminée en calculant la dérivée de la courbe du faisceau transmis en fonction de la position du monochromateur. Dans la pratique, plusieurs balayages sont effectués, avec différents matériaux, afin de couvrir la plage d'énergie d'intérêt. Les valeurs des énergies de liaison compilées par Deslattes [8] sont prises comme référence.

3.4.3. Stabilité et pureté du faisceau

La stabilité du flux est une condition majeure pour obtenir des mesures de précision. Avec la source SOLEX, il est nécessaire d'attendre 30 min après la mise en service du tube à rayons X avant d'atteindre sa stabilisation. Le mode de fonctionnement de SOLEIL, dit « *top-up* » assure un courant très stable dans l'anneau, puisque des bouffées d'électrons sont injectées toutes les 2 min à 3 min ; dans le cas du fonctionnement à 430 mA, ceci induit des variations de courant de l'ordre de 0,3 %, qui ne nécessitent donc pas de correction (en première approximation) sur le résultat de la mesure.

Il convient de disposer d'un faisceau de photons aussi pur que possible et il faut donc éviter les phénomènes de diffusion et limiter la contribution des harmoniques d'ordres supérieurs. Pour le premier cas, l'utilisation de collimateurs, devant l'échantillon et/ou devant le détecteur permet de s'affranchir de la lumière parasite. Pour la deuxième contribution, si l'on travaille avec un détecteur à dispersion d'énergie, ce qui est le cas avec SOLEX, les harmoniques sont aisément identifiables et peuvent être rejetées. Cependant, ce type de détecteur ne peut être utilisé sur SOLEIL où les taux de comptages sont importants et présentent une grande dynamique. Les mesures sont alors effectuées avec des photodiodes car leur réponse demeure linéaire sur une large gamme de taux de comptage ; en revanche, elles ne fournissent aucune information sur la distribution spectrale et ne permettent donc pas de discriminer les harmoniques. La contribution de celles-ci peut néanmoins être réduite significativement en désaccordant l'angle du deuxième cristal du monochromateur [9].

Le problème des harmoniques est encore plus critique dans le domaine des énergies couvert par la ligne X-UV, en particulier en raison du spectre énergétique du rayonnement synchrotron initial, qui est plus intense pour les énergies des harmoniques que pour les énergies inférieures à 2 keV. Pour pallier cette difficulté, cette ligne est équipée d'un filtre passe-bas constitué de trois miroirs et d'un barillet de filtres en transmission, ce qui permet d'avoir un taux d'harmoniques inférieur à 1 % sur l'ensemble du domaine spectral.

3.5. Résultats

Différents matériaux ont fait l'objet de mesures de coefficient d'atténuation pour les énergies comprises entre 3,5 keV et 35 keV. Les résultats ont été obtenus au cours de plusieurs séries d'expériences, en utilisant des cibles de différentes épaisseurs pour répondre au mieux au critère de Nordfors.

La figure 2 présente les coefficients d'atténuation mesurés pour le cuivre dans la gamme 3,5 keV–30 keV. Les incertitudes types relatives sont de l'ordre de 0,5 % à 1 %.

La figure 3 montre les détails des structures autour de l'énergie de liaison K du cuivre ($E = 8,980$ keV) : les points expérimentaux (rectangles bleus) obtenus dans

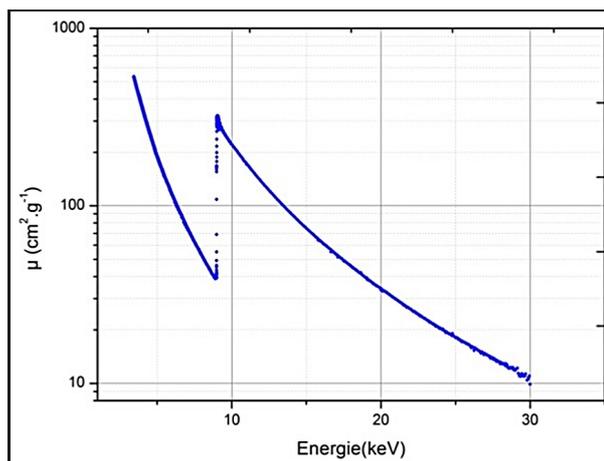


Fig. 2. – Coefficients d'atténuation massique du cuivre.

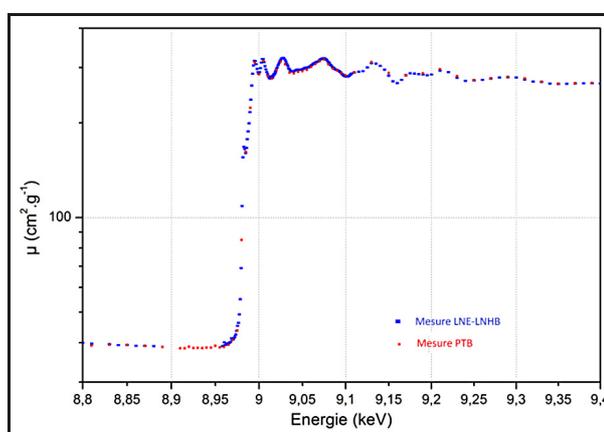


Fig. 3. – Coefficients d'atténuation massique du cuivre. Détail autour de l'énergie de liaison K.

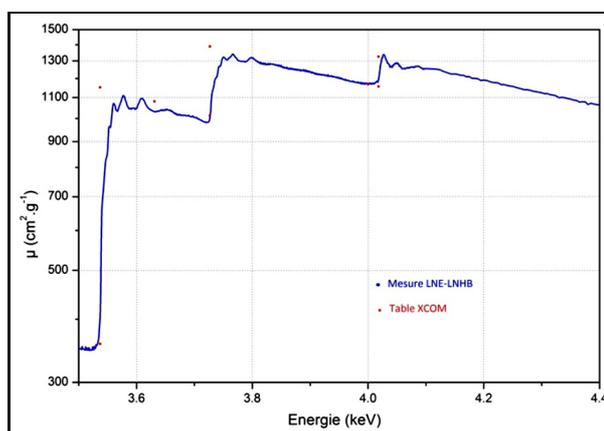


Fig. 4. – Coefficients d'atténuation massique du cadmium.

la présente étude sont comparés à des valeurs mesurées au PTB (ronds rouges) et montrent une totale compatibilité.

Dans la gamme d'énergie correspondant aux énergies de liaison L, qui comporte trois sous-couches (L1, L2 et L3), on observe donc trois discontinuités autour des énergies de liaison de chacune de ces sous-couches, comme présenté sur la figure 4 pour le cadmium.

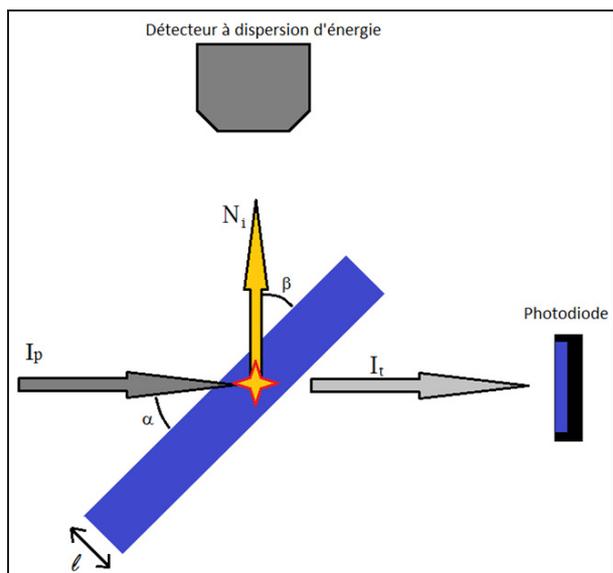


Fig. 5. – Géométrie de la mesure de réflexion du rendement de fluorescence.

4. Mesure de rendements de fluorescence

Différents processus (photo-ionisation, ionisation par particule chargée, désintégration radioactive par capture électronique, etc.) contribuent à la création de lacunes dans les couches électroniques. Le réarrangement électronique s'effectue par émission de photon X caractéristique ou d'électrons Auger. Le rendement de fluorescence correspond à la probabilité que le comblement de la lacune s'accompagne de l'émission d'un photon. Il s'agit donc d'un paramètre essentiel dans le calcul de l'émission des photons X.

4.1. Principe de la mesure

La mesure traditionnelle s'effectue dans une géométrie en réflexion (fig. 5) : le faisceau monochromatique arrive sous l'angle d'incidence α et le détecteur analyse le faisceau réfléchi émis selon l'angle β (les angles α et β sont définis par rapport à la surface de la cible). Le détecteur à dispersion d'énergie permet l'analyse spectrale du faisceau réfléchi, et donc d'identifier et quantifier les différents photons de fluorescence émis pas la cible.

Dans cette configuration, le faisceau de photons monochromatique, d'énergie E_p , avec une intensité I_p , est atténué dans la cible selon le coefficient d'atténuation total du matériau pour cette énergie, μ_p ; il interagit à la profondeur x par effet photoélectrique dans la couche K avec la probabilité τ_{Kp} [3]. Le réarrangement électronique consécutif conduit à l'émission de photons X d'énergie E_i , selon le rendement de fluorescence de l'élément cible, ω_{Ki} . Le détecteur externe enregistre ces photons émergents dans un élément d'angle solide, $d\Omega$, après leur atténuation à travers le matériau, selon le coefficient d'atténuation correspondant à l'énergie du rayonnement de

fluorescence, μ_i :

$$dN_i = I_p \cdot \exp\left(-\mu_p \cdot \frac{x}{\sin \alpha}\right) \cdot \tau_{Kp} \cdot \frac{dx}{\sin \alpha} \cdot \omega_{Ki} \\ \times \exp\left(-\mu_i \cdot \frac{x}{\sin \beta}\right) \cdot \frac{d\Omega}{4\pi} \cdot \varepsilon_i,$$

avec :

- dN_i , le nombre d'événements enregistrés dans le détecteur correspondant aux photons de fluorescence provenant de la profondeur x ,
- μ_p et μ_i , les coefficients d'atténuation linéique du matériau de la cible respectivement pour les énergies E_p et E_i (cm^{-1}),
- τ_{Kp} , le coefficient linéique d'absorption par effet photoélectrique dans la couche K pour l'énergie incidente (cm^{-1}),
- ε_i , le rendement du détecteur pour l'énergie E_i ,
- p et i , indices dénotant respectivement l'émission primaire (énergie incidente) et l'émission X caractéristique (rayonnement de fluorescence).

Si la cible est installée à 45° du faisceau de photons incidents et du détecteur, cette équation se simplifie :

$$dN_i = I_p \cdot \tau_{Kp} \cdot \omega_{Ki} \cdot \exp\left(-\left(\frac{\mu_p + \mu_i}{\sin \frac{\pi}{4}}\right)x\right) \cdot \frac{dx}{\sin \frac{\pi}{4}} \cdot \frac{d\Omega}{4\pi} \cdot \varepsilon_i.$$

L'intégration de cette équation sur l'épaisseur de la cible, l , et l'angle solide de détection donne N_i , le nombre d'événements enregistrés dans le pic d'absorption totale correspondant à l'énergie caractéristique, E_i :

$$N_i = I_p \cdot \tau_{Kp} \cdot \omega_{Ki} \cdot \frac{1 - \exp\left(-\left(\frac{\mu_p + \mu_i}{\sin \frac{\pi}{4}}\right) \cdot l\right)}{(\mu_p + \mu_i)} \cdot \frac{\Omega}{4\pi} \cdot \varepsilon_i.$$

Le rendement de fluorescence partiel peut alors être déduit :

$$\omega_{Ki} = \frac{4\pi}{\Omega} \cdot \frac{N_i}{\varepsilon_i} \cdot \frac{1}{I_p \cdot \tau_{Kp}} \cdot \frac{(\mu_p + \mu_i)}{1 - \exp\left(-\left(\frac{\mu_p + \mu_i}{\sin \frac{\pi}{4}}\right) \cdot l\right)}.$$

4.2. Exemple du germanium

4.2.1. Dispositif expérimental

La mesure expérimentale du rendement de fluorescence K du germanium a été réalisée en deux étapes. Tout d'abord, les valeurs précises des coefficients d'atténuation du germanium ont été mesurées en utilisant la procédure décrite ci-dessus. Un soin particulier a été pris autour de l'énergie de liaison K du germanium ($E = 11,104$ keV), et de l'énergie de ses photons X caractéristiques ($E_{K\alpha} = 9,876$ keV et $E_{K\beta} = 10,981$ keV) [8]. Il est important de noter que les valeurs mesurées, μ_{LNHB} , diffèrent sensiblement des valeurs tabulées, μ_{Tab} , comme le montre la figure 6 qui présente le

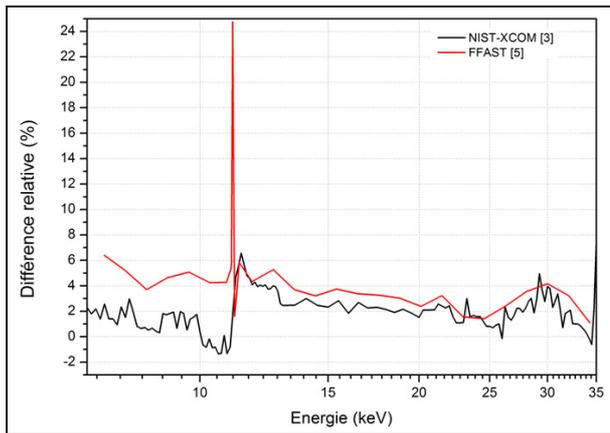


Fig. 6. – Différence relative entre les présentes mesures et les valeurs tabulées [3, 5].

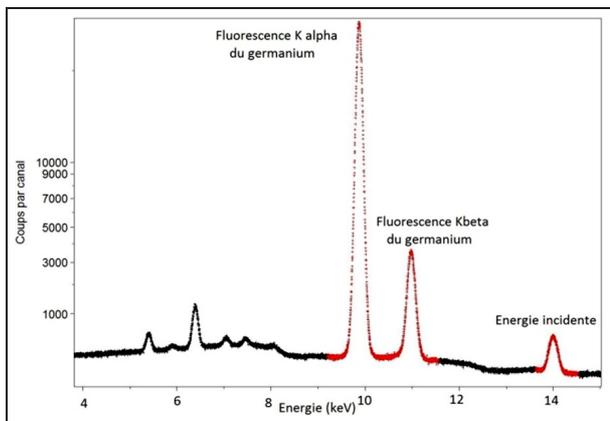


Fig. 7. – Exemple de spectre de fluorescence obtenu avec un faisceau d'énergie initiale 14 keV.

rapport $R = \left(\frac{\mu_{LNHB} - \mu_{Tab}}{\mu_{Tab}} \right) \times 100$. Cet écart montre l'intérêt de la présente approche qui permet de disposer de valeurs de CAM directement représentatives de l'échantillon utilisé pour la mesure du rendement de fluorescence, avec des incertitudes maîtrisées.

Dans une deuxième étape, les rendements de fluorescence partiels K ont été mesurés en utilisant la même cible de germanium installée à 45° de la direction faisceau incident, avec une photodiode placée en aval afin de mesurer le flux de photons transmis et d'en déduire l'intensité du faisceau de photons incident.

Le détecteur à dispersion d'énergie (SDD : Silicon Drift Detector), situé à 45° de la cible (90° par rapport à la direction du faisceau incident), a permis d'enregistrer les spectres de fluorescence (fig. 7).

Outre la qualité du faisceau initial (§ 3.4.3), différents paramètres doivent être déterminés avec précision afin d'assurer une mesure de haute qualité, avec de faibles incertitudes :

- étalonnage en rendement des détecteurs (photodiodes et SDD) ;
- angles solides de mesure (utilisation de collimateurs) ;

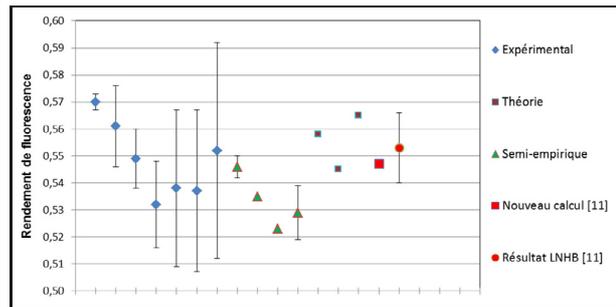


Fig. 8. – Valeurs du rendement de fluorescence K du germanium.

- épaisseur (ou masse par unité de surface) de la cible ;
- surface des pics d'absorption totale, N_i .

4.2.2. Résultats

Les résultats sont issus de huit mesures effectuées avec des photons incidents d'énergies comprises entre 11,5 et 15 keV. La valeur finale conduit au rendement de fluorescence K du germanium, $\omega_K = 0,553(13)$. Cette valeur a également été calculée en utilisant une approche MCDF (Multi-Configuration Dirac-Fock) et a été comparée à d'autres valeurs expérimentales, théoriques et semi-empiriques [10]. Cette synthèse est présentée dans la figure 8.

Le présent résultat expérimental, obtenu avec une incertitude type relative de 2,3 % montre un bon accord avec les autres résultats expérimentaux, et les récents calculs théoriques.

5. Conclusion

Les nouvelles sources de photons monochromatiques accordables présentent des qualités inédites et offrent des perspectives considérables pour la métrologie des photons X et les mesures associées. La détermination optimisée des paramètres atomiques fondamentaux, avec des incertitudes types relatives de l'ordre de 1 % à 2 % va permettre de développer les techniques de quantification par fluorescence X sans référence. Ainsi, les futurs travaux seront orientés vers les méthodes de caractérisation des nouveaux matériaux (films minces, matériaux nanostructurés, etc.), avec la mise en œuvre des techniques d'analyse X par incidence rasante qui nécessitent une source de rayonnement X modulable et caractérisée finement en termes d'énergie, résolution et pureté spectrale, telles qu'elles sont disponibles avec SOLEX et la ligne de métrologie de SOLEIL. Un goniomètre spécifique est en cours de réception ; il pourra être installé sur les deux branches de la ligne de métrologie et couvrir la gamme d'énergie comprise entre 30 eV et 35 keV. Cette instrumentation doit permettre la mise en œuvre de plusieurs méthodes d'analyse spécifiques :

- fluorescence X (XRF) : identification et quantification de matériaux ;
- fluorescence X en réflexion totale (TXRF) : caractérisation d'épaisseurs de quelques nanomètres ;

- fluorescence X en incidence rasante (GIXRF) : caractérisation de structures multicouches (épaisseurs, gradient, analyse des interfaces enterrées) ;
- structure fine d'absorption X près du seuil (NEXAFS) : spéciation des composants.

Le développement et l'amélioration de la qualité des nouveaux matériaux passent en effet par la connaissance de la relation entre leurs performances et leur structure détaillée à l'échelle nanométrique. Avec ces futures capacités, le LNE-LNHB pourra contribuer à la caractérisation des matériaux innovants pour lesquels il n'existe pas (ou peu) de références.

Remerciements

Nous remercions Pascal Mercère et Paulo da Silva pour leur accueil sur la ligne de Métrologie et l'équipe SOLEIL pour l'environnement technique.

Références

- [1] MÉNESGUEN Y. et LÉPY M.-C., "Mass attenuation coefficients in the range $3.8 \leq E \leq 11$ keV, K fluorescence yield and $K\beta/K\alpha$ relative X-ray emission rate for Ti, V, Fe, Co, Ni, Cu and Zn measured with a tunable monochromatic X-ray source", *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, **268**, 2010, 2477-2486.
- [2] BONNELLE C., JONNARD P., ANDRÉ J.-M., AVILA A., LAPORTE D., RINGUENET H., LÉPY M.C., PLAGNARD J., FERREUX L. et PROTAS J.C., « SOLEX : Une source monochromatique accordable entre 1 et 20 keV pour la métrologie », *Bulletin du BNM*, **122**, 2003, 11-17.
- [3] BERGER M.J., HUBBELL J.H., SELTZER S.M., CHANG J., COURSEY J.S., SUKUMAR R. et ZUCKER D.S., "XCOM: photon cross section database (version 1.3)", 2010.
- [4] HENKE B.L., GULLIKSON E.M. et DAVIS J.C., "X-ray interactions: photoabsorption, scattering, transmission and reflexion at $E = 50-30,000$ eV, $Z = 1-92$ ", *Atomic data and Nuclear data Tables*, **54**, 1993, 181-342.
- [5] CHANTLER C.T., "Theoretical form factor, attenuation, and scattering tabulation for $Z = 1-92$ from $E = 1-10$ eV to $E = 0.4-1.0$ MeV", *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **24**, 1995, 71.
- [6] ELAM W.T., RAVEL B.D. et SIEBER J.R., "A new atomic database for X-ray spectroscopic calculations", *Radiat. Phys. Chem.*, **63**, 2002, 121-128.
- [7] NORDFORS B., "The statistical error in X-ray absorption measurements", *Arkiv für Fysik*, **18**, 1960, 37-47.
- [8] DESLATTES R.D., KESSLER E.G., INDELICATO P., DE BILLY L., LINDROTH E. et DESLATTES A.J., "X-ray transition energies: new approach to a comprehensive evaluation", *Rev. Mod. Phys.*, **75**, 2003, 36-99.
- [9] MÉNESGUEN Y. et LÉPY M.-C. "Characterization of the Metrology beamline at the SOLEIL synchrotron and application to the determination of mass attenuation coefficients of Ag and Sn in the range $3.5 \leq E \leq 28$ keV", *X-Ray Spectrometry*, **40**, 2011, 411-416.
- [10] SAMPAIO J.M., MADEIRA T.I., MARQUES J.P., PARENTE F., COSTA A.M., INDELICATO P., SANTOS J.P., LÉPY M.-C. et MÉNESGUEN Y. "Approaches for theoretical and experimental determinations of K-shell decay rates and fluorescence yields in Ge", *Phys. Rev. A*, **89**, 2014, 012512 1-012512 8.

Article reçu le 11 mars 2014, version révisée reçue le 27 janvier 2015.