

Annexe 1

P.I.X.E.

Principes

La qualité d'une analyse PIXE dépend de plusieurs types de variables, la production des rayons X, leur détection ainsi que les principes de quantification propres à cette méthode. Nous en rappellerons les principes dans cette annexe. Pour une analyse plus détaillée des principes de cette technique on peut se référer aux ouvrages de Johansson (Johansson *et al.* 1988, Johansson *et al.* 1995).

1 Le pouvoir d'arrêt et la section efficace d'ionisation

Comme dans le cas d'un faisceau d'électrons, le faisceau de protons, ou d'ions plus lourds, va rapidement perdre son énergie dans la cible par des collisions inélastiques avec des électrons liés. Cependant le moment des protons d'énergie de l'ordre du MeV est plusieurs ordres de grandeurs plus important que le moment des électrons d'une sonde électronique qui délivre un faisceau d'énergie typique de 10 à 60 keV. En PIXE le projectile est 1836 fois plus lourd que les électrons de liaisons qui le ralentissent. Pour ces raisons lors de chaque collision, le proton ne va perdre qu'une fraction de son énergie et sa trajectoire ne va être que faiblement perturbée. Un électron d'un faisceau électronique par contre perdra à chaque collision une part significative de son énergie et subira des changements de direction importants, ce qui implique que la distance parcourue est beaucoup plus grande que la pénétration dans la cible. Tout ceci fait que le modèle du trajet du projectile dans la matière est bien plus simple dans le cas du proton.

Sachant que la majorité des interactions subies par les protons dans la matière sont de nature électrostatique, on peut en dériver la perte d'énergie par unité de distance parcourue dE/dx et en déduire, en utilisant ρ la densité de la cible, une grandeur importante de l'analyse PIXE : le pouvoir d'arrêt :

$$S(E) = \frac{1}{\rho} \frac{dE}{dx} \quad (1)$$

qui a pour unité des $\text{keV} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^2$. Ces pouvoirs d'arrêt ont été tabulés en utilisant des valeurs à la fois théorique et des valeurs expérimentales en particulier par Andersen et Ziegler (Andersen *et al.* 1977, Ziegler *et al.* 1985).

On peut en déduire le parcours du projectile pour une énergie E_0 par intégration :

$$R = \int_0^R dx = \int_{E_0}^0 \frac{dE}{dE/dx} \quad (2)$$

Le but du bombardement d'un échantillon par un faisceau de protons en analyse PIXE étant d'éjecter un électron des orbites atomiques K ou L avec en conséquence une émission

d'un photon X caractéristique, les sections efficaces de ces processus d'ionisation sont la grandeur principale qui permet le dépouillement des analyses PIXE. Ces sections efficaces d'ionisation tendent à être maximales quand la vitesse du projectile est proche de la vitesse de l'électron considéré sur son orbitale. Plusieurs modèles ont été développés pour calculer ces sections efficaces, on en trouvera une analyse détaillée dans les ouvrages cités. On utilise également des sections efficaces expérimentales qui sont présentes dans les logiciels de dépouillement.

L'analyse PIXE avec un faisceau d'alpha n'est pas une pratique répandue au sein de la communauté des utilisateurs d'IBA et on constatait jusqu'à récemment (Hopman *et al.* 2002) un manque données fiables sur les sections efficaces d'excitation de ces particules. Pour vérifier la validité du récent supplément de GUPIX nous avons effectué nos propres mesures de section efficaces (Röhrs *et al.* 2005) avec un faisceau d'alpha de 4, 5 et 6 MeV sur des cibles fines de différents éléments de numéro atomique Z variant entre 14 et 82. Nous avons constaté que les sections efficaces mesurées suivaient en général les prédictions théoriques mais qu'elles étaient légèrement inférieures.

Les mesures montrent que le faisceau d'alpha est favorable à l'excitation des raies K des éléments de numéro atomique inférieur à 26. Pour les excitations des raies L les alpha donnent à peu près le même rendement que les protons avec un léger avantage pour les Z autour de 50 (Sn) et une faible diminution pour Au et Pb.

Nous avons remarqué également une baisse significative du bruit de fond présent dans les spectres, ce qui malgré la baisse du rendement d'ionisation permet un meilleur rapport signal sur bruit entre 3 et 6 keV et donc une baisse des limites de détection pour les éléments dont les raies se trouvent dans ce domaine d'énergie.

2 Quantification de la composition d'un échantillon

Une analyse quantitative demande d'établir une corrélation entre le nombre de coup N_z dans une raie d'un élément Z du spectre X et la concentration massique C_z de cet élément.

La situation la plus simple est celle d'une cible fine où on peut négliger le pouvoir d'arrêt et donc la variation de la probabilité d'ionisation. On a donc dans ce cas :

$$N_z = k_z Q \rho x C_z \quad (3)$$

où k_z est un paramètre dépendant des conditions expérimentales, Q le nombre de protons incidents et x l'épaisseur de la cible.

Pour tenir compte de la décélération continue des protons dans une cible épaisse et donc de la diminution régulière de la production de photons X on introduit un facteur de production Y_z . Ce facteur prend aussi en compte l'absorption des photons X produits en profondeur. Il est exprimé en coups par unité de concentration et permet de retrouver la concentration C_z de l'élément Z dans l'échantillon.

$$C_z = \frac{N_z}{Y_z}$$

La détermination de Y_z est plus complexe que celle du paramètre k_z d'une cible mince car elle dépend de la composition majeure de l'échantillon qui est a priori inconnue. Le problème est résolu par itération après une première estimation de la composition de l'échantillon. La valeur de Y_z est calculée en divisant l'échantillon en fines couches et en ajoutant leurs contributions à la production globale de photons X. Ceci est effectué au moyen de codes du type GUPIX (Maxwell *et al.* 1989).

Afin de minimiser l'influence de l'incertitude sur la détermination du paramètre Y_z sur la valeur finale de la composition de l'échantillon, plusieurs méthodes d'utilisation de standards sont possibles mais nécessitent une bonne connaissance de la dose de particules envoyées ce qui est délicat en faisceau extrait. Une autre méthode permet de s'affranchir de la mesure de ce paramètre, c'est le bouclage à 100%.

On oblige alors les concentrations des différents éléments à satisfaire à la relation :

$$C_z = \frac{\left(\frac{N_z}{Y_z}\right)}{\sum_z \left(\frac{N_{z'}}{Y_{z'}}\right)} \text{ ce qui implique } \sum_z C_z = 100\%$$

Cette méthode n'est applicable qu'aux échantillons dont tous les composants apparaissent dans le spectre ce qui est le cas pour les échantillons métalliques par exemple. Cela peut être étendu aux objets composés d'oxydes si on admet que la somme des oxydes est égale à 100%.

Références

- Andersen H. H. and Ziegler J. F. (1977)** *The Stopping and Range of Ions in Matter*, Vol. 2 Pergamon Press, New York
- Hopman T. L., Nejedly Z. and Maxwell J. A. (2002)** - Extension of GUPIX to ^2H , ^3He and ^4He excitation, *Nucl. Instr. and Meth. B* 189, 138-142
- Johansson S. A. E. and Campbell J. L. (1988)** *PIXE: A Novel Technique for Elemental Analysis*, Wiley, New York
- Johansson S. A. E., Campbell J. L. and Malmqvist K. G. (1995)** *Particle Induced X-Ray Emission Spectroscopy (PIXE)*, Wiley, New York
- Maxwell J. A., Campbell J. L. and Teesdale W. J. (1989)** - The Guelph PIXE software package, *Nucl. Instr. and Meth. B* 43, 218-230
- Röhrs S., Calligaro T., Mathis F., Ortega-Feliu I., Salomon J. and Walter P. (2005)**. Exploring Advantages of ^4He -PIXE for layered Objects in Cultural Heritage. in: Ion Beam Analysis, Sevilla (Spain).
- Ziegler J. F., Biersack J. P. and Littmark U. (1985)** *The Stopping and Range of Ions in Solids*, Vol. 1 Pergamon Press, New York