

ANALYSE PAR ACTIVATION AUX PHOTONS γ ET AUX PARTICULES CHARGÉES

APPLICATION À LA DÉTÉRMINATION DU CARBONE, DE L'AZOTE ET DE L'OXYGÈNE DANS DES
MÉTAUX NON FERREUX ET DES MATÉRIAUX SEMI-CONDUCTEURS.*

Par

Ch. ENGELHART, J. COSSAT et C. GRUENT **

R É S U M É

Les moyens d'activation, les réactions nucléaires, ainsi que les méthodes de séparation chimique, mis en oeuvre pour doser des traces de carbone, d'azote et d'oxygène dans les métaux et les semi-conducteurs considérés, sont brièvement décrits.

Les résultats obtenus sont passés en revue. Ils concernent notamment les analyses suivantes :

- détermination du carbone et de l'oxygène dans des métaux réfractaires;
- dosage de l'azote et de l'oxygène dans des métaux réfractaires;
- détermination du carbone, de l'azote et surtout de l'oxygène dans divers autres métaux;
- dosage de ces trois éléments dans des matériaux semi-conducteurs.

Dans certains cas, les teneurs déterminées par les procédés d'activation aux photons γ ou aux particules chargées sont comparées aux résultats obtenus par d'autres méthodes.

* Conference on nuclear analysis experiments.
Dresden (German D.R.), 12-16 May 1975

septembre 1975

FR 76 00 307

CEA-CONF--3143

** Département de Recherche et Analyse - Service d'Analyse et d'Etudes en Chimie
Inorganique et Isotopique - Laboratoire d'Analyse par Réactions Nucléaires,
CEA SACLAY, BP n°2, 91190 Gif sur Yvette (France).

La possibilité de s'affranchir de l'influence perturbatrice, d'une part des atmosphères résiduelles dans les appareillages, d'autre part des volutions introduites lors des polivements et des préparations d'échantillons ou par les réactions chimiques ris en présence de ces derniers, confère à l'analyse par activation un avantage incontestable par rapport à tous les autres procédés, lorsqu'il s'agit de déterminer avec une précision de traces de carbone, d'azote ou d'oxygène dans des matériaux de grande pureté.

Or il s'avère, - et les résultats présentés ci-dessous le montrent, - que l'on trouve de plus en plus des métaux ou des semi-conducteurs, dans lesquels les teneurs des éléments précités se situent au voisinage de $1 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, voire même en deça.

Pour contrôler de tels produits, et établir avec exactitude les niveaux de concentration de ces impuretés, les particules chargées ou les photons γ offrent des performances particulièrement intéressantes, soit pour réaliser directement les analyses, notamment lorsque les teneurs sont très faibles (inférieures à $1 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$), soit pour calibrer des échantillons de référence à l'aide desquels des méthodes plus courantes, utilisables sur le site de fabrication ou à proximité immédiate de celui-ci, peuvent être étalonnées ou vérifiées périodiquement.

Ce domaine d'application spécifique, ainsi que de nombreux autres tout aussi importants d'ailleurs, justifient les efforts déployés par certains laboratoires disposant des moyens requis pour l'étude, le développement et l'exploitation de ces méthodes nucléaires, qui se révèlent souvent seules capables de répondre à des besoins exprimés par des sociétés industrielles, des organismes de recherches ou d'autres établissements ayant des problèmes analytiques auparavant insolubles.

C'est ainsi que, entre autres, depuis quelques années, nous faisons office de service public spécialisé dans les prestations reposant sur l'emploi d'accélérateurs. Trois appareils au Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay, à savoir un Van de Graeff de 2 MeV, un cyclotron à énergie variable et un accélérateur linéaire qui fait partie de nos équipements propres, fonctionnent régulièrement dans ce but.

Le premier est réservé surtout aux analyses de couches minces et aux mesures de gradients de concentration (activation, diffusion élastique, observation directe de réactions moléculaires et atomiques.)

Le cyclotron est également pourvu d'une installation d'analyse par fluorescence X. De plus, il sert à réaliser les dosages par activation aux particules chargées pour lesquels les photons γ de freinage disponibles au sein de l'accélérateur linéaire et qui sont toujours préférés, a priori, aux précédentes ne peuvent convenir par manque de sensibilité ou de spécificité.

En ce qui concerne plus spécialement les déterminations de carbone, d'azote et d'oxygène dans des métaux non ferreux et des semi-conducteurs, des exemples de teneurs effectivement mesurées par l'intermédiaire de ces techniques sont consignés dans des tableaux, dans lesquels on trouve respectivement :

- des métaux alcalins (Na, K, Cs);
- des métaux réfractaires (Zr, Nb, Mo, Ta, W);
- des métaux et alliages divers (Mg, Al, AlMg, Co, Ni, Cu, Ag, AgAu, In, Sn, Hf, Au, Fe, PbSb);
- des matériaux semi-conducteurs (Si, Ge, Se, GaAs, GaP, InP, SiC).

Une partie de ces résultats est relative à des analyses réalisées dans le cadre de notre participation au circuit d'intercomparaison des méthodes de dosage des gaz dans les métaux non ferreux, organisé par le Bureau Isotop de la Commission des Communautés Européennes (Bruxelles), sur des produits industriels n'ayant subi aucun traitement particulier. Ce qui nous procure l'avantage de pouvoir faire figurer, à côté de nos valeurs, les teneurs obtenues par des techniques différentes des nôtres.

Les autres exemples sont empruntés à des prestations effectuées sur les matériaux considérés, à la demande de sociétés industrielles et de diverses unités du Commissariat à l'Énergie Atomique.

II - TESTS EN COURS EN COURS

II.1. - Moyens d'irradiation

Pour doser le carbone, l'azote ou l'oxygène dans les matériaux mentionnés ci-dessus, on a eu recours au cyclotron à énergie variable et à l'accélérateur

.../...

... Ces dispositifs sont munis de dispositifs d'irradiation. Un réseau de circuits électroniques permet de ramener très rapidement les échantillons activés au laboratoire.

Le cyclotron à énergie variable peut fournir des faisceaux de protons, de deutons, d'hélium 3 ou de particules α , avec des intensités de 5 à 10 μA , aux énergies suivantes :

- 7 à 27 MeV pour les protons
- 5 à 15 MeV pour les deutons
- 10 à 37 MeV pour les hélium 3
- 10 à 30 MeV pour les particules α

L'énergie du faisceau d'électrons de l'accélérateur linéaire est réglable de 15 à 60 MeV environ. La puissance maximale utilisable en régime continu est voisine de 3 kW. La cible de conversion est en platine. Son épaisseur est de 5 μm . Pendant l'irradiation, les échantillons se trouvent à 10 cm derrière celle-ci, dans l'axe du faisceau.

En ce qui concerne ce dernier fait partie des équipements normaux de notre laboratoire; à ce titre, il est mis en oeuvre pour des études ou des prestations d'analyse par activation aux neutrons n. pendant 70% de son temps de disponibilité total.

II.2 - Réactions nucléaires

Les réactions nucléaires à l'aide desquelles les analyses présentées ont été effectuées ont été effectuées, ainsi que leurs énergies seuils, sont résumées dans le tableau I. D'une part, les limites de détection réalisables avec nos sources d'irradiation, d'autre part les interférences potentiellement possibles, sont également indiquées. En ce qui concerne ces dernières, on peut noter que l'activation par photons permet toujours de s'en affranchir car le choix de l'énergie maximale du faisceau. Les particules chargées sont d'un emploi plus délicat, à cet égard. En effet, elles ne conduisent pas à une activation uniforme de tout l'échantillon, contrairement aux neutrons qui pénètrent dans le matériau de la forme des fonctions d'excitation des réactions nucléaires, qui conduit aux activités induites dans les tranches successives, selon l'épaisseur, de celui-ci. D'où la préférence aux photons γ , qui, à notre avis, s'avèrent beaucoup plus adaptés pour les déterminations de traces d'impuretés au sein des matériaux, que les autres

champs. Malgré ce dernier-ci la limite donc aux cas pour lesquels les analyses ne peuvent convenir, soit que les limites de détection sont insuffisantes, soit que les procédés de séparation chimique à mettre en oeuvre après irradiation, sont insuffisants. Par ailleurs lorsque l'on a recours à certaines particules chargées, soit encore à ces dernières, comme par exemple les hélions 3, permettent de réaliser des analyses non destructives particulièrement simples.

Les cuivres, l'azote et l'oxygène sont, bien entendu, des cas particuliers de nombreuses autres réactions nucléaires induites par particules chargées, dont certaines se caractérisent par des performances intrinsèques fort intéressantes^{1,2}. Ce sont, cependant, celles du tableau I que nous mettons le plus souvent en oeuvre. Précisons encore sur les raisons évoquées ci-dessus.

Quant aux interférences, leur importance relative varie en fonction de l'énergie des projectiles ou du rayonnement γ incidents^{1,3,4}, de sorte que le choix de celle-ci permet, soit de s'en affranchir totalement si les seuils des réactions nucléaires compétitives qui les engendrent sont suffisamment élevés pour assurer la sélectivité, dans ce sens, soit effectivement si possible, (cette situation se présente notamment pour les photons γ) soit de minimiser, dans certains cas, leur influence.

Les conditions expérimentales d'irradiation dépendent donc, entre autres, de la nature du matériau à analyser et de son degré de pureté.

Par exemple, lorsque les teneurs en carbone, azote, oxygène et fluor^{*} sont du même ordre de grandeur, pour déterminer les trois premiers, le faisceau du rayonnement γ de freinage utilisé à cet effet peut avoir une énergie maximale de 35 MeV sans inconvénient.

En revanche, lorsque l'on dose des traces de carbone dans un échantillon relativement riche en azote ou en oxygène, il est impératif d'adopter une valeur pour l'énergie, inférieure à la précédente, voisine de 25 MeV.

C'est ainsi que les analyses par activation aux photons γ ci-dessous ont été réalisées à l'aide d'un faisceau d'intensité électronique moyenne de 80 μ A et d'énergie maximale 35 MeV, à l'exception du dosage de l'azote dans le zirconium pour lequel on avait abaissé cette dernière à 28 MeV, les teneurs en oxygène dans le

.../...

* (l'influence du néon lors des dosages d'oxygène, compte tenu des niveaux de concentration de cet élément dans les matériaux, notamment les métaux et les semi-conducteurs, est actuellement négligeable).

métal examiné ayant été telles que l'interférence imputable à la réaction nucléaire compétitive $^{16}\text{O}(\gamma, t)^{13}\text{N}$ ne pouvait plus être négligée.

L'énergie des protons et des hélions 3 , utilisés pour doper l'azote ou l'oxygène au niveau des échantillons, après décapage, était comprise, selon la nature de ces derniers, entre 12 et 15 MeV.

On a naturellement pris la précaution de vérifier que les teneurs des éléments susceptibles de conduire à des interférences étaient suffisamment basses pour que celles-ci soient négligeables, ou à défaut pour que l'on puisse en tenir compte lors des calculs.

II.3 - Procédés de séparation chimique

Pour réaliser les séparations chimiques du carbone 11, de l'azote 13 et de l'oxygène 15, les méthodes mises en oeuvre sont respectivement les suivantes :

- la combustion dans l'oxygène, pour isoler le carbone 11 des métaux alcalins. Au cours de celle-ci, les diverses formes du carbone sont oxydées. Le gaz carbonique est déplacé et piégé sur de l'acétate de plomb dont l'activité est mesurée 5,6,7.
- la dissolution dans une solution d'hydroxyde de sodium pour séparer l'oxygène 15 de ce dernier métal et du césium. Ce radioisotope se retrouve sous la forme d'ions hydroxydes qui se répartissent et interagissent entre les divers constituants de la solution (H_2O et NaOH). La fraction de l'eau est distillée, puis mise en compte. Ce mode opératoire suppose que l'oxygène 15 soit dans le métal alcalin, après dissolution, sous une forme conduisant à des groupements hydroxydes. Ceci est le cas de l'état le carbonate, une fois ce dernier dissout, lors de laquelle le résidu de la distillation précédente est soigné et le gaz carbonique déplacé, piégé, comme ci-dessus, sur de l'acétate de plomb, dont l'activité est mesurée 5,7,8.
- la fusion oxydante dans un creuset, par laquelle le carbone 11 et l'azote 13 peuvent être séparés simultanément de la plupart des métaux ou des matériaux semi-conducteurs. Son principe, bien connu, repose sur l'oxydation de l'échantillon dans un mélange (oxyde de bismuth (17,5 % de bismuth) et 12,5% d'acide borique anhydre) porté à une température voisine de 1250° C par chauffage à induction. Les gaz carboniques,

.../...

entraînés par un courant d'hélium, passent à travers un circuit comportant plusieurs parties dans lesquelles, entre autres, l'oxyde de carbone formé est oxydé en gaz carbonique, et les oxydes d'azote sont réduits. Ce dernier, à l'état moléculaire, est retenu sur un tissu linéaire qui est refroidi à la température de l'azote liquide, tandis que le gaz carbonique, comme plus haut, est piégé sur de l'amiante soignée ^{1,9}. Ce procédé a été appliqué au dosage simultané du carbone et de l'azote dans des métaux (Al, Fe, Co, Ni) et des semi-conducteurs (Si, Ge, GaAs, GaP). On s'en est servi aussi pour déterminer l'azote dans certains métaux réfractaires (Nb, Mo, Ta et W) ainsi que dans le carbure de silicium, et l'oxygène dans le germanium ou l'arséniure de gallium, par activation aux photons γ et aux protons.

- Pour séparer l'azote ¹³ du zirconium, on a dû recourir à la méthode de Kjeldahl. La fusion oxydante ci-dessus s'est en effet révélée inutilisable. L'extraction n'était pas quantitative. Pour dissoudre rapidement l'échantillon au retour de l'irradiation, on a utilisé de l'acide fluorhydrique 10 N. L'ammoniac distillé, contenant l'azote ¹³, a été piégé dans une solution d'acide sulfurique 0,5 N.
- La fusion réductrice en creuset de graphite, pour extraire tous les dosages d'oxygène par activation aux photons γ , dans les métaux et les semi-conducteurs (tableaux III, IV, et VI.) l'oxyde de carbone extrait, contenant l'oxygène ¹⁵, entraîné par le gaz vecteur, est converti en gaz carbonique qui est piégé sur de l'amiante soignée placée en permanence dans la géométrie de comptage ^{1,10,11}. Les températures de fusion sont de 1250° C (In, Sn, Pb.....) et 2200° C (Al, Si, Ni, Nb, Mo, Ta, W....). Pour favoriser la diffusion du carbone, des bains de fer, de nickel, de cuivre et d'étain ont été utilisés dans presque tous les cas.
- La fusion dans le graphite, pour séparer l'oxygène ¹⁵ du silicium, est effectuée à une température voisine de 400° C, pour un débit de gaz de 200 ml. par minute. L'oxyde de carbone obtenu, qui est piégé sur de l'amiante soignée, est recueilli dans une colonne d'amiante soignée sous un débit de gaz de 100 ml. par minute.

III - ANALYSE DES ÉLÉMENTS

III.1 - Métaux alcalins

Le sodium, le potassium et le césium ont fait l'objet d'analyses principalement par activation aux photons γ . Dans le premier et le troisième, l'oxygène et le carbone ont été déterminés. Dans le second, ce dernier seulement a été dosé.

Quelques résultats obtenus sont consignés dans le tableau II.

En ce qui concerne plus spécialement le sodium, des intercomparisons ont été réalisées. Celles-ci montrent :

- que, pour ces teneurs en carbone de quelques $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ les méthodes chimiques procédant par oxydation à sec ou par voie humide, conduisent à des valeurs sensiblement supérieures à celles obtenues par activation. L'influence du blanc des réactifs utilisés ainsi que les caractéristiques provenant de l'appareillage semblent à l'origine de cet écart;
- que, pour les concentrations en oxygène voisines de $10 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ l'accord entre l'analyse par activation et les deux autres méthodes, obtenue par la distillation sous vide, est très satisfaisant. La distillation sous vide conduit à des valeurs plus dispersées.

Cependant, du sodium avec des teneurs en carbone et en oxygène de l'ordre de $1 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, voire moins (cf. tableau II) peut être produit. À de tels niveaux on conçoit que les méthodes analytiques conventionnelles, mentionnées ci-dessus, ne sont plus en mesure, compte tenu des dilutions inévitables qui sont introduites lors des opérations successives, de réaliser ces analyses. C'est pourquoi il est plus vrai pour les deux autres métaux alcalins, en particulier le césium.

III.2 - Métaux réfractaires

Les résultats d'analyses effectuées par activation aux photons γ de particules chargées sont rassemblés dans le tableau III.

Les teneurs déterminées à l'aide d'autres méthodes, notamment d'acétate dans le zirconium, le molybdène et le tungstène, d'oxygène dans le tantale et les deux derniers, y figurent également.

En ce qui concerne l'azote dans le zirconium, la fusion réductrice, ainsi que la méthode de Kjeldahl, donnent des valeurs en très bon accord avec l'analyse par activation aux photons γ . Ceci n'est pas surprenant; compte tenu du niveau de contamination, les blancs existent dans les deux premières méthodes ont des effets de influences négligeables.

En revanche, pour le molybdène et le tungstène, la situation est toute différente. Les concentrations en azote dans ces deux métaux sont très faibles, notamment en ce qui concerne le molybdène; de sorte que l'influence des pollutions inhérentes à la réaction chimique et à l'appareillage devient très sensible, surtout dans le molybdène. La méthode de Kjeldahl, qui fournit systématiquement les valeurs les plus élevées, les résultats obtenus par les deux autres procédés (fusion réductrice et analyse chimique de base à étincelles) sont plus proches, tout en étant le plus souvent supérieurs, à ceux que nous avons trouvés par activation aux photons ou aux neutrons, probablement à cause des contaminations mentionnées ci-dessus.

En ce qui concerne l'oxygène, on aboutit à des conclusions similaires.

Dans le molybdène, pour des teneurs de l'ordre de $10 \mu\text{g.g}^{-1}$, l'activation aux photons γ d'une part, la fusion réductrice, la méthode de base à étincelles et l'activation aux neutrons de 14 MeV d'autre part, conduisent à des valeurs très voisines.

En ce qui concerne le tungstène et le zirconium, dans lesquels les concentrations en azote sont également faibles de $2 \mu\text{g.g}^{-1}$, les résultats obtenus par les deux méthodes de base à étincelles et par les deux méthodes de fusion réductrice et de base à étincelles sont en très bon accord; il n'est donc pas surprenant que les deux méthodes non nucléaires (fusion réductrice et base à étincelles) soient en très bon accord avec les résultats obtenus par activation aux photons γ et aux neutrons.

Il est donc évident que les méthodes de base à étincelles et de fusion réductrice sont les plus précises pour la détermination de l'azote et de l'oxygène dans les métaux réfractaires.

Les résultats du tableau III montrent que les teneurs en azote et en oxygène dans certains métaux réfractaires sont particulièrement faibles et telles que les méthodes autres que l'analyse par activation aux photons γ ou aux particules chargées ne sont plus suffisamment sensibles, ou trop conditionnées par l'influence aléatoire des pollutions, pour permettre des dosages fiables.

Il se peut d'ailleurs probablement de même, pour le cobalt, avoir été obtenus par activation aux photons γ dans le niobium, le molybdène et le tantale, à des concentrations comprises entre 1 et $2 \mu\text{g. cm}^{-1}$.

On voit l'importance que jouent les traces d'éléments légers, notamment d'hydrogène, sur les propriétés mécaniques de ces métaux. La connaissance précise de leur teneur est donc impérative. Or, il ne semble que les méthodes d'activation par photons γ ou particules chargées, soient susceptibles de donner les valeurs par lesquelles de tels produits puissent être caractérisés d'une manière sûre; d'où l'intérêt de ces procédés sur les plans technologique et économique.

III.3 - Autres métaux

Les métaux et alliages dans lesquels on a dosé l'oxygène par activation aux photons γ ou aux neutrons β (d'une façon non destructive à l'aide de ces particules chargées), soit dans le cadre du circuit d'intercompréhension internationale, soit à la demande d'industriels ou de laboratoires de recherche (installations, dynamique du solide...) sont résumés dans le tableau IV. On y trouve également quelques résultats de dosages de carbone et d'azote par activation aux photons γ , dans l'aluminium, le fer, le cobalt et le nickel, dans le tableau V.

Dans le tableau de ces matériaux, les teneurs en oxygène indiquent l'ordre de grandeur particulièrement bon, puisque voisines de $1 \mu\text{g. cm}^{-1}$ pour l'oxygène et de quelques dizaines de $\mu\text{g. cm}^{-1}$ pour les deux autres impuretés, en ce qui concerne les trois premiers métaux du tableau V.

Les conditions auxquelles conduit l'examen de ces deux tableaux sont dans les pages qui suivent énoncées et concernent le sujet des métaux analysés.

Il est à noter, cependant, que les valeurs indiquées, bien que obtenues par des méthodes non destructives, ont été obtenues sur des échantillons de dimensions de l'ordre de $1 \mu\text{g. cm}^{-1}$ et que les résultats obtenus, en moyenne, dépassent sensiblement ceux que nous avons obtenus, soit en vue de doser l'oxygène à des teneurs de l'ordre de $1 \mu\text{g. cm}^{-1}$ dans l'aluminium, le cuivre, le plomb et son alliage à 10% d'antimoine, les désherbilles de France contenant une quantité d'oxygène voisine de la valeur précédente et des alliages indésirables, d'une part pour des raisons et conditions de fabrication et d'autre part pour des raisons de stabilité avec précision. Il est à noter également que le terme correctif concernant ces dosages

et les ions gazeux lors des analyses.

Quant à la variété d'aluminium dénommée "super raffiné", son degré de pureté à l'égard de l'oxygène est tel que les méthodes mentionnées ci-dessus ne sont plus au tout utilisables.

L'analyse par activation aux photons γ ou aux particules chargées est donc une fois de plus le moyen le plus sûr pour cerner l'oxygène (éventuellement aussi le carbone et l'azote) dans ces métaux dont plusieurs (en particulier les aluminiums 99,5 et SR, le cuivre, l'indium, l'étain, le plomb ainsi que son alliage) sont directement issus des ateliers de fabrication industriels.

III. 4 - Métaux semi-conducteurs

Ceux qui ont fait l'objet d'analyses par activation aux photons γ ou aux particules chargées (protons et hélions α) se trouvent dans le tableau VI.

En ce qui concerne le silicium, la méthode d'absorption infra-rouge, bien qu'elle soit plus délicate, a fourni des résultats sensiblement voisins de ceux obtenus par activation, pour le carbone et l'oxygène à des teneurs de l'ordre de 10^{-1} ou davantage. En revanche, la spectrométrie de masse à étincelles continue systématiquement à des concentrations en oxygène supérieures et à des teneurs en carbone inférieures à celles supposées exactes, déterminées par activation et par absorption infra-rouge.

Pour le germanium et l'arséniure de gallium, la spectrométrie de masse à étincelles aboutit à des valeurs de teneurs en carbone, en azote et en oxygène, sensiblement égales aux niveaux de concentrations mesurés par activation. La dispersion relativement grande dans les résultats obtenus par cette dernière méthode est probablement liée à un manque d'homogénéité des échantillons analysés, qui furent découverts le long de barreaux.

En ce qui concerne l'absorption infra-rouge, le laboratoire avait précédemment constaté que les teneurs en oxygène dans le germanium et l'arséniure de gallium sont inférieures à la limite de détection de son appareillage. Le cas est d'ailleurs de même pour le carbone dans ce dernier matériau.

La méthode de dosage de l'oxygène dans le sélénium, reposant sur la réduction dans le soufre, donne des résultats du même ordre de grandeur, mais cependant supérieurs, à ceux obtenus par activation aux photons γ . Cette différence est due, comme on le voit, à la valeur du blanc, inévitable dans cette technique.

Peut-être encore devrions-nous que pour les métaux considérés précédemment, cette technique des dosages de pureté qui les distinguent, la caractérisation de ces produits semble un domaine privilégié de l'analyse par activation. Il est à noter, d'ailleurs, que la méthode d'absorption infra-rouge qui peut être mise en oeuvre pour réaliser les dosages de carbone et d'oxygène dans certains de ces matériaux, nécessite un étalonage: or, aux concentrations considérées, celui-ci ne peut être effectué sans le concours des méthodes nucléaires.

IV - CONCLUSION

L'ensemble des résultats d'analyse par activation aux neutrons γ ou aux particules chargées de carbone, d'azote et d'oxygène, dans les divers matériaux, successivement considérés, montre que :

1. dans le cas de nombreux métaux ou de semi-conducteurs, dont les produits industriels n'ayant pas subi des traitements de purification particulière ont été élaborés en vue de la réalisation de ces analyses, les teneurs des éléments légers mentionnés ci-dessus sont voisines de $1 \mu\text{g.}^{-1}$, voire inférieures;
2. les autres méthodes semblent éprouver des difficultés liées à l'influence des pollutions superficielles et des contaminations volumétriques dans les appareillages, dont elles ne pourront probablement s'affranchir totalement dès que les niveaux de concentration approchent de la limite précitée, a fortiori en dessous de celle-ci;
3. en revanche, dans le domaine du $\mu\text{g.}^{-1}$ et au delà, l'accord entre les divers procédés mis en oeuvre est souvent très satisfaisant.

Il s'ensuit que les techniques d'activation par neutrons γ et particules chargées ont, à notre avis, un double rôle à jouer. D'une part, elles sont seules capables de convenir à la réalisation d'analyses sûres de traces dans des produits industriels, tels les semi-conducteurs ou certains métaux (alcalins, réfractaires, aluminium, cuivre, indium, étain, plomb, métaux précieux). D'autre part,

.../...

compte tenu de leurs performances et de la fiabilité qui les caractérise, elles constituent des méthodes de référence par excellence, en vue d'étalonner ou de vérifier des appareillages utilisables en contrôle de routine au niveau de la fabrication.

Sans aucun doute, ces deux domaines, et surtout le dernier, qui définit des créneaux d'applications à l'intérieur desquels les autres méthodes ne peuvent être que difficilement concurrentielles, justifient à eux seuls les efforts consentis au développement de ces procédés uniques.

Enfin, pour doser les éléments légers présentement considérés dans des matériaux de grande pureté, utilisés de plus en plus lors des études fines de métallurgie ou de physique des solides, et que l'on trouve dans certains métaux particulièrement élaborés à des concentrations inférieures à $1/\mu\text{g.g}^{-1}$ (ex: Mn, Al, Fe, Co.....) les méthodes nucléaires sont actuellement (et sans doute pendant de longues années encore) les mieux adaptées et pratiquement les seules utilisables.

REMERCIEMENTS

Nous tenons à exprimer notre reconnaissance à Monsieur J. P. BERTHIAUX, secrétaire scientifique du programme communautaire de standardisation et d'amélioration des méthodes de dosage des gaz dans les métaux non ferreux. Ce programme a permis de mentionner dans cette publication les résultats obtenus par d'autres méthodes que l'activation aux photons γ ou aux particules chargées.

T A B L E A U I

Réactions nucléaires utilisées pour réaliser des analyses systématiques de carbone, d'azote ou d'oxygène dans des métaux
et des matériaux semi - conducteurs

Limites de détection réalisables par celle-ci et principales interférences potentiellement possibles

Éléments analysés	Réaction nucléaire utilisée	Énergie seuil (MeV)	Limite de détection ($\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$)	I N T E R F E R E N C E S		
				Éléments à partir desquels elles sont potentiellement possibles.	Réactions nucléaires par lesquelles elles pourraient être produites.	Valeurs approximatives des énergies seuils de ces réactions compétitives (MeV)
Carbone	$^{12}\text{C}(\gamma, n)^{11}\text{C}$	14,7	0,01	N	$^{14}\text{N}(\sigma, t)^{11}\text{C}$	22,7
				O	$^{16}\text{O}(\sigma, \alpha n)^{11}\text{C}$	26
Azote	$^{14}\text{N}(\gamma, n)^{13}\text{N}$	10,6	0,05	O	$^{16}\text{O}(\sigma, t)^{13}\text{N}$	25
	$^{14}\text{N}(\gamma, \alpha)^{11}\text{C}$	3,1	0,0005	B	$^{11}\text{B}(\mu, n)^{11}\text{C}$	3
Oxygène	$^{16}\text{O}(\gamma, n)^{15}\text{O}$	15,7	0,05	P	$^{19}\text{P}(\sigma, tn)^{15}\text{O}$	27,4
	$^{16}\text{O}(\sigma, \alpha)^{13}\text{N}$	5,5	0,001	Ne	$^{20}\text{Ne}(\sigma, \alpha n)^{15}\text{O}$	20,4
				C	$^{12}\text{C}(p, \sigma)^{13}\text{N}$ + $^{13}\text{C}(n, n)^{13}\text{N}$	$Q > 0$ 3,2
	$^{16}\text{O}(\text{}^3\text{He}, n)^{18}\text{F}$ +	$Q > 0$	0,001	P	$^{19}\text{P}(\text{}^3\text{He}, \alpha)^{18}\text{F}$	$Q > 0$
$^{16}\text{O}(\text{}^3\text{He}, n)^{18}\text{F}$	5,6		Ne	$^{20}\text{Ne}(\text{}^3\text{He}, \alpha p)^{18}\text{F}$	3,1	
			Ni	$^{25}\text{Ni}(\text{}^3\text{He}, 2\alpha)^{18}\text{F}$	0,4	
			Cr	$^{24}\text{Cr}(\text{}^3\text{He}, 2\alpha n)^{18}\text{F}$	13,5	
			Al	$^{27}\text{Al}(\text{}^3\text{He}, \alpha)^{18}\text{F}$	11,5	
				$^{27}\text{Al}(\text{}^3\text{He}, 2\alpha)^{18}\text{F}$	1,4	

TABLEAU II

Résultats d'analyses de carbone et d'oxygène dans des métaux alcalins, réalisées par activation aux photons γ

Métal alcalin analysé	TENUEURS DÉTERMINÉES ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)			
	CARBONE		OXYGÈNE	
	Activation	Autres méthodes	Activation	Autres méthodes
Li	0,25		0,3	
	4 ± 1	6 à 12 (1) (2)	11 ± 3	8 à 16 (3) (4)
K	6			
Cs	0,6		6	

(1) Oxydation à sec

(2) Oxydation par voie humide

(3) Analyse gravimétrique

(4) Distillation par voie humide

T A B L E A U III

Résultats d'analyses d'azote et d'oxygène dans des métaux réfractaires, réalisées par activation aux photons γ et aux particules chargées

Métal analysé	TENEURS DÉTERMINÉES ($\mu\text{g.e}^{-1}$)					
	AZOTE			OXYGÈNE		
	γ	n	Autres méthodes	γ	^3He	Autres méthodes
Zr	25 ± 2		24 à 53 (1) (2)			
Ti	0,8			0,5		
Mo				1,1		
	$0,5 \pm 0,1$		0,3 à 13 (1) (2) (3)	7 ± 2		9 à 11 (1) (3) (4)
Ta		1,5		$1,6 \pm 0,2$	$1,9 \pm 0,4$	3 à 11 (1) (3) (4)
		$0,06 \pm 0,01$	0,1 à 5 (1)(2)(3)	$1,9 \pm 0,3$	$1,6 \pm 0,3$	1,5 à 11 (1) (3) (4)

- (1) Fusion réductrice
- (2) Kjeldahl
- (3) Spectrométrie de masse
- (4) Neutrons de 14 MeV

REMARQUE : Dans le niobium, le molybdène et le tantale, on a déterminé, par activation aux photons γ , des teneurs en carbone de 1 à $2\mu\text{g.e}^{-1}$.

TABLEAU IV

Résultats d'analyses d'oxygène dans divers métaux, réalisées par activation aux photons γ et aux particules chargées.

Métal analysé	TENEURS DÉTERMINÉES ($\mu\text{s.g}^{-1}$)		
	ACTIVATION		AUTRES MÉTHODES
	γ	^3He	
Mg		2	
Al 99,5	$0,6 \pm 0,1$	$0,6 \pm 0,1$	0,5 à 1,5 (1) (2)
Al SR		$0,20 \pm 0,03$	1,2 (1) (2)
Al Mg		$3,1 \pm 1$	2,2 à 4 (1) (2)
Co	1,2		
Ni	8,4		
Cu	$1,06 \pm 0,04$		0,9 à 3,5 (1) (2) (3)
Ag	0,5		
AgAu		7,8	
In	0,2		
Sn	1,1		
Hf	6,8		
Au		1,8	
Pb	$0,58 \pm 0,05$		0,9 à 2,4 (1) (2) (3)
Pb Sb		$1,4 \pm 0,4$	0,6 à 2,4 (1) (2) (3)

(1) Fusion réductrice

(2) Neutrons de 14 MeV

(3) Réduction à l'hydrogène

T A B L E A U V .

Résultats d'analyses de carbone et d'azote dans divers métaux, réalisées par activation aux photons γ

Métal analysé	TENEURS DÉTERMINÉES ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	
	C A R B O N E	A Z O T E
Al	0,1	0,6
Fe	0,2	0,2
Co	0,5	0,3
Ni	8,6	9,3

REMARQUE : Dans le fer ci-dessus, préparé par le procédé de zone fondue, on a déterminé par activation aux photons γ , une teneur en oxygène de $0,8 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$.

T A B L E A U VI

Résultats d'analyses de carbone, d'azote et d'oxygène dans des matériaux semi-conducteurs, réalisées par activation aux photons γ et aux particules chargées.

Matériau analysé	TENEURS DÉTERMINÉES ($\mu\text{L.R. g}^{-1}$)							
	CARBONE		AZOTE		OXYGÈNE			Autres méthodes
	Activation γ	Autres Méthodes	Activation γ	Autres Méthodes	γ	p	^3He	
Si	0,05 $2,1 \pm 0,8$	0,5 à 2,3(1)(2)	0,1		$5,7 \pm 1,2$		0,1 2 $0,4 \pm 1,9$	0,5 à 2,3 (1) (2) 2,2 à 7 (1) (2) 8,3 à 19 (1) (2)
Ge	0,02 à 1	< 0,01 (2)	0,02 à 0,5	< 0,01 (2)		0,03 à 0,1		< LD (1); 0,02 (2)
Se					$0,5 \pm 0,1$			$0,9 \pm 0,1$ (3)
GaAs	0,1 à 1	< LD (1) 0,01 à 0,03 (2)	0,1 à 1,5	0,006 à 0,35 (2)		0,1 à 0,5		< LD (1); 0,03 (2)
GaP	0,5		1,1		3,5			
InP					1,1			
SiC			14					

- (1) Absorption infra-rouge
- (2) Spectrométrie de masse
- (3) Réduction par le soufre

REFERENCES

- 1 - Ch. ENGELMANN
Rapport CEA - R - 4072 (1970)
- 2 - Ch. ENGELMANN
J. Radioanal. Chem. 7 (1971) 89
- 3 - Ch. ENGELMANN
J. Radioanal. Chem. 6 (1970) 399
- 4 - Ch. ENGELMANN
J. Radioanal. Chem. 7 (1971) 231
- 5 - Ch. ENGELMANN, F. NORDMANN, G. TIELLI
Conf. Liquid Alkali Metals, Nottingham (GB), 4 - 6 Avril 1973, Ed. British Nucl. En. Soc. London.
- 6 - F. NORDMANN, G. TIELLI, Ch. ENGELMANN.
Analusis, 2 (1973 - 1974) 739
- 7 - F. NORDMANN, G. TIELLI, Ch. ENGELMANN
J. Radioanal. Chem. 17 (1973) 255
- 8 - F. NORDMANN, G. TIELLI, Ch. ENGELMANN
Analusis, 2 (1973) 96
- 9 - A. MARCHEL, J. COSSET, Ch. ENGELMANN
J. Radioanal. Chem. 8 (1971) 243
- 10 - Ch. ENGELMANN, B. FRITZ, J. COSSET, P. GRAEFF, M. LOEUILLET
Conf. Practical Aspects of Activ. Anal. with Charged Particles
Liège (Belgique), 21 -22 Sept. 1967, Rapport EUR 3896 d-f-e, Ed. H.G. EBERT
- 11 - F. MAYOLLET, P. REIERS, Ch. ENGELMANN
J. Radioanal. Chem. 12 (1972) 115
- 12 - J. COSSET, Ch. ENGELMANN
Radiochem. Radioanal. Letters 13 (1973) 39

