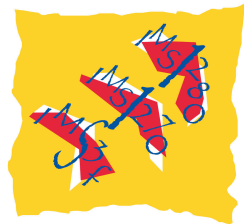


# Limites instrumentales dans l'analyse des verres par sonde ionique

Marc Chaussidon

CRPG-CNRS, Nancy  
Laboratoire de sonde ionique  
(laboratoire national INSU-CNRS)  
(chocho@crpg.cnrs-nancy.fr)

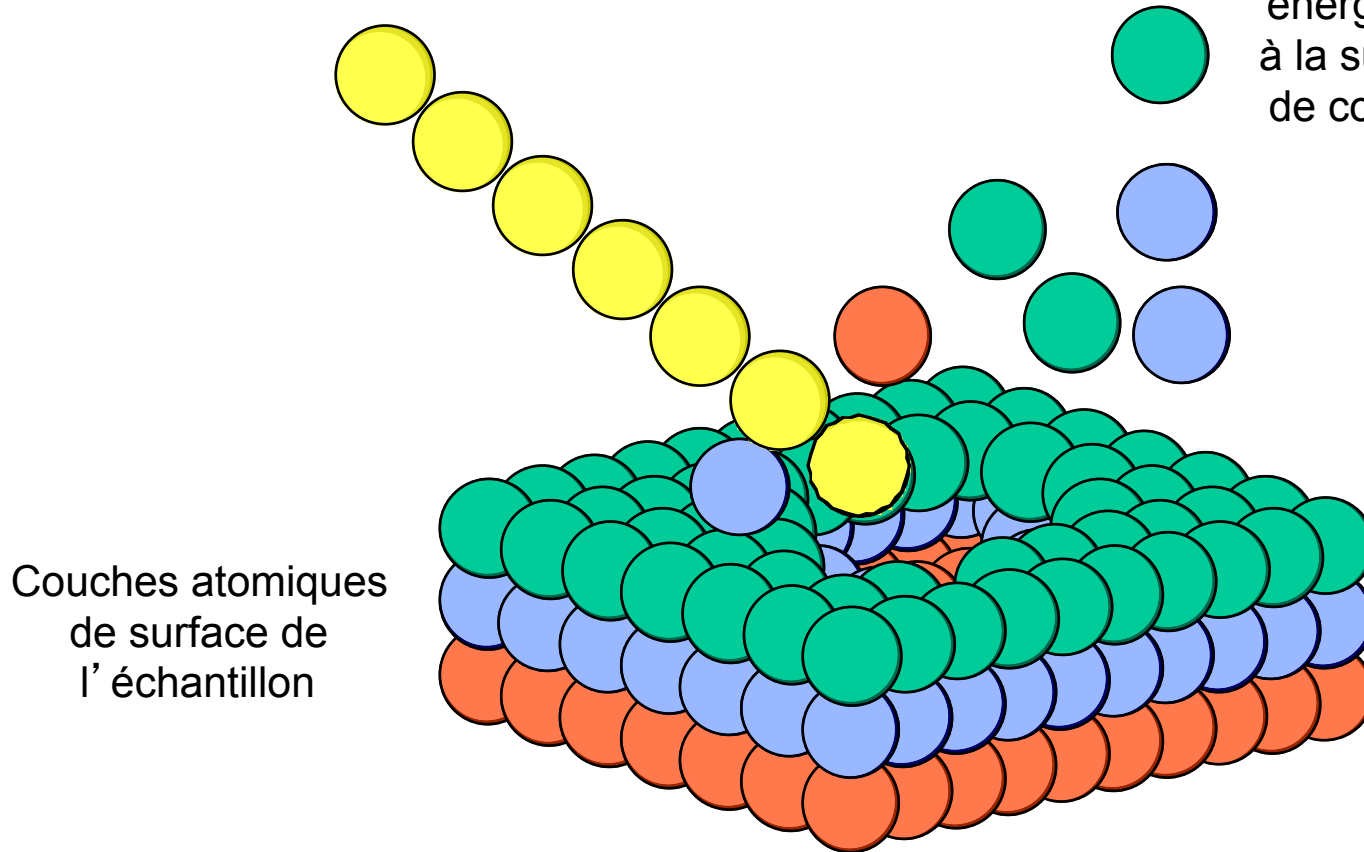


<http://www.crpg.cnrs-nancy.fr/Sonde/intro-sonde.html>

- Intérêts de la sonde ionique :  
(SIMS pour Secondary Ion Mass Spectrometry, conception Georges Slodzian, Orsay 1964)
  - analyse à petite échelle ( $\mu\text{m}$ ) de solides de manière presque non-destructive (ou de micro-quantités de liquides)
  - seuils de détection très bas (ppm, ppb, ppt, ...)
  - possibilité d'analyse chimique et isotopique
  
- Plan de l'exposé:
  - Présentation et principes de la sonde ionique
  - Facteurs limitant les seuils de détection
  - Comment quantifier ?
  - Pourquoi aussi analyser des compositions isotopiques ?
  - Exemples d'applications

Ions I ( $O^-$ ,  $Cs^+$ , ...)  
ou neutres bombardant l'échantillon  
avec une énergie variable (<15kV)

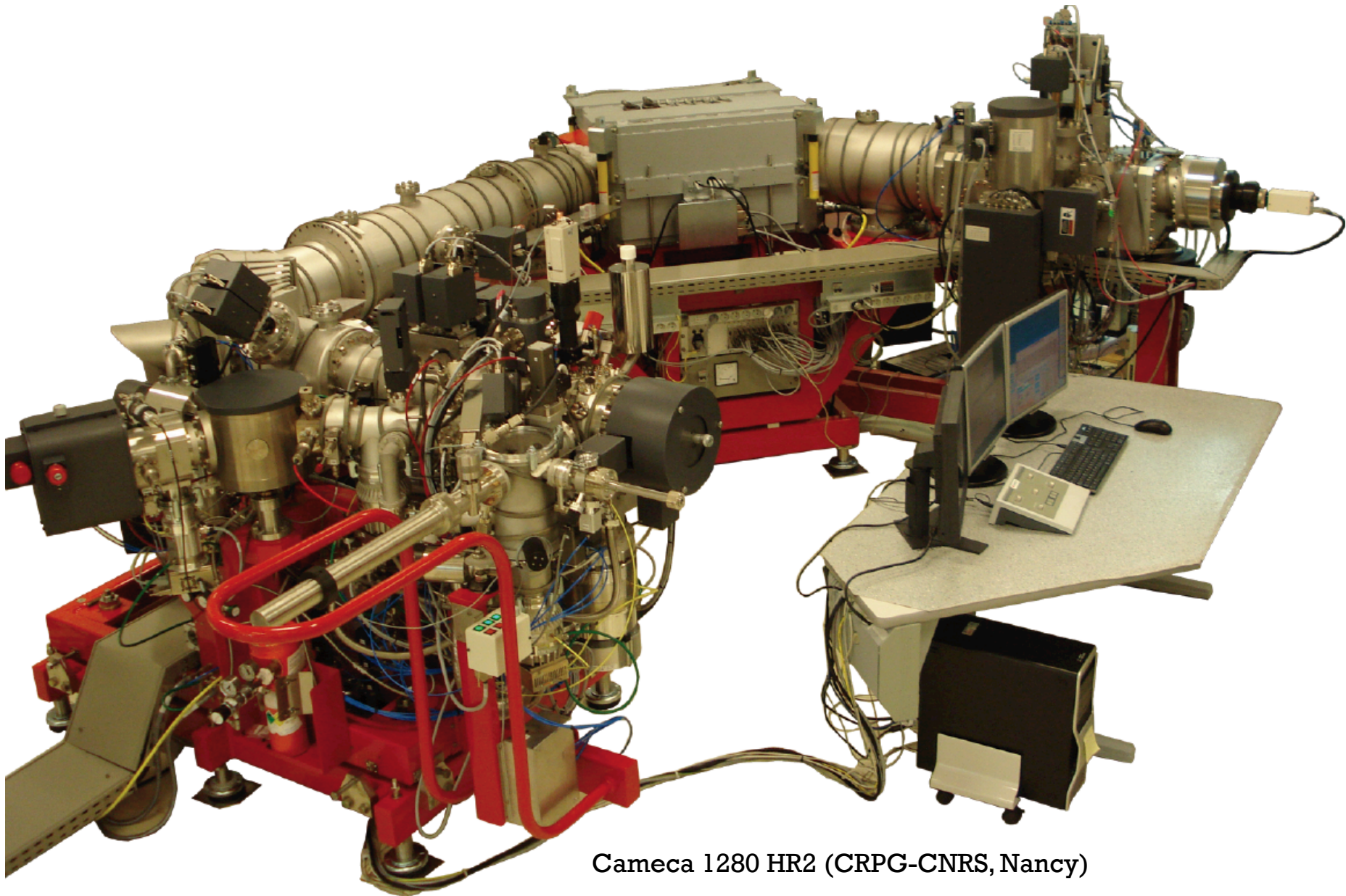
Ions II (+ ou -) émis de  
l'échantillon avec une  
énergie variable (<15kV)  
à la suite d'un processus  
de collisions en cascade



Couches atomiques  
de surface de  
l'échantillon

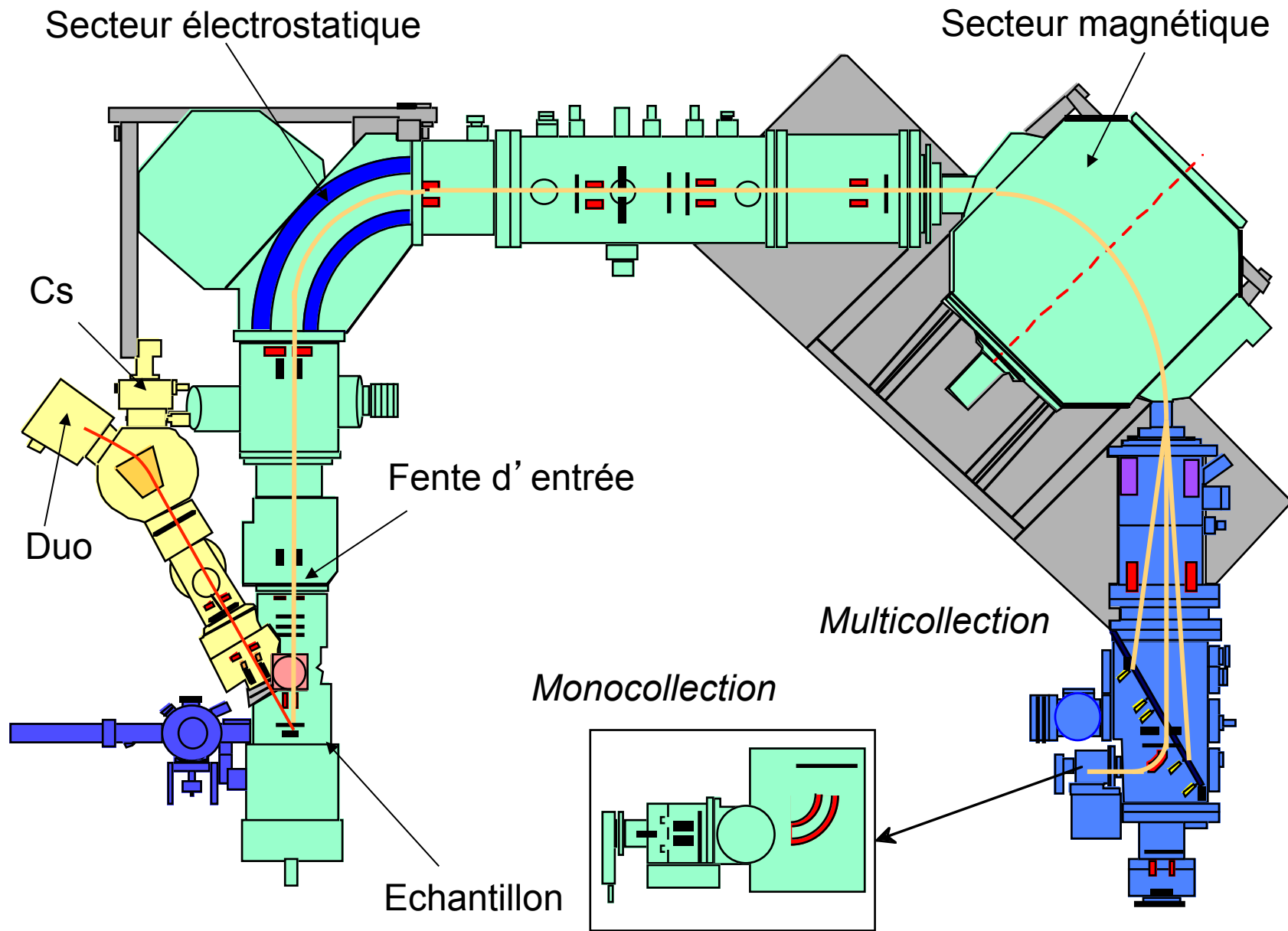
### Différents types de SIMS

- TOF-SIMS (Time of Flight) (ION-TOF, ...)
- SIMS magnétique (CAMECA ims 3f-7f & ims 1270-1280, nanosims ASI SHRIMP)



Cameca 1280 HR2 (CRPG-CNRS, Nancy)





Cameca ims 1270-1280

## Facteurs limitant les seuils de détection

- Concentration de l'élément (et de ses isotopes)
- Emissivité de l'élément
- Interférences potentielles (effets sur la transmission)
- Contamination de surface
- Bruit de fond des détecteurs

Intensité d'ions secondaires pour un isotope de masse  $i$  d'un élément X:

$$iX^+ = ( [X]_{\text{échantillon}} \times \% iX ) \times \text{rendement total}$$

↑  
concentration

↑  
rendement

$$\text{rendement total} = \text{rendement ionique} \times \text{transmission}$$

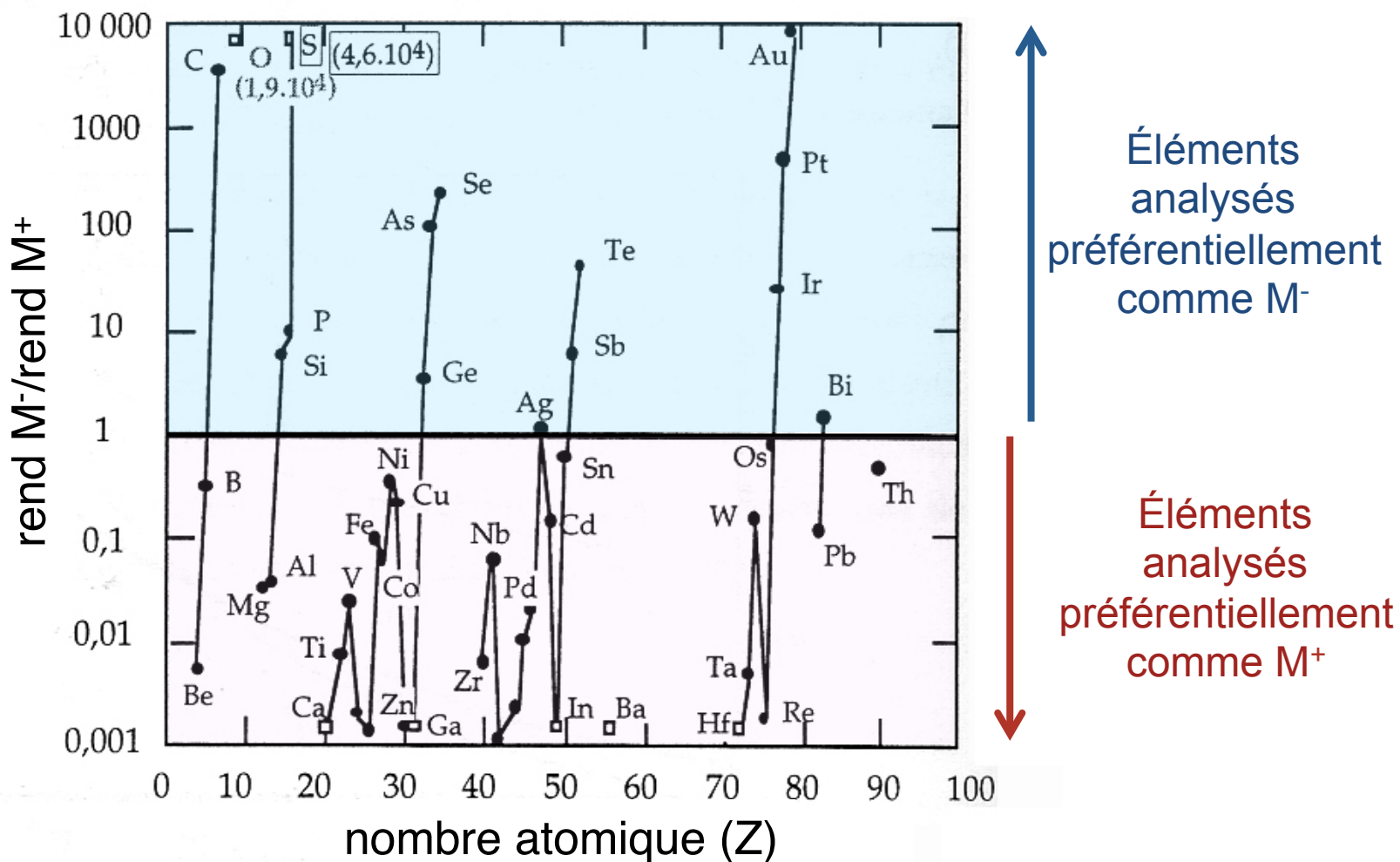
↑  
dépend de l'élément

↑  
dépend des paramètres instrumentaux  
(résolution de masse, filtrage en énergie, ...)

➔ rendements ioniques normalisés au Si

$$\text{rendement } \frac{X}{Si} = \frac{X^+/Si^+}{X/Si}$$

# Rapport des rendements ioniques entre ions négatifs et ions positifs (Storms et al., 1977)





# Rendement ionique des ions positifs de haute énergie dans le verre standard NBS 610 (Hinton, 1990)

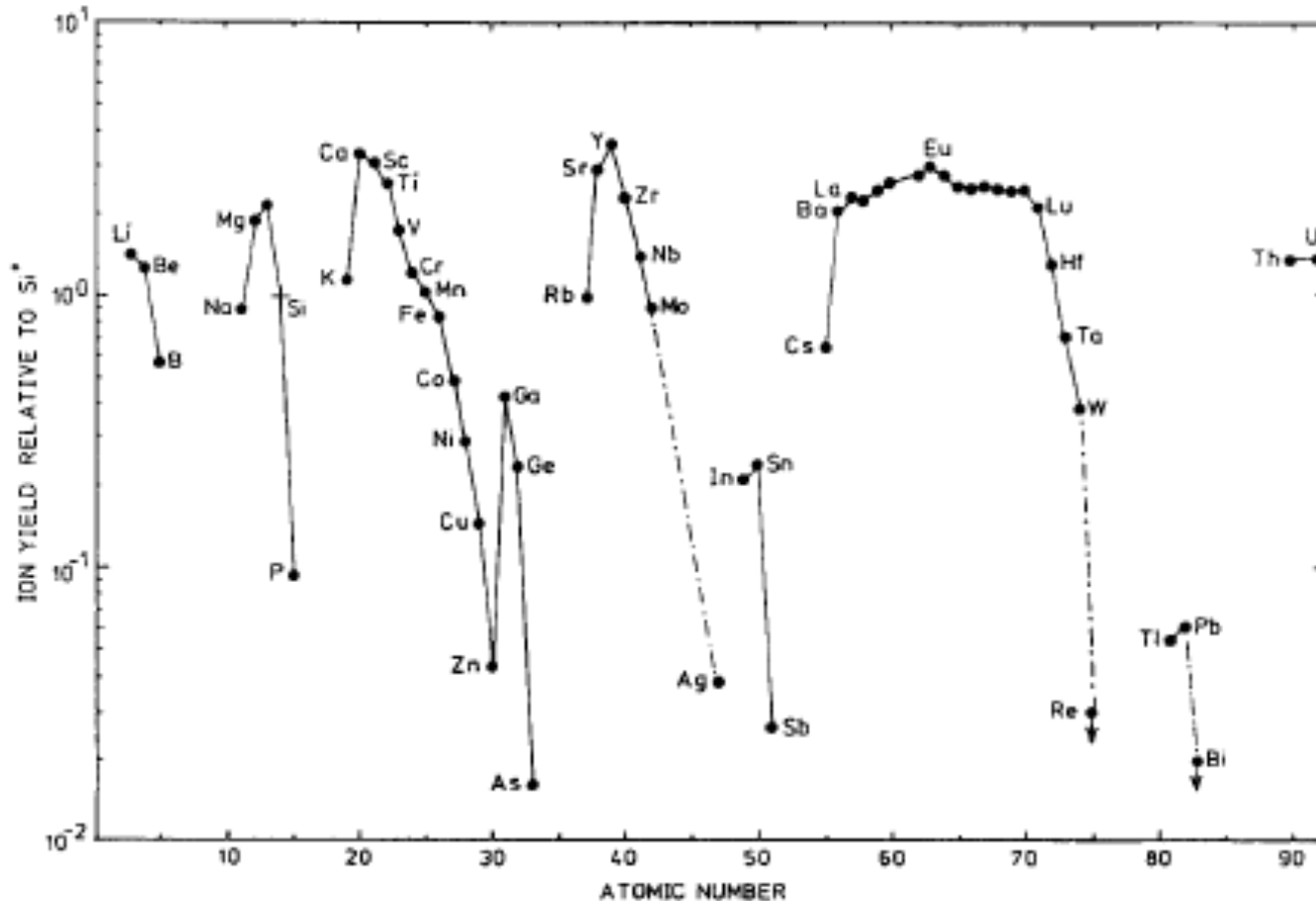
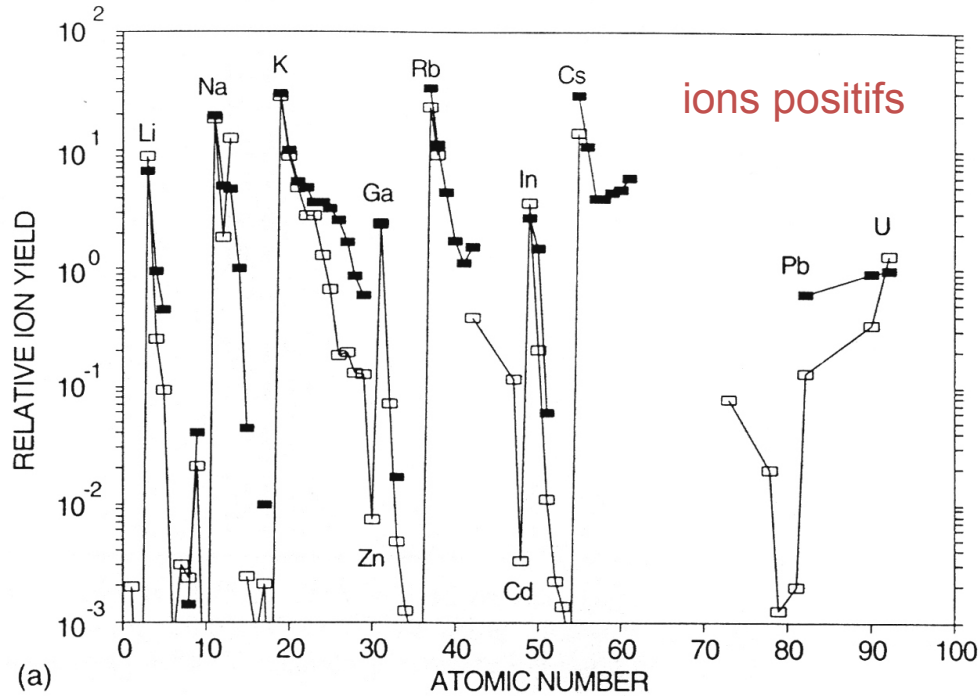
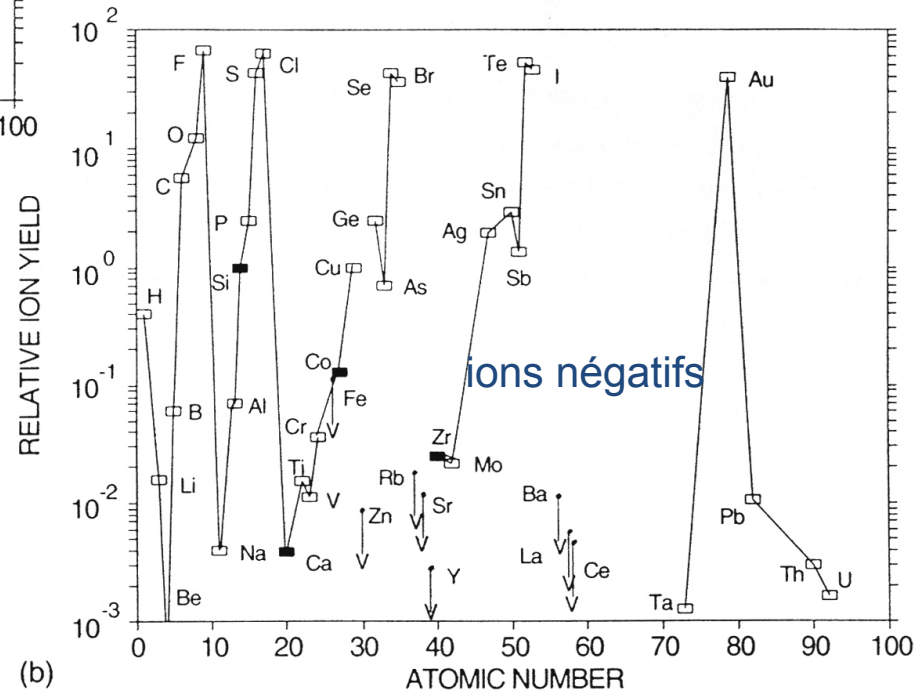


Fig. 6. Ion yields, relative to Si<sup>+</sup>, for high-energy ions (77 ± 19 eV) against atomic number for NBS 610 glass.

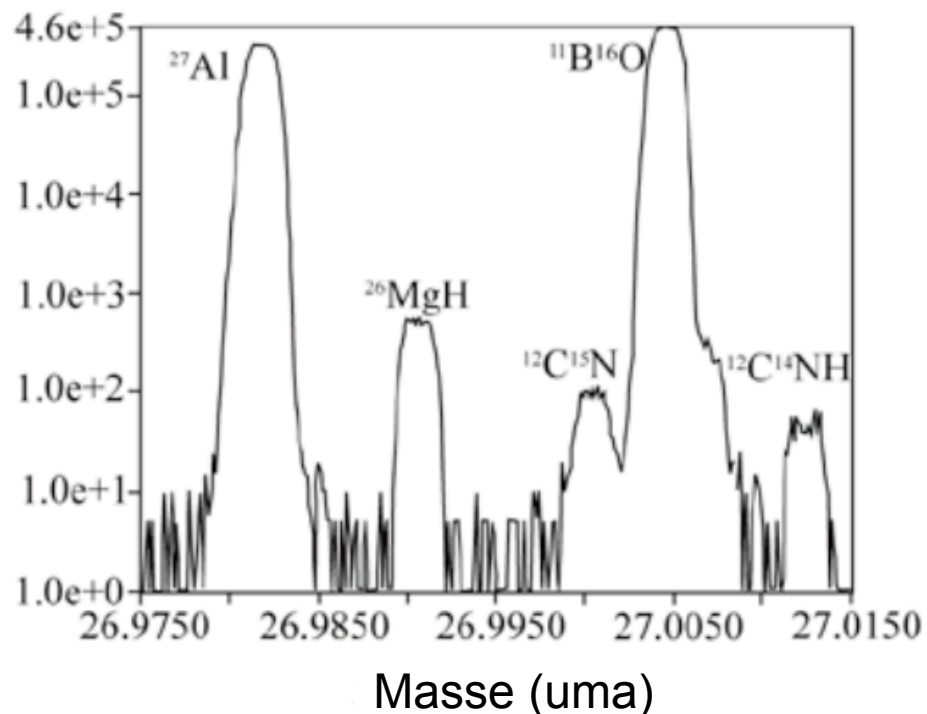
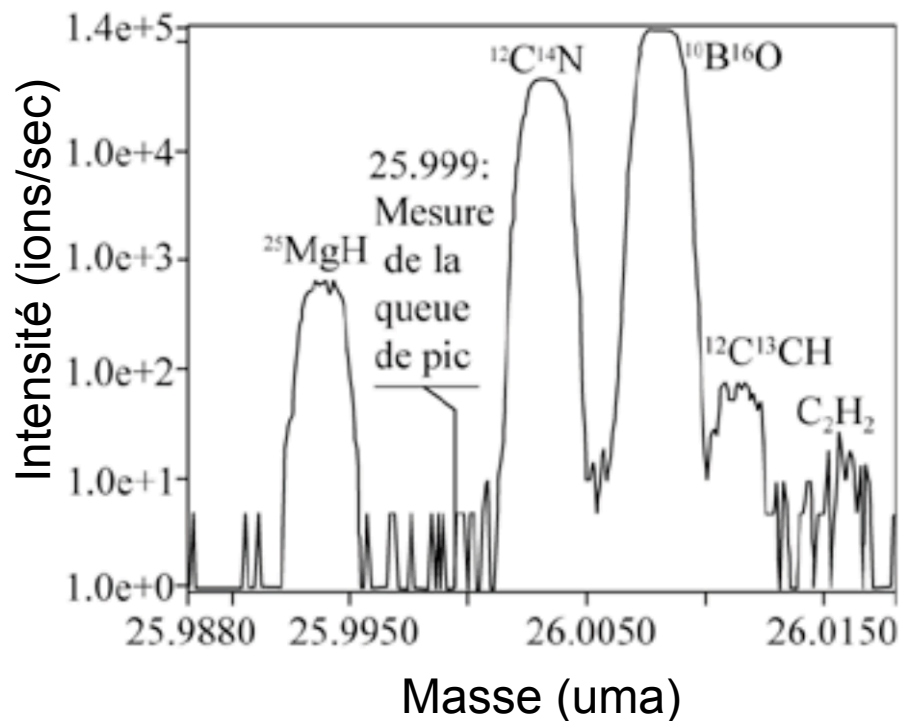
# Comparaison des rendements ioniques entre M<sup>+</sup> et M<sup>-</sup> (Hinton, 1995)



- Matrice de silice (Stevie et al., 1988)
- Verre silicaté (Hinton, 1990, 1995)



# Exemple d'interférences à $M/\Delta M=7000$ pour la mesure de la composition isotopique de l'azote avec les ions CN



Par exemple à la masse 26 : Masse  $^{12}\text{C}^{14}\text{N}$  = 26,00307  $\updownarrow M/\Delta M=7142$   $\updownarrow M/\Delta M=5439$   
 Masse  $^{13}\text{C}_2$  = 26,00671  
 Masse  $^{10}\text{B}^{16}\text{O}$  = 26,00785

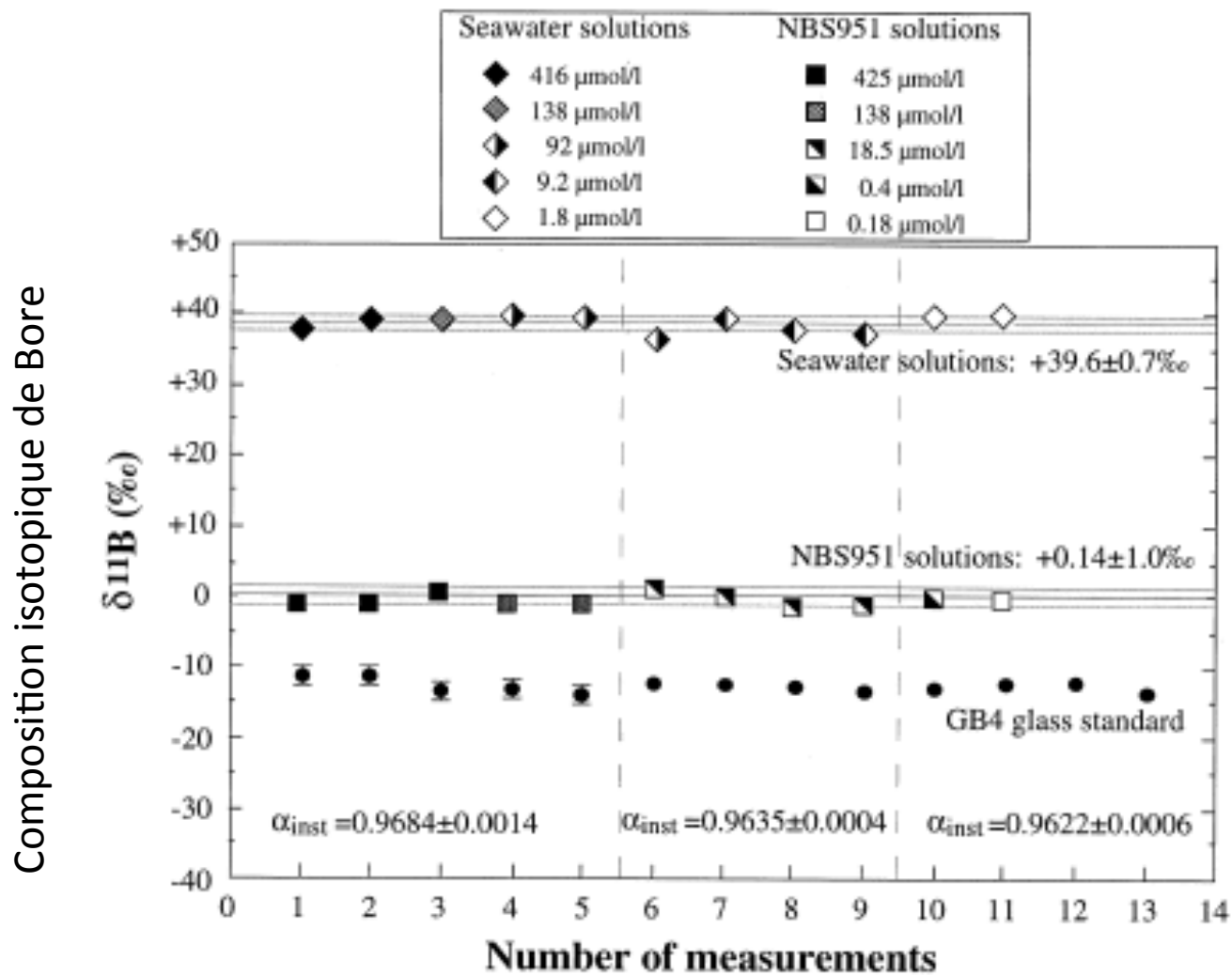
## Quelques exemples de limites de détection

- faisceau primaire de 20  $\mu\text{m}$  de diamètre et 10 nA d'intensité
- vitesse de pulvérisation = 0,7 nm/nA/sec
- transmission ions secondaires : 0,008 (très haute résolution de masse,  $M/\Delta M=25\ 000 \approx$  toutes interférences résolues)
- matrice: verre 70 % pds  $\text{SiO}_2$

			<i>Pour une précision à 1 sigma de 1%</i>		
	Concentration	$iX^+$ (ions/sec)	Temps de Comptage (sec)	Profondeur du cratère (nm)	Masse d'échantillon Consommée (g)
Li ( $^7\text{Li}=92,5\%$ )	1 ppb	98	102	720	$4,9 \times 10^{-9}$
Sr ( $^{88}\text{Sr} = 82,6\%$ )	1 ppb	11	870	6090	$4,2 \times 10^{-8}$
Nd ( $^{142}\text{Nd} = 27,1\%$ )	10 ppb	9,6	1040	7300	$5,0 \times 10^{-8}$
Pb ( $^{208}\text{Pb}=52,4\%$ )	100 ppb	17	590	4100	$2,8 \times 10^{-8}$

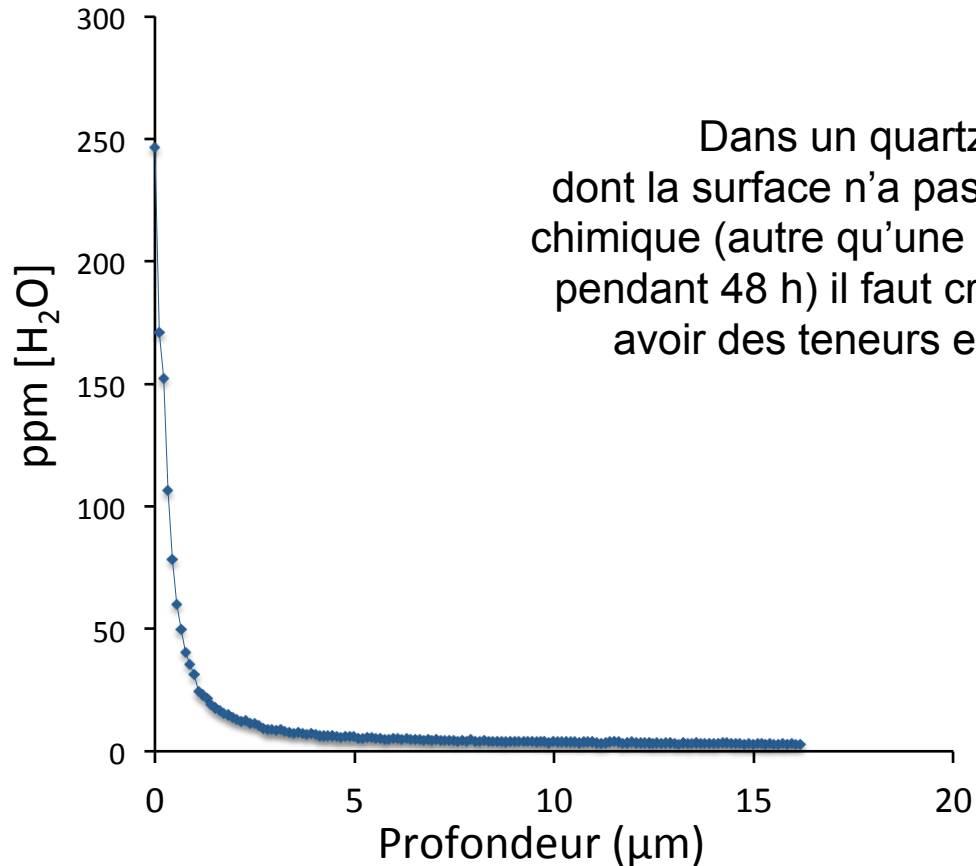
*Si précision de  $\pm 10\%$ , limites de détection améliorées  $\times 100$   
 Si transmission  $\times 10$ , limites de détection améliorées  $\times 10$   
 Si intensité primaire  $\times 3$ , limites de détection améliorées  $\times 3$*

On obtient le même type de résultat si on analyse un dépôt formé par évaporation d'une dizaine de microgouttes (de 10µm de diamètre) sur une plaque pure (Si par exemple)



Rose et al., 2000

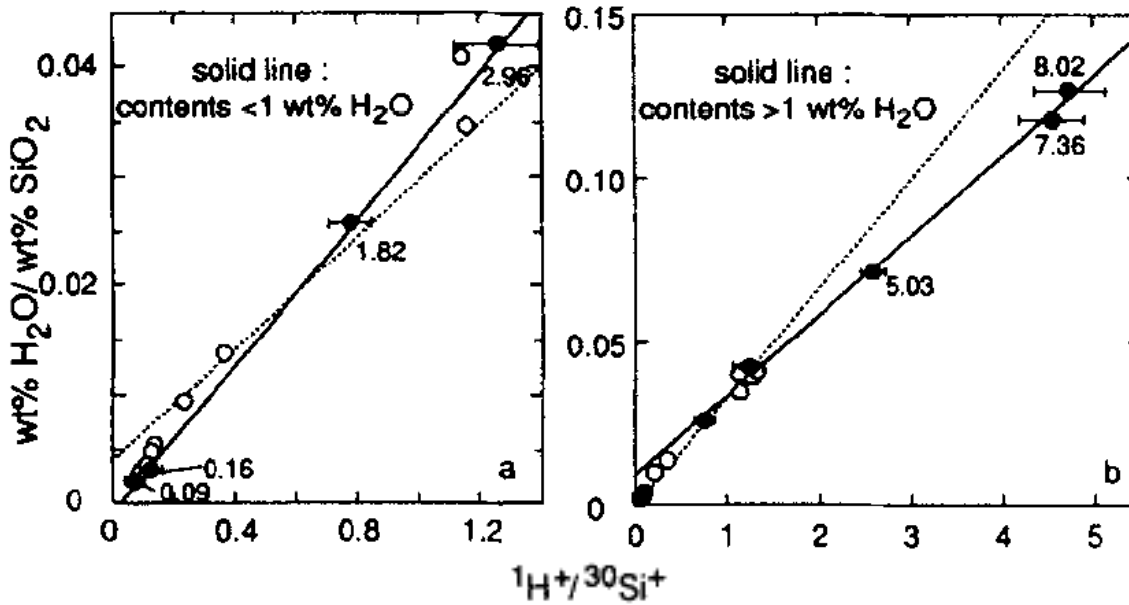
## Contamination de surface



Dans un quartz “anhydre” dont la surface n’a pas subi de nettoyage chimique (autre qu’une mise sous haut vide pendant 48 h) il faut creuser  $\approx 5 \mu\text{m}$  pour avoir des teneurs en H<sub>2</sub>O  $< 5 \text{ ppm}$ .

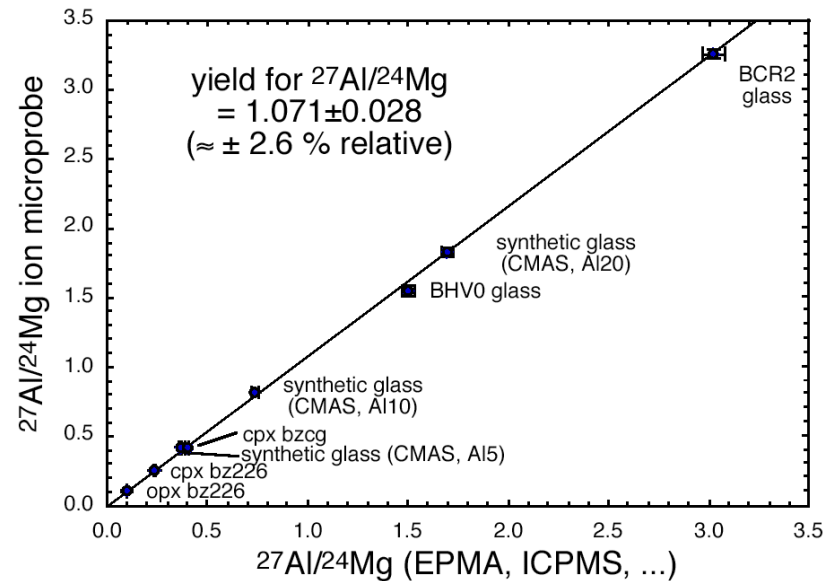


# Comment quantifier ?



Calibration of the useful yield for Al/Mg analysis by ion microprobe

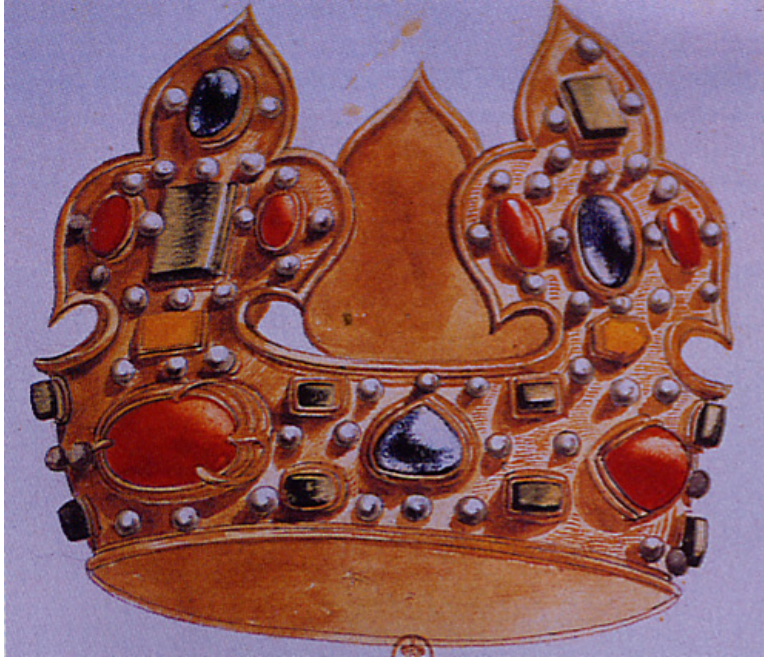
Normalisation au Si et courbes de calibration avec des standards de même matrice



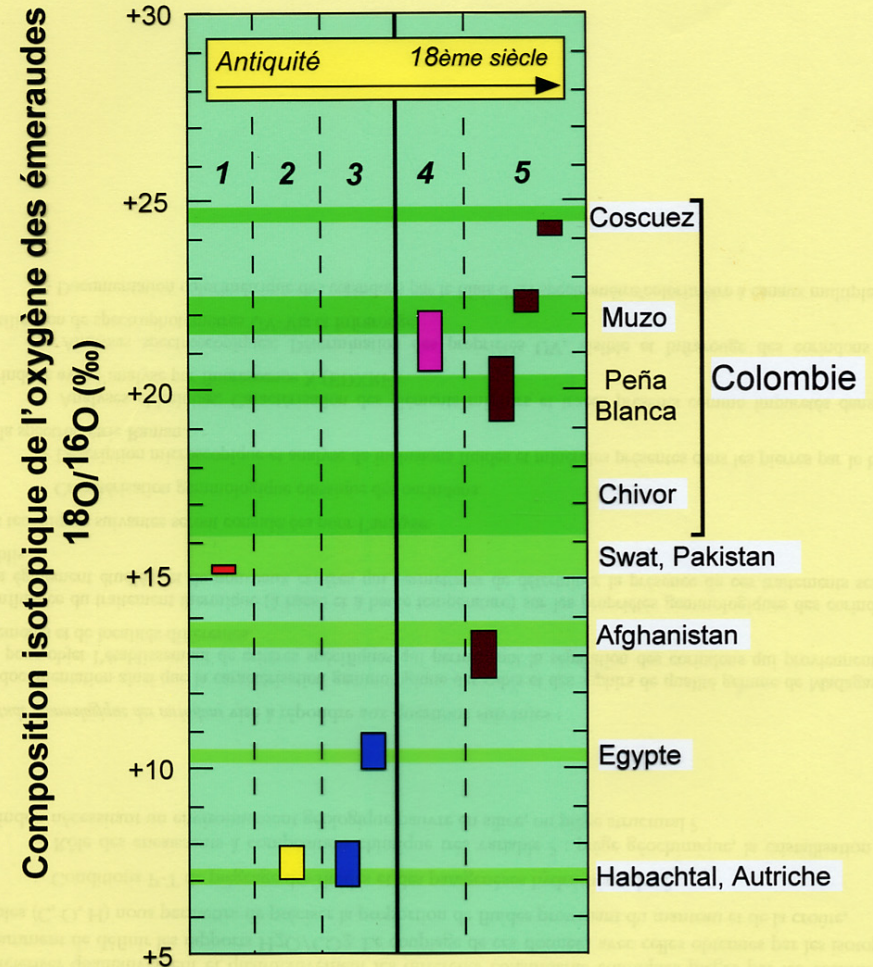
## Pourquoi aussi analyser les compositions isotopiques ?

Trois types d'application (en plus de la caractérisation):

- le marquage isotopique  
(ex: émeraudes anciennes)
- tracer des processus (particulièrement la diffusion)  
(ex: diffusion du Li dans le pyroxène)
- suivre l'altération des verres  
(ex: altération des verres boro-silicatés)



Émeraude du Lys frontal de la couronne de St Louis (Giuliani et al., 2000).

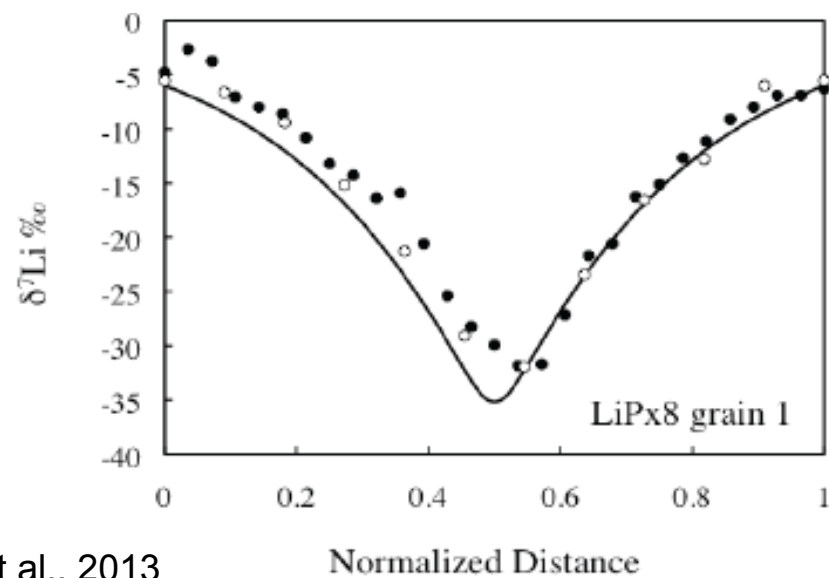
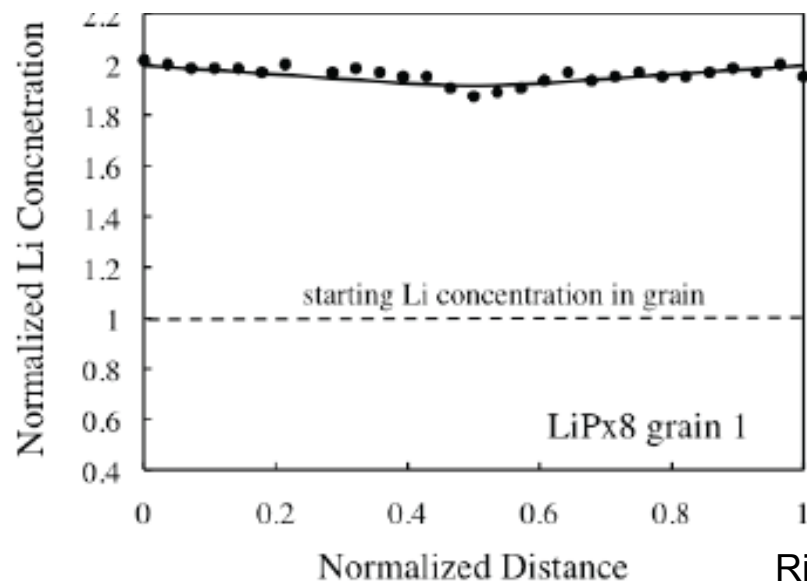
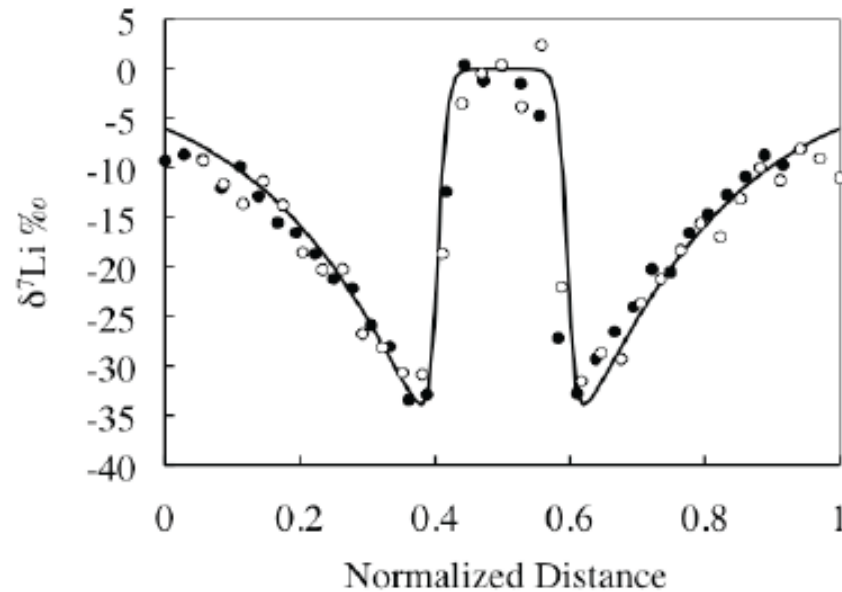
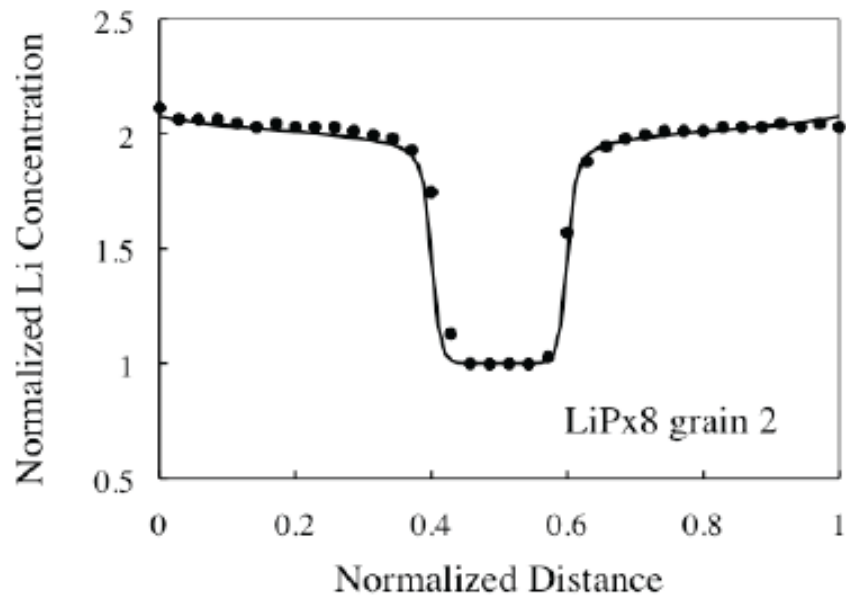


- 1 ■ Boucle d'oreille Gallo-romaine (Méribel)
- 2 ■ Émeraude du lys frontal de la Sainte Couronne de France
- 3 ■ Émeraudes gemmes utilisées par l'Abbé Haüy
- 4 ■ Émeraude du Galion espagnol 'Nuestra Senora de Atocha'
- 5 ■ Émeraudes "Vieilles mines" (Trésor du Nizam d'Hyderabad)

## Émeraudes historiques

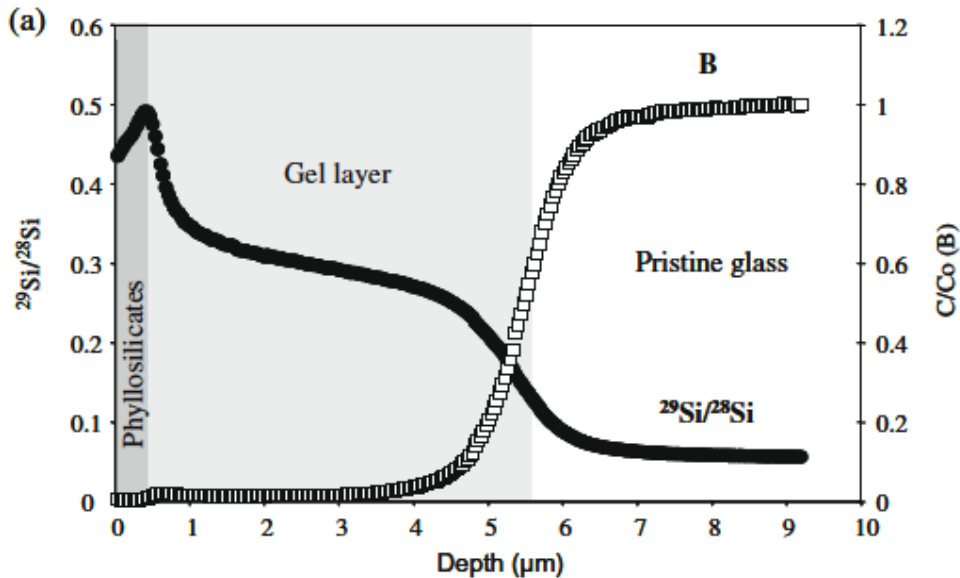
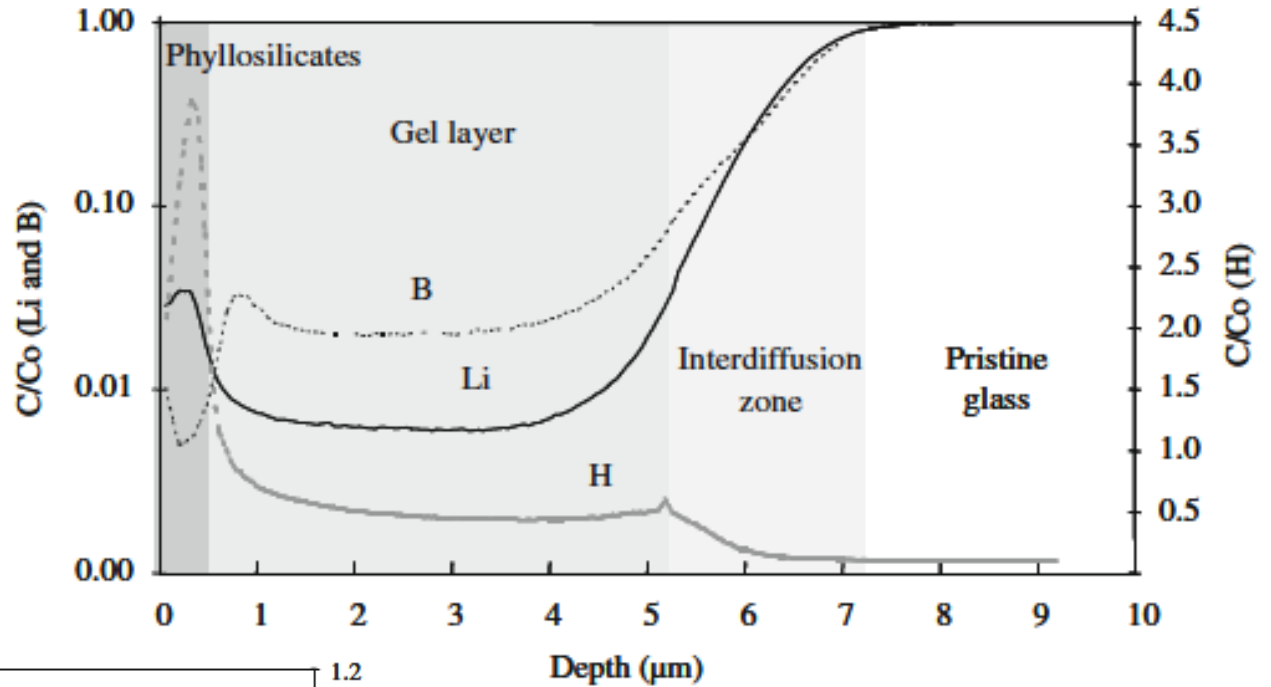
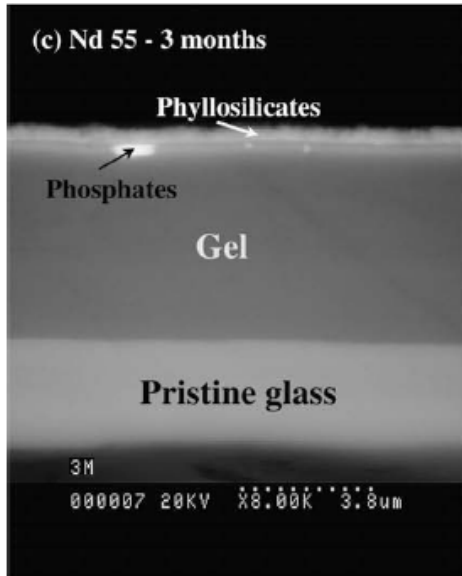


Diffusion du Li dans le pyroxène ( $D_{7\text{Li}}/D_{6\text{Li}}=(6/7)^3=0.9592$ )



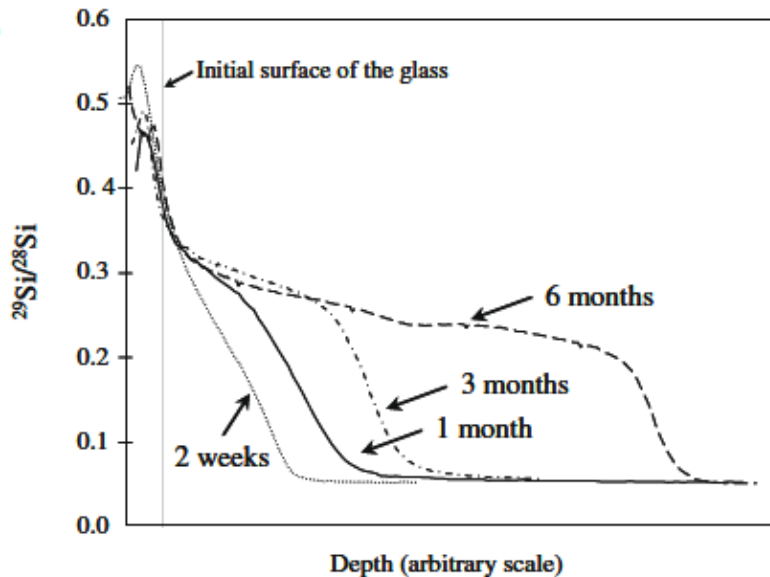
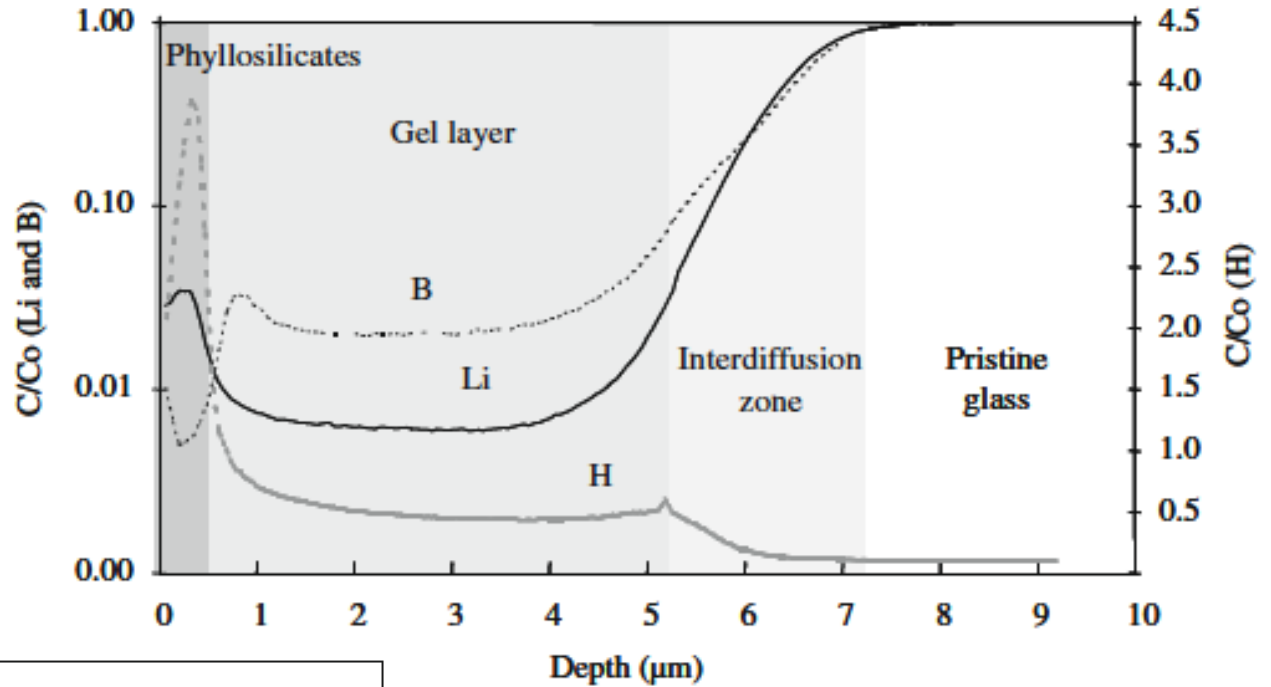
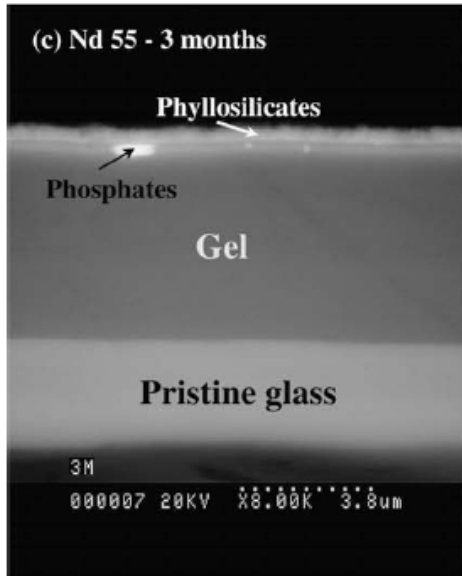
Richter et al., 2013

# Altération des verres



Expériences avec solutions d'altération dopées en  $^{18}\text{O}$  ou  $^{29}\text{Si}$  pour comprendre les mécanismes de formation du gel (Valle et al., 2010).

# Altération des verres

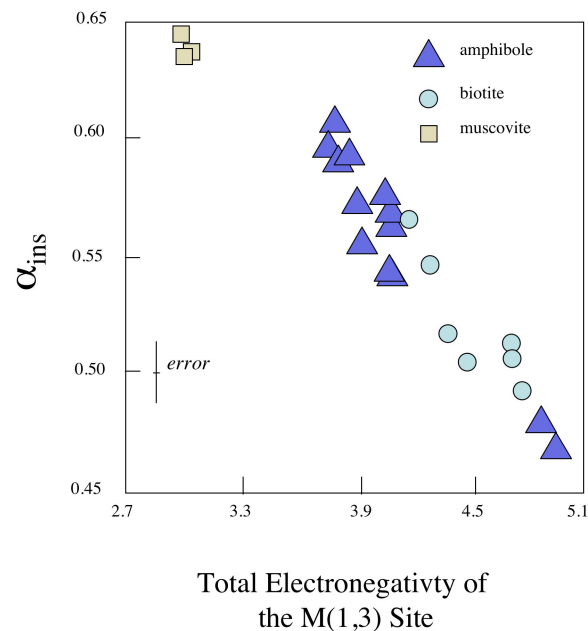
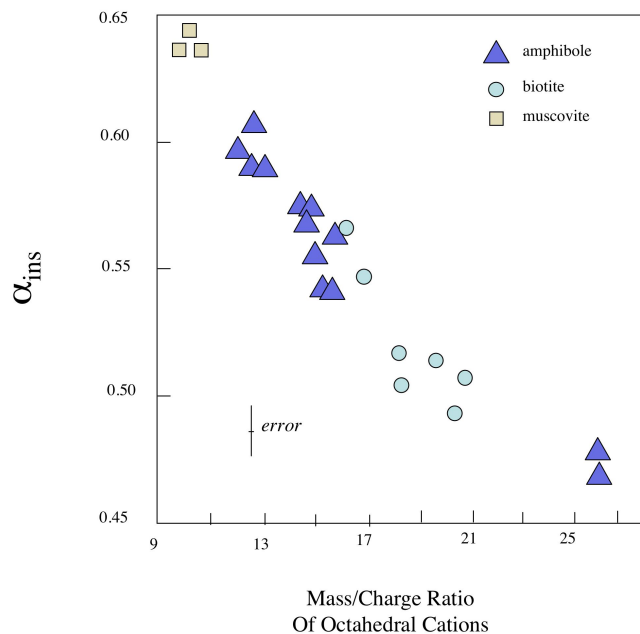
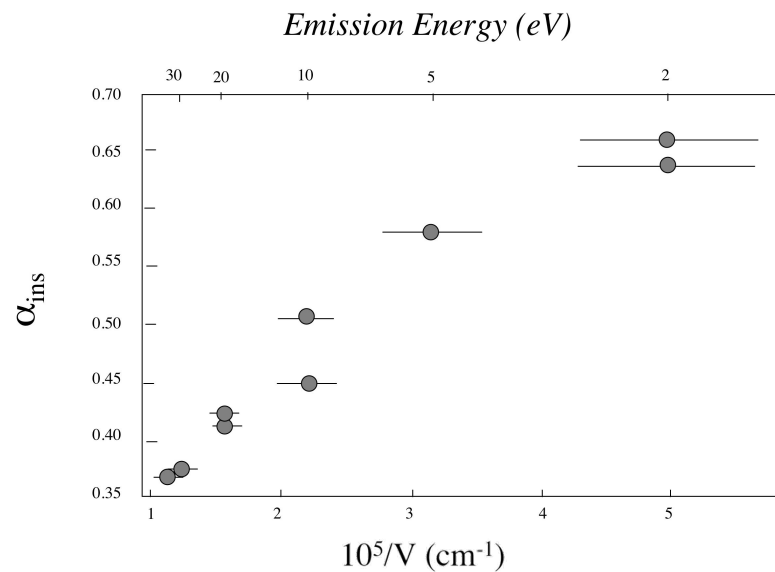
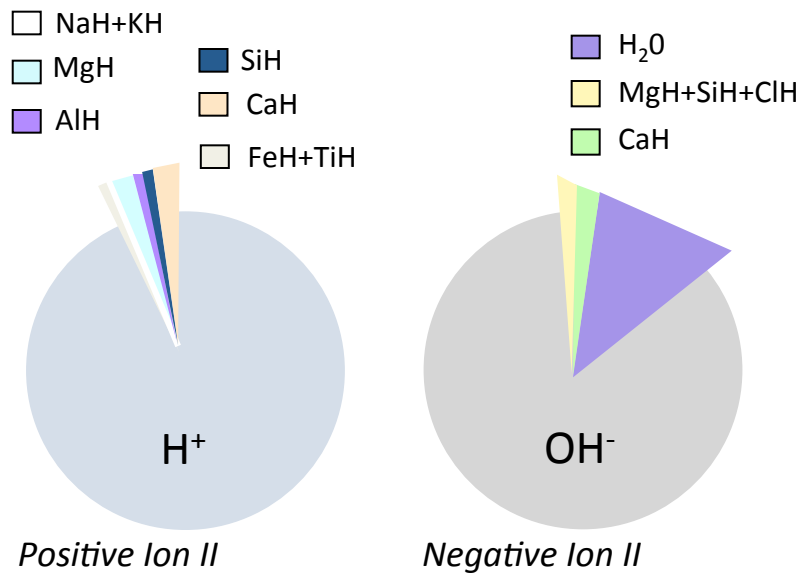


Expériences avec solutions d'altération dopées en  $^{18}\text{O}$  ou  $^{29}\text{Si}$  pour comprendre les mécanismes de formation du gel (Valle et al., 2010).

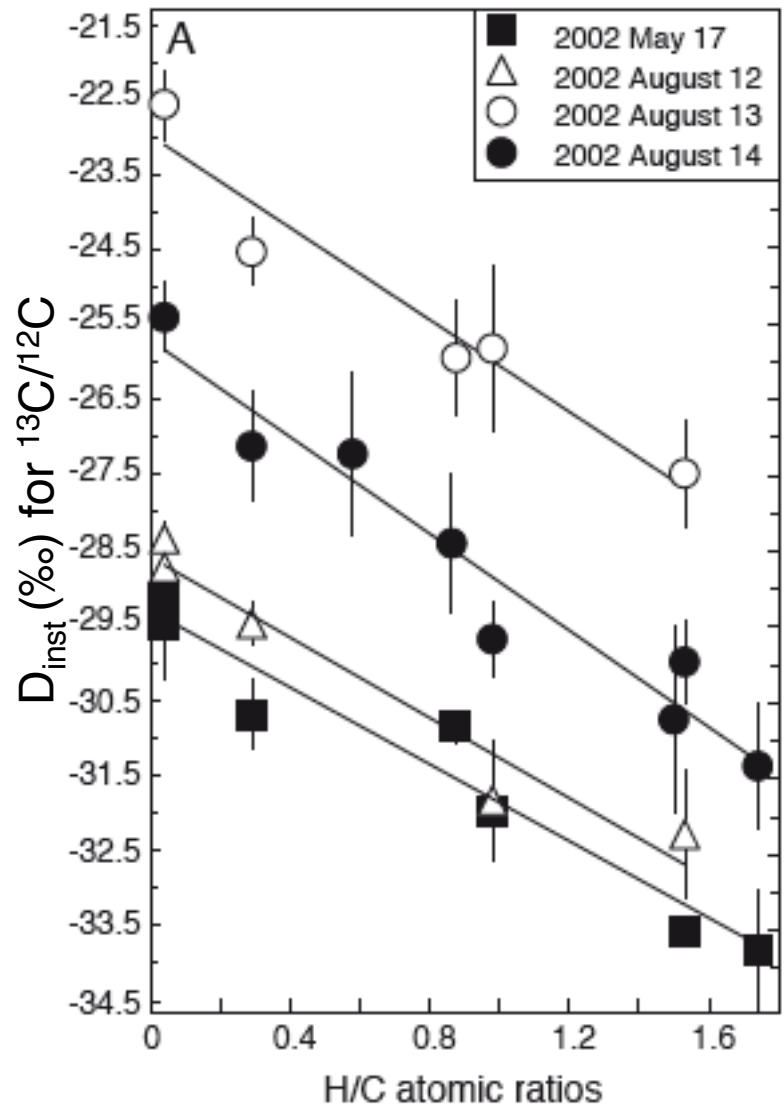
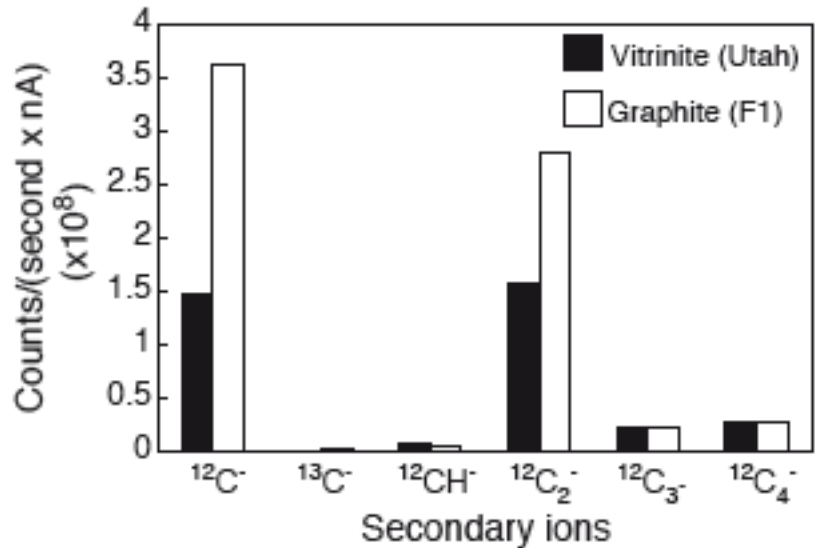
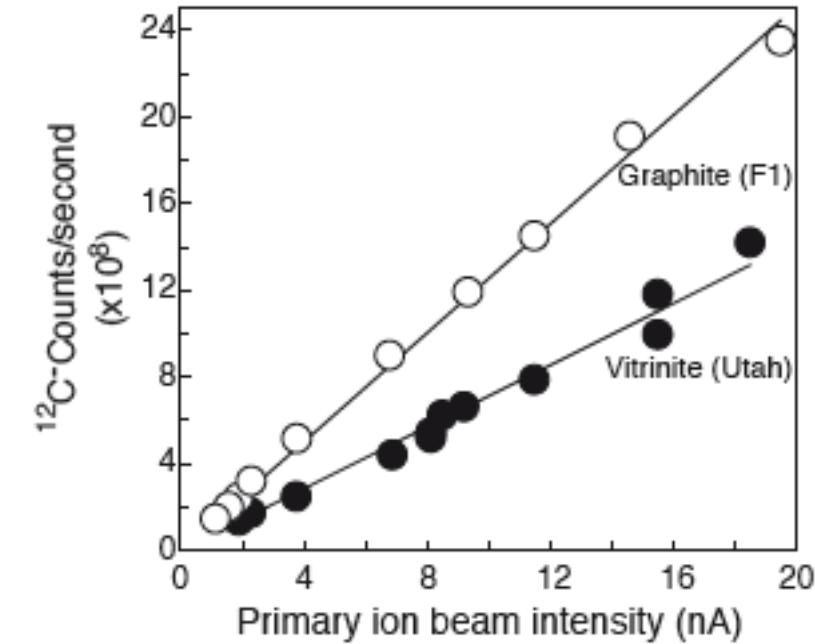




# Cas le plus extrême (et très particulier) : rendement ionique et $\alpha_{\text{inst}}$ pour D/H dans les micas et amphiboles (Deloule et al., 1991)

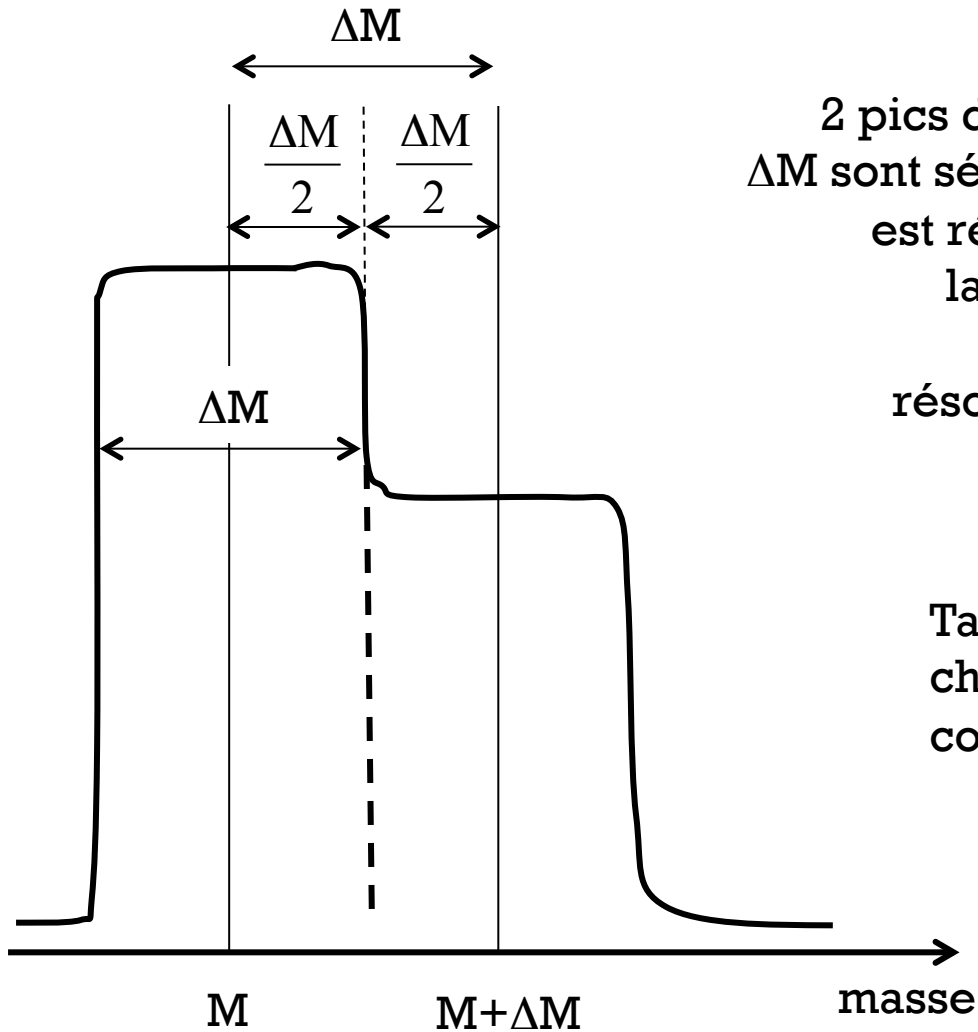


# Variations du rendement du C et de $\alpha_{inst}$ pour $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ dans la matière organique (Sangely et al., 2005)



(graphite, anthracite, kérogène type II, vitrinite, alginite, resinite)

# La résolution de masse (1)



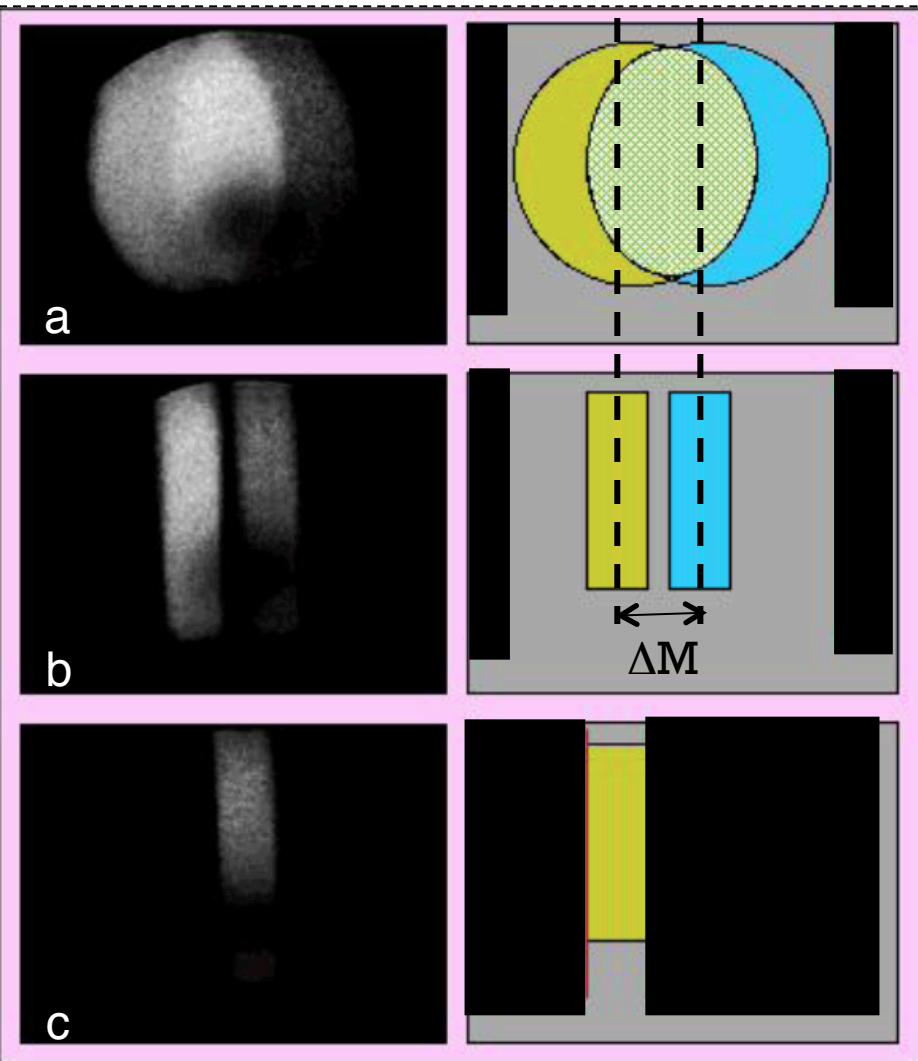
2 pics distants d'une masse  $\Delta M$  sont séparés si le spectromètre est réglé pour que leur largeur soit  $\Delta M$ .

résolution de masse :  
 $M / \Delta M$

Tables de masse pour les éléments chimiques, leurs isotopes et leurs composés (hydrures, oxydes, ...)

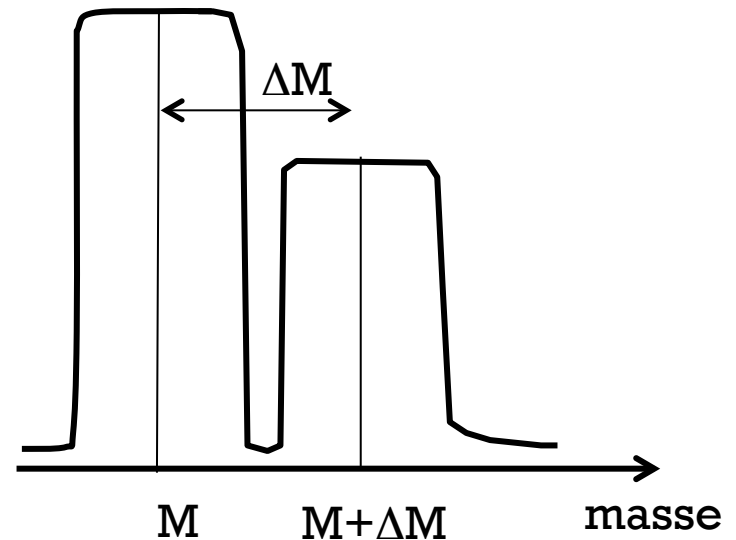
➡ choix des réglages

## La résolution de masse (2)



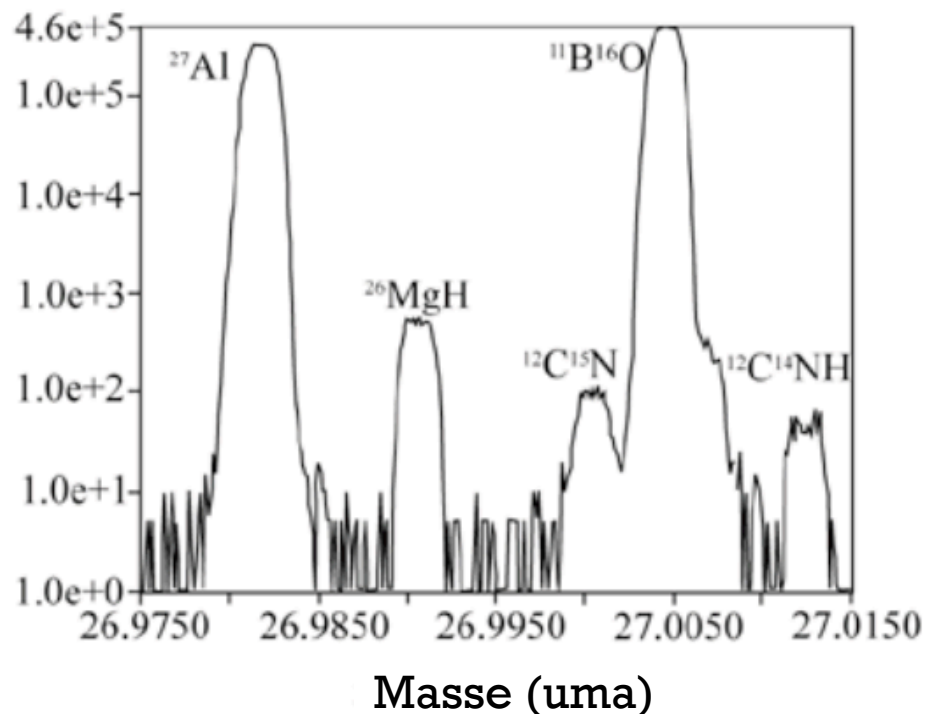
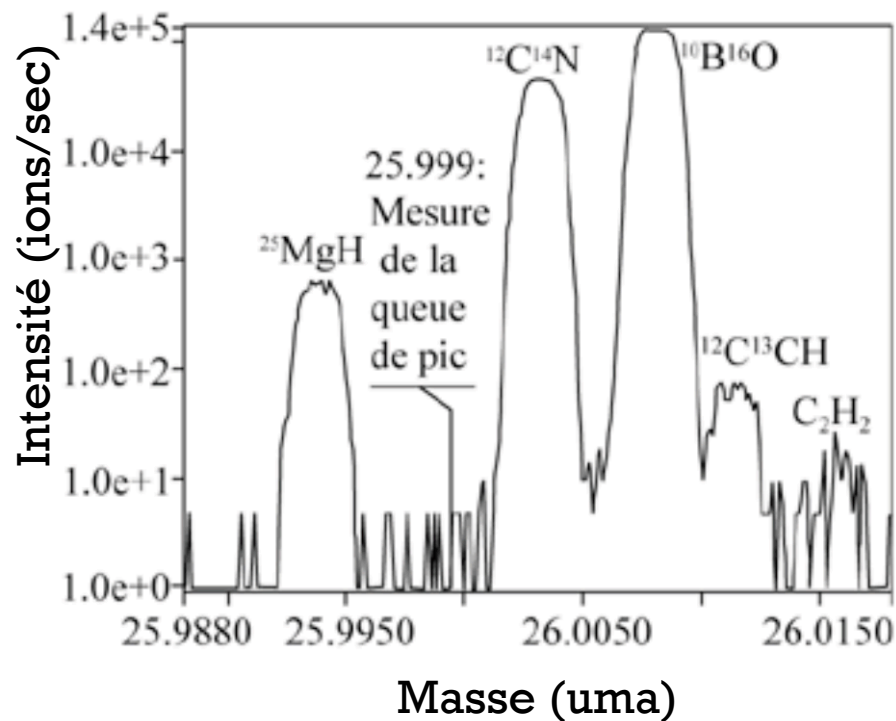
- le réglage de la largeur de la fente d'entrée avant l'aimant détermine la largeur (l) de la raie d'ions : il faut que  $l \leq \Delta M$

- le réglage de la largeur de la fente de sortie après l'aimant détermine la résolution de masse



Images du faisceau d'ions secondaires à la sortie de l'aimant dans le plan des fentes de sortie : (a) avec les fentes d'entrée ouvertes et deux faisceaux de masses proches superposés, (b) fentes d'entrée fermées, (c) fentes de sortie fermées

# Exemple d'interférences à $M/\Delta M=7000$ pour la mesure de la composition isotopique de l'azote avec les ions CN



Par exemple à la masse 26 : Masse  $^{12}\text{C}^{14}\text{N}$  = 26,00307  $\updownarrow M/\Delta M=7142$   
 Masse  $^{13}\text{C}_2$  = 26,00671  $\updownarrow M/\Delta M=5439$   
 Masse  $^{10}\text{B}^{16}\text{O}$  = 26,00785