

Table des matières

I	Introduction aux interactions des électrons et des photons avec la matière : principe de la microanalyse X	20
I.1	Interaction d'une particule élémentaire avec une cible	20
I.2	Interactions des électrons avec une cible	22
I.2.1	Interactions élastiques	22
I.2.1.1	Description classique	22
I.2.1.2	Description quantique	22
I.2.1.3	Rétrodiffusion des électrons	24
I.2.2	Interactions inélastiques	25
I.2.2.1	Processus d'émissions radiatives et non radiatives	27
I.2.2.2	Sections efficaces d'ionisation	34
I.2.2.3	Sections efficaces de production du <i>Bremsstrahlung</i>	39
I.2.2.4	Parcours des électrons et ralentissement au sein de la matière	40
I.3	Interactions des photons avec une cible	43
I.3.1	Interaction élastique : diffusion cohérente (Rayleigh)	43
I.3.2	Interaction inélastique : diffusion incohérente (Compton)	44
I.3.3	Effet photoélectrique	45
I.3.4	Création de paires électrons-positrons	46
I.3.5	Absorption des photons au sein de la matière	46
I.4	Principe de la microanalyse X : génération, émergence et détection des rayons X	48
I.4.1	Génération et émission des rayons X par impact électronique	48
I.4.2	Détection des rayons X	53
I.4.2.1	Principe de détection EDS	53
I.4.2.2	Rendement/efficacité et résolution d'un détecteur EDS	54
I.4.3	Microanalyse X quantitative	58
II	Microanalyse X quantitative des poudres	62

II.1	Les effets géométriques	62
II.1.1	Influence des effets géométriques sur la trajectoire des électrons	62
II.1.1.1	Effet de surface	62
II.1.1.2	Effet de masse : transmission des électrons	63
II.1.2	Influence des effets géométriques sur la génération et l'émission des rayons X	64
II.1.2.1	Effet géométrique sur l'absorption des photons	64
II.1.2.2	Effet de surface	65
II.1.2.3	Effet de masse et influence du substrat	68
II.2	Méthodes de correction des effets géométriques et leur application à l'analyse quantitative des poudres	71
II.2.1	Méthode Pic/Fond (<i>P/B</i>)	71
II.2.1.1	Vérification de la méthode <i>P/B</i> pour la correction des effets de rugosité	73
II.2.1.2	Vérification de la méthode <i>P/B</i> pour la correction des effets de masse	75
II.2.2	Méthode de simulation Monte Carlo	77
II.2.2.1	Calcul des intensités par simulation Monte Carlo	78
II.2.2.2	Correction des effets géométriques par simulation Monte Carlo	81
II.2.3	Procédures d'analyses quantitatives sans standard	82
II.2.3.1	Procédures sans standard à base de la méthode <i>P/B</i>	82
II.2.3.2	Procédures sans standard à base de Monte Carlo	85
II.2.4	Conclusion du chapitre II	87
III	Développement d'une procédure sans standard optimale pour l'analyse quantitative des poudres	88
III.1	Application de la méthode <i>P/B</i>	88
III.1.1	Correction des effets de substrat	88
III.1.2	Correction des effets de masse	94
III.2	Application de la méthode Monte Carlo	96
III.3	Couplage de la simulation Monte Carlo et de la méthode <i>P/B</i>	103
III.4	Conclusion du chapitre III	108

IV	Détermination de la composition chimique des particules uranifères de formes géométriques complexes	111
IV.1	Validation de la procédure d'analyse quantitative sans standard	111
IV.2	Application de la procédure quantitative sans standard aux particules d'uranium (couplage au micro-Raman)	112
IV.2.1	Matériau 1 : particules d'octaoxyde de triuranium (U_3O_8)	113
IV.2.1.1	Résultats de la procédure d'analyse quantitative sans standard	113
IV.2.1.2	Résultats de la spectrométrie micro-Raman	115
IV.2.2	Matériau 2 : particules de tétrafluorure d'uranium (UF_4)	116
IV.2.2.1	Résultats de la procédure d'analyse quantitative sans standard	116
IV.2.2.2	Résultats de la spectroscopie micro-Raman	119
IV.2.3	Matériau 3 : particules de dioxyde d'uranium (UO_2)	120
IV.2.3.1	Résultats de la procédure d'analyse quantitative sans standard	120
IV.2.3.2	Résultats de la spectrométrie micro-Raman	122
IV.3	Méthodologie d'analyse quantitative automatique des poudres	124
IV.4	Conclusion du chapitre IV	128
V	Conclusion générale	130

Liste des figures

Figure I-1. Processus d'interaction d'un flux de particules dans un élément de volume contenant N cibles.	20
Figure I-2. Diffusion d'une particule élémentaire par une cible dans un angle solide $d\Omega$.	21
Figure I-3. Structure électronique d'un atome d'argon contenant 18 électrons. Les sphères grises et rouges représentent le noyau et les électrons respectivement.	28
Figure I-4. Emission d'un photon caractéristique.	30
Figure I-5. Transitions électroniques et émissions radiatives selon la notation de Siegbahn.	32
Figure I-6. Processus d'émission Auger.	33
Figure I-7. Processus d'émission Coster-Kronig.	33
Figure I-8. Processus d'émission satellite.	34
Figure I-9. Comparaison entre les sections efficaces d'ionisations mesurées et obtenues par les modèles théoriques. Figure tirée de la référence [36].	37
Figure I-10. Comparaison entre les sections efficaces de production des rayons X mesurées et issues des modèles théoriques. Figure tirée de la référence [43].	38
Figure I-11. Parcours d'un électron entre deux points dans un échantillon.	41
Figure I-12. Energie des électrons en fonction de la distance parcourue au sein d'un échantillon d'aluminium.	42
Figure I-13. Diffusion Rayleigh.	44
Figure I-14. Diffusion Compton.	45
Figure I-15. Sections efficaces de l'effet photoélectrique en fonction de l'énergie des photons $E\nu$. Figure tirée de la référence [4].	46
Figure I-16. Coefficient d'atténuation massique en fonction de l'énergie des photons.	47
Figure I-17. Schéma illustrant la profondeur de pénétration maximale des électrons YP et celle de génération YG et d'émission YE des rayons X.	50

Figure I-18. Comparaison des profondeurs de génération des rayons X calculées par différents modèles en fonction de l'énergie des électrons incidents.	51
Figure I-19. Principe de détection d'un photon par un semi-conducteur.	53
Figure I-20. Composantes d'un détecteur Si(Li).	55
Figure I-21. Largeur à mi-hauteur des raies K d'oxygène et de magnésium.	56
Figure II-1. Comparaison des trajectoires électroniques dans un échantillon rugueux et dans un échantillon MPP. Les flèches et les lignes brisées représentent les électrons à l'extérieur (incidents et rétrodiffusés) et à l'intérieur de l'échantillon, respectivement.	62
Figure II-2. Volume d'interaction des électrons en fonction de l'angle d'incidence du faisceau électronique. Figure tirée de la référence [3].	63
Figure II-3. Transmission des électrons à travers une particule sphérique.	64
Figure II-4. Variation de l'absorption des photons en fonction de la géométrie de l'échantillon.	65
Figure II-5. Influence de la rugosité sur l'émission des rayons X.	65
Figure II-6. Comparaison entre les spectres X des échantillons de cobalt poli (spectre noir) et rugueux (spectre bleu). Le carré rouge indique la zone d'analyse de la surface rugueuse.	66
Figure II-7. Effets de rugosité sur l'intensité de la raie Co $L\alpha$ en fonction de la taille du faisceau électronique.	67
Figure II-8. Influence des effets d'incidence du faisceau d'électrons sur les intensités X caractéristiques d'une particule de verre K411.	68
Figure II-9. Spectres de rayons X de deux particules sphériques de verre K411 de diamètres différents (6 μm et 0,8 μm).	69
Figure II-10. a) Transmission des électrons à travers la particule et émission X du substrat sur lequel la particule est déposée. b) Influence du substrat sur l'intensité du fond continu mesuré de la particule.	70
Figure II-11. Fonds continus mesurés de deux microparticule sphérique de verre K411 de même taille (2,4 μm de diamètre) déposée sur un substrat de W et de B4C.	71
Figure II-12. Images MEB des échantillons rugueux de Co, Ti et UO ₂ .	74

- Figure II-13. Changement de la forme de rugosité en fonction de la zone d'analyse pour un échantillon de Ti. 74
- Figure II-14. Rapports P/B normalisés d'une particule de verre K411 de diamètre 2 μm en fonction de l'énergie initiale des électrons. La particule est déposée sur un substrat d'aluminium. 75
- Figure II-15. Sections efficaces de production du rayonnement caractéristique et du Bremsstrahlung pour l'Al en fonction de la pénétration des électrons. Figure adaptée de la référence [6]. 77
- Figure II-16. Etapes de correction des effets géométriques par simulation Monte Carlo pour le cas d'une particule sphérique. 78
- Figure II-17. Exemple simplifié du principe de division selon l'approche $\phi\rho z$. 79
- Figure II-18. Processus de détection dans PENEPM (package de PENELOPE). Le détecteur est défini par un angle de détection (angle θ d'émergence des rayons), une forme et une surface. La forme et la surface du détecteur sont définies par des angles polaires $\theta_{1,2}$ et $\varphi_{1,2}$. Figure adaptée de la référence [82]. 81
- Figure II-19. Principe de maillage de formes usuelles pour la construction géométrique. 82
- Figure III-1. Valeurs de C obtenues à partir des équations (III-8) et (III-10) en fonction du diamètre de la particule K411. 92
- Figure III-2. Evaluation du modèle de correction des effets de substrat sur une particule sphérique de verre K411 dont le diamètre est égal à 2,4 μm . Les résultats de calcul sont montrés pour trois natures de substrats a) Al, b) Ni, c) W et comparés aux mesures expérimentales. La comparaison est effectuée en représentant les rapports $B_{xtotal}(B4C)/B_{xtotal}(Al, Ni, W)$ calculés et mesurés pour chaque éléments composant la particule. 93
- Figure III-3. Spectres des rayons X d'une particule de verre K411 de 2,4 μm de diamètre déposée sur deux substrats de Ni et B4C. L'énergie des électrons incidents est $E_0=20\text{ keV}$. 96
- Figure III-4. Configuration des détecteurs utilisés dans la simulation. La forme et la surface de chaque détecteur sont définies à partir des angles polaires $\theta_{1,2}$ et $\varphi_{1,2}$ $\Delta\theta = \theta_2 - \theta_1$, $\Delta\varphi = \varphi_2 - \varphi_1$ comme montré dans la figure (II-18). 98
- Figure III-5. Intensités caractéristiques des raies a) O $K\alpha$ et b) U $M\alpha$ ainsi que les intensités du Bremsstrahlung c) et d) à l'énergie des deux raies,

respectivement. Les intensités ont été obtenues en simulant ~107 trajectoires électroniques. 98

Figure III-6. Comparaison entre les spectres mesurés et simulés de a) MgO et b) Al₂O₃. L'énergie des électrons incident est E₀=10 keV. 100

Figure III-7. Construction géométrique d'une particule sphérique de verre K411 de 8 μm de diamètre déposée sur un substrat d'aluminium. Comparaison entre les spectres simulés et mesurés de l'ensemble émis par la particule et le substrat. L'énergie des électrons incidents est E₀=10 keV. 101

Figure III-8. Comparaison entre les spectres mesurés et simulés d'une particule sphérique de verre K411 déposée sur un substrat de a) B₄C et de b) Ni. L'énergie des électrons incidents est E₀=20 keV. 102

Figure III-9. Influence des effets d'incidence sur les intensités caractéristiques simulées d'une particule de verre K411. Le détecteur utilisé dans la simulation est hémisphérique. La particule étudiée a un diamètre égal à 8,4 μm. 103

Figure III-10. Comparaison des profondeurs de génération des rayons X en fonction du nombre atomique pour les raies a) O K_α b) U M_α et c) Fe K_α. L'énergie initiale des électrons E₀ est égale à 20 keV. 105

Figure III-11. Ajustement des profondeurs de génération des rayons X $\rho YGK - O$ en fonction du nombre atomique pour les raies a) O K_α et b) Fe K_α. L'ajustement est effectué en utilisant la fonction $FZ (E_{01,68} - E_{1,68})$ avec FZ déterminée à partir de l'équation (III-18). L'énergie initiale des électrons E₀ est égale à 20 keV. 106

Figure III-12. Trois particules sphériques de verre K411. 106

Figure IV-1. Spectres X de deux particules sphériques de verre K411 de diamètre égale à 0,6 μm (spectre noir) et 0,8 μm (spectre rouge). 111

Figure IV-2. Schéma de principe du couplage spectromètre micro Raman – microscope électronique à balayage 113

Figure IV-3. Image MEB de trois particules uranifères du matériau 1. La zone d'impact du faisceau électronique est représentée par le cercle rouge. 114

Figure IV-4. Spectres X correspondant aux particules uranifères du matériau 1 présentées dans la figure (IV-3). 114

Figure IV-5. Exemple d'images électroniques de particules du matériau 1 analysées par spectrométrie micro Raman. 116

- Figure IV-6. Spectre Raman obtenu de façon reproductible pour 10 particules du matériau 1. L'analyse est effectuée avec un laser de longueur d'onde 514 nm. 116
- Figure IV-7. Images MEB de quatre particules uranifères du matériau 2. Le point d'impact du faisceau est représenté par le cercle rouge. 117
- Figure IV-8. Spectres X des particules du matériau 2 mesurés avec un faisceau électronique focalisé d'énergie $E_0=20$ keV. 117
- Figure IV-9. Spectres Raman obtenus en analysant les particules du matériau 2. L'analyse est effectuée avec un laser de longueur d'onde 514 nm. 119
- Figure IV-10. Exemple d'images électroniques de particules du matériau 2 analysées par spectrométrie micro Raman couplée à un MEB (FEI XL-30). 120
- Figure IV-11. a) Image MEB de deux particules uranifères du matériau 3. b) Spectres X des particules du matériau 3 acquis avec un faisceau électronique d'énergie $E_0=20$ keV. La zone d'impact du faisceau est représentée par le cercle rouge. 121
- Figure IV-12. Spectres Raman obtenus pour les particules du matériau 3. L'analyse est effectuée en utilisant les deux lasers $\lambda=514$ nm (spectre bleu) et $\lambda=785$ nm (spectre rouge). 123
- Figure IV-13. Exemple de procédure d'identification de particules via le logiciel INCA Feature® appliquée à des microparticules sphériques de verre K411. 124
- Figure IV-14. Particules du matériau 1 identifiées par le logiciel INCA Feature® grâce à la différence de contraste en niveau de gris avec le substrat d'aluminium. 125
- Figure IV-15. a) Diamètre équivalent (DCE) et b) la largeur et la longueur de Ferret. 125
- Figure IV-16. Spectre X des particules du matériau 1 présentées dans la figure (IV-14). L'énergie des électrons E_0 a été fixée à 15 keV. 126
- Figure IV-17. Etapes de sélection de la surface d'analyse dans le logiciel INCA Feature®. 127
- Figure IV-18. Etapes de la méthodologie permettant l'analyse quantitative d'une population de particules. 128

Liste des Tableaux

- Tableau II-1. Comparaison des valeurs moyennes des intensités (P) et des rapports P/B pour les échantillons rugueux et les échantillons MPP. 74
- Tableau III-1. Comparaison entre les rapports normalisés de la petite particule $\tau = P/B_{particule}$ $P/B_{(particule\ massive)}$ et ceux corrigés τ_{corr} . τ_{corr} correspond au rapport P/B_{corr} normalisé. 95
- Tableau III-2. Comparaison entre les diamètres des particules de la figure (III.12) et leur épaisseur apparente $sapp$ déterminée à partir de l'équation (III-17). La mesure des $sapp$ est effectuée pour une incidence normale du faisceau électronique. 106
- Tableau IV-1. Concentrations Cc calculées à partir de l'équation (III-21) et leurs incertitudes correspondantes. L'analyse est effectuée sur deux particules sphériques de verre K411 de diamètre égale à 0,6 μm et 0,8 μm . La composition des particules est certifiées par le NIST comme suit : Cn%(O)=42,9 \pm 1,2, Cn%(Mg)=9,2 \pm 1,4, Cn%(Si)=25,6 \pm 1,7, Cn%(Ca)=11,2 \pm 2,3 et Cn%(Fe)=11,2 \pm 2,3. $Dev\ \% = Cc - Cn / Cn \times 100$ représente l'écart relatif entre Cc et Cn. 112
- Tableau IV-2. Epaisseurs apparentes $sapp$ des particules du matériau 1 déterminées à partir de l'équation (III-17). 114
- Tableau IV-3. Concentrations moyennes Cc des trois particules du matériau 1, calculées à partir de l'équation (III-21). Les incertitudes correspondent aux écart-types calculés en effectuant 4 à 5 mesures sur chaque particule. 115
- Tableau IV-4. Epaisseurs apparentes $sapp$ des particules du matériau 2 déterminées à partir de l'équation (III-17). 118
- Tableau IV-5. Concentrations moyennes Cc des particules du matériau 2, calculées à partir de l'équation (III-21). Les incertitudes correspondent aux écart-types et sont calculées en effectuant 4 à 5 mesures sur chaque particule. 118
- Tableau IV-6. Concentrations moyennes Cc des particules « Part 4 et 5 » calculées à partir de l'équation (III-21). 119
- Tableau IV-7. Epaisseurs apparentes $sapp$ des particules du matériau 3 déterminées à partir de l'équation (III-17). 121
- Tableau IV-8. Concentrations moyennes Cc des particules du matériau 3 calculées à partir de l'équation (III-21). 122

Tableau IV-9. Paramètres morphologiques obtenus pour les cinq particules présentées dans la figure (IV-14)

126

Introduction

La caractérisation des poudres suscite de l'intérêt dans plusieurs domaines, allant de l'étude des substances thérapeutiques jusqu'à l'évaluation des procédés de synthèse des matériaux de construction, de catalyse ou encore des composés organiques et organométalliques issus de produits pétroliers. Etant un état divisé de la matière solide, la poudre est composée de particules de petite taille généralement inférieure à la centaine de micromètres. Selon les propriétés recherchées, des analyses granulométrique et physico-chimique de ces particules peuvent être mises en œuvre afin de décrire le comportement des matériaux poudreux. L'investigation des propriétés des poudres s'inscrit également dans certains enjeux environnementaux et constitue un réel outil dans la lutte contre les phénomènes de pollution de l'air et de changement climatique, causés notamment par la présence d'aérosols et de microparticules de suie dans l'atmosphère.

La thématique des poudres s'inscrit tout particulièrement dans les secteurs d'activité de l'industrie nucléaire. En France, depuis les années 70', la production d'électricité provient majoritairement de l'énergie nucléaire et s'élève à un taux d'environ 68% en 1980, 74,5% en 2003 et 78% en 2018. Tout au long du cycle du combustible nucléaire, les poudres nucléaires passent par différentes étapes de traitements chimiques et thermiques (dissolution, purification, précipitation, calcination, hydrofluoration...) avant que le combustible soit fabriqué et utilisé dans les réacteurs. Une caractérisation élémentaire et granulométrique de ces poudres s'impose donc pour la validation et l'optimisation des différents procédés mis en jeu dans chaque étape du cycle.

Parmi les techniques les plus utilisées pour la caractérisation élémentaire, on peut citer la microanalyse X par sonde électronique ou Electron Probe MicroAnalysis (EPMA) en anglais. En microanalyse X, la caractérisation élémentaire est réalisée via l'impact d'un faisceau d'électrons sur un échantillon induisant une émission des rayons X. La détection des rayons X s'effectue ensuite en fonction de leur distribution soit énergétique (energy dispersive spectrometry, EDS) soit en longueur d'ondes et fournit des informations sur la composition chimique de l'échantillon analysé. Le volume d'interaction électron-matière au sein de l'échantillon est de l'ordre de quelques μm^3 , rendant possible la caractérisation élémentaire des particules de taille micrométrique telles que celles composant les poudres utilisées dans la fabrication du combustible nucléaire. D'autre part, la résolution spatiale d'un microscope électronique à balayage (MEB) est de quelques nanomètres, ce qui permet, en couplant la

microanalyse X avec l'analyse image en MEB, de tirer des informations sur la nature chimique et la géométrie des microparticules.

L'utilité de la microanalyse X réside dans la possibilité de mener une analyse qualitative, quantitative et non destructive. Cependant, l'analyse quantitative nécessite l'utilisation de standards/étalons massifs, plans et polis (MPP) et présente des limitations lors de l'analyse quantitative des microparticules. En effet, l'intensité des rayons X émise par un échantillon est fortement modifiée par des effets de taille, d'absorption et de fluorescence qui dépendent de la géométrie de ce dernier. Il en résulte une différence significative en termes de l'intensité mesurée entre un échantillon MPP et une microparticule, ce qui peut générer de multiples erreurs quand l'analyse quantitative des microparticules est effectuée à base de standards massifs. Cette différence d'intensité devient de plus en plus importante dans le cas d'une mesure à une incidence du faisceau électronique différente de la normale ou si la particule présente une rugosité de surface.

Les procédures de l'analyse quantitative sans standard [1] peuvent être utilisées afin de pallier ce problème. Le concept est basé sur le calcul d'intensités virtuelles servant comme standards de quantification en tenant compte des paramètres de structure de l'échantillon. Le calcul des intensités peut être effectué en utilisant la simulation Monte Carlo (MC) où on décrit, de façon stochastique, les interactions des électrons et des photons au sein de la matière. De nombreux travaux ont montré que la simulation MC est adaptée aux analyses des échantillons non massifs tels que les films minces [2] et les microparticules [3]. Afin de pouvoir effectuer un calcul rigoureux des intensités, la simulation MC nécessite une description adéquate de la morphologie de l'échantillon. Nombreux codes MC, tels que « PENELOPE » [4] ou « NISTMonte-DTSA-II » [3], sont dotés des packages de géométrie où la structure de la particule peut être implémentée. Cependant, dans certains cas, la particule peut présenter une forme indéfinie avec une texture non homogène ce qui rend la description de sa morphologie compliquée. Cela nécessite donc d'identifier les principaux paramètres morphologiques ayant un impact sur la génération des rayons X au sein de la particule et de faire appel à des modèles de corrections.

Ce travail de thèse a pour objectif de mettre en œuvre une procédure quantitative sans standard adaptée pour le cas des poudres en couplant la microanalyse X EDS et la simulation MC. La simulation MC par le code « PENELOPE » servira dans le calcul des intensités théoriques en essayant tout à la fois d'apporter des corrections aux effets liés à l'absorption, à l'angle d'incidence des électrons ainsi qu'à l'influence de la forme et la taille de la particule sur la

génération des rayons X. Les travaux réalisés au cours de cette thèse peuvent être résumés dans quatre chapitres selon l'ordre suivi dans ce manuscrit.

Le premier chapitre est dédié à la description des différentes interactions électron-matière et photons-matière, sur lesquelles se base la caractérisation par microanalyse X. Une introduction du principe de la microanalyse X quantitative sera donnée. Afin de mieux comprendre les différents phénomènes qui se manifestent lors de la microanalyse X des poudres, nous décrivons dans le deuxième chapitre les effets liés à la géométrie de l'échantillon pouvant influencer le parcours des électrons, d'une part et l'émission des rayons X d'autre part. Cela permet de comprendre le manque d'adaptabilité des analyses à base de standard pour l'analyse quantitative des microparticules. Ensuite, nous faisons un état de l'art des méthodes de correction des effets géométriques déjà existantes et leur application aux procédures quantitatives. Les limitations des méthodes de correction seront discutées également.

Dans le troisième chapitre, nous présentons les différents modèles développés dans ce travail pour la correction des effets géométriques lors de l'analyse des microparticules. Pour des particules de formes usuelles (sphérique, cylindrique, cubique...) les effets géométriques peuvent être pris en compte dans le calcul des intensités en effectuant la simulation dans une géométrie similaire à celle de la particule analysée. Les paramètres morphologiques sont préalablement obtenus par observation et analyse d'image en MEB et sont ensuite utilisés dans la simulation. Dans ce travail, la construction de la morphologie est faite en utilisant le package de géométrie PENGEOM [4] du code PENELOPE. En revanche, il est extrêmement compliqué de construire la morphologie pour des particules ayant une géométrie indéfinie comme celles issues du cycle du combustible. Dans la plupart des cas, ces particules présentent en plus une surface irrégulière et rugueuse qui est également difficile à décrire. Par conséquent, un modèle a été développé se basant sur la méthode Pic/Fond (P/B) afin de corriger les effets de rugosité [5]. P/B désigne le rapport d'intensité entre le pic associé à la raie caractéristique d'un élément et le fond continu sous le pic. Ce rapport est considéré comme indépendant des chemins d'absorption des photons, de l'angle d'incidence des électrons et des pertes liées à l'état de surface. De nombreuses études ont montré que les modèles basés sur le rapport P/B permettent d'apporter les corrections nécessaires à l'analyse quantitative des microparticules [6,7]. Néanmoins, les rapports P/B varient significativement en fonction de la profondeur de génération des rayons X dans l'échantillon [6,8], ce qui nécessite soit une correction de la variation de l'intensité des rayons X en fonction de la profondeur, soit l'utilisation d'un standard de quantification ayant la même épaisseur que la particule analysée. A cet égard, un modèle simplifié a été développé permettant de déterminer une épaisseur apparente pour le cas des

particules avec des géométries indéfinies. Cette épaisseur est calculée à partir de l'intensité des rayons X émise par le substrat sur lequel la particule est déposée et est égale à la distance parcourue par les électrons au sein de la particule avant d'atteindre le substrat. Une description de la procédure quantitative sans standard adoptée dans ce travail est donnée par la suite.

Le dernier chapitre est consacré à la discussion des différents résultats obtenus. En premier lieu, une étude a été menée sur des particules sphériques de verre K411 standardisées par le NIST (National Institute of Standards and Technology) et des microparticules sphériques d'un UO_2 stœchiométrique élaborés par le laboratoire LIMN/ICSM du CEA (Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives) situé à Marcoule. Cette étude a permis, non seulement de vérifier la fiabilité de la simulation dans la correction des effets liés à la géométrie mais aussi de valider la procédure quantitative sans standard. En ce qui concerne les particules de géométries indéfinies, l'analyse quantitative sans standard a été effectuée selon trois étapes :

- i) Détermination de l'épaisseur apparente de la microparticule.
- ii) Calcul des intensités en effectuant la simulation dans un étalon/standard virtuel ayant une épaisseur égale à l'épaisseur apparente de la particule.
- iii) Analyse quantitative de la microparticule en comparant les rapports P/B mesurés et ceux calculés par simulation.

L'étude a été menée sur des poudres d'uranium issues du cycle du combustible (UO_2 , U_3O_8 et UF_4) ayant une géométrie indéfinie. Le travail présenté dans cette partie a été élaboré en partenariat avec la DAM (Direction des Applications Militaires) au CEA de Bruyères-le-Châtel, où des analyses en spectroscopie micro-Raman ont été réalisées. Ils ont permis de compléter et valider les résultats de l'analyse quantitative par la procédure sans standard. Cela montre, en complément d'autres études [9,10], que le couplage entre le micro-Raman et la microanalyse X est un outil puissant pour la caractérisation élémentaire des microparticules uranifères.

Chapitre I

Lors de l'impact d'un faisceau d'électrons à la surface d'un échantillon, il se produit de nombreuses interactions entre les électrons et les atomes cibles qui conduisent, entre autres, à l'émission de rayons X. On parle de l'émission X caractéristique quand les photons X sont générés par l'ionisation des atomes cibles (suite à l'éjection d'un de leurs électrons de cœur) et la désexcitation de ces derniers. La désexcitation de l'atome est régie par des lois probabilistes de relaxation atomique et dépend des transitions électroniques autorisées. Le processus d'émission X caractéristique implique des transitions électroniques dans les niveaux de cœur de l'atome. Les niveaux de cœur ont des énergies de liaison uniques pour chaque atome et l'énergie des rayons X caractéristiques dépend de la nature chimique de l'échantillon.

La détection des rayons X, en fonction de leur distribution soit énergétique soit en longueur d'onde, est à la base de l'analyse élémentaire en **microanalyse X**. L'identification des éléments par cette technique est effectuée à partir des énergies (ou longueurs d'onde) de leurs raies caractéristiques. Le fond continu constitué majoritairement du rayonnement de freinage ou *Bremsstrahlung* contribue au spectre émis par la cible. Ce rayonnement provient du ralentissement des électrons incidents par le champ coulombien du noyau de l'atome cible et son intensité dépend de l'énergie des électrons incidents et du nombre atomique moyen de l'échantillon. Le rayonnement de freinage peut également donner des informations supplémentaires sur la composition élémentaire de la cible. Les électrons incidents utilisés en microanalyse X ont une énergie variant entre quelques keV et plusieurs dizaines de keV; les photons X détectés ont une énergie comprise entre quelques centaines d'eV et quelques keV.

Nous nous focalisons dans ce chapitre sur les différentes interactions électron-matière et photon-matière qui se manifestent lors d'une expérience en microanalyse X. Cela permet de définir les interactions responsables de l'émission des rayons X. Nous présentons par la suite les grandeurs macroscopiques liées à la génération des rayons X dans une cible et à leur émergence. La microanalyse élémentaire se basant sur la détection de ce rayonnement, une partie du manuscrit sera dédiée à la description de la mesure expérimentale. Dans ce travail, les mesures des rayons X ont été effectuées en utilisant un spectromètre à sélection d'énergie (Energy Dispersive Spectrometry : EDS). Seul le processus de détection des rayons X par spectrométrie EDS sera abordé.

I Introduction aux interactions des électrons et des photons avec la matière : principe de la microanalyse X

I.1 Interaction d'une particule élémentaire avec une cible

Pour décrire le mécanisme d'interaction d'une particule élémentaire (électron ou photon), il est important d'adopter une description en termes de probabilité d'interaction. En effet, la probabilité d'interaction d'une particule avec une cible peut être caractérisée par la section efficace σ . La section efficace a une dimension de surface exprimée en m^2 ou en barn (10^{-24}cm^2) et caractérise en quelque sorte l'aire qui entoure la cible. L'interaction entre la particule et la cible a lieu quand la particule est située à l'intérieur de cette aire.

De façon simplifiée, on suppose un flux de particules élémentaires J traversant un échantillon d'épaisseur ds qui contient des cibles sphériques de rayon r et de concentration volumique N (figure I-1). La section efficace σ peut être considérée, dans ce cas, comme étant la surface en coupe d'une cible sphérique égale à πr^2 . La probabilité d'interaction entre la particule et la cible par unité de longueur peut être exprimée par :

$$\frac{dJ}{J ds} = N\sigma = N\pi r^2 \quad (\text{I} - 1)$$

avec dJ le nombre de particules ayant subi une interaction par unité de temps et par unité de surface de l'échantillon.

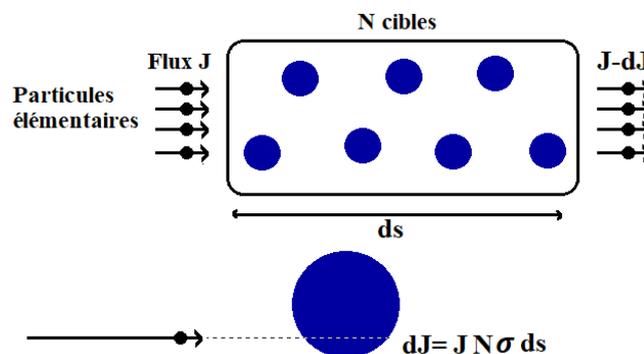


Figure I-1. Processus d'interaction d'un flux de particules dans un élément de volume contenant N cibles.

On peut ensuite définir le libre parcours moyen λ d'une particule élémentaire qui est la distance moyenne parcourue par la particule entre deux interactions :

$$\lambda = \frac{1}{N\sigma} \quad (\text{I} - 2)$$

Plus concrètement, lorsqu'une particule entre en interaction avec une cible, elle sera diffusée, ce qui induit une modification de sa trajectoire et de son énergie. La diffusion est un phénomène

anisotrope et son intensité dépend de l'angle de diffusion que fait la particule avec la cible. Pour le cas des cibles immobiles, les sections efficaces dépendent fortement de la nature des particules incidentes, de leur énergie, de la nature de la cible et de l'angle de diffusion.

Dans une expérience de diffusion, le détecteur ne collecte qu'une partie des particules diffusées dans un angle solide $d\Omega$ défini par les angles polaires θ et φ comme $d^2\Omega = \sin(\theta) d\theta d\varphi$ (figure I-2). Il faut donc tenir compte de l'anisotropie de la diffusion lors de la détection des particules. Par conséquent, on introduit la notion de section efficace différentielle $\sigma(\theta, \varphi)$ qui caractérise la probabilité qu'une particule soit diffusée par une cible dans un angle solide $d\Omega$:

$$\sigma(\theta, \varphi) = \frac{d\sigma}{d\Omega} \quad (I - 3)$$

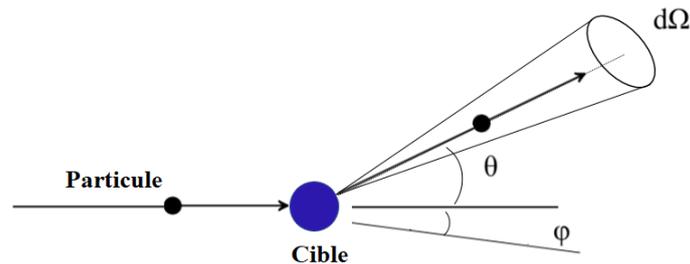


Figure I-2. Diffusion d'une particule élémentaire par une cible dans un angle solide $d\Omega$.

La probabilité $d\Gamma$ d'observer la particule dans l'angle solide $d\Omega$ est définie par :

$$d\Gamma = \frac{d\sigma}{\sigma d\Omega} d\Omega \quad (I - 4)$$

avec σ la section efficace totale obtenue en intégrant la section différentielle dans toutes les directions de l'espace :

$$\sigma = \int \sigma(\theta, \varphi) d\Omega \quad (I - 5)$$

Dans le cas où la diffusion est accompagnée d'une perte d'énergie W , on se situe dans le cadre des interactions inélastiques et la section efficace différentielle dépendra en plus de cette perte. On peut exprimer la section efficace différentielle de second degré pour le cas d'une particule ayant subi une perte d'énergie entre W et $W + dW$ par :

$$\sigma(\theta, \varphi, W) = \frac{d^2\sigma}{d\Omega dW} \quad (I - 6)$$

Par analogie à une expérience de diffusion, on peut imaginer un détecteur situé dans une direction (θ, φ) qui couvre un angle solide de détection $d\Omega$ et qui détecte les particules qui ont subi une perte d'énergie entre W et $W + dW$. Le nombre de particules détectées N_d par unité de temps peut être exprimé par :

$$N_d = J d\Omega dW \frac{d^2\sigma}{d\Omega dW} \quad (\text{I} - 7)$$

On remarque que cette expression est équivalente à l'expression (I-1) dans le cas d'une section efficace totale pour laquelle le nombre de particules dJ concerne les particules qui ont subi des interactions, quels que soient leur angle de diffusion et leur perte d'énergie.

Afin de comprendre les différents phénomènes qui se produisent lors d'une expérience en microanalyse X, nous détaillons les deux types d'interactions élastiques et inélastiques, pour le cas des électrons incidents et des photons ainsi que les sections efficaces caractéristiques de chaque interaction.

I.2 Interactions des électrons avec une cible

I.2.1 Interactions élastiques

I.2.1.1 Description classique

L'interaction élastique entre un électron et un atome cible peut être expliquée dans le cadre de la mécanique classique en utilisant le modèle de collision de sphères dures. Ce modèle suppose une conservation de l'énergie et de l'impulsion totale du système électron-atome. Les atomes ont une masse très grande devant celle des électrons, on considère qu'ils sont immobiles avant la collision. Après la collision, l'électron ne va subir qu'une faible dissipation d'énergie et son énergie initiale reste quasiment constante. Un modèle classique simplifié a été développé par Rutherford permettant de déterminer la section efficace différentielle de l'interaction élastique entre l'électron et l'atome qui est définie par :

$$\sigma(\theta) = \left(\frac{Ze^2}{16\pi\epsilon_0 E} \right)^2 \frac{1}{\sin^4\left(\frac{\theta}{2}\right)} \quad (\text{I} - 8)$$

avec ϵ_0 la permittivité du vide, Ze la charge du noyau de l'atome et E l'énergie cinétique des électrons. On peut remarquer que l'équation (I-8) diverge quand l'angle de diffusion θ tend vers zéro. Cela peut être expliqué par le fait que, lors d'une diffusion à faibles angles, la charge du noyau est écrantée par le cortège électronique de l'atome. Cet écrantage n'est pas considéré dans le modèle classique de Rutherford. Une description quantique de l'interaction entre l'électron et le potentiel électrostatique du noyau écranté sera introduite par la suite.

I.2.1.2 Description quantique

En mécanique quantique, l'interaction élastique est étudiée dans le cadre de la théorie de diffusion. L'aspect ondulatoire des particules nous permet de décrire la diffusion élastique comme une diffusion d'une onde par un potentiel. La diffusion élastique d'un électron par

l'atome est donc étudiée en représentant l'électron par sa fonction d'onde $\Psi(\vec{x})$ (avec \vec{x} le vecteur position) qui sera modifiée par le potentiel $V(\vec{x})$ lié à la présence de l'atome. L'état quantique de l'atome avant et après la collision élastique reste inchangé et le potentiel $V(\vec{x})$ est invariant au cours du temps. En effectuant le calcul dans l'approximation de Born (voir annexe A) où le potentiel V ne génère qu'une faible perturbation sur la trajectoire libre de l'électron, on peut exprimer la section efficace différentielle élastique par :

$$\sigma(\theta) = \left(\frac{Ze^2}{16\pi\epsilon_0 E} \right)^2 \frac{1}{\left(\sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right) + \frac{\theta_0^2}{2} \right)^2} \quad (\text{I} - 9)$$

où $\theta_0 = \frac{1}{ka}$ avec k le nombre d'onde et $a = a_H Z^{-1/3}$ le rayon atomique (Z est le numéro atomique et a_H le rayon de Bohr). Cette expression est analogue à l'expression (I-8) et permet de corriger la divergence de la section différentielle de Rutherford à faible angle de diffusion.

Méthode des ondes partielles pour les potentiels centraux

Une autre méthode permettant de tenir compte des effets relativistes et ceux de spin lors d'une interaction élastique est l'analyse des ondes partielles ou en anglais PWA (Partial-Wave Analysis). Cette méthode fournit un calcul beaucoup plus précis de la section efficace différentielle en résolvant l'équation de Schrödinger relativiste (équation de Dirac) d'un électron dans le champ d'un atome cible. Dans le cas d'un potentiel central, la théorie des harmoniques sphériques donne la possibilité de décomposer la fonction d'onde, solution de l'équation de Dirac, en deux parties : radiale et angulaire. En considérant que le spin de l'électron est non polarisable, l'état de l'électron après la diffusion élastique peut être décrit en fonction de sa déflexion angulaire. La section efficace différentielle est définie par [11,12]:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f(\theta)|^2 + |g(\theta)|^2 \quad (\text{I} - 10)$$

où $f(\theta)$ et $g(\theta)$ représentent les amplitudes de diffusion :

$$f(\theta) = \frac{1}{2ik} \sum_{l=0}^{\infty} [(l+1)(e^{2i\delta_{l+1}} - 1) + l(e^{2i\delta_{l-1}} - 1)] P_l \cos(\theta)$$

$$g(\theta) = \frac{1}{2ik} \sum_{l=0}^{\infty} [(e^{2i\delta_{l-1}}) - (e^{2i\delta_{l+1}})] P_l^1 \cos(\theta)$$

$$(\text{I} - 11)$$

$f(\theta)$ concerne l'amplitude de diffusion directe, alors que $g(\theta)$ caractérise l'amplitude de diffusion avec inversion de spin. P_l sont les polynômes de Legendre et P_l^{-1} les fonctions de Legendre du premier ordre. $\delta_{l,i}$ représentent les déphasages déterminés à partir du comportement asymptotique de la partie radiale de la fonction d'onde [4]. Cette méthode est appelée également méthode des déphasages [13] du fait qu'on peut décrire la diffusion en fonction des $\delta_{l,i}$ de l'onde sphérique sortante (onde diffusée) par rapport à l'onde sphérique entrante (onde incidente). Ces déphasages sont fonction des valeurs propres l du moment angulaire et sont indexés par i . Les valeurs de i sont déterminées à partir des valeurs du moment angulaire total j : $i = 2(j - l)$ avec $j = l \pm 1/2$ (voir I.2.2.1).

Il est important de noter que la méthode des ondes partielles ne peut s'appliquer rigoureusement que pour des électrons d'énergie inférieure au MeV (cas des électrons accélérés lors d'une expérience en microanalyse X) où la convergence de la série (I-11) est rapide. Pour des énergies supérieures, le calcul des sections efficaces peut être effectué dans l'approximation de Born en apportant des corrections aux effets d'écrantage à hautes énergies par des modèles numériques [12].

I.2.1.3 Rétrodiffusion des électrons

Les déflexions angulaires des électrons dans la matière sont majoritairement dues aux interactions élastiques. D'après Archard [14], la plupart des électrons sont déviés de leur direction initiale d'un angle θ entre 0 et $\pi/2$. Pourtant, il existe une partie non négligeable des électrons qui subissent une déflexion angulaire entre $\pi/2$ et π . Cette déflexion peut être due à de multiples diffusions à faibles angles. Au sein d'un échantillon, certains électrons déviés de leur direction initiale d'un angle supérieur de $\pi/2$ vont ressortir de la surface de l'échantillon. Ces électrons sont appelés **électrons rétrodiffusés** et le taux de rétrodiffusion, rapport entre le nombre d'électrons rétrodiffusés et incidents, dépend fortement du numéro atomique de la cible. La section efficace totale σ^r caractérisant la rétrodiffusion peut être exprimée par :

$$\sigma^r = \int_{\pi/2}^{\pi} \sigma(\theta) d\Omega \quad (\text{I} - 12)$$

On s'intéresse ici à tous les électrons rétrodiffusés quelle que soit la nature de leurs déviations. L'angle de rétrodiffusion a une valeur minimale de $\pi/2$, il suffit donc d'utiliser l'expression de Rutherford (I-8) qui converge dans ce cas. En introduisant l'équation (I-8) dans l'intégrale (I-12) on trouve [15 : chapitre I] :

$$\sigma^r = \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 E} \right)^2 \frac{\pi}{4} \quad (I - 13)$$

On remarque, comme pour les expressions (I-8) et (I-9), une dépendance de la section efficace en $(Z/E)^2$. Cela implique que la probabilité d'occurrence d'une diffusion élastique croît avec le nombre atomique de la cible et diminue avec l'énergie des électrons.

I.2.2 Interactions inélastiques

Les électrons subissent également des interactions inélastiques au sein de la matière, où ils transfèrent une partie (voire la totalité) de leur énergie. Ces interactions conduisent à l'excitation des atomes de la matière ou à leur ionisation. Il existe plusieurs phénomènes selon lesquels un électron interagit inélastiquement, y compris les interactions responsables de l'émission des rayons X qui sont à la base de la caractérisation en microanalyse X. Nous citons ici quelques événements jouant un rôle dans le processus des interactions inélastiques des électrons avec la matière.

Excitation des phonons

Lorsqu'on apporte suffisamment d'énergie à la matière pour générer du son par exemple (en frappant sur une porte ou en pinçant une corde de guitare), on crée des vibrations collectives des atomes de la matière dont la fréquence d'oscillation se situe dans la gamme acoustique. Les modes de vibration dans un solide sont assimilés, par principe de dualité onde-corpuscule, à des quasi-particules appelées phonons. Les phonons ne jouent pas seulement un rôle dans la propagation des ondes acoustiques mais également dans divers phénomènes tels que la conductivité thermique. De façon analogue, en envoyant un faisceau d'électrons sur un matériau solide, les électrons transfèrent de l'énergie aux atomes cibles et entraînent leurs vibrations collectives. Ces vibrations peuvent induire une augmentation de la température du matériau. L'énergie des phonons est généralement de l'ordre du meV.

Excitation des électrons de valence

Les interactions inélastiques entre le faisceau d'électrons incidents et le cortège électronique externe de l'atome, entraînent une excitation des électrons de valence, de façon soit individuelle soit collective.

Excitation individuelle : Les électrons incidents peuvent interagir avec les couches électroniques externes de l'atome et induire une éjection des électrons de valence. Les électrons éjectés appelés électrons secondaires ont généralement une énergie d'une dizaine d'eV [15 :

chapitre I] et leur détection permet de fournir des informations en imagerie MEB sur la topographie de la surface du matériau analysé.

Excitation collective : Les électrons de valence sont les moins liés à l'atome et peuvent se comporter comme un gaz libre d'électrons dans un métal. Comme pour le cas des phonons, l'excitation collective résulte du fait que les électrons incidents transfèrent de l'énergie au gaz d'électrons libres et cela induit une vibration collective des électrons de valence. On assimile ce mode de vibration à une quasi-particule dite plasmon en référence à l'oscillation de plasma (gaz de particules chargées). La création du plasmon est beaucoup plus probable que l'interaction individuelle des électrons incidents avec les électrons de valence mais ne provoque qu'une faible perte d'énergie des électrons incidents (entre 2 et 20 eV [15 : chapitre I]).

Excitation des électrons de cœur

Le faisceau d'électrons incidents peut interagir avec les électrons des couches internes (appelés aussi électrons de cœur) et entraîner leur éjection. Pour que cette éjection ait lieu, l'énergie cinétique de l'électron incident doit être supérieure à l'énergie de liaison de l'électron sur le niveau de cœur mis en jeu. Les atomes ionisés vont se retrouver dans un état instable et vont ensuite retourner à leur état fondamental. Le mécanisme de retour à l'état fondamental de l'atome est connu sous le nom de relaxation atomique et s'effectue en libérant de l'énergie par l'intermédiaire des transitions électroniques (électrons des couches plus externes qui comblent les lacunes dans les couches électroniques internes). L'énergie ainsi libérée conduit à l'émission d'une particule secondaire, soit sous forme d'électron et on parle de l'émission Auger, soit sous forme de photon X et il s'agit de **l'émission X caractéristique**. La mesure de l'intensité des rayons X caractéristiques constitue le principe fondamental de l'analyse élémentaire en microanalyse X. Une description plus détaillée des mécanismes d'émission des rayons X caractéristiques sera donnée dans la partie (I.2.2.1).

Déviations des électrons incidents par les noyaux : rayonnement de freinage

L'interaction inélastique entre un faisceau d'électrons incident et le champ des noyaux peut causer une déviation des électrons de leur trajectoire initiale. L'électron dévié émet un rayonnement électromagnétique de freinage appelé aussi **Bremsstrahlung** dont la distribution en énergie varie entre zéro et l'énergie initiale du faisceau d'électrons E_0 . Ce rayonnement dépend fortement de E_0 et du numéro atomique de la cible Z et constitue la majorité du fond continu observé dans un spectre de rayons X. Dans le cas des électrons non relativistes, la

formule de Kramers [16] permet de décrire la variation de l'intensité B du *Bremsstrahlung* en fonction de l'énergie des photons émis E_ν :

$$B(E_\nu) = KZ \frac{(E_0 - E_\nu)}{E_\nu}, \quad E_\nu < E_0 \quad (\text{I} - 14)$$

avec K la constante de Kramers. L'expression donnée par Kramers est approximative et ne permet pas de décrire complètement les observations expérimentales notamment lors de l'analyse des échantillons composés de plusieurs éléments [17]. Des améliorations ont été proposées dans de nombreux travaux [18-20], tels que ceux de Small et coll. pour lesquels une loi empirique en puissance a été obtenue [18] :

$$B(E_\nu) = K \left(Z \frac{(E_0 - E_\nu)}{E_\nu} \right)^m \exp(H) \quad (\text{I} - 15)$$

avec $m = 0,00599E_0 + 1,05$ et $H = -0,0322E_0$ (E_0 doit être exprimée en keV).

Une description adéquate de l'intensité du fond continu mesuré en microanalyse X nécessite de considérer les effets d'absorption des photons. Nous verrons dans la partie (I-3) les différents processus d'interaction des photons avec la matière et l'influence de l'absorption des rayons X. En plus des effets d'absorption, les effets de la rétrodiffusion des électrons (partie I.2.1.3) doivent également être considérés. Les électrons rétrodiffusés quittent l'échantillon via des diffusions élastiques et ne contribuent pas à la génération du *Bremsstrahlung*. Cela induit une perte d'intensité du fond continu qui doit être prise en compte.

I.2.2.1 Processus d'émissions radiatives et non radiatives

Structure électronique de l'atome

Le cortège électronique de l'atome est composé de plusieurs couches. Les électrons ont des niveaux d'énergie quantifiés et chaque couche électronique représente un niveau d'énergie donné. Cette description a été initiée par le modèle de Bohr lors de l'étude des atomes hydrogénoïdes, où les niveaux énergétiques des électrons sont caractérisés par un nombre n ($n \in \mathbb{N}^*$) nommé nombre quantique principal. On définit l'énergie du niveau électronique n par :

$$E_n = -\frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{m_e e^4}{2 n^2 \hbar^2} = \frac{E_1}{n^2} \quad (\text{I} - 16)$$

avec m_e la masse de l'électron. E_1 est l'énergie de l'état fondamental ($n=1$) et vaut -13,6 eV pour l'atome d'hydrogène. Le modèle de Bohr ne permet de traiter que le cas d'un élément à un seul électron et sera ensuite remplacé par la théorie quantique qui donne une description plus générale de la structure électronique de l'atome.

Historiquement, les couches électroniques sont identifiées par les lettres K, L, M, N, O, P et Q et correspondent à des valeurs de n allant de 1 jusqu'à 7 avec K la couche interne la plus proche du noyau pour laquelle $n = 1$ (figure I-3). Les électrons appartenant à la couche K sont donc les plus liés à l'atome.

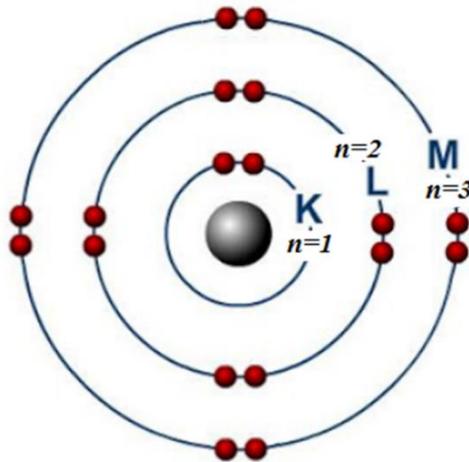


Figure I-3. Structure électronique d'un atome d'argon contenant 18 électrons. Les sphères grises et rouges représentent le noyau et les électrons respectivement.

Afin de bien décrire l'état d'un électron dans une couche électronique, on introduit en mécanique quantique la notion d'orbitale atomique, qui représente l'amplitude de la probabilité de présence de l'électron autour du noyau. Une orbitale peut être définie par le nombre quantique principal n et par deux autres nombres quantiques : l nombre quantique azimutal qui est caractéristique du moment angulaire orbital de l'électron et m_l qui décrit la projection du moment angulaire sur un axe. Le nombre l est associé à la forme de l'orbitale et prend des valeurs entières comprise entre 0 et $n - 1$. Le nombre m_l , appelé nombre quantique magnétique, prend des valeurs entre $-l$ et l et identifie la direction du vecteur du moment angulaire. Lorsqu'on décrit la configuration d'une structure électronique, il est très commun d'associer des lettres en minuscules aux valeurs de l . A titre d'exemple, les orbitales caractérisées par $l = 0$ portent la lettre s , $l = 1$ porte la lettre p et on associe la lettre d aux orbitales pour lesquelles $l = 2$.

Etant un fermion, l'électron est en plus caractérisé par son spin demi-entier auquel on associe un quatrième nombre quantique de spin m_s indépendant des précédents. Le principe d'exclusion de Pauli pour les fermions nous indique que deux électrons au sein d'un atome ne peuvent pas avoir un même état quantique. m_s ne peut donc être égal qu'à $+\frac{1}{2}$ ou $-\frac{1}{2}$. Cette

description nous mène à comprendre que la structure électronique de l'atome est composée de couches (K, L, M...) identifiées par le nombre n et que chaque couche contient des sous-couches caractérisées par le nombre quantique l .

Au sein de l'atome, l'électron interagit avec le champ électrique créé par les charges du noyau et celles des autres électrons. En tenant compte des effets relativistes, les transformations de Lorentz nous indiquent que l'électron perçoit dans le référentiel qui lui est lié, un champ magnétique proportionnel au champ électrique dans lequel il se déplace. La propriété de spin de l'électron lui accorde un moment magnétique qui entre en interaction avec ce champ magnétique. Etant donnée qu'on peut relier le champ magnétique au moment cinétique de l'électron L , il en résulte une énergie d'interaction entre le moment cinétique de l'électron et le moment cinétique de son spin S . On introduit de ce fait le moment cinétique total $J = L + S$. Cette interaction porte le nom du couplage spin-orbite et elle est responsable d'une subdivision des niveaux d'énergie dans une sous-couche électronique. Cela conduit à l'apparition des sous-niveaux énergétiques et on parle de la structure fine de l'atome. L'électron a un spin $s = \pm \frac{1}{2}$ et les valeurs du nombre quantique j relatif au moment cinétique total sont : $j = l - \frac{1}{2}$ et $j = l + \frac{1}{2}$. Au final, on peut décrire une sous-couche électronique à partir des nombres quantiques l et j .

Emission des rayons X caractéristiques

Suite à l'éjection dans le vide d'un électron de cœur, l'atome est ionisé. Il s'ensuit des transitions électroniques qui conduisent à un état énergétique de l'atome moins élevé. Comme illustré dans la figure (I-4), la transition d'un électron, de la couche 2 plus externe vers la couche 1 initialement ionisée, libère une énergie qui conduit à l'émission d'un photon X caractéristique. Le photon émis a une énergie $h\nu$ égale à la différence d'énergie entre les deux couches 1 et 2 : $h\nu = E_2 - E_1$. Les énergies de liaison des niveaux électroniques mis en jeu ont des valeurs propres à chaque élément émetteur. L'énergie du rayonnement X est donc la signature de l'élément émetteur. La détection en microanalyse X des photons caractéristiques permet d'identifier les éléments présents dans la matière et la détermination de sa composition élémentaire.

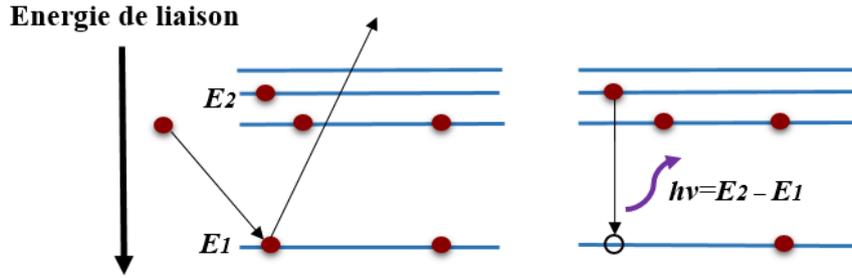


Figure I-4. Emission d'un photon caractéristique.

Pour qu'une transition radiative entre deux niveaux énergétiques ait lieu, elle doit satisfaire à des règles de sélection. Ces règles sont issues de la probabilité ζ de transition de l'électron d'une couche vers une autre. D'après l'approximation semi-classique du moment dipolaire électrique, la probabilité de transition de l'électron d'un état 1 vers un état 2 est proportionnelle aux éléments de matrice de l'opérateur dipôle électrique \vec{D} :

$$\zeta \propto |\langle \Psi_2 | \vec{D} | \Psi_1 \rangle|^2 \quad (\text{I} - 17)$$

où

$$\vec{D} = \sum_i q_i \vec{r}_i \quad (\text{I} - 18)$$

avec Ψ_1 et Ψ_2 les fonctions d'onde décrivant les états 1 et 2 respectivement. \vec{r}_i et q_i sont le vecteur position et la charge de l'électron i , respectivement. L'équation (I-17) nous mène à interpréter une transition électronique au sein de l'atome par une variation de son dipôle électrique. On remarque qu'une probabilité de transition non nulle nécessite que la valeur de $\langle \Psi_2 | \vec{D} | \Psi_1 \rangle$ le soit également. Cela n'est valable que dans le cas où les deux états quantiques impliqués dans la transition sont de parités différentes. On introduit pour cela l'opérateur de changement de signe des coordonnées Π nommé aussi l'opérateur de réflexion. Il s'agit dans ce cas d'une réflexion par rapport au noyau qui représente un centre de symétrie et on définit l'opérateur Π par :

$$\Pi |\vec{r}_i\rangle = |-\vec{r}_i\rangle \quad (\text{I} - 19)$$

On peut remarquer que :

$$\Pi \vec{D} |\vec{r}_i\rangle = \Pi \sum_i q_i \vec{r}_i |\vec{r}_i\rangle = \sum_i q_i \vec{r}_i |-\vec{r}_i\rangle \quad (\text{I} - 20)$$

et

$$\vec{D}\Pi|\vec{r}_i\rangle = \sum_i q_i \vec{r}_i \Pi|\vec{r}_i\rangle = \sum_i q_i (-\vec{r}_i) |-\vec{r}_i\rangle \quad (I-21)$$

Il s'ensuit que :

$$\Pi\vec{D} = -\vec{D}\Pi \quad (I-22)$$

Notons τ_1 et τ_2 les valeurs propres de l'opérateur Π associées aux deux états 1 et 2 respectivement. On peut écrire :

$$\langle\Psi_2|\vec{D}|\Psi_1\rangle = \tau_2\langle\Psi_2|\vec{D}\Pi|\Psi_1\rangle = -\tau_2\langle\Psi_2|\Pi\vec{D}|\Psi_1\rangle = -\tau_2\tau_1\langle\Psi_2|\vec{D}|\Psi_1\rangle \quad (I-23)$$

Cela signifie que le produit de parité $\tau_2\tau_1$ doit être égal à -1 pour que l'élément de matrice $\langle\Psi_2|\vec{D}|\Psi_1\rangle$ soit différent de zéro. Les valeurs de parité dépendent de la symétrie de l'orbitale et sont déduites à partir des harmoniques sphériques. On en déduit une parité reliée aux valeurs de l par $(-1)^l$ et on obtient une parité positive $+1$ pour les états caractérisés par un nombre quantique azimutal l pair et une parité négative -1 pour les états ayant des valeurs de l impaires. Ce résultat nous conduit aux règles de sélection indiquant que les seules transitions permises entre deux états sont celles satisfaisant les conditions : $\Delta n \neq 0$, $\Delta l = \pm 1$ et $\Delta j = 0, \pm 1$.

En spectroscopie, on attribue aux émissions radiatives des appellations. Selon la notation de Siegbahn, une émission résultant d'une transition entre deux couches aura comme nom la lettre qui correspond à la couche ionisée. Autrement dit, l'émission X qui a pour origine la transition des électrons d'une couche supérieure vers la couche K est nommée raie K. La transition vers la couche L est nommée raie L et ainsi de suite. Les lettres sont ensuite suivies d'un suffixe composé d'une deuxième lettre ($\alpha, \beta, \gamma, \eta, \dots$) et d'un chiffre. Un exemple est donné dans la figure (I-5) montrant les notations pour les raies qui résultent des transitions des couches M et L vers les couches L et K.

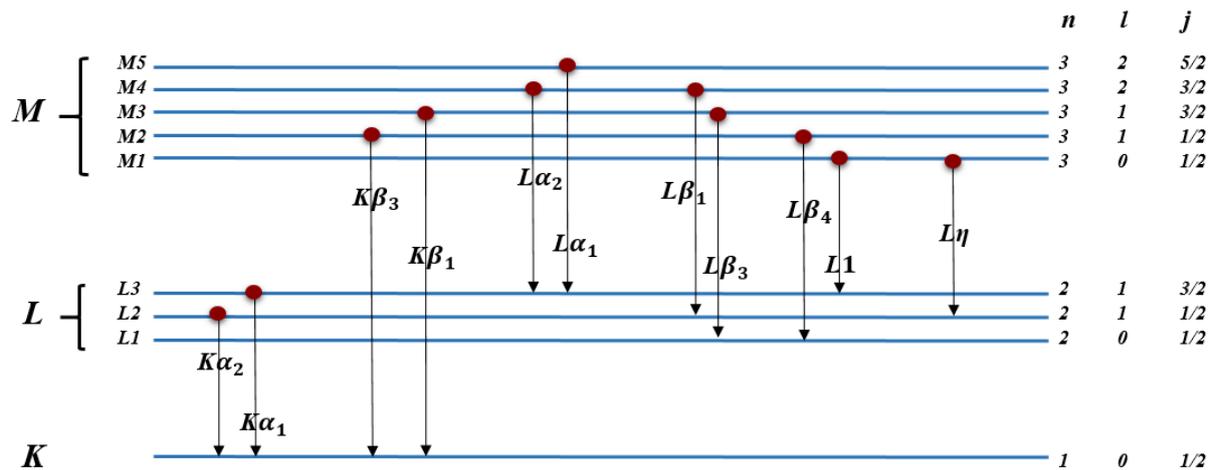


Figure I-5. Transitions électroniques et émissions radiatives selon la notation de Siegbahn.

Les notations de Siegbahn sont cependant moins représentatives et ne permettent pas de connaître directement les sous-couches impliquées dans la transition. Une notation plus précise consiste tout simplement à écrire les deux lettres associées aux couches impliquées dans la transition, accompagnée de la lettre caractérisant les sous-couches. Par exemple la transition de la sous-couche L3 vers K ($K\alpha_1$) est nommée KL3, la transition de M4 vers L3 ($L\alpha_2$) est L3M4...

Il est important de rappeler que l'éjection d'un électron des couches internes par un électron incident ne peut se réaliser que si l'énergie de l'électron incident E est supérieure à l'énergie de liaison de l'électron du cœur. Cette condition est valable pour toutes particules élémentaires entrant en interaction avec l'électron de cœur et ayant suffisamment d'énergie pour l'éjecter. Plus particulièrement, les photons X caractéristiques ou *Bremsstrahlung* peuvent entraîner l'éjection d'un électron et induire une émission radiative. Ce mécanisme est connu sous le nom de **fluorescence X** et peut se manifester lors d'une expérience en microanalyse X.

Emission non radiative

Le retour à l'état fondamental de l'atome n'entraîne pas seulement une émission X caractéristique. D'autres phénomènes non radiatifs conduisant à l'émission des électrons peuvent également se produire. Ces phénomènes peuvent être résumés dans deux types d'émission : Auger et Coster-Kronig (C-K). Comme pour l'émission X, les émissions Auger et C-K résultent d'une éjection d'un électron de sous-couche interne et d'une transition électronique vers la lacune créée. L'énergie libérée dans ce cas, conduit à l'émission d'un électron d'une sous-couche externe moins liée. L'émission C-K peut être considérée comme un cas particulier de l'émission Auger et ne concerne que les transitions électroniques au sein d'une même couche. Cette émission ne peut donc provenir que des transitions dans les couches

présentant des niveaux d'énergie dégénérés. Les figures (I-6) et (I-7) illustrent les émissions Auger et C-K respectivement.

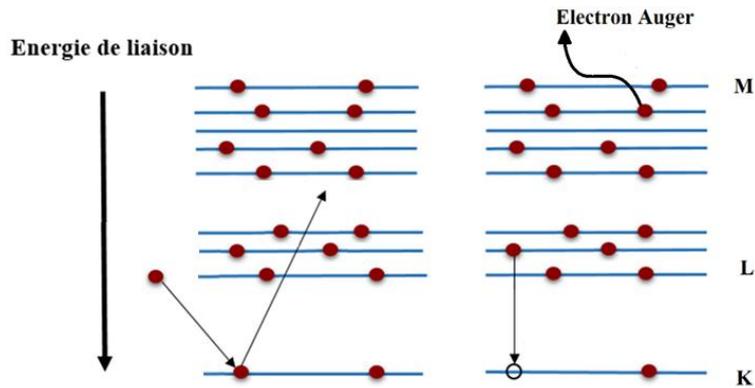


Figure I-6. Processus d'émission Auger.

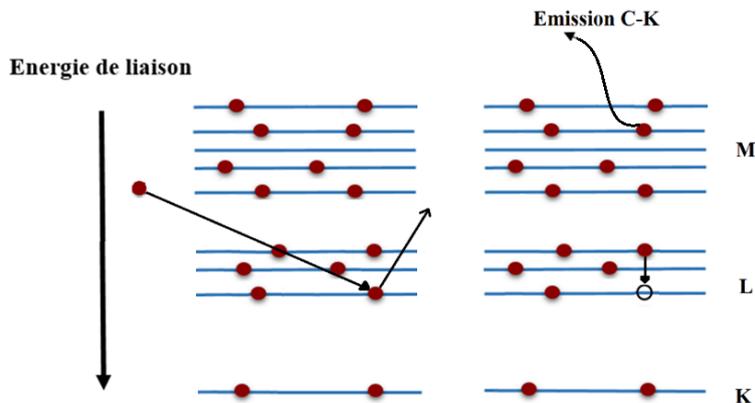


Figure I-7. Processus d'émission Coster-Kronig.

Malgré le fait que ces phénomènes ne soient pas radiatifs, ils peuvent contribuer de façon indirecte à l'émission des rayons X. L'éjection d'un électron crée une lacune supplémentaire et entraîne une double ionisation de l'atome. Suite à une double transition électronique, l'émission radiative nommée **émission satellite** (figure I-8) se produit. Ces émissions ont une énergie très proche de celle de la raie caractéristique. Cela peut entraîner l'apparition sur le spectre WDS d'une raie supplémentaire qui n'est pas détectée en spectrométrie EDS en raison de sa résolution spectrale.

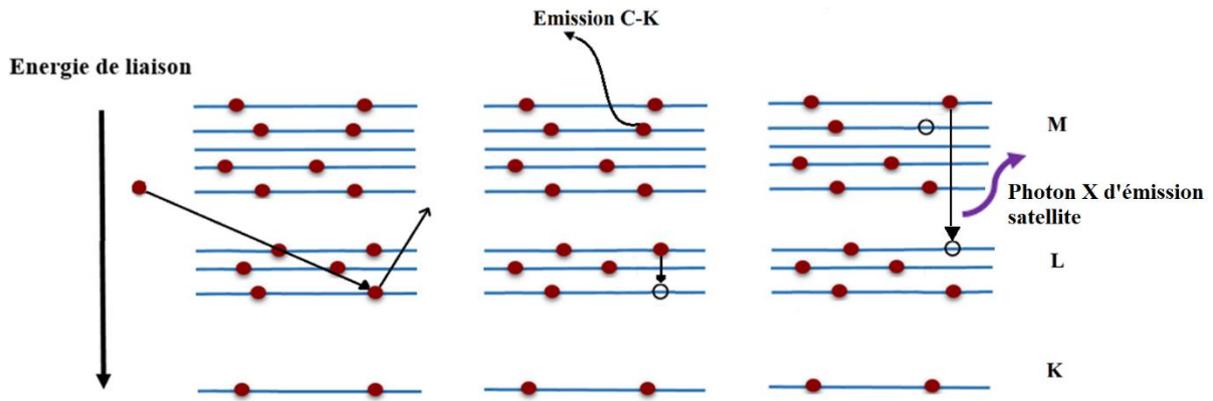


Figure I-8. Processus d'émission satellite.

I.2.2.2 Sections efficaces d'ionisation

On peut classer les modèles adoptés pour le calcul des sections efficaces d'ionisation selon deux catégories : les modèles classiques et semi-classiques d'une part, et les approches basées sur une description quantique d'une autre. Les résultats obtenus par les modèles classiques tels que ceux développés par Thomson [21] ou Gryzinski [22], ont montré des différences significatives en comparaison avec les mesures expérimentales. Cela est principalement dû au fait que les modèles classiques ne tiennent pas compte des effets quantiques intervenant dans les interactions d'échange entre des particules identiques (électrons dans ce cas). Des modèles semi-classiques ont été développés à cet égard afin d'améliorer l'accord avec les données expérimentales. On cite par exemple l'approximation de pulsion non relativiste (en anglais impulse approximation IA) basée sur le modèle de Mott [23,24] qui comprend des paramètres d'échange entre deux électrons en interaction, ou encore la version relativiste donnée par le modèle de Møller [25]. Cependant, dans le cas où l'énergie des électrons incidents est proche du seuil d'ionisation d'une sous-couche, les modèles semi-classiques ne sont plus applicables. Les approches basées sur la théorie quantique donnent une description plus adéquate des sections efficaces d'ionisation.

Description quantique

Comme pour le cas des interactions élastiques, le calcul des sections efficaces d'ionisation s'effectue dans l'approximation de Born (annexe A). L'interaction inélastique est considérée dans ce cas comme une faible perturbation causée par l'interaction coulombienne entre l'électron incident et l'atome cible. Les premiers calculs ont été faits par Bethe [26] en considérant la fonction d'onde de l'électron incident comme une onde plane. On parle dans ce cas de l'approximation de Born en ondes planes, en anglais Plane Wave Born Approximation (PWBA).

Comme indiqué précédemment (partie I-1, équation I-6), la diffusion inélastique d'un électron par un atome cible peut être décrite en fonction de la perte d'énergie W et de la déflexion angulaire (θ, φ) . Dans le cas où la diffusion est indépendante de l'angle longitudinal φ , il est utile de travailler avec l'énergie de recul Q de la particule cible qui dépend à la fois de la perte d'énergie W et de l'angle de diffusion θ . Dans le cadre non relativiste, l'énergie de recul peut être exprimée par :

$$Q = 2E - W - 2\sqrt{E(E - W)} \cos(\theta) \quad (I - 24)$$

L'interaction inélastique entre un électron et un atome peut ensuite être décrite en fonction du nombre d'électrons qui participent à l'interaction. On introduit pour cela $\frac{df(Q,W)}{dW}$ la force d'oscillateur généralisé, en anglais GOS (Generalized Oscillator Strength), qui représente le nombre effectif (par unité de perte d'énergie) des électrons qui participent à l'interaction caractérisée par l'énergie de recul Q . En intégrant sur toutes les pertes d'énergie possibles, la GOS satisfait à la règle de somme de Bethe [27] et est égale au nombre des électrons Z de l'atome diffuseur :

$$\int_0^\infty \frac{df(Q,W)}{dW} dW = Z \quad (I - 25)$$

En utilisant la GOS, la section efficace d'ionisation de Bethe σ^i peut être exprimée dans le cadre non relativiste par [28]:

$$\sigma^i = \frac{\pi e^4 Z_{nl} b_{nl}}{E_{nl}^2 U} \ln(c_{nl} U) \quad (I - 26)$$

avec Z_{nl} le nombre effectif d'électrons sur la sous-couche nl et E_{nl} son énergie d'ionisation. b_{nl} et c_{nl} sont des constantes caractéristiques de la sous-couche nl et sont déterminées à partir de la GOS. U représente le taux d'excitation et est égal à $\frac{E}{E_{nl}}$ où E est l'énergie incidente de l'électron. Le calcul des constantes b_{nl} et c_{nl} n'est pas trivial et leur détermination fut l'objet de nombreuses études. Une estimation des valeurs de ces constantes est proposée par Powell [28] à partir des données expérimentales, ce qui lui a permis de suggérer un domaine de validité en fonction de U de l'équation (I-26) : $4 \leq U \leq 30$. Cela peut être expliqué, d'une part, par le fait que l'équation (I-26) est basée sur l'approximation de Born et ne parvient pas à décrire raisonnablement le comportement des électrons ayant une énergie proche du seuil d'ionisation, ce qui est le cas pour des valeurs de $U < 4$. D'autre part, le calcul ne considère pas les effets

relativistes qui deviennent importants pour des valeurs de $U > 30$. La modification de l'équation (I-26) a été introduite dans les travaux de Zaluzec [29] afin de décrire l'ionisation des couches par des électrons relativistes :

$$\sigma^i = \frac{\pi e^4 Z_{nl} b_{nl}}{E_{nl} E_r} \left[\ln \left(\frac{c_{nl} E_r}{E_{nl}} \right) - \ln(1 - \beta^2) - \beta^2 \right] \quad (I - 27)$$

où $E_r = m_0 v^2 / 2$ avec m_0 la masse au repos de l'électron et v sa vitesse. $\beta = v/c$ représente le rapport entre la vitesse de l'électron et la célérité de la lumière. Dans une étude sur la même problématique, une formule semi-empirique a été proposée par Casnati et coll. [30] en se basant sur une expression asymptotique de la section efficace de Bethe. Le modèle de Casnati permet de déterminer la section efficace d'ionisation de la couche K en tenant compte des effets relativistes :

$$\sigma^i = a_H^2 Z_k \dot{R} w (0.424 Z^{2.1822})^{y-2} \frac{\ln(U)}{U} \quad (I - 28)$$

avec \dot{R} le facteur relativiste de Gryzinski [31]. Le coefficient w et l'exposant y sont des paramètres dépendant du taux d'excitation U . Les valeurs de σ^i obtenues avec l'expression (I-28) sont en très bon accord avec les mesures expérimentales pour la couche K. L'expression (I-28) a été ensuite adaptée par Gauvin et coll. [32] pour décrire l'ionisation des couches L et M.

Cependant, il faut garder à l'esprit que le calcul dans l'approximation PWBA ne décrit pas les interactions d'échange entre les électrons de basses énergies [33]. Afin de faire face à cette limitation, une amélioration de la théorie PWBA consiste à étudier les états de l'électron incident à partir de la distorsion de sa fonction d'onde par le potentiel atomique. Le problème est donc traité dans le cadre de l'approximation de Born en ondes distordues (en anglais DWBA) et les états de l'électron incident représentent des solutions de l'équation de Dirac pour un électron interagissant avec le potentiel électrostatique de l'atome. En couplant la PWBA pour des énergies d'électrons largement supérieures au seuil d'ionisation et la DWBA pour des électrons de basses énergies, Bote et Salvat [34] sont parvenus à un calcul des sections efficaces d'ionisation pour les couches K, L et M de tous les éléments (de $Z=1$ jusqu'à $Z=99$). Les résultats obtenus ont été ensuite ajustés en utilisant l'expression numérique suivante [35] :

$$\sigma^i = 4\pi a_H^2 \frac{U - 1}{U^2} \left[t_1 + t_2 U + \frac{t_3}{1 + U} + \frac{t_4}{(1 + U)^3} + \frac{t_5}{(1 + U)^5} \right]^2 \quad (I - 29)$$

pour $U < 16$

$$\sigma^i = 4\pi a_H^2 \frac{U}{U+d} \frac{F}{\beta^2} \left[(\ln(\hat{E}^2) - \beta^2) \left(1 + \frac{g_1}{\hat{E}}\right) + g_2 + g_3(1 - \beta^2)^{\frac{1}{4}} + \frac{g_4}{\hat{E}} \right]^2 \quad (I-30)$$

pour $U \geq 16$

avec t_i , g_i , d et F des paramètres d'ajustement qui dépendent du nombre atomique et de la couche ionisée. Le paramètre \hat{E} est défini par :

$$\hat{E} = \frac{\sqrt{E + (E + 2 m_0 c^2)}}{m_0 c^2} \quad (I-31)$$

Lors d'une étude menée par Gauvin [36], les résultats de calcul des différentes sections efficaces d'ionisation ont été comparés aux données expérimentales [37-42]. La figure (I-9) montre ces comparaisons concernant la couche K du carbone. On remarque une différence significative entre les mesures expérimentales effectuées par les différents auteurs. Comme indiqué par Gauvin [36], cette différence est principalement due aux incertitudes cumulatives provenant des nombreux paramètres (instrumentation et paramètres atomiques) utilisés lors de la détermination des sections efficaces d'ionisation à partir des intensités des rayons X mesurées. De ce fait, l'auteur a conclu à la difficulté de connaître avec précision la fiabilité de chaque modèle théorique pour le calcul des sections efficaces.

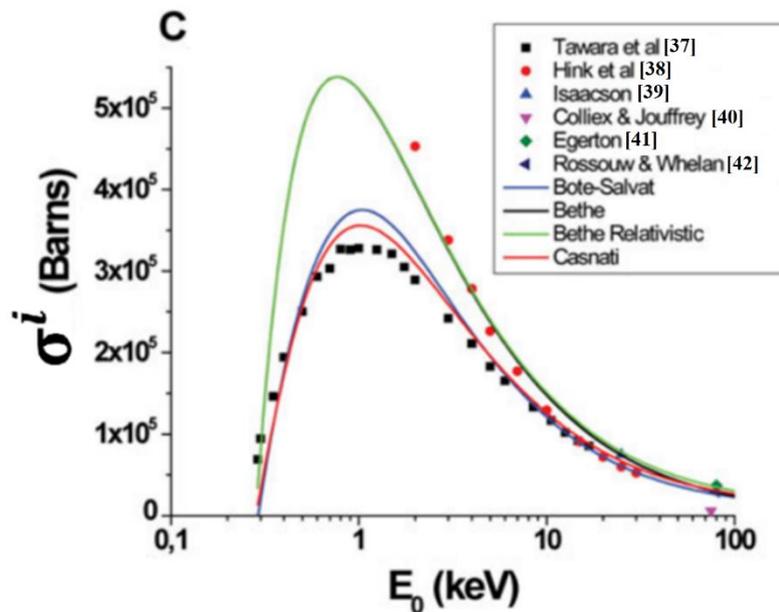


Figure I-9. Comparaison entre les sections efficaces d'ionisations mesurées et obtenues par les modèles théoriques. Figure tirée de la référence [36].

Des travaux ultérieurs ont été menés par Merlet et coll. [43] pour valider certains modèles de calcul, pour lesquels des mesures expérimentales des sections efficaces ont été effectuées en considérant les incertitudes expérimentales et celles liées aux paramètres atomiques (issus de EADL [44]). Les auteurs ont étudié les sections efficaces de production des raies $M\alpha$ ($M5N6,7$) de certains éléments lourds (Au, Pb, Bi et U) et ont trouvé que le meilleur accord entre les mesures expérimentales et les résultats de calcul est obtenu en utilisant le modèle de Bote et coll. (figure I-10).

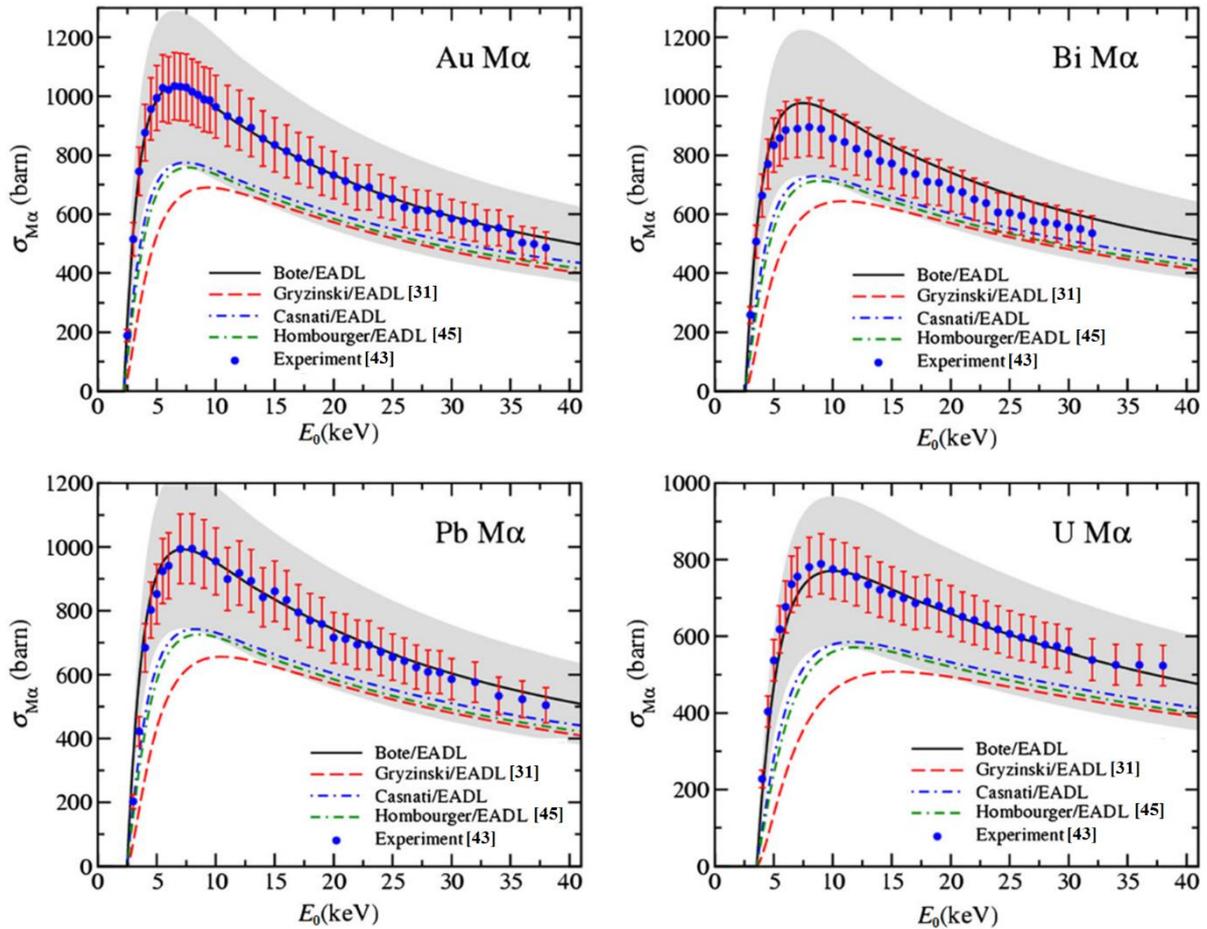


Figure I-10. Comparaison entre les sections efficaces de production des rayons X mesurées et issues des modèles théoriques. Figure tirée de la référence [43].

Dans cette étude, les sections efficaces théoriques de production des raies X ont été obtenues à partir des sections efficaces d'ionisation. Les incertitudes liées aux paramètres atomiques affectent dans ce cas le modèle de calcul et non les mesures expérimentales. Il est à noter une meilleure justesse obtenue avec le modèle de Bote et coll.; les auteurs n'ont déterminé les incertitudes des paramètres atomiques que pour ce modèle. Il reste donc difficile de conclure avec certitude sur le manque de justesse des autres modèles.

I.2.2.3 Sections efficaces de production du *Bremsstrahlung*

Comme indiqué précédemment, la déviation des électrons par le champ du noyau atomique entraîne l'émission d'un rayonnement de freinage. Cette émission a un caractère anisotrope et sa distribution angulaire dépend fortement de l'énergie du rayonnement. Il existe différents modèles pour le calcul des sections efficaces de production du *Bremsstrahlung*. On trouve parmi les modèles les plus utilisés celui de Kirkpatrick-Wiedmann [46] basé sur la théorie de Sommerfeld. La section efficace de Kirkpatrick-Wiedmann (en cm^2/sr) pour un électron d'énergie E , un photon d'énergie E_ν (égale à la perte d'énergie d'électron W suite à sa déviation) et un angle de déviation θ de l'électron incident, peut être exprimée par [32] :

$$\sigma^{Br}(E, E_\nu, \theta) = 8.87 \times 10^{-28} \times \frac{Z^2 m_0^2 c^4}{E_0 E_\nu} \left[\hat{I}_1 \frac{\sin^2 \theta}{(1 - \beta \cos \theta)^4} + \hat{I}_2 \left(1 + \frac{\cos^2 \theta}{(1 - \beta \cos \theta)^4} \right) \right] \quad (\text{I} - 32)$$

avec \hat{I}_1 et \hat{I}_2 des fonctions qui dépendent de l'énergie de l'électron, de l'énergie du photon, de l'énergie de l'électron au repos $m_0 c^2$ et du nombre atomique Z .

Un autre modèle répandu est celui de Bethe-Heitler [47] pour lequel la section efficace de production du *Bremsstrahlung* peut être exprimée par [4] :

$$\sigma^{Br}(E_0, W) = r_0^2 \alpha \times Z(Z + \vartheta) \frac{1}{W} \times \left[\left(\frac{W}{E + m_0 c^2} \right)^2 G_1(b) + \frac{4}{3} G_2(b) \left(1 - \frac{W}{E + m_0 c^2} \right) \right] \quad (\text{I} - 33)$$

avec r_0 le rayon de l'électron, α la constante de structure fine et ϑ un facteur tenant compte de la production du rayonnement *Bremsstrahlung* dans le champ des électrons de l'atome cible. Le paramètre b est défini par :

$$b = \frac{R_c m_0 c^2}{\hbar} \frac{W}{(E + m_0 c^2) - W} \frac{1}{2\gamma} \quad (\text{I} - 34)$$

où R_c est le rayon d'écrantage et $\gamma = \frac{E + m_0 c^2}{m_0 c^2}$. $G_1(b)$ et $G_2(b)$ sont définies par :

$$G_1(b) = 4 \ln \left(\frac{R_c m_0 c}{\hbar} \right) + 2 - 2 \ln(1 + b^2) - 4b \arctan(b^{-1})$$

$$G_2(b) = 4 \ln \left(\frac{R_c m_0 c}{\hbar} \right) + \frac{7}{3} - 2 \ln(1 + b^2) - 6b \arctan(b^{-1}) - b^2 [4 - 4b \arctan(b^{-1}) - 3 \ln(1 + b^{-2})] \quad (\text{I} - 35)$$

Ce modèle n'est cependant valable que pour des électrons ayant une énergie cinétique supérieure à leur énergie de repos (que ce soit avant ou après leur émission *Bremsstrahlung*), ce qui limite son application à la microanalyse X. Afin d'élargir son domaine d'applicabilité, différents auteurs ont proposé des formules empiriques de l'équation (I-33) pour des électrons à faibles énergies [48,49].

Une description adéquate de l'intensité du *Bremsstrahlung* peut également être obtenue à partir des sections efficaces tabulées par Seltzer et Berger [50], valables pour des énergies d'électrons allant de 1 keV à 10 GeV.

L'ensemble des interactions inélastiques que nous venons de décrire se traduit par un transfert d'énergie des électrons aux atomes cible. Cela entraîne le ralentissement des électrons, auquel on peut associer la perte d'énergie des électrons et leur parcours au sein de la matière avant d'atteindre une énergie cinétique nulle.

I.2.2.4 Parcours des électrons et ralentissement au sein de la matière

Le ralentissement des électrons peut être défini par leur perte d'énergie. Dans l'approximation du ralentissement continu, la formule de Bethe permet de décrire la perte d'énergie des électrons non relativistes par unité de longueur (keV/cm) dans un échantillon :

$$\frac{dE}{ds} = - \frac{2\pi e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{\rho N_A Z}{E(s)A} \ln\left(\frac{(e/2)^{1/2} E(s)}{J}\right) \quad (I - 36)$$

avec ρ (g/cm³) la densité, N_A le nombre d'Avogadro et A la masse atomique de l'échantillon. $E(s)$ (en keV) est l'énergie de l'électron après avoir parcouru une distance s dans l'échantillon. J représente le potentiel moyen d'ionisation défini par de nombreux auteurs comme fonction du numéro atomique Z [51,52]. L'équation (I-36) s'exprime numériquement par :

$$\frac{dE}{ds} = -7,85 \times 10^4 \frac{\rho}{E(s)} \frac{Z}{A} \ln\left(\frac{1,166 E(s)}{J}\right) \quad (I - 37)$$

On peut ensuite déterminer l'énergie d'un électron allant d'un point 1 à un point 2 dans la cible avec D la distance séparant les deux points :

$$E_2 = E_1(s) + \frac{dE}{ds} D \quad (I - 38)$$

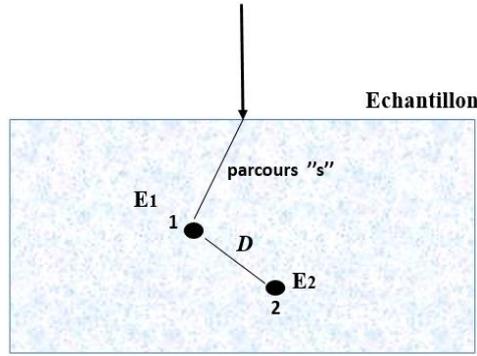


Figure I-11. Parcours d'un électron entre deux points dans un échantillon.

Le ralentissement des électrons nous permet de déterminer leur profondeur maximale de pénétration Y_p . Cette profondeur est définie par Bethe comme étant la distance qu'un électron d'énergie initiale E_0 parcourt avant d'être totalement freiné (électron d'énergie $E = 0$). En utilisant l'équation (I – 37), on peut définir la profondeur de pénétration ou le parcours moyen des électrons par [15, chapitre I] :

$$Y_p^B = - \int_0^{E_0} \frac{dE}{-\frac{dE}{ds}} \propto \int_{E_0}^0 \frac{EdE}{\ln\left(\frac{1,166 E}{J}\right)} dE \quad (I - 39)$$

Néanmoins, cette intégrale sous la forme de $\int [E/\ln(cE)] dE$ n'est pas évidente à calculer et nécessite une intégration numérique. De nombreux auteurs ont défini Y_p en mesurant le parcours des électrons dans des films minces. Citons par exemple les travaux de Cosslet et Thomas sur des films de cuivre, d'aluminium, de fer et d'or pour lesquels la profondeur de pénétration des électrons a été obtenue pour des valeurs de E_0 allant de 5 à 30 keV [53]. En se basant sur les travaux expérimentaux de ces auteurs et sur les tables de Berger et Seltzer [54], Kanaya et Okayama [55] ont fourni une estimation satisfaisante de la profondeur de pénétration maximale des électrons valable pour des énergies E_0 entre 10 et 1000 keV. La diffusion des électrons a été décrite dans cette étude à partir d'un modèle sphérique. Dans ce modèle, on considère que les diffusions des électrons au sein d'un échantillon peuvent être représentés par une sphère. Le rayon de la sphère perpendiculaire à la surface de l'échantillon est égal à la distance correspondant à la perte maximale d'énergie des électrons. La profondeur de pénétration des électrons est définie selon le modèle de Kanaya-Okayama (K-O) par [55] :

$$Y_p^{K-O}(\mu m) = \frac{0.0276 A E_0^{1.67}}{Z^{0.89} \rho} \quad (I - 40)$$

avec E_0 en keV. A partir de cette expression, on peut déterminer l'énergie des électrons ayant parcouru une distance s de l'échantillon [55] :

$$E(s) = E_0 \left(1 - \frac{s}{Y_{K-O}}\right)^{3/5} \quad (I - 41)$$

A titre comparatif, la figure (I-12) illustre la perte d'énergie des électrons ($E_0=20$ keV), dans un échantillon d'aluminium, déterminée à partir des équations (I-38) et (I-41).

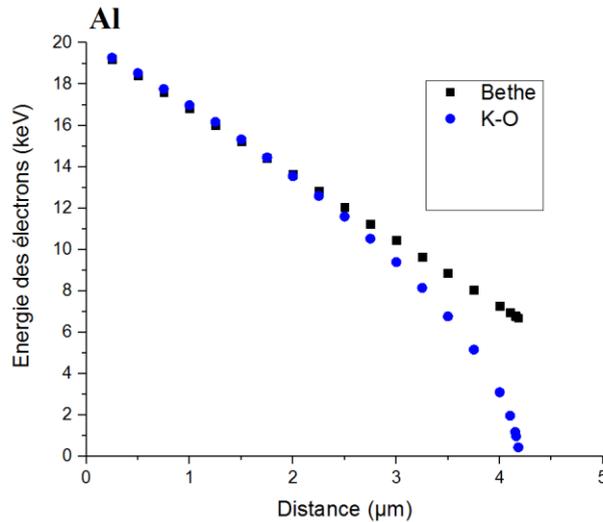


Figure I-12. Energie des électrons en fonction de la distance parcourue au sein d'un échantillon d'aluminium.

On remarque que pour de faibles distances, les résultats obtenus par les deux équations sont en accord. En revanche, au fur et à mesure que la distance augmente, la perte d'énergie obtenue par la formule de Bethe diffère significativement de celle obtenue par K-O. Cela peut être expliqué par le fait que l'équation (I-38) ne peut s'appliquer rigoureusement que pour des distances parcourues comparables au libre parcours moyen des interactions élastiques λ_{el} (équation (I-2)). Après la diffusion élastique, l'électron subit une déviation et ne continue plus sa trajectoire en ligne droite. De ce fait, la perte d'énergie qu'il subit après avoir parcouru une grande distance dans la matière est plus importante que celle calculée par l'équation (I-36). La déflexion angulaire étant prise en compte dans le modèle de K-O, les résultats obtenus avec l'équation (I-41) représentent mieux la perte d'énergie des électrons pour les grandes distances parcourues.

La connaissance de la perte d'énergie et de la profondeur de pénétration des électrons est fondamentale, notamment lors de l'analyse des échantillons de faible épaisseur. Pour le cas des microparticules, les effets de taille peuvent entraîner des pertes d'intensité des rayons X

généérés. Ces pertes sont généralement dues à la transmission des électrons qui quittent la particule et ne contribuent pas au processus de génération des photons. Comme nous le verrons plus loin, la détermination de la perte d'énergie et de la profondeur de pénétration des électrons joue un rôle primordial dans les modèles de correction des effets de taille développés dans ce travail.

I.3 Interactions des photons avec une cible

Les photons, de même que les électrons, subissent des interactions au sein de la matière. De façon similaire, on peut distinguer les interactions élastiques pour lesquelles le photon est diffusé par un atome avec la même énergie que le photon incident, et les interactions inélastiques qui résultent en une différence d'énergie entre les deux photons.

I.3.1 Interaction élastique : diffusion cohérente (Rayleigh)

La diffusion cohérente d'un photon, mise en évidence par J.W.S Rayleigh (appelée aussi diffusion Rayleigh), est un mode de diffusion élastique où le photon est diffusé par le cortège électronique de l'atome sans perdre de l'énergie. L'état de l'atome après l'interaction reste donc inchangé. Au cours de l'interaction, le photon incident entraîne une déformation du nuage électronique de l'atome et crée un dipôle électrostatique oscillant. Ce dipôle induit un rayonnement électromagnétique secondaire de même énergie que le rayonnement incident (figure I-13). La diffusion cohérente est en effet le résultat de l'interférence de tous les rayonnements secondaires provenant des différentes parties de la distribution de charges atomiques. C'est pour cette raison que la diffusion est qualifiée de cohérente. Intuitivement, on peut penser que ce mode de diffusion dépend de la densité des électrons autour du noyau $\rho(r)$. Dans l'approximation de Born, on peut exprimer la section efficace différentielle de la diffusion cohérente en fonction du facteur de forme atomique $F(q)$ qui n'est autre que la transformée de Fourier de $\rho(r)$:

$$\frac{d\sigma_{Ra}}{d\Omega} = r_0^2 \frac{1 + \cos^2(\theta)}{2} [F(q)]^2 \quad (I - 42)$$

On note p_i et p_d les impulsions des photons incident et diffusé respectivement, q représente la quantité de mouvement transférée $q = \left| \frac{p_d - p_i}{\hbar} \right|$. Le facteur de forme $F(q)$ est défini par :

$$F(q) = \int \rho(r) e^{-\vec{q} \cdot \vec{r}} d^3r \quad (I - 43)$$

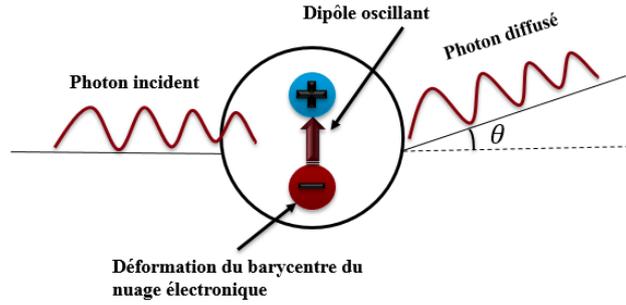


Figure I-13. Diffusion Rayleigh.

Les photons ont généralement une faible probabilité de subir une diffusion cohérente. Pourtant, la cohérence de la diffusion rend facile son observation. Un phénomène montrant la forte présence de ce mode diffusion dans la nature est la couleur bleue du ciel qui résulte de la diffusion cohérente du rayonnement solaire par les particules fines de l'atmosphère. La diffusion cohérente est également responsable de la diffraction de la lumière dans les matériaux cristallins et on parle de la diffraction de Bragg.

I.3.2 Interaction inélastique : diffusion incohérente (Compton)

Les photons peuvent également interagir de façon inélastique avec le cortège électronique de l'atome cible. Au cours de ce processus, le photon incident transfère une partie de son énergie à un électron lié à l'atome. Si l'énergie du photon est suffisante, l'électron peut être éjecté et le photon sera ensuite diffusé avec une perte d'énergie (figure I-14). L'atome ionisé suite à l'éjection de son électron se retrouve dans un état excité avec une lacune dans la sous-couche ionisée. Contrairement à la diffusion Rayleigh, ce mode de diffusion est incohérent. Il a été observé pour la première fois par A. Compton qui a remarqué une variation de la longueur d'onde du photon après la diffusion (on parle aussi de l'effet Compton). La section efficace différentielle caractérisant la diffusion Compton d'un photon d'énergie E_ν peut être décrite par la formule de Klein-Nishina [56,57] :

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma_{Co}}{d\Omega} &= r_0^2 \frac{1}{2 \left[1 + \frac{E_\nu}{m_0 c^2} (1 - \cos(\theta)) \right]^2} \\ &\times \left[1 + \cos^2(\theta) + \frac{\left(\frac{E_\nu}{m_0 c^2} \right)^2 (1 - \cos(\theta))^2}{1 + \frac{E_\nu}{m_0 c^2} (1 - \cos(\theta))} \right] \end{aligned} \quad (I - 44)$$

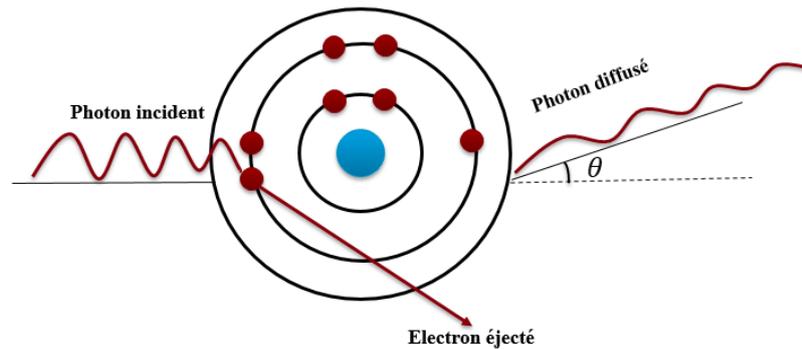


Figure I-14. Diffusion Compton.

Techniquement parlant, la diffusion Compton est en réalité le résultat de l'absorption d'un photon par un électron qui est ensuite éjecté en émettant un second photon moins énergétique que le photon incident. L'absorption du photon est considérée partielle. Dans le cas d'une absorption totale, l'éjection de l'électron a lieu sans qu'il y ait une diffusion de photon et on parle de l'effet photoélectrique.

I.3.3 Effet photoélectrique

L'effet photoélectrique résulte de l'absorption d'un photon incident d'énergie E_ν par la cible. Un électron de la sous-couche nl est éjecté dans le vide avec une énergie cinétique égale à la différence entre l'énergie du photon et l'énergie de liaison E_{nl} de la couche : $E = E_\nu - E_{nl}$. On parle dans ce cas de l'émission d'un photoélectron. L'effet photoélectrique ne peut se produire que si l'énergie du photon est supérieure à l'énergie de liaison de l'électron sur le niveau mis en jeu. Pour des photons ayant une énergie E_ν allant de 0,1 à 50 keV, les sections efficaces de l'effet photoélectrique sont beaucoup plus importantes que celles des diffusions Rayleigh et Compton. Ce mécanisme d'interaction est donc le plus probable pour les photons générés lors d'une expérience en microanalyse X. Généralement, la détermination des sections efficaces de l'effet photoélectrique est obtenue à partir d'une interpolation de données issues des tables numériques [58]. Ces données sont calculées par des modèles théoriques tels que ceux de Saloman et coll. [59] ou Hubbell et coll. [60].

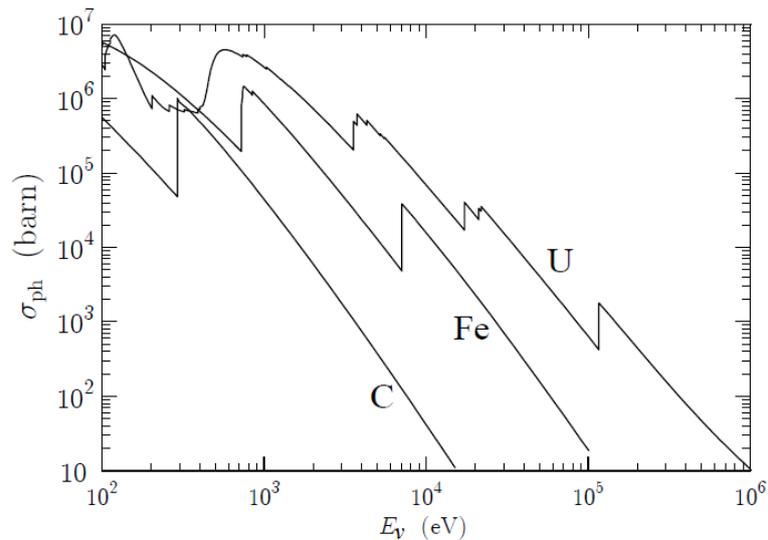


Figure I-15. Sections efficaces de l'effet photoélectrique en fonction de l'énergie des photons E_γ . Figure tirée de la référence [4].

On peut remarquer dans la figure (I-15) que les sections efficaces de l'effet photoélectrique présentent pour chaque élément des discontinuités à certaines valeurs d'énergie des photons. Ces valeurs correspondent aux énergies de liaison des couches électroniques concernées dans l'effet photoélectrique.

I.3.4 Création de paires électrons-positrons

Il existe un quatrième mode d'interaction photon-matière conduisant à la création d'une paire particule-antiparticule. Quand l'énergie du photon incident est supérieure à deux fois la masse au repos de l'électron, la création d'une paire électron-positron a lieu. Cela implique que cette interaction ne peut se produire que pour des énergies de photon supérieures à 1,22 MeV. L'énergie des photons générés en microanalyse X reste très inférieure au seuil de création de paires électrons-positrons. Nous ne nous intéresserons donc pas à ce mode d'interaction dans le cadre de ce travail.

I.3.5 Absorption des photons au sein de la matière

Les trois modes d'interaction Rayleigh, Compton et effet photoélectrique jouent un rôle fondamental en microanalyse X. Ils sont responsables de l'absorption et de la diffusion des photons au sein de la matière à laquelle on associe un coefficient d'atténuation μ :

$$\mu = N (\sigma_{Ra} + \sigma_{Co} + \sigma_{ph}) \quad (I - 45)$$

avec N la concentration volumique des cibles diffuseurs. σ_{Ra} , σ_{Co} et σ_{ph} représentent les sections efficaces totales caractérisant les trois modes d'interaction Rayleigh, Compton et effet photoélectrique, respectivement.

L'absorption des photons dans la matière se traduit, à l'échelle macroscopique, par une diminution de leur intensité. La perte d'intensité d'un rayonnement dP après avoir parcouru une distance dz dans la matière peut être exprimée en fonction du coefficient d'atténuation μ :

$$dP = -\mu P(z) dz \quad (I - 46)$$

Il est commode de travailler avec le coefficient d'atténuation massique $\frac{\mu}{\rho}$ afin de limiter sa dépendance à la nature chimique de la cible seulement. En intégrant l'équation (I-46) on obtient :

$$P(z) = P_0 e^{-\frac{\mu}{\rho} \rho z} \quad (I - 47)$$

avec P_0 l'intensité initiale du rayonnement et $P(z)$ l'intensité déterminée après la traversée d'un matériau d'épaisseur z . Les valeurs de $\frac{\mu}{\rho}$ en fonction de l'énergie peuvent être obtenues à partir des données tabulées, comme celles de Henke et coll. [61].

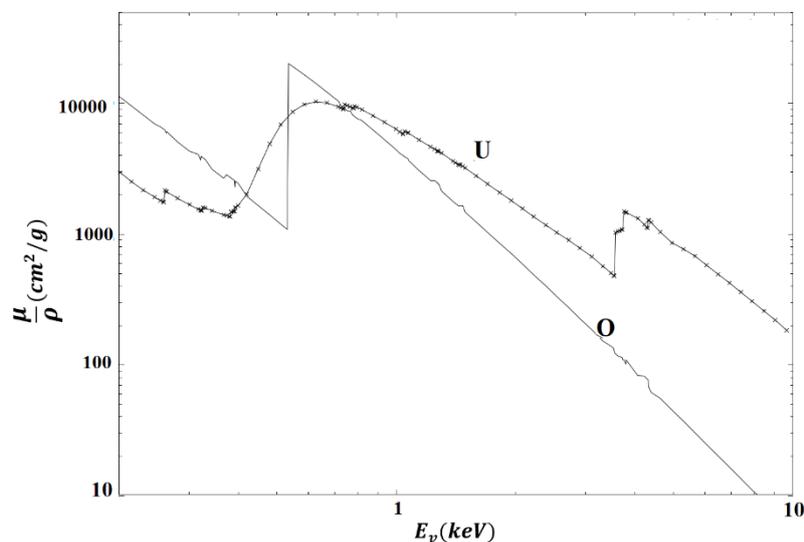


Figure I-16. Coefficient d'atténuation massique en fonction de l'énergie des photons.

Comme on peut l'observer sur la figure (I-16), la courbe montrant la variation du coefficient d'atténuation en fonction de l'énergie des photons, présente des discontinuités. Ce résultat est à l'origine des discontinuités correspondant à des sauts d'absorption des photons dans la matière par effet photoélectrique (figure (I-15)). Ces discontinuités rendent la description de $\frac{\mu}{\rho}$, par des

modèles empiriques ou analytiques, extrêmement compliquée. Une approche permettant de faire face à cette limitation consiste à définir $\frac{\mu}{\rho}$ sur des intervalles d'énergies différents. Thinh et Leroux ont proposé une formule empirique simple, décroissante en énergie, valable pour un intervalle d'énergie entre deux sauts d'absorption consécutifs [62] :

$$\frac{\mu}{\rho}(E_v) = D \left(\frac{12,4}{E_v} \right)^n \quad (I - 48)$$

avec D et n des paramètres qui dépendent du numéro atomique de la cible et de l'intervalle énergétique en question.

I.4 Principe de la microanalyse X : génération, émergence et détection des rayons X

Comme nous l'avons vu précédemment, l'émission de rayons X est fonction des transitions électroniques possibles dans un atome et des énergies de liaison des niveaux mis en jeu. Chaque élément est de ce fait caractérisé par un spectre d'émission X. En microanalyse X, l'analyse élémentaire s'effectue en détectant les rayons X créés par l'impact des électrons sur l'échantillon que l'on souhaite analyser. Nous présentons dans cette partie les grandeurs macroscopiques caractérisant la génération et l'émergence des rayons X par l'impact des électrons. Une description du processus de détection du rayonnement émergent sera donnée par la suite.

I.4.1 Génération et émission des rayons X par impact électronique

L'ensemble des interactions électron-matière se situe dans un volume d'interaction dont la taille est égale à la profondeur Y_p (partie (I.2.2.4)). Les sections efficaces d'interaction des électrons étant proportionnelle à leurs énergies, certaines interactions sont plus probables que d'autres en fonction de l'énergie des électrons. Par conséquent, la probabilité d'interaction des électrons, conduisant à l'ionisation des atomes ou à la production du *Bremsstrahlung* au sein de l'échantillon, varie également en fonction de la profondeur z dans l'échantillon. Cela nous mène à décrire les interactions responsables de la génération des photons X caractéristiques par une distribution spatiale $\phi(\rho z)$ qui représente la distribution des ionisations en fonction de la profondeur massique ρz . La mesure expérimentale de la distribution $\phi(\rho z)$ a été réalisée pour la première fois par R. Castaing en utilisant la méthode du traceur [63]. Cette méthode consiste à mesurer l'intensité du rayonnement X caractéristique émise par une couche d'épaisseur infinitésimale composée d'un élément traceur x situé à différentes profondeurs d'un échantillon

y. On mesure également l'intensité du rayonnement X émise par la couche d'épaisseur infinitésimale considérée précédemment mais située dans le vide. L'élément traceur x est choisi plus léger que y , de façon à pouvoir limiter les effets de fluorescence et déterminer l'intensité de x générée à partir de son intensité émergente en tenant compte de l'absorption du rayonnement.

Selon cette description on peut exprimer la fonction $\phi(\rho z)$ pour une couche mince d'épaisseur massique $d\rho z$:

$$\phi(\rho z) = \frac{dP(\rho z)}{P_0 d\rho z} \quad (\text{I} - 49)$$

avec $dP(\rho z)$ l'intensité générée dans une couche d'épaisseur infinitésimale située à une profondeur ρz dans un échantillon massif et $P_0 d\rho z$ l'intensité générée par la même couche située dans le vide. La définition de la $\phi(\rho z)$ introduite par Castaing a suscité le développement de plusieurs modèles théoriques pour décrire cette fonction [64,65]. On cite à titre d'exemple le modèle semi-analytique de Philibert [66] pour lequel $\phi(\rho z)$ est exprimé par :

$$\phi(\rho z) = R_m \left[e^{-\gamma \rho z} - \left(1 + \frac{R_0}{R_m} \right) e^{-\frac{1+h}{h} \gamma \rho z} \right] \quad (\text{I} - 50)$$

avec γ le coefficient de transmission de Lenard caractérisant la pénétration des électrons. Les paramètres R_m , R_0 et h sont déterminés en fonction de la nature chimique de l'échantillon cible.

La connaissance de $\phi(\rho z)$ permet de déterminer l'intensité des rayons X émis au sein d'un échantillon. On distingue généralement l'intensité générée pour laquelle les rayons X ne subissent aucune absorption et l'intensité émergente de l'échantillon à laquelle est associé un facteur d'absorption. Selon l'équation (I-49) on peut définir l'intensité totale générée P_G par :

$$P_G = P_0 \int \phi(\rho z) d\rho z \quad (\text{I} - 51)$$

et l'intensité émergente P_E par :

$$P_E = P_0 \int \phi(\rho z) e^{-\frac{\mu}{\rho} \rho z} d\rho z \quad (\text{I} - 52)$$

On associe à la génération et l'émergence des photons, un volume d'interaction dans la matière, caractérisé par la profondeur moyenne de génération des photons Y_G et la profondeur de leur émission Y_E . Du fait que l'intensité des photons est diminuée à cause de leur absorption dans la matière, Y_E est plus petite que Y_G (figure I-17).

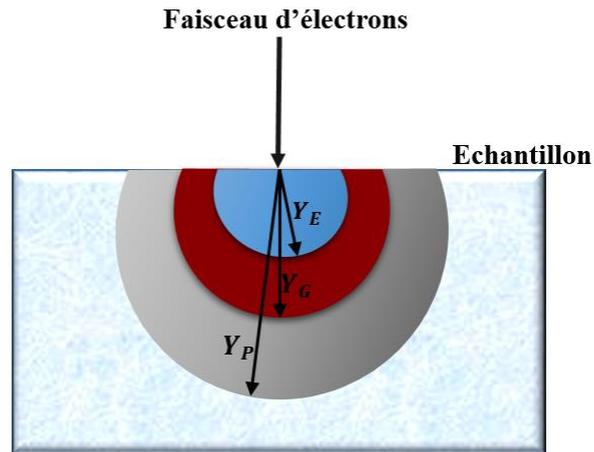


Figure I-17. Schéma illustrant la profondeur de pénétration maximale des électrons Y_P et celle de génération Y_G et d'émission Y_E des rayons X.

Dans les différents modèles existants, l'estimation de la profondeur Y_G s'exprime sous la forme :

$$Y_G = \frac{F}{\rho} (E_0^n - E_{v,c}^n) \quad (I - 53)$$

avec E_0 l'énergie initiale des électrons et $E_{v,c}$ l'énergie des photons X caractéristiques. F et n sont des paramètres obtenus à partir d'un ajustement des données expérimentales. Anderson et Hasler [67] ont proposé une expression de Y_G pour laquelle les valeurs de F et n sont supposées constantes:

$$Y_G^{A-H} (\mu m) = \frac{0.064 (E_0(keV)^{1.68} - E_{v,c}(keV)^{1.68})}{\rho(\frac{g}{cm^3})} \quad (I - 54)$$

Une amélioration de cette expression a été ensuite proposée par Hovington et coll. [68] pour laquelle les paramètres F et n sont définis comme fonction du numéro atomique Z de la cible :

$$\begin{aligned} F &= 5,4 \times 10^{-3} Z^2 + 1,5 Z + 43,04 ; \\ n &= 3,0 \times 10^{-5} Z^2 - 7,4 \times 10^{-3} Z + 1,75 \quad (I - 55) \end{aligned}$$

Une autre formule qui donne des valeurs assez satisfaisantes reprend le modèle de Kanaya-Okayama (équation (I-40)) :

$$Y_G^{K-o} = \frac{0.0276 A (E_0^{1.67} - E_{v,c}^{1.67})}{Z^{0.89} \rho} \quad (I - 56)$$

La figure (I-18) montre, pour le cas de la raie $K\alpha$ de l'oxygène ($E_{v,c} = 0,525 \text{ keV}$) et de la raie $M\alpha$ de l'uranium ($E_{v,c} = 3,170 \text{ keV}$), la comparaison des valeurs de Y_G en fonction de E_0 obtenus par ces trois modèles.

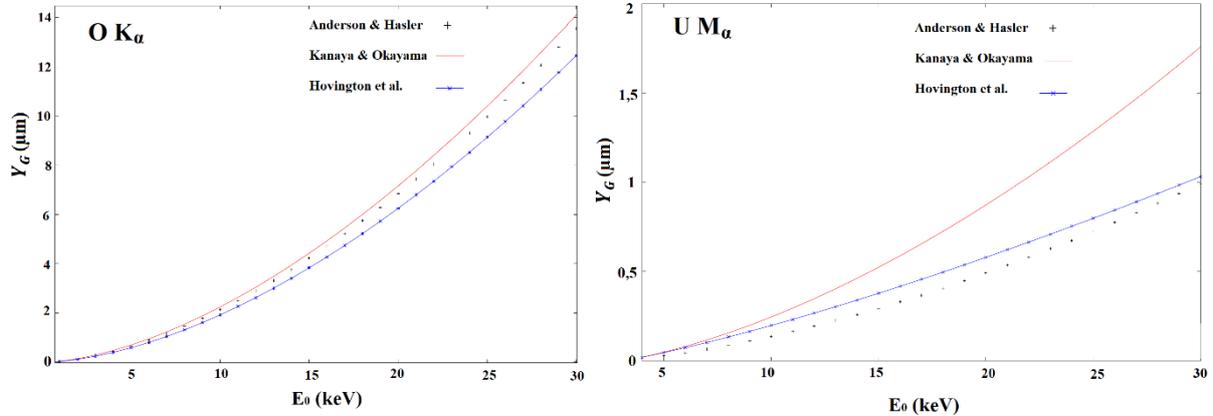


Figure I-18. Comparaison des profondeurs de génération des rayons X calculées par différents modèles en fonction de l'énergie des électrons incidents.

Pour la raie K de l'oxygène, on peut remarquer que l'accord entre les résultats obtenus par les trois modèles est satisfaisant avec des écarts relatifs variant entre 4 à 18%. En revanche, pour le cas de la raie U $M\alpha$, on observe des écarts significatives entre les valeurs de Y_G pouvant atteindre jusqu'à 40%. Sachant que la description de la production des raies M doit tenir compte d'un nombre important de paramètres atomiques, il est probable que ces écarts proviennent des approximations utilisées dans chaque modèle qui ne sont pas complètement adaptées au calcul de la profondeur de génération Y_G des raies M. A notre connaissance, il n'existe pas dans la littérature de données expérimentales de Y_G des raies M pour des éléments lourds. Il est donc difficile de conclure sur la justesse de chaque modèle pour l'estimation de Y_G pour le cas de la raie U $M\alpha$.

En ce qui concerne l'estimation de la profondeur d'émission des raies Y_E , il est très courant d'utiliser l'expression (I-54). Cependant, elle ne peut donner des résultats convenables que lorsque les effets d'absorption des rayonnements X au sein de l'échantillon sont négligeables. Cette problématique a été abordée dans l'étude menée par Gauvin [69] ; il a déterminé une formule permettant le calcul de Y_E à partir de Y_G :

$$Y_E = \ln\left(\frac{1}{1-\alpha}\right) \lambda \sin \varnothing \left(1 - e^{-\frac{Y_G}{\ln\left(\frac{1}{1-\alpha}\right) \lambda \sin \varnothing}}\right) \quad (I-57)$$

avec λ la longueur moyenne d'absorption des photons et \varnothing l'angle d'émergence des rayons X vers l'entrée du détecteur par rapport à la surface de l'échantillon (en anglais « take-off angle »). Le paramètre α caractérise la fraction des rayons X qui quittent l'échantillon. Une valeur de $\alpha=0,95$ correspondant à 95% de rayonnement X émergeant a été recommandée par l'auteur.

I.4.2 Détection des rayons X

Comme nous venons de le voir, l'impact des électrons sur une cible conduit à une émission de rayons X. La détection de ce rayonnement joue un rôle fondamental quant à l'investigation de la composition chimique d'une cible. On distingue deux techniques d'analyse du rayonnement X : la spectrométrie par dispersion de longueur d'onde (WDS) et la spectrométrie par sélection en énergie (EDS). Nous nous restreindrons dans cette partie à la description du processus de détection par un spectromètre à sélection d'énergie (EDS) puisque que toutes les mesures des rayons X ont été effectuées dans notre travail avec ce type de détecteur.

I.4.2.1 Principe de détection EDS

Un spectromètre à sélection d'énergie EDS mesure l'énergie et l'intensité des rayons X reçus par un détecteur. Ce détecteur est composé d'une diode formée par la jonction de deux matériaux semi-conducteurs dopés différemment. Le choix du matériau semi-conducteur se tourne généralement vers le silicium. Lorsqu'un photon X arrive sur le détecteur, celui-ci est absorbé par l'atome de silicium, principalement par effet photoélectrique, ce qui induit l'émission d'un photoélectron. En traversant la partie active de la diode, le photoélectron transfère de l'énergie aux électrons de la couche de valence du silicium qui migrent vers la bande de conduction. Ceci entraîne l'apparition de « trous » dans la bande de valence et donc la création de paires électrons-trous. En polarisant la diode semi-conductrice, les électrons et les trous créés sont séparés (figure I-19), ce qui se traduit par des impulsions de courant proportionnelles à l'énergie du photon incident.

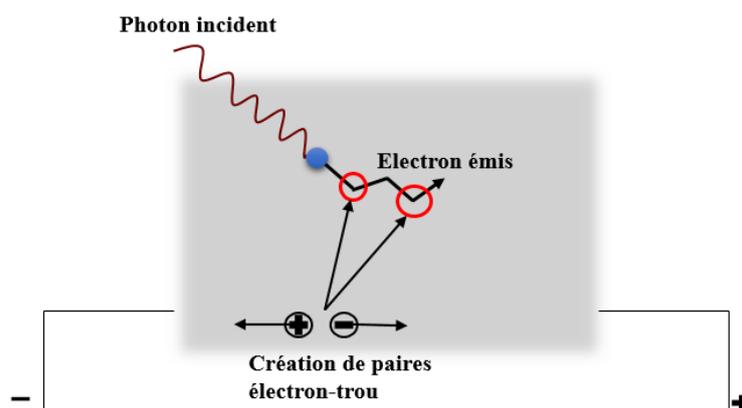


Figure I-19. Principe de détection d'un photon par un semi-conducteur.

Le prétraitement des impulsions issues du détecteur s'effectue au niveau du préamplificateur. Chaque photon arrivant sur le détecteur entraîne la libération d'une charge électrique conduisant

à une augmentation de la tension aux bornes du détecteur. Les sauts de tension se traduisent à la sortie du préamplificateur par une rampe de tension. Ces sauts de tensions sont ensuite traduits au niveau d'un amplificateur par une série d'impulsion. L'amplificateur permet à la fois d'amplifier le signal et le mettre en forme afin qu'il soit traité dans un convertisseur et affiché par un analyseur multicanal. La mise en forme du signal au niveau de l'amplificateur est caractérisée par une constante de temps. Cette constante joue un rôle important dans la résolution spectrale du signal détecté. Une constante de temps rapide implique un taux de comptage des photons important et une résolution moins satisfaisante. Le signal mis en forme est ensuite traité au niveau du convertisseur où les impulsions sont rangées en fonction de leur amplitude. À l'aide d'un analyseur multicanal, on associe à l'amplitude de chaque impulsion l'énergie du photon ce qui permet d'obtenir un spectre représentant l'intensité des photons (nombre de photons détectés) en fonction de leur énergie.

On distingue deux types de détecteurs à base de silicium: i) Si(Li) où on fait diffuser le lithium dans le silicium pour neutraliser les impuretés présentes dans ce dernier et ii) SDD (Silicon Drift Detector) composé d'une pastille de silicium dopé n. Malgré le fait que le principe de fonctionnement des deux détecteurs soit à peu près le même (figure I-19), il existe plusieurs différences dans leur technologie et leurs circuits électroniques. La différence majeure est l'existence d'un transistor à effet de champ (FET) gravé au centre des détecteurs SDD. Les FET ont la capacité de se décharger de manière spontanée et contribuent à la diminution de la constante de temps. On obtient donc avec un SDD un taux de comptage beaucoup plus important qu'avec un Si(Li) en maintenant une bonne résolution. Il existe également une différence en terme du refroidissement des deux détecteurs et donc de facilité d'utilisation. Les SDD fonctionnent avec un refroidissement par effet Peltier d'environ $-3\text{ }^{\circ}\text{C} - 0\text{ }^{\circ}\text{C}$ alors que les Si(Li) nécessitent un refroidissement à température cryogénique (souvent par azote liquide à $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$).

I.4.2.2 Rendement/efficacité et résolution d'un détecteur EDS

Chaque détecteur a une efficacité totale de détection qui représente la probabilité d'apparition d'une impulsion dans le spectromètre, suite à la détection d'un photon. A l'entrée du détecteur que ce soit un Si(Li) ou un SDD on place une fenêtre séparatrice composée d'un matériau de faible absorption comme le béryllium. Même à faible absorption, il faut tenir compte de l'absorption de la fenêtre lors de la détermination de l'efficacité d'un EDS. L'efficacité totale ϵ_{tot} d'un EDS est définie comme le produit de deux composantes : géométrique $\Delta\Omega$ (l'angle solide de détection) et intrinsèque ϵ_i : $\epsilon_{tot} = \epsilon_i \Delta\Omega$. ϵ_i dépend de l'énergie des photons et

s'exprime en fonction des facteurs de transmission et d'absorption des différentes composantes du détecteur. On peut exprimer l'efficacité d'un EDS par:

$$\epsilon_i(E_\nu) = e^{-\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_f (\rho t)_f} \left[T + (1 - T)e^{-\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{gs} (\rho t)_{gs}} \right] \times e^{-\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{me} (\rho t)_{me}} e^{-\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{mo} (\rho t)_{mo}} \\ \times \left(1 - e^{-\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{si} (\rho t)_{ca}} \right) \times (1 + p(E_\nu)) \quad (I - 58)$$

avec $(\rho t)_i$ et $\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_i$ les épaisseurs et les coefficients d'atténuation massique de chaque composante du détecteur, respectivement. Les notations f , gs , me , mo et ca désignent les différentes composantes du détecteur comme montré dans la figure (I-20). T caractérise la transparence de la grille supportant la fenêtre du détecteur. $p(E_\nu)$ est un facteur prenant en compte les impulsions induites par les photoélectrons ou les électrons Auger.

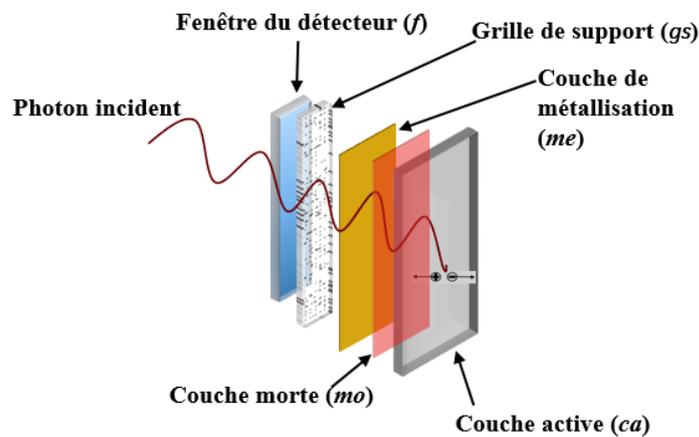


Figure I-20. Composantes d'un détecteur Si(Li).

Il n'est cependant pas toujours évident de déterminer l'efficacité d'un EDS. Cela est notamment le cas quand les épaisseurs des différentes composantes du détecteur ne sont pas connues avec précision. En outre, une couche de contamination peut se former au niveau de la fenêtre du détecteur ce qui peut modifier l'efficacité de détection. Il existe des méthodes permettant de faire face à ces limitations comme celle de Alvisi et coll. [70] où l'efficacité d'un spectromètre est déterminée à partir d'un spectromètre de référence dont l'efficacité est préalablement connue. Cette méthode permet également de déterminer l'efficacité d'un SDD à partir de celle d'un Si(Li).

Pour caractériser la réponse du détecteur, il faut tenir compte également de l'aspect statistique lié à la création des paires électron-trou. En principe le nombre d'impulsions générées par les paires électron-trou, présente une dispersion par rapport à une valeur moyenne qui se traduit

par une largeur énergétique des raies dans le spectre des rayons X (figure (I-21)). L'élargissement d'une raie n'est pas seulement dû à la dispersion statistique. Il y a également une contribution du bruit électronique provenant du transistor à effet de champ et de l'électronique de mise en forme. Le détecteur est de ce fait caractérisé par une résolution énergétique qui est définie par la largeur à mi-hauteur (FWHM) des raies en fonction de l'énergie des photons.

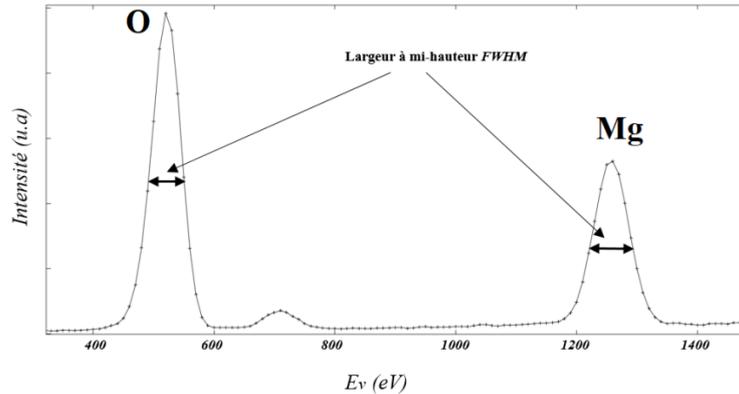


Figure I-21. Largeur à mi-hauteur des raies K d'oxygène et de magnésium.

La dispersion statistique de la création de paires électron-trou suit une distribution de Poisson et on peut exprimer la largeur FWHM (en eV) pour un détecteur Si(Li) par :

$$\text{FWHM}(E_v) = \sqrt{B_e^2 + 5,546F_f E_v \varepsilon} \quad (\text{I} - 59)$$

avec B_e le bruit électronique, F_f le facteur de Fano (vaut environ 0,1) et ε l'énergie moyenne de la création d'une paire électron-trou (3,76 eV à 77 K et 3,62 eV à 300 K). La largeur spectrale peut également être modélisée par une distribution normale pour le cas d'un détecteur à base de silicium (que ce soit un Si(Li) ou un SDD). Dans ce cas, on peut écrire la largeur FWHM en fonction de l'écart type $\tilde{\sigma}$: $\text{FWHM} = 2\sqrt{2 \ln(2)} \tilde{\sigma}$. $\tilde{\sigma}$ peut ensuite être exprimé par [71] :

$$\tilde{\sigma}(E_v) = \varepsilon \sqrt{B_e^2 + \frac{F_f E_v}{\varepsilon}} \quad (\text{I} - 60)$$

Il est important de noter que la forme de la raie n'est pas toujours symétrique par rapport à une valeur moyenne. On peut par exemple observer, dans certains cas, une déformation de la forme gaussienne d'une raie à cause des émissions satellites [15, chapitre II]. Cette déformation est pourtant difficilement visible sur un spectre EDS où la résolution d'un détecteur en Si est plus large que le décalage en énergie lié à l'effet satellite. Pour les photons à basses énergies,

l'asymétrie de la raie peut être causée par une collection de charges perturbées (piégeage d'une partie des paires électron-trou avant collection). La forme d'une raie peut aussi être modifiée par le fond continu du spectre quand l'intensité maximale de la raie est très faible.

I.4.3 Microanalyse X quantitative

La microanalyse quantitative permet de déterminer la concentration massique d'un élément dans un échantillon, à partir de l'intensité de la raie (caractéristique de l'élément) qui émerge de l'échantillon. Cette approche quantitative trouve son origine dans les travaux de Castaing [63], concepteur de la microanalyse X, où il a introduit une méthode permettant la détermination de la concentration apparente d'un élément en utilisant un étalon/standard pur de l'élément en question. La concentration apparente, appelée également de première approximation est définie comme le rapport d'intensité de la raie émergeant de l'échantillon analysé à celle émergeant de l'étalon. La notation anglo-saxon de cette intensité relative est le « *k*-ratio » que l'on définit pour un élément *x* au sein d'un échantillon comme :

$$k_x = \frac{P_x^{éch}}{P_x^{St}} \quad (I - 61)$$

avec k_x le *k*-ratio de l'élément *x*, $P_x^{éch}$ l'intensité émise par l'élément *x* au sein de l'échantillon analysé et P_x^{St} l'intensité émise par un étalon pur de *x*.

Afin de pouvoir déterminer les concentrations des éléments à partir de leurs *k*-ratios, l'équation (I-61) doit tenir compte de ce que l'on appelle les effets de matrice. Ces effets sont liés au numéro atomique (ralentissement et rétrodiffusion des électrons), à la fluorescence (émission secondaire des rayons X) et à l'absorption des rayons X au sein de l'échantillon. Une détermination des concentrations nécessite donc d'introduire des facteurs liés à ces trois effets. En se basant sur les principes posés par Castaing, des modèles de corrections connus sous le nom de **ZAF** ont été conçus, où **Z**, **A** et **F** désignent les facteurs associés au numéro atomique, à l'absorption et à la fluorescence, respectivement. L'expression permettant de lier le *k*-ratio d'un élément *x* à sa concentration C_x est obtenue en introduisant les trois facteurs :

$$k_x = C_x [Z A F] \quad (I - 62)$$

avec

$$Z = \frac{R_x^{éch}/S_x^{éch}}{R_x^{St}/S_x^{St}}, \quad A = \frac{f(\chi)_x^{éch}}{f(\chi)_x^{St}}, \quad F = \frac{[(1 + f_c) + (1 + f_b)]_x^{éch}}{[1 + f_c]_x^{St}} \quad (I - 63)$$

où *R* est le facteur de rétrodiffusion des électrons et *S* le facteur de leur ralentissement. f_c et f_b représentent les facteurs de fluorescence dus au rayonnement caractéristique et de *Bremsstrahlung*, respectivement. $f(\chi)$ est le facteur d'absorption des rayons X avec

$\chi = \frac{\mu}{\rho} \operatorname{cosec}(\emptyset)$ et \emptyset l'angle de take-off du détecteur. Comme l'indique l'équation (I-52), l'intensité émergente P_E dépend à la fois de l'absorption au sein de l'échantillon et de la distribution d'ionisation $\phi(\rho z)$. Evaluer l'absorption des rayons X nécessite donc une connaissance de la distribution $\phi(\rho z)$ correspondante. Ainsi, le facteur $f(\chi)$ représente la fraction de l'intensité X émergente dans la direction du détecteur et peut être défini à partir de la fonction $\phi(\rho z)$:

$$f(\chi) = \frac{\int \phi(\rho z) e^{-\chi \rho z} d\rho z}{\int \phi(\rho z) d\rho z} \quad (\text{I} - 64)$$

L'un des modèles le plus utilisé pour le calcul de $f(\chi)$ est celui proposé par Philibert reposant sur la description de la $\phi(\rho z)$ à partir de l'équation (I-50) :

$$f(\chi) = \frac{1}{\left(1 + \frac{\chi}{\gamma}\right) \left(1 + \frac{h}{1+h} \frac{\chi}{\gamma}\right)} \quad (\text{I} - 65)$$

Il existe cependant un problème dans les méthodes **ZAF** lié à l'utilisation des modèles de la $\phi(\rho z)$ qui ne correspondent pas à sa définition initiale introduite par Castaing [63]. Le modèle de Philibert (équation (I-50)), à titre d'exemple, ne fournit qu'une allure approximative de la distribution en profondeur du rayonnement et il n'est pas conforme avec la détermination de la $\phi(\rho z)$ à partir de la méthode du traceur (partie I.4.1). En effet, pour que le modèle décrivant la $\phi(\rho z)$ soit conforme avec la définition de Castaing, il est important que la forme de la courbe $\phi(\rho z)$ et l'aire en dessous de la courbe (intégrale de $\phi(\rho z)$), décrites par le modèle, soient réalistes. A cet égard, nombreux modèles ont été développés dont le but est de fournir un description viable de la $\phi(\rho z)$ [15, chapitre XII].

Dans le cas où l'on dispose d'un modèle décrivant convenablement la distribution $\phi(\rho z)$, les effets de matrice peuvent être pris en compte de façon satisfaisante. On définit les effets de matrice dans l'approche « $\phi(\rho z)$ » par :

$$\mathbf{ZAF} = \frac{[\int \phi(\rho z) e^{-\chi \rho z} d\rho z]^{éch}}{[\int \phi(\rho z) e^{-\chi \rho z} d\rho z]^{St}} \frac{[(1 + f_c) + (1 + f_b)]_x^{éch}}{[1 + f_c]_x^{St}} \quad (\text{I} - 66)$$

Etant donné que les facteurs **Z**, **A** et **F** dépendent de la composition de l'échantillon, l'application d'une méthode de correction de type [**ZAF**] ou « $\phi(\rho z)$ » nécessite une connaissance préalable des concentrations. Le calcul des concentrations est de ce fait effectué itérativement.

Les méthodes **ZAF** et $\phi(\rho z)$ ont permis d'améliorer, de façon significative, la précision de la microanalyse X quantitative, notamment pour le cas des éléments à faibles concentrations ($1\% < C < 10\%$) [1]. Cependant, il existe de nombreux inconvénients quant à l'utilisation des modèles à base de standard. L'inconvénient majeur est le manque de disponibilité des standards de quantification pour certains éléments tels que les actinides [72]. En outre, l'utilisation d'un standard pour l'analyse quantitative d'un échantillon nécessite, dans la majorité des cas, que le standard et l'échantillon soient analysés sous les mêmes conditions expérimentales. Il est également préférable que la durée entre l'analyse de l'échantillon et celle du standard soit suffisamment courte afin de minimiser les incertitudes liées à l'instrumentation (fluctuation du courant, contamination de la fenêtre du détecteur...). Les spectres X des standards doivent donc être régulièrement mesurés, ce qui peut être coûteux en temps.

Un autre problème faisant l'objectif principal de notre travail, concerne les limitations des analyses à base de standard quand il s'agit de quantifier la composition des échantillons non massifs ou rugueux. En effet, les modèles de correction **ZAF** et $\phi(\rho z)$ ont été développés dans le cadre des études sur des échantillons massif, plan et poli (MPP), ce qui restreint leur application à ce type d'échantillon. L'utilisation de ces modèles pour l'analyse quantitative des poudres composées de microparticules est donc inappropriée. Nous présentons dans le chapitre suivant, les phénomènes qui se manifestent lors de la microanalyse X des particules afin de comprendre les limitations des analyses à base de standard vis-à-vis de l'analyse quantitative des poudres.

Chapitre II

La distribution des électrons et des photons au sein de la matière peut être modélisée par un volume d'interaction des électrons et des volumes de génération et d'émission des photons. Ces volumes varient en fonction de la taille, la forme et la surface de l'échantillon analysé. Il est donc important de tenir compte des effets liés à la géométrie lors d'une expérience en microanalyse X. Les méthodes d'analyse quantitative basées sur l'utilisation des standards MPP (chapitre I, partie I.4.3), nécessitent que la morphologie de l'échantillon analysé soit similaire ou suffisamment proche de celle du standard. Autrement, les effets géométriques peuvent avoir un impact sur les intensités des rayons X, ce qui entache les résultats d'analyse quantitative de multiples erreurs. L'analyse des poudres fait partie des cas où les effets géométriques sont fortement présents.

Une poudre est composée de particules de taille pouvant aller d'une centaine de nanomètres jusqu'aux centaines de micromètres. Au sein d'un même échantillon poudreux, il est courant d'observer des particules de différentes morphologies. Ces particules peuvent également avoir une composition chimique variable. De ce fait, une caractérisation adéquate des poudres nécessite d'analyser chaque particule de façon individuelle afin d'extraire des informations sur leurs granulométrie et homogénéité.

Nous décrivons dans ce chapitre les différents effets liés à la géométrie et montrons leur influence sur les interactions des électrons et des photons au sein d'une microparticule. Des expériences en microanalyse X ont été effectuées afin d'investiguer l'impact de chaque effet sur l'intensité mesurée des rayons X¹. Nous faisons ensuite une introduction de quelques modèles de correction déjà existants et étudions leur applicabilité et leurs limitations vis-à-vis de l'analyse quantitative des poudres.

¹ Les mesures des rayons X présentés dans ce chapitre ont été effectuées en utilisant un détecteur SDD composé d'une fenêtre de AP3 Moxtek supportée par une grille de Si. Pour toutes les mesures, la constante de temps la plus longue a été choisie, correspondant à une résolution du détecteur FWHM = 125 eV à l'énergie de la raie K α du Mn.

II Microanalyse X quantitative des poudres

II.1 Les effets géométriques

II.1.1 Influence des effets géométriques sur la trajectoire des électrons

II.1.1.1 Effet de surface

Les particules, telles que celles composant les poudres nucléaires, présentent souvent une surface irrégulière (rugosité, faciès anguleux, surface inclinée, courbure de surface...) pouvant influencer leur analyse. En effet, quand les électrons pénètrent un échantillon, leurs trajectoires sont modifiées par la surface de ce dernier. La figure (II-1) illustre le cas d'une surface rugueuse ; dans ce cas, les trajectoires électroniques varient en fonction de l'endroit d'incidence du faisceau électronique sur l'échantillon.

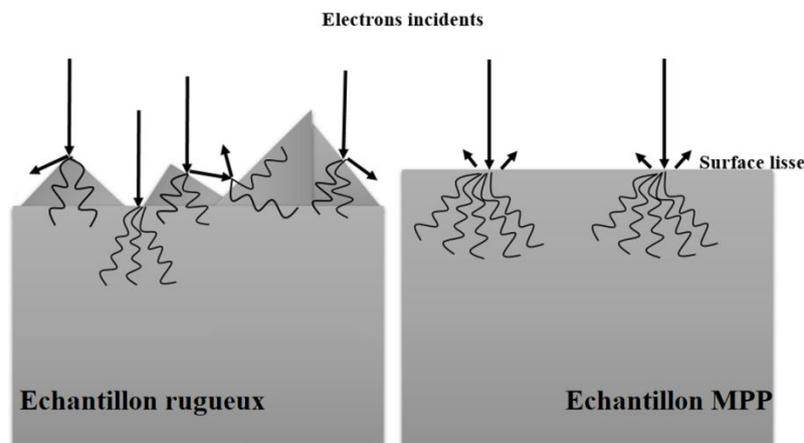


Figure II-1. Comparaison des trajectoires électroniques dans un échantillon rugueux et dans un échantillon MPP. Les flèches et les lignes brisées représentent les électrons à l'extérieur (incidents et rétrodiffusés) et à l'intérieur de l'échantillon, respectivement.

De façon générale, la trajectoire des électrons dans l'échantillon change en fonction de l'angle d'incidence du faisceau électronique. On parle dans ce cas des effets d'incidence. Ces effets peuvent se manifester également lors de l'analyse des échantillons inclinés ou quand la surface de l'échantillon présente une courbure importante (cas des particules sphériques ou elliptiques). Nous prenons comme exemple d'étude, les travaux de Ritchie [3] sur une particule de verre K411. L'étude consiste à comparer la trajectoire des électrons incidents sur un échantillon à une incidence de 0° et de 60° par rapport à la normale à la surface de l'échantillon (figure (II-2)). Selon l'auteur, les électrons ont une profondeur de pénétration similaire dans les deux cas, tandis que leurs parcours changent. Pour le cas d'une incidence à 60° , les électrons diffusés avec un angle supérieur à 90° du côté haut du point d'incidence (point lumineux dans la figure

II-2)) ne quittent pas l'échantillon, contrairement à ce qui est décrit par le modèle classique de rétrodiffusion des électrons pour le cas d'une incidence normale (chapitre I, partie I.2.1.3). En revanche, les électrons diffusés, en bas du point d'incidence, peuvent quitter l'échantillon à un angle de diffusion inférieur à 90° . Le taux des électrons qui subissent des interactions du côté haut du point d'incidence sera donc beaucoup plus important que celui du côté bas. Ces observations indiquent que les électrons qui voient leur parcours changé en variant l'angle d'incidence, subissent une modification de leur rétrodiffusion, de leurs interactions au sein de la particule ainsi que de leur ralentissement.

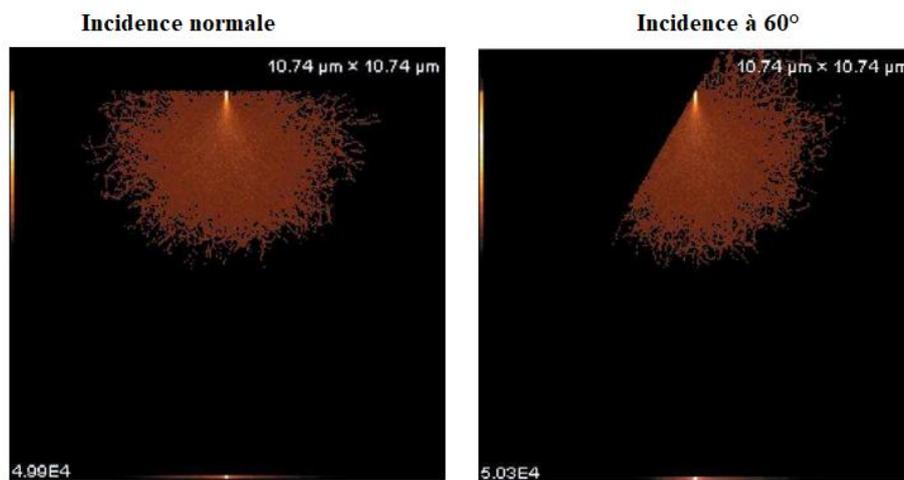


Figure II-2. Volume d'interaction des électrons en fonction de l'angle d'incidence du faisceau électronique. Figure tirée de la référence [3].

II.1.1.2 Effet de masse : transmission des électrons

Les effets de masse se manifestent quand la profondeur de pénétration des électrons dans un échantillon est plus grande que la taille de ce dernier. Ces électrons quittent l'échantillon par transmission en profondeur ou par transmission latérale. De ce fait, le volume d'interaction électron-matière au sein de l'échantillon de petite taille se voit diminué par rapport au cas d'un échantillon MPP. La transmission des électrons est particulièrement observée quand on analyse des échantillons de faibles épaisseurs tels que des films minces ou des particules de petite taille. Du fait que la profondeur de pénétration des électrons augmente avec leur énergie initiale E_0 (partie I.2.2.4), les effets de masse seront beaucoup plus prononcés pour des grandes valeurs de E_0 (figure II-3).

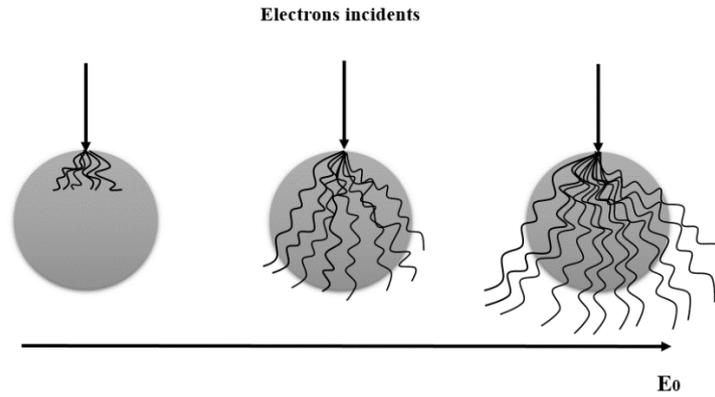


Figure II-3. Transmission des électrons à travers une particule sphérique.

Le taux des électrons transmis à une profondeur z peut être estimé en déterminant leur coefficient de transmission η_T . Une estimation de η_T peut être obtenue à partir du modèle de Kanaya-Okayma [55] :

$$\eta_T = \exp\left(-\frac{Q \frac{z}{Y_p^{K-0}}}{1 - \frac{z}{Y_p^{K-0}}}\right) \quad (\text{II} - 1)$$

avec $Q = 0.187 Z^{2/3}$ et Y_p^{K-0} la profondeur de pénétration maximale des électrons (chapitre I, équation (I-40)).

II.1.2 Influence des effets géométriques sur la génération et l'émission des rayons X

II.1.2.1 Effet géométrique sur l'absorption des photons

Les photons subissent une absorption qui varie en fonction de la géométrie de l'échantillon. Les effets d'absorption du rayonnement X sont d'autant plus faibles que l'épaisseur de matière traversée par les photons est faible (figure (II-4)). En considérant un flux donné de rayons X généré dans la matière, l'atténuation de son intensité par effet d'absorption sera moindre dans une particule de taille micrométrique par rapport à celle dans un échantillon MPP de même composition chimique. Il est donc important de considérer l'influence des effets géométriques sur l'absorption du rayonnement X quand un standard massif est utilisé pour l'analyse quantitative des microparticules.

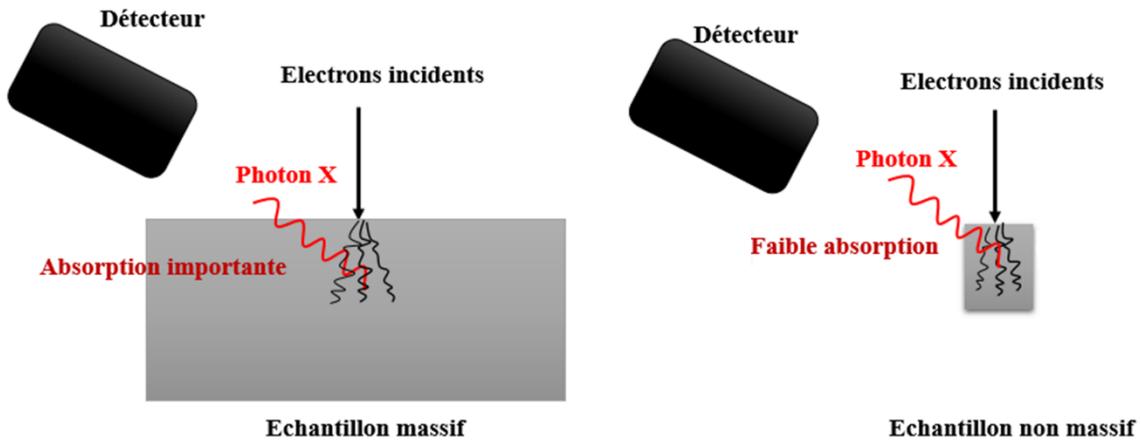


Figure II-4. Variation de l'absorption des photons en fonction de la géométrie de l'échantillon.

II.1.2.2 Effet de surface

Les effets de surface ont une influence sur les trajectoires électroniques et donc sur le nombre d'ionisation des atomes au sein de l'échantillon. Par conséquent, la génération et des rayons X dans un échantillon présentant une surface irrégulière est différente de celle dans un échantillon MPP. Les rayons X générés à une même profondeur z d'un échantillon rugueux ont un parcours dans la matière jusqu'à leur sortie vers le détecteur qui varie selon le point d'impact du faisceau d'électrons incident sur la surface rugueuse (figure (II-5)). Cela peut avoir une influence significative sur les intensités X mesurées.

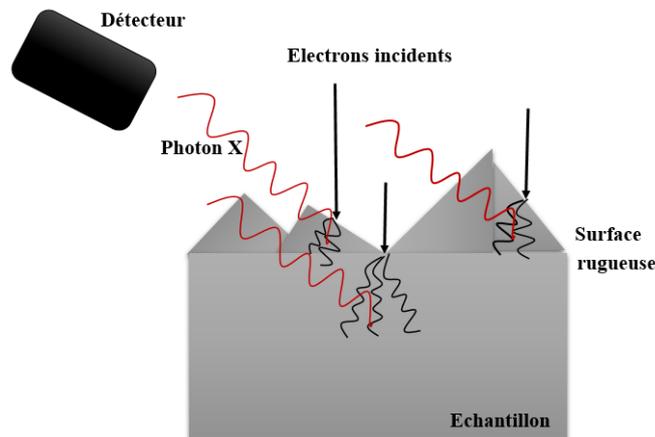


Figure II-5. Influence de la rugosité sur l'émission des rayons X.

Afin d'étudier les effets liés à la rugosité de surface, nous avons comparé l'émission X d'un échantillon de Co rugueux à celle d'un échantillon MPP. La figure (II-6) montre les spectres X acquis des échantillons rugueux et MPP du Co, en utilisant une énergie des électrons $E_0=15$ keV. On remarque une perte d'intensité significative de la raie Co $L\alpha$ ($E_v = 780$ eV) dans le

cas d'une surface rugueuse, tandis que l'écart entre les intensités X de la raie $K\alpha$ ($E_v = 6930$ eV) des deux échantillons est faible (écart relatif de l'ordre de 12%). La perte d'intensité de la raie $Co\ L\alpha$ provient majoritairement des effets de surface importants sur l'absorption des photons de plus faible énergie ; cela a pour conséquence une forte diminution de l'intensité des rayons X émis à basse énergie dans le cas d'un échantillon rugueux.

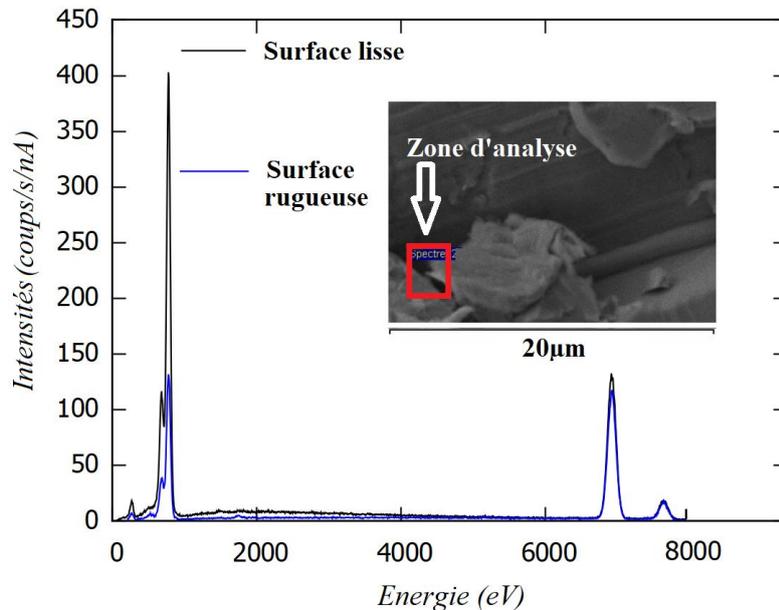


Figure II-6. Comparaison entre les spectres X des échantillons de cobalt poli (spectre noir) et rugueux (spectre bleu). Le carré rouge indique la zone d'analyse de la surface rugueuse.

Comme il existe une dépendance entre la taille du faisceau électronique et les effets de rugosité, il est important de noter que le spectre X de l'échantillon rugueux montré dans la figure (II-6) a été acquis avec un faisceau d'électrons non focalisé. L'utilisation d'un faisceau ponctuel dans l'étude des échantillons de cobalt rugueux et poli, a montré une perte d'intensité de la raie $L\alpha$ beaucoup plus importante que celle observée avec un faisceau non focalisé (figure (II-7)). Ce résultat est en accord avec les travaux de L. Sorbier [73] pour lesquels l'auteur a mis en évidence une dépendance entre la taille du faisceau électronique et les effets de rugosité en comparant les intensités mesurées avec une sonde non focalisée et celles obtenues en utilisant une sonde ponctuelle. Les travaux de Sorbier [73] ont également montré que les effets de rugosité varient en fonction de la forme des irrégularités et de la moyenne arithmétique R_a (moyenne des écarts entre la surface rugueuse et la surface moyenne). L'auteur a observé que la perte d'intensité n'est significative qu'à partir d'une valeur de $R_a > 100$ nm, et ce pour toutes les formes de rugosité étudiées. Des résultats similaires ont été obtenus par Busch et coll. [74], qui ont observé

un effet négligeable de la rugosité sur l'émission X d'un échantillon de Zn pour des valeurs de $Ra < 200$ nm.

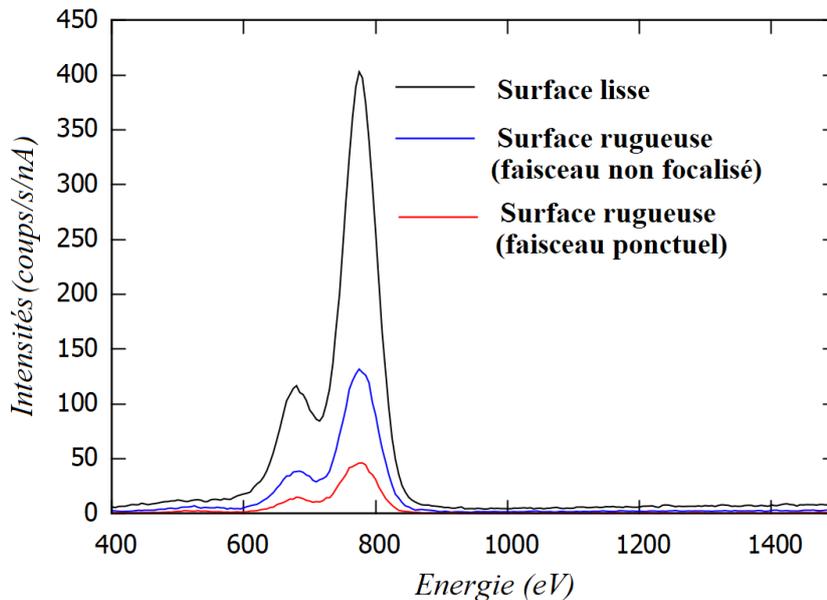


Figure II-7. Effets de rugosité sur l'intensité de la raie Co La en fonction de la taille du faisceau électronique.

Nous avons ensuite étudié les effets liés à l'angle d'incidence du faisceau électronique sur une microparticule en analysant une particule sphérique de verre K411 composée de : O, Mg, Si, Ca et Fe. Une particule lisse de $8,4 \mu\text{m}$ de diamètre a été analysée avec une énergie du faisceau électronique $E_0 = 10$ keV. Différents angles d'incidence du faisceau d'électrons sur la particule ont été considérés. Dans un premier temps, les intensités X caractéristiques de chaque élément ont été mesurées pour une incidence du faisceau électronique normale à la surface de la particule. La mesure a été ensuite réalisée pour six points d'impact du faisceau sur la particule, situés à une distance D de la position de l'incidence normale (figure (II-8)). En prenant l'incidence normale comme origine pour laquelle $D=0$, les six points d'incidence du faisceau électronique correspondent aux points pour lesquelles $D=i \times 0,9 \mu\text{m}$, avec $i = \pm 1; \pm 2; \pm 3$. La figure (II-8) présente les intensités X normalisées mesurées pour chaque élément en fonction de la distance D (μm).

On remarque une variation significative de l'intensité X en s'éloignant de l'incidence normale du faisceau électronique ($D=0$). Pour des valeurs de i positives, les chemins d'absorption des photons dans la particule sont supérieurs à ceux de l'incidence normale à la surface. Cela se traduit par une perte d'intensité X significative, notamment pour les éléments légers dont les raies se situent à basse énergie. En revanche, pour les points d'impact plus proches du détecteur

(valeurs de $i < 0$), les photons sont moins absorbés, ce qui explique le gain d'intensité de la raie $O K\alpha$.

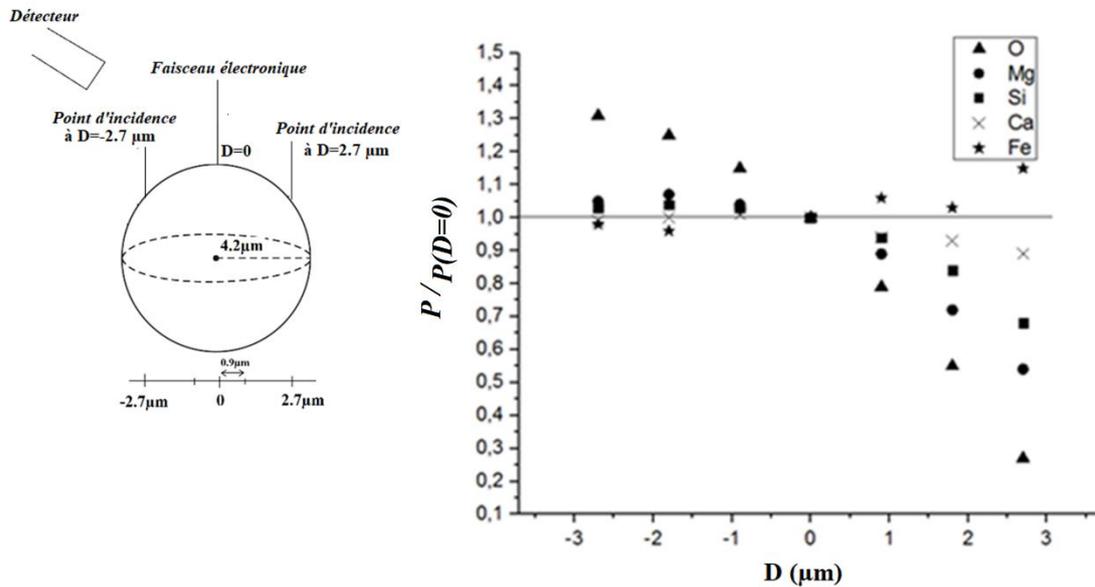


Figure II-8. Influence des effets d'incidence du faisceau d'électrons sur les intensités X caractéristiques d'une particule de verre K411.

Pour les points d'impact du faisceau incident plus proches du détecteur ($i > 0$), l'absorption des photons X mais aussi le nombre de photons générés dans la particule sont moindres par rapport au cas de l'incidence normale. En effet, le nombre des électrons quittant la particule, suite à leur diffusion latérale, augmente au fur et à mesure que l'on s'éloigne de l'incidence normale du faisceau électronique sur la particule. Ces électrons ne contribuent plus à la génération des rayons X au sein de la particule, ce qui se traduit par une perte d'intensité, similaire à celle observée quand les électrons quittent l'échantillon par la rétrodiffusion. Cela explique probablement la faible variation de l'intensité en s'éloignant de l'incidence normale du faisceau, dans le cas des éléments légers : Mg et Si. Les effets d'incidence du faisceau d'électrons résultent, en partie, des effets de masse que nous allons étudier dans la partie suivante.

II.1.2.3 Effet de masse et influence du substrat

Pour étudier les effets de masse, nous avons acquis les spectres X de deux microparticules de verre K411 ayant des tailles différentes. La figure (II-9) montre la comparaison des spectres X sur une particule sphérique de diamètre $0,8 \mu\text{m}$ et sur une particule de diamètre $6 \mu\text{m}$. Les deux particules ont été analysées en utilisant une énergie des électrons incidents $E_0 = 20 \text{ keV}$.

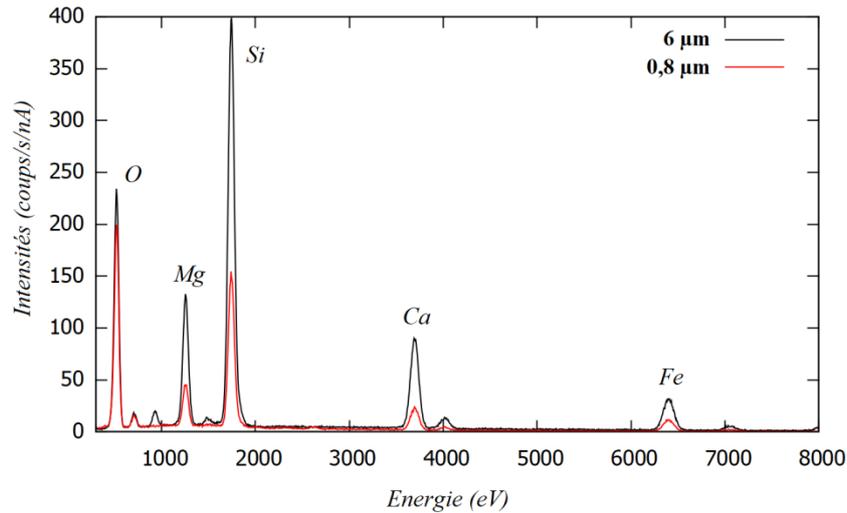


Figure II-9. Spectres de rayons X de deux particules sphériques de verre K411 de diamètres différents ($6\ \mu\text{m}$ et $0,8\ \mu\text{m}$).

Les spectres X montrent clairement une perte d'intensité pour tous les éléments dans le cas de la particule de plus petite taille. Comme indiqué précédemment, les électrons transmis ne participent pas au processus d'ionisation au sein de la particule et le volume de génération des rayons X se voit diminué par rapport à celui d'un échantillon MPP. Généralement, on estime que les effets de transmission induisent une perte d'intensité quand la taille des particules est inférieure à la profondeur de génération des rayons X Y_G (chapitre I, équation (I-53 – I-56)).

Il est important de rappeler que la transmission des électrons à travers les particules n'est pas le seul phénomène qui influence l'émission des rayons X dans cette étude. La différence en intensité des deux spectres (figure (II-9)) est également liée au phénomène d'absorption des photons qui se produit de manière différente dans les deux particules. Généralement, lors de l'analyse des particules de petite taille, il existe un effet combiné d'absorption de photons et de transmission des électrons. Cet effet combiné se traduit par un gain d'intensité X lié à la diminution des chemins d'absorption des photons dans la petite particule et une perte d'intensité X causée par les effets de transmission des électrons à travers la particule. Dans cette étude, les effets d'absorption sont moins significatifs pour la particule de diamètre $0,8\ \mu\text{m}$, ce qui explique la faible perte d'intensité de la raie O K par rapport aux autres éléments. Pour des photons de plus grande énergie, le gain d'intensité par la moindre absorption des photons diminue, et la perte d'intensité X liée à la transmission des électrons à travers la particule est fortement observée.

La transmission des électrons à travers la particule est souvent associée à un autre phénomène qui perturbe également la mesure des intensités X. Il s'agit de l'émission X du substrat sur

lequel la particule est déposée. L'analyse présentée dans la figure (II-9) a été réalisée sur des particules déposées sur un substrat de B_4C . Ce substrat a été choisi car l'émission du fond continu est faible dans ce cas, ce qui a permis d'avoir moins d'influence sur l'intensité du fond continu mesuré de la particule de diamètre $0,8 \mu m$.

Quand la transmission des électrons à travers la particule est prononcée, le substrat est considéré dans ce cas comme une source de radiation parasite qui perturbe la mesure du spectre X de la particule (figure (II-10, a)). Le spectre X du substrat s'ajoute à celui de la particule et on obtient une superposition des deux spectres. Cela entraîne un fond continu mesuré plus important que celui de la particule (figure (II-10, b)). L'intensité du rayonnement de freinage émis par le substrat est d'autant plus importante que son numéro atomique moyen est élevé (cf. Fig II-11). Le choix d'un substrat de faible numéro atomique a été montré optimal pour l'analyse des particules de petite taille [75].

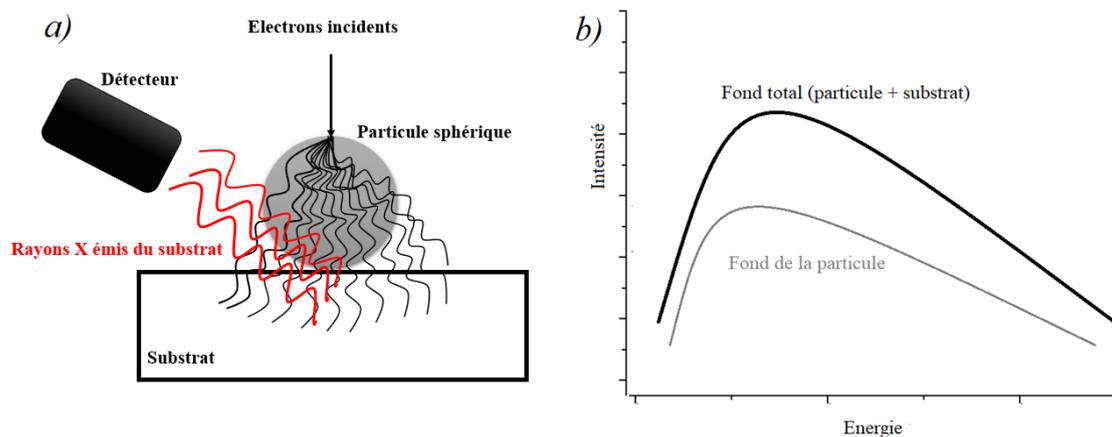


Figure II-10. a) Transmission des électrons à travers la particule et émission X du substrat sur lequel la particule est déposée. b) Influence du substrat sur l'intensité du fond continu mesuré de la particule.

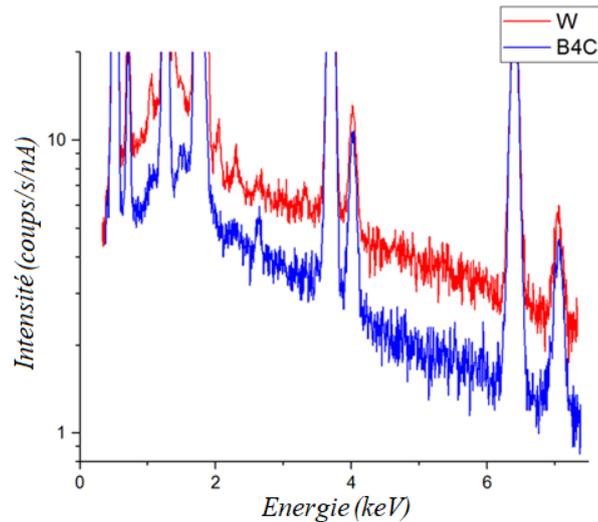


Figure II-11. Fonds continus mesurés de deux microparticule sphérique de verre K411 de même taille ($2,4 \mu\text{m}$ de diamètre) déposée sur un substrat de W et de B_4C .

II.2 Méthodes de correction des effets géométriques et leur application à l'analyse quantitative des poudres

L'ensemble des effets géométriques que nous venons de présenter ne permet pas l'analyse quantitative des poudres à partir des standards MPP. Il est donc indispensable de tenir compte de ces effets en utilisant des modèles de correction convenables. Nous décrivons ici les méthodes de correction les plus utilisées ainsi que leur application à la microanalyse quantitative des poudres.

II.2.1 Méthode Pic/Fond (P/B)

L'une des méthodes permettant de corriger les effets géométriques consiste à utiliser le rapport entre l'intensité du pic de la raie caractéristique (P) et celle du *Bremsstrahlung* (B). Cette méthode est basée sur l'hypothèse que la génération du rayonnement caractéristique et du *Bremsstrahlung* s'effectue dans la même région. Selon cette hypothèse, les deux rayonnements ont la même distribution spatiale au sein de l'échantillon et subissent quasiment les mêmes effets géométriques. Cela suggère, qu'à une énergie donnée du spectre X, le rapport des intensités P et B serait indépendant des effets d'absorption et de ceux liés à l'état de surface. On estime donc que la variation des rapports P/B en fonction de la géométrie de l'échantillon est faible.

Les travaux de Newbury ont montré que la méthode P/B peut être utilisée pour corriger les effets de surface [5]. L'étude a été effectuée sur des particules métalliques composées d'un alliage de Ni. Les résultats indiquent que l'utilisation des rapports P/B permet de réduire

significativement les effets de surface sur l'absorption des rayons X et les effets d'incidence du faisceau électronique sur la génération des rayons X au sein des particules. Des résultats similaires ont été obtenus par Sorbier [73] montrant que l'utilisation de la méthode P/B peut être efficace quand les effets de rugosité induisent une variation d'intensité plus importante que les incertitudes d'intensité liées à la statistique de comptage.

Etant indépendants des effets de surface et d'absorption des photons, les rapports P/B offrent la possibilité de caractériser des poudres composées à la fois de particules de surface irrégulière et de particules de petite taille. Il semble donc raisonnable d'écrire :

$$(P/B)_{\text{particule}} \approx (P/B)_{\text{échantillon}} \quad (\text{II} - 2)$$

quelquonque MPP

Cette approximation est à la base d'un nombre de procédures d'analyse quantitative des microparticules [5, 6, 7]. Cependant, la méthode P/B a des inconvénients et certains auteurs estiment qu'elle n'est pas toujours valide pour la correction des effets liés à la rugosité [76,77]. L'utilisation des rapports P/B a également montré des limitations quant à la correction des effets géométriques pour des particules de taille inférieure au volume de génération des rayons X [8]. Ces limitations résultent probablement des hypothèses de la méthode qui ne considèrent ni l'anisotropie du *Bremsstrahlung*, ni la différence entre les sections efficaces de production du rayonnement caractéristique et celles de production du *Bremsstrahlung*. La différence entre la production des deux rayonnements devient importante quand les effets géométriques sont prononcés, ce qui met en cause l'approximation supposée dans l'équation (II-2).

Etant donné que la fiabilité de la méthode P/B est débattue, nous avons testé la méthode pour la correction des effets géométriques sur des échantillons rugueux et sur une particule de 2 µm de diamètre. Afin de déterminer les intensités du *Bremsstrahlung* (B) dans les rapports P/B , nous avons ajusté le fond mesuré de chaque spectre en utilisant le protocole suivant:

Protocole II-1 :

- 1) Tous les pics ont été supprimés de chaque spectre en conservant uniquement la contribution du fond continu constitué majoritairement du *Bremsstrahlung*.
- 2) Les intensités du fond résultant ont été corrigées des pertes liées à l'efficacité de détection. Par manque de connaissance des épaisseurs de certaines composantes du détecteur, l'équation conventionnelle de l'efficacité (chapitre I, équation (I-58)) n'a pas été utilisée. L'efficacité a été donc déterminée par la méthode de Merlet et coll. [78] qui consiste à comparer l'intensité du fond continu mesurée d'un échantillon MPP à celui

obtenu par simulation. A une énergie donnée, la différence entre les intensités mesurées et celles simulées avec un détecteur idéal, est due à la perte d'intensité liée à l'efficacité du détecteur réel. L'efficacité totale du détecteur peut donc être exprimée par :

$$\varepsilon(E_v) = \frac{B(E_v)\Delta E_v}{\int_E^{E+dE} B_{sim}(E_v)dE_v} \quad (\text{II} - 3)$$

avec $B(E_v)$ l'intensité du *Bremsstrahlung* mesurée à une énergie E_v . ΔE_v est la largeur du canal énergétique définie à partir de la gamme énergétique du spectre et du nombre des canaux choisis. $B_{sim}(E_v)dE_v$ représente l'intensité du *Bremsstrahlung* simulée pour un intervalle d'énergie $[E_v: E_v+dE_v]$. La simulation est effectuée en utilisant le code Monte Carlo (MC) PENELOPE [4]. Une description du calcul des intensités par simulation MC sera donnée plus loin (chapitre III, partie (III-2)). Afin de minimiser les imprécisions de la simulation à basse énergie ($E_v < 1$ keV), une procédure a été établie se basant sur une détermination de $\varepsilon(E_v)$ à $4 \text{ keV} \leq E_v \leq 8 \text{ keV}$ par l'équation (II-3) suivie d'une extrapolation de $\varepsilon(E_v)$ pour des valeurs de $E_v < 1$ keV (voir annexe B).

- 3) L'intensité du fond continu corrigée a été ensuite ajustée en utilisant la formule suivante :

$$B(E_v) = K \left(Z \frac{(E_0 - E_v)}{E_v} \right)^m \exp(H) f(\chi) \quad (\text{II} - 4)$$

où le premier terme représente la loi de Small et coll. [18] (chapitre I, équation (I-15)) et $f(\chi)$ le facteur d'absorption des photons. L'expression de $f(\chi)$ proposée par Heinrich et Yakowitz [79] a été utilisée dans cette étude.

II.2.1.1 Vérification de la méthode P/B pour la correction des effets de rugosité

L'étude a été effectuée sur trois échantillons rugueux de Co, Ti et UO₂ (figure (II-12)). Les spectres des rayons X ont été acquis sur différentes zones de la surface pour chaque échantillon en utilisant un faisceau électronique focalisé.

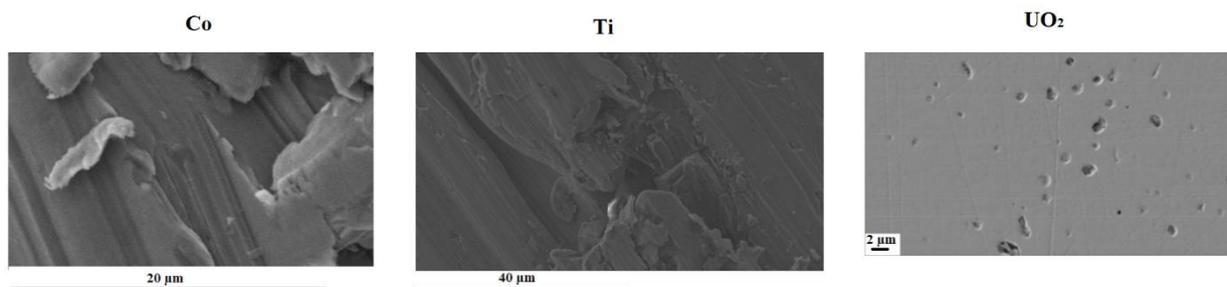


Figure II-12. Images MEB des échantillons rugueux de Co, Ti et UO₂.

Les valeurs de P/B ont été ensuite obtenues pour les trois échantillons rugueux et comparés à ceux d'un échantillon MPP.

Tableau II-1. Comparaison des valeurs moyennes des intensités (P) et des rapports P/B pour les échantillons rugueux et les échantillons MPP.

	O K α	Co L α	U M α	Ti K α	Co K α
$(P)_{MPP}$	93,8±7,1	394,8±15,9	124,5±8,4	130,2±9,6	127,3±10,1
$(P)_{rugueux}$	50,3±18,5	60,9±36,1	109,1±12,4	118,2±11,3	112,3±31,5
$(P/B)_{MPP}$	4,4±0,4	25,8±1,2	19,5±0,8	28,3±1,1	29,7±1,3
$(P/B)_{rugueux}$	4,6±0,5	22,2±1,7	19,4±1,6	31,0±2,2	27,4±1,9

Les résultats présentés dans le tableau (II-1) montrent clairement que l'effet de rugosité sur les rapports P/B est faible par rapport aux intensités caractéristiques (P). Les écarts entre $(P/B)_{MPP}$ et $(P/B)_{rugueux}$ pour tous les éléments ne dépassent pas les 10%, sauf pour la raie L α du Co où un écart relatif de l'ordre de 14% est observé. Malgré cet écart peu élevé, il reste négligeable devant l'écart entre les intensités caractéristiques $(P)_{MPP}$ et $(P)_{rugueux}$ de la même raie qui est d'environ 84%. On remarque également une réduction significative des incertitudes sur les rapports $(P/B)_{rugueux}$ en comparaison des intensités caractéristiques $(P)_{rugueux}$. Cela indique que les rapports P/B sont moins sensibles à la forme de rugosité, qui change en passant d'une zone d'analyse à une autre (figure (II-13)).



Figure II-13. Changement de la forme de rugosité en fonction de la zone d'analyse pour un échantillon de Ti.

Il est important de noter que la fiabilité de la méthode P/B dépend fortement de la précision de la méthode utilisée pour la détermination des intensités du *Bremsstrahlung*. Lors de cette étude, nous avons remarqué que l'étape de correction de l'efficacité du détecteur (étape 2 du protocole II-1) est cruciale. Autrement, l'écart entre les valeurs de $(P/B)_{MPP}$ et $(P/B)_{rugueux}$ peut-être important, notamment aux basses énergies du spectre X.

II.2.1.2 Vérification de la méthode P/B pour la correction des effets de masse

La correction des effets géométriques par la méthode P/B a été testée sur des particules sphériques de verre K411. Dans un premier temps, l'étude a été effectuée sur une particule de $2\ \mu\text{m}$ de diamètre déposée sur un substrat d'Al. Nous présentons dans la figure (II-14) les rapports P/B ($2\ \mu\text{m}$) de la particule en fonction de l'énergie initiale des électrons E_0 . Les rapports P/B ($2\ \mu\text{m}$) sont comparés à ceux d'une particule massive de $25\ \mu\text{m}$ de diamètre pour laquelle les effets géométriques sont négligeables. Toutes les analyses ont été effectuées avec une incidence normale du faisceau par rapport à la surface les particules.

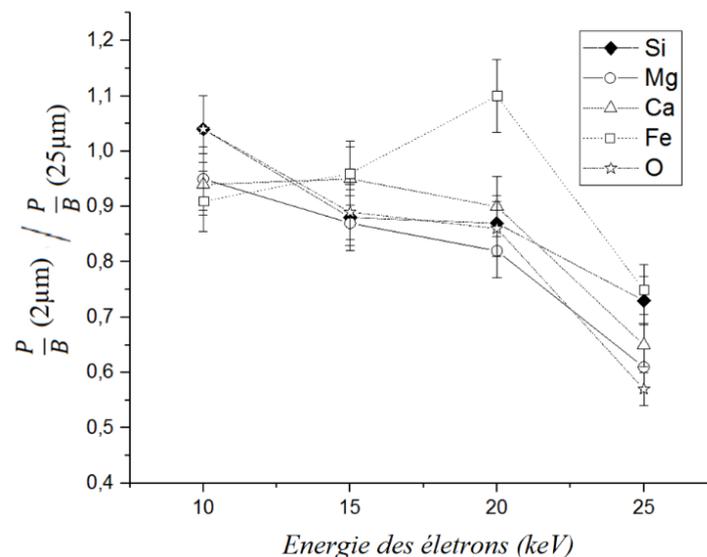


Figure II-14. Rapports P/B normalisés d'une particule de verre K411 de diamètre $2\ \mu\text{m}$ en fonction de l'énergie initiale des électrons. La particule est déposée sur un substrat d'aluminium.

A l'exception du Fe, on peut remarquer que les rapports P/B ($2\ \mu\text{m}$) décroissent pour tous les éléments quand l'énergie des électrons augmente. Dans cette étude, il faut considérer trois phénomènes ayant une influence sur les intensités des rayons X mesurées. Il s'agit de l'absorption des photons, la transmission des électrons et l'émission parasite du substrat.

A $E_0=10$ keV, le volume d'interaction électron-matière est quasiment contenu à l'intérieur de la petite particule. La transmission des électrons a donc un effet négligeable. Seuls les effets d'absorption sont responsables de la différence entre l'émission de la petite particule et celle de la particule massive. Etant donné que les rapports P/B sont indépendants de l'absorption des photons, les écarts entre P/B ($2 \mu\text{m}$) et P/B ($25 \mu\text{m}$) sont faibles et ne dépassent pas les 10%.

Pour des valeurs de $E_0 > 10$ keV, les électrons sont transmis à travers la particule. Il en résulte un effet combiné dû à la transmission des électrons et à l'émission parasite du substrat. Comme indiqué dans la partie (II.1.2.4), le *Bremsstrahlung* du substrat entraîne une surestimation de l'intensité du fond continu émis par la particule. Les rapports P/B sont donc déterminés à partir d'intensités du *Bremsstrahlung* surestimées, ce qui explique leur décroissance quand l'émission du substrat devient importante ($E_0=25$ keV).

Il est particulièrement surprenant d'observer une valeur du P/B ($2 \mu\text{m}$) à $E_0=20$ keV pour le Fe, plus grande que celle de la particule massive. Cette observation trouve son explication dans les travaux de Wendt [80, 7] et ceux de Trincavelli et coll. [6]. Wendt a remarqué une dépendance entre l'intensité caractéristique P et l'épaisseur massique ρ_d ($P \approx \rho_d^{1,15}$) différente de celle observée pour les intensités du *Bremsstrahlung* ($B \approx \rho_d^{1,3}$). Trincavelli et coll. ont trouvé une proportionnalité similaire pour laquelle ils ont mentionné que les sections efficaces des deux rayonnements (caractéristique et *Bremsstrahlung*) évoluent de façon différente en fonction de la profondeur de pénétration des électrons Y_p . Comme montré dans la figure (II-15), les électrons qui pénètrent profondément dans un échantillon sont susceptibles de générer plus de *Bremsstrahlung* que de rayonnement caractéristique. Les résultats de Wendt et de Trincavelli et coll., suggèrent que le rapport des deux intensités soit inversement proportionnel à Y_p .

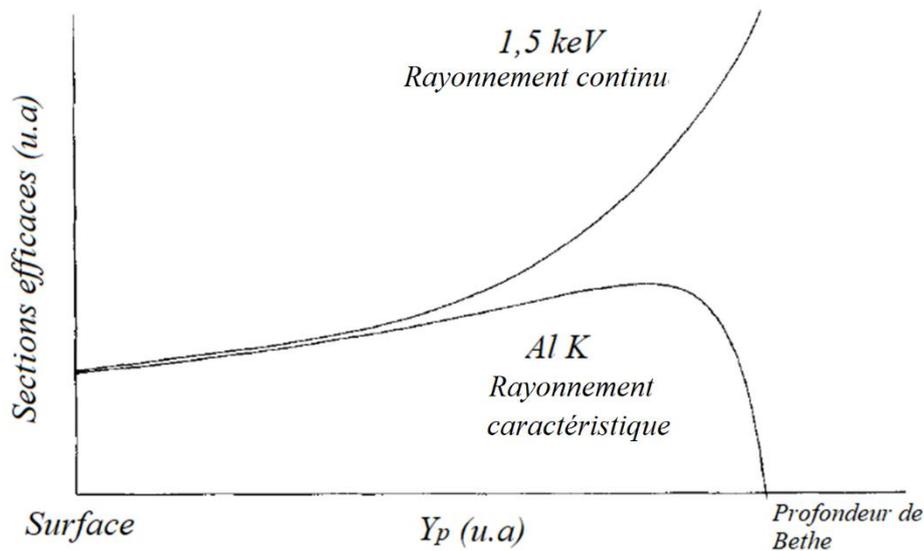


Figure II-15. Sections efficaces de production du rayonnement caractéristique et du *Bremsstrahlung* pour l'Al en fonction de la pénétration des électrons. Figure adaptée de la référence [6].

On trouve des résultats similaires dans les travaux de Newbury et coll. [8] qui ont montré que les rapports P/B des particules de verre sont supérieurs à ceux d'un échantillon massif. Selon les auteurs, ce résultat est une conséquence de l'anisotropie du *Bremsstrahlung* et de la différence entre les sections efficaces des deux radiations.

Les résultats de notre étude indiquent d'une part, que les rapports P/B diminuent quand l'émission *Bremsstrahlung* du substrat devient importante. Ainsi, la diminution des rapports P/B est moins marquée quand la transmission des électrons à travers la particule est importante. D'autre part, la méthode P/B ne permet de corriger ni les effets de transmission ni l'influence du substrat. Par conséquent, l'utilisation de l'équation (II-2) dans les procédures d'analyse quantitative des microparticules nécessite une correction supplémentaire de ces deux effets.

II.2.2 Méthode de simulation Monte Carlo

Les effets géométriques peuvent être pris en compte en ayant recours aux méthodes de simulation Monte Carlo (MC). Le principe de correction consiste à calculer les intensités en tenant compte des paramètres morphologiques de l'échantillon analysé. Cette procédure s'effectue généralement en trois étapes : i) extraction des paramètres morphologiques par imagerie MEB, ii) construction de la morphologie de l'échantillon à l'aide des observations MEB et iii) calcul des intensités d'émission X en simulant les interactions des électrons et des photons au sein de la particule ainsi construite (figure (II-16)). Les intensités X calculées

permettent ensuite l'analyse quantitative de l'échantillon comme nous verrons dans la partie (II.2.3).

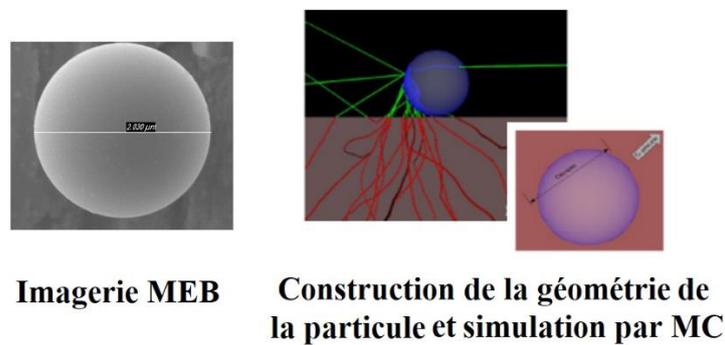


Figure II-16. Etapes de correction des effets géométriques par simulation Monte Carlo pour le cas d'une particule sphérique.

II.2.2.1 Calcul des intensités par simulation Monte Carlo

Le calcul des intensités X par MC s'effectue de façon stochastique en simulant les interactions des électrons et des photons au sein de l'échantillon. Le caractère probabiliste des interactions rend la méthode MC adaptée à leur description. La simulation s'effectue en se basant sur l'ensemble des sections efficaces caractérisant chaque interaction comme décrit dans le chapitre I. Il existe généralement deux approches de calcul des intensités X émergentes d'un échantillon. La première est basée sur un calcul de la distribution en profondeur des ionisations $\phi(\rho z)$ (chapitre I, équation (I-52)). La seconde approche consiste à simuler le parcours des photons depuis leur production dans la matière jusqu'au détecteur. Nous donnons ici une brève description du principe de chaque approche.

Calcul des intensités à partir de la distribution $\phi(\rho z)$

Ce calcul reprend en quelque sorte la détermination de la fonction $\phi(\rho z)$ à partir de l'émission X d'une couche mince d'épaisseur dz (chapitre I, partie (I.4.1)). On considère l'échantillon comme étant une superposition de plusieurs couches et on détermine la fonction $\phi(\rho z)$ de façon discrétisée. En effet, on procède à une détermination de $(\phi(\rho z_j))_k$ qui caractérise les ionisations produites par un électron poursuivant une trajectoire k au sein d'une couche j .

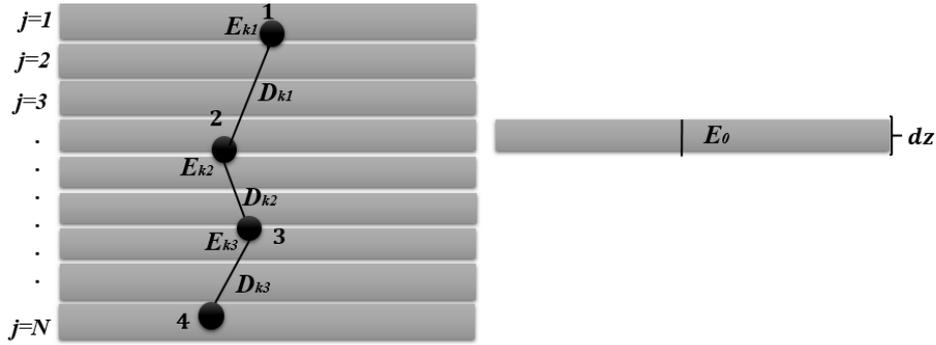


Figure II-17. Exemple simplifié du principe de division selon l'approche $\phi(\rho z)$.

Supposons la division d'un échantillon à N couches et un électron parcourant une trajectoire k au sein d'une couche j comme montré dans la figure (II-17). Notons D_{ki} la distance entre deux points de collision de l'électron sur sa trajectoire et $E_{k(i+1)}$ son énergie après avoir parcouru la distance D_{ki} . La première étape consiste à générer les valeurs des distances D_{ki} de façon aléatoire en fonction du libre parcours moyen des interactions élastiques. Cela permet de déterminer les valeurs de E_{ki} , $E_{k(i+1)}$ à partir de la perte d'énergie par l'approximation du ralentissement continu (chapitre I, partie (I.2.2.4)). Le nombre d'ionisations dans une couche est ensuite comparé à celui produit dans une couche libre de même épaisseur (dz) avec un électron d'énergie initiale E_0 . La fonction $\phi(\rho z_j)$ caractérisant les ionisations dans la couche j peut être exprimée en fonction de la moyenne de la somme sur toutes les trajectoires N_k des électrons au sein de la couche :

$$\phi(\rho z_j) = \left\langle \sum_k^{N_k} (\phi(\rho z_j))_k \right\rangle = \frac{\langle \sum_k^{N_k} \sigma(E_{m_i}) D_{m_i} \rangle}{\sigma(E_0) dz} \quad (\text{II} - 5)$$

avec σ la section efficace d'ionisation (chapitre I, partie I.2.2.2), D_{m_i} le segment de la distance D_{ki} au sein d'une couche j et E_m l'énergie moyenne de l'électron entre deux points de collision ($i, i+1$) : $E_{m_i} = (E_i + E_{i+1})/2$.

Il est maintenant possible d'exprimer l'intensité totale émergente à partir de l'équation (II-5) en faisant la somme sur les N couches. Malgré le fait que la densité d'ionisation est introduite à la base pour décrire les intensités caractéristiques, l'équation (II-5) peut être aussi utilisée pour déterminer les intensités du *Bremsstrahlung*. Dans ce cas les sections efficaces d'ionisation sont remplacées par les sections efficaces de production du *Bremsstrahlung* σ^{Br} (chapite I, partie I.2.2.3). Cette approche de calcul est adoptée dans nombre de codes MC, tels que « Win X-ray [32] ».

Calcul des intensités à partir du transport des photons

Selon cette méthode, les photons sont considérés comme étant des particules secondaires créées suite aux émissions caractéristiques ou *Bremsstrahlung*. Les interactions des photons sont ensuite simulées de façon chronologique par l'ensemble de sections efficaces décrites dans la partie (I.2) du chapitre I. L'historique des photons est généré depuis leur production dans la matière jusqu'à atteindre la surface du détecteur. L'historique d'un photon se termine quand son énergie est totalement absorbée par effet photoélectrique, par une succession de diffusions ou par une production de paire électron-positron (cas des photons à hautes énergies).

Ce type de simulation est le plus adapté à la description de l'émission X au sein des échantillons hétérogènes ou de géométrie complexe. Cependant, le calcul des intensités nécessite un grand nombre de trajectoires électroniques et la simulation peut durer plusieurs heures. En effet, la probabilité pour qu'un électron incident ionise un atome ou émette un photon de *Bremsstrahlung* est très faible. Plusieurs électrons doivent donc être générés dans la simulation pour qu'un seul photon soit produit. Afin de pallier ce problème, certains auteurs utilisent la méthode de réduction de variance [4, 81] permettant d'augmenter la probabilité d'occurrence des événements radiatifs. La probabilité d'une interaction peut être augmentée soit en multipliant sa section efficace par un facteur de forçage plus grand que 1, soit en forçant le libre parcours moyen à une valeur plus petite que sa valeur réelle. Dans les deux cas, les poids des photons produits doivent être ajustés de façon à ce que le calcul probabiliste ne soit pas biaisé. Si on considère un électron produisant des ionisations le long une distance D , le nombre d'ionisations N_i par augmentation de la section efficace s'exprime par :

$$N_i = N_{at} \sigma(E) D F \quad (\text{II} - 6)$$

avec N_{at} la densité volumique des atomes cibles et F le facteur de forçage. Les photons générés suite à ce processus seront affectés d'un poids égal à $1/F$.

Les intensités sont ensuite obtenues en comptant les photons émis par un détecteur placé dans la direction de l'angle solide d'émission. Certains codes MC comme PENELOPE [4] intègrent des packages qui permettent à l'utilisateur de choisir les conditions de détection souhaitées (angle de détection, surface et forme du détecteur...) (figure (II-18)).

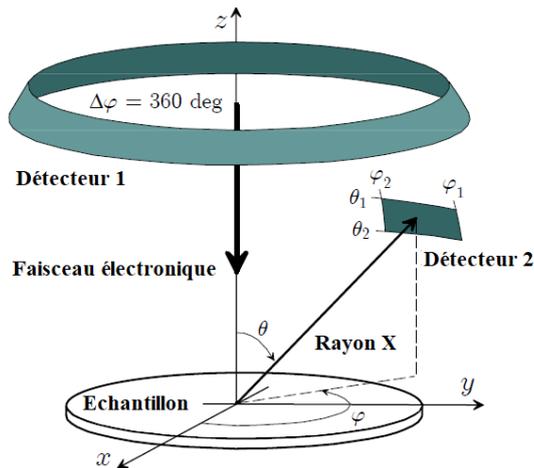


Figure II-18. Processus de détection dans PENEPMA (package de PENELOPE). Le détecteur est défini par un angle de détection (angle θ d'émergence des rayons), une forme et une surface. La forme et la surface du détecteur sont définies par des angles polaires $\theta_{1,2}$ et $\varphi_{1,2}$.
Figure adaptée de la référence [82].

II.2.2.2 Correction des effets géométriques par simulation Monte Carlo

La plupart des codes MC sont dotés de packages géométriques donnant la possibilité d'effectuer des simulations pour une morphologie similaire à celle de l'échantillon analysé. Les intensités X peuvent donc être calculées en tenant compte des effets géométriques. Citons par exemple, le package « PENGEOM » du code PENELOPE [4] ou encore l'algorithme NISTMonte de DTSA-II [3], permettant la construction de la géométrie de l'échantillon en se basant sur une méthode de maillage. Le principe de cette méthode consiste à utiliser des formes usuelles (sphériques, cylindriques, cubiques...) comme unités de base qui seront ensuite additionnées et limitées par des plans ou des surface quadratiques (figure (II-19)). Cela permet de décrire des morphologies complexes telles que celles présentant des faciès anguleux ou des irrégularités de surface.

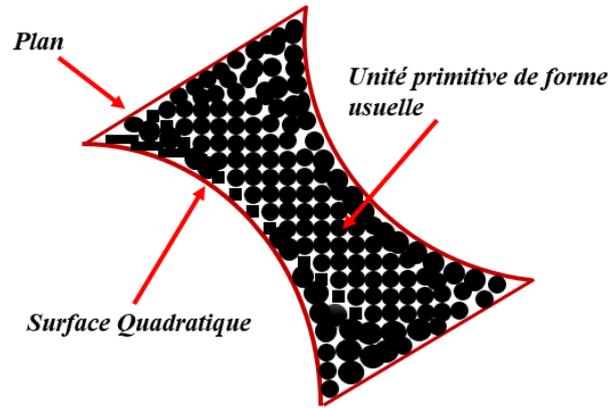


Figure II-19. Principe de maillage de formes usuelles pour la construction géométrique.

De nombreuses études ont montré la fiabilité de la simulation MC dans la description de l'émission X des échantillons non MPP [2,3,73,77]. Néanmoins, certains échantillons peuvent présenter une géométrie très complexe qui serait difficile à reproduire par les packages de géométrie. Cela est particulièrement le cas des poudres contenant des particules de forme indéfinie avec une surface irrégulière. Les particules peuvent également avoir des formes différentes, ce qui nécessite une construction géométrique individuelle pour chaque particule. Une telle procédure est non seulement compliquée à mettre en œuvre mais également coûteuse en temps. Ces contraintes peuvent limiter l'application de la simulation MC à l'analyse des poudres.

II.2.3 Procédures d'analyses quantitatives sans standard

Les procédures sans standard regroupent toutes les méthodes ne nécessitant pas l'utilisation d'un standard pour l'analyse X quantitative. Pour le cas des microparticules, les procédures existantes se divisent en deux catégories: celles à base de l'approche *P/B* et celles à base de la simulation MC. Nous présentons ici quelques procédures sans standards adaptées à l'analyse des microparticules.

II.2.3.1 Procédures sans standard à base de la méthode *P/B*

Modèle de Trincavelli et coll. [6]

L'analyse quantitative des particules dans ce modèle, s'effectue en reliant directement la concentration C_x en l'élément émetteur x au rapport correspondant *P/B*. La relation est déduite des deux équations suivantes :

$$P_x = C_x (ZAF)_x \omega_x (fr)_x \varepsilon_x \frac{\Delta\Omega}{4\pi} J_e \quad (\text{II} - 7)$$

$$B_x = I_B(E_x) A_x \varepsilon \frac{\Delta\Omega}{4\pi} J_e \quad (\text{II} - 8)$$

avec P_x et B_x les intensités X caractéristiques et du *Bremsstrahlung* de l'élément x , respectivement. ω_x est le rendement de fluorescence et fr le poids de la raie X en question par rapport à toutes les raies appartenant à la même sous-couche électronique. ε_x est l'efficacité du détecteur et $\Delta\Omega$ l'angle solide de détection. J_e est l'intensité du faisceau électronique. $I_B(E_x)$ dans l'équation (II-8) représente le modèle utilisé pour la description du *Bremsstrahlung* (un exemple est présenté dans le chapitre I, équation (I-15)). Le rapport des équations (II-7) et (II-8) donne:

$$C_x = \frac{P_x}{B_x} \frac{I_B(E_x)}{(ZF)_x \omega_x (fr)_x} \quad (\text{II} - 9)$$

Les concentrations des différents éléments composant la particule, peuvent alors être obtenues sans avoir recours aux analyses à base de standard. On peut déduire des équations (II-7) et (II-8) que l'absorption des photons a les mêmes effets sur les deux intensités P et B . Par conséquent, le facteur d'absorption A n'apparaît plus dans l'équation (II-9) et le calcul des concentrations ne requiert aucune correction des effets d'absorption.

Ce modèle contient également une correction de l'émission parasite du substrat. L'influence du substrat est corrigée en considérant l'intensité du fond continu total B_x^{total} comme une superposition du *Bremsstrahlung* de la particule et de celui du substrat. Les auteurs ont obtenu une expression de la forme suivante:

$$B_x^{total} = B_x^{par} \left(1 + A_x^{sub} \frac{a^{sub} Z^{sub}}{a^{par} Z^{par}} \right) \quad (\text{II} - 10)$$

avec B^{par} l'intensité du *Bremsstrahlung* de la particule et $Z^{par,sub}$ les nombres atomiques de la particule et du substrat, respectivement. A^{sub} est un facteur décrivant l'absorption du *Bremsstrahlung* depuis le point de génération dans le substrat jusqu'à atteindre la région de génération du *Bremsstrahlung* au sein de la particule. a est une fonction du numéro atomique :

$$a = \ln (-5,086 \times 10^{-14} Z + 2,0264 \times 10^{-11}) \quad (\text{II} - 11)$$

Les résultats obtenus par cette procédure sont satisfaisants pour la majorité des cas étudiés avec des écarts entre les concentrations calculées et les concentrations nominales qui ne dépassent pas 15%. Une moindre justesse a été observée lors de l'analyse quantitative des particules pour une incidence du faisceau électronique différente de la normale. Les auteurs estiment que la

méthode P/B n'est valable que si l'incidence du faisceau électronique est proche de la normale ou si elle est située dans une zone proche du détecteur (valeurs de D négatives dans la figure (II-8)). Il est cependant compliqué d'évaluer avec certitude l'origine de ces observations, vu que la procédure adopte plusieurs approximations. A titre d'exemple, l'équation (II-10) considère que le *Bremsstrahlung* de la particule et du substrat se produisent à la même énergie des électrons E_0 . Or, les électrons subissent une perte d'énergie qui peut être significative en fonction de la distance parcourue au sein de la particule avant d'atteindre le substrat. En outre, le modèle ne considère pas les effets de transmission qui peuvent être responsables d'une perte d'intensité significative dans les particules de très petite taille. Il est donc important de prendre en compte ces limitations quant à l'interprétation des résultats obtenus.

Modèle de Lábár et Török [7]

Lábár et Török sont parvenus à obtenir une méthode **ZAF** applicable pour le cas des microparticules. Les concentrations sont déterminées à partir d'une équation similaire à celle de la méthode **ZAF** conventionnelle (chapitre I, équation (I-62)):

$$C_x = k_x Z_c R_c A_c F_c \quad (\text{II} - 11)$$

avec Z_c , R_c , A_c et F_c les facteurs de correction du numéro atomique, de la rétrodiffusion des électrons, de l'absorption des photons et de la fluorescence, respectivement. k_x est le k-ratio des rapports P/B de l'élément x :

$$k_x = \frac{(P/B)_x^{éch}}{(P/B)_x^{st}} \quad (\text{II} - 12)$$

Les auteurs indiquent que l'effet majeur est celui associé au numéro atomique. Les autres corrections ne sont que secondaires, notamment pour les effets de fluorescence qui ont été négligés dans la méthode. Les rapports $(P/B)_x^{st}$ utilisés pour dans l'analyse X quantitative peuvent ensuite être obtenus par des modèles de calcul. Les auteurs recommandent le modèle de Pouchou et Pichoir [83] et celui de Small et coll. [18] pour la prédiction des intensités caractéristiques et de *Bremsstrahlung*, respectivement. Les effets de transmission sont corrigés dans le modèle en se basant sur les travaux de Wendt [80]. En supposant les deux proportionnalités $P \approx \rho_d^{1,15}$ et $B \approx \rho_d^{1,3}$, un facteur de correction a été proposé sous la forme $(\rho_d/\rho Y_G)^{0,15}$, avec Y_G le volume de génération des rayons X.

Les résultats d'analyse quantitative obtenus par la procédure de Lábár et Török sont satisfaisants. La procédure a également l'avantage de pouvoir prédire les concentrations des

éléments non détectables (éléments de faible numéro atomique). Néanmoins, les auteurs rapportent que l'approximation utilisée pour corriger les effets de transmission reste très simplifiée et a besoin d'être affinée. En plus, aucune correction de l'émission parasite du substrat n'est considérée dans la procédure. Des améliorations doivent donc être effectuées afin de rendre le modèle applicable aux cas où l'influence du substrat et des effets géométriques est fortement présente.

Les procédures quantitatives basées sur la méthode P/B , comme celles que nous venons de présenter, ne nécessitent pas une connaissance préalable de l'efficacité du détecteur $\varepsilon_x \Delta\Omega$. Cela provient du fait que les rayonnements caractéristiques et de *Bremsstrahlung* subissent la même perte d'intensité au niveau du détecteur. Les rapports P/B sont de ce fait indépendants de l'efficacité de ce dernier. Calculer des concentrations sans avoir le besoin de déterminer ε_x représente l'un des avantages des méthodes P/B . En outre, les incertitudes liées aux paramètres instrumentaux sont réduites permettant d'améliorer la précision des résultats d'analyse quantitative. Comme nous verrons par la suite, l'efficacité de détection devient un paramètre important qu'il faut considérer avec attention dans les procédures MC.

II.2.3.2 Procédures sans standard à base de Monte Carlo

Modèle de Ro et coll. [84]

L'approche quantitative développée par Ro et coll. est basée sur la méthode MC inverse en anglais Reverse Monte Carlo (RMC). Dans cette méthode, le calcul des concentrations s'effectue de façon itérative, en réduisant l'écart entre les intensités simulées P_{sim} et celles mesurées P_{meas} pour les différents éléments chimiques x de l'échantillon. De nouvelles concentrations C^{n+1} sont calculées à chaque itération n à partir des concentrations précédentes C^n selon l'équation suivante:

$$C_x^{n+1} = C_x^n \frac{P_{x,meas}}{P_{x,sim}} \frac{1}{\sum_x^m C_x^n \frac{P_{x,meas}}{P_{x,sim}}} \quad (\text{II} - 13)$$

Le dernier terme dans l'équation (II-13) assure la normalisation des concentrations calculées en sommant les rapports d'intensités pondérés $C^n \frac{P_{meas}}{P_{sim}}$ de tous les éléments.

L'équation (II-13) a été suggérée par Szalóki et coll. [85] comme solution de l'équation non linéaire suivante:

$$P_{x,meas} = g_{inst} P_{x,sim}(C_1, C_2, C_3 \dots C_m) \quad (\text{II} - 14)$$

$$x=1,2,3\dots m, \sum_{x=1}^m C_x = 1$$

avec g_{inst} un facteur incluant tous les paramètres instrumentaux. La convergence de l'approche itérative est achevée quand les deux conditions suivantes sont satisfaites :

$$C^{n+1} - C^n < \delta_1$$

et

$$\sum_i \frac{(P_{x,meas} - P_{x,sim})^2}{\sigma_x^2} < \delta_2$$

où σ_x est l'écart type de l'intensité mesurée de l'élément x . δ_1 et δ_2 sont des paramètres d'entrée permettant de limiter le nombre d'itérations et d'optimiser le temps de calcul. Selon les auteurs, le calcul converge après 5 à 10 itérations en utilisant des valeurs de $0,005 < \delta_1 < 0,01$ et $1,5 < \delta_2 < 2,0$.

L'influence des effets géométriques et du substrat sont pris en compte en simulant l'émission X d'une particule déposée sur un substrat plan. Pour ce faire, une version modifiée du code MC « CASINO » [86] a été conçue permettant de construire des géométries de particules sphériques, hémisphériques et hexaédriques. La procédure de Ro et coll. était appliquée essentiellement dans l'analyse quantitative des aérosols atmosphériques. La complexité de l'analyse X quantitative des aérosols réside dans leur forte teneur en éléments légers (C, N, O). L'intensité X de ces éléments subit une forte atténuation au niveau du détecteur, ce qui se traduit par une sous-estimation de leurs concentrations. Le calcul des I_{sim} dans l'équation (II-13) doit donc intégrer la réponse du détecteur. Les auteurs ont déterminé l'efficacité du détecteur en ajustant les paramètres de transmission de ses différentes composantes [84].

Les résultats obtenus par la méthode sont fiables. Les écarts entre les concentrations calculées et nominales ne dépassaient pas 15% même pour les éléments légers. Cela dit, le modèle de Ro et coll. suppose que les particules aient une forme usuelle (sphérique, hémisphérique ou hexaédrique). Or, comme indiqué précédemment les poudres peuvent contenir des particules de géométrie indéfinie. Le modèle peut bénéficier d'un algorithme de géométrie plus générale afin d'élargir son domaine d'application à d'autres types de particules.

Il existe un modèle d'analyse quantitative à base de MC, celui de Hu et Pan [2], développé pour déterminer la composition des films minces. Ce modèle peut aussi être applicable à l'analyse X quantitative des particules dont la taille est comparable à l'épaisseur d'un film (quelques dizaines à quelques centaines de nm). Néanmoins, cette gamme de taille est rarement observée dans les poudres composées de particules de taille micrométrique. Sauf modification et

adaptation du modèle, la procédure de Hu et Pan ne peut pas être considérée comme applicable à l'analyse des poudres.

II.2.4 Conclusion du chapitre II

Les effets liés à la géométrie de la particule et à l'émission parasite du substrat peuvent avoir un impact considérable sur la mesure de l'intensité de l'émission X d'une particule. De ce fait, l'analyse quantitative des poudres à partir de standards n'est pas adaptée. Les procédures sans standard à base des méthodes correctives Pic/Fond (*P/B*) et Monte Carlo (MC), ont montré une grande utilité pour l'analyse quantitative des microparticules. Cependant, ces procédures se basent sur des modèles qui doivent être affinés afin d'élargir leur domaine d'application. Nous nous focalisons dans le prochain chapitre sur ce point et présentons des modèles de corrections pouvant être applicables aux procédures sans standard dédiées à l'analyse quantitative des poudres.

Chapitre III

Comme nous venons de le voir, les méthodes basées sur l'utilisation des standards MPP ne sont pas adaptées à l'analyse quantitative des poudres. Pour pallier cette limitation, les procédures sans standard peuvent être appliquées de manière à apporter les corrections nécessaires et améliorer la précision des analyses quantitatives. Cependant, comme pour le cas des procédures basées sur la simulation MC, l'amélioration de la justesse nécessite une description adéquate de la morphologie de la particule. Cela rallonge inévitablement le temps de calcul. Ainsi, une procédure de quantification, quelle qu'elle soit, doit tendre vers un compromis entre la précision des résultats et la durée d'exécution des calculs. Il est alors essentiel de soulever la question suivante : comment atteindre le meilleur équilibre entre justesse et rapidité dans l'optimisation d'une procédure mise en œuvre dans l'analyse quantitative des poudres?

Le chapitre suivant décrit les modèles de correction des effets géométriques développés au cours de cette thèse en essayant tout à la fois d'optimiser les critères de justesse et de rapidité d'exécution des procédures quantitatives.

III Développement d'une procédure sans standard optimale pour l'analyse quantitative des poudres

III.1 Application de la méthode P/B

Les résultats présentés dans la partie (II.2.1.2) du chapitre précédent (cas des microparticules) montre que l'application de la méthode *P/B* nécessite d'apporter une correction supplémentaire au *Bremsstrahlung* du substrat et des effets de masse. Nous proposons dans cette partie un modèle permettant la correction de ces deux effets et discutons les différents résultats obtenus.

III.1.1 Correction des effets de substrat

Le modèle approximatif que nous avons considéré pour la correction du *Bremsstrahlung* du substrat se base sur une approche similaire à celle adoptée par Trincavelli et coll. [6] (chapitre II, partie II.2.3.1). On peut exprimer l'intensité du fond continu mesuré B_x^{total} d'une particule déposée sur un substrat comme étant une superposition des intensités de *Bremsstrahlung* de ces deux derniers :

$$B_x^{total} = B_x^{par} + B_x^{sub} \quad (III - 1)$$

avec $B_x^{par,sub}$ les intensités de *Bremsstrahlung* associées à l'élément x de la particule et du substrat, respectivement. B peut être exprimée en reprenant le modèle de Small et coll. [18]. Considérant les effets de rétrodiffusion des électrons et d'absorption des photons dans ce modèle, on peut écrire:

$$B(E_v) = f(\chi) R K \left(Z \frac{(E_0 - E_v)}{E_v} \right)^m \exp(H) \quad (\text{III} - 2)$$

avec R le facteur permettant de corriger la perte d'intensité due aux effets de rétrodiffusion des électrons. Ce facteur peut être obtenu à partir de la formule de Statham [87]:

$$R = 1 - (1 - R_c) \left(\frac{2}{1 + \eta} \right)^{0,63} \left(0,79 + \frac{0,44 E_v}{E_0} \right) \quad (\text{III} - 3)$$

où η est le coefficient de rétrodiffusion des électrons [88] et R_c le facteur de correction de rétrodiffusion concernant les intensités caractéristiques. R_c peut être exprimé par [88] :

$$R_c = 1 - \eta [I(U_0) + \eta G(U_0)]^{1,67} \quad (\text{III} - 4)$$

avec I et G des fonction du taux d'excitation $U_0 = \frac{E_0}{E_v}$ [88].

Pour déterminer l'intensité du *Bremsstrahlung* du substrat B_x^{sub} , il faut considérer la perte d'énergie des électrons subie au sein de la particule avant d'atteindre le substrat. L'expression de B_x^{sub} doit également intégrer deux facteurs d'absorption (les photons émis par le substrat sont absorbés par la particule et par le substrat) et deux facteurs de rétrodiffusion des électrons (rétrodiffusion au niveau de la particule et du substrat). Selon ces considérations B_x^{sub} est exprimée par:

$$B_x^{sub}(E_v) = f_x^{par}(\chi) R_x^{par} f_x^{sub}(\chi) R_x^{sub} K \left(Z^{sub} \frac{[E(s) - E_v]}{E_v} \right)^{m'} \exp(H') \quad (\text{III} - 5)$$

avec $E(s)$ l'énergie des électrons après avoir parcouru une distance moyenne s au sein de la particule (chapitre I, équation (I-41)). $m' = 0,00599 \times E(s) + 1,05$ et $H' = -0,0322 \times E(s)$. L'expression de B_x^{par} doit tenir compte de la perte d'intensité due aux effets de masse. La transmission des électrons a des effets sur les intensités des rayons X similaires à ceux causés par la rétrodiffusion des électrons. En effet, les électrons qui quittent la particule peuvent être considérés comme des électrons rétrodiffusés à une énergie $E(s)$. Le facteur permettant de corriger la perte d'intensité du *Bremsstrahlung* due aux effets de transmission peut donc être

déterminée à partir de l'équation (III-3) en remplaçant le coefficient de rétrodiffusion η par le coefficient de transmission η_T (chapitre II, équation II-1).

L'équation (III-1) devient :

$$B_x^{total} = B_x^{par} \left(1 + \frac{(Z^{sub})^{m'}}{(Z^{par})^m} \times \frac{f_x^{sub}(\chi) R_x^{sub} \left(\frac{E(s) - E_{v,x}}{E_{v,x}} \right)^{m'} \exp(H')}{T_x^{par} \left(\frac{E_0 - E_{v,x}}{E_{v,x}} \right)^m \exp(H)} \right) \quad (\text{III} - 6)$$

avec $E_{v,x}$ l'énergie de la raie associée à l'élément x . T^{par} est le facteur permettant de corriger la perte d'intensité due aux effets de transmission et est égal à $R^{par}(\eta_T, E(s))$. L'intensité de la particule B_x^{par} peut ensuite être extraite de l'intensité mesurée B_x^{total} .

Cependant, il existe des difficultés vis-à-vis de l'application de l'équation (III-6). La difficulté majeure réside dans le calcul de $E(s)$ nécessitant une détermination de la distance moyenne s que les électrons parcourent au sein de la particule avant d'atteindre le substrat. Cette distance peut en première approximation être considérée égale à l'épaisseur de la particule. Néanmoins, cette approximation est limitée par i) la difficulté de la détermination de l'épaisseur notamment pour les particules de formes indéfinies et ii) les électrons qui atteignent le substrat par transmission latérale et parcourent généralement une distance au sein de la particule inférieure à l'épaisseur.

Afin de pallier ce problème, l'émission X caractéristique du substrat peut être utilisée comme indicateur de la perte d'énergie moyenne que les électrons subissent au sein de la particule. Cela permet de remonter à l'énergie $E(s)$ des électrons transmis à travers la particule. Rappelons l'équation (I-41) exprimant $E(s)$:

$$E(s) = E_0 \left(1 - \frac{s}{Y_{K-O}} \right)^{3/5} \quad \text{chapitre I, équation (I - 41)}$$

La méthode que nous proposons par la suite permet l'obtention de $E(s)$ à partir de l'émission X caractéristique du substrat. Cette méthode est basée sur la détermination du paramètre C dans l'équation suivante:

$$E(s) = E_0 \left(1 - \frac{C}{E_0^{1,67}} \right)^{3/5} \quad (\text{III} - 7)$$

avec

$$C = \frac{s Z^{0,89} \rho}{0,0276 A} \quad (\text{III} - 8)$$

où $\rho(\text{g cm}^{-3})$ est la densité de la particule et $A(\text{g})$ sa masse atomique. La détermination de C est effectuée en adoptant le protocole suivant :

Protocole III-1

- 1) La première étape consiste à analyser la particule à différentes énergies $E_{0,j=1,2,\dots,n}$ des électrons et à mesurer l'intensité caractéristique du substrat P^{sub}_j émise à chaque énergie.
- 2) L'intensité P^{sub} dépend de : i) l'absorption des photons dans la particule et dans le substrat, ii) la rétrodiffusion des électrons au niveau de la particule et du substrat ainsi que iii) la perte d'énergie que les électrons subissent avant d'atteindre le substrat. En considérant la relation de Green et Cosslett [89] décrivant la dépendance entre P^{sub} et E_0 , on peut écrire:

$$P^{sub} \approx f^{sub}(\chi, E(s)) f^{par}(\chi, E(s)) R^{sub}(E(s)) R^{par}(E_0) \frac{E(s) \ln \frac{E(s)}{E^{sub}} - E(s) + E^{sub}}{E^{sub}} \quad (\text{III} - 9)$$

avec E^{sub} l'énergie correspondant de la raie caractéristique du substrat.

Etant donné que l'absorption du rayonnement X au sein de la particule est inconnue, les intensités P^{sub}_j sont ensuite normalisées par l'intensité P^{sub}_n mesurée à l'énergie $E_{0,n}$.

Cette étape permet d'éliminer la dépendance entre P^{sub} et $f^{par}(\chi, E(s))$.

- 3) Si on élimine la variation de R en fonction de l'énergie des électrons (approximation valable si la différence d'énergie $E_{0,j+1} - E_{0,j}$ est faible [88]), les intensités normalisées P^n_j en fonction de $E_{0,j}$ peuvent être ajustées en utilisant l'expression suivante :

$$P^n_j(E_{0,j}) = \frac{f^{sub}(\chi, E(s)_{0,j})}{f^{sub}(\chi, E(s)_{0,n})} \frac{(\sigma_j)^{\frac{3}{5}}}{(\sigma_n)^{\frac{3}{5}}} \frac{\left(E_{0,j} \ln \left(\frac{E_{0,j} (\sigma_j)^{\frac{3}{5}}}{E} \right) - E_{0,j} + \frac{E}{(\sigma_j)^{\frac{3}{5}}} \right)}{\left(E_{0,n} \ln \left(\frac{E_{0,n} (\sigma_n)^{\frac{3}{5}}}{E} \right) - E_{0,n} + \frac{E}{(\sigma_n)^{\frac{3}{5}}} \right)} \quad (\text{III} - 10)$$

avec

$$\sigma_j = \left(1 - \frac{C}{E_{0,j}^{1,67}} \right) \quad (\text{III} - 11)$$

L'ajustement est effectué en considérant $E_{0,j}$ comme variable dans l'équation (III-10) et C dans l'équation (III-11) comme paramètre d'ajustement.

La valeur de C obtenue à partir de l'ajustement par l'équation (III-10) permet le calcul de $E(s)$ à partir de l'équation (III-7). $E(s)$ peut ensuite être utilisé dans l'équation (III-6) afin de déterminer B^{par} . Un exemple d'application du protocole (III-1) est montré en annexe C.

Afin de vérifier la fiabilité de la méthode adoptée dans le protocole (III-1), nous avons déterminé les valeurs de C à partir de l'équation (III-10) pour 5 particules sphériques de verre K411 de différents diamètres. Les valeurs de C sont comparées à celles obtenues à partir de l'équation (III-8) où s est supposée égale au diamètre de la particule.

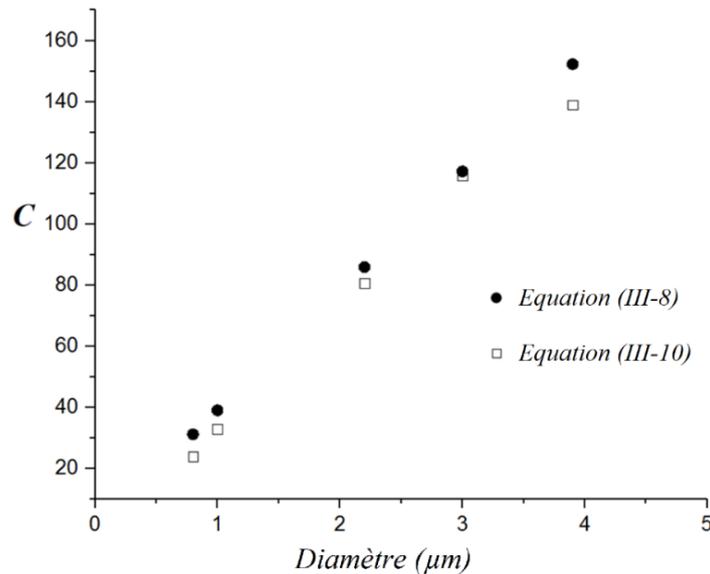


Figure III-1. Valeurs de C obtenues à partir des équations (III-8) et (III-10) en fonction du diamètre de la particule K411.

On peut remarquer que les valeurs de C obtenues par les deux équations sont en accord. Pour tous les diamètres, l'équation (III-10) fournit des valeurs légèrement sous-estimées par rapport à celles obtenues par l'équation (III-8). Cette observation peut être expliquée par le fait que les électrons quittant la particule par diffusion latérale parcourent une distance inférieure au diamètre de la particule. Le substrat est de ce fait excité par les électrons à une énergie moyenne $E(s)$ supérieure à celle calculée en supposant s égale au diamètre de la particule. Les valeurs de C calculées à partir de l'émission X du substrat sont donc sous-estimées. Néanmoins, l'hypothèse se basant sur l'approximation de s par l'épaisseur de la particule, considère que les électrons quittant la particule parcourent la même distance et atteignent le substrat à une même

énergie. Cette considération n'est pas toujours valide et ne peut s'appliquer que lorsque le nombre des électrons transmis par diffusion latérale est faible. L'équation (III-10) est donc basée sur une approche plus réaliste permettant l'estimation de $E(s)$ à partir de la distance moyenne que les électrons parcourent avant d'atteindre le substrat.

La correction de l'intensité *Bremsstrahlung* du substrat par l'équation (III-6) a été ensuite testée sur une particule sphérique de verre K411 de 2,4 μm de diamètre, déposée sur des substrats de natures différentes B_4C , Al , Ni , et W . La figure (III-2) montre la comparaison entre les rapports

$\frac{B_x^{total}(B_4C)}{B_x^{total}(Al, Ni, W)}$ expérimentaux et ceux calculés par l'équation (III-6).

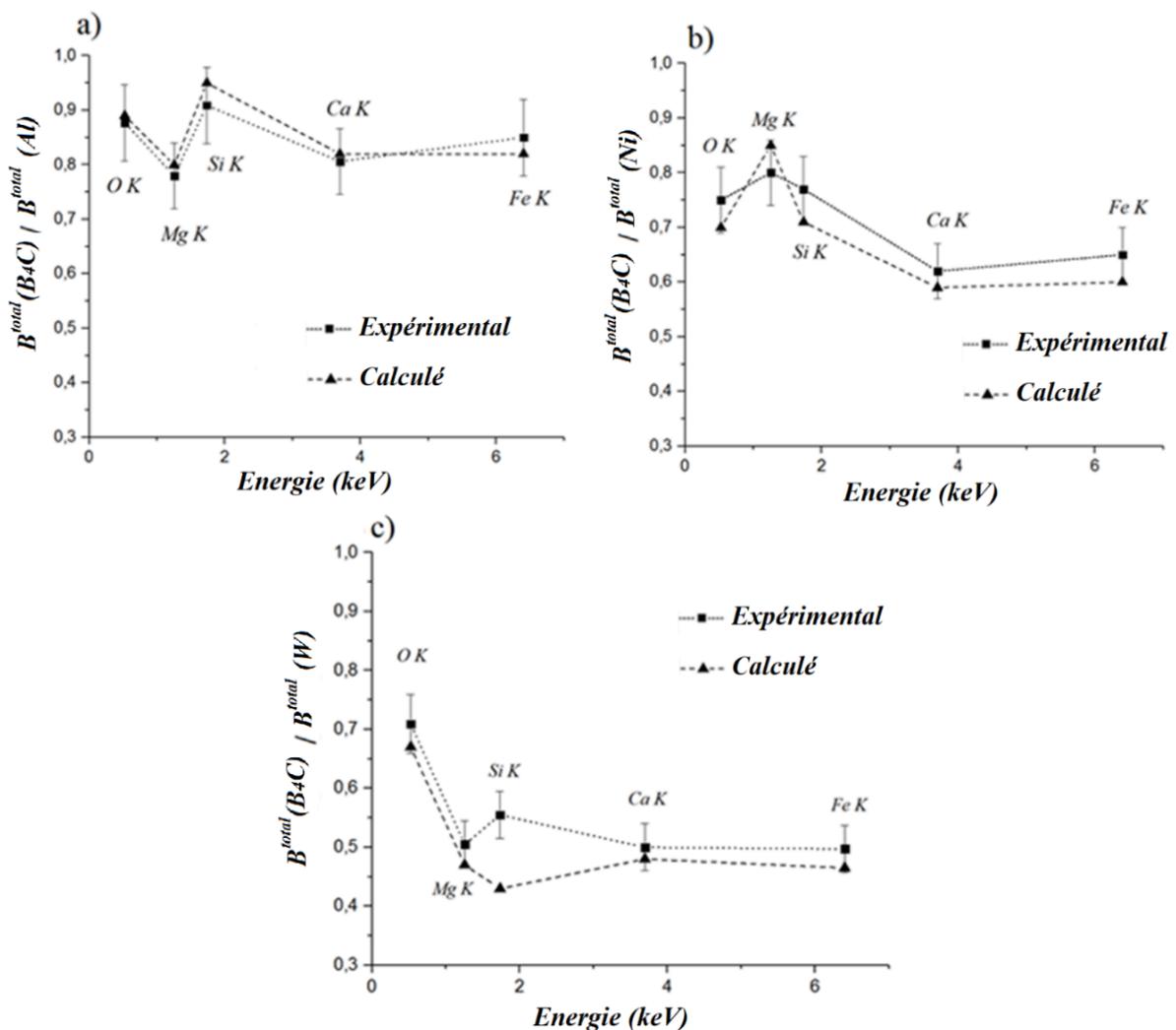


Figure III-2. Evaluation du modèle de correction des effets de substrat sur une particule sphérique de verre K411 dont le diamètre est égal à 2,4 μm . Les résultats de calcul sont montrés pour trois natures de substrats a) Al , b) Ni , c) W et comparés aux mesures expérimentales. La comparaison est effectuée en représentant les rapports $\frac{B_x^{total}(B_4C)}{B_x^{total}(Al, Ni, W)}$ calculés et mesurés pour chaque éléments composant la particule.

Les résultats présentés dans la figure (III-2) permettent de valider la fiabilité de l'équation (III-6) vis-à-vis de la correction du *Bremsstrahlung* du substrat. Les écarts entre les rapports $\frac{B_x^{total}(B_4C)}{B_x^{total}(Al,Ni,W)}$ expérimentaux et ceux calculés sont inférieurs aux incertitudes liées à la mesure des intensités, sauf pour le cas du substrat de *W* à une énergie correspondant à la raie Si K (figure III-2c). Cet écart résulte probablement du fait que le tungstène a un saut d'absorption des rayons X situé à une énergie $E_v=1,81$ keV proche de la raie Si K, ce qui peut être à l'origine d'une fausse détermination de l'intensité $B^{total}(W)$ à partir du spectre mesuré.

III.1.2 Correction des effets de masse

Les effets de masse ont été corrigés en adoptant une méthode similaire à celle proposée par Lábár et Török [7] qui ont utilisé un facteur de correction de la forme $[\rho_d/\rho Y_G]^{0,15}$. Dans ce travail, le facteur de correction est déterminé à partir du paramètre *C* (protocole III-1) et s'exprime sous la forme : $(C/E_0^{1,67})^{0,15}$. On peut ensuite exprimer le rapport corrigé $(P/B)^{corr}$ d'une particule par:

$$(P/B)^{corr} = \left(\frac{C}{E_0^{1,67}} \right)^{0,15} \frac{P^{par} - B^{par}}{B^{par}} \quad (\text{III} - 12)$$

avec P^{par} l'intensité caractéristique émise par la particule. L'intensité du *Bremsstrahlung* de la particule B^{par} est déterminée via l'équation (III-6). Grâce à la correction apportée dans l'équation (III-12), on peut écrire:

$$(P/B)^{corr}_{particule\ quelque} = (P/B)_{échantillon\ MPP} \quad (\text{III} - 13)$$

Nous avons ensuite testé la correction sur deux particules sphériques de verre K411 de diamètre différent (0,8 μm et 2,4 μm) déposées sur un substrat de Ni. Le tableau (III-1) montre la comparaison entre les rapports P/B des deux particules $\left(\frac{P^{par}-B^{par}}{B^{par}}\right)$ et ceux obtenus à partir de l'équation (III-12). La comparaison est évaluée en représentant les rapports normalisés pour les deux particules, c'est-à-dire les rapports P/B des petites particules divisés par ceux d'une particule massive pour laquelle les effets de masse sont négligeables.

Tableau III-1. Comparaison entre les rapports normalisés de la petite particule $\tau = \frac{P/B(\text{particule})}{P/B(\text{particule massive})}$ et ceux corrigés τ^{corr} . τ^{corr} correspond au rapport $(P/B)^{corr}$ normalisé.

	τ (0,8 μm)	τ (2,4 μm)	τ^{corr} (0,8 μm)	τ^{corr} (2,4 μm)
<i>O</i>	1,36	1,03	1,03	0,94
<i>Mg</i>	1,18	1,05	0,89	0,96
<i>Si</i>	1,40	1,17	1,06	1,07
<i>Ca</i>	1,31	1,10	0,99	1,00
<i>Fe</i>	1,58	1,22	1,19	1,12

Comme attendu, les rapports P/B des petites particules sont supérieurs à ceux de la particule massive et sont d'autant plus élevés que la taille de la particule est faible. En apportant les corrections nécessaires, l'effet de masse sur les rapports $(P/B)^{corr}$ est significativement réduit, ce qui se traduit par des valeurs de τ^{corr} proches de l'unité. Les écarts entre $(P/B)^{corr}$ et $P/B(\text{particule massive})$ observés pour le fer sont cependant important et atteignent 20%. Ces écarts sont probablement dus aux différentes approximations considérées dans les modèles de correction.

Il est important de noter que le modèle de correction de l'intensité *Bremsstrahlung* du substrat basé sur l'équation (III-6) ne tient pas compte du *Bremsstrahlung* secondaire induit par la rétrodiffusion des électrons au niveau du substrat. En effet, les électrons transmis à travers la particule subissent une rétrodiffusion au niveau de la surface du substrat et pénètrent à nouveau dans la particule. Selon Ritchie [3], ces électrons peuvent être à l'origine d'une fraction non-négligeable des intensités X au sein de la particule. Afin d'étudier l'influence de ce phénomène, nous avons comparé l'émission X d'une particule sphérique de verre K411 déposée sur deux natures de substrat : *Ni* et *B₄C* (figure (III-3)). Vu que la rétrodiffusion des électrons augmente avec le nombre atomique de la cible, l'émission X caractéristique de la particule devrait être plus importante quand elle est déposée sur un substrat de *Ni*. Cela n'est cependant pas le cas et on observe une émission X caractéristique de la particule déposée sur un substrat de *B₄C*, très proche de celle obtenue dans le cas du substrat de *Ni* (écarts entre les intensités caractéristiques de l'ordre des incertitudes liées à la statistique du comptage).

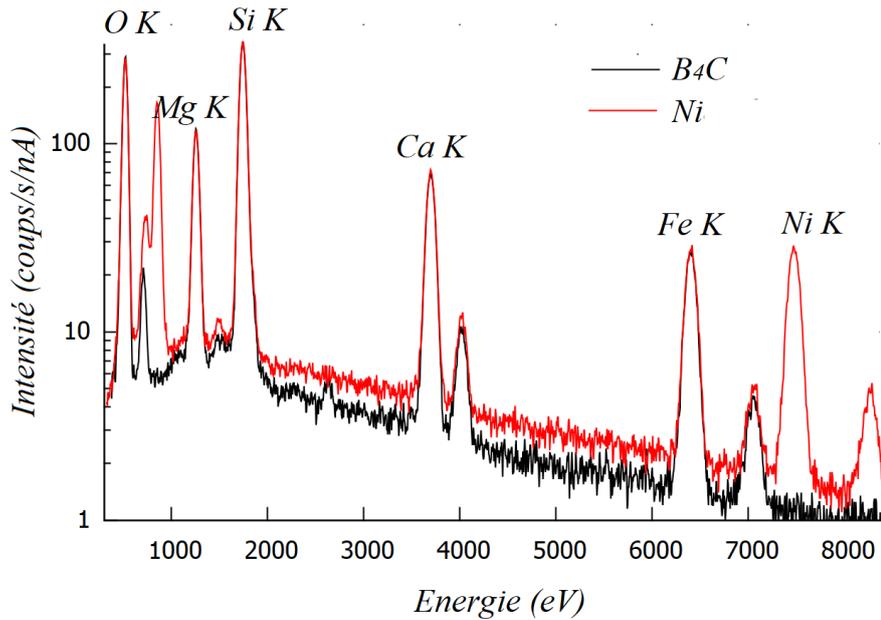


Figure III-3. Spectres des rayons X d'une particule de verre K411 de $2,4 \mu\text{m}$ de diamètre déposée sur deux substrats de Ni et B_4C . L'énergie des électrons incidents est $E_0=20 \text{ keV}$.

Le *Bremsstrahlung* secondaire de la particule n'a donc pas été considéré dans le modèle de correction basé sur l'équation (III-6). Bien entendu, cette considération est faite en se basant sur l'hypothèse que l'influence de la rétrodiffusion électronique au niveau du substrat sur l'émission X de la particule est similaire quel que soit le type du rayonnement (caractéristique ou *Bremsstrahlung*). Néanmoins, cette hypothèse n'est pas toujours valide à cause du caractère anisotrope du *Bremsstrahlung*. La figure (III-3) est de ce fait loin d'être concluante et le modèle basé sur l'équation (III-6) (même fournissant des résultats satisfaisants dans les cas étudiés) ne reste qu'approximatif. D'autres études doivent donc être choisies pour pouvoir identifier les limitations du modèle et apporter les améliorations nécessaires.

Le modèle de correction des effets du substrat a une autre limitation liée à son applicabilité aux procédures quantitatives. En effet, l'utilisation de l'équation (III-6) nécessite une connaissance préalable des facteurs Z^{par} et R_x^{par} qui sont fonction de la composition de la particule. L'intensité totale du *Bremsstrahlung* ne peut être obtenue qu'à l'issue d'une procédure itérative visant à restituer l'ensemble des concentrations apparentes mesurées. En outre, les procédures itératives ont l'inconvénient d'être longues et leur utilisation peut être limitée quant à l'analyse quantitative des poudres contenant un grand nombre de particules. Afin de pallier ces limitations, nous allons avoir recours à des modèles de correction basés sur la simulation MC.

III.2 Application de la méthode Monte Carlo

De façon générale, la justesse des simulations MC dépend en premier temps de l'exactitude des modèles théoriques dédiés au calcul des sections efficaces. Etant donné que l'analyse des poudres uranifères constitue l'objectif principal de nos travaux, il a été important de choisir un modèle permettant de décrire convenablement l'émission des raies M de l'uranium. Comme indiqué dans le chapitre I (partie (I.2.2.2)), le modèle de Bote et coll. [34,35] est adapté pour la description des sections efficaces de production des raies $M\alpha$ de certains éléments lourds [43]. Nous avons donc choisi de travailler avec le code général de simulation MC PENELOPE [4] pour lequel le modèle de Bote et coll. est adopté dans le calcul des sections efficaces d'ionisation.

La justesse du code PENELOPE a été ensuite évaluée en comparant les intensités X simulées à celles mesurées. Le calcul des intensités X dans PENELOPE s'effectue à partir d'une description du transport des photons, du moment de leur génération au sein de la matière jusqu'à atteindre le détecteur. Ce mode de calcul, comme indiqué dans le chapitre II, partie (II.2.2.1), doit inclure la méthode de réduction de variance [4,81] pour que la probabilité d'occurrence des interactions radiatives soit multipliée par un facteur de forçage F . Etant donné que ce facteur modifie les probabilités d'occurrence des émissions radiatives, un mauvais choix de sa valeur peut altérer l'exactitude des intensités simulées.

La méthode de réduction de variance n'est pas le seul paramètre devant être optimisé dans les simulations. Le calcul des intensités dépend également de la surface du détecteur et de l'angle de détection. Nous avons donc étudié l'influence des facteurs de forçage et du détecteur sur les intensités X simulées. L'étude a été effectuée sur un échantillon de UO_2 pour lequel les intensités des raies O $K\alpha$ et U $M\alpha$ ont été simulées en utilisant différents facteurs de forçage F . Trois détecteurs de surfaces différentes ont été considérés dans la simulation. Comme montré dans la figure (III-4), les configurations des détecteurs correspondent respectivement à un détecteur hémisphérique (détecteur 1), un détecteur de surface égale à un quart de la surface d'une sphère (détecteur 2) et un détecteur de configuration proche de celle d'un détecteur réel.

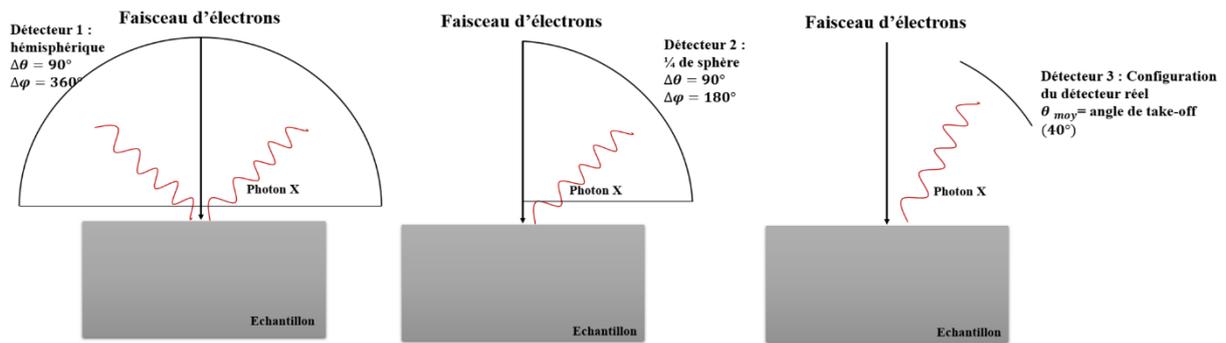


Figure III-4. Configuration des détecteurs utilisés dans la simulation. La forme et la surface de chaque détecteur sont définies à partir des angles polaires $\theta_{1,2}$ et $\varphi_{1,2}$ ($\Delta\theta = \theta_2 - \theta_1$, $\Delta\varphi = \varphi_2 - \varphi_1$) comme montré dans la figure (II-18).

La figure (III-5) représente les intensités caractéristiques et du *Bremsstrahlung* associées aux raies O K α et U M α dans un échantillon UO₂, en fonction des différents facteurs de forçage. Les intensités simulées sont données en unités absolues comme étant la probabilité de détecter un photon par unité d'angle solide et par électron incident.

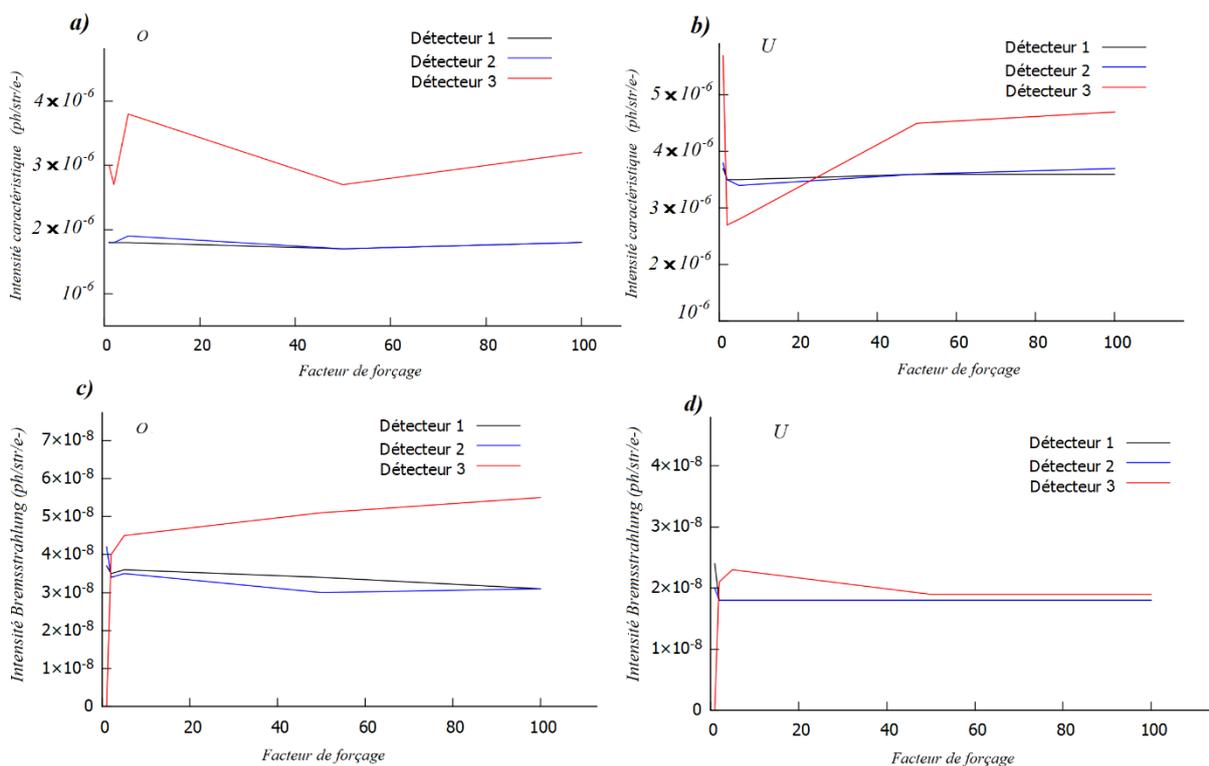


Figure III-5. Intensités caractéristiques des raies a) O K α et b) U M α ainsi que les intensités du *Bremsstrahlung* c) et d) à l'énergie des deux raies, respectivement. Les intensités ont été obtenues en simulant $\sim 10^7$ trajectoires électroniques.

On remarque que la variation d'intensité en fonction du facteur de forçage est faible pour les détecteurs 1 et 2 alors qu'elle devient importante quand le détecteur 3 est utilisé. En effet, l'efficacité de simulation dépend du nombre de photons collectés et l'utilisation d'une grande

surface de détection permet d'améliorer la précision des intensités calculées (cas des détecteurs 1 et 2). Les détecteurs réels ont généralement une petite surface active et sont situés à un angle de détection bien défini par rapport à l'échantillon (angle de take-off). Il n'y a donc qu'une partie mineure des photons qui est réellement détectée. De ce fait, l'utilisation de la configuration d'un détecteur réel dans les simulations peut limiter la précision du calcul (cas du détecteur 3).

Le nombre de photons qui atteignent le détecteur peut aussi être augmenté en générant plus de photons au sein de l'échantillon. La précision des simulations peut donc être améliorée en utilisant un grand facteur de forçage F de production des photons. Cela explique les résultats obtenus avec le détecteur 3 (configuration similaire à celle d'un détecteur réel) pour lequel on observe une faible variation d'intensité quand le facteur F devient important. Cependant, l'utilisation d'une petite surface de détection dans la simulation entraîne des incertitudes statistiques très élevées (de l'ordre de grandeur des intensités calculées) quelle que soit la valeur de F . La configuration du détecteur réel n'est donc pas optimale pour être utilisée dans les simulations.

Il est intéressant de rappeler que même si la surface du détecteur a une influence sur la précision de calcul, les intensités X simulées sont fournies en unités absolues (ph/str/e-) et ne varient pas en fonction de l'angle solide de détection (la variation d'intensité observée pour le cas du détecteur 1 résulte d'une moindre précision). Il est donc possible d'utiliser une surface de détection dans les simulations plus grande que celle d'un détecteur réel. Afin d'optimiser le temps d'exécution de calcul, la configuration du détecteur 1 a été choisie, permettant de fournir une précision satisfaisante au bout de 30 min à 1h de calcul (contre 2h à 4h de calcul pour le cas du détecteur 2). Cette configuration a été ensuite évaluée en comparant les résultats de simulation aux mesures expérimentales. Pour ce faire, l'efficacité totale du détecteur réel et sa résolution ont été implémentées dans le package CONVOLG de PENELOPE [82]. L'intensité en unités réelles $I_{réel}$ (coups/s/nA) a été ensuite calculée à partir l'intensité simulée I_{abs} en unités absolues en utilisant l'équation suivante :

$$I_{réel}(E_m) = \int_0^{\infty} I_{abs}(E_v) \varepsilon(E_v) R(E_v, E_m) dE \quad (III - 14)$$

avec ε l'efficacité et $R(E_v, E_m)$ la résolution du détecteur approximée par une distribution gaussienne avec une valeur moyenne E_m et un écart type $\tilde{\sigma} = \frac{FWHM}{2\sqrt{2 \ln(2)}}$. L'efficacité a été déterminée à partir de la méthode de Merlet et coll. (chapitre II, étape 2 du protocole II-1) et la

résolution en énergie du détecteur réel (FWHM = 125 eV à l'énergie de la raie $K\alpha$ du Mn) a été obtenue en ajustant les valeurs de FWHM du détecteur réel par l'équation (I-59), avec B_e et F_f les facteurs d'ajustement. Il est intéressant de rappeler que l'équation (II-3) exprimant l'efficacité totale du détecteur, tient compte de l'efficacité géométrique $\Delta\Omega$ (l'angle solide de détection).

La figure (III-6) montre la comparaison entre les spectres simulés et mesurés de deux échantillons MPP : MgO et Al₂O₃. Les résultats obtenus permettent de valider la configuration utilisée dans les simulations.

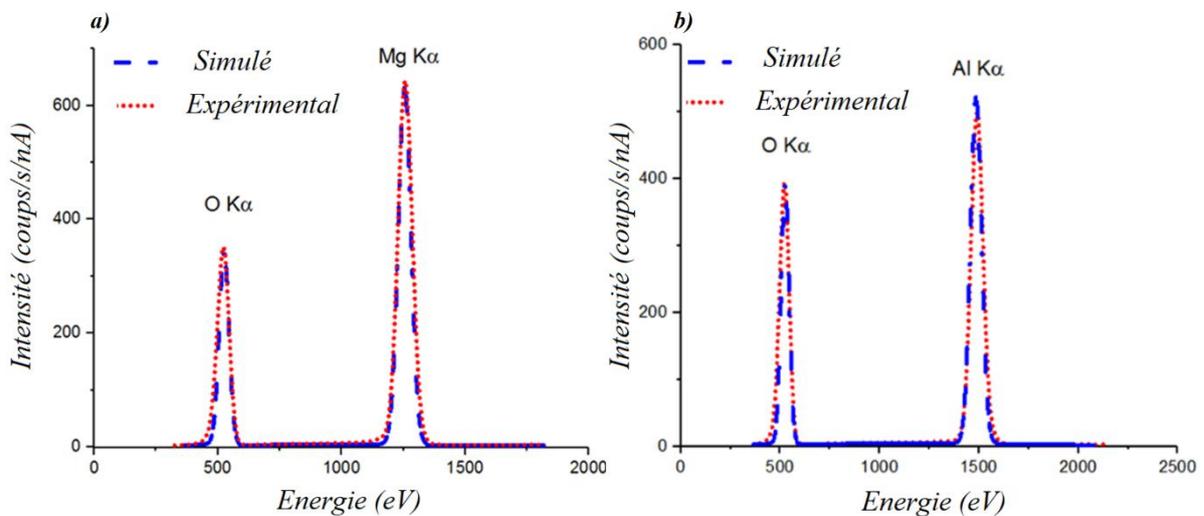


Figure III-6. Comparaison entre les spectres mesurés et simulés de **a)** MgO et **b)** Al₂O₃. L'énergie des électrons incident est $E_0=10$ keV.

Nous avons ensuite testé la fiabilité de la simulation MC par rapport à la correction des effets géométriques dans des microparticules. L'étude a été effectuée sur des particules sphériques de verre K411, déposées sur un substrat d'aluminium. Les géométries de la particule et du substrat ont été construites par le package de géométrie PENGEOM (figure (III-7)). Dans un premier temps, une particule de 8 μm de diamètre, pour lesquels les effets de masse sont faibles, a été analysée. Cette étude a pour but de vérifier si l'influence des effets géométriques sur l'absorption du rayonnement X au sein de la particule est bien décrite par la simulation MC.

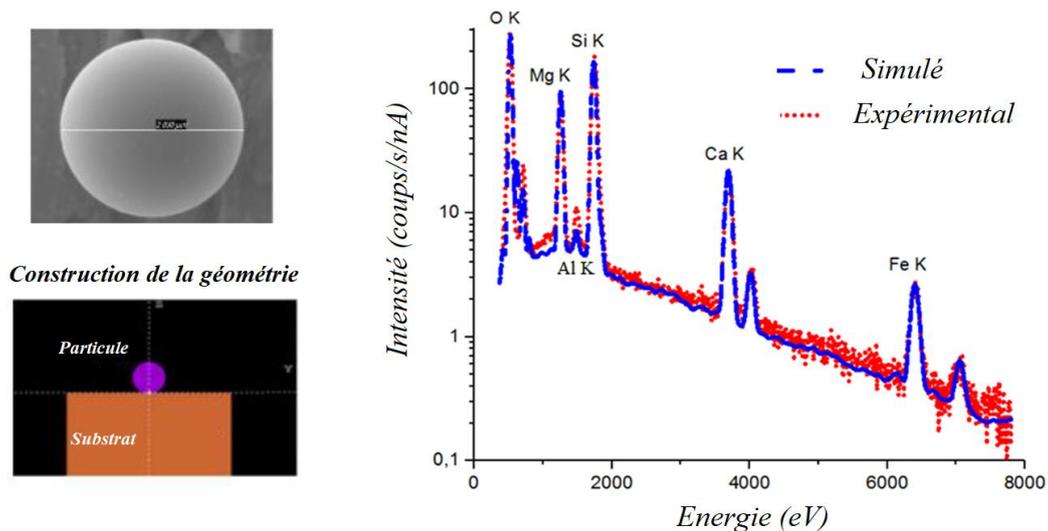


Figure III-7. Construction géométrique d'une particule sphérique de verre K411 de 8 μm de diamètre déposée sur un substrat d'aluminium. Comparaison entre les spectres simulés et mesurés de l'ensemble émis par la particule et le substrat. L'énergie des électrons incidents est $E_0=10\text{ keV}$.

La figure (III-7) montre un bon accord entre les spectres mesurés et simulés avec des écarts relatifs entre les intensités caractéristiques qui ne dépassent pas 9%. Une moindre justesse est cependant observée à basses énergies pour l'intensité du *Bremsstrahlung*. Il est probable que cet écart résulte des approximations dans les modèles dédiés au calcul des sections efficaces. On observe également un écart entre les intensités X simulées et mesurées de la raie K du substrat (Al K). Selon Ritchie [3] la simulation de l'émission X du substrat n'est pas triviale. La complexité réside dans la description des électrons transmis qui atteignent le substrat à différentes énergies et à différents angles d'incidence. Nous avons donc vérifié l'exactitude de nos simulations vis-à-vis de la description des effets de substrat sur le spectre X d'une particule pour laquelle la transmission des électrons est prononcée. Une particule sphérique de verre K411 de 2,4 μm de diamètre déposée sur deux substrats de nature différente (B_4C et Ni) a été étudiée. Les spectres X mesurés de la particule ont été comparés à ceux obtenus par simulation comme montré dans la figure (III-8). Cette étude permet, non seulement d'investiguer les effets de substrats mais également de vérifier si la simulation MC fournit une description adéquate des effets de masse.

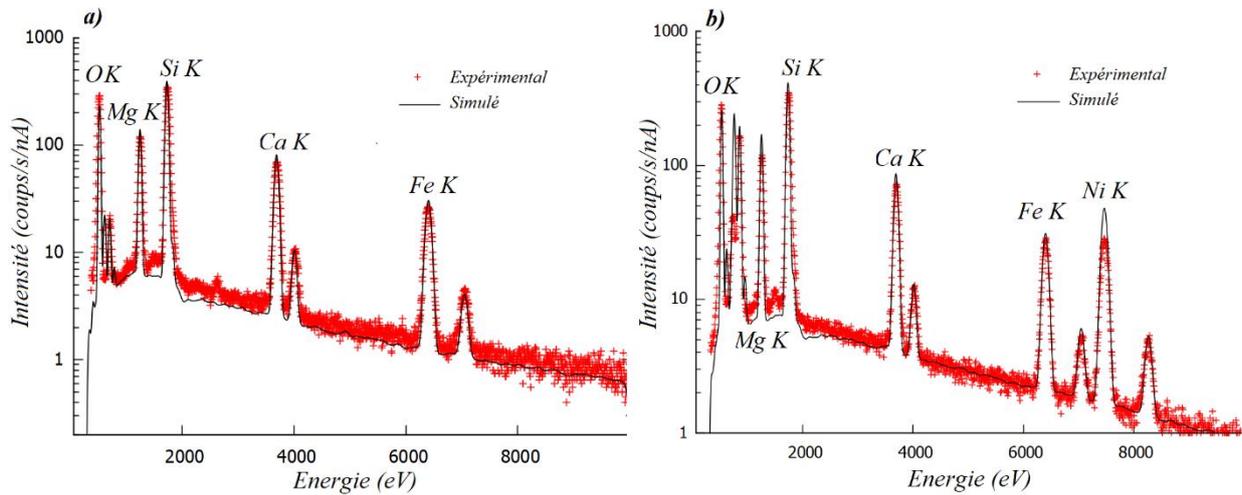


Figure III-8. Comparaison entre les spectres mesurés et simulés d'une particule sphérique de verre K411 déposée sur un substrat de **a)** B_4C et de **b)** Ni. L'énergie des électrons incidents est $E_0=20$ keV.

Les résultats de la figure (III-8) montrent un accord satisfaisant entre les spectres mesurés et simulés. Un écart significatif (de l'ordre de 40%) est cependant observée dans la figure (III-8, b) entre l'intensité simulée de la raie $K\alpha$ du Ni et celle mesurée. Cette observation confirme les résultats obtenus par Ritchie [3] montrant la difficulté de la simulation de l'intensité caractéristique du substrat. En revanche, le *Bremsstrahlung* est décrit convenablement par simulation, et ce pour les deux substrats étudiés. Des écarts sont cependant observés à basses énergies, résultant probablement des approximations dans les modèles adoptés pour le calcul des sections efficaces de production du *Bremsstrahlung*.

Le manque de justesse concernant le calcul de l'émission X du substrat peut également être dû à la configuration du détecteur utilisée dans les simulations. En effet, les rayons X émis par le substrat parcourent des chemins d'absorption au sein de la particule qui varient en fonction de la profondeur à laquelle ils ont été générés. De ce fait, le détecteur réel situé à un angle d'environ 40° par rapport au plan de l'échantillon, collecte des photons qui ont subi une absorption différente de ceux qui atteignent le détecteur de simulation hémisphérique (détecteur 1). Une configuration plus optimisée peut réduire les écarts entre les intensités mesurées et simulées de l'ensemble « particule/substrat », notamment à basses énergies.

La simulation avec un détecteur hémisphérique a le deuxième inconvénient de n'être valable que dans le cas où la génération des rayons X est symétrique par rapport à l'incidence normale du faisceau électronique. Or, comme indiqué précédemment (chapitre II, partie II.1.1.1), le volume d'interaction électron-matière au sein de l'échantillon dépend fortement de son état de surface et peut varier en fonction de l'endroit où le faisceau électronique frappe l'échantillon. L'hypothèse de la génération symétrique des rayons X n'est donc pas applicable dans le cas

d'une surface de l'échantillon non plane. La figure (III.9) illustre un exemple de simulation des effets d'incidence du faisceau électronique sur les intensités caractéristiques émises par une particule sphérique de verre K411. Le protocole adopté dans la simulation est similaire à celui présenté dans la figure (II.8). Comme attendu, les intensités X simulées décroissent de façon symétrique, par rapport au point $D=0$, au fur et à mesure que l'on s'éloigne de l'incidence normale du faisceau électronique sur la particule. Les résultats de simulation avec le détecteur hémisphérique ne sont donc pas en accord avec les mesures expérimentales obtenues avec le détecteur réel (figure (II.8)) pour lequel on observe une variation asymétrique des intensités par rapport à l'incidence normale.

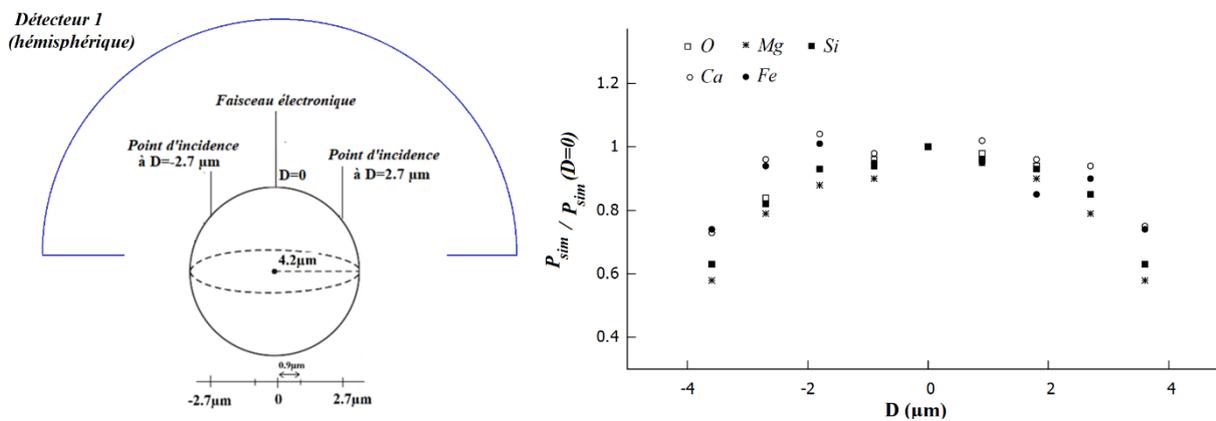


Figure III-9. Influence des effets d'incidence sur les intensités caractéristiques simulées d'une particule de verre K411. Le détecteur utilisé dans la simulation est hémisphérique. La particule étudiée a un diamètre égal à 8,4 µm.

On peut déduire deux limitations majeures quant à la correction des effets géométriques par la méthode MC. La première est liée à la construction géométrique des microparticules ayant une forme indéfinie et la seconde concerne la description du détecteur. Il est important de tenir compte de ces limitations dans les procédures MC sans standard lors de l'analyse quantitative des microparticules.

III.3 Couplage de la simulation Monte Carlo et de la méthode P/B

Comme nous l'avons montré précédemment, les rapports P/B sont moins sensibles à la forme des particules et aux effets d'incidence du faisceau électronique sur la particule. Ils peuvent alors être utilisés afin de diminuer l'écart entre les résultats de simulation et les mesures expérimentales. Néanmoins, la méthode P/B nécessite une correction des effets de masse et du *Bremsstrahlung* du substrat. Une telle correction peut être réalisée en effectuant une simulation sur l'ensemble « particule/substrat » pour lequel la particule a la même épaisseur que la particule analysée. Cependant, l'épaisseur des particules de forme irrégulière ne peut être

déterminée que localement. Il est donc nécessaire d'utiliser une épaisseur locale dans la simulation qui dépend du point d'impact du faisceau électronique sur la particule.

Le modèle présenté dans le protocole III-1 permet de déterminer une épaisseur locale apparente de la particule qui pourra ensuite être utilisée dans la simulation. Cette épaisseur est mesurée à partir de l'émission X du substrat sur lequel la particule est déposée et est égale à la distance parcourue par les électrons au sein de la particule avant d'atteindre le substrat. Nous procédons à la détermination de l'épaisseur s de la particule en utilisant le paramètre C défini dans l'équation (III-8). Etant donné que la composition de la particule est inconnue, s ne peut pas être calculée directement à partir de C . De ce fait, nous avons adopté une approche basée sur l'utilisation de deux expressions différentes de la profondeur de génération des rayons X (Y_G). A noter que la détermination de s à partir de la profondeur de pénétration des électrons Y est également possible.

Rappelons les équations (I-54) et (I-56) fournissant les expressions de Y_G proposées par Anderson-Hasler (A-H) et Kanaya-Okayama (K-O), respectivement :

$$Y_G^{A-H} = \frac{0,064 (E_0^{1,68} - E_{v,c}^{1,68})}{\rho} \quad (\text{chapitre I, I - 54})$$

$$Y_G^{K-O} = \frac{0,0276 A (E_0^{1,67} - E_{v,c}^{1,67})}{Z^{0,89} \rho} \quad (\text{chapitre I, I - 56})$$

D' autre part, on peut exprimer le produit ρs à partir de l'équation (III-8) :

$$\rho s = \frac{0,0276 C A}{Z^{0,89}} \quad (\text{III - 15})$$

Il s'ensuit que :

$$\frac{\rho s}{\rho Y_G^{K-O}} = \frac{C}{E_0^{1,67} - E^{1,67}} \quad (\text{III - 16})$$

En remplaçant ρY_G^{K-O} par une expression similaire à celle d'Anderson et Hasler (équation (I-54)) on peut écrire :

$$s = \frac{C}{\rho (E_0^{1,67} - E^{1,67})} F_Z (E_0^{1,68} - E^{1,68}) \quad (\text{III - 17})$$

avec F_Z une fonction de Z ($F_Z = 0,064$ est supposée constante dans Y_G^{A-H}). Nous avons ajusté F_Z pour des valeurs de Z comprises entre 6 et 93 afin de donner une estimation adéquate de ρY_G^{K-O} .

Vu que le numéro atomique moyen de la particule est inconnu, F_Z a été déterminée pour différents intervalles de valeurs de Z . Les valeurs montrant un accord entre F_Z ($E_0^{1,68} - E^{1,68}$) et ρY_G^{K-O} sont estimées comme suit : 0,068 pour $6 \leq Z \leq 12$, 0,075 pour $12 < Z \leq 29$, 0,096 pour $29 < Z \leq 71$ et 0,112 pour $Z > 71$ (figure (III-10)). L'ajustement peut être amélioré en réduisant les intervalles de Z .

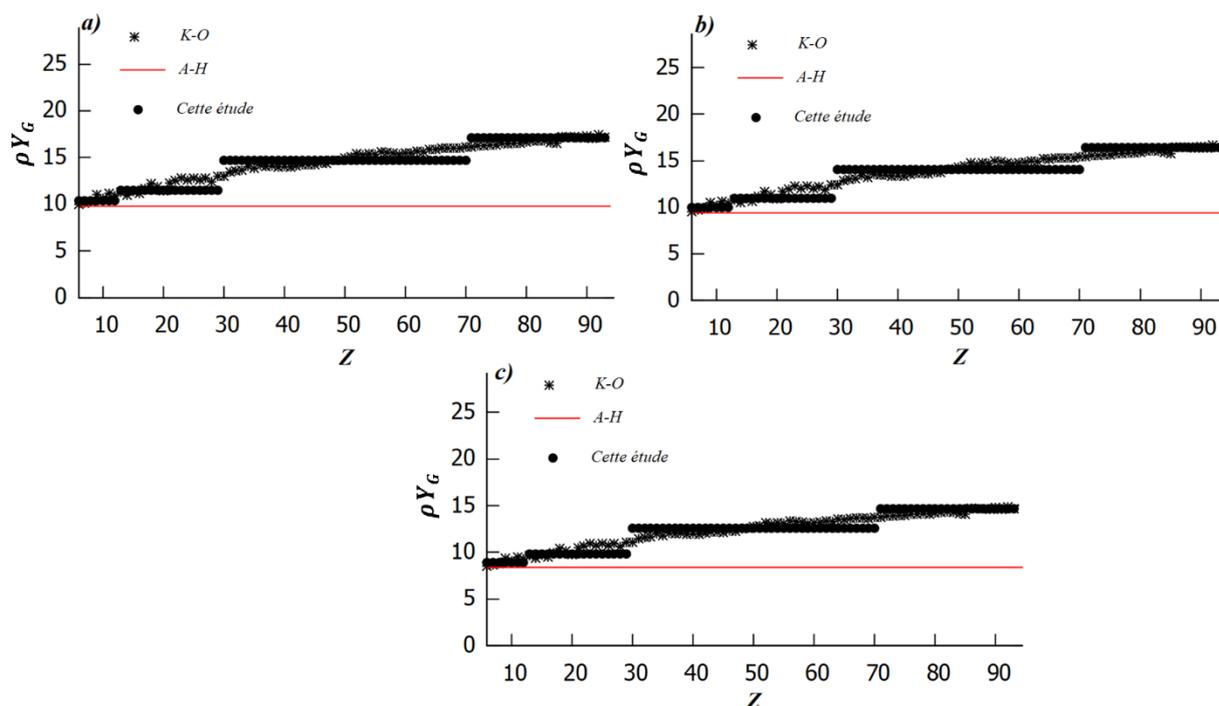


Figure III-10. Comparaison des profondeurs de génération des rayons X en fonction du nombre atomique pour les raies a) O K α b) U M α et c) Fe K α . L'énergie initiale des électrons E_0 est égale à 20 keV.

Dans le cas où le numéro atomique moyen de la particule est connu (ou peut être estimé), nous proposons la formule empirique suivante pour le calcul de F_Z permettant une bonne estimation de ρY_G^{K-O} dans l'intervalle $6 \leq Z \leq 93$:

$$F_Z = 0,0243 \times \ln(Z) + \frac{0,131}{Z} \quad (\text{III} - 18)$$

La figure (III-11) illustre un ajustement de ρY_G^{K-O} en fonction de Z pour les raies K α de l'oxygène et du fer, pour lequel l'équation (III-18) a été utilisée pour la détermination de F_Z .

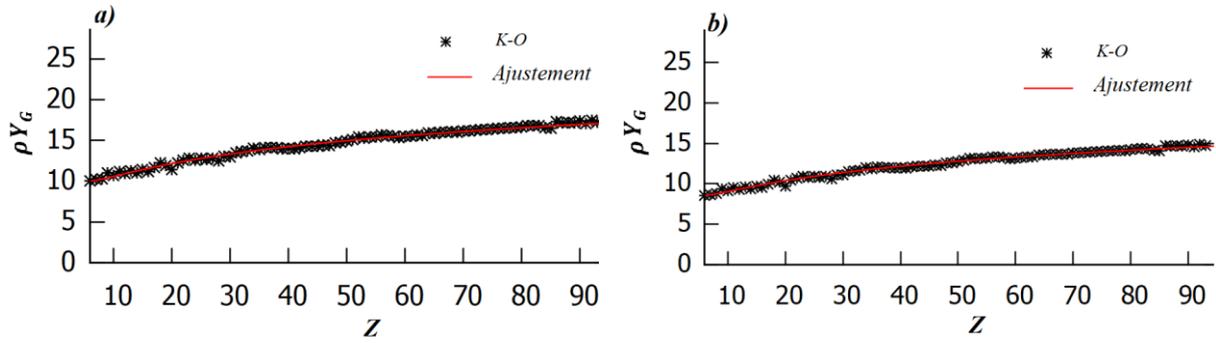


Figure III-11. Ajustement des profondeurs de génération des rayons X ρY_G^{K-O} en fonction du nombre atomique pour les raies a) O $K\alpha$ et b) Fe $K\alpha$. L'ajustement est effectué en utilisant la fonction $F_Z (E_0^{1,68} - E^{1,68})$ avec F_Z déterminée à partir de l'équation (III-18). L'énergie initiale des électrons E_0 est égale à 20 keV.

Pour la suite, nous allons attribuer la notation s_{app} à l'épaisseur apparente afin de pouvoir la distinguer de l'épaisseur de la particule. L'équation (III-17) a été ensuite testée sur trois particules sphériques de verre K411 (figure (III-12)).

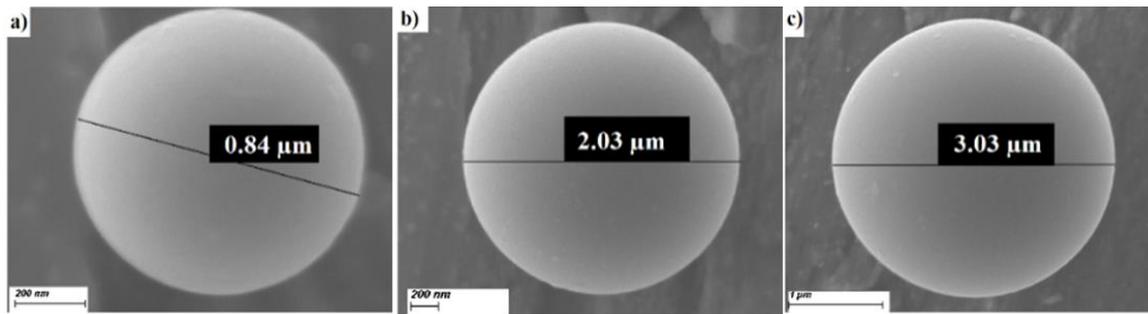


Figure III-12. Trois particules sphériques de verre K411.

Tableau III-2. Comparaison entre les diamètres des particules de la figure (III.12) et leur épaisseur apparente s_{app} déterminée à partir de l'équation (III-17). La mesure des s_{app} est effectuée pour une incidence normale du faisceau électronique.

	Diamètre de la particule	s_{app}
a)	0,84 μm	0,73 \pm 0,02 μm
b)	2,03 μm	1,97 \pm 0,04 μm
c)	3,03 μm	2,94 \pm 0,06 μm

Les résultats du tableau (III-2) montrent un bon accord entre les diamètres des particules et leur épaisseur apparente s_{app} . Comme attendu, les valeurs de s_{app} correspondant aux distances moyennes parcourues par les électrons au sein des particules, sont inférieures aux diamètres (voir explication dans la discussion des résultats de la figure (III-1)).

L'équation (III-17) permet la détermination d'une épaisseur des particules de géométries indéfinies et peut être utilisée dans une procédure sans standard adaptée à l'analyse quantitative des poudres. La procédure sans standard que nous avons mise au point consiste en un couplage entre la méthode *P/B* et la simulation MC. Le protocole suivant décrit les différentes étapes de la procédure.

Protocole III-2

- 1) Détermination de l'épaisseur apparente de la particule à partir de l'équation (III-17).
- 2) Simulation dans une particule ayant une épaisseur égale à l'épaisseur apparente de la particule analysée. Les paramètres morphologiques de la particule en 2D (largeur et longueur) utilisés dans la simulation sont extraites à partir des observations par MEB.
- 3) Etant donné que les intensités caractéristiques simulées ne contiennent pas de largeur spectrale, les intensités de *Bremsstrahlung* à l'énergie de la raie caractéristique sont calculées comme la moyenne des intensités de *Bremsstrahlung* de part et d'autre du pic caractéristique. Les intensités caractéristiques simulées sont ensuite affectées de la largeur spectrale correspondant à la résolution en énergie du détecteur réel. Pour cela, l'équation (III-14) est utilisée avec une valeur de l'efficacité $\varepsilon(E_v)$ égale 1. Cette étape permet la détermination des rapports *P/B* simulés.
- 4) Mesure des rapports *P/B* expérimentaux. Les intensités de *Bremsstrahlung* expérimentales sont déterminées en adoptant une procédure similaire à celle décrite dans le protocole II-1. Après avoir supprimé les pics de chaque spectre (étape 1 du protocole II-1) et corrigé les pertes d'intensités liées à l'efficacité de détection (étape 2 du protocole II-1), les intensités résultantes sont ajustées en utilisant l'équation (III-1). En introduisant le modèle de Small et coll. [18] dans l'équation (III-1), on peut écrire :

$$B^{total}(E) = K f^{par} \left[\left((Z^{par})^m \left(\frac{(E_0 - E_v)}{E_v} \right)^m \exp(H) \right) + f^{sub} (Z^{sub})^{m'} \left(\frac{(E'_0 - E_v)}{E_v} \right)^{m'} \exp(H') \right] \quad (\text{III} - 19)$$

En introduisant le facteur d'absorption du rayonnement X de Love et Scott [88] et l'expression du coefficient d'atténuation proposée par Thinh et Leroux [62] dans l'équation (III-19), on peut écrire :

$$B^{total}(E) = K \frac{\left(1 - \exp\left(-2 h \left(\frac{12.4}{E}\right)^l\right)\right)}{2h \left(\frac{12.4}{E}\right)^l} \left[\left((Z^{par})^m \left(\frac{E_0 - E_v}{E_v}\right)^m \exp(H) \right) + \frac{\left(1 - \exp\left(-2 r \left(\frac{12.4}{E}\right)^t\right)\right)}{2 r \left(\frac{12.4}{E}\right)^t} (Z^{sub})^{m'} \left(\frac{E'_0 - E_v}{E_v}\right)^{m'} \exp(H') \right] \quad (\text{III} - 20)$$

avec K , l , h , Z^{par} des paramètres d'ajustement. r et t sont déterminés en ajustant les coefficients d'absorption massiques des éléments composant le substrat. Vu que la fonction décrivant les coefficients d'absorption est supposée continue, il est recommandé d'effectuer l'ajustement par l'équation (III-20) à des intervalles d'énergie séparés. Bien qu'elle fournisse une détermination du fond continu rapide et satisfaisante, l'équation (III-20) ne contient ni les facteurs de rétrodiffusion des électrons (R^{par} et R^{sub}) ni le facteur décrivant leur transmission (T^{par}). Il est donc important d'affiner le modèle en introduisant également ces facteurs de manière à pouvoir estimer plus précisément Z^{par} et f^{par} . Ainsi, une estimation précise de Z^{par} peut améliorer le calcul de l'épaisseur apparente lors de son intégration dans l'équation (III-18) pour le calcul de F_Z . Après avoir déterminé les intensités de *Bremsstrahlung*, les rapports P/B expérimentaux sont ensuite calculés.

- 5) Analyse quantitative de la particule en comparant les rapports expérimentaux $(P/B)^{exp}$ et ceux calculés par simulation $(P/B)^{sim}$. La procédure adoptée dans ce travail est basée sur le modèle de modèle de Lábár et Török [7] décrit dans le chapitre II, partie (II.2.3.1). Les concentrations peuvent ensuite être calculées à partir de l'équation suivante :

$$C_x = \frac{(P/B)_x^{exp}}{(P/B)_x^{sim}} Z_c R_c A_c F_c \quad (\text{III} - 21)$$

III.4 Conclusion du chapitre III

La correction des effets géométrique a été réalisée en adoptant des modèles basés sur la méthode P/B et la simulation MC. La méthode P/B corrigée pour laquelle les effets de substrat et de masse sont pris en compte, nécessite une connaissance de la perte d'énergie que les électrons subissent au sein de la particule avant d'atteindre le substrat. La méthode décrite dans le protocole III-1 permet la détermination de l'énergie des électrons transmis et peut être utilisée à cet égard.

L'application de la méthode MC requiert à la fois un choix optimal de l'angle et la surface de détection et une construction adéquate de la morphologie de la particule. Cela peut limiter l'utilisation de la méthode quand il s'agit d'analyser des particules ayant une forme indéfinie ou quand la mesure des rayons X est sensible à l'angle et à la surface de détection. Afin de pallier cette limitation, un modèle couplant la méthode *P/B* et la simulation MC a été développé. Ce modèle est à la base de la procédure sans standard décrite dans le protocole III-2 pouvant être appliquée à l'analyse quantitative des particules de formes complexes, comme celles composant les poudres du cycle nucléaire.

Chapitre IV

L'un des avantages qu'offrent les procédures sans standard est leur application aux particules de formes complexes constituées d'éléments pour lesquels il n'existe pas de standard de quantification. Tel est le cas par exemple des poudres utilisées dans l'industrie nucléaire contenant un taux important d'actinides [72]. Nous présentons dans ce chapitre une étude menée sur des poudres uranifères, issues du cycle du combustible, contenant des particules de formes géométriques indéfinies. La procédure quantitative sans standard, décrite dans le chapitre précédent (protocole III-2), a été préalablement validée sur des particules standardisées de verre K411 et ensuite appliquée à la caractérisation élémentaire de particules composées d'oxyde d'uranium et de fluorure d'uranium.

Les poudres issues du cycle du combustible peuvent subir des phénomènes d'hydratation ou d'oxydation de surface. Il en résulte une composition chimique au cœur des particules de poudre différente de celle en surface. Cela peut altérer les résultats d'analyse quantitative obtenus par microanalyse X, d'où l'intérêt d'avoir recours à d'autres techniques de caractérisation complémentaires. La spectroscopie micro-Raman, en anglais micro-Raman spectroscopy (MRS), offre une résolution spatiale de 1 à 10 μm et peut être utilisée comme technique de caractérisation des microparticules [90]. L'analyse en micro-Raman s'effectue à une profondeur de quelques nanomètres (contre quelques micromètres en microanalyse X), ce qui rend la technique plus sensible aux changements de phase ayant lieu à la surface des particules.

Dans ce travail, la composition chimique des particules uranifères a été déterminée par MRS afin de valider les résultats obtenus par la procédure quantitative sans standard. Une méthodologie permettant l'application de la procédure quantitative sans standard à une population de particules est décrite par la suite.

IV Détermination de la composition chimique des particules uranifères de formes géométriques complexes

IV.1 Validation de la procédure d'analyse quantitative sans standard

Dans un premier temps, la procédure d'analyse quantitative a été testée sur des particules sphériques de verre K411 déposées sur un substrat de nickel. Deux particules de diamètres inférieurs à 1 μm ont été analysées. La figure (IV-1) présente les spectres X des deux particules pour lesquels on observe une émission X significative du substrat. On remarque également que la raie caractéristique du substrat est plus intense pour la particule de 0,6 μm . Cela est une conséquence directe de la transmission des électrons à travers les particules qui est d'autant plus importante que le diamètre des particules considérées est faible.

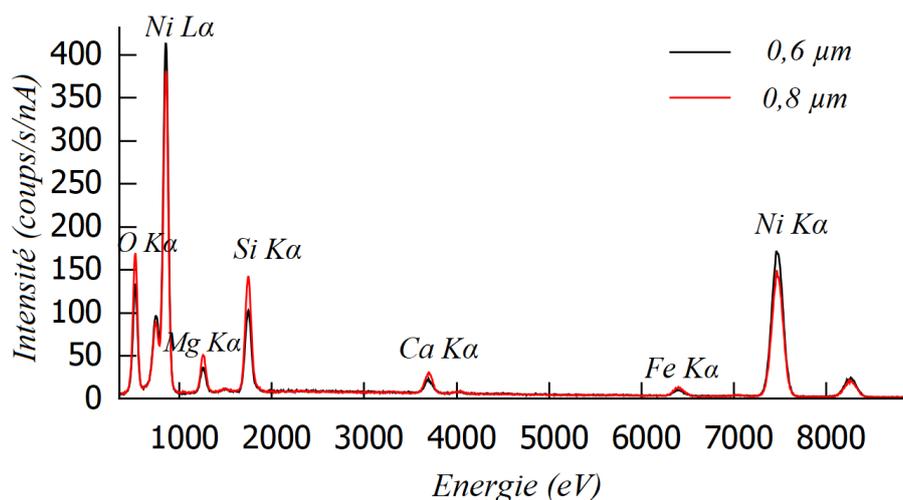


Figure IV-1. Spectres X de deux particules sphériques de verre K411 de diamètre égale à 0,6 μm (spectre noir) et 0,8 μm (spectre rouge).

Afin de tenir compte des effets géométriques et de l'émission X du substrat, une simulation a été effectuée sur une particule sphérique déposée sur un substrat plan. Le tableau (IV-1) présente les résultats d'analyse quantitative des deux particules obtenus à partir de l'équation (III-21).

Tableau IV-1. Concentrations Cc calculées à partir de l'équation (III-21) et leurs incertitudes correspondantes. L'analyse est effectuée sur deux particules sphériques de verre K411 de diamètre égale à 0,6 µm et 0,8 µm. La composition des particules est certifiées par le NIST comme suit : $Cn\%(O)=42,9\pm 1,2$, $Cn\%(Mg)=9,2\pm 1,4$, $Cn\%(Si)=25,6\pm 1,7$, $Cn\%(Ca)=11,2\pm 2,3$ et $Cn\%(Fe)=11,2\pm 2,3$. $Dev\% = \frac{C_c - C_n}{C_n} \times 100$ représente l'écart relatif entre Cc et Cn.

	Cc %(0.6µm)	Dev (%)	Cc %(0.8µm)	Dev (%)
O	41,3±1,5	-3,7	42,5±1,2	-0,9
Mg	9,7±0,5	+5,4	9,3±0,7	+1,0
Si	26,7±1,2	+4,3	24,1±1,4	-5,9
Ca	10,9±0,8	-3,6	11,8±0,8	+2,6
Fe	11,3±0,9	+0,9	12,2±0,7	+8,9

On observe un bon accord entre les concentrations calculées (Cc) et nominales (Cn) avec des écarts ne dépassant pas les 9% en valeurs absolues. Ces résultats permettent de valider les étapes de la procédure sans standard décrite dans le protocole III-2, comprenant la détermination des rapports $(P/B)_x^{exp}$, le calcul des $(P/B)_x^{sim}$ et le calcul des concentrations.

IV.2 Application de la procédure quantitative sans standard aux particules d'uranium (couplage au micro-Raman)

Nous avons ensuite appliqué la procédure sans standard à l'analyse quantitative des poudres uranifères issues du cycle du combustible. Trois poudres présentant des compositions chimiques données comme celles d'un octaoxyde de triuranium (U_3O_8), d'un tétrafluorure d'uranium (UF_4) et d'un dioxyde d'uranium (UO_2), ont été étudiées. Deux à quatre particules ont été analysées pour chaque matériau. L'épaisseur apparente a été déterminée pour chaque particule à partir de l'équation (III-17) et a été utilisée dans la procédure quantitative sans standard (protocole III-2). Les concentrations ont été ensuite calculées et comparées aux concentrations attendues.

Afin de vérifier la composition chimique obtenue par la procédure sans standard, une dizaine de particules de chaque matériau a été analysée en micro-Raman. Les analyses Raman ont été effectuées au CEA de Bruyères-le-Châtel en utilisant un spectromètre micro-Raman Renishaw «In Via» équipé de deux lasers de longueur d'onde 785 nm et 514 nm. Les puissances maximales des deux lasers sont de 300 et 50 mW, respectivement. Le spectromètre Raman est couplé à un microscope électronique à balayage (FEI "XL-30") équipé d'un analyseur EDS,

de sorte que l'analyse Raman soit effectuée à l'intérieur de la chambre du microscope électronique (figure (IV-2)). Ce couplage original permet d'obtenir, pour le même spot micrométrique, une image électronique, un spectre de rayons X et un spectre Raman. Afin d'éviter d'altérer les formes chimiques des composés par un chauffage excessif induit par le laser, une puissance limitée d'environ 0,5 mW a été choisie pour les deux lasers avec un temps d'acquisition de 300 secondes (5×60 s).

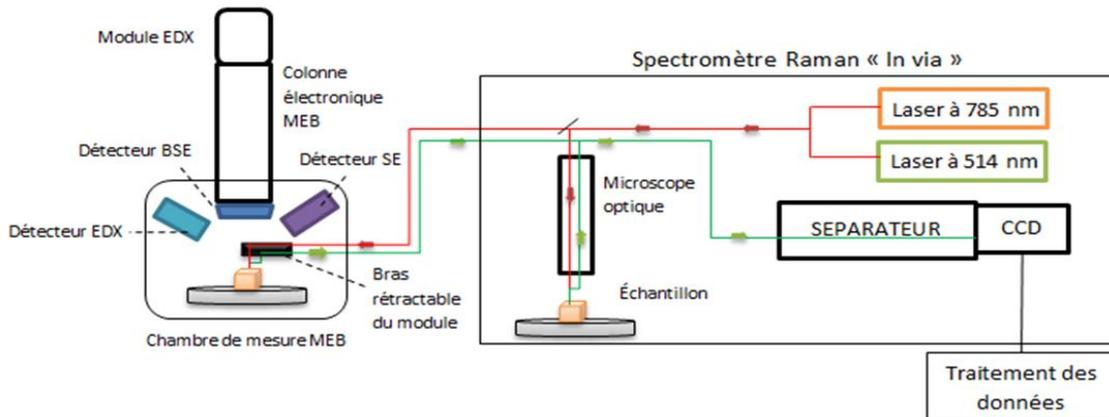


Figure IV-2. Schéma de principe du couplage spectromètre micro Raman – microscope électronique à balayage

IV.2.1 Matériau 1 : particules d'octaoxyde de triuranium (U_3O_8)

IV.2.1.1 Résultats de la procédure d'analyse quantitative sans standard

Trois particules du matériau 1 ont été sélectionnées arbitrairement et étudiées en microanalyse X. Les particules ont été déposées sur un substrat d'aluminium et analysées avec un faisceau électronique focalisé. La zone d'analyse (incidence/ point d'impact du faisceau) est représentée par le cercle rouge dans la figure (IV-3). La figure (IV-4) montre les spectres X des trois particules obtenus avec une énergie du faisceau de 20 keV. Les épaisseurs apparentes s_{app} ont été déterminées pour chaque particule ; elles sont présentées dans le tableau (IV-2).

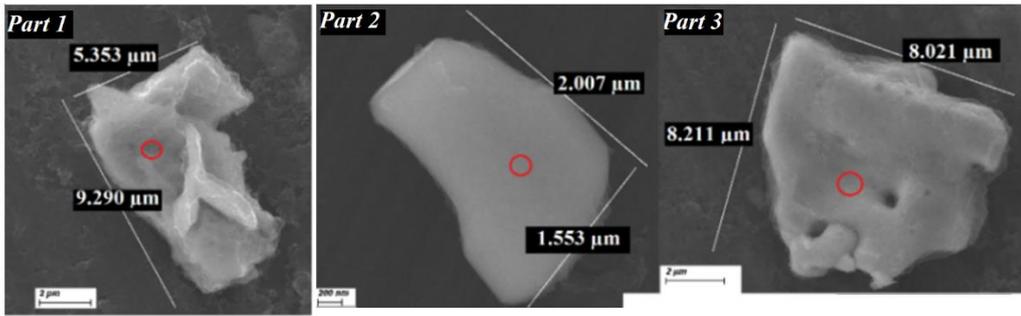


Figure IV-3. Image MEB de trois particules uranifères du matériau 1. La zone d'impact du faisceau électronique est représentée par le cercle rouge.

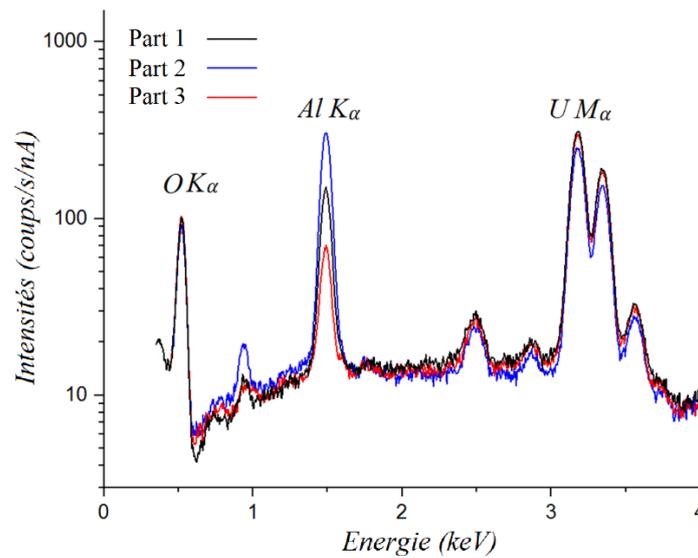


Figure IV-4. Spectres X correspondant aux particules uranifères du matériau 1 présentées dans la figure (IV-3).

Les spectres X des trois particules montrent une émission significative du substrat avec la raie Al $K\alpha$, ce qui indique la forte transmission des électrons à travers les particules. On peut également remarquer à partir des résultats de la figure (IV-4) et du tableau (IV-2), que l'intensité de la raie Al $K\alpha$ du substrat est d'autant plus élevée que l'épaisseur apparente de la particule est faible.

Tableau IV-2. Epaisseurs apparentes s_{app} des particules du matériau 1 déterminées à partir de l'équation (III-17).

Particule	s_{app}
Part 1	$1,64 \pm 0,05 \mu\text{m}$
Part 2	$1,51 \pm 0,04 \mu\text{m}$
Part 3	$1,83 \pm 0,05 \mu\text{m}$

Etant donné que la raie $U\ M\alpha$ est moins influencée par l'absorption que la raie de l'oxygène, son intensité est en quelque sorte représentative des effets de masse au sein de la particule. La génération des rayons X diminue quand la transmission des électrons à travers les particules devient plus prononcée. Cela explique les résultats de la figure (IV-4) montrant une intensité caractéristique réduite de la particule « Part 2 » (particule ayant la plus faible épaisseur apparente).

L'analyse quantitative des trois particules a été ensuite effectuée en adoptant la procédure sans standard décrite dans le protocole III-2. Les effets de masse et l'émission parasite du substrat ont été corrigés en effectuant une simulation sur une particule d'épaisseur égale à s_{app} , déposée sur un substrat d'aluminium.

Tableau IV-3. Concentrations moyennes C_c des trois particules du matériau 1, calculées à partir de l'équation (III-21). Les incertitudes correspondent aux écart-types calculés en effectuant 4 à 5 mesures sur chaque particule.

	$C_c\ \% (U)$	$C_c\ \% (O)$
U_3O_8	84,8	15,2
Part 1	$83,7 \pm 1,2$	$16,3 \pm 1,2$
Part 2	$84,6 \pm 0,9$	$15,4 \pm 0,9$
Part 3	$84,2 \pm 0,7$	$15,8 \pm 0,7$

Les résultats présentés dans le tableau (IV-3) indiquent que la composition des particules analysées est celle d'un U_3O_8 .

IV.2.1.2 Résultats de la spectrométrie micro-Raman

La composition chimique de 10 particules du matériau 1 (figure IV-5) a été ensuite déterminée par spectroscopie micro-Raman. L'analyse avec le laser $\lambda = 514\text{ nm}$ a montré le même spectre Raman (figure (IV-6)) pour toutes les particules étudiées. Les bandes Raman observées à 347, 418 et 808 cm^{-1} sont caractéristiques de l'élongation de la liaison U-O alors que la bande à 738 cm^{-1} correspond à l'élongation des liaisons O-U-O-U. Le spectre est représentatif d'un composé d' U_3O_8 [91,92], ce qui confirme les résultats obtenus par la procédure d'analyse quantitative sans standard.

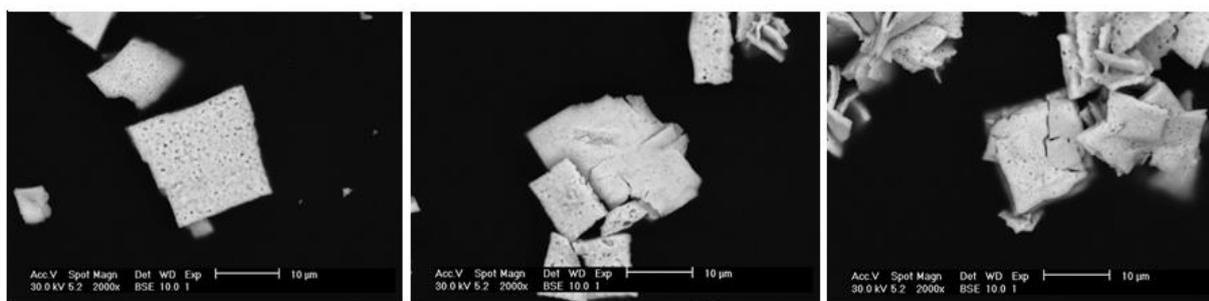


Figure IV-5. Exemple d'images électroniques de particules du matériau 1 analysées par spectrométrie micro Raman.

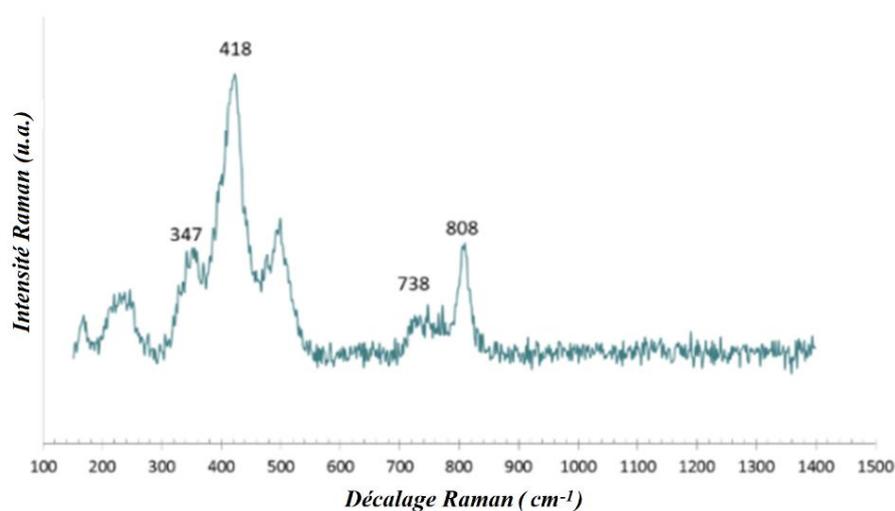


Figure IV-6. Spectre Raman obtenu de façon reproductible pour 10 particules du matériau 1. L'analyse est effectuée avec un laser de longueur d'onde 514 nm.

IV.2.2 Matériau 2 : particules de tétrafluorure d'uranium (UF₄)

IV.2.2.1 Résultats de la procédure d'analyse quantitative sans standard

Nous présentons dans cette partie les résultats d'étude par microanalyse X de quatre particules du matériau 2 (Figure IV-7). La mesure des spectres X a été réalisée avec un faisceau focalisé dont le point d'impact correspond au cercle rouge dans la figure (IV-7). La figure (IV-8) présente les spectres X mesurés.

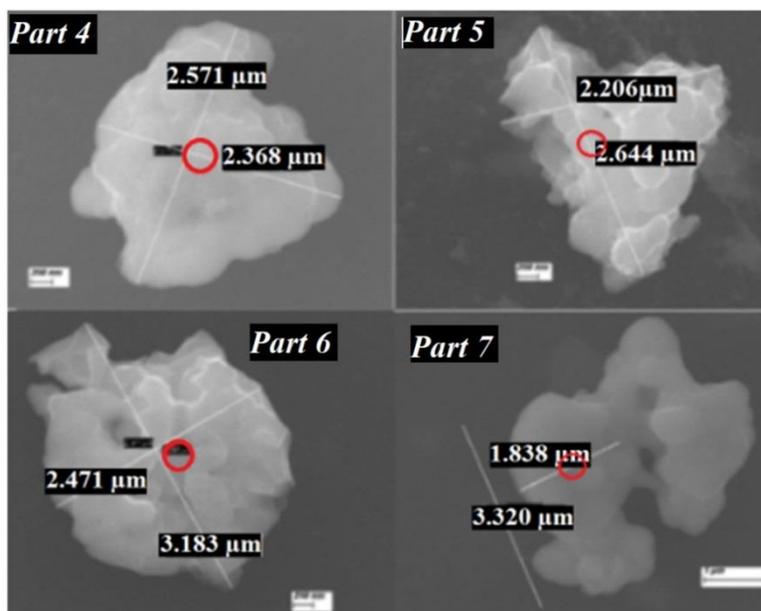


Figure IV-7. Images MEB de quatre particules uranifères du matériau 2. Le point d'impact du faisceau est représenté par le cercle rouge.

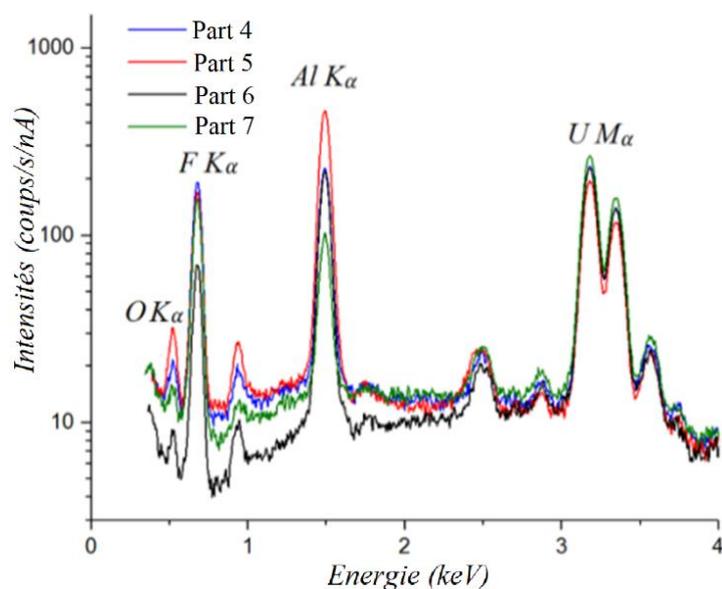


Figure IV-8. Spectres X des particules du matériau 2 mesurés avec un faisceau électronique focalisé d'énergie $E_0=20$ keV.

L'émission du substrat d'aluminium observée dans tous les spectres résulte de la transmission des électrons à travers les particules analysées. Une perte d'intensité significative des émissions X caractéristiques et *Bremsstrahlung* est observée dans le spectre de la particule « Part 6 », notamment à basse énergie. Cette perte d'intensité est probablement due aux effets de surface, d'autant que l'analyse est effectuée dans une zone où la particule présente des reliefs. On peut également remarquer la présence d'une faible teneur en oxygène par l'observation de la raie O K α pouvant être liée à une couche d'oxydation à la surface des particules.

L'épaisseur apparente a été ensuite déterminée pour chaque particule ; elle est donnée dans le tableau (IV-4). On peut facilement déduire à partir des valeurs de s_{app} et des spectres présentés dans la figure (IV-8), que l'intensité caractéristique du substrat est plus importante pour la particule « Part 5 » ayant la plus faible épaisseur apparente.

Tableau IV-4. Epaisseurs apparentes s_{app} des particules du matériau 2 déterminées à partir de l'équation (III-17).

Particule	s_{app}
Part 4	1,84±0,05 μm
Part 5	0,98±0,03 μm
Part 6	1,41±0,04 μm
Part 7	2,38±0,06 μm

Après avoir corrigé les effets de masse et ceux du substrat, la procédure d'analyse quantitative a été ensuite appliquée aux particules du matériau 2 ; les résultats sont présentés dans le tableau (IV-5).

Tableau IV-5. Concentrations moyennes C_c des particules du matériau 2, calculées à partir de l'équation (III-21). Les incertitudes correspondent aux écart-types et sont calculées en effectuant 4 à 5 mesures sur chaque particule.

	C_c %(U)	C_c %(F)
UF ₄	75,8	24,2
Part 4	71,3±1,0	28,7±1,0
Part 5	71,6±1,2	28,4±1,2
Part 6	73,1±1,4	26,9±1,4
Part 7	74,8±0,7	25,1±0,7

Les résultats d'analyse quantitative indiquent une composition chimique proche de celle d'un UF₄. Pour les particules « Part 4 et 5 », les écarts entre les concentrations calculées et attendues sont importants. Comme la procédure contient une étape de normalisation, la surestimation du taux de fluor entraîne une sous-estimation du taux de l'uranium dans les deux particules. Il est important de noter que les résultats de l'analyse quantitative ont été obtenus en effectuant une simulation sur une particule contenant seulement le fluor et l'uranium. La présence d'oxygène n'étant pas considérée dans les simulations, il est probable que les écarts significatifs entre C_c et C_n résultent de l'utilisation des rapports $(P/B)^{sim}$ non adaptés. Le tableau (IV-6) montre les résultats de l'analyse quantitative des particules « Part 4 et 5 » après avoir pris en compte la

présence d'oxygène. On remarque cette fois-ci, une sous-estimation de la concentration du fluor par rapport aux teneurs attendues pour l'UF₄ dans les deux particules.

Tableau IV-6. Concentrations moyennes Cc des particules « Part 4 et 5 » calculées à partir de l'équation (III-21).

	Cc %(U)	Cc %(F)	Cc %(O)
UF ₄	75,8	24,2	-
Part 4	74,9±1,2	21,9±1,0	3,2±1,0
Part 5	74,1±1,1	21,4±0,9	4,4±1,0

IV.2.2.2 Résultats de la spectroscopie micro-Raman

Les résultats de la procédure sans standard ont été ensuite comparés à ceux obtenus par spectrométrie Raman. 18 particules du matériau 2 ont été analysées en utilisant le laser de longueur d'onde égale à 514 nm. Trois spectres relatifs aux particules du matériau 2 sont représentés dans la figure (IV-9).

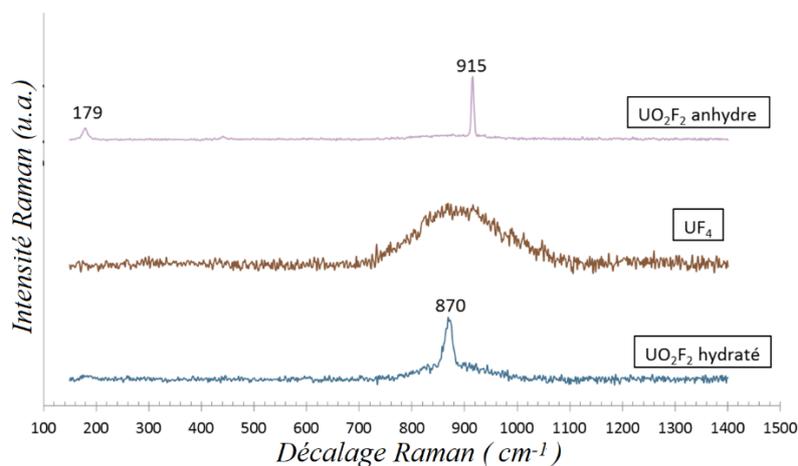


Figure IV-9. Spectres Raman obtenus en analysant les particules du matériau 2. L'analyse est effectuée avec un laser de longueur d'onde 514 nm.

Les spectres Raman ont montré la présence d'une bande de fluorescence très large et plus ou moins intense entre 700 et 1100 cm⁻¹ caractéristique du composé UF₄ [92]. D'autres types de spectres ont été également observés indiquant la présence soit d'une bande à 915 cm⁻¹ caractéristique d'une élongation de la liaison U-O dans l'UO₂F₂ anhydre [93], soit d'une bande à 870 cm⁻¹ associée à l'élongation de l'ion uranyle UO₂⁺ dans le composé UO₂F₂ hydraté [93]. Ces deux bandes sont représentatives du composé UO₂F₂ [93] qui s'est probablement formé suite à une oxydation partielle avec perte de fluor de certaines particules. Cela explique la présence de l'oxygène observée dans les spectres des quatre particules étudiées en microanalyse X (figure IV-8). Ainsi, la bande à 915 cm⁻¹ caractérise la présence d'un UO₂F₂ anhydre alors

que la bande à 870 cm^{-1} indique la formation d'un composé UO_2F_2 hydraté. La figure (IV-10) montre la morphologie de quelques particules analysées en Raman.



Figure IV-10. Exemple d'images électroniques de particules du matériau 2 analysées par spectrométrie micro Raman couplée à un MEB (FEI XL-30).

L'oxydation et l'hydratation des particules du matériau 2 conduit à une perte du fluor, ce qui justifie les résultats obtenus par la procédure sans standard pour les particules « Part 4 et 5 » pour lesquelles une diminution de la concentration de fluor a été observée (tableau IV-6). Comme l'analyse Raman est appliquée à une profondeur assez limitée (quelques dizaines à quelques centaines de nm, en fonction de la profondeur de pénétration du rayonnement laser dans le matériau étudié), nous estimons que la couche d'oxydation formée en surface a une épaisseur de l'ordre d'une dizaine de nanomètres.

IV.2.3 Matériau 3 : particules de dioxyde d'uranium (UO_2)

IV.2.3.1 Résultats de la procédure d'analyse quantitative sans standard

Les particules du matériau 3 ont été caractérisées par microanalyse X. Les deux particules analysées se présentent sous forme d'agglomérats avec une surface irrégulière, comme le montre les images de la figure (IV-11a). Les spectres X acquis pour deux particules (figure (IV-11b)) ont montré deux pics intenses associés à l'oxygène et l'uranium ainsi qu'un pic indiquant l'émission du substrat (raie $\text{Al K}\alpha$) générée par les électrons transmis à travers les particules. Le tableau (IV-7) illustre les valeurs de l'épaisseur apparente s_{app} calculées pour chaque particule.

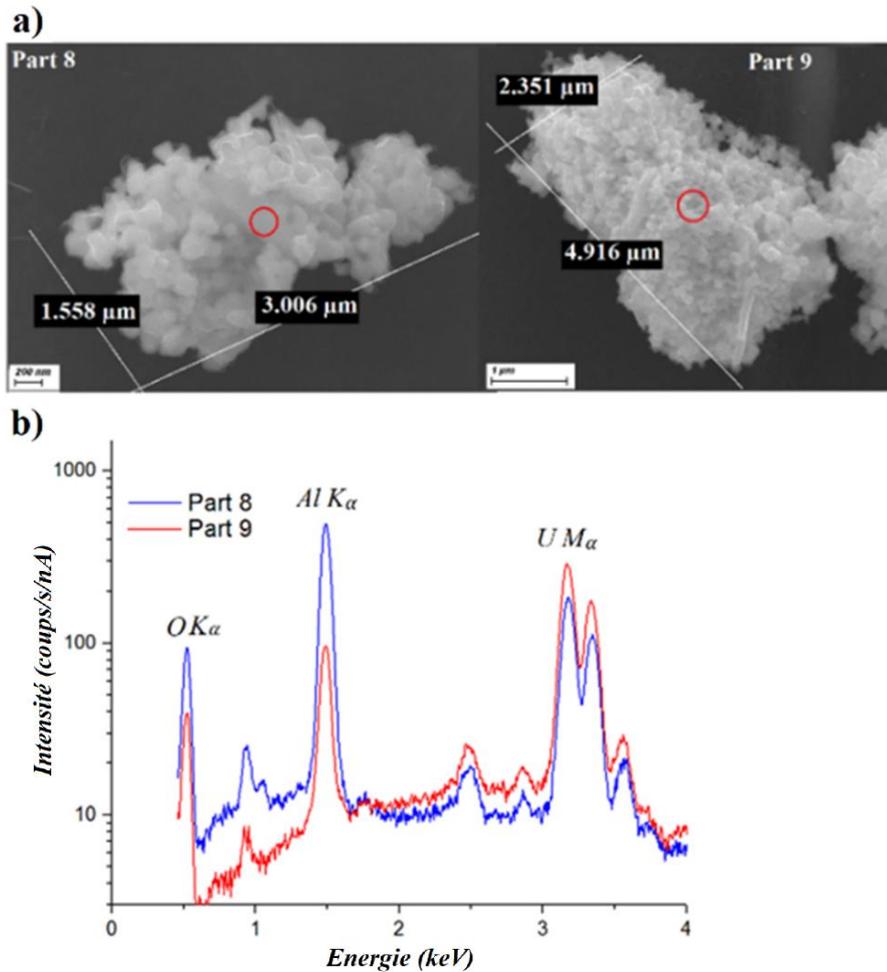


Figure IV-11. **a)** Image MEB de deux particules uranifères du matériau 3. **b)** Spectres X des particules du matériau 3 acquis avec un faisceau électronique d'énergie $E_0=20$ keV. La zone d'impact du faisceau est représentée par le cercle rouge.

Tableau IV-7. Epaisseurs apparentes s_{app} des particules du matériau 3 déterminées à partir de l'équation (III-17).

Particule	s_{app}
Part 8	$0,71 \pm 0,02 \mu\text{m}$
Part 9	$1,39 \pm 0,04 \mu\text{m}$

On observe sur les spectres de la figure (IV-11b) une influence des effets géométriques sur l'intensité des rayons X qui varie en fonction de l'énergie des photons. A basse énergies ($E_\nu < 2$ keV), la perte d'intensité du rayonnement caractéristique et celle du *Bremsstrahlung* sont moins importantes pour la particule « Part 8 ». Cela résulte du fait que les trajets de sortie des photons vers le détecteur sont réduits au sein de cette particule ayant la plus faible épaisseur apparente (tableau IV-7). L'absorption des photons étant moins préminente pour des valeurs de $E_\nu > 2$ keV, la perte d'intensité observée dans le spectre de la particule « Part 8 » est

essentiellement due aux effets de masse qui entraînent une réduction du volume de génération des rayons X au sein de la particule.

L'analyse quantitative des deux particules a été ensuite effectuée en appliquant la procédure sans standard. Le tableau (IV-8) présente les concentrations calculées pour chaque particule après avoir corrigé les effets géométriques. Les résultats d'analyse quantitative des deux particules montrent un taux d'oxygène supérieur à celui mesuré dans un composé UO_2 , notamment dans la particule « Part 8 » (écart relatif de 21%). Comme la procédure d'analyse quantitative contient une étape de normalisation, cela se traduit par une diminution de la concentration d'uranium (écart relatif d'environ 3% pour la particule « Part 8 »).

Tableau IV-8. Concentrations moyennes Cc des particules du matériau 3 calculées à partir de l'équation (III-21).

	Cc %(U)	Cc %(O)
UO_2	88,1	11,9
Part 8	85,6±1,1	14,4±1,1
Part 9	87,1±0,7	12,9±0,7

IV.2.3.2 Résultats de la spectrométrie micro-Raman

L'analyse des particules du matériau 3 par spectrométrie micro-Raman a été réalisée en utilisant les deux lasers de longueur d'onde 514 et 785 nm. La figure (IV-12) présente les spectres ainsi obtenus. Le spectre mesuré avec le laser $\lambda = 785$ nm montre deux bandes Raman : une à ~ 448 cm^{-1} attribuée au mode d'élongation symétrique de la molécule UO_2 [94] et une autre à ~ 620 cm^{-1} caractéristique du composé U_4O_9 . La mesure avec le laser $\lambda = 514$ nm montre trois pics à 448, 576 et 1150 cm^{-1} . Le pic à 448 cm^{-1} est toujours caractéristique de la vibration d'élongation symétrique de la molécule UO_2 . Par contre, le pic à 576 cm^{-1} correspond à un phonon optique (1LO) correspondant à une vibration d'ensemble du réseau cristallin. Il ne s'agit donc pas d'une bande de vibration moléculaire en spectrométrie Raman. Les règles de sélection impliquent que ce pic n'est pas observable dans le spectre d'un composé UO_2 stœchiométrique. Or, il a été montré que le mode de vibration à 576 cm^{-1} , interdit dans le cas du composé UO_2 , est autorisé dans un composé U_4O_9 [94], ce qui valide les résultats obtenus avec le laser $\lambda = 785$ nm. Enfin, la bande à 1150 cm^{-1} ne correspond pas à un pic Raman. Elle est produite par la diffusion du rayonnement par les phonons résultant de la vibration collective du réseau cristallin (phonon

optique 2LO). D'autres études ont montré que ce pic n'est en effet pas observé avec le laser proche infrarouge à 785 nm.

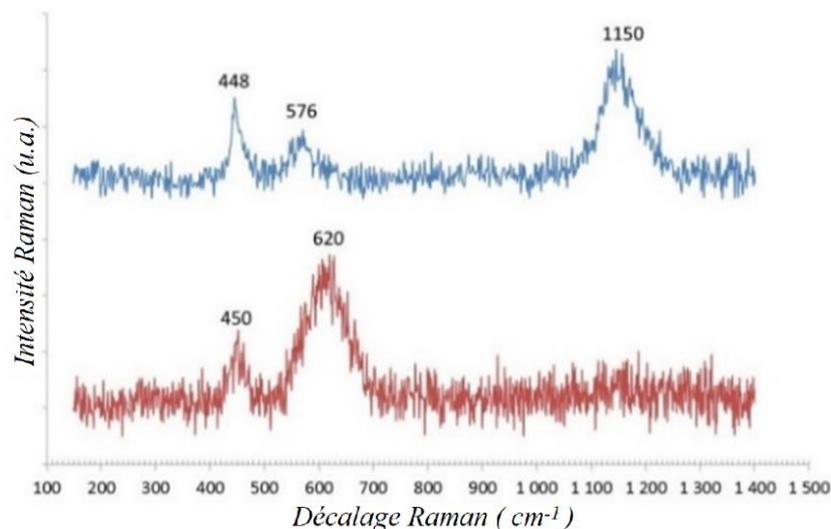


Figure IV-12. Spectres Raman obtenus pour les particules du matériau 3. L'analyse est effectuée en utilisant les deux lasers $\lambda=514$ nm (spectre bleu) et $\lambda=785$ nm (spectre rouge).

On peut déduire de ces résultats que les composés UO_2 et U_4O_9 sont présents conjointement dans les particules analysées. En effet, UO_2 est instable thermodynamiquement et peut s'oxyder lors de son contact avec la vapeur d'eau atmosphérique [95]. On estime que les particules d' UO_2 contiennent une couche d'oxydation de quelques dizaines de nanomètres en surface. La présence de cette couche explique le taux d'oxygène supérieur à la valeur théorique pour l' UO_2 observée dans les résultats de la procédure sans standard (tableau (IV-8)). Ainsi, l'effet d'oxydation est beaucoup plus prononcé dans la particule « Part 8 » ayant la plus faible épaisseur apparente. En effet, le volume de génération des rayons X au cœur de la particule est d'autant plus faible que l'épaisseur apparente de la particule est faible. Le composé UO_2 étant essentiellement présent dans le cœur de la particule, une épaisseur d'oxyde plus faible peut être à l'origine de l'augmentation du taux d'oxygène moyen pour la particule. Autrement dit, la couche oxydée, dont l'épaisseur est indépendante de la taille de la particule, représente une fraction du volume plus importante pour les particules de plus petite taille.

La mise en œuvre de la spectrométrie Raman associée à la microscopie électronique à balayage permet d'expliquer les écarts à la stœchiométrie attendue pour des particules d'oxydes et de fluorures d'uranium. Ces matériaux subissent en effet à l'échelle particulaire des oxydations et/ou hydratations de surface qui modifient significativement les teneurs des constituants majeurs des matériaux (uranium, oxygène et/ou fluor). La spectrométrie micro-Raman constitue ainsi un outil de recalage et de validation très précieux pour la méthodologie d'analyse élémentaire quantitative développée dans le cadre de cette étude.

IV.3 Méthodologie d'analyse quantitative automatique des poudres

Nous décrivons dans cette partie une méthodologie permettant d'appliquer la procédure sans standard de façon automatique à l'analyse quantitative d'une poudre composée d'une population de particules. Pour ce faire, nous allons utiliser le logiciel *INCA Feature*® de la société OXFORD. Ce logiciel permet d'effectuer un traitement d'image par microscopie électronique et d'identifier les particules grâce au contraste en niveau de gris avec le substrat (figure (IV-13)). Des informations morphologiques en 2D, telles que le caractère circulaire des particules, leur surface et leurs dimensions, peuvent ensuite être obtenues.

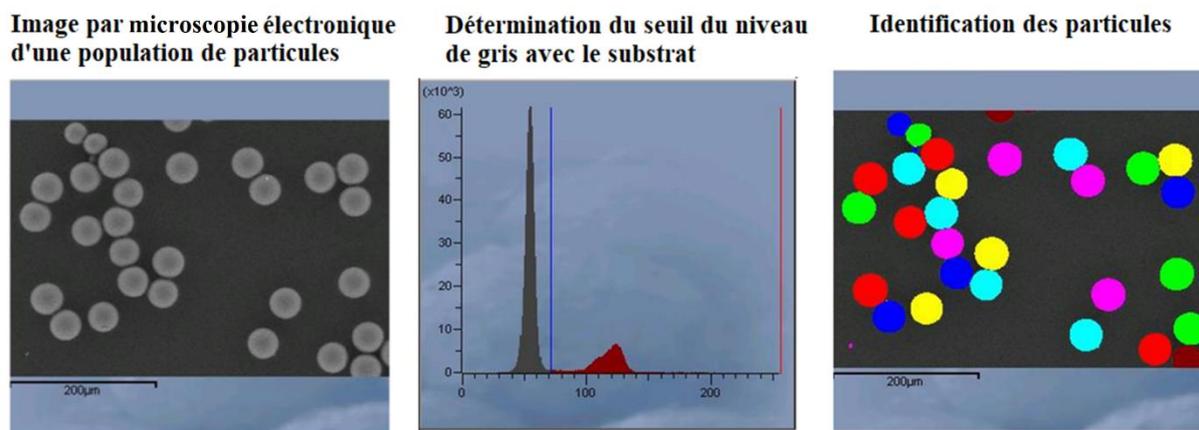


Figure IV-13. Exemple de procédure d'identification de particules via le logiciel *INCA Feature*® appliquée à des microparticules sphériques de verre K411.

La figure (IV-14) montre un exemple d'identification de cinq particules du matériau 1 (particules U_3O_8) par le logiciel *INCA*.

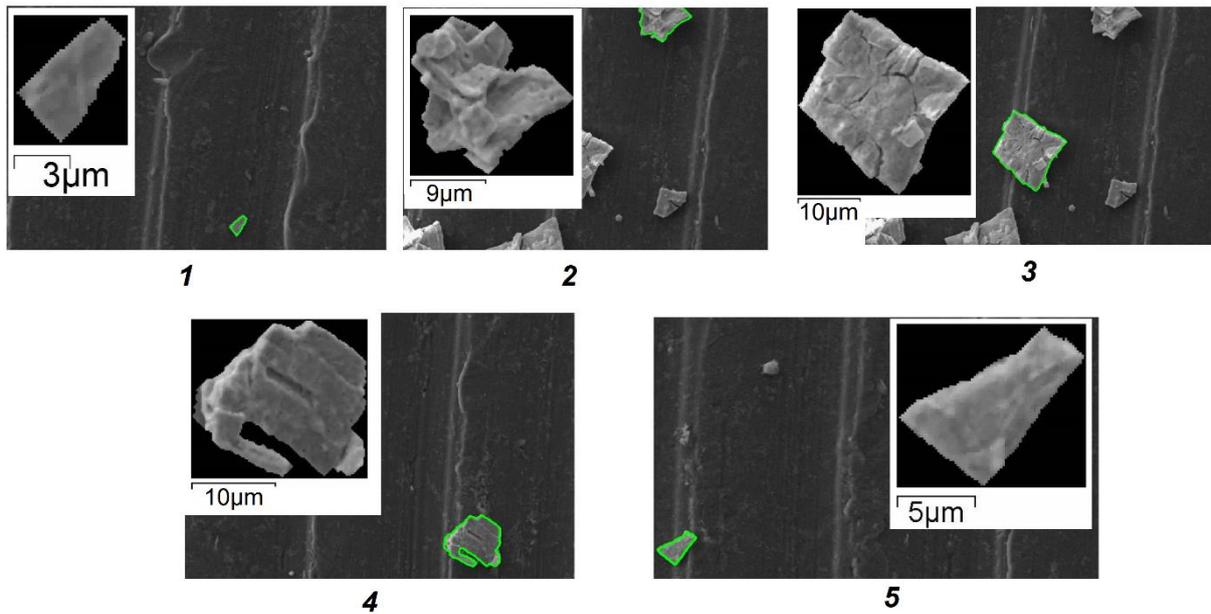


Figure IV-14. Particules du matériau 1 identifiées par le logiciel INCA Feature® grâce à la différence de contraste en niveau de gris avec le substrat d'aluminium.

Les paramètres morphologiques des particules en 2D sont ensuite fournis. On identifie généralement trois paramètres importants : i) le diamètre équivalent (DCE) (figure IV-15a), ii) largeur et longueur de Ferret (figure IV-15b) et le facteur de forme (F_s).

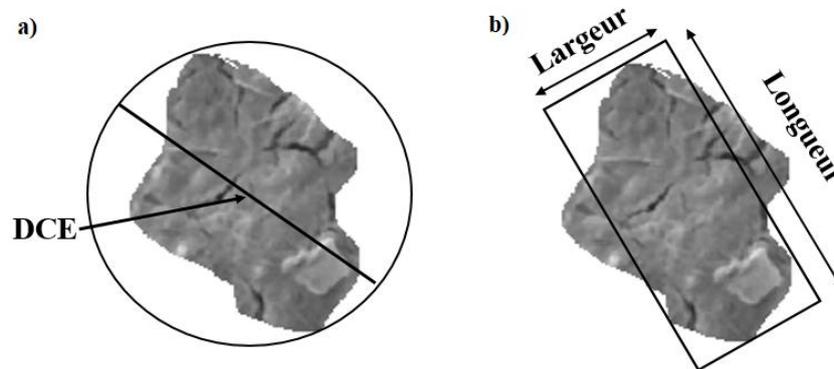


Figure IV-15. **a)** Diamètre équivalent (DCE) et **b)** la largeur et la longueur de Ferret.

DCE et F_s sont définis respectivement par les formules suivantes :

$$DCE = \sqrt{\frac{4A}{\pi}} \quad (IV - 1)$$

et

$$F_s = \frac{P_m^2}{4\pi A} \quad (IV - 2)$$

avec A et P_m la surface et le périmètre de la particule, respectivement. Les valeurs des paramètres morphologiques obtenues pour les cinq particules (figure (IV-14)) sont présentées dans le tableau (IV-9).

Tableau IV-9. Paramètres morphologiques obtenus pour les cinq particules présentées dans la figure (IV-14)

	Surface (μm^2)	Périmètre (μm)	DCE (μm)	Largeur (μm)	Longueur (μm)	F_5
Particule 1	17,97	17,35	4,78	3,62	7,03	1,33
Particule 2	202,39	65,33	16,05	16,20	19,82	1,67
Particule 3	426,22	85,28	23,29	22,17	30,43	1,35
Particule 4	261,38	83,91	18,24	18,55	21,65	2,14
Particule 5	51,24	31,05	8,07	6,88	12,26	1,49

Après avoir effectué les étapes d'identification et d'extraction des paramètres morphologiques, les spectres X des particules sont acquis et utilisés dans la procédure d'analyse quantitative sans standard décrite dans le protocole (III-2). Les spectres X des cinq particules (figure (IV-14)) sont présentés dans la figure (IV-16).

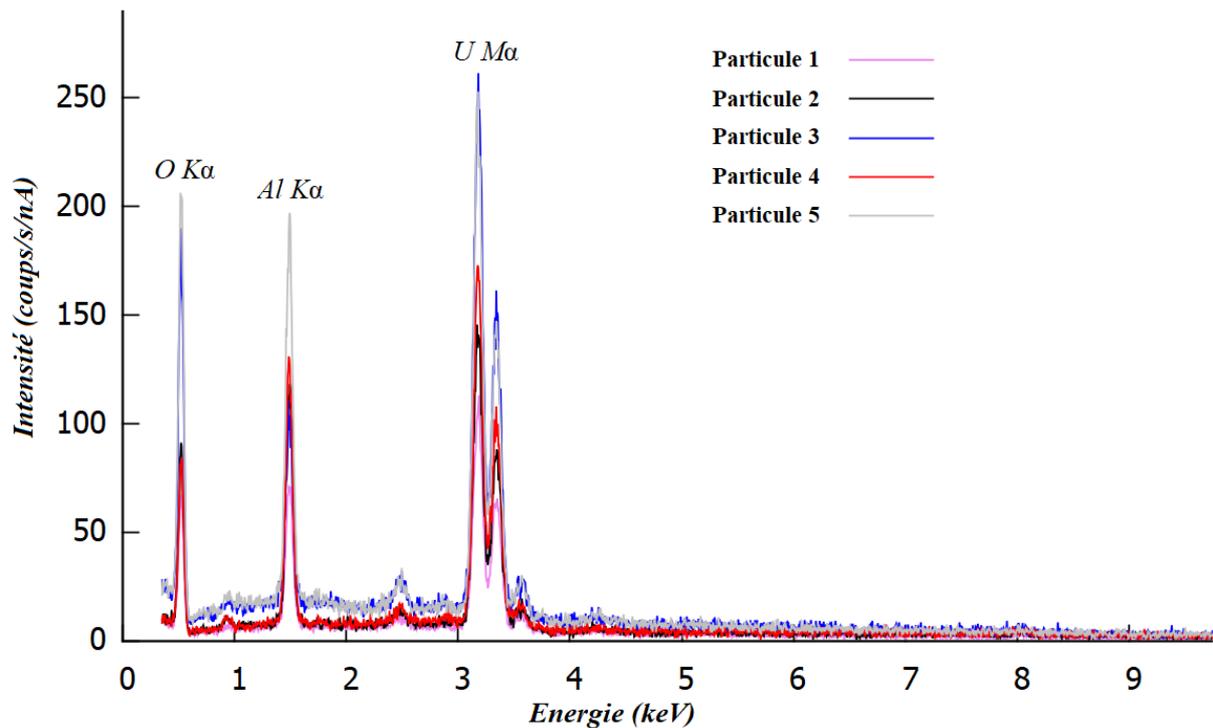


Figure IV-16. Spectre X des particules du matériau 1 présentées dans la figure (IV-14). L'énergie des électrons E_0 a été fixée à 15 keV.

Nous pouvons remarquer la présence de la raie Al $K\alpha$ du substrat dans tous les spectres indiquant la transmission des électrons à travers les particules. Cette observation est en quelque sorte inattendue vu que les résultats de l'analyse morphologique en 2D (tableau IV-9) montrent une largeur et une longueur des particules beaucoup plus élevées que la profondeur de pénétration des électrons. Il faut noter que sauf dans les cas où la forme tridimensionnelle des

particules peut être obtenue à partir d'une image en 2D (particule sphérique, cylindrique, cubique...), le traitement d'image par *INCA* doit être couplé à un outil de détermination de l'épaisseur des particules afin d'affiner l'analyse morphologique par MEB.

D'une autre part, *INCA* donne la possibilité de choisir une surface d'analyse de l'échantillon comme celle représentée dans la figure (IV-17). Ayant la possibilité de localiser les particules précédemment analysées et d'effectuer plusieurs analyses sur la même surface, les spectres X de chaque particule peuvent être acquis de façon répétée et en changeant la tension d'accélération des électrons. Cette étape permet la détermination des épaisseurs apparentes des particules à partir du protocole III-1 et de l'équation (III-17).

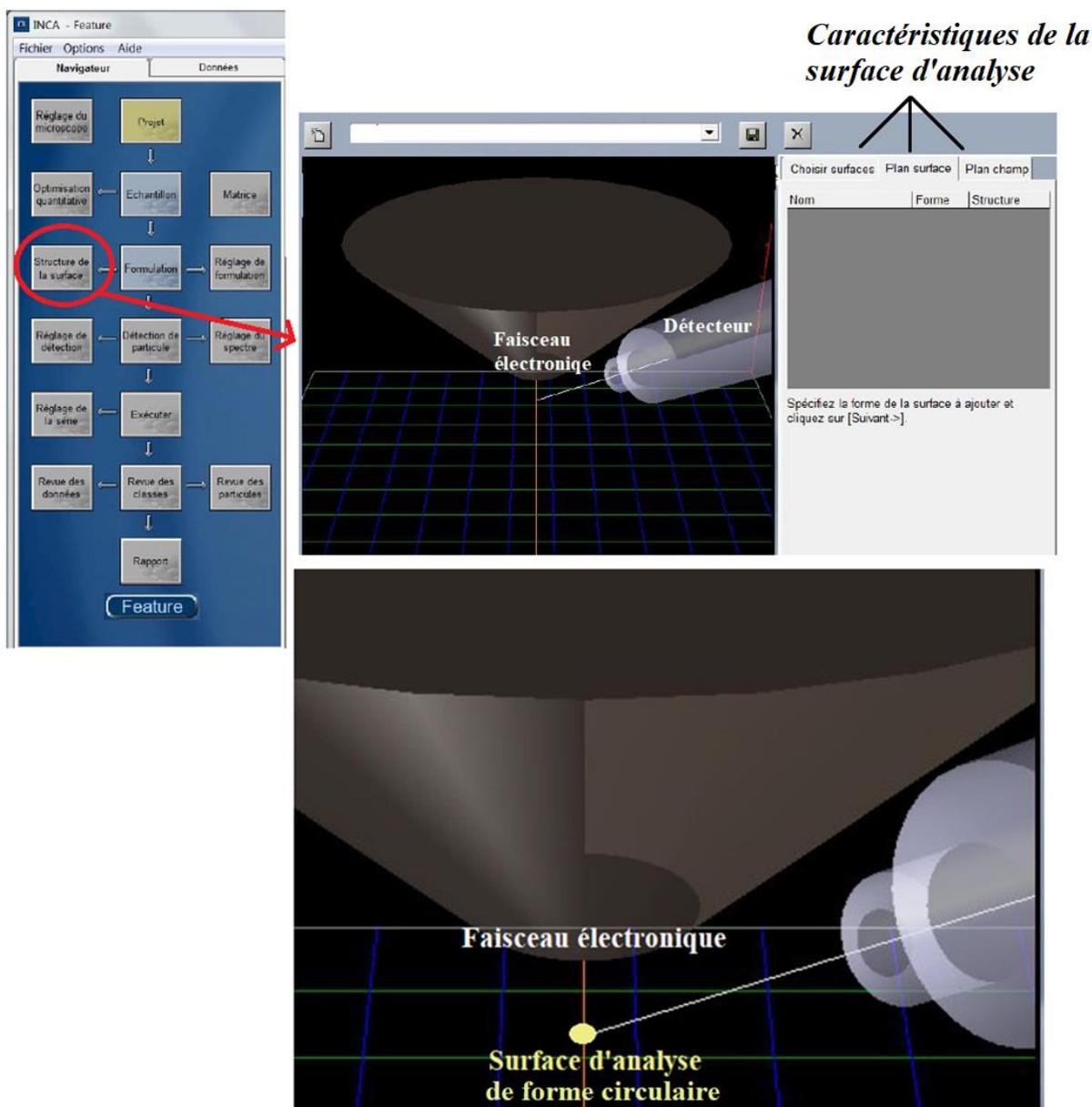


Figure IV-17. Etapes de sélection de la surface d'analyse dans le logiciel *INCA Feature*®.

Les paramètres morphologiques en 2D et les épaisseurs apparentes des particules peuvent ensuite être utilisés dans la construction de la morphologie des particules en utilisant le package géométrique PENGEOM du code PENELOPE. Cela permet d'apporter les corrections des effets géométriques et d'appliquer la procédure d'analyse quantitative sans standard en adoptant le protocole (III-2).

La figure (IV-18) présente un récapitulatif des différentes étapes de la méthodologie permettant l'analyse automatique quantitative sans standard d'une population de particules.

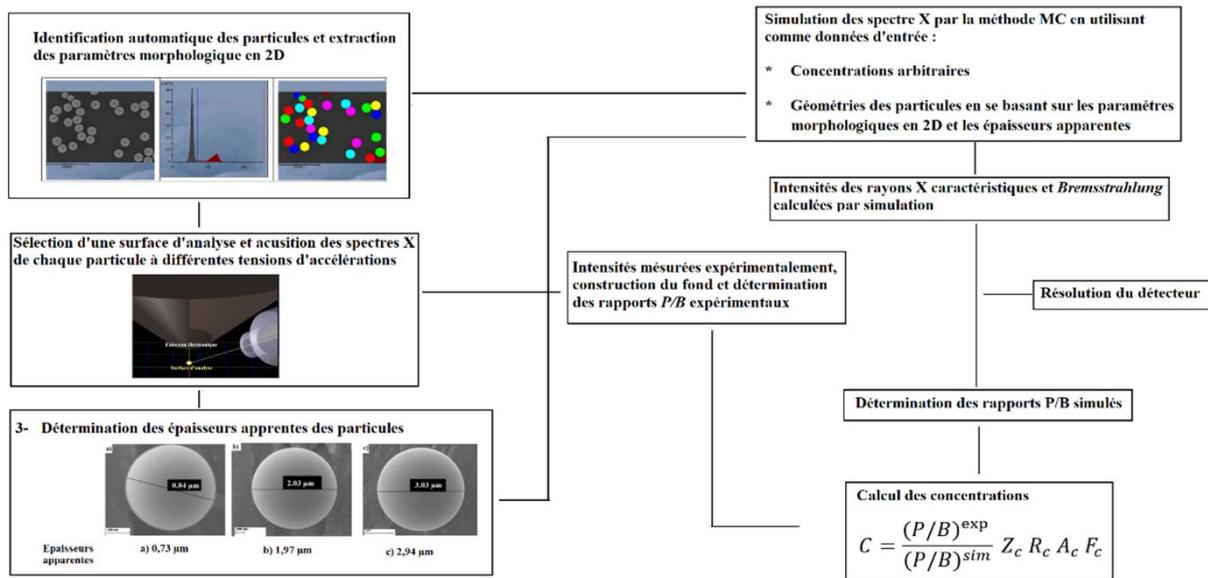


Figure IV-18. Etapes de la méthodologie permettant l'analyse quantitative d'une population de particules.

IV.4 Conclusion du chapitre IV

Les procédures sans standard basées sur le couplage de la simulation MC et de la méthode P/B sont adaptées à l'analyse quantitative des particules de formes irrégulières. Certaines particules, telles que celles issues du cycle du combustible nucléaire, peuvent subir des phénomènes d'oxydation ou d'hydratation, ce qui peut modifier leur composition chimique au niveau de la surface. La microanalyse X doit être couplée à d'autres techniques analytiques pour identifier les phénomènes d'oxydation ou d'hydratation et permettre une meilleure interprétation des résultats d'analyse quantitative.

La spectroscopie micro Raman est l'une des techniques adaptées à l'identification des phénomènes d'oxydations ou d'hydratation. Cependant, la spectrométrie Raman donne des informations à une profondeur ne dépassant pas la dizaine de nanomètres (en fonction de la longueur d'onde du laser utilisé). Etant donné que la composition chimique en surface peut être différente de celle au cœur de la particule, les résultats de l'analyse Raman risquent de ne pas

être entièrement représentatifs de la composition au sein de la particule. D'autre part, la microanalyse X permet de fournir des informations sur la composition chimique à des profondeurs largement supérieures. La combinaison spectrométrie Raman et microanalyse X permet une détermination complète de la composition chimique sur la surface et le cœur de la particule.

L'étude présentée dans ce chapitre montre que l'utilisation combinée de la microanalyse X sans standard et la spectroscopie Raman permet de mener une caractérisation adéquate des particules uranifères ayant des morphologies complexes. Etant donné que la mesure en Raman peut être réalisée au sein de la chambre du microscope électronique (figure IV-2), le couplage entre le Raman et la microanalyse X peut être amélioré en analysant les mêmes particules. Cela peut être effectué en utilisant une méthode de marquage visible par les deux techniques et un algorithme de relocalisation des particules marquées.

La procédure sans standard développée dans ce travail a le potentiel d'être appliquée à l'analyse quantitative d'une population de particules. Cela peut être réalisé via l'utilisation d'un logiciel de traitement d'image (par exemple *INCA Feature*®) permettant l'identification automatique des particules, l'extraction de leurs paramètres morphologiques en 2D et l'acquisition des spectres X à différentes tensions d'accélération.

V Conclusion générale

Les interactions des électrons et des photons au sein d'un échantillon sont influencées par la géométrie de ce dernier. Lors de l'analyse d'une microparticule, cela se traduit par des effets géométriques pouvant influencer la génération et l'émission des photons au sein de la particule. En microanalyse X, ces effets peuvent altérer les résultats d'analyse quantitative lorsqu'un standard (souvent massif, plan et poli) non adapté est utilisé dans l'analyse quantitative des microparticules. Une procédure permettant l'analyse quantitative des microparticules a été développée dans ce travail en ayant recours aux méthodes sans standard. Généralement, les procédures sans standard se basent sur le calcul des intensités virtuelles servant comme standard de quantification. Dans ce travail, la simulation Monte Carlo (MC) a été adoptée pour le calcul des intensités, tout en tenant compte des paramètres morphologiques de l'échantillon.

Obtenir un calcul rigoureux des intensités par MC nécessite une étape de description de la morphologie de l'échantillon et des paramètres instrumentaux. Cette étape n'est cependant pas facile à mettre en œuvre, notamment quand il s'agit d'analyser des particules de formes géométriques complexes. Cette limitation a été prise en compte en adoptant la méthode de correction Pic/Fond (P/B). Le rapport d'intensité des rayonnements caractéristiques et *Bremsstrahlung*, appelé Pic/Fond (P/B), est moins sensible aux variations de la géométrie des particules et peut être utilisé de manière à apporter une correction des effets géométriques. Néanmoins, pour les cas des particules ayant une taille inférieure à la profondeur de pénétration des électrons, l'application de la méthode P/B requiert une correction des effets liés à la transmission des électrons (effets de masse) et au *Bremsstrahlung* émis par le substrat.

La mise en œuvre de la procédure quantitative sans standard adaptée à l'analyse des particules de géométries complexes a été réalisée en couplant la simulation MC et la méthode P/B . La simulation a été effectuée sur une particule déposée sur un substrat massif de surface plane en utilisant le code général MC « PENELOPE ». Cette configuration a permis de tenir compte des effets de masse au sein de la particule et de l'émission X du substrat. Pour les particules ayant des formes irrégulières, la construction géométrique a été réalisée en se basant sur les paramètres morphologiques issus d'une analyse image des particules en 2D et de la détermination de leur épaisseur apparente. Une méthode mise au point pour le calcul des épaisseurs apparentes en déterminant la distance moyenne que les électrons parcourent au sein de la particule avant d'atteindre le substrat.

La procédure sans standard a été validée sur des particules sphériques de verre K411 et a montré une justesse des résultats d'analyse quantitative de l'ordre de 9%. Une analyse quantitative a été ensuite effectuée sur des particules uranifères de formes géométriques indéfinies. La composition des particules obtenue par la procédure sans standard a été vérifiée par spectroscopie micro Raman. Cette étude a montré non seulement que les résultats de la microanalyse X et ceux du Raman étaient en accord, mais également que les deux techniques sont complémentaires et fournissent une caractérisation adéquate de la composition chimique des microparticules d'uranium. Les analyses par spectrométrie micro-Raman permettent d'expliquer les écarts à la stœchiométrie théorique et constitue un outil de recalage et de validation précieux pour la méthode de l'analyse quantitative élémentaire développée.

La capacité de la méthodologie sans standard à caractériser des particules de formes géométriques complexes ouvre la voie, dans multiples secteurs industriels, à améliorer les procédés de production des poudres. En ce qui concerne l'industrie nucléaire, cela peut contribuer à la mise en place d'un contrôle-qualité convenable des protocoles de fabrication ainsi qu'à l'optimisation des opérations effectuées tout au long du cycle du combustible. La méthodologie quantitative peut également trouver des applications dans l'analyse des particules de poussière atmosphérique dans l'objectif d'identifier les aérosols présents, réduire leur charge mondiale et lutter contre le dépôt de toxines minérales dans l'atmosphère.

Références

- [1] Trincavelli J, Limandri S, Bonetto R (2014). *Spectrochim Acta, Part B*, 101, 76–85.
- [2] Hu Y, Pan Y (2001). *X-Ray Spectrom.* 30, 110–115.
- [3] Ritchie N.W.M (2010). *Microsc Microanal.* 16, 248-258.
- [4] Salvat F, Fernández-Varea J. M, Sempau J (2011). *PENELOPE-2011: A Code System for Monte Carlo Simulation of Electron and Photon Transport*; OECD/NEA Data Bank, Issy-les-Moulineaux, France.
- [5] Newbury D.E (2004). *Scanning* vol. 26, 103-114.
- [6] Trincavelli J, Grieken R.V (1994). *X-ray Spectrom* 23, 254-260.
- [7] Lábár J, Török S (1992). *X-Ray Spectrom.* 21, 183–190.
- [8] Newbury D.E, Heinrich K.F.J, Myklebust R.L, Small J.A (1980). *National bureau of standards Spec Pub.* 533. P. 39.
- [9] Kips R, Pidduck A.J, Houlton M.R, Leenaers A, Mace J.D, Marie O, Pointurier F, Stefaniak E.A, Taylor P.D.P, Van den Berghe S, Van Espen P, Grieken R.V, Wellum R (2009). *Spectrochim Acta Part B.* 60, 199-207.
- [10] Sobanska S, Hwang H.J, Choël M, Jung H.J, Eom H.J, H.K Kim, J Barbillat, C.U Ro (2012). *Anal. Chem.* 84,7, 3145-3154.
- [11] Walker D.W (1971). *Adv. Phys.* 20, 257–323.
- [12] Salvat F, Jablonski A, Powell C.J (2005). *Comput. Phys. Commun.* 165, 157-190.
- [13] Schiff L.I (1968). *Quantum Mechanics, Third Edition*, McGraw-Hill, Singapore. P116.
- [14] Archard G.D (1961). *J. appl. Phys.* 32, 15059.
- [15] Brisset F, Robaut F, Ruste J, Repoux M (2008). *Microscopie électronique et microanalyses.* EDP science.
- [16] Kramers H.A (1923). *XCI. Philosophical Magazine Series 6*, 46 (275):836–871.
- [17] Vander Wood T, Pearson J.G, Buseck P.R. (1983) *Proc. Annu. Conf.-Microbeam. Anal. SOC*, 18, 85-88.
- [18] Small J, Leigh S, Newbury D, Myklebust R (1987). *J. Appl. Phys.* 61, 459–469.
- [19]] Duncumb P, Barkshire I.R, Statham P.J (2001). *Microsc Microanal.* 7, 341-355.
- [20] Trincavelli J, Castellano G (2008). *Spectrochim Acta Part B*, 1–8.
- [21] Thomson J.J (1912). *Philos. Mag. Series 6* 23, 449-457.
- [22] Gryzinski M (1959), *Phys. Rev.*, 115, 374–383.
- [23] Mott N.F (1930). *Proc. R. Soc. London. Ser. A* 126, 259-267.
- [24] Rudge M.R.H (1968). *Rev. Mod. Phys.* 40, 564-590.
- [25] Møller C (1932). *Ann. Phys.* 14, 531-585.
- [26] Bethe H (1930). *Annalen der Physik*, 397 (3) : 325–400.
- [27] Inokuti M (1971). *Rev. Mod. Phys.* 43, 297–347.
- [28] Powell C.J (1976). *Rev Mod. Phys.* 48, 33-47.
- [29] Zaluzec N.J (1984). In *Analytical Electron Microscopy*, Geiss, R.H (Ed.). pp. 279-284. San Francisco CA : San Francisco Press.
- [30] Casnati E, Tartari A, Baraldi C (1982). *Journal of Physics B : Atomic and Molecular Physics*, 15 (1) : 155.
- [31 a] Gryzinski M (1965). *Phys. Rev.* 138 : A 336–A358.
- [31 b] Gryzinski M (1965). *Phys. Rev.* 138 : A 322–A 335.
- [32] Gauvin R, Lifshin E, Demers H, Paula H, Campbell H (2006). *Microsc. Microanal.* 12, 49-64.
- [33] Llovet X, Powell C.J, Salvat F, Jablonski A (2014). *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Vol. 43, No. 1.
- [34] Bote D, Salvat F (2008). *Phys. Rev. A* 77, 042701.

- [35] Bote D, Salvat F, Jablonski A, Powell C.J (2009). *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 95 (6) : 871– 909.
- [36] Gauvin R (2012). *Microsc. Microanal.* 18, 915-940.
- [37] Tawara H, Harison K.G, De Heer F.J (1973). *Physica* 63 (2), 351-367.
- [38, a] Hink W, Pashke H. (1971). *Phys. Rev. A*, 507-511.
- [38, b] Hink W, Pashke H. (1971). *Z Phys* 244 (2), 140-148.
- [39] Isaacson M. (1972). *J chem Phys* 56 (5), 1813-1818.
- [40] Colliex C, Jouffrey B (1972). *Philos Mag* 25 (2), 491-498.
- [41] Egerton R.F (1975). *Philos Mag* 31 (1), 199-215.
- [42] Rossouw C.J, Whelan M.J (1979). *J phys D* 12, 797-807.
- [43] Merlet C, Moy A, Llovet X, Dugne O (2014). *Surface and Interface Analysis*. 46 (12-13), 1170-1173.
- [44] Perkins S.T, Cullen D.E.S (1991). *Rapport technique UCRL-50400-Vol.30*, Lawrence Livermore National Laboratory.
- [45] Hombourger C (1998). *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*, 31 (16): 3693.
- [46] Kirkpatrick P, Wiedmann L (1945). *Phys. Rev.* 67, 321.
- [47] Bethe H, Heitler W (1934). *Proceedings of the royal society (London)*.
- [48] Llovet X (1998). *Thèse de doctorat, université de Barcelone*.
- [49] Salvat F, Fernandez-Varea M, Sempau J (1996). *Informes Tecnicos Ciemat*, No. 799.
- [50] Seltzer S.M, Berger M.J. (1985). *Nucl. Instrum. Meth. B*12, 95-134.
- [51] Bloch F (1933). *Zeitschrift für Physik*, 81 (5-6) : 363–376.
- [52] Zeller C, référence prise de : Ruste J et Gantois M (1975), *Journal of Physics D : Applied Physics*, 8(7) : 872.
- [53] Cosslet V, Thomas R (1964). *Brit. J. Appl. Phys.* 15. 1283.
- [54] Berger M.J, Seltzer S.M (1964). *Tables of Energy losses and Ranges of Electrons and Positrons*, NASA, SP-3012.
- [55] Kanaya K, Okayama S (1972). *J. Phys. D :Appl. Phys.* 5 43.
- [56] Nishina Y (1929). *Zeitschrift für Physik*, 52 (11-12) : 869–877.
- [57] Klein O, Nishina Y (1929). *Zeitschrift für Physik*, 52(11-12) : 853–868.
- [58] Cullen D.E, Hubbell J.H, Kissel L (1997). *Report UCRL-50400 vol. 6, rev. 5 (Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, CA)*.
- [59] Saloman E.B, Hubbell J.H, Scofield J.H (1988). *At. Data Nucl. Data Tables* 38, 1-197.
- [60] Hubbell J.H, Gimm H.A and Øverbø I (1980). *J. Phys. Chem. Ref. Data* 9, 1023-1147.
- [61] Henke B.L, Gullikson E.M, Davis J.C (1993), *At. Data Nucl. Data Tables* 54, 181-342.
- [62] Thinh T.P, Leroux J (1979). *X-ray Spectrom.* Vol. 8, No. 2.
- [63] Castaing R (1952). *Thèse de doctorat, Université de Paris*.
- [64] Merlet C (1992). In *13th International Congress on X-ray Optics and Microanalysis*, Manchester, UK,. Taylor and Francis Ltd.
- [65] Pouchou J.L, Pichoir F (1991). In *Electron Probe Quantitation, Workshop at the National Bureau of Standards, Gaithersburg, Maryland, 1988*, Heinrich, K.F.J. & Newbury, D.E. ~Eds.!, pp. 31–75. New York: Plenum Press.
- [66] Philibert J (1965). *L’analyse quantitative en microanalyse par sonde électronique*. Inst. de Recherches de la Sidérurgie, Saint-Germain-en Laye, France.
- [67] Anderson C.A, Hasler M.F. (1966). In *Proceedings of the Fourth International Conference on X-ray Optics and Microanalysis*, Castaing, R. Deschamps, P. & Philibert, J. ~Eds, pp. 310–327. Paris: Hermann.
- [68] Hovington P, Drouin D, Gauvin R, Joy D.C (1997). *Microsc Microanal* 3 (suppl. 2), 885–886.

- [69] Gauvin R (2007). *Microsc. Microanal.* 13, 254-357.
- [70] Alvisi M, Blome M, Griepentrog M, Hodoroba V, Karduck P, Mostert M, Nacucchi M, Procop M, Rohde M, Scholze F, Statham P, Terborg R, and Thiot JF (2006). *Microsc. Microanal.* 12, 406-415.
- [71] Richie N.W.M (2009). *Microsc. Microanal.* 15, 454-468.
- [72] Moy A (2014). Thèse de doctorat, université de Montpellier 2.
- [73] Sorbier L (2001). Thèse de doctorat, université de Montpellier 2.
- [74] Busch P, Forster U (1997). *Frensenius, J Anal chem.* 358, 155-159.
- [75] Choël M, Deboudt K, Flament P (2007). *Microsc. Res. Tech.* 70, 996-1002.
- [76] Abo-Namous S.A (1989). In *Microbeam Analysis*, Russel, P. (Ed.), pp. 239-241. San Francisco: San Francisco Press.
- [77] Gauvin R, Lifshin E (2000). *Microchimica Acta.* 132, 201-204.
- [78] Merlet C, Llovet X, Salvat F (2008). *Phys. Rev. A: At., Mol., Opt. Phys.* 78, 022704.
- [79] Heinrich K.F.J, Yakowitz H (1975). *Anal. Chem.* 47, No. 14.
- [80] Wendt M (1984). *Mikroanalyse dünner Schichten und Schichtstrukturen*, Martin-Luther Universität Halle-Wittenberg Wissenschaftliche Beiträge.
- [81] Bielajew A, Rogers D (1988). *A Monte Carlo Transport of Electrons and Photons*, Edited by Jenkins T, Nelson W, Rindi A, Plenum, New-York. P 407.
- [82] Llovet X, Salvat F (2008). PENEPM, a Monte Carlo code for the simulation of x-ray emission spectra using PENELOPE.
- [83] Pouchou J, Pichoir F (1987). In: J. Packwood, R. Brown (Eds.), *Proc. of 11th ICXOM*, University of Western Ontario, London, Canada, pp. 249-253.
- [84] Ro C-U, Osan J, Szaloki I, De Hoog J, Worobiec A, Grieken V.R. *Anal. Chem.* 2003, 75, 851-859.
- [85] Szalóki I, Osán J, Ro C-U, Grieken V.R (2000). *Spectrochim Acta Part B*, 55, 1017-1030.
- [86] Hovington P, Drouin D, Gauvin R (1997). *Scanning* vol. 19, 1-14.
- [87] Statham P.J (1979). *Proc, Annu. Conf, Microbeam Anal. Soc.* 14, 247-253.
- [88] Love G, Scott V.D (1978). *J. Phys. D: Appl. Phys.* 11, 1369.
- [89] Green M, Cosslett V. E., (1961). *Proc. Phys. Soc.* 78, 1206.
- [90] Potgieter-Vermaak S. S, Grieken R.V (2006). *Appl. Spectrosc.* 60, 39-47.
- [91] Allen G.C, Butler I.S, Anh Tuan N. J (1987). *Nucl. Mat.* 144, 17-19.
- [92] Pointurier F, Marie O (2010). *Spectrochim Acta Part B.* 65, 797-804.
- [93] Armstrong D.P, Jarabek R.J, Fletcher W.H (1989). *Appl. Spectrosc.* 43, 461-468.
- [94] Desgranges L, Baldinozzi G, Simon P, Guimbretière G, Canizarès A (2012). *J. Raman Spectrosc.* 43, 455-458.
- [95] McEachern R. J, Taylor P (1998). *J. Nucl. Mater.* 254, 87-121.
- [96] Maurice F (1978). *Microanalyse et microscopie électronique à balayage*. Les Editions de Physique.

Annexe A

Cette annexe concerne la diffusion élastique d'un électron par un atome avec $\Psi(\vec{x}, t)$ la fonction d'onde de l'électron et $V(\vec{x})$ le potentiel lié à la présence de l'atome. L'Hamiltonien \hat{H} caractérisant ce système est exprimé comme :

$$\hat{H} = \frac{\vec{P}^2}{2m} + V(\vec{x}) \quad (1)$$

avec \vec{P} l'opérateur impulsion et m la masse réduite du système.

Par simplicité, nous allons considérer le cas d'une onde stationnaire d'énergie E vérifiant l'équation de Schrödinger $\hat{H}\Psi = E\Psi$. En appliquant l'approximation de champ lointain on peut écrire $\Psi(\vec{x})$ comme une superposition d'une onde plane incidente selon l'axe z (électron incident) et d'une onde sphérique diffusée (électron diffusé) :

$$\Psi(\vec{x}) = e^{ikz} + f(\vec{k}') \frac{e^{ikr}}{r} \quad , r = \|\vec{x}\| \quad (2)$$

où $\vec{x} \equiv (r, \theta, \varphi)$ représente le vecteur position avec r, θ et φ les coordonnées sphériques, \vec{k} est le vecteur d'onde incident et $\vec{k}' = \vec{x}/r$ le vecteur d'onde diffusé dans la direction (θ, φ) . $f(\vec{k}')$ représente l'amplitude de diffusion.

Pour qu'on puisse aboutir à une expression de la section efficace, il est important d'introduire la notion de courant de probabilité. On définit le courant de probabilité $\vec{\phi}(\vec{x})$ d'une fonction d'onde $\Psi(\vec{x})$ avec $\bar{\Psi}(\vec{x})$ sa fonction conjuguée, par :

$$\vec{\phi}(\vec{x}) = \frac{i\hbar}{2m} (\Psi(\vec{x})\vec{\nabla}\bar{\Psi}(\vec{x}) - \bar{\Psi}(\vec{x})\vec{\nabla}\Psi(\vec{x})) \quad (3)$$

avec $\vec{\nabla}$ le vecteur gradient et \hbar la constante de Planck réduite. $\vec{\phi}(\vec{x})$ caractérise le déplacement de la densité de probabilité de Ψ et vérifie la conservation de la densité de probabilité $|\Psi|^2$:

$$\frac{\partial}{\partial t} |\Psi|^2 + \text{div } \phi = 0 \quad (4)$$

En reprenant l'expression de $\Psi(\vec{x})$ dans l'équation (2) on peut définir $\vec{\phi}(\vec{x})$ pour les deux ondes incidente et diffusée. Pour l'onde incidente, en coordonnées cartésiennes $\vec{\nabla} = (\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z})$ et on trouve :

$$\vec{\phi}_{incident} = \frac{\hbar}{m} \vec{k} \quad (5)$$

De façon analogue, en coordonnées sphériques $\vec{\nabla} = (\frac{\partial}{\partial r}, \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta}, \frac{1}{r \sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial \varphi})$, le courant de probabilité diffusé est :

$$\vec{\Phi}_{diffusé} = \frac{\hbar}{m} \frac{|f(\vec{k}')|^2}{r^2} k \vec{e}_r \quad (6)$$

\vec{e}_r est la direction radiale. On peut maintenant exprimer la section efficace différentielle par rapport à un vecteur d'onde de l'onde diffusée \vec{k}' , qui est égale au module au carré de l'amplitude de diffusion :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{r^2 |\vec{\Phi}_{diffusé}|}{|\vec{\Phi}_{incident}|} = |f(\vec{k}')|^2 \quad (7)$$

Généralement, il est compliqué de résoudre l'équation de Schrödinger stationnaire et de déterminer $f(\vec{k}')$ à partir de l'équation (2). De ce fait, il est indispensable d'avoir recours à des approximations. L'approximation de Born, est valable dans le cas où le potentiel V est faible et n'applique qu'une petite perturbation sur la trajectoire libre de l'électron. Dans ce cas, on traite le système dans le cadre de la théorie des perturbations au premier ordre et on définit l'amplitude de diffusion par :

$$|f(\vec{k}')| = \frac{m}{2\pi\hbar^2} \int V(\vec{x}) e^{-i\vec{q}\cdot\vec{x}} d^3\vec{x} \quad (8)$$

où $\vec{q} = \vec{k}' - \vec{k}$ est le vecteur de diffusion. Il s'ensuit que :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f(\vec{k}')|^2 = \left| \frac{m}{2\pi\hbar^2} V(\vec{q}) \right|^2 \quad (9)$$

où $V(\vec{q})$ est la transformée de Fourier (TF) de $V(\vec{x})$. $V(\vec{x})$ peut être exprimé par le potentiel de Wentzel [96] qui prend en compte l'écrantage de l'atome par son cortège électronique :

$$V(\vec{x}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r} e^{-\frac{r}{a}}, \quad r = |\vec{x}| \quad (10)$$

avec $a = a_H Z^{-1/3}$ le rayon atomique, Z le numéro atomique et a_H le rayon de Bohr. Il vient [15 : chapitre I] :

$$V(\vec{q}) = TF(V(\vec{x})) = \frac{4\pi Ze^2}{1 + (a|\vec{q}|)^2} a^2 \quad (11)$$

Le potentiel de Wentzel est un potentiel à symétrie sphérique et la direction de diffusion ne dépend dans ce cas que de l'angle θ . L'équation (9) devient :

$$\sigma(\theta) = \frac{d\sigma}{d\theta} = \left| \frac{2m}{\hbar^2} \frac{Ze^2}{1 + (a|\vec{q}|)^2} a^2 \right|^2 \quad (12)$$

Avec $|\vec{q}| = 2k \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$ on trouve :

$$\sigma(\theta) = \left(\frac{Ze^2}{16\pi\epsilon_0 E} \right)^2 \frac{1}{\left(\sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right) + \frac{\theta_0^2}{2} \right)^2} \quad (13)$$

où $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ et $\theta_0 = \frac{1}{ka}$

Annexe B

Nous présentons ici une approche permettant l'amélioration de la méthode utilisée pour le calcul de l'efficacité du détecteur $\varepsilon(E_\nu)$ à basse énergie. L'approche se base sur l'hypothèse que l'efficacité est constante pour des valeurs d'énergie $4 \text{ keV} \leq E_\nu \leq 8 \text{ keV}$ (voir travaux de Procop et coll. [70]). La détermination de l'efficacité est ensuite effectuée en adoptant le protocole suivant :

Protocole A:

1. La première étape consiste à mesurer le *Bremsstrahlung* d'un échantillon massif, plan et poli (un standard de silicium a été utilisé dans ce travail).
2. Après avoir supprimé tous les pics du spectre, les intensités de *Bremsstrahlung* résultantes sont ensuite divisées par le facteur d'absorption [79].
3. L'efficacité est ensuite déterminée par la méthode de Merlet et coll. [78] consistant à comparer l'intensité du fond continu mesuré d'un échantillon MPP à celui obtenu par simulation :

$$\varepsilon(E_\nu) = \frac{B(E_\nu)\Delta E_\nu}{\int_E^{E+dE} B_{sim}(E_\nu)dE_\nu} \quad (1)$$

avec $B(E_\nu)$ l'intensité du *Bremsstrahlung* mesurée à une énergie E_ν (fond 1 dans la figure 1). ΔE_ν est la largeur du canal énergétique définie à partir de la gamme énergétique du spectre et du nombre des canaux choisi. $B_{sim}(E_\nu)dE_\nu$ représente l'intensité du *Bremsstrahlung* simulée à une intervalle d'énergie $[E_\nu; E_\nu + dE_\nu]$.

4. Afin de diminuer les imprécisions de simulation à basse énergie et améliorer la justesse de l'équation (1), seules les valeurs de $\varepsilon(E_v)$ à $4 \text{ keV} \leq E_v \leq 8 \text{ keV}$ sont utilisées. Les intensités de *Bremsstrahlung* correspondant aux valeurs d'énergies $4 \text{ keV} \leq E_v \leq 8 \text{ keV}$ (fond 2 dans la figure 1) sont ensuite ajustées (courbe rouge dans la figure 1) en utilisant l'équation de Small et coll. [18] :

$$B^{small}(E_v) = \varepsilon(4 \text{ keV} \leq E_v \leq 8 \text{ keV}) K \left(Z \frac{(E_0 - E_v)}{E_v} \right)^m \exp(H) \quad (2)$$

avec $m = 0,00599E_0 + 1,05$, $H = -0,0322E_0$ (E_0 doit être exprimée en keV) et K le paramètre d'ajustement.

5. L'efficacité à basse énergie peut ensuite être obtenue à partir de l'équation suivante :

$$\varepsilon(E_v \leq 1 \text{ keV}) = \frac{B(E_v \leq 1 \text{ keV}) \times \varepsilon(4 \text{ keV} \leq E_v \leq 8 \text{ keV})}{B^{small}(E_v \leq 1 \text{ keV})} \quad (3)$$

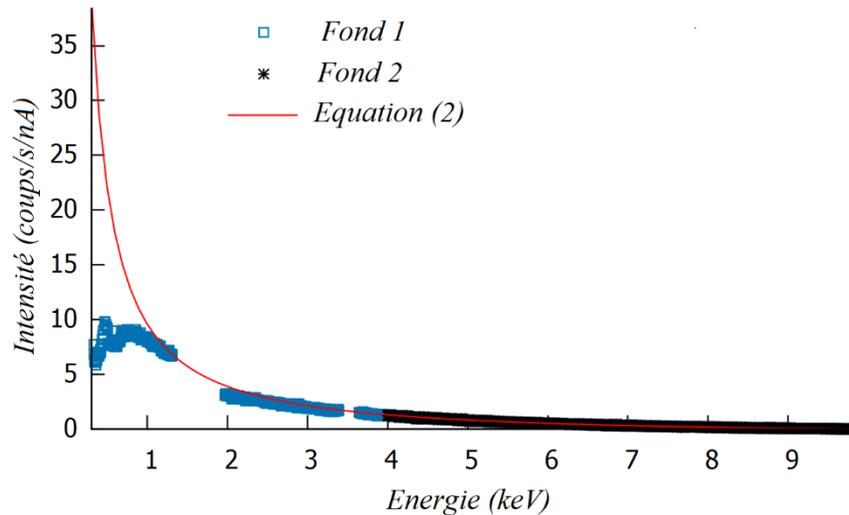


Figure 1. Ajustement des intensités de Bremsstrahlung par l'équation (2) d'un standard de silicium.

La figure 2 illustre un exemple de calcul de l'efficacité en utilisant un standard de silicium.

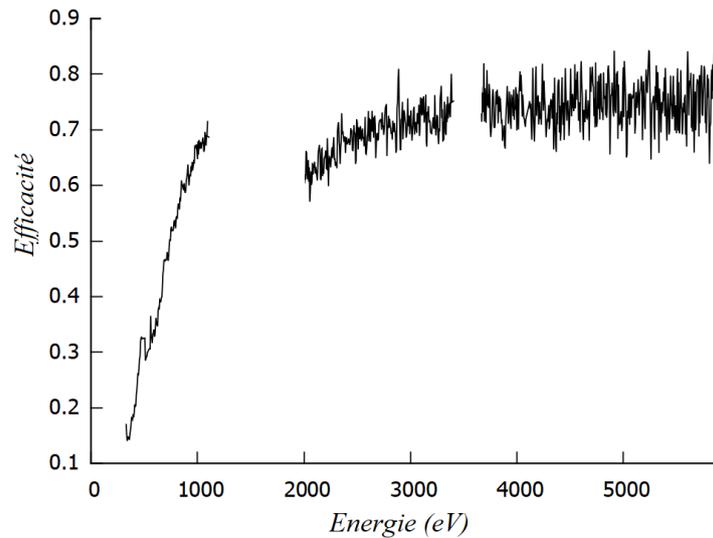


Figure 2. Efficacité obtenue en mesurant les spectre X d'un standard de silicium.

La méthode basée sur le protocole A est cependant limitée quant à la détermination de l'efficacité à des énergies qui correspondent aux pics caractéristiques (pics supprimés dans l'étape 2 du protocole A). D'autres matériaux (comme le carbone) doivent donc être utilisés afin de pouvoir calculer l'efficacité dans toute la gamme énergétique analysée.

Vu que l'efficacité obtenue à partir de l'équation (1) fluctue, la valeur de $\varepsilon(4 \text{ keV} \leq E_v \leq 8 \text{ keV})$ utilisée dans l'équation (2) a été calculée en ajustant $\varepsilon(E_v)$ dans l'intervalle énergétique [4 keV, 8 keV] par une courbe de tendance exponentielle de la forme $f(x) = Be^{(-h/x)}$ (où B et h sont des paramètres d'ajustement). Comme montré dans la figure 3, les fluctuations peuvent être éliminées en ajustant l'efficacité par la fonction $f(x)$ à des intervalles énergétiques séparés.

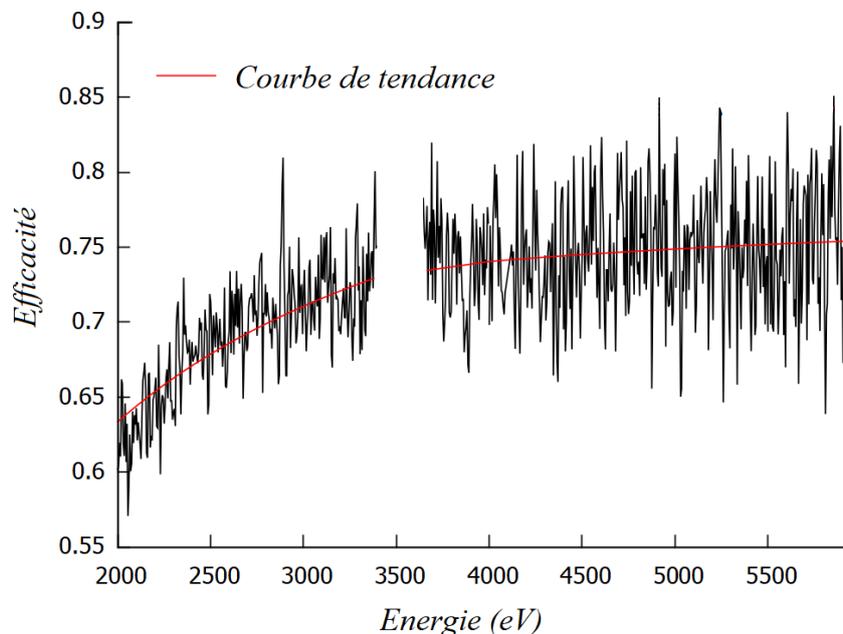


Figure 3. Ajustement de l'efficacité par une courbe de tendance exponentielle.

Annexe C

Cette annexe présente un exemple d'application du protocole (III-1) à la détermination du paramètre C et au calcul de la perte d'énergie des électrons au sein d'une particule sphérique de verre K411 déposée sur un substrat d'aluminium. La particule a un diamètre de 2,2 μm . Nous souhaitons déterminer l'énergie des électrons $E(s)$ après avoir parcouru une distance s au sein de la particule avant d'être transmis. On procède au calcul de cette énergie en déterminant le paramètre C :

$$E(s) = E_0 \left(1 - \frac{C}{E_0^{1,67}} \right)^{3/5} \quad (1)$$

avec

$$C = \frac{S Z^{0,89} \rho}{0,0276 A} \quad (2)$$

où ρ (g cm⁻³) est la densité de la particule et A (g) sa masse atomique.

Le paramètre C est déterminé à partir de l'intensité caractéristique du substrat. Après avoir mesuré les intensités normalisées P^n_j du substrat d'aluminium à chaque énergie E_{0j} (comme décrit dans le protocole (III-1)), elles sont ajustées par la formule suivante :

$$P^n_j(E_{0,j}) = \frac{f^{sub}(\chi, E(s)_{0,j}) (\sigma_j)^{\frac{3}{5}} \left(E_{0,j} \ln \left(\frac{E_{0,j} (\sigma_j)^{\frac{3}{5}}}{E} \right) - E_{0,j} + \frac{E}{(\sigma_j)^{\frac{3}{5}}} \right)}{f^{sub}(\chi, E(s)_{0,n}) (\sigma_n)^{\frac{3}{5}} \left(E_{0,n} \ln \left(\frac{E_{0,n} (\sigma_n)^{\frac{3}{5}}}{E} \right) - E_{0,n} + \frac{E}{(\sigma_n)^{\frac{3}{5}}} \right)} \quad (3)$$

avec

$$\sigma_j = \left(1 - \frac{C}{E_{0,j}^{1,67}} \right) \quad (4)$$

Le tableau 1 présente les valeurs de P^n_j obtenues à partir de la mesure des intensités du substrat Al, après avoir analysé la particule sphérique de 2,2 μm de diamètre en utilisant six énergies $E_{0j=1,2..6}$.

Tableau 1. Les valeurs de P^n_j obtenues en analysant la particule sphérique K411 de 2,2 μm de diamètre déposée sur un substrat d'Al. L'analyse a été effectuée avec six énergies des électrons : $E_{01} = 18$ keV, $E_{02} = 19$ keV... $E_{05} = 22$ keV et $E_{06} = 23$ keV, valeur utilisée pour la normalisation des intensités P^n_j .

E_{0j} (keV)	18	19	20	21	22	23
P^n_j	0,35	0,44	0,55	0,70	0,85	1

La figure 1 montre l'ajustement par l'équation (3) des valeurs de P^n_j présentées dans le tableau

1. Une valeur de $C=84$ a été obtenue.

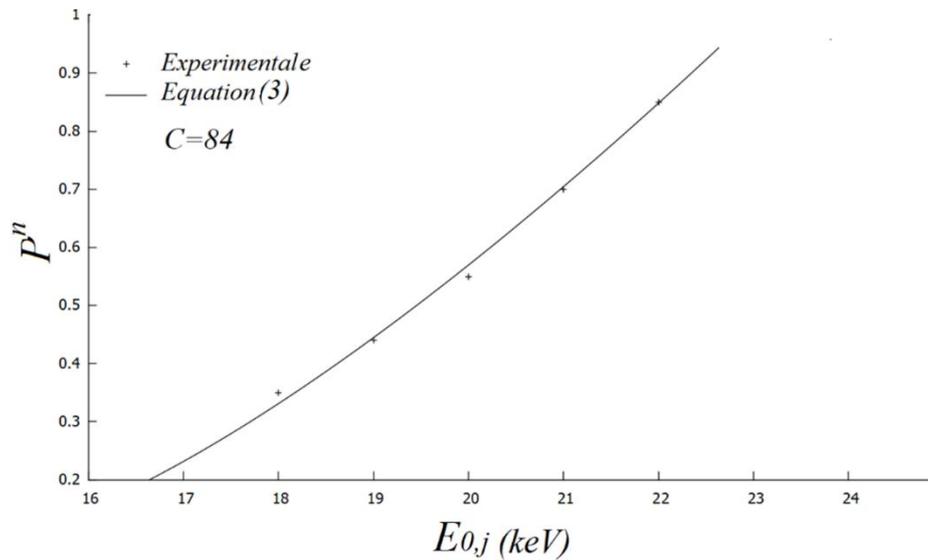


Figure 1. Ajustement par l'équation (3) des intensités normalisées P^n_j du substrat d'Al.

En introduisant la valeur de C dans l'équation (1), l'énergie $E(s)$ peut ensuite être déterminée. Pour une énergie initiale des électrons $E_0=20$ keV, on obtient une valeur de $E(s)$ d'environ 12,1 keV. On peut également remarquer que la méthode basée sur l'équation (3) permet la détermination d'une épaisseur approximative de la particule si la composition de la particule est connue. En introduisant la valeur de $C=84$ dans l'équation (2) on obtient une distance s d'environ 2,1 μm qui est en excellent accord avec l'épaisseur de la particule (2,2 μm).