



HAL
open science

Développement de la méthode PIXE à haute énergie auprès du cyclotron ARRONAX

Diana El Hajjar El Hajjar Ragheb

► **To cite this version:**

Diana El Hajjar El Hajjar Ragheb. Développement de la méthode PIXE à haute énergie auprès du cyclotron ARRONAX. Physique Nucléaire Théorique [nucl-th]. Ecole des Mines de Nantes, 2014. Français. NNT : 2014EMNA0137 . tel-01062444

HAL Id: tel-01062444

<https://theses.hal.science/tel-01062444>

Submitted on 9 Sep 2014

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Thèse de Doctorat

Diana EL HAJJAR

*Mémoire présenté en vue de l'obtention du
grade de Docteur de l'École Nationale Supérieure des Mines de Nantes
sous le label de L'Université Nantes Angers Le Mans*

École doctorale : 3MPL

Discipline : Constituants élémentaires et physique théorique
Spécialité : Instrumentations et détecteurs
Unité de recherche : **SUBATECH**

Soutenue le 24/06/2014
Thèse N° : 2014EMNA0137

Développement de la méthode PIXE à haute énergie auprès du cyclotron ARRONAX

JURY

Rapporteurs : **M. Denis DAUVERGNE**, Directeur de recherche CNRS, IPN Lyon
Mme Andrea DENKER, Chef de Département, Helmholtz-Zentrum Berlin

Examineurs : **M. Jean COLIN**, Professeur, Université de Caen Basse-Normandie, LPC Caen
M. Lionel LUQUIN, Professeur, Mines de Nantes
Mme Christelle ROY, Directeur de recherche CNRS, IPHC Strasbourg

Directeur de Thèse : **M. Férid HADDAD**, Maitre de conférences HDR, Université de Nantes, SUBATECH

Co-Encadrants de Thèse : **M. Vincent MÉTIVIER**, Maitre-Assistant, Mines de Nantes, SUBATECH
M. Charbel KOUMEIR, Docteur, GIP ARRONAX

Remerciements

À la fin de la rédaction de ma thèse, je suis convaincue que la préparation d'une thèse est loin d'être un travail solitaire. En effet, je n'aurais jamais pu réaliser ce travail doctoral sans le soutien d'un grand nombre de personnes dont la générosité, la bonne humeur et l'intérêt manifestés à l'égard de ma recherche, m'ont permis de progresser dans cette phase délicate.

Je souhaite remercier en premier lieu le directeur du Laboratoire SUBATECH, M. Bernd Grambow, de m'avoir accueillie au sein de son laboratoire. Je souhaite exprimer toute ma gratitude envers les membres du jury qui ont bien voulu consacrer à ma thèse une partie de leur temps. Je cite en particulier Mme Andrea Denker et M. Denis Dauvergne qui m'ont fait l'honneur d'accepter d'être rapporteurs de ma thèse. Je remercie également Mme Christelle Roy, M. le Professeur Lionel Luquin et M. le Professeur Jean Colin d'avoir accepté d'examiner mon rapport.

J'adresse de chaleureux remerciements aux membres de direction de la thèse M. Ferid Haddad, M. Vincent Métivier et M. Charbel Koumeir, pour leurs attentions à mes travaux tout le long de ma thèse, pour leurs conseils avisés et leur écoute qui ont été prépondérants pour la bonne réussite de cette thèse. Je suis également reconnaissant pour le temps conséquent qu'ils m'ont accordé, leurs qualités pédagogiques et scientifiques, leur franchise et leur sympathie. J'ai beaucoup appris à leurs côtés et je leur adresse ma gratitude pour tout cela. Leurs énergies et leurs confiances ont été des éléments moteurs pour moi. J'ai pris un grand plaisir à travailler avec eux.

Un grand merci à Mme Nathalie Michel, M. Noël Servagent et M. Arnaud Guertin pour leur implication dans le projet, notamment lors des discussions scientifiques fructueuses où j'ai beaucoup appris. J'ai apprécié leur enthousiasme et leur sympathie. J'ai pu travailler dans un cadre particulièrement agréable, grâce à l'ensemble des membres de l'équipe PRISMA. Je pense à Elisabeth et Xavier, merci pour votre bonne humeur.

Un immense merci à mes amis du Liban, des amis très spéciaux, qui m'ont fait énormément rire, m'ont soutenu dès le début de mon séjour en France et m'ont aidé pendant les périodes de doute à Manal, Jana et Khodor. Une pensée va également à mes amis

rencontrés en France avec qui j'ai partagé des moments de joie inoubliables, la précieuse Rabha, the wonderful lady Céline, la belle âme Gaia, la brillante Charlotte et (the fresh) Dr Thomas avec qui j'ai partagé les beaux et les fous moments de rédaction et de stress.

J'aimerais adresser un remerciement particulier au personnel de laboratoire SUBATECH, de l'école des Mines de Nantes et du cyclotron ARRONAX pour leur aide, leur gentillesse et leur soutien pendant ces années.

Je remercie mes chers parents et je leur dis « vous êtes une vraie école de la vie, je ne cesse pas d'apprendre tous les jours de vous ». Je remercie également ma famille, mes sœurs Loubna et son mari Jamil (Ahlen) et Hiba et son mari Amrou, et mon frère Mohamed (Tabte), pour leur soutien et leur enthousiasme. Je remercie ma grande famille spécialement les grands coeurs Hiba et Walid. Je tiens à remercier ma deuxième famille « Ragheb », et spécialement mon cher beau-père pour son soutien et ma précieuse belle-sœur Fatima.

Il m'est bien évidemment impossible de ne pas citer l'homme, la plus grande chance de ma vie, mon cher Mostafa, d'avoir accepté tant de sacrifices durant ces dernières années. Il a su me donner tout ce qu'il faut pour réussir. Merci de tout mon cœur pour ton amour et ton soutien moral. Je n'oublie pas mon petit ange Jamil qui a participé, par son sourire, à l'aboutissement de cette thèse. Je t'aime mon fils.

Résumé et mots-clés

PIXE, Particle Induced X-ray Emission, est une méthode d'analyse multi-élémentaire, rapide, non destructive, basée sur la détection des rayons X caractéristiques émis suite à l'interaction de particules chargées avec la matière. Cette méthode est usuellement utilisée avec des protons accélérés à une énergie de l'ordre de quelques MeV dans des domaines d'applications variés, atteignant une limite de détection de l'ordre de quelques $\mu\text{g/g}$ (ppm). Cependant, la profondeur d'analyse est relativement limitée. Grâce au cyclotron ARRONAX, nous pouvons utiliser des protons ou des particules alpha jusqu'à une énergie de 70 MeV pour mettre en œuvre la technique PIXE à haute énergie. Avec de telles énergies, nous excitions préférentiellement les raies X K, plus énergétiques que les raies L utilisées dans la méthode PIXE classique pour l'analyse des éléments lourds. L'analyse d'échantillons épais, en profondeur, est ainsi accessible. Pour l'analyse des éléments légers, nous pouvons utiliser la détection de rayons gamma émis par les noyaux excités en combinant les méthodes PIGE et PIXE. Nous allons tout d'abord présenter les caractéristiques et les principes d'analyse de la méthode PIXE à haute énergie que nous avons développée à ARRONAX. Nous détaillerons ensuite les performances atteintes, notamment en termes de limite de détection dans différentes conditions expérimentales. Enfin, nous présenterons les résultats obtenus pour l'analyse d'échantillons multicouches et la quantification d'éléments traces dans des échantillons épais.

Analyse par faisceau d'ion - PIXE à haute énergie - cyclotron ARRONAX - analyse élémentaire – multicouche

Abstract and keywords

Particle Induced X-ray Emission (PIXE) is a fast, nondestructive, multi-elemental analysis technique. It is based on the detection of characteristic X-rays due to the interaction of accelerated charged particles with matter. This method is successfully used in various application fields using low energy protons (energies around few MeV), reaching a limit of detection of the order of $\mu\text{g/g}$ (ppm). At these low energies, the depth of analysis is limited. At the ARRONAX cyclotron, protons and alpha particles are delivered with energy up to 70 MeV, allowing the development of the High Energy PIXE technique. Thanks to these beams, we mainly produce K X-rays, more energetic than the L X-rays used with standard PIXE for the heavy element analysis. Thus, in depth analysis in thick materials is achievable. For light element analysis, the PIGE technique, based on the detection of gamma rays emitted by excited nuclei, may be used in combination with PIXE. First of all, we will introduce the characteristics and principles of high energy PIXE analysis that we have developed at ARRONAX. Then we will focus on the achieved performances, particularly in terms of detection limit in various experimental conditions. Finally, we will present the results obtained for analysis of multilayer samples and quantification of trace elements in thick samples.

Ion beam analysis - high energy PIXE - ARRONAX Cyclotron - Elemental analysis - multilayers

Table des matières

Remerciements	5
Abstract and keywords	8
Table des matières	9
Liste des tableaux	15
Liste des figures	17
Liste des annexes.....	21
Glossaire.....	23
Introduction	25
Chapitre I : Analyses par faisceaux d'ions et émission induite de rayon X.....	29
1. Interactions rayonnement-matière et analyses par faisceaux d'ions	29
1.1. Interaction des ions avec la matière	30
1.1.1. Collision élastique ion-atome.....	30
1.1.2. Interaction ion- électron	31
1.1.3. Interaction ion-noyau	32
1.1.4. Pouvoir d'arrêt et parcours	32
1.2. Interaction des photons avec la matière	34
1.2.1. L'effet photoélectrique	34
1.2.2. La diffusion Compton	34
1.2.3. La création de paires	35
1.2.4. Compétition entre les trois effets	35
1.2.5. La loi d'atténuation du rayonnement dans la matière	36
1.2.6. De la détection des photons.....	36
1.3. Interaction des électrons avec la matière.....	37
2. La technique d'analyse PIXE.....	38
2.1. Historique	38
2.2. Principe de la méthode PIXE	40
2.3. Instrumentation de PIXE.....	41
2.4. Spectre obtenu lors d'une analyse PIXE.....	42
2.4.1. Spectre de raies.....	42
2.4.2. Le bruit de fond continu	43
2.5. Le rendement de fluorescence.....	45
2.6. La section efficace de production de rayons X	47
2.7. La fluorescence secondaire	48
2.8. La limite de détection dans PIXE.....	48

2.9.	Logiciel de quantification.....	49
2.10.	PIGE associé à PIXE.....	50
2.11.	Domaines d'applications	51
3.	PIXE à haute énergie : HEPIXE.....	53
3.1.	Section efficace d'émission des raies KX.....	53
3.2.	Analyse en profondeur	54
3.3.	Analyse dans l'air.....	55
3.4.	Limite de HE PIXE	55
3.5.	Endommagement de l'échantillon.....	55
3.6.	Domaines d'applications de HEPIXE	56
Chapitre II : Matériels et Méthodes.....		59
1.	Introduction	59
2.	Le cyclotron ARRONAX.....	60
2.1.	Présentation	60
2.2.	Les faisceaux délivrés par ARRONAX	62
2.3.	Les lignes AX.....	64
3.	La plateforme PIXE/PIGE à ARRONAX.....	66
3.1.	Présentation générale.....	66
3.1.1.	Installation de l'expérience	67
3.1.2.	Banc PIXE automatisé	68
3.2.	Les caractéristiques du faisceau pour les expériences HE PIXE	69
3.3.	Mesure du nombre de particules incidentes du faisceau	69
3.3.1.	Cage de Faraday sous vide	70
3.3.2.	Feuille moniteur	70
3.3.3.	Calibration de la feuille moniteur.....	70
3.4.	Système de détection.....	72
3.4.1.	Les détecteurs utilisés.....	72
3.4.2.	Les détecteurs à semi-conducteur à base de germanium.....	72
3.4.3.	Le détecteur des rayons X (LEGe).....	73
3.4.4.	Blindages utilisés avec le détecteur LEGe	74
3.4.5.	Efficacité du détecteur de rayon X.....	75
3.4.6.	Le détecteur des rayons gamma	78
3.4.7.	Le détecteur de rayons gamma offline	79
3.4.8.	La chaîne d'acquisition	79
3.5.	Analyse des pics dans les spectres	81

4.	Les Méthodes d'analyse Pour HE PIXE	82
4.1.	Analyse qualitative	82
4.2.	Analyse quantitative	83
4.2.1.	Méthode absolue	83
4.2.2.	Méthode relative.....	84
4.3.	Analyse multicouche	86
5.	Méthodes analytiques complémentaires utilisées.....	89
5.1.	Microscopie électronique à balayage (MEB) associée à la microanalyse par énergie dispersive de rayons X (EDX)	89
5.2.	Spectrométrie d'émission atomique: Inductively Coupled Plasma-Optic Emission Spectrometry (ICP-OES).....	89
6.	Échantillons.....	90
6.1.	Échantillons en poudres	90
6.2.	Verres et pierres	91
6.3.	Échantillons multicouches.....	91
6.3.1.	Évaluation de l'épaisseur des feuilles	92
6.3.2.	Alliages.....	93
Chapitre III : HE PIXE auprès d'ARRONAX : caractéristiques et performances.....		95
1.	Introduction	95
2.	La section efficace de production de rayons X de type K.....	95
2.1.	Détermination de la section efficace de production de rayon X	95
2.1.1.	ISICS et le modèle ECPSSR	96
2.1.2.	La formule analytique de Paul	96
2.1.3.	Sections efficaces expérimentales (mesurées à ARRONAX).....	98
2.1.4.	Conclusion.....	99
2.2.	Évolution de la section efficace de production des raies X de type K pour les faisceaux disponibles à ARRONAX	99
2.2.1.	Les faisceaux de protons	99
2.2.2.	Les faisceaux de deutons.....	100
2.2.3.	Le faisceau alpha à 68 MeV	101
2.2.4.	Conclusion.....	102
3.	Parcours et projectile	102
4.	Absorption des rayons X de type K dans l'échantillon.....	103
5.	Bruit de fond dans les spectres HE PIXE.....	104
5.1.	Caractérisation de bruit de fond de bremsstrahlung.....	104

5.2.	Bruit de fond et nature du projectile.....	107
5.3.	Bruit en fonction de l'épaisseur de l'échantillon	108
5.4.	Conclusion.....	109
5.5.	Activation des échantillons	109
6.	La limite de détection	109
6.1.	Définition	110
6.2.	Quantification du bruit de fond	110
6.3.	Limite de détection en fonction de la nature de projectile	112
6.4.	Conclusion.....	113
7.	La technique d'analyse PIGE	114
	Conclusion.....	115
Chapitre IV : Applications de la méthode HE PIXE.....		117
1.	Introduction	117
2.	Analyse d'un échantillon composé.....	117
2.1.	Alliage Nickel/Gallium	118
2.2.	Caractéristiques de l'expérience.....	118
2.3.	Méthode d'analyse	119
2.3.1.	Calcul de concentration massique de Ni et Ga.....	119
2.4.	Calcul de l'épaisseur de dépôt.....	121
2.4.1.	Résultats	122
2.5.	Conclusion.....	123
3.	Analyse des multicouches	123
3.1.	Les échantillons multicouches	124
3.2.	Expérience	124
3.3.	Comparaison entre le rapport K_{α}/K_{β} expérimental et calculé	124
3.4.	Variation de rapport K_{α}/K_{β} en fonction de l'ordre de la couche	125
3.4.1.	Variation de K_{α}/K_{β} dans une monocouche.....	125
3.4.2.	Variation de K_{α}/K_{β} dans un échantillon bicouche	126
3.5.	Analyse d'échantillons multicouches	128
3.5.1.	Échantillon bicouches (Cu) Ti1Ag1	128
3.5.2.	Échantillon multicouches (Cu) Ti1Ag2Au	129
3.5.3.	Échantillon multicouche (Cu) Ti2Ag3Au	131
3.6.	Analyse multicouche avec rayons X et gamma	132
4.	Analyse des éléments traces	135
4.1.	La sodalite hakmanite.....	135

4.1.1.	Propriétés optiques de l'hakmanite	135
4.2.	But de l'analyse	136
4.3.	Caractéristiques de l'expérience.....	136
4.3.1.	Les matrices des échantillons de sodalite.....	136
4.3.2.	Faisceau utilisé	137
4.3.3.	Les conditions expérimentales	137
4.4.	La méthode d'analyse.....	138
4.4.1.	Caractéristiques des échantillons	138
4.4.2.	Section efficace de production des rayons X de type K.....	139
4.5.	L'échantillon référence : IAEA-SL-1.....	140
4.5.1.	Spectre brut	140
4.5.2.	Correction des pics	141
4.5.3.	Résultats	142
4.6.	Nombre de rayons X dans les spectres des échantillons à analyser	142
4.7.	Résultats quantitatifs	144
4.8.	Comparaison entre la sodalite naturelle et synthétique	145
4.9.	Effet de la matrice de l'échantillon à analyser	146
4.10.	Conclusions et perspectives pour cette étude	147
4.11.	Analyse de sodalite bleu.....	148
4.11.1.	La sodalite naturelle bleue.....	148
4.11.2.	Echantillon	148
4.11.3.	Caractéristiques de l'expérience.....	148
4.11.4.	Résultats (étude qualitative)	149
4.11.5.	Conclusion.....	150
Conclusion.....		151
Bibliographie.....		155

Liste des tableaux

Tableau 1 : caractéristiques des faisceaux disponibles au cyclotron ARRONAX.....	62
Tableau 2 : parcours dans l'aluminium pour les différents faisceaux d'ARRONAX et les pouvoir d'arrêt électroniques à l'entrée	103
Tableau 3 : épaisseurs parcourues par les rayons XK_{α} des éléments Ti, Cu, Ag et Au dans une matrice d'Aluminium (99,9% d'absorption).....	104
Tableau 4 : épaisseur et densité des échantillons verre NIST et IAEA-SL-1	114
Tableau 5 : éléments détectés dans les deux échantillons NIST-613 et IAEA-SL-1	115
Tableau 6 : pourcentages massiques et incertitudes associées de Ni et Ga dans le dépôt.....	123
Tableau 7 : pourcentages massiques obtenus par ICP-OES, MEB/EDX et HE PIXE.....	123
Tableau 8 : les feuilles métalliques et leurs épaisseurs mesurées	124
Tableau 9 : rapports des intensités K_{α}/K_{β} pour les éléments titane, argent et or, calculés et expérimentaux.	125
Tableau 10 : épaisseurs apparentes des couches ainsi que le rapport k_{α}/K_{β} expérimental et calculé	129
Tableau 11 : épaisseurs déterminées par HE PIXE pour la cible CuTi1Ag1 ainsi que les valeurs réelles obtenues par pesée	129
Tableau 12 : épaisseurs apparentes des couches ainsi que les rapports K_{α}/K_{β} expérimentaux et calculées	130
Tableau 13 Les épaisseurs trouvées par HE PIXE pour la cible CuTi1Ag2Au ainsi que les valeurs réelles	130
Tableau 14 : épaisseurs apparentes des couches ainsi que les rapports K_{α}/K_{β} expérimentaux et calculés	131
Tableau 15 : épaisseurs trouvées par HE PIXE pour la cible CuTi2Ag3Au ainsi que les valeurs obtenues par pesée	132
Tableau 16 : les rayons gamma utilisés pour déterminer les épaisseurs de différentes couches ainsi que leurs intensités.....	132
Tableau 17 : épaisseurs obtenues par les rayons gamma et les rayons X ainsi que les épaisseurs obtenues par pesée	133
Tableau 18 : épaisseurs des couches ainsi que les rapports K_{α}/K_{β} expérimentaux et calculés.....	134
Tableau 19 : caractéristiques de l'échantillon de sodalite naturelle analysé par le MEB/EDX.....	137
Tableau 20 : éléments majeurs des matrices de sodalite naturelle.....	137

Tableau 21 : caractéristiques expérimentales de l'expérience	137
Tableau 22 : comparaison entre la sodalite et le sédiment de lac	138
Tableau 23 : caractéristiques des échantillons (cibles) utilisé(s).....	139
Tableau 24 : énergie moyenne des particules alpha dans les échantillons.....	139
Tableau 25 : raies identifiées, éléments associés et nombres de rayons X correspondant ainsi que leur incertitude statistique dans la cible de IAEA-SL-1	141
Tableau 26 : éléments de l'échantillon référence IAEA-SL-1 ainsi que leurs nombres de rayons X qui vont être utilisés comme références pour les échantillons sodalites.....	142
Tableau 27 Les éléments identifiés, leurs raies et les nombres de rayons X ainsi que leur incertitude statistique dans la sodalite naturelle.....	143
Tableau 28 : éléments identifiés, leurs raies et les nombres de rayons X ainsi que leur incertitude statistique dans la sodalite synthétique	144
Tableau 29 : concentrations et incertitudes des éléments détectés dans la sodalite naturelle et les éléments de référence utilisés	144
Tableau 30 : concentrations et incertitudes des éléments détectés dans la sodalite synthétique et les éléments de référence utilisés.....	145
Tableau 31 : comparaison entre les éléments identifiés par HEPIXE dans les sodalites naturelle et synthétique et les concentrations des éléments communs.....	145
Tableau 32 : hypothèses de différents pourcentages des éléments de la matrice de l'échantillon sodalite naturelle	146
Tableau 33 : différents résultats obtenus avec les différentes hypothèses de la matrice de sodalite naturelle	146
Tableau 34 Pourcentages massiques des éléments majeurs des matrices d'IAEA SI-1 déterminées par MEB/EDX à l'IMN.....	167
Tableau 35 Pourcentages massiques des éléments mineurs de la matrice d'IAEA SI-1	167

Liste des figures

Figure 1 : schéma illustrant différentes méthodes d'analyse par faisceaux d'ions (IBA).....	29
Figure 2 : pouvoirs d'arrêt électronique et nucléaire pour un proton en fonction de son énergie incidente dans une matrice de verre (cf. NIST [11]).....	33
Figure 3 : schéma représentatif de l'effet Compton.....	35
Figure 4 : domaines de prédominance de l'effet photoélectrique, effet Compton et production de paires (matérialisation) en fonction du Z du milieu et de l'énergie du photon	35
Figure 5 : principe de l'émission de rayonnement X induite par un faisceau de protons	40
Figure 6 : diagramme d'énergie des transitions X [7].....	40
Figure 7 : énergies des raies $K_{\alpha 1}$ et $L_{\alpha 1}$ en fonction du numéro atomique des éléments.....	41
Figure 8 : principe d'une installation d'analyse par faisceau d'ions (d'après [7]).....	41
Figure 9 : spectre PIXE caractéristique enregistré à l'aide d'un détecteur Si(Li) [4]	43
Figure 10 : rendement de fluorescence des couches K en fonction du numéro atomique	46
Figure 11 : sections efficaces de production des raies X en fonction de l'énergie des protons incidents pour quelques éléments caractéristiques [4].....	47
Figure 12 : variation de la section efficace d'ionisation de production de rayons X en fonction de l'énergie du faisceau de protons et du numéro atomique Z.....	53
Figure 13 Le parcours d'un proton dans l'aluminium en fonction de son énergie (Valeurs fournies par le NIST)	55
Figure 14 : le site d'ARRONAX (crédit photo : geoportail.fr) et la répartition des différentes zones.	60
Figure 15 : le cyclotron d'ARRONAX ; son diamètre extérieur est de 4 m et sa hauteur de 3,6 m.....	61
Figure 16 : le cyclotron ARRONAX entouré par les différentes casemates.....	62
Figure 17 : trajectoires d'extraction avec éplucheur (stripper) à gauche et déflecteur électrostatique à droite	63
Figure 18 : structure temporelle du faisceau extrait.....	64
Figure 19 : photo de la salle AX où se déroulent les expériences HE PIXE	64
Figure 20 : profil de la ligne AX3 sur laquelle se déroulent les expériences HE PIXE.	65
Figure 21 Collimateur à quatre doigts de la ligne AX3.	65
Figure 22 : schéma descriptif de l'expérience HE PIXE/PIGE à ARRONAX.....	66
Figure 23 : vue de l'expérience durant la procédure d'alignement de la cible, du détecteur et de son blindage, avec la ligne du faisceau.....	67

Figure 24 : banc PIXE automatisé qui contient le détecteur entouré par son blindage et le passeur d'échantillons.....	68
Figure 25 : visualisation du faisceau avec une plaque d'alumine	69
Figure 26 : expérience d'étalonnage de la feuille moniteur en cuivre en utilisant la cage de Faraday sous vide	71
Figure 27 : nombre de rayons X émis par la feuille de cuivre et détectés par le détecteur germanium en fonction de la charge mesurée par la cage de faraday.....	72
Figure 28 : le détecteur de rayon X entouré par le blindage trois couches (ouvert)	74
Figure 29 : le détecteur de rayon X à 7 cm de la cible entouré par des briques de plomb.....	74
Figure 30 Comparaison entre les effets de blindage utilisés sur le spectre de rayon X obtenu durant une expérience HEPIXE à ARRONAX (cible IAEA-SL-1) pour une même charge incidente sur la cible.....	75
Figure 31 : points expérimentaux et modélisation de l'efficacité du détecteur de rayon X à une distance 16 cm du détecteur	76
Figure 32 : effet de blindage en paraffine sur le spectre de rayon gamma (HE PIGE) obtenu lors d'une irradiation par des deutons de 16 MeV	78
Figure 33 : le détecteur de rayons gamma entouré par les briques de plomb et les blocs de paraffine	79
Figure 34 Schéma de la chaine d'acquisition entre la zone d'expérience et celle de contrôle.....	80
Figure 35 : spectre visualisé par Genie2000 pour un échantillon standard d'IAEA de sédiment de lac avec un faisceau de particules alphas de 70 MeV.....	80
Figure 36 : spectre du nombre de coups (échelle log) en fonction de l'énergie des rayons X (en keV) pour un échantillon de sodalite synthétique soumis à des particules alpha de 68 MeV	82
Figure 37 :pastille (petite) de sodalite naturelle (1 cm).....	90
Figure 38 : verre de NIST	91
Figure 39 : pierre de sodalite naturelle bleue	91
Figure 40 : feuilles de titane de Goodfellow	92
Figure 41 : valeurs des sections efficaces de production des raies X de type K obtenues avec la formule de Paul et ISICS(ECPSSR) pour différents éléments	97
Figure 42 : différence entre la Section efficace de production des raies X de type K obtenue avec ISICS et avec la formule de Paul	98

Figure 43 : sections efficaces d'ionisation de la couche K de l'or expérimentales et théoriques (ISICS) en fonction de l'énergie du faisceau de proton mesurées à ARRONAX (préliminaire).....	98
Figure 44 : section efficace de production de raie X de type K pour les différents énergies du faisceau de protons disponible à ARRONAX, en fonction de Z (ISICS(ECPSSR))	100
Figure 45 : section efficace de production de XK en fonction de numéro atomique Z pour des faisceaux de deutons 16 MeV et protons 17,5 MeV.....	100
Figure 46 : section efficace de production de raie X de type K en fonction de Z et de la nature de particule incidente	101
Figure 47 : parcours dans l'aluminium des différents types de faisceaux d'ARRONAX	102
Figure 48 : spectre de rayons X enregistré avec une cible de Cu/PMMA irradiée par un faisceau de particules alphas 68 MeV.....	105
Figure 49 : spectres normalisés par le nombre de particules incidentes pour l'échantillon Cu/PMMA (2 μ m/870 μ m), et Cu (2 μ m) ainsi que leur soustraction (courbe noire).....	106
Figure 50 : comparaison entre bruit de fond bremsstrahlung théorique et bruit de fond expérimental pour HE PIXE avec des particules alpha de 68 MeV dans 870 μ m de PMMA	106
Figure 51 : comparaison du bruit de fond pour un faisceau de protons et de particules alpha.....	107
Figure 52 : comparaison entre l'effet Compton dans une matrice lourde en fonction de l'épaisseur de la cible.....	108
Figure 53 : spectre brut et extraction du bruit de fond pour l'échantillon IAEA SL- 1 irradié par un faisceau de protons de 70MeV	111
Figure 54 : schéma explicatif pour calculer l'intensité de bruit de fond sous le pic	111
Figure 55 : limite de détection pour l'échantillon SL-1 IAEA en fonction de la nature du faisceau incident.....	112
Figure 56 : spectres de rayons gamma normalisés par la charge des échantillons IAEA-SL-1 et NIST irradiés par un faisceau de protons de 70 MeV.....	114
Figure 57 : dépôt de l'alliage nickel/gallium sur le support en or.....	118
Figure 58 : vue de l'expérience	119
Figure 59 : spectre de rayons X accumulé pendant l'irradiation de dépôt Ni/Ga sur le support d'or par un faisceau de protons de 70 MeV	122

Figure 60 : variation de rapport K_{α}/K_{β} de titane, d'argent et de l'or en fonction de l'épaisseur de la couche de chaque élément.....	125
Figure 61 : variation de K_{α}/K_{β} de titane en fonction de l'épaisseur d'une couche en argent ou en or placée devant le titane.....	126
Figure 62 : variation de K_{α}/K_{β} de l'argent en fonction de l'épaisseur d'une autre couche placée devant l'argent	127
Figure 63 : variation de K_{α}/K_{β} de l'or en fonction de l'épaisseur d'une autre couche placée devant l'or	127
Figure 64 : coloration d'une Hakmanite sous UV [75].....	135
Figure 65 : image par MEB de la sodalite naturelle.....	136
Figure 66 : schéma de l'expérience (vue du dessus).....	138
Figure 67 : vue latérale de l'expérience	138
Figure 68 : variation de l'énergie du faisceau en traversant le kapton, l'air et l'échantillon. 139	
Figure 69 : spectre des rayons X émis par l'échantillon de référence IAEA-SL-1 irradié par un faisceau de particules alpha de 68 MeV	140
Figure 70 : spectre de rayons X de l'échantillon de sodalite naturelle bombardé par un faisceau de particules alpha de 68 MeV.....	143
Figure 71 : cible de pierres de sodalite bleue	148
Figure 72 : le collimateur en sortie de ligne.....	149
Figure 73 : vue de l'expérience	149
Figure 74 : spectre de rayons X obtenu après irradiation de pierres de sodalite par un faisceau de particules alpha à 68 MeV.....	149

Liste des annexes

Annexe 1 : Énergies et intensité de rayons X émis	161
Annexe 2 : Analyse d'IAEA-SL-1 par le MEB/EDX	167

Glossaire

AAS	Atomic Absorption Spectrometry
AB	Atomic Bremsstrahlung
AdSV	Adsorptive Stripping Voltammetry
AGLAE	Accélérateur Grand Louvre d'Analyse Élémentaire
ARRONAX	Accélérateur pour la Recherche en Radiochimie et en Oncologie à Nantes Atlantique
ASV	Anodic Stripping Voltammetry
C2RMF	Centre de Recherche et de Restauration de Musées en France
CHU	Centre Hospitalier Universitaire
CNRS	Centre National de recherche Scientifique
ECPSSR	Energy-Loss Coulomb-Repulsion Perturbed-Stationary-State Relativistic theory
EDXRF	Energy Dispersive X-ray Fluorescence
ERDA	Elastic Recoil Detection Analysis
FWHM	Full Width at Half Maximum
HE PIXE	High Energy Particle Induced X-ray Emission
IAEA	International Atomic Energy Agency
IBA	Ion Beam Analysis
IBIL	Induced Ion Beam Luminescence
ICO	Institut de Cancérologie de l'Ouest
ICP/AES	Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy
ICP/MS	Inductively Coupled Plasma-Mass Spectroscopy
ICP/OES	Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy
IMN	Institut de Matériaux de Nantes
INSERM	Institut National de la Santé et de la Recherche Médicale
IPNAS	Institut de Physique Nucleaire Atomique et de spectroscopie
ISICS	Inner-Shell Ionisation Cross Section
LIBS	Laser Induced Breakdown Spectroscopy
MEB/EDX	Microscope Electronique à Balayage/Microanalyse par Energie Dispersive de rayon X
NAA	Neutron Activation Analysis
NIST	National Institute of Standards and Technology
NRA	Nuclear Reaction Analysis
PIGE	Particle Induced Gamma ray Emission
PIXE	Particle Induced X-ray Emission
PWBA	Plane Wave Born Approximation
QFEB	Quasi Free Electron Bremsstrahlung

RBS	Rutherford Back Scattering
SEB	Secondary Electron Bremsstrahlung
SRIM	Stopping and Range Ions in Matter
TEP	Tomographie par Emission de Positons
TIMS	Thermal Ionization Mass Spectrometry
XRF	X-ray Fluorescence

Introduction

L'analyse élémentaire a pour but d'identifier, et si possible de quantifier, les éléments présents dans un objet, un matériau, un échantillon. L'importance des analyses élémentaires se manifeste dans de nombreux domaines. Depuis sa synthèse et jusqu'à sa disparition, un solide, minéral ou organique, subit des transformations dans sa composition chimique. Ces transformations se déroulent dans tous types de matériaux : dans les matériaux naturels comme les roches et les pierres précieuses, dans les molécules organiques dans les êtres vivants ainsi que dans les matériaux élaborés par l'homme comme le verre et les semi-conducteurs. Les modifications qui apparaissent peuvent avoir lieu en surface ou en profondeur. La connaissance de la composition initiale d'un matériau et de son évolution avec le temps permettent de comprendre son état physico-chimique lors de son élaboration et de son vieillissement ainsi que son degré de pureté : l'analyse élémentaire permet d'identifier et de quantifier les éléments présents, souvent en faible quantité sous forme dite « de traces », dans la matrice d'un matériau.

Dans le domaine de l'environnement, il peut être important de déterminer les polluants ainsi que leur concentration, par exemple dans l'air ou dans l'eau. Dans le domaine de la microélectronique, il est nécessaire de contrôler et de déterminer les impuretés, notamment pour les semi-conducteurs dans lesquels une très faible quantité d'impuretés métalliques peut altérer de manière considérable ses propriétés. Dans le domaine de la biologie et de la santé, certains troubles du métabolisme proviennent de la présence de certains éléments toxiques (comme le cadmium, le mercure, le plomb, etc.), d'où l'importance de déterminer leurs concentrations. Inversement, les carences en certains éléments peuvent conduire à certaines pathologies, comme la carence en fer qui est source d'anémie. En géologie, au-delà de l'analyse élémentaire, c'est la détermination de la concentration de certains isotopes qui peut conduire à la détermination de l'âge des objets d'étude, comme par exemple la mesure de la variation des rapport d'isotopes de U et Th qui est largement utilisée pour mesurer les temps à l'échelle géologique. Dans le domaine des œuvres d'art et des objets du patrimoine culturel, l'existence ou l'absence de certains éléments peuvent permettre de remonter à l'origine et la provenance de ces objets ainsi qu'aux procédés de fabrication, comme les oxydes (Na_2O , SiO_2 , K_2O , CaO et PbO) qui régissent la stabilité des verres et permettent leur classement dans les groupes principaux de verres historiques. Ce sont quelques domaines où l'analyse élémentaire joue un rôle important.

Tout au long de l'histoire et de l'évolution des techniques, de nombreuses méthodes d'analyse ont été développées. Parmi les techniques analytiques couramment utilisées aujourd'hui, on distingue : les techniques de spectrométrie atomique optique (AAS, ICP/AES, LIBS), de spectrométrie de masse (ICP/MS, TIMS, ICP/MS ablation laser), les méthodes de fluorescence X (EDXRF), les techniques d'analyse par activation et plus précisément l'activation neutronique (NAA), les méthodes électrochimiques (ASV, AdSV), et les méthodes d'analyse par faisceaux d'ion (PIGE, PIXE, NRA, ERDA, IBIL,...).

Les méthodes d'analyse par faisceaux d'ions (Ion Beam Analysis ou IBA) sont basées sur l'interaction de particules chargées accélérées avec la matière. L'identification des éléments d'une cible par ces méthodes se fait grâce aux produits issus d'une ou plusieurs interactions qui peuvent se produire entre les projectiles et les atomes de la cible. La nature des produits caractéristiques émis et détectés va définir le type de méthode, comme la méthode PIXE (rayons X), PIGE (rayons gamma), RBS (ions rétrodiffusés), ERDA (recul élastique des atomes), NRA (particules émises par réaction nucléaire), IBIL (photons optiques de luminescence). Ces méthodes d'analyse multi-élémentaire (identification simultanée de plusieurs éléments) permettent de déterminer les concentrations en surface ou en profondeur. Elles peuvent être utilisées indépendamment ou combinées, et peuvent être considérées comme non destructives selon la durée de bombardement (pour limiter l'endommagement et les éventuelles réactions nucléaires) et la nature de l'échantillon (transformation ou non de l'échantillon). Ces analyses peuvent être réalisées dans le vide, dans l'air ou sous atmosphère contrôlée. Certaines limitations doivent être signalées, comme par exemple l'absence d'information sur la nature des liaisons chimiques (sauf pour la méthode IBIL), les possibles défauts d'endommagement lors de l'analyse, mais aussi l'accès relativement limité aux installations expérimentales. À noter cependant que toutes les méthodes d'analyse par faisceau d'ion ont presque les mêmes dispositifs expérimentaux et qu'il « suffit » de changer le faisceau et le type des détecteurs pour passer d'une méthode à une autre ; voire de combiner plusieurs de ces méthodes simultanément pour améliorer l'analyse en tirant partie des avantages de chacune. Les différentes méthodes d'analyse IBA sont utilisées dans des champs très vastes, couvrant la science des matériaux, la biologie, l'environnement, la géologie, l'étude d'œuvres d'art, l'archéologie, etc. Elles conviennent particulièrement aux contraintes d'analyse des objets du patrimoine culturel par leurs possibilités d'analyse non destructive à l'air ambiant et/ou par les faibles volumes nécessaires pour effectuer l'analyse. Cette dernière caractéristique est aussi un atout pour les analyses ponctuelles (joaillerie, peintures, ...).

L'objectif de cette thèse est le développement de la méthode PIXE, Particle Induced X-ray Emission, à haute énergie auprès du cyclotron ARRONAX.

PIXE est une méthode d'analyse rapide et non destructive basée sur le principe d'excitation des atomes des éléments présents dans un échantillon lors du passage de particules chargées dans la matière ; l'analyse élémentaire se faisant par la détection des rayons X caractéristiques des éléments émis par les atomes excités. Cette méthode est déjà couramment utilisée avec des protons et des particules alphas d'énergie de l'ordre de quelques MeV dans plusieurs laboratoires de par le monde, comme par exemple avec AGLAE au C2RMF (Musée du Louvre, Paris) pour l'analyse des œuvres d'art, ou à l'Institut de Physique Nucléaire et Atomique et de Spectroscopie (IPNAS à l'université de Liège). Des faisceaux de plus haute

énergie ont déjà été utilisés, comme des protons de 68 MeV au cyclotron ISL (Ion Beam Laboratory) à Berlin, notamment pour analyser des objets du patrimoine culturel et des œuvres d'art. Avec des protons ou des particules alpha de haute énergie (plusieurs dizaines de MeV), l'analyse des échantillons peut être réalisée à une grande profondeur et avec une bonne sensibilité pour les éléments lourds.

Le cyclotron ARRONAX de Nantes est opérationnel depuis 2011. Ses objectifs sont de produire des radio-isotopes pour la médecine nucléaire et de développer des recherches dans le domaine de l'interaction des particules avec la matière inerte et vivante. ARRONAX produit en routine du Strontium 82 et mène des développements pour la production de Cuivre 64, de Germanium 68, de Scandium 44 ; il permet d'effectuer des recherches autour de la radiolyse, de la physique nucléaire (mesure de sections efficaces), du développement de méthodes analytiques et en radiobiologie. C'est un cyclotron haute énergie et haute intensité, délivrant jusqu'à 750 μ A (2 x 375) à 70 MeV pour les protons. Il peut accélérer des protons, deutons et particules alpha. Une casemate expérimentale, dénommée AX et comprenant trois lignes de faisceaux, est dédiée pour la recherche. C'est dans cet environnement que nous avons développé notre dispositif de PIXE à haute-énergie (HE PIXE).

Un des atouts majeurs de la méthode PIXE à haute énergie concerne le fort pouvoir de pénétration des faisceaux et l'énergie relativement élevée des rayons X utilisés pour l'analyse. Afin de caractériser les performances de cette méthode avec les faisceaux disponibles à ARRONAX, j'ai mené des études sur les sections efficaces de production des rayons X de type K en fonction de différents faisceaux, sur le bruit de fond continu dans les spectres de rayon X et sur la limite de détection pour des cibles de matrices légères et lourdes ainsi que pour différentes conditions expérimentales. Ces études doivent permettre de choisir la nature du faisceau à utiliser en fonction des objectifs de l'analyse envisagée avec HE PIXE.

L'analyse en profondeur est une caractéristique importante de notre méthode par rapport à la PIXE usuelle. Mais dans des analyses de ce type, les effets de matrice peuvent devenir importants. Dans nos applications, cet effet de matrice va en fait être utilisé pour déterminer les épaisseurs de dépôts sur un substrat et les épaisseurs des couches dans des échantillons multicouches. Si avec des faisceaux de haute énergie traversant les échantillons l'endommagement est moindre qu'à plus basse énergie, « l'activation » (les réactions nucléaires) pourra être plus importante. Cependant, en limitant l'intensité du faisceau incident et la durée de l'irradiation, nous devons pouvoir rester dans des conditions permettant d'avoir une méthode « non destructive ». De plus, nous pouvons tirer parti de ces réactions nucléaires en détectant les photons gamma émis pour obtenir des informations complémentaires, sur les épaisseurs des échantillons et surtout pour l'identification des éléments légers (de faible numéro atomique) : c'est la méthode PIGE.

Ce mémoire de thèse sur le développement de la méthode d'analyse PIXE à ARRONAX est divisé en quatre chapitres.

Dans le chapitre I sont présentées les notions de bases en relation avec ce travail ; nous commencerons par présenter l'interaction des ions dans la matière et les différentes méthodes d'analyse par faisceaux d'ions, ainsi que les interactions des photons et des électrons dans la matière qui interviendront dans le signal et contribueront notamment au bruit de fond. Puis nous présenterons la méthode PIXE proprement dite, avec son principe et ses principales caractéristiques. Enfin, nous présenterons la méthode PIXE à haute énergie, en la comparant avec la méthode « usuelle » à basse énergie.

Le chapitre II concernera les « matériels et méthodes ». Nous présentons ici le cyclotron ARRONAX, avec ses caractéristiques, et une description de la salle AX où se déroulent nos expériences. Ensuite, l'expérience HE PIXE sera décrite précisément sous tous ses aspects matériels, depuis la sortie de la ligne faisceau jusqu'au système d'acquisition, en passant par la chaîne de détection et les dispositifs de mesure de nombre de particules incidentes. Puis nous présenterons les méthodes que nous avons développées et que nous utilisons pour les analyses HE PIXE, en détaillant les paramètres qui interviennent dans l'analyse qualitative, l'analyse quantitative, le traitement des échantillons minces ou épais, et dans l'analyse des multicouches.

Le chapitre III est dédié à l'étude des performances et caractéristiques de notre méthode HE PIXE. Nous présentons les sections efficaces de production des rayons X K en fonction des faisceaux disponibles à ARRONAX, ainsi que le parcours de différents projectiles (pénétrant dans) et des rayons X K (sortant de) la matière. Le bruit de fond continu dans le spectre va être caractérisé et comparé en fonction des différents faisceaux. L'un des aspects les plus importants d'une méthode d'analyse étant sa limite de détection, nous la caractériserons pour les faisceaux disponibles et différentes natures de cibles. Enfin, nous présenterons les premiers développements menés autour de la méthode PIGE associée à HE PIXE pour la détection des éléments légers.

Le chapitre IV présentera les résultats d'analyse HE PIXE pour différents cas d'application, depuis l'étude d'une cible de production de radio-isotopes contenant un alliage Ni/Ga sur un support en or jusqu'à la recherche d'éléments traces dans des pierres semi-précieuses (sodalite), en passant par l'analyse de la structure d'échantillons multicouches.

Enfin, dans la conclusion, nous synthétiserons les principales caractéristiques et résultats obtenus avec notre méthode, et présenterons également quelques perspectives pour la poursuite et l'amélioration de ces études.

Chapitre I :

Analyses par faisceaux d'ions et émission induite de rayon X

1. Interactions rayonnement-matière et analyses par faisceaux d'ions

Le terme « analyse par faisceau d'ion », ou Ion Beam Analysis (IBA) [1] [2], regroupe les méthodes d'analyse basées sur les interactions, aux niveaux nucléaire et atomique, d'un faisceau d'ions avec une cible. Ces méthodes d'analyse sont basées sur la détection de radiations ou des particules caractéristiques induites lors de l'interaction de particules chargées accélérées avec les atomes cibles. Les ions sondent alors la matière grâce aux interactions qu'ils engendrent avec les atomes rencontrés sur leurs parcours.

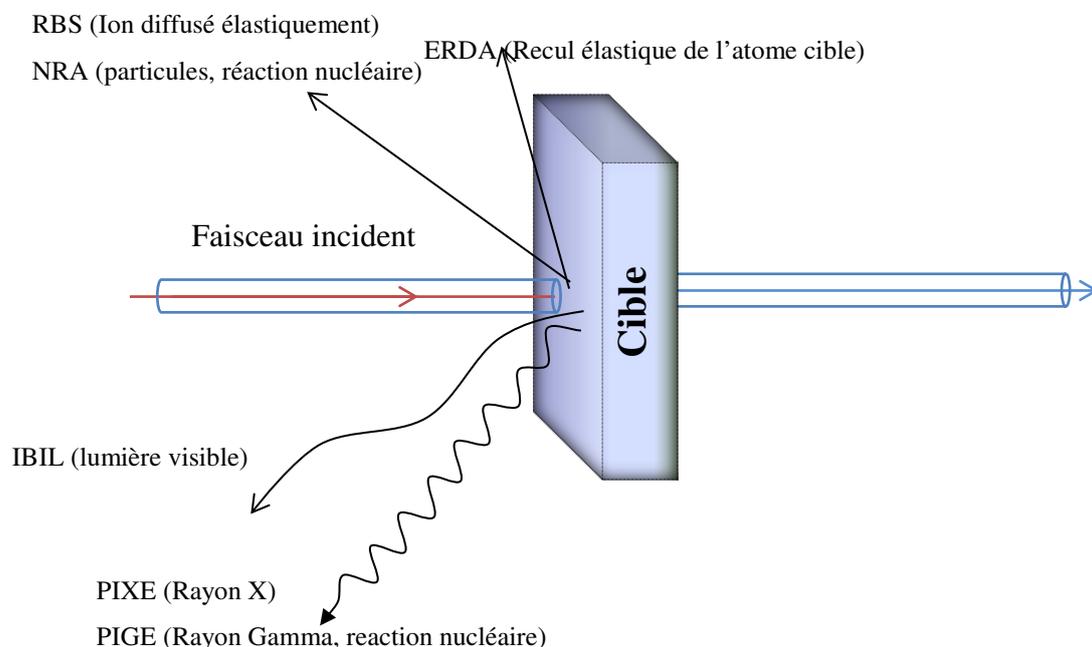


Figure 1 : schéma illustrant différentes méthodes d'analyse par faisceaux d'ions (IBA).

Sur la Figure 1, plusieurs méthodes IBA sont présentées ainsi que le moyen d'analyse pour chacune : les rayons X pour la méthode PIXE ou « Particle Induced X-ray Emission », les

rayons gamma pour la méthode PIGE ou « Particule Induced Gamma-ray Emission », la lumière visible pour la méthode IBIL ou « Induced Ion Beam Luminescence », les particules induites par réaction nucléaire pour la méthode NRA ou « Nuclear Reaction Analysis », les atomes de recul pour la méthode ERDA ou « Elastic Recoil Detection Analysis » et les ions rétrodiffusés pour la méthode RBS ou « Rutherford Back Scattering ». Le principe de ces différentes méthodes d'analyse ainsi que leurs utilisations vont être détaillés dans les paragraphes qui suivent, en considérant les différents modes d'interaction rayonnement-matière rencontrés.

1.1. Interaction des ions avec la matière

D'une façon schématique, l'interaction entre un ion incident et la matière peut se faire avec l'atome lui-même, avec les électrons de son cortège, et/ou avec son noyau. Comme généralement en physique, les probabilités d'interaction seront caractérisées par leur section efficace [3]. Pour chaque effet, la section efficace dépendra essentiellement de l'énergie des particules incidentes et du numéro atomique Z du milieu traversé [4].

Ces interactions sont la base des méthodes d'analyses IBA. Plus précisément, les méthodes d'analyse RBS et ERDA sont basées sur la collision élastique entre l'ion et l'atome, les méthodes NRA et PIGE sont basés sur l'interaction entre l'ion et le noyau, et la méthode PIXE est basée sur l'interaction des ions avec les couches électroniques internes de l'atome qui va émettre dans un deuxième temps des rayons X caractéristiques. Ces rayons X (K ou L) sont suffisamment énergétiques pour traverser la matière jusqu'à être captés par un détecteur et permettre la caractérisation d'objets ou de matériaux par cette méthode.

1.1.1. *Collision élastique ion-atome*

On peut traiter l'interaction électromagnétique d'un projectile chargé avec un noyau de la cible comme une collision élastique entre sphères dures lors de laquelle le transfert d'énergie s'effectue par échange de quantité de mouvement du projectile vers la cible. La particule incidente diffuse élastiquement avec l'atome constitutif du matériau. La détection des particules diffusées permet l'analyse par la méthode dite de Spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS) [5].

Avec cette méthode, en mesurant l'énergie diffusée à un angle donné, on peut remonter à la composition élémentaire de l'échantillon. Cependant, au fur et à mesure que l'ion pénètre dans la matière, il va également perdre de l'énergie par diffusion aux petits angles avec les électrons (voir plus loin) : la rétrodiffusion de Rutherford se fera alors avec une énergie incidente, et donc diffusée, plus faible, ce qui élargira les pics vers les faibles énergies. Cet effet peut être utilisé pour déterminer le profil de concentration en profondeur.

Si lors de la collision la particule incidente est plus lourde que les atomes de la cible, ce sont des atomes « de recul » de la cible qui sont émis aux angles avant : c'est la méthode (ERDA) [6]. La cinématique de cette méthode est la même que RBS, mais ici, l'échantillon est placé en incidence rasante par rapport au faisceau de telle façon que les atomes cibles puissent s'en

échapper. L'analyse par détection des atomes de recul est utilisée principalement pour doser les éléments légers comme l'hydrogène.

1.1.2. Interaction ion-électron

Lorsque qu'un ion incident interagit avec les électrons du cortège électronique des atomes, il transfère une partie de son énergie à ces électrons (diffusion inélastique), excitant l'atome ou l'ionisant (éjection d'un électron).

Du point de vue de l'ion incident, il aura perdu une (petite) fraction de son énergie et aura été diffusé à petit angle par rapport à sa trajectoire initiale (phénomène participant à la dispersion angulaire du faisceau).

Du point de vue de l'atome cible, il peut être excité (électron transféré sur une orbitale moins liée) ou ionisé (électron expulsé de l'atome). Dans ce dernier cas, l'électron devient alors libre et interagira lui-même avec la matière qu'il rencontrera (voir plus loin). Mais dans les deux cas, l'atome va chercher à revenir dans son état fondamental par réarrangement de son cortège électronique. Ce réarrangement va s'accompagner d'un dégagement d'énergie, soit sous forme d'émission de photons (typiquement du domaine des rayons X pour les couches les plus internes au visible et à l'infrarouge pour les électrons périphériques), soit sous forme d'énergie cinétique communiquée à un électron du cortège qui est lui-même éjecté (effet Auger). La compétition entre ces deux phénomènes est caractérisée par le rendement de fluorescence ω (ou le rendement Auger $1-\omega$), qui dépend des couches impliquées et du numéro atomique de l'atome. Nous reviendrons sur ces rendements plus loin dans le manuscrit.

En détectant les rayons X émis lors de transitions impliquant des couches internes (K, L, M) on peut identifier les éléments présents dans la cible ; en effet, le spectre de rayons X constitue une véritable signature des éléments présents, les énergies de liaison des électrons sur les couches électroniques étant différentes d'un atome à un autre. Les énergies des rayons X émis, qui sont égales à la différence d'énergie entre les couches, seront également différentes. C'est le principe de base de la méthode (PIXE) [7], pour laquelle les rayons X sont détectés pour quantifier les éléments (traces) dans la matière. Nous détaillerons cette méthode dans la suite de ce chapitre.

La luminescence induite par faisceau d'ion (IBIL) utilise les photons émis lors de transitions mettant en jeu les électrons les plus externes, impliqués dans les liaisons chimiques et/ou la structure des solides [8]. IBIL est donc une méthode d'analyse sensible à l'environnement chimique et à la micro structure cristalline. Au niveau du processus physique, ce ne sont pas directement les ions mais les électrons secondaires émis suite à l'interaction des ions incidents qui vont aller exciter les niveaux d'énergie mis en jeu.

1.1.3. Interaction ion-noyau

Lorsque l'énergie de l'ion incident est suffisante pour vaincre la barrière coulombienne des noyaux, des réactions nucléaires peuvent avoir lieu, depuis des excitations nucléaires (diffusion inélastique) jusqu'aux transmutations avec capture partielle ou totale du projectile. Suite à ces réactions, les noyaux excités se désexcitent en émettant généralement des photons gamma caractéristiques de leur structure nucléaire. La détection de ces rayonnements est à la base de la méthode (PIGE) [9]. Cette méthode est très utile pour identifier les éléments légers dans le cœur des matériaux en complément de la PIXE. En effet, les photons gamma émis par les noyaux étant plus énergétiques que les rayons X émis par les atomes, ils seront moins atténués et pourront ainsi traverser la matière et atteindre les détecteurs.

Il se peut aussi que le noyau projectile interagisse avec et transforme le noyau de l'atome cible. De cette interaction peut résulter l'émission de rayons gamma, mais aussi de protons, neutrons ou particules alphas. La détection de ces particules est à la base de la méthode (NRA). Cette méthode permet de sonder plus spécialement les isotopes des éléments légers [10] [1].

1.1.4. Pouvoir d'arrêt et parcours

Comme nous venons de le voir, en traversant la matière, il y a transfert d'énergie du faisceau incident d'ions accélérés au milieu traversé, depuis la surface et tout le long de leur trajet. Les ions sont alors ralentis et peuvent s'arrêter et s'implanter à l'intérieur du matériau si l'épaisseur de l'échantillon cible est suffisamment grande. La perte d'énergie du projectile par unité de longueur (dE/dx) [3] est décrite par le pouvoir d'arrêt électronique (S_e) si l'interaction se fait avec les électrons atomiques, et nucléaire (S_n) si elle est faite avec les atomes (noyaux écrantés par le nuage électronique). La prédominance de l'un ou l'autre de ces deux phénomènes dépend de l'énergie de l'ion incident.

Généralement, l'énergie des faisceaux utilisés dans les méthodes d'analyse IBA se situe dans la gamme du MeV (ou de la dizaine de MeV dans notre cas) pour laquelle le pouvoir d'arrêt électronique est très fortement dominant. Ceci est illustré sur la Figure 2 qui représente la variation de ces pouvoirs d'arrêt électronique (S_e) et nucléaire (S_n) pour des protons dont l'énergie varie de 0,1 à 10 MeV dans une cible de type verre borosilicaté (Pyrex, Corning 7740) de densité $2,23 \text{ g/cm}^3$. Ces données sont issues du NIST [11] et le matériau choisi pour cette illustration présente une matrice proche de celle d'échantillons que nous allons analyser par la suite. Sur cette figure, nous constatons bien que le pouvoir d'arrêt électronique est environ 1000 fois plus important que le pouvoir d'arrêt nucléaire dans ce domaine d'énergie. Mais aussi, nous pouvons constater qu'un ion dépose plus d'énergie dans la matière à basse énergie (autour du MeV) qu'à plus haute énergie (dizaines de MeV). Il en résultera donc un endommagement de la matière traversée moins important à haute énergie qu'à plus basse énergie.

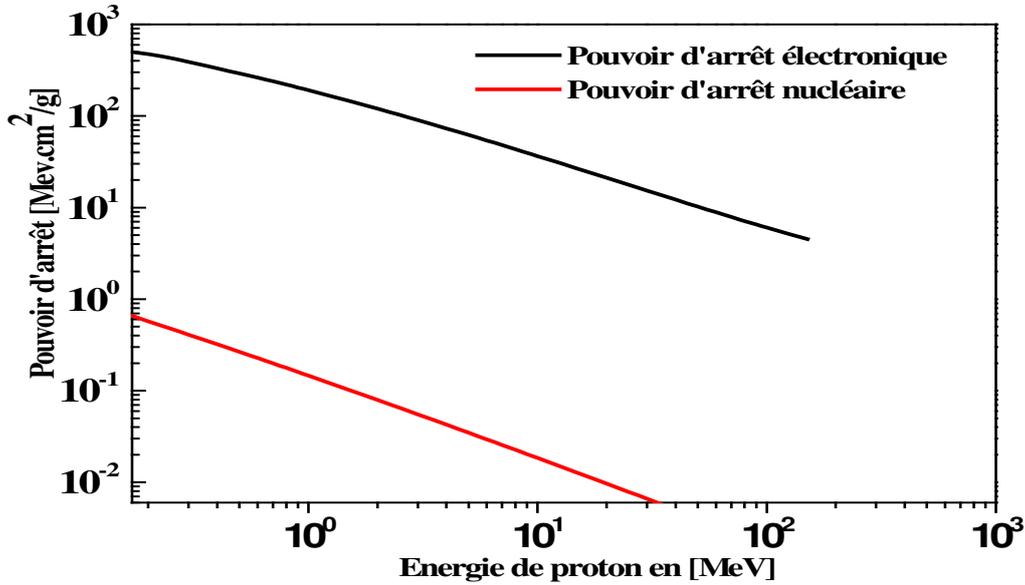


Figure 2 : pouvoirs d'arrêt électronique et nucléaire pour un proton en fonction de son énergie incidente dans une matrice de verre (cf. NIST [11]).

Dans ce domaine d'énergie (MeV), le régime applicable pour calculer le pouvoir d'arrêt électronique est celui de Bethe. D'après ce dernier, le pouvoir d'arrêt d'un ion de vitesse v de charge Z_p pénétrant dans un milieu de densité atomique N et de numéro atomique Z_c est donné par la formule de Bethe suivante :

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)_e = \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \cdot \frac{4\pi Z_c^2 e^4}{m_e v^2} \cdot NZ_p B \quad (1)$$

$$B = \left[\ln\left(\frac{2m_e v^2}{I}\right) - \ln\left(1 - \frac{v^2}{c^2}\right) - \frac{v^2}{c^2} \right] \quad (2)$$

où m_e est la masse de l'électron, c est la vitesse de la lumière, et I est le potentiel moyen d'excitation et d'ionisation qui dépend de la nature de la cible. D'après l'équation, le pouvoir d'arrêt dépend du carré de la charge de l'ion incident et de l'inverse du carré de sa vitesse.

Le parcours d'une particule dans la matière correspond à la distance parcourue jusqu'à ce qu'elle perde toute son énergie et s'arrête. Il dépend du pouvoir d'arrêt [14], et par suite de sa vitesse et de sa charge :

$$R = \int_{E_0}^0 \left(-\frac{dE}{dx}\right)^{-1} dE \quad (3)$$

Pour une même énergie, plus la masse de la particule augmente plus l'énergie perdue par unité de distance augmente et plus son parcours diminue. De même, pour une particule donnée, la perte d'énergie diminue avec l'augmentation de son énergie incidente. Dans le cas de particules alpha, qui ont une masse quatre fois plus grande et une charge double de celle des protons, il y en a une augmentation une augmentation du dépôt d'énergie dans la matière et donc une diminution du parcours.

Nous venons dans ce paragraphe d'aborder les interactions des ions incidents avec la matière et leur utilisation lors différentes méthodes IBA. Nous avons notamment vu que les méthodes PIXE et PIGE sont basées sur la détection des rayonnements X et gamma respectivement. Ces derniers, pour être détectés, vont devoir interagir avec la partie sensible d'un détecteur ; de même, ils vont également interagir avec la matière située entre leurs points d'émission et de détection. Nous allons donc dans le prochain paragraphe présenter l'interaction des photons avec la matière.

1.2. Interaction des photons avec la matière

Les modes d'interaction d'un photon avec la matière dépendent de son domaine d'énergie. L'interaction peut se dérouler avec les atomes, les électrons ou le champ électromagnétique du noyau. Les photons peuvent alors être absorbés, diffusés ou produire une paire (électron - positron) s'ils ont suffisamment d'énergie.

Plusieurs phénomènes peuvent donc avoir lieu : diffusion Rayleigh, diffusion Thomson, effet Raman, etc., mais dans le domaine d'énergie des photons émis lors des analyses PIXE et PIGE, allant du keV au MeV, seuls deux mécanismes sont réellement en compétition : l'effet photoélectrique et l'effet Compton [12] ; la production de paires (seuil à 1,022 MeV) pourrait ne plus être négligeable pour les photons de désexcitations nucléaires les plus énergétiques.

1.2.1. L'effet photoélectrique

L'effet photoélectrique correspond à l'absorption totale d'un photon par un atome : le photon entre interagit avec le dipôle coulombien formé par le noyau et un électron du cortège électronique en cédant toute son énergie à ce dernier. L'électron quitte alors l'atome et est éjecté avec une énergie cinétique égale à la différence entre l'énergie absorbée et l'énergie de liaison de la couche où il se trouvait. Au niveau de l'atome, un réarrangement va s'opérer, au cours duquel soit un photon de fluorescence est émis, soit un électron est éjecté (Effet Auger).

1.2.2. La diffusion Compton

La diffusion Compton est une diffusion inélastique du photon incident sur un électron de l'atome (ou un électron libre). Il y a alors transfert d'impulsion et d'énergie à l'électron et changement de longueur d'onde du photon : en frappant la matière le photon incident, qui possède une énergie grande par rapport à l'énergie de liaison des électrons, est diffusé avec un angle θ_v et cède une partie de son énergie à l'électron qui part dans la direction θ_e avec une énergie K_e (voir Figure 3). L'énergie transférée à l'électron dépend de l'angle de diffusion du photon.

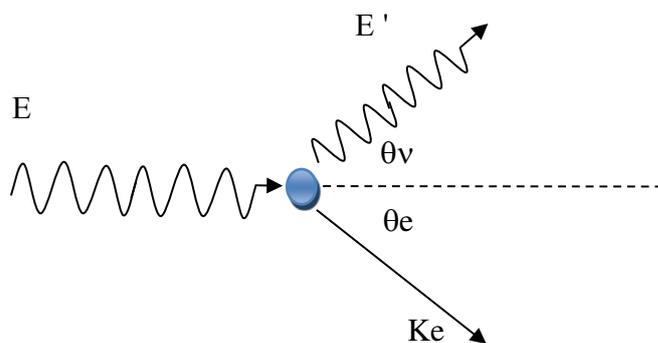


Figure 3 : schéma représentatif de l'effet Compton

Là encore, un réarrangement électronique va ensuite avoir lieu au niveau de l'atome.

1.2.3. La création de paires

Cet effet a lieu lorsqu'un photon d'énergie suffisamment élevée passe au voisinage du champ électromagnétique d'un noyau ou d'un électron. Le photon « disparaît » en donnant naissance à une paire électron - positon ; il faut donc au minimum 2 fois $m_e c^2$, soit 1,022 MeV pour créer cette paire. Ensuite l'électron et le positon vont interagir et être ralentis dans la matière environnante. À la fin de son parcours, le positon interagit avec un électron et s'annihile en émettant deux photons de 511 keV dans des directions opposées.

1.2.4. Compétition entre les trois effets

La probabilité d'avoir un effet photoélectrique, un effet Compton ou une création de paires dépend de l'énergie du photon et du milieu rencontré.

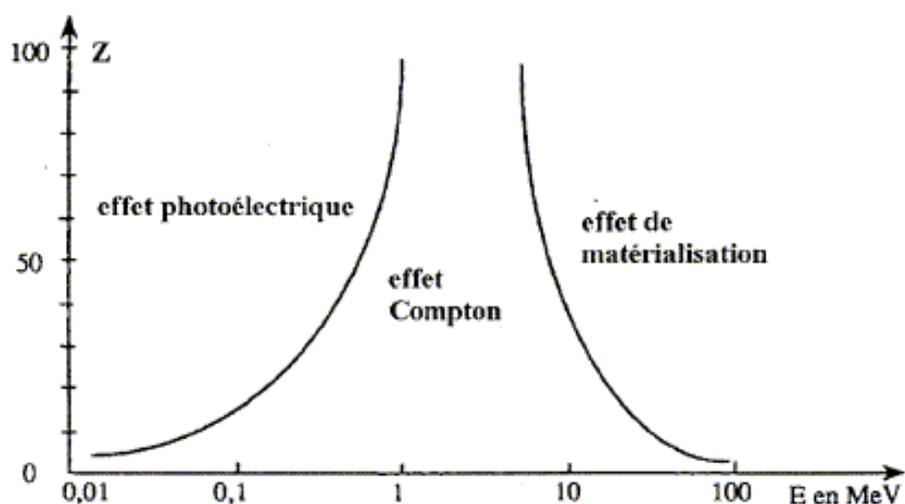


Figure 4 : domaines de prédominance de l'effet photoélectrique, effet Compton et production de paires (matérialisation) en fonction du Z du milieu et de l'énergie du photon

Une comparaison entre ces trois effets est présentée sur la Figure 4 pour un domaine d'énergie allant de la dizaine de keV à la centaine de MeV. L'effet photoélectrique est prédominant pour les basses énergies jusqu'à quelques centaines de keV, d'autant plus si le milieu présente un numéro atomique Z élevé. Ensuite l'effet Compton devient prédominant jusqu'à quelques MeV. Enfin, la création de paires a lieu quand l'énergie du photon est élevée (et bien sûr supérieure au seuil de 1022 keV).

Lors de ces trois processus il y a toujours émission d'au moins un électron, accompagné d'un photon ou d'un positon. C'est la détection de ces produits, directe ou non, qui peut permettre de remonter à l'énergie du photon impliqué dans l'interaction.

1.2.5. La loi d'atténuation du rayonnement dans la matière

L'interaction du rayonnement (de photons) dans la matière se fait selon la loi d'atténuation de l'équation (4), où le coefficient d'atténuation massique (μ/ρ , exprimé en cm^2/g) dépend de la composition et de la densité de la matière traversée. Ce coefficient total est la somme des coefficients correspondant aux différents effets décrits précédemment.

Le flux d'un faisceau de photons diminue exponentiellement lorsqu'il pénètre dans un milieu et interagit avec la matière selon la loi suivante :

$$I = I_0 \cdot e^{-\frac{\mu}{\rho} \cdot \rho \cdot x} \quad (4)$$

Où I est le nombre de photons résultant, I_0 l'intensité du rayonnement incident, (μ/ρ) [cm^2/g] le coefficient d'atténuation massique caractéristique du milieu traversé, ρ [g/cm^3] la masse volumique du milieu et x [cm] l'épaisseur de milieu traversé.

Dans le cas d'un milieu hétérogène constitué de plusieurs éléments, le coefficient d'atténuation totale est égal à la somme des produits de la fraction massique de l'élément par son coefficient d'atténuation.

Les tables contenant les coefficients d'atténuation des rayons X publiés par Hubble en 1984 [13], montrent que d'une façon générale le coefficient μ diminue quand l'énergie des photons augmente, et qu'ainsi un flux de rayons X de faible énergie est beaucoup plus atténué en traversant la matière qu'un flux de rayons X de haute énergie.

1.2.6. De la détection des photons

Dans les méthodes d'analyse PIXE et PIGE, la détection des rayons X et gamma est faite généralement par interaction de ces photons avec un détecteur semi-conducteur (Si ou Ge). Dans les spectres obtenus en PIXE et PIGE, les pics caractéristiques des éléments (pour PIXE) ou des isotopes (pour PIGE) vont correspondre à l'absorption totale de l'énergie des photons X et gamma respectivement, soit directement par effet photoélectrique, soit suite à un

effet Compton (voire de matérialisation pour les gammas) pour lequel tous les produits de l'interaction déposent leur énergie dans le détecteur.

Les photons gamma, diffusés dans des matériaux en dehors du détecteur et détectés par celui-ci, vont constituer une partie du bruit de fond continu dans les spectres, tout comme les effets Compton qui ont lieu dans le détecteur et pour lesquels le photon diffusé s'échappe. Dans un spectre PIGE, des pics provenant de la production de paires peuvent également apparaître.

1.3. Interaction des électrons avec la matière

Les électrons, notamment ceux émis par les atomes lors des processus décrits précédemment, vont à leur tour interagir avec la matière. Les électrons cèdent progressivement leur énergie à la matière. À très haute énergie (>10 MeV), le processus dominant est le bremsstrahlung ou rayonnement de freinage. À plus faible énergie, la perte d'énergie est due principalement aux ionisations et excitations. Le processus d'ionisation consiste en une collision inélastique d'un électron en mouvement avec un électron du cortège atomique.

Le parcours des électrons dans la matière est relié à leur perte d'énergie, comme pour les ions (revoir équation 3). Cependant, si les ions vont quasiment en ligne droite du fait de leur grande masse (devant celle des électrons de la matière), la trajectoire des électrons est erratique du fait des interactions multiples aléatoires qu'ils subissent au fur et à mesure qu'ils traversent la matière. De fait, pour les électrons, il est courant que soit confondus dans la littérature parcours et portée pour les électrons.

À chaque fois qu'un électron fait une collision avec un électron du cortège atomique en traversant une épaisseur de matière, il subit une diffusion coulombienne. Ceci se traduit par une déviation de la trajectoire de l'électron par rapport à sa direction initiale. Si le nombre de collisions pour chaque électron est suffisamment important (supérieur à 20), la distribution angulaire de la diffusion coulombienne multiple suit une loi gaussienne aux petits angles et se comporte comme une diffusion de Rutherford aux grands angles ; aux petits angles (inférieurs à 20 °), la distribution angulaire est donnée par [15] [16] :

$$P(\theta)d\Omega = \frac{1}{2\pi\theta_0^2} \exp\left(-\frac{\theta^2}{2\theta_0^2}\right) d\Omega \quad (5)$$

$$\theta_0 = \frac{13,6Z}{\beta \cdot p \cdot c} \sqrt{\frac{x}{X_0} \left(1 + 0,038 \ln\left(\frac{x}{X_0}\right)\right)} \quad (6)$$

Où θ_0 est la déviation quadratique moyenne, p est l'impulsion de l'électron, x est l'épaisseur de matériau traversé et X_0 la longueur de radiation du matériau. Ainsi, on s'aperçoit que la diffusion multiple est d'autant plus importante que le numéro atomique du milieu est élevé.

De plus, en passant dans l'atome les électrons subissent le champ coulombienne du noyau, et sont alors déviés et perdent une partie de leur énergie (ils sont donc ralentis ou « freinés ») ;

cette énergie se retrouve sous la forme d'un rayonnement X, continu, dit rayonnement de freinage ou Bremsstrahlung. Le bremsstrahlung induit alors un bruit de fond continu dans les spectres de rayons X enregistrés en PIXE. Ce rayonnement de freinage va être détaillé plus tard lorsque nous présenterons le bruit de fond dans la méthode PIXE.

Après cette brève présentation des méthodes d'analyse par faisceaux d'ions et des interactions rayonnement-matière mises en jeu, nous allons dans le paragraphe suivant porter une attention plus particulière à la méthode PIXE, avant de présenter le développement de cette technique à plus haute énergie dans la section suivante.

2. La technique d'analyse PIXE

2.1. Historique

Un historique de PIXE, avec les différentes étapes de son développement, est présenté dans l'ouvrage « Particle Induced X-ray Emission Spectrometry : PIXE » de E. Johansson et al. [7].

PIXE est une méthode d'analyse multi élémentaire d'échantillons basée sur l'analyse des rayons X caractéristiques émis lors de l'interaction des particules chargées avec les électrons des atomes cibles. L'histoire de la PIXE est donc tout d'abord reliée à celle des rayons X et du développement des détecteurs et des accélérateurs.

Au début de 1912, Chadwick a réussi à montrer que les particules plus lourdes que l'électron provoquent une émission de rayons X. Dans son expérience, il a utilisé des particules alpha émises par des sources radioactives pour induire une émission de rayons X ; cependant, la faible intensité de ce rayonnement ne lui a pas permis d'étudier le détail des processus d'émission. Il faudra attendre l'apparition des accélérateurs et les rapides progrès de la recherche en physique nucléaire durant les années 1950 pour aller plus loin.

En 1914 Moseley, avec ses études sur les énergies des rayons X caractéristiques des différents éléments du tableau périodique, a constaté que l'analyse multi élémentaire est possible par les rayons X.

En 1922, le suédois Hadding de l'université de Lund, a analysé différents minéraux dans lesquels il a détecté 10 à 12 éléments. Les résultats obtenus ont été comparés à ceux obtenus par des méthodes chimiques conventionnelles, et un accord qualitatif a été trouvé. Au niveau quantitatif, les paramètres pour effectuer ce genre d'analyse n'étaient pas suffisamment connus à l'époque. Il a, de plus, indiqué des problèmes d'échauffement des échantillons durant ces analyses.

Au cours des années 1950 les accélérateurs se sont développés et sont devenus disponibles. De nombreuses recherches sur l'émission des rayons X, à la fois expérimentales et théoriques,

ont été réalisées. Ces recherches ont conduit les chercheurs à envisager la possibilité d'utiliser des particules chargées lourdes pour les analyses. Des études et mesures sur la section efficace de production de rayon X en fonction des énergies des particules induites et du numéro atomique des éléments cibles ont été initiées.

Durant les années 1960, quelques tentatives ont été faites pour appliquer l'analyse élémentaire par émission de rayons X induite par particules. Khan et al. à Livermore [7] ont utilisé un faisceau de protons de 100 keV pour mesurer les épaisseurs de films minces ; lors de ces mesures, des rayons X émis par les films ont été détectés par un compteur proportionnel, mais la résolution en énergie était insuffisante pour identifier deux éléments adjacents. À Harwell, Poole et Shaw ont essayé de développer un faisceau de proton analogue à un microfaisceau d'électron ayant un diamètre de 100 μm . Aucun spectre de ces expériences n'a été publié, mais le rapport signal sur bruit de fond est signalé plus grand pour les protons que pour les électrons. Parallèlement, d'importants progrès durant ces années ont été accomplis dans la fabrication des détecteurs de rayonnements. Pour la spectrométrie de rayons X, les détecteurs à semi-conducteur Si(Li) sont devenus disponibles. Leur résolution en énergie, de l'ordre de 150 eV, a permis de résoudre le problème de la séparation d'éléments adjacents. Ce détecteur peut être placé proche de la cible durant l'analyse, donnant ainsi un grand angle solide et par suite une efficacité de détection.

En 1970, Johansson et al., [7] à l'institut technologique de Lund, ont montré que la combinaison entre l'excitation par un faisceau de protons de 2 MeV et la détection de rayon X par un détecteur Si(Li) conduit à une puissante méthode d'analyse élémentaire d'éléments traces. Les premiers résultats ont indiqué plusieurs avantages pour cette méthode d'analyse qui va dorénavant être connue sous le nom PIXE, et qui va être testée et appliquée dans plusieurs laboratoires pendant les années 1970.

En 1972, Cooksan et al. à Harwell [7] ont développé un faisceau focalisé en utilisant un système de quadripôle magnétique comme élément de focalisation. Ils ont obtenu une résolution meilleure que 4 μm . De nos jours, cette méthode est utilisée dans de nombreux laboratoires et a été améliorée. Des faisceaux avec une résolution de 1 μm et un courant de 100 pA peuvent être régulièrement fournis permettant de réaliser des analyses micro-PIXE.

La méthode PIXE va être perfectionnée au cours du temps, selon les besoins, et va être connue sous diverses dénominations selon la nature de l'échantillon ou du faisceau utilisé. Les méthodes PIXE adaptées à la mesure en épaisseur sont connues sous les noms TTPIXE, pour « Thick Target PIXE » [17] et TLPIXE, pour « Thick Layer PIXE » [18].

Selon la nature du faisceau utilisé, on identifie : PIXE que nous qualifierons d' « usuelle » [7], macro-PIXE [19], PIXE par microsonde [20] et PIXE à haute énergie ou HE PIXE [21]. Comme leurs noms l'indiquent, la première se fait avec un faisceau de basse énergie (entre 1 et 5 MeV), la deuxième avec un faisceau de taille millimétrique allant de 0,5 à 5 mm, la troisième avec un microfaisceau focalisé qui peut atteindre la taille de quelques micromètres et qui balaye l'échantillon à analyser et la dernière avec un faisceau de haute énergie, de l'ordre de quelques dizaines de MeV.

2.2. Principe de la méthode PIXE

Stimulés par les particules du faisceau, les atomes de la matière émettent des rayonnements X caractéristiques de chaque élément. L'échantillon est bombardé par un faisceau de particules chargées, généralement des protons. En pénétrant dans l'objet à analyser, un proton passe à proximité d'un atome et par interaction coulombienne communique une partie de son énergie à un électron d'une couche interne (niveau K ou L). S'ensuit un réarrangement qui va consister à remplacer l'électron éjecté par un autre venant d'une couche supérieure (niveau L ou M). Ce réarrangement va s'accompagner d'un dégagement d'énergie : l'atome émet alors un photon de type "rayon X" (voir illustration Figure 5) ou un électron Auger.

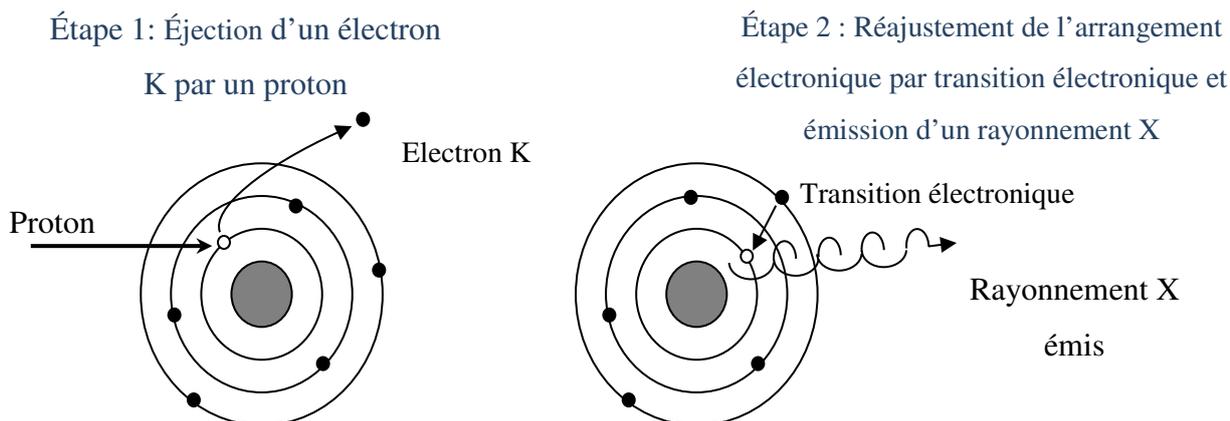


Figure 5 : principe de l'émission de rayonnement X induite par un faisceau de protons

L'électron venant d'une couche supérieure (L ou M) peut être remplacé à son tour par un autre venant d'une couche plus externe (L ou M), avec émission d'un second photon. Le cortège est ainsi réarrangé et le spectre obtenu est caractéristique de chaque élément.

La nomenclature des noms des raies X est reliée à la couche sur laquelle l'électron vient combler une lacune. L'indice et le sous-indice de raie correspond à la couche et à la sous couche d'origine. La Figure 6 présente la nomenclature de différentes transitions électroniques. La Figure 7 présente les énergies des raies K_{α_1} et K_{β_1} en fonction de numéro atomique Z.

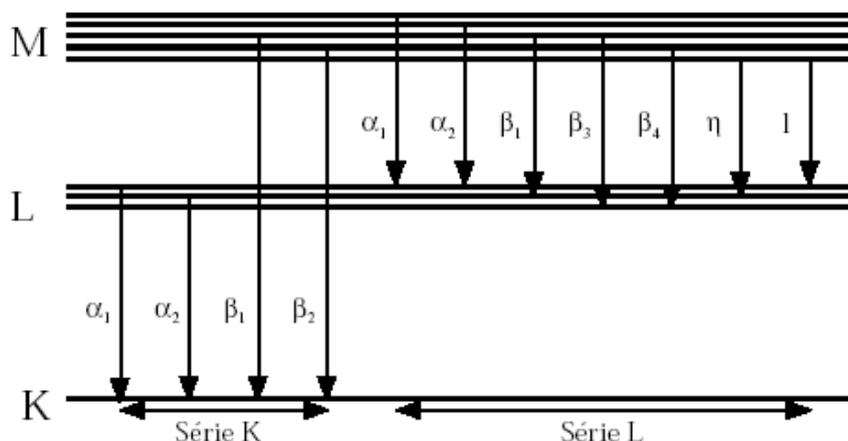


Figure 6 : diagramme d'énergie des transitions X [7]

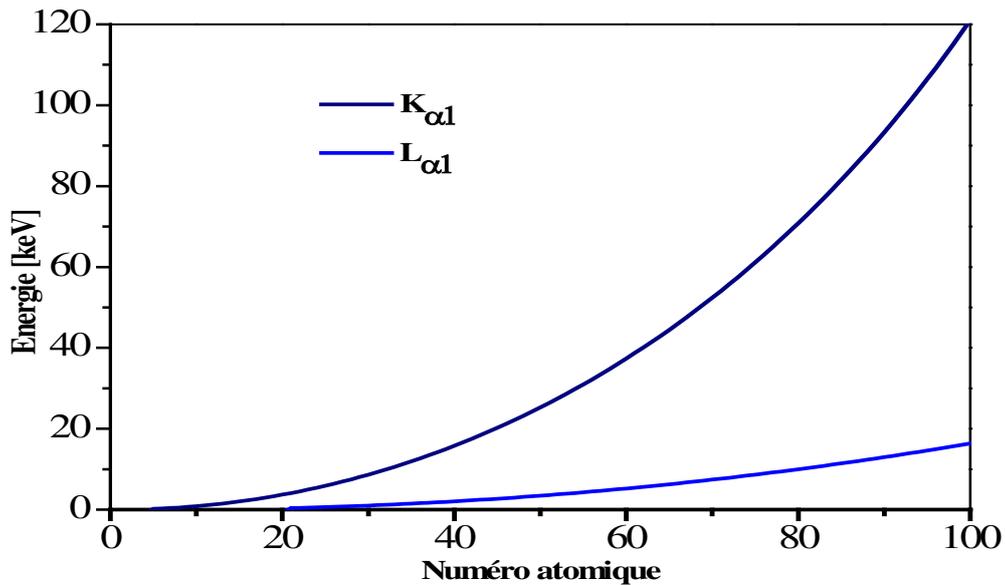


Figure 7 : énergies des raies $K_{\alpha 1}$ et $L_{\alpha 1}$ en fonction du numéro atomique des éléments

Les rayons X émis seront généralement détectés par un détecteur de type semi-conducteur. Le spectre de ces rayons X va ainsi être enregistré, ce qui va permettre de déterminer la nature des éléments et leur concentration dans la matière. Cette concentration va être reliée dans le spectre au nombre de coups de rayon X pour une certaine énergie. L'analyse quantitative va être faite en se basant sur le nombre de coups dans chaque pic et en prenant en compte le nombre de particules incidentes, la section efficace de production des rayons X ainsi que les caractéristiques de la cible et les conditions expérimentales de l'expérience. Les caractéristiques de la méthode PIXE vont être détaillées dans les paragraphes suivants.

2.3. Instrumentation de PIXE

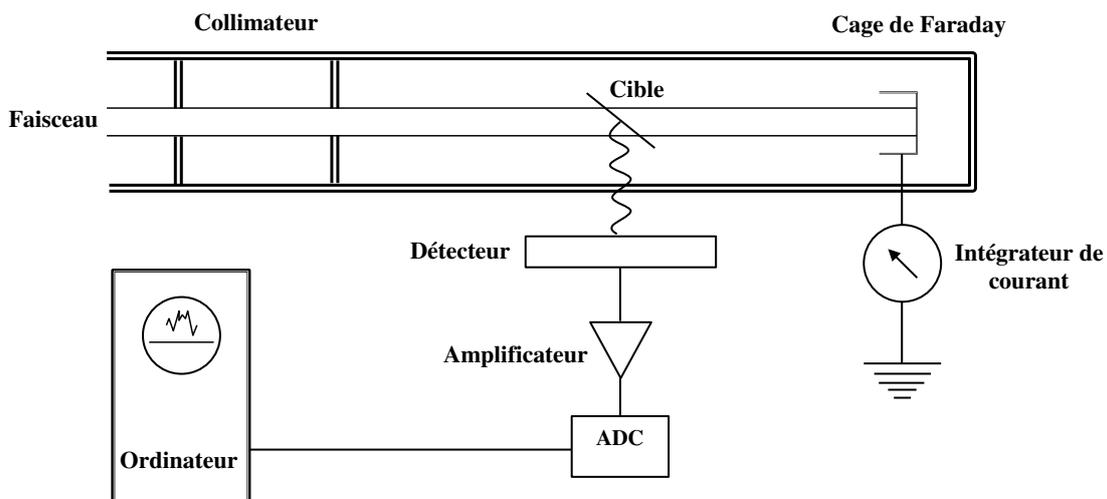


Figure 8 : principe d'une installation d'analyse par faisceau d'ions (d'après [7])

Lors d'une expérience PIXE, l'analyse peut être faite sous vide ou dans l'air. Le dispositif typique [20] est constitué d'une source d'ions, d'un accélérateur de particules chargées, d'une ligne de faisceau, d'un collimateur définissant la taille du faisceau, d'un porte échantillon, d'un dispositif pour mesurer le nombre de particules incidentes, d'un dispositif de détection des rayonnements émis par l'échantillon et d'un logiciel pour analyser les spectres enregistrés (voir Figure 8).

La création des ions dans la source se fait à partir d'un gaz (hydrogène pour protons ou hélium pour particules alpha), puis ces particules sont accélérées par un accélérateur, de type Van de Graff simple étage ou tandem, ou par un cyclotron. À la sortie de l'accélérateur les particules chargées sont sélectionnées suivant leur charge et leur impulsion à l'aide d'un dipôle magnétique (aimant d'analyse). Outre ce rôle, cet aimant permet de diriger le faisceau dans la ligne du faisceau vers l'échantillon. Les rayons X émis par ce dernier sont détectés et enregistrés par un ensemble de détection comprenant un ou plusieurs détecteurs X associés à une chaîne d'acquisition. Le nombre de particules incidentes est mesuré par la collection de la charge directement sur l'échantillon si le faisceau s'arrête dans celui-ci, par une feuille moniteur placée généralement en amont ou par une cage de Faraday si le faisceau traverse l'échantillon.

Pour PIXE « à basse énergie », il est peut être judicieux de faire l'analyse sous vide afin d'éviter toute collision entre les ions et les molécules de l'air pour éliminer le ralentissement et la dispersion angulaire de particules incidentes et empêcher les rayons X des éléments légers (faibles numéro atomiques) d'être absorbés dans l'air entre la cible et le détecteur. Mais les dimensions de la chambre à vide imposent des conditions sur les dimensions de l'échantillon à analyser. De plus, en plaçant l'échantillon sous vide, on peut le détériorer, ce qui peut être une problématique pour les échantillons précieux et importants.

Certains laboratoires font donc les analyses en plaçant les objets dans l'air, en réduisant les distances au minimum. L'utilisation d'un flux ou d'une atmosphère de gaz léger (tel l'hélium) présente l'avantage de moins absorber les rayonnements émis et de ne pas produire des rayons X s'ajoutant au spectre de l'échantillon analysé [22].

2.4. Spectre obtenu lors d'une analyse PIXE

2.4.1. *Spectre de raies*

Nous pouvons voir sur la Figure 9, un spectre typique de PIXE à basse énergie est formé de la superposition de raies X caractéristiques des atomes présents dans l'échantillon et d'un bruit de fond continu. Le spectre est obtenu par l'interaction des photons dans la partie active du détecteur Si(Li), par effets photoélectrique et Compton. L'axe des abscisses présente l'énergie des rayons X et l'axe des ordonnées présente le nombre de rayons X détectés (par intervalle d'énergie). Les nombres d'événements dans les pics, combinés avec d'autres paramètres de l'expérience et de la cible, vont nous permettre de déterminer les

concentrations des éléments dans l'échantillon, ce que nous allons détailler dans la partie « méthode » du chapitre II.

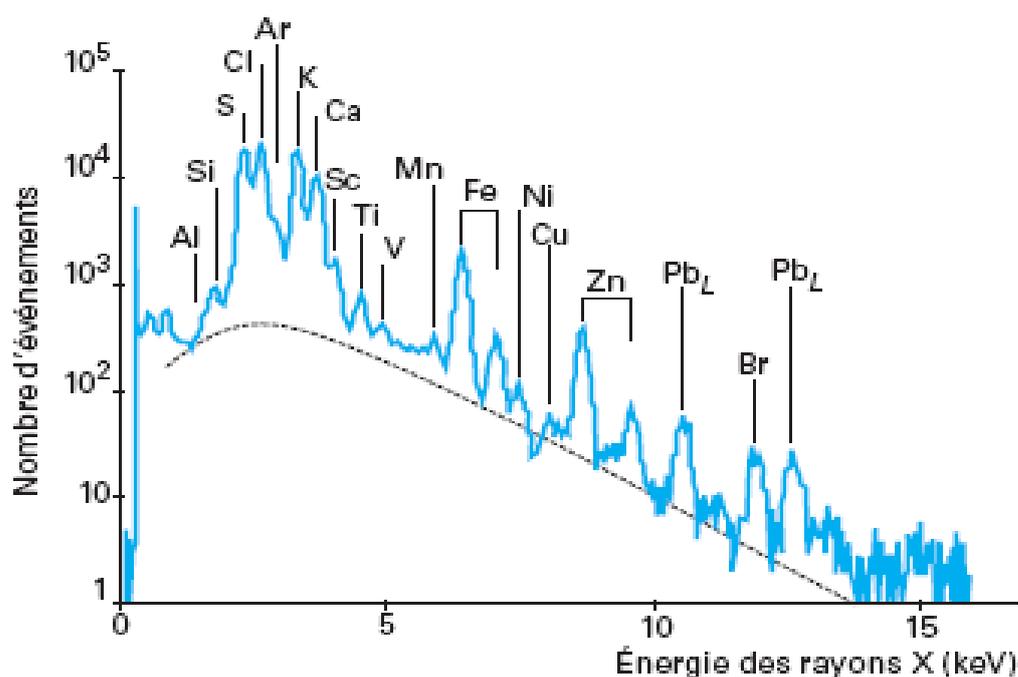


Figure 9 : spectre PIXE caractéristique enregistré à l'aide d'un détecteur Si(Li) [4]

2.4.2. Le bruit de fond continu

Le bruit de fond continu dans PIXE est la principale cause de la limitation de la détection d'un élément. Ce bruit de fond provient essentiellement du rayonnement de freinage des particules incidentes et des électrons éjectés dans la matière suite à l'interaction des particules dans la matière, ainsi que des rayons gamma provenant de réactions nucléaires, dans la cible ou dans l'environnement de l'expérience, qui peuvent interagir par effet Compton [4]. Ces deux phénomènes, bremsstrahlung et effet Compton, provoquent un bruit de fond qui peut perturber la détection des éléments traces.

Dans le bruit de fond dû au bremsstrahlung, les forces d'interaction qui rentrent en compte sont les forces coulombiennes. Dans l'équation décrivant la section efficace théorique du bremsstrahlung [7] apparait le terme $[(Z/A)_{\text{projectile}} - (Z/A)_{\text{cible}}]^2$, signifiant que l'intensité de bruit de fond bremsstrahlung émis par une particule chargée est proportionnelle au carré de sa décélération. La contribution du rayonnement de freinage des particules incidentes sur les noyaux, qui sont la plupart du temps des protons et des particules alpha, est donc très petite devant celle des électrons. La principale contribution au bruit de fond de bremsstrahlung en PIXE est donc celui associé aux électrons secondaires.

2.4.2.1 Le rayonnement de freinage ou « bremsstrahlung »

Lors du passage du faisceau dans la matière, des électrons secondaires seront produits (suite à l'ionisation). Ces électrons vont émettre un rayonnement de freinage : le bremsstrahlung d'électron secondaire SEB (Secondary Electron Bremsstrahlung).

Les photons de bremsstrahlung sont émis vers l'avant suivant la direction du faisceau. Cette anisotropie angulaire augmente avec l'énergie des photons émis [23] [24]. Il est donc préférable de positionner le détecteur de rayons X aux angles arrières par rapport à la cible, généralement à 135° par rapport à l'axe du faisceau pour ne pas s'approcher trop de la ligne faisceau.

L'énergie maximale des photons émis correspond à l'énergie cinétique maximale T_m qui peut être transmise à l'électron (de masse m_e) par le projectile de masse M_p et d'énergie E_p :

$$T_m = 4 \cdot \left(\frac{m_e}{M_p} \right) \times E_p \quad (7)$$

Il existe d'autres types de rayonnement de freinage : le bremsstrahlung d'électron quasi libre QFEB (Quasi Free Electron Bremsstrahlung) et le bremsstrahlung atomique AB (Atomic Bremsstrahlung) [7].

Le QFEB correspond à la diffusion des électrons du milieu, considérés quasi-libre, par le champ Coulombien du projectile. L'énergie maximale de ce rayonnement QFEB correspond à l'énergie maximale des électrons diffusés dans le repère du projectile, égale à $(m_e/M_p) E_p$.

Enfin, quand dans l'atome ionisé l'électron qui est passé à un niveau moins lié (niveau d'énergie de continuum) retombe sur sa couche initiale, un rayonnement de type AB est émis. Ce dernier est la principale composante du spectre bremsstrahlung pour des énergies supérieures à T_m .

Ces rayonnements de freinage (SEB, QFEB et AB) contribuent au bruit de fond continu dans le spectre des rayons X de la méthode PIXE.

2.4.2.2 Les interactions Compton des rayons gamma dans le détecteur

La seconde source principale de bruit de fond dans les spectres PIXE provient des rayons gamma issus des réactions nucléaires. On a deux types de réactions, celles qui se déroulent lors du transport de faisceau de l'accélérateur vers l'échantillon et dans l'arrêt du faisceau, et celles qui se produisent dans l'échantillon lui-même. La première source de gamma, qui contribue au bruit ambiant, peut être atténuée en utilisant un blindage latéral pour le détecteur. Plus l'énergie des particules incidentes est importante, plus la probabilité qu'il y ait production de rayons gamma parasites augmente.

Les rayons gamma émis par la cible pourront interagir dans le détecteur où, par effet Compton, une partie de leur énergie sera communiquée à un électron qui déposera son énergie dans le détecteur et créera le signal correspondant. L'énergie de l'électron de recul est reliée à

l'angle de diffusion du gamma qui prend des valeurs continues entre 0° et 180°, ce qui contribue à un spectre de bruit de fond Compton continu.

2.5. Le rendement de fluorescence

Après une interaction par effet photoélectrique, il apparait un trou dans une couche électronique interne (notamment la couche K). Il se produit alors un réarrangement électronique générant un photon X de fluorescence ou électron Auger. La probabilité d'émission de photons de fluorescence est donnée par le rendement de fluorescence ω_K (pour la couche K) ; c'est la probabilité qu'une vacance soit remplie via une transition radiative, qui est égale à [25] :

$$\omega_K = \frac{\sigma_K^X}{\sigma_K^I} \quad (8)$$

Où σ_K^X est la section efficace de production de photons émis et σ_K^I est la section efficace d'ionisation.

En 1955, Burhop [25] propose une expression théorique de ce rendement tenant compte des effets relativistes [25] :

$$\left(\frac{\omega_K}{1 - \omega_K} \right)^{1/4} = A + BZ + CZ^3 = p(Z) \quad (9)$$

Où Z est le numéro atomique et A, B, C des coefficients constants.

En 1972, Bambynek [25] précise les valeurs des coefficients du modèle de Burhop à partir de mesures expérimentales. Le rendement de fluorescence ω_K est donc fourni de manière semi-empirique par :

$$\boxed{\omega_K = \frac{p^4(Z)}{1 + p^4(Z)}} \text{ avec } p(Z) = A + BZ + CZ^3 \text{ et } \begin{cases} A = 0,015 \pm 0,01 \\ B = 0,0332 \pm 0,0005 \\ C = -(0,64 \pm 0,07) \cdot 10^{-6} \end{cases} \quad (10)$$

Sur la Figure 10 nous avons tracé le rendement de fluorescence pour la couche K en fonction du numéro atomique Z en utilisant l'équation (10). Le tracé de ce rendement en fonction du numéro atomique montre qu'il reste inférieur à 0,5 pour $Z < 30$ et même inférieur à 0,15 pour $Z < 20$. Pour les Z plus élevés, il tend vers la valeur maximale de 1, pour laquelle l'émission de photons est très favorisée (par rapport à l'émission d'électrons Auger). À noter que le rendement de fluorescence des couches K est beaucoup plus important que celui de la couche L pour les éléments légers et moyens.

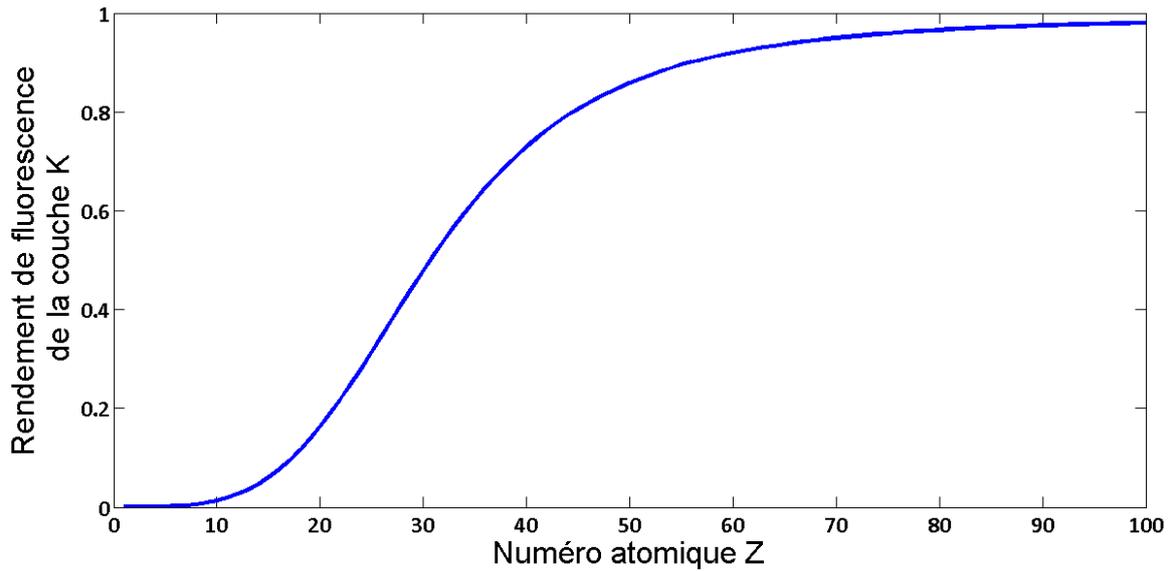


Figure 10 : rendement de fluorescence des couches K en fonction du numéro atomique

L'expression du rendement de fluorescence pour les orbites supérieures est plus compliquée car celles-ci sont composées de plusieurs sous orbites. De plus, des transitions de Coster-kronig [25] peuvent se produire. Ces transitions sont de type non radiatif et se déroulent entre les sous couches d'une couche ayant le même nombre quantique principal. En effet, les transitions de Coster- Kronig modifient la distribution des sous couches ionisées en transférant l'ionisation d'une sous couche à une autre moins énergétique [26] [25].

Le rendement de fluorescence de la sous couche i de la couche j ($j = K, L, M, \dots$) est égale à :

$$\omega_{j_i} = \frac{\sigma_{j_i}^X}{\sigma_{j_i}^I} \quad (11)$$

et le rendement totale de la couche j est égale à

$$\omega_j = \sum_{i=1}^k N_{j_i} \omega_{j_i} \quad (12)$$

Où les N sont les sections efficaces relatives d'ionisation de la sous couche i de la couche j :

$$N_{j_i} = \frac{\sigma_{j_i}^X}{\sum_i \sigma_{j_i}^I} \quad (13)$$

La somme de N_{j_i} étant égale à 1. Cependant en présence de transitions Coster-Kronig, le rendement de fluorescence est donnée par :

$$\omega_j = \sum_{i=1}^k V_{j_i} \omega_{j_i} \quad (14)$$

Où les V_{j_i} sont les sections efficaces relatives d'ionisation de la sous couche i de la couche j , en incluant les ionisations provenant des transitions de Coster-Kronig ; leur somme est supérieure à 1 et ils sont égaux à :

$$\begin{aligned} V_{j_1} &= N_{j_1} \\ V_{j_2} &= N_{j_2} + f_{12}^j N_{j_1} \\ V_{j_3} &= N_{j_3} + f_{23}^j N_{j_2} + (f_{13}^j + f_{12}^j f_{23}^j) N_{j_1} \end{aligned} \quad (15)$$

Où les f_{il}^j sont les probabilités de transitions de Coster-Kronig pour déplacer l'ionisation de la sous couche i à la sous couche l .

2.6. La section efficace de production de rayons X

La section efficace de production d'un rayon X donné est égale au produit de la section efficace d'ionisation de la couche considérée par le rendement de fluorescence ω_i et l'intensité relative b_{ij} d'émission de la raie considérée, j , de cette couche.

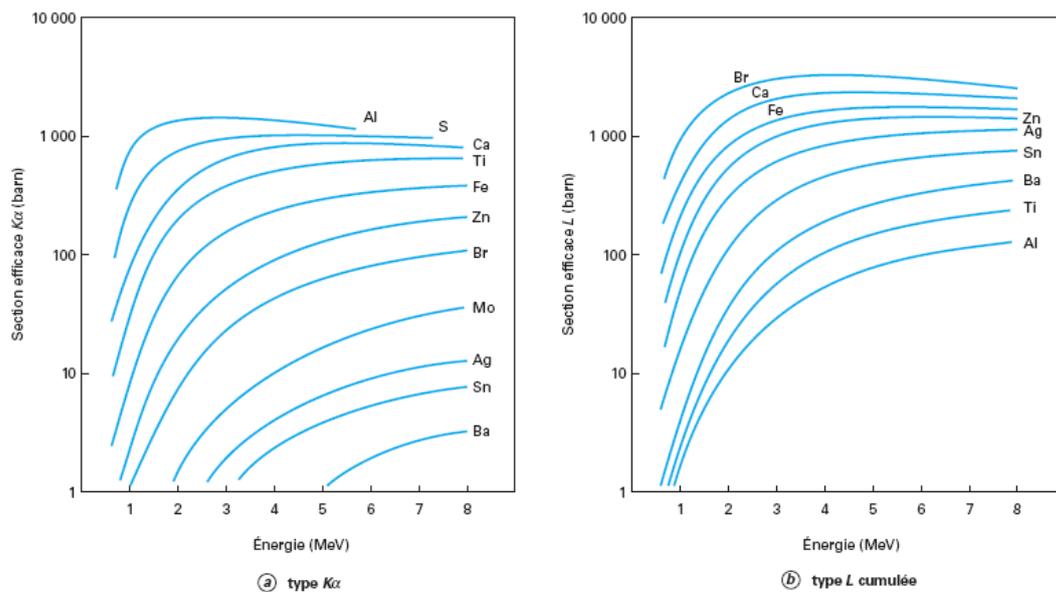


Figure 11 : sections efficaces de production des raies X en fonction de l'énergie des protons incidents pour quelques éléments caractéristiques [4]

Nous pouvons voir sur la Figure 11 les variations de la section efficace de production des rayons X de type K_{α} et L en fonction de l'énergie des protons incidents pour différents éléments. Ces valeurs prennent en compte la variation du rendement de fluorescence des couches K et L. Nous constatons que la section efficace de production de la raie K_{α} pour les éléments légers comme l'aluminium est beaucoup plus importante à basse énergie que la section efficace de production de ses raies L. Pour les éléments lourds, comme l'argent, c'est la production des raies L qui est plus importante. Cela justifie que la détection des éléments légers et moyens à basse énergie se fait par les raies K et les éléments plus lourds par les raies L.

2.7. La fluorescence secondaire

Au cours de leur trajet pour sortir de l'échantillon, les rayons X peuvent interagir à leur tour dans la cible et ioniser les atomes (photo-ionisation) ce qui induit une nouvelle émission dite de fluorescence secondaire. Ce phénomène se produit avec les atomes qui ont un numéro atomique Z plus petit que celui de l'atome émetteur primaire. La fluorescence secondaire apparaît par excitation K vers K pour les atomes émetteurs secondaires et primaires proches, et une fluorescence L (ou K) vers K (ou L) pour les primaires lourds (ou légers) et secondaires légers (ou lourds) [4].

J.L. Campbell et al., dans des travaux publiés en 1989 [27], ont mentionné que le rendement de fluorescence secondaire pouvait être particulièrement important lorsque la matrice de l'échantillon est composée d'éléments de numéros atomiques proches ; aciers et autres alliages par exemple. La non prise en compte de la fluorescence secondaire dans le traitement des données spectrales peut conduire à des concentrations d'éléments de matrice erronées, ce qui va générer des erreurs dans les concentrations des éléments traces, dont l'extraction est fondée sur une connaissance précise de la composition de la matrice.

Dans plusieurs publications, l'effet secondaire a été bien identifié. Guy Demortier et al. ont étudié la fluorescence secondaire pour l'analyse des couches épaisses par PIXE [28]. Ils ont signalé que lorsque PIXE est appliquée à l'analyse des éléments traces à l'intérieur de matrices légères, elle apparaît comme un outil puissant qui permet souvent l'accès direct et simple aux informations demandées ; mais ceci n'est plus vrai lorsque le but est d'étudier les composants majeurs et mineurs à l'intérieur d'une matrice lourde, où les effets d'absorption conduisent à d'importantes corrections. Ces corrections concernent principalement la fluorescence des rayons X secondaires. Dans leur travail, ils ont montré comment prendre ce rendement de fluorescence secondaire en compte dans l'étude des matrices d'or homogènes contenant du fer, du cuivre, du zinc, de l'argent et du cadmium. Un programme informatique pour cible épaisse PIXE a été modifié afin d'appliquer la procédure de correction de matériaux non homogènes et spécialement pour étudier les couches épaisses sur substrats à un seul élément. Le programme utilisé a été étendu pour tenir compte de l'influence de la fluorescence secondaire dans les mesures à haute résolution spatiale en utilisant une microsonde PIXE pour la caractérisation des matériaux.

2.8. La limite de détection dans PIXE

La limite de détection illustre la capacité d'une technique donnée à détecter de (très) faibles concentrations. Les facteurs qui interviennent dans la limite de détection sont le niveau de bruit de fond, les valeurs des sections efficaces d'émission des rayons X et les conditions expérimentales comme l'angle solide de détection, la résolution du détecteur, le nombre de particules incidentes ainsi que la nature de la matrice et l'épaisseur de l'échantillon [29]. Il n'existe donc pas une limite de détection générale pour la méthode PIXE, mais chaque expérience a sa propre limite de détection, en fonction de ses caractéristiques. D'une façon générale, les limites de détection typiques atteignables en analyse PIXE sont de l'ordre « du »

ppm (partie par million) ou $\mu\text{g/g}$. La première étude sur la limite de détection de PIXE a été publiée par Johansson et al. en 1976 [7].

La limite de détection correspond au cas où il n'est plus possible de « sortir » le pic correspondant du bruit de fond dans le spectre. Il est usuel de considérer qu'un pic de rayons X est détectable si le nombre de coups qui le compose est supérieur à trois fois la racine carrée du nombre de coups dans le bruit de fond dans la région d'intérêt [7]. Comme nous l'avons déjà vu, ce bruit est essentiellement dû au rayonnement de freinage et aux rayons gamma des réactions nucléaires. La surface du pic est généralement intégrée sur le largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic, bien que la littérature présente également des limites de détection estimées sur deux à trois largeurs à mi-hauteur.

La limite de détection peut être améliorée, jusqu'à un certain point, en modifiant les paramètres du faisceau, du détecteur ou les conditions expérimentales de façon à améliorer le rapport signal à bruit. Au niveau du détecteur, l'amélioration peut être faite en plaçant le détecteur plus proche de l'échantillon afin d'augmenter l'efficacité géométrique et de collecter plus de rayons X. La résolution intrinsèque du détecteur est également un facteur important : la limite de détection est meilleure si la résolution est meilleure car la largeur du pic est plus petite et par suite le bruit de fond est intégré sur une plus petite région du spectre. De plus, il faut faire attention à ne pas augmenter trop les taux de comptage pour garder un temps mort de la chaîne d'acquisition du détecteur raisonnable.

2.9. Logiciel de quantification

Comme nous venons de le voir, si le principe de la méthode PIXE est relativement simple, la quantification des éléments n'est pas si triviale que cela. Il faut bien connaître les paramètres de l'expérience, mais aussi prendre en compte les effets de matrice et notamment l'absorption des rayons X émis. Plusieurs solutions logicielles, qui permettent de déterminer les concentrations des éléments à partir des intensités des pics dans les spectres de rayons X accumulés durant les expériences PIXE, ont été proposées et comparées, comme le système Gent, Lund, Marburg, Guelph, Lucas Heights [30] et le logiciel PIXAN [31] (qui contient les programmes Batty et Thick), et le logiciel GUPIX.

Un des logiciels le plus utilisés est le logiciel GUPIX [32]. Ce logiciel est développé par J.A. Maxwell, W.T. Tisdalle et J.C. Campbell à l'université de Guelph en Ontario (Canada). Le but de GUPIX est de déterminer quantitativement la composition élémentaire par comparaison d'un spectre expérimental avec un spectre théorique ajusté par itérations. Ce spectre théorique est obtenu en utilisant des bases de données comprenant des raies d'émission et des raies d'absorption, et en connaissant les caractéristiques du dispositif expérimental comme l'énergie du faisceau, la géométrie de détection, les caractéristiques du détecteur, etc.

Le spectre modélisé par GUPIX est la somme des spectres des éléments individuels. Le spectre de l'élément est constitué des raies X (K, L et éventuellement M) qui sont caractéristiques de cet élément. La base de données fournit les caractéristiques des raies et leurs intensités ajustées selon l'efficacité du détecteur, les filtres absorbants et les effets

d'absorption de la matrice de l'échantillon. Pour reproduire le spectre il suffit alors d'ajuster la hauteur gaussienne de la raie principale (K_{a1} la plupart du temps) et les autres en sont déduites. Dans le spectre calculé, le bruit de fond, n'est pas modélisé, car il est éliminé dans le spectre expérimental par un filtre numérique.

Le rôle du logiciel GUPIX est de simuler un spectre et le rendre le plus proche possible du spectre expérimental par itérations successives.

2.10. PIGE associé à PIXE

Un des avantages des méthodes d'analyse par faisceau d'ion est que plusieurs techniques peuvent être utilisées simultanément. En plus de la méthode PIXE, plusieurs autres méthodes IBA peuvent être associées, comme les méthodes RBS, PIGE, etc. Dans la suite de notre travail, nous associerons la méthode PIGE à la méthode PIXE à haute énergie. Cette utilisation combinée de PIXE et PIGE permet d'avoir plus d'informations sur l'échantillon, essentiellement sur les éléments légers de la matrice. Il suffit d'ajouter au dispositif expérimental un détecteur de rayons gamma pour détecter ceux qui sont émis par l'échantillon [33] [34]. Les rayons gamma sont émis selon les deux types de processus suivants :

- Si le projectile p interagit avec le noyau cible X en passant dans son voisinage, ce noyau cible va passer dans un état excité, puis il se désexcite en émettant un (ou plusieurs) rayons gamma : $X(p, p'\gamma)X$.
- Un projectile p , proton ou alpha, interagit avec un noyau X de la cible, qui va être transmuté en un noyau Y dans un état excité ; la désexcitation de ce noyau va se faire par émission d'un ou plusieurs rayons gamma en cascade : $X(p, x*\gamma)Y$; une autre particule ($*x$) peut être émise selon les natures des noyaux X et Y mis en jeu dans la réaction.

Les rayons gamma émis sont alors caractéristiques des éléments, initialement présents ou produits par transmutation, qui peuvent être identifiés selon l'énergie des gammas et dont la concentration peut être déterminée grâce au nombre de coups dans les pics correspondants du spectre (en connaissant les sections efficaces de réaction, les activités et les efficacités expérimentales).

Pour que les réactions nucléaires puissent avoir lieu, il faut que projectile et cible s'approchent suffisamment en raison de la portée limitée des interactions nucléaires ; et il leur faut donc franchir (ou traverser) la barrière coulombienne. En supposant cible et projectile au contact ($d = r_p + r_c$), cette barrière coulombienne s'écrit :

$$B_c = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_p Z_c e^2}{d} = 1,18 \frac{Z_p Z_c}{A_p^{1/3} + A_c^{1/3}} \text{ (en MeV)} \quad (16)$$

En considérant les rayons nucléaires $r = r_0 A^{1/3}$ avec $r_0 = 1,22$ fm.

Avec des protons, la barrière coulombienne pour le carbone ($Z=6$) est égale à 2,15 MeV, celle pour l'aluminium ($Z=13$) est égale à 3,83 MeV, et la barrière coulombienne pour l'or ($Z=79$) est égale à 13,66 MeV.

Même si la section efficace d'ionisation de l'atome est plus importante que celle des réactions nucléaires, la méthode PIGE est une méthode très sensible ; toutefois, il est à noter que la section efficace de production de rayonnement gamma dépend de la réaction nucléaire elle-même.

2.11. Domaines d'applications

Les domaines d'applications de PIXE sont très nombreux. Dans le domaine des sciences de la vie et grâce à sa capacité à doser les éléments lourds dans les matrices composées principalement d'éléments légers, PIXE joue un rôle important dans l'analyse des tissus vivants, et le dosage des métaux traces essentiels à la vie, des minéraux et de la plupart des éléments impliqués dans le métabolisme des êtres vivants. Dans le cadre d'études environnementales ou d'études de toxicologie/ pharmacologie, cette méthode permet le dosage des métaux lourds et toxiques [35]. Une étude exhaustive des applications dans le domaine de la médecine, de la biologie et de l'environnement peut être trouvée dans le livre « Particle-Induced X-Ray Emission Spectrometry (PIXE) » [7].

Le domaine de l'environnement est l'un de principaux domaines d'applications de PIXE. En effet, l'analyse des aérosols [36], et des témoins naturels comme les végétaux et les troncs d'arbres permettent d'observer la pollution atmosphérique, et l'analyse de sédiments aquatiques et de l'eau donnent des informations sur la pollution marine. Dans ce domaine, nous pouvons citer le travail de K. Saitoh et al. [37] qui ont comparé les résultats obtenus par la méthode PIXE et les méthodes ICP-MS et ICP-AES. Des échantillons certifiés de NIST, matière urbaine (SRM 1648), de sédiment de rivière Buffalo (SRM 2704) et d'aiguilles de pins (SRM 1575) ont été analysés par ces trois méthodes. Les valeurs déterminées par PIXE ont été relativement compatibles, de 70%-120% dans les trois échantillons avec les valeurs certifiées, sauf pour le Co dans l'échantillon de matière urbaine, le Co et le V dans le sédiment et le Ni et le Br dans les aiguilles de pins. Pour les méthodes ICP-MS les valeurs obtenues pour le Na et Fe dans les trois échantillons ont été très différentes des valeurs certifiées ; cependant pour les autres éléments les valeurs sont relativement compatibles de 70% à 120%. Pour la méthode ICP-AES tous les éléments ont été identifiés entre 80 et 100% sauf l'élément Na dans tous les échantillons. Les résultats obtenus ont permis de constater que la méthode PIXE est une méthode non destructive et qui a une reproductibilité légèrement inférieure à l'ICP. C'est une méthode élémentaire qui peut être utile pour analyser précisément et efficacement de nombreux éléments.

Un domaine d'application plus intéressant de la méthode PIXE est l'archéologie et les œuvres de patrimoines culturels. Ainsi, PIXE est la méthode de choix pour analyser les objets de ces domaines grâce à sa caractéristique non destructive. Nous allons citer plusieurs travaux sur différents type d'objets.

Dans ce domaine la méthode PIXE, à laquelle la méthode PIGE est associée, a été comparée aux techniques d'analyse ICP-AES, XRF et SEM/EDX par N. Carmena et al. [33] en analysant une grande collection de verres de plusieurs provenances et différentes époques. Pour PIXE, les échantillons ont été irradiés avec un faisceau de protons de 3 MeV. Les échantillons ont été broyés en poudre pour les techniques XRF et ICP-AES, et pour la technique SEM/EDX le verre a été couvert par une couche de carbone pour assurer la conductivité.

La méthode PIXE/PIGE a permis de trouver les oxydes les plus importants (Na_2O , SiO_2 , K_2O , CaO et PbO) présents dans les verres et ainsi permis leur classification historique, avec suffisamment de précision pour garantir la fiabilité de résultats. Les auteurs ont conclu que PIXE/PIGE est une méthode non destructive qui ne nécessite pas de préparation d'échantillon et qui permet l'étude des différents types d'échantillons de verres d'importance historique et culturelle. De plus, c'est une méthode puissante pour analyser des objets de toute taille et de toute géométrie. Cette méthode a aussi démontré son utilité pour caractériser la surface décorée de verre (grisailles), les couches vitreuses colorées, les couches de corrosion et d'autres produits de vieillissement.

Un autre exemple dans ce domaine a été étudié par F. Mathis et al [34] sur des perles de verre mérovingien de Belgique. Ce travail a montré comment les méthodes complémentaires d'analyse par faisceaux d'ions peuvent être des outils puissants pour étudier les propriétés chimiques des objets archéologiques. Ils ont utilisé les méthodes PIXE/PIGE et IBIL. D'après les résultats obtenus, ils ont constaté que IBIL est très utile pour déterminer les groupes des couleurs et de composition de manière très rapidement grâce à l'acquisition des spectres lumineux. PIXE/PIGE permet de déterminer avec précision la composition du verre, en particulier les éléments de faible Z sans aucune préparation de l'échantillon.

J.P. Frontier et al. [38] ont analysé des pièces de monnaies anciennes de différentes espèces gauloises, romaines et hammadides par la méthode PIXE. Les résultats obtenus ont été comparés avec des résultats obtenus par la technique MEB/EDX et par activation neutronique (neutrons lents et rapides). Ils ont constaté que PIXE est une bonne méthode pour obtenir des informations sur les pièces anciennes. C'est une méthode rapide et simple à mettre en œuvre. Il peut y avoir des difficultés sur les échantillons très corrodés mais c'est également le cas pour les autres techniques.

Nous ne pouvons pas parler de PIXE et des œuvres d'arts sans parler de l'accélérateur du grand Louvre pour l'analyse élémentaire, AGLAE, à Paris, qui, depuis 24 ans, produit des analyses non destructives d'œuvres du patrimoine culturel et des œuvres d'art par les méthodes IBA. Jean Claude Dran et al [39] ont présenté les installations des méthodes IBA au Louvre, ou ils expliquent l'utilisation de cet accélérateur pour les enquêtes de courte durée à la demande des conservateurs sur les objets du musée et de travaux de recherche en histoire de l'art et en archéologie. Dans la plupart des cas, le choix de cette technique est guidé par le caractère non destructif des méthodes IBA et le fait que la ligne du faisceau permet l'analyse dans l'air de grandes œuvres d'arts fragiles et sans besoin prélèvement. Plusieurs travaux ont été publiés, qui permettent de démontrer l'utilité d'AGLAE, surtout de la méthode PIXE utilisée pour déterminer les éléments traces, qui permettent l'accès à la provenance des objets d'art et donnent une meilleure compréhension sur leur technique de fabrication [40] [41] [42].

En microélectronique, PIXE joue un rôle important dans la caractérisation des composantes de couches minces de quelques micromètres. Au niveau de la science de la terre, et surtout avec les microsondes de protons, l'application dans ce domaine s'est fortement développée ces dernières années. Par exemple l'analyse des pierres lunaires est intéressante pour la cosmo-chimie [20].

Comme nous venons de le voir, la méthode PIXE est une méthode efficace pour déterminer la composition élémentaire des matériaux ; cette méthode se décline selon la nature de l'échantillon et l'énergie du faisceau utilisé. Au cyclotron ARRONAX de Nantes, des faisceaux de protons, de deutons et de particules alphas sont disponibles à des énergies allant jusqu'à 70 MeV. Dans notre travail, nous allons développer la méthode PIXE à haute énergie auprès du cyclotron ARRONAX. Quels sont alors les avantages et les limitations de cette méthode par rapport à la méthode PIXE à basse énergie ?

3. PIXE à haute énergie : HEPIXE

Avec la méthode PIXE à basse énergie, l'épaisseur des échantillons analysés est limitée à cause de la faible énergie du faisceau. Ainsi, on atteint l'ordre de 35 μm dans le cuivre bombardé avec des protons de 3 MeV. L'identification des éléments est faite par les raies X de type K pour les éléments légers et par les raies de type L pour les éléments lourds. Cependant, il est parfois difficile de séparer les pics de deux éléments voisins [43]. PIXE à haute énergie ou HE PIXE, présente plusieurs avantages par rapport à celle à basse énergie.

3.1. Section efficace d'émission des raies KX

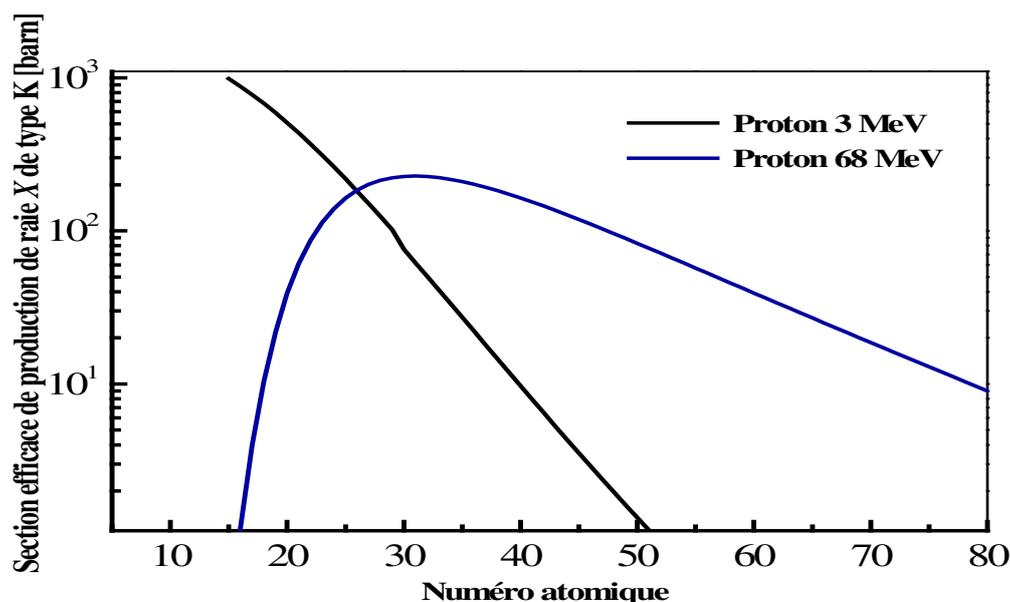


Figure 12 : variation de la section efficace d'ionisation de production de rayons X en fonction de l'énergie du faisceau de protons et du numéro atomique Z

Sur la Figure 12, nous avons tracé la section efficace de production des rayons X de type K en fonction du numéro atomique des éléments et de l'énergie du faisceau de protons en utilisant le logiciel ISICS [44] (voir Chapitre III). Nous avons choisi une énergie de faisceau de 3 MeV comme représentative du faisceau à basse énergie car c'est le faisceau le plus couramment utilisé avec PIXE. Nous avons choisi l'énergie de 68 MeV comme haute énergie car c'est dans la gamme de celles que nous allons utiliser avec PIXE à ARRONAX.

Pour une énergie donnée, la section efficace de production des raies X de type K augmente rapidement jusqu'à passer par un maximum, puis cette section efficace décroît progressivement avec l'augmentation de numéro atomique. Le maximum est attendu quand la vitesse du proton incident est du même ordre de grandeur que celle de l'électron avec lequel il interagit, car dans ce cas le couplage entre la particule incidente et l'électron est le plus efficace.

En comparant l'énergie des protons incidents, nous pouvons noter que les éléments légers ont une section efficace de production des raies X de type K plus importante à basse énergie. Cependant, il faut prendre en compte aussi l'analyse en profondeur. Par exemple, l'élément de numéro atomique égal à 20 est mieux détecté à basse énergie qu'à haute énergie, cependant si nous souhaitons voir cet élément en profondeur il faudra utiliser les protons plus énergétiques, une comparaison d'analyse en profondeur va être présentée dans le paragraphe suivant.

À partir des éléments moyens ($Z > 25$), la section efficace de production des raies X de type K est plus grande à haute énergie qu'à basse énergie.

Pour un même élément, l'énergie de transition des raies K est plus importante que l'énergie de transition de raie L et augmente rapidement avec le numéro atomique, donc les raies K permettent une analyse en profondeur du milieu. De plus, comme les raies X de type K sont moins nombreuses que les raies X de type L, donc les éléments de numéro atomique proche seront plus facilement identifiés puisque leurs pics caractéristiques seront mieux séparés.

3.2. Analyse en profondeur

Les échantillons épais peuvent être analysés en profondeur grâce au grand parcours des particules incidentes dans la matière et aux raies X de type K énergétiques caractéristiques des éléments, moyens et lourds qui sont moins absorbées dans la matière. L'excitation en profondeur peut aller jusqu'à plusieurs millimètres comme nous pouvons voir sur la Figure 13.

Mais il faut également tenir compte de l'atténuation des rayons X durant leur passage dans l'échantillon. De même, en raison de leur différence d'énergie, les raies K_α et K_β seront atténuées différemment, ce qui pourra être utilisé dans les analyses.

Enfin, pour les éléments légers, la faible énergie des raies X fait que ce phénomène d'atténuation est très important et qu'il peut être nécessaire pour l'analyse en profondeur d'utiliser une méthode complémentaire, comme la méthode PIGE.

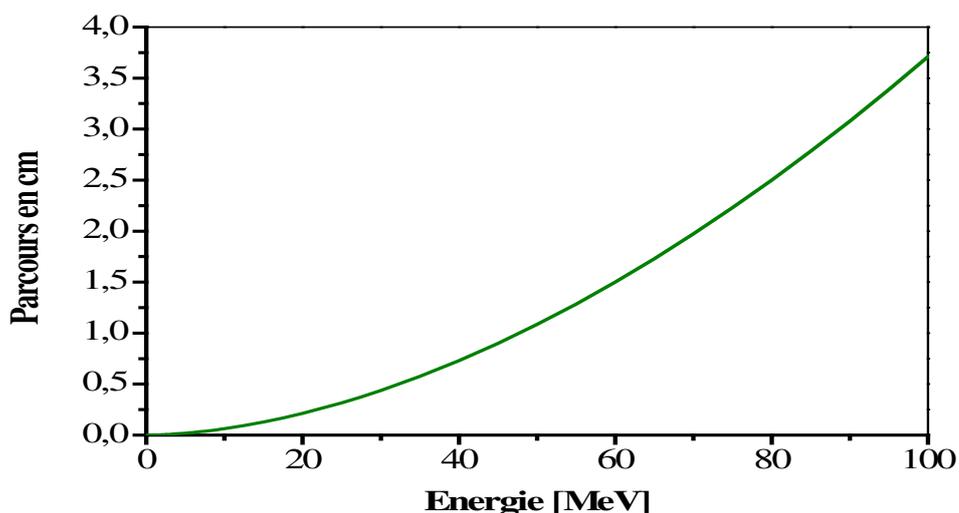


Figure 13 Le parcours d'un proton dans l'aluminium en fonction de son énergie
(Valeurs fournies par le NIST)

3.3. Analyse dans l'air

L'expérience peut se faire dans l'air sans qu'il y ait une grande perturbation du faisceau incident et ainsi sans grande dispersion angulaire et en énergie des particules incidentes.

Réaliser les expériences dans l'air allège les contraintes sur la taille ou la forme de l'échantillon à analyser.

3.4. Limite de HE PIXE

La méthode HE PIXE peut malgré tout présenter des limitations. Lors d'irradiations d'échantillons épais, le bruit de fond Compton est plus important qu'avec PIXE à basse énergie. Sans oublier le bruit de fond dans la salle de l'expérience suite à l'interaction du faisceau avec les éléments de la ligne et l'arrêt du faisceau.

De plus, pour avoir un faisceau de haute énergie, il faut un cyclotron suffisamment performant pour accélérer les particules et ce genre d'installation, plus coûteuse, n'est pas disponible partout.

3.5. Endommagement de l'échantillon

Au niveau des dégâts d'irradiation, la perte d'énergie (dE/dx) de particules de haute énergie est inférieure à celle à basse énergie. Ainsi PIXE à haute énergie offre une méthode a priori moins endommageante, notamment pour des analyses d'échantillons relativement épais.

Cependant, l'échantillon peut être aussi activé suite aux interactions nucléaires dans l'échantillon. Pour les produits d'activation à courte durée de vie, il suffit d'attendre pour que l'activité ne soit plus un problème (même si quelques noyaux de l'échantillon ont été transformés). Lorsque des noyaux radioactifs avec des demi-vies plus longues sont produits, en quantité non négligeable, l'activation peut devenir un problème. Il est alors nécessaire de contrôler l'activation en diminuant l'intensité du faisceau et/ou le temps d'irradiation ou en choisissant une énergie de faisceau inférieure au seuil d'une réaction nucléaire donnée qui amène à la création des radio-isotopes de longue durée de vie préjudiciable [45].

3.6. Domaines d'applications de HEPIXE

La méthode HE PIXE a déjà été utilisée dans plusieurs domaines d'applications [46] [47] [48] [49]. En géologie, les éléments de terres rares ont été analysés facilement grâce à la grande section efficace d'émission des rayons X de type K [46]. Dans le domaine de l'archéologie, les objets métalliques historiques sont souvent recouverts par une couche de corrosion dont l'épaisseur peut atteindre 100 μm [47]. Avec HE PIXE, la mesure de la composition du cœur peut être réalisée sans devoir retirer cette couche.

Pour les objets précieux, il est impossible d'utiliser des méthodes destructives. L'analyse de ces objets est difficile surtout s'il y a des questions historiques ou artistiques qui nécessite une analyse élémentaire en profondeur. Dans ce cas, la méthode HE PIXE peut aider à répondre à ces questions car elle permet l'analyse des éléments lourds par les raies X de type K sur une profondeur de plusieurs millimètres.

A. Denker et al. ont montré par les résultats obtenus durant leurs expériences, la possibilité et l'efficacité de l'analyse des objets de patrimoine culturel et les objets d'art par la méthode PIXE à haute énergie en utilisant un faisceau de protons de 68 MeV. Par exemple, des broches recouvertes d'une résine en plastique pour la protection de 1 mm d'épaisseur ont été analysés sans qu'il soit nécessaire d'enlever cette résine [21].

Des peintures anciennes des XVII^{ème} et XIX^{ème} siècles ont été aussi analysées par cette méthode. Les épaisseurs et l'ordre des couches de peintures ont été déterminés grâce aux intensités des raies X [50]. Des pièces de monnaies historiques du "trésor de Tulln" retrouvé à Tulln en Autriche ont été analysées par la méthode PIXE à haute énergie avec un faisceau de protons de 68 MeV. Ce trésor contient environ 11 000 pièces d'argent fortement corrodées et agglomérées dans un seul bloc. L'objectif était de montrer l'évolution de la teneur en cuivre des pièces et la vérification de leur classification réelle [51].

Durant ces expériences, les dégâts engendrés par le faisceau et la radioactivité produite dans l'échantillon sont très faibles et l'échantillon peut être directement repris après l'analyse. Grâce à son caractère non destructif et la rapidité de cette méthode, de nombreuses mesures peuvent être effectuées à divers endroits de l'objet.

Dans ce chapitre nous avons présenté l'interaction des particules avec la matière en abordant différentes méthodes d'analyse par faisceaux d'ions (IBA). La méthode d'analyse PIXE a été détaillée. Nous avons présenté les notions des bases de cette méthode, ainsi qu'une étude bibliographique sur les différents domaines d'applications de PIXE. Une comparaison entre les méthode PIXE et HE PIXE a été présentée. Les avantages et les limites de HE PIXE ont été mis en avant. Dans le chapitre II, nous allons décrire les matériels de la méthode HE PIXE à ARRONAX ainsi que les méthodes qui vont être utilisées durant les analyses des échantillons.

Chapitre II :

Matériels et Méthodes

1. Introduction

Dans ce chapitre nous allons présenter les matériels et les méthodes utilisés dans ce travail. Premièrement nous allons présenter le cyclotron ARRONAX de Nantes auprès duquel les expériences HE PIXE se déroulent. Les différentes parties d'ARRONAX vont être présentées ainsi que les faisceaux délivrés par ce cyclotron. Nous allons décrire plus précisément la casemate AX qui est spécifiquement dédiée à la recherche sous faisceau et où ont lieu les expériences HE PIXE.

Dans la deuxième partie, nous allons présenter la plateforme PIXE/PIGE à ARRONAX en présentant les différentes parties de l'expérience. Dans un premier temps, nous allons faire une description détaillée en présentant les différents dispositifs utilisés, leurs rôles et la disposition de chacun. Ensuite, chaque sous-système va être détaillé : caractéristiques du faisceau utilisé, système de détection, dispositif pour mesurer le nombre de particules incidentes, ainsi que les logiciels qui sont utilisés pour l'analyse des spectres obtenus durant les expériences.

La troisième partie dans ce chapitre est focalisée sur les différentes méthodes d'analyses qualitatives et quantitatives qui sont utilisées et qui sont adaptées à la nature des échantillons et aux paramètres expérimentaux. Pour l'analyse quantitative, en addition de la méthode absolue, nous pouvons utiliser une méthode relative dans laquelle un échantillon référence est utilisé pour minimiser les incertitudes et améliorer les résultats. Pour l'analyse des échantillons multicouches, nous présenterons deux méthodes pour déterminer la séquence et l'épaisseur des couches, la première consiste à utiliser seulement les raies X de type K et la deuxième est basée sur les raies K et les rayons gamma d'activation.

À la fin de ce chapitre, nous présenterons les principes de fonctionnement des méthodes complémentaires utilisées dans ce travail : MEB/EDX, ICP-OES, ainsi que les échantillons analysés.

2. Le cyclotron ARRONAX

2.1. Présentation

ARRONAX (Accélérateur pour la Recherche en Radiochimie et en Oncologie à Nantes Atlantique) est une plateforme de recherche et développement installée à Saint-Herblain, en périphérie de Nantes, à proximité du CHU Nord René et Guillaume Laennec et de l'Institut de Cancérologie de l'Ouest (ICO) René Gauducheau. Une vue du ciel et un plan des différentes zones du site sont présentées sur la Figure 14. L'emplacement du cyclotron, le cœur de la machine, est clairement visible au centre de la zone contrôlée (Restricted Area). Un plateau technique et une zone tertiaire complètent cette installation, opérationnelle depuis fin 2010.

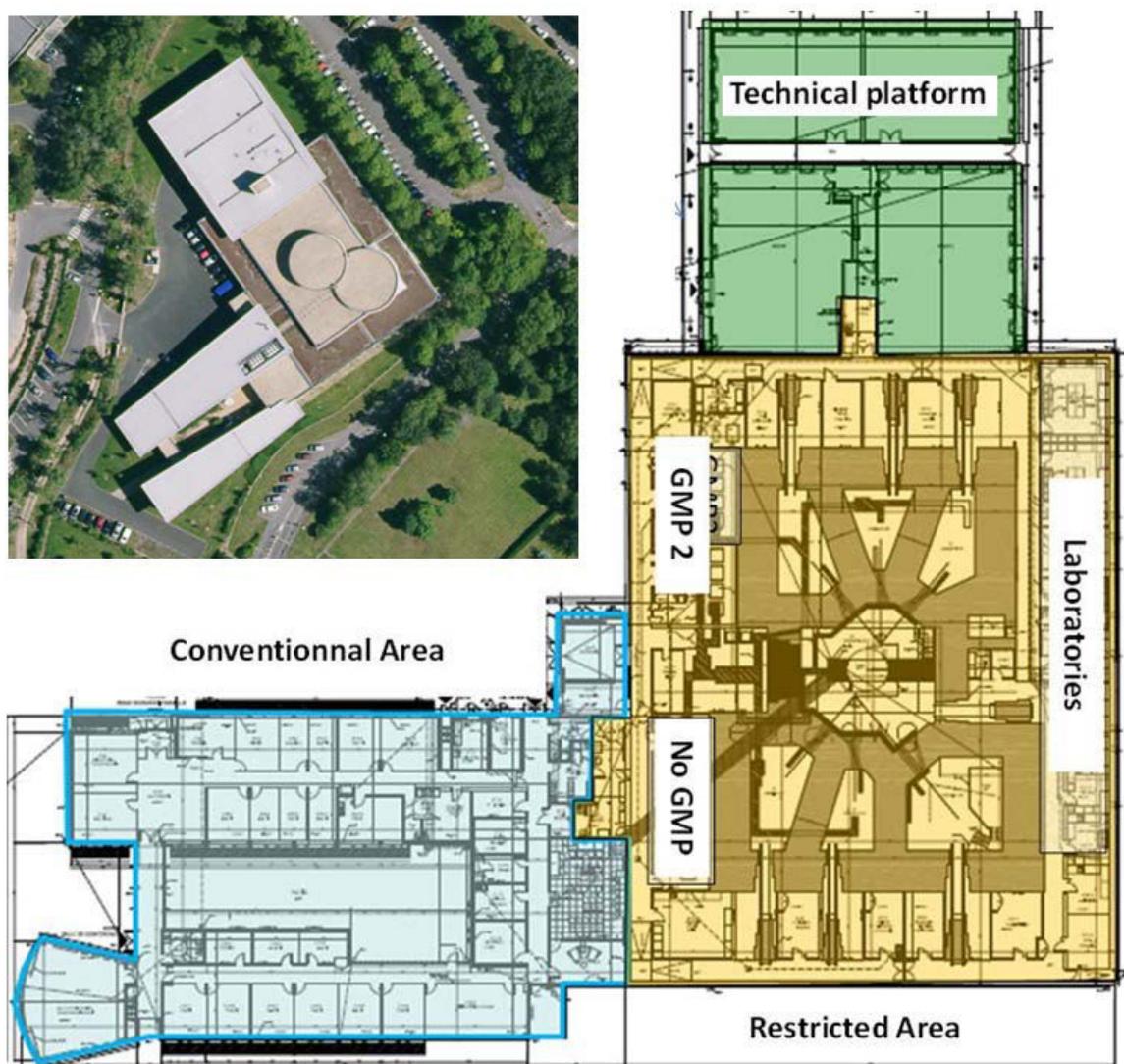


Figure 14 : le site d'ARRONAX (crédit photo : geoportail.fr) et la répartition des différentes zones.

D'un point de vue statutaire, ARRONAX est un Groupement d'Intérêt Public (GIP) comportant huit membres : l'état, la région des Pays de la Loire, le CNRS, l'INSERM, l'université de Nantes, les Mines de Nantes, le CHU de Nantes et l'ICO. Les personnels travaillant au sein du GIP sont, des chercheurs, ingénieurs, techniciens mis à disposition par

ses membres et des salariés du GIP. Des personnels des laboratoires partenaires, principalement SUBATECH (laboratoire de physique subatomique et des technologies associées, UMR CNRS 6457) et le CRCNA (centre de recherche en cancérologie Nantes-Angers, UMR CNRS 6299 - INSERM 892), collaborent régulièrement aux activités du GIP. Le nombre des personnels impliqués se situe actuellement autour de 40.

Le cœur de l'accélérateur est un cyclotron Cyclone®70 de la société IBA, d'un diamètre extérieur de 4 m et d'une hauteur de 3,6 m (voir Figure 15), duquel partent six lignes de faisceaux principales.



Figure 15 : le cyclotron d'ARRONAX ; son diamètre extérieur est de 4 m et sa hauteur de 3,6 m

ARRONAX est un cyclotron unique grâce à l'association de ses caractéristiques, haute énergie et haute intensité [52]. C'est un cyclotron multi-particules qui permet de délivrer des faisceaux de protons, deutons et particules alpha jusqu'à 70 MeV, avec de fortes intensités, jusqu'à 750 μ A distribuées simultanément dans deux lignes pour les protons (mode « dual beam »).

Les deux objectifs principaux d'ARRONAX sont d'une part de produire des isotopes radioactifs innovants pour la médecine nucléaire, et d'autre part de réaliser des recherches dans le domaine de l'interaction des particules et rayonnements avec la matière inerte et vivante pour en étudier les effets (radiolyse, radiobiologie, analyses par faisceaux d'ions, mesures de sections efficaces). Concernant le premier objectif, les différents faisceaux d'ARRONAX permettent de produire de manière régulière des radionucléides (^{82}Sr , ^{64}Cu , ^{211}At , ^{44}Sc , et bientôt, ^{67}Cu , ^{68}Ge , ^{47}Sc) utilisés en recherche pour des applications diagnostiques, principalement la cancérologie diagnostique (Imagerie par tomographie par émission de positron (TEP)), des applications thérapeutiques (radiothérapie interne vectorisée), et pour l'imagerie TEP en cardiologie [53]. Concernant le ^{82}Sr , c'est son fils le ^{82}Rb qui est utilisé en imagerie TEP cardiologique en Amérique du nord via l'utilisation d'un générateur strontium/rubidium.

2.2. Les faisceaux délivrés par ARRONAX

Le cyclotron, situé en casemate CC, présente deux ports d'extraction opposés (côté A et P) qui permettent de distribuer les faisceaux dans un ensemble de six casemates expérimentales, dénommées P1, P2, P3, A1, A2 et AX (voir Figure 16). Seuls les protons et les deutons peuvent être envoyés du côté P, alors que protons, deutons et particules alpha sont délivrés côté A. Les casemates P1, P2, P3, A1 et A2 sont dédiées à la production de radionucléides. La casemate AX possède 3 lignes de faisceaux dédiées à la recherche et développement ; elle sera présentée plus en détail dans le paragraphe suivant. Pour des raisons de radioprotection (essentiellement vis-à-vis des neutrons produits), chacune de ces casemates est entourée de murs de béton de 3,70 m d'épaisseur et d'une porte « bouchon ».

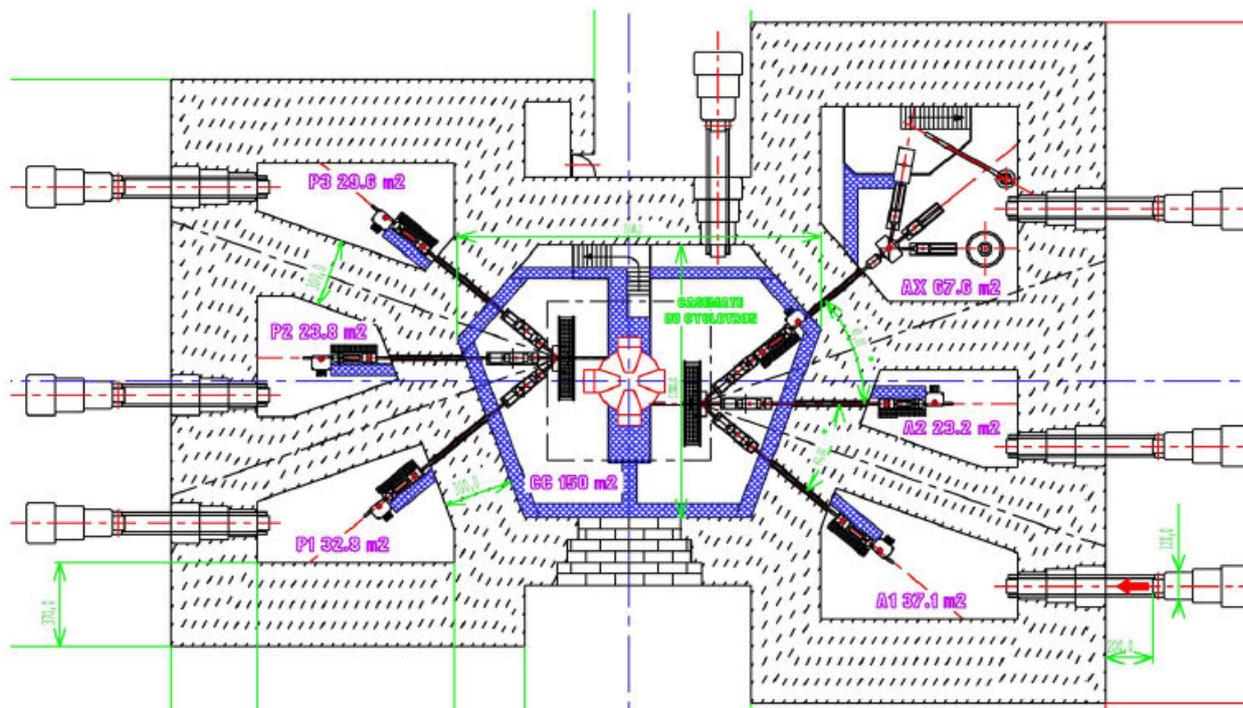


Figure 16 : le cyclotron ARRONAX entouré par les différentes casemates

Le Tableau 1 présente les principales caractéristiques des faisceaux disponibles à ARRONAX. Les faisceaux délivrés, leur énergie et les intensités maximales dépendent des particules accélérées dans le cyclotron lui-même. Ces particules proviennent de deux types de sources d'ions (placées au-dessus du cyclotron et visibles sur la Figure 15 : une source ECR (supernanogan) pour les ions positifs (He^{2+} et HH^+) et une source multicup pour les ions négatifs (H^- et D^-).

faisceau délivré	particules accélérées	énergie (MeV)	intensité (μA)	dual beam
proton	H^-	30-70	≤ 375	Oui
proton	HH^+	17	≤ 50	Non
deuton	D^-	15-34	≤ 50	Oui
Alpha	He^{2+}	68	≤ 70	Non

Tableau 1 : caractéristiques des faisceaux disponibles au cyclotron ARRONAX

Les ions issus des sources sont injectés le long de l'axe vertical de la machine (injax) vers le centre de l'accélérateur ; des éléments magnétiques (solénoïdes et quadripôles) permettent d'agir sur la taille transverse du faisceau ; le dernier élément magnétique est le déflecteur spiraliq (ou inflecteur) qui permet de rendre le faisceau horizontal. Les ions se trouvent alors dans le plan médian du cyclotron où ils sont soumis alternativement à un champ électrique (entre deux paires de plaques conductrices, les dees) qui les accélèrent et un champ magnétique qui courbe leur trajectoire. Un système oscillateur/amplificateurs haute fréquence (HF) de 30,4 MHz permet de faire varier alternativement (positivement et négativement) les hautes tensions. Il en découle une trajectoire globale en forme de (quasi) spirale dans le cyclotron, avec des ions de plus en plus énergétiques au fur et à mesure que le rayon augmente.

Pour l'extraction des ions du cyclotron, deux systèmes sont employés (voir Figure 17) L'extraction des particules négatives se fait par un éplucheur (stripper) placé sur la trajectoire des ions : les ions négatifs (H^- et D^-) possèdent deux électrons qui vont être arrachés par une mince feuille de carbone d'épaisseur 0,8 μm . Ils se retrouvent alors sous forme de proton ou de deuton, avec une charge positive qui provoque leur éjection du cyclotron par action du champ magnétique. Pour ces particules, l'énergie du faisceau peut être choisie en contrôlant la profondeur d'insertion de l'éplucheur dans le cyclotron (entre 15 et 34 MeV pour les deutons et entre 30 et 70 MeV pour les protons). Pour les ions positifs (He^{2+} et HH^+) l'extraction est réalisée par un déflecteur électrostatique : celui-ci, grâce à sa tension électrique, dévie les particules afin de les extraire du cyclotron. À noter que le déflecteur électrostatique est placé en périphérie du cyclotron avec une position fixe : l'énergie d'extraction est donc fixe, de l'ordre de 68 MeV pour He^{2+} et 34 MeV pour HH^+ (ce qui correspond bien à 17 MeV proton).

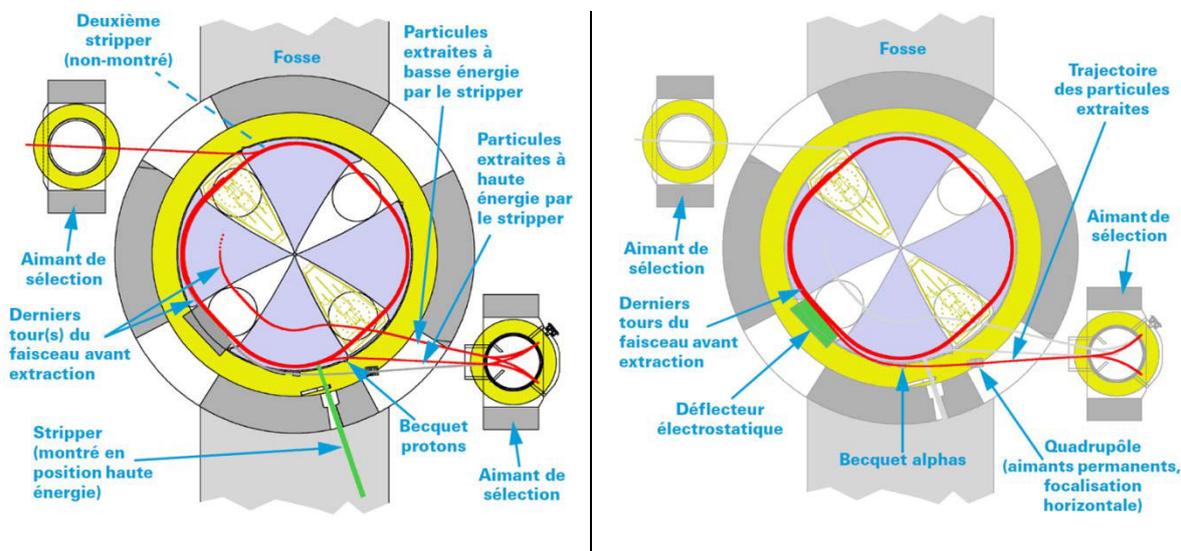


Figure 17 : trajectoires d'extraction avec éplucheur (stripper) à gauche et déflecteur électrostatique à droite

Après avoir quitté le cyclotron, les particules parcourent alors une des lignes de transport faisceau, sur lesquelles divers éléments optiques permettent de « conduire » le faisceau. Elles sont envoyées directement sur une cible ou sont extraites à l'air à travers une fenêtre, généralement en Kapton. En effet, le cyclotron, depuis les sources d'ions jusqu'à la sortie des lignes faisceaux fonctionne sous un vide poussé (de l'ordre de 10^{-7} mbar dans le cyclotron et 10^{-5} mbar en bout de ligne).

Il est à noter qu'ARRONAX a été conçu pour délivrer de fortes intensités et que son dispositif de contrôle-commande est adapté à des intensités allant de quelques dizaines de nA à quelques centaines de μ A. Pour des faisceaux d'intensité de l'ordre du, ou inférieure au, nA, ce qui sera le cas pour nos expériences, il faudra envisager des moyens complémentaires pour mesurer et contrôler le faisceau et sa stabilité, dans un mode de fonctionnement du système en limite inférieure de gamme.

De plus, si le faisceau délivré est considéré comme continu et caractérisé comme tel par un courant moyen, il peut être utile de garder en mémoire qu'il est en fait constitué de « paquets » de périodicité temporelle de 33 ns (voir Figure 18).

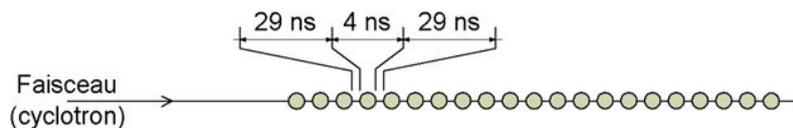


Figure 18 : structure temporelle du faisceau extrait

2.3. Les lignes AX

La casemate AX est équipée de trois lignes de faisceaux (voir Figure 19) dont l'une, AX5, peut fournir un faisceau vertical. C'est la plus grande des salles d'irradiation, qui est dédiée à la recherche sous faisceau.

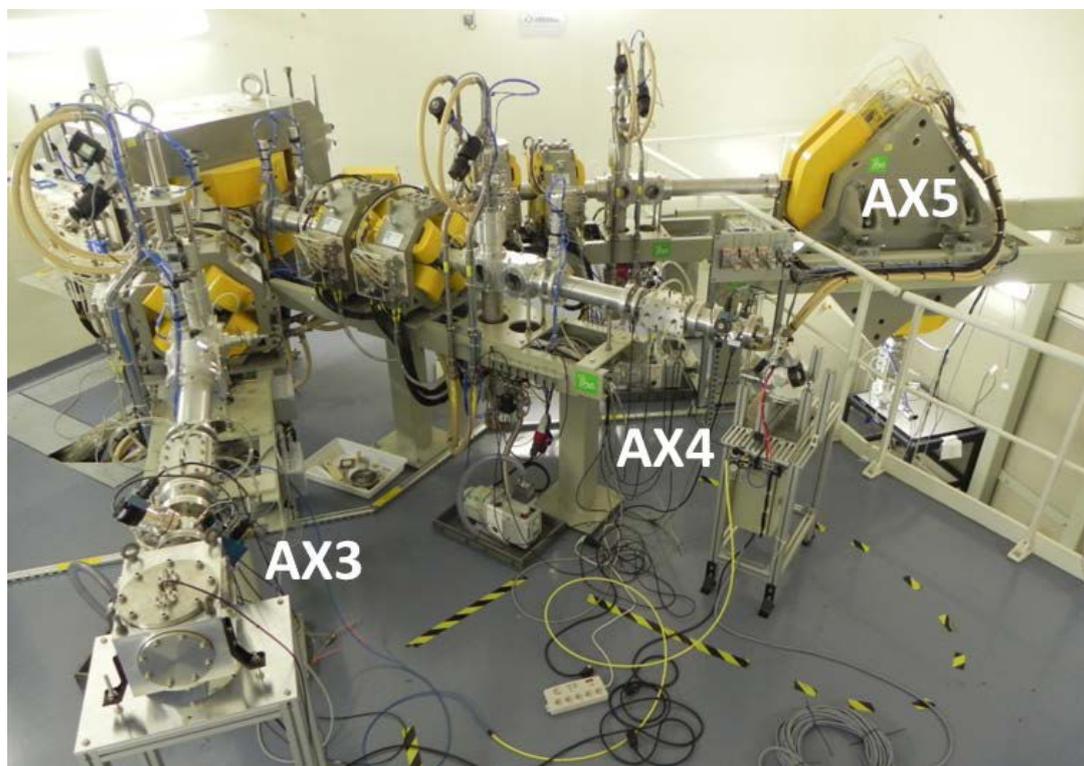


Figure 19 : photo de la salle AX où se déroulent les expériences HE PIXE

Nos expériences HE PIXE sont réalisées sur la ligne AX3 (la plus à gauche sur la photo de la Figure 19). Cette ligne accueille également des expériences de mesure de sections efficaces de production de radionucléides par la méthode des « stacked-foils » et de recherche et développement de nouvelles productions. Les lignes AX4 et AX5 sont plutôt dédiées pour le moment, aux recherches en radiolyse et radiobiologie.

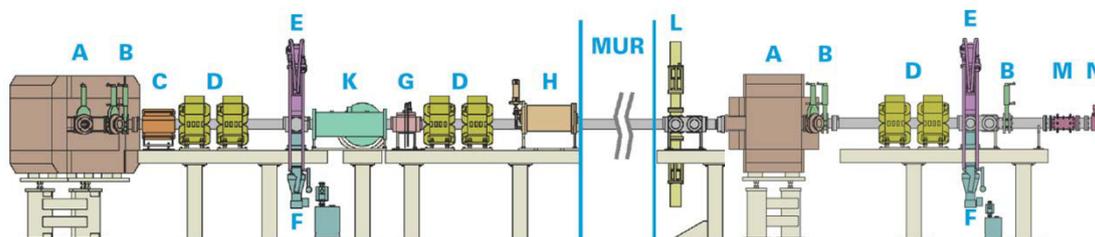


Figure 20 : profil de la ligne AX3 sur laquelle se déroulent les expériences HE PIXE.

Le profil de la ligne faisceau AX3 est présenté sur la Figure 20 depuis l'aimant de sélection du cyclotron (A le plus à gauche) jusqu'à la bride de sortie située après le profileur faisceau (N), en passant par un second aimant de sélection (A) à l'entrée de la casemate AX. Deux arrêts de faisceau (E) sont insérés dans cette ligne, un en casemate cyclotron et l'autre dans AX. Des éléments magnétiques (aimant C et doublets de quadripôles D) permettent de guider et focaliser le faisceau. Le collimateur à tambour G permet de régler la position du faisceau au centre de la ligne et de limiter l'étalement du faisceau avant la traversée du mur, qui est également précédé d'un atténuateur de neutrons (H) ; un collimateur à quatre doigts (M) en bout de ligne permet de mesurer le courant du faisceau intercepté dans les plans X et Y et de laisser passer un faisceau circulaire de diamètre 1 cm (voir Figure 21). Deux systèmes de pompe primaire / pompe à diffusion (F) assurent le vide secondaire de la ligne, des vannes à tiroir (B) permettant d'isoler le cyclotron du reste de la ligne. Signalons également qu'un dispositif de « pulsation alpha » peut être utilisé sur les lignes AX pour modifier la périodicité du faisceau de particules alpha en ne laissant passer régulièrement qu'un paquet et en bloquant les autres : les paquets non désirés sont déviés au-dessus et au-dessous de l'axe du faisceau par le déflecteur périodique (K) et sont éliminés par le collimateur vertical placé dans la ligne d'injection.

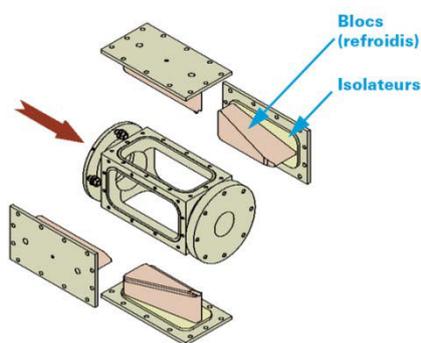


Figure 21 Collimateur à quatre doigts de la ligne AX3.

3. La plateforme PIXE/PIGE à ARRONAX

3.1. Présentation générale

La Figure 22 présente une vue schématique des expériences PIXE/PIGE à ARRONAX. Le faisceau incident est extrait à l'air à travers une fenêtre en Kapton d'épaisseur 75 μm , traverse la cible (suffisamment mince) située typiquement à 30 cm de cette fenêtre, puis est arrêté dans un bloc épais, en aluminium ou en cuivre, placé à environ 1 m en arrière. Cet arrêt faisceau a une épaisseur suffisante pour stopper les particules incidentes et une section transversale suffisamment grande (16 cm \times 16 cm) pour couvrir la divergence du faisceau et les diffusions multiples à faibles angles (straggling angulaire). On s'assure ainsi la collecte totale des particules du faisceau. Cet arrêt est placé en retrait de la cible pour réduire la contribution de bruit de fond qu'il génère dans les détecteurs de rayons X et gamma.

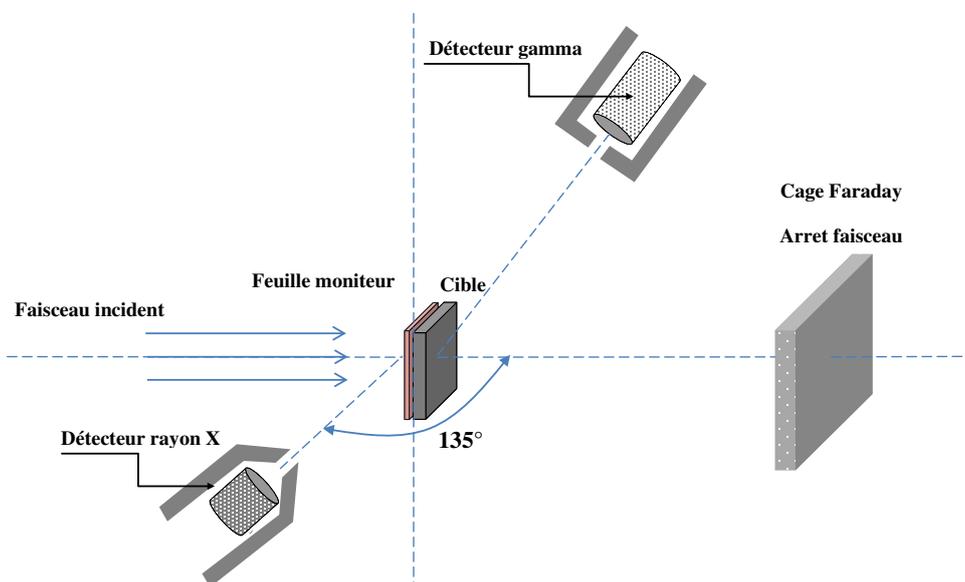


Figure 22 : schéma descriptif de l'expérience HE PIXE/PIGE à ARRONAX

Le détecteur de rayons X est placé à un angle autour de 135° par rapport à la direction du faisceau pour minimiser la contribution due au rayonnement de freinage des électrons secondaires (Chapitre I 2.4.2.1) [54] [55], tout en s'éloignant le plus possible de la ligne faisceau pour limiter le bruit de fond généré, notamment par le collimateur à quatre doigts, en bout de ligne. Afin de protéger au maximum le détecteur et de minimiser la contribution du bruit de fond ambiant, ce détecteur est blindé ; la nature et la géométrie du blindage utilisé peuvent varier d'une expérience à l'autre car un blindage volumineux nous contraint à éloigner le détecteur de la cible et ainsi à dégrader la limite de détection en PIXE pour les éléments légers (absorption des rayons X dans l'air entre la cible et le détecteur). La distance entre la cible et le détecteur variera donc dans nos expériences entre 4 cm (sans blindage) et 25 cm (avec le blindage Pb / Cu / Al présenté plus loin).

Le nombre de particules incidentes est généralement mesuré par une feuille moniteur positionnée à la surface de la cible à l'entrée du faisceau et étalonnée par une cage de Faraday placée sous vide.

Lorsque nous associons la méthode PIGE à nos expériences, nous utilisons un second détecteur au germanium, adapté à la détection de photons gamma, pour détecter les rayons gamma émis lors de l'interaction des ions du faisceau incident avec les noyaux des atomes de la cible. Ce détecteur est entouré par un blindage de briques de Plomb entouré de paraffine afin de thermaliser les neutrons et de limiter le bruit de fond. Il est placé à une distance de l'ordre du mètre de la cible (compromis temps mort / taux de comptage) et à un angle entre 45° et 60° par rapport à la direction incident du faisceau.

En plus des rayons X et des rayons gamma prompts émis pendant l'irradiation de la cible, des réactions nucléaires peuvent produire des radio-isotopes ayant des demi-vies « relativement » grandes (supérieures à la minute). En exposant alors la cible, pendant quelques dizaines de minutes à quelques heures après l'irradiation, à un détecteur de germanium bas bruit de fond dédié à la spectrométrie gamma, nous sommes également en mesure de détecter les rayonnements gamma émis par les isotopes produits dans la cible et ainsi obtenir des informations complémentaires sur les éléments présents dans l'échantillon.

3.1.1. *Installation de l'expérience*

Comme nous venons de le voir, les expériences HE PIXE se déroulent sur la ligne AX3 de la salle AX. Cependant, cette ligne de faisceau est partagée et nous n'avons pas la possibilité de laisser à demeure notre dispositif en bout de ligne. C'est une forte contrainte à laquelle nous avons dû nous adapter ; pour chaque expérience, il faut donc réinstaller les différents éléments du dispositifs expérimental, mettre en place le banc PIXE qui porte le détecteur et son blindage, le porte cible, ainsi que l'arrêt du faisceau et le système d'analyse du nombre de particules incidentes et la chaîne d'acquisition. Ce qui implique qu'avant chaque expérience, il faut réaliser un alignement des éléments du dispositif expérimental. Ces alignements se font par une méthode spécialement développée pour notre banc expérimental utilisant des lasers de pointage (voir Figure 23).

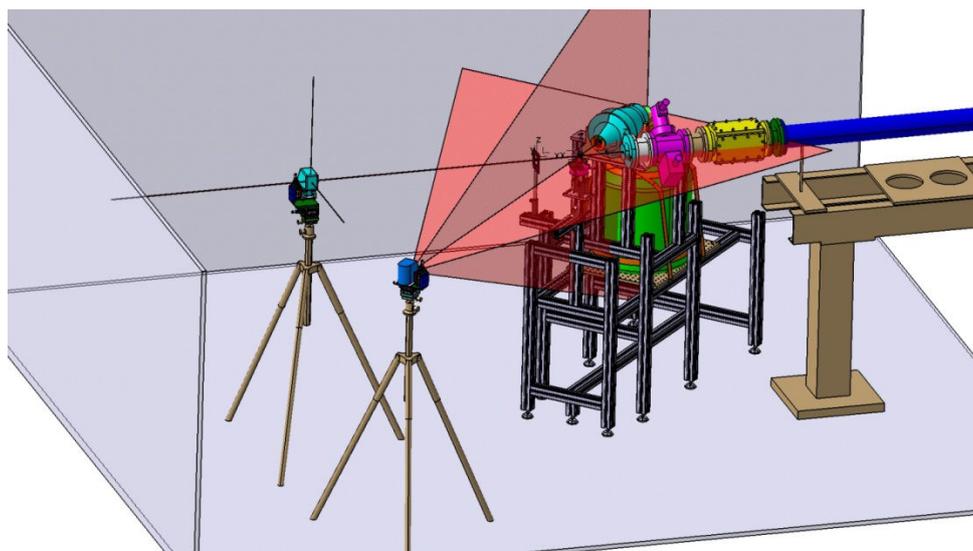


Figure 23 : vue de l'expérience durant la procédure d'alignement de la cible, du détecteur et de son blindage, avec la ligne du faisceau

Cette installation des dispositifs ainsi que l’alignement et le réglage faisceau peut prendre plusieurs heures, sachant que nous avons au mieux 1 à 2 jours consécutifs de temps d’expérience par mois en raison du plan de charge de la machine, réparti entre les différentes activités de recherche et de production. Le temps disponible pour mettre au point la méthode et réaliser les analyses est donc très limité, ce qui nous a conduit à adapter nos systèmes en conséquence.

3.1.2. *Banc PIXE automatisé*

Le banc PIXE automatisé permet de positionner le détecteur de rayons X et son blindage ainsi que les échantillons à analyser (voir Figure 23). Ce banc permet de changer facilement la distance entre le détecteur et la cible. Il contient un passeur d’échantillon qui permet de changer automatiquement les cibles en utilisant un ascenseur et aussi de faire varier l’angle entre le faisceau et l’échantillon. Le contrôle de ce banc PIXE se fait par une interface automatisée et informatisée située en salle d’acquisition, à l’extérieur de la salle d’expérience. L’ensemble de ce dispositif nous permet donc de positionner de façon précise et d’irradier plusieurs échantillons différents sans devoir faire d’accès en salle d’irradiation. En effet, les procédures d’accès à la casemate expérimentale prennent du temps (attente avant ouverture, ouverture et fermeture des portes « bouchons ») et peuvent engendrer des modifications sur les caractéristiques du faisceau entre avant et après cet accès. La modification de l’angle d’incidence sera utile lors de futurs développements pour des mesures de profils de concentration en profondeur.



Figure 24 : banc PIXE automatisé qui contient le détecteur entouré par son blindage et le passeur d’échantillons.

3.2. Les caractéristiques du faisceau pour les expériences HE PIXE

Nous avons vu dans la première partie de ce chapitre les différents systèmes d'ARRONAX lui permettant de produire, conduire et délivrer le faisceau. En AX3, avant de sortir de la ligne, le faisceau passe par un collimateur circulaire de diamètre 1 cm. Après sa sortie dans l'air, le faisceau peut être visualisé grâce à la fluorescence d'une feuille d'alumine vue par une caméra. Cette feuille d'alumine, placée sur une position du porte cible, permet d'avoir une image du faisceau à la position de la cible et de déterminer ces caractéristiques (taille et position) et de finaliser le réglage de ce dernier. La « taille » typique du faisceau (profil plus ou moins gaussien) lors des expériences HE PIXE est inférieure à 1 cm (voir Figure 25) pour un faisceau de protons de 70 MeV, les graduations sur les axes sont à 5 mm de l'origine).

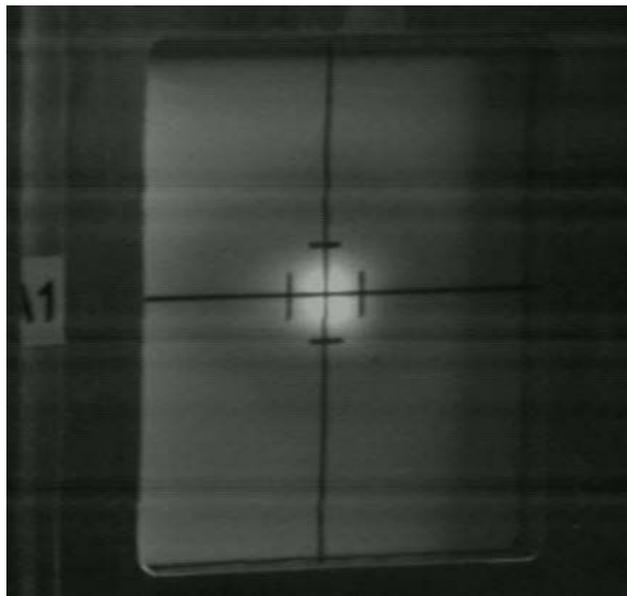


Figure 25 : visualisation du faisceau avec une plaque d'alumine

Afin de diminuer le temps mort des détecteurs, l'intensité du faisceau est choisie pour être inférieure à 1 nA ; les progrès dans la maîtrise du cyclotron ont permis lors des dernières expériences de descendre jusqu'à des intensités de l'ordre de 100 pA. La durée des irradiations varie généralement de 1 à 15 minutes. Les faibles intensités associées à ces temps d'irradiation limités permettent de réduire l'activation des échantillons.

3.3. Mesure du nombre de particules incidentes du faisceau

Le but principal des expériences que nous menons est de déterminer les concentrations des éléments d'un échantillon analysé. Pour ce faire, il nous faudra connaître le nombre de particules incidentes envoyées sur notre échantillon. Lors des premières expériences, nous avons utilisé l'arrêt faisceau relié à un intégrateur de charge ORTEC 439 [56] pour mesurer le nombre de particules incidentes. Avec cette « cage » qui a une grande surface, les particules du faisceau sont bien toutes arrêtées malgré la divergence du faisceau quand il traverse une cible épaisse (mais pas trop pour que le faisceau en ressorte). Cependant, lors de l'interaction des particules avec ce bloc d'arrêt du faisceau, des électrons s'échappent de la surface de ce dernier, induisant des erreurs sur la mesure de la charge effectivement reçue.

Nous avons donc décidé d'utiliser une cage de Faraday avec un anneau de grade mise dans une enceinte à vide quand la cible est mince, et une feuille moniteur mince placée en avant de la cible quand la cible est épaisse (voir ci-après).

3.3.1. Cage de Faraday sous vide

C'est une enceinte à vide (vide primaire de l'ordre de 10^{-3} millibars) avec une fenêtre d'entrée en Kapton de 3 cm de diamètre et 75 μm d'épaisseur, permettant le passage du faisceau vers un bloc de cuivre faisant office d'arrêt faisceau. Des anneaux de garde, portés à une haute-tension (de l'ordre de -1000 V), permettent de repousser les électrons émis en surface vers le bloc et ainsi éviter leur perte et optimiser la collection de charge.

La charge collectée dans cette cage de Faraday est mesurée soit par l'intégrateur de charge ORTEC 439, soit par un électromètre PTW(MultidosT10004) qui mesure la charge avec une résolution de 0.5% pour un courant compris entre 0,01 et 10 nA.

Cette cage de Faraday sous vide permet de mesurer le nombre des particules quand les cibles à analyser sont minces. Nous ne pouvons pas utiliser cette cage avec des cibles épaisses car l'ouverture de l'enceinte est relativement petite et quand le faisceau diverge à travers la cible, la collecte des particules est incomplète. Ceci est notamment le cas avec les particules alpha.

3.3.2. Feuille moniteur

Pour s'affranchir des problèmes cités précédemment pour les cibles épaisses, nous avons recours à une mesure relative de l'intensité par la détection des rayons X émis par une feuille mince dite « moniteur ». Le faisceau traverse successivement la feuille moniteur, où il induit des interactions atomiques de caractéristiques connues, puis la cible. Dans notre cas, le moniteur est une feuille de cuivre de 2 μm d'épaisseur. Le nombre de particules incidentes est proportionnel aux nombres de raies K émis par la feuille moniteur.

Le cuivre (numéro atomique $Z = 29$) a été choisi car ses raies K sont suffisamment énergétiques pour être détectées dans les conditions expérimentales de nos expériences (absorption dans l'air, distance détecteur-cible) et parce que c'est un bon conducteur de la chaleur, ce qui est important au-delà de 1 nA. On peut aussi utiliser cette feuille mince pour mesurer la charge déposée par les particules du faisceau directement en la reliant à un intégrateur de courant qui compte le nombre d'électrons lié à la compensation de charge émis par la feuille suite au dépôt d'énergie en surface par les ions qui la traversent.

3.3.3. Calibration de la feuille moniteur

Afin de relier le nombre de rayons X de type K émis par le moniteur au nombre de particules incidentes, la feuille moniteur est étalonnée en utilisant la cage de Faraday sous vide (voir Figure 26). La cage de Faraday est placée à 70 cm de la sortie du faisceau. La feuille moniteur est positionnée au même endroit que la cible. Le détecteur est aligné suivant les conditions de

mesures souhaitées (angle par rapport à l'axe du faisceau, distance à la cible). Avant chaque expérience d'étalonnage, la taille du faisceau et son alignement sont vérifiés en irradiant un film radiosensible Gafchromic EBT placé sur l'entrée de la cage de Faraday sous vide. Le film irradié s'obscurcit sous l'effet des rayonnements ce qui nous permet de vérifier visuellement que le faisceau est bien aligné par rapport à l'axe de la cage de Faraday et que tout le faisceau passe à travers la fenêtre de l'enceinte à vide de la cage de Faraday.

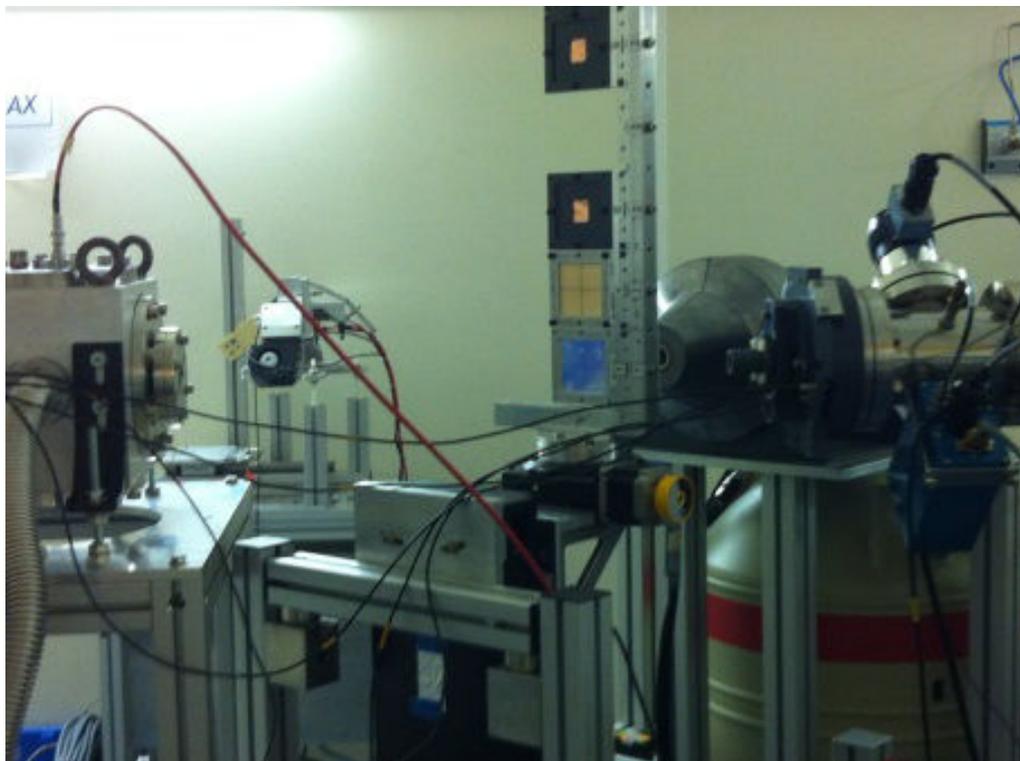


Figure 26 : expérience d'étalonnage de la feuille moniteur en cuivre en utilisant la cage de Faraday sous vide

L'expérience d'étalonnage consiste à faire le comptage de la charge par la cage de Faraday, et en parallèle les rayons X de type K émis par la feuille moniteur en cuivre seront collectés par le détecteur de rayons X. Ainsi on aura une relation, entre le nombre de rayons X émis par la feuille de cuivre et la charge comptée par l'arrêt du faisceau.

L'étalonnage a été fait pour les différents types de particules utilisés (particules alpha de 68 MeV, et protons 70 MeV), et pour les différentes conditions expérimentales.

Sur la Figure 27 est présentée la courbe d'étalonnage du nombre de rayons X de type K caractéristiques de la feuille moniteur de cuivre en fonction de la charge mesurée par la cage de Faraday sous vide, pour un faisceau de protons de 70 MeV et les conditions expérimentales suivantes : la distance entre le détecteur et la feuille moniteur/cible est 16 cm et l'angle de détection est de 120° avec la ligne du faisceau. On trouve un comportement linéaire qui nous permet de remonter au nombre de particules incidentes en utilisant le nombre de rayon X de type K émis pas la feuille moniteur lors de l'expérience.

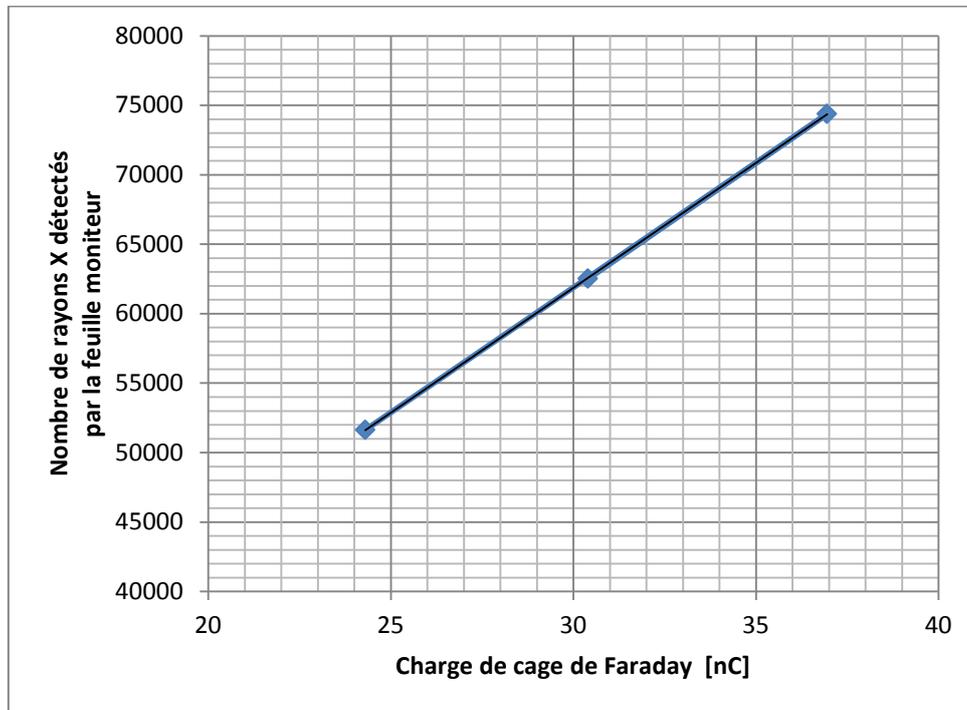


Figure 27 : nombre de rayons X émis par la feuille de cuivre et détectés par le détecteur germanium en fonction de la charge mesurée par la cage de faraday

3.4. Système de détection

Le système de détection est formé de détecteurs semi-conducteurs à base de germanium et de leur chaîne d'acquisition associée. Le détecteur délivre un signal électrique à partir de l'interaction des rayonnements dans son cristal. La chaîne d'acquisition assure la mise en forme, le traitement et l'enregistrement du signal délivré.

3.4.1. Les détecteurs utilisés

Les rayons X sont détectés à l'aide d'un détecteur « Low Energy Germanium Detector, LEGe », modèle GL005P, et les rayons gamma prompts par un détecteur « Standard Electrode Coaxial Germanium, SEGe », de modèle GC3018-7935-7. Ces deux détecteurs sont de type HPGe (germanium hyper pur) de chez Canberra [57]. Pour les mesures après irradiation « offline », les rayons gamma sont collectés par un détecteur de germanium HPGe Coaxial de ORTEC (modèle GMX 20P4-70-A-ST).

3.4.2. Les détecteurs à semi-conducteur à base de germanium

L'interaction d'un rayonnement électromagnétique dans un semi-conducteur se fait par effet photoélectrique, effet Compton ou création de paires e^+e^- (si l'énergie est suffisante). L'absorption de l'énergie du rayonnement dans le cristal de semi-conducteur se traduit par la formation d'un nombre N de paires électron-trou, et par suite le détecteur délivre une

impulsion dont l'amplitude est proportionnelle à l'énergie déposée. En effet, le nombre N est égal au rapport de l'énergie E déposée sur l'énergie moyenne W nécessaire à la création d'une paire électron-trou. Cette dernière est reliée à la largeur de la bande interdite E_G du semi-conducteur et par suite à la nature du matériau [58] [59].

Le germanium a un numéro atomique ($Z = 32$) relativement élevé, plus grand que le silicium, et donc une section efficace photoélectrique importante. Sa densité est élevée et est égale à $5,3 \text{ g/cm}^3$, ce qui favorise l'interaction des photons dans le milieu. L'énergie nécessaire à la création d'une paire électron-trou dans le germanium est très faible et est égale à $2,94 \text{ eV}$. Cependant, en raison de sa faible énergie de gap ($0,7 \text{ eV}$ à 0 K), il n'est pas possible de l'utiliser comme milieu de détection à température ambiante à cause des porteurs générés thermiquement. Pour limiter cette génération et par suite limiter le bruit thermique associé, le détecteur germanium doit être maintenu à des températures très faibles lors de son utilisation, typiquement à la température de l'azote liquide (77 K) [58] [59].

Si l'on veut mesurer l'énergie du photon incident, il faut que celui-ci dépose toute son énergie dans le cristal, soit directement par effet photoélectrique, soit après un effet Compton pour lequel le photon diffusé interagit lui-même dans le détecteur.

Dans certains cas, l'énergie mesurée est erronée à cause du phénomène d'échappement. En effet, l'excitation des atomes du cristal de germanium mène à l'émission de photons X de $9,8 \text{ keV}$. La plupart de ces photons sont réabsorbés par le détecteur. Cependant il arrive qu'un photon s'échappe du détecteur lorsqu'il est produit près de la surface du cristal. Et par suite, le rayonnement incident est détecté avec une énergie erronée, qui est celle du pic d'absorption totale moins l'énergie du photon X de type K du Germanium. Dans un détecteur au germanium, ce phénomène a un effet prépondérant entre $11,1 \text{ keV}$ et 30 keV , car la section efficace d'ionisation de K est maximum juste au-dessus du seuil K, et la probabilité est grande près de la surface, alors que la section efficace d'absorption de K_α est typiquement 10 fois plus faible.

3.4.3. Le détecteur des rayons X (LEGe)

Le détecteur dédié à la collection des rayons X a une géométrie plane et une forme cylindrique. Il a une zone active de 50 mm^2 et l'épaisseur de son cristal est de 5 mm . Le détecteur est fixé sur le doigt froid d'un cryostat dont l'extrémité est plongée dans un réservoir d'azote liquide. Pour profiter totalement de la réponse du détecteur à basse énergie, le détecteur est équipé d'une fenêtre très mince en béryllium ($0,0508 \text{ mm}$) située à une distance de 5 mm du cristal du germanium.

Ce détecteur présente une efficacité maximale dans la gamme d'énergie allant de 3 keV à 80 keV . Sa résolution expérimentale mesurée pour la largeur à mi-hauteur de la pic (FWHM) est de 140 eV pour une énergie de $5,9 \text{ keV}$ (source de ^{55}Fe) [60].

3.4.4. *Blindages utilisés avec le détecteur LEGe*

Pour limiter dans le détecteur de rayons X l'effet de bruit de fond d'origine nucléaire suite à l'interaction des particules avec la ligne du faisceau et/ou avec l'arrêt du faisceau, nous le protégeons par un blindage. Deux types de blindages sont utilisés.

Un blindage spécifique (Pb/Cu/Al) a été conçu (voir Figure 28). Ce dernier est formé de trois couches : la couche extérieure est constituée de 4 cm de plomb pour atténuer un maximum de rayons gamma de l'ambiance de la salle d'expérience, la couche intermédiaire de 2 cm de cuivre afin d'atténuer les rayons X émis par la couche de plomb, et la couche intérieure de 2 mm d'aluminium pour absorber les rayons X émis par le cuivre. Ce blindage est très efficace, mais assez encombrant et ne nous permet pas de rapprocher le détecteur à moins de 16 cm de la cible.

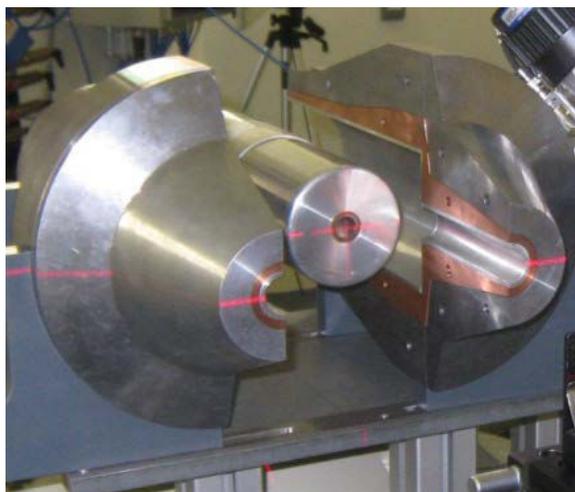


Figure 28 : le détecteur de rayon X entouré par le blindage trois couches (ouvert)

Lorsque nous devons avoir une distance inférieure à 16 cm entre le détecteur et la cible, nous utilisons des briques de plomb de 5 cm d'épaisseur (voir Figure 29). Lors de nos dernières expériences, nous avons même pu faire, grâce à la maîtrise de très basses intensités faisceau, des acquisitions sans aucun blindage et rapprocher ainsi le détecteur à 4 cm de la cible.



Figure 29 : le détecteur de rayon X à 7 cm de la cible entouré par des briques de plomb

Afin de comparer l'effet de deux blindages, un échantillon de sédiment de lac obtenu auprès de l'IAEA (voir plus loin pour une description de cette cible) a été irradié par un faisceau de particules alpha de 68 MeV, une fois en plaçant le détecteur à 7 cm avec le blindage de briques de plomb et la deuxième fois en le plaçant à 25 cm avec le blindage Pb/Cu/Al.

Les deux spectres de rayons X obtenus sont présentés dans la Figure 30. Les spectres sont normalisés par la charge mesurée.

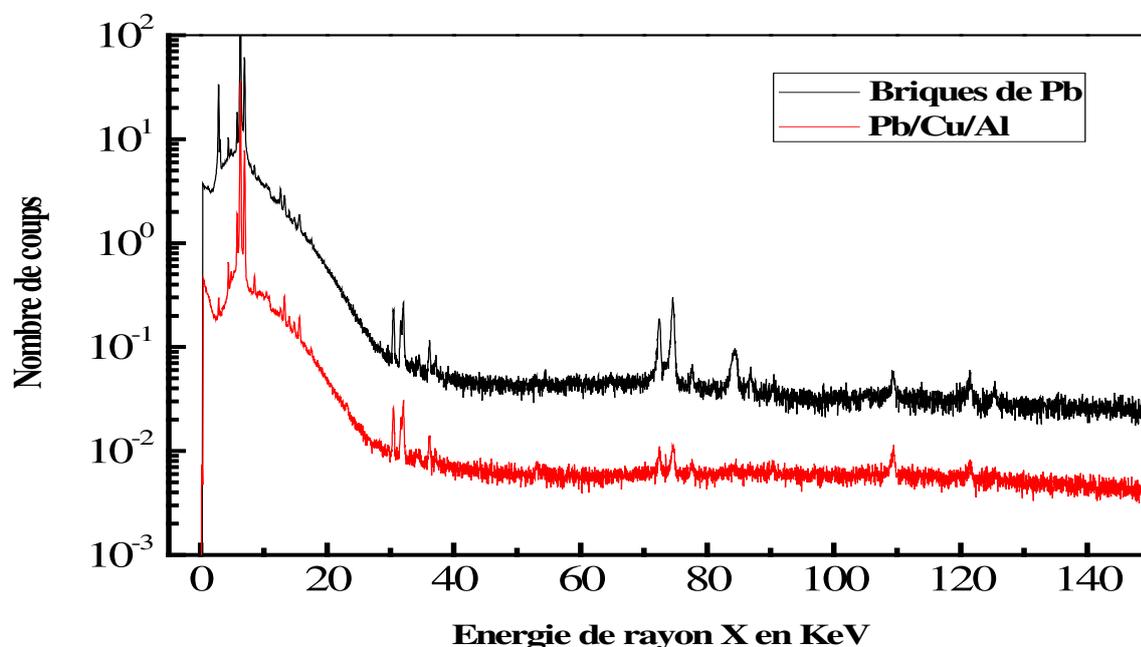


Figure 30 Comparaison entre les effets de blindage utilisés sur le spectre de rayon X obtenu durant une expérience HEPIXE à ARRONAX (cible IAEA-SL-1) pour une même charge incidente sur la cible

Avec le blindage de briques de plomb, les éléments de petit Z, sensibles à l'atténuation dans l'air, peuvent être détectés car ce blindage permet de rapprocher le détecteur de la cible. Au-delà de ces éléments, le rapport signal sur bruit pour les éléments qui ne subissent pas une forte atténuation dans l'air. On trouve que, le rapport signal sur bruit est meilleur (environ deux fois plus grand) avec le blindage Pb/Al/Cu qu'avec le blindage de briques de plomb; par exemple, pour le cuivre (raie d'énergie 8 keV) le rapport signal sur bruit avec les briques de Pb est égal à 0,032 tandis qu'il est égal à 0,065 pour le blindage Pb/Cu/Al. De plus, les pics K_{α} et K_{β} du Plomb (générés dans le blindage même) sont clairement visibles (entre 75 et 85 keV) dans le spectre de rayons X obtenu avec le blindage de briques de plomb, mais ces pics n'apparaissent quasiment pas avec le second blindage. Ils sont atténués par la couche de cuivre du blindage et, les rayons émis par ce dernier sont à leur tour atténués dans la couche d'aluminium.

3.4.5. Efficacité du détecteur de rayon X

Le détecteur est étalonné en énergie et en efficacité à l'aide des sources radioactives ^{55}Fe , ^{109}Cd et ^{241}Am [7] [61].

L'efficacité de détection du détecteur sera modélisée, en fonction de l'énergie, par l'équation suivante :

$$\varepsilon = \frac{\Omega}{4\pi} \left(\exp \left(- \sum_i \mu_i \cdot d_i \right) \right) \cdot f_E \cdot (1 - \exp(-\mu_c \cdot D)) \quad (17)$$

où Ω [sr] est l'angle solide de détection, μ_i [cm^{-1}] est le coefficient d'atténuation linéaire des rayons X dans le milieu qui se trouve entre le cristal de germanium et la cible (i est un indice qui permet de prendre en compte les différents matériaux présents: air, fenêtre en Be et la couche morte), et d_i [cm] l'épaisseur respective de ces milieux, D [cm] est l'épaisseur du cristal de germanium, μ_c [cm^{-1}] est l'atténuation linéaire des rayons X dans le germanium et f_E est la fonction de correction de pic d'échappement dans le détecteur de germanium [7] [61].

En comparant les valeurs d'efficacité obtenues avec ce modèle aux valeurs expérimentales pour les différentes énergies des photons gammas des sources utilisés, la couche morte du détecteur et la fonction f_E de correction sont déterminés. L'épaisseur de la couche morte est déterminée en comparant l'efficacité expérimentale et théorique des éléments légers (5,9 keV de la source ^{55}Fe) où l'effet de la couche morte est le plus important. La valeur obtenue est égale à 3 μm .

La fonction de correction de pic d'échappement est nécessaire pour correctement interpréter les spectres obtenus par HE PIXE pour les éléments dont des raies X ont des énergies qui se trouvent dans la zone de pic d'échappement. L'efficacité modélisée et les valeurs expérimentales obtenues pour les différentes sources sont présentées dans la Figure 31. Durant cette expérience d'étalonnage, les sources ont été placées à 16 cm du détecteur.

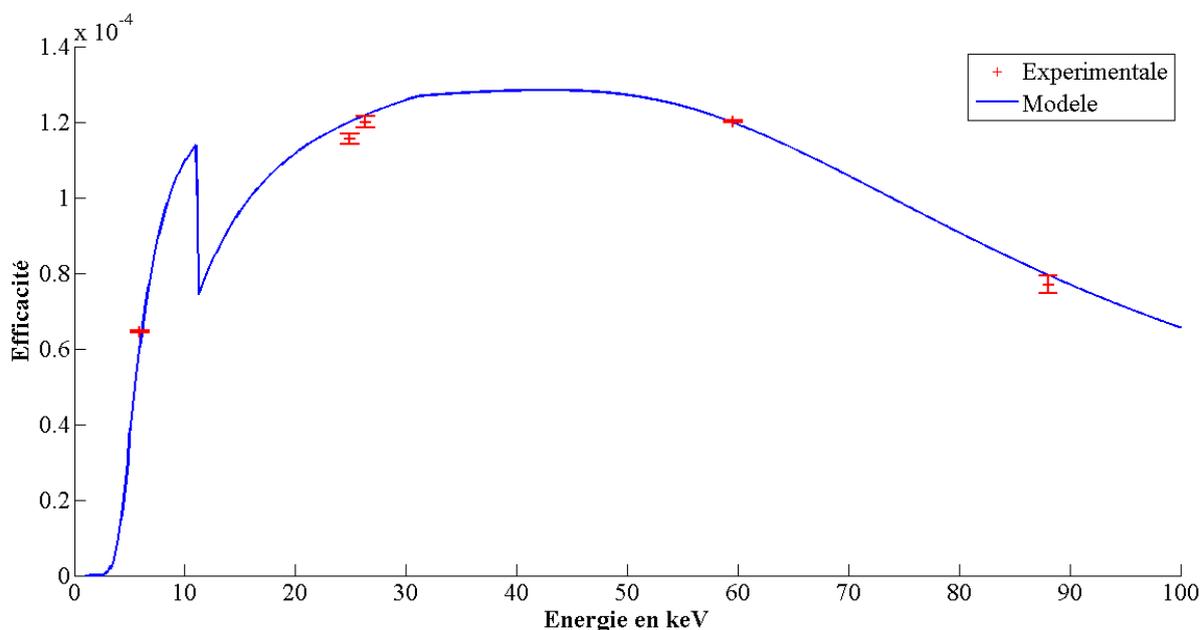


Figure 31 : points expérimentaux et modélisation de l'efficacité du détecteur de rayon X à une distance 16 cm du détecteur

Comme nous pouvons voir sur la Figure 31, les efficacités modélisée et expérimentale sont très proches. Cette efficacité modélisée va être utilisée dans les analyses qui vont venir. Les incertitudes sur l'efficacité expérimentale sont calculées à partir des incertitudes statistiques sur le nombre de rayons X et de l'incertitude sur l'activité des sources utilisées (autour de 1,5%).

L'angle solide dépend de la distance entre le détecteur et la cible, du rayon du détecteur et du rayon de la cible. L'angle solide peut être calculé par l'équation (8) suivante [62] :

$$\begin{aligned} \frac{\Omega}{4\pi} = & \frac{1}{2} \left[1 - \frac{1}{(1+\alpha)^{1/2}} - \frac{3}{8} \frac{\alpha\beta}{(1+\alpha)^{5/2}} \right] \\ & + \frac{\beta^2}{2} \left[\frac{5}{16} \frac{\alpha}{(1+\alpha)^{7/2}} - \frac{35}{18} \frac{\alpha^2}{(1+\alpha)^{9/2}} \right] \\ & + \frac{\beta^3}{2} \left[\frac{35}{128} \frac{\alpha}{(1+\alpha)^{9/2}} - \frac{315}{256} \frac{\alpha^2}{(1+\alpha)^{11/2}} + \frac{1115}{1024} \frac{\alpha^3}{(1+\alpha)^{13/2}} \right] \end{aligned} \quad (18)$$

avec

$$\alpha = \left(\frac{R}{h} \right)^2, \beta = \left(\frac{r}{h} \right)^2 \quad (19)$$

R[cm] est le rayon du détecteur, r [cm] est le rayon de la cible et h [cm] la distance entre la cible et le détecteur de rayons X. Si le rayon de la cible est négligeable devant la distance entre le détecteur et la cible, β tend vers zéro et l'équation précédente de l'angle solide sera réduite comme suit :

$$\frac{\Omega}{4\pi} = \frac{1}{2} \left[1 - \frac{1}{(1+\alpha)^{1/2}} \right] \quad (20)$$

Dans nos expériences, l'équation (20) va être utilisée quand la distance entre le détecteur et la cible est plus grande que 16 cm, cependant au-dessous de cette valeur l'équation (18) est appliquée.

3.4.6. *Le détecteur des rayons gamma*

Le détecteur utilisé pour détecter les rayons gamma, durant l'expérience PIGE, est constitué d'un cylindre de germanium d'un diamètre égal à 57 mm et une longueur égale à 53 mm (refroidi par azote liquide).

Afin de limiter le bruit de fond dans le spectre gamma, le détecteur est blindé par des briques de plomb (10 cm vers l'avant et 5 cm sur les côtés) afin d'atténuer les rayons gamma du milieu.

En plus de ce bruit de fond gamma, les pics peuvent être déformés (voir Figure 32) (présence de plusieurs trains dans le spectre), signature du recul d'atomes de germanium suite à l'interaction avec des neutrons rapides.

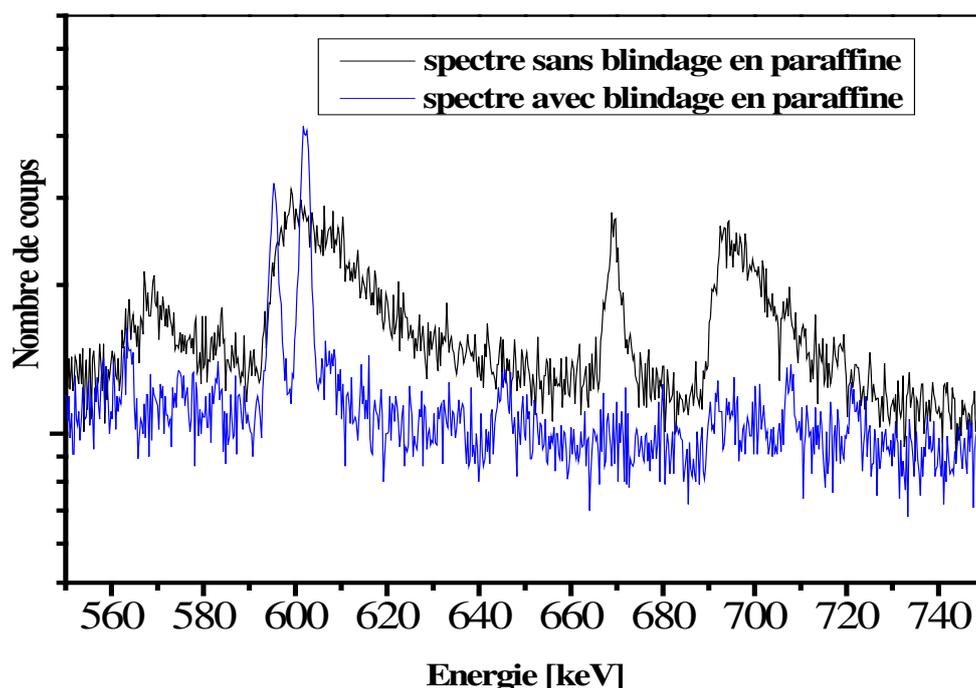


Figure 32 : effet de blindage en paraffine sur le spectre de rayon gamma (HE PIGE) obtenu lors d'une irradiation par des deutons de 16 MeV

Pour réduire l'effet de cette composante du bruit de fond, le blindage en plomb est entouré par une épaisseur minimale de 30 cm de briques de paraffine afin de diminuer la vitesse des neutrons susceptibles d'interagir dans le détecteur (voir Figure 33). Sur la Figure 32 sont comparés les spectres de rayons gamma obtenus avec un faisceau de deutons de 16 MeV (expérience sans cible). On peut voir clairement l'effet positif de la paraffine sur la réduction de la traîne dans les pics gamma. À noter que les neutrons ont un effet aussi sur le détecteur de rayon X LEGe, mais en raison de son très petit volume, cet effet dû aux neutrons n'apparaît pas sur les spectres et peut être négligeable).



Figure 33 : le détecteur de rayons gamma entouré par les briques de plomb et les blocs de paraffine

Le détecteur de rayon gamma est étalonné en énergie par en utilisant des sources ^{137}Cs , ^{57}Co , ^{60}Co et ^{152}Eu . Sa résolution est de 0,863 keV FWHM pour une énergie de 122 keV (^{57}Co) et de 1,74 keV pour une énergie de 1332 keV (^{60}Co).

3.4.7. Le détecteur de rayons gamma offline

Le détecteur de spectrométrie gamma utilisé à ARRONAX est un détecteur germanium de haute pureté GAMMA-X. Ce détecteur a la même géométrie que le détecteur gamma utilisé en ligne, mais ses dimensions sont légèrement différentes. Il a un diamètre égal à 52,2 mm et une longueur égale à 64,8 mm. Il est également refroidi par azote liquide [63]. Ce détecteur est étalonné en énergie et en efficacité par les sources radioactives scellées ^{57}Co , ^{60}Co , ^{137}Cs et ^{152}Eu . Cet étalonnage a été fait dans les mêmes conditions que les mesures des cibles pendant la spectrométrie Gamma. Sa résolution est de 650 eV (FWHM) pour l'énergie de 5,9 keV et 1,9 keV pour une énergie de 1,33 MeV.

3.4.8. La chaîne d'acquisition

En sortant du détecteur, le signal est sous forme de charge et le préamplificateur l'adapte et le transforme en tension avant de l'envoyer dans la chaîne électronique. Afin de réduire le bruit électronique, le préamplificateur est placé le plus proche possible du détecteur.

Le détecteur est relié à un boîtier DSA1000 de Canberra qui contient, l'amplificateur, le convertisseur analogique/numérique et l'analyseur multicanal. L'amplificateur assure la mise en forme du signal et son amplification. Puis le signal est filtré de manière avoir le meilleur rapport signal sur bruit. Un seuil en amplitude est imposé sur le signal de façon que seul le signal qui dépasse ce seuil passe dans le convertisseur analogique numérique. Ce dernier,

transforme le signal analogique en une valeur numérique proportionnelle à l'énergie déposée dans le cristal. Les valeurs sortant de l'ADC seront par suite enregistrées par l'analyseur multicanal qui les répartit sur les différents canaux. Le numéro du canal correspond à l'énergie déposée dans le cristal, et le nombre de coups dans un canal donné est relié au nombre de photons qui ont déposé la même énergie dans le cristal.

Tout cette partie se trouve dans la zone de l'expérience ; cependant l'acquisition des données se fait (par le logiciel Genie2000) placé dans la zone de contrôle (voir Figure 34).

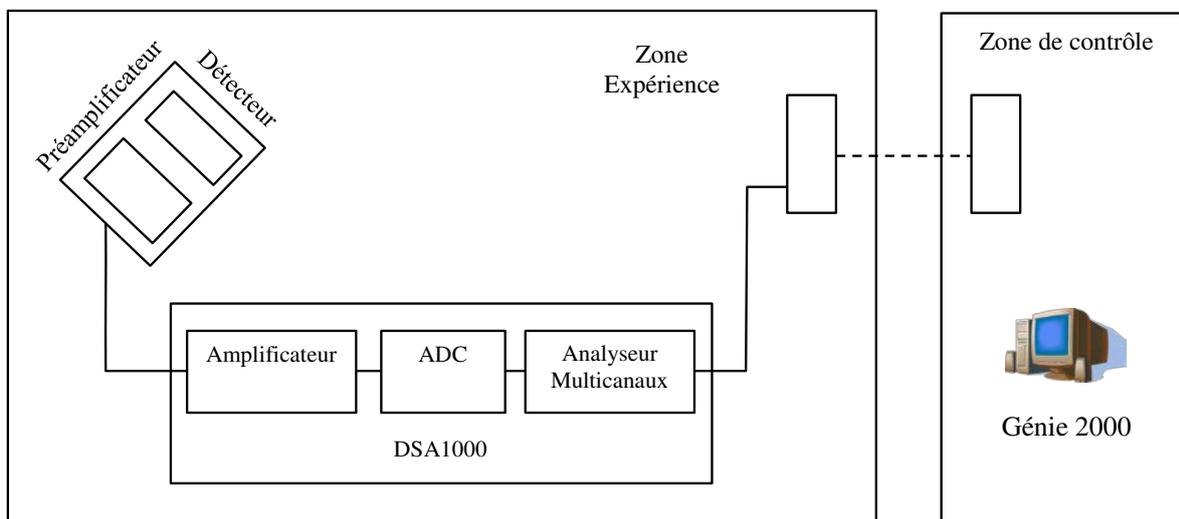


Figure 34 Schéma de la chaîne d'acquisition entre la zone d'expérience et celle de contrôle

L'acquisition des données se fait, durant nos expériences, avec le logiciel Genie2000 de Canberra. Ce logiciel permet de visualiser le signal à la sortie de l'analyseur multicanaux en temps réel sous forme d'un spectre avec, en abscisse le numéro de canal et en ordonné le nombre de coups dans ce canal. Un spectre de rayon X obtenu durant l'irradiation d'un échantillon certifié de sédiment de lac par un faisceau de protons de 70 MeV est présenté dans la Figure 35.

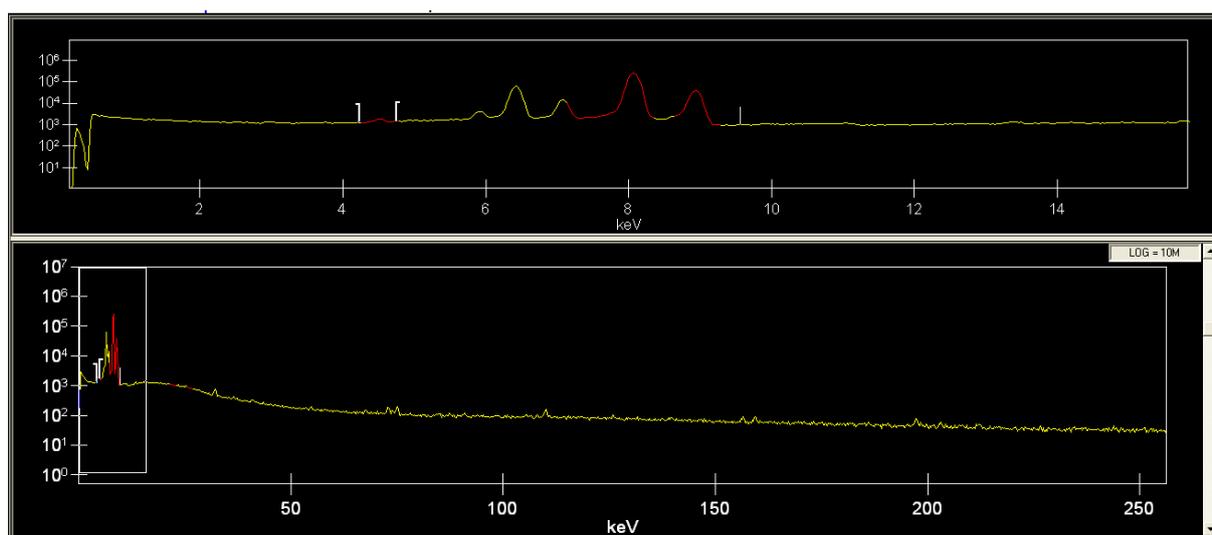


Figure 35 : spectre visualisé par Genie2000 pour un échantillon standard d'IAEA de sédiment de lac avec un faisceau de particules alphas de 70 MeV

Afin d'identifier les éléments émetteurs de rayonnement X ou gamma, le spectre est étalonné en énergie, cela consiste à établir une relation entre le numéro de canal et l'énergie déposée dans le cristal, et par suite le spectre obtenu est un ensemble de pics distribués en énergie se rajoutant à un bruit de fond (background). Le maximum de pic est caractéristique de l'élément émetteur X ou de radioélément émetteur gamma dans l'échantillon. La concentration d'un élément ou l'activité d'un radioélément sont proportionnelles à la surface du pic.

3.5. Analyse des pics dans les spectres

Après leur acquisition par Genie2000, les spectres sont analysés avec le logiciel FitzPeaks Gamma Analysis. Ce programme permet d'effectuer l'analyse de spectres de rayonnement X et gamma produits par les différents systèmes de détection basés sur des détecteurs semi-conducteurs. Pour effectuer l'analyse, certains paramètres d'étalonnage sont nécessaires et sont stockés dans les données spectrales utilisées. Le programme lit aussi les paramètres d'informations enregistrées dans les données spectrales comme les caractéristiques de l'échantillon, le temps et la date de la collecte de spectre, etc.

La recherche de pic dans le spectre se fait par la recherche de minimum de la dérivée seconde de lissage de données spectrales. Les pics sont ensuite ajustés sur une forme de pic prédéfinie basée sur une fonction gaussienne en utilisant une méthode de moindres carrés. Les surfaces des pics sont alors extraites, et les données de bruit de fond sont soustraites si nécessaire. Les principaux algorithmes utilisés pour trouver, ajuster et procéder à l'analyse quantitative sont basés sur les méthodes présentées dans le document SAMPO80 du programme [64].

4. Les Méthodes d'analyse Pour HE PIXE

4.1. Analyse qualitative

Dans PIXE à haute énergie, les éléments sont détectés grâce aux raies K de les rayons X de type K caractéristiques apparaissant dans les spectres. Les valeurs des énergies associées à ces raies sont bien connues (voir annexe 1). Un exemple d'identification des éléments présents dans un échantillon de sodalite synthétique irradié par des particules alphas de 68 MeV, est présenté sur la Figure 36.

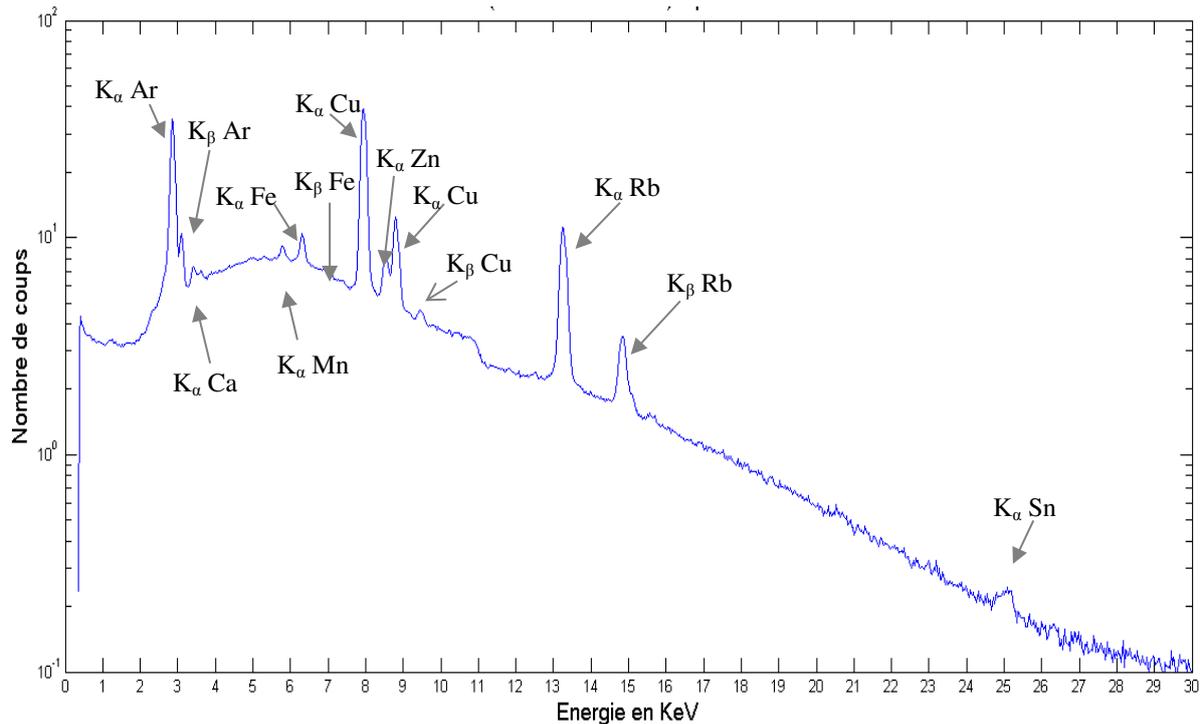


Figure 36 : spectre du nombre de coups (échelle log) en fonction de l'énergie des rayons X (en keV) pour un échantillon de sodalite synthétique soumis à des particules alpha de 68 MeV

Dans un spectre de rayons X, outre le bruit de fond, dans le spectre, il peut y avoir des parasites provenant de la chaîne de détection qui peuvent perturber le spectre, et spécifiquement l'identification des éléments, et notamment les parasites provenant du phénomène d'empilement [35]. Le phénomène d'empilement correspond à la détection simultanée de deux ou plusieurs photons dont l'énergie s'additionne. Ce phénomène apparaît dans le spectre soit par la présence d'un plateau au-delà des raies X ou par des raies parasites, dites « pics sommes ». Pour enlever cet effet, on limite l'intensité du faisceau pour diminuer le taux de comptage.

4.2. Analyse quantitative

Une fois que les éléments sont identifiés, nous pouvons les quantifier en utilisant le nombre de photons détectés [7]. Suite à l'interaction d'un faisceau d'ions avec une cible, le nombre de photons détectés par unité de temps émis par un élément de numéro atomique Z est donné par la relation suivante [35]:

$$N_{XK}^Z = N_p \cdot \varepsilon_{XK}^Z \cdot b_k \cdot T_{abs} \cdot C_Z \cdot \int_0^d \sigma(E) \cdot \exp\left(-\frac{\mu}{\rho} \cdot \rho(\text{matrice}) \cdot \frac{x}{\cos(\theta)}\right) \cdot dx \quad (21)$$

N_p est le nombre de particules incidentes par unité de temps pour un faisceau ayant un diamètre inférieur à celui de la cible ; ε_{XK} est l'efficacité de détection à l'énergie de la raie K de l'élément [61] et est déterminée par l'équation d'étalonnage de l'efficacité expérimentale ; T_{abs} est l'atténuation par les milieux séparant la sortie de l'échantillon et l'entrée du détecteur ; les coefficients d'atténuation linéaire μ [cm^{-1}] et massique μ/ρ [cm^2/g] sont extraits des bases de données du NIST [65] ; C [cm^{-3}] est la concentration de l'élément de numéro atomique Z par unité de volume ; $\sigma(E)$ [cm^2] est la section efficace d'émission de photons X de type K de l'élément [66]. La section efficace utilisée est la section efficace d'émission théorique basée sur l'équation ECPSSR et qui est fournie par le logiciel ISICS [44] (voir Chapitre III- partie I) ; dans la section efficace est incluse le ω_k , le rendement de fluorescence de l'élément pour une transition déterminée. b_k est l'intensité relative de la raie considérée pour l'élément [67] [68] ; θ est l'angle entre la ligne du faisceau et le détecteur et dx [cm] est l'élément d'épaisseur de l'échantillon où a eu lieu l'interaction.

Les concentrations élémentaires peuvent être déterminées par plusieurs approches, en utilisant l'équation (21) directement (méthode absolue) ou en utilisant un élément de référence (méthode relative).

4.2.1. Méthode absolue

Cette méthode consiste à connaître les valeurs de tous les paramètres de l'équation (21) pour qu'on puisse l'appliquer directement. Cette méthode nécessite l'utilisation de bases de données et une bonne connaissance des différentes conditions expérimentales comme l'énergie du projectile et le nombre de particule incidentes. Dans certains cas, on peut simplifier l'équation (21). Ainsi dans le cas d'une cible mince, la section efficace peut être considérée comme constante (en fonction de l'épaisseur mince) et l'auto atténuation de rayon X de type K dans l'échantillon comme négligeable.

Dans le cas d'une cible épaisse, les choses sont plus compliquées. Il faut prendre en compte l'effet de la matrice sur les particules incidentes et sur les rayons X émis. Il s'agit de la variation de l'énergie de la particule incidente et des paramètres associés comme la section efficace d'ionisation. Lorsque l'on travaille à haute énergie (HE PIXE), l'effet sur les particules incidentes est limité, car dans ce cas la perte d'énergie de la particule incidente est suffisamment faible pour que la valeur de la section efficace d'ionisation ne varie pas trop

tout au long du parcours. Et par suite la section efficace d'ionisation considérée est celle de l'énergie moyenne de l'énergie des projectiles à l'entrée et la sortie de la cible.

L'effet de la matrice sur les rayons X, de type K, émis se manifeste par une atténuation de ces rayons par la matrice de l'échantillon. Les rayons X de type K émis en profondeur traversent une partie de l'épaisseur avant de sortir de l'échantillon ; il faut donc avoir une relativement bonne connaissance de la composition de la matrice de l'échantillon analysé.

Pour éliminer les incertitudes sur le nombre de particules incidentes et l'efficacité de détection, des références élémentaires peuvent être utilisées. Durant l'expérience et dans les mêmes conditions, des échantillons références élémentaires sont aussi irradiés, et le nombre de particules et l'efficacité seront normalisés par les valeurs obtenues avec l'échantillon référence élémentaire.

4.2.2. Méthode relative

La méthode relative est utilisée pour s'affranchir de l'effet de paramètres comme la section efficace et l'auto atténuation des rayons X de type K. Cette méthode consiste à analyser un échantillon et un échantillon de référence qui doit satisfaire plusieurs conditions.

Dans le cas d'une cible et d'un étalon (échantillon de référence) minces, il faudra que la cible à analyser et celle de référence soient analysées dans les mêmes conditions expérimentales, puis faire le rapport des concentrations entre l'élément dans l'échantillon et celui dans l'étalon [7] [35].

Dans le cas d'une cible épaisse, l'effet de la matrice sur les rayons X de type K intervient également, il faut prendre en compte le facteur d'auto absorption des rayons X par les éléments de la matrice de la cible. Il faut donc choisir un échantillon de référence dont la composition est proche de celle de l'échantillon à analyser afin que les effets de la matrice sur les rayons X aussi soient proches que possible [69]. De plus, dans la mesure du possible, il faut utiliser un échantillon de référence ayant une épaisseur proche de celle de l'échantillon à analyser.

Afin de déterminer la concentration des éléments, nous comparons l'intégrale des pics du spectre de rayons X avec celui de l'élément qui a les raies X les plus proches en énergie dans le spectre de l'échantillon de référence selon l'équation (22).

$$\frac{N_{XK}^Z}{N_{XK}^{Z(ref)}} = \frac{\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{XK}^{(ref)} \cdot N_p}{\frac{\cos \theta}{\rho_Z^{(ref)}} N_p^{(ref)}} \cdot \frac{\sigma_{Xk} \cdot \varepsilon_{Xk} \cdot T_{abs} \cdot T_{abs}^{ech}}{\sigma_{Xk}^{(ref)} \cdot \varepsilon_{Xk}^{(ref)} \cdot T_{abs}^{(ref)}} \cdot \frac{C_Z}{C_Z^{(ref)}} \cdot \left(1 - e^{-\frac{\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{Xk}^{(ref)} \cdot \rho_Z^{(ref)} \cdot e_Z^{(ref)}}{\cos \theta}}\right) \quad (22)$$

Dans l'équation (22) nous avons considéré la section efficace de production des rayons X comme constante. Le pourcentage massique est déterminé à partir de la concentration :

$$C_Z = \frac{Na \cdot \rho \cdot \chi_Z}{M_Z} \quad (23)$$

où, χ_Z [mg/kg] est la concentration massique de l'élément de numéro atomique Z ; M_Z [g/mol] est la masse molaire de l'élément de numéro atomique Z ; Na [mol⁻¹] est le nombre d'Avogadro, d'où :

$$\chi_z^{(ech)} = \frac{1}{\Gamma} \cdot \frac{N_{Xk}^{z(ech)}}{N_{Xk}^{z(ref)}} \cdot \frac{\rho_z^{(ref)}}{\rho_z^{(ech)}} \cdot \frac{M_z^{(ech)}}{M_z^{(ref)}} \cdot \chi_z^{(ref)} \quad (24)$$

avec

$$\Gamma = \frac{\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{Xk}^{(ref)} \cdot N_p^{(ref)}}{\frac{\cos \theta}{\rho_Z^{(ref)}} \cdot N_p} \cdot \frac{\sigma_{Xk} \cdot \varepsilon_{Xk} \cdot T_{abs} \cdot T_{abs}^{ech}}{\sigma_{Xk}^{(ref)} \cdot \varepsilon_{Xk}^{(ref)} \cdot T_{abs}^{(ref)} \cdot \left(1 - e^{\frac{\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{Xk}^{(ref)} \cdot \rho_Z^{(ref)} \cdot e_Z^{(ref)}}{\cos \theta}}\right)} \quad (25)$$

L'incertitude sur la concentration massique de l'élément de numéro atomique Z (χ_Z) peut être calculée par l'équation suivante :

$$\frac{\Delta \chi_Z}{\chi_Z} = \sqrt{\left(\frac{\Delta N_{Xk}}{N_{Xk}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta N_{Xk}^{(ref)}}{N_{Xk}^{(ref)}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta \chi_Z^{(ref)}}{\chi_Z^{(ref)}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta f_{ref}}{f_{ref}}\right)^2} \quad (26)$$

avec

$$f_{ref} = \left(1 - e^{\frac{\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{Xk}^{(ref)} \cdot \rho_Z^{(ref)} \cdot e_Z^{(ref)}}{\cos \theta}}\right) \quad (27)$$

$$\frac{\Delta f_{ref}}{f_{ref}} = \frac{\left| \frac{\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{Xk} \cdot \rho_Z}{\cos \theta} \right| \cdot \left(e^{\frac{\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{Xk} \cdot \rho_Z \cdot e_Z}{\cos \theta}} \right)}{\left(1 - e^{\frac{\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{Xk} \cdot \rho_Z \cdot e_Z}{\cos \theta}}\right)} \quad (28)$$

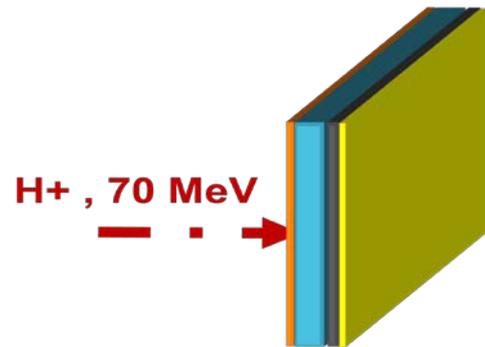
Dans le cas où l'échantillon à analyser et l'échantillon de référence ont des matrices proches, des épaisseurs proches, et si l'élément à analyser existe aussi dans l'échantillon de référence, alors l'équation pour calculer la concentration se réduit comme suit :

$$\chi_z^{ech} = \frac{N_p^{réf}}{N_p^{éch}} \cdot \frac{N_{XK}^{zéch}}{N_p^{Zréf}} \cdot \chi_z^{ech} \quad (29)$$

Nous avons utilisé la méthode relative pour mesurer les concentrations des éléments traces dans des échantillons de sodalites en utilisant comme échantillon de référence le sédiment de lac obtenue auprès de l'IAEA (IAEA-SL-1). En utilisant une telle référence, on bénéficie d'une bonne connaissance des éléments traces via le certificat d'analyse fourni qui présente les éléments et les traces qui se trouvent dans l'échantillon ainsi que leurs concentrations en ppm (mg/kg).

4.3. Analyse multicouche

Le but dans cette analyse est de profiter de la forte pénétration des protons de 70 MeV, non seulement pour extraire des informations sur la composition élémentaire des matériaux, mais aussi sur la distribution des éléments présents en profondeur. Le but est d'analyser des échantillons multicouches afin de déterminer la nature de chaque couche élémentaire, son épaisseur et la séquence des couches en profondeur.



Nous avons développé deux méthodes pour réaliser ces analyses : l'une utilisant uniquement les rayons X émis par l'échantillon, mais nécessitant plusieurs irradiations [70] [71] ; l'autre utilisant les rayons X et les rayons gamma offline émis par les noyaux d'activation après l'irradiation (mesure offline), ne nécessitant qu'une seule irradiation [45].

Dans la première méthode, la succession de couches peut être déterminée grâce au rapport des intensités des raies K_α et K_β (K_α/K_β), et l'épaisseur de la couche peut être déterminée par l'intensité de la raie K_α (auto atténuation). Pour l'application de cette méthode, les hypothèses sont les suivantes :

- tous les éléments dans l'échantillon sont détectés par leurs raies K_α/K_β ;
- il n'y a pas de répétition des éléments dans des couches différentes.

Dans les analyses que nous ferons, les éléments seront assez éloignés les uns des autres (en termes de numéro atomique) de façon à ce que la fluorescence secondaire soit négligeable ; c'est pourquoi cet effet n'est pas pris en compte dans les équations.

Pour mettre en œuvre cette méthode, on utilise une feuille moniteur que l'on place sur la face avant de l'échantillon.

Plusieurs opérations sont nécessaires. Outre l'irradiation de l'échantillon multicouche, il faut irradier un échantillon de référence formé d'une feuille mince élémentaire correspondant à un élément présent dans le multicouche, avec la feuille moniteur placée en avant de la feuille. L'intensité de la raie K_α de notre échantillon multicouche pour notre élément sera normalisée

par cet échantillon élémentaire afin de normaliser la section efficace et l'efficacité de détection pour cet élément. Le rapport K_α sur K_α référence est présenté dans l'équation (32).

L'intensité de la raie K_α et le rapport des intensités des raies K_α/K_β d'une couche sont explicitement donnés par les équations (30 et 31) suivantes :

$$N_{XK_\alpha}^i = N_p \cdot C_Z \cdot \sigma_K^Z \cdot b_{K_\alpha}^Z \cdot \varepsilon_\alpha^Z \cdot \int_0^{d_i} \exp(-\mu_\alpha^i \cdot y \cdot dy) \cdot \sum_{j=1}^{j=i-1} \exp(-\mu_\alpha^i \cdot d_j) \quad (30)$$

$$\frac{N_{XK_\alpha}^i}{N_{XK_\beta}^i} = \frac{b_\alpha^i}{b_\beta^i} \cdot \frac{\varepsilon_\alpha^i}{\varepsilon_\beta^i} \cdot \frac{\int_0^{d_i} \exp(-\mu_\alpha^i y) dy}{\int_0^{d_i} \exp(-\mu_\beta^i y) dy} \cdot \sum_{j=1}^{j=i-1} \frac{\exp(-\mu_\alpha^i d_j)}{\exp(-\mu_\beta^i d_j)} \quad (31)$$

$$\frac{N_{XK_\alpha}^i}{N_{XK_\alpha}^{iréf}} = \frac{N_p}{N_p^{iréf}} \cdot \frac{\int_0^{d_i} \exp(-\mu_\alpha^i y) dy}{\int_0^{d_{iréf}} \exp(-\mu_\alpha^i y) dy} \cdot \sum_{j=1}^{j=i-1} \exp(-\mu_\alpha^i d_j) \quad (32)$$

où $\mu_{\alpha, \beta}$ représente le coefficient d'absorption linéaire et d l'épaisseur de chaque couche. Dans les équations, on suppose que l'épaisseur de la cible est au maximum de l'ordre de quelques centaines de microns. Dans ce cas, la section efficace reste pratiquement constante, car la perte d'énergie des protons à haute énergie (70 MeV) peut être négligée.

Afin d'éliminer le nombre de particules incidentes dans les équations, l'intensité $N_{XK_\alpha}^i$ sera normalisée par la feuille de cuivre déposé sur l'échantillon et pour éliminer l'erreur sur l'efficacité de détection et la section efficace d'ionisation de la couche K, elle sera normalisée par l'échantillon de référence élémentaire suivant la relation suivante :

$$\left(\frac{N_{XK_\alpha}^i / N_{Cu}^i}{N_{XK_\alpha}^i / N_{Cu}^i}_{ref} \right) \quad (33)$$

Lorsque les énergies des raies K_α et K_β d'un élément sont proches, la différence sur l'efficacité de détection de ces raies peut être négligée. Dans certains cas, les éléments lourds comme l'or par exemple, on ne peut plus faire cette hypothèse et il faut normaliser le rapport des intensités K_α/K_β par celui de l'échantillon élémentaire de référence suivant cette relation :

$$\left(\frac{N_{XK_\alpha}^i / N_{XK_\beta}^i}{N_{XK_\alpha}^i / N_{XK_\beta}^i}_{ref} \right) \quad (34)$$

Après l'identification des constituants de l'échantillon par leurs rayons X caractéristiques dans le spectre obtenu lors d'une première irradiation, les épaisseurs sont calculées en supposant que chaque couche est la première. Cette épaisseur est appelée épaisseur apparente. Après avoir calculé les épaisseurs apparentes, le rapport K_α/K_β est calculé. L'élément qui a un rapport calculé (K_α/K_β) égal à son rapport expérimental constitue la première couche. Ensuite, les nouvelles épaisseurs apparentes des éléments restants sont calculées, en tenant compte de l'effet de l'absorption de K_α dans la première couche dont on connaît maintenant la composition. De même, nous comparons le nouveau rapport théorique et expérimental (K_α/K_β) pour déterminer quel est l'élément dans la deuxième couche ; et ainsi de suite.

La deuxième méthode, appelée gamma-offline, consiste à utiliser les raies des rayons X et les rayons gamma des noyaux radioactifs créés lors de l'irradiation dans une couche de référence placée en arrière de l'échantillon multicouche et dans laquelle une réaction nucléaire de référence a lieu produisant un radio-isotope de référence. Dans cette méthode l'ordre des couches est déterminé de la même manière que dans la méthode précédente, et l'épaisseur de la couche est déterminée par l'effet d'atténuation de l'intensité de rayons gamma issus de la décroissance du radio-isotope de référence détecté offline.

L'épaisseur de chaque couche est déterminée par le rapport des intensités de rayon gamma de l'isotope « signant » l'élément de la couche sur celle d'élément référence. Ce rapport est donné explicitement dans l'équation suivante :

$$\frac{d_i}{d_{ref}} = \frac{N_{gamma}^i}{N_{gamma}^{ref}} \cdot \frac{\sigma_{ref}(E)}{\sigma_i(E)} \cdot \frac{n_{ref}}{n_i} \cdot \frac{f_{gamma}^{ref}}{f_{gamma}^i} \cdot \frac{\epsilon_{ref}}{\epsilon_i} \cdot \frac{\left(e^{-\lambda_{ref} t_1} - e^{-\lambda_{ref} t_2} \right)}{\left(e^{-\lambda_i t_1} - e^{-\lambda_i t_2} \right)} \quad (35)$$

où N_{gamma} représente le nombre mesuré de rayons gamma, $\sigma(E)$ est la section efficace expérimentale de production du radio-isotope considéré [72], λ sa constante radioactive [72], f_{gamma} est l'intensité relative de ce gamma [72], n est la densité atomique, t_1 est le temps à la fin de l'irradiation, et t_2 est le temps à la fin de la mesure de rayon gamma.

Ainsi, par la méthode HE PIXE et gamma « offline », nous avons deux méthodes qui peuvent nous permettre de déterminer la séquence des couches dans un échantillon de multicouche ainsi que leurs épaisseurs.

Afin de valider ces méthodes, elles vont être utilisées sur des échantillons formés des feuilles de titane, d'argent et d'or, avec différents répartition, différents épaisseurs. Une étude complète sur l'analyse de multicouche est dans le Chapitre IV.

5. Méthodes analytiques complémentaires utilisées

5.1. Microscopie électronique à balayage (MEB) associée à la microanalyse par énergie dispersive de rayons X (EDX)

Nous avons utilisé la technique MEB/EDX afin de déterminer les éléments de la matrice de quelques échantillons.

Le microscope électronique à balayage, associé à la microanalyse par énergie dispersive de rayons X MEB/EDX [73], permet de produire des images et de faire une microanalyse chimique de la surface d'un échantillon. Le principe est basé sur l'interaction entre les électrons et la matière. Un faisceau d'électrons très fin balaie point par point la surface de l'échantillon ; des électrons et des rayons X vont être émis suite à l'interaction des électrons avec les électrons des atomes de la cible. La détection des électrons secondaires va permettre de construire les images par le MEB et la détection des rayons X va permettre de déterminer les concentrations des éléments à la surface de la cible.

Nous avons utilisé un MEB/EDX de type MEB JEOL JSM-5800LV à l'institut des matériaux Jean Rouxel de Nantes. L'énergie du faisceau utilisé durant les mesures est de 15 keV. L'analyse se fait sous vide ($1,1 \cdot 10^{-5}$ millibars). Pour la concentration des éléments, c'est la concentration moyenne qui sera calculée en faisant plusieurs analyses sur la surface du même échantillon en différentes positions.

Les échantillons à analyser sont sous forme de pastille de 1 cm de diamètre et sont fixés sur des plots par des pastilles adhésives (G3357N-Carbondabs-Agar scientifique 9 mm). Pour analyser un échantillon par MEB/EDX il faut qu'il soit conducteur afin d'éviter l'accumulation d'électrons parasites à sa surface en leur permettant de s'écouler vers la masse par l'intermédiaire du porte échantillon. Lorsque l'échantillon n'est pas conducteur, il sera métallisé en le couvrant par une couche mince de carbone.

5.2. Spectrométrie d'émission atomique: Inductively Coupled Plasma-Optic Emission Spectrometry (ICP-OES)

La technique ICP-OES a été utilisée à ARRONAX afin de comparer les procédures de chaque méthode ainsi que les résultats obtenus avec quelques échantillons par la méthode HE PIXE.

ICP-OES « Inductively Coupled Plasma- Optical Emission Spectroscopy » [74] est une technique sensible (au ppb) multi élémentaire pour doser les éléments par l'étude optique des radiations émises par les atomes ionisés.

L'échantillon est transformé sous forme liquide, puis injecté dans le plasma sous la forme d'un fin aérosol ($<10\mu\text{m}$) généré par un nébuliseur. Le plasma est une source chaude (6000-10000 K) produit à partir d'Argon. La méthode ICP-OES consiste à ioniser l'échantillon en l'injectant dans le plasma d'argon.

L'électron de l'atome ionisé retourne à l'état fondamental en émettant un photon dont l'énergie, donc la longueur d'onde, est une caractéristique de l'élément. L'intensité du photon est comparée à celle émise par le même élément contenu dans un étalon afin de déterminer sa concentration. Les photons émis par le plasma sont ensuite séparés en fonction de leur longueur d'onde par un système dispersif (miroir, prisme) avant d'être détectés par une caméra CCD.

Pour analyser un échantillon par l'ICP-OES il faut donc qu'il soit totalement soluble dans l'acide nitrique HNO_3 1% ultra pur qui est la matrice de la technique dans laquelle l'échantillon va être injecté durant l'analyse. Il faut également avoir une idée sur les éléments qui se trouvent dans l'échantillon afin de préparer les étalons, la gamme de calibration, et la méthode d'analyse et la liste de longueurs d'ondes à utiliser.

6. Échantillons

Dans le cadre des expériences présentées dans cette thèse, plusieurs types d'échantillons seront utilisés : pastilles réalisées à partir de poudres, solide (verres, pierres, alliages) et des échantillons multicouches réalisés à partir des feuilles métalliques calibrées.

6.1. Échantillons en poudres

Pour pouvoir être analysés avec notre dispositif HE PIXE à ARRONAX, les échantillons sous forme de poudre seront pastillés. Selon la quantité de matière disponible, les pastilles réalisées pourront avoir un diamètre de 1 cm (petite pastille) ou de 2,2 cm (grande pastille). Les épaisseurs des pastilles sont mesurées par un pied à coulisse numérique avec une précision à l'ordre de $50 \mu\text{m}$; les masses seront mesurées avec une balance de précision à 10^{-5} g.



Figure 37 : pastille (petite) de sodalite naturelle (1 cm)

Les échantillons de ce type seront : un matériau de référence à base de sédiment de lac (standard IAEA-SL-1) sous forme de grande pastille ; des cibles réalisées à partir d'échantillon de pierres semi précieuses de type sodalites (fournies par l'IMN) sous forme de petites pastilles (voir Figure 37).

La poudre sédiment de lac est un échantillon référence avec lequel un document est fourni qui contient les concentrations des éléments traces à l'ordre de ppm et les éléments mineurs de sa matrice. Les éléments majeurs sont déterminés par la méthode MEB/EDX (cf. annexe 2).

6.2. Verres et pierres

Les échantillons présentés ici sont des morceaux de verre (standard NIST) et des sodalites bleues (fournies par l'IMN). Le verre de NIST est un échantillon standard avec lequel est fourni un document qui contient tous les éléments traces qui se trouvent dans cet échantillon ainsi que sa matrice. Ce verre va être utilisé dans l'analyse PIGE associée à HE PIXE. Sur la Figure 38 nous pouvons voir le verre de NIST de 1 mm de diamètre et sur la Figure 39 nous pouvons voir la pierre de sodalite bleue de dimensions 6 x 3,5 x 2 (en millimètres) et de masse 0,072 g ; ce sont des pierres transparentes et taillées en facettes [75].



Figure 38 : verre de NIST



Figure 39 : pierre de sodalite naturelle bleue

6.3. Échantillons multicouches

Pour réaliser les multicouches et pour les feuilles de références, nous avons utilisé des feuilles de haute pureté achetées auprès de Goodfellow (voir Figure 40) [76]. Elles ont des épaisseurs variant de 2 à 130 μm avec une tolérance de 1% par lot. Pour déterminer l'épaisseur précisément, chaque feuille a été pesée séparément avant l'irradiation en utilisant une balance de précision ($\pm 10^{-5}$ g) et « scannée optiquement » pour déterminer précisément la surface. L'épaisseur moyenne sur la surface a été déduite de ces mesures. Pour les épaisseurs considérées dans nos études, la variation de la section efficace de l'ionisation par des protons à 70 MeV peut être négligeable.



Figure 40 : feuilles de titane de Goodfellow

6.3.1. Évaluation de l'épaisseur des feuilles

L'évaluation de l'épaisseur e d'une feuille est donc faite à partir de la détermination de sa surface S via un scanner photo et de la mesure de sa masse m par une balance de haute précision ($\pm 10^{-5}$ g). La formule liant ces variables est la suivante :

$$e = \frac{m}{\rho \cdot S} \quad (36)$$

où ρ est la masse volumique du matériau constituant la cible. La masse volumique ρ ainsi que l'incertitude associée $\Delta\rho$ seront données par la littérature (Goodfellow). La masse m de l'échantillon sera mesurée à l'aide d'une balance haute précision. La surface de la cible sera mesurée à l'aide du scanner qui échantillonne l'image en pixels carrés de surface S_{pix} qui est égale à :

$$S_{pix} = \frac{1}{R^2} \quad (37)$$

où R (pts/m) est la résolution du scanner. Ce dernier est utilisé avec une résolution égale à 586,72 (pts/m).

L'image brute de la cible acquise par le scanner est ensuite filtrée et rendue « binaire » par un traitement numérique tel que :

$$\begin{aligned} I_{pix.B} &= 1 \text{ si } \delta S \geq S_{pix} / 2 \\ I_{pix.B} &= 0 \text{ si } \delta S < S_{pix} / 2 \end{aligned} \quad (38)$$

où $I_{pix.B}$ est l'intensité du pixel de l'image binaire et δS la surface de la cible couvrant le pixel. À partir de l'image binaire, l'évaluation du nombre de pixels N dont l'intensité est $I_{pix.B} = 1$ permet de trouver la valeur mesurée de la surface de la cible par :

$$S = N \cdot S_{pix} \quad (39)$$

En notant ΔN le nombre de pixels en périphérie de la surface de la cible sur l'image binaire, l'erreur sur le nombre de pixel N peut être considérée comme proche de $\pm \Delta N$. On obtient pour l'expression de l'erreur relative sur la surface par le scanner :

$$\varepsilon_S = \frac{\Delta S}{S} = \frac{\Delta N}{N} = \frac{P}{SR} \quad (40)$$

où P est le périmètre délimitant la surface S de la cible et R la résolution du scanner. Les mesures des trois variables ρ , S et m étant indépendantes puisque ρ est obtenue par la littérature, S mesurée par un scanner photo et m par une balance, la propagation d'erreur sur l'épaisseur e est donnée par :

$$\left(\frac{\Delta e}{e}\right)^2 = \left(\frac{\Delta \rho}{\rho}\right)^2 + \left(\frac{\Delta m}{m}\right)^2 + \left(\frac{P}{SR}\right)^2 \quad (41)$$

6.3.2. Alliages

Deux différents types d'alliages ont été analysés par HE PIXE :

- un échantillon référence (fourni par Goodfellow) à base de SnPbSb qui est formé de ces trois éléments selon les pourcentages massiques suivants : 60% Sn, 39% Pb et 1% Sb.
- un alliage de nickel et gallium déposé sur un support en or (échantillon réalisé et fourni par ARRONAX).

Dans ce chapitre, nous avons présenté le cyclotron ARRONAX, installation auprès de laquelle nous avons développé notre plateforme et où se déroulent les expériences HE PIXE, les différents matériels utilisés durant l'expérience, les méthodes utilisées pour effectuer les analyses, ainsi que les différents échantillons utilisés. Nous allons maintenant présenter les caractéristiques de la méthode HE PIXE et ses performances.

Chapitre III :

HE PIXE auprès d'ARRONAX :

caractéristiques et performances

1. Introduction

Dans ce chapitre, nous allons étudier les caractéristiques et les performances de la méthode HE PIXE. Cela passe par une étude sur la section efficace de production de rayon X de type K. Comment cette section efficace est déterminée ? Comment varie-t-elle avec les faisceaux disponibles à ARRONAX ? Un intérêt de HE PIXE est lié à l'épaisseur qui peut être parcourue par le projectile dans la matière en fonction du type du projectile, et l'épaisseur que le rayon X traverse en utilisant l'effet d'absorption dans la matière. Nous avons donc réalisé une étude concernant la profondeur pouvant être sondée en fonction de la nature du projectile.

Finalelement l'ensemble de ces éléments nous a permis d'étudier la limite de détection dans le spectre de rayon X en fonction des conditions expérimentales. Comme la méthode PIXE n'est pas bien adaptée à la mesure des éléments légers, nous avons donc débuté des travaux sur la possibilité de coupler la méthode PIGE à notre dispositif HE PIXE. À la fin de ce chapitre, des premiers résultats qualitatifs obtenus par la méthode PIGE associée à la méthode HE PIXE à ARRONAX seront présentés.

2. La section efficace de production de rayons X de type K

La section efficace de production des rayons X de type K est un paramètre important pour effectuer des analyses quantitatives par HE PIXE.

2.1. Détermination de la section efficace de production de rayon X

La section efficace de production de rayons X de type K est égale au produit de la section efficace d'ionisation de la couche K avec le rendement de fluorescence de cette couche.

La section efficace d'ionisation des couches électroniques dans un atome, suite à l'interaction avec une particule chargée incidente, peut être obtenue par les modèles de type PWBA ou ECPSSR. Le premier modèle (PWBA) est basé sur l'approximation de Born pour décrire l'interaction projectile-atome cible ; le deuxième (ECPSSR) est une amélioration du premier en prenant en compte plusieurs paramètres supplémentaires.

2.1.1. ISICS et le modèle ECPSSR

L'ionisation d'un atome par une particule chargée peut être décrite par l'approximation d'onde plane de Born PWBA. Ce modèle théorique a été élaboré la première fois en 1958 par Merzbacker et Lewis [77]. Dans ce modèle, une couche atomique est ionisée suite au passage d'un ion dans la cible. La description de l'interaction projectile avec un électron lié de l'atome est faite dans le cadre de la théorie de perturbations du premier ordre.

Dans le but d'améliorer l'accord entre l'expérience et les calculs obtenus par le modèle PWBA, un modèle modifié a été proposé, le modèle ECPSSR « Energy-loss Coulomb-repulsion Perturbed-Stationary-State Relativistic theory » [77] :

- C : représente la déviation coulombienne de la particule incidente par le noyau de l'atome, c'est le paramètre le plus important pris en compte dans ce modèle. En prenant en compte cette déviation, la pénétration en profondeur dans les orbites de l'atome diminue, et par suite la section efficace d'ionisation est réduite pour une particule incidente de faible énergie. Au niveau des isotopes, si deux isotopes sont utilisés comme projectile, l'isotope le plus massif pénètre plus dans les orbites internes de l'atome ce qui mène à une section efficace d'ionisation plus grande. Dans le modèle PWBA, les sections efficaces d'ionisation sont considérées comme identiques pour deux isotopes.
- PSS : le passage de la particule chargée incidente provoque une perturbation des orbites électroniques de l'atome qui a pour effet d'augmenter l'énergie de liaison des électrons. Des corrections de ces perturbations sont prises en compte dans le modèle ECPSSR.
- Outre ces corrections, les effets de caractère relativiste des électrons (R) et la perte d'énergie du projectile durant l'ionisation (E) sont aussi intégrés dans ce modèle.

Le programme ISICS (Inner-Shell ionization Cross Section) [44] permet le calcul de la section efficace d'ionisation pour les couches K, L et M suite à l'interaction des particules chargées dans la matière. Dans ce programme, la section efficace peut être calculée en se basant sur l'un des deux modèles théoriques : PWBA et ECPSSR.

2.1.2. La formule analytique de Paul

En se basant sur la théorie PWBA, H. Paul [78] a établi une formule analytique pour déterminer la section efficace de production de raies X de type K pour les protons. Cette

relation analytique a été obtenue selon les étapes suivantes : normalisation des données expérimentales par les résultats théoriques, moyenne de ces données normalisées, ajustement de ces dernières par une fonction analytique, et enfin, ajustement des résultats théoriques. Cette formule analytique permet de déterminer la section efficace d'ionisation pour les éléments de numéro atomique compris entre 11 et 90. La formule analytique de Paul est utilisée dans GUPIX, un logiciel d'analyse PIXE couramment utilisé, pour évaluer la section efficace d'ionisation des couches K avec des protons [79].

Pour notre analyse, nous utilisons le logiciel ISICS basé sur ECPSSR pour calculer la section efficace de production des rayons X de type K pour les faisceaux autres que les protons. Pour le faisceau de protons, afin de déterminer la marche à suivre, utilisation d'ISICS ou de la formule analytique de Paul, nous avons comparé les valeurs fournies par les deux méthodes : ECPSSR(ISICS) et formule analytique de Paul.

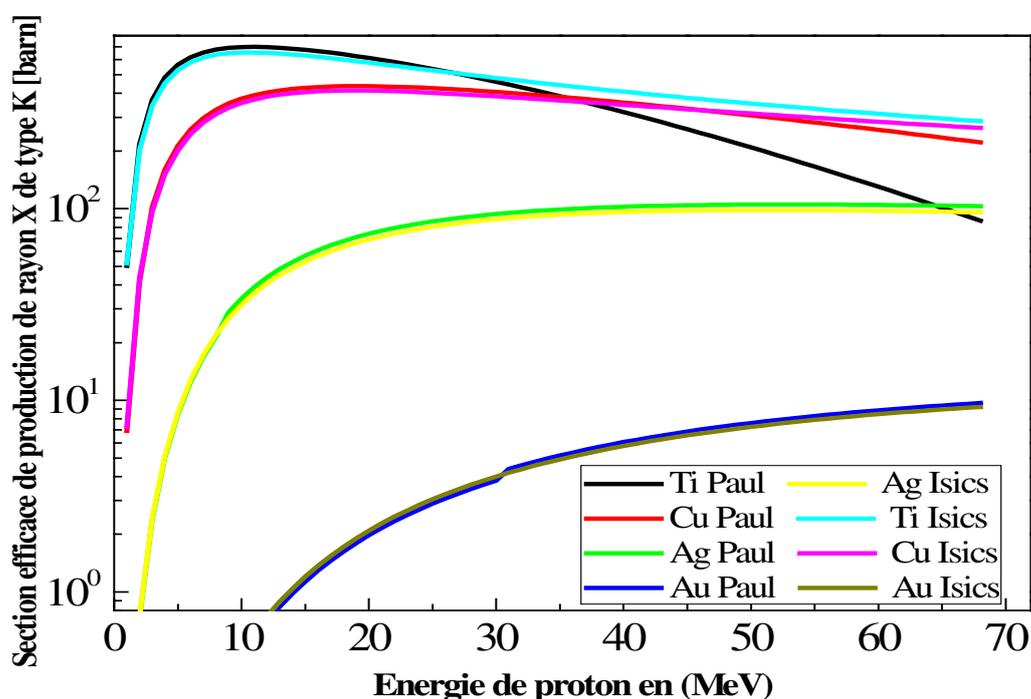


Figure 41 : valeurs des sections efficaces de production des raies X de type K obtenues avec la formule de Paul et ISICS(ECPSSR) pour différents éléments

Nous avons tracé sur la Figure 41 l'évolution de la section efficace de production de raies X de type K avec l'énergie des protons incidents pour plusieurs éléments, obtenue avec ISICS et la formule analytique de Paul. La différence entre les valeurs obtenues par ISICS et Paul est présentée sur la Figure 42 pour les différents éléments.

Nous pouvons voir qu'à basse énergie, les deux méthodes donnent des résultats comparables. En augmentant l'énergie des protons, la différence entre les deux augmente pour les éléments légers comme le titane et le cuivre tandis que les éléments lourds comme l'argent et l'or, la différence reste faible.

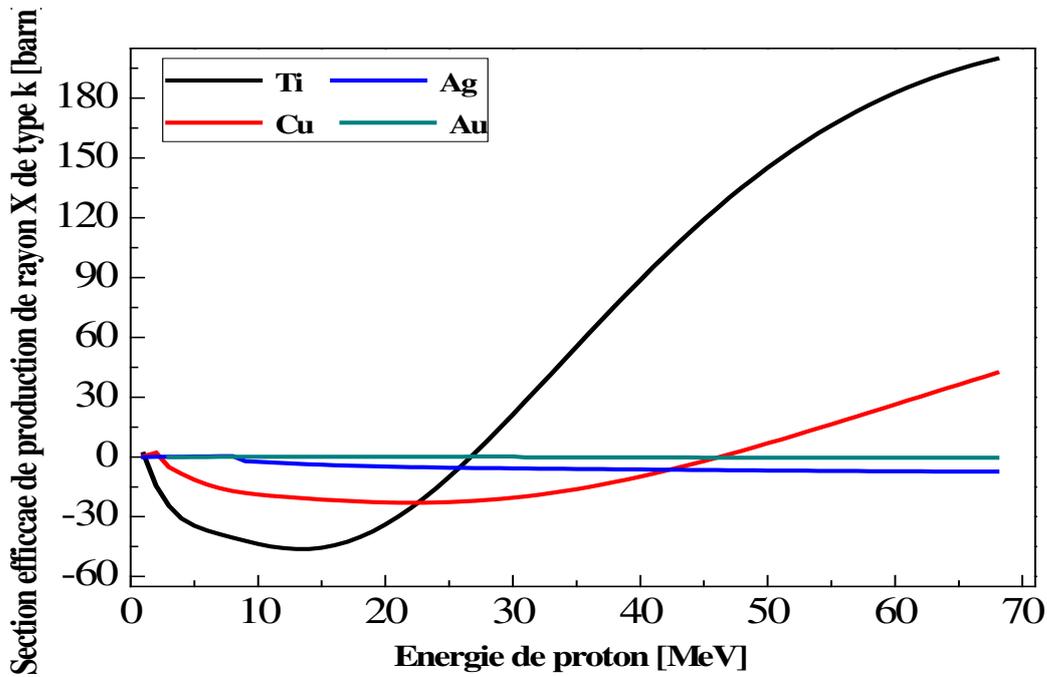


Figure 42 : différence entre la Section efficace de production des raies X de type K obtenue avec ISICS et avec la formule de Paul

Il est possible aussi de comparer ces valeurs théoriques avec des valeurs expérimentales. Une telle comparaison a été faite pour plusieurs éléments avec un faisceau de protons de 68 MeV par Denker et al. [80]. Il a été montré que les sections efficaces de production de X de type K expérimentales pour des protons de haute énergie sont proches de celles déterminée par les calculs théoriques d'ECSSR. Dans notre travail, nous allons donc utiliser les valeurs données par ISICS, programme basé sur la théorie ECSSR, pour le faisceau de protons.

2.1.3. Sections efficaces expérimentales (mesurées à ARRONAX)

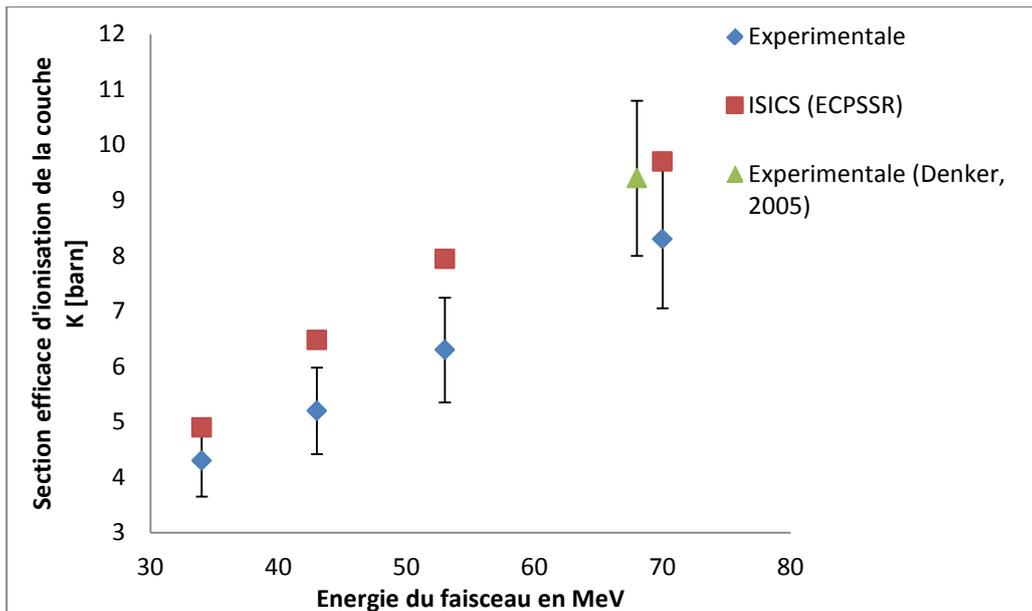


Figure 43 : sections efficaces d'ionisation de la couche K de l'or expérimentales et théoriques (ISICS) en fonction de l'énergie du faisceau de proton mesurées à ARRONAX (préliminaire)

La section efficace d'ionisation de la couche K de l'or a été mesurée pour des protons aux énergies 34, 43, 53 et 70 MeV. Les résultats sont présentés sur la Figure 43. Le modèle ECPSSR reproduit la tendance des mesures expérimentales, mais surestime légèrement nos valeurs. Ces mesures ont été faites avec un dispositif non optimisé et en particulier, la mesure du flux incident a été réalisée en utilisant l'arrêt du faisceau en aluminium pour lequel une erreur de 10% a été estimée sur la mesure de courant (absence d'anneau de grade et dispositif à l'air). Ceci conduit à des barres d'erreurs importantes sur nos valeurs expérimentales. Afin d'améliorer cela, ces mesures vont être reprises avec un dispositif optimisé et complétées pour d'autres éléments.

Dans les analyses des échantillons que nous allons faire par la méthode HEPIXE, l'erreur potentielle sur les sections efficaces, mise en évidence par la différence entre le modèle utilisé (ISICS ECPSSR) et les valeurs expérimentales, sera minimisée en normalisant avec un échantillon de référence élémentaire irradié dans les mêmes conditions.

2.1.4. *Conclusion*

Expérimentalement, les sections efficaces de production de raies X de type K avec des protons de haute énergie sont proches de celles théoriques d'ECPSSR, à 30% près. Les valeurs de section efficace de production de rayon X de type K obtenues par la méthode HEPIXE à ARRONAX sont en accord compte tenu des grandes barres d'erreurs avec les valeurs du modèle (ECPSSR). Dans les analyses que nous allons faire par la suite, la section efficace de production de raie X de type K va être déterminée en utilisant le programme ISICS (ECPSSR) quelle que soit le type de projectile utilisé.

2.2. **Évolution de la section efficace de production des raies X de type K pour les faisceaux disponibles à ARRONAX**

2.2.1. *Les faisceaux de protons*

Afin de sélectionner l'énergie optimale des protons en fonction des objectifs de nos expériences, une étude de la section efficace de production des rayons X de type K en fonction du numéro atomique Z et de l'énergie du proton est présentée (voir Figure 44). On rappelle (Chapitre I. 3.1.) que la section efficace de production de rayons X de type K augmente avec le numéro atomique Z jusqu'à atteindre un maximum puis décroît : ce maximum est obtenu quand l'énergie du projectile est proche de l'énergie de liaison de l'électron sur son cortège multiplié par le rapport de la masse du projectile sur la masse de l'électron. La position de ce maximum augmente donc bien avec l'énergie du projectile.

Ces courbes nous montrent que la section efficace varie lentement en fonction de l'énergie surtout pour les éléments où $30 < Z < 60$. Le choix du projectile dépend des éléments à analyser, pour les éléments avec $Z < 30$ on doit plutôt utiliser des protons de 17,5 MeV, pour

les éléments avec $30 < Z < 45$, il faut privilégier des protons de 34 MeV, et pour les éléments avec $Z > 45$ des protons de 70 MeV.

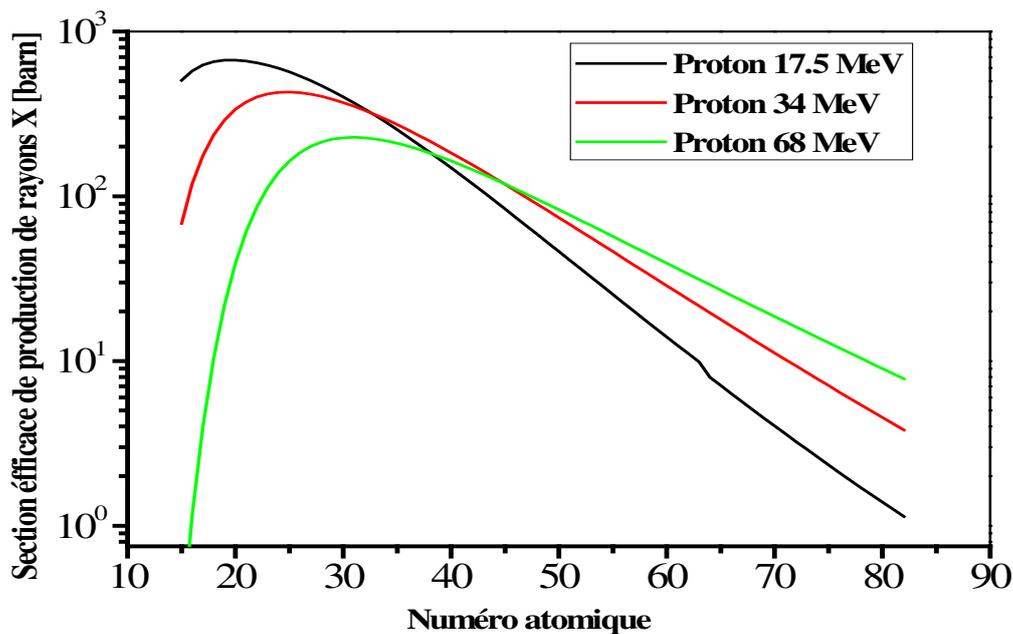


Figure 44 : section efficace de production de raie X de type K pour les différents énergies du faisceau de protons disponible à ARRONAX, en fonction de Z (ISICS(ECPSSR))

2.2.2. Les faisceaux de deutons

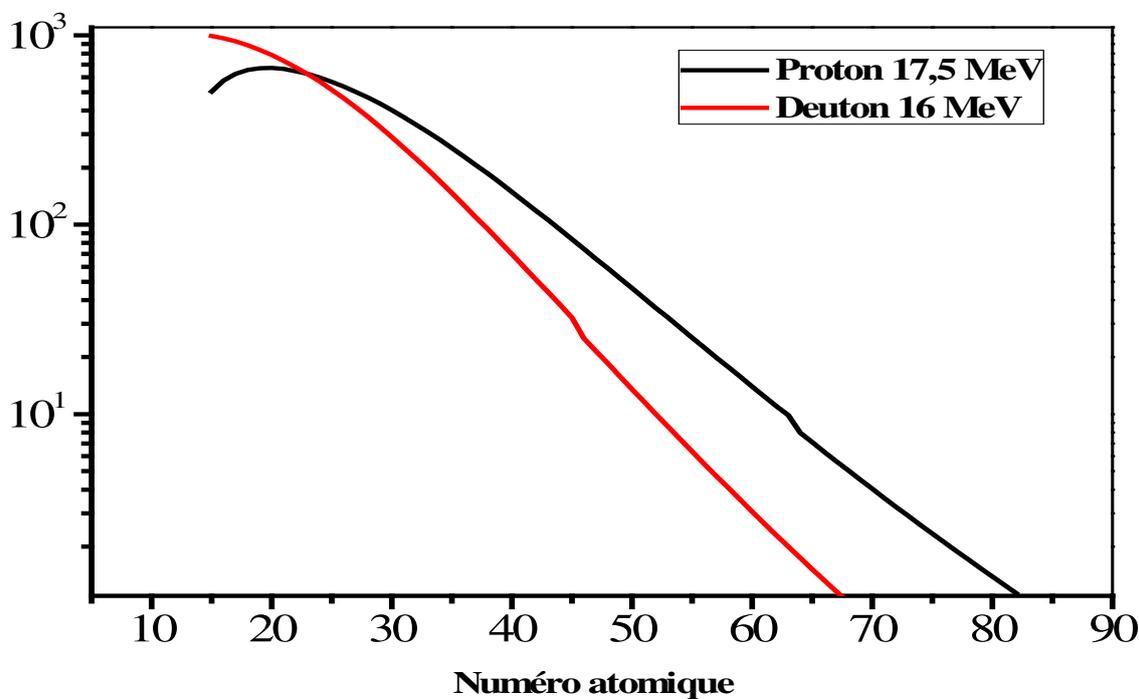


Figure 45 : section efficace de production de XK en fonction de numéro atomique Z pour des faisceaux de deutons 16 MeV et protons 17,5 MeV

L'énergie des deutons produits à ARRONAX peut varier entre 15 et 35 MeV. Le deuton est deux fois plus lourd que le proton mais il a la même charge. En termes de vitesse (ou d'énergie par nucléon : de 7,5 à 17,5 MeV/u), ces faisceaux de deutons sont moins rapides que ceux de protons ($> 17,5$ MeV/u) ; donc en terme de section efficace d'ionisation, qui dépend de la vitesse et de la charge du projectile, les deutons sont complémentaires par rapport aux protons. Un faisceau de deutons de 16 MeV sera plus adapté à l'analyse d'éléments ayant un numéro atomique < 20 (voir Figure 45).

2.2.3. *Le faisceau alpha à 68 MeV*

Les particules alpha sont accélérées à ARRONAX à une énergie fixe de 68 MeV. La masse de la particule alpha est quatre fois plus grande que le proton et sa charge (q) double. En termes de vitesse (17,5 MeV/u), le faisceau alpha a la même vitesse que le faisceau du proton de 17,5 MeV. La section efficace de production de rayons X de type K présente la même variation en fonction du numéro atomique, mais elle est quatre fois plus grande (q^2) pour les particules alpha comme nous le montre la Figure 46.

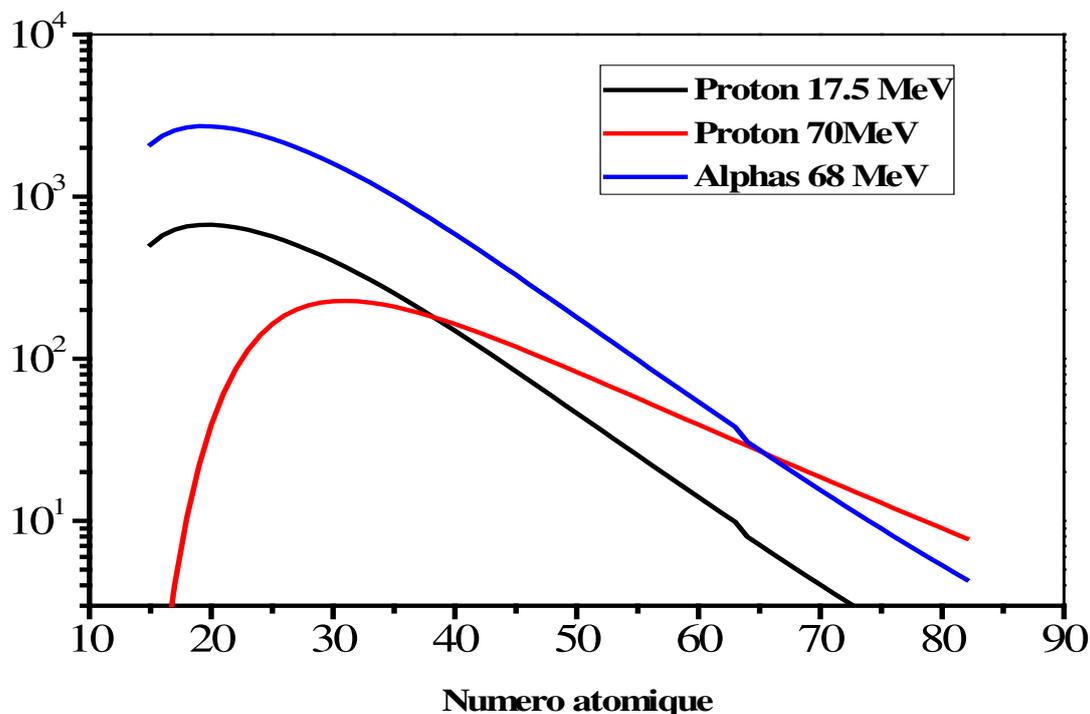


Figure 46 : section efficace de production de raie X de type K en fonction de Z et de la nature de particule incidente

Du point de vue de la valeur de la section efficace de production de rayons X de type K, l'alpha à 68 MeV est plus intéressant que tous les autres projectiles disponibles sur ARRONAX, sauf pour les éléments lourds à partir de $Z > 67$ pour lesquels les protons de 70 MeV présentent une section efficace plus grande. Par contre un faisceau de particules alpha présente un risque d'endommagement des cibles plus grand que les autres faisceaux en raison de son pouvoir d'arrêt plus important.

2.2.4. Conclusion

La section efficace de production des raies X de type K des éléments $Z < 20$ est plus importante quand on utilise des deutons, pour les éléments $20 < Z < 67$ c'est en utilisant le faisceau de particules alphas de 68 MeV qu'on a la plus grande valeur de section efficace tandis que finalement les protons de 70 MeV sont à privilégier pour les éléments lourds.

L'étude de l'évolution de la section efficace de production des raies X de type K pour les différents faisceaux disponibles sur ARRONAX permet de choisir le faisceau à utiliser peut répondre à l'objectif de l'expérience au niveau des éléments à détecter. Pour tirer parti de la haute énergie et onc une analyse en profondeur, il faut aussi tenir compte du parcours des projectiles dans la matière et par suite de l'atténuation des rayons X pour sortir de l'échantillon.

3. Parcours et projectile

Le parcours d'une particule chargée dépend du pouvoir d'arrêt dE/dx de la cible. Les faisceaux disponibles à ARRONAX ayant des énergies de quelques dizaines de MeV, le régime de Bethe est alors applicable (revoir chapitre I. 1.1.4.).

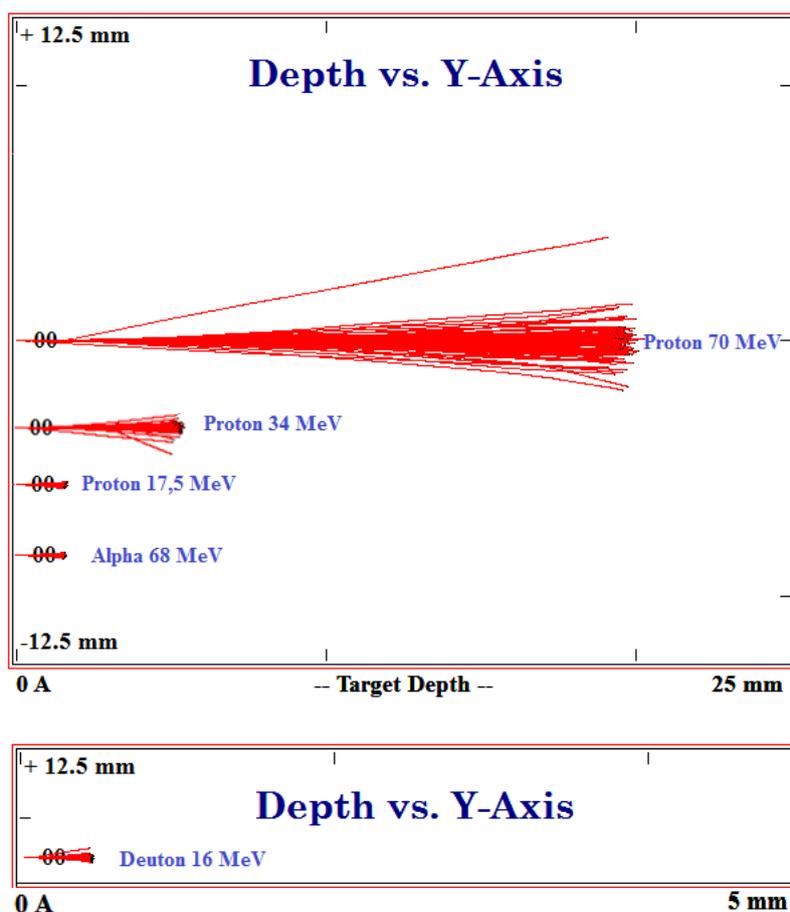


Figure 47 : parcours dans l'aluminium des différents types de faisceaux d'ARRONAX

En utilisant le logiciel SRIM [81], nous avons simulé le parcours de différents faisceaux dans l'aluminium ($Z=13$) (voir Figure 47). Les distances parcourues par les protons (17,5, 34 et 70 MeV), les alphas (68 MeV) et les deutons (16 MeV) sont regroupées dans le Tableau 2.

Faisceau	Parcours [mm]	$dE/dx _e$ [MeV/mm]
Protons 70 MeV	20	1,9
Protons 34 MeV	13,2	3,4
Protons 17,5 MeV	1,2	5,9
Alphas 68 MeV	1,2	26,5
Deutons 16 MeV	0,6	10,8

Tableau 2 : parcours dans l'aluminium pour les différents faisceaux d'ARRONAX et les pouvoirs d'arrêt électroniques à l'entrée

Dans le Tableau 2 sont aussi présentés les pouvoirs d'arrêt électroniques (cf. données NIST) initiaux (à l'entrée) pour chaque projectile. Pour une même nature de particule (les trois faisceaux de protons), l'épaisseur traversée augmente bien quand l'énergie des protons augmente. Cependant, pour une même énergie incidente, (alphas 68 MeV et protons 70 MeV) et (deuton 16 MeV et proton 17,5 MeV) les parcours sont différents : la particule alpha a une masse quatre fois plus grande que celle du proton, et celle du deuton est deux fois plus grande. En traversant la matière, l'épaisseur traversée par un proton est plus grand que celui des deux autres types de particule. Du point de vue des échantillons, à cause de son pouvoir d'arrêt plus grand, les particules alpha ont plus de risque de les endommager que les autres projectiles.

Conclusion

Du point de vue parcours, Les meilleurs faisceaux pour l'analyse en profondeur sont donc les faisceaux de protons, avec une énergie d'autant plus grande que l'épaisseur de l'échantillon et donc la profondeur d'analyse potentielle, est importante. Pour déterminer la profondeur d'analyse réelle, il faut tenir compte de l'atténuation des rayons X dans la matière.

4. Absorption des rayons X de type K dans l'échantillon

Lorsqu'un faisceau de rayons X traverse un milieu matériel, son flux diminue progressivement (Chapitre I. 1.2.). Après leur production dans la cible, les rayons X de type K traversent la matière avant de sortir dans l'air. Durant leur parcours, l'intensité des rayons X de type K diminue (Chapitre I. 1.2.5.). Le coefficient d'atténuation varie fortement en fonction de la matière et de l'énergie du photon X. Ce coefficient croît en fonction du numéro atomique de la matière traversée et décroît en fonction de l'énergie du rayonnement [82].

Si on considère un échantillon d'aluminium contenant des traces de titane ($Z=22$), de cuivre ($Z=29$), d'argent ($Z=48$) et d'or ($Z=79$), le nombre de rayons X atténués par l'aluminium est donné par (voir Chapitre I, 1.2.5.):

$$1 - \frac{I}{I_0} = 1 - \exp\left(-\frac{\mu}{\rho}\right)_{Al}^i \cdot \rho_{Al} \cdot e_{Al} \quad (42)$$

Où, $\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{Al}^i$ [cm²/g] est le coefficient d'atténuation massique des rayons X de l'élément i dans l'échantillon d'aluminium ; ρ_{Al} [g/cm³] est la masse volumique de l'aluminium et e_{Al} [cm] est l'épaisseur de la couche d'aluminium.

L'épaisseur maximale d'analyse pour un élément donné correspondra à l'épaisseur pour laquelle on a une atténuation de 99,9% des rayons X produits. Dans le cas de notre échantillon d'aluminium, ces épaisseurs sont présentées dans le Tableau 3 pour les différents éléments traces considérés dans cet échantillon.

Eléments traces	Energie XK _α [keV]	Epaisseur [mm]
Ti	4,5	0,1
Cu	8	0,5
Ag	22,1	10
Au (XK _{α1})	68,8	110

Tableau 3 : épaisseurs parcourues par les rayons XK_α des éléments Ti, Cu, Ag et Au dans une matrice d'Aluminium (99,9% d'absorption)

Conclusion

La profondeur d'analyse va être variable et dépendre de l'atténuation des rayons X produits par l'interaction du projectile avec la matière. Plus l'élément est lourd, plus l'analyse pourra se faire profondément. Nos analyses se faisant à l'air, il faudra aussi prendre en compte l'absorption dans le milieu entre la cible et le détecteur.

5. Bruit de fond dans les spectres HE PIXE

Outre la section efficace de production des raies X de type K, le parcours du projectile et l'atténuation des rayons X, un autre facteur important intervient dans la sensibilité de la méthode HE PIXE : le bruit de fond continu présent dans les spectres X mesurés durant l'expérience. Comme nous l'avons vu dans le chapitre I, ce bruit de fond est formé par le bremsstrahlung des électrons secondaires émis par la cible et l'effet Compton de rayons gamma des réactions nucléaires produit par la cible et/ou l'environnement de l'expérience.

5.1. Caractérisation de bruit de fond de bremsstrahlung

Afin de caractériser la contribution du bremsstrahlung dans le bruit de fond de la méthode HE PIXE à ARRONAX, une cible de PMMA ou «poly methyl methacrylate » est irradiée par un faisceau de particules alpha de 68 MeV. Cette cible a été choisie car elle est composée

seulement d'hydrogène, d'oxygène et de carbone, trois éléments légers qui ne peuvent pas être détecté par la méthode PIXE ; ainsi, seule la contribution de bruit de fond dans le spectre sera présente. La cible irradiée a une épaisseur de 900 μm et est précédée d'une feuille mince de cuivre de 2 μm (feuille moniteur pour mesurer le nombre de particules incidentes). Le spectre obtenu est présenté sur la Figure 48. Dans la même expérience, une feuille mince de cuivre de même caractéristique a été aussi irradié seule. Ce dernier spectre a été soustrait, après normalisation par le nombre de particules incidentes, à celui obtenu avec la cible Cu/PMMA afin d'enlever à la fois les pics de cuivre et le bruit Compton de l'ambiance (voir Figure 49).

Durant l'expérience, le détecteur de rayon X est blindé par des briques de Plomb (pour permettre de réduire la distance entre le détecteur et la cible à 6,5 cm). L'intensité faisceau a été réduite de manière à conserver un temps mort acceptable. À son arrivée sur la surface de la feuille moniteur, le faisceau a une énergie égale à 63,4 MeV (calculé avec SRIM) après son parcours dans les 75 μm de kapton à la sortie faisceau et dans l'air.

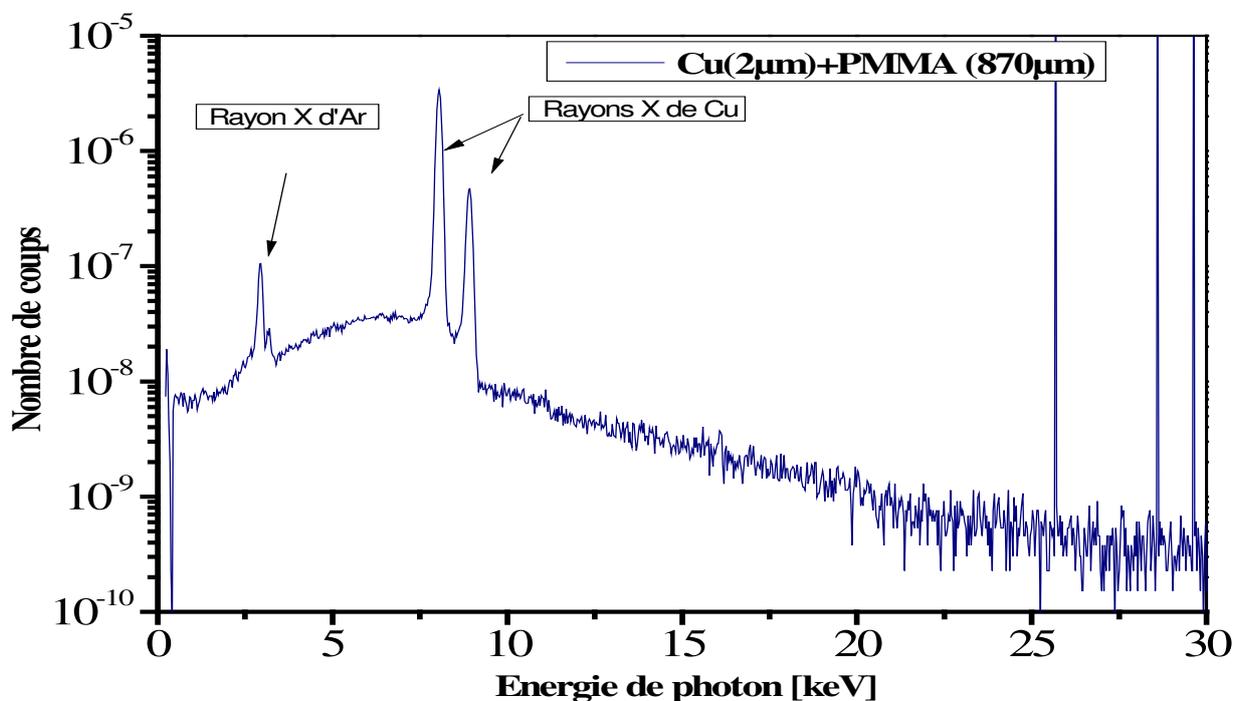


Figure 48 : spectre de rayons X enregistré avec une cible de Cu/PMMA irradiée par un faisceau de particules alphas 68 MeV

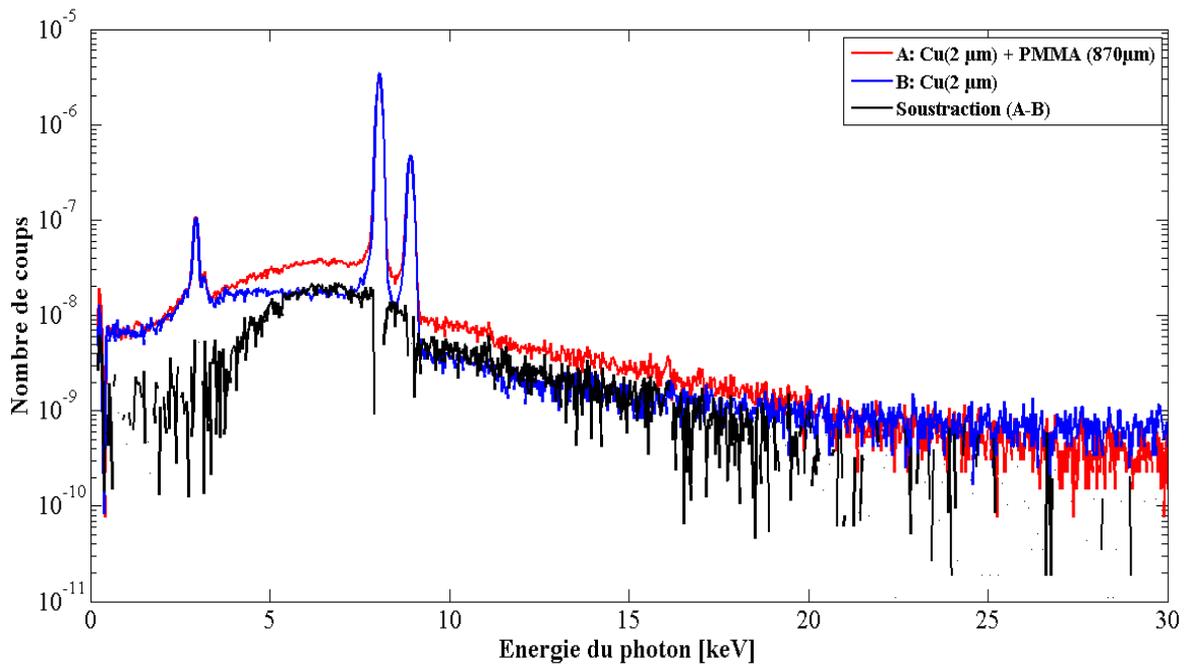


Figure 49 : spectres normalisés par le nombre de particules incidentes pour l'échantillon Cu/PMMA (2 μ m/870 μ m), et Cu (2 μ m) ainsi que leur soustraction (courbe noire)

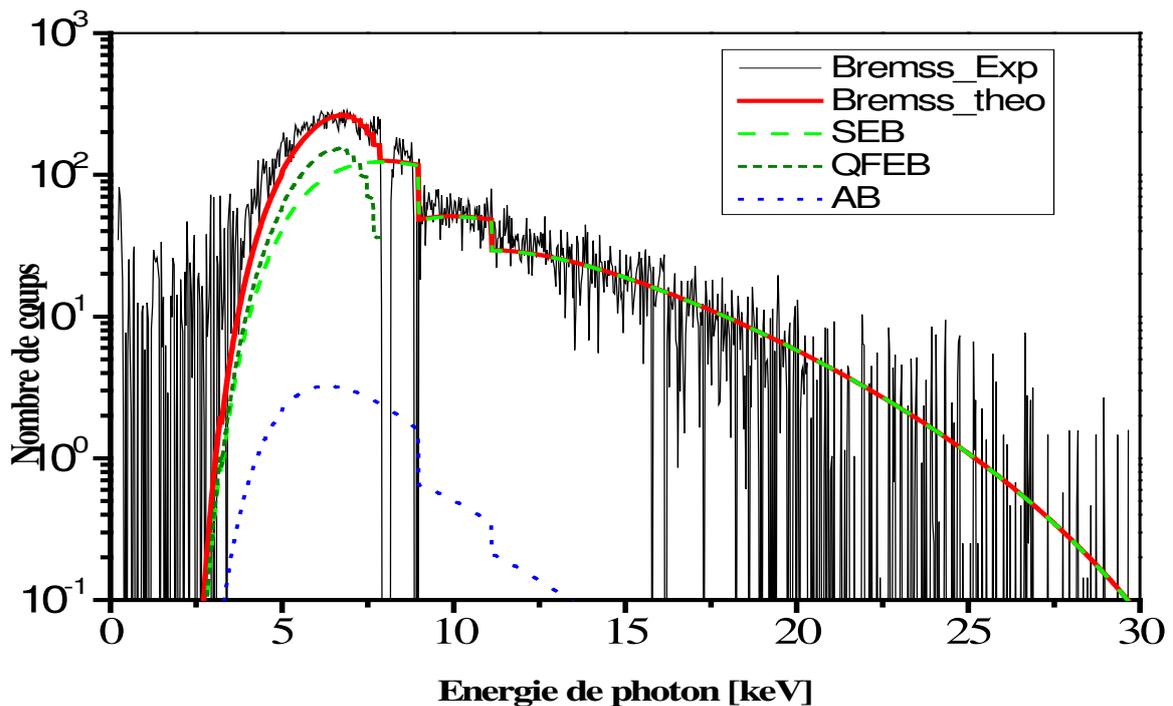


Figure 50 : comparaison entre bruit de fond bremsstrahlung théorique et bruit de fond expérimental pour HE PIXE avec des particules alpha de 68 MeV dans 870 μ m de PMMA

Parallèlement, le bremsstrahlung a été simulé en utilisant la section efficace d'émission de rayon X de bremsstrahlung en fonction de l'angle solide et la variation de l'énergie de trois contributions au bremsstrahlung : SEB, QFEB et AB [83] [84]. Une comparaison entre le bruit de fond expérimental et simulé est présentée sur la Figure 50. Un bon accord entre le spectre de bruit de fond expérimental et la contribution simulée contenant l'ensemble des trois mécanismes de bremsstrahlung est obtenue.

Ceci indique que la contribution venant de l'effet Compton associé aux gammas produits dans la cible est très petite devant le bremsstrahlung à basse énergie. En effet, en effectuant la soustraction des spectres obtenus pour Cu/PMMA et Cu, l'effet de l'ambiance a été retiré (Figure 49) et seuls les effets présents dans la cible persistent.

5.2. Bruit de fond et nature du projectile

Nous allons maintenant étudier le bruit de fond en fonction de la nature du projectile. Pour ce faire, nous allons utiliser un échantillon de référence formé d'une pastille (d'épaisseur 500 μm) réalisée à partir d'une poudre de sédiments de lac, fournie par l'IAEA « International Atomic Energy Agency » et connue sous la dénomination IAEA-SL-1 (Chapitre II. 6.1.). Cet échantillon a été bombardé à par un faisceau de protons de 70 MeV et un faisceau de particules alpha de 68 MeV. Durant les deux expériences le détecteur de rayon X est situé à une distance 16 cm de la cible, à un angle de 120° par rapport à la ligne du faisceau.

Les deux spectres, normalisés par le nombre de particules incidentes, sont présentés dans la Figure 51. La perte d'énergie des projectiles lors de la traversée des 75 μm de kapton et 30 cm d'air avant d'arriver à la surface de l'échantillon a été prise en compte : le faisceau de protons arrive avec une énergie de 69,2 MeV et celui de particules alpha avec une énergie 57,2 MeV (cf. SRIM).

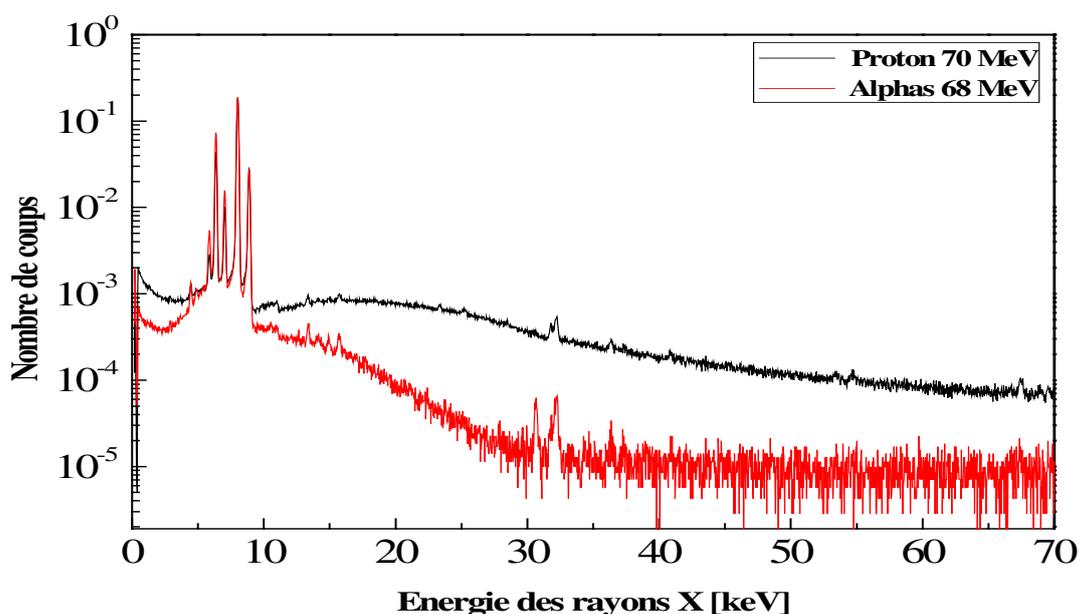


Figure 51 : comparaison du bruit de fond pour un faisceau de protons et de particules alpha

Nous pouvons noter ici que le bruit de fond du spectre X, et notamment la contribution Compton à ce bruit de fond, est plus importante avec les protons qu'avec les alphas, à même énergie (totale). Pour les protons à cette énergie, l'énergie maximale du QFEB est de 31,3 keV et de 150 keV pour le SEB ; pour les particules alpha, l'énergie maximale du QFEB de 7,8 keV et de 37,6 keV pour le SEB. Si on identifie bien la contribution du SEB dans le spectre obtenu avec les alphas, elle est beaucoup moins marquée dans le cas des protons ; dans ce dernier cas, le bruit de fond à haute énergie est dominé par l'effet Compton.

Cette contribution Compton est en grande partie liée à l'interaction d'une partie du faisceau dans les collimateurs quatre doigts à la sortie de la ligne. Le bruit induit par cette partie de la ligne dépend de l'intensité du faisceau déposée sur ce collimateur, d'ouverture d'environ 1 cm de diamètre. Cette contribution de bruit de fond varie d'une expérience à l'autre, et dépend également de la phase de préparation du faisceau et des réglages sur la ligne (transmission du faisceau).

5.3. Bruit en fonction de l'épaisseur de l'échantillon

Pour étudier l'influence de l'épaisseur de notre échantillon sur le bruit de fond produit, nous avons irradié deux échantillons de SnPbSb, l'un d'une épaisseur de 500 μm et l'autre d'une épaisseur de 1500 μm . Cet échantillon est un alliage des éléments Sn, Pb et Sb avec les pourcentages massiques suivants : 60 % de Sn, 39% de Pb et 1% de Sb. Ces deux échantillons ont été irradiés à l'aide d'un faisceau de protons de 70 MeV. La distance entre le détecteur et la cible est de 25 cm et l'angle de détection est égal à 135°. Comme la cible contient du plomb, le détecteur a été placé à une distance plus grande (25cm) qu'habituellement (16 cm) afin de diminuer le nombre des rayons X parasites provenant de l'interaction des rayons gamma ambiant avec le plomb du blindage du détecteur. On a choisi un angle de 135° pour réduire l'épaisseur d'air traversée par les rayons X et donc l'atténuation. Cela est important notamment pour l'élément Sb qui est présent avec une faible concentration (1%).

Sur la Figure 52 nous pouvons voir que la différence entre les deux spectres est très petite, malgré un facteur trois sur l'épaisseur de ces deux cibles : ceci permet d'indiquer que la majeure partie du bruit de fond à haute énergie provient de l'ambiance du hall expérimental et non pas de la cible.

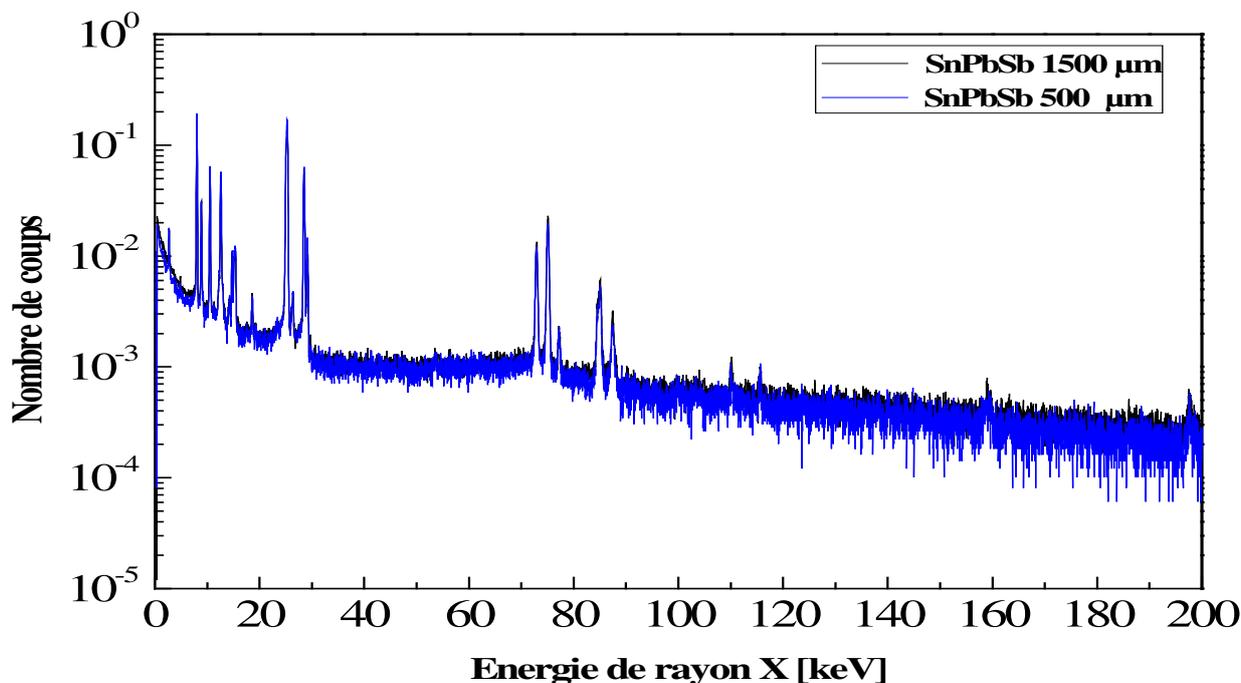


Figure 52 : comparaison entre l'effet Compton dans une matrice lourde en fonction de l'épaisseur de la cible

5.4. Conclusion

Les principales composantes de bruit de fond de HE PIXE à ARRONAX sont le rayonnement de freinage des électrons secondaires émis par la cible, dominant à basse énergie, et l'effet Compton des rayons gamma venant de l'ambiance qui est dominant à haute énergie. Le bruit de fond varie en fonction du projectile utilisé et il est plus important avec les protons qu'avec les particules alpha (à même énergie).

5.5. Activation des échantillons

Comme nous l'avons déjà mentionné, l'utilisation de faisceaux de protons, deutons ou particules alpha d'énergie de l'ordre de plusieurs dizaines de MeV peut engendrer des réactions nucléaires dans les cibles et échantillons irradiés. Ces réactions de transmutation peuvent engendrer des isotopes contribuant à rendre le matériau radioactif.

Si cette activation peut être problématique pour certains échantillons « précieux », elle peut être limitée et rester « acceptable » dans la plupart des cas. Lors de nos expériences, nous pouvons limiter le débit de dose à moins de 5 $\mu\text{Sv}/\text{heure}$, et cette activité redescend au niveau du bruit de fond généralement en quelques jours. Cette activation des échantillons dépend de la nature de la matrice des échantillons irradiés, et la contribution la plus problématique concerne les isotopes à demi-vie non négligeable.

Cependant cette activation, quand elle existe, peut nous permettre de compléter nos analyses en exposant les échantillons, après irradiation, à un détecteur de photons gamma (bas bruit de fond) pendant quelques minutes ou quelques heures afin d'avoir des informations complémentaires sur l'échantillon, comme nous allons voir dans le chapitre IV dans le cas d'analyse multicouche par les « rayons gamma offline ».

6. La limite de détection

Après avoir présenté la section efficace de production de rayons X de type K pour les différents faisceaux, les parcours des différents projectiles incidents, l'atténuation dans l'échantillon des rayons X émis, ainsi qu'une étude sur le bruit de fond continu dans le spectre X, nous allons, à partir de tous ces paramètres, discuter de la limite de détection de la méthode HE PIXE à ARRONAX. Les échantillons utilisés dans cette étude sont les mêmes que ceux qui ont été utilisés lors de l'étude sur le bruit de fond.

6.1. Définition

La limite de détection d'une méthode d'analyse est un paramètre important pour qualifier et valoriser la sensibilité de cette méthode. Comme nous l'avons vu au chapitre I, chaque expérience PIXE a sa propre limite de détection, directement reliée au bruit de fond et dépendant du faisceau utilisé, des caractéristiques de l'expérience, de la nature et de l'épaisseur de la cible, etc.

Pour caractériser la limite de détection, nous prendrons quelques échantillons représentatifs (matrice légère, matrice lourde) analysés selon différentes conditions expérimentales. Nous identifierons (extraurons) la composante de bruit de fond dans les spectres obtenus et nous déterminerons la limite de détection à partir de l'équation suivante pour un élément (Z) donné :

$$Ld [\mu g/g] = \frac{3\sqrt{NB} \cdot M_Z \cdot \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{XK} \cdot 10^6}{N_{av} \cdot N_p \cdot \sigma_{XK} \cdot \varepsilon_{XK} \cdot T_{abs} \cdot \cos\theta \cdot b \cdot \left(1 - e^{-\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{XK} \cdot \frac{\rho \cdot e}{\cos\theta}}\right)} \quad (43)$$

où NB est le nombre de coups de bruit de fond « en-dessous » du pic correspondant à la raie utilisée pour l'élément considéré, M [g/cm³] est la masse molaire de l'élément, μ/ρ [cm²/g] est le coefficient d'atténuation massique des rayons X considérés dans la cible, ρ [g/cm³] est la masse volumique de l'échantillon, N_{av} [mol⁻¹] est le nombre d'Avogadro, N_p est le nombre de particules incidentes, σ_{XK} [cm²] est la section efficace de production des rayons X de type K considérés (calculée par ISICS), ε_{XK} est l'efficacité totale de détection des rayons X de type K considérés, T_{abs} est l'atténuation de ces rayons X de type K dans les milieux entre la sortie de la cible et l'entrée du détecteur, b est l'intensité relative de la raie de rayon X de type K, e [cm] est l'épaisseur de l'échantillon irradié et θ est l'angle entre le détecteur et la direction d'incidence du faisceau. On multiplie par 10⁶ pour passer à la partie par million (ppm) ou au $\mu g/g$.

La racine carré de l'intensité du bruit de fond est multipliée par le facteur 3 [85] afin d'être majorant, car la valeur de σ (voir paragraphe suivante) qui va être utilisée pour calculer cette intensité est petite.

6.2. Quantification du bruit de fond

La première étape consiste à enlever la contribution des pics caractéristiques des éléments présents dans les spectres obtenus de façon à ne conserver que la contribution due au bruit de fond. Les pics sont retirés et le spectre est lissé par un filtrage numérique (moyenne glissante) sous Matlab (voir Figure 53).

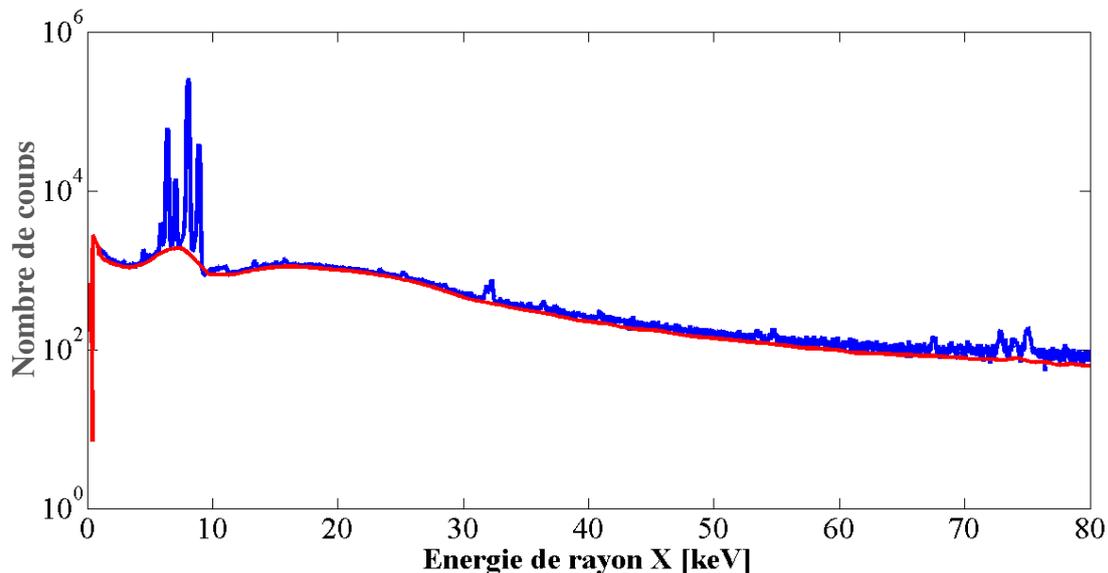


Figure 53 : spectre brut et extraction du bruit de fond pour l'échantillon IAEA SI- 1 irradié par un faisceau de protons de 70MeV

Une fois cette composante de bruit de fond extraite, il faut la quantifier dans un intervalle correspondant à chaque pic (raie X) correspondant à chaque élément recherché. La valeur de l'énergie des centroïdes est bien connue pour les raies utilisées ($K\alpha_1$, $K\alpha_2$,...); la largeur à mi-hauteur de ces pics va évoluer comme $FWHM = a\sqrt{E} + b$ [86], où E est l'énergie du centroïde du pic et a et b des constantes; ces constantes sont déterminées expérimentalement à partir de pics identifiés dans les spectres et de leur analyse par le logiciel FitzPeaks.

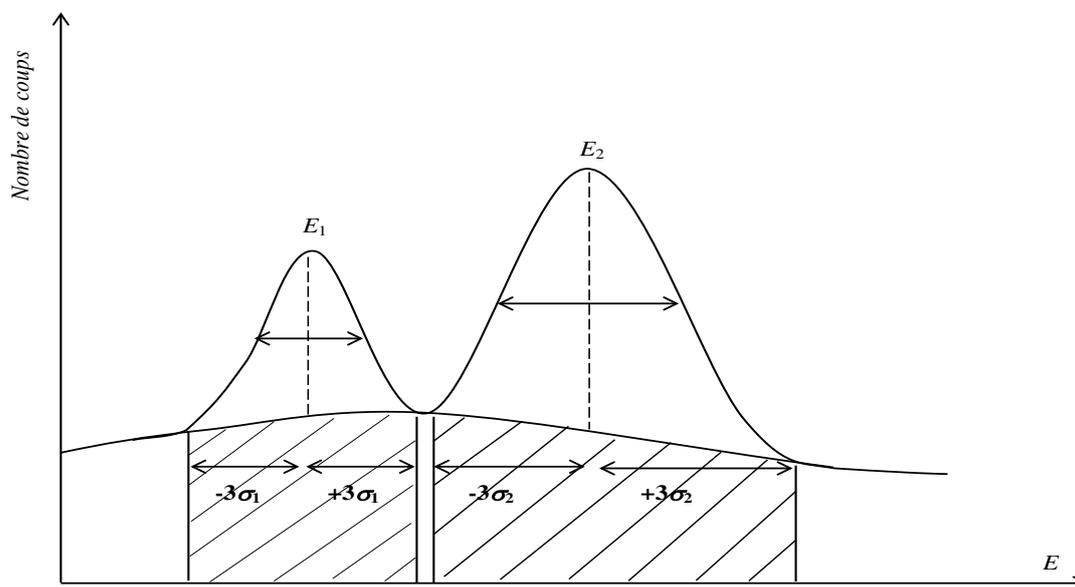


Figure 54 : schéma explicatif pour calculer l'intensité de bruit de fond sous le pic

Pour préciser la largeur du pic sur laquelle la contribution du bruit de fond va être calculée, nous choisissons de prendre 6σ ($\pm 3\sigma$), ce qui correspond à 99,7% de largeur totale d'un pic gaussien. Pour calculer la valeur de σ , nous allons déterminer la largeur à mi-hauteur de pic ($FWHM = 2,35 \sigma$). Une fonction a ainsi été créée pour déterminer la surface de bruit sur une largeur à 6σ autour des pics caractéristiques des éléments allant de $Z = 20$ à $Z = 80$. Un schéma explicatif est présenté dans la Figure 54.

Ainsi, à partir d'un spectre acquis, nous sommes en mesure de calculer grâce à l'équation (27) et de tracer la limite de détection en fonction du numéro atomique pour une cible et des conditions expérimentales données.

6.3. Limite de détection en fonction de la nature de projectile

Nous avons analysé un échantillon de sédiment de lac IAEA-SL1 à la fois avec un faisceau de protons de 70 MeV et un faisceau de particules alpha de 68 MeV. Les conditions expérimentales sont les mêmes, la distance entre le détecteur et la cible est de 16 cm et l'angle de détection est de 120°. Une feuille du cuivre de 2 µm est toujours positionnée en amont de la cible pour mesurer le nombre de particules incidentes.

Afin de pouvoir comparer ces deux conditions expérimentales, nous avons normalisé les spectres par la charge Q correspondant aux particules incidentes (en µC). Dans l'équation définissant la limite de détection, nous pouvons voir que cette charge apparaît à la fois dans la racine carrée du bruit de fond $\sqrt{N_p}$ et dans le signal N_p . Par suite, en multipliant la limite de détection par \sqrt{Q} , nous rapporterons les limites de détection pour les deux échantillons au même flux incident (voir les équations (28) et (29)).

$$Ld \propto \frac{\sqrt{N_p}}{N_p} \propto \frac{\sqrt{Q}}{Q} = \frac{1}{\sqrt{Q}} \quad (44)$$

$$Ld / (1\mu C) \propto Ld \times \sqrt{Q} \quad (45)$$

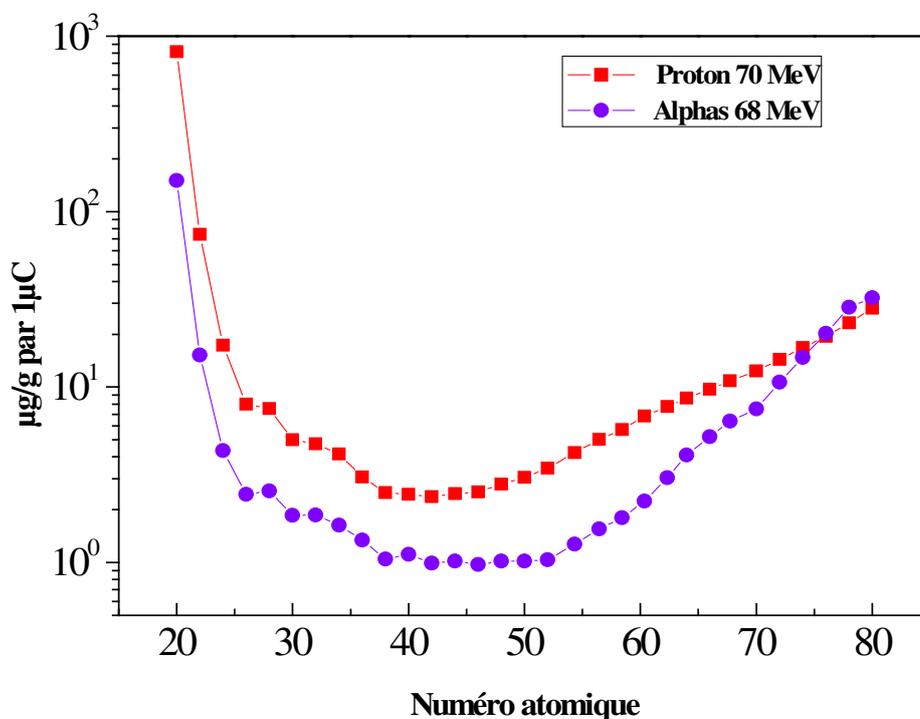


Figure 55 : limite de détection pour l'échantillon SL-1 IAEA en fonction de la nature du faisceau incident

Sur la Figure 55 sont représentées les limites de détection (en $\mu\text{g/g}$ par μC) pour l'échantillon IAEA SL-1, irradiés à l'aide d'un faisceau de protons de 70 MeV et un faisceau de particules alpha de 68 MeV. Il faut noter que la charge cumulée dans le cas du faisceau de protons est égale à 0,67 μC , avec un temps mort de 3,27% et celle pour le faisceau de particules alpha est égale à 0,19 μC , avec un temps mort de 1,43%.

Quel que soit le projectile utilisé, on voit qu'à basse énergie, la limite de détection est moins bonne. Cela est dû au fait que les rayons X de type K sont peu énergétiques et que l'atténuation dans la matière (échantillon, air) sera importante limitant le nombre de photons détectés. A haute énergie, les sections efficaces de production de rayons X de type K diminuent ce qui, à nouveau, va amener une moins bonne limite de détection.

La perte d'efficacité due au pic d'échappement du détecteur de germanium est visible pour les éléments autour de $Z = 30$, ainsi que l'effet de la feuille de cuivre ($Z=29$) utilisée comme feuille moniteur : la limite de détection pour $Z=29$ diminue à cause de nombre de rayons X de type K émis par la feuille de cuivre. Comme nous avons vu précédemment, la section efficace de production des raies X de type K est plus grande avec le faisceau de particules alpha qu'avec les protons, sauf pour les éléments lourds au-delà de $Z = 67$. De plus, nous avons également souligné que le bruit de fond est plus important dans le cas de protons que dans le cas des particules alpha.

Ces deux effets combinés expliquent les résultats clairement obtenus sur la courbe de limite de détection : pour ce genre d'échantillon et pour l'analyse des éléments de numéros atomiques « intermédiaires », il est préférable d'utiliser les particules alpha.

6.4. Conclusion

La notion de limite de détection est un concept très tentant pour qualifier les performances d'une méthode d'analyse ; cependant, il faut bien garder en tête que cette limite de détection n'est pas absolue, mais dépend des conditions expérimentales (nature de la matrice, intensité du faisceau, niveau de bruit de fond, etc.).

Dans nos conditions d'expérience actuelles à ARRONAX, nous pouvons quand même conclure que nous pouvons atteindre des **limites de détection de l'ordre du $\mu\text{g/g}$ par μC pour des éléments de numéro atomique Z compris entre 30 et 60 dans des matrices « légères »**. Dans ces cas-là, la limite de détection obtenue avec le faisceau de particules alpha de 68 MeV est meilleure que celle obtenue avec de protons de 70 MeV. Pour les éléments plus lourds, ayant un numéro atomique plus grand que $Z = 67$, le faisceau de proton de 70 MeV est préférable.

7. La technique d'analyse PIGE

Comme nous l'avons déjà évoqué, la méthode PIGE peut être utilisée conjointement à PIXE pour compléter les analyses, notamment pour les éléments légers, de la matrice ou des traces. Nous présentons ici des premiers résultats préliminaires obtenus avec cette méthode mise en œuvre à ARRONAX.

Par la méthode PIGE associée à HE PIXE, deux échantillons standards ont été analysés, IAEA-SL-1 et un échantillon de verre de NIST (NIST 613) [87].

Les deux échantillons ont été irradiés par un faisceau de protons de 70 MeV ; les rayons gamma ont été détectés par un détecteur de gamma de type germanium. Le nombre de particules incidentes a été mesurée en utilisant les rayons X émis par des feuilles moniteurs (cuivre de 2 μm placé sur l'échantillon de sédiment de lac et une feuille moniteur de titane de 10 μm d'épaisseur sur le verre de NIST) et enregistrés par le détecteur de rayons X « PIXE ». Les caractéristiques des échantillons sont les suivantes :

Cible	IAEA-SL1	NIST
Densité (g/cm^3)	2,1	1,88
Épaisseur (μm)	500	1000

Tableau 4 : épaisseur et densité des échantillons verre NIST et IAEA-SL-1

Les spectres de photons gammas obtenus pour les deux échantillons sont présentés sur la Figure 56.

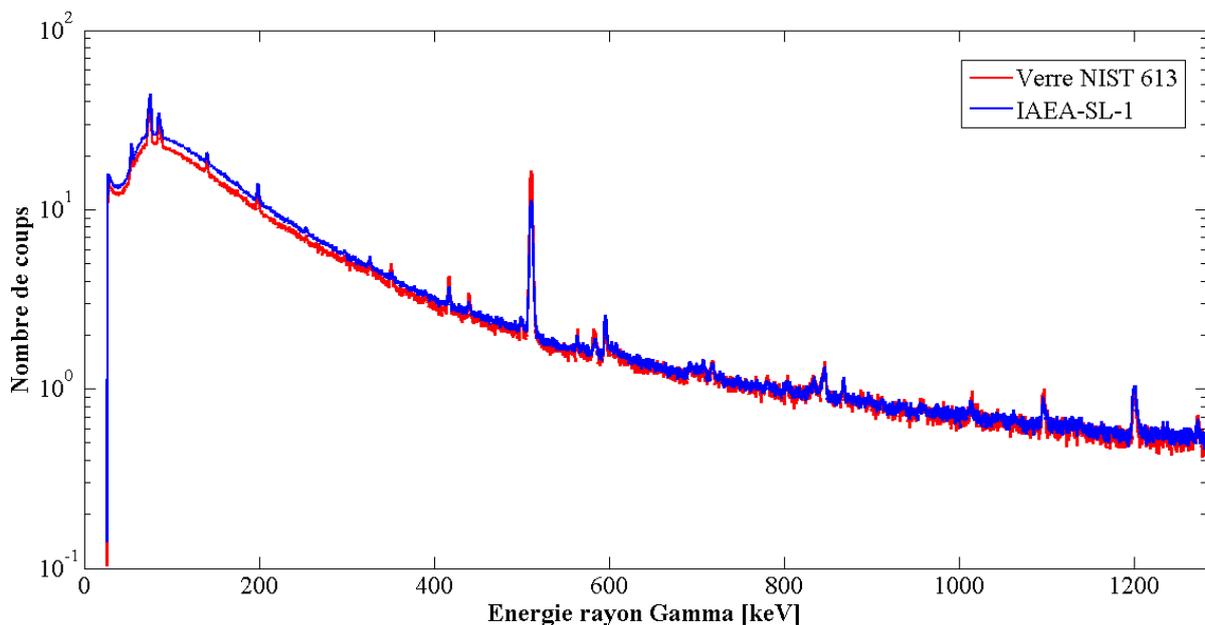


Figure 56 : spectres de rayons gamma normalisés par la charge des échantillons IAEA-SL-1 et NIST irradiés par un faisceau de protons de 70 MeV

Dans ces spectres et pour les deux échantillons, nous avons identifié les pics gamma correspondant aux isotopes présentés dans le tableau suivant :

Energie γ [keV]	Echantillon	Element Source	Element émetteur
350	NIST	^{23}Na	^{21}Ne
440	NIST & IAEA	^{27}Al ^{23}Na	^{23}Na ^{23}Na
583	NIST	^{40}Ca ^{23}Na	^{36}Cl ^{22}Na
718	NIST & IAEA	^{16}O	^{10}B
782	NIST	^{23}Na ^{28}Si	^{24}Na ^{27}Si
1273	NIST & IAEA	^{28}Si	^{28}Si

Tableau 5 : éléments détectés dans les deux échantillons NIST-613 et IAEA-SL-1

Les éléments présents dans l'échantillon NIST-613 sont listés dans son document de référence : il y a notamment de l'oxygène, du silicium, du calcium, de l'aluminium et du sodium. Tous ces éléments ont été détectés par la méthode PIGE. Pour l'échantillon IAEA-SL-1, tous les éléments détectés par PIGE appartiennent également aux éléments de la matrice de cet échantillon [voir annexe 2].

La méthode PIGE peut donc être utilisée comme méthode complémentaire pour PIXE à haute énergie. Avec cette méthode les éléments légers de la matrice, qui ne sont pas détectés par HE PIXE, peuvent l'être par PIGE. Cependant, après cette preuve de faisabilité qui a permis l'identification des éléments légers présents, il nous faudra améliorer notre dispositif expérimental et maîtriser un certain nombre de paramètres pour passer à l'étape suivante de quantification. L'acquisition d'un détecteur dédié est prévue dans le cadre de l'équipex Arronax Plus.

Conclusion

En ajoutant la méthode PIGE à HE PIXE, des éléments légers comme O ($Z = 8$), Na ($Z = 11$) Al ($Z = 13$), peuvent être identifiés. PIGE permet, comme attendu, d'identifier les éléments légers qui sont invisibles avec notre dispositif HE PIXE. Cela nous permettra d'identifier, puis de quantifier, les éléments majeurs de la matrice des échantillons, directement lors de l'expérience sans avoir recours à une analyse complémentaire comme par exemple la microscopie MEB/EDX. Les travaux doivent se poursuivre sur la mise en œuvre de la quantification avec HE PIGE

Chapitre IV :

Applications de la méthode HE PIXE

1. Introduction

Les deux chapitres II et III précédents ont présenté les caractéristiques et les performances de la méthode HE PIXE à ARRONAX. Dans ce dernier chapitre, différents domaines de développement de cette méthode vont être présentés : analyse d'échantillons composés, analyse de multicouches et analyse d'éléments traces.

La première application présentée concernera l'analyse d'un dépôt de nickel-gallium sur un support en or, dans le cadre de la conception de cibles pour la production de gallium-68 à ARRONAX. Cet isotope est utilisé pour l'imagerie médicale. Il s'agira de déterminer précisément la concentration de ces deux éléments, ce qui permet de valider la phase de l'alliage et de lui associer les bonnes propriétés thermiques ; nous pourrions également avoir accès à l'épaisseur et à la densité de ce dépôt.

Dans un deuxième temps, nous présenterons des résultats concernant l'analyse d'échantillons multicouches par HE PIXE pour déterminer la séquence et les épaisseurs des couches.

Enfin, nous présenterons la recherche et la quantification d'éléments traces dans des matériaux de type sodalite, en collaboration avec l'institut des matériaux Jean Rouxel de Nantes ; la problématique, ici, est d'identifier des éléments qui pourraient être à l'origine de l'effet photochromique dans les sodalites.

2. Analyse d'un échantillon composé

Dans cette partie, un échantillon composé de deux éléments est analysé par la méthode HE PIXE à ARRONAX. Les concentrations massiques des éléments d'un alliage de nickel et de gallium, déposé sur un support en or, vont être déterminées par cette méthode. L'épaisseur de dépôt va être aussi déterminée par l'atténuation dans le dépôt des raies X de type K émises par l'or.

2.1. Alliage Nickel/Gallium

Le gallium 69 est un isotope stable, qui présente une abondance isotopique de 60,1% dans le gallium naturel. À partir de cet isotope, on peut produire du germanium 68 en le bombardant par des protons avec une énergie minimale de 11 MeV (énergie seuil pour cette réaction). Le germanium 68 va se désintégrer par capture électronique vers le gallium 68, lui-même radioactif β^+ .



Le germanium 68 a une demi-vie de 270,82 jours, et le gallium 68 une demi-vie de 67,63 minutes. Ce dernier est utilisé en imagerie médicale vectorisée.

Actuellement, le germanium 68 est produit principalement par le gallium 69. Aux Etats Unis, le gallium liquide, qui a une température de fusion de 30° [88], est utilisé comme matériau cible et est encapsulé dans une coque de niobium [89]. Le gallium est très corrosif et son caractère corrosif augmente avec la température. La température de la cible peut être supérieure à 100°C durant une irradiation, ce qui conduit parfois à la formation des fissures et à la détérioration des cibles. Pour contourner ce problème, il a été décidé à ARRONAX d'utiliser un alliage de gallium et de nickel. Cet alliage permet au gallium de rester solide à une température de fusion plus élevée. L'objectif est d'obtenir une cible formée de la phase Ga_3Ni_2 pour laquelle la température de fusion est de 350° [88].

Dans le cadre d'études portant sur la réalisation de cet alliage, un dépôt de Nickel/Gallium a été obtenu sur un support en or de 900 μm d'épaisseur. L'épaisseur approximative du dépôt varie entre 270 et 310 μm . Cette cible a été analysée par la méthode HE PIXE. Le but principal de l'analyse est de déterminer les concentrations massiques de Ni et Ga dans l'alliage pour confirmer la nature de la phase obtenue. Par HE PIXE nous allons aussi déterminer l'épaisseur de dépôt. Sur la Figure 57 nous pouvons voir une photographie du dépôt de nickel gallium sur son support en or.

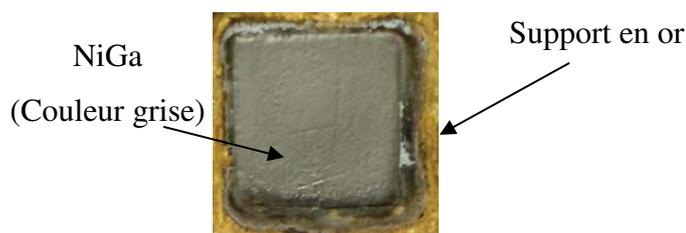


Figure 57 : dépôt de l'alliage nickel/gallium sur le support en or

2.2. Caractéristiques de l'expérience

L'échantillon est formé de deux couches, la première couche est le mélange nickel/gallium et la deuxième est le support en or. L'atténuation de rayons X émis par l'or lors de l'irradiation va nous permettre de déterminer l'épaisseur moyenne du dépôt ; afin d'exciter l'or sur une

grande épaisseur, nous allons utiliser un faisceau de protons de 70 MeV. Ce faisceau peut pénétrer en profondeur dans la cible et la section efficace de production de raies X de type K de l'or est importante avec ce faisceau.

Le détecteur a été placé à une distance 25 cm de la cible et à un angle 135° par rapport à la ligne du faisceau. Une vue de l'expérience est présentée sur la Figure 58, où on distingue le détecteur entouré de son blindage, la sortie du faisceau et le porte cible.

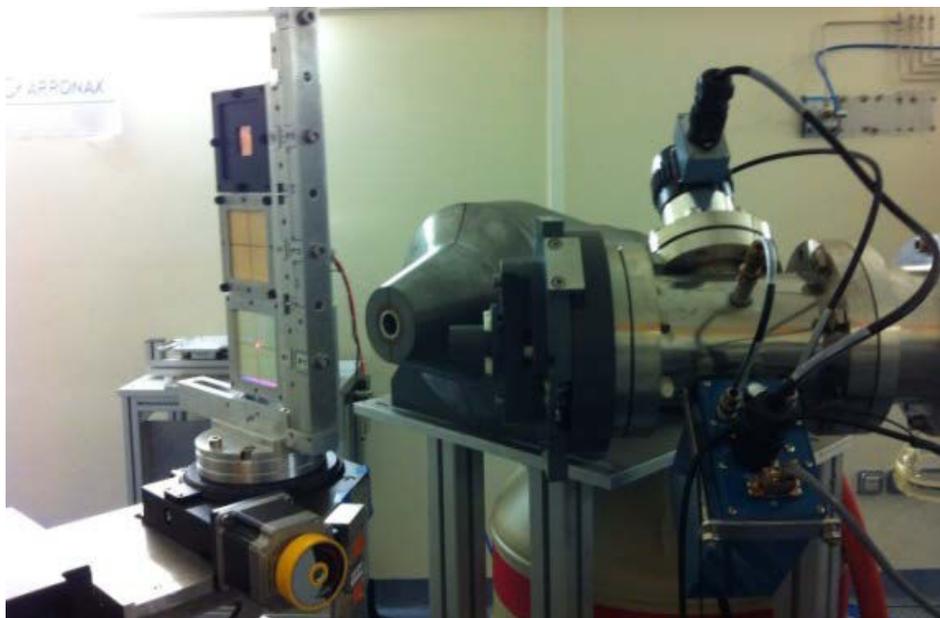


Figure 58 : vue de l'expérience

Le nombre de particules incidentes a été mesuré par une feuille moniteur de cuivre de 2 μm d'épaisseur qui a été sur la face avant de l'échantillon. Le nombre de particules envoyées sur l'échantillon durant l'irradiation correspond à une charge de 0,051 μC .

2.3. Méthode d'analyse

2.3.1. Calcul de concentration massique de Ni et Ga

Les concentrations de nickel et gallium dans l'alliage sont calculés par itérations en utilisant une méthode du point fixe. Le point de départ est le nombre de rayons X de type K_α correspondant au nickel et au gallium dans le spectre mesuré durant l'expérience. Les hypothèses sont les suivantes :

$$\chi_{Ni} + \chi_{Ga} = 1 \quad (46)$$

$$\frac{\chi_{Ni}}{\chi_{Ga}} \propto \frac{N_{XK\beta}^{Ni}}{N_{XK\alpha}^{Ga}} = n \quad (47)$$

Avec χ_{Ni} et χ_{Ga} qui représentent les pourcentages massiques de nickel et gallium respectivement, et $N_{XK\alpha}^{Ni}$ et $N_{XK\alpha}^{Ga}$ qui représentent le nombre de rayons X de type K_α émis par chaque élément.

Avec cette hypothèse de départ, le rapport de pourcentages massiques correspond à celui des nombres de rayons X de type K_α émis par le nickel par ceux émis par le gallium. Les variations des autres paramètres qui interviennent dans le calcul de concentration comme la section efficace, l'auto-atténuation de rayon X par l'échantillon (voir équation 34) ne sont pas pris en compte car le nickel ($Z = 28$) et le gallium ($Z = 31$) sont deux éléments proches.

Cette première estimation du rapport « n » va permettre de calculer les coefficients d'atténuation massique totale $\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{Ni}$ et $\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{Ga}$ de raie X de type K_β du nickel (8 keV) et du gallium (9,3 keV) dans le dépôt grâce aux équations suivantes :

$$\begin{aligned} \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{Ni} &= \chi_{Ni} \cdot \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{Ni}^{Ni} + \chi_{Ga} \cdot \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{Ni}^{Ga} \\ \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{Ga} &= \chi_{Ni} \cdot \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{Ga}^{Ni} + \chi_{Ga} \cdot \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{Ga}^{Ga} \end{aligned} \quad (48)$$

où, $\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{Ni}^{Ni}$ et $\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{Ni}^{Ga}$ sont les coefficients d'atténuation massique aux énergies des rayons X de type K_α du nickel dans le nickel et dans le gallium respectivement, et $\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{Ga}^{Ni}$ et $\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{Ga}^{Ga}$ les coefficients d'atténuation massique aux énergies des rayons XK_α de gallium dans le nickel et le gallium respectivement.

A partir de la valeur de rapport « n », on va également calculer la densité primaire du dépôt suivant l'équation suivante:

$$\rho = \chi_{Ni} \cdot \rho_{Ni} + \chi_{Ga} \cdot \rho_{Ga} \quad (49)$$

Où ρ est la masse volumique de l'échantillon, ρ_{Ni} et ρ_{Ga} les masses volumiques du nickel et du gallium respectivement.

En introduisant les valeurs « primaires » de $\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{Ni}$ et $\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{Ga}$ et la masse volumique ρ du mélange dans l'équation (50), un nouveau rapport de pourcentage massique va être calculé. Cette équation (50) présente le rapport des pourcentages massiques de nickel et gallium dans le dépôt.

$$\chi_{Ni} = \frac{NX_{Ni} \cdot M_{Ni} \cdot \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{Ni}}{NX_{Ga} \cdot M_{Ga} \cdot \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{Ga}} \cdot \frac{\left(\sigma \cdot b \cdot \varepsilon \cdot \left(1 - e^{-\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{Ga} \cdot \frac{\rho \cdot e}{\cos \theta}}\right)\right)_{Ga}}{\left(\sigma \cdot b \cdot \varepsilon \cdot \left(1 - e^{-\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{Ni} \cdot \frac{\rho \cdot e}{\cos \theta}}\right)\right)_{Ni}} \quad (50)$$

Où M [g/mol] est la masse atomique, σ [cm²] est la section efficace de production des raies X de type K, b est l'intensité relative de raie X de type K_α, e [cm] est l'épaisseur de l'échantillon, et θ est l'angle de détection.

En insérant les nouvelles valeurs de χ_{Ni} et χ_{Ga} dans les équations (48) et (49), de nouvelles valeurs $\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{Ni}$ et $\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{Ga}$ ainsi qu'une nouvelle masse volumique ρ vont être calculées.

Les nouvelles valeurs d'atténuations massiques et de masse volumique vont être introduites dans l'équation (50) de nouveau, et ainsi de suite. Cette boucle va être effectuée jusqu'à qu'il n'y ait plus de variations sur le rapport des pourcentages massiques.

De plus nous savons que l'épaisseur annoncée de l'échantillon varie entre 270 μm et 310 μm ; pour faire cette analyse, c'est donc la valeur moyenne de l'épaisseur (290 μm) qui a été utilisée. On peut souligner que le choix de l'épaisseur n'a pas un impact très important sur les valeurs des coefficients massiques calculées de nickel et gallium, car la détection des rayons X de ces deux éléments, n'est plus possible au-delà d'environ 100 μm d'épaisseur (saturation), à cause de l'effet d'auto-atténuation des raies X de type K dans la cible.

2.4. Calcul de l'épaisseur de dépôt

Une fois connues les concentrations de nickel et gallium, il est possible de déterminer l'épaisseur du dépôt en utilisant l'atténuation des raies X de type K_α et X de type K_β émises par l'or par le dépôt de nickel et de gallium. Les concentrations massiques de nickel et gallium ainsi que la densité du dépôt utilisés sont celles qui ont été trouvés par HE PIXE.

En traversant le dépôt nickel et gallium, le faisceau de proton de 70 MeV perd peu d'énergie, nous ferons l'hypothèse que l'énergie à l'entrée de la couche de l'or est égale celle à l'entrée du dépôt. L'épaisseur de la cible l'or est 900 μm . L'énergie du faisceau va changer en passant par cette épaisse couche d'élément lourd ainsi que la section efficace de production de rayons X de type K de l'or. L'épaisseur est déterminée par le rapport K_α / K_β de l'or selon l'équation (50 basé sur l'équation 51) et la relation (34) (Chapitre II. 4.3.).

$$\frac{N_{XK_{\alpha}}^{Au}}{N_{XK_{\beta}}^{Au}} = \frac{b_{\alpha}^{Au}}{b_{\beta}^{Au}} \cdot \frac{\varepsilon_{\alpha}^{Au}}{\varepsilon_{\beta}^{Au}} \cdot \frac{\int_0^{d_{Au}} \sigma(E) \cdot \exp(-\mu_{\alpha}^{Au} y) dy}{\int_0^{d_{Au}} \sigma(E) \cdot \exp(-\mu_{\beta}^{Au} y) dy} \cdot \sum_{j=1}^{j=i-1} \frac{\exp(-\mu_{\alpha}^i dj)}{\exp(-\mu_{\beta}^i dj)} \quad (51)$$

$$e_{NiGa} = \log \left(\frac{\left(\frac{N_{XK\alpha}^{Au}}{N_{XK\beta}^{Au}} \right) \cdot \frac{(1 - \exp(-\mu_{\alpha}^{Au} \cdot e_{Au,(ref)} / \cos \theta))}{(1 - \exp(-\mu_{\beta}^{Au} \cdot e_{Au,(ref)} / \cos \theta))}}{\left(\frac{N_{XK\alpha}^{Au}}{N_{XK\beta}^{Au}} \right)_{(ref)}} \cdot \frac{\cos \theta}{(\mu_{\alpha}^{NiGa} - \mu_{\beta}^{NiGa})}}{\frac{(1 - \exp(-\mu_{\alpha}^{Au} \cdot e_{Au} / \cos \theta))}{(1 - \exp(-\mu_{\beta}^{Au} \cdot e_{Au} / \cos \theta))}} \right) \quad (52)$$

où, e_{NiGa} [cm] est l'épaisseur de l'échantillon nickel gallium, e_{Au} est l'épaisseur de la couche de support d'or, $e_{Au,(ref)}$ est l'épaisseur de la couche de l'or référence, μ_{α}^i et μ_{β}^i [cm^{-1}] sont les coefficients d'atténuations linéaires dans un élément i de K_{α} et K_{β} de l'or respectivement.

2.4.1. Résultats

Le spectre de rayons X accumulé rendant l'irradiation du dépôt nickel/gallium sur le support d'or par un faisceau de protons de 70 MeV est présenté sur la Figure 59. Nous pouvons distinguer les pics caractéristiques du nickel et du gallium, du support en or ainsi que ceux provenant de la feuille moniteur (Cu).

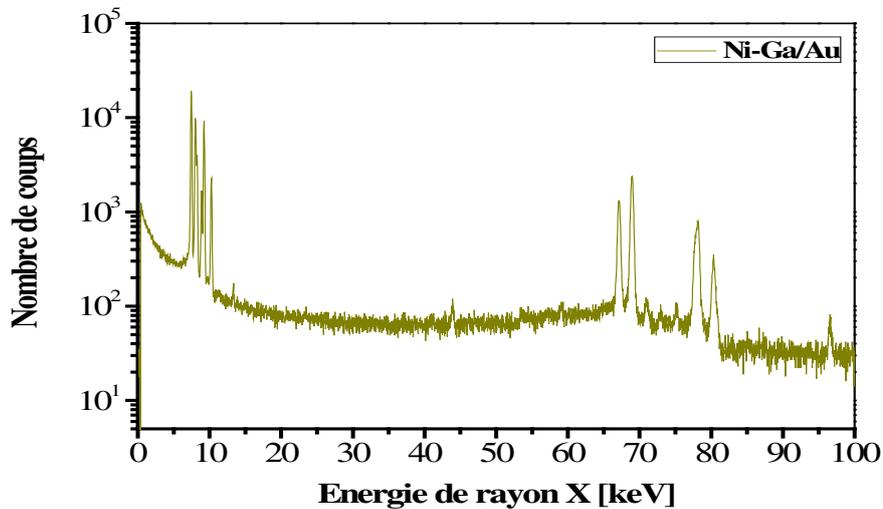


Figure 59 : spectre de rayons X accumulé pendant l'irradiation de dépôt Ni/Ga sur le support d'or par un faisceau de protons de 70 MeV

Les pourcentages massiques obtenus pour chaque élément ainsi que les incertitudes sont notés dans le Tableau 6. Les incertitudes proviennent des intensités de rayons X (K_{β} de nickel et K_{α} de gallium). Nous avons choisi la raie K_{β} du nickel (qui est plus proche de la raie de gallium) afin de diminuer l'erreur sur la variation des paramètres qui interviennent dans l'équation. La masse volumique de l'alliage nickel/gallium déterminé par HE PIXE est égale à $6,9 \text{ g/cm}^3$.

Elément	Pourcentages massiques [%]	Incertitude [\pm en %]
Ni	34,2	0,7
Ga	65,2	0,8

Tableau 6 : pourcentages massiques et incertitudes associées de Ni et Ga dans le dépôt

En utilisant ces résultats et le rapport K_α / K_β pour l'or, et l'effet d'atténuation de ses raies dans le dépôt, l'épaisseur calculée est égale à $317 \mu\text{m} \pm 32 \mu\text{m}$.

Un échantillon identique à celui analysé par HE PIXE a été aussi analysé par le MEB/EDX (analyse au surface) à l'IMN et la méthode ICP-OES (méthode destructive) à ARRONAX [90]. La comparaison entre les différentes méthodes est présentée dans le Tableau 7.

Elément	ICP-AES [%]	MEB/EDX [%]	HE PIXE [%]
Ni	$34,15 \pm 0,4$	$34,04 \pm 0,3$	$34,18 \pm 0,7$
Ga	$65,85 \pm 1,6$	$65,96 \pm 1,3$	$65,19 \pm 0,8$

Tableau 7 : pourcentages massiques obtenus par ICP-OES, MEB/EDX et HE PIXE

2.5. Conclusion

Avec la méthode HE PIXE à ARRONAX, nous avons réussi à déterminer les concentrations massiques d'un échantillon composé de deux éléments, Ni et Ga, de manière non destructive. L'échantillon a été faiblement activé, mais son activité est redescendue à un niveau acceptable 2 jours après l'irradiation. Les résultats obtenus sont en accord avec ceux obtenus par les techniques ICP-OES et MEB/EDX (analyse de surface), qui elles ont nécessité la préparation de l'échantillon et donc de destruction des cibles.

Notre analyse a aussi permis de déterminer l'épaisseur et la densité du dépôt de l'alliage nickel/gallium.

3. Analyse des multicouches

La capacité de la technique HE PIXE à identifier les éléments moyens et lourds par les raies X de type K, et ainsi d'effectuer des analyses en profondeur, permet l'étude d'échantillons multicouches, pour lesquels l'ordre des couches ainsi que leurs épaisseurs peuvent être déterminées.

Par HE PIXE, les concentrations des éléments sont déterminées grâce aux intensités des raies X de type K_α ou X de type K_β . Dans un échantillon multicouche, ces intensités, ainsi que leur rapport, varient en fonction de la position de la couche dans l'empilement et des épaisseurs des couches.

3.1. Les échantillons multicouches

Nous allons illustrer les performances de cette méthode en utilisant des assemblages multicouches réalisés à partir de feuilles minces calibrées. Les éléments utilisés dans cette étude sont le titane, l'argent et l'or ainsi que le cuivre qui est utilisé comme feuille moniteur et l'aluminium qui est utilisé comme couche de référence pour la méthode d'analyse avec les rayons gamma. Les épaisseurs des feuilles utilisées sont présentées dans le Tableau 8, ces épaisseurs ont été mesurées par pesée en déterminant précisément la surface (via un scanner) et la masse (à l'aide d'une balance de précision) ; l'incertitude sur l'épaisseur des feuilles métalliques est inférieure à 1% (Chapitre II, 6.3.1.).

Nom de la feuille	Epaisseur [μm]
Ag1	10,3
Ag2	24,9
Ag3	49,4
Au	10,4
Ti1	10,0
Ti2	129,1
Cu	2,0
Al	101,0

Tableau 8 : les feuilles métalliques et leurs épaisseurs mesurées

3.2. Expérience

Tous les échantillons de cette étude sont analysés dans les mêmes conditions expérimentales. Durant l'expérience, les échantillons multicouches sont irradiés par un faisceau de protons de 70 MeV. L'intensité du faisceau est de l'ordre de 100 pA et le temps d'irradiation est de quelques minutes. Le détecteur de rayons X est placé à 135° par rapport à la ligne du faisceau, et il est positionné à 25 cm de la cible.

3.3. Comparaison entre le rapport K_{α}/K_{β} expérimental et calculé

Une comparaison est faite sur le rapport K_{α}/K_{β} , entre les valeurs calculées suivant les équations (21) du chapitre II, et celles déterminées expérimentalement par l'analyse des spectres de rayons X obtenus pour les feuilles de titane (Ti1), d'argent (Ag1) et de l'or (Au), précédées d'une feuille moniteur de cuivre.

Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 9.

Échantillon	K_α/K_β calculé	K_α/K_β expérimental
CuTi2	4,3	$4,3 \pm 0,2$
CuAg1	4,4	$4,7 \pm 0,4$
CuAu	3,3	$3,2 \pm 0,4$

Tableau 9 : rapports des intensités K_α/K_β pour les éléments titane, argent et or, calculés et expérimentaux.

Les rapports des intensités K_α/K_β calculés et expérimentaux sont en bon accord, ce qui permet pour la suite d'utiliser les équations (20 et 21) dans la méthode d'analyse de multicouches utilisant les raies X de type K dans le but de déterminer les épaisseurs et les ordres des couches dans les échantillons. Les incertitudes proviennent des intensités des raies K_α et de K_β ; Travaillant sur un rapport, le nombre de particules incidentes ainsi que la section efficace se simplifient ainsi que les efficacités de détection pour les éléments ayant des raies K_α et de K_β proches (comme par exemple le titane 4,5 keV et 4,9 keV).

3.4. Variation de rapport K_α/K_β en fonction de l'ordre de la couche

3.4.1. Variation de K_α/K_β dans une monocouche

Sur la Figure 60 sont présentées les variations du rapport K_α/K_β calculé pour une couche de titane, une couche d'argent et une couche d'or en fonction de leur épaisseur.

Le rapport K_α/K_β décroît avec l'épaisseur de la couche jusqu'à atteindre une certaine valeur où il sature. L'épaisseur de la couche à partir de laquelle la variation de K_α/K_β devient faible dépend de l'élément composant la couche et est d'autant plus faible que l'élément est léger.

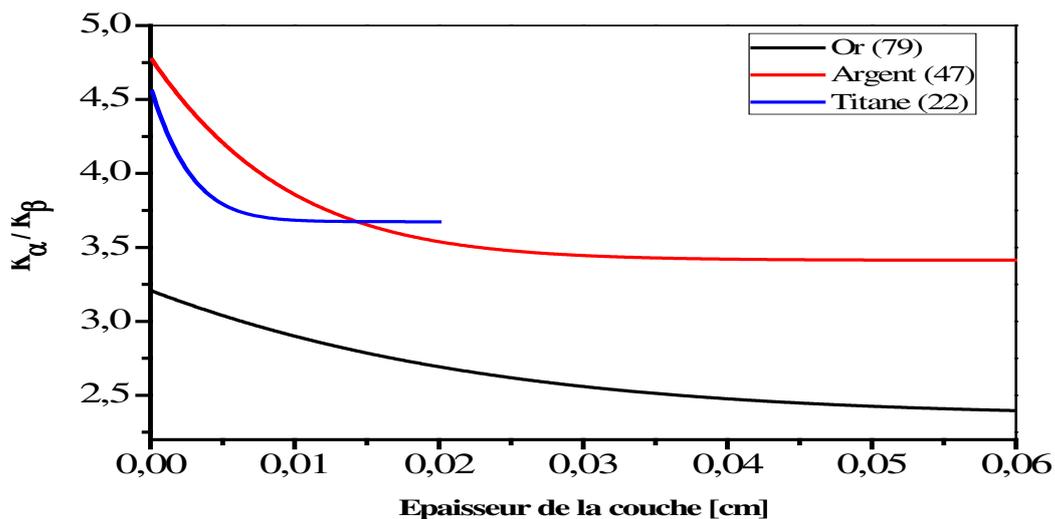


Figure 60 : variation de rapport K_α/K_β de titane, d'argent et de l'or en fonction de l'épaisseur de la couche de chaque élément.

Dans le cas d'un échantillon monocouche, l'épaisseur de la couche peut être déterminée par le rapport K_α/K_β tant que l'épaisseur de la couche reste inférieure à l'épaisseur à partir de laquelle le rapport sature. Ce rapport est considéré comme saturé, quand sa variation est inférieure à l'incertitude expérimentale de K_α/K_β de l'élément de la couche. Par exemple, dans le cas de la couche de titane, l'épaisseur de saturation correspond à 50 μm , valeur pour laquelle la variation de K_α/K_β est inférieure à 5% (incertitude expérimentale du rapport K_α/K_β du titane).

3.4.2. Variation de K_α/K_β dans un échantillon bicouche

Nous allons maintenant étudier l'effet sur le rapport K_α / K_β de la présence d'une autre couche devant la couche émettrice. Dans la Figure 61 est présentée la variation de K_α/K_β d'une couche de titane de 10 μm devant laquelle est posée, dans un cas une couche d'argent et dans un autre cas une couche d'or. Le rapport est tracé en fonction de l'épaisseur des couches d'argent et d'or.

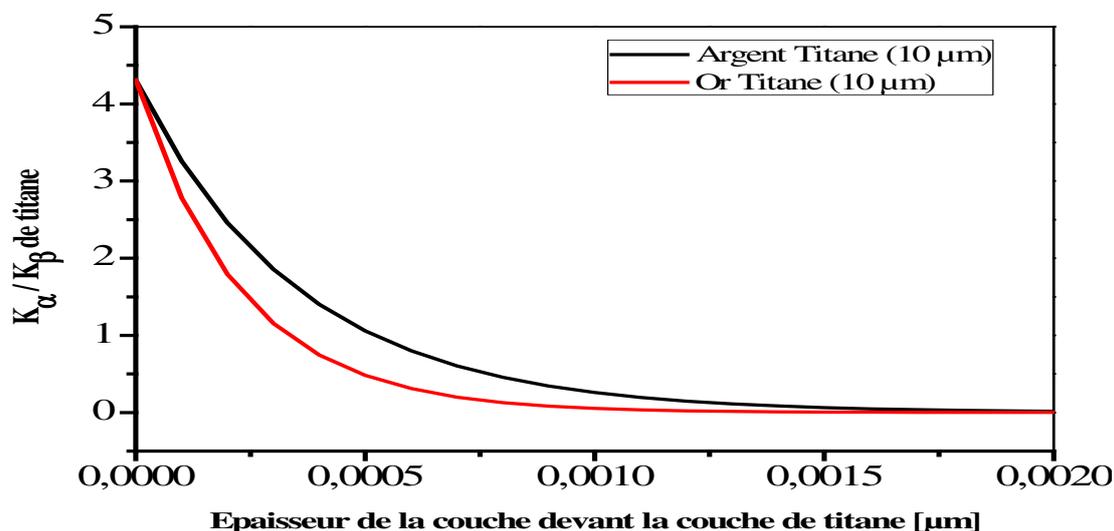


Figure 61 : variation de K_α/K_β de titane en fonction de l'épaisseur d'une couche en argent ou en or placée devant le titane

Le rapport K_α/K_β décroît quand l'épaisseur de la couche intercalée croît. Pour une épaisseur nulle, on se retrouve dans le cas monocouche et donc la valeur du rapport est égale à « K_α/K_β monocouche ». Quand on atteint une grande épaisseur, l'atténuation des rayons X de type K est totale et le rapport va tendre vers zéro. Le rapport K_α/K_β tend plus vite vers zéro quand l'élément de la couche de devant est plus lourd. Le même graphe de la variation de K_α/K_β est présenté pour une couche d'argent (voir Figure 62) et une couche d'or (voir Figure 63) devant lesquelles sont déposées d'autres couches (TiAg, AuAg et TiAu, AgAu).

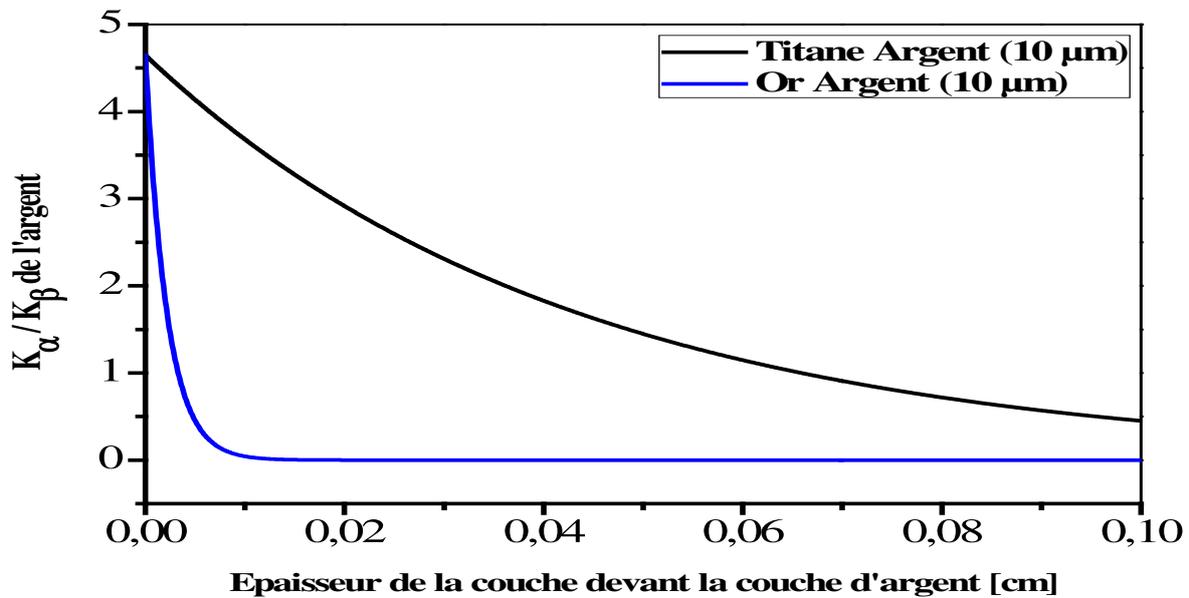


Figure 62 : variation de K_α/K_β de l'argent en fonction de l'épaisseur d'une autre couche placée devant l'argent

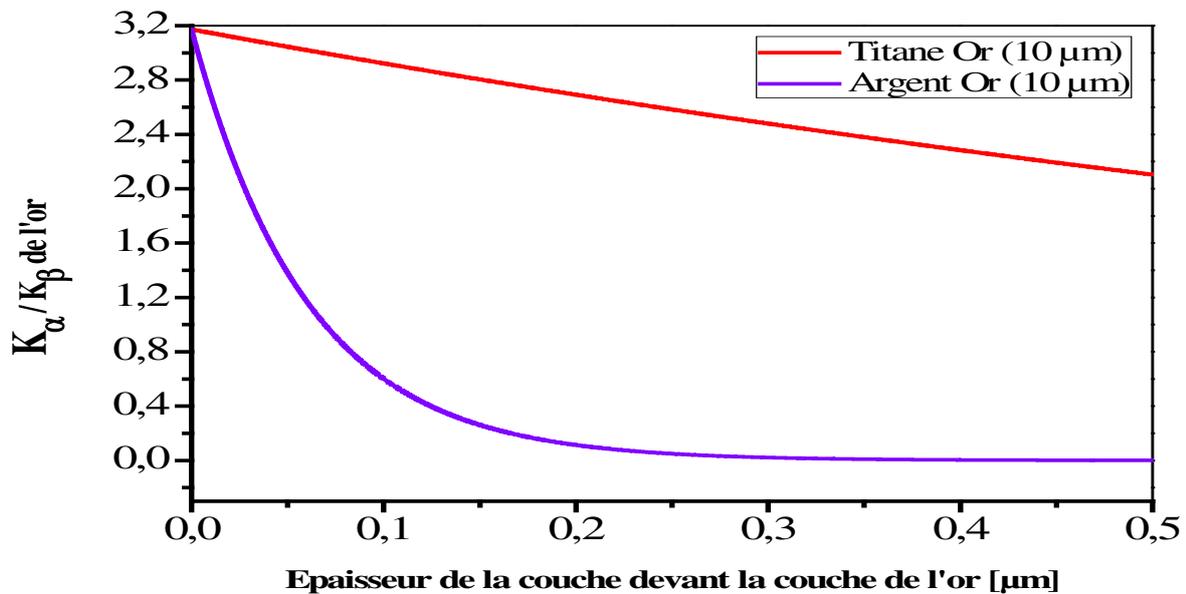


Figure 63 : variation de K_α/K_β de l'or en fonction de l'épaisseur d'une autre couche placée devant l'or

L'effet de l'atténuation des rayons X par l'élément de la couche devant est un indicateur sur l'épaisseur de celle-ci. C'est donc la solution pour déterminer l'épaisseur d'une couche quand son épaisseur dépasse l'épaisseur de saturation de son rapport K_α/K_β . Dans le cas de deux couches formées respectivement d'Ag et de Ti (voir Figure 61), l'épaisseur de l'argent mis devant la couche de titane peut être déterminée alors à partir de l'atténuation de raies de titane dans la couche d'argent qui seront absorbées dans 10 μm d'argent. Dans ce cas, le rapport K_α/K_β de Ti peut déterminer l'épaisseur de la couche d'argent pour une épaisseur $< 10\mu\text{m}$. Cependant si on considère la Figure 62, l'épaisseur de la couche de titane mise devant, peut être déterminée par le rapport K_α/K_β de l'Ag suite à l'atténuation des rayons X d'argent dans

la couche de titane. Dans ce cas, les épaisseurs de la couche de titane peuvent être déterminées au-delà de l'épaisseur de saturation du rapport K_α/K_β de titane en monocouche.

Conclusion

En plus de sa sensibilité à sa propre couche (effet d'auto-atténuation), le rapport K_α/K_β est sensible également à l'effet d'atténuation des couches placées « devant » (entre la couche d'émission et le détecteur).

Dans le cas où l'épaisseur de la couche, formée d'un élément de numéro atomique Z , ne dépasse pas l'épaisseur de saturation du rapport K_α/K_β en monocouche, l'épaisseur de la couche peut être déterminée directement à partir de la valeur de ce rapport grâce à l'effet d'auto-atténuation.

Dans le cas inverse, l'épaisseur de cette couche ne peut être déterminée qu'en utilisant le rapport K_α/K_β d'un élément qui se trouve dans une couche derrière et qui a un numéro atomique $Z' > Z$.

3.5. Analyse d'échantillons multicouches

À partir des feuilles métalliques présentées auparavant, différents échantillons multicouches ont été construits : CuTi1Ag1, CuTi1Ag2Au et CuTi2Ag3AuAl, pour être analysés par HE PIXE en aveugle. Durant l'expérience, des échantillons élémentaires (monocouches) de référence ont été aussi irradiés : Cu4Ag1, Cu3Ti4 et Cu5Au1. Ces échantillons monocouches sont utilisés dans le calcul de l'épaisseur pour normaliser par le nombre de particule incidente (feuille de cuivre) et ne pas rendre nécessaire la détermination précise de l'efficacité de détection et de la section efficace d'ionisation.

Application de la méthode d'analyse:

Petit rappel sur la méthode expliquée en détail dans le chapitre II : la méthode d'analyse consiste à supposer dans un premier temps que chaque couche est en première position pour déterminer l'épaisseur apparente à partir de la raie K_α , puis calculer les rapports K_α/K_β des éléments pour chaque couche et comparer les résultats obtenus avec les rapports K_α/K_β expérimentaux. Afin d'éliminer l'erreur sur l'efficacité des raies K_α et K_β , le rapport K_α/K_β d'un élément donné est normalisé par le rapport de la couche référence élémentaire (chapitre II, 4.3.). Lors de l'application de cette méthode, tous les éléments dans l'échantillon sont détectés par leurs raies K_α et K_β .

3.5.1. Échantillon bicouches (Cu) Ti1Ag1

Nous irradiions l'échantillon bicouche Ti1Ag1 précédé d'une mince feuille de cuivre. Nous identifions et quantifions les pics des raies K_α et K_β des éléments Ti et Ag dans le spectre obtenu après irradiation. Les épaisseurs « apparentes » des couches d'argent et de titane et les rapports K_α/K_β associés à ces épaisseurs sont donnés dans le Tableau 10 (Étape 1), ainsi que

les valeurs expérimentales de ces rapports. D'après la comparaison des K_α/K_β calculés et expérimentaux, on peut en conclure que le titane se trouve dans la première couche (valeur calculée et expérimentale égales) et que son épaisseur apparente est son épaisseur réelle (valeur inférieure à l'épaisseur de saturation). Pour calculer l'épaisseur réelle de l'argent, la couche de titane est alors « placée » devant la couche d'argent et va être prise en compte dans le calcul. On trouve alors une épaisseur de 10 μm et un rapport des intensités K_α/K_β calculé proche de la valeur expérimentale (voir Tableau 10 (Étape 2)).

Ti1Ag1	Couche	Épaisseur apparente [μm]	K_α/K_β calculé	K_α/K_β expérimental
Étape 1	Ti1	10,1 \pm 0,3	4,3	4,3 \pm 0,3
	Ag1	9,1 \pm 0,3	5,2	4,3 \pm 0,8
Étape 2	(Ti1) Ag1	10,0 \pm 0,3	4,4	

Tableau 10 : épaisseurs apparentes des couches ainsi que le rapport k_α/K_β expérimental et calculé

Les résultats obtenus par HE PIXE et les épaisseurs mesurées sont en bon accord et sont présentées dans le tableau suivant :

Couche	Épaisseur par HE PIXE [μm]	Épaisseur réelle [μm]
Ti1	10,1 \pm 0,3	10,0 \pm 0,1
Ag1	10,0 \pm 0,3	10,3 \pm 0,1

Tableau 11 : épaisseurs déterminées par HE PIXE pour la cible CuTi1Ag1 ainsi que les valeurs réelles obtenues par pesée

Par le rapport K_α/K_β , nous avons trouvé que le titane se trouve dans la première couche et l'argent dans la deuxième. Les épaisseurs déterminées sont en accord avec celles mesurées.

3.5.2. Échantillon multicouches (Cu) Ti1Ag2Au

La méthode va être maintenant appliquée sur un échantillon formé de trois couches : titane, argent et or. Les épaisseurs apparentes obtenues pour les différentes couches et les rapports des intensités, calculées et expérimentales, sont présentés dans le Tableau 12 (Étape 1). Le rapport des intensités K_α/K_β calculé pour le titane, l'élément le plus sensible, est en accord avec la valeur expérimentale obtenue. Le rapport obtenu pour l'or aussi est très proche de la valeur expérimentale. Cependant si l'or se trouvait dans la première couche, on devrait avoir une valeur du rapport K_α/K_β du titane. On peut donc en déduire que c'est le titane qui se trouve dans la première couche, avec une épaisseur égale à 10,2 μm (cette valeur est inférieure à la valeur de saturation ce qui indique qu'elle est valide).

En intégrant l'épaisseur de la couche de titane devant celle de l'argent et de l'or des nouvelles épaisseurs apparentes pour ces deux couches sont calculées et aussi de nouveaux rapports K_α/K_β (voir Tableau 12 (Étape 2)). Le rapport K_α/K_β de l'argent a varié d'une façon non négligeable et se rapproche du rapport expérimental. Si l'on envisageait la couche d'or devant celle d'argent, le rapport K_α/K_β de ce dernier diminuerait encore et deviendrait plus petit que la valeur expérimentale. L'argent se trouve donc dans la deuxième couche, avec une épaisseur de 24,4 μm . L'or est dans la troisième couche. L'épaisseur de l'or est calculée en prenant en compte les couches de titane et d'argent qui se trouve devant (voir Tableau 12 (Étape 3)).

Ti1Ag2Au	Couche	Épaisseur apparente [μm]	K_α/K_β calculé	K_α/K_β expérimentale
Étape 1	Ti1	10,2 \pm 0,2	4,3	4,2 \pm 0,2
	Ag2	21,6 \pm 0,5	5,0	4,1 \pm 0,3
	Au	10,7 \pm 0,5	1,01	0,998 \pm 0,2
Étape 2	(Ti1) Ag2	24,4 \pm 0,6	4,3	4,1 \pm 0,3
	(Ti1) Au	10,8 \pm 0,5	1,009	0,998 \pm 0,2
Étape 3	(Ti1Ag2) Au	12,0 \pm 0,6	0,98	0,998 \pm 0,2

Tableau 12 : épaisseurs apparentes des couches ainsi que les rapports K_α/K_β expérimentaux et calculés

Une comparaison entre les épaisseurs obtenues par la méthode HE PIXE et les valeurs mesurées sont présentées dans le tableau suivant :

Couche	Épaisseur par HE PIXE [μm]	Épaisseur réelle [μm]
Ti1	10,2 \pm 0,2	10,0 \pm 0,1
Ag2	24,4 \pm 0,6	24,9 \pm 0,2
Au	12,0 \pm 0,6	10,4 \pm 0,1

Tableau 13 Les épaisseurs trouvées par HE PIXE pour la cible CuTi1Ag2Au ainsi que les valeurs réelles

La séquence des couches dans l'échantillon Ti1Ag2Au a été retrouvée grâce au rapport des intensités K_α/K_β des rayons X. Les épaisseurs des couches déterminées par la méthode HE PIXE sont en accord avec celles mesurées par pesée.

3.5.3. Échantillon multicouche (Cu) Ti2Ag3Au

L'échantillon multicouche qui va être analysé maintenant contient une couche de titane dont l'épaisseur est plus grande que l'épaisseur correspondant à la saturation du rapport K_α/K_β . Les épaisseurs apparentes obtenues pour les trois éléments ainsi que les rapports des intensités K_α/K_β calculés et les valeurs expérimentales sont notés dans le Tableau 14 (Étape 1).

Les rapports K_α/K_β de titane, calculés et expérimentaux, montrent que le titane se trouve dans la première couche (valeur des rapports calculé et expérimentaux proches). L'épaisseur déterminée est de l'ordre de grandeur de l'épaisseur de saturation ce qui indique qu'on ne peut pas utiliser cette valeur comme épaisseur vraie. Les nouvelles épaisseurs apparentes de la couche d'argent et celle de l'or ainsi que leurs rapports K_α / K_β peuvent être calculées, en prenant en compte la couche de titane devant eux et l'épaisseur apparente déterminée pour le titane. Les valeurs obtenues sont notées dans le Tableau 14 (Étape 2).

On remarque qu'aucun rapport ne correspond, ce qui est dû à une mauvaise détermination de l'épaisseur de la couche de titane. On voit que le rapport a varié plus fortement pour l'argent que pour le titane ce qui indique que l'argent se trouve en seconde position. On va donc maintenant utiliser l'absorption des raies de l'argent dans la couche de titane pour déterminer l'épaisseur vraie du titane. Dans l'équation K_α/K_β de l'argent, on va augmenter l'épaisseur de titane jusqu'à obtenir par le calcul la valeur K_α/K_β expérimentale de l'argent. L'épaisseur de titane trouvée est égale à $131\mu\text{m}$ (voir Tableau 14 (Étape 3)).

En introduisant les deux couches de titane et d'argent devant la couche d'or, l'épaisseur de cette dernière couche est calculée (voir Tableau 14 (Étape 4)).

Ti2Ag3Au	Couche	Epaisseur primaire [μm]	K_α/K_β calculé	K_α/K_β expérimentale
Étape 1	Ti2	$61,5 \pm 1,05$	3,6	$3,5 \pm 0,05$
	Ag3	$24,4 \pm 0,7$	4,4	$3,06 \pm 0,14$
	Au	$7,5 \pm 0,3$	1,003	$0,69 \pm 0,17$
Étape 2	(Ti2) Ag3	$48,3 \pm 1,5$	3,6	$3,06 \pm 0,14$
	(Ti2) Au	$7,7 \pm 0,3$	0,998	$0,69 \pm 0,17$
Étape 3	(Ti2) Ag3	$131,0 \pm 2,3$	3,06	$3,06 \pm 0,14$
Étape 4	(Ti2Ag3) Au	$10,5 \pm 0,4$	0,67	$0,69 \pm 0,17$

Tableau 14 : épaisseurs apparentes des couches ainsi que les rapports K_α/K_β expérimentaux et calculés

Les épaisseurs déterminées par HE PIXE et celles obtenues par pesée pour les différentes couches sont présentées dans le tableau suivant :

Couche	Épaisseur par HE PIXE [μm]	Épaisseur réelle [μm]
Ti2	131 \pm 2,3	129,1 \pm 1,3
Ag3	48,3 \pm 1,5	49,4 \pm 0,5
Au	10,5 \pm 0,4	10,4 \pm 0,1

Tableau 15 : épaisseurs trouvées par HE PIXE pour la cible CuTi2Ag3Au ainsi que les valeurs obtenues par pesée

La séquence des couches et leurs épaisseurs sont déterminés en utilisant le rapport K_α/K_β , et l'intensité des raies K_α . Dans le cas où l'épaisseur de la couche est plus grande que l'épaisseur de « saturation » de la variation du rapport K_α/K_β , son épaisseur est déterminée en utilisant l'atténuation des rayons X émis par la couche suivante.

3.6. Analyse multicouche avec rayons X et gamma

La méthode d'analyse de multicouches avec les rayons X et gamma consiste à déterminer les épaisseurs de différentes couches par l'atténuation des rayons gamma et leur ordre par l'étude du rapport des rayons X K_α/K_β . Après avoir été irradié par le faisceau de proton à 70 MeV, l'échantillon CuTi2Ag3AuAl a été mis devant le détecteur de rayon gamma « offline » pour une durée d'acquisition de 4 heures. La dernière couche d'aluminium, d'épaisseur connue (101 μm), a été rajoutée derrière l'échantillon afin de l'utiliser comme couche « de référence » pour déterminer les épaisseurs des autres couches de l'échantillon.

Pour cette analyse gamma « offline », les rayons gamma utilisés proviennent des isotopes créés lors de l'irradiation à partir des éléments présents dans la cible ; ils sont identifiés dans le tableau suivant :

Isotope cible	Radio-isotope produit	Rayon gamma [keV]	Intensité [%]
$^{48}_{22}\text{Ti}$	$^{44}_{21}\text{Sc}$	1157,0	99,9
$^{109}_{47}\text{Ag}$	$^{103}_{47}\text{Ag}$	1273,8	9,4
$^{197}_{79}\text{Au}$	$^{192}_{80}\text{Hg}$	274,8	52
$^{27}_{13}\text{Al}$	$^{24}_{11}\text{Na}$	1368,6	99,9

Tableau 16 : les rayons gamma utilisés pour déterminer les épaisseurs de différentes couches ainsi que leurs intensités

Les épaisseurs des différentes couches calculées en utilisant l'équation (25) du chapitre II sont notées dans le Tableau 17.

L'incertitude sur l'épaisseur est de l'ordre de 10 à 15 % ; cette incertitude est notamment due aux incertitudes sur l'efficacité de détection et les sections efficaces de production des radio-isotopes.

Dans ce tableau aussi une comparaison entre les résultats obtenues par les rayons gamma et ceux obtenues par la méthode de rayons X et les épaisseurs obtenues par pesée des couches.

Couche	Analyse par rayon gamma [μm]	Analyse par rayon X [μm]	Épaisseur réelle [μm]
Ti2	$124,6 \pm 12,5$	$131 \pm 2,3$	$129,1 \pm 1,3$
Ag3	$40,3 \pm 5,2$	$48,3 \pm 1,5$	$49,4 \pm 0,5$
Au	$9,93 \pm 1,5$	$10,5 \pm 0,4$	$10,4 \pm 0,1$

Tableau 17 : épaisseurs obtenues par les rayons gamma et les rayons X ainsi que les épaisseurs obtenues par pesée

Ces épaisseurs calculées vont être introduites dans l'équation K_α/K_β afin de déterminer le rapport calculé et le comparer avec le rapport expérimental. L'élément qui aura un rapport K_α/K_β proche de celui obtenu expérimentalement sera dans la première couche (voir Tableau 18 (Étape 1)).

Cela montre que le titane est dans la première couche et que l'argent ou l'or dans la deuxième. Des nouveaux rapports K_α/K_β pour l'argent et l'or vont être maintenant déterminés en prenant en compte la couche de titane.

Les résultats obtenus (voir Tableau 18 (Étape 2)) montre que l'argent est en deuxième couche et que l'or est dans la dernière couche.

L'épaisseur réelle de la couche de titane va être déterminée en utilisant l'absorption des raies de l'argent dans la couche de titane. Dans l'équation K_α/K_β de l'argent, on va augmenter l'épaisseur de titane jusqu'à atteindre la valeur K_α/K_β expérimentale de l'argent. L'épaisseur de titane trouvée est égale à 138 μm (voir Tableau 18 (Étape 3)).

L'épaisseur de l'argent peut être aussi déterminé en augmentant l'épaisseur de l'argent dans l'équation K_α/K_β de l'or jusqu'à atteindre la valeur expérimentale (voir Tableau 18 (Étape 3)).

Ti2Ag3Au	Couche	Épaisseur [μm]	K α /K β calculé	K α /K β expérimentale
Étape 1	Ti2	124,6	3,6	3,5 ± 0,05
	Ag3	40,3	4,8	3,06 ± 0,14
	Au	9,23	1,0	0,69 ± 0,17
Étape 2	(Ti2) Ag3	40,3	3,1	3,06 ± 0,14
	(Ti2) Au	9,23	1,0	0,69 ± 0,17
Étape 3	(Ti2)Ag3	138,0	3,06	3,06 ± 0,14
	(Ti2Ag3)Au	48,0	0,70	0,69 ± 0,17

Tableau 18 : épaisseurs des couches ainsi que les rapports K_{α}/K_{β} expérimentaux et calculés

Conclusion

Les épaisseurs des couches sont déterminées par les rayons gamma collectés offline, et l'ordre est déterminé par le rapport K_{α}/K_{β} des rayons X. Cependant, les épaisseurs obtenues par les rayons X sont plus proches des valeurs mesurées que celles obtenues par les rayons gamma, en raison de l'erreur expérimentale due aux sections efficaces nucléaires (environ 12%). La méthode d'analyse utilisant les rayons gamma est utilisée dans le cas où les rayons X des éléments dans l'échantillon sont absorbés avant d'atteindre le détecteur de rayon X, ce qui rend l'élément invisible, comme le cas des multicouches où il y a une répétition des éléments; par exemple dans un échantillon TiAgTiAg, les rayons X du titane de la troisième couche sont absorbés par la couche d'argent. Seuls les rayons gamma permettront de déterminer l'épaisseur de la seconde couche de titane.

4. Analyse des éléments traces

Après avoir présenté l'analyse d'échantillons composés et d'échantillons multicouches par la méthode HE PIXE, nous allons maintenant l'utiliser pour déterminer les concentrations d'éléments traces dans des échantillons de sodalite. Ces sodalites, pierres semi précieuses fournies par l'institut des matériaux Jean Rouxel (IMN), sont analysées en utilisant la méthode relative (chapitre II, 4.2.2.). L'échantillon de référence qui va être utilisé est réalisé à partir d'une poudre de sédiments de lac (matériau de référence IAEA) qui présente une matrice proche de celle des échantillons de sodalite.

4.1. La sodalite hakmanite

4.1.1. Propriétés optiques de l'hakmanite

Le photochromisme [91] correspond à un changement de la couleur du matériau sous l'influence d'une excitation lumineuse. La qualité du photochromisme dépend de l'intensité de la coloration/décoloration ainsi que des temps d'exposition nécessaires pour induire les changements de couleur.

L'hakmanite est une espèce de sodalite (aluminosilicate) photochromique qui existe sous forme naturelle. L'hackmanite se colore en pourpre sous un flux de lumière UV, avec une couleur d'autant plus intense que la longueur d'onde des UV sera courte (voir Figure 64). Elle retrouve sa couleur naturelle (rose) suite à une exposition à la lumière blanche (sous l'action de photons dans la gamme 480 à 750 nm) [92].



Figure 64 : coloration d'une Hakmanite sous UV [75].

La décoloration de la sodalite peut donc se faire en l'exposant pendant un certain temps à la lumière du jour ou une lampe à incandescence. De plus, en laissant une sodalite hakmanite dans le noir pendant un certain temps, quelques jours voire plusieurs semaines selon l'origine de l'échantillon, elle retrouvera aussi une teinte légèrement rose.

Les éléments responsables du photochromisme ne sont à ce jour pas clairement identifiés et plusieurs hypothèses ont été émises depuis 1952. Plusieurs auteurs ont observé que le composant indispensable au photochromisme dans la sodalite synthétique est le soufre. Cependant, d'autres ne relèvent aucune trace de soufre dans les échantillons photochromiques naturels [75].

4.2. But de l'analyse

À l'IMN « Institut de Matériaux de Jean Rouxel à Nantes », des études sont menées sur les sodalites par l'équipe du Pr E. Fritsch. Le but est de comprendre les mécanismes et l'origine du photochromisme dans ces matériaux et de parvenir à synthétiser des matériaux photochromiques silicatés.

La problématique consiste donc à identifier des éléments présents dans la sodalite naturelle et dans celle qui a été synthétisée. Il s'agira notamment de voir s'il y a présence de soufre dans la sodalite naturelle, et si le photochromisme des sodalites synthétiques et naturelles peut avoir des origines différentes.

Deux types d'échantillons de sodalite, naturelle et produit de synthèse en laboratoire, ont été fournis par l'IMN pour les analyser par la méthode HE PIXE à ARRONAX. Les analyses réalisées par cette technique vont permettre de comparer les compositions d'une sodalite naturelle et d'une sodalite synthétisée.

4.3. Caractéristiques de l'expérience

4.3.1. Les matrices des échantillons de sodalite

La quantification des éléments majeurs de la matrice de la sodalite naturelle a été faite par la technique (MEB/EDX) à l'IMN. Par manque de matière, nous n'avons pas pu déterminer la matrice de la sodalite de synthèse et la correction d'absorption est réalisée en utilisant la même matrice que pour la sodalite naturelle.

Une image prise par MEB de cette sodalite est présentée dans la Figure 65.

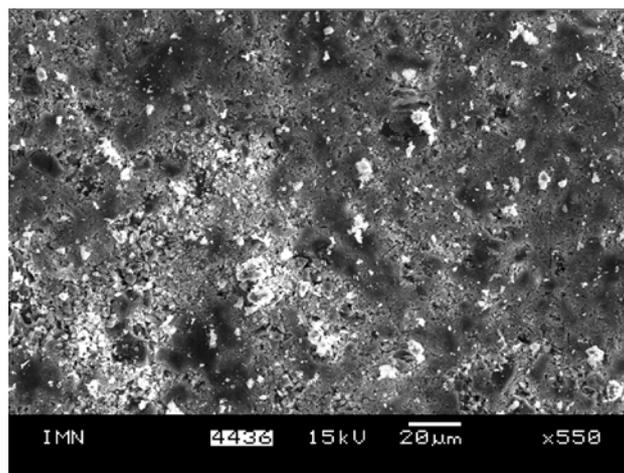


Figure 65 : image par MEB de la sodalite naturelle

Les caractéristiques de l'échantillon analysé sont présentées dans le Tableau 19.

Nature de l'échantillon	Sodalite Naturelle
Forme	Pastille
Masse	100 mg
Diamètre	1 cm

Tableau 19 : caractéristiques de l'échantillon de sodalite naturelle analysé par le MEB/EDX.

Les éléments majeurs de la matrice de la sodalite naturelle obtenus par l'analyse au MEB/EDX sont présentés dans le tableau suivant :

Elément	O	Si	Al	Na	Cl
Sodalite naturelle	38,58 %	14,29%	12,68%	11,4%	4,69%

Tableau 20 : éléments majeurs des matrices de sodalite naturelle

Les éléments principaux de la matrice du matériau « sodalite » sont donc bien déterminés à partir de ces données, sachant qu'il manque essentiellement les éléments légers et les éléments traces, dont l'influence sur l'absorption des rayons X est faible.

4.3.2. Faisceau utilisé

Le but est de chercher les éléments traces qui se trouvent dans cette matrice. D'après les études que nous avons présentées dans le troisième chapitre sur la limite de détection, le meilleur faisceau disponible à ARRONAX pour analyser ce genre d'échantillon, ayant une matrice légère, est le faisceau de particules alpha de 68 MeV.

4.3.3. Les conditions expérimentales

Durant l'expérience, un faisceau de particules alpha de 68 MeV est envoyé sur la cible. Le faisceau, ayant un diamètre inférieur à 1cm, traverse la fenêtre de kapton (75µm) et l'air (30 cm) avant d'arriver sur l'échantillon. Les rayons X émis sont collectés pendant l'irradiation par le détecteur de rayons X. Le détecteur est placé à un angle de 135° par rapport à la ligne du faisceau et il est entouré par le blindage de briques de plomb car il est placé à une distance 7,5 cm de la cible. Les conditions expérimentales de l'expérience sont présentées dans le Tableau 21.

Particules incidentes	Alpha (He ²⁺)
Energie incidente	68 MeV
Intensité du faisceau	~100 pA
Nature de blindage du détecteur	Briques de plomb
Distance sortie tube faisceau-cible	300 mm
Distance cible-détecteur	75 mm
Distance cible-arrêt faisceau	840 mm
Durée d'irradiation	Quelques minutes par cible

Tableau 21 : caractéristiques expérimentales de l'expérience

Nous avons placé le détecteur le plus proche possible de la cible afin d'augmenter la possibilité de détecter des éléments de faible numéro atomique, et si possible le soufre (réduction de l'épaisseur d'air traversé par les rayons X pour réduire l'atténuation). Sur les Figure 66 et 67 sont présentés un schéma et une vue latérale de l'expérience, nous pouvons voir la sortie du faisceau et le détecteur de rayon X blindé par les briques de plomb.

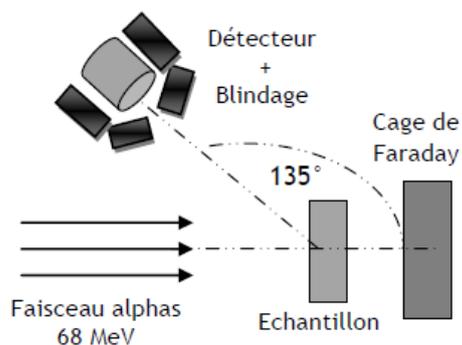


Figure 66 : schéma de l'expérience (vue du dessus)



Figure 67 : vue latérale de l'expérience

4.4. La méthode d'analyse

La matrice de la sodalite a une constitution proche de l'échantillon standard IAEA-SL-1. Une comparaison entre la sodalite et le sédiment de lac est présentée dans le Tableau 22.

Échantillon	Sodalite synthétique	Sodalite naturelle	IAEA-SL-1
Origine	IMN	IMN	IAEA
Forme	Poudre	Pierre	Poudre
Matrice	O, Si, Al, Na, Cl	O, Si, Al, Na, Cl	O, Si, Al, Cl, Fe, K, S, Mg
Densité	2,3	2,3	2,1

Tableau 22 : comparaison entre la sodalite et le sédiment de lac

Pour ces raisons, les concentrations des éléments traces dans les échantillons sodalite sont déterminées par « la méthode relative » en utilisant l'échantillon IAEA-SL-1 certifié comme échantillon de référence. Les concentrations des éléments dans les échantillons de sodalite vont alors être déterminées par l'équation (13) (chapitre II, 4.2.2.). Afin de déterminer la concentration des éléments à analyser, l'intégrale des pics du spectre de rayons X est comparée avec celui de l'élément le plus proche du spectre de l'échantillon de référence.

4.4.1. Caractéristiques des échantillons

La sodalite synthétique était fournie sous forme de poudre, à partir de laquelle une pastille est réalisée. Afin d'avoir les mêmes conditions expérimentales, la sodalite naturelle a alors été broyée pour réaliser une pastille à partir de la poudre obtenue. Les épaisseurs des échantillons de sodalite sont calculées selon l'équation (26) (chapitre II, 6.1.). L'épaisseur de l'échantillon IAEA-SL-1 a été obtenue par calcul à partir de la mesure du diamètre de

l'échantillon mesuré mécaniquement avec un pied à coulisse. Nous n'avons pas pu réaliser des pastilles de sodalite de grandes surfaces par manque de matière.

Les caractéristiques des échantillons utilisés dans cette expérience sont présentées dans le tableau suivant :

Nature de l'échantillon	Sodalite Naturelle	Sodalite Synthétique	IAEA SI-1 Sédiment de lac
Masse	216,9 mg	94,2 mg	400 mg
Épaisseur	1200,74 μm	521,74 μm	552 μm
Diamètre	1 cm	1 cm	2,2 cm

Tableau 23 : caractéristiques des échantillons (cibles) utilisé(s).

Les échantillons de sodalite et celui de référence sont analysés dans les mêmes conditions expérimentales. Le spectre obtenu avec l'échantillon IAEA SI-1 sera utilisé comme référence [93] pour la quantification des éléments apparaissant dans les échantillons de sodalite

4.4.2. Section efficace de production des rayons X de type K

La section efficace d'ionisation, et par suite de production des rayons X, dépend de l'énergie, et donc de la perte d'énergie $\frac{dE}{dx}$ du projectile traversant l'échantillon. À haute énergie, l'énergie du projectile varie quasi linéairement en fonction de l'épaisseur et la section efficace d'ionisation de la couche K varie légèrement ; dans une matrice légère comme celle de la sodalite et du sédiment de lac d'IAEA, d'épaisseur 500 μm , la section efficace ne varie que de 5%, pour une variation d'énergie du projectile de 20%. La section efficace correspondant à la valeur moyenne des énergies à l'entrée et à la sortie de l'échantillon peut être alors utilisée dans le calcul et considérée comme constante tout au long de la trajectoire.

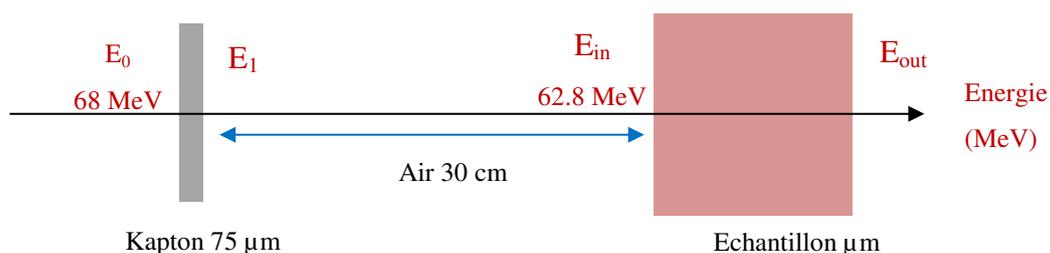


Figure 68 : variation de l'énergie du faisceau en traversant le kapton, l'air et l'échantillon

Le trajet suivi par le faisceau est présenté dans la Figure 68. La perte d'énergie des particules alphas de 68 MeV dans le kapton, l'air et les échantillons, a été calculée avec le logiciel SRIM. Les énergies moyennes sont présentées dans le tableau suivant :

Nature de l'échantillon	Sodalite Naturelle	Sodalite Synthétique	IAEA SI-1 sédiment de lac
E_{moy} (MeV)	48,3	59,4	59,6

Tableau 24 : énergie moyenne des particules alpha dans les échantillons

4.5. L'échantillon référence : IAEA-SL-1

L'échantillon de sédiment de lac IAEA-SL-1 est un échantillon riche en éléments traces qui a déjà été analysé par des dizaines de laboratoires, par différentes techniques. Un certificat est fourni avec l'échantillon, présentant les éléments mineurs et les traces qui se trouvent dans l'échantillon ainsi que leurs concentrations en ppm (mg/kg ou $\mu\text{g/g}$) [93].

4.5.1. *Spectre brut*

Le spectre de rayons X obtenu à la suite de l'expérience est présenté sur la Figure 69. La cible a été irradiée pendant 1826 secondes avec un temps mort de 17,18%. Durant ces expériences, réalisées au début de la thèse, il était difficile aux opérateurs du cyclotron de baisser suffisamment l'intensité du faisceau, c'est pour cette raison que le temps mort est relativement élevé.

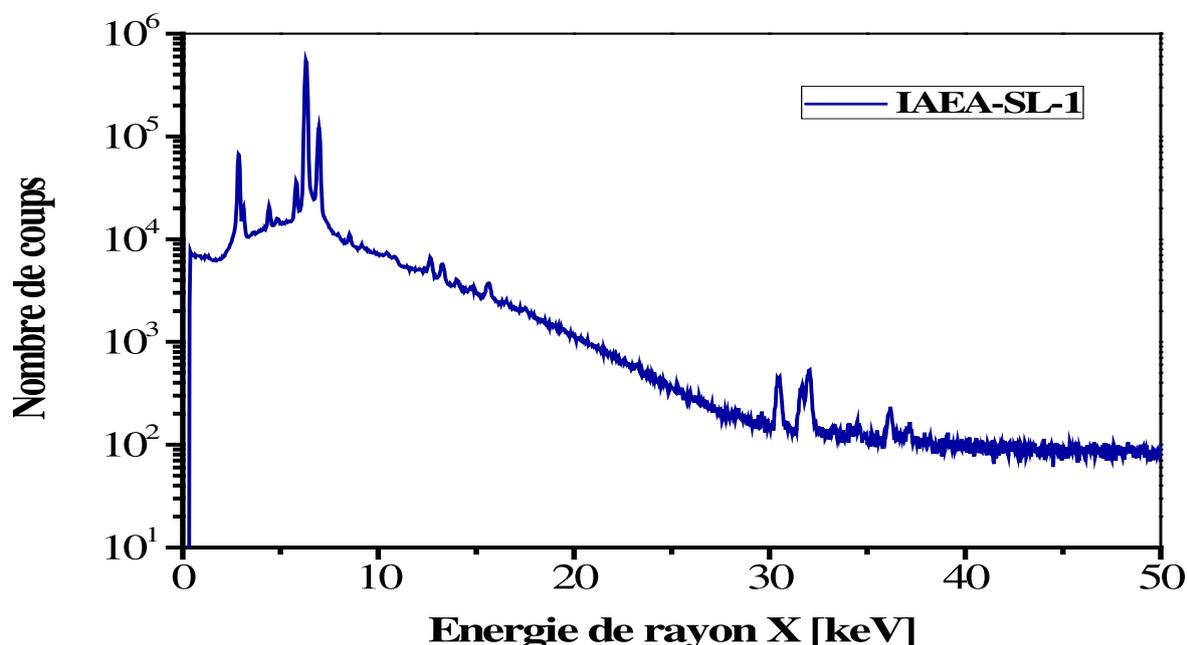


Figure 69 : spectre des rayons X émis par l'échantillon de référence IAEA-SL-1 irradié par un faisceau de particules alpha de 68 MeV

Ce spectre, acquis par le logiciel Genie2000, sera analysé grâce au logiciel FitzPeaks pour la quantification du nombre de rayons X dans chaque pic. Les valeurs obtenues, après correction du temps mort, sont notées dans le Tableau 25 pour l'échantillon IAEA-SL-1.

L'argon ($Z=18$) présent dans le spectre de l'échantillon de référence, ainsi que dans les échantillons de sodalite à analyser, provient en fait de l'excitation par les particules alpha des atomes de l'air entre la fenêtre de la sortie du faisceau et la cible.

Energie [keV]	Elément	Raie	Nombre de rayons X	Incertitude [±]
2,9	Ar	K _α	329545	19773
4,5	Ti	K _α	23459	938
4,9		K _β	12525	1891
5,9	Mn	K _α	106339	2552
6,4	Fe	K _α , (K _β Mn)	3201550	9605
7		K _β	643304	3860
8,6	Zn	K _α	13799	1297
9,2	Ga	K _α	4705	235
10,5	As	K _α	4255	1234
12,7	Kr	K _α	17152	1286
14,1		K _β	5001	885
13,3	Rb	K _α	16255	1203
14,9		K _β	3698	895
32,1	Ba	K _{α1}	4286	257
31,7		K _{α2}	2266	240

Tableau 25 : raies identifiées, éléments associés et nombres de rayons X correspondant ainsi que leur incertitude statistique dans la cible de IAEA-SL-1

4.5.2. Correction des pics

La plupart des éléments sont identifiés dans le spectre par les deux raies K_α et K_β. Nous choisirons la raie la plus intense pour faire le calcul. Cependant, pour certains éléments, les raies se superposent, voire coïncident avec une raie d'un autre élément de numéro atomique proche. Les intensités des raies qui se superposent vont alors être corrigées.

Le manganèse et le fer ont été identifiés dans le spectre d'IAEA-SL-1. Ces deux éléments ont des numéros atomiques très proches (25 et 26 respectivement). L'énergie de K_β du Mn est égale à 6,4 keV, qui coïncident avec l'énergie de la raie K_α du Fe. Le nombre de coups dans le pic est en réalité la somme du nombre de coups de K_α du Fe et K_β du Mn. Dans ce cas, le nombre de coup de K_β du Mn est calculé en se basant sur celui de sa raie K_α ; puis le nombre obtenu est enlevé du nombre de coups total de l'énergie 6,4 keV pour avoir la vraie intensité de pic K_α du Fe, ainsi que l'incertitude associée. En effet, le nombre de coups de K_β du Mn, et le nombre de coups de K_α du Fe sont calculés par les équations (37 et 38), et l'incertitude sur le nombre de coups de K_α du Fe par l'équation (39).

$$N_{Xk_{\beta}}^{Mn} = \left(\frac{\sum b_{k_{\beta}}}{\sum b_{k_{\alpha}}} \right)_{Mn} \cdot N_{Xk_{\alpha}}^{Mn} \quad (53)$$

$$N_{Xk_{\alpha}}^{Fe})_{\text{corrigé}} = N_{Xk_{\alpha}}^{Fe} - N_{Xk_{\beta}}^{Mn} \quad (54)$$

L'incertitude sur $N_{Xk\alpha}^{Fe}$)*corrigé* est égale à :

$$\frac{\Delta I_{N_{Xk\alpha}^{Fe}})}{I_{N_{Xk\alpha}^{Fe}})}_{\text{corrigé}} = \sqrt{\left(\frac{\Delta I_{N_{Xk\alpha}^{Fe}})}{I_{N_{Xk\alpha}^{Fe}}}\right)^2 + \left(\frac{\sum b_{k\beta}}{\sum b_{k\alpha}}\right)_{Mn} \cdot \frac{\Delta I_{N_{Xk\alpha}^{Mn}}}{I_{N_{Xk\alpha}^{Mn}}}\right)^2} \quad (55)$$

Appliquant la correction aux raies qui coïncident pour les éléments identifiés dans la cible d'IAEA-SL-1 :

- Correction de $N_{Xk\beta}^{Fe}$:

$$N_{Xk\beta}^{Mn} = \frac{3.36}{27.3} \cdot N_{Xk\alpha}^{Mn} = 12445$$

$$N_{Xk\beta}^{Fe})_{\text{corrigé}} = N_{Xk\alpha}^{Fe} - N_{Xk\beta}^{Mn} = 3189105$$

$$\Delta I_{Xk\alpha}^{Fe})_{\text{corrigé}} = \sqrt{\left(\Delta I_{N_{Xk\alpha}^{Fe}}\right)^2 + \left(\frac{3.36}{27.3} \cdot \Delta I_{N_{Xk\alpha}^{Mn}}\right)^2} = 0.4\%$$

4.5.3. Résultats

Les concentrations de tous les éléments identifiés dans l'échantillon, vont être calculées en utilisant leurs raies K_{α} .

Énergie [keV]	Élément	Raie	Nombre de rayons X	Incertitude [±]
4,5	Ti	K_{α}	23459	938
5,9	Mn	K_{α}	106339	2552
6,4	Fe	K_{α}	3189105	12756
8,6	Zn	K_{α}	13799	1297
9,2	Ga	K_{α}	4705	235
10,5	As	K_{α}	4255	1234
12,7	Kr	K_{α}	17152	1286
13,3	Rb	K_{α}	16255	1203
32,1	Ba	$K\alpha_1$	4286	257

Tableau 26 : éléments de l'échantillon référence IAEA-SL-1 ainsi que leurs nombres de rayons X qui vont être utilisés comme références pour les échantillons sodalites.

Les éléments identifiés, avec le nombre de rayons X, qui vont être utilisés comme éléments références pour calculer les concentrations des éléments dans les échantillons de sodalite naturelle et synthétique sont notés dans le Tableau 26.

4.6. Nombre de rayons X dans les spectres échantillons à analyser

Les mêmes procédures ont été utilisées pour les échantillons de sodalite naturelle et synthétique. Les éléments sont détectés et quantifiés par leurs raies K_{α} . Les deux spectres obtenus pour les deux échantillons de sodalite sont présentés dans les figures (Sodalite

naturelle (voir Figure 70) et Sodalite Synthétique (voir Figure 36)). À noter que le temps d'irradiation de sodalite naturelle est 3052 secondes, avec un temps mort de 17,9%, et celui de la sodalite synthétique est 2266 secondes, avec un temps mort de 13,8%.

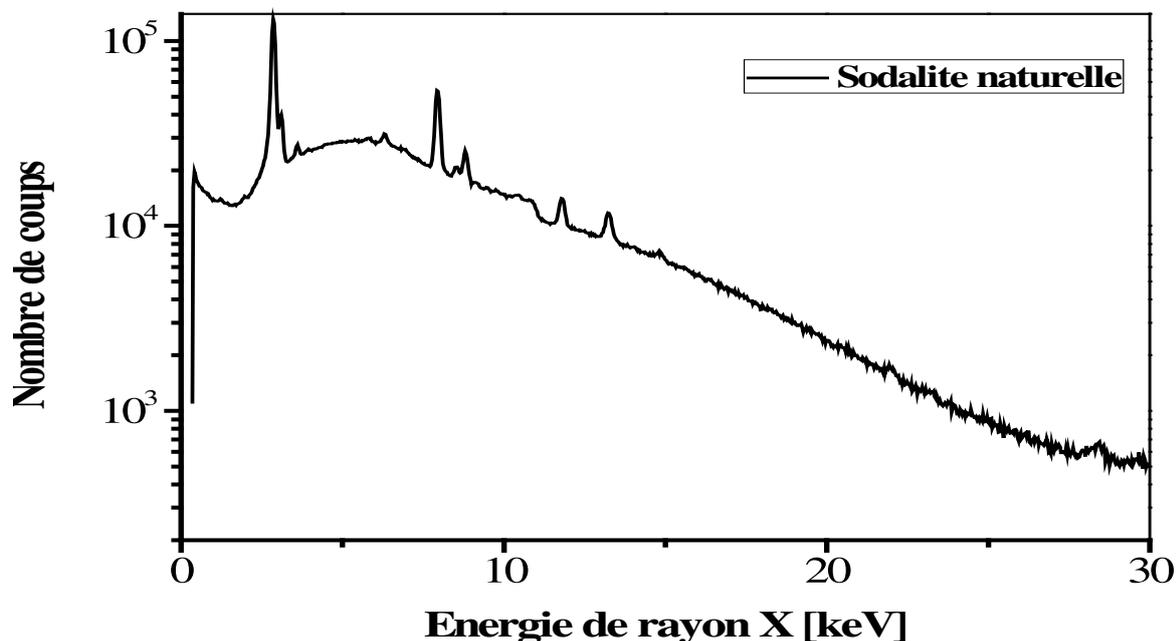


Figure 70 : spectre de rayons X de l'échantillon de sodalite naturelle bombardé par un faisceau de particules alpha de 68 MeV

Les éléments identifiés dans chaque échantillon de sodalite, leurs raies et leurs nombres de rayons X (corrigés des pics qui coïncident) sont donnés dans les Tableau 27 et 28 respectivement.

Énergie [keV]	Élément	Raie	Nombre de rayons X	Incertitude [±]
2,9	Ar	K _α	554444	37702
3,7	Ca	K _α	18525	2427
5,9	Mn	K _α	8731	2270
6,4	Fe	K _α	27899	2650
8	Cu	K _α	231697	2549
8,6	Zn	K _α	18692	2075
9,2	Ga	K _α	4495	2023
11,9	Br	K _α	35431	1701
13,3	Rb	K _α	27644	1714
22,1	Ag	K _α	1900	667
28,5	I	K _α	2044	466

Tableau 27 Les éléments identifiés, leurs raies et les nombres de rayons X ainsi que leur incertitude statistique dans la sodalite naturelle

Énergie [keV]	Élément	Raie	Nombre de rayons X	Incertitude [±]
2,9	Ar	K _α	324030	23978
3,7	Ca	K _α	9038	2232
5,9	Mn	K _α	19397	1900
6,4	Fe	K _α	42159	1897
8	Cu	K _α	504071	3024
8,6	Zn	K _α	48162	1830
13,3	Rb	K _α	168167	1513
25,2	Sn	K _α	1552	3478

Tableau 28 : éléments identifiés, leurs raies et les nombres de rayons X ainsi que leur incertitude statistique dans la sodalite synthétique

Au niveau de la correction du nombre de coups dans les pics qui se superposent, elle a été faite pour le Mn et le Fe dans les deux échantillons. En plus, dans le spectre de l'échantillon sodalite naturelle, nous avons fait la correction de la raie K_α du rubidium qui se superpose avec le K_β du brome.

4.7. Résultats quantitatifs

Les concentrations (Chapitre II, 4.2.) et les incertitudes associées des éléments détectés pour les échantillons de sodalite synthétique et sodalite naturelle, ainsi que les éléments références d'IAEA SI-1, sont présentés dans les Tableaux 29 et 30. L'élément le plus proche en numéro atomique Z dans l'échantillon IAEA est choisi comme élément de référence pour les éléments dans les échantillons de sodalite analysés.

Élément	Élément référence	Concentration [µg/g]	Incertitude (±)
...			
Ca	Ti	9193	1747
Mn	Mn	373	104
Fe	Fe	8128	1138
Cu	Zn	3498	514
Zn	Zn	247	44
Ga	Ga	18	5
Br	Rb	123	20
Rb	Rb	93	16
Ag	Ba	39	15
I	Ba	97	25

Tableau 29 : concentrations et incertitudes des éléments détectés dans la sodalite naturelle et les éléments de référence utilisés

Elément	Elément référence	Concentration [µg/g]	Incertitude(±)
...			
Ca	Ti	4655	1303
Mn	Mn	667	113
Fe	Fe	943	132
Cu	Zn	1709	290
Zn	Zn	492	83
Rb	Rb	766	137
Sn	Ba	53	14

Tableau 30 : concentrations et incertitudes des éléments détectés dans la sodalite synthétique et les éléments de référence utilisés

Pour les éléments plus légers que le calcium, l'énergie des rayons X émis est trop faible pour qu'ils soient détectés et quantifiés, notamment en raison de leur absorption dans l'air.

Cependant nous n'avons pas pu répondre avec cette expérience à la question de la présence de soufre dans la sodalite naturelle. Soit cet élément n'existe pas dans cet échantillon, soit il est bien présent, mais avec une concentration en-dessous de la limite de détection associé à cette configuration expérimentale qui n'est pas optimale (détecteur relativement éloigné de l'échantillon).

4.8. Comparaison entre la sodalite naturelle et synthétique

D'après l'analyse des échantillons sodalite naturelle et synthétique, nous pouvons remarquer que certains éléments ne sont présents que dans l'un des deux échantillons, comme le chlore et l'étain qui se trouvent seulement dans la sodalite synthétique, et le galium, le brome, l'argent et l'iode qui ne se trouvent que dans la sodalite naturelle. Quant aux éléments communs aux deux échantillons, ils n'y sont pas en même quantité (Tableau 31).

Présence des éléments		Concentrations des éléments en commun [µg/g]	
Sodalite naturelle	Sodalite synthétique	Sodalite naturelle	Sodalite synthétique
Ca	Ca	9193	4655
Mn	Mn	373	667
Fe	Fe	8128	943
Cu	Cu	3498	1709
Zn	Zn	247	492
Ga			
Br			
Rb	Rb	93	766
Ag			
	Sn		
I			

Tableau 31 : comparaison entre les éléments identifiés par HEPIXE dans les sodalites naturelle et synthétique et les concentrations des éléments communs

4.9. Effet de la matrice de l'échantillon à analyser

Pour étudier l'effet de la matrice de l'échantillon sur les résultats de l'analyse, nous allons supposer que les pourcentages massiques des éléments de la matrice de sodalite naturelle ne sont pas connus et nous déterminerons les concentrations de différents éléments de l'échantillon en faisant plusieurs hypothèses sur les pourcentages des différents éléments de la matrice tout en gardant la même masse volumique ($2,3 \text{ g/cm}^3$).

D'après la littérature sur la nature de matrice de la sodalite naturelle, nous avons trouvé qu'elle contient les éléments suivants : Na, Al, Si, O et Cl [75]. Nous allons faire varier les pourcentages massiques de différents éléments en gardant la somme de pourcentages massiques (82%) qui ont été mesurés par le MEB/EDX. Différentes hypothèses quant à la composition de la matrice de l'échantillon sont présentées dans le Tableau 32 :

Eléments	Pourcentages massiques			
	MEB/EDX	Hypothèse(1)	Hypothèse(2)	Hypothèse(3)
O	38.58	16.4	40	20
Na	11.4	16.4	17	16.7
Al	12.68	16.4	5	18.9
Si	14.29	16.4	18	18.4
Cl	4.69	16.4	2	8

Tableau 32 : hypothèses de différents pourcentages des éléments de la matrice de l'échantillon sodalite naturelle

La méthode d'analyse est la même, en utilisant l'échantillon référence IAEA-SL-1, car les densités de ces deux échantillons sont proches.

Dans le Tableau 33 sont présentées les concentrations des éléments obtenues pour les trois hypothèses normalisés par celles obtenues avec les pourcentages massiques déterminés par le MEB/EDX.

Elements	Concentrations normalisés par celle de MEB/EDX			
	MEB/EDX	Hypothèse(1)	Hypothèse(2)	Hypothèse(3)
Ca	1	1,17	0,95	1,05
Mn	1	1,41	0,91	1,22
Fe	1	0,14	0,91	1,23
Cu	1	1,49	0,90	1,26
Zn	1	1,50	0,90	1,27
Ga	1	1,55	0,92	1,31
Br	1	1,49	0,90	1,26
Rb	1	1,44	0,91	1,23
Ag	1	1,12	0,96	1,06
I	1	1,05	0,98	1,02

Tableau 33 : différents résultats obtenus avec les différentes hypothèses de la matrice de sodalite naturelle

Une erreur sur la composition de la matrice pourrait engendrer une erreur sur la détermination de la concentration des éléments; cependant, cet effet est d'autant plus marqué que les énergies des rayons X sont faibles. L'effet sur les éléments lourds est moindre et la

quantification des éléments lourds par la méthode HE PIXE peut être faite relativement précisément, même sans connaissance de la matrice de l'échantillon.

4.10. Conclusions et perspectives pour cette étude

Une comparaison de la composition d'une sodalite naturelle et d'un matériau synthétisé à l'IMN a été réalisée par la méthode HE PIXE à ARRONAX. Au niveau des éléments traces, l'équipe de l'IMN est intéressée principalement par la présence de brome, d'argent et d'iode dans la sodalite naturelle. Ils souhaiteraient également savoir si le chlore est présent dans la sodalite naturelle, et à quelle concentration. Avec cette expérience, nous n'avons pas été en mesure d'identifier, et a fortiori de quantifier, la présence de soufre dans la sodalite naturelle.

Afin de détecter malgré tout la présence de soufre dans la sodalite naturelle, nous avons essayé d'analyser l'échantillon par la technique ICP-OES à ARRONAX. Nous avons rencontré beaucoup de difficultés dans la préparation de l'échantillon pour l'analyser par cette technique. En effet, pour effectuer ce type d'analyse, il faut préparer l'échantillon et notamment le dissoudre dans l'acide nitrique HNO₃ UP 1%. Plusieurs méthodes ont été essayées sans parvenir à une dissolution complète de la poudre de sodalite. Nous avons attaqué la poudre de la sodalite en utilisant différents acide : HCl, HNO₃ à chaud et à froid, et l'eau régale (mélange HCl et HNO₃). La cause de non dissolution de la sodalite semble liée à la présence de silicium dans la matrice. Une tentative a été faite en utilisant de l'acide fluorhydrique (HF), mais même dans ce cas, après reprise il y a formation d'un précipité. Malgré cela, nous avons filtré la solution obtenue et avons procédé à l'analyse par l'ICP-OES. Les résultats ne sont pas complets car une partie de l'échantillon n'a pas été dissout. Cependant, dans les résultats obtenus par ICP-OES, nous avons trouvé des traces de soufre, qui existerait dans l'échantillon dans une faible proportion, autour de 2 µg/g. Cette faible quantité est compatible avec le fait que nous n'avons pas détecté cet élément avec notre dispositif HE PIXE. Il est en dessous de la limite de détection de notre dispositif actuel.

Pour détecter la présence et quantifier le soufre dans la sodalite en HE PIXE, il va nous falloir réduire la distance entre la cible et le détecteur pour minimiser l'effet d'atténuation dans l'air des rayons X émis par cet élément et augmenter notre angle solide de detection. Nous avons donc modifié notre dispositif expérimental dans ce sens. Malheureusement, nous n'avons plus d'échantillon de sodalite naturelle à notre disposition suite aux essais d'analyse ICP-OES. L'IMN nous a fourni un autre type de sodalite naturelle, de couleur bleue qui ne possède pas les mêmes propriétés que la sodalite hakmanite (rose) précédemment analysée, afin de tester ce nouveau dispositif d'HE PIXE.

4.11. Analyse de sodalite bleu

4.11.1. La sodalite naturelle bleue

Cette sodalite naturelle présente une coloration bleue. Cette couleur ne disparaît pas sous l'effet d'un rayonnement lumineux. Cependant, si cette sodalite bleue est chauffée au-dessus de 450° , elle perd sa couleur et seule une exposition aux rayons X pourra par la suite la recolorer. Pour cette sodalite la décoloration se fait par la chaleur et non par lumière.

4.11.2. Echantillon

Afin de tester la possibilité d'analyser des éléments légers à l'état de traces par la technique HE PIXE à ARRONAX, une pierre de sodalite bleue est donc analysée en rapprochant le détecteur de la cible.

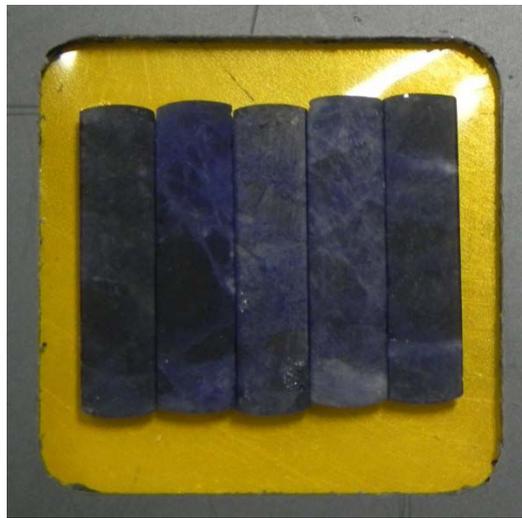


Figure 71 : cible de pierres de sodalite bleue

Sur la Figure 71 est présentée la cible qui va être utilisée dans HE PIXE et, qui est formée de plusieurs pierres (Chapitre II, Figure 39) collées bord à bord sur une feuille de Kapton.

4.11.3. Caractéristiques de l'expérience

Les échantillons ont été irradiés par un faisceau de particule alphas de 68 MeV. Un nouveau dispositif de collimation (voir Figure 72) a été associé à la sortie du faisceau de façon à avoir une distance entre la sortie du collimateur et la cible de 10 cm. L'utilisation de ce collimateur de 5 mm de diamètre, utilisé avec un faisceau de basse intensité, va nous permettre d'utiliser le détecteur sans blindage et ainsi de pouvoir le rapprocher jusqu'à 4 cm de la cible comme nous pouvons le voir sur la Figure 73. Le détecteur a été placé à un angle de 125° par rapport à la ligne du faisceau.

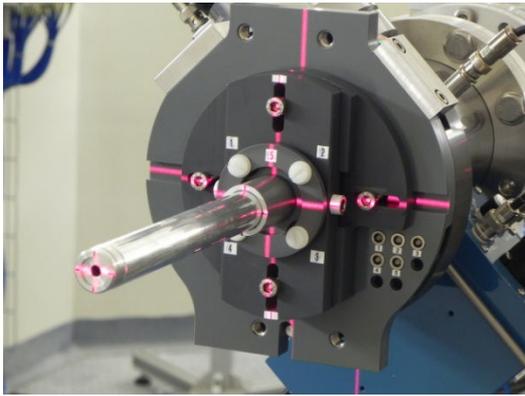


Figure 72 : le collimateur en sortie de ligne

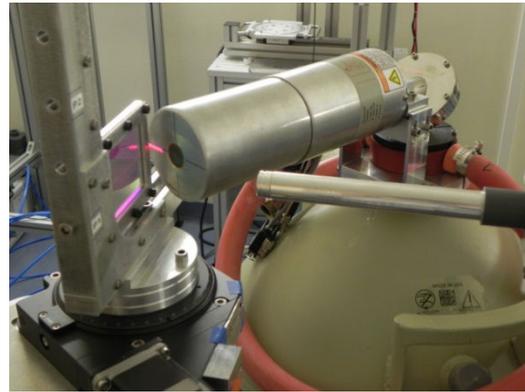


Figure 73 : vue de l'expérience

4.11.4. Résultats (étude qualitative)

Plusieurs éléments ont été détectés dans l'échantillon de sodalite bleue. Le spectre obtenu durant l'expérience est présenté sur la Figure 74.

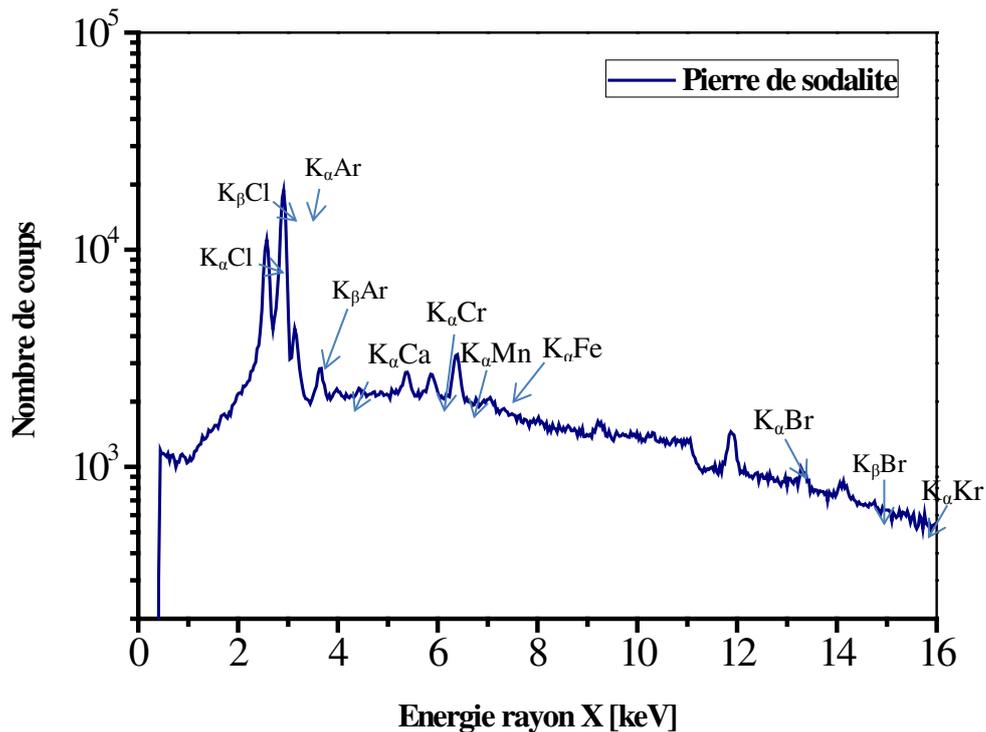


Figure 74 : spectre de rayons X obtenu après irradiation de pierres de sodalite par un faisceau de particules alpha à 68 MeV

Nous pouvons voir dans le spectre que la raie K_{α} du chlore ($Z=17$) d'énergie 2,6 keV, a été identifiée durant l'expérience, ainsi que les éléments : Ca, Mn, Fe, Br, Kr. Le but n'était pas ici de mener une étude quantitative, d'autant que le soufre n'a pas été détecté.

4.11.5. Conclusion

Cette expérience avec ce nouveau dispositif nous a permis de rapprocher le détecteur de la cible, les rayons X des éléments légers pouvant ainsi atteindre le détecteur en étant moins atténués, et par suite les éléments légers devraient pouvoir être mieux détectés et quantifiés.

À nouveau, nous n'avons pas détecté le soufre, bien que proche du chlore en termes de numéro atomique (16 et 17 respectivement). La raison pour laquelle le soufre n'est pas détecté est soit que sa concentration est faible (sous la limite de détection), soit qu'il n'existe pas dans ces sodalites. Afin de tenter de répondre à cette question, un détecteur compact de rayon X au silicium va être associé au dispositif de l'expérience ; ce détecteur, présentant une bonne sensibilité aux rayons X de faible énergie, pourra être approché encore plus de la cible pour espérer quantifier des éléments légers avec HE PIXE avec une limite de détection raisonnable.

Conclusion

La méthode PIXE à haute énergie auprès de cyclotron ARRONAX est une méthode d'analyse multiélémentaire, rapide et non destructive. Cette méthode permet de déterminer les concentrations des éléments dans un échantillon et de déterminer l'ordre et les épaisseurs des couches dans un échantillon multicouche ; ainsi HE PIXE permet la détection d'éléments traces dans un échantillon au niveau de quelques dizaines de ppm ($\mu\text{g/g}$) et permet l'analyse en profondeur pour des échantillons épais.

La méthode d'analyse multi-élémentaire PIXE à haute énergie (HE PIXE) a été installée auprès du cyclotron ARRONAX en utilisant les différents types de faisceaux délivrés avec des énergies allant jusqu'à 70 MeV. Les analyses de plusieurs échantillons ont été réalisées grâce d'une part à la maîtrise du faisceau à basse intensité (100pA-1nA) et d'autre part au système de détection, en particulier aux blindages des détecteurs adaptés à l'irradiation à haute énergie qui provoque une ambiance avec un bruit de fond relativement élevé.

La sensibilité de PIXE à haute énergie est caractérisée par sa limite de détection. Celle-ci dépend du bruit de fond dans le spectre, de la section efficace de production des rayons X de type K, et des conditions expérimentales : nature et épaisseur de la cible, distance entre le détecteur et la cible, intensité du faisceau.

Le bruit de fond continu dans le spectre de rayons X dans une expérience HE PIXE provient essentiellement du rayonnement de freinage des électrons secondaires générés dans la cible à basse énergie et des interactions Compton de photons gamma dans le détecteur. Ces rayons gamma peuvent provenir directement de la cible suite à l'interaction des ions avec les noyaux de ses atomes ou de « l'ambiance » de l'expérience, pour laquelle les principales sources de ces rayons gamma sont les éléments de la ligne du faisceau (collimateurs,...) et l'arrêt faisceau. En changeant l'épaisseur des cibles, nous avons montré que la contribution en provenance de celles-ci est faible et que nous sommes dominés par le bruit de fond ambiant. Un blindage adapté autour du détecteur et la géométrie de l'expérience permettent de se prémunir au mieux de ces bruits de fond : le bruit de fond de bremsstrahlung est minimisé en positionnant le détecteur autour de 135° par rapport à la ligne du faisceau et l'arrêt faisceau est placé le plus loin possible du détecteur (au-delà de 150 cm) et hors de l'acceptance de l'ouverture dans le blindage pointant sur la cible.

La limite de détection est étudiée en fonction de la nature de faisceau, et de la nature et de l'épaisseur de la cible. Nous atteignons des limites de détection de l'ordre du $\mu\text{g/g}$ (ppm) pour des éléments de numéro atomique intermédiaire (autour de $Z=50$) dans une matrice légère.

L'irradiation dans les mêmes conditions expérimentales d'un échantillon de référence de sédiment de lac IAEA-SL-1 par deux faisceaux, protons à 70 MeV et alphas à 68 MeV, a permis de mettre en évidence que la limite de détection est meilleure avec les alphas qu'avec les protons pour ce type de matériau. Dans cette comparaison, la section efficace et le bruit de fond jouent les rôles principaux. La section efficace de production de rayons X de type K avec les alphas est plus grande que celle avec les protons, sauf pour les éléments lourds où la limite de détection sera meilleure avec les protons. Le bruit de fond dans le spectre obtenu avec les alphas est plus petit que celui obtenu avec les protons, du fait d'un bruit Compton qui est plus intense avec le faisceau de protons.

L'irradiation de deux échantillons de référence, IAEA-SL-1 (matrice légère) et SnPbSb (composé des éléments lourds) de même épaisseur, avec un faisceau de particules alphas de 68 MeV, a permis d'étudier l'effet de matrice sur la limite de détection. Le facteur qui joue le rôle principal ici est l'effet de la matrice ou l'auto atténuation des rayons X de type K traversant et sortant de l'échantillon. L'atténuation des rayons X dans la matière croît avec le numéro atomique de l'élément absorbeur et décroît avec l'énergie du photon ; par suite, la limite de détection dans un échantillon de matrice lourde est plus grande que celle dans un échantillon de matrice légère.

La limite de détection des éléments légers est améliorée en diminuant la distance entre la cible et le détecteur. L'irradiation d'un échantillon standard IAEA-SL-1 par un faisceau de particules alphas avec une distance de 4 cm entre la cible et le détecteur a permis aux rayons X de type K des éléments légers d'atteindre le détecteur en traversant une distance plus petite dans l'air.

Pour des projectiles de haute énergie (jusqu'à 70 MeV ici), la perte de l'énergie est faible et peut être négligée dans la détermination de la section efficace d'ionisation pour des épaisseurs traversées relativement grandes (variation de 5% de la section efficace après 500 μm d'or ou 2 mm d'aluminium pour des protons de 70 MeV). Ceci permet de considérer une section efficace moyenne dans les analyses quantitatives d'HE PIXE et de simplifier ainsi les calculs : il suffit d'utiliser l'énergie moyenne entre l'énergie à l'entrée et à la sortie de l'échantillon pour déterminer les sections efficaces. Cependant, pour les cibles plus épaisses et/ou plus denses, il faudra bien prendre en compte la variation des sections efficaces de production de rayons X.

Au niveau de l'analyse en profondeur, c'est le faisceau de protons de 70 MeV qui répond le mieux à ce genre de problématique. Si l'atténuation des rayons X de type K dans la matrice de l'échantillon semble être la principale limitation, il est possible d'en tirer parti pour déterminer les épaisseurs dans les échantillons multicouches.

Nous avons présenté trois études et applications différentes de la méthode HE PIXE que nous avons développée. Premièrement, dans le cadre des recherches sur la production de gallium 68 à ARRONAX (pour une utilisation en imagerie médicale), nous avons étudié une cible composée d'un alliage nickel-gallium déposé sur un support en or. Cette cible a été soumise à un faisceau de protons de 70 MeV. Il s'agissait de déterminer précisément la concentration des deux éléments (Ga 65,19% et Ni 34,18%) et l'épaisseur de la couche d'alliage (317 μm). L'épaisseur de ce dépôt a été déterminée en utilisant les raies K_α et K_β des

rayons X de type K émis par le support en or, dont l'épaisseur est bien connue (900 μm). La variations des intensités du rapport K_α/K_β suite à l'atténuation de ces raies dans la matrice formée de nickel et de gallium a permis cette mesure.

Deuxièmement, un même faisceau de protons de 70 MeV, grâce à sa faible perte d'énergie dans les cibles, a été utilisé pour analyser des échantillons multicouches et déterminer l'ordre et l'épaisseur des couches dans les cibles. L'ordre est déterminé par le rapport des intensités de K_α/K_β et l'épaisseur est déterminée par l'intensité des raies K_α . Des échantillons formés de deux couches (TiAg) et trois couches (TiAgAu) ont été irradiés par un faisceau de protons de 70 MeV : l'ordre de couches dans ces échantillons a été bien déterminé par HE PIXE, ainsi que les épaisseurs, qui sont très proches des valeurs obtenues par pesée. Nous avons également étudié la possibilité de déterminer les épaisseurs en utilisant les rayons gamma émis par l'échantillon après l'irradiation, en ajoutant derrière la cible durant l'irradiation une couche de référence dont on connaît bien l'épaisseur.

Troisièmement, nous avons présenté l'analyse d'éléments traces par HE PIXE dans des échantillons de sodalite, hakmanite naturelle et synthétique. Ces analyses doivent permettre de comparer ces deux types de sodalite afin de mieux comprendre mieux l'effet photochrome dans ces matériaux. La comparaison porte sur la quantification des éléments traces et sur la détection de présence de soufre et de chlore dans la sodalite naturelle (numéros atomiques trop faibles pour être quantifiés avec notre dispositif actuel). Les deux échantillons ont été irradiés par un faisceau de particules alphas 68 MeV (meilleure limite de détection qu'avec des protons), et le détecteur a été positionné à 7 cm de la cible. L'analyse quantitative par la méthode HE PIXE a été réalisée en utilisant un échantillon de référence IAEA-SL-1 qui a une matrice et une densité proches de celles des sodalites. Cette méthode relative permet de minimiser les incertitudes sur les sections efficaces de production des rayons X de type K tout en prenant en compte l'effet d'atténuation des rayons X de type K dans les échantillons. Les résultats obtenus ont permis de faire une comparaison, qualitative et quantitative, sur les éléments présents (de $Z \geq 20$) dans la sodalite naturelle et la sodalite synthétique. Une nouvelle expérience a été réalisée avec la sodalite en plaçant cette fois le détecteur à 4 cm de la cible ; l'ajout d'un collimateur à la sortie du faisceau et l'utilisation d'un faisceau de très faible intensité a permis d'employer le détecteur de rayon X sans blindage et ainsi de le rapprocher. Nous avons ainsi pu identifier la présence de chlore ($Z = 17$), mais pas de soufre ($Z = 16$), qui pourrait malgré tout être impliqué dans le phénomène de photochromisme. De futures expériences devraient pouvoir permettre de vérifier si cela est lié à une limite de détection de notre dispositif trop importante.

Perspectives

Si la méthode PIXE à haute énergie permet l'identification et la quantification d'éléments de numéros atomiques intermédiaires et élevés avec une bonne limite de détection, elle ne nous permet pas en l'état d'identifier les éléments légers. Nous avons donc associé à cette méthode la méthode PIGE, en ajoutant à l'expérience un détecteur germanium pour mesurer les photons gamma, avec son blindage (mélange de plomb et de la paraffine). Les premiers résultats ont montré la possibilité d'identifier avec cette méthode les éléments légers comme l'oxygène, le silicium, l'aluminium, le sodium et le calcium dans un échantillon de référence (verre du NIST). Ce travail va donc être poursuivi par le développement de la méthode PIXE/PIGE combinée, les premiers résultats ayant montré la possibilité de ce couplage à haute énergie auprès d'ARRONAX.

La limite de la détection pour les éléments légers étant dégradée par l'atténuation des rayons X de type K dans l'air présent entre la cible et le détecteur, il pourrait être judicieux de parvenir à diminuer encore la distance entre le détecteur et la cible. C'est ce que nous allons réaliser prochainement en utilisant un nouveau collimateur à la sortie de la ligne du faisceau et en ajoutant un autre détecteur de rayons X, au SiLi, plus compact et plus efficace pour les rayons X de faibles énergies, qui pourra être placé au plus près de la cible.

Enfin, nous testons également une méthode pour l'analyse d'échantillons multicouches complexes en multipliant les points de mesure à différents angles de détection, modifiant ainsi la distance parcourue par les rayons X (et donc leur atténuation) pour traverser les couches.

Bibliographie

- [1] J.S.Williams J.R.Bird, "Ion Beams for Materials Analysis," *Academic Press*, 1989.
- [2] H.H.Bottlinger, J.Kumdsen Andersen, "Ion Beam Analysis Nuclear Instruments and Methods," p. 168, 1980.
- [3] P.Trouslard P.Trocellier, "Spectrometrie de collisions élastiques et de réactions nucléaires.Theorie," *Techniques de l'ingénieur*, vol. Techniques d'analyse, p. 2560, 2002.
- [4] L.Beck P.Moretto, "Emission X induite par particules chargées (PIXE):Theorie," *Techniques de l'ingénieur*, p. 2557, 2003.
- [5] J.W.Mayer, M.A.Nicolet W.K.CHU, "Backscattering spectrometry," *Acad.Press*, 1978.
- [6] F.H.P.M.Habraken W.M.Arnold-Bik, "Elastic recoil detection," *REp.Prog.Phys.*, vol. 56, p. 859, 1993.
- [7] J.L.Campbell, K.G.Malmqvist S.A.E.Johansson, *Particle Induced X-ray Emission Spectrometry PIXE*. New York: John Wiley & Sons, 1995.
- [8] A.Quaranta. http://www.eu-artech.org/files/REPORT_AGLAE/Report_3_Quaranta.pdf.
- [9] B.Borderie, "Present possibilities for bulk analysis in prompt gamma-ray spectrometry with charged particles," *Nuclear Instruments Methods in Physics B*, vol. 75, p. 465, 1980.
- [10] G.Deconninck, "Introduction to radioanalytical Chemistry," *Elsevier*, 1978.
- [11] <http://physics.nist.gov/PhysRefData/Star/Text/PSTAR.html>.
- [12] R.D.Evans, *The Atomic Nucleus.*, 1955.
- [13] Hubble, "New directions in soft X-Ray photoabsorption, April 1984.," , 1984.
- [14] K.S.Krane, *Introductory Nuclear physics.*: John Wiley and Sons, 1988.
- [15] A.F.Bielajew I.Kawrakow, "On the condensed history technique for electron transport," *Nuclear Instruments and Methods in physics Research B*, vol. 142, pp. 253-280, 1998.
- [16] R.Mayol, J.Baro, F.Salvat J.M.Fernandez-Verea, "On the theory and simulation of multiple elastic scattering of electrons," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, vol. 73, no. 4, pp. 447-473, 1993.
- [17] J.A. Cookson J.L.Campbell, "PIXE analysis of thick targets," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, vol. 3, pp. 185-197, 1984.
- [18] S.Mathot, B.V.Oystaeyen G.Demortier, "Complementarity of RBS, PIGE and PIXE for the determination of surface layers of thicknesses up to 30 microns," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, vol. 49, pp. 46-51, 1990.
- [19] P. Zhang, X. Wang, J. Liu, Y. Huang, G. Li Y. Sha, "Analysis of candidate micro-reference materials of lichen and algae by SRXRF and PIXE," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, vol. 189, pp. 107-112, 2002.
- [20] L.Beck P.Moretto, "Emission X induite par particules chargées (PIXE):applications," *Techniques de l'ingénieur*, p. 2558, 2004.
- [21] M.C.Blaich A.Denker, "PIXE analysis of Middle Age objects using 68 MeV protons,"

- Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, vol. B 189, pp. 315-319, 2002.
- [22] E. Clayton, "Sample characterization by proton induced X-ray emission analysis," *Application of Surface Science*, vol. 13, pp. 136-158, 1982.
- [23] K. Ishii, "Continuous X-rays produced in light-ion-atom collisions," *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 75, pp. 1135-1163, 2006.
- [24] K. Ishii, K. Sera, M. Morita, A. Yamadera, "Quasifree-electron bremsstrahlung induced by the projectile field," *Phys. Rev. A*, vol. 23, p. 24, 1981.
- [25] B. Crasemann, R. W. Fink, H. U. Freund, H. Mark, C. D. Swift, R. E. Price, P. Venugopala Rao, W. Bambynek, *Review of modern Physics*, vol. 44, no. 4, 1972.
- [26] J. Despujols, "Spectrometrie d'emission des rayons X. Fluorescence X," *Technique de l'Ingenieur*, p. 2695, 2000.
- [27] J. X. Wang, J. A. Maxwell, W. J. Teesdale, J. L. Campbell, "An exact treatment of secondary and tertiary fluorescence enhancement in PIXE," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, vol. 43, pp. 539-555, 1989.
- [28] S. Mathot, C. Steukers, G. Demortier, "Secondary effects in PIXE analysis of binary alloys and thick surface layers," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, vol. 75, pp. 347-354, 1993.
- [29] C. M. ROMO-Kröger, "How the sensitivity in PIXE elemental analysis is affected by the type of particle, cross-sections, background radiation and other factors?," *Vacuum*, vol. 84, pp. 1250-1253, 2010.
- [30] W. Maenhaut, E. Bombelka, E. Clayton, K. Malmqvist, J. A. Maxwell, J. Pallon, J. Vandenhoute, J. L. Campbell, "An intercomparison of spectral data processing techniques in PIXE," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, vol. 14, no. 2, pp. 204-220, February 1986.
- [31] E. Clayton, P. Duerden, "A discussion of PIXAN and PIXANPC: the AAEC PIXE analysis computer packages," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, vol. 22, pp. 64-67, 1987.
- [32] Gupixwin software : <http://pixe.physics.upguelph.ca/gupix/main/>.
- [33] I. Ortega-Feliu, B. Gomez-Tubio, M. A. Villegas, N. Carmona, "Advantages and disadvantages of PIXE/PIGE, XRF and EDX spectrometries applied to archaeometric characterisation of glasses," *Materials Characterization*, vol. 61, no. 2, pp. 257-267, 2010.
- [34] G. Othmane, O. Vrielynck, H. Calvo-del-Castillo, G. Chene, T. Dupuis, D. Strivay, F. Mathis, "Combined PIXE/PIGE and IBIL with external beam applied to analysis of Merovingian glass beads," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, vol. B 268, pp. 2078-2082, 2010.
- [35] L. Beck, P. Moretto, "Emission X induite par particules chargées (PIXE): applications," *Techniques de l'ingenieur*, p. 2558, 2004.
- [36] V. Potocek, "Analyse d'aerosols par la methode PIXE," *Techniques de l'ingenieur*, pp. 4

- [37] K Sera, T Gotoh, M Nakamura K Saitoh, "Comparison of elemental quantity by PIXE and ICP-MS and/or ICP-AES for NIST standards," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, vol. 189, no. 1-4, pp. 86-93, April 2002.
- [38] I.Brissaud, K.Gruel, M.Rousset, A.Trrats-Saugnac J.P.Frontier, "Etude des pieces anciennes par analyse PIXE. Comparaison avec d'autres techniques," *Revue Phys. Appl.*, vol. 23, pp. 955-961, 1988.
- [39] J.Salomon, T.Calligaro ,P.Walter J.-C.Dran, "Ion beam analysis of art works:14 years of use in the Louvre," *Nuclear instruments andMethods in Physics research B*, vol. 219-220, pp. 7-15, 2004.
- [40] J.C.Dran, T.Guillou, B.Moignard, L.Pichon, P.Walter, F.Mathis J.Salomon, "Present and future role of ion beam analysis in the study of culturel heritage materials:The example of the AGLAE Facility," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, vol. 266, pp. 2273-2278, 2008.
- [41] B.Moignard, L.Pichon, O.Dubreuil, J.Salomon F.Mathis, "Coupled PIXE and RBS using a 6 MeV 4He²⁺ external beam: A new experimental device for particle detection and dose monitoring," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, vol. 240, pp. 532-538, 2005.
- [42] T.Calligaro, F.Mathis, I.Ortega-Feliu, J.Salomon, P.Walter S.Röhrs, "Exploring advantages of 4He-PIXE analysis for layered objects in cultural heritage," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, vol. 249, pp. 604-607, 2006.
- [43] S.Morita K.Ishii, "Theoretical estimation of PIXE detection limits," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, vol. 34, no. 2, pp. 209-216, August 1988.
- [44] Z.Liu and S.Cipolla, *Computer Physics Communications*, vol. 97, p. 315, 1996.
- [45] F. Haddad, V. Metivier, N. Servagent, X. de la Bernarderie, E. Garrido et D. Ragheb C. Koumeir, "Applications of nuclear techniques, AIP Conf. Proc. 1412," , 2011, pp. 105-112.
- [46] M. Halden Norman, "High-energy proton beam analysis of geological materials ," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, vol. 77, no. 1-4, pp. 399-404, May 1993.
- [47] W. Bohne, J. Opitz-Coutureau, J. Rauschenberg, J. Röhrich, E. Strub A. Denker, "Influence of corrosion layers on quantitative analysis ," *Nuclear Instruments and Methods in Physics research B*, vol. 239, no. 1-2, pp. 65-70, 2005.
- [48] H.Homeyer, "High energy ions for materials analysis, materials modification and medical applications," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, vol. 139, no. 1-4, pp. 58-64, April 1998.
- [49] K.HG.Maier A.Denker, "Investigation of objects d'art by PIXE with 68 MeV protons," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, vol. B161-163, pp. 704-708, 2000.

- [50] J. Optiz-Coutureau A. Denker, "Paintings-high-energy protons detect pigments and paint-layers," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, vol. B213, pp. 677-682, 2004.
- [51] J. Optiz-Coutureau, M. Griesser, R. Denk, H. Winter A. Denker, "Non-destructive analysis of coins using high energy PIXE," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, vol. 226, pp. 163-171, 2004.
- [52] J. Martino, "Cyclotrons and Their Applications 2007, Eighteenth International Conference," in *ARRONAX*, A HIGH INTENSITY CYCLOTRON IN NANTES*, 2007.
- [53] L. Ferrer, A. Guertin, T. Carlier, N. Michel, J. Barbet, J.F. Chatal F. Haddad, "ARRONAX, a high-energy and high-intensity cyclotron," *Eur J Nucl Med Mol Imaging*, pp. 35:1377-1387, 2008.
- [54] M. Kamiya, S. Morita, H. Tawara K. Ishii, "Directional anisotropy of secondary electron bremsstrahlung induced by proton bombardment of thin solid target," *Phys. Rev A* 15, p. 2126, 1977.
- [55] J. Campbell, K. Malmqvist S. Johansson, *Particle-Induced X-ray emission spectrometry (PIXE)*. New York: John Wiley and Sons, Inc., 1995.
- [56] https://www.triumf.info/wiki/tuda-tactic/images/0/01/439_manual.pdf.
- [57] Canberra. (2012) <http://www.canberra.com/products/detectors/pdf/Germanium-Det-SS-C39606.pdf>.
- [58] J.P. Ponpon, *Detecteurs à semi-conducteurs, principes et matériaux pour la detection de l'imagerie des rayonnements nucleaires*. Paris: ellipses, 2007.
- [59] W.R. Leo, *Techniques for nuclear and particle physics experiments*. Berlin: Springer-Verlag, 1993.
- [60] Canberra. (2012) <http://www.canberra.com/products/detectors/pdf/Low-Energy-Germ-C39331.pdf>.
- [61] P. Balouria, M.L. Garg, T.K. Nandi, V.K. Mittal, I.M. Govil B.P. Mohanty, "Comparison of experimental and theoretical efficiency of HPGe X-ray detector," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, vol. 548, no. 1, pp. 186-190, January 2008.
- [62] P. Balouria, M.L. Garg, T.K. Nandi, V.K. Mittal, I.M. Govil B.P. Mohanty, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, vol. A584, pp. 186-190, 2008.
- [63] ORTEC. <http://www.ortec-online.com/Solutions/RadiationDetectors/Semiconductor-Photon-Detector-Categories.aspx?tab=3>.
- [64] P.A. Aarino and J.T. Routti M.J. Koskelo, *Nucl. Instr. and Meth.* 190, pp. 89-99, 1981.
- [65] NIST. <http://www.nist.gov/pml/data/xraycoef/index.cfm>.
- [66] S.J. Cipolla, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys*, pp. 142-144, 2007.
- [67] S.L. Panissian and R.A. Krause S.I. Salem, *Atomic Data and Nucl. Data*, pp. 91-109, 1974.
- [68] M.O. Krause, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, pp. 307-327, 1979.

- [69] U. Watjen F.W. Richter, *Nucl. Instr. and Meth. B3*, pp. 125-129, 1984.
- [70] S. Mathot, C. Steukers G. Demortier, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys; Res. B 75*, pp. 347-354, 1993.
- [71] S. Mathot, B. Van Oystaeyen G. Demortier, "Complementarity of RBS, PIGE and PIXE for the determination of surface layers of thicknesses up to 30 microns ," *Nuclear instruments and Methods in physics Research B*, vol. 49, pp. 46-51, 1990.
- [72] nndc. www.nndc.bnl.gov.
- [73] <http://jean-jacques.auclair.pagesperso-orange.fr/meb/meb.htm>.
- [74] K.Danzer, *Fresenius J Anal Chem.*, vol. 357, pp. 553-557, 1997.
- [75] B. JAWORSKI, "Origine de l'effet photochromique dans les sodalites," Nantes, 2011.
- [76] Goodfellow. <http://www.goodfellow.com/catalogue/GFCatalogue.php?Language=F>.
- [77] G.Lapicki, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, vol. B241, pp. 34-42, 2005.
- [78] J.Sacher H.Paul, *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, vol. 42, pp. 105-156, 1989.
- [79] <http://pixe.physics.uoguelph.ca/gupix/features/>.
- [80] W.Bohne,J.L.Campbell,P.Heide,T.Hopman,J.A.Maxwell,J.Optiz-Coutureau,J.Rauschenberg,J.Rohrich,E.Strub A.Denker, in *10th International Conference on Particle Induced X-ray Emission and Its analytical Application*, 2005.
- [81] J.P.Biersack and M.D.Ziegler J.F.Ziegler, *The Stopping and Range of Ions in Solids.*, 2008.
- [82] <http://physics.nist.gov/PhysRefData/XrayMassCoef/tab3.html>.
- [83] K.Ishii, *Rad. Phys. and Chem.*, vol. 75, pp. 1135-1163, 2006.
- [84] J.E.Miraglia, *Phys. Rev. A*, vol. 39, pp. 2908-2913, 1989.
- [85] K.Ishii, "Theoretical estimation of PIXE detection limits B," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, vol. 34, pp. 209-216, 1988.
- [86] W.R.Leo, *Techniques for nuclear and Particle physics experiments.*: Springer Verlag, 1993.
- [87] NIST. (1992) http://www3.nd.edu/~asimonet/ENGV60500/SRM_NIST_612.pdf.
- [88] H.Flandorfer,C.L.Lengauer,J.P.Bros,H.Ipser C.Shmetterer, *Intermetallics*, pp. 277-285, 2010.
- [89] J.W.Lenz et P.A.Smith F.M.Nortier, "Large scale isotope-production with in intense 100 MeV proton beam: recent target performance experience," in *Cyclotrons and their Applications 2007, Eighteen International Conference*, 2007, pp. 257-259.
- [90] T. Sounalet, "Elaboration et optimisation de cibles dédiés à la production de radioisotopes innovants pour la recherche medicale (Cu-67, Ge-68/Ga-68) au cyclotron ARRONAX," Phd thesis 2014.
- [91] P.S.,TERRILE,M.C.,FARACH,H.A.,POOLE,C.Jr. PIZANI, *American Minaralogist*, vol. 70, pp. 1186-1192, 1985.

[92] D.B. MEDVED, *American Mineralogist*, vol. 39, pp. 615-629, 1954.

[93] http://nucleus.iaea.org/rpst/Documents/rs_iaea-sl-1.pdf.

5. X-ray Energies and Intensities

Tables 7a, 7b, 7c, and 7d list energies and intensities for x-rays with intensities greater than 0.001 per 100 primary vacancies in the K, L₁, L₂, and L₃ atomic shells, respectively. The first column shows the Siegbahn notations for the x-ray transitions (the associations with initial and final atomic-shell vacancies are given in Table 6). The following columns give, for each element, the x-ray energies in keV (boldface) rounded to the nearest eV, and their corresponding intensities directly below. Intensities for the L x-rays are totals from both primary and secondary atomic-shell vacancies.

X-ray energies have been determined from differences between the corresponding atomic-shell binding energies reported by Larkins.¹ Energies of complex x-ray transitions, e.g., L_{β_{2,15}}, are unweighted averages of those for the single-line components.

X-ray intensities have been determined from the experimental relative emission probabilities of Salem, *et al.*,² and the atomic yields of Krause.³ The theoretical emission probabilities of Scofield⁴ were occasionally used whenever experimental values were not available.

The relative intensities of x-rays from the same initial atomic shells are independent of the processes creating the shell vacancies. Tables 7a-7d may, therefore, be used to separate experimentally unresolved or complex x-ray intensities from the photon tables of the *Table of Isotopes*. Table 5 shows the initial atomic shells and their associated x-rays, and the procedure below illustrates the separation of an x-ray peak.

Table 5

Atomic Shell	Associated x-rays
K	K _{α₁} , K _{α₂} , K _{α₃} , K _{β₁} , K _{β₂} , K _{β₃} , K _{β₄} , K _{β₅} , K _{γ_{2,3}} , KP _{2,3}
L ₁	L _{β₃} , L _{β₄} , L _{γ₂} , L _{γ₃}
L ₂	L _{β₁} , L _{γ₁} , L _{γ₄} , L _{γ₆}
L ₃	L _{α₁} , L _{α₂} , L _{β_{2,15}} , L _{β₅} , L _{β₆} , L _γ

The single-line x-ray intensity of a specific transition *i* from an initial atomic shell *j* is

$$I(ji) = \frac{I}{I^0} I^0(ji) \quad (1)$$

where *I* is the measured (or photon-table) intensity value of a single or complex x-ray transition from atomic-shell *j*, *I*⁰ is the intensity of the same x-ray transition from Tables 7a-7d, and *I*(*ji*)⁰ is the intensity of the specific *i* x-ray transition from atomic-shell *j*, also from Tables 7a-7d. As an example, the uranium K_{β₁} intensity per 100 disintegrations of ²³⁵Np is⁵

$$I(K_{\beta_1}) = \frac{I(K_{\alpha_1})}{I(K_{\alpha_1}^0)} I(K_{\beta_1}^0) = \frac{0.957}{45.1} 10.70 = 0.227\% \quad (2)$$

I(K_{α₁}) is from the photons table for ²³⁵Np, and *I*(K_{α₁})⁰, and *I*(K_{β₁})⁰ are from Table 7a. Calculations for the L₁ atomic shell may be more complex, because none of the x-ray transitions in the photon tables of reference 5 is associated exclusively with this shell.

¹F.B. Larkins, *At. Data and Nucl. Data Tables* **20**, 313 (1977).

²S.I. Salem, S.L. Panossian, and R.A. Krause, *Atomic Data and Nucl. Data Tables* **14**, 91 (1974).

³M.O. Krause, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **8**, 307 (1979).

⁴J.H. Scofield, *Atomic Data and Nucl. Data Tables* **14**, 121 (1974).

⁵E. Browne and R.B. Firestone, *Table of Radioactive Isotopes*. John Wiley & Sons, Inc. (1986).

Table 6. Notations for X-ray Transitions

Classical designation (Siegbahn notation)	Associated initial - final shell vacancies
K_{α_1}	$K - L_3$
K_{α_2}	$K - L_2$
K_{α_3}	$K - L_1$
K_{β_1}	$K - M_3$
K_{β_2}	$K - N_2N_3$
K_{β_3}	$K - M_2$
K_{β_4}	$K - N_4N_5$
K_{β_5}	$K - M_4M_5$
$KO_{2,3}$	$K - O_2O_3$
$KP_{2,3}$	$K - P_2P_3$
L_{α_1}	$L_3 - M_5$
L_{α_2}	$L_3 - M_4$
L_{β_1}	$L_2 - M_4$
$L_{\beta_{2,16}}$	$L_3 - N_4N_5$
L_{β_3}	$L_1 - M_3$
L_{β_4}	$L_1 - M_2$
L_{β_5}	$L_3 - O_4O_5$
L_{β_6}	$L_3 - N_1$
L_{γ_1}	$L_2 - N_4$
L_{γ_2}	$L_1 - N_2$
L_{γ_3}	$L_1 - N_3$
L_{γ_6}	$L_2 - O_4$
L_{ν}	$L_2 - M_1$
L_1	$L_3 - M_1$
Group designation	Associated transitions
K'_{β_1}	$K_{\beta_1} + K_{\beta_3} + K_{\beta_5}$
K'_{β_2}	$K_{\beta_2} + K_{\beta_4} + \dots$
L'_{α}	$L_{\alpha_1} + L_{\alpha_2}$
L'_{β}	$L_{\beta_1} + L_{\beta_2,15} + L_{\beta_3} + L_{\beta_4} + L_{\beta_5} + L_{\beta_6}$
L'_{γ}	$L_{\gamma_1} + L_{\gamma_2} + L_{\gamma_3} + L_{\gamma_6}$

F-44

Table 7a. X-ray Energies and Intensities (per 100 K-Shell Vacancies)

	5B	6C	7N	8O	9F	10Ne	11Na	12Mg	13Al	14Si	15P	16S	17Cl	18Ar	19K	
K _{α1}	0.183 0.11 ₆	0.277 0.19 ₆	0.392 0.35 ₁₄	0.525 0.55 ₂₂	0.677 0.9 ₄	0.849 1.20 ₁₂	1.041 1.53 ₁₅	1.254 2.0 ₂	1.487 2.6 ₅	1.740 3.3 ₅	2.010 4.1 ₄	2.308 5.0 ₅	2.622 6.1 ₆	2.957 7.3 ₇	3.314 8.5 ₉	
K _{α2}	0.183 0.056 ₂₃	0.277 0.09 ₄	0.392 0.17 ₇	0.525 0.28 ₁₁	0.677 0.43 ₁₇	0.848 0.60 ₆	1.041 0.77 ₈	1.254 1.00 ₁₀	1.486 1.29 ₁₃	1.739 1.64 ₁₇	2.009 2.04 ₂₁	2.307 2.49 ₂₅	2.621 3.0 ₅	2.955 3.6 ₄	3.311 4.3 ₄	
K _{β1}									1.554 0.0155 ₁₅	1.836 0.056 ₆	2.136 0.122 ₁₂	2.464 0.229 ₂₃	2.816 0.38 ₄	3.190 0.58 ₆	3.590 0.79 ₈	
K _{β3}									1.554 0.0079 ₈	1.836 0.028 ₃	2.136 0.062 ₆	2.464 0.116 ₁₂	2.816 0.192 ₂₀	3.190 0.30 ₃	3.590 0.40 ₄	
L _{β1}															0.251 0.011 ₃	0.296 0.013 ₄
L _{β3}															0.310 0.0038 ₁₃	0.359 0.0050 ₁₇
L _{β4}															0.310 0.0024 ₃	0.359 0.0010 ₅

	20Ca	21Sc	22Ti	23V	24Cr	25Mn	26Fe	27Co	28Ni	29Cu	30Zn	31Ga	32Ge	33As	34Se
K _{α1}	3.692 9.8 ₄	4.091 11.3 ₅	4.511 12.8 ₆	4.952 14.5 ₇	5.415 16.4 ₇	5.899 18.3 ₈	6.404 20.2 ₉	6.930 22.1 ₁₀	7.478 24.0 ₁₁	8.048 26.0 ₁₂	8.639 28.0 ₁₂	9.252 29.8 ₁₃	9.886 31.3 ₁₃	10.544 32.7 ₁₂	11.222 34.1 ₁₂
K _{α2}	3.688 4.93 ₂₂	4.086 5.68 ₂₅	4.505 6.4 ₅	4.945 7.3 ₇	5.405 8.3 ₄	5.888 9.3 ₄	6.391 10.2 ₅	6.915 11.2 ₅	7.461 12.2 ₆	8.028 13.3 ₆	8.616 14.3 ₅	9.225 15.2 ₆	9.855 16.1 ₆	10.508 16.8 ₆	11.182 17.6 ₆
K _{β1}	4.013 1.02 ₅	4.461 1.22 ₆	4.932 1.42 ₅	5.427 1.64 ₇	5.947 1.84 ₈	6.490 2.14 ₁₀	7.058 2.40 ₁₁	7.649 2.65 ₁₂	8.265 2.88 ₁₃	8.905 3.10 ₁₄	9.572 3.39 ₁₂	10.264 3.70 ₁₃	10.982 3.98 ₁₄	11.726 4.25 ₁₅	12.496 4.54 ₁₆
K _{β2}												10.366 0.0314 ₁₁	11.101 0.097 ₄	11.864 0.194 ₇	12.652 0.323 ₁₂
K _{β3}	4.013 0.519 ₂₃	4.461 0.62 ₃	4.932 0.72 ₃	5.427 0.84 ₄	5.947 0.94 ₄	6.490 1.09 ₅	7.058 1.23 ₆	7.649 1.36 ₆	8.265 1.48 ₇	8.905 1.59 ₇	9.572 1.74 ₆	10.260 1.90 ₇	10.975 2.05 ₇	11.720 2.19 ₆	12.490 2.34 ₆
K _{β5}							7.108 0.00127 ₇	7.706 0.00198 ₁₁	8.329 0.00264 ₁₅	8.977 0.00365 ₂₁	9.651 0.00504 ₂₅	10.350 0.0063 ₃	11.074 0.0078 ₄	11.826 0.0095 ₅	12.601 0.0116 ₆
L _{γ1}		0.396 0.026 ₇	0.452 0.063 ₁₆	0.511 0.12 ₃	0.572 0.19 ₅	0.637 0.26 ₇	0.704 0.33 ₈	0.776 0.41 ₁₀	0.851 0.50 ₁₃	0.929 0.60 ₁₅	1.012 0.65 ₁₃	1.098 0.70 ₁₄	1.188 0.81 ₁₆	1.282 0.87 ₁₇	1.379 0.98 ₂₀
L _{γ2}		0.396 0.0028 ₇	0.452 0.0070 ₁₆	0.511 0.013 ₃	0.572 0.021 ₅	0.637 0.029 ₇	0.704 0.037 ₉	0.776 0.045 ₁₁	0.851 0.056 ₁₄	0.929 0.066 ₁₇	1.012 0.072 ₁₅	1.098 0.087 ₁₆	1.188 0.090 ₁₈	1.282 0.096 ₁₉	1.379 0.108 ₂₀
L _{β1}	0.350 0.016 ₄	0.400 0.020 ₅	0.458 0.050 ₁₂	0.518 0.096 ₂₄	0.581 0.15 ₄	0.648 0.20 ₅	0.717 0.25 ₆	0.791 0.31 ₆	0.868 0.34 ₅	0.949 0.39 ₁₀	1.035 0.42 ₁₁	1.125 0.46 ₁₂	1.219 0.49 ₁₂	1.317 0.52 ₁₃	1.420 0.58 ₁₅
L _{β3}	0.412 0.0062 ₁₉	0.468 0.0075 ₂₃	0.529 0.009 ₅	0.590 0.010 ₃	0.652 0.012 ₄	0.720 0.014 ₄	0.792 0.016 ₅	0.866 0.018 ₅	0.940 0.020 ₆	1.022 0.021 ₆	1.107 0.023 ₇	1.195 0.024 ₇	1.294 0.025 ₇	1.386 0.027 ₇	1.492 0.029 ₉
L _{β4}	0.412 0.0039 ₁₂	0.468 0.0048 ₁₅	0.529 0.0056 ₁₇	0.590 0.0067 ₂₀	0.652 0.0079 ₂₅	0.720 0.009 ₃	0.792 0.010 ₃	0.866 0.012 ₄	0.940 0.013 ₄	1.022 0.014 ₄	1.107 0.015 ₅	1.191 0.016 ₅	1.286 0.016 ₅	1.380 0.018 ₅	1.486 0.019 ₆
L _{β6}		0.402 0.0017 ₄	0.456 0.0018 ₅	0.513 0.0022 ₆		0.640 0.0023 ₅	0.708 0.0022 ₆	0.779 0.0022 ₅	0.855 0.0022 ₆		1.020 0.0021 ₄	1.114 0.0027 ₅	1.212 0.0033 ₇	1.315 0.0038 ₈	1.424 0.0045 ₉
L _{γ0}												1.297 0.0012 ₄	1.412 0.0042 ₁₃	1.524 0.0047 ₁₅	1.648 0.0051 ₁₆
L _{γ1}		0.353 0.020 ₅	0.401 0.022 ₆	0.454 0.026 ₇	0.510 0.025 ₆	0.568 0.026 ₇	0.628 0.028 ₇	0.693 0.029 ₇	0.760 0.026 ₇	0.831 0.028 ₇	0.907 0.029 ₇	0.984 0.030 ₈	1.068 0.031 ₈	1.155 0.031 ₈	1.245 0.034 ₉
L _γ		0.348 0.026 ₇	0.395 0.029 ₆	0.446 0.034 ₉	0.500 0.033 ₉	0.556 0.038 ₁₀	0.615 0.040 ₁₁	0.678 0.043 ₁₁	0.743 0.045 ₁₂	0.811 0.048 ₁₃	0.884 0.047 ₁₃	0.957 0.048 ₁₃	1.037 0.052 ₁₁	1.120 0.053 ₁₁	1.204 0.056 ₁₂

	35Br	36Kr	37Rb	38Sr	39Y	40Zr	41Nb	42Mo	43Tc	44Ru	45Rh	46Pd	47Ag	48Cd	49In
K _{α1}	11.924 35.6 ₁₃	12.651 36.8 ₁₃	13.395 38.0 ₁₄	14.165 39.1 ₁₄	14.958 40.1 ₁₄	15.775 41.0 ₁₂	16.615 41.8 ₁₂	17.479 42.6 ₁₂	18.367 43.3 ₁₂	19.279 44.0 ₁₂	20.216 44.6 ₁₃	21.177 45.1 ₁₃	22.163 45.6 ₁₃	23.174 46.1 ₁₃	24.210 45.3 ₁₃
K _{α2}	11.878 18.4 ₇	12.598 19.0 ₇	13.336 19.7 ₇	14.098 20.3 ₇	14.883 20.9 ₈	15.691 21.4 ₆	16.521 21.9 ₆	17.374 22.4 ₆	18.251 22.8 ₆	19.150 23.2 ₇	20.074 23.5 ₇	21.020 23.9 ₇	21.990 24.2 ₇	22.984 24.5 ₇	24.002 24.5 ₇
K _{β3}													21.708 0.00100 ₄	22.693 0.00115 ₄	23.702 0.00135 ₅
K _{β1}	13.292 4.84 ₁₇	14.111 5.12 ₁₉	14.961 5.39 ₁₉	15.836 5.63 ₂₁	16.738 5.89 ₂₁	17.667 6.15 ₁₇	18.623 6.35 ₁₅	19.607 6.61 ₁₉	20.619 6.80 ₁₉	21.657 6.99 ₂₀	22.724 7.18 ₂₀	23.819 7.35 ₂₁	24.943 7.52 ₂₁	26.095 7.69 ₂₂	27.276 7.85 ₂₂
K _{β2}	13.469 0.484 ₁₈	14.311 0.676 ₂₄	15.185 0.85 ₃	16.085 1.00 ₄	17.013 1.13 ₄	17.969 1.25 ₄	18.952 1.33 ₄	19.965 1.45 ₄	21.005 1.54 ₄	22.074 1.64 ₅	23.172 1.72 ₅	24.299 1.79 ₅	25.455 1.88 ₅	26.644 1.98 ₆	27.863 2.08 ₆
K _{β3}	13.284 2.50 ₉	14.104 2.64 ₁₀	14.952 2.78 ₁₀	15.825 2.91 ₁₁	16.726 3.04 ₁₁	17.653 3.17 ₉	18.607 3.28 ₉	19.590 3.41 ₁₀	20.599 3.51 ₁₀	21.634 3.61 ₁₀	22.699 3.71 ₁₀	23.791 3.81 ₁₁	24.912 3.90 ₁₁	26.060 3.99 ₁₁	27.238 4.07 ₁₂
K _{β4}							18.982 0.0010 ₅	19.998 0.0015 ₇	21.042 0.0023 ₁₁	22.115 0.0032 ₁₆	23.217 0.0043 ₂₁	24.349 0.006 ₃	25.511 0.007 ₃	26.702 0.008 ₄	27.924 0.010 ₅
K _{β5}	13.404 0.0139 ₇	14.231 0.0162 ₉	15.089 0.0186 ₉	15.971 0.0215 ₁₁	16.880 0.0244 ₁₂	17.816 0.0275 ₁₂	18.780 0.0305 ₁₄	19.771 0.0341 ₁₆	20.789 0.0377 ₁₇	21.836 0.0418 ₁₉	22.911 0.0446 ₂₀	24.013 0.0486 ₂₂	25.144 0.0547 ₂₅	26.304 0.060 ₃	27.493 0.065 ₃
KO _{2,3}															27.939 0.0170 ₁₉
L _{α1}	1.481 1.09 ₂₂	1.581 1.20 ₂₄	1.694 1.3 ₅	1.806 1.4 ₇	1.923 1.5 ₈	2.042 1.66 ₂₅	2.166 1.8 ₉	2.293 1.9 ₉	2.424 2.0 ₉	2.558 2.1 ₉	2.697 2.3 ₅	2.839 2.4 ₄	2.984 2.5 ₄	3.134 2.6 ₄	3.287 2.8 ₄

F-45

Table 7a. X-ray Energies and Intensities (per 100 K-Shell Vacancies) (continued)

	³⁵ Br	³⁶ Kr	³⁷ Rb	³⁸ Sr	³⁹ Y	⁴⁰ Zr	⁴¹ Nb	⁴² Mo	⁴³ Tc	⁴⁴ Ru	⁴⁵ Rh	⁴⁶ Pd	⁴⁷ Ag	⁴⁸ Cd	⁴⁹ In
continued															
L _{α2}	1.480 0.121 ₂₄	1.580 0.13 ₃	1.693 0.15 ₃	1.805 0.16 ₃	1.920 0.17 ₃	2.040 0.19 ₃	2.163 0.20 ₃	2.290 0.21 ₃	2.420 0.23 ₃	2.554 0.24 ₄	2.692 0.25 ₄	2.833 0.26 ₄	2.978 0.28 ₄	3.127 0.29 ₅	3.279 0.31 ₅
L _{β1}	1.526 0.64 ₁₆	1.632 0.69 ₁₇	1.752 0.75 ₁₉	1.872 0.81 ₂₀	1.996 0.86 ₂₁	2.124 0.90 ₂₄	2.257 0.93 ₂₄	2.395 1.00 ₂₅	2.537 1.07 ₂₆	2.683 1.14 ₂₇	2.834 1.20 ₂₈	2.990 1.26 ₂₉	3.151 1.39 ₂₇	3.317 1.51 ₂₈	3.487 1.63 ₂₉
L _{β2,15}					2.078 0.0044 ₉	2.219 0.0116 ₁₀	2.367 0.056 ₉	2.518 0.100 ₁₅	2.675 0.150 ₂₅	2.836 0.20 ₃	3.001 0.24 ₄	3.172 0.28 ₄	3.348 0.32 ₅	3.528 0.38 ₆	3.714 0.43 ₇
L _{β3}	1.601 0.029 ₉	1.707 0.030 ₉	1.827 0.031 ₉	1.947 0.032 ₁₀	2.072 0.035 ₁₁	2.201 0.038 ₁₀	2.335 0.049 ₁₂	2.473 0.048 ₁₂	2.617 0.050 ₁₅	2.763 0.052 ₁₃	2.916 0.053 ₁₃	3.073 0.054 ₁₄	3.234 0.059 ₁₅	3.402 0.062 ₁₆	3.573 0.065 ₁₆
L _{β4}	1.593 0.020 ₆	1.699 0.020 ₆	1.818 0.022 ₇	1.936 0.022 ₇	2.060 0.025 ₇	2.187 0.026 ₇	2.319 0.034 ₉	2.456 0.034 ₉	2.598 0.035 ₉	2.741 0.035 ₉	2.891 0.035 ₉	3.045 0.036 ₉	3.203 0.038 ₁₀	3.367 0.039 ₁₀	3.535 0.041 ₁₀
L _{β6}	1.523 0.0052 ₁₁	1.647 0.0060 ₁₂	1.775 0.0069 ₁₄	1.902 0.0079 ₁₆	2.035 0.0088 ₁₆	2.171 0.0100 ₁₅	2.312 0.0110 ₁₇	2.458 0.0119 ₁₆	2.609 0.0128 ₂₀	2.763 0.0139 ₂₁	2.923 0.0149 ₂₃	3.087 0.0157 ₂₄	3.256 0.0166 ₂₅	3.430 0.018 ₅	3.608 0.019 ₅
L _{γ1}					2.153 0.012 ₅	2.304 0.030 ₅	2.462 0.041 ₆	2.623 0.055 ₆	2.791 0.068 ₁₀	2.965 0.083 ₁₃	3.144 0.109 ₁₇	3.329 0.137 ₂₁	3.520 0.147 ₂₃	3.718 0.161 ₂₅	3.922 0.18 ₅
L _{γ2}	1.777 0.0013 ₄	1.906 0.0018 ₆	2.050 0.0022 ₇	2.196 0.0027 ₆	2.347 0.0031 ₉	2.503 0.0036 ₉	2.664 0.0050 ₁₂	2.831 0.0051 ₁₅	3.004 0.0055 ₁₄	3.181 0.0059 ₁₅	3.364 0.0062 ₁₆	3.553 0.0065 ₁₇	3.750 0.0073 ₁₉	3.951 0.0080 ₂₀	4.160 0.0087 ₂₂
L _{γ8}	1.777 0.0052 ₁₆	1.907 0.0054 ₁₇	2.051 0.0058 ₁₈	2.196 0.0061 ₁₉	2.347 0.0066 ₂₀	2.503 0.0072 ₁₉	2.664 0.0095 ₂₄	2.831 0.0095 ₂₄	3.004 0.010 ₃	3.181 0.011 ₃	3.364 0.011 ₃	3.553 0.011 ₃	3.750 0.012 ₃	3.951 0.013 ₃	4.160 0.014 ₄
L _{γ11}	1.339 0.036 ₃	1.435 0.037 ₃	1.542 0.039 ₁₀	1.649 0.04 ₁	1.762 0.041 ₁₁	1.876 0.041 ₅	1.996 0.041 ₅	2.120 0.043 ₇	2.249 0.044 ₇	2.382 0.046 ₇	2.519 0.046 ₇	2.660 0.048 ₇	2.806 0.051 ₈	2.957 0.054 ₈	3.112 0.056 ₉
L _γ	1.293 0.060 ₁₃	1.383 0.063 ₁₄	1.482 0.067 ₁₄	1.582 0.069 ₁₅	1.686 0.073 ₁₅	1.792 0.078 ₁₃	1.902 0.082 ₁₄	2.016 0.085 ₁₅	2.133 0.089 ₁₅	2.253 0.092 ₁₆	2.377 0.095 ₁₆	2.503 0.097 ₁₇	2.634 0.101 ₁₇	2.767 0.107 ₁₈	2.905 0.112 ₁₉
	⁵⁰ Sn	⁵¹ Sb	⁵² Te	⁵³ I	⁵⁴ Xe	⁵⁵ Cs	⁵⁶ Ba	⁵⁷ La	⁵⁸ Ce	⁵⁹ Pr	⁶⁰ Nd	⁶¹ Pm	⁶² Sm	⁶³ Eu	⁶⁴ Gd
K _{α1}	25.271 45.7 ₁₀	26.359 46.0 ₁₀	27.472 46.2 ₁₁	28.612 46.4 ₁₁	29.782 46.6 ₁₁	30.973 46.7 ₁₁	32.194 46.7 ₁₁	33.442 46.8 ₁₁	34.720 47.0 ₁₁	36.026 47.1 ₁₁	37.361 47.2 ₁₁	38.725 47.3 ₁₀	40.118 47.5 ₁₀	41.542 47.6 ₁₀	42.996 47.5 ₁₀
K _{α2}	25.044 24.7 ₆	26.111 24.9 ₆	27.202 25.0 ₆	28.317 25.2 ₆	29.461 25.3 ₆	30.625 25.5 ₆	31.817 25.6 ₆	33.034 25.7 ₆	34.279 25.9 ₆	35.550 26.1 ₆	36.847 26.2 ₆	38.171 26.3 ₆	39.522 26.4 ₆	40.902 26.6 ₆	42.309 26.6 ₆
K _{α3}	24.735 0.00154 ₅	25.793 0.00179 ₆	26.875 0.00203 ₆	27.981 0.00227 ₇	29.112 0.00262 ₈	30.270 0.00296 ₉	31.452 0.00334 ₁₁	32.658 0.00373 ₁₂	33.894 0.00422 ₁₅	35.156 0.00472 ₁₅	36.443 0.00531 ₁₆	37.756 0.00580 ₁₇	39.097 0.00678 ₂₁	40.467 0.00727 ₂₂	41.864 0.00824 ₂₅
K _{β1}	28.486 7.99 ₁₈	29.726 8.09 ₁₆	30.995 8.21 ₁₈	32.295 8.34 ₁₈	33.624 8.42 ₁₈	34.987 8.53 ₁₈	36.378 8.63 ₁₉	37.801 8.70 ₁₈	39.258 8.83 ₂₀	40.748 8.9 ₂	42.272 8.97 ₁₉	43.827 9.08 ₁₉	45.414 9.15 ₁₉	47.038 9.21 ₁₉	48.695 9.30 ₁₉
K _{β2}	29.111 2.19 ₂	30.393 2.28 ₂	31.704 2.37 ₂	33.047 2.47 ₂	34.419 2.55 ₂	35.818 2.64 ₂	37.255 2.73 ₂	38.726 2.81 ₂	40.228 2.84 ₂	41.764 2.88 ₂	43.335 2.93 ₂	44.942 2.98 ₂	46.578 3.02 ₂	48.249 3.05 ₂	49.959 3.11 ₂
K _{β3}	28.444 4.15 ₉	29.679 4.20 ₉	30.944 4.26 ₁₀	32.239 4.32 ₁₀	33.562 4.36 ₁₀	34.920 4.42 ₁₀	36.304 4.47 ₁₀	37.720 4.51 ₁₀	39.170 4.57 ₁₀	40.653 4.61 ₁₀	42.166 4.65 ₁₀	43.713 4.69 ₁₀	45.293 4.73 ₁₀	46.905 4.76 ₁₀	48.551 4.81 ₁₀
K _{β4}	29.176 0.012 ₆	30.460 0.013 ₆	31.774 0.015 ₇	33.120 0.017 ₇	34.496 0.019 ₉	35.907 0.021 ₁₀	37.349 0.023 ₁₁	38.826 0.025 ₁₂	40.333 0.027 ₁₅	41.877 0.028 ₁₄	43.451 0.030 ₁₅	45.064 0.032 ₁₆	46.705 0.034 ₁₇	48.386 0.035 ₁₈	50.099 0.038 ₁₉
K _{β5}	28.711 0.070 ₂	29.959 0.071 ₃	31.236 0.075 ₉	32.544 0.081 ₃	33.881 0.086 ₄	35.252 0.091 ₄	36.652 0.100 ₄	38.085 0.105 ₄	39.551 0.110 ₅	41.050 0.116 ₅	42.580 0.121 ₅	44.145 0.130 ₅	45.741 0.136 ₆	47.373 0.141 ₆	49.038 0.146 ₆
KO _{2,3}	29.199 0.049 ₅	30.489 0.052 ₁₁	31.812 0.147 ₁₅	33.166 0.212 ₁₉	34.552 0.29 ₃	35.972 0.35 ₄	37.425 0.40 ₄	38.910 0.45 ₅	40.423 0.42 ₄	41.968 0.42 ₄	43.548 0.42 ₄	45.162 0.42 ₄	46.813 0.42 ₄	48.497 0.42 ₄	50.219 0.45 ₅
L _{α1}	3.444 2.9 ₃	3.605 3.0 ₃	3.769 3.2 ₃	3.938 3.4 ₄	4.106 3.6 ₄	4.286 3.8 ₄	4.466 4.1 ₄	4.651 4.3 ₄	4.840 4.5 ₄	5.033 4.9 ₅	5.230 5.2 ₅	5.432 5.4 ₅	5.636 5.7 ₅	5.846 6.0 ₅	6.058 6.3 ₄
L _{α2}	3.435 0.32 ₅	3.595 0.34 ₄	3.759 0.36 ₄	3.926 0.39 ₄	4.093 0.40 ₄	4.272 0.43 ₄	4.451 0.45 ₅	4.634 0.48 ₅	4.822 0.51 ₅	5.013 0.54 ₆	5.208 0.57 ₅	5.408 0.60 ₅	5.610 0.63 ₄	5.816 0.67 ₄	6.026 0.70 ₄
L _{β1}	3.663 1.75 ₁₈	3.843 1.84 ₁₉	4.029 1.96 ₂₀	4.221 2.07 ₂₁	4.414 2.16 ₂₂	4.620 2.32 ₂₄	4.828 2.47 ₂₅	5.042 2.6 ₃	5.263 2.8 ₂	5.489 3.0 ₃	5.722 3.12 ₂₈	5.961 3.31 ₂₄	6.206 3.5 ₅	6.457 3.7 ₄	6.713 3.9 ₃
L _{β2,15}	3.905 0.46 ₅	4.101 0.52 ₅	4.302 0.58 ₆	4.508 0.64 ₇	4.714 0.71 ₇	4.934 0.77 ₈	5.156 0.84 ₉	5.384 0.91 ₁₀	5.613 0.97 ₁₀	5.851 1.03 ₁₁	6.090 1.10 ₇	6.339 1.15 ₇	6.587 1.21 ₇	6.844 1.27 ₈	7.102 1.32 ₈
L _{β3}	3.750 0.113 ₂₃	3.933 0.114 ₂₃	4.121 0.114 ₂₃	4.314 0.116 ₂₃	4.512 0.115 ₂₃	4.717 0.116 ₂₃	4.927 0.118 ₂₄	5.143 0.120 ₂₄	5.363 0.120 ₂₄	5.593 0.120 ₂₄	5.829 0.121 ₁₉	6.071 0.119 ₁₈	6.317 0.122 ₁₆	6.571 0.125 ₁₉	6.832 0.126 ₁₈
L _{β4}	3.708 0.071 ₁₄	3.886 0.070 ₁₄	4.070 0.069 ₁₄	4.258 0.070 ₁₄	4.451 0.069 ₁₄	4.649 0.069 ₁₄	4.852 0.070 ₁₄	5.062 0.071 ₁₄	5.276 0.071 ₁₄	5.497 0.071 ₁₄	5.723 0.072 ₁₁	5.956 0.071 ₁₁	6.196 0.073 ₁₁	6.438 0.075 ₁₁	6.687 0.077 ₁₂
L _{β5}							5.483 0.0091 ₉								7.243 0.0108 ₆
L _{β6}	3.792 0.0205 ₂₁	3.980 0.0225 ₂₂	4.173 0.0245 ₂₅	4.371 0.026 ₃	4.569 0.029 ₃	4.781 0.031 ₃	4.994 0.034 ₄	5.212 0.036 ₄	5.434 0.039 ₄	5.660 0.042 ₄	5.893 0.045 ₄	6.128 0.049 ₃	6.370 0.053 ₃	6.617 0.058 ₃	6.867 0.063 ₄
L _{γ1}	4.132 0.206 ₂₂	4.349 0.226 ₂₄	4.572 0.25 ₃	4.802 0.28 ₃	5.034 0.30 ₃	5.281 0.33 ₄	5.531 0.36 ₄	5.792 0.39 ₄	6.054 0.43 ₅	6.327 0.46 ₅	6.604 0.50 ₄	6.892 0.54 ₄	7.183 0.58 ₄	7.484 0.62 ₅	7.790 0.67 ₅
L _{γ2}	4.376 0.016 ₃	4.600 0.016 ₃	4.829 0.017 ₄	5.065 0.018 ₄	5.307 0.018 ₄	5.542 0.019 ₄	5.797 0.020 ₄	6.060 0.020 ₄	6.326 0.021 ₄	6.599 0.021 ₄	6.883 0.022 ₄	7.186 0.022 ₄	7.471 0.023 ₄	7.768 0.023 ₄	8.087 0.024 ₄
L _{γ8}	4.376 0.025 ₅	4.600 0.025 ₅	4.829 0.026 ₅	5.065 0.027 ₆	5.307 0.027 ₆	5.553 0.028 ₆	5.809 0.028 ₆	6.075 0.029 ₆	6.342 0.030 ₆	6.617 0.030 ₆	6.901 0.031 ₅	7.186 0.031 ₅	7.489 0.032 ₅	7.795 0.033 ₅	8.105 0.034 ₆
L _{γ6}							5.891 0.0042 ₅								7.930 0.0055 ₆
L _{γ11}	3.272 0.059 ₆	3.437 0.060 ₆													

F-46

Table 7a. X-ray Energies and Intensities (per 100 K-Shell Vacancies) (continued)

	Tb ₆₅	Dy ₆₆	Ho ₆₇	Er ₆₈	Tm ₆₉	Yb ₇₀	Lu ₇₁	Hf ₇₂	Ta ₇₃	W ₇₄	Re ₇₅	Os ₇₆	Ir ₇₇	Pt ₇₈	Au ₇₉
K _{α1}	44.482	45.998	47.547	49.128	50.742	52.389	54.070	55.790	57.535	59.318	61.141	63.000	64.896	66.831	68.806
	47.5 ₁₀	47.5 ₁₀	47.5 ₁₀	47.5 ₁₀	47.4 ₁₀	47.4 ₁₀	47.3 ₁₀	47.1 ₁₀	47.2 ₁₀	47.0 ₁₀	46.9 ₁₀	46.7 ₁₀	46.7 ₁₀	46.5 ₁₀	46.4 ₁₀
K _{α2}	43.744	45.208	46.700	48.221	49.773	51.354	52.965	54.611	56.280	57.981	59.718	61.486	63.287	65.122	66.991
	26.7 ₆	26.8 ₆	26.9 ₆	27.0 ₆	27.2 ₆	27.2 ₆	27.3 ₆	27.3 ₆	27.3 ₆	27.4 ₆	27.4 ₆	27.4 ₆	27.4 ₆	27.4 ₆	27.5 ₆
K _{α3}	43.288	44.743	46.224	47.734	49.274	50.846	52.443	54.080	55.735	57.425	59.150	60.903	62.693	64.514	66.372
	0.0092 ₃	0.0102 ₃	0.0111 ₃	0.0126 ₄	0.0135 ₄	0.0145 ₄	0.0159 ₅	0.0173 ₅	0.0192 ₆	0.0206 ₆	0.0224 ₇	0.0242 ₇	0.0261 ₈	0.0298 ₉	0.0326 ₁₀
K _{β1}	50.384	52.113	53.877	55.674	57.505	59.383	61.290	63.243	65.222	67.244	69.309	71.414	73.560	75.749	77.982
	9.44 ₁₉	9.58 ₂₀	9.68 ₂₀	9.77 ₂₀	9.86 ₂₀	9.99 ₂₀	10.1 ₂	10.20 ₂₁	10.30 ₂₁	10.30 ₂₁	10.40 ₂₁	10.60 ₂₁	10.60 ₂₂	10.70 ₂₂	10.70 ₂₂
K _{β2}	51.698	53.476	55.293	57.142	59.028	60.962	62.929	64.942	66.982	69.067	71.195	73.363	75.575	77.831	80.130
	3.15 ₇	3.20 ₇	3.24 ₇	3.28 ₇	3.32 ₇	3.38 ₇	3.42 ₇	3.48 ₇	3.53 ₇	3.58 ₇	3.63 ₇	3.71 ₈	3.75 ₈	3.81 ₈	3.84 ₈
K _{β3}	50.228	51.947	53.695	55.480	57.300	59.159	61.050	62.985	64.948	66.950	68.995	71.079	73.202	75.368	77.577
	4.88 ₁₀	4.95 ₁₀	5.0 ₁₁	5.06 ₁₀	5.11 ₁₀	5.18 ₁₀	5.21 ₁₀	5.28 ₁₁	5.32 ₁₁	5.35 ₁₁	5.42 ₁₁	5.48 ₁₁	5.52 ₁₁	5.56 ₁₁	5.57 ₁₁
K _{β4}	51.849	53.634	55.457	57.313	59.210	61.141	63.114	65.132	67.181	69.273	71.409	73.590	75.808	78.073	80.382
	0.040 ₂₀	0.042 ₂₁	0.045 ₂₂	0.047 ₂₃	0.049 ₂₄	0.051 ₂₅	0.053 ₂₆	0.056 ₂₇	0.06 ₂₈	0.063 ₂₉	0.07 ₃₀	0.073 ₃₁	0.073 ₃₁	0.08 ₃₂	0.084 ₃₃
K _{β5}	50.738	52.475	54.246	56.054	57.898	59.780	61.700	63.662	65.652	67.685	69.760	71.875	74.033	76.233	78.476
	0.156 ₆	0.166 ₇	0.176 ₇	0.186 ₈	0.195 ₈	0.204 ₈	0.213 ₉	0.222 ₉	0.232 ₉	0.241 ₁₀	0.25 ₁₁	0.259 ₁₀	0.268 ₁₁	0.276 ₁₁	0.285 ₁₁
KO _{2,3}	51.970	53.762	55.597	57.456	59.357	61.309	63.286	65.316	67.376	69.484	71.636	73.819	76.054	78.337	80.660
	0.42 ₄	0.41 ₄	0.44 ₅	0.46 ₅	0.49 ₅	0.51 ₅	0.54 ₅	0.56 ₅	0.57 ₅	0.60 ₅	0.62 ₅				
L _{α1}	6.273	6.495	6.720	6.949	7.180	7.416	7.656	7.899	8.146	8.398	8.652	8.911	9.175	9.443	9.713
	6.7 ₄	7.1 ₄	7.4 ₄	7.7 ₄	8.1 ₅	8.3 ₄	8.6 ₄	8.9 ₄	9.3 ₄	9.7 ₄	10.1 ₅	10.4 ₅	10.9 ₅	11.2 ₅	11.6 ₅
L _{α2}	6.239	6.458	6.680	6.905	7.133	7.367	7.605	7.844	8.088	8.335	8.586	8.840	9.099	9.362	9.628
	0.74 ₄	0.78 ₄	0.82 ₅	0.86 ₅	0.90 ₅	0.93 ₄	0.97 ₅	1.00 ₅	1.04 ₅	1.08 ₅	1.13 ₅	1.17 ₅	1.22 ₆	1.26 ₆	1.30 ₆
L _{β1}	6.977	7.248	7.526	7.811	8.102	8.402	8.709	9.023	9.343	9.672	10.010	10.354	10.708	11.071	11.443
	4.1 ₃	4.4 ₃	4.7 ₃	4.9 ₄	5.2 ₄	5.4 ₃	5.7 ₃	6.0 ₃	6.2 ₃	6.5 ₄	6.7 ₄	7.0 ₄	7.2 ₄	7.5 ₄	7.8 ₄
L _{β2,15}	7.367	7.636	7.910	8.186	8.468	8.752	9.044	9.342	9.646	9.955	10.268	10.590	10.912	11.242	11.576
	1.38 ₈	1.45 ₉	1.49 ₉	1.55 ₉	1.59 ₁₀	1.62 ₉	1.75 ₉	1.90 ₁₀	2.05 ₁₀	2.19 ₁₁	2.31 ₁₂	2.44 ₁₃	2.57 ₁₃	2.69 ₁₄	2.82 ₁₄
L _{β3}	7.097	7.370	7.653	7.940	8.231	8.537	8.847	9.163	9.488	9.819	10.159	10.511	10.868	11.235	11.610
	0.127 ₁₉	0.131 ₂₀	0.132 ₂₀	0.133 ₂₀	0.137 ₂₁	0.139 ₂₁	0.144 ₂₂	0.147 ₂₂	0.151 ₂₃	0.159 ₂₄	0.162 ₂₃	0.161 ₂₃	0.168 ₂₄	0.169 ₂₄	0.169 ₂₄
L _{β4}	6.940	7.204	7.471	7.746	8.026	8.313	8.607	8.905	9.213	9.525	9.845	10.176	10.518	10.854	11.205
	0.078 ₁₂	0.081 ₁₂	0.083 ₁₂	0.085 ₁₃	0.088 ₁₃	0.091 ₁₄	0.096 ₁₅	0.100 ₁₅	0.104 ₁₆	0.112 ₁₇	0.109 ₁₆	0.096 ₁₅	0.088 ₁₅	0.083 ₁₅	0.078 ₁₂
L _{β5}							9.240	9.554	9.875	10.201	10.532	10.871	11.211	11.562	11.916
							0.0103 ₅	0.0268 ₁₂	0.0372 ₁₇	0.0483 ₂₂	0.0591 ₄	0.138 ₆	0.179 ₈	0.222 ₁₀	0.268 ₁₂
L _{β6}	7.116	7.374	7.635	7.909	8.176	8.456	8.738	9.023	9.316	9.612	9.910	10.217	10.525	10.840	11.160
	0.068 ₄	0.074 ₄	0.079 ₄	0.087 ₅	0.092 ₅	0.098 ₅	0.103 ₅	0.108 ₅	0.114 ₅	0.121 ₆	0.132 ₆	0.143 ₇	0.152 ₇	0.160 ₇	0.170 ₈
L _{γ1}	8.105	8.426	8.757	9.088	9.437	9.780	10.144	10.516	10.895	11.285	11.685	12.096	12.513	12.942	13.382
	0.71 ₅	0.76 ₆	0.82 ₆	0.88 ₇	0.93 ₇	0.99 ₆	1.04 ₆	1.10 ₆	1.16 ₇	1.22 ₇	1.29 ₈	1.35 ₈	1.41 ₈	1.47 ₉	1.56 ₉
L _{γ2}	8.398	8.714	9.051	9.385	9.730	10.090	10.460	10.834	11.217	11.608	12.009	12.421	12.841	13.273	13.709
	0.025 ₄	0.025 ₄	0.026 ₄	0.026 ₄	0.028 ₅	0.029 ₅	0.030 ₅	0.031 ₅	0.033 ₅	0.035 ₆	0.034 ₆	0.030 ₅	0.028 ₅	0.027 ₄	0.025 ₄
L _{γ3}	8.423	8.753	9.088	9.431	9.779	10.143	10.511	10.890	11.277	11.675	12.082	12.500	12.924	13.361	13.807
	0.035 ₆	0.037 ₆	0.038 ₆	0.039 ₆	0.040 ₇	0.041 ₇	0.044 ₇	0.045 ₇	0.047 ₈	0.050 ₈	0.049 ₈	0.043 ₇	0.039 ₆	0.037 ₆	0.034 ₆
L _{γ6}							10.344	10.733	11.130	11.538	11.955	12.385	12.820	13.270	13.731
							0.0063 ₆	0.0167 ₁₆	0.030 ₃	0.047 ₄	0.081 ₁₁	0.112 ₁₁	0.145 ₁₄	0.180 ₁₇	0.209 ₂₀
L _η	6.284	6.534	6.789	7.058	7.310	7.580	7.857	8.139	8.428	8.724	9.027	9.337	9.650	9.975	10.309
	0.095 ₇	0.099 ₇	0.103 ₈	0.106 ₈	0.110 ₈	0.114 ₆	0.119 ₆	0.124 ₇	0.130 ₇	0.136 ₇	0.142 ₈	0.148 ₈	0.155 ₈	0.163 ₉	0.172 ₉
L _ι	5.546	5.743	5.943	6.151	6.341	6.545	6.753	6.960	7.173	7.387	7.604	7.822	8.042	8.266	8.494
	0.28 ₃	0.30 ₃	0.32 ₃	0.34 ₃	0.36 ₃	0.37 ₃	0.39 ₄	0.41 ₄	0.43 ₄	0.46 ₄	0.49 ₄	0.52 ₅	0.55 ₅	0.58 ₅	0.61 ₆

	Hg ₈₀	Tl ₈₁	Pb ₈₂	Bi ₈₃	Po ₈₄	At ₈₅	Rn ₈₆	Fr ₈₇	Ra ₈₈	Ac ₈₉	Th ₉₀	Pa ₉₁	U ₉₂	Np ₉₃	Pu ₉₄
K _{α1}	70.818	72.873	74.969	77.107	79.290	81.517	83.787	86.105	88.471	90.886	93.350	95.863	98.434	101.059	103.734
	46.3 ₉	46.3 ₉	46.2 ₉	46.2 ₉	46.1 ₉	46.1 ₉	46.0 ₉	45.8 ₉	45.7 ₉	45.5 ₉	45.4 ₉	45.3 ₉	45.1 ₉	45.1 ₉	45.1 ₉
K _{α2}	68.894	70.832	72.805	74.815	76.863	78.948	81.069	83.231	85.431	87.675	89.957	92.282	94.654	97.069	99.525
	27.5 ₆	27.6 ₆	27.7 ₆	27.7 ₆	27.7 ₆	27.9 ₆	27.9 ₆	28.0 ₆	28.1 ₆	28.1 ₆	28.1 ₆	28.2 ₆	28.3 ₆	28.3 ₆	28.4 ₆
K _{α3}	68.263	70.184	72.144	74.138	76.172	78.242	80.349	82.496	84.683	86.910	89.178	91.491	93.844	96.242	98.687
	0.0358 ₁₁	0.0395 ₁₂	0.0428 ₁₃	0.0474 ₁₄	0.196 ₆	0.0571 ₁₇	0.0616 ₁₉	0.0675 ₂₀	0.0732 ₂₂	0.0791 ₂₄	0.085 ₃	0.091 ₃	0.099 ₃	0.105 ₃	0.114 ₃
K _{β1}	80.255	82.574	84.938	87.349	89.807	92.315									

Annexe 2 : Analyse d'IAEA-SL-1 par le MEB/EDX

- Les matrices de l'échantillon IAEA-SL-1

Pour quantifier les éléments majeurs de la matrice d'IAEA, nous avons utilisé la technique Microscope électronique à balayage (MEB) associée à la microanalyse par Energie Dispersive de rayons X (EDX) à l'IMN.

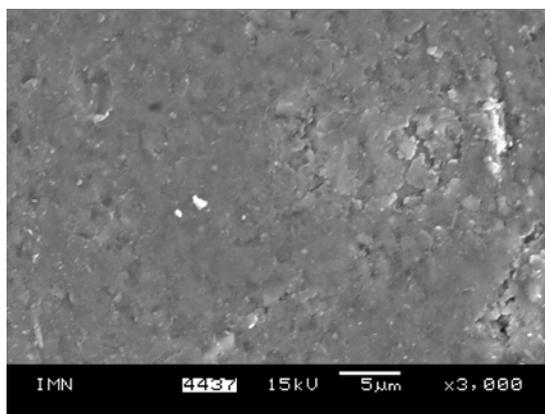


Photo de l'IAEA SL-1 par le MEB

L'échantillon d'IAEA va être alors métallisé en le couvrant par une couche de carbone. Les éléments majeurs de la matrice d'IAEA SI-1 sont figurés dans le tableau suivant :

Elément	O	Na	Al	Si	Cl	Fe
IAEA SI-1	39,99%	-	9,45%	19,32%	-	6,86%

Tableau 34 Pourcentages massiques des éléments majeurs des matrices d'IAEA SI-1 déterminées par MEB/EDX à l'IMN.

Nous pouvons continuer cette analyse pour l'échantillon d'IAEA SI-1 par les données figurant dans la "reference sheet" pour quelques éléments mineurs de la matrice. Nous remarquons que l'aluminium et le fer sont présents dans les deux tableaux avec des pourcentages proches.

Elément	Na	Mg	Al	S	K	Ca	Ti	Mn	Fe
IAEA SI-1	0,17%	2,90%	8,90%	1,20%	1,50%	0,25%	0,52%	0,35%	6,75%

Tableau 35 Pourcentages massiques des éléments mineurs de la matrice d'IAEA SI-1 fournis par la "reference shee

Thèse de Doctorat

Diana EL HAJJAR

Développement de la méthode PIXE à haute énergie auprès du cyclotron ARRONAX

Development of the PIXE analysis technique at high energy with the ARRONAX Cyclotron

Résumé

PIXE, Particle Induced X-ray Emission, est une méthode d'analyse multiélémentaire, rapide, non destructive, basée sur la détection des rayons X caractéristiques émis suite à l'interaction de particules chargées avec la matière. Cette méthode est usuellement utilisée avec des protons accélérés à une énergie de l'ordre de quelques MeV dans des domaines d'applications variés, atteignant une limite de détection de l'ordre de quelques $\mu\text{g/g}$ (ppm). Cependant, la profondeur d'analyse est relativement limitée. Grâce au cyclotron ARRONAX, nous pouvons utiliser des protons ou des particules alpha jusqu'à une énergie de 70 MeV pour mettre en œuvre la technique PIXE à haute énergie. Avec de telles énergies, nous excitons préférentiellement les raies X K, plus énergétiques que les raies L utilisées dans la PIXE classique pour l'analyse des éléments lourds. L'analyse d'échantillons épais, en profondeur, est ainsi accessible. Pour l'analyse des éléments légers, nous pouvons utiliser la détection de rayons gamma émis par les noyaux excités en combinant les méthodes PIGE et PIXE. Nous allons tout d'abord présenter les caractéristiques et les principes d'analyse de la méthode PIXE à haute énergie que nous avons développée à ARRONAX. Nous détaillerons ensuite les performances atteintes, notamment en termes de limite de détection dans différentes conditions expérimentales. Enfin, nous présenterons les résultats obtenus pour l'analyse d'échantillons multicouches et la quantification d'éléments traces dans des échantillons épais.

Mots clés

Analyse par faisceau d'ion - PIXE à haute énergie - cyclotron ARRONAX - analyse élémentaire - multicouche

Abstract

Particle Induced X-ray Emission (PIXE) is a fast, nondestructive, multi-elemental analysis technique. It is based on the detection of characteristic X-rays due to the interaction of accelerated charged particles with matter. This method is successfully used in various application fields using low energy protons (energies around few MeV), reaching a limit of detection of the order the $\mu\text{g/g}$ (ppm). At this low energy, the depth of analysis is limited. At the ARRONAX cyclotron, protons and alpha particles are delivered with energy up to 70 MeV, allowing the development of the High Energy PIXE technique. Thanks to these beams, we mainly produce KX-rays, more energetic than the LX-rays used with standard PIXE for the heavy elements analysis. Thus, in depth analysis in thick materials is achievable. For light element analysis, the PIGE technique, based on the detection of gamma rays emitted by excited nuclei, may be used in combination with PIXE. First of all, we will introduce the characteristics and principles of high energy PIXE analysis that we have developed at ARRONAX. Then we will detail the performance achieved, particularly in terms of detection limit in various experimental conditions. Finally, we present the results obtained for the analysis of multilayer samples and quantification of trace elements in thick samples.

Key Words

Ion beam analysis - high energy PIXE - ARRONAX Cyclotron - Elemental analysis - multilayers