



HAL
open science

Contribution à la modélisation physique du dosage des actinides par microanalyse électronique

Aurélien Moy

► **To cite this version:**

Aurélien Moy. Contribution à la modélisation physique du dosage des actinides par microanalyse électronique. Sciences de la Terre. Université Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc, 2014. Français. NNT : 2014MON20211 . tel-01084237v2

HAL Id: tel-01084237

<https://theses.hal.science/tel-01084237v2>

Submitted on 7 Mar 2019

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

Pour obtenir le grade de
Docteur

Délivré par **l'UNIVERSITE MONTPELLIER 2**

Préparée au sein de l'école doctorale SIBAGHE
Et de l'unité de recherche Géosciences Montpellier

Spécialité : **Physique**

Présentée par **M. Aurélien MOY**

**Contribution à la modélisation physique du
dosage des actinides par microanalyse
électronique**

Soutenue le 26/09/2014 devant le jury composé de

M. Jean-Louis BODINIER, DR CNRS, CNRS Géosciences Montpellier	Président
M. Claude MERLET, Dr, CNRS Géosciences Montpellier	Directeur de thèse
M. Philippe JONNARD, DR CNRS, Université Pierre et Marie Curie	Rapporteur
M. Francesc SALVAT, Prof., Université de Barcelone	Rapporteur
M. Stéphane BREMIER, Dr, Institute for Transuranium Elements, Karlsruhe	Examineur
M. Olivier DUGNE, Dr, CEA	Examineur
M. Jérôme LAMONTAGNE, Dr, CEA	Invité
M. Xavier LLOVET, Dr, CCiTUB Université de Barcelone	Invité

Résumé

L'analyse par microsonde électronique (EPMA) permet de quantifier, avec une grande précision, les concentrations élémentaires d'échantillons de compositions inconnues. Elle permet, par exemple, de quantifier les actinides présents dans les combustibles nucléaires neufs ou irradiés, d'aider à la gestion des déchets nucléaires ou encore de dater certaines roches. Malheureusement, ces analyses quantitatives ne sont pas toujours réalisables dû à l'indisponibilité des étalons de référence pour certains actinides. Afin de pallier cette difficulté, une méthode d'analyse dite « sans standard » peut-être employée au moyen d'étalons virtuels. Ces derniers sont obtenus à partir de formules empiriques ou à partir de calculs basés sur des modèles théoriques. Toutefois, ces calculs requièrent la connaissance de paramètres physiques généralement mal connus, comme c'est le cas pour les sections efficaces de production de rayons X.

La connaissance précise de ces sections efficaces est requise dans de nombreuses applications telles que dans les codes de transport de particules et dans les simulations Monte-Carlo. Ces codes de calculs sont très utilisés en médecine et particulièrement en imagerie médicale et dans les traitements par faisceau d'électrons. Dans le domaine de l'astronomie, ces données sont utilisées pour effectuer des simulations servant à prédire les compositions des étoiles et des nuages galactiques ainsi que la formation des systèmes planétaires.

Au cours de ce travail, les sections efficaces de production des raies L et M du plomb, du thorium et de l'uranium ont été mesurées par impact d'électrons sur des cibles minces autosupportées d'épaisseur variant de 0,2 à 8 nm. Les résultats expérimentaux ont été comparés avec les prédictions théoriques de sections efficaces d'ionisation calculées grâce à l'approximation de Born en ondes distordues (DWBA) et avec les prédictions de formules analytiques utilisées dans les applications pratiques. Les sections efficaces d'ionisation ont été converties en sections efficaces de productions de rayons X grâce aux paramètres de relaxation atomique extraits de la littérature. Les résultats théoriques du modèle DWBA sont en excellents accords avec les résultats expérimentaux. Ceci permet de confirmer les prédictions de ce modèle et de valider son utilisation pour le calcul d'étalons virtuels.

Les prédictions de ce modèle ont été intégrées dans le code Monte-Carlo PENELOPE afin de calculer l'intensité de rayons X produite par des étalons pur d'actinides. Les calculs ont été réalisés pour les éléments dont le numéro atomique est $89 \leq Z \leq 99$ et pour des tensions d'accélération variant du seuil d'ionisation jusque 40 kV, par pas de 0,5 kV. Pour une utilisation pratique, les intensités calculées pour les raies L et M les plus intenses ont été regroupées dans une base de données.

Les prédictions des étalons virtuels ainsi obtenus ont été comparées avec des mesures effectuées sur des échantillons de composition connue (U, UO₂, ThO₂, ThF₄, PuO₂...) et

avec les données acquises lors de précédentes campagnes de mesures. Le dosage des actinides à l'aide de ces étalons virtuels a montré un bon accord avec les résultats attendus. Ceci confirme la fiabilité des étalons virtuels développés et démontre que la quantification des actinides par microsonde électronique est réalisable sans étalons d'actinides et avec un bon niveau de confiance.

Mots-Clés :

Actinides, microanalyse, section efficace, ionisation, rayons X, sans étalon.

Abstract

Electron probe microanalysis (EPMA) is used to quantify with a high accuracy the amount of different elements present on a sample of unknown composition. EPMA is largely used to quantify the amount of actinides present in fresh and irradiated fuels, to manage waste disposal and to date rocks. However, quantitative EPMA is not always possible to achieve for these materials due to the lack of suitable reference standards for the radionuclides. To overcome this difficulty, standardless methods of analysis are employed with mean of virtual calculated standards. These calculated standards are generally obtained from empirical formulae based on experimental extrapolations or from theoretical calculations that require physical parameters which are poorly known as it is the case for the X-ray production cross section.

The accurate knowledge of these cross sections is required in many applications such as in particle transport code and in Monte Carlo simulations. The computer simulations are widely used in the medical field and particularly in medical imaging and in electron beam therapy. In the field of astronomy, these data are used to perform simulations that predict the compositions of stars and galactic clouds, and the formation of planetary systems.

In the present work, L- and M-shell absolute x-ray production cross sections were determined experimentally for elements lead, thorium and uranium by electron impact using ultrathin self-supporting targets with thickness varying from 0.2 to 8 nm. The measured cross sections have been compared, with the distorted-wave Born approximation (DWBA) calculated by Bote et al. and with the predictions of analytical formulae widely used in practical applications. For the conversion of inner-shell ionization cross sections into x-ray production cross sections, atomic relaxation parameters were extracted from the literature. The predictions of the DWBA calculations are in excellent agreement with our measured x-ray production cross sections. This confirms the predictive results of this model and its usefulness for the calculation of virtual standards.

The DWBA calculations were used into the Monte Carlo simulation code PENELOPE to calculate the X-ray intensity produced by pure actinide standards. The X-ray intensities were calculated for elements with atomic number $89 \leq Z \leq 99$ and for accelerating voltage ranging from the ionization threshold up to 40 kV with a step of 0.5 kV. For a practical use, the calculated intensities for the most intense L and M lines were stored in a database.

The predictions of our calculated standards have been compared with the x-ray intensity of known composition actinide samples (such as U, UO₂, ThO₂, ThF₄, PuO₂...) and with the data acquired during previous measurement projects. Actinide quantifications performed by virtual standards were found to be in fair agreement with the expected results. This confirms the reliability of the developed virtual standards and demonstrates

that actinide quantification by EPMA can now be possible to perform without material actinide standards and with a good level of accuracy.

Keywords :

Actinides, microanalysis, cross section, ionization, X-ray, standardless.

Remerciements

Ce mémoire est la synthèse de trois années de travail effectuées au sein du Laboratoire de Métallographie et d'Analyse Chimique (LMAC), du Service de Génie Chimique et Systèmes du centre CEA de Marcoule et au sein du département des Géosciences de l'Université de Montpellier 2.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à M. Claude MERLET, ingénieur de recherche au CNRS, pour avoir dirigé cette thèse. J'ai énormément appris à ses côtés, aussi bien sur le plan technique que relationnel. C'est grâce à son savoir-faire, à ses précieux conseils et à son soutien que ce mémoire a le mérite d'exister. Merci encore.

Je remercie tout particulièrement M. Olivier DUGNE, responsable du LMAC, pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire. Sa motivation à toute épreuve a su me faire aller de l'avant et les moyens qu'il a réussi à mettre à ma disposition ont contribué à l'excellent déroulement de cette thèse.

Je souhaite adresser tous mes remerciements aux membres du jury pour m'avoir fait l'honneur de bien vouloir juger mon travail. J'exprime ma profonde gratitude à M. Philippe JONNARD, directeur de recherche à l'université Pierre et Marie Curie, pour l'honneur qu'il m'a fait en ayant accepté d'être rapporteur de ce mémoire. Toute ma gratitude va également à M. Francesc SALVAT, professeur à l'université de Barcelone, pour m'avoir fait le privilège d'avoir été rapporteur de ce travail, ainsi que pour son chaleureux accueil et son excellente formation que j'ai pu recevoir lors de mon séjour à Barcelone. J'adresse tous mes remerciements à M. Jean-Louis BODINIER, directeur de recherche au département des Géosciences de Montpellier, pour sa participation au jury de thèse en tant qu'examineur ainsi que pour l'avoir présidé. Je remercie M. Stéphane BREMIER, responsable du laboratoire de microanalyse à l'Institut des Éléments Transuraniens (ITU) de Karlsruhe (Allemagne), pour avoir accepté d'être examinateur de ce travail et pour sa relecture attentive du manuscrit. Tous mes remerciements sont aussi adressés à M. Jérôme LAMONTAGNE, docteur au Laboratoire d'Etudes de la Microstructure des Combustibles Irradiés (LEMCI) du centre CEA de Cadarache, pour avoir accepté d'être membre invité du jury de thèse ainsi que pour sa relecture et ses conseils avisés concernant le présent manuscrit. J'exprime toute ma gratitude à M. Xavier LLOVET pour ses relectures attentives ainsi que pour sa précieuse aide dans le travail que nous avons pu accomplir ensemble et je le remercie d'avoir accepté d'être membre invité du jury de thèse.

Je remercie également Mme Emmanuelle BRACKX pour les échanges sur la microanalyse que nous avons pu avoir ainsi que pour sa grande patience lors de mon occupation de la microsonde du LMAC.

J'adresse mes sincères remerciements à l'ensemble du personnel du LMAC, en commençant par les métallographes M. Patrick ALLEGRI, M. Alexis CHOCARD, Mme Mathilde PONS et M. Renaud DOMENGER pour leur écoute et pour leur aide dans la réalisation de ce travail. Je remercie également les chimistes, M. Emmanuel EXCOFFIER, M. Joël FAURE, Mme Véronique TESTUD, M. Julien MASSON et Mme Régine ARNAUD pour leur convivialité au sein du laboratoire. Cela aura été un réel plaisir de travailler avec vous et de vous côtoyer au quotidien.

Je tiens à remercier M. Benedictus VOS, ingénieur de recherche au laboratoire de recherche en microstructure du SCK•CEN (Mol, Belgique), ainsi que le responsable de ce laboratoire, M. Sven VAN DER BERGHE, pour leurs mesures d'excellente qualité et pour leur contribution dans la réalisation de ce travail.

J'exprime ma gratitude à M. Bernard BOYER pour son active collaboration dans la conception et la réalisation des systèmes d'évaporation qui furent nécessaires à l'avancée du travail.

Je remercie M. Renaud PODOR de nous avoir gentiment prêté une des grilles d'étalons utilisées à l'Institut de Chimie Séparative de Marcoule (ICSM).

Je tiens à remercier toutes les personnes rencontrées au long de ces trois années et qui ont contribué à établir une atmosphère conviviale et agréable. A ce titre je remercie M. Simon PAGES, lui-même thésard pendant cette période, pour sa ponctualité et pour avoir su rallier les troupes à l'heure de midi.

Et enfin, je remercie tout particulièrement Mlle Nelly LANDENWETSCH, ma collègue de bureau, pour sa bonne humeur, pour les nombreux fous rires que nous avons pu partager, ainsi que pour ses nombreuses décorations en post-it, égayant notre bureau et transformant ainsi en un véritable plaisir le fait de venir chaque jour travailler.

Table des matières

Résumé	ii
Abstract	iv
Remerciements	vi
Table des Matières	viii
Liste des Figures	xiv
Liste des Tableaux	xviii
1 Introduction	1
2 Analyse quantitative par microsonde électronique	5
2.1 Analyses	5
2.1.1 Conditions expérimentales	6
2.1.1.1 Choix des raies analysées	6
2.1.1.2 Choix de la tension d'accélération et du courant de faisceau	6
2.1.2 Choix des étalons	7
2.1.3 Disponibilité des étalons	8
2.2 Instrumentation	9
2.2.1 Colonne électronique	11
2.2.1.1 Le canon à électrons	11
2.2.1.2 Les condensateurs	11
2.2.2 Spectromètres	12
2.2.2.1 Spectromètres à sélection d'énergie (EDS)	12
2.2.2.2 Spectromètres à dispersion de longueur d'onde (WDS) . .	13
2.2.3 Chaîne d'acquisition	18
2.2.3.1 Le préamplificateur	18
2.2.3.2 L'amplificateur de mise en forme	18
2.2.3.3 L'analyseur monocanal	18
2.2.3.4 Le générateur de temps mort	19
2.3 Conclusion	20
3 Interactions électrons-matière, photons-matière	21
3.1 Structure électronique de l'atome	21

3.2	Notion de section efficace de diffusion	23
3.3	Interactions électrons-matière	23
3.3.1	Interactions élastiques	24
3.3.1.1	Approximation de Born	25
3.3.1.2	Approximation en « champ lointain »	26
3.3.1.3	Méthode des déphasages	27
3.3.2	Interactions inélastiques	29
3.3.2.1	Description qualitative des interactions inélastiques	29
3.3.2.2	Traitement formel	30
3.3.3	Ralentissement des électrons	36
3.4	Interaction photon-matière	38
3.4.1	Effet photoélectrique	38
3.4.2	Diffusion incohérente	38
3.4.3	Diffusion cohérente	39
3.5	Relaxation atomique	40
3.5.1	Emission de rayonnement X	40
3.5.2	Emission Auger	42
3.5.3	Emission Coster-Kronig et super-Coster-Kronig	43
3.5.4	Emission Auger radiative	44
3.6	Conclusion	44
4	Parcours des électrons et des photons dans la matière	45
4.1	Parcours des électrons - Volume d'interaction	45
4.1.1	Méthode expérimentale : méthode du traceur	46
4.1.2	Méthode analytique et semi-analytique	47
4.1.3	Méthode de simulation	48
4.2	Parcours des photons - Absorption	48
4.2.1	Méthode expérimentale	48
4.2.2	Méthode analytique	49
4.2.3	Méthode de simulation	50
4.3	Fluorescence due au rayonnement X, fluorescence secondaire	50
4.3.1	Fluorescence par émission caractéristique	51
4.3.2	Fluorescence par le fond continu	51
4.4	Relation entre intensité du faisceau d'électrons et intensité du rayonnement X	52
4.5	Conclusion	55
5	Mesures de sections efficaces de production de rayons X et d'ionisation par impact d'électrons - Procédure	57
5.1	Procédure	58
5.1.1	Préparation des échantillons	58
5.1.1.1	Caractéristiques générales des échantillons	58
5.1.1.2	Préparation des échantillons de type couche mince et couche mince autosupportée	60
5.1.1.3	Utilisation des échantillons de type couche mince autosupportée	62
5.1.2	Profil des raies et mesure d'intensité	63

5.1.2.1	Largeur spectrale naturelle	63
5.1.2.2	Largeur spectrale instrumentale	64
5.1.2.3	Fonctions de Voigt et Pseudo-Voigt	64
5.1.2.4	Raies satellites	65
5.1.2.5	Mesures d'intensités	66
5.1.3	Détermination de l'épaisseur du dépôt	67
5.1.4	Détermination de l'efficacité de détection des spectromètres	67
5.1.5	Corrections dues à la variation de rendement des spectromètres	71
5.1.6	Corrections dues au dépôt	72
5.1.6.1	Correction d'homogénéité	72
5.1.6.2	Correction d'épaisseur	72
5.1.7	Corrections après régression du spectre	73
5.1.7.1	Correction du fond continu	73
5.1.7.2	Correction due à un écart entre énergie de mesure et énergie du maximum de la raie	74
5.1.7.3	Correction due aux interférences avec d'autres raies	75
5.1.8	Traitement statistique des données	75
5.1.8.1	Test du Chi-Deux	75
5.1.8.2	Test de Dixon et test de Grubbs	76
5.2	Conclusion	77
6	Mesures de sections efficaces de production des raies $L\alpha$, $L\beta$, $M\alpha$, $M\beta$ et $M\gamma$ du plomb par impact d'électrons	79
6.1	Réalisation et caractérisation des échantillons	80
6.2	Spectres	81
6.2.1	Spectres des raies L	81
6.2.2	Spectres des raies M	83
6.3	Efficacité de détection des spectromètres	85
6.3.1	Efficacité de détection des raies L	85
6.3.2	Efficacité de détection des raies M	86
6.4	Mesures d'intensités	87
6.4.1	Mesure des intensités des raies L sur couches minces auto-soutenues	87
6.4.2	Mesure des intensités des raies M sur couches minces auto-soutenues	87
6.4.3	Mesure des intensités des raies M sur échantillon massif	88
6.5	Détermination des sections efficaces de production des raies L et M du plomb	90
6.5.1	Sections efficaces de production des raies $L\alpha$ et $L\beta$	90
6.5.2	Sections efficaces de production des raies $M\alpha$, $M\beta$ et $M\gamma$	92
6.6	Conclusion	95
7	Mesures de sections efficaces de production de raies L et M de l'ura- nium par impact d'électrons	97
7.1	Réalisation et caractérisation des échantillons	98
7.1.1	Réalisation des échantillons	98
7.1.2	Caractérisation des échantillons	99
7.2	Spectres	99
7.2.1	Raie $M\alpha$ de l'uranium	101

7.2.2	Raie $M\gamma$ de l'uranium	102
7.2.3	Raie $M1N2$ de l'uranium	106
7.2.4	Raies $M\beta$ et $M2N4$ de l'uranium	107
7.2.5	Raie $L\alpha$ de l'uranium	108
7.3	Efficacité des spectromètres	109
7.4	Mesures d'intensités	109
7.5	Détermination des sections efficaces d'ionisation des sous-couches M	110
7.5.1	Conversion des sections efficaces de production de rayons X en sections efficaces d'ionisation	110
7.5.2	Résultats et discussions	114
7.6	Détermination de la section efficace d'ionisation de la sous-couche $L3$	115
7.6.1	Conversion de la section efficace de production de la raie $L\alpha$ en section efficace d'ionisation de la sous-couche $L3$	115
7.6.2	Résultats et discussions	117
7.7	Conclusion	118
8	Mesures de sections efficaces de production de raies L et M du thorium par impact d'électrons	119
8.1	Réalisation et caractérisation des échantillons	119
8.1.1	Réalisation	119
8.1.2	Caractérisation qualitative des couches minces de thorium	121
8.1.3	Caractérisation quantitative des couches minces de thorium	123
8.2	Spectres	124
8.2.1	Raies M du thorium	125
8.2.2	Raie $L\alpha$ du thorium	126
8.3	Efficacité des spectromètres	127
8.4	Mesures d'intensités	128
8.5	Détermination des sections efficaces de production des raies M du thorium	129
8.5.1	Relations entre sections efficaces de productions de rayons X et sections efficaces d'ionisation	129
8.5.2	Résultats et discussions	131
8.6	Section efficace de production de la raie $L\alpha$ du thorium	133
8.6.1	Relations entre sections efficaces de production de rayons X et sections efficaces d'ionisation	133
8.6.2	Résultats et discussions	134
8.7	Conclusion	135
9	Étalons virtuels	137
9.1	Procédure	137
9.2	Calcul d'intensités	138
9.3	Caractérisation des spectromètres	139
9.3.1	Élargissement spectral	140
9.3.2	Efficacité de détection	142
9.4	Développement logiciel	143
9.4.1	Base de données	143
9.4.2	Régression non linéaire	145
9.4.3	Interface graphique	145
9.5	Test des prédictions des étalons virtuels	145

9.5.1	Tests sur étalons d'uranium naturel et d' UO_2	146
9.5.2	Test sur étalons de ThO_2 et de ThF_4	147
9.5.3	Test sur étalon de PuO_2	149
9.5.4	Test sur échantillon (U, Pu) O_2	150
9.6	Conclusion	151
10	Conclusion générale	153
A	Plomb - Résultats	155
A.1	Spectres du plomb	155
A.1.1	Raies $L\beta$	155
A.1.2	Raies $M\beta$	156
A.1.3	Raies $M\gamma$	157
A.2	Sections efficaces de production des raies L et M du plomb	158
B	Uranium - Résultats	161
B.1	Spectres de l'uranium	161
B.1.1	Raie $M\alpha$	161
B.1.2	Raie $M\beta$	161
B.1.3	Raie $M\gamma$	162
B.1.4	Raie $M2N4$	163
B.1.5	Raie $M1N2$	164
B.1.6	Raie $L\alpha$	164
B.2	Sections efficaces de production des raies L et M de l'uranium - Valeurs numériques	165
B.3	Sections efficaces d'ionisation des sous-couches M et de la sous-couche $L3$ de l'uranium - Valeurs numériques	169
C	Thorium - Résultats	171
C.1	Spectres du thorium	171
C.1.1	Raie $M\alpha$	171
C.1.2	Raie $M\beta$	172
C.1.3	Raie $M\gamma$	173
C.1.4	Raie $M3N1$	174
C.1.5	Raie $M2N4$	175
C.1.6	Raie $M1N3$	176
C.1.7	Raie $L\alpha$	177
C.2	Contributions relatives des sous-couches L et M	177
C.3	Sections efficaces de production des raies M et de la raie $L\alpha$ du thorium - Valeurs numériques	178
C.4	Sections efficaces d'ionisation des sous-couches M et de la sous-couche $L3$ du thorium - Valeurs numériques	180
	Bibliographie	183

Liste des figures

2.1	Schéma d'une microsonde	10
2.2	Semi-conducteur	12
2.3	Diffraction de Bragg.	13
2.4	Cercle de Rowland	14
2.5	Montage Johann	14
2.6	Montage Johansson	15
2.7	Compteur proportionnel	16
2.8	Circuit anti-coïncidence	19
3.1	Désignation des couches électroniques.	22
3.2	Schéma de principe de diffusion d'une particule	23
3.3	Potentiel d'ionisation moyen	31
3.4	Allure du spectre des photons de freinage	37
3.5	Section efficace photoélectrique	39
3.6	Relaxation par émission de photon.	40
3.7	[Spectre d'émission des raies M du plomb	41
3.8	Relaxation par émission Auger.	43
3.9	Relaxation par émission Coster-Kronig.	44
4.1	Technique du traceur	46
4.2	Profil de $\Phi(\rho z)$	47
4.3	Absorption massique de l'U	50
4.4	Fluorescence par le fond continu	52
5.1	Dose absorbée par un film de Pb	59
5.2	Impacts du faisceau d'électrons sur les échantillons auto-soutenus	60
5.3	Couche de Pb auto-supportée	61
5.4	Raie Pb $L\alpha$	65
5.5	Détermination du fond continu sous le pic	66
5.6	Réglage de la fenêtre de comptage	69
5.7	Spectre simulé et mesuré du Ni	70
5.8	Variation relative du rendement des spectromètres	71
6.1	Forme des grilles utilisées pour réaliser les échantillons de Pb	80
6.2	Spectre d'émission des raies L du plomb	82
6.3	Raie Pb $L\alpha$	82
6.4	Raie Pb $M\alpha$	84
6.5	Spectre simulé du carbone	86
6.6	Intensités de la raie $M\alpha$ mesurée sur un échantillon de plomb massif	89

6.7	Comparaison entre l'intensité de la raie Pb $M\alpha$ mesurée sur couche mince auto-supportée et sur échantillon massif après correction	89
6.8	Sections efficaces de production des raies $L\alpha$ et $L\beta$ du plomb	91
6.9	Sections efficaces de production des raies $M\alpha$, $M\beta$ et $M\gamma$ du plomb	93
7.1	Montage utilisé pour réaliser les échantillons auto-supportés d'U	99
7.2	Détermination des épaisseurs des échantillons d'U	100
7.3	Spectre des raies M de l'U	100
7.4	Correction du spectre de la raie U $M\alpha$	101
7.5	Spectre de la raie U $M\alpha$	102
7.6	Évolution de la raie U $M\gamma$ en fonction de la tension d'accélération	104
7.7	Spectre de la raie U $M\gamma$ (échantillon massif)	105
7.8	Spectre de la raie U $M\gamma$ (échantillon auto-supporté)	106
7.9	Spectre de la raie U $M1N2$	107
7.10	Spectre de la raie U $L\alpha$	108
7.11	Contribution relative des sous-couches L et M dans la production des raies $M\alpha$ et $M\beta$ de l'U	111
7.12	Contribution relative des sous-couches L et M dans la production des raies $M\gamma$, $M2N4$ et $M1N2$ de l'U	112
7.13	Sections efficaces d'ionisation des sous-couches $M1$ et $M2$ de l'U	114
7.14	Sections efficaces d'ionisation des sous-couches $M3$, $M4$ et $M5$ de l'U	114
7.15	Contributions relatives des sous-couches dans la production de la raie $L\alpha$ de l'U	116
7.16	Section efficace d'ionisation de la sous-couche $L3$ de l'U	117
8.1	Forme des grilles utilisées pour réaliser les échantillons de Th	120
8.2	Échantillon de ThF_4 dans son creuset de tungstène	121
8.3	Montage utilisé pour réaliser les dépôts de Th	121
8.4	Montage utilisé pour réaliser un des cinq dépôts de Th	122
8.5	Spectre des raies M du Th	122
8.6	Détermination de l'épaisseur du dépôt de Th	123
8.7	Intensités relatives de la raie $M\alpha$ du Th mesurées sur différents échantillons possédant différents épaisseurs de dépôt	124
8.8	Spectre de la raie Th $M\alpha$	125
8.9	Spectre de la raie Th $L\alpha$	127
8.10	Sections efficaces de production des raies $M\alpha$ et $M\beta$ du Th	131
8.11	Sections efficaces de production des raies $M\gamma$, $M2N4$ et $M1N3$ du Th	132
8.12	Section efficace de production de la raie $L\alpha$ du Th	134
9.1	Procédure de création et d'utilisation des étalons virtuels	138
9.2	Schéma du système cible + détecteur utilisé dans les simulations	139
9.3	Spectre simulé des raies $M\alpha1$ et $M\alpha2$ de l'U	140
9.4	Régression non linéaire du spectre	142
9.5	Spectre simulé du carbone pour des électrons incidents de 6 keV	144
9.6	Arborescence de la base de données	144
9.7	Spectre de la raie $M\alpha$ du Pu	150
A.1	Spectre de la raie $L\beta$ du Pb	155

A.2	Spectre de la raie $M\beta$ du Pb	156
A.3	Spectre de la raie $M\gamma$ du Pb	157
B.1	Spectre de la raie $M\beta$ de l'U	162
B.2	Spectre de la raie $M2N4$ de l'U	163
B.3	Sections efficaces de production des raies $M\alpha$ et $M\beta$ de l'U	166
B.4	Sections efficaces de production des raies $M\gamma$ et $M2N4$ de l'U	167
B.5	Sections efficaces de production des raies $M1N2$ et $L\alpha$ de l'U	167
B.6	Spectre de la raie $M1N3$ de l'U	168
C.1	Spectre de la raie $M\beta$ du Th	172
C.2	Spectre de la raie $M\gamma$ du Th	173
C.3	Spectre de la raie $M3N1$ du Th	174
C.4	Spectre de la raie $M2N4$ du Th	175
C.5	Spectre de la raie $M1N3$ du Th	176
C.6	Contribution relative des sous-couches L et M dans la production des raies $M\alpha$ et $M\beta$ du Th	177
C.7	Contribution relative des sous-couches L et M dans la production des raies $M\gamma$ et $M2N4$ du Th	178
C.8	Contribution relative des sous-couches L et M dans la production des raies $M1N3$ et $L\alpha$ du Th	178

Liste des tableaux

6.1	Dénominations et énergies des raies $L\alpha$ et $L\beta$ du Pb.	80
6.2	Paramètres des pseudo-fonctions de Voigt utilisées pour effectuer une régression du spectre de la raie $L\alpha$ du plomb afin d'en déterminer son aire.	83
6.3	Paramètres des pseudo-fonctions de Voigt utilisées pour effectuer une régression du spectre de la raie $M\alpha$ du plomb.	83
6.4	Énergies et largeurs à mi-hauteur des raies M du Pb.	85
6.5	Énergies auxquelles les mesures des raies L ont été effectuées.	87
6.6	Énergies auxquelles les mesures des raies M ont été effectuées.	88
6.7	Rendements de fluorescence et transitions Coster-Kronig des sous-couches L utilisés dans cette étude.	91
6.8	Taux d'émission de rayons X des sous-couches L utilisés dans cette étude.	92
6.9	Paramètres Coster-Kronig des sous-couches M utilisés dans cette étude.	94
6.10	Rendements de fluorescence et taux d'émission de rayons X des sous-couches M utilisés dans cette étude.	94
6.11	Probabilités de transition des lacunes électroniques des sous-couches L vers les sous-couches M utilisées dans cette étude.	94
7.1	Rendements de fluorescence des sous-couches M utilisés dans cette étude.	113
7.2	Paramètres Coster-Kronig des sous-couches M utilisés dans cette étude.	113
7.3	Taux d'émission de rayons X des sous-couches M utilisés dans cette étude.	113
7.4	Paramètres de relaxation atomique de l'uranium extraits de la bibliothèque EADL et employés dans cette étude.	116
8.1	Énergies caractéristiques des différentes raies M du thorium.	126
8.2	Facteur de correction appliqué aux mesures effectuées à 10 kV sur les échantillons d'épaisseur 5,198 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$. La valeur du facteur est la même (aux incertitudes de mesures près) qu'elle soit déterminée sur la raie $M\alpha$ ou sur la raie $M\beta$	128
8.3	Rendements de fluorescence des sous-couches M du Th utilisés dans cette étude.	130
8.4	Paramètres Coster-Kronig des sous-couches M du Th utilisés dans cette étude.	130
8.5	Taux d'émission de rayons X des sous-couches M du Th utilisés dans cette étude.	131
8.6	Paramètres de relaxation atomique du thorium extraits de la bibliothèque EADL et employés dans cette étude.	133
9.1	Concentration massique en U obtenue grâce aux prédictions d'étalons virtuels utilisant la raie $M\alpha$ de l'U.	147

9.2	Concentration massique en Th obtenue grâce aux prédictions d'étalons virtuels utilisant la raie $M\alpha$ du Th.	149
9.3	Concentration massique en Pu obtenue grâce aux prédictions d'étalons virtuels utilisant la raie $M\beta$ du Pu.	151
A.1	Paramètres des pseudo-fonctions de Voigt utilisées pour effectuer une régression du spectre de la raie $L\beta$ du plomb afin d'en déterminer son aire.	156
A.2	Paramètres des pseudo-fonctions de Voigt utilisées pour effectuer une régression du spectre de la raie $M\beta$ du plomb afin d'en déterminer son aire.	157
A.3	Paramètres des pseudo-fonctions de Voigt utilisées pour effectuer une régression du spectre de la raie $M\gamma$ du plomb afin d'en déterminer son aire.	158
A.4	Valeurs numériques des sections efficaces expérimentales de production des raies L et M du plomb.	159
B.1	Paramètres des pseudo-fonctions de Voigt utilisées pour effectuer une régression du spectre de la raie $M\alpha$ de l'uranium afin d'en déterminer son aire.	161
B.2	Paramètres des pseudo-fonctions de Voigt utilisées pour effectuer une régression du spectre de la raie $M\beta$ de l'uranium afin d'en déterminer son aire.	162
B.3	Paramètres des pseudo-fonctions de Voigt utilisées pour effectuer une régression du spectre des raies $M\gamma_1$, $M\gamma_2$, $M5P_3$, $M4O_3$, $M5O_6$ et $M5O_7$ de l'uranium afin d'en déterminer leurs aires.	163
B.4	Paramètres des pseudo-fonctions de Voigt utilisées pour effectuer une régression du spectre de la raie $M2N_4$ de l'uranium afin d'en déterminer son aire.	164
B.5	Paramètres des pseudo-fonctions de Voigt utilisées pour effectuer une régression du spectre de la raie $M1N_2$ de l'uranium mesuré au second ordre de diffraction afin d'en déterminer son aire.	164
B.6	Paramètres des pseudo-fonctions de Voigt utilisées pour effectuer une régression du spectre de la raie $L\alpha$ de l'uranium afin d'en déterminer son aire.	164
B.7	Valeurs numériques des sections efficaces expérimentales de production des raies L et M de l'uranium.	166
B.8	Rendement de fluorescence des sous-couches M extraits de la bibliothèque EADL.	167
B.9	Paramètres Coster-Kronig des sous-couches M extraits de la bibliothèque EADL.	167
B.10	Taux d'émission de rayons X des sous-couches M extraits de la bibliothèque EADL.	168
B.11	Probabilité de transition des sous-couches L vers les sous-couches M extraits de la bibliothèque EADL.	168
B.12	Paramètres des pseudo-fonctions de Voigt utilisées pour effectuer une régression du spectre de la raie $M1N_3$ de l'uranium afin d'en déterminer son aire.	169
B.13	Valeurs numériques des sections efficaces d'ionisation des sous-couches M et de la sous-couche L_3 de l'uranium.	170

C.1	Paramètres des pseudo-fonctions de Voigt utilisées pour effectuer une régression du spectre de la raie $M\alpha$ du thorium afin d'en déterminer son aire.	171
C.2	Paramètres des pseudo-fonctions de Voigt utilisées pour effectuer une régression du spectre de la raie $M\beta$ du thorium afin d'en déterminer son aire.	172
C.3	Paramètres de la pseudo-fonction de Voigt utilisée pour effectuer une régression du spectre de la raie $M\gamma$ du thorium afin d'en déterminer son aire.	173
C.4	Paramètres de la pseudo-fonction de Voigt utilisée pour effectuer une régression du spectre de la raie $M3N1$ du thorium afin d'en déterminer son aire.	174
C.5	Paramètres de la pseudo-fonction de Voigt utilisée pour effectuer une régression du spectre de la raie $M2N4$ du thorium afin d'en déterminer son aire.	175
C.6	Paramètres des pseudo-fonctions de Voigt utilisées pour effectuer une régression du spectre de la raie $M1N3$ du thorium afin d'en déterminer son aire.	176
C.7	Paramètres des pseudo-fonctions de Voigt utilisées pour effectuer une régression du spectre de la raie $L\alpha$ du thorium afin d'en déterminer son aire.	177
C.8	Valeurs numériques des sections efficaces de production des différentes raies du thorium.	180
C.9	Valeurs numériques des sections efficaces d'ionisation des sous-couches M et de la sous-couche $L3$ du thorium.	182

A ma Famille

Chapitre 1

Introduction

Ce travail de thèse en physique expérimentale s'inscrit dans le domaine de l'analyse élémentaire par spectroscopie de rayons X créés par impact d'électrons. L'objectif de ce projet est d'améliorer l'analyse quantitative des actinides par microanalyse électronique. La forte radiotoxicité des actinides ne permet généralement pas leur analyse quantitative à cause de l'indisponibilité des étalons correspondants. Il est néanmoins possible d'avoir recours à une technique d'analyse dite sans étalon (ou sans standard). Ce type d'analyse faisant appel à des étalons virtuels, calculés numériquement, nécessite la connaissance précise des paramètres atomiques mis en jeu lors de l'excitation des atomes par un faisceau d'électrons. Pour les éléments lourds, tels que les actinides, ces paramètres physiques sont mal connus. C'est notamment le cas des sections efficaces d'ionisation et des sections efficaces de production de rayons X. Les valeurs de ces sections efficaces peuvent être prédites par différents modèles théoriques et empiriques, mais la validité de ces prédictions nécessite d'être confirmée expérimentalement notamment pour les énergies proches des seuils d'ionisation des couches atomiques mises en jeu.

La connaissance précise des sections efficaces est requise dans les codes de transport de particules et notamment dans les simulations Monte-Carlo. Ces codes de calculs sont très utilisés en médecine et particulièrement en imagerie médicale et dans les traitements contre le cancer par faisceau d'électrons. Dans le domaine de l'astronomie, ces données sont utilisées pour effectuer des simulations servant à prédire les compositions des étoiles et des nuages galactiques ainsi que la formation des systèmes planétaires. De plus, la connaissance de ces sections efficaces et de l'intensité des raies spectrales qui leur sont associées trouvent de multiples applications en microanalyse électronique notamment dans le domaine du nucléaire où elles permettent de doser les actinides dans les combustibles neufs ou irradiés ou encore de vérifier la bonne fabrication des combustibles

MOX¹. Elles sont aussi utilisées en géologie où elles permettent de dater certaines roches grâce à la détermination quantitative des teneurs en actinides présents.

Le travail réalisé s'est divisé en deux étapes : la première partie consistait en la mesure des sections efficaces de productions des raies L et M du plomb, du thorium et de l'uranium. Ces mesures ont permis de valider les prédictions de modèles théoriques concernant les sections efficaces d'ionisation ainsi que certaines valeurs de paramètres de relaxation atomique.

La seconde partie visait à utiliser les résultats précédents, expérimentaux et théoriques, dans le calcul d'étalons virtuels utilisables en pratique pour l'analyse quantitative sans standard. Les prédictions de ces étalons ont été testées par des mesures sur différents échantillons de compositions connues.

Au cours de la première partie du travail réalisé, les sections efficaces de production de rayons X ont été mesurées sur le plomb, l'uranium et le thorium par impact d'électrons pour une gamme d'énergie allant de 3 keV jusque 38 keV. Les mesures ont été effectuées au département des Géosciences de l'Université de Montpellier 2 et au Laboratoire de Métallographie et d'Analyse Chimique (LMAC) du centre CEA de Marcoule. Elles ont été réalisées par deux microsondes SX100 du fabricant CAMECA équipées de spectromètres à dispersion de longueur d'onde. Les échantillons utilisés pour réaliser ces mesures sont de type échantillons autosupportés, constitués d'une fine couche de l'élément à analyser, de quelques nanomètres d'épaisseur, déposée sur un film de carbone auto-soutenu, lui-même déposé sur une grille de cuivre.

Dans un premier temps, les sections efficaces de production des raies $L\alpha$ (transitions $L3 - M4, 5$), $L\beta$ (transitions $L1M2, 3$, $L2M4$, $L3N1, 5$, $L3O1, 4, 5$), $M\alpha$ (transitions $M5N6, 7$), $M\beta$ (transition $M4N6$) et $M\gamma$ (transitions $M3N4, 5$) ont été mesurées sur des échantillons de plomb. Les résultats expérimentaux se sont montrés en excellents accords avec les autres résultats expérimentaux disponibles dans la littérature et avec les sections efficaces d'ionisation théoriques calculées par Bote et al. [1] dans l'approximation de Born en ondes distordues (Distorted-Wave Born Approximation ou DWBA) et converties en sections efficaces de production de rayons X grâce aux paramètres de relaxation atomique extraits de la bibliothèque EADL (Evaluated Atomic Data Library) [2]. La raie $M\alpha$ présente le meilleur accord entre les résultats expérimentaux et théoriques.

Dans un deuxième temps, les sections efficaces de production des raies $L\alpha$, $M\alpha$, $M\beta$, $M\gamma$, $M2N4$ et $M1N2$ de l'uranium ont été mesurées expérimentalement. Pour cet élément, et dans la gamme d'énergie mesurée, aucune donnée expérimentale n'a été trouvée dans la littérature pour comparaison. Les sections efficaces de production de ces raies se

1. Le combustible MOX, signifiant Mélange d'Oxydes ou Mixed OXides en anglais, est issu du retraitement des combustibles usés et est généralement constitué de 7 à 8% d'oxyde de plutonium et de 92 à 93% d'UO₂ appauvri.

sont montrées en très bon accord avec les résultats théoriques issus des calculs DWBA, les meilleurs résultats ayant été obtenus pour la raie $M\alpha$. La mesure de ces cinq différentes raies M a permis de déterminer, grâce aux paramètres de relaxation atomique issus de la littérature, les sections efficaces d'ionisation des sous-couches M de l'uranium. Les résultats expérimentaux sont en très bon accord avec les calculs DWBA aussi bien au niveau de la forme des courbes obtenues que de leur magnitude. Seule la section efficace d'ionisation de la couche $M4$ présente un écart important entre mesure et théorie concernant la magnitude, mais les valeurs obtenues sont toujours cohérentes entre elles aux incertitudes près.

Dans un dernier temps, les sections efficaces de production des raies $L\alpha$, $M\alpha$, $M\beta$, $M\gamma$, $M2N4$ et $M1N3$ du thorium ont été mesurées. Pour cet élément aucune donnée expérimentale n'a été trouvée dans la littérature. Les mesures ont aussi été comparées aux valeurs de sections efficaces d'ionisation DWBA converties grâce aux paramètres de relaxation atomique issus de la bibliothèque EADL. Les résultats expérimentaux et théoriques sont encore une fois en très bon accord entre eux et tout particulièrement pour la raie $M\alpha$. Grâce à la mesure de ces cinq raies M , il a aussi été possible de déterminer les sections efficaces d'ionisation des cinq sous-couches M du thorium. Les résultats obtenus sont en accord avec les sections efficaces DWBA aussi bien au niveau de la forme des courbes que de leur magnitude.

Ces différentes mesures ont permis de valider les prédictions des sections efficaces d'ionisation DWBA issues des calculs de Bote et al. ainsi que les valeurs des paramètres de relaxation atomique extraits de la bibliothèque EADL, notamment ceux concernant la raie $M\alpha$. Ces données ont alors pu être utilisées, lors de la seconde partie de ce travail, afin de calculer numériquement les intensités de rayons X émises, aussi bien pour les éléments sur lesquels les mesures ont été effectuées que, par extrapolation, sur les autres actinides. Ces intensités ont été calculées par simulations Monte-Carlo grâce au code PENELOPE et pour des énergies de faisceau incident variant du seuil d'ionisation jusque 40 kV par pas de 0,5 kV. Ces données, calculées pour le thorium, l'uranium, le neptunium, le plutonium, l'américium et le curium, ont été tabulées dans une base de données. Afin de relier ces intensités à une valeur d'étalon virtuel utilisable en pratique, il est nécessaire de déterminer les caractéristiques des spectromètres utilisés. Pour cela, une procédure a été mise en place. Celle-ci comprend deux principales étapes. Premièrement, l'élargissement spectral dû au spectromètre est déterminé en effectuant une régression non linéaire du spectre de la raie mesurée par un ensemble de fonctions adéquates. Deuxièmement, l'efficacité de détection du spectromètre utilisé, aux énergies de photons correspondant à la raie étudiée, est déterminée en mesurant l'intensité du fond continu généré par un échantillon pur de carbone ou de nickel et en comparant cette valeur avec les prédictions d'un calcul Monte-Carlo. Afin de faciliter la mise en

œuvre de cette méthode, un logiciel avec interface graphique a été développé. Celui-ci permet de gérer la base de données des intensités calculées, d'aider à la détermination des caractéristiques des spectromètres et ainsi de calculer aisément une valeur d'étalon virtuel pour l'élément étudié. Les prédictions de ces étalons ont été testées sur différents échantillons de composition connue (U, UO₂, ThO₂, ThF₄, PuO₂ et (U, Pu)O₂). Les résultats des quantifications obtenues grâce à ces étalons se sont montrés en concordance avec les valeurs attendues. Les écarts constatés sont généralement compris entre 1% et 10% et toujours inférieurs à 15%.

Chapitre 2

Analyse quantitative par microsonde électronique

L'analyse par microsonde électronique est une technique très employée dans de nombreux domaines tels que la géologie, la microélectronique, ou encore dans le domaine du nucléaire. Elle permet de déterminer avec une grande précision (pouvant atteindre quelques centaines de parties par million) la concentration massique des éléments présents au sein d'un échantillon. Nous distinguerons deux grandes familles de microanalyse électronique en fonction des détecteurs utilisés : la spectrométrie à sélection d'énergie (dite EDS pour "energy-dispersive spectroscopy") et la spectrométrie à dispersion en longueur d'onde (dite WDS pour "wavelength-dispersive spectroscopy"). Dans ce qui suit nous nous intéresserons principalement à la spectrométrie à dispersion en longueur d'onde.

2.1 Analyses

L'une des premières phases dans la caractérisation d'un échantillon en microanalyse consiste à effectuer une série d'analyses qualitatives sur les différentes zones d'intérêt. L'analyse qualitative permet de déterminer les éléments en présence dans la zone de mesure. Pour cela, un faisceau d'électrons est envoyé sur l'échantillon à étudier et le spectre de rayons X émis, lors de l'interaction des électrons avec les atomes cibles, est mesuré par les spectromètres. L'analyse de ce spectre de rayons X, constitué comme nous le verrons par la suite de raies dont l'énergie est caractéristique à chaque élément, va alors permettre d'identifier les éléments en présence dans l'échantillon. Une fois les différents éléments identifiés, il devient possible de procéder à une analyse quantitative.

L'analyse quantitative par microsonde électronique permet de déterminer la concentration massique des éléments présents dans le volume de matière interrogé par les électrons. Pour cela, il est tout d'abord nécessaire de choisir judicieusement les conditions expérimentales.

2.1.1 Conditions expérimentales

2.1.1.1 Choix des raies analysées

En s'aidant de l'analyse qualitative effectuée auparavant, pour chaque élément que l'on souhaite analyser, une raie caractéristique est choisie. Afin d'obtenir les meilleurs résultats possibles, il est nécessaire de choisir les raies les plus intenses. Généralement, pour chaque groupe de raies (K , L , M), celles-ci sont notées, dans la désignation de Siegbahn, $K\alpha$, $L\alpha$, $M\alpha$. Il est néanmoins possible de choisir des raies moins intenses en cas d'interférences.

2.1.1.2 Choix de la tension d'accélération et du courant de faisceau

Lorsque les raies à analyser ont été choisies, la tension d'accélération du faisceau d'électrons doit être déterminée. Celle-ci est en général égale à 2 ou 3 fois l'énergie des photons de la raie que l'on souhaite étudier. A ces énergies, l'émission de photons présente un maximum. Généralement, les microsondes sont équipées de plusieurs spectromètres à dispersion de longueur d'onde, ce qui permet d'analyser plusieurs éléments en même temps. Lors d'une même mesure, il faudra donc de préférence choisir des raies présentant des énergies voisines. La tension d'accélération devra ainsi être choisie de telle façon qu'elle soit au moins 2 à 3 fois supérieure à l'énergie de la raie la plus énergétique.

Le courant du faisceau d'électrons doit ensuite être choisi de façon à ce que, pour chaque raie analysée, le nombre de photons détectés ne soit ni trop faible ni trop élevé. Dans le premier cas, un nombre trop faible de photons induit une faible statistique de comptage, ce qui se traduit par une forte incertitude sur le résultat final. Dans le second cas, lorsque le nombre de photons détectés est trop élevé, les corrections de temps mort deviennent trop importantes et le détecteur risque d'être saturé faussant alors le résultat de la mesure. Pour les échantillons massifs, et pour la spectrométrie à dispersion en longueur d'onde, un courant de faisceau d'une dizaine de nano-ampères est suffisant pour mesurer les éléments présents en concentration importante. Dans le cas d'éléments présents en trace ou dans le cas d'échantillons de type couches minces, il peut être nécessaire d'augmenter le courant de faisceau jusqu'à plusieurs dizaines de nano-ampères voir même quelques centaines de nano-ampères. Lorsque le courant de faisceau devient

trop important, il faut prendre garde à ce que l'échantillon ne soit pas détérioré par les électrons. Lorsque certains éléments sont faiblement liés dans la matrice de l'échantillon, ils peuvent migrer sous l'action du faisceau, qui localement va créer un fort champ électrique, faussant alors la mesure. L'échantillon peut aussi subir une dégradation mécanique lorsque sa fragilité est trop importante. A faible tension d'accélération, et à trop fort courant, le faisceau d'électrons peut provoquer une destruction de la zone analysée. Un trop fort courant de sonde peut aussi provoquer une accumulation de charges dans la zone d'analyse, notamment lorsque l'échantillon n'est pas parfaitement conducteur, provoquant alors une modification de l'énergie des électrons incidents au voisinage de cette zone chargée. Le résultat de la mesure en sera donc faussé. Et enfin, il est à noter que l'échantillon peut être endommagé par un courant de faisceau trop élevé lorsqu'il possède un point de fusion (ou d'évaporation) relativement bas.

2.1.2 Choix des étalons

L'analyse quantitative par microsonde électronique est une méthode basée sur des mesures relatives d'intensités. En effet, l'intensité de rayons X détectée dépend de l'efficacité de détection des spectromètres utilisés. La détermination de cette efficacité n'est pas toujours aisée et, afin de s'en affranchir, les mesures sont effectuées sur l'échantillon à quantifier et sur un étalon (aussi appelé témoin ou standard) dont la composition est connue avec précision. Ainsi en comparant ces deux intensités, et néanmoins quelques corrections dues aux effets de matrice, il devient possible d'en déduire la concentration massique de l'élément étudié. En première approximation, la concentration apparente d'un élément A est directement déduite du rapport :

$$k = \frac{I^A}{I_{std}^A} \quad (2.1)$$

où I^A est l'intensité d'une des raies caractéristiques de l'élément A mesurée sur l'échantillon de composition inconnue, et I_{std}^A est l'intensité de cette même raie caractéristique de l'élément A mais mesurée sur l'étalon dont la composition est supposée parfaitement connue. La quantité k est appelée le "k-ratio". La concentration apparente n'est qu'une approximation de la concentration vraie, qui peut parfois être très éloignée de la réalité. Il est nécessaire de prendre en compte les effets de matrice afin d'obtenir une valeur exacte de la concentration des éléments.

L'étalon idéal est composé des mêmes éléments que l'échantillon à quantifier et dans des proportions quasi identiques. Ainsi les effets de matrice seront les mêmes et n'influenceront que peu le résultat de la quantification. Cette méthode n'est utilisée que lorsqu'il

est possible de connaître à l'avance la composition de l'échantillon et lorsque des étalons de composition proche sont réalisables (ou disponibles). Les grandes difficultés liées à ce type d'étalon sont que la concentration massique de chaque élément doit être parfaitement connue et la répartition des éléments doit être la plus homogène possible. Ce type d'étalon, dit complexe, est par exemple employé en géologie où l'on utilisera comme étalon des roches dont la concentration est connue avec précision.

L'étalon le plus simple, et le plus utilisé, est constitué d'un élément pur, dont la concentration massique est proche de 100%. Ce type d'étalon a pour avantage, par rapport aux étalons complexes, de supprimer les incertitudes liées à la connaissance précises des concentrations massiques des différents éléments. Les problèmes d'homogénéité sont par la même occasion supprimés. Ces étalons ont aussi l'avantage d'être facilement utilisables quel que soit l'échantillon à analyser, de ne pas présenter d'interférences entre les raies des différents constituants (puisque'il n'y en a qu'un) et de ne pas non plus présenter de décalage spectral, dû aux liaisons chimiques entre les différents éléments, que l'on peut rencontrer dans les étalons complexes. Cependant les effets de matrice joueront un rôle important et il sera nécessaire de les corriger le plus justement possible lors de la mesure quantitative.

2.1.3 Disponibilité des étalons

Il n'est pas possible d'obtenir des étalons pour tous les éléments. Ceci est notamment le cas pour la majorité des actinides, principalement à cause de leur trop forte radiotoxicité, d'une durée de vie parfois trop courte et d'un coût de fabrication et d'utilisation trop élevé.

Les actinides les moins radiotoxiques, l'uranium et le thorium, peuvent néanmoins être utilisés en tant qu'étalons sans avoir recours à des contraintes trop importantes, notamment concernant le blindage de l'appareil. Afin de pouvoir quantifier les autres actinides, il est possible d'utiliser des extrapolations faites à partir de mesures effectuées sur un étalon d'uranium [3]. Cette méthode permet d'obtenir un ordre de grandeur de la concentration recherchée mais elle manque parfois de précision.

Outre ces extrapolations, lorsque les étalons ne sont pas disponibles, il est possible d'effectuer une quantification dite "sans standard". C'est cette méthode que nous nous proposons d'étudier ici. Cette méthode de quantification repose sur l'utilisation d'étalons virtuels, c'est-à-dire d'étalons dont l'intensité est calculée numériquement en fonction de différents paramètres tels que la tension d'accélération du faisceau d'électrons et la géométrie de l'échantillon. Une telle intensité est calculée grâce à des simulations Monte-Carlo ou grâce à l'équation de la microanalyse, comme nous le verrons par la suite.

Cependant certains paramètres physiques fondamentaux nécessaires à ces calculs ne sont pas correctement connus. Ceci est notamment le cas des éléments lourds où les sections efficaces d'ionisation des différentes couches électroniques par impact d'électrons, et ainsi les sections efficaces de production des raies caractéristiques, sont mal connues.

Afin de pallier ce manque, il est possible de prédire les valeurs de ces sections efficaces grâce à des modèles basés sur des théories physiques ou des modèles semi-empiriques. Cependant, pour les éléments lourds, la fiabilité de ces prédictions aux énergies proches des seuils d'ionisation n'est pas parfaitement établie et reste à démontrer. Pour cela, il est nécessaire de comparer les différentes prédictions à des mesures expérimentales.

C'est ce que nous ferons dans un premier temps avec le plomb. Ceci permettra de mettre au point et de vérifier la faisabilité de la méthode utilisée pour mesurer les sections efficaces. Dans un second temps nous mesurerons ces paramètres sur les actinides les moins radiotoxiques, à savoir l'uranium et le thorium. Grâce à ces mesures, nous pourrions valider ou infirmer les prédictions de différents modèles théoriques et semi-empiriques. Dans un troisième temps, le modèle fournissant les meilleures prédictions sera utilisé afin de générer une bibliothèque d'intensités virtuelles pour l'ensemble des actinides. Ces intensités calculées pourront alors être utilisées pour créer des étalons virtuels, notamment grâce à la détermination des caractéristiques des spectromètres utilisés. Les prédictions de ces étalons seront alors comparées, lorsque cela sera possible, à des mesures réelles afin d'être validées. Afin de gérer au mieux ces étalons, un logiciel d'aide à l'utilisation sera développé. Les étalons virtuels pourront alors être utilisés afin d'effectuer des analyses quantitatives sans étalon de matériaux d'actinides.

Afin de bien appréhender la mesure des différents paramètres physiques que nous cherchons à déterminer, nous étudierons dans un premier temps le fonctionnement des microsondes utilisées pour effectuer les mesures, puis nous détaillerons les différentes interactions élémentaires conduisant aux grandeurs mesurées en microanalyse. Il nous sera alors possible de relier ces grandeurs mesurées aux paramètres fondamentaux que nous souhaitons évaluer.

2.2 Instrumentation

La microsonde électronique, aussi appelée microsonde de Castaing (ou encore electron probe microanalyser ou EPMA en anglais) est un instrument de mesure permettant l'analyse élémentaire de matériaux. Elle permet de déterminer qualitativement et quantitativement, et de manière non destructive, la composition chimique de petits volumes de matière d'environ quelques μm^3 . Son principe de fonctionnement est le suivant : un

faisceau d'électrons est envoyé sur un échantillon de matière à analyser. Les électrons interagissent avec les différents constituants présents, conduisant à l'ionisation des atomes. Ces derniers, se trouvant alors dans un état d'énergie excité, vont retourner à leur état fondamental en se désexcitant au travers d'une cascade de transitions au cours de laquelle sont émis des électrons Auger et des photons appartenant à la gamme des rayons X et dont l'énergie est caractéristique de l'élément ionisé. Une analyse fine du spectre de rayons X ainsi émis va permettre de mettre en évidence les différents matériaux constituant l'échantillon analysé.

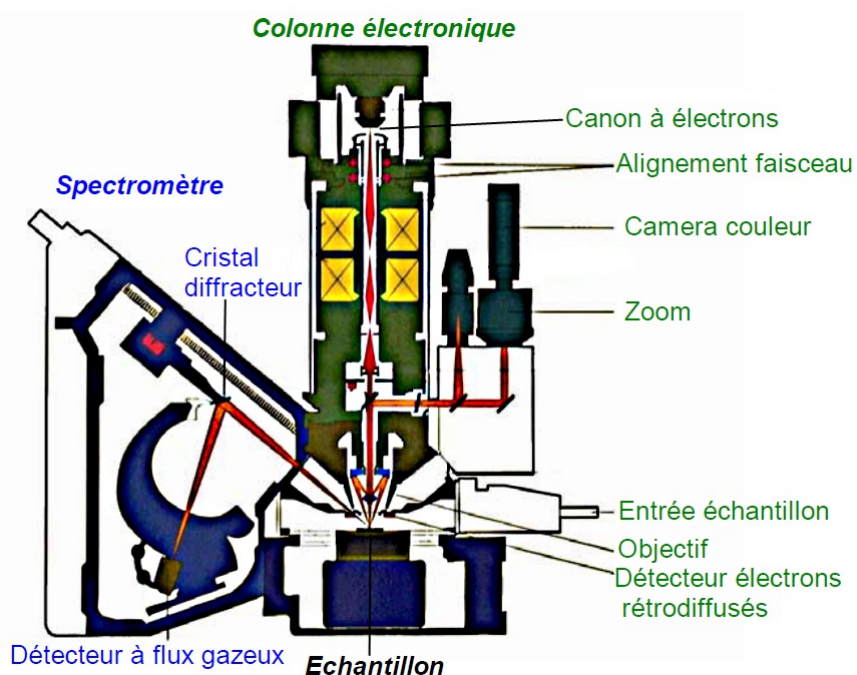


FIGURE 2.1 : Schéma de principe d'une microsonde WDS [4].

La microsonde peut être décomposée en trois parties instrumentales distinctes (Figure 2.1) :

- la colonne électronique
- les spectromètres
- la chaîne d'acquisition

Chacune de ces parties sera analysée en détail dans la suite de ce chapitre.

La microsonde est aussi composée d'un appareillage de visualisation permettant de placer correctement l'échantillon sous le faisceau d'électrons et permettant ainsi de sélectionner les zones d'intérêt pour l'analyse. Pour cela, elle dispose d'un microscope optique, d'un détecteur d'électrons rétrodiffusés et d'un détecteur d'électrons secondaires.

2.2.1 Colonne électronique

La colonne électronique permet, grâce à un canon à électrons et à un ensemble de lentilles électromagnétiques, de créer un faisceau monoénergétique d'électrons focalisés sur la cible à analyser.

2.2.1.1 Le canon à électrons

Le canon à électrons, comme son nom l'indique, est un dispositif permettant de générer un faisceau d'électrons. Le canon à électrons le plus couramment utilisé est appelé canon conventionnel et est de type triode. Son principe de fonctionnement est basé sur l'émission d'électrons par effet thermoélectrique, puis sur l'application d'un champ électrique afin de les guider et de les accélérer. Le dispositif est constitué d'une cathode, d'une électrode de commande et d'une anode. La cathode est composée d'un filament de tungstène d'un diamètre de 120 μm , chauffé à 2700 K, et plié en forme de V afin d'optimiser l'émission d'électrons à son extrémité. L'électrode de commande est constituée d'un wehnelt polarisé négativement par rapport à la cathode et placé autour de celle-ci. L'anode, quant à elle, est polarisée positivement par rapport au wehnelt grâce à un générateur de hautes tensions. En faisant varier la tension de polarisation du wehnelt par rapport à l'anode, il est alors possible de modifier l'intensité des lignes de champ électrique et donc de contrôler l'accélération des électrons. A la sortie du wehnelt, la taille du faisceau à son endroit le plus fin, appelé "cross-over", est de l'ordre de 50 μm . La pression de la chambre du canon à électrons est abaissée à une valeur inférieure à 10^{-5} Pa. Ceci permet d'améliorer la qualité du faisceau d'électrons car ces derniers vont avoir une probabilité plus faible d'interagir avec les atomes de gaz présents. De plus, cela va permettre d'augmenter la durée de vie du filament en diminuant son érosion due au bombardement par les atomes de gaz résiduels.

2.2.1.2 Les condenseurs

Le faisceau d'électrons ainsi créé est divergent. Il est nécessaire de le refocaliser pour que son diamètre, au niveau de l'échantillon, satisfasse aux exigences de l'utilisateur. Pour cela, un ensemble de trois lentilles magnétiques, appelées condenseurs, est utilisé. Le rôle des deux premiers condenseurs est d'ajuster le diamètre de la sonde électronique par l'intermédiaire de l'intensité du faisceau. La troisième lentille, appelée objectif, permet de faire converger le faisceau sur la surface à étudier. Les trois lentilles permettent donc à la fois de focaliser le faisceau et d'augmenter son intensité. Afin de ne pas détériorer la qualité du faisceau électronique, l'intérieur de la colonne est placé sous vide secondaire

à une pression de 10^{-4} Pa. Le diamètre du faisceau ainsi obtenu est compris entre 0,2 et 1 μm et son intensité peut varier de 0,5 à 8000 nA.

2.2.2 Spectromètres

Afin de recueillir et d'analyser le spectre de rayons X émis par l'échantillon, différents types de spectromètres peuvent être mis en œuvre : les spectromètres à sélection d'énergie (energy dispersive spectrometers ou EDS en anglais) et les spectromètres à dispersion de longueur d'onde (wavelength-dispersive spectrometers ou WDS en anglais).

2.2.2.1 Spectromètres à sélection d'énergie (EDS)

Un spectromètre à dispersion d'énergie permet d'analyser un spectre de rayons X en fonction de l'énergie des photons. Il est généralement constitué d'un détecteur formé par un semi-conducteur au silicium et dopé au lithium. Les rayons X vont interagir avec le semi-conducteur et vont provoquer des ionisations créant des paires électrons-trous. Sous l'effet d'un champ électrique de polarisation, les électrons et les trous vont migrer vers les extrémités du semi-conducteur (Figure 2.2) provoquant des impulsions de courant dont l'intensité sera proportionnelle à l'énergie du photon incident.

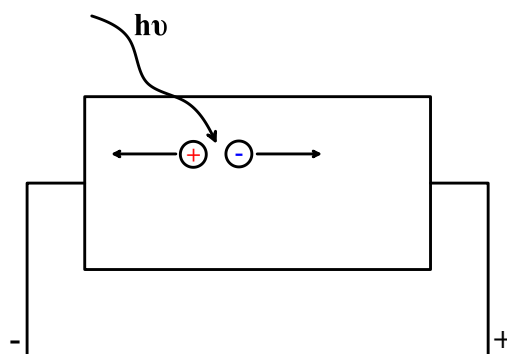


FIGURE 2.2 : Détecteur à semi-conducteur

L'avantage de ce type de spectromètre est de pouvoir analyser toutes les énergies en même temps, ce qui lui confère une analyse de spectre très rapide. En revanche, une des principales limitations de ce détecteur provient de la largeur des raies du spectre de rayons X obtenu. En effet la résolution de ce détecteur est faible vis-à-vis de la résolution des spectromètres à dispersion de longueur d'onde. Cela est dû principalement aux impuretés présentes dans le semi-conducteur et au phénomène d'agitation thermique. Pour réduire ce dernier facteur, les spectromètres à dispersion d'énergie sont refroidis à une température avoisinant les 77 K.

2.2.2.2 Spectromètres à dispersion de longueur d'onde (WDS)

Les spectromètres à dispersion de longueur d'onde permettent d'analyser un spectre en fonction de la longueur d'onde des photons émis. Ce type de spectromètre est composé d'un cristal, qui va permettre de sélectionner une unique longueur d'onde parmi le spectre émis, et d'un compteur gazeux dont le rôle est de "compter" le nombre de photons émis par l'échantillon et dont la longueur d'onde aura été sélectionnée par le cristal.

La sélection d'une longueur d'onde par un cristal repose sur un processus appelé diffraction de Bragg. Il se base sur le principe suivant :

Un cristal est constitué d'une superposition de plans atomiques caractérisés par leur éloignement, la distance inter-réticulaire, notée d . Lorsque le cristal est éclairé par une onde plane monochromatique, de longueur d'onde λ , il y a diffraction de cette onde sur les différents plans atomiques. Quand la différence de marche entre les rayons incidents et les rayons diffractés est égale à un nombre entier de fois la longueur d'onde, il y a interférence constructive. En notant θ l'angle formé par le rayon incident et par le plan atomique (Figure 2.3), dénommé angle de Bragg, la loi de Bragg s'écrit :

$$2d\sin(\theta) = n\lambda, \quad n \in \mathbb{N}. \quad (2.2)$$

En choisissant correctement l'angle d'attaque, il sera alors possible de sélectionner une longueur d'onde λ ainsi que tous ses multiples ($2\lambda, 3\lambda, \dots$). Afin d'obtenir les meilleures

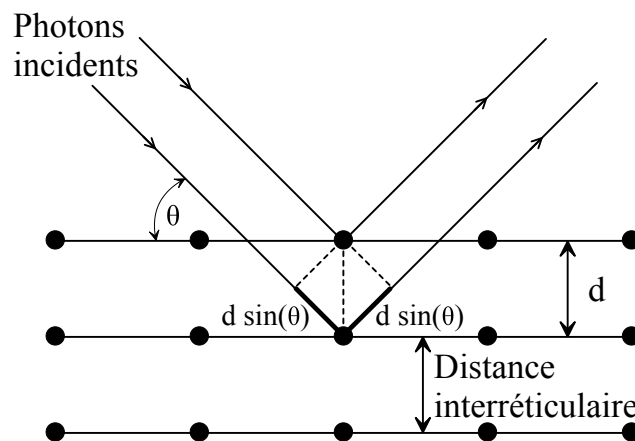


FIGURE 2.3 : Schéma de principe de la diffraction de Bragg.

conditions de focalisation, la source de rayons X, le cristal, ainsi que le détecteur, doivent se situer sur un même cercle. Ainsi l'angle formé par l'échantillon, le cristal et le détecteur restera constant quelque soit la position du cristal sur le cercle. Ce cercle est appelé cercle de Rowland ou cercle de focalisation (Figure 2.4). Ce type de spectromètre suppose donc un système de réglage mécanique complexe pour que l'angle d'attaque θ puisse varier tout en conservant la focalisation des rayons X sur le détecteur.

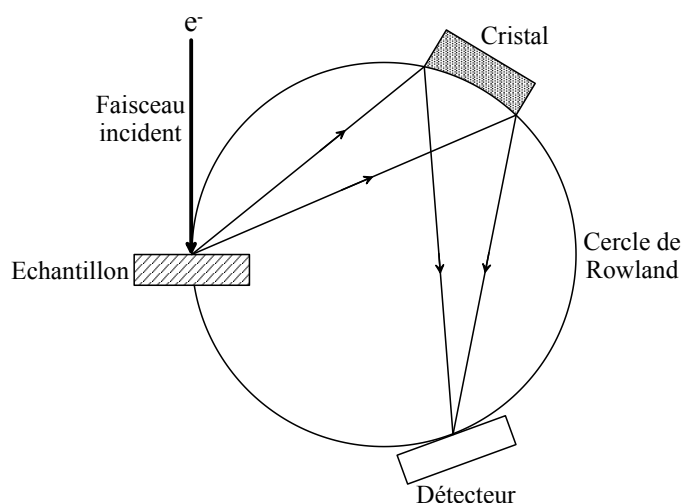


FIGURE 2.4 : Cercle de focalisation aussi appelé cercle de Rowland.

- Les cristaux monochromateurs

Les cristaux utilisés en microanalyse doivent posséder une géométrie particulière. En effet, le faisceau de rayons X incident est issu d'une source quasi ponctuelle et est donc divergent. Afin que l'angle d'attaque du rayonnement X sur le cristal soit constant, ce dernier doit présenter une structure particulière. Le cristal est tout d'abord courbé selon un rayon de courbure égal au diamètre du cercle de Rowland. Ceci impose que l'angle d'attaque θ formé entre les rayons X incidents et les plans inter-réticulaires, en tout point du cercle de Rowland, reste constant.

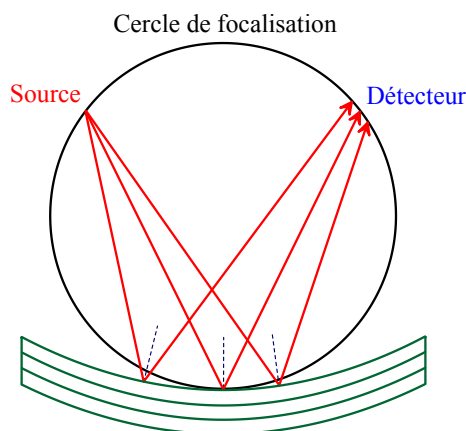


FIGURE 2.5 : Montage Johann [5].

Un montage avec un tel cristal est appelé montage "Johann" (Figure 2.5). Il présente une relativement faible résolution spectrale ainsi qu'un faible rendement de détection dus au fait que les rayons X ne sont pas exactement diffractés sur le cercle de Rowland, excepté dans la partie centrale du cristal. L'angle de Bragg n'est donc pas constant et l'erreur commise sur la sélection de la longueur d'onde est d'autant plus grande que

l'on s'éloigne de la partie centrale du cristal. Ceci conduit à un étalement des longueurs d'onde sélectionnées.

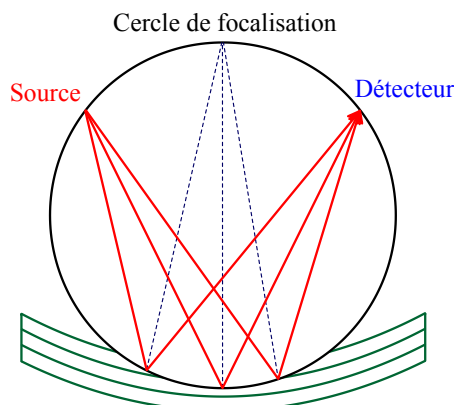


FIGURE 2.6 : Montage Johansson [5].

Afin de pallier ce problème, le cristal est taillé pour épouser la forme du cercle de focalisation. Ainsi les rayons X seront réfléchis sur le cercle de Rowland et l'angle de Bragg demeurera constant quel que soit la position du rayon incident. Ce type de montage est appelé montage de "Johansson" (Figure 2.6). Néanmoins, il n'est pas toujours possible d'obtenir ce montage compte tenu de la fragilité des cristaux qui peuvent ne pas supporter l'opération de taille.

Dû à leurs géométries et à leurs caractéristiques, les cristaux monochromateurs ne peuvent pas analyser l'intégralité de la gamme des rayons X. Chaque type de cristal est restreint à un domaine d'analyse. Il est alors nécessaire de recourir à plusieurs cristaux de natures différentes et possédant des distances inter-réticulaires différentes afin de pouvoir analyser un spectre complet. Dans les spectromètres, les cristaux sont alors montés sur des tourelles rotatives par groupe de deux ou de quatre. De plus, compte tenu de la géométrie des spectromètres classiquement utilisés en microanalyse électronique, les cristaux naturels ne possèdent pas une distance inter-réticulaire suffisamment grande pour diffracter des longueurs d'onde supérieures à celles émises par le fluor c'est-à-dire qu'il n'est en général pas possible d'analyser le rayonnement des éléments plus légers que le fluor avec des cristaux et des spectromètres traditionnels. Pour pouvoir analyser les éléments compris entre le bore et l'oxygène, des pseudo-cristaux et des analyseurs multicouches ont été développés. Ces dispositifs sont constitués d'une alternance de couches contenant un métal lourd et de couches contenant un élément léger. La distance inter-réticulaire entre deux couches de métal lourd est alors suffisamment grande pour pouvoir analyser les éléments légers comme le bore.

Les spectromètres sont en général isolés de la chambre d'analyse du microscope par une fenêtre de séparation. Cette fenêtre est constituée soit d'une feuille de mylar lorsque le spectromètre est destiné à mesurer un rayonnement de forte énergie, soit d'une couche

de polypropylène lorsqu'il sert à mesurer des rayons X de faible énergie. Les avantages de cette isolation sont de pouvoir n'utiliser qu'un vide primaire dans le spectromètre et non un vide secondaire comme c'est le cas dans la colonne électronique. De plus, les cristaux sont ainsi protégés de la pollution engendrée par le craquage d'huile de pompe sous le faisceau d'électrons. Bien que complexe à mettre en œuvre, l'avantage principal d'un spectromètre à dispersion de longueur d'onde, par rapport à un spectromètre à sélection d'énergie, réside dans sa meilleure résolution spectrale.

- Le compteur proportionnel

Le système utilisé pour détecter les photons X est un compteur à flux gazeux fonctionnant en régime proportionnel. Un tel détecteur est constitué d'une enceinte fermée dans laquelle circule un flux gazeux et dans laquelle se situe également un filament en son centre. Celui-ci est porté, grâce à une tension de polarisation générée par une haute tension, à un potentiel positif compris entre 1500 et 2500 V par rapport à la partie interne de l'enceinte. Le compteur dispose aussi d'une fenêtre d'entrée et d'une fenêtre de sortie transparentes aux rayons X (Figure 2.7).

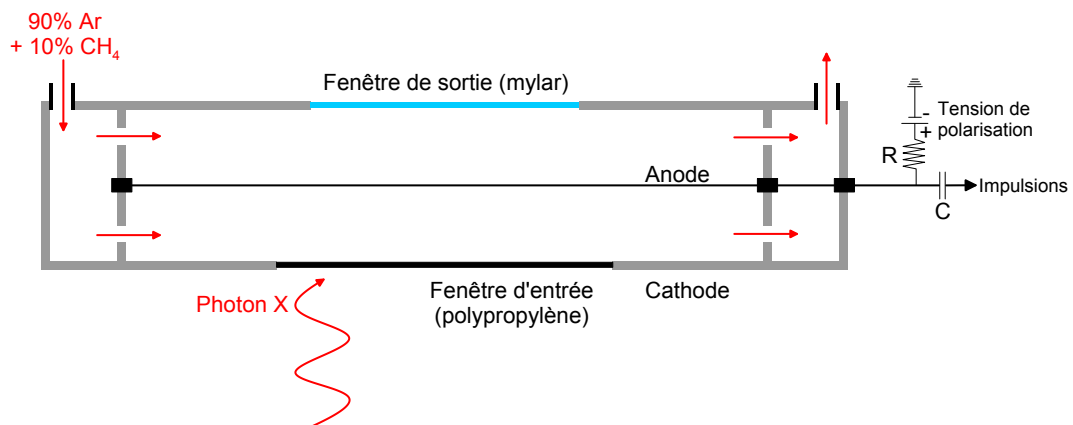


FIGURE 2.7 : Schéma de fonctionnement du compteur proportionnel à flux gazeux [5].

Le principe de fonctionnement du compteur est le suivant : lorsqu'un photon pénètre dans la chambre du compteur, il va pouvoir être absorbé par un atome du gaz et va ainsi pouvoir l'ioniser si son énergie est suffisamment élevée. Un électron secondaire (ou photoélectron) peut alors être éjecté de l'atome. Grâce au champ électrique régnant dans le compteur, l'atome ionisé va migrer vers la cathode et le photoélectron va migrer vers l'anode en subissant une accélération. Ce photoélectron va alors pouvoir, si son énergie est suffisante, ioniser d'autres atomes de gaz sur son chemin, créant ainsi d'autres électrons secondaires qui vont à leur tour ioniser d'autres atomes, provoquant ce que l'on appelle une avalanche électronique. L'importance de cette avalanche dépend de la tension de polarisation appliquée au détecteur. Chaque avalanche d'électrons atteignant le filament va générer une impulsion en courant qui va pouvoir être analysée par la

chaîne de comptage. Nous pouvons distinguer cinq régimes de fonctionnement différents en fonction de la tension de polarisation :

- 1 - Lorsque la tension de polarisation est trop faible, les ionisations primaires se recombinaient avant d'atteindre l'anode.
- 2 - A partir d'un certain seuil en tension, le champ électrique est assez intense pour empêcher les recombinaisons mais pas suffisamment pour créer des ionisations secondaires. Toutes les ionisations primaires sont détectées, c'est le mode de fonctionnement "chambre d'ionisation".
- 3 - Lorsque la tension de polarisation augmente encore, l'ionisation secondaire devient possible et des avalanches électroniques se créent. Le nombre d'ionisations secondaires, et donc le signal en sortie du détecteur, est alors proportionnel à l'énergie du photon incident. C'est le régime proportionnel.
- 4 - A partir d'une certaine tension, le régime cesse d'être proportionnel et le nombre d'ionisations secondaires ne dépend plus de l'énergie du photon X. Ce mode de fonctionnement se nomme régime de Geiger-Müller.
- 5 - Et enfin, lorsque la tension de polarisation devient trop importante, des ionisations se créent même en l'absence de photon et des arcs électriques peuvent apparaître. C'est le régime dit de destruction.

Dans les spectromètres à dispersion de longueur d'onde, le compteur fonctionne en régime proportionnel. Ainsi chaque ionisation secondaire sera amplifiée d'un facteur A variant de 10^3 à 10^4 . En notant ε l'énergie moyenne d'ionisation dans le gaz et E l'énergie du photon incident, la charge totale recueillie Q sera de [5] :

$$Q = A \frac{E}{\varepsilon}. \quad (2.3)$$

Cette charge sera ensuite traitée par la chaîne d'acquisition. Le gaz utilisé dans le détecteur doit respecter certaines conditions afin que la détection soit la plus efficace possible. Tout d'abord, il doit avoir une section efficace d'absorption des photons (*i.e.* une probabilité d'absorption des photons), dans le domaine des rayons X, la plus élevée possible. Il doit aussi être inerte chimiquement afin de limiter les recombinaisons entre ions et électrons. C'est pour cette raison que l'on utilise un gaz rare. De plus, lors de la neutralisation des ions positifs sur la paroi du compteur, ces derniers engendrent une émission radiative ou électrique qui entretient la charge et augmente la durée des impulsions, ce qui détériore les capacités du compteur. Pour limiter ce phénomène, un gaz polyatomique est utilisé. L'ionisation des atomes monoatomiques est ainsi transférée aux atomes polyatomiques, qui vont alors effectuer une photodissociation lors de leur neutralisation

sur la cathode, limitant ainsi l'entretien de la charge. En microanalyse, le gaz le plus fréquemment utilisé et respectant au mieux les conditions décrites ci-dessus, est composé de 90% d'argon et de 10% de méthane. Le mélange gazeux peut soit se trouver à pression atmosphérique, soit être comprimé à une pression de 2 ou 3 atmosphères permettant d'améliorer le rendement du détecteur.

2.2.3 Chaîne d'acquisition

Nous nous limiterons dans ce chapitre à la description de la chaîne d'acquisition utilisée pour traiter le signal fournis par les compteurs proportionnels. Nous ne décrirons donc que la chaîne d'acquisition des spectromètres à dispersion de longueur d'onde. L'électronique associée au compteur proportionnel a pour rôle d'amplifier le signal et de le mettre en forme pour qu'il puisse être traité numériquement par la suite. La chaîne est composée des quatre éléments suivants : un préamplificateur, un amplificateur de mise en forme, un analyseur monocanal et un générateur de temps mort.

2.2.3.1 Le préamplificateur

Le préamplificateur a pour rôle d'adapter l'impédance entre le compteur proportionnel et l'amplificateur de mise en forme. L'entrée du préamplificateur doit donc être de forte impédance et sa sortie doit être de faible impédance. Le signal fourni par le compteur est alors transmis à l'amplificateur sans être atténué.

2.2.3.2 L'amplificateur de mise en forme

Le signal fourni par le préamplificateur ne peut pas être directement traité par l'analyseur monocanal car il est trop faible. Il est donc nécessaire de l'amplifier, grâce à l'amplificateur, pour que celui-ci passe d'une tension de quelques millivolts à une tension de quelques volts. De plus, pour faciliter le traitement du signal par l'analyseur, une fonction de mise en forme gaussienne est réalisée. Le signal ainsi amplifié et mis en forme est envoyé à l'analyseur monocanal.

2.2.3.3 L'analyseur monocanal

Comme nous l'avons vu précédemment, le cristal monochromateur utilisé dans le spectromètre à dispersion de longueur d'onde, diffracte aussi bien les rayonnements de longueur d'onde λ que ses multiples entiers. Ces derniers proviennent généralement du fond

continu ou parfois d'autres éléments et génèrent des pics parasites dans le spectre énergétique. L'analyseur monocanal, ou PHA pour "Pulse Height Analyser", permet de filtrer ces pics parasites grâce à un circuit logique de type "anti-coïncidence". Son principe de fonctionnement est le suivant (Figure 2.8) :

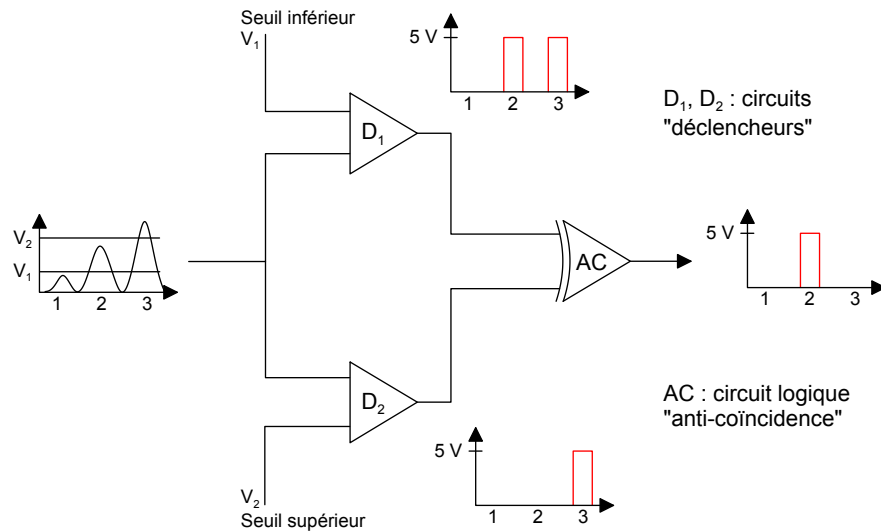


FIGURE 2.8 : Circuit anti-coïncidence [5].

Les impulsions provenant de l'amplificateur de mise en forme sont transmises simultanément à deux circuits "déclencheurs" ou encore nommés circuits "comparateurs". Un tel circuit délivre en sortie un signal calibré en amplitude et en temps lorsque sa tension d'entrée est supérieure à une tension de référence ajustable. Les signaux émis par les deux comparateurs sont ensuite envoyés, toujours simultanément, sur un circuit logique "anti-coïncidence" composé principalement d'une porte logique de type "OU-exclusif". La tension de sortie de ce circuit est non nulle lorsqu'une seule de ses entrées est elle aussi non nulle. Il est ainsi possible de ne transmettre que les signaux qui ont une amplitude comprise dans une bande de tension dont les bornes sont définies par les seuils de référence des comparateurs. Ce mode de fonctionnement est appelé mode "différentiel".

2.2.3.4 Le générateur de temps mort

La chaîne décrite précédemment, allant du compteur proportionnel jusqu'à l'analyseur monocanal, ne peut traiter qu'un seul signal à la fois. Si un rayonnement X est détecté dans le compteur alors que le précédent n'a pas fini d'être traité, il ne sera pas comptabilisé. Le temps pendant lequel la chaîne ne peut détecter un nouveau signal est appelé "temps mort". Il est possible de relier le taux de comptage réel au taux de comptage apparent lorsque le temps mort est constant. Ainsi nous avons la relation suivante [6] :

$$I_0 = \frac{I_m}{1 - I_m \tau}. \quad (2.4)$$

avec :

- I_0 le taux de comptage réel,
- I_m le taux de comptage apparent,
- τ le temps mort.

La chaîne électronique induit un temps mort constant mais ce n'est pas le cas du compteur proportionnel. Pour remédier à ce problème, nous imposons un temps mort fixe supérieur à la somme du temps mort de l'électronique et du temps mort maximal du compteur.

2.3 Conclusion

La connaissance précise des différentes parties instrumentales va nous permettre d'effectuer et d'interpréter au mieux les différentes mesures qui suivront. Mais pour cela, il est aussi nécessaire de connaître les différents processus physiques mis en jeu lors des mesures, comme nous allons le détailler dans la suite.

Chapitre 3

Interactions électrons-matière, photons-matière

Introduction

Le principe fondamental de l'étude par microanalyse électronique repose sur les interactions entre électrons et matière. Ces interactions peuvent être de différentes natures et il est nécessaire de les connaître le plus précisément possible et de les décrire le plus rigoureusement possible afin d'exploiter au mieux les résultats obtenus par microanalyse.

Nous nous attacherons à lister les différents processus d'interactions mis en jeu aux énergies utilisées en microanalyse électronique, c'est-à-dire pour des énergies d'électrons comprises entre 50 eV et 50 keV, et nous détaillerons les processus jouant un rôle majeur dans l'obtention de résultats.

Lorsque cela est possible, nous privilégierons une approche quantique des phénomènes, plutôt qu'une approche « classique ». En effet, les interactions fondamentales ne sont rigoureusement décrites que dans le cadre de la mécanique quantique relativiste. Néanmoins, dans la gamme d'énergie de fonctionnement de la microanalyse, les effets relativistes sont négligeables et nous nous limiterons dans la plus part des cas à une approche non-relativiste de la mécanique quantique dans l'étude des différents phénomènes.

3.1 Structure électronique de l'atome

Les interactions que nous allons décrire mettent en jeu une particule incidente, un électron ou un photon, et les atomes de matière constituant la cible. Nous nous intéresserons

principalement aux interactions avec le cortège électronique des atomes car ce sont ces interactions qui jouent un rôle fondamental en microanalyse électronique. Au sein de l'atome, l'énergie des électrons est quantifiée et la position des électrons peut être représentée par une succession de couches correspondant à un niveau énergétique bien défini. On distingue tout d'abord les couches principales, notée K , L , M , etc, et correspondant au nombre quantique principal n ($n \in \mathbb{N}^*$). La couche la plus liée au noyau (et donc la plus interne) est la couche K , correspondant à $n = 1$. Au sein de chaque couche, il apparait un certain nombre de sous-couches. Ces dernières sont caractérisées par le nombre quantique secondaire l , qui d'après les principes de mécanique quantique ne peut prendre que des valeurs entières comprises entre 0 et $n - 1$: $0 \leq l \leq n - 1$ avec $n \in \mathbb{N}^*$. Aux valeurs de l sont associées des lettres selon la convention suivante : $l = 0$ correspond à la lettre s , $l = 1$ à p , $l = 2$ à d , $l = 3$ à f , $l = 4$ à g , etc. Ainsi à la couche électronique principale M sont associées les orbitales $3s$, $3p$ et $3d$. On distingue par la suite de nouvelles dégénérescences au sein de ces orbitales et elles sont caractérisées par le nombre quantique magnétique m_l , qui lui varie entre $-l$ et l : $-l \leq m_l \leq l$ avec $m_l \in \mathbb{Z}$. Et enfin, les électrons étant des fermions (car possédant un spin demi-entier en unité de \hbar), ils ne peuvent occuper un même état quantique au sein de l'atome. Ainsi, une sous-couche ne pourra contenir que deux électrons : l'un de spin « haut » et l'autre de spin « bas ». L'état du spin est caractérisé par le nombre quantique de spin s .

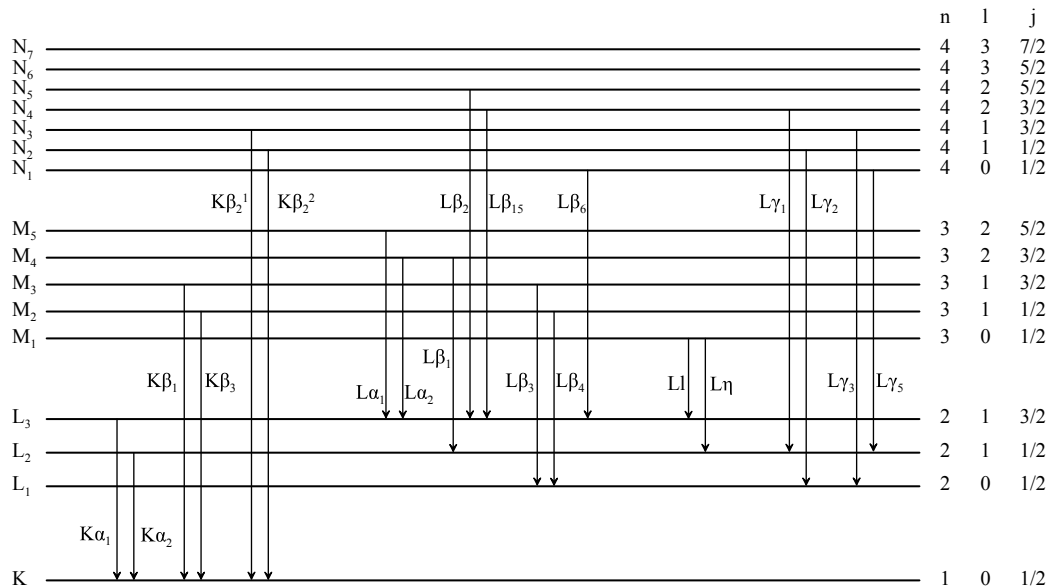


FIGURE 3.1 : Désignation des couches électroniques et des transitions électroniques.

D'un point de vue énergétique, les niveaux sur lesquels se répartissent les électrons sont caractérisés uniquement par les nombres quantiques n et l . Ainsi pour des nombres quantiques n et l donnés, la dégénérescence associée au nombre quantique m_l ne modifie pas l'énergie de l'orbitale. Cependant au sein d'une même couche électronique, un couplage entre le moment angulaire et le spin des électrons se forme et modifie l'énergie

des niveaux, ils se subdivisent alors, créant des sous-niveaux dont les énergies sont très voisines et donnant lieu à ce que l'on appelle la structure fine de l'atome. Ce phénomène est nommé couplage « spin-orbite ». Il est caractérisé par le nombre entier ou demi-entier j tel que $l - s \leq j \leq l + s$. Dans le cas des électrons, $s = \frac{1}{2}$ et donc $j = l - \frac{1}{2}$ ou $j = l + \frac{1}{2}$.

Ainsi, nous constatons que la couche K ne possède qu'un seul niveau d'énergie, que la couche L en possède trois, que la couche M en a cinq, etc. Historiquement, chacun de ces niveaux est indicé en chiffres romains mais il est maintenant d'usage d'utiliser les chiffres modernes pour cette notation (Figure 3.1).

3.2 Notion de section efficace de diffusion

Lors d'une expérience de diffusion, le nombre de particules incidentes diffusées pendant une durée dt et dans un angle solide $d^2\Omega = \sin(\theta) d\theta d\varphi$, défini par les angles polaires (θ, φ) par rapport à la vitesse initiale \vec{v}_i (Figure 3.2), s'exprime par :

$$dn = j \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right) d^2\Omega dt \quad (3.1)$$

où j est le courant de particules incidentes et peut s'exprimer comme le produit de la densité de particules ρ et de la vitesse \vec{v}_i . $\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)$ est appelé section efficace différentielle de diffusion et représente la probabilité pour une particule incidente d'être diffusée par un atome cible dans l'angle solide $d\Omega$. Une analyse dimensionnelle montre que la section efficace est homogène à une surface et ses ordres de grandeurs étant généralement très faibles devant le m^2 , on introduit une nouvelle unité : le barn (b) où $1 \text{ b} = 10^{-24} \text{ cm}^2$.

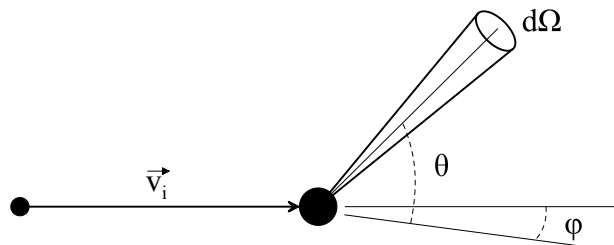


FIGURE 3.2 : Schéma de principe de diffusion d'une particule.

3.3 Interactions électrons-matière

Les interactions entre particules peuvent être classées en deux catégories : les interactions élastiques et les interactions inélastiques. Ces dernières regroupent un grand nombre de

processus, tels que l'ionisation des atomes cibles et la perte d'énergie par rayonnement due au ralentissement, que nous détaillerons par la suite.

3.3.1 Interactions élastiques

Lors d'une interaction élastique, ou encore appelée diffusion élastique, il y a conservation, dans le repère du centre de masse, de l'énergie et de l'impulsion totale du système. Compte tenu de la faible masse de l'électron par rapport à celle des atomes cibles, le référentiel du centre de masse peut être assimilé au référentiel du laboratoire dans lequel les atomes cibles sont supposés immobiles. En mécanique classique, les collisions élastiques sont assimilées à des collisions de sphères dures. Cette représentation est rapidement mise en défaut par les expériences de diffusion aux faibles angles et n'est pas satisfaisante dans le cadre de notre étude. Nous utiliserons donc les principes de la mécanique quantique pour étudier cette interaction. La particule incidente, qui dans notre cas s'avère être un électron, est représentée par la fonction d'onde $\Psi(\vec{r}, t)$ qui lui est associée. Cette fonction d'onde $\Psi(\vec{r}, t)$ va être modifiée par la présence du potentiel $V(\vec{r})$ associé à un des atomes cibles. Ce potentiel est considéré comme invariant au cours du temps. En effet, les atomes diffuseurs ont été supposés immobiles et les interactions entre les électrons et les atomes n'entraînent pas de modifications significatives du potentiel $V(\vec{r})$. Ce dernier point, comme nous le verrons par la suite, n'est plus valable pour des interactions inélastiques. L'évolution de l'équation d'onde est régie par l'équation de Schrödinger qui, dans le cas de notre électron soumis au potentiel $V(\vec{r})$, peut se mettre sous la forme :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi(\vec{r}, t) + V(\vec{r}) \Psi(\vec{r}, t) \quad (3.2)$$

où m correspond à la masse réduite du système, ici approximée par la masse de l'électron seul, Δ représente le Laplacien scalaire et \hbar est la constante de Planck réduite : $\hbar = \frac{h}{2\pi}$.

La théorie formelle de la diffusion, en mécanique quantique, permet d'établir l'expression exacte de la section efficace différentielle de diffusion [7] :

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right) = \left| \frac{m}{2\pi\hbar^2} \int_{\vec{r}} d^3\vec{r} \exp(-\frac{i}{\hbar} \vec{p}_f \cdot \vec{r}) V(\vec{r}) \sqrt{L^3} \Psi_{\vec{p}_i}^+(\vec{r}) \right|^2 \quad (3.3)$$

où \vec{p}_f définit l'impulsion finale de l'électron, après la diffusion élastique, L correspond à la longueur de la cavité cubique dans laquelle l'électron est supposé présent. Cette longueur L est utilisée pour imposer des conditions limites afin de résoudre l'équation permettant d'obtenir la section efficace différentielle de diffusion. Cette grandeur ne se retrouve plus dans l'expression finale obtenue. La fonction d'onde de l'électron s'annule

donc à l'extérieur de cette « boîte ». $\Psi_{\vec{p}_i}^+(\vec{r})$ représente la fonction d'onde de l'état stationnaire de diffusion entrant, correspondant à un état libre initial d'impulsion \vec{p}_i . Cette fonction est solution de l'équation intégrale de la diffusion (qui n'est autre qu'une représentation, dans la base position, de l'équation de Lippmann-Schwinger) :

$$\Psi_{\vec{p}}^+(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{L^3}} e^{i\vec{p}\cdot\vec{r}} - \frac{m}{2\pi\hbar^2} \int_{\vec{r}'} d^3r' \frac{e^{i\vec{p}\|\vec{r}-\vec{r}'\|/\hbar}}{\|\vec{r}-\vec{r}'\|} V(\vec{r}') \Psi_{\vec{p}}^+(\vec{r}') \quad (3.4)$$

Cette section efficace de diffusion n'est pas calculable analytiquement sauf dans de rares cas simples. Nous aurons alors recours à des approximations.

3.3.1.1 Approximation de Born

Cette approximation, très utile en pratique, permet d'obtenir une valeur approchée de la section efficace élastique de diffusion. Son domaine de validité est restreint au cas où l'effet du potentiel $V(\vec{r})$ peut être décrit comme une petite perturbation du mouvement libre de la particule incidente. Cette hypothèse permet d'appliquer, au premier ordre, la théorie des perturbations et nous obtenons le résultat suivant :

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{Born}} = \left| \frac{m}{2\pi\hbar^2} \int_{\vec{r}} d^3r' V(\vec{r}') e^{-i\frac{(\vec{p}_f - \vec{p}_i)\cdot\vec{r}'}{\hbar}} \right|^2 \quad (3.5)$$

où \vec{p}_f correspond à l'impulsion finale.

Il est intéressant de remarquer que cette approximation consiste à ne prendre en compte qu'une seule diffusion de l'onde plane incidente par le potentiel diffusant $V(\vec{r})$, c'est-à-dire à ne considérer que le premier terme du membre de droite de l'équation intégrale de la diffusion.

Si l'on pose $\frac{\vec{p}_f - \vec{p}_i}{\hbar} = \vec{K}$, représentant la quantité de mouvement transférée, alors la section efficace s'exprime simplement par :

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{Born}} = \frac{m}{4\pi^2\hbar^4} \left| V(\vec{K}) \right|^2 \quad (3.6)$$

où $V(\vec{K})$ représente la transformée de Fourier du potentiel $V(\vec{r})$.

Le potentiel $V(\vec{r})$ peut être décrit, en première approche, par l'expression proposée par Wentzel [6] :

$$V(r) = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \exp\left(-\frac{r}{a}\right) \quad (3.7)$$

où ε_0 représente la permittivité du vide, Z le numéro atomique de l'atome diffusant et e la charge élémentaire. Le terme exponentiel caractérise l'écrantage du noyau par les électrons. Le paramètre a représente alors le rayon atomique et il peut être relié au rayon de l'atome d'hydrogène a_H , décrit dans le modèle planétaire de Bohr, par l'équation :

$$a = a_H Z^{-1/3} \quad (3.8)$$

L'expression de ce potentiel présente une symétrie sphérique et la direction de diffusion ne dépendra plus de l'angle longitudinal φ mais seulement de la latitude θ . Cette expression du potentiel, bien que très simplificatrice, permet d'obtenir une expression simple de la section efficace différentielle de diffusion :

$$\frac{d\sigma(\theta)}{d\theta} = \frac{Z^2 e^4}{(16\pi\varepsilon_0 E)^2} \frac{1}{\left(\sin\left(\frac{\theta}{2}\right)^2 + \frac{\theta_0^2}{4}\right)^2} \quad (3.9)$$

avec $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ représentant l'énergie du système et avec $\theta_0 = \frac{1}{ka}$.

Cette expression conduit à de bons résultats pour des valeurs d'énergie E supérieures au keV et inférieures au MeV. Pour des énergies inférieures, les contributions du noyau et des électrons au potentiel devront être distinguées.

À ce titre, il peut être intéressant d'introduire une distribution de charge pour le noyau et pour les électrons. En notant $\rho(r)$ la densité de charge de l'atome, nous avons :

$$\rho(r) = Ze\delta(r) - en(r) \quad (3.10)$$

où $\delta(r)$ est la distribution de Dirac et $n(r)$ représente la densité de probabilité de présence électronique. Ainsi en utilisant la formule de Poisson $\Delta\left(-\frac{V(r)}{e}\right) = -4\pi\rho(r)$, il vient :

$$\sigma(\theta) = \left(\frac{Ze^2}{16\pi\varepsilon_0 E}\right)^2 \left(1 - \frac{F(K)}{Z}\right)^2 \frac{1}{\sin^4\left(\frac{\theta}{2}\right)} \quad (3.11)$$

avec $F(K) = \int_{\vec{r}} n(r) e^{-i\vec{K}\cdot\vec{r}} d^3r$ la transformée de Fourier de la densité de probabilité de présence des électrons. $F(K)$ est appelé facteur de forme atomique.

3.3.1.2 Approximation en « champ lointain »

Une approximation un peu plus précise de la section efficace différentielle de diffusion consiste à s'intéresser aux états de diffusions asymptotiques. En considérant un point

situé loin de l'origine et dont la position est définie par le vecteur \vec{r} , il est alors possible d'effectuer, dans l'équation intégrale de la diffusion, l'approximation suivante :

$$\|\vec{r} - \vec{r}'\| \approx r \left(-\frac{\vec{r} \cdot \vec{r}'}{r^2} \right) \quad (3.12)$$

Cette approximation se justifie par le fait que le potentiel diffusant puisse être considéré comme une petite perturbation de l'hamiltonien libre et donc que seul les points dont la position \vec{r}' est proche de l'origine contribuent à la diffusion. En introduisant un vecteur \vec{u} tel que $\vec{u} = \frac{\vec{r}}{r}$ et une direction $\Omega = (\theta, \varphi)$ que définit \vec{r} par rapport à \vec{p} , l'équation intégrale de la diffusion s'écrit sous la forme suivante :

$$\Psi_{\vec{p}}^+(\vec{r}) \approx \frac{1}{\sqrt{L^3}} e^{i\vec{p} \cdot \vec{r}} + \frac{1}{\sqrt{L^3}} \frac{e^{i\vec{p} \cdot \vec{r}}}{r} f(p, \Omega) \quad (3.13)$$

avec

$$f(p, \Omega) = -\frac{m\sqrt{L^3}}{2\pi\hbar^2} \int_{\vec{r}'} d^3\vec{r}' e^{i\frac{\vec{p}}{\hbar} \cdot \vec{r}'} V(\vec{r}') \Psi_{\vec{p}}^+(\vec{r}') \quad (3.14)$$

L'état stationnaire de diffusion entrant se comporte alors comme la superposition de l'onde plane incidente et d'une onde sphérique. $f(p, \Omega)$ caractérise l'amplitude de cette onde sphérique et est appelé amplitude de diffusion.

Si l'on choisit \vec{p}_f dans la même direction que $\vec{r} = r\vec{u}$ alors $\vec{p}_f = p_f\vec{u} = p_i\vec{u}$ et donc

$$f(p_i, \Omega) = -\frac{m\sqrt{L^3}}{2\pi\hbar^2} \int_{\vec{r}'} d^3\vec{r}' e^{i\frac{p_f}{\hbar} \cdot \vec{r}'} V(\vec{r}') \Psi_{\vec{p}_i}^+(\vec{r}') \quad (3.15)$$

D'où

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right) = \left| f(p_i, \Omega) \right|^2 \quad (3.16)$$

La section efficace différentielle de diffusion n'est autre que le module au carré de l'amplitude de diffusion.

3.3.1.3 Méthode des déphasages

Une troisième méthode de calcul, plus précise, est basée sur la résolution de l'équation de Dirac (qui n'est autre que l'équation de Schrödinger relativiste) par la méthode des déphasages. Le principe est le suivant : la fonction d'onde est tout d'abord décomposée en harmoniques sphériques et il est alors possible de séparer la fonction d'onde solution de l'équation de Dirac en deux fonctions radiales et en deux fonctions angulaires de spin. Les parties radiales de la fonction d'onde $\frac{f_l(\vec{r})}{r}$ et $\frac{g_l(\vec{r})}{r}$ sont solution du système

d'équations différentielles suivant :

$$\begin{cases} \frac{df_l}{dr} = -\left(l + \frac{1}{r}\right) f_l + (E - V(r) - 1) g_l \\ \frac{dg_l}{dr} = -(E - V(r) + 1) f_l + \left(l + \frac{1}{r}\right) g_l \end{cases} \quad (3.17)$$

l est le nombre quantique secondaire et il quantifie le moment angulaire des électrons incidents.

Lorsque le potentiel $V(r)$ tend vers zéro plus vite que la fonction $h : r \xrightarrow{h} \frac{1}{r}$ lorsque $r \rightarrow \infty$, alors f_l et g_l ont les formes asymptotiques suivantes :

$$\begin{aligned} f_l &\rightarrow \sqrt{E-1} \sin\left(kr - \frac{(l+1)\pi}{2} + \delta_l\right) \\ g_l &\rightarrow \sqrt{E+1} \cos\left(kr - \frac{(l+1)\pi}{2} + \delta_l\right) \end{aligned} \quad (3.18)$$

où k est le nombre d'onde et δ_l représente le déphasage que subit la fonction d'onde lors du processus de diffusion. Il est alors possible d'obtenir une expression de la section efficace différentielle de diffusion élastique en fonction de ce déphasage :

$$\frac{d\sigma(\theta)}{d\Omega} = |f(\theta)|^2 + |g(\theta)|^2 \quad (3.19)$$

avec

$$\begin{cases} f(\theta) = \frac{1}{k} \sum_{l=1}^{\infty} \left((l+1) \left(\frac{e^{2i\delta_l} - 1}{2i} \right) + l \left(\frac{e^{2i\delta_{-l-1}} - 1}{2i} \right) \right) P_l(\cos(\theta)) \\ g(\theta) = \frac{1}{k} \sum_{l=0}^{\infty} \left(\frac{e^{2i\delta_{-l-1}} - e^{2i\delta_l}}{2i} \right) P_l^1(\cos(\theta)) \end{cases} \quad (3.20)$$

où P_l désigne les polynômes de Legendre, $P_l^1(\cos(\theta)) = \sin(\theta) \frac{dP_l(\cos(\theta))}{d\cos(\theta)}$ représente les fonctions de Legendre de premier ordre et où δ_{-l-1} est obtenu en remplaçant l par $-l-1$ dans le système (3.17). Dans la limite non relativiste, $\delta_l \approx \delta_{-l-1}$ et donc

$$\begin{cases} g(\theta) = 0 \\ f(\theta) = \frac{1}{k} \sum_{l=1}^{\infty} (2l+1) \left(\frac{e^{2i\delta_l} - 1}{2i} \right) P_l(\cos(\theta)) \end{cases} \quad (3.21)$$

Cette dernière méthode, très efficace, est difficile à mettre en œuvre pour les hautes énergies car la convergence de la série est très lente lorsque les valeurs de l'énergie sont supérieures au MeV.

3.3.2 Interactions inélastiques

Contrairement au phénomène de diffusion élastique, l'énergie totale de la particule incidente n'est pas conservée au cours de la diffusion inélastique. Une partie de l'énergie cinétique de cette dernière peut être transférée à l'atome cible qui va alors se retrouver dans un état excité.

3.3.2.1 Description qualitative des interactions inélastiques

Il est possible de classer les interactions inélastiques selon plusieurs phénomènes. La description formelle de ces derniers est généralement difficile et parfois non utilisable en pratique. Nous aurons alors bien souvent recours à des approximations comme nous le verrons par la suite.

– Création de phonons

Les phonons sont les particules associées à des quanta d'énergie de vibration. Lorsqu'un mode de vibration, de fréquence ν , gagne ou perd de l'énergie, il ne peut le faire que de manière quantifiée et l'énergie échangée sera un multiple du quanta $h\nu$. Cette dernière grandeur est associée à une quasi-particule et est appelée phonon. Lors d'une expérience de collisions, une partie de l'énergie du faisceau incident va être transmise sous forme d'énergie de recul aux atomes cibles. Ce transfert a généralement lieu lors de diffusions à grand angle, qui ne peuvent plus alors être considérées comme inélastiques et ne peut se faire que de manière quantifiée par l'intermédiaire de phonons. La création de phonons aura donc lieu préférentiellement dans les cristaux, là où les modes de vibration sont les plus stables. Toutes ces vibrations vont alors provoquer une augmentation de la température de la cible. L'ordre de grandeur de l'énergie de recul transmise, par un électron incident aux atomes, lors d'une interaction est seulement d'une fraction d'électronvolt [8]. Ce type d'interaction influe peu sur l'énergie des particules incidentes.

– Création de plasmons

Les plasmons sont l'analogue des phonons pour les électrons libres d'un milieu. Il s'agit d'une quasi-particule d'échange d'énergie entre le faisceau incident et les ondes oscillantes des électrons libres de la cible. Cette interaction a une forte probabilité d'occurrence et elle correspond à une perte d'énergie pour les électrons incidents allant de quelques électronvolts à quelques dizaines d'électronvolts [8].

– Interaction directe avec le cortège électronique

Les électrons incidents vont pouvoir entrer en collision avec les électrons de l'atome cible. On distingue alors deux types de processus :

- Les interactions avec les électrons des couches externes de l'atome. Ces derniers, situés dans la bande de valence et faiblement liés, vont être éjectés par les électrons incidents. Les énergies mises en jeu lors de ces interactions sont de quelques dizaines d'électrons volts.
- Les interactions avec les électrons des couches internes de l'atome, appelées niveaux de cœur. Il s'agit du processus fondamental de l'analyse par spectrométrie à dispersion de longueur d'onde et de l'analyse par spectrométrie à dispersion d'énergie. Les projectiles incidents vont, lorsque leur énergie le permet, interagir avec les électrons internes des atomes et les éjecter du cortège électronique. L'atome ainsi ionisé va se retrouver dans un état excité et instable. Afin de retourner dans son état fondamental, l'atome va soit émettre un électron Auger, soit émettre un photon. Nous étudierons ces différents processus de désexcitation dans la section [Relaxation atomique](#).

3.3.2.2 Traitement formel

Les interactions inélastiques, conduisant à l'excitation ou à l'ionisation des électrons des atomes cibles, jouent un rôle majeur en microscopie électronique. Parmi les différentes interactions inélastiques, sont généralement distinguées celles faisant intervenir les électrons de cœur des atomes cibles et celles faisant intervenir les électrons des couches externes des atomes cibles. Nous nous intéresserons principalement aux interactions conduisant à l'ionisation des électrons de cœur des atomes car c'est ce processus qui est à la base de l'analyse par microsonde électronique. Afin de mieux appréhender ces différents processus et d'en prédire les valeurs, il est nécessaire d'en effectuer une description formelle.

- Interactions inélastiques

Les interactions inélastiques successives, des électrons incidents avec les atomes cibles, vont conduire au ralentissement de ces premiers. Il est possible de considérer, en première approximation, le ralentissement des électrons comme continu. La perte d'énergie des électrons non relativistes par unité de longueur peut s'exprimer grâce à la formule de Bethe [9] :

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{4\pi\rho N_A Z}{m_e v^2 A} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \ln\left(\frac{2m_e v^2}{I} \right) \quad (3.22)$$

où ρ est la densité de la cible, N_A est la constante d'Avogadro, v est la vitesse de l'électron, A est la masse atomique de la cible et I est le potentiel d'excitation moyen des atomes de la cible.

Le potentiel d'excitation moyen I a été mesuré expérimentalement pour une grande quantité d'éléments et ces valeurs ont été tabulées par Berger et Seltzer [10, 11] en 1964 puis en 1983 (Figure 3.3). Ces données expérimentales ont souvent été prises comme références afin d'en dériver des expressions semi-empiriques du potentiel d'ionisation moyen.

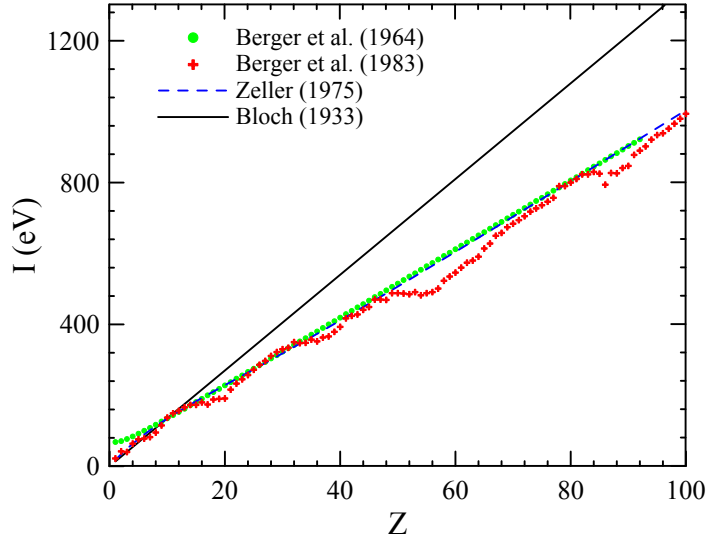


FIGURE 3.3 : Potentiel d'ionisation moyen expérimental et théorique.

Historiquement, I a été calculé pour la première fois grâce à l'approximation de Bloch [12] : $I = Z \times 13,5$ eV. Par la suite, de nombreux auteurs se sont attelés à en fournir une approximation plus juste en se basant sur les données expérimentales afin d'en déduire des expressions empiriques ou semi-empiriques [13–17]. On pourra par exemple citer l'expression de Zeller [17], où le potentiel d'ionisation s'exprime par $I = \left(10,04 + 8,25.e^{\frac{-Z}{11,22}}\right) Z$. Les résultats fournis par cette expression sont en meilleur accord avec les données expérimentales que ceux prédits par la formule due à Bloch.

Il est possible d'en obtenir une expression encore plus précise grâce à l'introduction d'une nouvelle grandeur : la force d'oscillateur généralisée, ou encore appelée GOS (pour generalized oscillator strength). Ainsi il est possible de traiter formellement et globalement le phénomène d'interaction inélastique grâce à cette grandeur. Cette fonction caractérise la probabilité qu'a le système en interaction de passer d'un état d'énergie initiale E_i à un état d'énergie finale E_n . Dans la première approximation de Born et en supposant le potentiel comme étant la somme des interactions coulombiennes entre le noyau et les électrons du cortège, le GOS peut être mis sous la forme suivante :

$$f_n(K) = \frac{E_{i-n}}{R_y (K a_0)^2} \left| \langle n | \sum_{j=1}^Z e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}_j} | 0 \rangle \right|^2 \quad (3.23)$$

où $\langle n|$ représente l'état propre final du système associé à l'énergie E_n , $|0\rangle$ correspond à l'état propre initial du système dont l'énergie associée est E_i . Cet état est noté avec l'indice 0 car il est souvent pris comme étant l'état fondamental du système. E_{i-n} représente l'énergie d'excitation et est donnée par $E_n - E_i$. \vec{K} est le vecteur de quantité de mouvement transféré et $K = \|\vec{K}\|$, a_0 est le rayon de Bohr et R_y correspond à l'énergie de Rydberg $R_y = \frac{m_e e^2}{2\hbar^2}$.

Lorsque la particule incidente est un électron non relativiste, il est commode d'introduire la grandeur Q correspondant à l'énergie de recul de l'atome cible et définie par :

$$Q = \frac{(\hbar K)^2}{2m_e} = 2E - W - 2\sqrt{E(E-W)}\cos(\theta) \quad (3.24)$$

avec E l'énergie de l'électron incident et W l'énergie perdue par cet électron. Le GOS peut alors être mis sous la forme d'une fonction dépendant des grandeurs Q et W , notée $f_n(Q, W)$, et la section efficace d'interaction inélastique s'exprime, toujours dans l'approximation de Born et pour des énergies non relativistes, par [18] :

$$\frac{d^2\sigma_n}{dQdW} = \frac{\pi e^4}{EWQ} \frac{df_n(Q, W)}{dW} \quad (3.25)$$

Nous pouvons constater que pour être calculé, le GOS requière la connaissance des états propres initiaux et finaux du système. Malheureusement, ceux-ci ne sont connus analytiquement que pour l'atome le plus simple : l'atome d'hydrogène. Le GOS correspondant aux autres atomes devra être calculé numériquement en utilisant par exemple des approximations de champ moyen de type Hartree-Fock. Néanmoins, les valeurs asymptotiques du GOS peuvent être obtenues analytiquement et permettent d'obtenir de précieuses informations telles que la formule du pouvoir de ralentissement [19] représentant la perte d'énergie moyenne par unité de longueur.

Ainsi grâce au GOS et plus particulièrement grâce aux forces d'oscillateur optique (OOS) qui correspondent à la limite du GOS lorsque l'énergie transférée tend vers 0 : $\frac{df(W)}{dW} = \lim_{Q \rightarrow 0} \frac{df(Q, W)}{dW} = f_n$, l'énergie d'excitation moyenne se définit par [18, 20] : $Z \ln(I) = \sum_n^n f_n \ln(E_n)$, où E_n est l'énergie d'excitation du niveau n . En pratique, cette formule n'est que peu employée due à la complexité et à la difficulté de calcul des forces d'oscillateurs et les formules semi-empiriques seront privilégiées.

Le ralentissement des électrons dû aux interactions inélastiques successives permet d'obtenir d'importantes informations physiques, comme par exemple la profondeur de pénétration des électrons dans la matière ou encore la taille de la poire d'interaction. Cependant, en microanalyse électronique, une interaction inélastique particulière joue un rôle prépondérant : il s'agit de l'ionisation des électrons de cœur des atomes cibles.

– Ionisation des électrons de cœur par impact d'électrons

Afin de quantifier le processus d'ionisation des électrons de cœur par l'impact d'électrons incidents, il est possible de définir la section efficace d'ionisation comme étant la probabilité par unité de flux de particules incidentes, pour des électrons d'énergie E , d'ioniser la couche j de l'atome cible. Cette grandeur sera notée $\sigma_j(E)$.

Dans le cadre de la mécanique quantique, les premiers calculs de sections efficaces d'ionisation par des particules chargées ont été réalisés par Bethe en 1930 en utilisant la théorie des ondes planes dans l'approximation de Born (dénommée PWBA pour Plane-Wave Born Approximation) pour des énergies non relativistes. Dans cette théorie, l'interaction du projectile incident avec la cible est traitée comme une petite perturbation provoquant ainsi la transition de l'atome cible, initialement au repos, vers un état excité. La section efficace ainsi obtenue est le produit d'un facteur purement cinématique et d'un facteur représentant le GOS.

Pour des électrons incidents ayant une énergie grande devant l'énergie d'ionisation mais suffisamment faible pour ne pas entrer dans le régime relativiste, Bethe a obtenu l'expression suivante [9] :

$$\sigma_j(E) = \frac{\pi e^4}{U_i} \frac{(2j+1) b_i}{E_i^2} \ln(c_i U_i) \quad (3.26)$$

où $2j+1$ caractérise le nombre effectif d'électron sur la couche électronique étudiée, E_i est l'énergie d'ionisation de la couche i et $U_i = \frac{E}{E_i}$ est le taux d'excitation. Le domaine de validité de la formule est tel que $4 < U_i < 25$. Les coefficients b_i et c_i , nommés paramètres de Bethe, sont dépendants de l'élément constituant la cible. Sous ces paramètres se cachent des intégrales faisant intervenir le GOS et rendant leur calcul exact très difficile. Ils sont généralement déterminés empiriquement ou grâce à des approximations. Le paramètre b_i est généralement évalué à des valeurs comprises entre 0,2 et 0,6 tandis que le paramètre c_i a été estimé par Bethe à environ 4. Cette formule a par la suite été étendue aux énergies relativistes grâce à Fano [21]. Le modèle PWBA donne d'excellents résultats, en accord avec les expériences, pour des énergies d'électrons incidents supérieures à 30 fois l'énergie du seuil d'ionisation. En deçà de cette énergie, les prédictions du modèle ne sont plus satisfaisantes. Cela est dû au fait que pour de telles énergies, les interactions sont trop fortes pour être décrite au premier ordre par la théorie des perturbations. Il pourrait être envisagé d'améliorer les résultats en développant le deuxième et le troisième ordre de perturbation, mais malheureusement cela conduit à des calculs trop complexes et trop lourds à mettre en œuvre dans les applications pratiques. De plus, dans ce traitement, les états initiaux et finaux du projectile sont décrits par des ondes planes, ce qui n'autorise pas la prise en compte correcte des phénomènes d'échanges dus à l'indiscernabilité des électrons.

Ce problème peut être partiellement pris en compte grâce à la correction d'Ochkur [22].

Une amélioration récente de cette théorie [23] consiste non plus à utiliser des ondes planes pour décrire les états du projectile, mais à utiliser des ondes prenant en compte la distorsion causée par le champ potentiel de l'atome. Cette méthode se nomme approximation de Born en ondes distordues (ou DWBA pour Distorted-Wave Born Approximation). Ce modèle utilise des fonctions d'ondes qui sont solutions de l'équation de Dirac pour un unique électron présent dans le champ électrostatique de l'atome. Cette équation, qui est relativiste, s'exprime par :

$$\left[c\tilde{\alpha} \cdot \mathbf{p} + (\tilde{\beta} - 1) m_e c^2 + V(\vec{r}_0) \right] \psi^{(\pm)}(\vec{r}_0) = E \psi^{(\pm)}(\vec{r}_0) \quad (3.27)$$

où $\tilde{\alpha}$ et $\tilde{\beta}$ sont les matrices de Dirac, \mathbf{p} est l'opérateur quantité de mouvement, c est la célérité de la lumière dans le vide, m_e est la masse de l'électron, E représente l'énergie associée à l'état de l'électron, V est le potentiel d'interaction et $\psi^{(\pm)}(\vec{r}_0)$ est la fonction d'onde associée à l'électron. Cette fonction d'onde est une onde distordue, composée de la superposition d'une onde plane et d'une onde sphérique. Lorsque cette dernière, représentant ainsi une distorsion sphérique, est sortante, la fonction d'onde est indiquée + et lorsqu'elle est entrante, la fonction d'onde est indiquée -. Les fonctions d'ondes des orbitales atomiques de l'atome cible sont déterminées en résolvant l'équation de Dirac pour un potentiel d'interaction commun $V_t(\vec{r})$. En pratique, on ne s'intéresse qu'à l'orbitale de l'électron actif, c'est-à-dire qu'à l'électron interagissant avec la particule incidente. La fonction d'onde associée à l'électron incident s'obtient quant à elle en résolvant l'équation de Dirac pour un potentiel d'interaction distordu $V_p(\vec{r})$. En pratique, le potentiel V_p est pris comme étant égale au potentiel V_t . Ceci suppose que l'électron incident et l'électron actif voient le même potentiel d'interaction, c'est-à-dire qu'ils interagissent avec les électrons spectateurs de la même manière.

La détermination de ces deux orbitales permet alors de calculer la section efficace d'ionisation qui leur est associée [23] :

$$\sigma(E) = \int_{|E_{ion}|}^E \frac{(2\pi)^4}{\hbar v_i} k_b k_f \frac{E_f + m_e c^2}{c^2 \hbar^2} \frac{E_b + m_e c^2}{c^2 \hbar^2} \int \int |T_{fi}|^2 d\hat{\mathbf{k}}_b d\hat{\mathbf{k}}_f dW \quad (3.28)$$

et où

$$T_{fi} = \langle \psi_f(0) \psi_b(1) | H_{int}(0, 1) | \psi_i(0) \psi_a(1) \rangle \quad (3.29)$$

représente la probabilité de transition entre l'état initial et l'état final. L'indice 0 désigne le projectile incident et l'indice 1 désigne l'électron actif de l'atome cible avec lequel il interagit. Les indices i et f désignent le projectile avant et après l'interaction. Les indices a et b désignent l'électron actif avant et après l'interaction. L'Hamiltonien

d'interaction est représenté par H_{int} . L'énergie minimale à fournir à l'électron cible afin de pouvoir effectuer une ionisation est notée E_{ion} . \mathbf{k} représente le vecteur quantité de mouvement, v_i la vitesse initiale de l'électron incident et W la quantité d'énergie transférée par ce dernier à la cible.

Les calculs de sections efficaces DWBA sont particulièrement compliqués à mettre en œuvre. Une des difficultés majeures est que les calculs convergent d'autant plus lentement que l'énergie du projectile incident est grande. Cette contrainte limite les calculs à des énergies inférieures à 16 fois l'énergie d'ionisation de la couche électronique étudiée.

Les sections efficaces d'ionisation des couches K , L et M par impact d'électrons ont été calculées pour tous les éléments du tableau périodique allant de l'hydrogène jusqu'à l'einsteinium par Bote et al. [1] en utilisant un schéma de calcul couplant la théorie DWBA pour les basses énergies et la théorie PWBA pour les plus hautes énergies. En effet, pour les grandes énergies la théorie PWBA donne d'excellents résultats et cela permet d'outrepasser les difficultés de convergence des calculs de sections efficaces DWBA. Ces données ont été tabulées en fonction de l'énergie du projectile incident dans une base de données et implémentées dans le code Monte-Carlo PENELOPE [24, 25]. Bote et al. en ont aussi donné une description sous la forme d'une formule analytique simple, obtenues en interpolant les valeurs de cette base de données [26].

Devant la difficulté de ces calculs théoriques, de nombreux auteurs ont proposés différents modèles analytiques obtenus à partir de théories classiques (au sens de la physique) ou empiriquement, et permettant de calculer facilement les sections efficaces d'ionisation des couches de cœur des atomes. Parmi les expressions les plus couramment utilisées se trouve :

- le modèle de Gryziński [27, 28]. Basé sur une approche de cinématique classique, la section efficace correspondant à l'ionisation de la couche i par un électron d'énergie E s'exprime par :

$$\sigma_i(E) = \frac{\pi e^4}{E_i} (2j + 1) g(U) R_{Gr} \quad (3.30)$$

où E_i est l'énergie de liaison de la couche i , $U = \frac{E}{E_i}$ est le taux d'excitation. La fonction $g(U)$ est définie par :

$$g(U) = \frac{1}{U} \left(\frac{U-1}{U+1} \right)^{3/2} \left[1 + \frac{2}{3} \left(1 - \frac{1}{2U} \right) \ln \left(2, 7 + \sqrt{U-1} \right) \right] \quad (3.31)$$

et le facteur relativiste de Gryzinski R_{Gr} par :

$$R_{Gr} = \frac{2+I}{2+T} \left(\frac{1+T}{1+I} \right)^2 \left[\frac{(I+T)(2+T)(1+I)^2}{T(2+T)(1+I)^2 + I(2+I)} \right]^{3/2} \quad (3.32)$$

avec $I = \frac{E_i}{m_e c^2}$ et $T = \frac{E}{m_e c^2}$.

- le modèle de Casnati [29, 30]. Il s'agit d'un modèle empirique déduit à partir de l'interpolation de données expérimentales de sections efficaces d'ionisation de la couche K . Bien que le modèle ait été initialement développé pour cette unique couche, les résultats de ses prédictions se trouvent aussi être applicables aux couches L et M . L'expression de ce modèle est :

$$\sigma_i(E) = n_i a_0^2 R_{Gr} \left(\frac{R_y}{E_i} \right)^2 \left(\frac{E_i}{R_y} \right)^{\left(-0,0318 + \frac{0,316}{U} + \frac{-0,1135}{U^2}\right)} 10,57 e^{\left(\frac{-1,736}{U} + \frac{0,317}{U^2}\right)} \frac{\ln(U)}{U} \quad (3.33)$$

où n_i est le nombre d'électron de la couche i , a_0 est le rayon de Bohr et vaut $a_0 = 5,292 \cdot 10^{-11}$ m et R_y correspond à l'énergie de Rydberg et vaut $R_y = 13,606$ eV.

- le modèle empirique de Hombourger [31]. Initialement développé pour prédire les valeurs d'ionisation des couches K , il a par la suite été étendue aux couches L puis M et s'exprime par :

$$\sigma_i(E) = n_i \pi a_0^2 R_{Gr} \left(\frac{R_y}{E_i} \right)^{\left(2,0305 - \frac{0,3160}{U} + \frac{0,1545}{U^2}\right)} \left(3,125 - \frac{4,172}{U} + \frac{1,877}{U^2} \right) \frac{\ln(U)}{U} \quad (3.34)$$

Ces modèles fournissent de bonnes prédictions théoriques, cohérentes entre elles, excepté lorsque l'énergie des électrons incidents devient proche du seuil d'ionisation de la couche étudiée. Pour de telles énergies, les modèles divergent parfois grandement entre eux.

Les sections efficaces d'ionisation, et plus particulièrement celles des couches L , M , N , ..., sont, comme nous venons de le voir, difficiles à déterminer, aussi bien théoriquement qu'expérimentalement. Pour les éléments lourds (de grand nombre atomique Z) ainsi que pour des énergies de projectiles incidents proches des seuils d'ionisations, nous ne savons pas dans quelle mesure les prédictions de ces différents modèles sont en accord avec la réalité car trop peu de données expérimentales sont disponibles.

3.3.3 Ralentissement des électrons

Les électrons incidents, lorsqu'ils pénètrent dans la matière, subissent une décélération due au champ électromagnétique des atomes de la cible. Ce ralentissement va donner lieu à une émission de photons. En effet, toute particule chargée accélérée dans un champ électromagnétique doit rayonner de l'énergie. Ce rayonnement appelé rayonnement de freinage ou bremsstrahlung, va donner lieu à un spectre continu dénommé fond continu.

Ce ralentissement ne s'effectue pas de façon continue mais de manière discrète par l'intermédiaire de photons : au cours de son parcours, l'électron a une certaine probabilité de rayonner un photon, appelé photon de freinage (ou bremsstrahlung), d'énergie $h\nu$ comprise entre 0 et l'énergie totale E de l'électron. Lorsqu'une telle émission a lieu, elle modifie la trajectoire de l'électron qui correspondra alors à une ligne brisée.

Empiriquement Kramers [32] a établi la relation suivante, reliant l'intensité du spectre de photons de freinage en fonction de la longueur d'onde :

$$I(\lambda) = KiZ \left(\frac{\lambda}{\lambda_{min}} - 1 \right) \left(\frac{1}{\lambda^2} \right) \quad (3.35)$$

avec λ_{min} la longueur d'onde correspondant à l'énergie des électrons incident, i l'intensité des électrons incident, Z le nombre atomique moyen de la cible et K la constante de Kramers (Figure 3.4). Il est important de remarquer que cette relation n'est valable que dans le cas d'électrons incidents non relativistes.

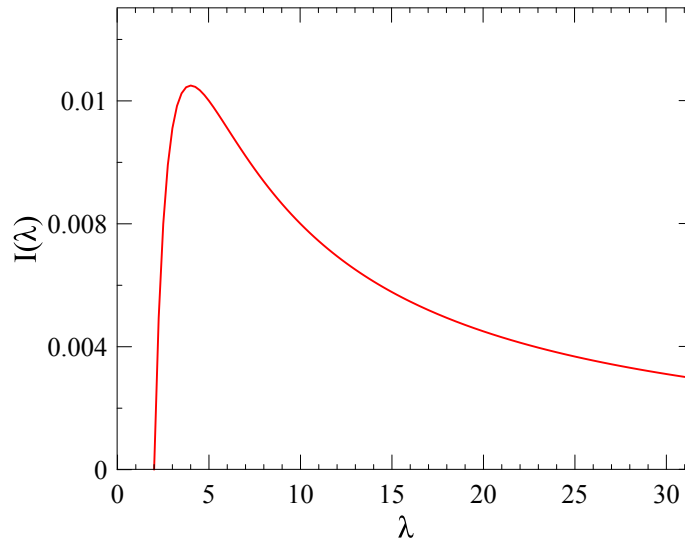


FIGURE 3.4 : Allure du spectre des photons de freinage (les unités sont arbitraires).

La distribution angulaire des photons de freinage n'est pas non plus isotrope. Les photons de faible énergie ($h\nu < 1$ keV) seront préférentiellement émis vers "l'avant", c'est-à-dire dans la même direction que l'électron, alors que les photons de plus haute énergie ($h\nu > 1$ keV) seront émis sous un certain angle, plus ou moins prononcé, par rapport à la direction incidente de l'électron [33].

3.4 Interaction photon-matière

Comme nous venons de le voir, différents processus d'interaction inélastique ont pour conséquence l'émission d'un ou plusieurs photons. Dans l'analyse par microsonde électronique, le phénomène fondamental est l'ionisation des couches internes des atomes cibles. De ces ionisations, il en résulte une émission de photons dont l'énergie se situe aux alentours du keV c'est-à-dire dans le domaine des rayons X. Dans cette gamme d'énergie, l'interaction la plus probable des photons avec la matière a lieu par effet photoélectrique et dans une moindre mesure, par diffusion cohérente et incohérente. Il est à noter que dans les gammes d'énergies usuelles utilisées en microanalyse électronique, les processus de création de paires électron-positron n'ont pas lieu.

3.4.1 Effet photoélectrique

Le mécanisme de l'effet photoélectrique est le suivant : le photon incident, d'énergie E , est totalement absorbé par l'atome et, celui-ci se retrouvant excité, va éjecter un électron de la couche j pour retourner dans un état plus stable. L'électron ainsi éjecté est appelé photoélectron et possède une énergie cinétique $T = E - E_j$ où E_j correspond à l'énergie de liaison de la couche j . La section efficace représentative de cet effet présente de fortes discontinuités en fonction de l'énergie (Figure 3.5). En effet, pour une énergie de liaison E_j donnée, l'éjection de l'électron de la couche j n'est pas possible lorsque le photon possède une énergie $E < E_j$ et elle le devient uniquement lorsque $E > E_j$. La section efficace photoélectrique est la somme des sections efficaces photoélectriques relatives à chacune des couches électroniques. Elle présente donc des discontinuités en fonction de l'énergie à chaque fois que celle-ci correspond au seuil d'ionisation d'une nouvelle couche.

3.4.2 Diffusion incohérente

La diffusion incohérente, ou encore appelée diffusion Compton, n'est pas à proprement parler un processus de diffusion. Le photon incident va être absorbé par un des électrons de l'atome cible et un nouveau photon, d'énergie moindre, va alors être émis. Une partie de l'énergie du photon incident va être transmise à l'électron participant à l'interaction sous la forme d'énergie de recul. Ce dernier pourra alors être éjecté de l'atome si cette énergie est suffisante. Une formule décrivant la section efficace différentielle de diffusion Compton a été obtenue par O. Klein et Y. Nishina [34, 35] et s'exprime sous la forme suivante :

$$\frac{d\sigma_{KN}}{d\Omega}(\alpha, \theta) = \frac{r_0^2}{2} \frac{1}{(1 + \alpha(1 - \cos(\theta)))^2} \left(1 + \cos^2(\theta) + \frac{\alpha^2(1 - \cos(\theta))^2}{1 + \alpha(1 - \cos(\theta))} \right) \quad (3.36)$$

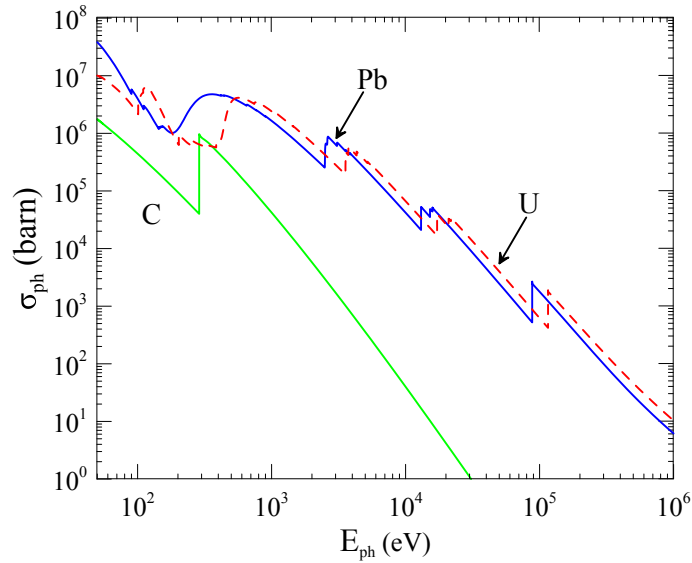


FIGURE 3.5 : Section efficace photoélectrique du carbone, du plomb et de l'uranium en fonction de l'énergie du photon incident.

avec r_0 le rayon classique de l'électron, θ l'angle vers lequel est diffusé le photon et α le rapport entre l'énergie du photon incident et l'énergie de masse de l'électron au repos :

$$\alpha = \frac{E_0}{m_e c^2} \quad (3.37)$$

Cette formule montre qu'à faible énergie, l'émission de photons est symétrique par rapport à la direction incidente du photon.

3.4.3 Diffusion cohérente

La diffusion cohérente, ou encore appelée diffusion Rayleigh, est une diffusion élastique. Il y a donc conservation de l'énergie du photon au cours du processus de diffusion par le cortège électronique. En se plaçant dans l'approximation de Born, la section efficace différentielle de diffusion Rayleigh peut se mettre sous la forme :

$$\frac{d\sigma_R}{d\Omega} = r_0^2 \frac{1 + \cos^2(\theta)}{2} F(K) \quad (3.38)$$

où $F(K)$ est le facteur de forme atomique défini au paragraphe «[Approximation de Born](#)». Ces diffusions élastiques conduisent dans les cristaux à des phénomènes de diffraction connus sous le nom de diffraction de Bragg. Les phénomènes d'interférences entre les photons, dont la longueur d'onde λ n'est pas modifiée par la diffusion, conduisent à une sélection en longueur d'onde des photons diffractés par le cristal :

$$2d \sin(\theta) = n\lambda, \quad n \in \mathbb{N} \quad (3.39)$$

avec d la distance entre deux plans réticulaires, θ l'angle d'attaque que forment les photons avec les plans réticulaires et n un nombre entier appelé ordre de diffraction. Cette relation, comme vu au chapitre [Spectromètres à dispersion de longueur d'onde \(WDS\)](#), est très utilisée notamment en analyse par spectrométrie à dispersion de longueur d'onde (WDS). Un faisceau de photon polychromatique peut alors être décomposé en un faisceau réfléchi monochromatique dont il est possible de choisir la longueur d'onde grâce à l'angle d'attaque θ et grâce à la distance interréticulaire d (Figure 2.3).

3.5 Relaxation atomique

Les processus d'interaction électron-matière ou photon-matière, conduisent parfois à l'ionisation de l'atome cible. Cet état excité, généralement instable, va conduire l'atome à se désexciter pour revenir à un état énergétiquement plus stable. Ce phénomène est nommé relaxation atomique et il s'accompagne de l'émission d'un ou plusieurs photons ou électrons. Nous nous intéresserons principalement aux cas où l'ionisation a lieu sur une couche interne de l'atome (couches K , L , M).

3.5.1 Emission de rayonnement X

Une fois l'atome ionisé, une des couches se retrouve avec une lacune électronique. Un des électrons d'une couche supérieure va alors venir combler cette lacune. Il s'en suit une émission d'énergie, sous forme d'un photon, correspondant à la différence d'énergie entre le niveau ionisé et le niveau de l'électron migrant (Figure 3.6). La couche fournissant l'électron se retrouve à son tour déficiente en électron. Le processus peut se répéter, mais avec une couche d'un niveau encore plus externe (et donc moins lié), jusqu'à ce que l'énergie de l'atome soit minimale (correspondant généralement à l'énergie due à l'agitation thermique). Les niveaux d'énergie des couches et des sous-couches étant propres

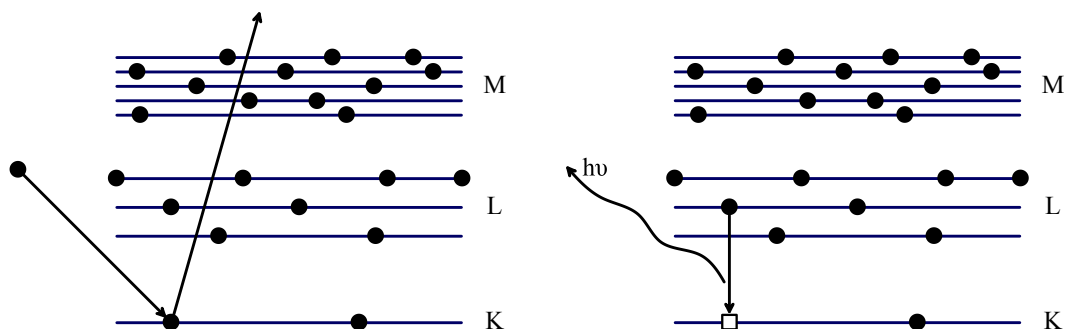


FIGURE 3.6 : Relaxation par émission de photon.

à chaque élément, l'énergie du photon émis sera elle aussi caractéristique de l'élément et

de la couche ionisée. En analysant le spectre énergétique des photons, il est alors possible d'identifier le ou les matériaux ionisés grâce aux raies X caractéristiques produites (Figure 3.7).

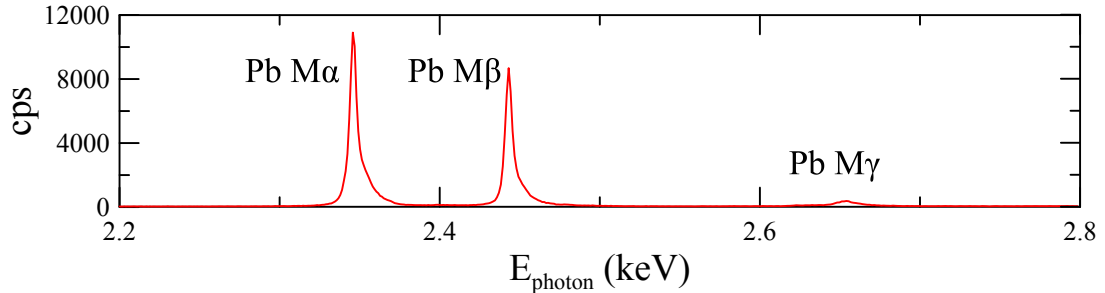


FIGURE 3.7 : Spectre d'émission des raies M du plomb pour une tension d'accélération des électrons incidents de 15 keV.

Toutes les transitions entre les différents niveaux ne sont pas permises. Elles doivent respecter les trois conditions suivantes :

$$\begin{cases} \Delta n \neq 0 \\ \Delta l = \pm 1 \\ \Delta j = +1, 0, -1 \end{cases} \quad (3.40)$$

Ainsi il n'est en général pas possible d'observer les transitions $L_1 \rightarrow K$ ou encore $M_5 \rightarrow L_2$. Néanmoins, ces transitions interdites pourront quand même avoir lieu lorsque l'atome sera soumis à un couplage particulier ou à une perturbation extérieure, telle que celle produite par un champ magnétique, mais la probabilité associée à ces transitions demeurera très faible. En effet chaque couche électronique possède une probabilité différente d'effectuer une transition donnée. Ainsi il est possible d'attribuer à chaque raie, c'est-à-dire à chaque transition, un poids défini comme étant l'intensité de photons générés par cette raie divisé par l'intensité totale de photons émis par le niveau atomique considéré. Ces poids sont directement reliés à la probabilité que l'atome passe d'un niveau d'énergie donné à un autre. En utilisant la théorie des perturbations au premier ordre, il est possible d'exprimer la probabilité de passer d'un état énergétique m à un état k par la formule suivante :

$$P_{m \rightarrow k}(t) = \frac{4 \left| \langle \psi_k | H'(t) | \psi_m \rangle \right|^2 \sin^2 \left(\frac{\omega_{km} t}{2} \right)}{\hbar^2 \omega_{km}^2} \quad (3.41)$$

où $\langle \psi_k |$ correspond à l'état initial de l'atome avant la relaxation, $|\psi_m \rangle$ correspond à l'état final de l'atome après la relaxation, $H'(t)$ correspond à la perturbation, dépendante du temps, perturbant l'hamiltonien du système et ω_{km} représente la pulsation de transition

associée à la différence énergétique entre l'état initial et l'état final : $\omega_{km} = \frac{E_k - E_m}{h}$. Les intensités des raies X dépendent de ces probabilités mais elles dépendent aussi des sections efficaces d'ionisation, de l'absorption des photons... L'émission de rayonnement X ne constitue qu'un des différents modes de relaxation atomique, comme nous le verrons par la suite. Afin de la caractériser, il est possible d'introduire une grandeur, appelée rendement de fluorescence, correspondant à la probabilité d'émettre un photon lors de la relaxation due à une ionisation primaire, c'est-à-dire due à un électron extérieur au cortège électronique de l'atome ou par un photon, par rapport à tous les modes de relaxation possibles. La méthode d'évaluation la plus simple du rendement de fluorescence consiste à effectuer une interpolation entre des valeurs expérimentales tabulées.

Historiquement, les raies caractéristiques des différents éléments étaient classées en fonction de la couche électronique comportant la lacune primaire (couches K , L , M , ...) et de l'intensité de la raie étudiée que l'on notait avec une lettre Grecque minuscule (α , β , γ , ...) (Figure 3.1). Cette notation, appelée notation de Siegbahn est cependant devenue obsolète. En effet, avec l'amélioration des techniques de mesures, il a été possible de distinguer les raies caractéristiques provenant des transitions électroniques entre sous-couches énergétiquement proches et qui auparavant étaient confondues au sein d'une unique raie. La notation précédente s'est alors vue enrichie d'un chiffre afin de distinguer ces différentes raies entre elles. Cette notation étant devenue complexe et ne permettant pas la détermination directe des couches et sous-couches mises en jeu, il a été décidé qu'elle soit modifiée. En suivant les recommandations de l'Union internationale de chimie pure et appliquée (en anglais International Union of Pure and Applied Chemistry ou IUPAC) le nouveau système de désignation des raies caractéristiques est basé sur la dénomination des couches et sous-couches mises en jeu [36]. Par exemple, la transition radiative d'un électron de la sous-couche $N7$ vers la sous-couche $M5$, historiquement appelée transition $M\alpha_1$, est dorénavant appelée transition $M5 - N7$ (ou parfois transition $M5N7$).

La majorité des applications et des ouvrages de référence ayant été produits avant cette nouvelle désignation, il est encore aujourd'hui d'usage d'utiliser la notation de Siegbahn en spectroscopie. Par la suite, nous y aurons aussi recours, mais la notation IUPAC sera précisée.

3.5.2 Emission Auger

Un second type de relaxation est l'émission Auger. Comme précédemment, l'atome ionisé par un électron ou un photon, va chercher à retourner dans un état stable en déplaçant un électron appartenant à une couche moins liée. Mais à la différence du cas précédent,

l'énergie libérée par cette désexcitation va servir à éjecter un électron appartenant à une couche encore moins liée. On parle alors de l'émission d'un électron Auger (Figure 3.8).

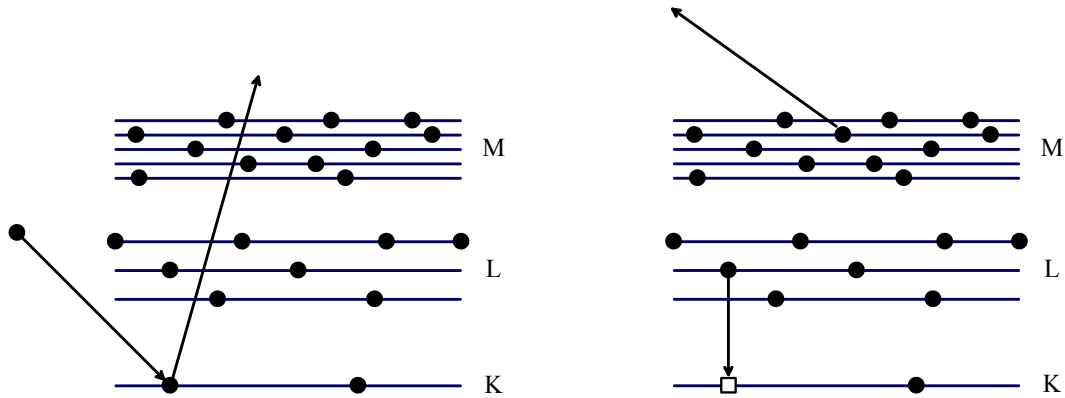


FIGURE 3.8 : Relaxation par émission Auger.

3.5.3 Emission Coster-Kronig et super-Coster-Kronig

Un autre type de phénomène intervenant dans la relaxation atomique est l'émission Coster-Kronig (CK). Il s'agit d'une transition électronique à l'intérieur d'une même couche conduisant à l'éjection d'un électron d'une couche moins liée. Par exemple, lorsque la sous-couche L_1 est ionisée, un électron de la sous-couche L_2 ou L_3 peut se déplacer pour venir combler la lacune électronique (Figure 3.9). L'énergie ainsi libérée va permettre d'éjecter un électron d'une couche supérieure. Les transitions Coster-Kronig sont presque exclusivement des transitions sans radiation, c'est-à-dire sans émission de photon. La couche K n'étant pas dégénérée, il n'existe pas d'émission Coster-Kronig qui lui soit associée.

Lorsque la transition au sein d'une même couche a lieu avec émission d'un électron appartenant lui aussi à cette couche, on parle alors de transition super-Coster-Kronig (sCK). La probabilité qu'une telle transition ait lieu est faible devant la probabilité d'avoir une transition Coster-Kronig simple mais dans certains cas elle n'est pas négligeable. Pour les éléments dont le numéro atomique est $Z \geq 65$, les transitions super-Coster-Kronig ne sont pas permises d'un point de vue énergétique [37].

Ces phénomènes apportent donc des lacunes électroniques supplémentaires sur les sous-couches en plus de celles dues à l'ionisation directe par les électrons ou les photons. Afin de déterminer l'intensité émise par une raie, il est nécessaire de prendre en compte les transitions Coster-Kronig et super-Coster-Kronig qui lui sont associées. Ceci peut être fait par l'intermédiaire d'un facteur de correction $1 + g_{CK}$ rendant compte, d'une façon globale, de l'augmentation d'intensité de rayons X par ces transitions.

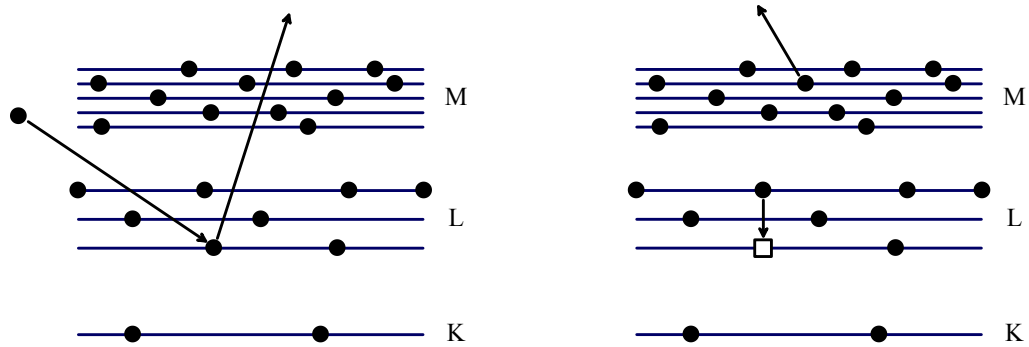


FIGURE 3.9 : Relaxation par émission Coster-Kronig.

3.5.4 Emission Auger radiative

Bien que relativement faible, la probabilité pour que l'émission d'un électron Auger soit accompagnée de l'émission d'un photon est non nulle. L'énergie cinétique de l'électron émis se retrouve alors réduite de la quantité d'énergie emportée par le photon. Pour une transition Auger mettant en jeu deux couches d'énergie E_1 et E_2 ($E_1 \leq E_2$) avec émission d'un électron d'une couche supérieure d'énergie E_3 , l'énergie cinétique E_c de l'électron éjecté est comprise entre $0 \leq E_c \leq (E_2 - E_1) - E_3$. L'énergie du photon est alors de $E_{ph} = (E_2 - E_1) - E_3 - E_c$. La probabilité pour qu'un photon accompagne l'émission d'un électron Auger ayant une énergie E_c n'est pas linéaire en fonction de cette énergie cinétique. Elle se trouve être beaucoup plus grande lorsque E_c tend vers 0 [38].

3.6 Conclusion

Grâce aux notions que nous venons de définir, il est possible de connaître l'intensité des raies caractéristiques émises par un atome ponctuel et isolé. Pour déterminer l'intensité réellement émise en dehors de l'échantillon, il sera nécessaire de tenir compte de la fluorescence, de l'absorption et du volume d'interaction, comme nous allons le voir dans le chapitre suivant.

Chapitre 4

Parcours des électrons et des photons dans la matière

Introduction

Comme nous venons de le voir dans le chapitre précédent, les électrons et les photons voyageant dans la matière voient leur parcours ponctué de diverses interactions. Ces dernières étant de nature fondamentalement probabilistes, il n'est possible d'en tirer des résultats généraux qu'aux échelles macroscopiques. On pourra ici faire l'analogie avec la mécanique des fluides ou la thermodynamique qui ne s'intéressent qu'aux grandeurs et qu'aux propriétés macroscopiques (voir mésoscopique dans certains cas) de phénomènes dont les origines sont pourtant fondamentalement microscopiques. Différentes approches permettent d'obtenir des résultats utiles à l'analyse par microsonde électronique : l'approche expérimentale, l'approche analytique ou semi-analytique et l'approche basée sur les simulations numériques. Dans tous les cas, l'approche expérimentale est indispensable, ne serait-ce que pour confirmer les résultats obtenus par les méthodes analytiques et de simulation.

4.1 Parcours des électrons - Volume d'interaction

Le phénomène majeur de l'analyse par microsonde électronique est l'émission de rayonnements X sous l'effet du faisceau d'électrons. Cette production de photons a lieu au sein de l'échantillon et, du fait des phénomènes d'interaction photons-matière, l'intensité du signal mesuré dépendra directement de l'endroit où cette émission se sera produite. Il est donc primordial de connaître la distribution spatiale de la naissance des rayons X dans

l'échantillon. Cette distribution spatiale peut être modélisée par une fonction appelée fonction de distribution en profondeur $\Phi(\rho z)$. Elle représente l'intensité du rayonnement X primaire émis par les électrons en fonction de la profondeur massique. En effet, l'intensité du rayonnement étant directement dépendante du nombre d'atomes volumique de la cible $N^0 = \frac{\rho N_a}{A}$ (où ρ est la masse volumique, N_a le nombre d'Avogadro et A le nombre de masses), il est plus judicieux de décrire la distribution en fonction de ρz qu'en fonction de z uniquement. La fonction de distribution en profondeur $\Phi(\rho z)$ est définie comme ceci :

$$dI(\rho z) = \Phi(\rho z) d\rho z \quad (4.1)$$

où dI est l'intensité de rayons X primaires émis dans la tranche $d\rho z$ située à une profondeur massique comprise entre ρz et $\rho z + d\rho z$. Le profil de cette fonction peut être obtenu par méthode expérimentale, par méthode semi-empirique ou encore par simulation informatique.

4.1.1 Méthode expérimentale : méthode du traceur

Cette méthode, décrite initialement par Castaing et Descamps [39], consiste à mesurer l'intensité de rayons X émis par un élément traceur connu B, situé à des profondeurs de plus en plus grande au sein d'un matériau A dont on souhaite connaître la fonction de distribution en profondeur. Pour réaliser de telles mesures, on dépose par évaporation une couche du traceur B sur un bloc constitué de l'élément A ainsi que sur un film de carbone ou de collodion qui servira de référence. Dans un second temps, on dépose successivement des couches de l'élément A (Figure 4.1). L'épaisseur de chacune des

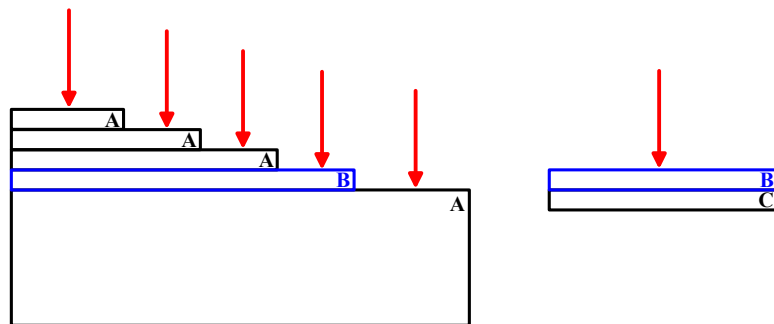


FIGURE 4.1 : Technique du traceur.

couches étant supposée connue, il devient alors possible de mesurer l'intensité d'une raie caractéristique de l'élément B à différentes profondeurs. En appliquant à ces résultats des facteurs de correction pour tenir compte des effets d'absorption et de fluorescence et en les comparant aux mesures effectuées sur la couche de référence, on obtient le profil de la fonction $\Phi(\rho z)$ en fonction de la profondeur massique ρz . L'allure de la courbe obtenue est représentée en figure 4.2. Les électrons étant des particules chargées,

leur parcours dans la matière est limité, ce qui provoque la décroissance de la fonction $\Phi(\rho z)$ jusqu'à ce qu'elle atteigne 0 pour une profondeur massique finie. Au-delà de cette profondeur massique maximum, la fonction représentant la distribution en profondeur des ionisations est nulle.

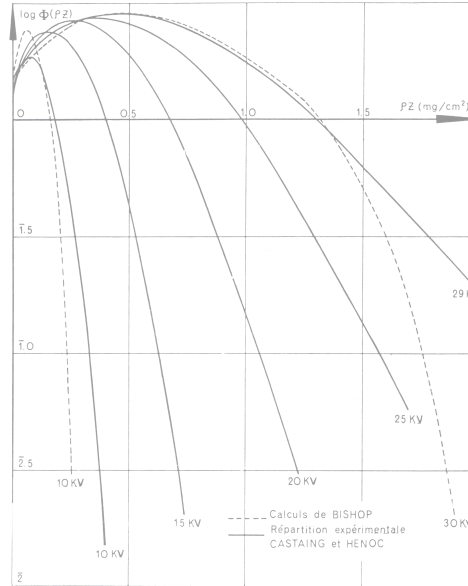


FIGURE 4.2 : Représentation du profil de $\Phi(\rho z)$ en fonction de ρz [6].

4.1.2 Méthode analytique et semi-analytique

La fonction $\Phi(\rho z)$ peut être obtenue à partir de la résolution de l'équation de transport pour des particules chargées (ou équation de Boltzmann pour des particules chargées). Malheureusement, sauf dans de rares cas simples, l'équation ne peut pas être résolue analytiquement. On est alors amené à utiliser d'autres approches théoriques ou à poser un certain nombre d'hypothèses simplificatrices conduisant à des modèles semi-analytiques possédant différents degrés de liberté. Il est alors nécessaire de les ajuster avec les données obtenues expérimentalement. Ainsi la première approximation analytique décrite par Philibert en 1965 [40] conduit à l'expression suivante :

$$\Phi(\rho z) = R_\infty \left[e^{-\sigma \rho z} - \left(1 + \frac{R_0}{R_\infty} \right) e^{-\frac{1+h}{h} \sigma \rho z} \right] \quad (4.2)$$

où R_0 , R_∞ et h sont des paramètres du modèle, dépendant de l'élément constituant la cible et où σ est le coefficient de transmission de Lénard. Ce modèle a par la suite été amélioré grâce aux travaux de Reuter en 1972 [41] et plus récemment, de nouveaux modèles ont vu le jour tels que le modèle quadrilatéral de Sewell, le modèle Gaussien

de Merlet [42, 43] et les modèles parabolique PAP et exponentiel XPP de Pouchou et Pichoir.

4.1.3 Méthode de simulation

La méthode de simulation la plus utilisée est la méthode dite de Monte-Carlo. Son principe est basé sur le triage aléatoire d'un événement parmi un ensemble contenant tous les événements possibles. Chaque événement se voit attribué une probabilité d'être tiré au sort correspondant à la probabilité que l'événement ait lieu. Cette méthode permet de simuler la trajectoire des particules au sein de la matière en tenant compte de chacune des interactions que rencontre la particule lors de son parcours. Un très grand nombre de simulations va permettre d'obtenir des résultats macroscopiques telle que la distribution en profondeur de l'émission X. Théoriquement, si les descriptions des interactions fondamentales utilisées sont exactes, une infinité de simulations devrait conduire à la résolution exacte de l'équation de Boltzmann ainsi qu'à des résultats qui tendraient vers ceux obtenus expérimentalement. En pratique il n'est pas possible de simuler une infinité de parcours et les résultats obtenus par la méthode de Monte-Carlo sont toujours entachés d'une incertitude variant en $\frac{1}{\sqrt{N}}$ où N représente le nombre de simulations. Ainsi, doubler le nombre de trajectoires simulées ne divisera pas l'incertitude par 2 mais seulement par un facteur $\sqrt{2}$. Cette méthode nécessite d'importants moyens de calculs, mais ceux-ci étant de plus en plus performants et répandus, la simulation est devenue d'usage courant. Elle permet même d'améliorer les modèles analytiques grâce à la détermination des paramètres utilisés dans ces derniers.

4.2 Parcours des photons - Absorption

Au cours de leur trajet, les photons, et plus particulièrement les rayons X, interagissent avec la matière. A une échelle macroscopique, cela a pour incidence de diminuer l'intensité du rayonnement émis dans la matière. Ainsi, pour connaître la fraction de l'intensité du rayonnement X s'échappant de l'échantillon, il est nécessaire d'établir une relation entre l'intensité et la distance traversée par les rayons X.

4.2.1 Méthode expérimentale

Cette méthode, relativement simple, consiste à envoyer un faisceau de photons monochromatiques et focalisés sur une cible de composition connue et à détecter le rayonnement la traversant. Connaissant l'intensité du faisceau incident et en faisant varier l'épaisseur

de la cible, il est possible de mesurer la variation d'absorption du rayonnement en fonction de la distance traversée et d'en déduire des coefficients d'absorption propres aux matériaux composants la cible.

4.2.2 Méthode analytique

La diminution de l'intensité I pour des photons ayant parcouru la distance élémentaire dz peut s'exprimer par :

$$-dI = N^0 \sigma_T I(z) dz \quad (4.3)$$

où N^0 représente le nombre d'atome cible par unité de volume et $\sigma_T = \sigma_{Compton} + \sigma_{Rayleigh} + \sigma_{Photoélectrique}$ représente la section efficace d'interaction totale. Le produit $N^0 \sigma_T$ caractérise le pouvoir d'absorption que possède le matériau et est noté μ . Il est d'usage courant de réécrire l'expression précédente sous la forme :

$$-dI = \left(\frac{\mu}{\rho}\right) \rho I(z) dz \quad (4.4)$$

qui s'intègre en $I(z) = I_0 e^{-\left(\frac{\mu}{\rho}\right)\rho z}$ avec I_0 l'intensité initiale des photons. Le terme $\frac{\mu}{\rho}$ est appelé coefficient d'absorption massique et dépend principalement de l'énergie des photons et du numéro atomique de la cible. Pour un grand nombre de matériau, ces coefficients sont tabulés en fonction de l'énergie des photons incidents (Figure 4.3). Du fait de la présence de la section efficace photoélectrique dans l'expression du coefficient d'absorption massique, la courbe présente de fortes discontinuités dues aux différents sauts d'absorptions. Celles-ci rendent difficile l'expression analytique exacte du coefficient d'absorption et il est préférable de le laisser sous sa forme condensée et de se référer à des tables si l'on souhaite l'évaluer. Connaissant l'intensité émergente de la cible en fonction de l'épaisseur traversée, il devient possible d'obtenir l'intensité primaire totale émise par la cible grâce à la fonction de distribution en profondeur du rayonnement $\Phi(\rho z)$. Ainsi nous pouvons en déduire un facteur de correction de l'intensité primaire sortante, sous un angle θ par rapport à la normale à la surface de l'échantillon, comme étant le rapport de l'intensité émergente sur l'intensité totale en l'absence d'absorption :

$$f(\theta) = \frac{\int \Phi(\rho z) e^{-\frac{\mu}{\rho} \frac{1}{\cos(\theta)} \rho z} d(\rho z)}{\int \Phi(\rho z) d(\rho z)} \quad (4.5)$$

Cette méthode suppose le voyage en ligne droite des photons depuis leur naissance jusqu'à leur sortie du matériau.

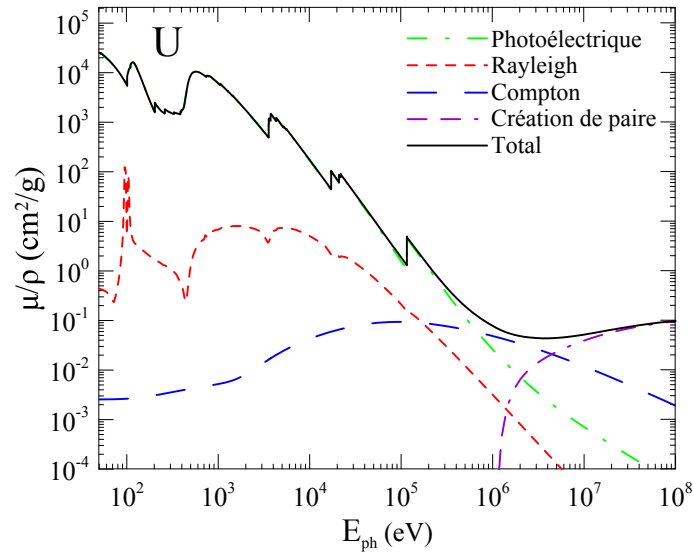


FIGURE 4.3 : Coefficient d'absorption massique de l'uranium en fonction de l'énergie.

4.2.3 Méthode de simulation

Afin de prendre en compte de manière rigoureuse le parcours des photons, il est nécessaire de recourir aux simulations de type Monte-Carlo. Les photons sont transportés de la même manière que les particules massives, leur parcours étant alors composé d'une succession de lignes brisées. Une fois encore, un très grand nombre de simulations permettra d'obtenir des résultats proches de ceux obtenus expérimentalement, à la condition que les interactions fondamentales soient décrites avec exactitude.

4.3 Fluorescence due au rayonnement X, fluorescence secondaire

Comme nous l'avons vu précédemment, la fluorescence caractérise l'émission de photons lors de la relaxation atomique et ceci quel que soit le phénomène ayant provoqué l'ionisation de l'atome. Ainsi, de par le phénomène d'interaction photoélectrique, n'importe quel photon dont l'énergie est supérieure au seuil d'ionisation considéré est susceptible de contribuer à la fluorescence. Il est donc important de pouvoir caractériser la portion de fluorescence due aux photons. Pour cela, nous distinguerons deux cas : le cas où la fluorescence est provoquée par les raies caractéristiques d'un élément et le cas où la fluorescence est provoquée par le fond continu.

4.3.1 Fluorescence par émission caractéristique

Le calcul analytique de fluorescence par rayonnement X est relativement complexe notamment dans le cas de cibles composées de plusieurs éléments. Il nécessite de connaître la distribution en profondeur de l'émission du rayonnement X pour chacun des éléments, les coefficients d'absorptions massiques, les rendements de fluorescence ainsi que les sections efficaces d'ionisations. Dans le cas d'une cible composée de deux éléments différents, Reed [44] a établi une expression relativement simple donnant la contribution f_r de la fluorescence secondaire d'un élément A due aux raies caractéristiques d'un élément B par rapport à la fluorescence primaire. Dans le cas d'une cible constituée d'un unique élément, $f_r \approx 1$.

Les photons étant des corpuscules non chargés électriquement, ils pénètrent plus en profondeur dans la matière que les électrons. Le volume d'interaction concerné par la fluorescence secondaire est donc plus important que celui concerné par l'excitation primaire. Ainsi, même s'il s'agit d'un phénomène dont la probabilité d'occurrence reste faible, il peut parfois engendrer une contribution notable à l'intensité du rayonnement X émis.

4.3.2 Fluorescence par le fond continu

De même que précédemment, tous les photons constituant le fond continu et possédant une énergie supérieure au seuil d'ionisation d'un niveau donné, sont susceptibles d'ioniser ce niveau. Encore une fois, il n'existe pas de formule analytique simple donnant la contribution f_c de l'intensité due à la fluorescence secondaire provoquée par le fond continu par rapport à la fluorescence primaire. Dans la pratique, on a généralement recours à des tables donnant la contribution due à la fluorescence par le fond continu pour des matériaux purs (Figure 4.4). Les valeurs de ces tables proviennent soit d'expériences soit de simulations numériques. On constate que pour les éléments dont le numéro atomique est supérieur à 40, la contribution du fond à l'émission X caractéristique des raies K_α est supérieure à 20%. La fluorescence par le fond continu ne doit pas être négligée même pour des cibles pures.

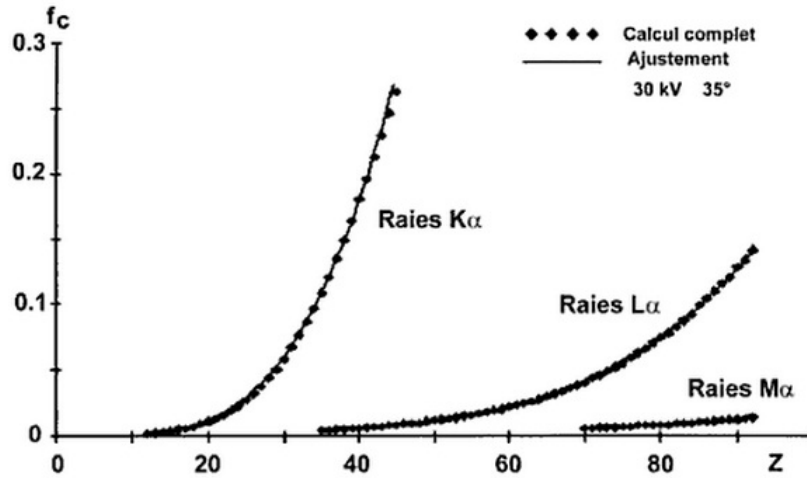


FIGURE 4.4 : Variation de f_c en fonction du numéro atomique de la cible pour un faisceau d'électrons incident de 30 keV et un angle d'émergence de 35° [5].

4.4 Relation entre intensité du faisceau d'électrons et intensité du rayonnement X

Grâce aux considérations que nous venons de développer, il est maintenant possible de relier l'intensité du faisceau électronique à l'intensité des rayons X émis pour un élément A donné. Ainsi l'intensité, correspondant à une transition caractéristique radiative d'un électron d'une sous-couche j , $j = (K, L_1, L_2, L_3, M_1, \dots)$, vers une sous-couche plus profonde i , recueillie par les spectromètres est le produit des termes suivants :

- le nombre volumique d'atomes de l'élément A présents dans la cible : $N_A^0 = \frac{\rho N_A}{M_A}$
- la concentration de l'élément étudié au sein de l'échantillon C_A
- la somme de toutes les probabilités qui conduisent à une lacune électronique sur la sous-couche i suivi d'une désexcitation par une transition radiative entre les sous-couches j et i , en fonction de l'énergie : $\sigma_{ij}(E)$. Ce terme est appelé section efficace de production de la raie $i - j$.
- la distribution en profondeur du rayonnement X émis, pondéré du coefficient d'atténuation : $\int \Phi(\rho z) e^{-\frac{\mu}{\rho} \frac{1}{\cos(\theta)} \rho z} d(\rho z)$.
- les contributions des autres raies caractéristiques et du fond continu à la fluorescence : f_r et f_c .
- la probabilité pour que le rayonnement X atteigne le détecteur, l'émission étant supposée isotrope : $\frac{\Omega}{4\pi}$. Ce terme est appelé efficacité géométrique du détecteur et Ω représente la fraction d'angle solide couverte par le détecteur.

- la probabilité pour que les rayons X, d'énergie E_{ph} , arrivant sur le détecteur soient effectivement détectés : $\varepsilon(E_{ph})$. Ce terme est appelé efficacité intrinsèque et varie en fonction de l'énergie du photon mesuré.

La section efficace $\sigma_{ij}(E)$ nécessite d'être étudiée plus en détails. En effet, pour une sous-couche i donnée, il existe plusieurs mécanismes conduisant à son ionisation. Il existe bien entendu la section efficace d'ionisation de la sous-couche i : $\sigma_i(E)$, correspondant à l'ionisation de cette sous-couche par un électron extérieur au cortège électronique de l'atome et possédant une énergie E .

Lorsqu'une sous-couche d'une orbitale plus interne est ionisée, elle peut combler sa lacune électronique en « captant » un électron de la sous-couche i . La case vide quantique se retrouve alors sur cette dernière. La probabilité d'une telle transition est généralement notée $\eta_{A_j B_i}$ où A_j correspond à la sous-couche électronique initialement ionisée et B_i correspond à la sous-couche que l'on étudie.

Il arrive aussi que la lacune électronique migre au sein d'une même couche passant ainsi d'une sous-couche interne à une sous-couche plus externe et ceci toujours au sein de la même orbitale. Ce sont les transitions Coster-Kronig et super-Coster-Kronig. La probabilité pour qu'un tel phénomène ait lieu est généralement notée f_{ji} lorsque les transitions Coster-Kronig ont lieu au sein de la couche L et S_{ji} lorsqu'elles ont lieu au sein de la couche M . Lorsque ces transitions s'accompagnent d'une émission radiative, elles sont notées f'_{ji} (ou S'_{ji}). Avec ces notations, j correspond à la sous-couche contenant initialement la case vide et i correspond à la sous-couche électronique recevant la lacune.

Toutes combinaisons des différents phénomènes décrits ci-dessus et conduisant à une lacune sur la sous-couche étudiée sont à prendre en compte. Afin de généraliser cette notion, désignons les couches atomiques par un entier naturel en commençant par la couche la plus profonde. L'orbitale atomique K sera désignée par le chiffre 1, l'orbitale $L1$ par le chiffre 2, l'orbitale $L2$ par le chiffre 3, etc. Puis désignons par ξ_{ab} la probabilité pour un électron d'effectuer une transition entre les niveaux b et a quels qu'ils soient. Attention, dans ce formalisme, nous ne distinguons plus par un changement de lettre les transitions entre couches différentes des transitions entre sous-couches. Par exemple, la transition ξ_{57} , correspondant au passage d'un électron de la sous-couche $M3$ à la sous-couche $M1$, est la somme des termes f_{13} et f'_{13} pour la couche M . Une fois ce formalisme posé, les combinaisons des phénomènes conduisant à une lacune sur une sous-couche, dont le numéro sera noté N , est :

$$\begin{aligned} \sigma_N^{Total}(E) = & \sigma_N(E) + \sum_{i=1}^{N-1} \sigma_i(E) \xi_{iN} + \sum_{i=1}^{N-2} \sum_{j=1}^{N-1-i} \sigma_i(E) \xi_{i(i+j)} \xi_{(i+j)N} + \\ & \sum_{i=1}^{N-3} \sum_{j=1}^{N-2-i} \sum_{k=1}^{N-1-i-j} \sigma_i(E) \xi_{i(i+j)} \xi_{(i+j)(i+j+k)} \xi_{(i+j+k)N} + \dots \end{aligned} \quad (4.6)$$

Ainsi, en considérant l'orbitale 4, nous aurons :

$$\sigma_4^{Total}(E) = \sigma_4(E) + \sum_{i=1}^3 \sigma_i(E) \xi_{i4} + \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^{3-i} \sigma_i(E) \xi_{i(i+j)} \xi_{(i+j)4} + \sum_{i=1}^1 \sum_{j=1}^{2-i} \sum_{k=1}^{3-i-j} \sigma_i(E) \xi_{i(i+j)} \xi_{(i+j)(i+j+k)} \xi_{(i+j+k)4} \quad (4.7)$$

$$\sigma_4^{Total}(E) = \sigma_4(E) + \sigma_1(E) \xi_{14} + \sigma_2(E) \xi_{24} + \sigma_3(E) \xi_{34} + \sigma_1(E) \xi_{12} \xi_{24} + \sigma_1(E) \xi_{13} \xi_{34} + \sigma_2(E) \xi_{23} \xi_{34} + \sigma_1(E) \xi_{12} \xi_{23} \xi_{34} \quad (4.8)$$

Soit en utilisant les précédentes notations :

$$\sigma_4^{Total}(E) = \sigma_{L_3}(E) + \sigma_K(E) \eta_{KL_3} + \sigma_{L_1}(E) (f_{13} + f'_{13}) + \sigma_{L_2}(E) (f_{23} + f'_{23}) + \sigma_K(E) \eta_{KL_1} (f_{13} + f'_{13}) + \sigma_K(E) \eta_{KL_2} (f_{23} + f'_{23}) + \sigma_{L_1}(E) \eta_{KL_1} (f_{12} + f'_{12}) (f_{23} + f'_{23}) + \sigma_K(E) \eta_{KL_1} (f_{12} + f'_{12}) (f_{23} + f'_{23}) \quad (4.9)$$

Une fois la lacune présente sur la sous-couche i , la probabilité pour que la désexcitation s'effectue par l'émission d'un photon est donnée par le rendement de fluorescence ω_i .

Et enfin, la probabilité pour que, parmi toutes les désexcitations radiatives possibles, la transition ait lieu entre les sous-couches i et j (appartenant à des niveaux différents) est notée $\frac{\Gamma_{ij}}{\Gamma_{iTot}}$. Cette probabilité est exprimée comme étant le rapport du taux de transition d'une lacune électronique de la sous-couche i vers la sous-couche j et du taux de transition total d'une lacune électronique initialement présente dans la sous-couche i . La section efficace de production de la raie $i - j$ se met alors sous la forme :

$$\sigma_{ij}(E) = \omega_i \frac{\Gamma_{ij}}{\Gamma_{iTot}} \sigma_i^{Total}(E) \quad (4.10)$$

Ainsi, il est possible de relier l'intensité X émise par une raie caractéristique et détectée par un spectromètre en fonction de l'intensité du faisceau d'électrons incident :

$$I_A^i(E) = C_A \frac{N_A}{M_A} n_{e^-} \sigma_i^{Total}(E) \omega_i \frac{\Gamma_{ij}}{\Gamma_{iTot}} (1 + f_r) (1 + f_c) \int \Phi(\rho z) e^{-\frac{\mu}{\rho} \frac{1}{\cos(\theta)} \rho z} d(\rho z) \frac{\Omega}{4\pi} \varepsilon(E_{ph})$$

avec I_A^i l'intensité du rayonnement X détecté correspondant à la raie caractéristique i à l'énergie E , de l'élément A et exprimée en coups/s, ainsi qu'avec n_{e^-} le nombre d'électrons incident et M_A la masse atomique de l'élément A.

Cette équation, très importante en microanalyse électronique, est parfois appelée équation fondamentale de la microanalyse.

4.5 Conclusion

Certains termes constituant l'équation fondamentale de la microanalyse sont mal connus soit parce qu'ils n'ont jamais été déterminés expérimentalement, ou pour d'autres parce qu'ils sont difficilement calculables analytiquement. Nous aurons alors recours très souvent à des données tabulées provenant de mesures expérimentales et de leurs extrapolations ou bien provenant de modèles physiques théoriques. Parfois, nous aurons aussi recours à des simulations numériques afin de les calculer.

Chapitre 5

Mesures de sections efficaces de production de rayons X et d'ionisation par impact d'électrons - Procédure

Introduction

L'un des fondements sur lequel repose les logiciels d'analyse quantitative, les simulations Monte-Carlo ainsi que beaucoup de modèles analytiques est la connaissance des sections efficaces correspondant aux différentes interactions entre les électrons et la matière. Bien qu'il existe certains modèles théoriques ou empiriques permettant de calculer ces sections efficaces, seule leur mesure permet d'obtenir des données fiables et de confirmer les prédictions théoriques. C'est pourquoi la majorité des codes de calculs Monte-Carlo ont recours à des bases de données tabulant les valeurs de sections efficaces en fonction de l'énergie et lorsque cela est nécessaire, en fonction de l'angle d'émission. Dans le cas d'interactions électron-matière, les mesures de sections efficaces d'ionisation pour les éléments lourds sont rares et lorsqu'elles ont été conduites, celles-ci sont parfois entachées de grandes incertitudes. Afin d'obtenir des résultats fiables via les logiciels et codes de simulation, il est nécessaire de mesurer avec la plus grande précision possible ces sections efficaces.

Les paragraphes qui suivent décrivent le protocole mis en place afin de mesurer les sections efficaces de production de rayons X et les sections efficaces d'ionisation des

couches de cœur de différents matériaux par impact d'électrons et ceci à l'aide d'une microsonde électronique.

5.1 Procédure

5.1.1 Préparation des échantillons

5.1.1.1 Caractéristiques générales des échantillons

Les échantillons utilisés pour effectuer les mesures par microsonde électronique doivent faire l'objet d'une préparation spécifique. Celle-ci dépendra du type d'échantillon à étudier. Dans cette étude seront distingués trois types d'échantillons : les échantillons massifs constitués d'un unique élément, les échantillons de type couche mince qui sont constitués d'un dépôt sur substrat massif et enfin les échantillons de type couche mince autosupportée constitués d'une ou plusieurs couches de faibles épaisseurs et dont l'une, au moins, est auto-soutenue. Il est indispensable pour obtenir de bons résultats, que ces échantillons soient plans, suffisamment résistants et conducteurs.

La planéité de la surface de l'échantillon assure une émission optimale de rayonnement X. En effet, la présence de défauts entraîne des variations d'absorption des rayons X et peut conduire à des phénomènes induisant une variation de l'intensité recueillie par les détecteurs. Dans le cas d'échantillons massifs, il est nécessaire que ceux-ci soit extrêmement bien polis afin d'éviter tout défaut de surface. Dans le cas des échantillons constitués d'un dépôt sur substrat massif, il est, là aussi, nécessaire de polir la surface du substrat afin qu'elle soit parfaitement plane et que le dépôt le soit lui aussi. Les échantillons de type couche mince, de par leur technique de fabrication, qui sera détaillée par la suite, ne présentent pas ce type de défaut et ne peuvent en aucun cas être polis. Le film autosupporté peut toutefois présenter des « plis » assimilables à des défauts de surface et il est préférable de ne pas effectuer de mesures aux endroits où ces derniers sont présents.

Deuxièmement, la pression exercée par le faisceau ne doit pas détériorer la structure de l'échantillon au cours du temps. Celui-ci doit donc être suffisamment résistant, mécaniquement parlant, pour que son intégrité soit préservée au contact du faisceau. Pour les éléments constitués d'une couche mince, cela est d'autant plus vrai lorsque le faisceau d'électrons possède une énergie relativement faible (de quelques kiloélectronvolts). En effet, la perte d'énergie par unité de longueur des rayonnements ionisants, tels que les électrons, n'est pas constante le long du parcours et dépend de l'énergie de ces derniers. Il est possible de simuler la dose absorbée (c'est-à-dire l'énergie déposée par unité de

masse) par un échantillon en fonction de la profondeur de pénétration. Par exemple, la dose absorbée pour des faisceaux d'électrons de 6, 10 et 15 kV au travers d'un film de plomb de 20 nm d'épaisseur a été simulée par le code Monte-Carlo PENELOPE [24, 25] et est représentée en Figure 5.1. Le faisceau d'électrons est dirigé de la gauche vers la droite.

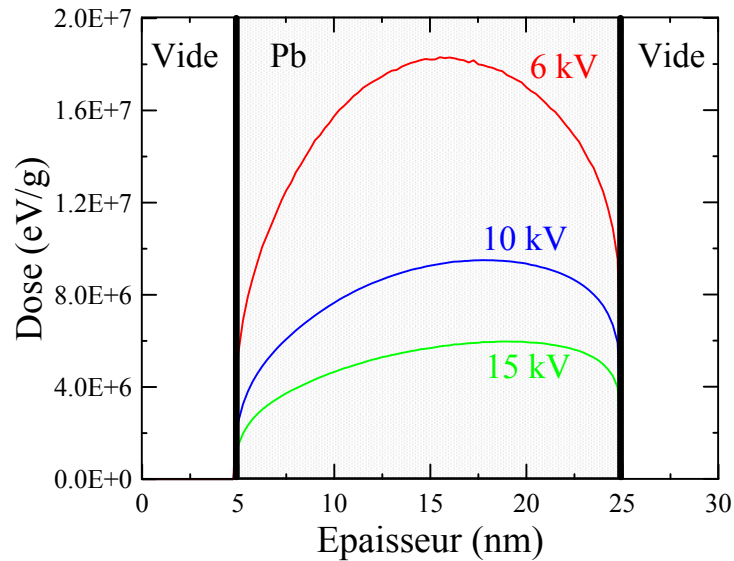


FIGURE 5.1 : Dose absorbée par un film de Pb en fonction de la profondeur et pour différentes tensions d'accélération du faisceau d'électrons incident.

Nous pouvons constater qu'à 6 kV, la dose absorbée par l'échantillon est beaucoup plus importante que pour les plus hautes énergies de faisceau. Le dépôt d'énergie étant plus important, la pression exercée par les électrons due au transfert de quantité de mouvement y est plus grande. L'échantillon se retrouve donc plus impacté par un faisceau d'électrons de faible énergie (inférieure à 6 kV) que par un faisceau d'électrons de haute énergie.

Ce phénomène est très facilement visible à l'aide d'une caméra et d'un microscope. Le faisceau d'électrons, au contact du film, laisse une empreinte due à la pression exercée. Une fois celui-ci arrêté, son impact sur le film est toujours visible car ce dernier a été déformé de façon irréversible (Figure 5.2). L'empreinte est plus ou moins profonde en fonction de la tension d'accélération des électrons. Lorsque cette dernière est très faible, il est possible de constater, dans certains cas, le déchirement du film.

La troisième propriété requise des échantillons est qu'ils doivent être conducteurs afin d'évacuer les charges apportées par le faisceau électronique. Lorsque l'échantillon est isolant, il se charge au cours du temps en accumulant les électrons reçus et un champ électrique se forme, faussant alors les mesures. Lorsque cela est nécessaire, il faudra métalliser les échantillons. Le métal à déposer en surface doit être choisi judicieusement en

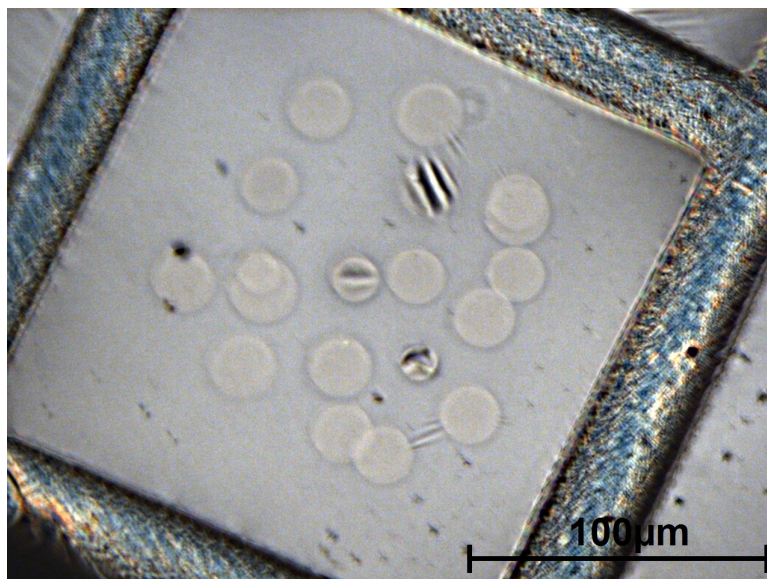


FIGURE 5.2 : Impacts du faisceau d'électrons laissés sur les échantillons auto-soutenus.

fonction des éléments à analyser au sein de l'échantillon pour ne pas créer d'interférences avec les raies caractéristiques étudiées. Il faudra aussi tenir compte de l'épaisseur de ce dépôt lors de l'analyse car celui-ci va modifier la répartition énergétique et spatiale des électrons arrivant sur le matériau ainsi que la quantité de rayonnement X émergeant de l'échantillon.

5.1.1.2 Préparation des échantillons de type couche mince et couche mince autosupportée

Comme nous l'avons vu dans les chapitres précédents, le fait d'utiliser une cible massive a pour conséquences de créer une répartition non uniforme des ionisations en fonction de la profondeur de pénétration, et donc de l'émission du rayonnement X, ainsi que de provoquer une atténuation de l'intensité des photons émergeant de l'échantillon. Afin de s'affranchir au maximum de ces phénomènes liés au caractère massif de la cible, il est parfois préférable de travailler sur de fines couches de matériau plutôt que sur des matériaux épais. Il devient alors possible de négliger les effets d'absorption des rayons X et de non uniformité du volume d'interactions des électrons lorsque l'épaisseur de la couche n'est que de quelques nanomètres. En contrepartie, la majorité des électrons incidents va traverser la couche mince sans y interagir. Il sera donc nécessaire d'augmenter le temps durant lequel les mesures seront effectuées afin de recueillir un nombre d'événements suffisamment important pour que la statistique de comptage sur les résultats soit correcte.

Les couches minces sont simplement constituées d'un dépôt de l'élément à analyser effectué sur un substrat massif généralement en carbone. Pour réaliser des échantillons de type couche mince autosupportée, la technique utilisée est plus complexe. L'échantillon est constitué d'un dépôt du matériau à étudier, obtenu par évaporation sous vide sur un film de carbone autosupporté. Ce film autosupporté a préalablement été réalisé par évaporation de carbone sur une feuille de mica. Le tout a ensuite été plongé dans de l'eau distillée et le film de carbone s'est alors détaché de la feuille de mica, flottant à la surface du liquide. Les films de carbone ont ensuite pu être récupérés et placés sur des grilles de cuivre, de même type que celles utilisées en microscopie électronique à transmission (MET), pour ainsi être utilisés comme supports lors de l'évaporation de l'élément étudié.

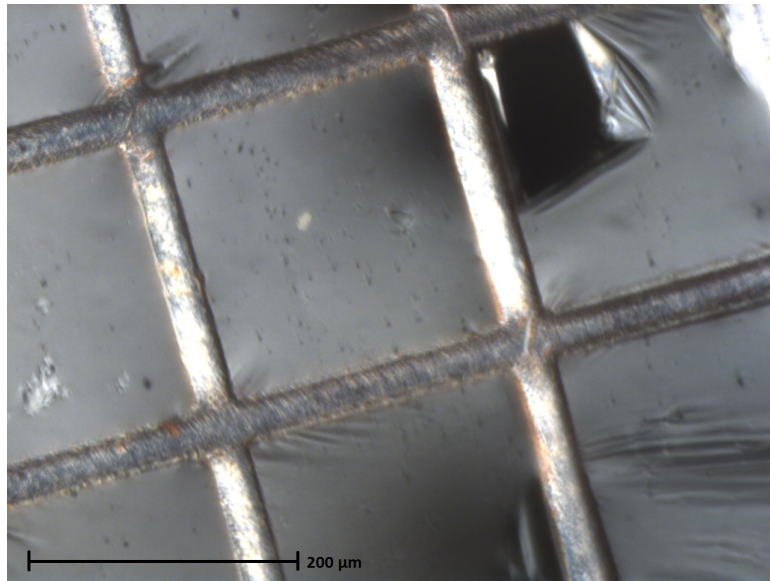


FIGURE 5.3 : Carreau d'une grille de cuivre recouvert d'un film de carbone avec dépôt de plomb.

Les dépôts étant réalisés par évaporation sous vide, il est possible d'en déterminer l'épaisseur ou plus exactement l'épaisseur massique. En effet, connaissant la masse à évaporer, la distance à laquelle s'effectue le dépôt et en supposant l'évaporation homogène et isotrope, un calcul au premier ordre nous donne la relation suivante :

$$\frac{d}{m} \simeq \frac{1}{4\pi\rho R^2} \quad (5.1)$$

où d est l'épaisseur du dépôt, m est la masse évaporée, R est la distance entre la source d'évaporation et l'échantillon cible et ρ est la masse volumique du matériau évaporé.

Afin de garantir l'homogénéité du dépôt, la cible ne doit pas être située trop près de la source d'évaporation et la masse évaporée doit être suffisamment importante. Typiquement, une masse équivalant à un dépôt d'une épaisseur de 20 nm garantit une bonne

homogénéité de ce dernier sur l'ensemble de l'échantillon. Si l'on souhaite obtenir un dépôt plus fin, il est possible d'effectuer une réduction de l'épaisseur de la couche en utilisant un plasma.

Lors des mesures, le support sur lequel sont fixées ces grilles constitue une cage de Faraday. Ainsi les électrons parvenant à traverser le film autosupporté et interagissant avec le support ne contribuent pas à l'émission de photons. La partie supérieure du support est constituée de carbone afin d'éviter au maximum que les électrons ne soient rétrodiffusés.

Comme dit précédemment, le fait d'effectuer les mesures sur des couches minces du matériau que l'on souhaite analyser, permet de réduire les phénomènes de diffusion des électrons et d'absorption des rayons X. Il est donc nécessaire que le matériau autosoutenu sur lequel est effectué le deuxième dépôt soit peu propice aux phénomènes de rétrodiffusion des électrons et que le rayonnement caractéristique qu'il engendre n'interfère pas avec celui que l'on souhaite étudier. Lorsque l'on souhaite mesurer le spectre de photons X des éléments lourds, le carbone est un bon candidat pour réaliser le film autosoutenu. En effet, l'énergie du rayonnement correspondant à une transition $K\alpha$, qui est le rayonnement le plus énergétique émis par le carbone, est de 0,277 keV. Cette énergie reste faible devant celle des photons émis lors des transitions mettant en jeu les couches K , L et M des éléments lourds qui sont typiquement de l'ordre du kiloelectronvolt ou de la dizaine de kiloelectronvolt. Ainsi les phénomènes d'interférences sont évités. De plus, le carbone étant un élément léger, il possède une faible section efficace de rétrodiffusion.

Il peut aussi être intéressant d'effectuer des mesures sur des échantillons de type couche mince c'est-à-dire constitués d'un dépôt de l'élément à mesurer sur un substrat massif de carbone. Le dépôt est effectué de la même manière que précédemment. L'avantage que présentent ces échantillons est qu'ils sont beaucoup plus facilement réalisables que les couches minces autosupportées et qu'ils sont beaucoup plus résistants. Les résultats obtenus doivent néanmoins être corrigés de tous les phénomènes de rétrodiffusion et d'absorption dus au substrat.

5.1.1.3 Utilisation des échantillons de type couche mince autosupportée

Nous avons montré précédemment que l'intensité émise dépend de phénomènes complexes. Afin de s'affranchir de certains d'entre eux, tels que la distribution en profondeur de l'émission X primaire, l'absorption des photons, de la fluorescence secondaire ou encore du ralentissement des électrons, les mesures sont effectuées sur un échantillon composé d'une unique couche du matériau à étudier. Avec une très bonne approximation, l'intensité mesurée par les détecteurs, pour une cible constituée d'un unique matériau,

peut se mettre sous la forme :

$$I_X(E) = N^0 n_e \sigma_X(E) \frac{\Omega}{4\pi} \varepsilon(E_{ph}) t \quad (5.2)$$

où E correspond à l'énergie des électrons incidents et t à l'épaisseur du dépôt du matériau étudié. $\sigma_X(E)$ correspond à la section efficace de production de la raie X étudiée. Ainsi cette dernière peut être déterminée grâce à la mesure de l'intensité correspondante et modulo la connaissance de l'efficacité de détection du spectromètre ayant effectué la mesure et de l'épaisseur du dépôt du matériau étudié.

5.1.2 Profil des raies et mesure d'intensité

Les raies observées ne sont pas émises à une énergie ponctuelle, mais possèdent une certaine largeur énergétique (ou largeur spectrale). L'intensité I_X précédemment décrite correspond alors à l'ensemble des photons émis « sous cette raie », c'est-à-dire à l'intégrale de la raie étudiée en fonction de l'énergie des photons. Les spectres des raies étant superposés au bruit de fond et interférant parfois entre eux, il est nécessaire de les traiter avant de pouvoir en tirer des informations.

5.1.2.1 Largeur spectrale naturelle

D'après les principes d'incertitude décrits par la mécanique quantique, la durée de vie d'un état excité et la variation d'énergie entre cet état et un état plus stable sont reliées par une des inégalités d'Heisenberg : $\Delta E \Delta t \geq \frac{\hbar}{2}$. Le temps de vie de cet état étant non nul, l'énergie du photon émis lors d'une désexcitation radiative n'est pas fixée. Une étude plus approfondie montre que le spectre énergétique des photons formant une raie caractéristique suit une fonction de Lorentz [45] qui peut être mis sous la forme :

$$L(E) = \frac{H_L}{1 + 4 \left(\frac{E - E_0}{\Gamma} \right)^2} \quad (5.3)$$

où H_L représente l'amplitude maximum de la fonction, Γ représente la largeur à mi-hauteur de la fonction et E_0 représente l'énergie autour de laquelle la fonction est centrée. L'énergie E_0 est appelée énergie caractéristique de la raie, ou encore, plus simplement, énergie de la raie.

5.1.2.2 Largeur spectrale instrumentale

La fonction de réponse de la chaîne de mesure est elle aussi responsable d'un élargissement énergétique du signal reçu qui se traduit par une dispersion des valeurs mesurées. Cette dispersion suit une fonction gaussienne qui peut s'exprimer par :

$$G(E) = H_G e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{E-E_0}{\sigma}\right)^2} \quad (5.4)$$

avec H_G l'amplitude maximum de la fonction et E_0 l'énergie autour de laquelle la gaussienne est centrée. σ caractérise la largeur à mi-hauteur Γ de la fonction grâce à la relation : $\Gamma = 2\sqrt{2\ln(2)}\sigma$. Cette largeur à mi-hauteur ainsi que l'amplitude H_G sont difficiles à déterminer et varient fortement d'une chaîne d'acquisition à une autre.

5.1.2.3 Fonctions de Voigt et Pseudo-Voigt

La réponse totale du signal mesuré par les détecteurs est donc le produit de convolution d'une lorentzienne par une gaussienne. Une telle fonction est appelée fonction de Voigt et s'exprime par :

$$V(E) = \int_{-\infty}^{\infty} H_G e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{t-E_0}{\sigma}\right)^2} \frac{H_L}{1 + 4\left(\frac{(E-t) - E_0}{\Gamma}\right)^2} dt \quad (5.5)$$

Le calcul numérique d'une telle fonction est coûteux en temps et en ressources et elle ne se prête pas facilement à l'interpolation des données expérimentales. Il est néanmoins possible de montrer qu'une fonction de Voigt peut être approchée par une fonction beaucoup plus simple, appelée fonction pseudo-Voigt (ou pseudo-fonction de Voigt) et définie comme suit :

$$V(E) = kL(E) + (1 - k)G(E) \quad (5.6)$$

Le paramètre k , nommé paramètre de Lorentz, pondère l'importance relative de la lorentzienne par rapport à la gaussienne. Ce paramètre appartient à l'intervalle $[0; 1]$. Pour que cette fonction approxime correctement la fonction de Voigt, il est nécessaire que $G(E)$ et $L(E)$ soient centrées sur la même valeur E_0 , possèdent la même hauteur H ainsi que la même largeur à mi-hauteur Γ , ce qui est effectivement notre cas. Cette fonction peut alors se mettre sous la forme :

$$V(E) = H \left[(1 - k) e^{-\ln(2)\left(\frac{E-E_0}{\Gamma/2}\right)^2} + \frac{k}{1 + \left(\frac{E - E_0}{\Gamma/2}\right)^2} \right] \quad (5.7)$$

Ces fonctions de Voigt et pseudo-Voigt caractérisent la distribution énergétique des photons provenant d'une même ionisation. Afin de déterminer l'intensité du rayonnement X émis par la relaxation atomique due à cette ionisation, il est nécessaire d'intégrer la distribution sur tout le domaine énergétique. Ainsi nous avons :

$$I_X = \int_{-\infty}^{\infty} k L(E) + (1 - k) G(E) dE \quad (5.8)$$

$$I_X = kH\Gamma \frac{\pi}{2} + (1 - k)H\Gamma \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\ln 2}} \quad (5.9)$$

$$I_X \approx kH\Gamma * 1.571 + (1 - k)H\Gamma * 1.064 \quad (5.10)$$

Cette formule très simple permet de calculer rapidement l'intensité émise par une raie à partir du rayonnement H émis à l'énergie E_0 , c'est-à-dire au maximum de la raie.

5.1.2.4 Raies satellites

Les raies principales de relaxation atomique ne sont pas les seules à être observées. Il apparaît aussi ce que l'on appelle des raies satellites. Elles sont le résultat d'une double ionisation de l'atome cible conduisant alors à l'émission d'un photon d'énergie légèrement différente par rapport à la transition principale [46]. Dans une première approximation, il sera possible de considérer que ces raies satellites peuvent être modélisées par une fonction pseudo-Voigt dont la largeur à mi-hauteur est égale à celle correspondant à une ionisation simple [47]. Cela a pour conséquence de laisser inchangée la forme de

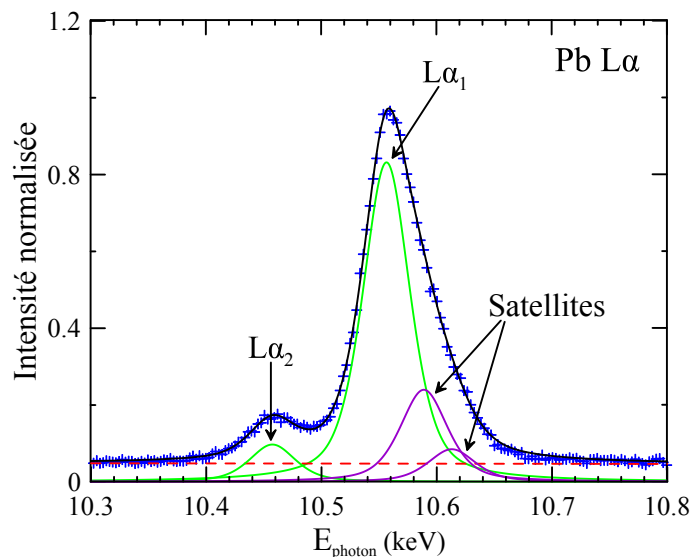


FIGURE 5.4 : Raie $L\alpha$ du Pb ainsi que ses raies satellites mesurées sur une cible massive.

la formule donnant l'intensité du rayonnement X lorsqu'une raie caractéristique et des

raies satellites se chevauchent. En effet, en notant N_{max} et N_{sat} les intensités maximums et k_{max} et k_{sat} les facteurs de Lorentz respectivement de la raie principale et d'une raie satellite, nous avons la simple relation :

$$I_X \approx \Gamma * 1.571 * (k_{max}N_{max} + k_{sat}N_{sat}) + \Gamma * 1.064 * ((1 - k_{max})N_{max} + (1 - k_{sat})N_{sat}) \quad (5.11)$$

Le coefficient de Lorentz k n'est dû qu'à la partie instrumentale et il peut être estimé comme étant constant lorsque la gamme d'énergie mesurée est étroite, c'est-à-dire lorsque le spectre est mesuré dans une plage d'énergie d'une centaine d'eV. Le coefficient de Lorentz est donc le même pour la raie principale et pour les raies satellites, et l'expression précédente se simplifie en :

$$I_X \approx \Gamma (N_{max} + N_{sat}) (1.571 * k + 1.064 * (1 - k)) \quad (5.12)$$

5.1.2.5 Mesures d'intensités

Le signal mesuré à l'énergie caractéristique de la raie ne correspond pas directement à l'intensité émise durant le phénomène de relaxation atomique. En effet, à cette intensité se superpose aussi celle du bruit de fond. Comme nous l'avons vu dans le chapitre [Interactions électrons-matière, photons-matière](#), le bruit de fond peut être modélisé de façon linéaire sur une petite plage d'énergie. Ainsi en mesurant le bruit de fond de chaque côté de la raie, il nous est possible de déterminer sa valeur sous cette dernière (Figure 5.5). Les mesures effectuées sur le fond, doivent être suffisamment éloignées du pic pour que la contribution de la raie ne soit plus appréciable.

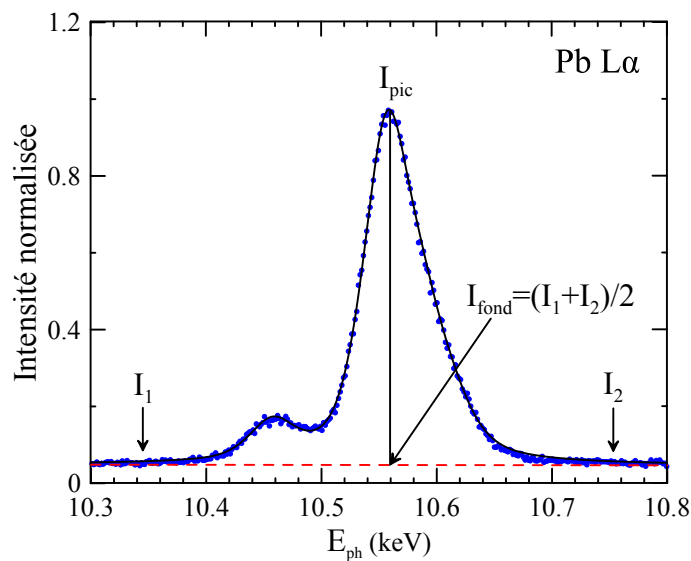


FIGURE 5.5 : Détermination du fond continu sous la raie. Spectre mesuré sur une cible massive de plomb.

En interpolant le spectre expérimental avec une fonction affine pour le fond continu et des pseudo-fonctions de Voigt pour les raies et les satellites, il nous est possible d'en déduire une valeur de l'intensité X émise pour chacune des transitions ainsi que la largeur à mi-hauteur de chacune des raies. Ce dernier paramètre étant caractéristique de la raie étudiée, il est indépendant de l'énergie des électrons incidents ainsi que du temps pendant lequel la mesure est réalisée. Pour mesurer la section efficace de production de rayons X en fonction de l'énergie des électrons incidents, il ne sera donc pas nécessaire d'acquérir un spectre pour chaque tension d'accélération. Il suffira de mesurer avec précision trois intensités : la première située au maximum de la raie, la seconde située à côté de la raie, aux petites énergies, et la troisième située à côté de la raie, aux grandes énergies.

Cependant pour obtenir une mesure en absolue de la section efficace, il sera nécessaire de calculer l'intensité totale émise, c'est-à-dire l'aire de la raie étudiée. L'aire d'une raie, que l'on normalise par sa hauteur, est une grandeur indépendante de l'énergie des électrons incidents. Il suffira alors de déterminer cette grandeur pour une unique tension d'accélération. Le calcul de l'aire pourra être réalisé par un algorithme de régression non linéaire utilisant des pseudo-fonctions de Voigt.

5.1.3 Détermination de l'épaisseur du dépôt

La détermination des sections efficaces de production de rayons X, grâce aux échantillons autosupportés, nécessitent la connaissance précise de l'épaisseur du dépôt de l'élément étudié. Pour cela, l'intensité de la raie est mesurée sur l'échantillon auto-soutenu et est comparée à l'intensité émise par la même raie mais mesurée sur un échantillon massif de l'élément étudié. En microanalyse, ce ratio est appelé « k-ratio ». Ces mesures sont effectuées pour différentes énergies du faisceau d'électrons incidents. L'épaisseur du dépôt peut alors être déterminée à partir de la courbe ainsi obtenue grâce au code d'analyse XFILM [48, 49]. Ce programme, très utilisé en microanalyse, permet de déterminer les épaisseurs des couches des échantillons stratifiés grâce à une méthode analytique de calculs itératifs.

5.1.4 Détermination de l'efficacité de détection des spectromètres

Chaque spectromètre à dispersion de longueur d'onde possède une efficacité de détection qui lui est propre. Elle dépend entre autre du cristal utilisé, de l'électronique d'instrumentation et des réglages de détection. Les valeurs mesurées par un spectromètre sont entachées de cette efficacité. Il est donc nécessaire de la déterminer afin de pouvoir corriger au mieux les données expérimentales. La technique permettant d'obtenir l'efficacité de détection d'un spectromètre que nous avons utilisée ici est basée sur l'émission du

fond continu d'une cible épaisse (en anglais Thick Target Bremsstrahlung ou TTB). L'efficacité de détection, correspondant au produit de l'efficacité géométrique Ω et de l'efficacité intrinsèque ε , est le rapport entre le nombre de photons détectés et le nombre de photons réellement émis. Comme nous l'avons vu dans le chapitre [Analyse quantitative par microsonde électronique](#), la résolution énergétique des détecteurs n'est pas parfaite. Pour une position donnée du cristal de diffraction, correspondant à une énergie E_i , l'énergie des photons mesurée est comprise dans l'intervalle $\left[E_i - \frac{\Delta E_i}{2}; E_i + \frac{\Delta E_i}{2}\right]$. L'efficacité de détection correspondant peut alors se mettre sous la forme :

$$\varepsilon(E_i)\Omega = \frac{N_i \Delta E_i}{\int_{E_i - \frac{\Delta E_i}{2}}^{E_i + \frac{\Delta E_i}{2}} N(E) dE} \quad (5.13)$$

où E_i correspond au centre de la plage énergétique de détection, N_i représente le nombre de photons détectés dans cette plage et $N(E)dE$ est la distribution énergétique réelle des photons du fond continu émis par une cible épaisse. L'énergie E_i est prise comme étant égale à l'énergie de la raie que l'on souhaite étudier. Le nombre de photons détectés à cette énergie E_i est mesuré, par un faisceau d'électrons incidents d'énergie E_{ref} , sur une cible de référence, un étalon, qui est constituée soit de carbone lorsque l'on s'intéresse aux basses énergies, soit de nickel pour les plus hautes énergies. Le choix du matériau composant la cible de référence est important. Il est indispensable qu'aucune raie caractéristique ou qu'aucun saut d'absorption ne soit présent dans un grand intervalle d'énergie centré autour de l'énergie de la raie que l'on cherche à caractériser. Les éléments légers tels que le carbone et le nickel possèdent de grandes plages énergétiques qui satisfont à ces conditions. Il est à noter que le nombre de photons détectés provenant du fond continu est peu élevé. La dispersion énergétique du signal par l'instrumentation, bien que faible, conduit à une grande incertitude sur le résultat final. Il est donc nécessaire d'appliquer une technique permettant de réduire les signaux parasites durant le comptage. Cette méthode consiste à diminuer la plage de tension de l'analyseur monocal de telle sorte que seule une partie du signal, centré autour de l'énergie caractéristique, soit détectée. Cette technique tronque le signal sauf dans une certaine gamme de tension (donc d'énergie), c'est pourquoi nous parlerons de mode de détection fenêtré ou différentiel. La dispersion énergétique des valeurs mesurées est donc réduite. Cette technique introduit alors un biais sur les résultats qu'il est fondamental de corriger. Pour cela, nous effectuons deux autres séries de mesures, sur un échantillon contenant l'élément dont on souhaite mesurer la section efficace, avec tout d'abord une fenêtre de comptage réduite à 70% et centrée sur le maximum de détection (c'est-à-dire que seulement 70% du signal mesuré est recueilli) puis avec une fenêtre de comptage de 99% ou de 100% (Figure 5.6). Le signal recueilli est intense car la position des spectromètres correspond aux

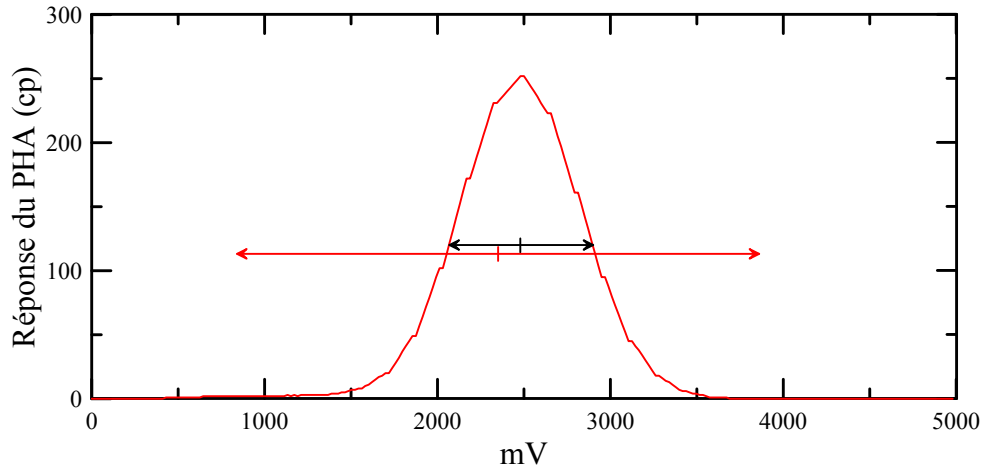


FIGURE 5.6 : Réglage de la fenêtre de comptage. La courbe représente la réponse de l'analyseur monocanal lors de la mesure d'une raie caractéristique. Le trait noir correspond à une fenêtre de 70% et le trait rouge à une fenêtre de 99%.

raies d'excitation de l'élément étudié ce qui assure une bonne statistique de comptage. Le rapport des deux grandeurs $I_{99\%}/I_{70\%}$ nous permet alors de connaître avec précision la portion de signal tronqué et donc de corriger le biais présent lors de la mesure du fond continu. Cette méthode de correction est valide d'un point de vu statistique car la dispersion énergétique du signal provient uniquement des spectromètres. Elle ne dépend pas du matériau irradié, ni de la tension d'accélération du faisceau d'électrons.

La grandeur $\int_{E_i - \frac{\Delta E_i}{2}}^{E_i + \frac{\Delta E_i}{2}} N(E)dE$ est obtenue grâce au code de simulation Monte-Carlo PENELOPE [24, 25], spécialisé dans le transport des électrons, des positrons et des photons dans la matière. Cette grandeur est calculée pour une cible virtuelle constituée du même matériau que la cible réelle et pour un faisceau d'électron d'énergie E_{ref} identique à celui utilisé précédemment. Il a été montré pour un certain nombre d'élément, dont le carbone, que les prédictions en absolu du fond continu par le code PENELOPE étaient en excellent accord avec la réalité et cela avec une incertitude inférieure à 5% [50] comme il est possible de le constater sur la Figure 5.7. La courbe en pointillé représente le spectre simulé du nickel, la courbe rouge correspond au spectre en absolu du nickel mesuré par un détecteur EDS dont l'efficacité de détection était connue. Le spectre ainsi affiché a donc été corrigé de la fonction instrumentale du détecteur utilisé. Et enfin la courbe en noir représente le spectre du nickel mesuré par un détecteur WDS avec un cristal LiF. Ce spectre n'a pas été corrigé de la fonction instrumentale du détecteur associé.

Le rapport entre la valeur du fond continu mesurée et calculée permet alors d'en déduire l'efficacité de détection du spectromètre à l'énergie mesurée.

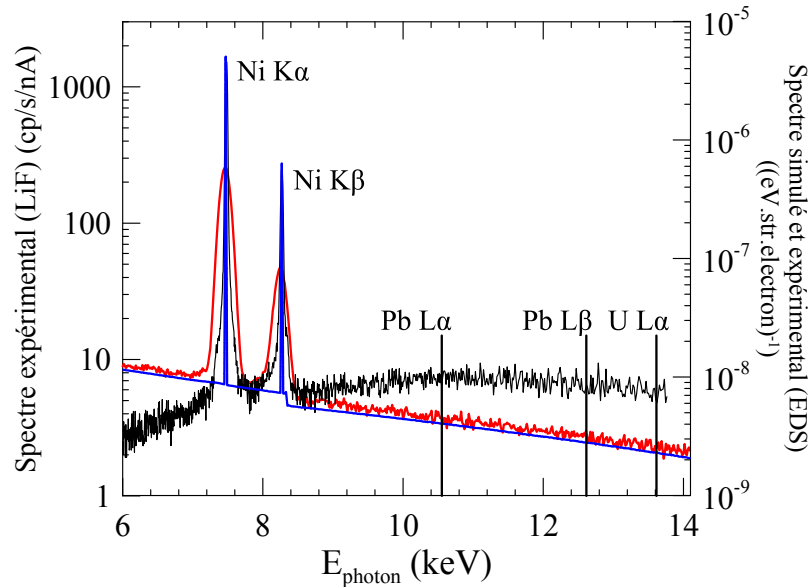


FIGURE 5.7 : Spectre du Ni simulé par PENELOPE et mesuré par un détecteur EDS et par un détecteur WDS.

Il arrive parfois que l'échantillon charge très légèrement sous l'action du faisceau électronique. Ceci a pour conséquence de décaler le spectre du fond continu de quelques dizaines d'électronvolts vers les basses énergies. Ce décalage peut être observé et mesuré en effectuant un spectre autour de la limite de Duane-Hunt. Cette limite correspond à l'énergie maximum du rayonnement X qui peut être émis par un électron du faisceau incident. Ce phénomène a lieu lorsque l'électron émet l'intégralité de son énergie cinétique sous la forme d'un unique photon de freinage. Ainsi, pour des électrons incidents d'énergie E , la longueur d'onde minimum émise est $\lambda = \frac{hc}{E}$. Lorsque l'échantillon se charge, les électrons sont ralentis par le champ électrique créé. L'énergie maximum du rayonnement pouvant ainsi être émis est alors inférieure à l'énergie des électrons incidents. Le fond continu mesuré se retrouve donc être décalé par rapport au fond continu calculé. Dans les plages d'énergies où celui-ci varie peu, l'erreur apportée par ce décalage peut être négligée notamment par rapport aux fluctuations des simulations Monte-Carlo.

Finalement, l'efficacité de détection obtenue est indépendante de l'énergie des électrons incidents. Elle ne dépend que du canal utilisé pour la détection, c'est-à-dire de l'énergie à laquelle les photons sont mesurés. Il faudra donc déterminer une efficacité de détection pour chaque spectromètre et pour chaque raie caractéristique mesurée, c'est-à-dire pour chaque position du cristal de diffraction.

5.1.5 Corrections dues à la variation de rendement des spectromètres

Lors de l'acquisition d'un spectre, la plage d'énergie mesurée est sujette aux variations de rendement de détection du spectromètre. Cela est d'autant plus vrai que les spectromètres à détecteurs gazeux présentent des sauts d'absorption correspondant aux différentes ionisations des couches électroniques des atomes composant le gaz de détection. Les variations de rendement sont aussi dues à la pression du gaz des détecteurs et aux différentes fenêtres de séparation entre les éléments du détecteur qui absorbent les rayons X avec une certaine probabilité en fonction de leur énergie. Il est possible de calculer analytiquement cette variation de rendement des spectromètres en tenant compte de paramètres géométriques associés au détecteur tels que la taille et la composition des différents éléments traversés par les photons, le cristal monochromateur utilisé, ou encore la pression et la composition du gaz présent dans les compteurs proportionnels, ainsi qu'en tenant compte de paramètres physiques tels que les coefficients d'absorption massique des différents constituants traversés en fonction de l'énergie des photons incidents. La Figure 5.8 représente les variations relatives du rendement d'un spectromètre possédant un cristal PET et un gaz d'argon-méthane haute pression. Cette courbe permet ainsi de corriger l'allure des spectres mesurés.

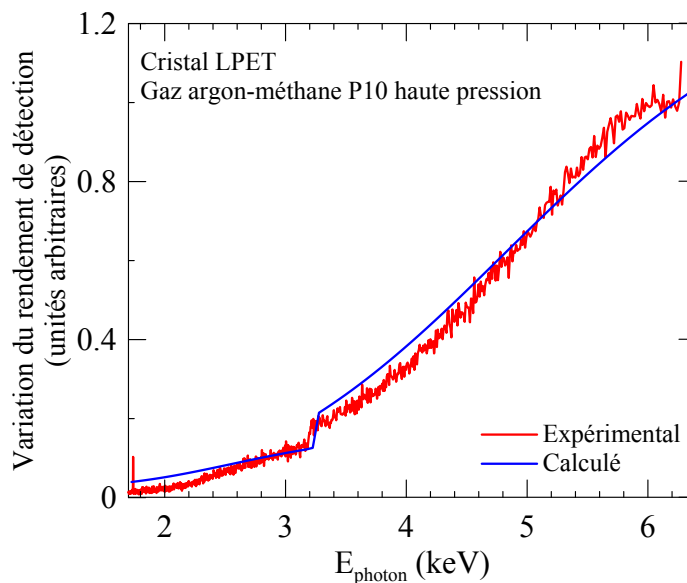


FIGURE 5.8 : Variation relative du rendement des spectromètres. Le saut d'absorption de l'argon, correspondant à l'ionisation d'une nouvelle couche électronique, est clairement visible à 3,2 keV.

5.1.6 Corrections dues au dépôt

5.1.6.1 Correction d'homogénéité

Lorsque l'on effectue un dépôt sous vide, la répartition de ce dépôt n'est pas isotrope dans l'espace si la quantité du matériau évaporé est trop faible ou si la cible est trop proche de la source d'évaporation. Néanmoins, elle varie de façon relativement lente en fonction de l'angle solide. Les épaisseurs des couches minces sont donc différentes d'une grille à l'autre, et parfois même d'un carreau à un autre. Mais elles sont supposées constantes sur un carreau donné car ses dimensions sont suffisamment petites (typiquement $220 \times 220 \mu\text{m}$). Les intensités mesurées sur chacune des grilles ne vont donc pas être directement comparables entre elles. Pour qu'elles le soient, il est nécessaire de leur appliquer un facteur de correction, dépendant uniquement de l'épaisseur. Celui-ci est calculé comme suit : pour un spectromètre donné et pour des conditions d'analyses identiques (tension d'accélération, courant du faisceau et position du cristal du spectromètre), l'intensité mesurée à un endroit donné sur l'une des grilles (que l'on notera G_i) s'exprimera sous la forme $I_{G_i}(E) = N^0 n_{e^-} \sigma_X(E) \frac{\Omega}{4\pi} \varepsilon t_{G_i} = Cste(E) t_{G_i}$ et l'intensité moyenne de tous les points de mesure sera : $\langle I_G \rangle = Cste(E) \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N t_{G_i}$. Ainsi le rapport de ces deux grandeurs $\frac{I_{G_i}}{\langle I_G \rangle} = \frac{t_{G_i}}{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N t_{G_i}}$ caractérise l'épaisseur du film là où la mesure i a eu lieu par rapport à l'épaisseur moyenne des différents points de mesure. De plus, ce rapport est indépendant du spectromètre et des conditions d'analyse et pourra donc être appliqué à n'importe quelle mesure effectuée à proximité du point de mesure i afin de tenir compte des variations d'épaisseur dues à l'inhomogénéité du dépôt. Dans certains cas, lorsque le dépôt est relativement homogène, le facteur peut être appliqué à l'ensemble d'une grille. Dans d'autres cas, il faudra restreindre son utilisation à un unique carreau. Une fois les valeurs d'intensité corrigées par ce facteur, elles deviennent comparables entre elles et il est alors possible de les moyenner.

5.1.6.2 Correction d'épaisseur

Pour les échantillons les plus épais, lorsque les mesures ont lieu à de faibles tensions d'accélération, proche de 5 kV, les effets du ralentissement des électrons dans l'échantillon ne peuvent plus être négligés. Cela provoque une distorsion de la courbe de section efficace ainsi mesurée pour les faibles énergies. En général cette distorsion n'est plus observable pour des tensions d'accélération supérieures à 20 kV. Lorsque des échantillons de plus faible épaisseur sont disponibles, et sur lesquels la distorsion n'est pas visible

même à faible tension d'accélération, il est possible de déterminer un facteur de correction permettant de corriger les mesures effectuées sur les échantillons les plus épais. Pour cela, il suffit de mesurer, à la tension d'accélération que nous souhaitons corriger et à une tension d'accélération de 20 ou 25 kV, l'intensité de rayons X sur l'échantillon de plus faible épaisseur. Le ratio de ces deux quantités est indépendant de l'épaisseur de l'échantillon et il ne dépend que du rapport des sections efficaces de production des rayons X de la raie étudiée. Ces mesures sont alors répétées mais cette fois-ci en utilisant l'échantillon le plus épais. Le rapport de ces deux nouvelles mesures dépend à la fois des sections efficaces et des effets liés au ralentissement des électrons dans l'échantillon et donc de l'épaisseur de ce dernier. Le facteur de correction est alors obtenu en effectuant le ratio des deux grandeurs précédemment obtenues. Ainsi, cette nouvelle quantité ne dépendra plus que des effets de ralentissement des électrons et de l'épaisseur de l'échantillon le plus épais, c'est-à-dire qu'il caractérisera l'augmentation d'intensité produite par le ralentissement des électrons. Cette procédure est à répéter pour toutes les tensions d'accélération que nous souhaitons corriger. Pour des épaisseurs restant inférieures à une dizaine de nanomètres, il peut raisonnablement être supposé que ce facteur est indépendant de la raie mesurée. Il pourra donc être déterminé grâce à la raie la plus intense et être utilisé pour corriger les raies de plus faible intensité.

L'avantage des échantillons dont le dépôt est relativement épais, est qu'ils permettent d'obtenir une meilleure statistique de comptage et qu'ils permettent de mesurer des raies de très faible intensité. En contrepartie, il est nécessaire de corriger le phénomène de distorsion qui apparaît aux faibles énergies d'électrons avec le facteur de correction précédent, ajoutant alors une incertitude supplémentaire sur le résultat obtenu.

5.1.7 Corrections après régression du spectre

5.1.7.1 Correction du fond continu

Comme nous l'avons vu précédemment, la détermination du fond continu est réalisée par une mesure à gauche et une mesure à droite de la raie. Cependant, à moins d'être infiniment éloigné du centre de la raie, celle-ci contribue à l'intensité détectée lors de la mesure des fonds. Il convient donc de soustraire la portion de signal due à la raie mesurée (ou aux raies mesurées s'il y en a plusieurs). Pour cela, nous utiliserons les résultats obtenus après régression du spectre par des pseudo-fonctions de Voigt pour les raies caractéristiques et par une droite pour le fond. Il sera alors possible de retrancher la contribution des raies caractéristiques aux énergies où les fonds ont été mesurés et donc de calculer la « vraie » valeur du fond continu sous la raie.

En notant E_{Bg+} et E_{Bg-} les énergies de mesure du fond à gauche et à droite de la raie, et en notant $Bg(E)$ la fonction affine représentant le fond continu et $PVoigt_j(E)$ la pseudo-fonction de Voigt représentant la jème raie caractéristique, l'intensité mesurée du « fond » à gauche et à droite s'obtient par :

$$I_{mes}(E_{Bg+}) = Bg(E_{Bg+}) + \sum_{j \in raies} PVoigt_j(E_{Bg+}) \quad (5.14)$$

$$I_{mes}(E_{Bg-}) = Bg(E_{Bg-}) + \sum_{j \in raies} PVoigt_j(E_{Bg-}) \quad (5.15)$$

A l'énergie de mesure de la raie E_{raie} , le fond est déterminé par interpolation linéaire grâce aux 2 mesures précédentes :

$$I_{Bgmes}(E_{raie}) = \frac{I_{mes}(E_{Bg+}) - I_{mes}(E_{Bg-})}{E_{Bg+} - E_{Bg-}} E_{raie} + \frac{I_{mes}(E_{Bg-})E_{Bg+} - I_{mes}(E_{Bg+})E_{Bg-}}{E_{Bg+} - E_{Bg-}} \quad (5.16)$$

Le « vrai » fond sous la raie, déterminé par régression, est quant à lui donné par :

$$I_{Bgreg}(E_{raie}) = Bg(E_{raie}) \quad (5.17)$$

En notant $I_{tot}(E_{raie})$ l'intensité totale mesurée à l'énergie de la raie d'intérêt, l'intensité mesurée de cette raie est :

$$I_{raiemes}(E_{raie}) = I_{tot}(E_{raie}) - I_{Bgmes}(E_{raie}) \quad (5.18)$$

L'intensité vraie de la raie est quant à elle donnée par :

$$I_{raireg}(E_{raie}) = I_{tot}(E_{raie}) - I_{Bgreg}(E_{raie}) \quad (5.19)$$

Le facteur de correction à appliquer à l'intensité mesurée est donc simplement :

$$A = \frac{I_{raireg}(E_{raie})}{I_{raiemes}(E_{raie})} \quad (5.20)$$

5.1.7.2 Correction due à un écart entre énergie de mesure et énergie du maximum de la raie

Dans certains cas de figure, il peut s'avérer que l'intensité mesurée de la raie ne corresponde pas à son maximum. Ce « défaut » peut survenir lorsque la raie principale s'accompagne de raies satellites ou de raies interférentes. Cela provoque un déplacement du maximum du spectre, qui ne correspond plus alors au maximum de la raie mesurée. Ce phénomène est d'autant plus important et sensible que la raie possède une largeur à mi-hauteur faible. Afin de déterminer avec exactitude l'intensité maximum de la raie, il

convient d'appliquer le facteur de correction suivant :

$$B = \frac{I_{raie\ reg}(E_{raie\ reg})}{I_{raie\ reg}(E_{raie\ mes})} \quad (5.21)$$

où $E_{raie\ mes}$ correspond à l'énergie de mesure de la raie et $E_{raie\ reg}$ correspond à l'énergie du maximum de la raie obtenu par régression.

5.1.7.3 Correction due aux interférences avec d'autres raies

Lorsque la raie principale s'accompagne de raies satellites ou de raies appartenant à d'autres éléments et venant interférer, l'intensité de la raie mesurée doit être corrigée de ces différentes contributions. Pour cela, nous utilisons le facteur de correction suivant :

$$C = \frac{I_{raie\ reg}(E_{raie\ mes})}{\sum_{j \in raies} PVoigt_j(E_{raie\ mes})} \quad (5.22)$$

Celui-ci correspond à la hauteur de la raie d'intérêt à l'énergie de la mesure, divisée par la hauteur totale des raies (sans le fond continu) à l'énergie de la mesure. Ce facteur caractérise la contribution de la raie d'intérêt dans la mesure d'intensité effectuée.

5.1.8 Traitement statistique des données

Lorsque l'intensité du signal recueilli est faible, les parasites et fluctuations statistiques peuvent fortement altérer les résultats. Il est donc nécessaire de recourir à un traitement statistique des données mesurées. Pour un ensemble de données comparables entre elles, appelé échantillon, il existe des traitements statistiques permettant d'exclure certaines valeurs avec un degré de confiance donné. Nous allons présenter les trois méthodes que nous avons mises en œuvre.

5.1.8.1 Test du Chi-Deux

Lors d'un comptage, le signal recueilli dans les détecteurs suit, au niveau de l'énergie, une loi binomiale. Il est possible d'approximer cette distribution binomiale par une distribution de Poisson lorsque le nombre d'événements détectés est supérieur à 50. Cependant, le caractère poissonien du comptage peut être mis en défaut par différents facteurs tels que : une dérive instrumentale au cours de la mesure, une détérioration au cours du temps de l'échantillon par le faisceau ou encore la charge de la surface de l'échantillon. Il est donc nécessaire de tester le caractère poissonien des mesures et de procéder à un contrôle des comptages. Pour cela, nous faisons appel au test du Chi-Deux

qui consiste, dans un premier temps, à calculer le rapport de la somme des écarts à la moyenne des comptages par la moyenne : $X^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (x_i - m)^2}{m}$ avec $m = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i$, x_i étant la valeur mesurée et N le nombre total de valeurs. Puis, dans un second temps, X^2 est comparé aux valeurs critiques de χ^2 pour un seuil de probabilité α donné. Les valeurs de χ^2 en fonction de N et de α sont données par des tables. Le paramètre α caractérise la probabilité de rejeter une valeur considérée comme trop grande (ou trop petite) alors qu'elle est en réalité due à une fluctuation statistique naturelle. Les résultats s'interprètent alors comme suit :

- si $X^2 < \chi^2(N - 1, \alpha = 5\%)$ alors les mesures sont de bonne qualité,
- si $\chi^2(N - 1, \alpha = 5\%) < X^2 < \chi^2(N - 1, \alpha = 1\%)$, alors les mesures sont de qualité moyenne,
- $X^2 > \chi^2(N - 1, \alpha = 0.1\%)$, alors les mesures sont erronées.

Ce test permet de contrôler l'instrumentation ainsi que la stabilité des mesures.

5.1.8.2 Test de Dixon et test de Grubbs

Parmi les valeurs mesurées, il se peut que certaines soient anormalement éloignées des autres. Ces valeurs peuvent être dues soit à un signal parasite, auquel cas il faut les exclure, soit à une fluctuation statistique naturelle, auquel cas il faut les conserver. Afin d'effectuer un traitement correct des données, il est nécessaire d'effectuer des tests statistiques sur ces valeurs suspectes. Pour cela nous disposons de deux tests : le test de Dixon [51] et le test de Grubbs.

a) Test de Dixon

Pour effectuer ce test, les données sont classées par ordre croissant : x_1, \dots, x_N , puis

- si $1 \leq N < 10$ alors
 - si x_1 est la valeur douteuse, nous calculons le rapport $r = \frac{x_2 - x_1}{x_N - x_1}$.
 - si x_N est la valeur douteuse, nous calculons le rapport $r = \frac{x_N - x_{N-1}}{x_N - x_1}$.
- si $10 \leq N$ alors
 - si x_1 est la valeur douteuse, nous calculons le rapport $r = \frac{x_3 - x_1}{x_{N-2} - x_1}$.
 - si x_N est la valeur douteuse, nous calculons le rapport $r = \frac{x_N - x_{N-2}}{x_N - x_3}$.

Le rapport r est alors comparé, en fonction de N , à une valeur critique de seuil de probabilité de 95% ou de 99%. Si le rapport est inférieur à la valeur critique au seuil de 95% (ou 99%), que l'on peut trouver dans des tables, alors la valeur suspecte doit être rejetée. On répète le processus jusqu'à ce que les valeurs suspectes ne soient plus rejetées.

b) Test de Grubbs

Ce test est similaire au test de Dixon. Les valeurs sont tout d'abord classées par ordre croissant x_1, \dots, x_N , puis

– si x_N est la valeur douteuse, nous calculons le rapport $G_N = \frac{\sum_{i=1}^{N-1} (x_i - m)^2}{\sum_{i=1}^N (x_i - m)^2}$ où m désigne la moyenne.

– si x_1 est la valeur douteuse, nous calculons le rapport $G_N = \frac{\sum_{i=2}^N (x_i - m)^2}{\sum_{i=1}^N (x_i - m)^2}$ où m désigne aussi la moyenne.

G_N est ensuite comparé, en fonction de N et du seuil de probabilité, à une valeur critique tabulée. Si G_N est inférieur à cette valeur, alors la mesure suspecte est rejetée.

Ici aussi le processus doit être répété jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de valeurs suspectes à être rejetées.

Une fois les tests de Dixon et de Grubbs appliqués, les résultats du test du Chi-Deux doivent être grandement améliorés.

5.2 Conclusion

Grâce à cette procédure, il va nous être possible de mesurer et de déterminer les sections efficaces de production de rayons X et d'ionisation des éléments lourds. Ces résultats pourront alors être comparés aux prédictions des modèles théoriques afin de les valider ou de les infirmer, permettant ainsi de déterminer leur fiabilité.

Chapitre 6

Mesures de sections efficaces de production des raies $L\alpha$, $L\beta$, $M\alpha$, $M\beta$ et $M\gamma$ du plomb par impact d'électrons

Introduction

Les sections efficaces de production des raies $L\alpha$, $L\beta$, $M\alpha$, $M\beta$ et $M\gamma$ du plomb sont mal connues, aussi bien d'un point de vue expérimental que théorique. Nous les avons mesurées pour une plage d'énergie variant du seuil d'ionisation jusqu'à 38 keV par impact d'électrons grâce à plusieurs séries de mesures effectuées sur deux ensembles de cibles différents.

Comme mentionné précédemment, les mesures ont été effectuées grâce aux deux microsondes CAMECA SX100 du Laboratoire de Métallographie et d'Analyse Chimique (LMAC) du centre CEA de Marcoule et du département des géosciences de l'université des sciences de Montpellier. Pour effectuer les mesures, elles disposent chacune de cinq spectromètres à dispersion de longueur d'onde. La valeur en absolue des sections efficaces de production des différentes raies a été mesurée sur trois spectromètres différents et ceci sur chacune des deux microsondes.

Les dénominations $L\alpha$ et $L\beta$ correspondent au regroupement de transitions énergétiquement très proches [52] et résumées dans le tableau suivant (Tableau 6.1) :

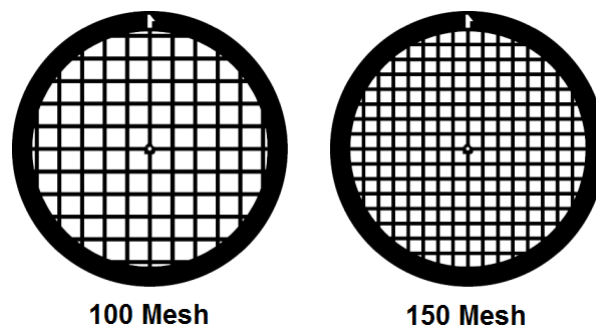
Raie	Transition	Énergie (keV)
$L\alpha 1$	$L3 - M5$	10,55
$L\alpha 2$	$L3 - M4$	10,45
$L\beta 1$	$L2 - M4$	12,61
$L\beta 2$	$L3 - N5$	12,62
$L\beta 3$	$L1 - M3$	12,79
$L\beta 4$	$L1 - M2$	12,31
$L\beta 5$	$L3 - O4, 5$	13,02
$L\beta 6$	$L3 - N1$	12,14
$L\beta 7$	$L3 - O1$	12,89

TABLEAU 6.1 : Dénominations et énergies des raies $L\alpha$ et $L\beta$ du Pb.

Les raies $M\alpha$, $M\beta$ et $M\gamma$ correspondent quant à elles aux transitions $M5 - N6, 7$; $M4 - N6$ et $M3 - N4, 5$. L'énergie correspondant à chacune de ces raies vaut respectivement 2,348 keV, 2,446 keV et 2,655 keV [52].

6.1 Réalisation et caractérisation des échantillons

Les échantillons utilisés pour effectuer les mesures sont constitués d'une fine couche de plomb déposée sur un film auto-soutenu de carbone d'une épaisseur de 25 nm environ, lui-même déposé sur des grilles de cuivre. Les grilles utilisées ont un diamètre de 3,05 mm et possèdent un motif carré (Figure 6.1). Deux types de grilles ont été utilisées : certaines avec une taille de trou de 205 μm (dites "100 mesh") et d'autres avec une taille de trou de 125 μm (dites "150 mesh").

FIGURE 6.1 : Les grilles de cuivre utilisées possèdent un motif carré et une taille de trou de 205 μm (à gauche) ou de 125 μm (à droite).

Les échantillons ont été réalisés par évaporation sous vide de plomb massif. Trois évaporations ont été effectuées, avec des masses de plomb différentes, constituant alors trois jeux d'échantillons d'épaisseurs différentes. Pour chacune de ces évaporations, quatre grilles de cuivre avec film de carbone auto-soutenu étaient présentes, ainsi que deux

échantillons de carbone graphite massifs partiellement masqués et un échantillon de carbone pyrolytique lui aussi massif et partiellement masqué. Les grilles de carbone ayant été utilisées lors de l'évaporation de la plus petite masse de plomb sont destinées aux mesures de faibles énergies. Afin de minimiser la contribution des électrons rétrodiffusés, qui devient plus importante à ces basses énergies, certaines des grilles avec film de carbone ont préalablement été passées sous un plasma d'oxygène. L'épaisseur du film de carbone a ainsi été réduite à une valeur d'environ 5 nm.

Afin de déterminer les valeurs des sections efficaces, il est important de mesurer avec précision les épaisseurs des dépôts de plomb. Dans la suite, ces dernières seront exprimées en $\mu\text{g}/\text{cm}^2$. Il s'agit simplement de l'épaisseur divisée par la masse volumique du matériau. Cette grandeur permet de s'affranchir de la densité du matériau et permet d'effectuer des comparaisons d'« épaisseurs » entre des dépôts constitués de matériaux différents.

Sur le premier ensemble de cibles, le dépôt de plomb a été mesuré à $8,7 \mu\text{g}/\text{cm}^2$. Sur le second jeu de cibles, l'épaisseur du dépôt de plomb est beaucoup plus fine que précédemment et vaut $0,18 \mu\text{g}/\text{cm}^2$. Enfin, l'épaisseur du troisième jeu d'échantillons a été déterminée à $8,5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$. Ce dernier a été réalisé avec moitié moins de matière que le premier dépôt. Cependant la taille de la couche de plomb est sensiblement la même. Ceci met clairement en évidence que pour de faibles masses évaporées, le dépôt peut s'effectuer de manière non isotrope et non homogène. Nous n'utiliserons pas ce dernier jeu d'échantillons pour nos mesures car il est identique au premier.

L'incertitude sur la détermination des épaisseurs des dépôts est d'environ 2 à 3%.

6.2 Spectres

6.2.1 Spectres des raies L

Pour effectuer les mesures des raies $L\alpha$ et $L\beta$, les cristaux analyseurs utilisés sont de type LLiF (large fluorure de lithium) et LiF (fluorure de lithium). Le cristal large est utilisé dans un montage de type Johansson et le second cristal dans un montage de type Johann.

Le spectre total obtenu par le cristal LLiF (Figure 6.2) montre clairement que la raie $L\alpha$ est en réalité composée de plusieurs raies d'énergies différentes. Cette distinction est facilement visible ici grâce à la haute résolution énergétique apportée par les spectromètres de type WDS.

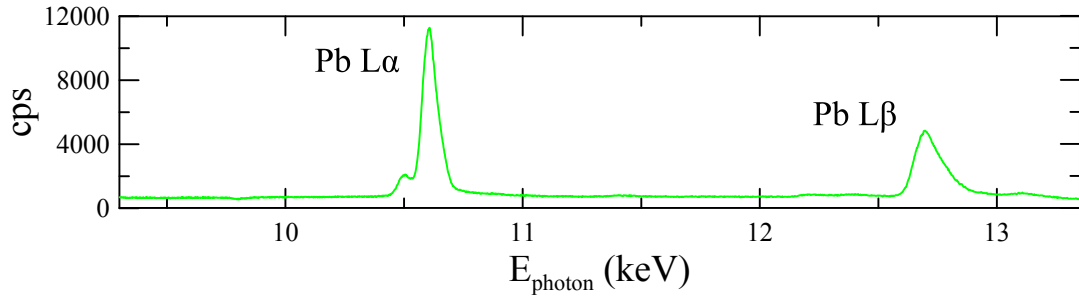


FIGURE 6.2 : Spectre d'émission des raies L du plomb pour une tension d'accélération des électrons incidents de 20 keV.

Afin d'obtenir un spectre plus précis, nous avons fait varier de quelques mRad l'angle du cristal autour de la position correspondant au maximum de la raie étudiée. La Figure 6.3 montre le spectre de rayons X normé correspondant à la transition $L\alpha$ du plomb sous un faisceau d'électrons incidents de 20 keV et mesuré sur une des cibles auto-supportées.

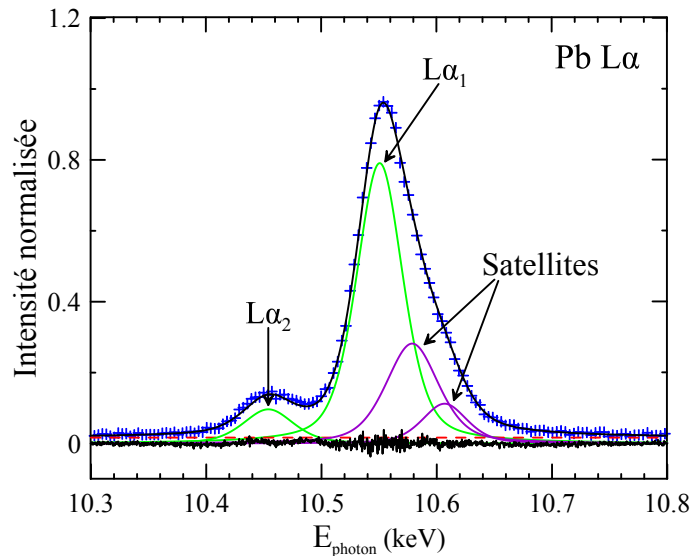


FIGURE 6.3 : Raie $L\alpha$ du Pb ainsi que ses raies satellites mesurées sur une cible de type couche mince auto-supportée.

Afin de déterminer son aire, le spectre expérimental a été interpolé en utilisant des pseudo-fonctions de Voigt (équation (5.7)). Le tableau 6.2 donne les valeurs des paramètres obtenus après régression pour les raies principales ainsi que pour les raies satellites correspondant à la transition $L\alpha$. Les résultats obtenus pour la raie $L\beta$ sont donnés en annexe A.1.1.

Nous constatons la présence d'une grande raie satellite appartenant à $L\alpha_1$ ainsi qu'une autre raie satellite mais d'intensité plus faible. Il est probable que ces satellites soient la superposition de plusieurs transitions énergétiquement proches et ici non résolues.

Raie	E_0 (keV)	H	Γ (keV)	k	Aire (eV)
$L\alpha 1$	10,551	0,791	47,55	0,42	48,04
$L\alpha 2$	10,454	0,097	51,32	0,42	6,33
Satellite 1	10,579	0,282	53,91	0,42	19,42
Satellite 2	10,607	0,112	45,90	0,42	6,59

TABLEAU 6.2 : Paramètres des pseudo-fonctions de Voigt utilisées pour effectuer une régression du spectre de la raie $L\alpha$ du plomb afin d'en déterminer son aire.

Sur la Figure 6.3 est aussi représentée la courbe de déviation (ou encore résidu). Il s'agit de la différence entre les valeurs expérimentales et les fonctions obtenues par régression. Nous pouvons constater que cette courbe varie très peu et reste proche de zéro, indiquant la bonne qualité de la régression.

L'incertitude associée à la détermination de l'aire des raies L est d'environ 1 à 2%.

6.2.2 Spectres des raies M

Les cristaux de diffraction utilisés pour mesurer les raies $M\alpha$, $M\beta$ et $M\gamma$ sont de type LPET (large pentaerythritol) et de type PET (pentaerythritol). Ils sont respectivement montés suivant une configuration de type Johansson et une configuration de type Johann.

Pour une énergie du faisceau incident donnée, le spectre de rayons X correspondant à une raie particulière a été obtenu en faisant varier l'angle du cristal de diffraction de quelques mRad. En balayant l'intégralité de la plage du cristal PET, nous obtenons le spectre représenté Figure 3.7 regroupant les trois principales raies M .

La mesure plus précise des spectres permet alors d'effectuer une régression non linéaire avec des pseudo-fonctions de Voigt de même formule que précédemment. Ainsi avec une énergie des électrons incidents de 10 keV, nous obtenons, pour la raie $M\alpha 1, 2$, le résultat suivant :

Les paramètres obtenus par régression non linéaire sont les suivants :

Raie	E_0 (keV)	H	Γ (keV)	k	Aire (eV)
$M\alpha 1$	2,345	0,936	4,511	0,94	6,506
$M\alpha 2$	2,340	0,030	6,407	0,94	0,296
Satellite 1	2,350	0,136	6,879	0,94	1,438
Satellite 2	2,355	0,053	5,687	0,94	0,461
Satellite 3	2,360	0,016	5,596	0,94	0,135

TABLEAU 6.3 : Paramètres des pseudo-fonctions de Voigt utilisées pour effectuer une régression du spectre de la raie $M\alpha$ du plomb.

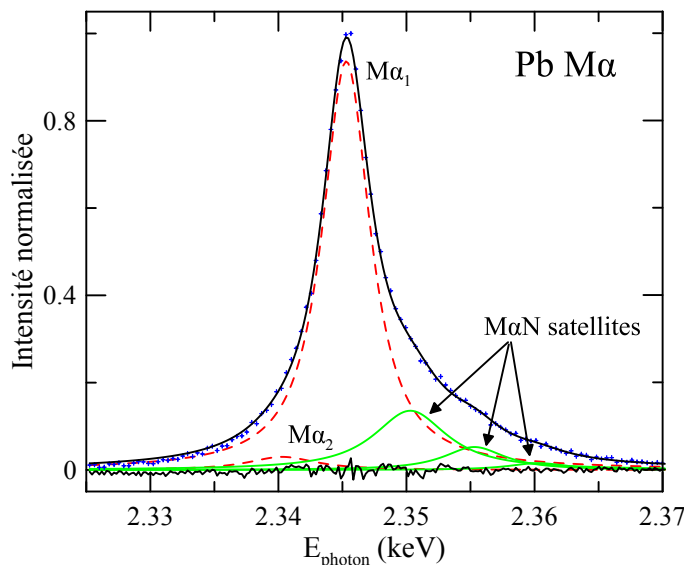


FIGURE 6.4 : Raies $M\alpha_1$ et $M\alpha_2$ du Pb ainsi que leurs raies satellites mesurées sur une cible de type couche mince auto-supportée.

Le paramètre k indique la prépondérance de la lorentzienne par rapport à la gaussienne. Plus celui-ci sera proche de l'unité, plus la forme de la pseudo-fonction de Voigt tendra vers une fonction de Lorentz. Dans le tableau précédent, le paramètre k est proche de 1, indiquant qu'il y a peu de déformation du spectre due à l'instrumentation. Les résultats obtenus pour les raies $M\beta$ et $M\gamma$ sont présentés en Annexe A.1.2 et A.1.3.

Comme nous l'avons vu au chapitre précédent, d'après les principes de mécanique quantique, pour une raie donnée, la largeur à mi-hauteur (FWHM) de la lorentzienne caractérise la durée de l'état excité donnant naissance au rayonnement constituant la raie. En effet, l'inégalité d'Heisenberg reliant l'énergie et le temps s'exprime par $\Delta E \cdot \Delta t \geq \frac{\hbar}{2}$ et il est couramment écrit $\Delta E \cdot \Delta t \approx \frac{\hbar}{2}$. La lorentzienne et la gaussienne ayant même largeur à mi-hauteur dans la pseudo-fonction de Voigt, l'extension énergétique de la raie mesurée (ΔE) donne une indication sur la durée de vie de l'atome excité (Δt).

Afin de vérifier la cohérence des paramètres Γ obtenus par régression, il est possible de les comparer aux valeurs des temps de demi-vie des états excités disponibles dans la littérature. Les paramètres issus de la régression doivent être du même ordre de grandeur que ces derniers. Ils peuvent cependant être plus élevés car ils sont entachés de l'élargissement spectral dû à l'instrumentation (Tableau 6.4) mais ce n'est pas systématiquement le cas (car ce sont des pseudo-fonctions de Voigt qui ont été utilisées pour effectuer la régression et non des fonctions de Voigt). Les résultats obtenus sont en bon accord avec les données de la littérature [53].

L'aire normalisée de ces spectres va ainsi pouvoir être utilisée pour la détermination des différentes sections efficaces. Ici aussi, l'incertitude associée au calcul des aires des

Raie	Cette étude		Zschornack [53]	
	E (keV)	Γ (eV)	E (keV)	Γ (eV)
$M\alpha 1$	2,346	4,5	2,346	2,71
$M\alpha 2$	2,341	3,9	2,34	2,74
$M\beta$	2,45	5,1	2,443	2,77
$M\gamma 1$	2,66	16	2,653	17,73
$M\gamma 2$	2,63	16	2,63	18,39

TABLEAU 6.4 : Énergies et largeurs à mi-hauteur des raies M du Pb.

différentes raies a été évaluée à environ 2%.

6.3 Efficacité de détection des spectromètres

6.3.1 Efficacité de détection des raies L

Afin d'obtenir une valeur en absolu des sections efficaces, il est nécessaire de connaître l'efficacité de détection des spectromètres. La détermination de cette efficacité pour les raies L a été effectuée grâce à un échantillon massif de nickel, irradié par un faisceau d'électrons accélérés par une tension de 20 kV et sous un courant de 200 nA.

L'efficacité de détection a été déterminée aux énergies $E_{L\alpha} = 10,552$ keV et $E_{L\beta} = 12,614$ keV correspondant aux maximums des deux raies étudiées (et étant les plus énergétiques de la série L). Le signal recueilli étant très faible, 70 points de mesures ont été réalisés avec des temps de comptage de 240 s. De plus, nous avons appliqué la technique de réduction de la fenêtre de détection du PHA comme décrit précédemment. Pour cela la mesure du fond continu a été effectuée sur un étalon massif de nickel avec une fenêtre de 70% ainsi que sur un étalon massif de plomb, aux mêmes énergies et avec des fenêtres de détection de 70% et 99%. Ces deux dernières mesures ont permis de corriger le biais de la première mesure comme expliqué au chapitre 5.

L'intensité totale théorique générée par le fond continu sur un étalon de nickel et par un faisceau d'électrons de 20 kV a été calculée par le code Monte-Carlo PENELOPE. L'efficacité de détection pour chacun des spectromètres utilisés a ainsi pu être obtenue en comparant le fond continu mesuré au fond continu simulé.

L'incertitude associée à la détermination du rendement des spectromètres est constituée de l'incertitude sur la mesure du fond continu et de l'incertitude sur le calcul Monte-Carlo. La somme quadratique de ces incertitudes a été évaluée à environ 5%.

6.3.2 Efficacité de détection des raies M

Le principe de détermination des rendements des spectromètres utilisés pour mesurer les raies M est le même que précédemment, seuls les constituants et les énergies changent. Cette fois, le fond continu a été mesuré sur un échantillon de carbone massif avec des électrons possédant une énergie de 6 keV et sous un courant de 300 nA.

L'intensité du fond continu a été mesurée aux énergies des différentes raies M étudiées. Au total, 40 points de mesures ont été réalisés avec, ici aussi, des temps de comptage de 240 s. La même technique de réduction de la fenêtre de détection a été utilisée afin de s'affranchir des signaux parasites.

L'intensité du fond continu théorique a été calculée à l'aide du code PENELOPE en simulant l'interaction d'un faisceau d'électrons, ayant ici aussi une énergie de 6 keV, avec une cible massive de carbone (Figure 6.5).

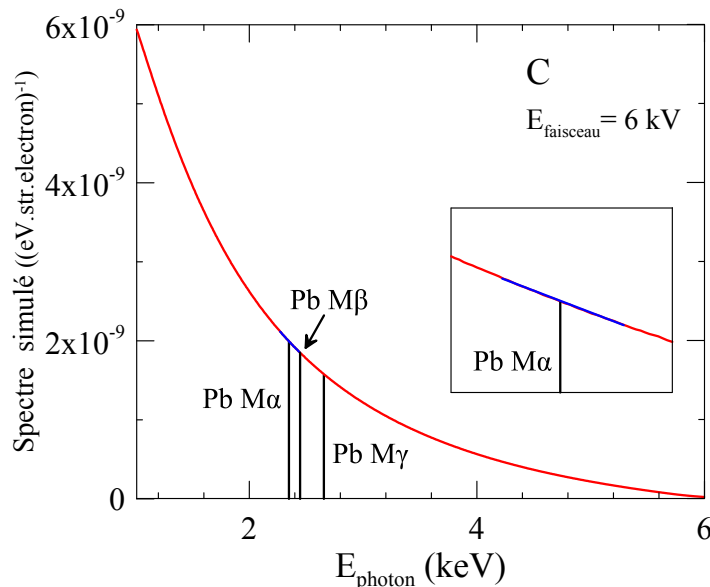


FIGURE 6.5 : Spectre émis par un échantillon massif de carbone sous un faisceau de 6 keV et simulé par PENELOPE. Les énergies des raies M du plomb sont aussi indiquées.

Afin de moyenniser les fluctuations des points calculés par les simulations, une régression linéaire a été effectuée dans de petits domaines d'énergies centrés sur les énergies des raies mesurées. Cette méthode est ici valide car l'allure générale de la courbe varie lentement et est quasiment linéaire dans les plages d'énergies choisies, comme illustré en Figure 6.5 pour la raie $Pb M\alpha$.

Le rapport entre l'intensité du fond continu mesurée et calculée a ici aussi permis de déterminer les rendements de détection des spectromètres utilisés.

Ici aussi, l'incertitude sur l'efficacité de détection des spectromètres a été évaluée à 5%.

6.4 Mesures d'intensités

6.4.1 Mesure des intensités des raies L sur couches minces auto-soutenues

Les intensités des raies L du plomb ont été mesurées pour des tensions d'accélération variant de 13 keV à 36 keV avec un pas de 1 keV jusque 30 keV, puis avec un pas de 2 keV. Pour chacune de ces tensions, trois longueurs d'onde ont été mesurées : la première située à l'énergie caractéristique de la raie et les deux autres situées de part et d'autre de la raie de manière à mesurer le bruit de fond (tableau 6.5).

	Énergie de mesure (keV)		
	Fond gauche	Raie	Fond droit
$L\alpha$	10,350	10,552	10,861
$L\beta$	12,263	12,614	12,989

TABLEAU 6.5 : Énergies auxquelles les mesures des raies L ont été effectuées.

Toutes les mesures ont eu lieu sur le jeu de grilles dont le dépôt de plomb était le plus épais et deux mesures ont été effectuées sur chacune des quatre grilles sous un faisceau de 100 nA, soit au total 8 mesures par tension d'accélération.

Nous obtenons alors, en relatif, l'allure des sections efficaces de production des raies $L\alpha$ et $L\beta$ du plomb en fonction de l'énergie des électrons incidents.

L'incertitude de comptage, liée aux fluctuations statistiques des mesures, est de 4% pour la raie Pb $L\alpha$ et de 4,5% pour la raie Pb $L\beta$.

6.4.2 Mesure des intensités des raies M sur couches minces auto-soutenues

Les intensités correspondant aux différentes raies M ont été mesurées pour une plage d'énergie variant de 3 keV à 38 keV. Comme précédemment, pour chaque tension d'accélération des électrons incidents, le nombre de coups cumulés a été mesuré à l'énergie de la raie, ainsi qu'à gauche et à droite du pic pour déterminer le bruit de fond (tableau 6.6). Les mesures ont eu lieu avec un pas de 0,5 keV jusque 6 keV, puis avec un pas de 1 keV jusque 30 keV et enfin avec un pas de 2 keV jusque 38 keV. Pour chacune des basses énergies, jusque 15 keV, quatre points de mesures ont été effectués sur chacune des quatre grilles dont le dépôt est de 0,18 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$. Pour les plus hautes énergies, deux points de mesure ont été réalisés sur chacune des quatre grilles du jeu d'échantillons dont le dépôt est de 8,7 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$.

Pour chaque mesure, l'intensité du faisceau d'électrons était d'environ 100 nA. Le courant du faisceau fluctuant légèrement d'une mesure à l'autre, les intensités sont exprimées en coup/s/nA afin qu'elles puissent être comparées entre elles.

	Énergie de mesure (keV)		
	Fond gauche	Raie	Fond droit
$M\alpha$	2,329	2,348	2,367
$M\beta$	2,425	2,446	2,467
$M\gamma$	2,613	2,655	2,697

TABLEAU 6.6 : Énergies auxquelles les mesures des raies M ont été effectuées.

Les deux jeux d'échantillons ayant des épaisseurs de dépôt de plomb différentes, les intensités recueillies à basse tension doivent être ajustées afin d'être comparables aux résultats obtenus à plus haute tension. Pour cela nous utilisons la mesure à 15 keV qui a eu lieu sur les deux jeux de grilles afin d'effectuer le raccordement entre les mesures effectuées à basse tension et à haute tension. Le rapport de ces deux mesures fournit, de façon relative, un coefficient qui permet de réajuster les résultats obtenus aux basses tensions.

Du fait de la faible intensité de rayons X mesurée aux tensions proches des seuils d'ionisation et de la plus faible épaisseur du dépôt de plomb des échantillons ayant servi à effectuer les mesures à ces tensions, les incertitudes associées à la statistique de comptage sont plus grandes. Ceci est particulièrement prononcé sur la raie $M\gamma$ car celle-ci est de faible intensité comparée aux raies $M\alpha$ et $M\beta$. En moyenne, la statistique de comptage a été estimée à 4% pour la raie $M\alpha$, à 4,5% pour la raie $M\beta$ et à 5% pour la raie $M\gamma$ pour des énergies de mesures variant de 3 à 15 keV. Pour la gamme de mesures allant de 15 keV à 38 keV, les incertitudes sur la statistique de comptage ont été estimées à 2% pour la raie $M\alpha$, à 2% pour la raie $M\beta$ et à 4,5% pour la raie $M\gamma$.

6.4.3 Mesure des intensités des raies M sur échantillon massif

La mesure sur couches minces auto-soutenues présente l'avantage de fournir un résultat ne nécessitant que peu de traitement avant de pouvoir être utilisé. Cependant la réalisation de ces couches est délicate et il est parfois plus facile d'effectuer les mesures sur des couches minces dont le substrat est massif ou sur des échantillons (massifs) constitués uniquement de l'élément que nous souhaitons mesurer. Dans ces deux derniers types d'échantillons, les phénomènes de distributions en profondeur de l'émission X et d'absorption des photons ne peuvent pas être négligés. Il est donc nécessaire de tenir compte de ces phénomènes en apportant des facteurs de corrections aux valeurs mesurées.

Les mesures effectuées sur le plomb massif donnent des résultats dont l'incertitude est extrêmement faible due à la grande quantité de signal émis (Figure 6.6).

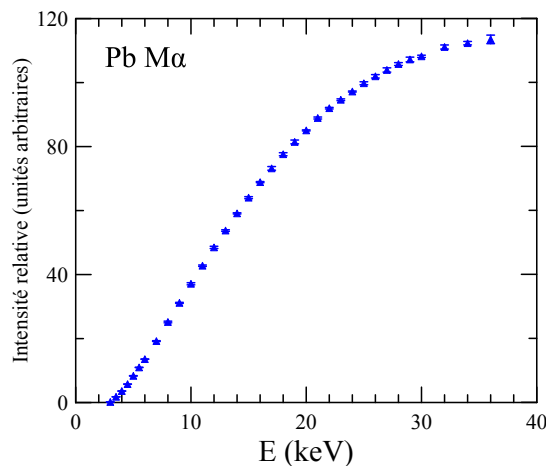


FIGURE 6.6 : Intensité de la raie $M\alpha$ mesurée en fonction de l'énergie sur un échantillon de plomb massif.

Une fois les mesures corrigées de tous les phénomènes provoqués par le caractère massif de l'échantillon (par la méthode de correction utilisant la fonction de distribution en profondeur des ionisations $\phi(\rho z)$), la section efficace peut être comparée à celles obtenues sur couches minces auto-supportées (Figure 6.7).

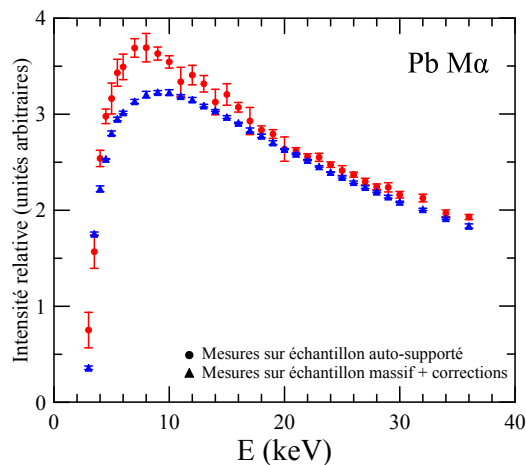


FIGURE 6.7 : Comparaison entre l'intensité de la raie Pb $M\alpha$ mesurée sur couche mince auto-supportée et sur échantillon massif après correction.

Nous constatons qu'il existe une très nette différence entre l'intensité mesurée sur les couches minces auto-supportées et celle mesurée sur l'échantillon massif puis corrigée. La méthode de correction a tendance à sur-corriger les valeurs dans la plage d'énergie 5-17 keV.

A titre de comparaison, il a aussi été effectué des mesures sur des échantillons constitués d'un dépôt de plomb sur un substrat massif de carbone. Il a été constaté que ce type d'échantillon n'apporte pas de meilleurs résultats que les échantillons de type auto-supportés. En effet la taille du dépôt est sensiblement la même pour ces deux types d'échantillons. La quantité d'électrons rétrodiffusés par le substrat massif de carbone est importante et il est nécessaire d'en tenir compte. Ceci induit une nouvelle source d'incertitudes dans la détermination des sections efficaces, ce qui n'est pas souhaitable. Les seuls avantages de ce type d'échantillon, par rapport aux échantillons auto-supportés, sont une réalisation plus facile et une meilleure résistance mécanique. Cependant, concernant ce dernier point, dans les gammes de tensions et de courants que nous utilisons, les échantillons auto-supportés sont suffisamment résistants pour ne pas être détériorés par le faisceau d'électrons.

Dans la suite des travaux, nous privilégierons donc les résultats obtenus par des mesures sur couches minces auto-soutenues lorsque celles-ci sont réalisables.

6.5 Détermination des sections efficaces de production des raies L et M du plomb

Une fois les intensités relatives mesurées, il devient possible d'en déduire les valeurs des sections efficaces de production des différentes raies grâce au rendement des spectromètres, à l'aire normalisée de ces raies et à l'épaisseur du dépôt de plomb.

6.5.1 Sections efficaces de production des raies $L\alpha$ et $L\beta$

Les sections efficaces de production des raies $L\alpha$ et $L\beta$ obtenues sont représentées en Figure 6.8. Les données numériques de ces sections efficaces sont présentées en Annexe A.2.

Les incertitudes globales ont été calculées comme étant la somme quadratique des incertitudes associées aux différents paramètres expérimentaux utilisés pour la détermination des sections efficaces. Ainsi l'incertitude sur la section efficace de production de la raie $L\alpha$ est de 7% et celle associée à la section efficace de production de la raie $L\beta$ est de 7,5%.

Les résultats ont été comparés au seul jeu de données expérimentales de la littérature et mesuré par Wu et al. [54]. Les mesures ont aussi été comparées aux prédictions des modèles théoriques de sections efficaces d'ionisation. Ces dernières ont été converties en

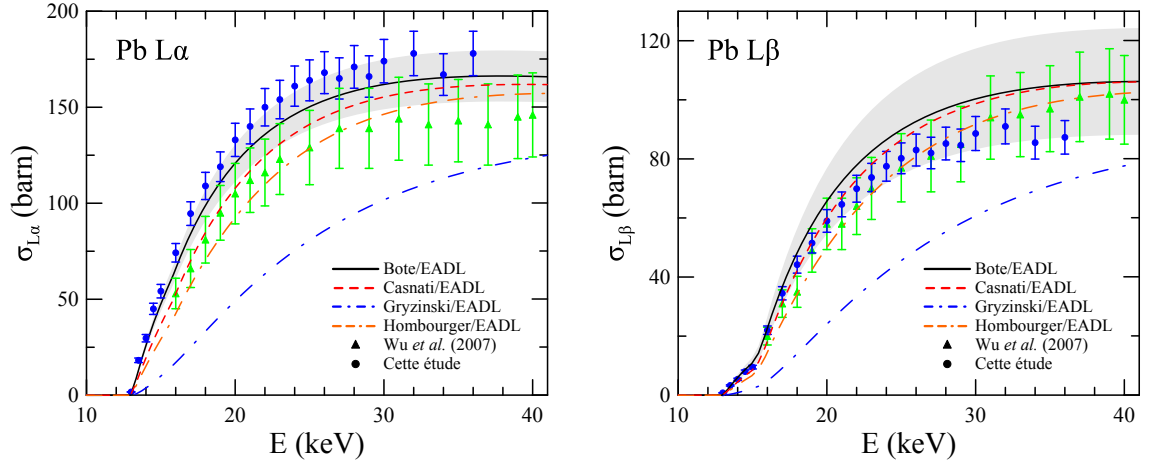


FIGURE 6.8 : Sections efficaces de production des raies $L\alpha$ et $L\beta$ du plomb mesurées au cours de cette étude et calculées grâce à différents modèles.

sections efficaces de production des raies $L\alpha$ et $L\beta$ grâce aux formules suivantes :

$$\sigma_{L\alpha}(E) = \frac{\Gamma_{L3M4,5}}{\Gamma_{L3Total}} \omega_{L3} [\sigma_{L3}(E) + f_{23}\sigma_{L2}(E) + (f_{13} + f_{12}f_{23} + f'_{13}) \sigma_{L1}(E)] \quad (6.1)$$

$$\begin{aligned} \sigma_{L\beta}(E) = & \frac{\Gamma_{L3N1,4,5} + \Gamma_{L3O1,4,5}}{\Gamma_{L3Total}} \omega_{L3} [\sigma_{L3}(E) + f_{23}\sigma_{L2}(E) + (f_{13} + f_{12}f_{23} + f'_{13}) \sigma_{L1}(E)] \\ & + \frac{\Gamma_{L2M4}}{\Gamma_{L2Total}} \omega_{L2} [\sigma_{L2}(E) + f_{12}\sigma_{L1}(E)] + \frac{\Gamma_{L1M2,3}}{\Gamma_{L1Total}} \omega_{L1} \sigma_{L1}(E) \end{aligned} \quad (6.2)$$

où $\sigma_i(E)$ représente la section efficace d'ionisation de la sous-couche i à l'énergie E , ω_i est le rendement de fluorescence de la couche i , Γ_{ij} représente la probabilité que l'émission radiative ait lieu entre les sous-couches i et j et f_{ij} représente la probabilité d'effectuer une transition Coster-Kronig entre les sous-couches i et j . Ces paramètres sont les mêmes que ceux déjà définis à la fin du chapitre 4 et leurs valeurs peuvent être trouvées dans [55, 56] pour les rendements de fluorescence et les probabilités de transition Coster-Kronig et dans [57, 58] pour les taux d'émission de rayons X. Tous ces paramètres peuvent aussi être extraits de la bibliothèque de paramètres de relaxation atomique EADL [2]. Dans un souci de "compatibilité" et d'homogénéité entre ces paramètres, nous avons choisi d'adopter ceux de la bibliothèque EADL. Les paramètres atomiques proviennent ainsi tous d'une même source. Leurs valeurs sont résumées dans les tableaux 6.7 et 6.8.

ω_{L1}	ω_{L1}	ω_{L1}	f_{12}	$f_{13} + f'_{13}$	f_{23}
0,098	0,404	0,352	0,056	0,698	0,121

TABEAU 6.7 : Rendements de fluorescence et transitions Coster-Kronig des sous-couches L utilisés dans cette étude.

Les incertitudes liées aux valeurs de ces paramètres sont d'environ 10% pour le taux de

$\Gamma_{L3M4,5}/$	$\Gamma_{L3N1,4,5}/$	$\Gamma_{L3O1,4,5}/$	$\Gamma_{L2M4}/$	$\Gamma_{L1M2,3}/$
$\Gamma_{L3Total}$	$\Gamma_{L3Total}$	$\Gamma_{L3Total}$	$\Gamma_{L2Total}$	$\Gamma_{L1Total}$
0,774	0,159	0,0224	0,790	0,699

TABLEAU 6.8 : Taux d'émission de rayons X des sous-couches L utilisés dans cette étude.

radiation (produit du rendement de fluorescence et du taux d'émission de rayons X) des raies L et d'autant pour les transitions Coster-Kronig. La bande grisée représentée sur la Figure 6.8 correspond à la bande d'incertitude associée à l'utilisation de ces paramètres lors de la conversion des sections efficaces d'ionisation en sections efficaces de production de rayons X. Elle vaut 8% pour la raie $L\alpha$ et 17% pour la raie $L\beta$.

Les résultats expérimentaux obtenus pour la raie $L\beta$ sont en très bon accord avec les mesures effectuées par Wu et al. ainsi qu'avec les résultats calculés par Bote et al. [1] dans la théorie DWBA. Ceci est d'autant plus vrai aux basses énergies où la forme de la section efficace $L\beta$ épouse très bien la forme de la courbe obtenue théoriquement. En moyenne, les sections efficaces DWBA sont 8% supérieures aux mesures expérimentales. Les prédictions des modèles de Casnati et de Hombourger reproduisent bien nos mesures. Les valeurs fournies par le modèle de Gryzinski sont quant à elles 40% inférieures aux données expérimentales.

Les mesures de sections efficaces de production de la raie $L\alpha$ sont correctes elles aussi, mais elles sont supérieures aux mesures effectuées par Wu et al. d'environ 25%. Les sections efficaces calculées par Bote et al. sont 10% inférieures à nos mesures, mais la forme de la courbe théorique reproduit parfaitement bien la forme de la courbe expérimentale. Les mesures ont aussi été comparées aux modèles de Casnati, de Hombourger et de Gryzinski. Ces derniers sous-estiment en moyenne nos valeurs expérimentales de respectivement 15%, 20% et 50%. La forme de la courbe tirée du modèle de Gryzinski n'est pas compatible avec les mesures expérimentales.

6.5.2 Sections efficaces de production des raies $M\alpha$, $M\beta$ et $M\gamma$

Les sections efficaces de production des raies $M\alpha$, $M\beta$ et $M\gamma$ ont pu être déduites des mesures effectuées précédemment. Les valeurs obtenues sont présentées en Annexe A.2 et représentée Figure 6.9.

Les incertitudes globales associées aux mesures des sections efficaces $\sigma_{M\alpha}$, $\sigma_{M\beta}$ et $\sigma_{M\gamma}$ sont respectivement de 6,5%, 7% et 12% dans la gamme d'énergie 3-15 keV et légèrement moins dans la gamme 15-38 keV.

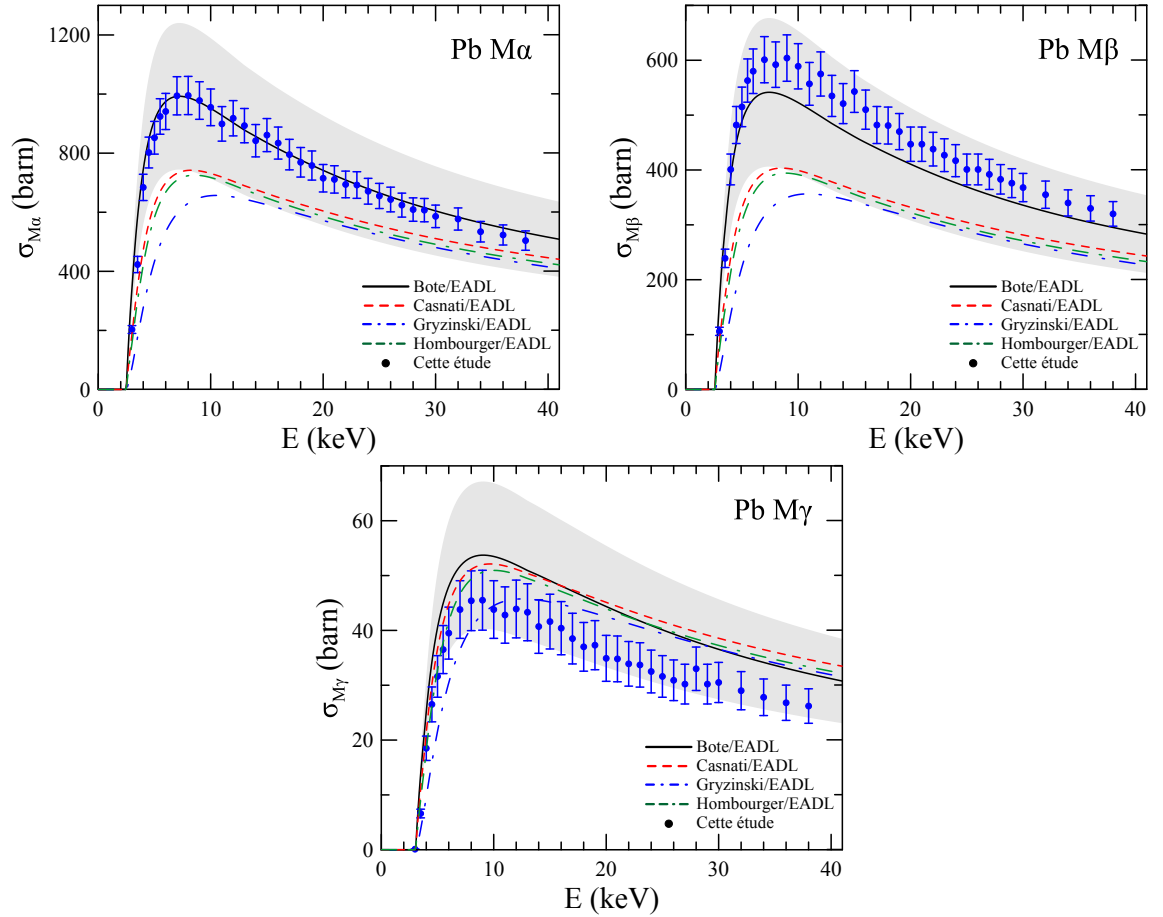


FIGURE 6.9 : Sections efficaces de production des raies $M\alpha$, $M\beta$ et $M\gamma$ du plomb mesurées au cours de cette étude et calculées grâce à différents modèles.

Il n'a pas été trouvé dans la littérature d'autres valeurs expérimentales auxquelles comparer nos mesures. Cependant nous pouvons toujours les comparer aux prédictions des modèles théoriques de sections efficaces d'ionisation. Ces dernières ont été converties en sections efficaces de production de rayons X grâce aux formules :

$$\begin{aligned}
\sigma_{M\alpha}(E) = & \frac{\Gamma_{M5N6,7}}{\Gamma_{M5Total}} \omega_{M5} \{ \sigma_{M5}(E) + \sigma_{L1}(E)n_{L1M5} + \sigma_{L2}(E)n_{L2M5} + \sigma_{L3}(E)n_{L3M5} \\
& + (\sigma_{M4}(E) + \sigma_{L1}(E)n_{L1M4} + \sigma_{L2}(E)n_{L2M4} + \sigma_{L3}(E)n_{L3M4}) f_{45} \\
& + (\sigma_{M3}(E) + \sigma_{L1}(E)n_{L1M3} + \sigma_{L2}(E)n_{L2M3} + \sigma_{L3}(E)n_{L3M3}) (S_{35} + S_{34}f_{45}) \\
& + (\sigma_{M2}(E) + \sigma_{L1}(E)n_{L1M2} + \sigma_{L2}(E)n_{L2M2} + \sigma_{L3}(E)n_{L3M2}) \\
& [S_{25} + S_{23}S_{35} + f_{45}(S_{24} + S_{23}S_{34})] \\
& + (\sigma_{M1}(E) + \sigma_{L1}(E)n_{L1M1} + \sigma_{L2}(E)n_{L2M1} + \sigma_{L3}(E)n_{L3M1}) \\
& [S_{15} + S_{12}S_{25} + S_{13}S_{35} + S_{12}S_{23}S_{35} + f_{45}(S_{14} + S_{12}S_{24} + S_{13}S_{34} + S_{12}S_{23}S_{34})] \}
\end{aligned} \tag{6.3}$$

$$\begin{aligned}
\sigma_{M\beta}(E) = & \frac{\Gamma_{M4N6}}{\Gamma_{M4Total}} \omega_{M4} \{ \sigma_{M4}(E) + \sigma_{L1}(E)n_{L1M4} + \sigma_{L2}(E)n_{L2M4} + \sigma_{L3}(E)n_{L3M4} \\
& + (\sigma_{M3}(E) + \sigma_{L1}(E)n_{L1M3} + \sigma_{L2}(E)n_{L2M3} + \sigma_{L3}(E)n_{L3M3}) S_{34} \\
& + (\sigma_{M2}(E) + \sigma_{L1}(E)n_{L1M2} + \sigma_{L2}(E)n_{L2M2} + \sigma_{L3}(E)n_{L3M2}) (S_{23}S_{34} + S_{24}) \\
& + (\sigma_{M1}(E) + \sigma_{L1}(E)n_{L1M1} + \sigma_{L2}(E)n_{L2M1} + \sigma_{L3}(E)n_{L3M1}) \\
& (S_{14} + S_{12}S_{24} + S_{13}S_{34} + S_{12}S_{23}S_{34}) \}
\end{aligned} \tag{6.4}$$

$$\begin{aligned}
\sigma_{M\gamma}(E) = & \frac{\Gamma_{M3N4,5}}{\Gamma_{M3Total}} \omega_{M3} \{ \sigma_{M3}(E) + \sigma_{L1}(E)n_{L1M3} + \sigma_{L2}(E)n_{L2M3} + \sigma_{L3}(E)n_{L3M3} \\
& + (\sigma_{M2}(E) + \sigma_{L1}(E)n_{L1M2} + \sigma_{L2}(E)n_{L2M2} + \sigma_{L3}(E)n_{L3M2}) S_{23} \\
& + (\sigma_{M1}(E) + \sigma_{L1}(E)n_{L1M1} + \sigma_{L2}(E)n_{L2M1} + \sigma_{L3}(E)n_{L3M1}) (S_{13} + S_{12}S_{23}) \}
\end{aligned} \tag{6.5}$$

où S_{ij} représente la probabilité d'effectuer une transition Coster-Kronig entre les sous-couches i et j et n_{ij} correspond à la probabilité que la lacune électronique migre de la sous-couche i à la sous-couche j (ces deux sous-couches n'appartenant pas à la même couche principale). Les autres paramètres sont les mêmes que ceux définis précédemment. Ces différents paramètres de relaxation atomique peuvent être extraits des calculs théoriques de Bhalla [59], McGuire [60] et de Chen et al. [61, 62]. Plus spécifiquement, les rendements de fluorescence et les paramètres de transitions Coster-Kronig ont été compilés dans [63, 64] et les probabilités de transfert des lacunes électroniques d'une couche à une autre sont disponibles dans [65]. Tous les paramètres de relaxation atomique peuvent aussi être extraits de la bibliothèque EADL. Ce sont ces derniers que nous utiliserons par la suite et leurs valeurs sont tabulées dans les tableaux 6.9, 6.10 et 6.11.

S_{12}	S_{13}	S_{14}	S_{15}	S_{23}	S_{24}	S_{25}	S_{34}	S_{35}	f_{45}
0,121	0,541	0,083	0,113	0,088	0,580	0,092	0,057	0,593	0,0512

TABLEAU 6.9 : Paramètres Coster-Kronig des sous-couches M utilisés dans cette étude.

ω_{M5}	ω_{M4}	ω_{M3}	$\Gamma_{M5N6,7}/\Gamma_{M5Total}$	$\Gamma_{M4N6}/\Gamma_{M4Total}$	$\Gamma_{M3N4,5}/\Gamma_{M3Total}$
0,035	0,036	0,0087	0,946	0,922	0,679

TABLEAU 6.10 : Rendements de fluorescence et taux d'émission de rayons X des sous-couches M utilisés dans cette étude.

n_{L1M5}	n_{L2M5}	n_{L3M5}	n_{L1M4}	n_{L2M4}	n_{L3M4}	n_{L1M3}	n_{L2M3}	n_{L3M3}
0,661	0,167	0,603	0,443	0,536	0,237	0,219	0,102	0,271
n_{L1M2}	n_{L2M2}	n_{L3M2}	n_{L1M1}	n_{L2M1}	n_{L3M1}			
0,053	0,207	0,061	0,079	0,041	0,051			

TABLEAU 6.11 : Probabilités de transition des lacunes électroniques des sous-couches L vers les sous-couches M utilisées dans cette étude.

Les incertitudes liées à ces paramètres conduisent à une incertitude sur le taux de radiation d'environ 30%. L'incertitude liée aux transitions Coster-Kronig est également de

30%. Lors de la conversion des sections efficaces d'ionisation DWBA en sections efficaces de production de rayons X avec ces paramètres, les incertitudes conduisent aux bandes d'incertitudes apparaissant en gris sur la Figure 6.9. La largeur de ces bandes est de 25% pour les trois raies M étudiées.

Les prédictions des sections efficaces DWBA sont en bon accord avec nos mesures et tout particulièrement pour la section efficace $\sigma_{M\alpha}$. Concernant les sections efficaces $\sigma_{M\beta}$ et $\sigma_{M\gamma}$, nos mesures sont respectivement 10% plus élevées et 20% moins élevées. Les barres d'incertitude associées aux mesures de $\sigma_{M\gamma}$ sont relativement grandes notamment aux basses énergies mais la forme de la courbe expérimentale est très proche de la forme de la courbe théorique. Pour les trois raies, les résultats des mesures sont compris dans la bande d'incertitude des sections efficaces d'ionisation DWBA converties en sections efficaces de production de rayons X grâce aux paramètres extraits de la bibliothèque EADL. Les prédictions des modèles de Casnati, Gryzinski et Hombourger sont tous les trois environ 25% inférieurs à nos mesures pour les raies $M\alpha$ et $M\beta$. De plus, pour ces deux raies, la forme des courbes expérimentales n'est pas correctement reproduite par ces modèles. Dans le cas de la section efficace $\sigma_{M\gamma}$, ces trois modèles surestiment nos mesures de 15%.

6.6 Conclusion

En conclusion, les sections efficaces de production des raies $L\alpha$, $L\beta$, $M\alpha$, $M\beta$ et $M\gamma$ du plomb ont été mesurées par impact d'électrons pour des énergies variant du seuil d'ionisation jusque 38 keV. Nos mesures sont en accord avec les autres données expérimentales de la littérature lorsqu'elles existent. Les mesures sont aussi en très bon accord avec les sections efficaces d'ionisation calculées par Bote et al. (en utilisant le modèle DWBA) et converties en sections efficaces de production de rayons X grâce aux paramètres de relaxation atomique extraits de la bibliothèque EADL.

Ainsi, ces bons résultats permettent de valider la méthode de mesures de sections efficaces sur échantillons auto-supportés que nous avons employée. Cette méthode va alors pouvoir être appliquée à la mesure de sections efficaces d'autres éléments lourds : l'uranium et le thorium. Les résultats ont aussi permis de vérifier l'exactitude des prédictions de différents modèles théoriques. Le modèle DWBA semble être le mieux adapté pour décrire les sections efficaces dans la gamme d'énergie étudiée.

Chapitre 7

Mesures de sections efficaces de production de raies L et M de l'uranium par impact d'électrons

Introduction

Les sections efficaces de production des raies L et M de l'uranium sont mal connues et n'ont jamais été mesurées dans les gammes d'énergies proches des seuils d'ionisation des orbitales électroniques L et M . Les modèles théoriques prédisant les valeurs de ces sections efficaces doivent être testés, c'est-à-dire comparés à des résultats expérimentaux, afin de s'assurer de leur validité dans le domaine d'énergie étudié.

Au cours de cette étude, les sections efficaces de production des raies $L\alpha$ (transition L3-M4,5), $M\alpha$ (transition M5-N6,7), $M\beta$ (transition M4-N6), $M\gamma$ (transition M3-N4,5), ainsi que des raies $M2N4$ et $M1N2$ ont été mesurées expérimentalement pour des énergies variant de 3 keV à 38 keV.

Grâce à la mesure de ces cinq raies M , mettant en jeu les cinq sous-couches M , et grâce aux paramètres de relaxation atomique issus de la littérature, il a été possible d'en déduire expérimentalement les sections efficaces d'ionisation des sous-couches M de l'uranium.

De plus, en effectuant quelques hypothèses, la section efficace de production de la raie $L\alpha$ a permis de déterminer la section efficace d'ionisation de la sous-couche $L3$.

7.1 Réalisation et caractérisation des échantillons

7.1.1 Réalisation des échantillons

Les échantillons réalisés sont de type couche mince auto-soutenue. Ils sont constitués d'une couche d'uranium déposée par évaporation sur un film auto-soutenu en carbone, lui-même déposé sur une grille de cuivre du même type que celles utilisées pour réaliser les échantillons à base de plomb précédemment étudiés. L'évaporation a eu lieu dans une enceinte sous vide à une pression de 10^{-7} Pa. Le creuset servant à contenir et à évaporer l'uranium était constitué d'un filament spiral de tungstène. Ce matériau a été choisi car c'est un très bon conducteur électrique et thermique, et de plus, sa température de fusion est plus élevée que celle de l'uranium.

Afin de limiter les phénomènes de ralentissement des électrons et d'absorption des photons dans l'échantillon, il est nécessaire que l'épaisseur du dépôt d'uranium soit la plus fine possible. Durant l'évaporation, il est possible que le tungstène constituant le creuset absorbe une partie de l'uranium lors de la montée en température, modifiant alors la masse totale évaporée. Pour être certain de respecter les conditions garantissant l'homogénéité du dépôt, la masse d'uranium à évaporer doit se trouver en excès par rapport à la valeur choisie et les films de carbone auto-soutenus constituant les cibles doivent être placés à différentes distances par rapport au point d'évaporation. Ainsi, nous avons créé cinq jeux d'échantillons positionnés à environ 17, 14, 11, 8 et 5,5 cm du creuset contenant l'uranium (Figure 7.1). L'échantillon d'uranium utilisé avait une masse initiale de 20,4 mg cependant afin d'être fixé dans le creuset, il a été légèrement usiné, réduisant alors sa masse à 17 mg. Lors de l'expérience, il a été constaté à l'œil nu que la quasi-totalité de l'uranium avait été évaporée.

Cinq épaisseurs différentes de dépôt d'uranium ont donc été réalisées. Les échantillons avec dépôts les plus fins sont utilisés pour effectuer des mesures à basse tension d'accélération. En effet, les électrons de faible énergie sont plus sensibles au ralentissement et contribuent d'avantage au phénomène de distribution en profondeur des ionisations, qui ne peuvent plus être considérées comme proportionnelles à l'épaisseur du dépôt. En contrepartie de l'utilisation de couches plus fines, la statistique sur les mesures est moins bonne que celle résultant des mesures effectuées sur les dépôts plus épais. Il convient donc d'effectuer des comptages plus longs. Les échantillons avec les dépôts les plus importants seront utilisés pour effectuer les mesures à haute tension d'accélération ou pour mesurer les raies ayant les intensités les plus faibles.

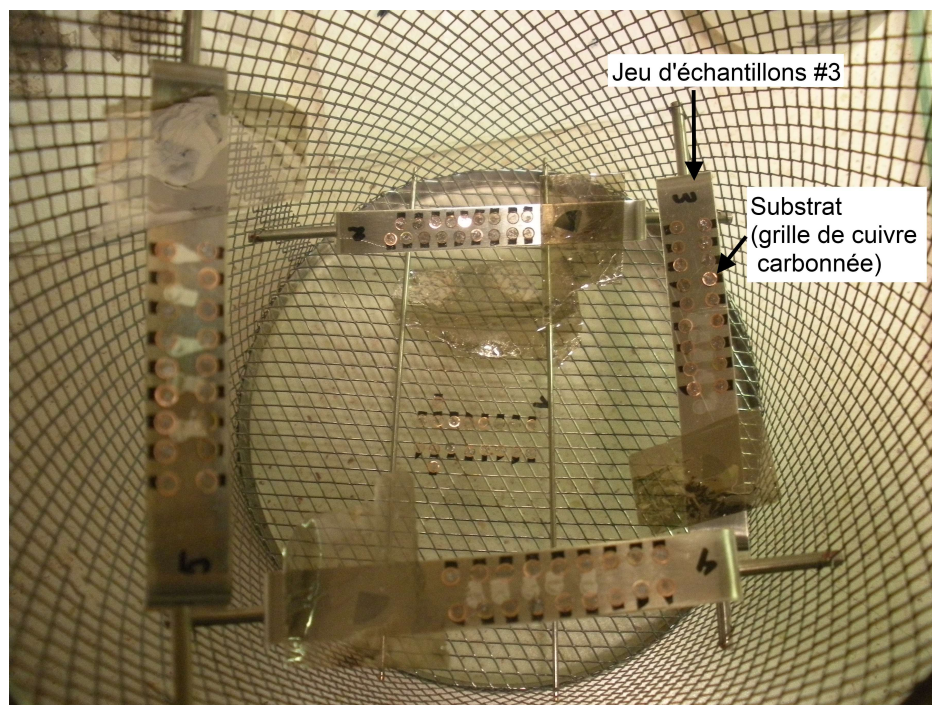


FIGURE 7.1 : Montage utilisé pour réaliser les échantillons auto-supportés d'uranium. La photo a été prise du point de vue de la source d'évaporation.

7.1.2 Caractérisation des échantillons

Les épaisseurs des dépôts ont été déterminées sur les deux jeux d'échantillons les plus éloignés de la source d'évaporation (et présentant donc les dépôts les plus faibles), ainsi que sur le jeu d'échantillons situé le plus près de la source d'évaporation (et possédant l'épaisseur de dépôt la plus importante). Pour cela l'intensité de la raie $U M\alpha$ a été mesurée sur ces échantillons et sur un étalon massif d'uranium, à différentes tensions d'accélération. Le rapport de ces deux grandeurs a été analysé par le code XFILM [48, 49] afin d'en déduire les épaisseurs des dépôts (Figure 7.2). Ces derniers ont été déterminés à $1,94 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, $3,05 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ et $17,3 \mu\text{g}/\text{cm}^2$. L'épaisseur de la couche de carbone auto-supportée est quant à elle de $5,8 \mu\text{g}/\text{cm}^2$.

L'incertitude associée à la détermination de ces épaisseurs a été évaluée à 5%.

7.2 Spectres

Les spectres ont été mesurés sur les échantillons précédemment fabriqués ou, lorsque cela était nécessaire, sur un étalon massif d'uranium naturel métallique.

Les cristaux de diffraction utilisés pour mesurer les spectres des raies M sont soit de type PET (pentaerythritol) et montés suivant une configuration de Johann, soit de

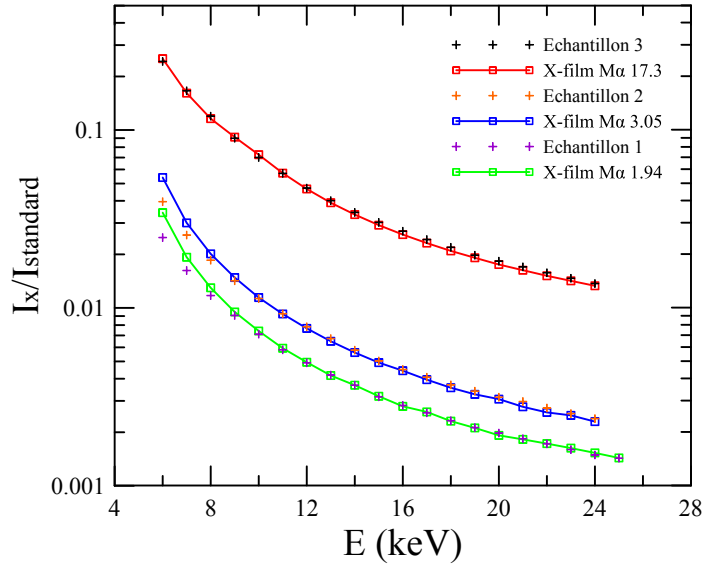


FIGURE 7.2 : Détermination des épaisseurs des échantillons en utilisant le k-ratio et le code de microanalyse XFILM.

type LPET (large pentaerythritol) et montés selon une configuration de Johansson. Ces cristaux permettent de mesurer l'intégralité des raies M de l'uranium comme nous pouvons le constater Figure 7.3. Dans la suite nous nous intéresserons à cinq des raies les plus intenses, dont les noms sont indiqués en rouge sur le spectre précédent.

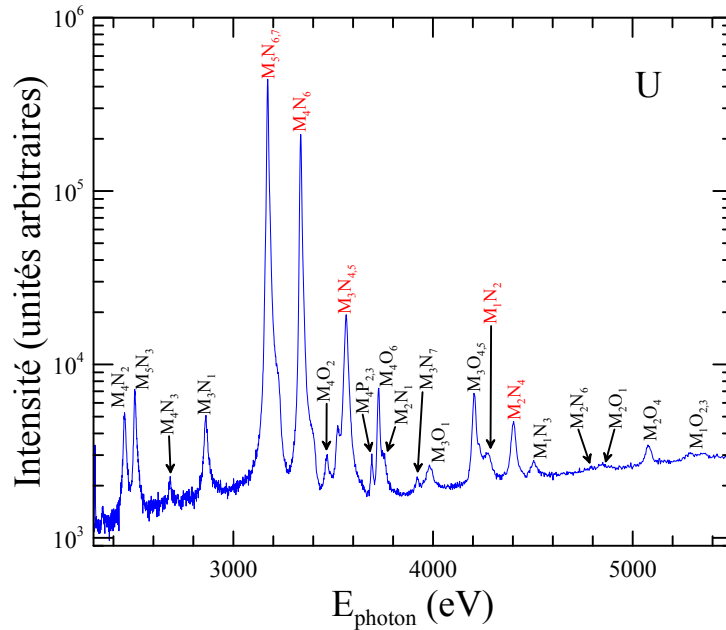


FIGURE 7.3 : Spectre des raies M de l'uranium mesuré par un cristal LPET sur un échantillon auto-soutenu de $17,3 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ d'épaisseur avec un faisceau de 15 kV et 5000 nA.

Les mesures de la raie $L\alpha$ ont été réalisées en utilisant des cristaux de type LiF (fluorure de lithium) montés suivant une configuration de Johann et des cristaux de type LLiF

(large fluorure de lithium) montés suivant une configuration de Johansson.

7.2.1 Raie $M\alpha$ de l'uranium

Une difficulté apparait dans la mesure de la raie $M\alpha$ de l'uranium située à 3,172 keV. Le gaz d'argon utilisé dans les détecteurs à flux gazeux des spectromètres présente un saut d'absorption à 3,2029 keV, correspondant à l'ionisation de la couche K de cet élément. Ce phénomène implique une augmentation du rendement des spectromètres à partir de cette énergie. La mesure du spectre de la raie $M\alpha$ de l'uranium, se situant proche de cette énergie, est donc perturbée par la présence de ce saut d'absorption. Cette perturbation peut être corrigée grâce à la fonction analytique décrivant l'évolution du rendement du spectromètre en fonction de l'énergie des photons détectés, comme décrit au chapitre 5. Il est aussi possible d'acquérir un spectre du fond continu créé par un élément ne présentant pas de raies aux alentours de l'énergie du saut d'absorption. L'aluminium respecte cette condition ce qui en fait un bon élément pour effectuer une telle mesure dans cette gamme d'énergie. Par l'une ou l'autre de ces méthodes, il devient possible de déterminer un facteur de correction, dépendant de l'énergie des rayons X mesurés, et pouvant ensuite être appliqué au spectre de la raie $M\alpha$ de l'uranium pour le corriger (Figure 7.4).

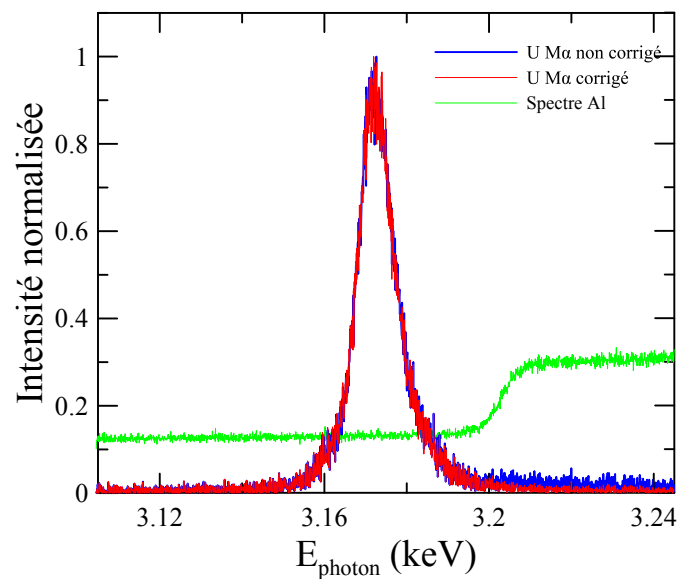


FIGURE 7.4 : Correction du spectre de la raie U $M\alpha$ grâce au fond continu de l'aluminium.

Par ailleurs, l'énergie du saut d'absorption est située suffisamment loin des autres raies M de l'uranium pour que son effet puisse être négligé sur celles-ci. Il convient néanmoins, pour chacune des raies M , de corriger les spectres de la variation de rendement des spectromètres sur leur gamme d'énergie respective.

La Figure 7.5 représente le spectre de rayons X normé et corrigé correspondant à la raie $M\alpha$ de l'uranium obtenu grâce à un faisceau d'électrons incidents de 10 keV et d'intensité 40 nA. Une régression du spectre a été effectuée avec un ensemble de pseudo-fonctions de Voigt (Annexe B.1.1), mettant clairement en évidence la distinction entre les raies $M\alpha_1$ et $M\alpha_2$, ainsi qu'une structure de satellites. Grâce à ces fonctions, l'aire normalisée de cette raie a pu être obtenue.

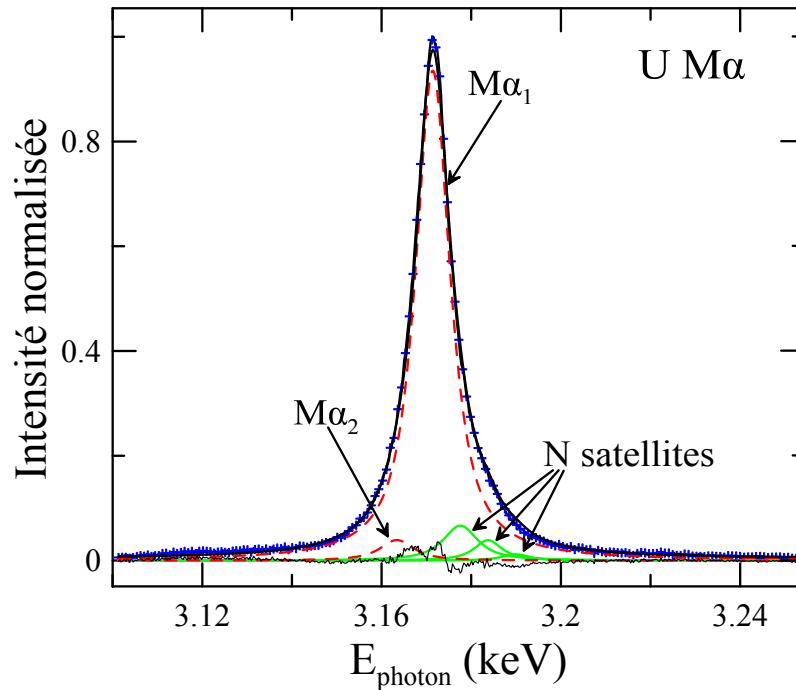


FIGURE 7.5 : Spectre de la raie $U M\alpha$. La régression effectuée avec des pseudo-fonctions de Voigt permet de distinguer les raies $U M\alpha_1$ et $U M\alpha_2$ ainsi que la structure de satellites qui les accompagne.

L'incertitude associée à la détermination de l'aire de cette raie par régression non linéaire est de 2,6%.

7.2.2 Raie $M\gamma$ de l'uranium

Le spectre de la raie $M\gamma$, qui est composée des raies $M\gamma_1$ et $M\gamma_2$, ne présente pas de difficulté au niveau de la correction du rendement des spectromètres. Cependant, il existe un problème d'interférence de ces raies avec d'autres raies M de l'uranium. En effet, les raies $M5P3$, $M4O3$ et $M5O6$ se situent à des énergies comprises entre celle de $M\gamma_1$ et celle de $M\gamma_2$ [53]. Malgré l'excellente résolution des spectromètres à cristaux utilisés, il n'est pas possible de résoudre ces différentes raies. A cela, deux autres difficultés s'ajoutent. Le saut d'absorption de la sous-couche électronique $M5$, situé à 3,545 keV, vient modifier le spectre. En effet, les photons émis à une énergie proche de ce

seuil vont avoir une très forte probabilité d'être absorbés par un des atomes d'uranium. Ce phénomène provoque une forte diminution du signal émis autour de cette énergie, rendant la régression du spectre d'autant plus difficile. Afin de pallier ce problème, il est nécessaire de limiter le parcours des photons dans la matière avant qu'ils ne s'échappent de l'échantillon et ne soient détectés par les spectromètres. C'est ici notre cas lorsque nous travaillons sur des échantillons de type couche mince auto-supportée. L'acquisition du spectre de la raie $M\gamma$ ne devra donc se faire que sur ce type d'échantillon.

La seconde difficulté est due à l'apparition d'une raie dite raie de résonance [66, 67]. Ces raies proviennent du très fort couplage électronique existant entre les orbitales d (de nombre quantique secondaire $l = 2$) et les orbitales f (de nombre quantique secondaire $l = 3$). Ces raies sont donc caractéristiques des terres rares et des actinides. Ainsi, dans le cas de l'uranium, il existe une excitation résonnante entre les orbitales $3d$ et les orbitales $5f$, même si celles-ci sont faiblement peuplées. En effet, sous le faisceau électronique incident, les couches $5f$ vont pouvoir se remplir et devenir stables pendant un temps suffisamment long pour qu'une lacune dans une orbitale $3d$ puisse être comblée par un des électrons présent sur une orbitale $5f$. Dans une notation plus classique, les orbitales $3d$ correspondent aux sous-couches $M4$ et $M5$ et les orbitales $5f$ aux sous-couches $O6$ et $O7$. Dans le cas de l'atome d'uranium, dans son état fondamental, la sous-couche $O6$ est à moitié peuplée (3 électrons sont présents sur un total de 6 possibles) et la sous-couche $O7$ est complètement vide. Le faisceau d'électrons va peupler ces sous-couches et notamment la sous-couche $O7$ qui va alors pouvoir donner lieu à la transition résonnante observée. Ce phénomène est à rapprocher de celui donnant naissance à la raie $M\alpha_1$, dont l'intensité est la plus importante comparativement à toutes les autres raies M , et qui provient d'une transition radiative mettant en jeu les sous-couches $M5$ et $N7$, c'est-à-dire les orbitales $3d$ et $4f$. La raie de résonance étant localisée très près de la raie $M\gamma_1$, il n'est pas possible de les résoudre avec nos spectromètres.

Afin de pouvoir effectuer une régression précise des raies $M\gamma$ et les autres raies mises en jeu, il est nécessaire de recourir à une technique de mesure particulière. La première étape consiste à localiser les énergies caractéristiques des différentes raies. Pour cela nous avons tiré parti du fait que ces différentes raies proviennent d'ionisation de sous-couches différentes. La raie $M5P3$, la raie de résonance ($M5O7$) ainsi que la raie $M5O6$ proviennent de l'ionisation de la sous-couche $M5$, qui a lieu pour des énergies supérieures à 3,552 keV, la raie $M4O3$ provient de l'ionisation de la couche $M4$, qui a lieu pour des énergies supérieures à 3,728 keV et enfin, les raies $M\gamma_1$ et $M\gamma_2$ proviennent de l'ionisation de la sous-couche $M3$, qui a lieu pour des énergies supérieures à 4,304 keV. Des mesures de spectres ont donc été réalisées à de faibles tensions d'accélération variant de 4 à 10 keV (Figure 7.6). Les spectres mesurés à 4 et 4,5 keV nous indiquent clairement

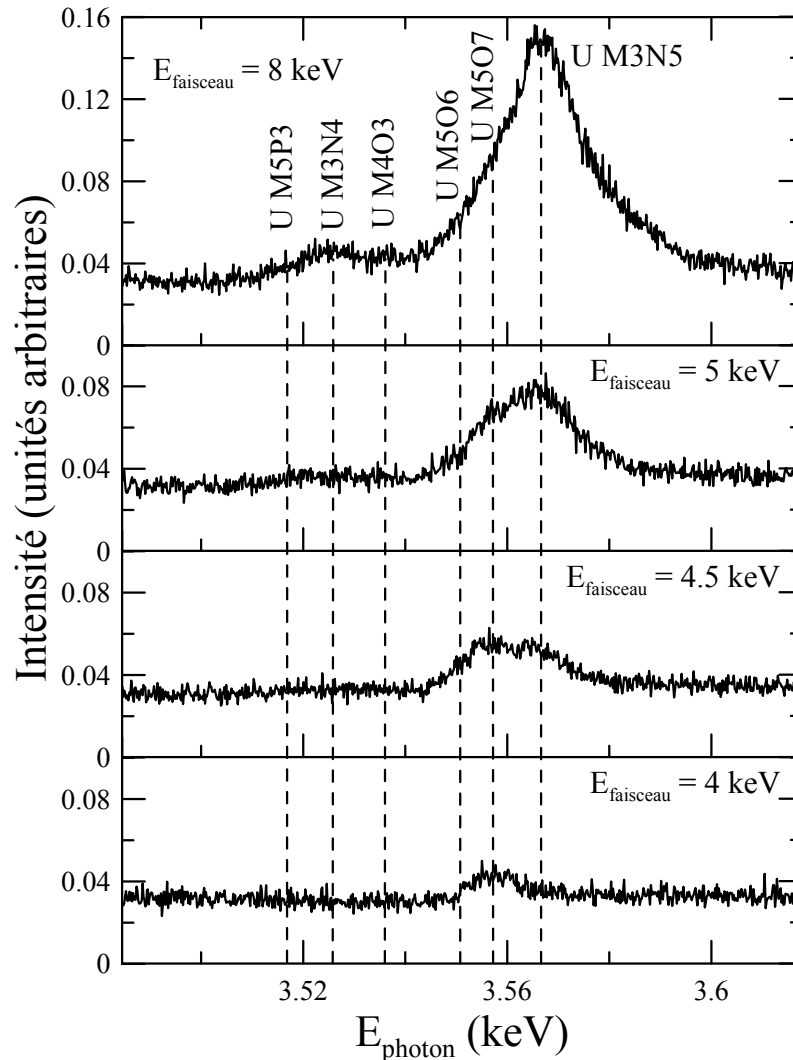


FIGURE 7.6 : Évolution des raies $M5P3$, $M3N4$ ($M\gamma2$), $M4O3$, $M5O6$, $M5O7$ et $M3N5$ ($M\gamma1$) de l'uranium en fonction de la tension d'accélération des électrons incidents.

l'existence de la raie $M5O6$ et de la raie de résonance et nous pouvons situer leurs énergies caractéristiques respectivement aux alentours de 3,551 keV et 3,558 keV.

Les raies $M5P3$ et $M4O3$ ne sont pas nettement visibles due à leur faible probabilité d'émission mais il est possible de constater leur présence aux alentours de 3,517 keV et 3,536 keV sur le spectre mesuré à 8 kV par le fait que la raie $M\gamma2$ présente de légères augmentations sur ses flancs de hautes et basses énergies. Cependant l'acquisition d'un spectre au second ordre de diffraction sur l'étalon massif d'uranium naturel avec un cristal LPET permet d'améliorer la résolution et ainsi de distinguer les raies $M5P3$ et $M4O3$ (Figure 7.7). Ce spectre, mesuré sur un échantillon massif, laisse fortement apparaître le saut d'absorption lié à la sous-couche $M5$ de l'uranium et situé à 3,552 keV. La position de la raie $M\gamma2$ peut être estimée à 3,523 keV et celle de la raie $M\gamma1$ à 3,566 keV.

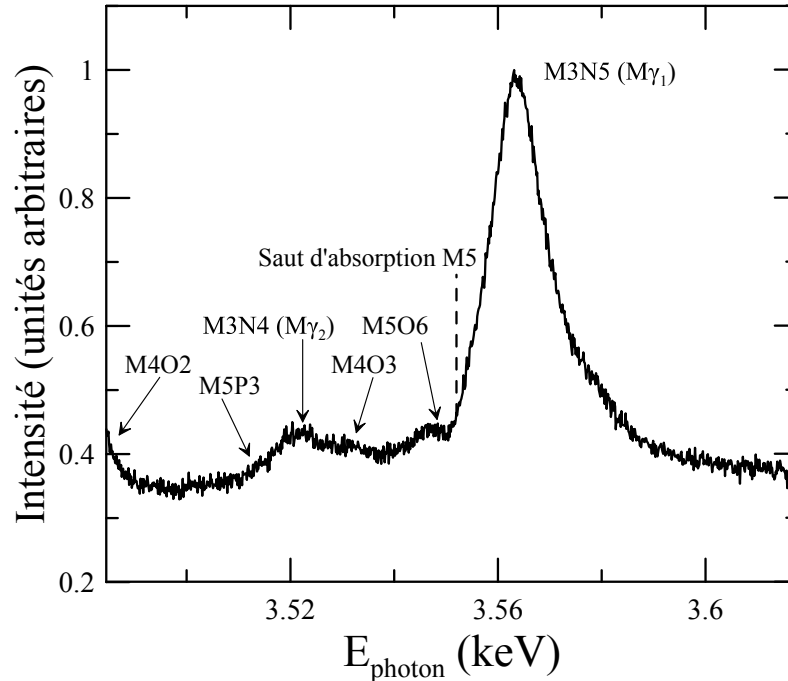


FIGURE 7.7 : Spectre de la raie $M\gamma$ de l'uranium et des raies avoisinantes. Le saut d'absorption dû à la sous-couche $M5$ de l'uranium est visible à 3,552 keV.

La seconde étape consiste à interpoler le spectre avec une fonction affine symbolisant le fond continu et avec des fonctions de Voigt représentant les différentes raies. Ces dernières fonctions sont définies comme étant le produit de convolution des fonctions gaussiennes et lorentziennes décrites précédemment. Elles seront centrées sur les énergies obtenues lors de la première étape et les largeurs à mi-hauteur des contributions lorentziennes seront soit déduites de valeurs obtenues dans la littérature si ces dernières sont disponibles, soit se verront imposer des restrictions lors de la régression. Ainsi nous avons imposé aux raies $M\gamma_1$ et $M\gamma_2$ d'avoir des contributions lorentziennes dont les largeurs à mi-hauteur étaient proches. Nous avons aussi imposé à toutes les raies, concernant la contribution gaussienne, d'avoir une largeur à mi-hauteur égale. En effet, la contribution gaussienne est due uniquement à l'instrumentation. Donc pour un même spectromètre et pour une plage d'énergie analysée faible, la contribution gaussienne reste constante quel que soit la raie. La régression effectuée avec ces fonctions de Voigt nous permet alors d'évaluer la largeur à mi-hauteur totale de chacune des raies.

La troisième et dernière étape consiste à effectuer une régression du spectre à l'aide de pseudo-fonctions de Voigt. Ces fonctions seront centrées aux environs des énergies obtenues lors de la première étape, et les largeurs à mi-hauteur de ces fonctions seront celles obtenues lors de la seconde étape. Le facteur de Lorentz, pondérant les fonctions lorentziennes et gaussiennes devra être imposé comme étant identique pour toutes les fonctions car ici aussi, la contribution gaussienne due à l'instrumentation reste la même pour toutes les raies. Il est aussi possible d'imposer des conditions sur l'aire des raies

satellites de $M\gamma_1$ qui ne représentent au maximum que 20% de l'aire de leur raie mère [68]. Toutes ces conditions permettent d'obtenir une interpolation de spectre cohérente et physiquement réaliste. La Figure 7.8 montre les résultats obtenus par régression sur un spectre mesuré avec un cristal LPET sur un échantillon de $8,7 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ d'épaisseur. Les paramètres des pseudo-fonctions de Voigt utilisées sont donnés en Annexe B.1.3.

L'incertitude associée à l'obtention de l'aire de ces raies est ici de 4,5%.

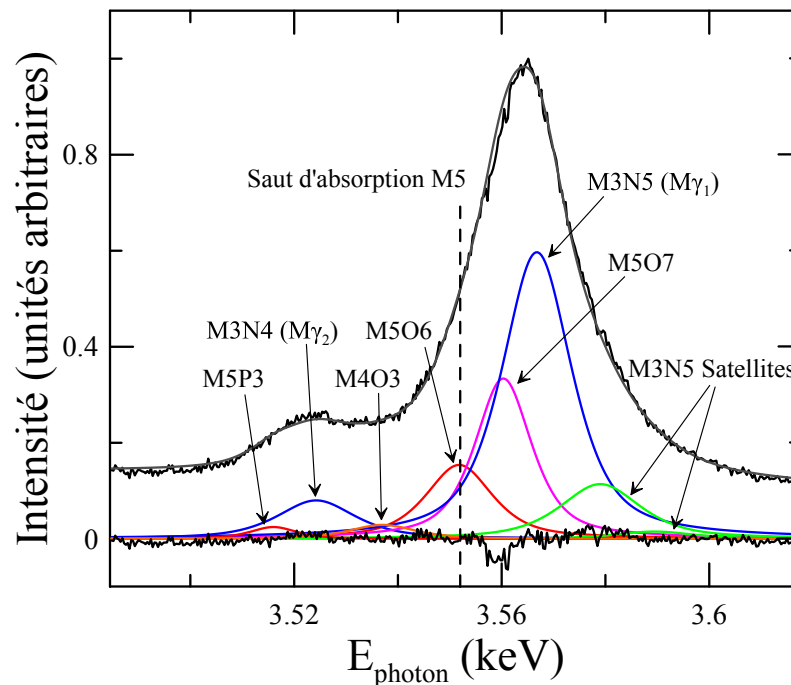


FIGURE 7.8 : Spectre de la raie $M\gamma$ de l'uranium et des raies avoisinantes mesurées sur échantillon auto-supporté.

7.2.3 Raie $M1N2$ de l'uranium

La raie $M1N2$ présente elle aussi des interférences avec d'autres raies de l'uranium. Un spectre au second ordre de diffraction a été acquis sur un échantillon d' UO_2 massif (Figure 7.9). La raie $M1N2$ étant de très faible intensité, les conditions expérimentales du faisceau étaient de 15 kV et 5000 nA.

Sur ce spectre, les raies $M3P1$ et $M3P2$ sont nettement visibles. Nous pouvons aussi constater la présence des raies $M3P4$ et $M3Q1$, très proches l'une de l'autre et du saut d'absorption $M3$. Les paramètres des pseudo-fonctions de Voigt utilisées sont donnés en Annexe B.1.5. La raie $M3P4, Q1$ étant de faible amplitude et impactée par le saut d'absorption $M3$, les valeurs lui correspondant sont uniquement données à titre indicatif. Le spectre a aussi été mesuré au premier ordre de diffraction sur un échantillon

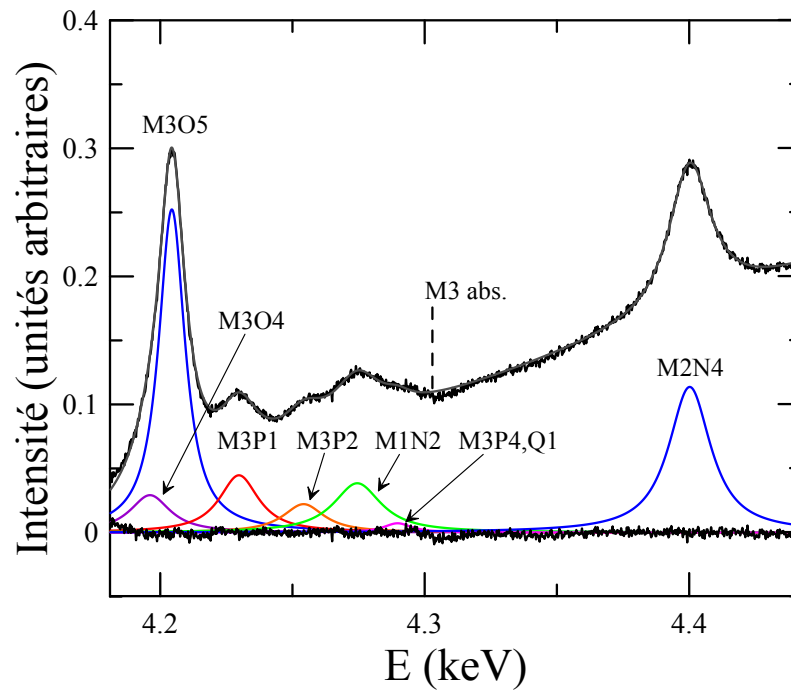


FIGURE 7.9 : Spectre de la raie $M1N2$ de l'uranium et des raies voisines mesurées sur un échantillon massif d' UO_2 au second ordre de diffraction.

auto-soutenu afin de confirmer les résultats précédents. Sur un tel échantillon, le saut d'absorption n'est plus visible.

L'énergie caractéristique de la raie $M1N2$ a été située à 4,277 keV et l'incertitude associée à la détermination de l'aire de cette raie a été estimée à 6,7%.

7.2.4 Raies $M\beta$ et $M2N4$ de l'uranium

Contrairement à la raie $M\alpha$, la raie $M\beta$ ne présente pas de difficulté particulière au niveau de la correction du rendement des spectromètres. Le spectre de cette raie ainsi que la régression qui lui est associée sont disponibles en Annexe B.1.2. L'énergie caractéristique de cette raie a été située à 3,337 keV.

La mesure de spectre de la raie $M2N4$ est légèrement plus délicate à effectuer car cette raie est de faible intensité. Son acquisition sera donc effectuée soit sur les échantillons auto-supportés les plus épais soit sur un échantillon d'uranium massif. De plus, le faisceau d'électrons devra être configuré à fort courant afin d'augmenter la statistique de comptage. Les résultats de la régression de ce spectre par des pseudo-fonctions de Voigt sont présentés en Annexe B.1.4. L'énergie caractéristique de cette raie a été déterminée à 4,404 keV.

Les incertitudes associées aux valeurs des aires des raies $M\beta$ et $M2N4$ sont respectivement de 2,2% et 6,0%.

7.2.5 Raie $L\alpha$ de l'uranium

Le spectre de la raie $L\alpha$, située à 13,615 keV, a été mesuré avec des cristaux monocrismatiseurs de type LiF et LLiF. Cependant afin de mesurer cette énergie, le cristal doit être placé dans une position proche de sa limite de déplacement. A une telle position, la résolution est fortement dégradée et le spectre peut être déformé. Il est donc nécessaire de mesurer cette raie au deuxième ordre de diffraction. La Figure 7.10 permet de comparer les spectres mesurés au premier et au second ordre de diffraction. Les spectres ont été corrigés de la variation de rendement des spectromètres utilisés. La largeur de la raie, liée en grande partie à la résolution, est bien plus faible sur le spectre acquis au second ordre. Le spectre de la raie $L\alpha_1$ mesuré au premier ordre de diffraction présente une déformation du côté des hautes énergies. Sa régression a dû être effectuée avec deux pseudo-fonctions de Voigt.

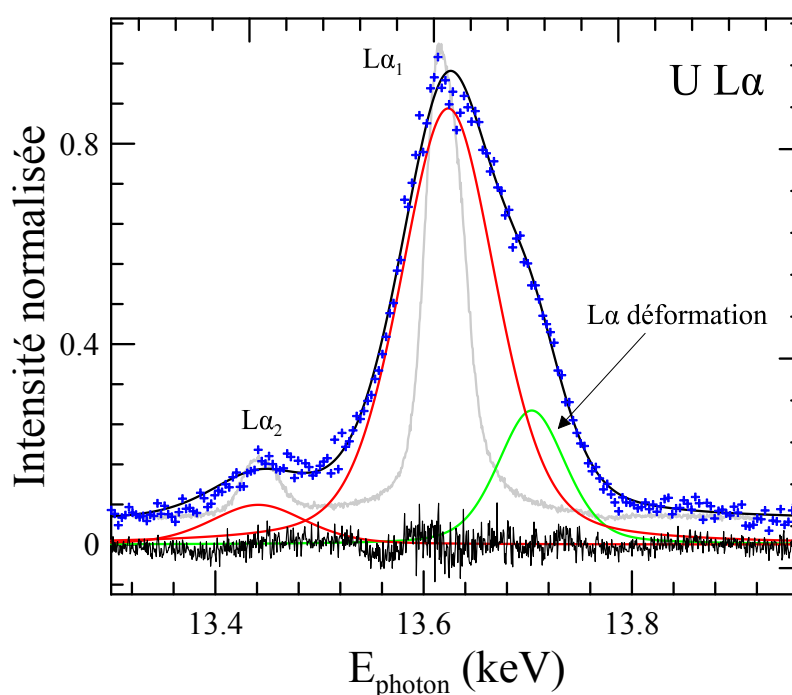


FIGURE 7.10 : Spectre de la raie $L\alpha$ de l'uranium mesurée au premier (croix bleues) et au second ordre (ligne continue grise) de diffraction par un cristal LLiF à 25 kV. Le spectre au premier ordre a été mesuré sur un échantillon auto-soutenu et le spectre au second ordre a été mesuré sur un échantillon massif d' UO_2 .

Les résultats de la régression sont présentés en Annexe B.1.6. L'incertitude associée à la détermination de l'aire de cette raie a été estimée à environ 1%.

7.3 Efficacité des spectromètres

Afin de déterminer le rendement des spectromètres aux énergies des raies M mesurées, le fond continu d'une cible épaisse de carbone a été mesuré sous un faisceau d'électrons de 6 kV, de 300 nA et avec des temps de comptage de 240 s.

Concernant la raie U $L\alpha$, le fond continu a été mesuré sur une cible massive de nickel sous un faisceau de 20 kV et 300 nA avec les mêmes temps de comptage que pour les raies M .

Pour toutes ces mesures, la technique de réduction de la fenêtre de détection décrite précédemment a été utilisée.

L'intensité théorique du fond continu a été calculée par le code PENELOPE avec les mêmes conditions expérimentales de faisceau et d'échantillon que les mesures.

L'incertitude totale associée au rendement des spectromètres a été évaluée à 5,2% pour la raie $M\alpha$, à 5,7% pour la raie $M\beta$, à 5,9% pour la raie $M\gamma$, à 4,1% pour la raie $M2N4$ et à 6,5% pour la raie $M1N2$. Concernant la raie $L\alpha$, cette incertitude vaut 6,5%.

7.4 Mesures d'intensités

Pour les raies $M\alpha$, $M\beta$ et $M\gamma$, les mesures d'intensité ont été réalisées :

- sur des cibles de 1,94 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ d'épaisseur, avec un pas de 0,5 keV, pour des énergies de faisceau inférieures à 7 keV,
- sur des cibles de 1,94 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ d'épaisseur, avec un pas de 1 keV, pour des énergies de faisceau comprises entre 7 et 10 keV,
- sur des cibles de 1,94 et 3,05 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ d'épaisseur, avec un pas de 1 keV pour des énergies de faisceau comprises entre 10 et 20 keV,
- sur des cibles de 1,94, 3,05 et 17,3 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ d'épaisseur, avec un pas de 1 keV pour des énergies de faisceau comprises entre 20 et 30 keV,
- sur des cibles de 1,94, 3,05 et 17,3 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ d'épaisseur, avec un pas de 2 keV pour des énergies de faisceau supérieures à 30 keV.

Dû à leurs faibles intensités, les mesures des raies $M2N4$ et $M1N2$ ont seulement eu lieu sur les cibles de 17,3 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ d'épaisseur, avec un pas de 0,5 keV pour des énergies de faisceau inférieures à 10 keV, avec un pas de 1 keV pour des énergies de faisceau comprises entre 10 et 30 keV, et enfin avec un pas de 2 keV pour des énergies de faisceau supérieures à 30 keV.

La raie $L\alpha$ a elle aussi été mesurée uniquement sur les cibles de $17,3 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ d'épaisseur, avec un pas de $0,5 \text{ keV}$ pour des énergies de faisceau comprises entre 17 et 20 keV , avec un pas de 1 keV pour des énergies de faisceau comprises entre 20 et 30 keV et enfin avec un pas de 2 keV pour des énergies de faisceau supérieures à 30 keV .

Toutes les mesures effectuées sur les cibles les plus épaisses ont été corrigées, pour les basses énergies, des phénomènes de distorsion dus à la perte d'énergie des électrons incidents dans l'épaisseur de l'échantillon.

Typiquement, l'incertitude sur les mesures d'intensités sont de $1,5\%$ pour la raie $M\alpha$, de $1,2\%$ pour la raie $M\beta$, de $3,2\%$ pour la raie $M\gamma$, de $3,4\%$ pour la raie $M2N4$, de $6,2\%$ pour la raie $M1N2$ et de 3% pour la raie $L\alpha$. A cela s'ajoute une incertitude, très faible, sur la mesure du courant du faisceau utilisé lors des mesures. Celle-ci a été évaluée à environ $0,3\%$.

7.5 Détermination des sections efficaces d'ionisation des sous-couches M

7.5.1 Conversion des sections efficaces de production de rayons X en sections efficaces d'ionisation

Les sections efficaces de production des cinq raies M mesurées peuvent être exprimées de la façon suivante :

$$\sigma_{M1N2}(E) = \frac{\Gamma_{M1N2}}{\Gamma_{M1Total}} \omega_{M1} \{ \sigma_{M1}(E) + \sigma_{L1}(E)n_{L1M1} + \sigma_{L2}(E)n_{L2M1} + \sigma_{L3}(E)n_{L3M1} \} \quad (7.1)$$

$$\begin{aligned} \sigma_{M2N4}(E) = & \frac{\Gamma_{M2N4}}{\Gamma_{M2Total}} \omega_{M2} \{ \sigma_{M2}(E) + \sigma_{L1}(E)n_{L1M2} + \sigma_{L2}(E)n_{L2M2} + \sigma_{L3}(E)n_{L3M2} \\ & + (\sigma_{M1}(E) + \sigma_{L1}(E)n_{L1M1} + \sigma_{L2}(E)n_{L2M1} + \sigma_{L3}(E)n_{L3M1}) S_{12} \} \end{aligned} \quad (7.2)$$

$$\begin{aligned} \sigma_{M\gamma}(E) = & \frac{\Gamma_{M3N4,5}}{\Gamma_{M3Total}} \omega_{M3} \{ \sigma_{M3}(E) + \sigma_{L1}(E)n_{L1M3} + \sigma_{L2}(E)n_{L2M3} + \sigma_{L3}(E)n_{L3M3} \\ & + (\sigma_{M2}(E) + \sigma_{L1}(E)n_{L1M2} + \sigma_{L2}(E)n_{L2M2} + \sigma_{L3}(E)n_{L3M2}) S_{23} \\ & + (\sigma_{M1}(E) + \sigma_{L1}(E)n_{L1M1} + \sigma_{L2}(E)n_{L2M1} + \sigma_{L3}(E)n_{L3M1}) (S_{13} + S_{12}S_{23}) \} \end{aligned} \quad (7.3)$$

$$\begin{aligned} \sigma_{M\beta}(E) = & \frac{\Gamma_{M4N6}}{\Gamma_{M4Total}} \omega_{M4} \{ \sigma_{M4}(E) + \sigma_{L1}(E)n_{L1M4} + \sigma_{L2}(E)n_{L2M4} + \sigma_{L3}(E)n_{L3M4} \\ & + (\sigma_{M3}(E) + \sigma_{L1}(E)n_{L1M3} + \sigma_{L2}(E)n_{L2M3} + \sigma_{L3}(E)n_{L3M3}) S_{34} \\ & + (\sigma_{M2}(E) + \sigma_{L1}(E)n_{L1M2} + \sigma_{L2}(E)n_{L2M2} + \sigma_{L3}(E)n_{L3M2}) (S_{23}S_{34} + S_{24}) \\ & + (\sigma_{M1}(E) + \sigma_{L1}(E)n_{L1M1} + \sigma_{L2}(E)n_{L2M1} + \sigma_{L3}(E)n_{L3M1}) \\ & (S_{14} + S_{12}S_{24} + S_{13}S_{34} + S_{12}S_{23}S_{34}) \} \end{aligned} \quad (7.4)$$

$$\begin{aligned}
\sigma_{M\alpha}(E) = & \frac{\Gamma_{M5N6,7}}{\Gamma_{M5Total}} \omega_{M5} \{ \sigma_{M5}(E) + \sigma_{L1}(E)n_{L1M5} + \sigma_{L2}(E)n_{L2M5} + \sigma_{L3}(E)n_{L3M5} \\
& + (\sigma_{M4}(E) + \sigma_{L1}(E)n_{L1M4} + \sigma_{L2}(E)n_{L2M4} + \sigma_{L3}(E)n_{L3M4}) f_{45} \\
& + (\sigma_{M3}(E) + \sigma_{L1}(E)n_{L1M3} + \sigma_{L2}(E)n_{L2M3} + \sigma_{L3}(E)n_{L3M3}) (S_{35} + S_{34}f_{45}) \\
& + (\sigma_{M2}(E) + \sigma_{L1}(E)n_{L1M2} + \sigma_{L2}(E)n_{L2M2} + \sigma_{L3}(E)n_{L3M2}) \\
& [S_{25} + S_{23}S_{35} + f_{45} (S_{24} + S_{23}S_{34})] \\
& + (\sigma_{M1}(E) + \sigma_{L1}(E)n_{L1M1} + \sigma_{L2}(E)n_{L2M1} + \sigma_{L3}(E)n_{L3M1}) \\
& [S_{15} + S_{12}S_{25} + S_{13}S_{35} + S_{12}S_{23}S_{35} + f_{45} (S_{14} + S_{12}S_{24} + S_{13}S_{34} + S_{12}S_{23}S_{34})] \}
\end{aligned} \tag{7.5}$$

où les définitions des différents paramètres atomiques sont les mêmes que décrit au chapitre [Mesures de sections efficaces de production de rayons X et d'ionisation par impact d'électrons - Procédure](#).

Il est difficile de déduire les sections efficaces d'ionisation des différentes sous-couches M à partir des équations (7.1)-(7.5). Heureusement, en estimant la contribution relative de chaque sous-couche, nous pouvons constater que la contribution la plus importante provient principalement d'une unique sous-couche.

Les Figures 7.11 et 7.12 montrent les contributions des différentes sous-couches L et M dans la production des raies M étudiées, en fonction de l'énergie des électrons incidents. Ces courbes ont été obtenues grâce aux sections efficaces d'ionisation calculées par Bote et al. et grâce aux paramètres de relaxation atomique extraits de la bibliothèque EADL.

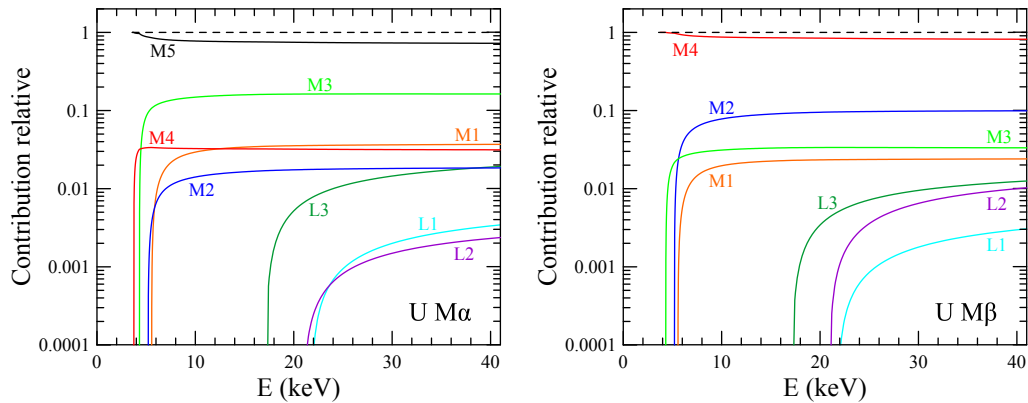


FIGURE 7.11 : Contribution relative des différentes sous-couches L et M dans la production des raies $M\alpha$ et $M\beta$ de l'uranium.

Nous pouvons constater que la contribution due aux sous-couches L est en général inférieure d'un ou plusieurs ordres de grandeurs par rapport à celle des sous-couches M . Dans le cas le plus défavorable (cas de la raie $M1N2$), la contribution des sous-couches L représente 3% de la contribution totale. Ainsi nous pouvons négliger la contribution des sous-couches L dans les équations (7.1)-(7.5). Ces dernières peuvent alors être résolues

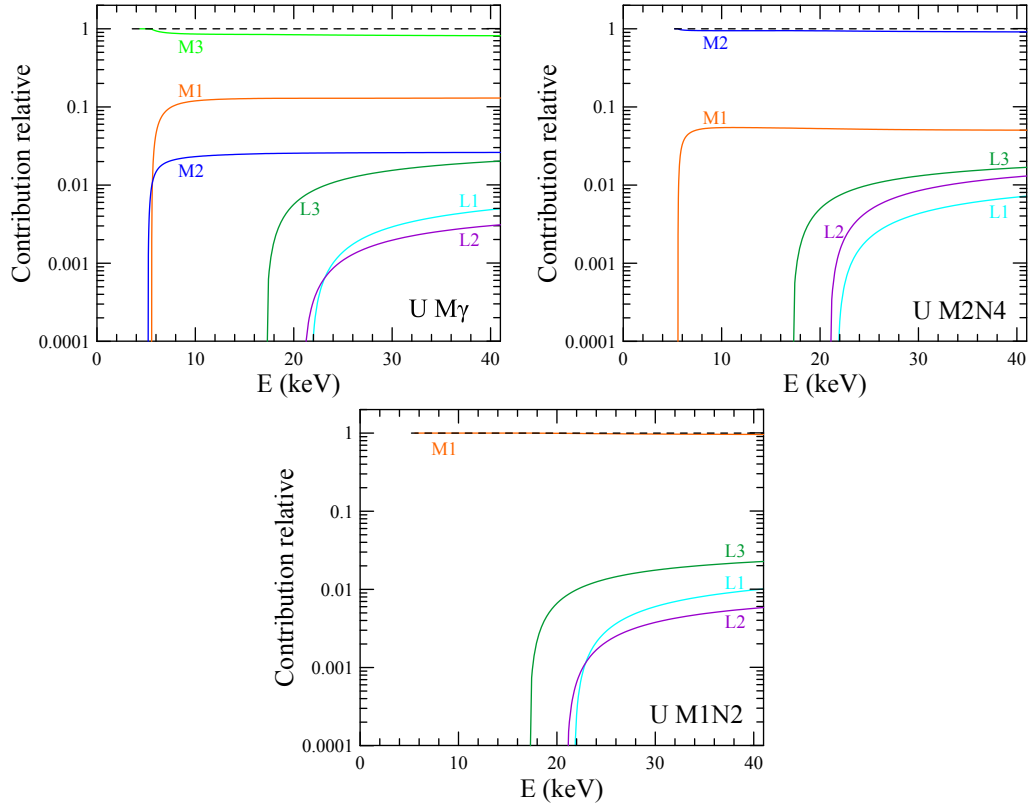


FIGURE 7.12 : Contribution relative des différentes sous-couches L et M dans la production des raies $M\gamma$, $M2N4$ et $M1N2$ de l'uranium.

pour les différentes sections efficaces d'ionisation σ_{M_i} :

$$\sigma_{M1}(E) = \frac{\Gamma_{M1Total}}{\Gamma_{M1N2}} \frac{1}{\omega_{M1}} \sigma_{M1N2}(E) \quad (7.6)$$

$$\sigma_{M2}(E) = \frac{\Gamma_{M2Total}}{\Gamma_{M2N4}} \frac{1}{\omega_{M2}} \sigma_{M2N4}(E) - \frac{\Gamma_{M1Total}}{\Gamma_{M1N2}} \frac{1}{\omega_{M1}} \sigma_{M1N2}(E) S_{12} \quad (7.7)$$

$$\begin{aligned} \sigma_{M3}(E) &= \frac{\Gamma_{M3Total}}{\Gamma_{M3N4,5}} \frac{1}{\omega_{M3}} \sigma_{M\gamma}(E) - \frac{\Gamma_{M2Total}}{\Gamma_{M2N4}} \frac{1}{\omega_{M2}} \sigma_{M2N4}(E) S_{23} \\ &\quad - \frac{\Gamma_{M1Total}}{\Gamma_{M1N2}} \frac{1}{\omega_{M1}} \sigma_{M1N2}(E) S_{13} \end{aligned} \quad (7.8)$$

$$\begin{aligned} \sigma_{M4}(E) &= \frac{\Gamma_{M4Total}}{\Gamma_{M4N6}} \frac{1}{\omega_{M4}} \sigma_{M\beta}(E) - \frac{\Gamma_{M3Total}}{\Gamma_{M3N4,5}} \frac{1}{\omega_{M3}} \sigma_{M\gamma}(E) S_{34} \\ &\quad - \frac{\Gamma_{M2Total}}{\Gamma_{M2N4}} \frac{1}{\omega_{M2}} \sigma_{M2N4}(E) S_{24} - \frac{\Gamma_{M1Total}}{\Gamma_{M1N2}} \frac{1}{\omega_{M1}} \sigma_{M1N2}(E) S_{14} \end{aligned} \quad (7.9)$$

$$\begin{aligned}
\sigma_{M5}(E) = & \frac{\Gamma_{M5Total}}{\Gamma_{M5N6,7}} \frac{1}{\omega_{M5}} \sigma_{M\alpha}(E) - \frac{\Gamma_{M4Total}}{\Gamma_{M4N6}} \frac{1}{\omega_{M4}} \sigma_{M\beta}(E) f_{45} \\
& - \frac{\Gamma_{M3Total}}{\Gamma_{M3N4,5}} \frac{1}{\omega_{M3}} \sigma_{M\gamma}(E) S_{35} - \frac{\Gamma_{M2Total}}{\Gamma_{M2N4}} \frac{1}{\omega_{M2}} \sigma_{M2N4}(E) S_{25} \\
& - \frac{\Gamma_{M1Total}}{\Gamma_{M1N2}} \frac{1}{\omega_{M1}} \sigma_{M1N2}(E) S_{15}
\end{aligned} \tag{7.10}$$

Il est à noter que ces équations sont exactes pour des énergies inférieures au seuil d'ionisation de la sous-couche $L3$, c'est-à-dire pour des énergies inférieures à 17 keV.

Les paramètres de fluorescence et de transition Coster-Kronig ont été calculés par Chen et al. [37, 61] et compilés par Chauhan et Puri [64]. Les paramètres de taux d'émissions radiatives ont été compilés par Puri [69]. Tous ces paramètres atomiques ont été tabulés par Perkins et al. [2] dans la bibliothèque EADL en utilisant les calculs de Chen et al. [37, 61] et de Scofield [57]. Les paramètres utilisés ici sont extraits de [64, 69] et tabulés dans les tableaux 7.1, 7.2 et 7.3.

ω_{M5}	ω_{M4}	ω_{M3}	ω_{M2}	ω_{M1}
0,046	0,047	0,013	0,009	0,006

TABLEAU 7.1 : Rendements de fluorescence des sous-couches M utilisés dans cette étude.

S_{12}	S_{13}	S_{14}	S_{15}	S_{23}	S_{24}	S_{25}	S_{34}	S_{35}	f_{45}
0,080	0,605	0,097	0,129	0,102	0,659	0,113	0,075	0,683	0,088

TABLEAU 7.2 : Paramètres Coster-Kronig des sous-couches M utilisés dans cette étude.

$\Gamma_{M5N6,7}/\Gamma_{M5Total}$	$\Gamma_{M4N6}/\Gamma_{M4Total}$	$\Gamma_{M3N4,5}/\Gamma_{M3Total}$
0,964	0,944	0,654
$\Gamma_{M2N4}/\Gamma_{M2Total}$	$\Gamma_{M1N2}/\Gamma_{M1Total}$	
0,674	0,783	

TABLEAU 7.3 : Taux d'émission de rayons X des sous-couches M utilisés dans cette étude.

Les incertitudes sur ces paramètres sont de 20% pour les rendements de fluorescence, de 30% pour le paramètre de transition Coster-Kronig de la couche $M1$ et de 15% pour les autres paramètres de transition Coster-Kronig. Les incertitudes liées aux valeurs des probabilités des transitions radiatives sont de 15%. Dans ce jeu de données, le paramètre Γ_{M1N2} est donné comme étant la largeur des transitions radiatives $M1N2,3$. La valeur utilisée est donc probablement surestimée. Pour pallier ce problème, l'incertitude qui lui est associée sera prise comme valant 30%.

7.5.2 Résultats et discussions

Grâce aux mesures effectuées et grâce aux paramètres de relaxation atomique extraits de la littérature, il devient possible de déterminer les sections efficaces d'ionisation des cinq sous-couches M de l'uranium (Figures B.3 et B.4).

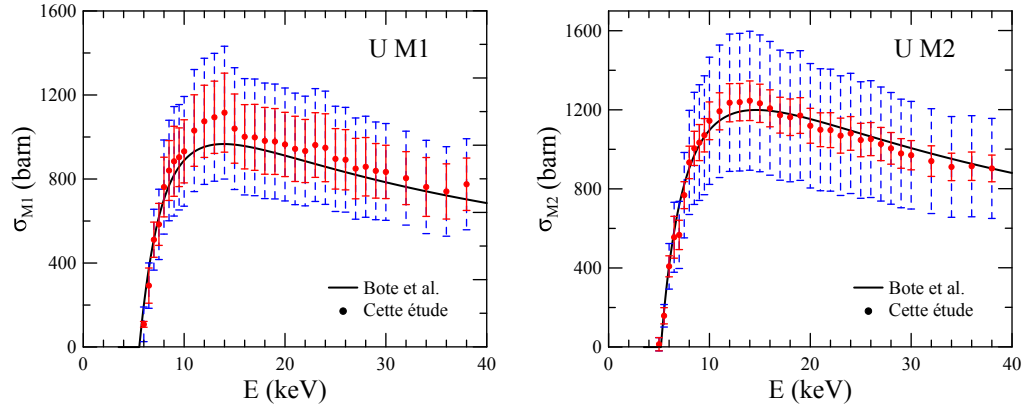


FIGURE 7.13 : Sections efficaces d'ionisation des sous-couches $M1$ et $M2$ de l'uranium. Les incertitudes expérimentales sont tracées en trait plein rouge. Les incertitudes totales sont tracées en trait pointillé bleu.

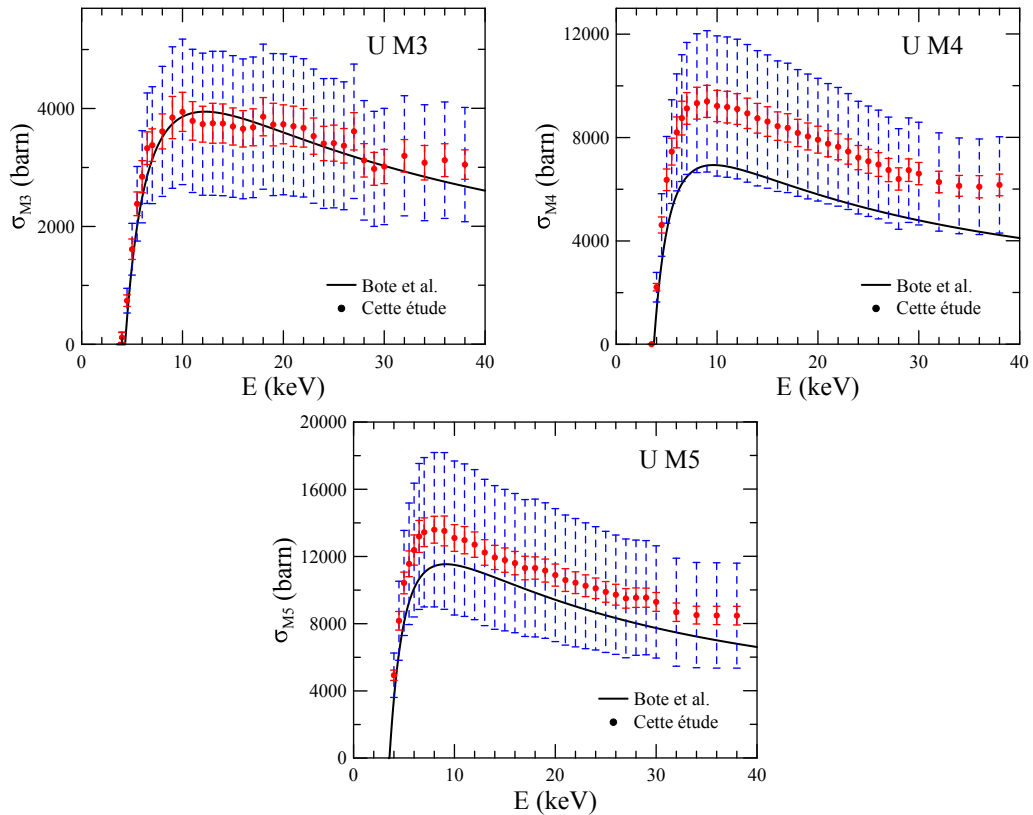


FIGURE 7.14 : Sections efficaces d'ionisation des sous-couches $M3$, $M4$ et $M5$ de l'uranium. Les incertitudes expérimentales sont tracées en trait plein rouge. Les incertitudes totales sont tracées en trait pointillé bleu.

Les barres d'incertitudes en trait plein représentent les incertitudes expérimentales. Celles en trait pointillé représentent les incertitudes totales après conversion en sections efficace d'ionisation à l'aide des paramètres de relaxation atomique.

Les incertitudes sur les résultats expérimentaux, sommes quadratiques des incertitudes des différents termes expérimentaux, sont de 8% pour la raie $M\alpha$, de 8% pour la raie $M\beta$, de 10% pour la raie $M\gamma$, de 10% pour la raie $M2N4$ et de 12% pour la raie $M1N2$. Ces valeurs correspondent aux incertitudes associées aux sections efficaces de production de ces différentes raies. Concernant les sections efficaces d'ionisation, aux incertitudes expérimentales s'ajoutent les incertitudes sur les paramètres atomiques employés. L'incertitude totale est alors de 35% pour la sous-couche $M5$, de 29% pour la sous-couche $M4$, de 31% pour la sous-couche $M3$, de 28% pour la sous-couche $M2$ et de 30% pour la sous-couche $M1$.

Les résultats expérimentaux ont été comparés aux sections efficaces d'ionisation théoriques calculées par Bote et al. en utilisant le modèle DWBA [1]. Dans la majorité des cas, les résultats théoriques sont en excellent accord avec les résultats expérimentaux. Seule la section efficace d'ionisation de la couche $M4$ présente un écart d'environ 25% au niveau de la magnitude avec les résultats expérimentaux. Dans tous les cas, pour les cinq sous-couches, les formes des courbes expérimentales sont parfaitement bien reproduites par les courbes théoriques.

Les sections efficaces de production de ces différentes raies sont aussi disponibles en Annexe B.2, où elles ont été comparées aux sections efficaces d'ionisation DWBA converties grâce aux paramètres de relaxation atomique extraits de la bibliothèque EADL.

7.6 Détermination de la section efficace d'ionisation de la sous-couche $L3$

7.6.1 Conversion de la section efficace de production de la raie $L\alpha$ en section efficace d'ionisation de la sous-couche $L3$

De façon identique à la formule obtenue pour la raie $L\alpha$ du plomb, celle de l'uranium peut être exprimée sous la même forme (6.1). Cette équation fait intervenir la section efficace d'ionisation de la sous-couche $L3$, mais aussi des sous-couches $L1$ et $L2$, n'autorisant pas une détermination directe de σ_{L3} :

$$\sigma_{L3}(E) = \sigma_{L\alpha}(E) \frac{\Gamma_{L3Total}}{\Gamma_{L3M4,5}\omega_{L3}} - f_{23}\sigma_{L2}(E) - (f_{13} + f_{12}f_{23} + f'_{13})\sigma_{L1}(E) \quad (7.11)$$

Les paramètres atomiques employés sont ceux précédemment décrits et leurs valeurs sont celles extraites de la bibliothèque EADL et tabulées dans le Tableau 7.4. Les incertitudes associées à ces paramètres sont de 10% pour le taux de radiation (produit du rendement de fluorescence et de la probabilité d'émission) et de 15% pour les transitions Coster-Kronig.

$\Gamma_{L3M4,5}/\Gamma_{L3Total}$	f_{12}	f_{13}	f'_{13}	f_{23}	ω_{L3}
0,749	0,0497	0,656	0,00844	0,228	0,458

TABLEAU 7.4 : Paramètres de relaxation atomique de l'uranium extraits de la bibliothèque EADL et employés dans cette étude.

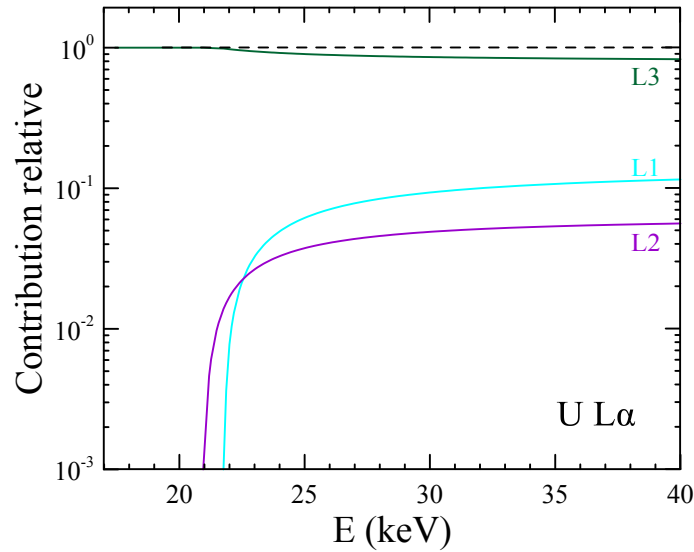


FIGURE 7.15 : Contributions relatives des sous-couches L de l'uranium dans la production de la raie $L\alpha$.

Cependant, en représentant les contributions relatives des sous-couches L dans la production de la raie $L\alpha$, il est possible de constater que la contribution des sous-couches $L1$ et $L2$ n'évolue que très peu entre 27 keV et 40 keV et représente au maximum 17% de la contribution totale (Figure 7.15). Dans la plage d'énergie inférieure à 27 keV, cette valeur devient bien inférieure à l'incertitude associée au terme $\sigma_{L\alpha}(E) \frac{\Gamma_{L3Total}}{\Gamma_{L3M4,5}\omega_{L3}}$, qui est de l'ordre de 12,5%. Ainsi les variations des contributions des sous-couches $L1$ et $L2$, n'ayant qu'un faible impact sur l'évolution de $\sigma_{L3}(E)$, nous supposons qu'elles peuvent être incluent dans l'incertitude totale de $\sigma_{L3}(E)$ sans que cela ne nuise à la forme et à l'amplitude de la courbe dans cette gamme d'énergie. L'équation précédente pourra alors être mise sous la forme :

$$\sigma_{L3}(E) = 0,83 \times \sigma_{L\alpha}(E) \frac{\Gamma_{L3Total}}{\Gamma_{L3M4,5}\omega_{L3}} \quad (7.12)$$

De plus, pour des énergies inférieures au seuil d'ionisation de la raie $L2$ (20,948 keV), l'équation devient simplement :

$$\sigma_{L3}(E) = \sigma_{L\alpha}(E) \frac{\Gamma_{L3Total}}{\Gamma_{L3M4,5}\omega_{L3}} \quad (7.13)$$

7.6.2 Résultats et discussions

Grâce aux considérations précédentes, les mesures expérimentales ont été converties en sections efficaces d'ionisation de la sous-couche $L3$ et elles ont pu être comparées à la section efficace DWBA correspondante (Figure 7.16). Les valeurs numériques obtenues sont disponibles en Annexe B.3.

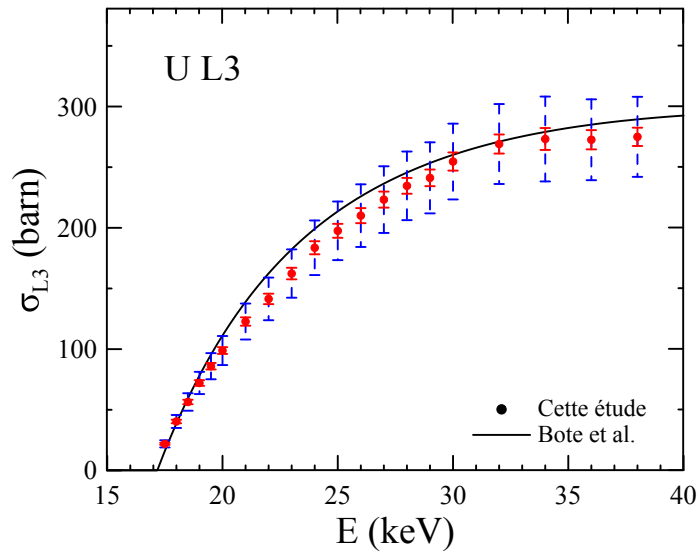


FIGURE 7.16 : Section efficace d'ionisation de la sous-couche $L3$ de l'uranium. Les incertitudes expérimentales sont représentées en trait plein rouge et les incertitudes totales en trait pointillé bleu.

Les incertitudes expérimentales, correspondant aux incertitudes de la section efficace de production de la raie $L\alpha$, sont représentées par les barres d'erreur rouge et valent en moyenne 8%. Les incertitudes totales (somme quadratique des incertitudes expérimentales et des incertitudes des paramètres atomiques employés) valent en moyenne 12,5%. Ces dernières sont représentées en trait pointillé bleu.

Les résultats théoriques sont en bon accord avec les résultats expérimentaux aussi bien au niveau de la forme de la courbe obtenue, que de sa magnitude. Les valeurs théoriques sont contenues dans les barres d'incertitudes totales attestant de la validité des simplifications que nous avons effectuées. Dans la gamme d'énergie allant de 21 keV à 27 keV, les valeurs expérimentales ont tendance à être inférieures à la section efficace théorique. Ceci est conforme à nos attentes car la formule (7.12) utilisée pour obtenir la section efficace d'ionisation $L3$ prend en compte les contributions des sous-couches $L1$ et

$L2$ grâce à un facteur de correction correspondant à la contribution relative maximale de ces deux sous-couches. Dans cette gamme d'énergie, ces contributions étant moindres, le facteur de correction sur-corrige les valeurs, provoquant ainsi l'écart constaté.

Concernant la section efficace de production de la raie $L\alpha$, les mesures ont été comparées aux sections efficaces d'ionisation DWBA converties grâce aux paramètres atomiques extraits de la bibliothèque EADL (Tableau 7.4) et sont données en Annexe B.2 à titre d'information.

7.7 Conclusion

Les sections efficaces de production des raies $L\alpha$, $M\alpha$, $M\beta$, $M\gamma$, $M2N4$ et $M1N2$ de l'uranium ont été mesurées par impact d'électrons pour des énergies variant du seuil d'ionisation jusque 38 keV. De ces mesures, et grâce aux paramètres de relaxation atomique extraits de la littérature, les sections efficaces d'ionisation des sous-couches M ont été déduites ainsi que la section efficace d'ionisation de la sous-couche $L3$. Les mesures sont en très bon accord avec les sections efficaces d'ionisation DWBA calculées par Bote et al. aussi bien au niveau de la forme des courbes obtenues, que de leur magnitude. Seule la sous-couche $M4$ présente un écart important, concernant la magnitude, d'environ 25%, mais les résultats se trouvent néanmoins compris dans les barres d'incertitudes expérimentales.

Ces bons résultats permettent à nouveau de valider la méthode utilisée pour mesurer les sections efficaces de production de rayons X grâce aux échantillons de type auto-supporté. Les résultats expérimentaux permettent aussi de renforcer la validité des prédictions théoriques du modèle DWBA dans la gamme d'énergie étudiée ainsi que la bonne validité des paramètres atomiques employés.

Chapitre 8

Mesures de sections efficaces de production de raies L et M du thorium par impact d'électrons

Introduction

Afin de conforter les valeurs théoriques de sections efficaces d'ionisation prédites par le modèle DWBA et calculées par Bote et al., une troisième série de mesures a été effectuée sur le thorium. Les sections efficaces de production des raies $L\alpha$, $M\alpha$, $M\beta$, $M\gamma$, $M2N4$ et $M1N3$ ont été mesurées par impact d'électrons pour des énergies variant des seuils d'ionisation jusque 38 keV. Ces sections efficaces sont mal connues et n'ont jamais été mesurées pour de telles énergies. Pour effectuer les mesures, des échantillons auto-supportés ont ici aussi été utilisés.

La mesure des sections efficaces de production de ces cinq raies M a permis, grâce à l'utilisation de paramètres atomiques extraits de la bibliothèque EADL, de déduire les sections efficaces d'ionisation des cinq sous-couches M du thorium.

8.1 Réalisation et caractérisation des échantillons

8.1.1 Réalisation

Toujours dans le but de s'affranchir des phénomènes de ralentissement des électrons dans la matière et des phénomènes d'absorption des photons au sein de l'échantillon, il est

souhaitable d'utiliser des échantillons de type couche mince auto-soutenue. Ces échantillons sont, à l'instar des études précédentes, constitués d'une fine couche de l'élément à étudier, le thorium, déposée sur un film de carbone auto-soutenu, lui-même déposé sur une grille de cuivre. Les grilles utilisées ici ont un diamètre de 3,05 mm et possèdent un motif hexagonal (Figure 8.1). Deux types de grilles ont été utilisés : certaines avec une taille de trou de 105 μm (dites "150 mesh") et d'autres avec une taille de trou de 220 μm (dites "100 mesh"). Dans les deux cas, les trous sont suffisamment grands pour que le faisceau d'électrons utilisé lors des mesures ne vienne pas interagir avec le support de cuivre. Quelques grilles avec film de carbone ont préalablement été placées sous un plasma d'oxygène afin de réduire leurs épaisseurs de carbone.

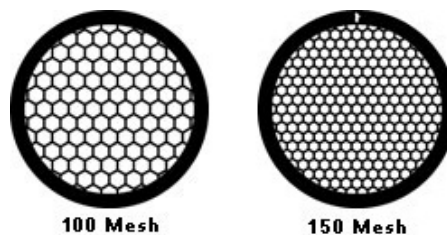


FIGURE 8.1 : Les grilles de cuivre utilisées possèdent un motif hexagonal dont la taille de trou est soit de 220 μm (à gauche) soit de 105 μm (à droite).

Le dépôt de thorium sur ces grilles carbonées a été réalisé par évaporation sous vide d'un échantillon de fluorure de thorium (ThF_4). Cette procédure est classiquement utilisée pour réaliser des couches minces de ThF_4 pour les optiques laser. En supposant la composition de l'échantillon stœchiométrique, celui-ci est composé, en masse, de 75,32% de thorium et de 24,68% de fluor. La masse de l'échantillon de ThF_4 utilisé était de 4,8 μg ce qui représente une masse de 3,6 μg de thorium. L'échantillon de ThF_4 a ensuite été placé dans un creuset spirale en tungstène afin de pouvoir être chauffé jusqu'à évaporation (Figure 8.2).

Afin d'obtenir différentes épaisseurs de dépôts, les grilles carbonées ont été réparties en cinq étages différents, chacun placé à une distance différente par rapport à la source d'évaporation. Les distances mesurées des positions des étages sont d'environ 17,5, 15,5, 13, 10 et 8 cm par rapport au creuset. Chaque étage, numéroté de 1 à 5 en fonction de leur distance par rapport à la source (le 5^{ème} étage étant le plus proche de la source), contient 20 grilles carbonées ainsi qu'une feuille de mica, elle aussi carbonée (Figure 8.3 et Figure 8.4). En supposant la masse volumique du thorium comme étant de $\rho = 11,72 \text{ g/cm}^3$, et grâce à l'équation (5.1), nous nous attendons à obtenir des épaisseurs de thorium de 0,80, 1,0, 1,5, 2,5 et 3,8 nm sur les différents étages de grilles.

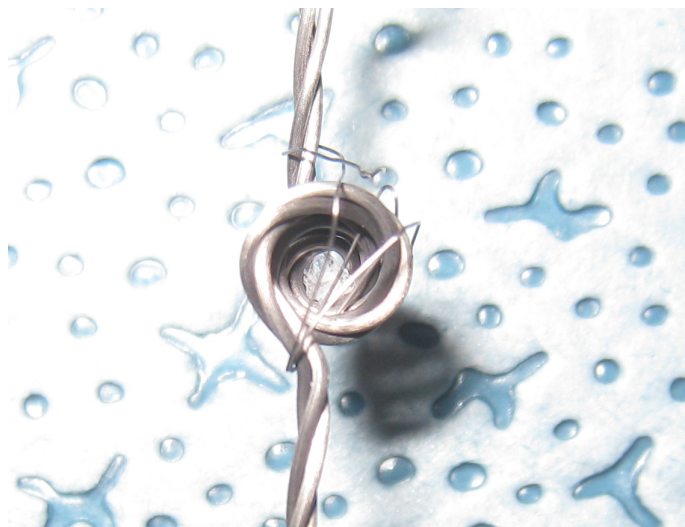


FIGURE 8.2 : Échantillon de ThF_4 dans son creuset de tungstène. Un fil de tungstène a été rajouté pour empêcher la sortie de l'échantillon durant les manipulations.

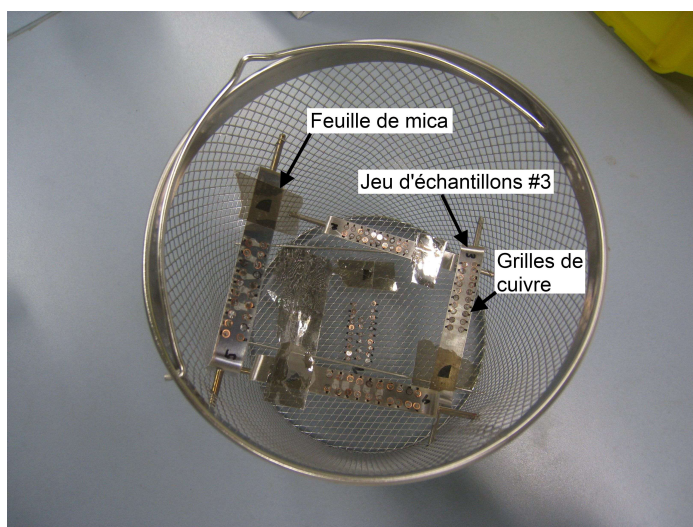


FIGURE 8.3 : Montage permettant d'obtenir des épaisseurs de dépôt différentes. La source d'évaporation vient se poser sur le haut de l'armature, au niveau de l'anse.

8.1.2 Caractérisation qualitative des couches minces de thorium

Afin de vérifier que l'évaporation a correctement eu lieu et que le thorium s'est bien déposé sur les grilles carbonées, des mesures du spectre des raies M du thorium ont été effectuées sur différentes grilles. Les cristaux utilisés dans les spectromètres à dispersion de longueur d'onde (WDS) sont soit de type PET soit de type LPET. Un premier spectre mesuré à 15 kV et 200 nA a permis de constater la présence de thorium sur les grilles. Les échantillons ne présentant pas de dégradation pour ces conditions de faisceau, le courant a pu être augmenté. Le spectre représenté Figure 8.5 a été obtenu par mesure sur une des grilles appartenant à l'étage 5 (contenant les grilles avec dépôt le plus épais)

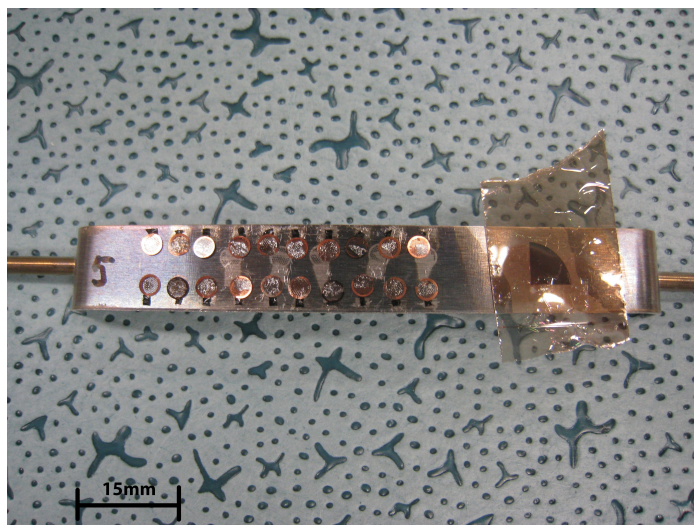


FIGURE 8.4 : Plaque correspondant à un des 5 étages sur lesquels sont déposées les grilles carbonées.

sous un faisceau de 15 kV et 5 μ A. Ce spectre nous permet d'observer l'intégralité des raies M du thorium.

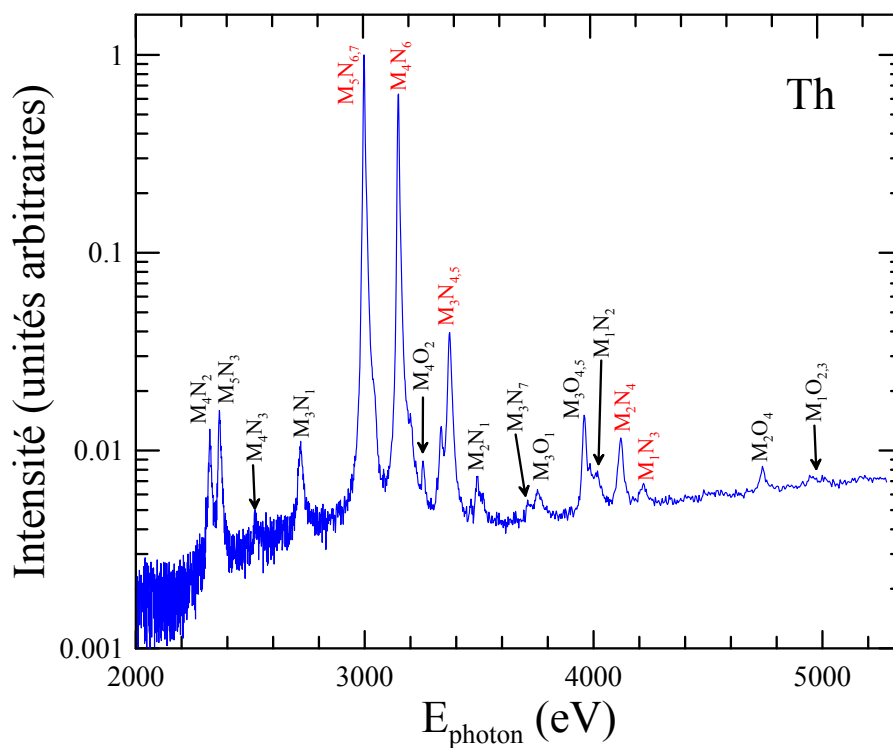


FIGURE 8.5 : Spectre des raies M du thorium mesuré sur un des échantillons auto-soutenus avec dépôt le plus épais, sous un faisceau de 15 kV et 5 μ A.

Il est aussi intéressant d'observer le dépôt de fluor. Celui-ci est très faible rendant sa raie $K\alpha$ difficile à observer. Avec des courants usuels de mesures (200-300 nA maximum) le

fluor est difficilement mesurable. On pourra alors considérer que cet élément n'influera pas, par la suite, sur nos mesures.

8.1.3 Caractérisation quantitative des couches minces de thorium

La mesure des sections efficaces de production des raies M du thorium nécessite la connaissance précise de l'épaisseur du dépôt de thorium des différents jeux d'échantillons. Pour cela, l'intensité de la raie $M\alpha$ mesurée sur les différents échantillons sera comparée à l'intensité émise par la même raie mais obtenue sur un étalon massif de ThO_2 . L'épaisseur de thorium pourra alors être déterminée à partir de ces mesures grâce au code d'analyse XFILM [48, 49]. Les intensités de la raie $M\alpha$ ont été mesurées pour différentes tensions d'accélération sur une grille de l'étage 1 (plus petit dépôt) et sur l'étalon de ThO_2 (Figure 8.6). L'épaisseur calculée, donnée en épaisseur massique, est alors de $0,966 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, ce qui correspond à une épaisseur de $0,82 \text{ nm}$ de thorium. Ce résultat est en excellent accord avec la valeur attendue.

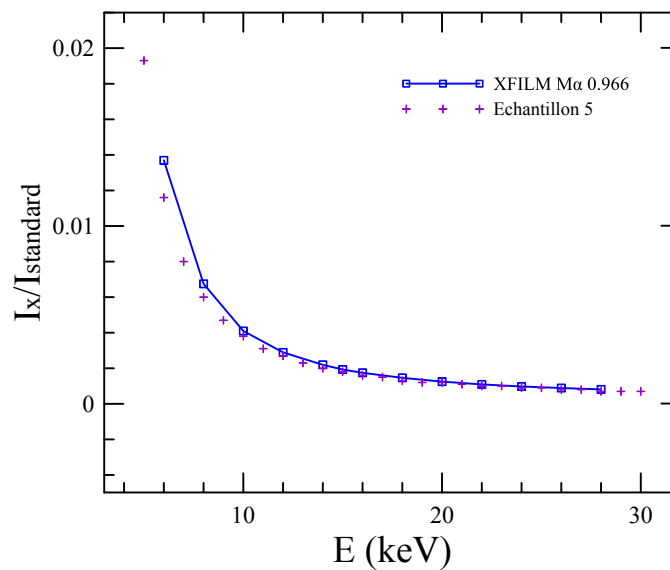


FIGURE 8.6 : Détermination de l'épaisseur du dépôt de thorium en utilisant le k-ratio et le code de microanalyse XFILM.

Pour des énergies situées loin du seuil d'ionisation, c'est-à-dire supérieures à 20 kV , l'intensité de la raie devient, dans une excellente approximation, proportionnelle à l'épaisseur du dépôt de thorium. Pour une énergie de faisceau et un spectromètre donné, le rapport des intensités mesurées sur deux échantillons différents est égal au rapport des épaisseurs du dépôt de ces deux échantillons. Connaissant l'épaisseur des grilles de l'étage 1, il nous est possible d'en déduire celles des grilles appartenant aux autres étages. La Figure 8.7 représente les intensités relatives de la raie $M\alpha$ mesurées sur les différentes grilles. Nous pouvons constater que pour les grandes énergies (supérieures à 20 kV), le

rapport entre les intensités demeure constant ce qui atteste de la bonne proportionnalité entre l'intensité émise de rayons X et l'épaisseur du dépôt. Les rapports d'intensités des raies $M\alpha$ et $M\beta$ obtenus par mesures sur les différentes grilles des étages 2, 3, 4 et 5 par rapport à l'intensité mesurée sur les grilles de l'étage 1 sont de 1,3, 2,0, 3,3, et 4,7 respectivement. Ainsi les épaisseurs de dépôt de thorium sur les différents étages de grilles ont été déterminées à 1,1 nm pour l'étage 2, à 1,6 nm pour l'étage 3, à 2,7 nm pour l'étage 4 et à 3,9 nm pour l'étage 5. Encore une fois, les résultats sont en excellent accord avec les valeurs que nous nous attendions à obtenir.

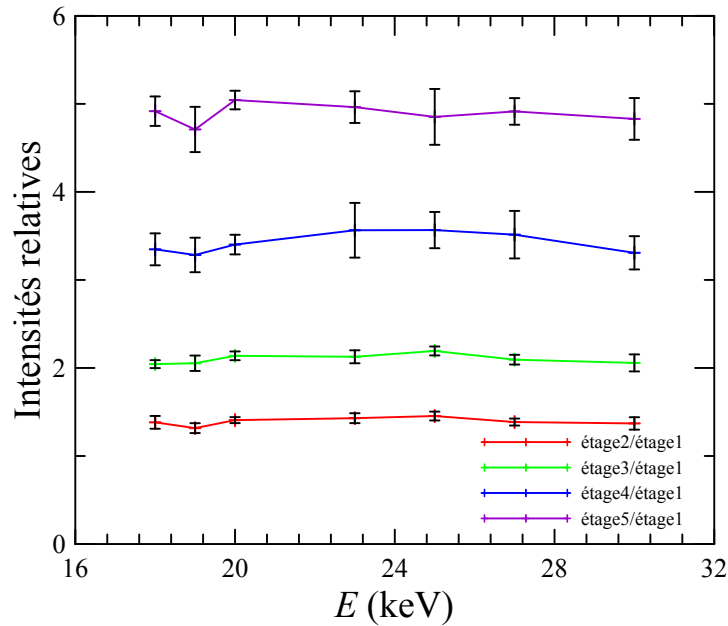


FIGURE 8.7 : Comparaison des intensités mesurées de la raie $M\alpha$ du thorium sur différents étages par rapport à l'étage numéro 1.

8.2 Spectres

Les spectres des différentes raies M du thorium ont été mesurés avec des cristaux monochromateurs PET (configuration de Johann) et LPET (configuration de Johansson). La raie $L\alpha$ a quant à elle été mesurée grâce à des cristaux monochromateurs de type LiF (configuration de Johann) et large LLiF (configuration de Johansson).

Les énergies caractéristiques utilisées pour identifier les différentes raies de la Figure 8.5 ont été extraites de [67] et de [53] excepté pour la raie $M1N2$. Dans [53] cette raie est référencée à 3957 eV, juste avant la raie $M3O4,5$, qui elle est située à 3959 eV. Mais, l'acquisition d'un spectre détaillé ne montre nullement la présence de la raie $M1N2$ à cette énergie. De plus, d'après [70], les raies $M3O4$ et $M3O5$ sont situées respectivement à 3950,5 eV et 3957,8 eV. Cependant, une raie non référencée est clairement visible à

4013 eV et cette valeur correspond à la différence des énergies de liaison de la sous-couche $M1$ (5182 eV) et de la sous-couche $N2$ (1168 eV) [53]. Il en a été déduit que cette raie correspondait à la raie $M1N2$ du thorium. Ce résultat est en accord avec les valeurs que l'on peut trouver dans la bibliothèque EADL, qui place la raie $M1N2$ à une énergie plus élevée que celle de la raie $M3O4, 5$.

Les spectres des raies que nous souhaitons étudier ont été mesurés plus en détail comme décrit ci-après.

8.2.1 Raies M du thorium

Les spectres des raies $M\alpha$, $M\beta$ et $M\gamma$ ont été acquis sur les échantillons auto-supportés de plus grandes épaisseurs avec une tension d'accélération de faisceau de 15 kV et un courant de 800 nA. Les spectres des raies, moins intenses, $M2N4$ et $M1N3$ ont été acquis sur un étalon massif de ThO_2 à 15 kV et 500 nA. Le fait d'utiliser un étalon massif pour acquérir ces spectres ne perturbe pas ici la mesure car aucun saut d'absorption du thorium n'est présent dans les gammes d'énergies correspondant à ces raies.

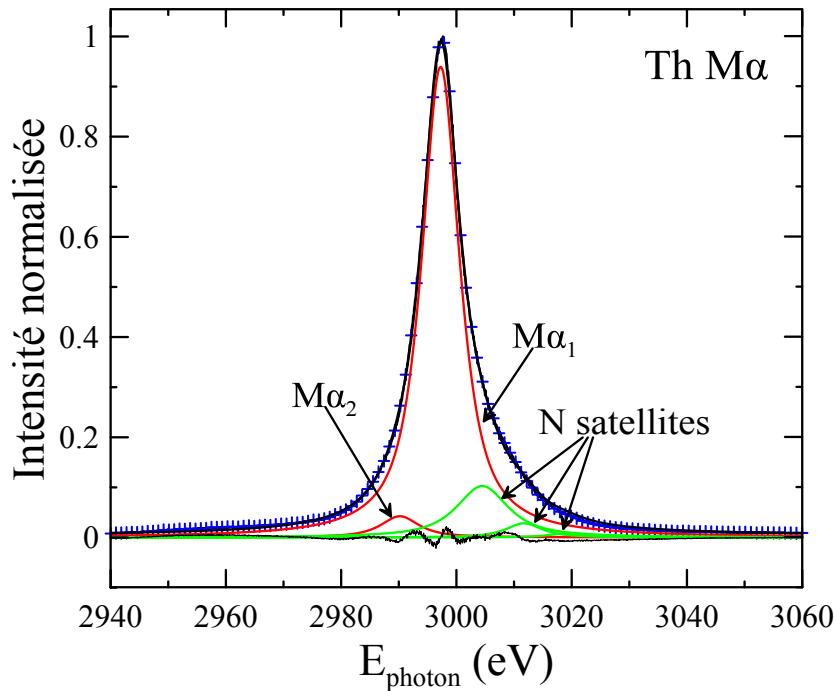


FIGURE 8.8 : Spectre de la raie $\text{Th } M\alpha$. La régression réalisée avec des pseudo-fonctions de Voigt permet de distinguer les raies $M\alpha_1$ et $M\alpha_2$ ainsi que la structure de satellites.

Les aires associées à ces raies ont ainsi pu être déterminées par régression non linéaire grâce à un ensemble de pseudo-fonctions de Voigt. La Figure 8.8 représente les résultats obtenus pour la raie $M\alpha$ du thorium. On y distingue les raies $M\alpha_1$ et $M\alpha_2$, ainsi que

les différentes raies satellites associées à la raie $M\alpha 1$. Ces raies satellites, dues majoritairement à des lacunes électroniques initialement présentes en couche N , montrent un décalage moyen de 8 eV par rapport à la raie principale $M\alpha 1$. Cette valeur est en accord avec les résultats théoriques de Polasik et al. [71]. Concernant le spectre de la raie $M\beta$, l'écart moyen mesuré entre la raie caractéristique principale et les raies satellites est d'environ 7 eV, ce qui encore une fois est en accord avec les travaux de Polasik. Les paramètres de régression obtenus pour l'ensemble des raies sont disponibles en Annexe C. Les énergies caractéristiques des différentes raies ont été regroupées dans le tableau 8.1.

	$M\alpha$	$M\beta$	$M\gamma$	$M2N4$	$M1N3$
E (keV)	2,997	3,147	3,371	4,117	4,216

TABLEAU 8.1 : Énergies caractéristiques des différentes raies M du thorium.

Les incertitudes associées à la détermination des aires de ces raies sont de 2% pour la raie $M\alpha$, de 2% pour la raie $M\beta$, de 1% pour la raie $M\gamma$, de 1% pour la raie $M2N4$ et de 1% pour la raie $M1N3$.

8.2.2 Raie $L\alpha$ du thorium

La raie $L\alpha$ a été mesurée avec des cristaux monochromateurs LiF et LLiF par un faisceau de 25 kV et 5000 nA sur un des échantillons auto-supportés possédant le dépôt de plus faible épaisseur. Les cristaux doivent être placés dans une position proche la limite de déplacement qui leur est accordée par la géométrie des spectromètres utilisés. A une telle position l'efficacité de détection est fortement diminuée et il sera nécessaire de travailler avec un fort courant de faisceau. Les paramètres des pseudo-fonctions de Voigt utilisées pour calculer l'aire de cette raie ont été tabulés en Annexe C.1.7. A une telle position du cristal, le spectre se trouve légèrement déformé du côté des hautes énergies (Figure 8.9). Cependant cette déformation n'influe que très peu sur l'aire totale du spectre. Une mesure de cette raie au second ordre de diffraction permet de s'en assurer. Malgré la déformation visible du côté des hautes énergies, il est possible de constater la présence d'une structure de satellites appartenant à la raie $L\alpha 1$. L'énergie caractéristique de la raie a été évaluée à environ 12,975 keV et l'incertitude associée à la détermination de son aire est de 1%.

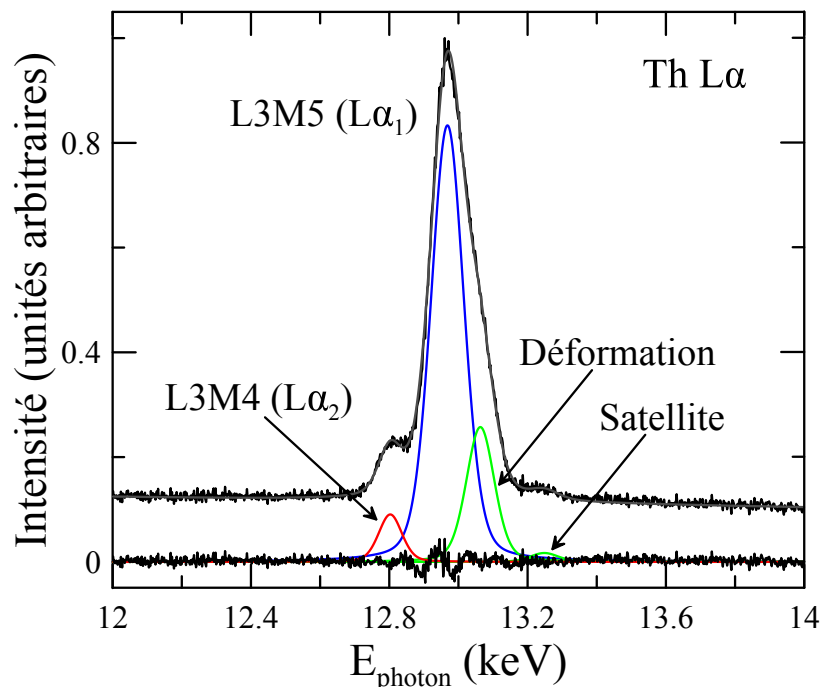


FIGURE 8.9 : Spectre de la raie $L\alpha$ du thorium. Le spectre ayant été mesuré avec le cristal en position proche de la limite de déplacement, une légère déformation de la forme de la raie est visible. La régression réalisée avec des pseudo-fonctions de Voigt permet de distinguer les raies $L\alpha_1$ et $L\alpha_2$ ainsi qu'une structure de satellites.

8.3 Efficacité des spectromètres

L'efficacité de détection des spectromètres aux énergies caractéristiques des raies M mesurées a été déterminée par mesures du fond continu d'un échantillon massif de carbone sous un faisceau de 6 kV ou de 10 kV et avec un courant de 600 nA. Pour la raie $L\alpha$, le fond continu a été mesuré sur une cible massive de nickel par un faisceau de 25 keV et 300 nA. La technique visant à réduire la fenêtre de détection des analyseurs a ici aussi été employée afin de réduire la contribution du signal parasite (ordre multiple de diffraction ...).

La valeur théorique de l'intensité du fond continu émise par ces échantillons a été simulée par le code PENELOPE avec les mêmes conditions de faisceau. L'efficacité de détection a ainsi pu être déterminée pour chaque spectromètre et pour chaque raie analysée. Les incertitudes associées à la détermination de ces efficacités sont en moyenne de 5,8% pour la raie $M\alpha$, de 6,3% pour la raie $M\beta$, de 5,3% pour la raie $M\gamma$, de 5,2% pour la raie $M2N4$, de 5,2% pour la raie $M1N3$ et de 5,1% pour la raie $L\alpha$.

8.4 Mesures d'intensités

Pour les raies M du thorium, les mesures d'intensité ont été effectuées avec un pas de 0,5 keV du seuil d'ionisation jusque 10 keV, avec un pas de 1 keV pour des énergies allant de 10 keV jusque 30 keV et avec un pas de 2 keV pour des énergies allant de 30 keV jusque 38 keV. La raie $L\alpha$ a quant à elle été mesurée avec un pas de 0,25 keV du seuil d'ionisation jusque 20 keV, avec un pas de 0,5 keV de 20 keV jusque 30 keV et avec un pas de 1 keV de 30 keV jusque 38 keV.

Les raies $M\alpha$, $M\beta$ et $M\gamma$ ont été mesurées sur les échantillons possédant le dépôt de thorium le plus fin (0,966 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$). Due à leur faible intensité, les raies $M2N4$ et $M1N3$ ont été mesurées sur les échantillons les plus épais (possédant une épaisseur de dépôt de 5,198 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$). Pour ces derniers, aux basses énergies, les phénomènes de ralentissement des électrons dans l'épaisseur de l'échantillon ainsi que l'absorption d'une partie des photons émis doivent être pris en compte. Les intensités mesurées ont donc été corrigées d'un facteur correspondant au ratio de l'intensité de la raie $M\alpha$ mesurée sur un des échantillons les plus fins et sur un des échantillons les plus épais. Il est à noter que pour des épaisseurs de dépôt aussi petites et pour des raies dont les énergies caractéristiques sont relativement proches, ce facteur de correction ne dépend pas de la raie mesurée. Les mesures ont été effectuées sur la raie $M\alpha$ car il s'agit de la raie la plus intense, mais elles auraient tout aussi bien pu être effectuées sur la raie $M\beta$ comme il est possible de la constater dans le tableau 8.2.

	Intensité (c/s/nA)	Ix grille5/grille1	Facteur de correction
$M\alpha$ 10 kV grille1	0,650	6,082	0,893
$M\alpha$ 10 kV grille5	3,953		
$M\alpha$ 21 kV grille1	0,520	5,433	
$M\alpha$ 21 kV grille5	2,825		
$M\beta$ 10 kV grille1	0,462	6,097	0,899
$M\beta$ 10 kV grille5	2,817		
$M\beta$ 21 kV grille1	0,373	5,480	
$M\beta$ 21 kV grille5	2,044		

TABLEAU 8.2 : Facteur de correction appliqué aux mesures effectuées à 10 kV sur les échantillons d'épaisseur 5,198 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$. La valeur du facteur est la même (aux incertitudes de mesures près) qu'elle soit déterminée sur la raie $M\alpha$ ou sur la raie $M\beta$.

La raie $L\alpha$ étant suffisamment intense, elle a été mesurée sur les échantillons les plus fins.

Les incertitudes statistiques liées aux mesures sont de 2,3% pour la raie $M\alpha$, de 2,8% pour la raie $M\beta$, de 5,4% pour la raie $M\gamma$, de 6,8% pour la raie $M4N2$, de 23,5% pour la raie $M1N3$ et de 3,9% pour la raie $L\alpha$. Malgré le fait que la raie $M1N3$ ait été mesurée

sur les échantillons auto-supportés les plus épais, son intensité reste extrêmement faible, et l'incertitude statistique correspondante est élevée.

Durant les mesures d'intensité, le courant de faisceau est régulé et mesuré afin d'en connaître la valeur exacte. L'incertitude sur ces mesures est estimée à 1%.

8.5 Détermination des sections efficaces de production des raies M du thorium

8.5.1 Relations entre sections efficaces de productions de rayons X et sections efficaces d'ionisation

Les sections efficaces de production des raies M mesurées peuvent être reliées aux sections efficaces d'ionisation par les relations (7.2) à (7.5) et par la relation suivante :

$$\sigma_{M1N3}(E) = \frac{\Gamma_{M1N3}}{\Gamma_{M1Total}} \omega_{M1} \{ \sigma_{M1}(E) + \sigma_{L1}(E)n_{L1M1} + \sigma_{L2}(E)n_{L2M1} + \sigma_{L3}(E)n_{L3M1} \} \quad (8.1)$$

Les paramètres atomiques utilisés sont les mêmes que ceux décrits au chapitre 5.

Pour une énergie E donnée, ces cinq équations font intervenir huit sections efficaces d'ionisation différentes. Il n'est donc pas possible de trouver une solution unique au problème rencontré dans la détermination des sections efficaces d'ionisation. Cependant, il est possible d'estimer la contribution relative des sections efficaces d'ionisation des sous-couches L et M dans la production des différentes raies. Ces contributions, obtenues grâce aux sections efficaces d'ionisation calculées par Bote et al. et grâce aux paramètres de relaxation atomique extraits de la bibliothèque EADL, sont représentées en Annexe C.2.

A l'instar de l'uranium, dans la gamme d'énergie étudiée, la contribution des sous-couches L est toujours inférieure à la contribution des sous-couches M . Dans le cas le plus défavorable, pour la raie $M1N3$ à une énergie de 38 keV, leur contribution ne représente que 3,5% de la contribution totale. Il est alors possible de négliger la contribution des sous-couches L dans les équations (7.2)-(7.5) et (8.1) que l'on peut alors résoudre afin de déterminer les sections efficaces d'ionisation :

$$\sigma_{M1}(E) = \frac{\Gamma_{M1Total}}{\Gamma_{M1N3}} \frac{1}{\omega_{M1}} \sigma_{M1N3}(E) \quad (8.2)$$

$$\sigma_{M2}(E) = \frac{\Gamma_{M2Total}}{\Gamma_{M2N4}} \frac{1}{\omega_{M2}} \sigma_{M2N4}(E) - \frac{\Gamma_{M1Total}}{\Gamma_{M1N3}} \frac{1}{\omega_{M1}} \sigma_{M1N3}(E) S_{12} \quad (8.3)$$

$$\begin{aligned}\sigma_{M3}(E) &= \frac{\Gamma_{M3Total}}{\Gamma_{M3N4,5}} \frac{1}{\omega_{M3}} \sigma_{M\gamma}(E) - \frac{\Gamma_{M2Total}}{\Gamma_{M2N4}} \frac{1}{\omega_{M2}} \sigma_{M2N4}(E) S_{23} \\ &\quad - \frac{\Gamma_{M1Total}}{\Gamma_{M1N3}} \frac{1}{\omega_{M1}} \sigma_{M1N3}(E) S_{13}\end{aligned}\quad (8.4)$$

$$\begin{aligned}\sigma_{M4}(E) &= \frac{\Gamma_{M4Total}}{\Gamma_{M4N6}} \frac{1}{\omega_{M4}} \sigma_{M\beta}(E) - \frac{\Gamma_{M3Total}}{\Gamma_{M3N4,5}} \frac{1}{\omega_{M3}} \sigma_{M\gamma}(E) S_{34} \\ &\quad - \frac{\Gamma_{M2Total}}{\Gamma_{M2N4}} \frac{1}{\omega_{M2}} \sigma_{M2N4}(E) S_{24} - \frac{\Gamma_{M1Total}}{\Gamma_{M1N3}} \frac{1}{\omega_{M1}} \sigma_{M1N3}(E) S_{14}\end{aligned}\quad (8.5)$$

$$\begin{aligned}\sigma_{M5}(E) &= \frac{\Gamma_{M5Total}}{\Gamma_{M5N6,7}} \frac{1}{\omega_{M5}} \sigma_{M\alpha}(E) - \frac{\Gamma_{M4Total}}{\Gamma_{M4N6}} \frac{1}{\omega_{M4}} \sigma_{M\beta}(E) f_{45} \\ &\quad - \frac{\Gamma_{M3Total}}{\Gamma_{M3N4,5}} \frac{1}{\omega_{M3}} \sigma_{M\gamma}(E) S_{35} - \frac{\Gamma_{M2Total}}{\Gamma_{M2N4}} \frac{1}{\omega_{M2}} \sigma_{M2N4}(E) S_{25} \\ &\quad - \frac{\Gamma_{M1Total}}{\Gamma_{M1N3}} \frac{1}{\omega_{M1}} \sigma_{M1N3}(E) S_{15}\end{aligned}\quad (8.6)$$

Pour des énergies inférieures au seuil d'ionisation de la couche $L3$ (16,3 keV), ces équations sont exactes.

Les paramètres de relaxation atomique des sous-couches M ont été calculés par McGuire [60] et par Chen et al. [61, 62]. Les paramètres de fluorescence et de transition Coster-Kronig ont été compilés par Söğüt et al. [63], par Chauhan et Puri [64], et par Kaur et Mital [72]. Les probabilités de transfert des lacunes électroniques ont été compilées par Chauhan et al. [65]. Tous ces paramètres de relaxation atomique peuvent aussi être extraits de la bibliothèque EADL. Ce sont ces derniers que nous avons adoptés par la suite. Leurs valeurs ont été tabulées dans les tableaux 8.3, 8.4 et 8.5. Les incertitudes associées à ces paramètres sont de 20% pour les rendements de fluorescence, de 15% pour les paramètres de transition Coster-Kronig des sous-couches M , excepté pour la sous-couche $M1$, où l'incertitude de celui-ci est estimée à 30%. Les probabilités de transition radiative ont une incertitude de 15%.

ω_{M5}	ω_{M4}	ω_{M3}	ω_{M2}	ω_{M1}
0,050	0,052	0,012	0,009	0,006

TABLEAU 8.3 : Rendements de fluorescence des sous-couches M du Th utilisés dans cette étude.

S_{12}	S_{13}	S_{14}	S_{15}	S_{23}	S_{24}	S_{25}	S_{34}	S_{35}	f_{45}
0,096	0,59	0,096	0,128	0,092	0,598	0,096	0,060	0,626	0,062

TABLEAU 8.4 : Paramètres Coster-Kronig des sous-couches M du Th utilisés dans cette étude.

$\Gamma_{M5N6,7}/\Gamma_{M5Total}$	$\Gamma_{M4N6}/\Gamma_{M4Total}$	$\Gamma_{M3N4,5}/\Gamma_{M3Total}$
0,961	0,940	0,638
<hr/>		
$\Gamma_{M2N4}/\Gamma_{M2Total}$	$\Gamma_{M1N3}/\Gamma_{M1Total}$	
0,547	0,232	

TABLEAU 8.5 : Taux d'émission de rayons X des sous-couches M du Th utilisés dans cette étude.

8.5.2 Résultats et discussions

Les valeurs expérimentales des sections efficaces de production des différentes raies M étudiées sont représentées Figure 8.10 et Figure 8.11.

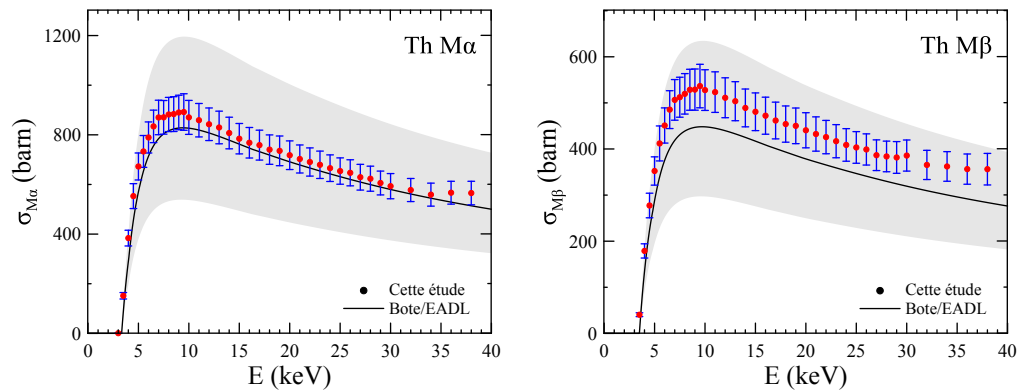


FIGURE 8.10 : Sections efficaces de production des raies $M\alpha$ et $M\beta$ du thorium. Les incertitudes expérimentales sont représentées en bleu. Les bandes d'incertitudes sont liées aux valeurs de paramètres atomiques utilisés pour le calcul de la section efficace théorique.

Les mesures ont été comparées aux sections efficaces d'ionisation théoriques calculées par Bote et al. et converties en sections efficaces de production de rayon X grâce aux paramètres de relaxation atomique extraits de la bibliothèque EADL. Les barres d'incertitude représentées sur les figures 8.10 et 8.11 correspondent aux incertitudes expérimentales totales obtenues par somme quadratique des incertitudes liées aux différents paramètres mesurés. Elles valent en moyenne 8,5% pour la raie $M\alpha$, 9% pour la raie $M\beta$, 9,5% pour la raie $M\gamma$, 10% pour la raie $M4N2$ et 25% pour la raie $M1N3$. Les bandes d'incertitudes grises correspondent aux incertitudes liées aux paramètres atomiques utilisés lors de la conversion des sections efficaces d'ionisation théoriques. La largeur relative de ces bandes est d'environ 40%.

Les résultats théoriques sont en bon accord avec les mesures expérimentales, excepté pour la raie $M\gamma$ où nous constatons un écart de 45% entre les mesures et la théorie. Afin de renforcer les résultats obtenus sur cette raie, la section efficace de production de la raie $M3N1$ a été mesurée à une énergie d'électrons incidents de 10 keV (Annexe

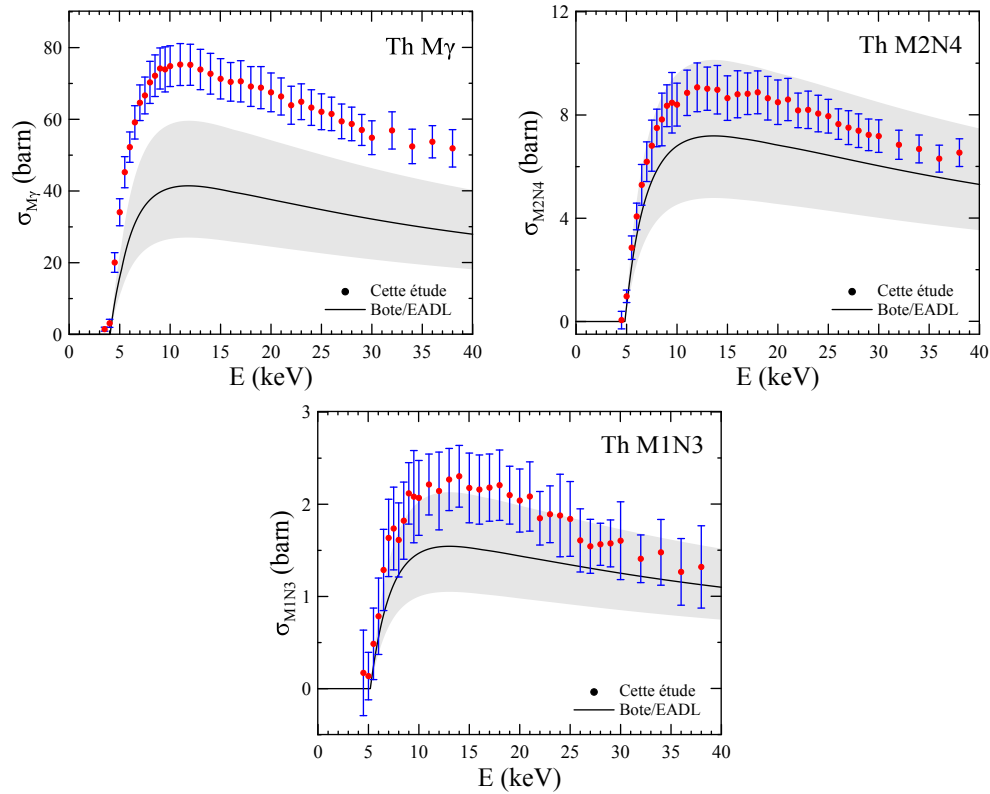


FIGURE 8.11 : Sections efficaces de production des raies $M\gamma$, $M2N4$ et $M1N3$ du thorium. Les incertitudes expérimentales sont représentées en bleu. Les bandes d'incertitudes sont liées aux valeurs de paramètres atomiques utilisés pour le calcul de la section efficace théorique.

C.1.4). Comme pour la raie $M\gamma$, cette raie est créée par une lacune électronique initialement présente en couche $M3$. La section efficace de production de la raie $M3N1$ a été déterminée à $16,5 \pm 1,7$ barns, tandis que la section efficace théorique correspondant a été évaluée à 10,1 barns. Cette dernière valeur a été calculée en utilisant les paramètres précédemment tabulés ainsi que le taux d'émission radiative $\Gamma_{M3N1}/\Gamma_{M3Total}$ extrait de la bibliothèque EADL et valant 0,158. Pour cette raie aussi, l'écart entre la mesure et la théorie est important et vaut 38%. Cette valeur est du même ordre de grandeur que celle précédemment trouvée pour la raie $M\gamma$, confortant ainsi nos résultats expérimentaux. L'écart constaté est alors probablement dû aux valeurs de paramètres de relaxation atomique employés pour convertir la section efficace d'ionisation théorique de la couche $M3$. En effet, les contributions relatives des sous-couches $M1$ et $M2$ ne représentent que 11% de la contribution totale dans la production de la raie $M\gamma$. Des écarts sur les paramètres atomiques qui leur sont associés ne peuvent donc probablement pas expliquer à eux seuls l'écart constaté. Celui-ci est alors certainement dû à la valeur du rendement de fluorescence ω_{M3} utilisé.

Concernant les autres sections efficaces théoriques, celle correspondant à la production de la raie $M\alpha$ présente le meilleur accord avec les mesures. Au niveau de la forme des

courbes obtenues, l'ensemble des résultats théoriques et expérimentaux sont en excellent accord. Les valeurs numériques des différentes sections efficaces de production de rayons X mesurées sont tabulées en Annexe C.3.

Les sections efficaces d'ionisation des sous-couches M ont aussi pu être déduites des différentes mesures. Les valeurs obtenues sont disponibles en Annexe C.4.

8.6 Section efficace de production de la raie $L\alpha$ du thorium

8.6.1 Relations entre sections efficaces de production de rayons X et sections efficaces d'ionisation

La section efficace de production de la raie $L\alpha$ du thorium peut être décrite, de façon identique à celle du plomb et de l'uranium, par la relation (6.1). Les sections efficaces d'ionisation des sous-couches L sont alors reliées à $\sigma_{L\alpha}$ par l'intermédiaire des différents paramètres de relaxation atomique, comme décrit précédemment. Il est alors possible de convertir les sections efficaces d'ionisation calculées par Bote et al. en section efficace de production de la raie $L\alpha$ par l'intermédiaire des paramètres de relaxation atomique extraits de la bibliothèque EADL et tabulé dans le tableau 8.6. Les incertitudes associées à ces paramètres sont ici aussi de 10% pour le taux de radiation et de 15% pour les transitions Coster-Kronig.

$\Gamma_{L3M4,5}/\Gamma_{L3Total}$	f_{12}	f_{13}	f'_{13}	f_{23}	ω_{L3}
0,753	0,054	0,665	0,00673	0,142	0,439

TABLEAU 8.6 : Paramètres de relaxation atomique du thorium extraits de la bibliothèque EADL et employés dans cette étude.

Inversement, en effectuant le même raisonnement que dans le cas de l'uranium, il est possible, grâce à la section efficace de production de la raie $L\alpha$, de remonter à la section efficace d'ionisation de la sous-couche $L3$. En effet, les contributions relatives des sous-couches L (représentées en Annexe C.2) sont très similaires à celles obtenues pour l'uranium. Entre 27 keV et 40 keV, les contributions des sous-couches $L1$ et $L2$ n'évoluent que très peu et contribuent à hauteur de 16% au maximum. Entre 19,7 keV (seuil d'ionisation de la sous-couche $L2$) et 27 keV, les contributions de ces deux sous-couches diminuent rapidement lorsque l'énergie décroît et elles deviennent rapidement négligeables. De plus, leur contribution est inférieure à l'incertitude associée au terme principal $\sigma_{L\alpha}(E) \frac{\Gamma_{L3Total}}{\Gamma_{L3M4,5}\omega_{L3}}$, qui est ici aussi de l'ordre de 12,5%. Les contributions des sous-couches $L1$ et $L2$ peuvent alors être intégrées à l'incertitude totale de la section efficace d'ionisation de la sous-couche $L3$. Ainsi, cette dernière pourra être exprimée

par :

$$\sigma_{L3}(E) = 0,84 \times \sigma_{L\alpha}(E) \frac{\Gamma_{L3Total}}{\Gamma_{L3M4,5}\omega_{L3}} \quad (8.7)$$

Lorsque les énergies sont inférieures au seuil d'ionisation de la sous-couche $L2$, $\sigma_{L3}(E)$ s'exprime par l'équation (7.13).

8.6.2 Résultats et discussions

Les mesures de section efficace de production de la raie $L\alpha$ ont été comparées aux valeurs théoriques (Figure 8.12). Les incertitudes expérimentales, représentées par les barres d'erreur, valent en moyenne 7,6% de la valeur qui leur est associée. Les incertitudes sur les paramètres de relaxation atomique, représentées par les bandes d'incertitudes grises, sont de 11,4% en moyenne. Les valeurs expérimentales sont données en Annexe C.3.

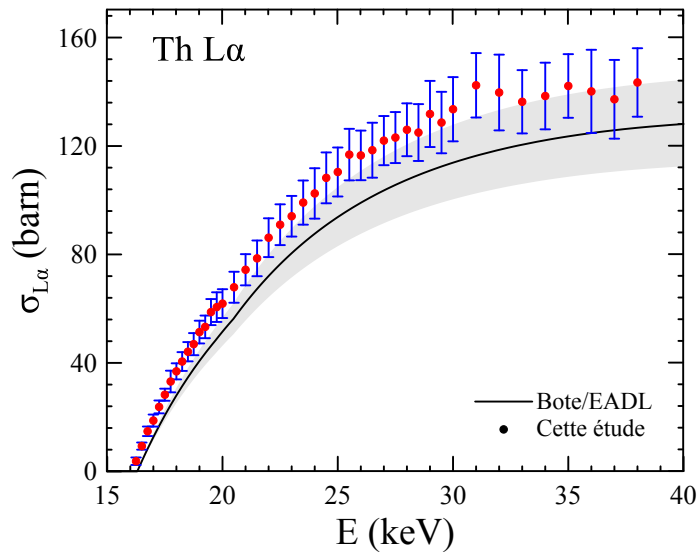


FIGURE 8.12 : Section efficace de production de la raie $L\alpha$ du thorium. Les incertitudes expérimentales sont représentées par les barres d'erreur et les incertitudes associées aux paramètres de relaxation atomique par la bande d'incertitude grise.

De manière générale, les valeurs théoriques sous-estiment les valeurs expérimentales d'environ 15%. Cependant, nous pouvons constater que les barres d'incertitudes expérimentales chevauchent la bande d'incertitude associée aux valeurs théoriques. L'écart constaté peut alors être expliqué par une valeur de paramètre de relaxation atomique sous-estimée. La forme de la courbe est quant à elle extrêmement bien reproduite. La variation de l'allure de la courbe, constatée expérimentalement aux alentours de 20 keV est bien visible sur la courbe théorique.

Les résultats obtenus concernant la section efficace d'ionisation de la sous-couche $L3$ sont donnés en Annexe C.4.

8.7 Conclusion

Les sections efficaces de production des raies $L\alpha$, $M\alpha$, $M\beta$, $M\gamma$, $M2N4$ et $M1N3$ du thorium ont été mesurées par impact d'électrons pour des énergies variant des seuils d'ionisation jusque 38 keV. Les résultats obtenus sont en très bon accord avec les sections efficaces d'ionisation DWBA calculées par Bote et converties en sections efficaces de production de rayons X grâce aux paramètres de relaxation atomique extraits de la bibliothèque EADL. Seuls les résultats obtenus sur la raie $M\gamma$, présentent un écart important, entre théorie et mesures expérimentales, de l'ordre de 45%. Cet écart est probablement dû à la valeur du rendement de fluorescence de la couche $M3$ employée pour convertir les sections efficaces d'ionisation théoriques. Pour l'ensemble des résultats, les formes des courbes expérimentales sont en parfait accord avec celles obtenues théoriquement.

Des mesures de ces raies M , il a été possible d'en déduire les sections efficaces d'ionisation des cinq sous-couches M du thorium. Il a aussi été possible de déduire la section efficace d'ionisation de la sous-couche $L3$ grâce aux mesures de la section efficace de production de la raie $L\alpha$.

Ces résultats permettent de valider une nouvelle fois les valeurs des sections efficaces d'ionisation DWBA dans la gamme d'énergie étudiée. Ils permettent aussi de constater que les valeurs des paramètres atomiques extraits de la bibliothèque EADL et utilisées dans le calcul des sections efficaces associées aux raies les plus intenses $M\alpha$ et $M\beta$ sont correctes. Cependant, pour les raies moins intenses, ces divers paramètres atomiques sont à utiliser avec précaution car leurs valeurs peuvent ne pas être justes.

Chapitre 9

Étalons virtuels

Introduction

Les mesures de sections efficaces de production de rayons X et de sections efficaces d'ionisation du plomb, de l'uranium et du thorium nous ont permis de valider les prédictions théoriques de sections efficaces d'ionisation calculées dans l'approximation de Born en ondes distordues (DWBA) par Bote et al. [1]. Les mesures ont aussi permis de vérifier la validité des paramètres atomiques employés, extrait de la bibliothèque EADL, pour le calcul des sections efficaces de production des raies $L\alpha$ et $M\alpha$ et dans une moindre mesure des raies $M\beta$. Ces paramètres ainsi que le modèle DWBA peuvent ainsi être utilisés pour le calcul d'intensités en vue d'effectuer des analyses quantitatives sans étalon grâce à des étalons d'actinides virtuels.

Afin de pouvoir relier les intensités calculées aux prédictions d'étalons virtuels utilisables en pratique, il est nécessaire de déterminer avec précision le rendement des spectromètres utilisés. Afin de faciliter ce travail, un programme avec interface graphique a été développé.

Les prédictions des étalons virtuels ont ensuite été testées sur un certain nombre de matériaux afin de vérifier leurs validités.

9.1 Procédure

Une procédure a été mise en place afin de bien distinguer les différentes étapes nécessaires à la création d'étalons virtuels et à leur utilisation (Figure 9.1). Elle est composée d'une partie expérimentale permettant de caractériser l'élargissement spectral ainsi que l'efficacité de détection du spectromètre et d'une partie simulation permettant à la fois

de prédire l'intensité de photons émise par l'échantillon et de caractériser l'efficacité de détection du spectromètre.

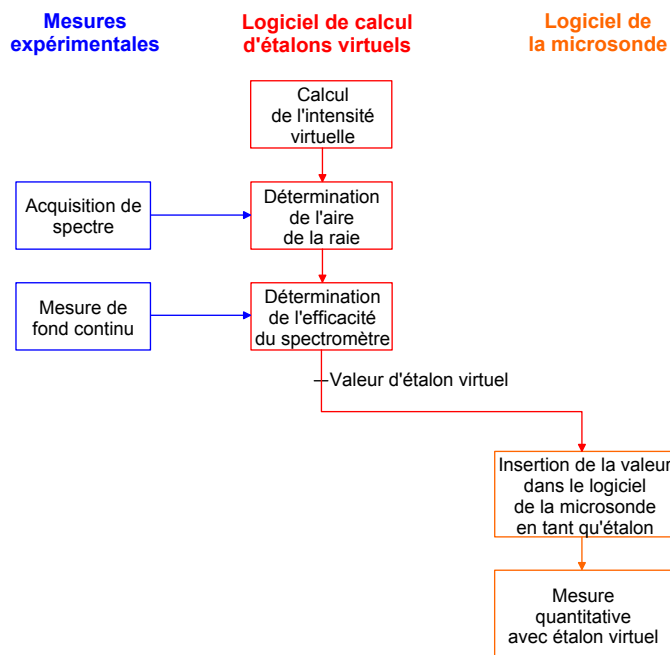


FIGURE 9.1 : Procédure de création et d'utilisation des étalons virtuels pour l'analyse quantitative sans étalon.

A l'issue de ces différentes étapes, une valeur d'étalon virtuel pourra être calculée et cette dernière pourra alors être insérée dans le logiciel de la microsonde en tant que valeur étalon afin d'être utilisée pour effectuer des analyses quantitatives.

9.2 Calcul d'intensités

Les sections efficaces d'ionisation calculées par Bote et al. grâce au modèle DWBA sont utilisées dans le code Monte-Carlo PENELOPE [24] afin de simuler les différentes interactions des électrons avec la matière. Il est ainsi possible de simuler le spectre de rayons X émis par une cible massive d'un élément pur sous un faisceau d'électrons d'énergie E . Nous avons ainsi constitué une base de données regroupant les intensités des raies $M\alpha$ du thorium, de l'uranium, du neptunium, du plutonium et de l'américium pour des énergies de faisceau variant du seuil d'ionisation jusque 38 keV par pas de 0,5 keV. Les dimensions de la cible massive utilisée pour simuler ces intensités sont décrites Figure 9.2. Il s'agit d'une cible cylindrique de rayon 5 mm et de hauteur 20 mm. Le faisceau d'électrons ayant été choisi perpendiculaire à la face supérieure de ce cylindre, les photons émis ont été enregistrés par un "détecteur" hémisphérique d'angle solide 2π str et par plusieurs "détecteurs" annulaires situés à différents angles par rapport à la surface de l'échantillon. Le fait de n'enregistrer que les photons émis dans la demie-partie

supérieur de l'espace (voir Figure 9.2) par rapport au fait d'enregistrer tous les photons émis à l'extérieur de la cible ne présente pas de différence notable. En effet, la cible étant suffisamment épaisse, la probabilité pour qu'un photon s'échappe dans la demie-partie inférieure de l'espace est pratiquement nulle.

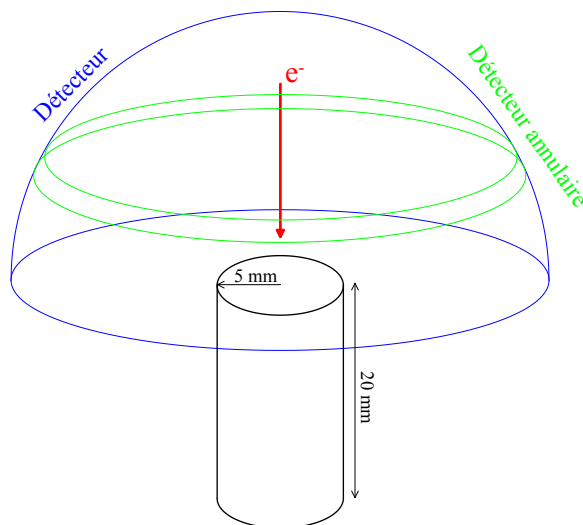


FIGURE 9.2 : Schéma du système cible + détecteur utilisé dans les simulations.

La base de données de ces intensités calculées est facilement exploitable par le logiciel d'aide à la quantification sans étalon développé. Il suffit à l'utilisateur de choisir le matériau qu'il souhaite simuler, la raie à analyser (lorsque plusieurs choix sont possibles), la tension d'accélération des électrons incidents et l'angle sous lequel le spectre aura été simulé par rapport à la surface de l'échantillon. Un affichage graphique du spectre simulé apparaît alors. Lorsque plusieurs raies sont présentes (généralement les raies $M\alpha 1$ et $M\alpha 2$) l'utilisateur est amené à choisir les intensités des raies qu'il souhaite extraire. Le logiciel se chargera alors de soustraire le fond continu aux intensités des raies choisies. Pour cela il effectuera une régression non linéaire du fond grâce à une droite affine et sera alors en mesure de déterminer la valeur du fond aux énergies des raies choisies. Le logiciel pourra ensuite calculer l'intensité nette prédite par la simulation pour l'ensemble des raies sélectionnées.

9.3 Caractérisation des spectromètres

Les spectromètres utilisés dans les appareils n'ont pas une efficacité de détection parfaite. Seule une faible partie du rayonnement émis par l'échantillon est détectée. Afin de relier cette intensité provenant de l'échantillon, qu'elle soit réelle ou calculée, au signal

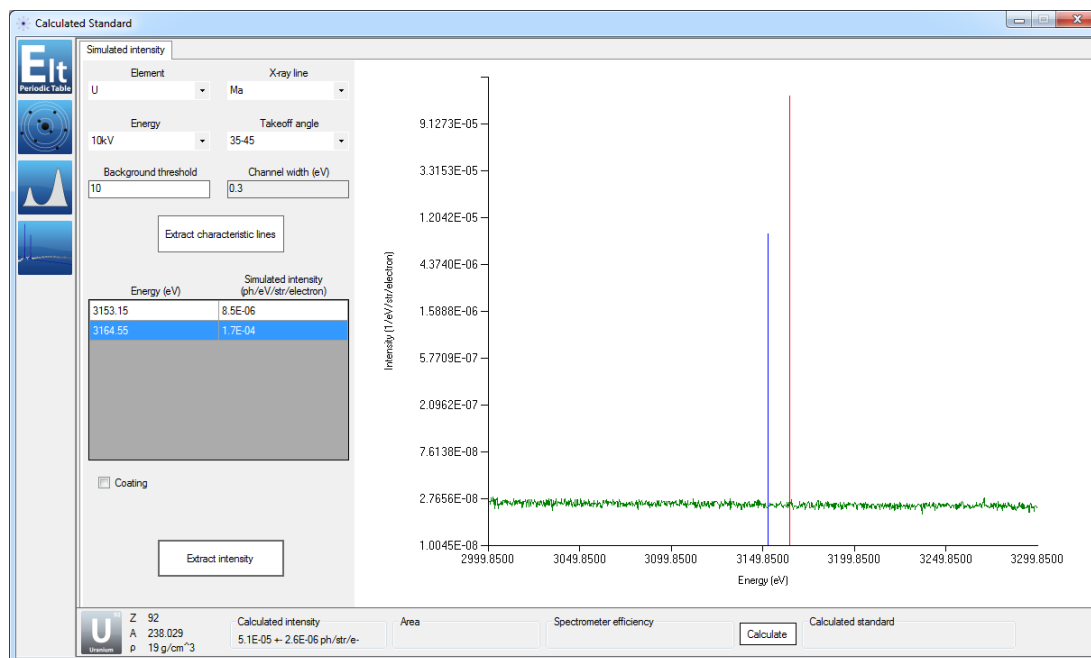


FIGURE 9.3 : Spectre simulé des raies $M\alpha_1$ et $M\alpha_2$ de l'U à 10 kV et mesuré sous un angle compris entre 35 et 45°.

détecté et affiché par les moyens d'acquisition, il est nécessaire de caractériser la réponse instrumentale des spectromètres.

9.3.1 Élargissement spectral

L'énergie des photons peut être légèrement modifiée lors de la détection. Cela crée un élargissement spectral dont il faut tenir compte. En effet, pour chaque raie, l'intensité simulée est calculée pour une unique énergie correspondant à l'énergie caractéristique de la raie (Figure 9.3). Cette intensité, après élargissement, correspond alors à l'aire de la raie mesurée (modulo l'efficacité de détection). En déterminant cette aire et en la normalisant par la hauteur de la raie, il devient possible de caractériser l'élargissement spectral apporté par le spectromètre pour la longueur d'onde mesurée. La détermination de cette aire est très importante et doit être réalisée avec précaution.

Afin de mener à bien cette tâche, le logiciel développé intègre un système de régression non linéaire de spectre. Tout d'abord l'utilisateur doit acquérir un spectre de la raie qu'il souhaite étudier, avec le moins de fluctuations statistiques possible (le spectre doit paraître relativement lisse). Le spectre mesuré doit ensuite être enregistré dans un fichier au format texte constitué d'une première colonne représentant les énergies mesurées et d'une seconde colonne représentant les intensités détectées aux énergies de la première colonne. L'utilisateur peut ensuite charger le spectre dans le logiciel et il dispose alors de fonctions affines (représentant le fond continu) et de fonctions

de pseudo-Voigt (représentant les raies caractéristiques) pour effectuer la régression du spectre. Ces fonctions sont contrôlées par un certain nombre de paramètres sur lesquels l'algorithme de régression va jouer afin que la somme de ces fonctions soit la plus proche du spectre expérimental. Les fonctions affines sont de la forme $I = aE + b$ où a et b sont les paramètres pouvant être ajustés, E représente l'énergie (abscisses du spectre) et I l'intensité (ordonnées du spectre). Les pseudo-fonctions de Voigt ont été décrites précédemment au Chapitre [Mesures de sections efficaces de production de rayons X et d'ionisation par impact d'électrons - Procédure](#) et sont contrôlées par quatre paramètres :

- la hauteur maximum de la fonction H ,
- le paramètre de Lorentz k caractérisant la partie lorentzienne par rapport à la partie gaussienne de la fonction,
- l'énergie du centre de la raie E_0 ,
- et la largeur à mi-hauteur (FWHM) de la fonction Γ .

Afin d'effectuer la régression, le logiciel utilise une implémentation de l'algorithme de Levenberg-Marquardt [73]. Cet algorithme permet d'obtenir une solution numérique au problème de minimisation d'une fonction dépendant de plusieurs variables. Cependant pour un même problème, plusieurs valeurs de paramètre peuvent conduire à une solution. En fonction de la signification de ces paramètres, certaines de ces solutions ne sont pas physiquement réalistes. Il est donc nécessaire d'imposer des contraintes sur les variations acceptables des paramètres. Le logiciel permet de définir 4 modes de contraintes sur les paramètres :

- le mode libre (free) où aucune contrainte n'est imposée au paramètre,
- le mode borné (box) où le logiciel impose un intervalle, défini par une limite minimum et/ou une limite maximum, dans lequel le paramètre peut prendre ses valeurs,
- le mode relatif où le logiciel n'autorise qu'une variation relative de la valeur du paramètre par rapport à sa valeur initiale,
- le mode fixe (fixed) où la valeur du paramètre est fixée et ne peut être changée par l'algorithme.

Par exemple le domaine de variation du paramètre décrivant la hauteur d'une pseudo-fonction de Voigt H devra être borné avec comme limite inférieure 0 (ce paramètre ne peut être négatif). Il en va de même avec le paramètre de Lorentz k qui doit être compris entre 0 et 1.

Pour estimer au mieux les valeurs des différents paramètres des fonctions utilisées, l'utilisateur dispose d'une interface graphique permettant la visualisation du spectre expérimental et des fonctions utilisées. Une fois les estimations de l'utilisateur faites, le logiciel se chargera de trouver les valeurs optimales des paramètres en respectant les conditions

imposées (Figure 9.4). L'utilisateur pourra ensuite sélectionner la ou les fonctions dont il souhaite calculer l'aire normalisée. Le logiciel se chargera de ce calcul en tenant compte des raies interférentes (s'il y en a) et du fond continu.

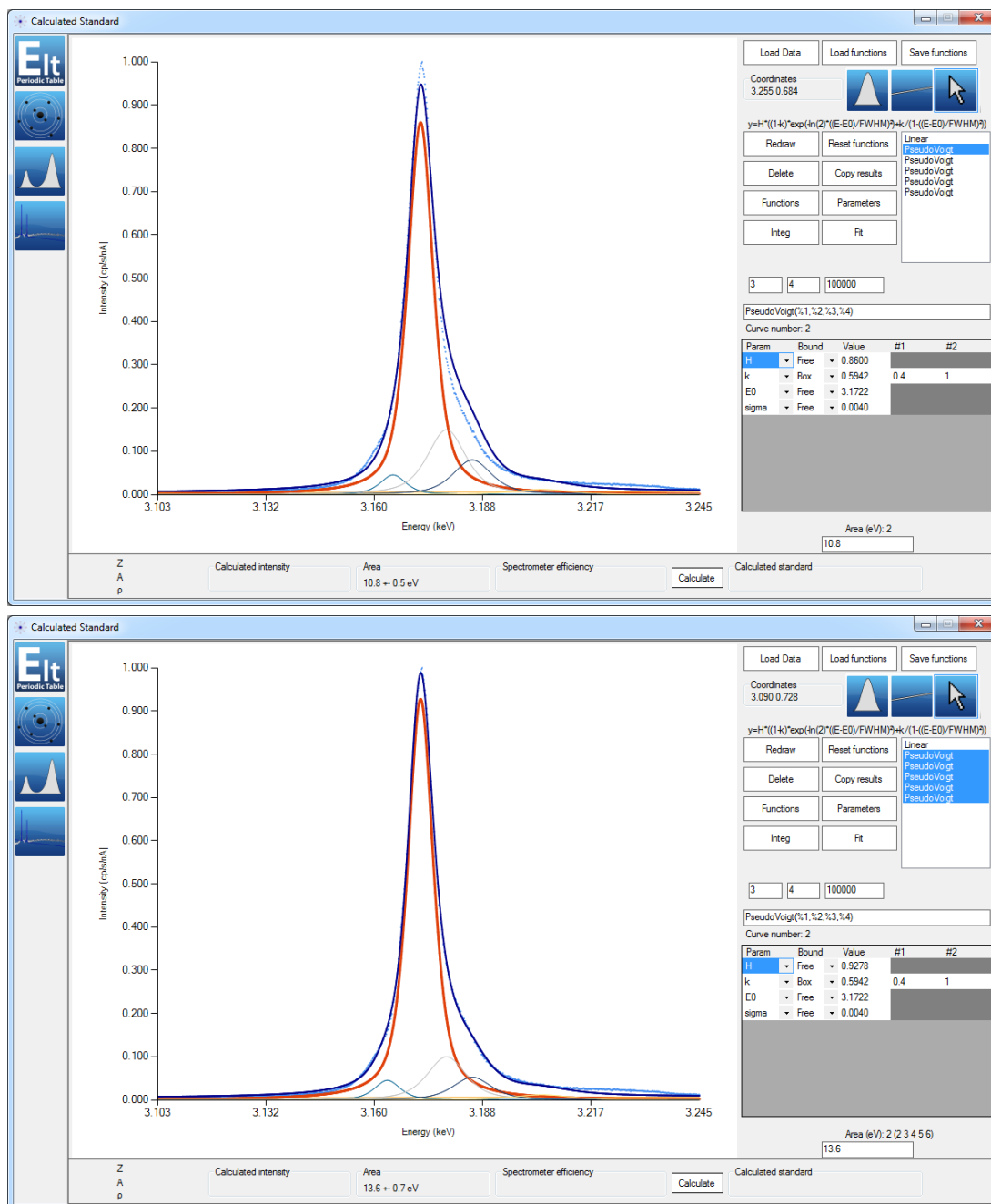


FIGURE 9.4 : Spectre de la raie $M\alpha$ de l'U avant et après régression linéaire.

9.3.2 Efficacité de détection

Les rayons X produits par l'échantillon au contact du faisceau d'électrons sont émis dans tout l'espace. Une faible portion d'entre eux est collectée par le spectromètre et parmi

tous les photons entrant dans le spectromètre, seule une partie va interagir de façon utile et va donner lieu à un signal. Afin de caractériser la quantité de photons contribuant au signal détecté par rapport à la quantité de photons totale émise, nous utilisons la méthode basée sur la mesure du fond continu d'un élément léger comme décrite au chapitre [Mesures de sections efficaces de production de rayons X et d'ionisation par impact d'électrons - Procédure](#). A l'énergie de la raie étudiée, le fond continu est mesuré sur une cible massive d'un élément léger (le carbone ou le nickel) en utilisant la technique de réduction de la fenêtre de détection du PHA. La valeur ainsi mesurée est comparée à la valeur du fond continu simulée par le code PENELOPE. Le rapport de ces deux grandeurs permet de déterminer l'efficacité de détection du spectromètre à l'énergie de photon mesurée.

Le temps de simulation du fond continu nécessaire pour obtenir des incertitudes statistiques faibles peut être relativement long. Nous avons calculé les spectres émis par le carbone, le nickel, le silicium et l'aluminium pour certaines énergies de faisceau incident. Ces spectres sont tabulés dans la base de données du logiciel et sont directement prêts à l'emploi. A l'aide d'une interface graphique, l'utilisateur peut sélectionner l'élément, la tension d'accélération et l'angle de mesure qu'il souhaite afin de visualiser le spectre correspondant. Il pourra alors choisir l'énergie de photon à laquelle il souhaite obtenir la valeur du fond continu (Figure 9.5). En fonction des résultats obtenus dans la partie logiciel concernant le calcul d'aire, une valeur de cette énergie pourra être automatiquement proposée. Afin de minimiser les fluctuations statistiques inhérentes au calcul Monte-Carlo, le logiciel effectue une régression linéaire du spectre sur les 10 valeurs d'énergie situées avant et après l'énergie de photon sélectionnée.

L'utilisateur sera ensuite invité à entrer la valeur de fond continu qu'il aura mesurée, en coup/s/nA, dans les mêmes conditions expérimentales que celles de la simulation. Le logiciel calculera alors l'efficacité de détection du spectromètre.

9.4 Développement logiciel

Afin de faciliter la gestion et le calcul des étalons virtuels, un programme informatique a été développé. Celui-ci est constitué de trois parties : la base de données, le programme de régression non linéaire et l'interface graphique.

9.4.1 Base de données

La base de données est constituée des fichiers issus de simulations Monte-Carlo réalisées avec le code PENELOPE et regroupant les intensités et spectres obtenus sur différents

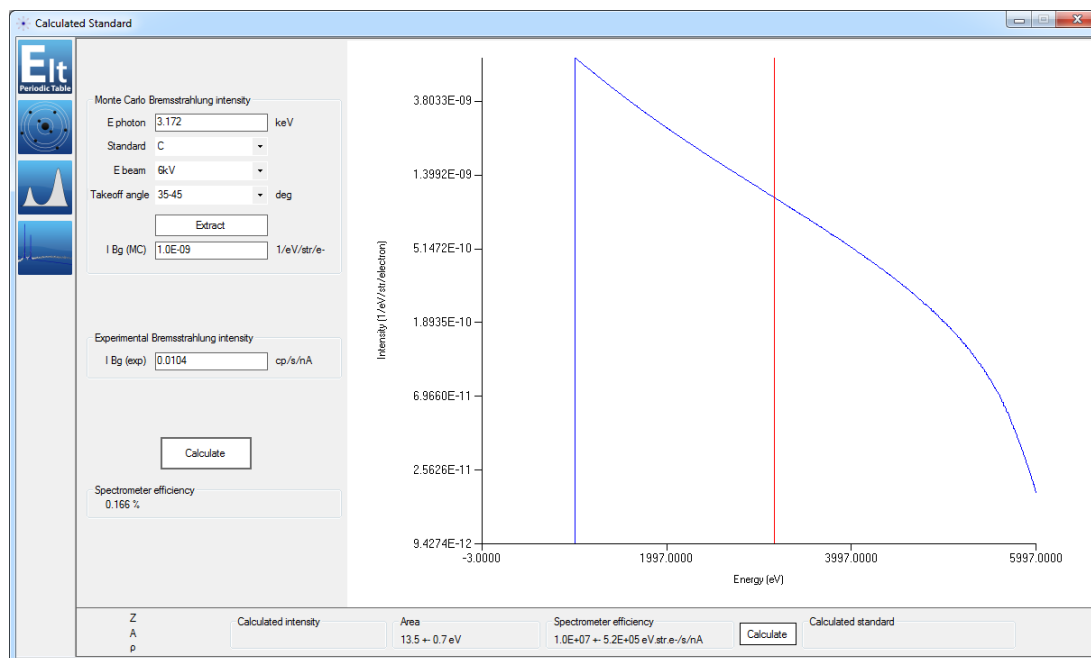


FIGURE 9.5 : Spectre simulé du carbone pour des électrons incidents de 6 keV.

éléments. Cette base de données est hiérarchisée comme décrit Figure 9.6.

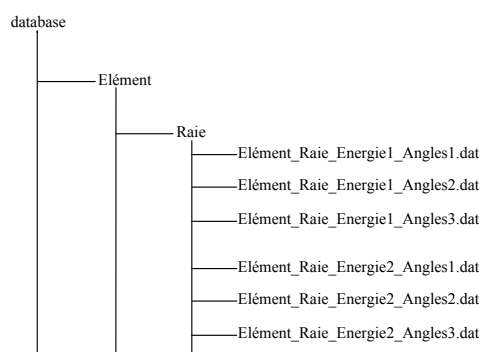


FIGURE 9.6 : Arborescence de la base de données.

Le dossier "database", racine de la base de données, contient les sous-dossiers correspondant aux éléments simulés. Chacun de ces sous-dossiers est nommé par l'élément auquel il fait référence. Les dossiers de chaque élément contiennent ensuite un ensemble de sous-dossiers correspondants aux raies caractéristiques simulées ou au spectre total de rayons X de l'élément sélectionné. Finalement, dans ces dossiers se trouvent des fichiers au format ".dat" représentant le spectre de rayons X créé par le faisceau d'électrons. L'énergie de ce faisceau d'électrons ainsi que l'angle d'enregistrement du détecteur sont spécifiés dans le nom du fichier. Par exemple pour le spectre de la raie $M\alpha$ de l'uranium émis sous un faisceau de 10 kV et enregistré sous un angle compris entre 35 et 45°, le

fichier sera nommé "U_Ma_10kV_35-45.dat". Ces fichiers sont les résultats de simulations effectuées par le code PENELOPE et ne nécessitent aucun traitement avant d'être utilisés.

9.4.2 Régression non linéaire

Afin de déterminer l'élargissement spectral dû aux spectromètres utilisés, les spectres mesurés sont interpolés par un ensemble de fonctions grâce à un algorithme de régression non linéaire. Cet algorithme est codé en langage C et a été compilé en tant que bibliothèque de liaisons dynamiques (DLL) pour plus de souplesse. Ce code a été développé pour traiter des fonctions affines et des pseudo-fonctions de Voigt, mais il s'est aussi vu implémenté un algorithme de reconnaissance d'expressions mathématiques, lui permettant d'étendre son utilisation à d'autres fonctions.

9.4.3 Interface graphique

Afin de grandement faciliter l'utilisation de la base de données et du programme de régression non linéaire, une interface graphique a été développée. Cette interface est codée en Visual Basic et a été développée grâce au logiciel Microsoft Visual Studio Express. Afin de fonctionner, cette interface nécessite un système d'exploitation Windows avec le Framework .NET 4.0 ou plus récent. Cette interface graphique permet de visualiser un certain nombre de données telles que les spectres et les intensités calculées.

L'interface prend aussi en charge les calculs d'étalons virtuels. A chacune des trois principales étapes (extraction de l'intensité virtuelle, détermination de l'aire normalisée de la raie et calcul de l'efficacité du spectromètre), une incertitude de 5% est affectée au résultat. Cette incertitude est donnée à titre indicatif, mais elle reflète l'incertitude maximum que l'on s'attend à obtenir à chacune de ces étapes. L'incertitude totale affectée à la valeur d'étalon virtuel calculée est donnée par la somme quadratique des différentes incertitudes et vaut donc environ 8,7%.

9.5 Test des prédictions des étalons virtuels

Les trois valeurs précédemment calculées (l'intensité, l'aire normalisée et l'efficacité du spectromètre) permettent d'obtenir une valeur d'étalon virtuel, pour l'élément, la raie et la tension d'accélération sélectionnés. Les prédictions de cet étalon virtuel vont pouvoir ensuite être utilisées pour effectuer des analyses quantitatives sans étalon. Afin de vérifier

ces prédictions nous avons effectué des mesures sur des échantillons de compositions connues.

9.5.1 Tests sur étalons d'uranium naturel et d' UO_2

La quantification sans étalon de l'uranium a été testée sur deux échantillons différents. Le premier est un étalon constitué d'uranium naturel métallique. Bien qu'ayant été poli juste avant l'analyse, la surface de cet échantillon s'est probablement légèrement oxydée avant les mesures [74]. La concentration massique en uranium d'un tel échantillon peut être estimée à 100%. Le second échantillon est un étalon d' UO_2 fourni par la CETAMA. Sa stœchiométrie a été évaluée par de précédentes études, grâce à un circuit d'intercomparaison entre laboratoires. La composition de cet étalon est extrêmement proche de la stœchiométrie et sa formule peut être considérée comme étant UO_2 . Il présente donc une concentration massique en uranium de 88,12%.

Afin de tester les prédictions des étalons virtuels, nous nous sommes intéressés à la raie $M\alpha$ de l'uranium émise par un faisceau d'électrons d'énergie égale à 10 keV et mesurée par un spectromètre WDS avec un cristal LPET et un détecteur à flux gazeux haute pression. Les différents résultats sont regroupés dans le tableau 9.1.

L'intensité virtuelle de cette raie, émise par un échantillon massif d'uranium pour les mêmes conditions de faisceau, a été précédemment calculée par le code PENELOPE et est de $4,7 \times 10^{-5}$ photon/str/électron.

Afin de déterminer l'élargissement spectral causé par le détecteur, cette raie a été mesurée sur nos deux étalons et toujours sous un faisceau de 10 kV. Les spectres ont été interpolés par une fonction affine symbolisant le fond continu et par 4 pseudo-fonctions de Voigt représentant les raies $M\alpha_1$, $M\alpha_2$ et les raies satellites. Après régression non linéaire, l'aire normalisée de toutes ces raies a été déterminée à 13,3 eV pour l'échantillon d'uranium massif et à 13,4 eV pour l'échantillon d' UO_2 .

L'efficacité de détection du spectromètre a, quant à elle, été obtenue en mesurant l'intensité du fond continu créé par un étalon massif de carbone irradié par un faisceau d'électrons dont la tension d'accélération était de 10 kV. Deux séries de mesures ont été effectuées : l'une en se basant sur l'étalon d'uranium naturel pour régler la taille de la fenêtre du PHA et l'autre en se basant sur l'étalon d' UO_2 . L'efficacité du spectromètre utilisé a été évaluée, respectivement, à 0,964% dans le premier cas et à 0,970% dans le second cas.

Cela conduit à une valeur d'étalon virtuel de 215 cps/s/nA dans les deux cas. Ceci confirme bien la répétabilité des mesures et des procédures de détermination et de caractérisation des spectromètres. Cette valeur d'étalon a ensuite été entrée dans le logiciel de la microsonde en tant que valeur étalon.

La mesure d'intensité de la raie $M\alpha$ de l'uranium à 10 kV est de 213,4 cps/s/nA pour l'étalon d'uranium naturel et de 180,3 cps/s/nA pour l'étalon d' UO_2 . Ceci correspond respectivement à une concentration massique d'uranium de 100,7% et de 84,7%. Comparé aux valeurs attendues, cela représente, respectivement, un écart de 0,7% et de 4% environ. Ces résultats sont en bon accord avec les concentrations réelles. L'écart constaté ici peut être attribué à l'incertitude associée à la valeur d'étalon virtuel qui est de l'ordre de 8,5%.

	U	UO_2
Intensité virtuelle (ph/str/e ⁻)	$4,7 \times 10^{-5}$	$4,7 \times 10^{-5}$
Aire de la raie (eV)	13,3	13,4
Efficacité de détection (%)	0,964	0,970
Standard virtuel (cps/s/nA)	215	215
Mesure U $M\alpha$ (cps/s/nA)	213,4	180,3
Concentration massique en U	100,7%	84,7%

TABLEAU 9.1 : Concentration massique en U obtenue grâce aux prédictions d'étalons virtuels utilisant la raie $M\alpha$ de l'U.

9.5.2 Test sur étalons de ThO_2 et de ThF_4

La quantification sans étalon du thorium a été testée sur deux étalons différents. Le premier est un étalon de ThO_2 métallisé au carbone, fourni par le Laboratoire de Microscopies Électronique et Environnementale (LM2E) de l'Institut de Chimie Séparative de Marcoule (ICSM). Cet étalon, a été obtenu par frittage et présente une porosité relativement forte. Dans un tel oxyde, la concentration massique attendue en thorium est de 87,9%. Le second est un étalon de ThF_4 massif métallisé au carbone. La concentration massique de thorium dans cet échantillon est de 75,3%. Afin de tester les prédictions des étalons virtuels, nous nous sommes intéressés à l'intensité de la raie $M\alpha$ du thorium. Les mesures ont été réalisées par un spectromètre WDS possédant un cristal LPET et un détecteur à flux gazeux haute pression. Les différents résultats sont tabulés dans le tableau 9.2.

L'intensité de la raie $M\alpha$ émise par un étalon massif de thorium sous un faisceau d'électrons de 15 kV a été préalablement calculée par le code PENELOPE et a été évaluée à $9,56 \times 10^{-5}$ photons/str/électron.

L'élargissement spectral a été déterminé en mesurant la raie $M\alpha$ du thorium sur l'étalon de ThO_2 sous un faisceau de 15 kV. La régression non linéaire a été effectuée grâce à une fonction affine symbolisant le fond continu et grâce à 4 pseudo-fonctions de Voigt représentant les raies $M\alpha_1$, $M\alpha_2$ et les raies satellites. Après régression, l'aire normalisée de cette raie a été déterminée à 12,8 eV.

Dans un premier temps, l'efficacité de détection du spectromètre a été obtenue en mesurant l'intensité du fond continu créé par un étalon massif de carbone sous un faisceau de 15 kV grâce à la méthode précédemment décrite de réduction de la fenêtre du PHA. En comparant le résultat de cette mesure avec le résultat d'une simulation effectuée par le code PENELOPE dans les mêmes conditions, l'efficacité du spectromètre utilisé a été évaluée à 0,83%.

Dans un second temps, l'efficacité de détection a été obtenue en mesurant l'intensité du fond continu émis par un étalon massif de carbone sous un faisceau de 6 kV. Cette fois, l'efficacité du spectromètre a été évaluée à 0,73%.

Ces mesures conduisent à des valeurs d'étalons virtuels de, respectivement, 388 cps/s/nA et 348 cps/s/nA. Ces dernières ont ensuite été entrées dans le logiciel de la microsonde en tant que valeurs étalons.

L'intensité de rayons X de la raie $M\alpha$ du thorium a, par la suite, été mesurée par un faisceau de 15 kV sur les deux étalons.

Sur l'étalon de ThO_2 , l'intensité mesurée était de 324,5 cps/s/nA. Avec la première valeur d'étalon virtuel obtenue, cela permet d'en déduire une concentration massique en thorium de 86,8%. Ce résultat présente un écart de 1% par rapport à la valeur attendue. Avec la seconde valeur d'étalon virtuel obtenue, cela conduit à une concentration massique en thorium de 96,8%. Ceci présente un écart de 10% par rapport à la valeur attendue.

La différence constatée entre les deux valeurs d'étalons virtuels peut être attribuée aux fluctuations statistiques associées aux mesures du fond continu à 6 kV qui étaient relativement importantes comparées à celles associées aux mesures de fond continu effectuées à 15 kV. Il s'agit de l'un des cas de mesure les plus défavorables, accumulant le plus de difficultés (métallisation, porosité). Malgré cela, la quantification sans étalon conduit à une valeur relativement proche du résultat attendu. Dans la majorité des cas, on s'attendra donc à obtenir une valeur de concentration présentant un écart globalement inférieur à 10% par rapport à la concentration réelle.

Sur l'étalon de ThF_4 , l'intensité de la raie $M\alpha$ a été mesurée à 258 cps/s/nA. Avec la première valeur d'étalon virtuel obtenue, cela conduit à une concentration massique en thorium de 70,5%. Avec la seconde valeur d'étalon obtenue, la concentration massique en thorium est de 78,6%. Ces deux dosages présentent un écart par rapport à la valeur

attendue de, respectivement, 6,5% et 4,5%. Ces résultats sont donc une nouvelle fois en bon accord avec la concentration de thorium attendue.

	ThO ₂		ThF ₄	
Intensité virtuelle (ph/str/e ⁻)	9,56×10 ⁻⁵			
Aire de la raie (eV)	12,8			
Efficacité de détection (%) 15 kV	0,83	-	0,83	-
Efficacité de détection (%) 6 kV	-	0,73	-	0,73
Standard virtuel (cps/s/nA)	388	348	388	348
Mesure Th <i>Mα</i> (cps/s/nA)	324,5	324,5	258	258
Concentration massique	86,8%	96,8%	70,5%	78,6%

TABLEAU 9.2 : Concentration massique en Th obtenue grâce aux prédictions d'étalons virtuels utilisant la raie *Mα* du Th.

9.5.3 Test sur étalon de PuO₂

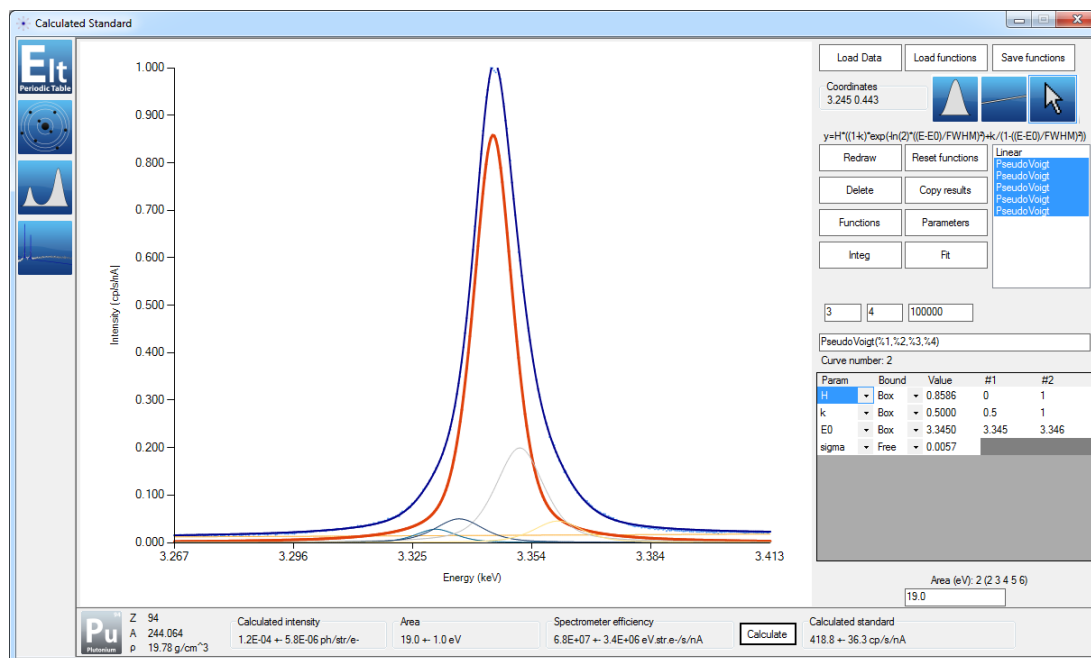
Dans le cadre d'un projet antérieur, des mesures ont été effectuées, par le Laboratoire d'Etudes et d'Examens des Combustibles (L2EC) du centre CEA de Cadarache, sur un échantillon contenant un oxyde de plutonium. Au moment des mesures, la composition de l'échantillon, en pourcentage massique, était de 84,99% de plutonium, de 0,13% d'uranium, de 3,09% d'américium et de 11,79% d'oxygène.

L'intensité, simulée par le code PENELOPE, de la raie *Mα* émise par un étalon massif de plutonium sous un faisceau de 20 kV est de $11,72 \times 10^{-5}$ photons/str/électron.

Un spectre de cette raie avait été mesuré grâce à un spectromètre WDS en utilisant un cristal PET. L'aire normalisée de cette raie a ainsi pu être calculée. Il est à noter que la raie *Mβ* de l'uranium vient interférer avec la raie *Mα* du plutonium. Cependant, la concentration d'uranium dans cet échantillon est beaucoup trop faible par rapport à celle du plutonium pour que la contribution de cette raie soit visible (Figure 9.7). L'aire normalisée de ce spectre a été déterminée à 19 eV.

L'efficacité de détection du spectromètre utilisé pour effectuer les mesures a été obtenue en mesurant le fond continu émis par un étalon d'aluminium massif sous un faisceau de 20 kV. En comparant cette valeur à celle issue d'une simulation Monte-Carlo, dans les mêmes conditions d'analyse, l'efficacité de détection a été évaluée à 1,1%.

Cela conduit à une valeur d'étalon virtuel de 419 cps/s/nA. La mesure de la raie *Mα* du plutonium avec un faisceau d'électrons d'énergie égale à 20 keV était de 315,21 cps/s/nA. Ainsi la concentration en plutonium est de 75% massique. Cette valeur présente un écart de 9% par rapport à la concentration attendue. Ceci peut être expliqué par le

FIGURE 9.7 : Spectre de la raie $M\alpha$ du plutonium.

fait que l'efficacité des spectromètres a pu être surestimée. En effet, pour déterminer cette dernière, le fond continu a été mesuré à l'énergie de la raie Pu $M\alpha$ (3,345 keV) sur un étalon d'aluminium avec un faisceau de 20 keV. A l'énergie de cette raie, le fond continu diffracté à l'ordre 2 est aussi présent. Bien que la technique de réduction de la fenêtre de détection permette de réduire cette contribution, une certaine partie peut subsister. De plus, il se pourrait que les prédictions du code Monte-Carlo PENELOPE soient moins fiables pour des tensions d'accélération supérieures à 15 keV. Ceci conduit à une surestimation de la valeur du fond continu produite à 3,345 keV et donc à une surestimation de l'efficacité de détection du spectromètre. Afin d'éviter ce biais, le bruit de fond doit préférentiellement être mesuré avec un faisceau d'énergie moins importante, l'idéal étant une énergie inférieure à deux fois l'énergie de la raie mesurée tout en restant proche de 10 keV.

9.5.4 Test sur échantillon (U, Pu)O₂

Il a été possible, grâce au laboratoire de recherche en microstructure du SCK•CEN (Mol, Belgique), de tester les prédictions des étalons virtuels sur un échantillon composé d'uranium, de plutonium, d'américium et d'oxygène. Cet échantillon a été réalisé grâce à un procédé sol-gel permettant d'obtenir une des meilleurs homogénéités possibles pour ce type d'échantillon. Lors de sa fabrication, en février 2012, la composition massique de l'échantillon a été déterminée grâce à des mesures effectuées par ICP-MS et était la suivante : 48,17±0,11% d'uranium, 39,09±0,06% de plutonium, 0,90±0,04% d'américium

et $11,84 \pm 0,13\%$ d'oxygène. Compte tenu de la conversion du plutonium 241 en américium 241, la composition massique de l'échantillon en juin 2014 devait être de $39,06 \pm 0,06\%$ pour le plutonium et de $0,93 \pm 0,11\%$ pour l'américium. Les teneurs en uranium et en oxygène ne devraient pas avoir évolué.

La raie $M\beta$ de l'uranium interférant grandement avec la raie $M\alpha$ du plutonium, il a été décidé de tester les prédictions d'étalons virtuels avec la raie $M\beta$ du plutonium. Cette raie interfère aussi avec la raie $M\gamma$ de l'uranium mais dans une bien moindre mesure. Un spectre de cette raie $M\gamma$ a été acquis sur un échantillon d' UO_2 afin de correctement corriger cette interférence. L'intensité nette de la raie $M\beta$ du plutonium a été mesurée par 4 spectromètres possédant tous un cristal PET et un détecteur à flux gazeux. Deux d'entre eux étaient des détecteurs basse pression (BP) et les deux autres étaient des détecteurs haute pression (HP). La tension d'accélération utilisée était de 10 kV, à la fois pour les mesures d'intensités, pour les mesures de spectres et pour les mesures de fond continu effectuées sur un échantillon de carbone massif. Les différents résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 9.3.

	Spectromètres			
	1 (BP)	2 (BP)	3 (HP)	4 (HP)
Intensité virtuelle (ph/str/e ⁻)	$2,25 \times 10^{-5}$	$2,25 \times 10^{-5}$	$2,25 \times 10^{-5}$	$2,25 \times 10^{-5}$
Aire de la raie (eV)	21,1	15,5	17,2	17,5
Efficacité de détection (%)	0,69	0,49	0,70	0,56
Standard virtuel (cps/s/nA)	45,70	44,50	57,40	45,40
Mesure Pu $M\beta$ (cps/s/nA)	17,25	16,48	21,60	17,24
Concentration massique	38,3%	39%	38,4%	38,0%

TABLEAU 9.3 : Concentration massique en Pu obtenue grâce aux prédictions d'étalons virtuels utilisant la raie $M\beta$ du Pu.

Les concentrations massiques en plutonium obtenues sont en très bon accord avec la concentration attendue, l'écart étant au maximum de 3%. Les résultats entre les 4 spectromètres sont cohérents entre eux, montrant la fiabilité et la répétabilité de la procédure utilisée.

9.6 Conclusion

Les résultats des quantifications sans étalon obtenus sont concluants et permettent une bonne détermination de la concentration des éléments lourds testés. Ainsi les dosages pourront être obtenus avec un écart que l'on estimera inférieur à 15% par rapport à la

valeur vraie. La source d'erreur principale, pouvant contribuer aux décalages constatés, provient de la détermination de l'efficacité des spectromètres, qui constitue une étape de mesure délicate. En effet, les paramètres atomiques utilisés pour simuler les raies $M\alpha$, et dans une moindre mesure les raies $M\beta$, ont été montrés comme relativement exacts lors des mesures des sections efficaces. De plus, la détermination de l'aire de la raie étudiée, lorsqu'aucune interférence avec d'autres raies n'est présente, ne fluctue que peu en fonction des résultats de la régression non linéaire obtenus. Une amélioration possible de ce programme serait d'y inclure la gestion précise des incertitudes associées aux différentes étapes de calcul de l'étalon virtuel, permettant ainsi d'attribuer une incertitude précise sur le résultat final obtenu.

Ces bons résultats permettent de valider la méthode de quantification sans étalon utilisée. La procédure mise en place permet ainsi de doser avec un bon degré de confiance les éléments lourds et ceci de manière relativement simple grâce au logiciel développé.

Chapitre 10

Conclusion générale

Au cours de ce travail, une méthode de quantification sans étalon des actinides a été développée. Pour cela, il a été nécessaire d'améliorer nos connaissances vis-à-vis de certains paramètres physiques fondamentaux. Ainsi nous avons cherché à mesurer, avec une grande précision, les sections efficaces de production de rayons X et les sections efficaces d'ionisation des couches internes d'éléments lourds.

Les sections efficaces de production des raies L et des raies M du plomb, de l'uranium et du thorium ont été mesurées par impact d'électrons dans une gamme d'énergie allant de 3 keV jusque 38 keV. Ces mesures ont été réalisées avec une excellente précision grâce à l'utilisation d'échantillons auto-supportés. Les résultats expérimentaux se sont montrés en excellent accord avec les sections efficaces d'ionisation théoriques calculées par Bote et al. [1] dans l'approximation de Born en ondes distordues (Distorted-Wave Born Approximation ou DWBA) et converties en sections efficaces de production de rayons X grâce aux paramètres de relaxation atomique extraits de la bibliothèque EADL (Evaluated Atomic Data Library) [2]. Ces résultats ont alors permis de valider les prédictions de ce modèle, qui ont été utilisées dans le logiciel de simulation Monte-Carlo PENELOPE afin de calculer numériquement des intensités de rayons X virtuelles.

Ces données ont été calculées pour le thorium, l'uranium, le neptunium, le plutonium, l'américium et le curium et ont été tabulées dans une base de données. Afin de relier ces intensités à une valeur d'étalon virtuel utilisable en pratique, une procédure de caractérisation de la fonction de réponse des spectromètres utilisés a été mise en place. Afin de faciliter la mise en œuvre de cette méthode, un logiciel avec interface graphique a été développé. Celui-ci permet de gérer la base de données des intensités virtuelles, d'aider à la détermination des caractéristiques des spectromètres et ainsi de calculer facilement une valeur d'étalon virtuel pour les actinides. Les prédictions de ces étalons virtuels ont été testées sur différents échantillons dont la composition était connue (U, UO₂, ThO₂, ThF₄, PuO₂ et (U, Pu)O₂).

Les résultats des dosages, grâce à ces étalons, se sont montrés en bon accord avec les valeurs attendues, les écarts constatés étant généralement compris entre 1% et 10% et toujours inférieurs à 15%. Ceci montre qu'il est possible d'effectuer une quantification sans étalon des actinides, avec une bonne certitude, et cela de manière relativement simple grâce au logiciel mis en place. Ce travail pourra être prolongé par la suite en incluant, dans le programme développé, une gestion précise des incertitudes associées aux différentes étapes de calcul de l'étalon virtuel. De plus, il serait nécessaire de tester les prédictions des étalons virtuels sur d'autres échantillons d'actinides, notamment sur des échantillons contenant de l'américium, du curium et du neptunium. De nouvelles mesures pourront aussi être réalisées sur les échantillons précédemment utilisés, mais avec des conditions expérimentales différentes permettant d'élargir le domaine de validité des étalons virtuels et renforçant leur utilisation dans l'analyse quantitative en microanalyse électronique.

Annexe A

Plomb - Résultats

A.1 Spectres du plomb

A.1.1 Raies $L\beta$

Le spectre de la raie $L\beta$ du plomb est uniquement donné à titre indicatif. En effet, ce spectre est mesuré en bordure de cristal (c'est-à-dire en limite du domaine spectral accessible compte tenu de la géométrie du spectromètre et du cristal utilisés), ce qui provoque une déformation de la raie du côté des hautes énergies. Ce phénomène n'affecte que peu l'aire totale du spectre, qui se trouve être globalement conservée. Certaines raies n'étant pas résolues, leurs énergies caractéristiques ont été extraites de [53].

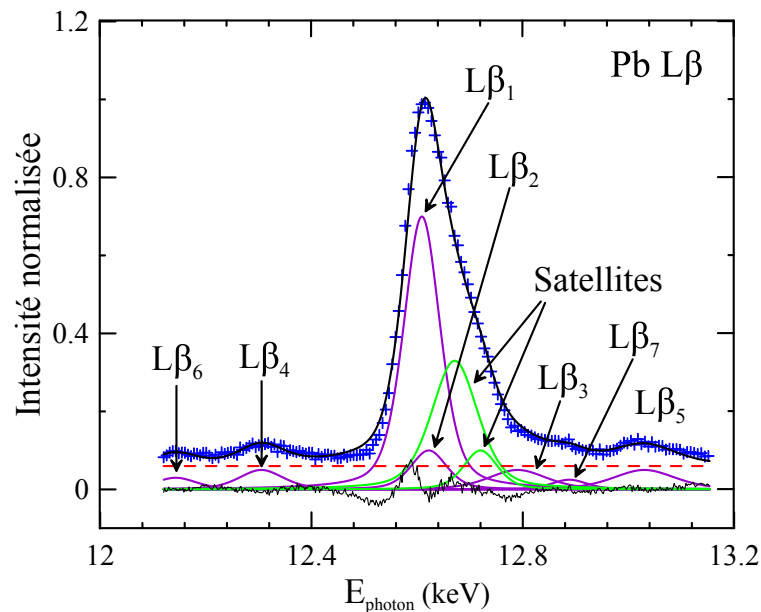


FIGURE A.1 : Spectre de la raie $L\beta$ du plomb mesuré à 20 kV par un cristal LiF.

Les résultats de la régression non linéaire de ce spectre par des pseudo-fonctions de Voigt sont donnés dans le tableau suivant :

Raie	E_0 (keV)	H	Γ (keV)	k	Aire (eV)
$L\beta_1$	12,609	0,7	0,082	0,4	72,7
$L\beta_2$	12,622	0,1	0,08	0,4	10,1
$L\beta_3$	12,79	0,05	0,13	0,4	8,2
$L\beta_4$	12,305	0,05	0,1	0,4	6,3
$L\beta_5$	13,03	0,05	0,14	0,4	8,9
$L\beta_6$	12,143	0,03	0,094	0,4	3,6
$L\beta_7$	12,888	0,025	0,08	0,4	2,5
<i>Satellite1</i>	12,671	0,33	0,104	0,4	43,5
<i>Satellite2</i>	12,72	0,1	0,076	0,4	9,6

TABLEAU A.1 : Paramètres des pseudo-fonctions de Voigt utilisées pour effectuer une régression du spectre de la raie $L\beta$ du plomb afin d'en déterminer son aire.

A.1.2 Raies $M\beta$

Le spectre de la raie $M\beta$ du plomb représenté ci-dessous a été mesuré sur un des échantillon auto-supporté, par un faisceau de 10 kV et grâce à un cristal LPET.

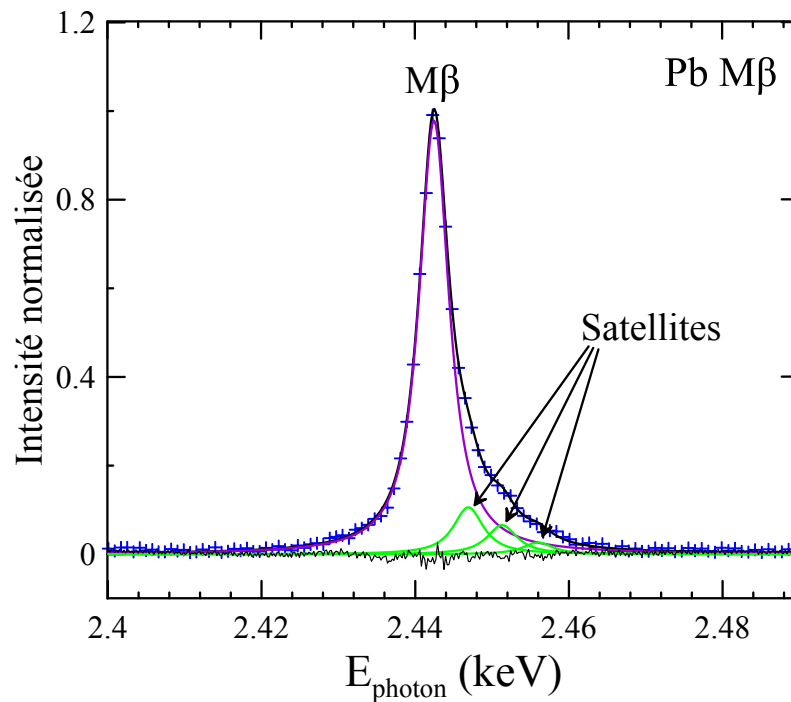


FIGURE A.2 : Spectre de la raie $M\beta$ du plomb mesuré à 10 kV par un cristal LPET.

Les valeurs des paramètres obtenus après régression non linéaire de ce spectre par des pseudo-fonctions de Voigt sont les suivants :

Raie	E_0 (keV)	H	Γ (keV)	k	Aire (eV)
$M\beta$	2,442	0,978	0,0047	0,92	7,0
<i>Satellite1</i>	2,447	0,106	0,0047	0,92	0,8
<i>Satellite2</i>	2,451	0,066	0,0047	0,92	0,5
<i>Satellite3</i>	2,456	0,027	0,0047	0,92	0,2

TABLEAU A.2 : Paramètres des pseudo-fonctions de Voigt utilisées pour effectuer une régression du spectre de la raie $M\beta$ du plomb afin d'en déterminer son aire.

A.1.3 Raies $M\gamma$

Le spectre des raies $M\gamma_1$ et $M\gamma_2$ du plomb sont représentées ci-dessous et ont été mesurées sur un des échantillon auto-supporté, par un faisceau de 10 kV, 100 nA et grâce à un cristal PET. Cette raie étant de faible intensité, pour une telle tension d'accélération et un tel courant, le spectre est relativement bruité.

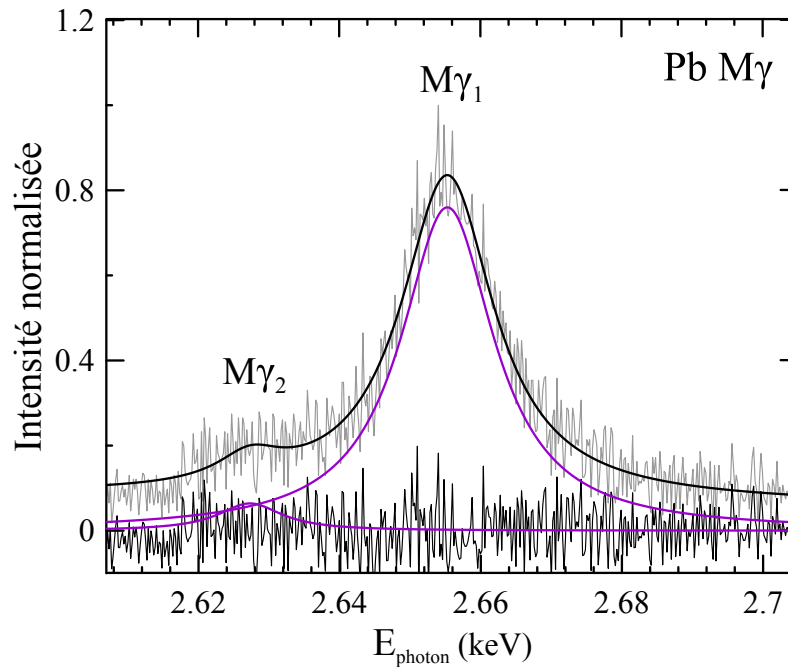


FIGURE A.3 : Spectre de la raie $M\gamma$ du plomb mesuré à 10 kV par un cristal PET.

Les pseudo-fonctions de Voigt associées à ce spectre ont pour paramètres :

Raie	E_0 (keV)	H	Γ (keV)	k	Aire (eV)
$M\gamma 1$	2,655	0,76	0,016	1	19,2
$M\gamma 2$	2,627	0,06	0,011	1	1,1

TABLEAU A.3 : Paramètres des pseudo-fonctions de Voigt utilisées pour effectuer une régression du spectre de la raie $M\gamma$ du plomb afin d'en déterminer son aire.

A.2 Sections efficaces de production des raies L et M du plomb

Les valeurs numériques des sections efficaces de production des raies L et M du plomb déterminées expérimentalement sont regroupées dans le tableau suivant :

E (keV)	$\sigma_{M\alpha}$ (b)	$\sigma_{M\beta}$ (b)	$\sigma_{M\gamma}$ (b)	$\sigma_{L\alpha}$ (b)	$\sigma_{L\beta}$ (b)
3	203	106	0,1		
3,5	423	239	6,6		
4	684	401	18,5		
4,5	802	482	26,5		
5	852	515	31,6		
5,5	924	563	36,5		
6	941	580	39,5		
7	994	601	43,8		
8	995	592	45,4		
9	978	604	45,5		
10	955	589	43,8		
11	899	557	42,8		
12	918	575	43,9		
13	893	535	43,3	1,7	0,8
13,5				18,2	3,3
14	842	521	40,7	29,7	5,4
14,5				45,0	8,0
15	861	543	41,6	54,2	9,5
16	834	510	40,4	74,2	22,0
17	795	482	38,5	94,6	34,5
18	769	481	37,0	109	44,2
19	758	470	37,3	119	51,5
20	715	447	34,9	133	59,0
21	711	447	34,8	140	64,6
22	694	438	33,9	150	69,9

E (keV)	$\sigma_{M\alpha}$ (b)	$\sigma_{M\beta}$ (b)	$\sigma_{M\gamma}$ (b)	$\sigma_{L\alpha}$ (b)	$\sigma_{L\beta}$ (b)
23	692	427	33,7	154	73,7
24	671	417	32,5	161	77,5
25	655	401	31,6	164	80,2
26	643	401	30,9	168	83,0
27	624	392	30,2	165	82,0
28	609	383	33,0	171	85,2
29	607	376	30,2	166	84,6
30	586	368	30,5	174	88,6
32	577	355	29,0	178	91,0
34	534	340	27,8	167	85,5
36	523	330	26,8	178	87,3
38	504	320	26,2		

TABLEAU A.4 : Valeurs numériques des sections efficaces expérimentales de production des raies L et M du plomb.

Annexe B

Uranium - Résultats

B.1 Spectres de l'uranium

B.1.1 Raie $M\alpha$

La raie $M\alpha$ de l'uranium présentée Figure 7.5 a été interpolée par un ensemble de pseudo-fonctions de Voigt dont les paramètres sont les suivants :

Raie	E_0 (keV)	H	Γ (keV)	k	Aire (eV)
$M\alpha 1$	3,171	0,94	0,0092	0,87	13,0
$M\alpha 2$	3,163	0,04	0,0091	0,87	0,5
<i>Satellite1</i>	3,178	0,07	0,0093	0,87	0,9
<i>Satellite2</i>	3,184	0,04	0,0074	0,87	0,4
<i>Satellite3</i>	3,190	0,01	0,0075	0,87	0,1

TABLEAU B.1 : Paramètres des pseudo-fonctions de Voigt utilisées pour effectuer une régression du spectre de la raie $M\alpha$ de l'uranium afin d'en déterminer son aire.

B.1.2 Raie $M\beta$

La raie $M\beta$ de l'uranium représentée ci-dessous a été mesurée par un cristal PET sous un faisceau de 10 kV.

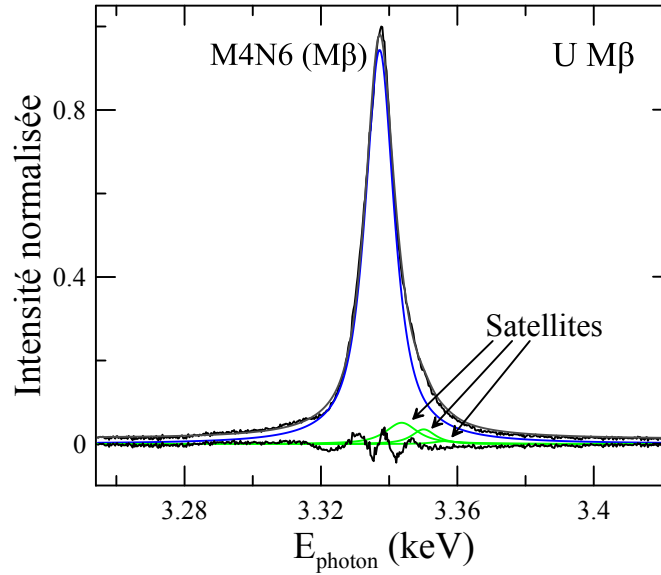


FIGURE B.1 : Spectre de la raie $M\beta$ de l'uranium mesuré à 10 kV par un cristal PET.

Les paramètres des pseudo-fonctions de Voigt utilisés pour effectuer la régression de ce spectre sont les suivants :

Raie	E_0 (keV)	H	Γ (keV)	k	Aire (eV)
$M\beta$	3,337	0,94	0,0102	0,84	14,4
<i>Satellite1</i>	3,344	0,05	0,0112	0,84	0,8
<i>Satellite2</i>	3,350	0,04	0,0082	0,84	0,4
<i>Satellite3</i>	3,357	0,01	0,0082	0,84	0,1

TABLEAU B.2 : Paramètres des pseudo-fonctions de Voigt utilisées pour effectuer une régression du spectre de la raie $M\beta$ de l'uranium afin d'en déterminer son aire.

B.1.3 Raie $M\gamma$

Les paramètres des pseudo-fonctions de Voigt représentant les raies $M\gamma1$ et $M\gamma2$ de l'uranium tracées Figure 7.8, ainsi que ceux des raies $M5P3$, $M4O3$, $M5O6$ et $M5O7$ sont regroupés dans le tableau suivant :

Raie	E_0 (keV)	H	Γ (keV)	k	Aire (eV)
$M\gamma 2$	3,524	0,080	0,0178	0,65	2,0
$M4O3$	3,537	0,029	0,0152	0,65	0,6
$M5O6$	3,552	0,154	0,0152	0,65	3,3
$M5O7$	3,560	0,334	0,0130	0,65	6,1
$M\gamma 1$	3,567	0,597	0,0160	0,65	13,3
$M\gamma 1Sat$	3,579	0,114	0,0184	0,65	2,9
$M\gamma 1Sat$	3,589	0,015	0,0178	0,65	0,4
$M5P3$	3,516	0,025	0,0107	0,65	0,4

TABLEAU B.3 : Paramètres des pseudo-fonctions de Voigt utilisées pour effectuer une régression du spectre des raies $M\gamma 1$, $M\gamma 2$, $M5P3$, $M4O3$, $M5O6$ et $M5O7$ de l'uranium afin d'en déterminer leurs aires.

B.1.4 Raie $M2N4$

Le spectre de la raie $M2N4$ de l'uranium a été mesuré sur un des échantillon auto-supporté possédant le dépôt d'uranium le plus épais et sous un faisceau de 15 kV et 1200 nA.

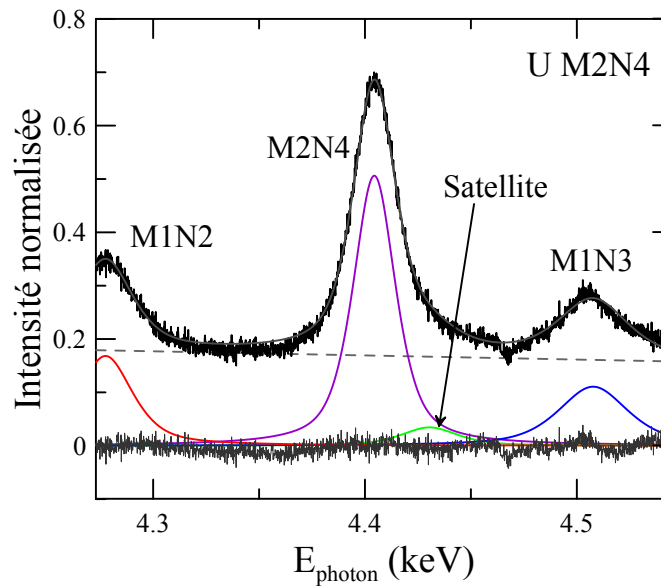


FIGURE B.2 : Spectre de la raie $M2N4$ de l'uranium mesuré à 15 kV par un cristal PET.

Les différents paramètres des fonctions utilisées pour calculer l'aire de cette raie sont les suivants :

Raie	E_0 (keV)	H	Γ (keV)	k	Aire (eV)
<i>M2N4</i>	4,404	0,51	0,0238	0,60	16,5
<i>M1N2</i>	4,278	0,17	0,0304	0,60	7,0
<i>M1N3</i>	4,508	0,11	0,0391	0,60	5,9
<i>M2N4Sat</i>	4,430	0,03	0,0318	0,60	1,5

TABLEAU B.4 : Paramètres des pseudo-fonctions de Voigt utilisées pour effectuer une régression du spectre de la raie *M2N4* de l'uranium afin d'en déterminer son aire.

B.1.5 Raie *M1N2*

Les paramètres des pseudo-fonctions de Voigt utilisées pour effectuer la régression du spectre représenté Figure 7.9 sont les suivants :

Raie	E_0 (keV)	H	Γ (keV)	k	Aire (eV)
<i>M3O4</i>	4,196	0,03	0,0183	0,95	0,8
<i>M3O5</i>	4,204	0,25	0,0120	0,95	4,7
<i>M3P1</i>	4,230	0,04	0,0180	0,95	1,2
<i>M3P2</i>	4,254	0,02	0,0187	0,95	0,6
<i>M1N2</i>	4,275	0,04	0,0217	0,95	1,3
<i>M3P4, Q1</i>	4,290	0,01	0,0128	0,95	0,1
<i>M2N4</i>	4,400	0,11	0,0193	0,95	3,4

TABLEAU B.5 : Paramètres des pseudo-fonctions de Voigt utilisées pour effectuer une régression du spectre de la raie *M1N2* de l'uranium mesuré au second ordre de diffraction afin d'en déterminer son aire.

B.1.6 Raie $L\alpha$

Le spectre Figure 7.10 a été interpolé par des pseudo-fonctions de Voigt dont les paramètres sont :

Raie	E_0 (keV)	H	Γ (keV)	k	Aire (eV)
<i>Lα1</i>	13,624	0,870	0,1092	0,34	117,6
<i>Lα2</i>	13,441	0,079	0,1081	0,34	10,6
<i>Déformation</i>	13,704	0,268	0,0773	0,34	25,6

TABLEAU B.6 : Paramètres des pseudo-fonctions de Voigt utilisées pour effectuer une régression du spectre de la raie $L\alpha$ de l'uranium afin d'en déterminer son aire.

B.2 Sections efficaces de production des raies L et M de l'uranium - Valeurs numériques

Les résultats des mesures des sections efficaces de production des raies L et M de l'uranium sont les suivantes :

E (keV)	$\sigma_{M\alpha}$ (b)	$\sigma_{M\beta}$ (b)	$\sigma_{M\gamma}$ (b)	σ_{M2N4} (b)	σ_{M1N2} (b)	$\sigma_{L\alpha}$ (b)
4	227	99				
4,5	402	209	6,4			
5	535	290	14,0	0,1		
5,5	615	347	20,8	0,9		
6	674	390	25,6	2,4	0,5	
6,5	733	422	30,9	3,3	1,3	
7	753	441	32,5	3,5	2,3	
7,5				4,7	2,6	
8	778	465	36,2	5,7	3,4	
8,5				6,1	3,8	
9	786	472	39,0	6,3	4,0	
9,5				6,5	4,1	
10	772	469	40,2	7,0	4,2	
11	764	468	39,4	7,3	4,7	
12	752	467	39,2	7,6	4,9	
13	732	459	39,4	7,6	5,0	
14	719	451	39,5	7,6	5,1	
15	707	444	38,7	7,5	4,7	
16	696	435	38,1	7,4	4,5	
17	684	431	38,3	7,2	4,5	
17,5						9,1
18	688	423	39,7	7,1	4,4	16,7
18,5						23,3
19	676	416	38,6	7,2	4,4	29,8
19,5						35,5
20	663	409	38,5	6,9	4,4	40,9
21	648	401	38,1	6,7	4,3	50,7
22	639	395	37,8	6,7	4,2	58,4
23	627	386	36,7	6,6	4,4	67,1
24	615	376	35,5	6,6	4,3	75,9
25	604	368	35,3	6,4	4,1	81,6
26	594	362	34,9	6,4	4,0	86,8

E (keV)	$\sigma_{M\alpha}$ (b)	$\sigma_{M\beta}$ (b)	$\sigma_{M\gamma}$ (b)	σ_{M2N4} (b)	σ_{M1N2} (b)	$\sigma_{L\alpha}$ (b)
27	590	352	36,8	6,3	3,8	92,3
28	575	335	32,5	6,1	3,9	97,0
29	571	348	31,1	6,0	3,8	99,7
30	561	342	31,4	5,9	3,8	105,2
32	537	327	32,8	5,8	3,6	111,2
34	524	319	31,6	5,6	3,4	112,9
36	524	317	31,8	5,6	3,4	112,7
38	522	320	31,4	5,5	3,5	113,7

TABLEAU B.7 : Valeurs numériques des sections efficaces expérimentales de production des raies L et M de l'uranium.

Les valeurs expérimentales peuvent être comparées aux prédictions des sections efficaces d'ionisation calculées par Bote et al. et converties en sections efficaces de production de rayons X grâce aux paramètres de relaxation atomique issu de la bibliothèque EADL et regroupés dans les tableaux B.8, B.9, B.10 et 7.4 :

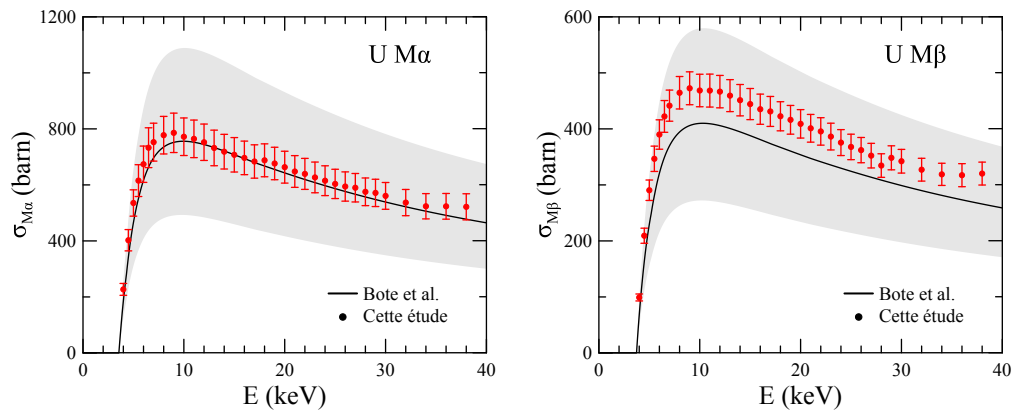


FIGURE B.3 : Sections efficaces de production des raies $M\alpha$ et $M\beta$ de l'uranium. Les barres d'erreur représentent les incertitudes expérimentales. Les incertitudes associées aux paramètres de relaxation atomique sont représentées par les bandes d'incertitudes grises.

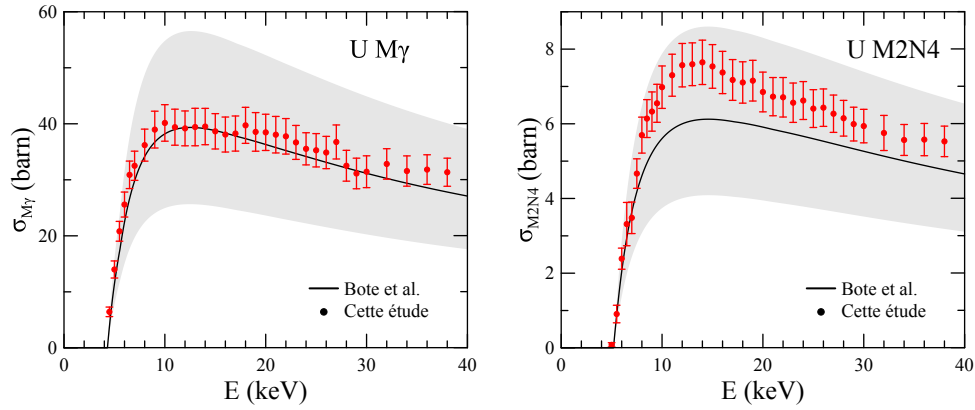


FIGURE B.4 : Sections efficaces de production des raies $M\gamma$ et $M2N4$ de l'uranium. Les barres d'erreur représentent les incertitudes expérimentales. Les incertitudes associées aux paramètres de relaxation atomique sont représentées par les bandes d'incertitudes grises.

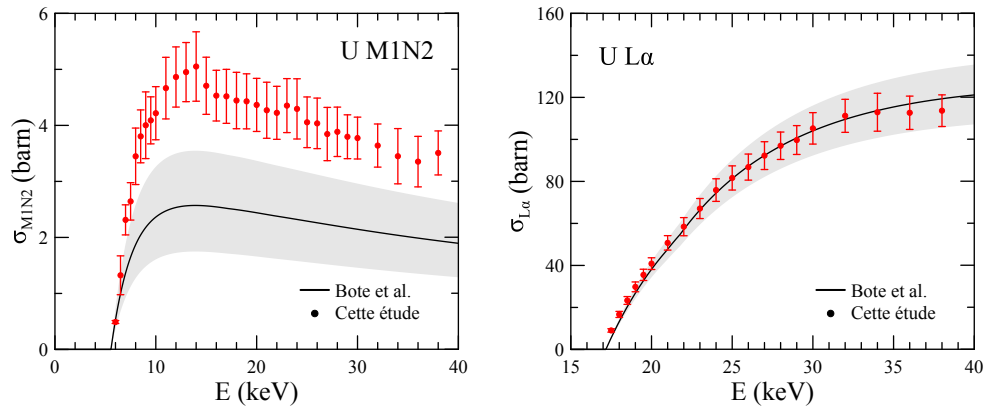


FIGURE B.5 : Sections efficaces de production des raies $M1N2$ et $L\alpha$ de l'uranium. Les barres d'erreur représentent les incertitudes expérimentales. Les incertitudes associées aux paramètres de relaxation atomique sont représentées par les bandes d'incertitudes grises.

ω_{M5}	ω_{M4}	ω_{M3}	ω_{M2}	ω_{M1}
0,054	0,056	0,013	0,0094	0,0066

TABEAU B.8 : Rendement de fluorescence des sous-couches M extraits de la bibliothèque EADL.

S_{12}	S_{13}	S_{14}	S_{15}	S_{23}	S_{24}	S_{25}	S_{34}	S_{35}	f_{45}
0,0867	0,598	0,098	0,129	0,095	0,606	0,098	0,064	0,630	0,0697

TABEAU B.9 : Paramètres Coster-Kronig des sous-couches M extraits de la bibliothèque EADL.

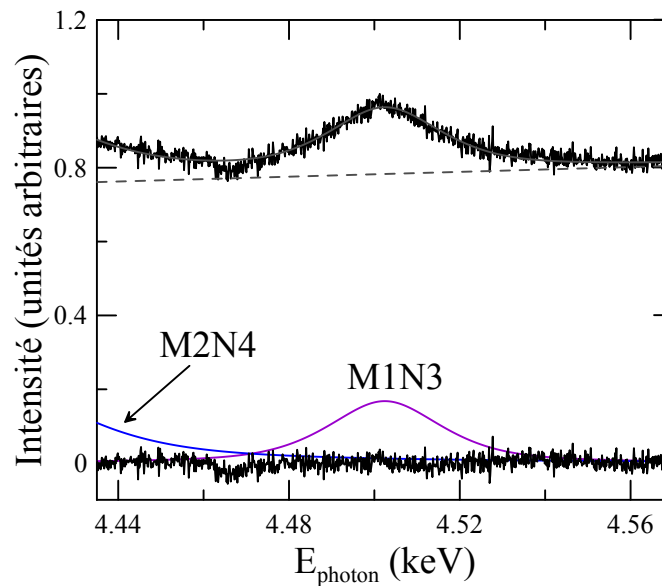
$\Gamma_{M5N6,7}/\Gamma_{M5Total}$	$\Gamma_{M4N6}/\Gamma_{M4Total}$	$\Gamma_{M3N4,5}/\Gamma_{M3Total}$
0,946	0,925	0,633
<hr/>		
$\Gamma_{M2N4}/\Gamma_{M2Total}$	$\Gamma_{M1N2}/\Gamma_{M1Total}$	
0,533	0,403	

TABLEAU B.10 : Taux d'émission de rayons X des sous-couches M extraits de la bibliothèque EADL.

n_{L1M5}	n_{L2M5}	n_{L3M5}	n_{L1M4}	n_{L2M4}	n_{L3M4}	n_{L1M3}	n_{L2M3}	n_{L3M3}
0,316	0,119	0,439	0,157	0,487	0,162	0,176	0,0697	0,18
<hr/>								
n_{L1M2}	n_{L2M2}	n_{L3M2}	n_{L1M1}	n_{L2M1}	n_{L3M1}			
0,104	0,138	0,0509	0,116	0,0468	0,0546			

TABLEAU B.11 : Probabilité de transition des sous-couches L vers les sous-couches M extraits de la bibliothèque EADL.

Comme nous pouvons le constater, la section efficace de production de la raie $M1N2$ présente un grand écart entre théorie et mesure expérimentale. La section efficace expérimentale est environ 85% plus grande que la section efficace théorique. Ceci peut être dû à la valeur du rendement de fluorescence employée ici. Pour le confirmer, la section efficace de production de la raie $M1N3$ a été mesurée à 15 kV en suivant la même procédure que pour la raie $M1N2$. Pour information, le spectre mesuré ainsi que les paramètres des pseudo-fonctions de Voigt ayant servi à déterminer l'aire de cette raie sont les suivants :

FIGURE B.6 : Spectre de la raie $M1N3$ de l'uranium mesuré à 15 kV et 3200 nA par un cristal PET sur un des échantillon auto-supporté de $17,3 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ d'épaisseur.

Les paramètres des pseudo-fonctions de Voigt utilisées pour calculer l'aire de cette raie sont les suivants :

Raie	E_0 (keV)	H	Γ (keV)	k	Aire (eV)
$M1N3$	4,502	0,168	0,0318	0,62	7,4
$M2N4$	4,400	0,294	0,0561	0,62	22,7

TABLEAU B.12 : Paramètres des pseudo-fonctions de Voigt utilisées pour effectuer une régression du spectre de la raie $M1N3$ de l'uranium afin d'en déterminer son aire.

La valeur de la section efficace de production de la raie $M1N3$ obtenue à 15 kV est de 2,4 barns. L'incertitude expérimentale qui lui est associée a été évaluée à 5%. La section efficace théorique correspondant vaut 1,36 barn. L'écart est donc ici de 76%. Cet écart est proche de celui constaté pour la raie $M1N2$, ce qui confirme le fait qu'il y ait un problème sur les paramètres de relaxation atomique utilisés. Le rapport de ces deux sections efficaces expérimentales vaut, à 15 kV, $\sigma_{M1N2}/\sigma_{M1N3} = 1,96$. Ce rapport est aussi égale au rapport des taux d'émission $\Gamma_{M1N2}/\Gamma_{M1N3}$ et vaut, en utilisant les valeurs de la bibliothèque EADL, 1,89. Ces deux valeurs très proches indiquent que les taux d'émission utilisés semblent être corrects. De cela, nous en déduisons que l'écart constaté est probablement dû à la valeur du rendement de fluorescence ω_{M1} adoptée.

B.3 Sections efficaces d'ionisation des sous-couches M et de la sous-couche $L3$ de l'uranium - Valeurs numériques

Les valeurs numériques des sections efficaces d'ionisation déduites des différentes mesures effectuées sur l'uranium sont regroupées dans le tableau suivant :

E (keV)	σ_{M5} (b)	σ_{M4} (b)	σ_{M3} (b)	σ_{M2} (b)	σ_{M1} (b)	σ_{L3} (b)
4	4934	2212	118			
4.5	8176	4618	742			
5	10425	6365	1614	14		
5.5	11565	7456	2384	158		
6	12382	8200	2843	408	108	
6.5	13192	8752	3327	555	293	
7	13442	9127	3379	567	511	
7.5				768	584	
8	13594	9330	3612	934	762	
8.5				1005	840	

E (keV)	σ_{M5} (b)	σ_{M4} (b)	σ_{M3} (b)	σ_{M2} (b)	σ_{M1} (b)	σ_{L3} (b)
9	13521	9400	3847	1034	884	
9,5				1071	904	
10	13101	9221	3943	1144	932	
11	12971	9178	3790	1192	1031	
12	12706	9103	3734	1236	1075	
13	12239	8936	3750	1239	1094	
14	11944	8746	3746	1246	1116	
15	11784	8619	3696	1233	1040	
16	11607	8441	3656	1208	1001	
17	11314	8374	3681	1173	998	
17,5						21,9
18	11314	8178	3862	1162	982	40,4
18,5						56,4
19	11162	8042	3727	1171	979	72,1
19,5						85,9
20	10893	7918	3732	1119	964	98,8
21	10599	7761	3699	1099	943	122,8
22	10441	7641	3672	1097	933	141,4
23	10259	7459	3532	1069	962	162,3
24	10105	7224	3407	1081	949	183,6
25	9894	7083	3412	1047	896	197,5
26	9726	6957	3368	1052	892	210,1
27	9508	6743	3614	1027	850	223,3
28	9549	6398	3121	1005	858	234,6
29	9549	6738	2977	979	839	241,2
30	9296	6606	3017	970	834	254,7
32	8684	6281	3198	941	804	269,1
34	8513	6132	3081	911	762	273,2
36	8492	6097	3124	915	741	272,6
38	8480	6168	3049	904	775	275,0

TABLEAU B.13 : Valeurs numériques des sections efficaces d'ionisation des sous-couches M et de la sous-couche $L3$ de l'uranium.

Annexe C

Thorium - Résultats

C.1 Spectres du thorium

C.1.1 Raie $M\alpha$

La raie $M\alpha$ du thorium présentée Figure 8.8 a subi une régression non linéaire par un ensemble de pseudo-fonctions de Voigt dont les paramètres sont les suivants :

Raie	E_0 (keV)	H	Γ (keV)	k	Aire (eV)
$M\alpha 1$	2,997	0,94	0,0079	0,84	11,0
$M\alpha 2$	2,990	0,04	0,0079	0,84	0,5
<i>Satellite1</i>	3,004	0,10	0,0108	0,84	1,7
<i>Satellite2</i>	3,012	0,03	0,0075	0,84	0,3
<i>Satellite3</i>	3,019	0,01	0,0079	0,84	0,1

TABLEAU C.1 : Paramètres des pseudo-fonctions de Voigt utilisées pour effectuer une régression du spectre de la raie $M\alpha$ du thorium afin d'en déterminer son aire.

C.1.2 Raie $M\beta$

Le spectre de la raie $M\gamma$ du thorium présenté ci-dessous a été mesuré sur un des échantillon auto-supporté possédant le dépôt le plus épais grâce à un faisceau de 15 kV et 4000 nA.

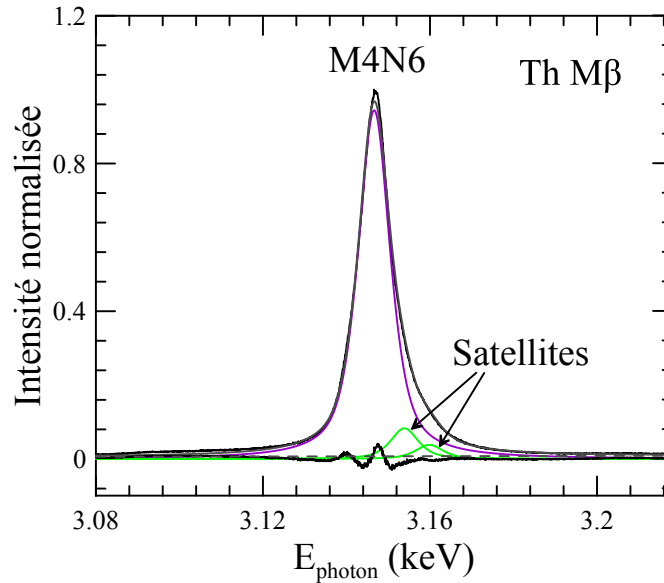


FIGURE C.1 : Spectre de la raie $M\beta$ du thorium mesuré à 15 kV par un cristal LPET.

Les paramètres des pseudo-fonctions de Voigt représentées sur ce spectre sont les suivants :

Raie	E_0 (keV)	H	Γ (keV)	k	Aire (eV)
$M\beta$	3,147	0,94	0,0092	0,65	12,0
<i>Satellite1</i>	3,154	0,08	0,0079	0,65	0,9
<i>Satellite2</i>	3,160	0,04	0,0079	0,65	0,4

TABLEAU C.2 : Paramètres des pseudo-fonctions de Voigt utilisées pour effectuer une régression du spectre de la raie $M\beta$ du thorium afin d'en déterminer son aire.

C.1.3 Raie $M\gamma$

Le spectre de la raie $M\gamma$ du thorium présenté ci-dessous a été mesuré sur un des échantillon auto-supporté possédant le dépôt le plus épais par un faisceau de 15 kV et 4000 nA.

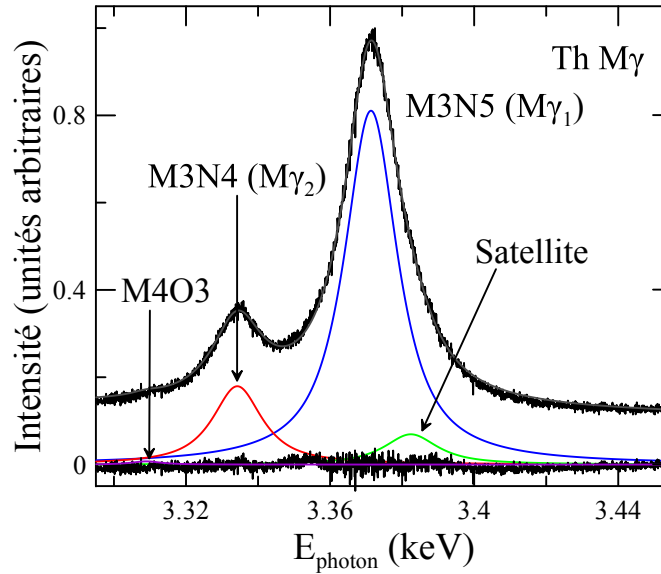


FIGURE C.2 : Spectre de la raie $M\gamma$ du thorium mesuré à 15 kV.

Les paramètres des pseudo-fonctions de Voigt utilisées pour représenter ces raies sont les suivants :

Raie	E_0 (keV)	H	Γ (keV)	k	Aire (eV)
$M\gamma_1$	3,371	0,81	0,0178	0,90	21,9
$M\gamma_2$	3,334	0,18	0,0165	0,90	4,5
<i>Satellite</i>	3,382	0,07	0,0178	0,90	1,9
<i>M4O3</i>	3,309	0,01	0,0099	0,90	0,1

TABLEAU C.3 : Paramètres de la pseudo-fonction de Voigt utilisée pour effectuer une régression du spectre de la raie $M\gamma$ du thorium afin d'en déterminer son aire.

C.1.4 Raie $M3N1$

Le spectre de la raie $M3N1$ du thorium a été mesuré sur un des échantillon auto-supporté possédant le dépôt le plus épais grâce à un faisceau de 10 kV et 7000 nA.

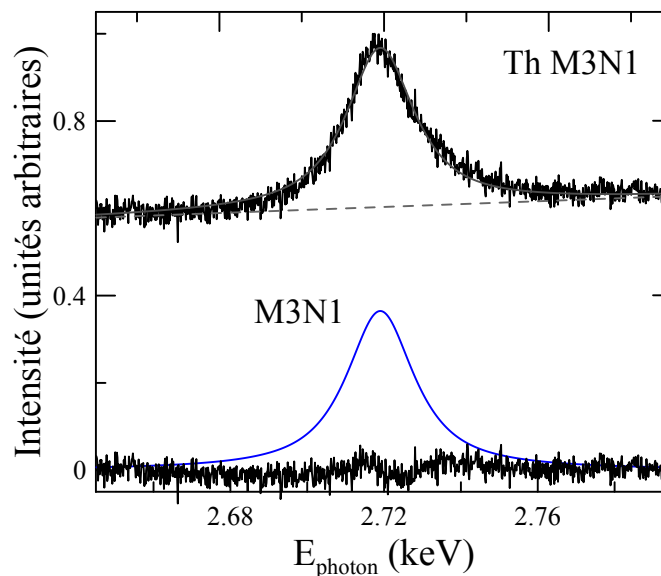


FIGURE C.3 : Spectre de la raie $M3N1$ du thorium mesuré à 10 kV.

Les paramètres de la pseudo-fonction de Voigt utilisée pour représenter cette raie sont :

Raie	E_0 (keV)	H	Γ (keV)	k	Aire (eV)
$M3N1$	2,719	0,36	0,0214	0,91	11,9

TABLEAU C.4 : Paramètres de la pseudo-fonction de Voigt utilisée pour effectuer une régression du spectre de la raie $M3N1$ du thorium afin d'en déterminer son aire.

C.1.5 Raie $M2N4$

Le spectre de la raie $M2N4$ du thorium a été mesuré sur un des échantillon auto-supporté possédant le dépôt le plus épais. Les conditions expérimentales du faisceau d'électrons étaient de 15 kV et 4000 nA.

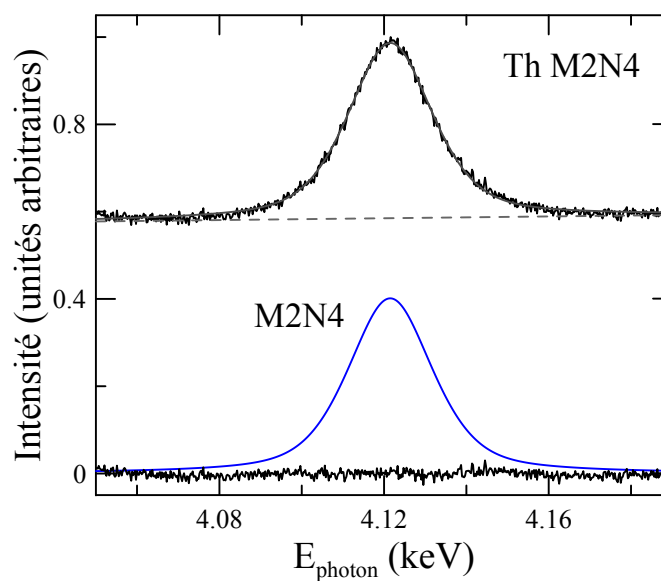


FIGURE C.4 : Spectre de la raie $M2N4$ du thorium mesuré à 15 kV.

La raie $M2N4$ a été représentée par une pseudo-fonction de Voigt dont les paramètres sont :

Raie	E_0 (keV)	H	Γ (keV)	k	Aire (eV)
$M2N4$	4,122	0,40	0,0243	0,50	12,9

TABLEAU C.5 : Paramètres de la pseudo-fonction de Voigt utilisée pour effectuer une régression du spectre de la raie $M2N4$ du thorium afin d'en déterminer son aire.

C.1.6 Raie $M1N3$

Le spectre de la raie $M1N3$ du thorium a été acquis sous un faisceau de 15 kV et 4000 nA sur un des échantillon auto-supporté possédant le dépôt le plus épais.

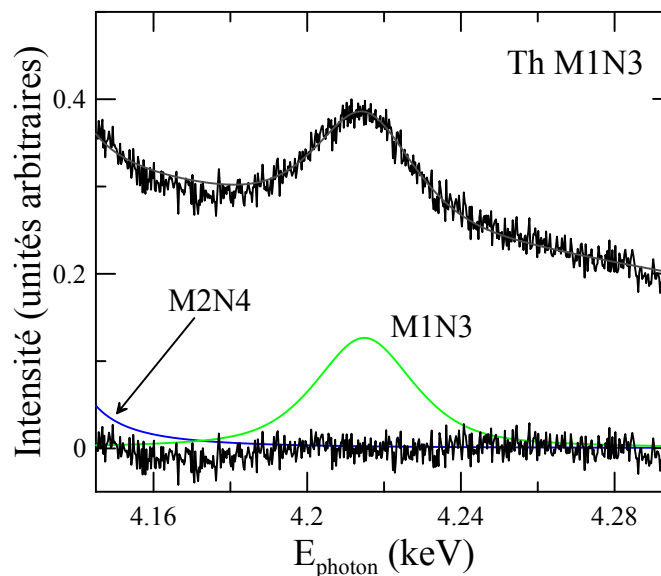


FIGURE C.5 : Spectre de la raie $M1N3$ du thorium mesuré à 15 kV.

Les deux pseudo-fonctions de Voigt utilisées pour représenter les raies $M1N3$ et $M2N4$ possèdent les paramètres suivants :

Raie	E_0 (keV)	H	Γ (keV)	k	Aire (eV)
$M1N3$	4,215	0,13	0,0304	0,60	5,3
$M2N4$	4,125	9,92	0,0036	0,60	49,4

TABLEAU C.6 : Paramètres des pseudo-fonctions de Voigt utilisées pour effectuer une régression du spectre de la raie $M1N3$ du thorium afin d'en déterminer son aire.

La raie $M2N4$ n'étant quasiment pas visible sur ce spectre, les paramètres de la pseudo-fonction de Voigt lui correspondant sont uniquement donnés à titre indicatif.

C.1.7 Raie $L\alpha$

La raie $L\alpha$ du thorium présentée Figure 8.9 a été interpolé par des pseudo-fonctions de Voigt dont les paramètres sont :

Raie	E_0 (keV)	H	Γ (keV)	k	Aire (eV)
$L\alpha 1$	12,968	0,83	0,1124	0,25	111,6
$L\alpha 2$	12,803	0,09	0,0796	0,25	8,6
<i>Déformation</i>	13,063	0,26	0,0960	0,25	29,4
<i>Satellite</i>	13,248	0,02	0,0960	0,25	1,9

TABLEAU C.7 : Paramètres des pseudo-fonctions de Voigt utilisées pour effectuer une régression du spectre de la raie $L\alpha$ du thorium afin d'en déterminer son aire.

C.2 Contributions relatives des sous-couches L et M

Les contributions relatives des sous-couches L et M dans les sections efficaces de production des différentes raies étudiées ont été obtenues grâce aux sections efficaces d'ionisation calculées par Bote et al. et grâce aux paramètres de relaxation atomique extraits de la bibliothèque EADL. Les différentes contributions sont représentées sur les figures suivantes :

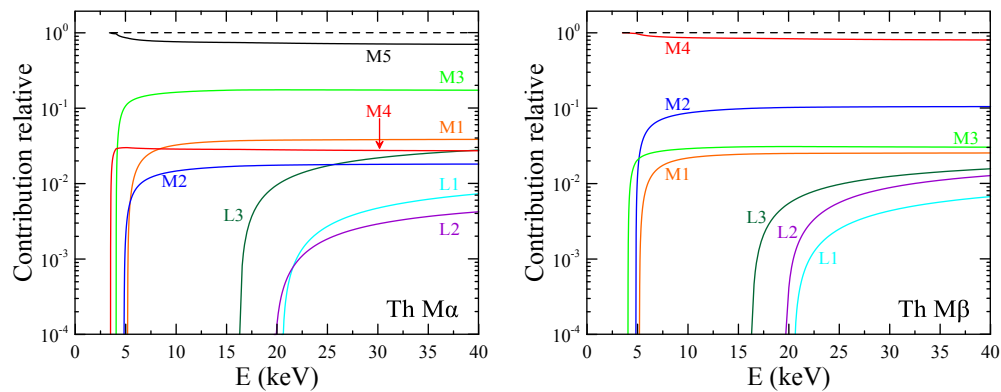


FIGURE C.6 : Contribution relative des différentes sous-couches L et M dans la production des raies $M\alpha$ et $M\beta$ du thorium.

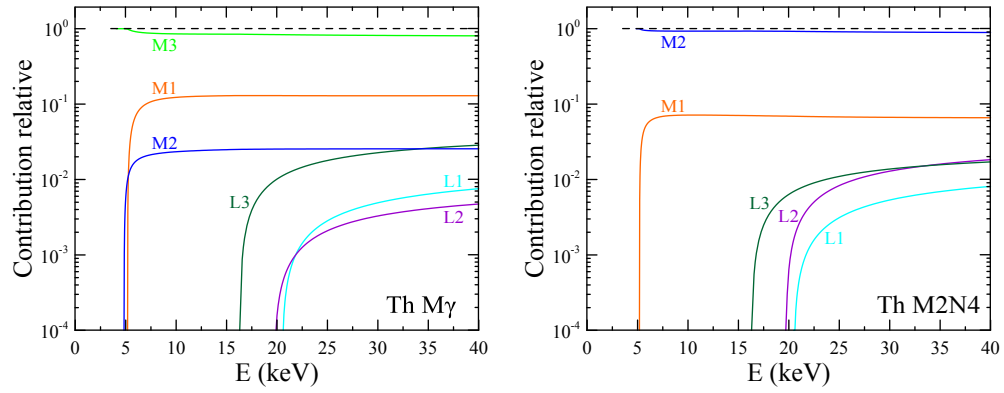


FIGURE C.7 : Contribution relative des différentes sous-couches L et M dans la production des raies $M\gamma$ et $M2N4$ du thorium.

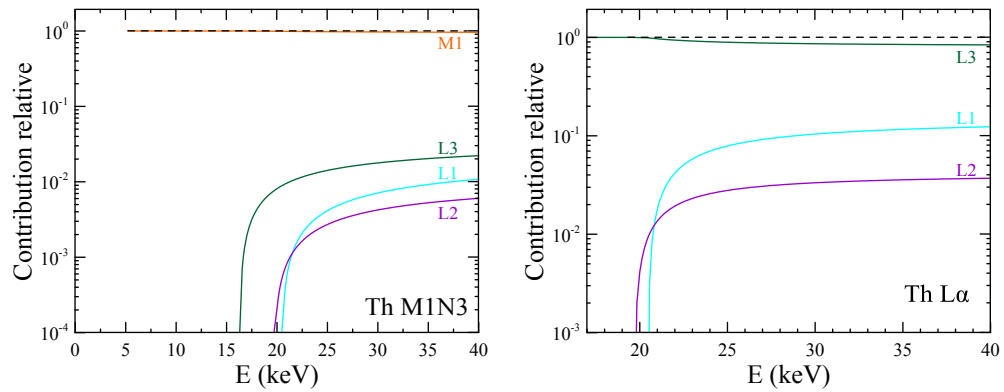


FIGURE C.8 : Contribution relative des différentes sous-couches L et M dans la production des raies $M1N3$ et $L\alpha$ du thorium.

Les courbes sont très similaires à celles obtenues sur l'uranium.

C.3 Sections efficaces de production des raies M et de la raie $L\alpha$ du thorium - Valeurs numériques

Les valeurs numériques des sections efficaces de production des différentes raies étudiées sont regroupées dans le tableau ci-dessous :

E (keV)	$\sigma_{M\alpha}$ (b)	$\sigma_{M\beta}$ (b)	$\sigma_{M\gamma}$ (b)	σ_{M2N4} (b)	σ_{M1N3} (b)	$\sigma_{L\alpha}$ (b)
3	1					
3,5	151	40	1,5			
4	384	179	3,1			
4,5	553	277	20,1	0,1	0,17	
5	672	352	34,1	1,0	0,14	

E (keV)	$\sigma_{M\alpha}$ (b)	$\sigma_{M\beta}$ (b)	$\sigma_{M\gamma}$ (b)	σ_{M2N4} (b)	σ_{M1N3} (b)	$\sigma_{L\alpha}$ (b)
5,5	733	412	45,2	2,9	0,49	
6	789	451	52,2	4,1	0,79	
6,5	834	485	59,1	5,3	1,29	
7	870	507	64,6	6,2	1,64	
7,5	870	512	66,7	6,8	1,74	
8	882	520	70,3	7,5	1,61	
8,5	883	529	72,2	7,8	1,82	
9	890	529	74,2	8,4	2,12	
9,5	892	537	73,9	8,5	2,08	
10	870	528	74,8	8,4	2,07	
11	859	523	75,3	8,9	2,21	
12	843	511	75,2	9,1	2,14	
13	830	504	73,9	9,0	2,27	
14	807	489	72,7	9,0	2,30	
15	784	481	71,3	8,7	2,18	
16	768	472	70,4	8,8	2,16	
16,25						4
16,5						9
16,75						15
17	758	462	70,6	8,8	2,18	19
17,25						24
17,5						28
17,75						33
18	740	454	69,1	8,9	2,21	37
18,25						41
18,5						44
18,75						47
19	735	450	68,8	8,7	2,10	51
19,25						53
19,5						59
19,75						61
20	718	441	67,5	8,5	2,04	62
20,5						68
21	703	433	66,4	8,6	2,08	74
21,5						79
22	690	426	63,9	8,2	1,85	86
22,5						91

E (keV)	$\sigma_{M\alpha}$ (b)	$\sigma_{M\beta}$ (b)	$\sigma_{M\gamma}$ (b)	σ_{M2N4} (b)	σ_{M1N3} (b)	$\sigma_{L\alpha}$ (b)
23	679	417	64,9	8,2	1,89	94
23,5						99
24	666	409	63,3	8,1	1,88	103
24,5						108
25	654	403	62,1	8,0	1,84	110
25,5						117
26	647	399	61,5	7,6	1,61	117
26,5						118
27	629	387	59,4	7,5	1,54	122
27,5						123
28	623	384	58,7	7,4	1,57	126
28,5						125
29	606	382	57,0	7,2	1,58	132
29,5						129
30	593	386	54,9	7,2	1,60	134
31						142
32	578	365	56,9	6,8	1,41	140
33						136
34	559	362	52,4	6,7	1,48	138
35						142
36	567	356	53,7	6,3	1,27	140
37						137
38	565	356	51,9	6,5	1,32	143

TABLEAU C.8 : Valeurs numériques des sections efficaces de production des différentes raies du thorium.

C.4 Sections efficaces d'ionisation des sous-couches M et de la sous-couche $L3$ du thorium - Valeurs numériques

Les valeurs numériques des sections efficaces d'ionisation déduites des sections efficaces de production mesurées expérimentalement ainsi que des paramètres atomiques extraits de la bibliothèque EADL sont les suivantes :

E (keV)	σ_{M5} (b)	σ_{M4} (b)	σ_{M3} (b)	σ_{M2} (b)	σ_{M1} (b)	σ_{L3} (b)
3	16					
3.5	2981	817	191			
4	7509	3635	404			

E (keV)	σ_{M5} (b)	σ_{M4} (b)	σ_{M3} (b)	σ_{M2} (b)	σ_{M1} (b)	σ_{L3} (b)
4.5	9501	5500	2547			
5	10730	6812	4375	189	98	
5.5	10932	7694	5650	548	349	
6	11432	8269	6414	773	564	
6.5	11681	8735	7081	987	925	
7	11907	8992	7632	1145	1175	
7.5	11723	9012	7842	1264	1248	
8	11652	9058	8358	1412	1159	
8.5	11496	9171	8507	1464	1309	
9	11428	9077	8635	1552	1522	
9.5	11479	9224	8615	1578	1496	
10	10968	9048	8740	1564	1486	
11	10679	8889	8728	1647	1591	
12	10362	8618	8745	1695	1540	
13	10199	8473	8522	1676	1630	
14	9847	8187	8353	1665	1655	
15	9516	8075	8228	1608	1564	
16	9255	7891	8122	1639	1551	
16.25						10
16.5						24
16.75						38
17	9053	7672	8132	1642	1567	48
17.25						60
17.5						72
17.75						84
18	8802	7517	7931	1651	1585	94
18.25						103
18.5						112
18.75						119
19	8743	7476	7940	1612	1508	131
19.25						135
19.5						149
19.75						154
20	8506	7312	7795	1585	1466	157
20.5						173
21	8288	7140	7625	1603	1497	189
21.5						200

E (keV)	σ_{M5} (b)	σ_{M4} (b)	σ_{M3} (b)	σ_{M2} (b)	σ_{M1} (b)	σ_{L3} (b)
22	8273	7090	7413	1534	1328	219
22.5						231
23	7966	6894	7523	1535	1359	239
23.5						252
24	7830	6759	7318	1507	1349	260
24.5						275
25	7696	6672	7183	1489	1323	281
25.5						297
26	7631	6641	7210	1443	1155	296
26.5						301
27	7456	6423	6968	1419	1109	310
27.5						313
28	7393	6387	6867	1394	1125	320
28.5						318
29	7175	6374	6646	1360	1132	335
29.5						327
30	7079	6479	6352	1348	1153	339
31						362
32	6640	6101	6707	1294	1012	355
33						346
34	6620	6084	6097	1256	1062	352
35						361
36	6709	6016	6364	1194	910	356
37						349
38	6822	5995	6098	1238	949	364

TABLEAU C.9 : Valeurs numériques des sections efficaces d'ionisation des sous-couches M et de la sous-couche $L3$ du thorium.

Bibliographie

- [1] D. BOTE et F. SALVAT, Calculations of inner-shell ionization by electron impact with the distorted-wave and plane-wave Born approximations. *Phys. Rev. A*, 77: 042701, Apr 2008.
- [2] S.T. PERKINS et D.E.S. CULLEN, Tables and graphs of atomic subshell and relaxation data derived from the llnl evaluated atomic data library (eadl), $z = 1-100$. Rapport technique UCRL-50400-Vol.30, Lawrence Livermore National Laboratory, 1991.
- [3] C. WALKER, Electron probe microanalysis of irradiated nuclear fuel : an overview. *J. Anal. At. Spectrom.*, 14:447-454, 1999.
- [4] C. FOURNIER, *Mise au point d'un système expert pour microsonde de Castaing*. Thèse de doctorat, Université de Montpellier II, 2000.
- [5] F. BRISSET, M. REPOUX, J. RUSTE, F. GRILLON et F. ROBAUT, *Microscopie électronique à balayage et Microanalyses*. EDP Sciences, 2008.
- [6] F. MAURICE, *Microanalyse et microscopie électronique à balayage*. Les Editions de Physique, 1978.
- [7] L. SORBIER, *Apport de la simulation dans l'optimisation de l'analyse quantitative par microsonde électronique de catalyseurs hétérogènes*. Thèse de doctorat, Université de Montpellier II, 2001.
- [8] R. F. EGERTON, *Electron energy-loss spectroscopy in the electron microscope*. Springer, 2 édition, 1996.
- [9] H. BETHE, Zur Theorie des Durchgangs schneller Korpuskularstrahlen durch Materie. *Annalen der Physik*, 397(3):325-400, 1930.
- [10] M. BERGER et S. SELTZER, Tables of energy losses and ranges of electrons and positrons. Rapport technique SP-3012, NASA, 1964.

- [11] M. J. BERGER et S. M. SELTZER, *Stopping powers and ranges of electrons and positrons*. U.S. Dept. of Commerce, National Bureau of Standards; Order from National Technical Information Service Washington, DC : Springfield, VA, 2nd ed. édition, 1983.
- [12] F. BLOCH, Bremsvermögen von Atomen mit mehreren Elektronen. *Zeitschrift für Physik*, 81(5-6):363–376, 1933.
- [13] R. R. WILSON, Range and Ionization Measurements on High Speed Protons. *Phys. Rev.*, 60:749–753, Dec 1941.
- [14] R. M. STERNHEIMER, cité par M. BERGER et S. SELTZER, Tables of energy losses and ranges of electrons and positrons. Rapport technique SP-3012, NASA, 1964.
- [15] P. DUNCUMB, P. K. SHIELDS-MASON et C. CASA, Accuracy of Atomic Number and Absorption Corrections in Electron Probe Microanalysis. Dans *Vth International Congress on X-Ray Optics and Microanalysis*, pages 146–150. Springer Berlin Heidelberg, 1969.
- [16] K. F.J. HEINRICH et H. YAKOWITZ, Quantitative electron probe microanalysis : Uncertainty in the atomic number correction. *Microchimica Acta*, 58(1):123–134, 1970.
- [17] C. ZELLER, cité par J. RUSTE et M. GANTOIS, A quantitative analysis of very light elements by the electron probe microanalyser. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 8(7):872, 1975.
- [18] M. INOKUTI, Inelastic Collisions of Fast Charged Particles with Atoms and Molecules-The Bethe Theory Revisited. *Rev. Mod. Phys.*, 43:297–347, Jul 1971.
- [19] H. BETHE, Bremsformel für Elektronen relativistischer Geschwindigkeit. *Zeitschrift für Physik*, 76(5-6):293–299, 1932.
- [20] U. FANO, Penetration of Protons, Alpha Particles, and Mesons. *Annual Review of Nuclear Science*, 13(1):1–66, 1963.
- [21] U. FANO, Ionizing Collisions of Very Fast Particles and the Dipole Strength of Optical Transitions. *Phys. Rev.*, 95:1198–1200, Sep 1954.
- [22] V.I. OCHKUR, Ionization of the hydrogen atom by electron impact with allowance for the exchange. *J. Exp. Theor. Phys.*, 47:1746–1750, May 1965.
- [23] S. SEGUI, M. DINGFELDER et F. SALVAT, Distorted-wave calculation of cross sections for inner-shell ionization by electron and positron impact. *Phys. Rev. A*, 67:062710, Jun 2003.

- [24] F. SALVAT, J.M. FERNÁNDEZ-VAREA et J. SEMPÁU, *PENELOPE - a code system for Monte Carlo simulation of electron and photon transport*. OECD/NEA Data Bank, Issy-les-Moulineaux, France, 2011.
- [25] F. SALVAT, The PENELOPE code system. specific features and recent improvements. *Annals of Nuclear Energy*, (in Press), 2014.
- [26] D. BOTE, F. SALVAT, A. JABLONSKI et C. J. POWELL, Cross sections for ionization of K, L and M shells of atoms by impact of electrons and positrons with energies up to 1 GeV : Analytical formulas. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 95(6):871 – 909, 2009.
- [27] M. GRYZIŃSKI, Two-Particle Collisions. II. Coulomb Collisions in the Laboratory System of Coordinates. *Phys. Rev.*, 138:A322–A335, Apr 1965.
- [28] M. GRYZIŃSKI, Classical Theory of Atomic Collisions. I. Theory of Inelastic Collisions. *Phys. Rev.*, 138:A336–A358, Apr 1965.
- [29] E. CASNATI, A. TARTARI et C. BARALDI, An empirical approach to K-shell ionisation cross section by electrons. *Journal of Physics B : Atomic and Molecular Physics*, 15(1):155, 1982.
- [30] E. CASNATI, A. TARTARI et C. BARALDI, Corrigenda. An empirical approach to K-shell ionisation cross section by electrons. *Journal of Physics B : Atomic and Molecular Physics*, 16(3):505, 1983.
- [31] C. HOMBOURGER, An empirical expression for K-shell ionization cross section by electron impact. *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*, 31(16):3693, 1998.
- [32] H. A. KRAMERS, XCIII. On the theory of X-ray absorption and of the continuous X-ray spectrum. *Philosophical Magazine Series 6*, 46(275):836–871, 1923.
- [33] E. ACOSTA, X. LLOVET et F. SALVAT, Monte carlo simulation of bremsstrahlung emission by electrons. *Applied Physics Letters*, 80(17), 2002.
- [34] Y. NISHINA, Die Polarisation der Comptonstreuung nach der Diracschen Theorie des Elektrons. *Zeitschrift für Physik*, 52(11-12):869–877, 1929.
- [35] O. KLEIN et Y. NISHINA, Über die streuung von Strahlung durch freie elektronen nach der neuen relativistischen Quantendynamik von Dirac. *Zeitschrift für Physik*, 52(11-12):853–868, 1929.
- [36] R. JENKINS, R. MANNE, R. ROBIN et C. SENEMAUD, IUPAC - nomenclature system for x-ray spectroscopy. *X-Ray Spectrometry*, 20(3):149–155, 1991.

- [37] M. H. CHEN, B. CRASEMANN et H. MARK, Radiationless transitions to atomic $M_{1,2,3}$ shells: Results of relativistic theory. *Phys. Rev. A*, 27:2989–2994, Jun 1983.
- [38] H.R. VERMA, A study of radiative Auger emission, satellites and hypersatellites in photon-induced K x-ray spectra of some elements in the range $20 \leq Z \leq 32$. *Journal of physics B: atomic molecular and optical physics*, 33(17):3407–3415, 2000.
- [39] R. CASTAING, *Application des sondes électroniques à une méthode d'analyse ponctuelle, chimique et cristallographique*. Thèse de doctorat, Université de Paris, 1952.
- [40] J. PHILIBERT, *L'analyse quantitative en microanalyse par sonde électronique*. Inst. de Recherches de la Sidérurgie, Saint-Germain-en Laye, France, 1965.
- [41] W. REUTER, The ionization function and its application to the electron probe analysis of thin films. Dans *6th Int. Conf. on X rays optics and microanalysis*, Tokyo, Japan, 1972. University of Tokyo Press.
- [42] C. MERLET, Evaluation and description of a new correction procedure for quantitative electron probe microanalysis. Dans *13th International Congress on X-ray Optics and Microanalysis*, Manchester, UK, 1992. Taylor and Francis Ltd.
- [43] C. MERLET, An accurate computer correction program for quantitative electron-probe microanalysis. *Mikrochimica acta*, 114:363–376, 1994. 3rd Workshop of the European-Microbeam-Analysis-Society : Modern Developments and Applications in Microbeam Analysis, Rimini, Italy, May 09-13, 1993.
- [44] S. J. B. REED, *Electron Microprobe Analysis (2nd Ed.)*. Cambridge University Press, New York, NY, USA, 1993.
- [45] M. MIZUSHIMA, D. ROBERT et L. GALATRY, Largeur naturelle des raies spectrales et irréversibilité. *J. Phys. France*, 26(4):194–198, 1965.
- [46] A.M. VLAICU, Y. ITO, K. TANIGUCHI, T. MUKOYAMA et T. BASTUG, M-shell satellite structure of W X-ray emission lines. *Radiation Physics and Chemistry*, 61(3-6):401 – 403, 2001. 8th International Symposium on Radiation Physics - {ISRP8}.
- [47] N. MASKIL et M. DEUTSCH, X-ray $K\alpha$ satellites of copper. *Phys. Rev. A*, 38:3467–3472, Oct 1988.
- [48] C. MERLET, Dans *Proc. 29th Annu. Conf. on Microbeam Analysis*, New York, USA, 1995. VHC Publishers.
- [49] X. LLOVET et C. MERLET, Electron Probe Microanalysis of Thin Films and multilayers Using the Computer Program XFILM. *Microscopy and Microanalysis*, 16:21–32, 2 2010.

- [50] X. LLOVET, L. SORBIER, C. S. CAMPOS, E. ACOSTA et F. SALVAT, Monte Carlo simulation of x-ray spectra generated by kilo-electron-volt electrons. *Journal of Applied Physics*, 93(7):3844–3851, Apr 2003.
- [51] R. B. DEAN et W. J. DIXON, Simplified Statistics for Small Numbers of Observations. *Analytical Chemistry*, 23(4):636–638, 1951.
- [52] Y. CAUCHOIS et J. DESPUJOLS, Constantes des spectres d'émission x. *Techniques de l'ingénieur Introduction aux constantes physico-chimiques*, base documentaire : TIB342DUO.(ref. article : k750), 1990.
- [53] G. ZSCHORNACK, *Handbook of X-Ray Data*. Springer, Berlin, Heidelberg, 2007.
- [54] Y. WU, Z. AN, Y. M. DUAN, M. T. LIU et C. H. TANG, Measurements of $L\alpha$, $L\beta$ x-ray production cross sections of Pb by 16-40 keV electron impact. *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*, 40(4):735, 2007.
- [55] M. O. KRAUSE, Atomic radiative and radiationless yields for K and L shells. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 8(2), 1979.
- [56] J.L. CAMPBELL, Fluorescence yields and Coster-Kronig probabilities for the atomic L subshells. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 85(2):291 – 315, 2003.
- [57] J. H. SCOFIELD, Relativistic hartree-slater values for K and L X-ray emission rates. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 14(2):121 – 137, 1974.
- [58] J.L. CAMPBELL et J.-X. WANG, Interpolated Dirac-Fock values of L-subshell x-ray emission rates including overlap and exchange effects. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 43(2):281 – 291, 1989.
- [59] C. P. BHALLA, Radiative transition probabilities for vacancies in M sub-shells. *Journal of Physics B : Atomic and Molecular Physics*, 3(7):916, 1970.
- [60] E. J. MCGUIRE, Atomic M-Shell Coster-Kronig, Auger, and Radiative Rates, and Fluorescence Yields for Ca-Th. *Phys. Rev. A*, 5:1043–1047, Mar 1972.
- [61] M. H. CHEN, B. CRASEMANN et H. MARK, Relativistic M-shell radiationless transitions. *Phys. Rev. A*, 21:449–453, Feb 1980.
- [62] M. H. CHEN et B. CRASEMANN, M x-ray emission rates in Dirac-Fock approximation. *Phys. Rev. A*, 30:170–176, Jul 1984.
- [63] Ö. SÖĞÜT, E. BÜYÜKKASAP, A. KÜÇÜKÖNDER, M. ERTUĞRUL, O. DOĞAN, H. ERDOĞAN et Ö. ŞİMŞEK, Fit values of M subshell fluorescence yields and Coster-Kronig transitions for elements with $20 \leq Z \leq 90$. *X-Ray Spectrometry*, 31(1):62–70, 2002.

- [64] Y. CHAUHAN et S. PURI, M_i ($i=1-5$) subshell fluorescence and Coster-Kronig yields for elements with $67 \leq Z \leq 92$. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 94(1):38 – 49, 2008.
- [65] Y. CHAUHAN, A. KUMAR et S. PURI, M-shell X-ray production cross-sections for elements with $67 \leq Z \leq 92$ at incident photon energies $E_{M_1} \leq E_{inc} \leq 150\text{keV}$. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 95(4):475 – 500, 2009.
- [66] C. BONNELLE et G. LACHÈRE, Analyse par spectroscopie X des distributions 5f de l'uranium dans le métal et UO_2 . *J. Phys. France*, 35(3):295 – 299, 1974.
- [67] G. LACHÈRE, *Spectres "M" du thorium, de l'uranium, du neptunium et du plutonium*. Thèse de doctorat, Centre d'Etudes Nucléaires de Fontenay-aux-Roses, CEA, 1980.
- [68] C. BONNELLE, Chapter 7. X-Ray spectroscopy. *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C : Phys. Chem.*, 84:201–272, 1987.
- [69] S. PURI, Relative intensities for L_i ($i=1-3$) and M_i ($i=1-5$) subshell X-rays. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 93(5):730 – 741, 2007.
- [70] P.-A. RABOUD, J.-Cl. DOUSSE, J. HOSZOWSKA et I. SAVOY, L_1 to N_5 atomic level widths of thorium and uranium as inferred from measurements of L and M x-ray spectra. *Phys. Rev. A*, 61:012507, Dec 1999.
- [71] M. POLASIK et K. SŁABKOWSKA, Structure of M-X-ray satellite and hypersatellite lines of thorium. *Radiation Physics and Chemistry*, 75(11):1497 – 1502, 2006. Proceedings of the 20th International Conference on X-ray and Inner-Shell Processes 4-8 July 2005, Melbourne, Australia Proceedings of the 20th International Conference on X-ray and Inner-Shell Processes.
- [72] G. KAUR et R. MITTAL, M sub-shell fluorescence and Coster-Kronig yield data generation for elements, $57 \leq Z \leq 90$ (computer code MFCKYLD). *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 133(0):489 – 503, 2014.
- [73] D. MARQUARDT, An Algorithm for Least-Squares Estimation of Nonlinear Parameters. *Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics*, 11(2):431–441, 1963.
- [74] O. DUGNE, E. BRACKX, C. RADO, C. GUENEAU, S. CHATAIN, C. MERLET, P. CHAMELOT, M. GIBILARO, M. CABIÈ et M. LAHAYE, Contribution of the surface contamination at room temperature on the quantitative analysis by EPMA of uranium compounds. *Microscopy and Microanalysis*, 18:892–893, 7 2012.

Liste des publications

A. Moy, C. Merlet, X. Llovet, O. Dugne, Measurements of absolute L- and M-subshell x-ray production cross sections of Pb by electron impact, *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.* 46, 115202 (2013).

A. Moy, C. Merlet, X. Llovet, O. Dugne, M-subshell ionization cross sections of U by electron impact, *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.* 47, 055202 (2014).

A. Moy, C. Merlet, X. Llovet, O. Dugne, Optimization of Actinide Quantification by Electron Probe Microanalysis, *IEEE-TNS*, 61, 4 (2014).

C. Merlet, A. Moy, X. Llovet, O. Dugne, Measurements of absolute $M\alpha$ x-ray production cross sections of heavy elements Au, Pb, Bi, and U by electron impact, *Surface and Interface Analysis*, DOI : 10.1002/sia.5561 (2014).

A. Moy, C. Merlet, O. Dugne, Measurements of absolute M-subshell X-ray production cross sections of Th by electron impact, *Chemical Physics*, 440, 18 (2014).

Conférences internationales

EMAS 2013, 13th European Workshop on Modern Developments And Applications in Microbeam Analysis, Porto, Portugal, présentations orale et poster.

ANIMMA 2013, 3ème édition, Marseille, France, orateur invité.

Microscopy & Microanalysis 2013, Indianapolis, IN, USA, poster.

Microscopy & Microanalysis 2014, Hartford, CT, USA, orateur invité.

Résumé

L'analyse par microsonde électronique (EPMA) permet de quantifier, avec une grande précision, les concentrations élémentaires d'échantillons de compositions inconnues. Elle permet, par exemple, de quantifier les actinides présents dans les combustibles nucléaires neufs ou irradiés, d'aider à la gestion des déchets nucléaires ou encore de dater certaines roches. Malheureusement, ces analyses quantitatives ne sont pas toujours réalisables dû à l'indisponibilité des étalons de référence pour certains actinides. Afin de pallier cette difficulté, une méthode d'analyse dite « sans standard » peut-être employée au moyen d'étalons virtuels. Ces derniers sont obtenus à partir de formules empiriques ou à partir de calculs basés sur des modèles théoriques. Toutefois, ces calculs requièrent la connaissance de paramètres physiques généralement mal connus, comme c'est le cas pour les sections efficaces de production de rayons X.

La connaissance précise de ces sections efficaces est requise dans de nombreuses applications telles que dans les codes de transport de particules et dans les simulations Monte-Carlo. Ces codes de calculs sont très utilisés en médecine et particulièrement en imagerie médicale et dans les traitements par faisceau d'électrons. Dans le domaine de l'astronomie, ces données sont utilisées pour effectuer des simulations servant à prédire les compositions des étoiles et des nuages galactiques ainsi que la formation des systèmes planétaires.

Au cours de ce travail, les sections efficaces de production des raies L et M du plomb, du thorium et de l'uranium ont été mesurées par impact d'électrons sur des cibles minces autosupportées d'épaisseur variant de 0,2 à 8 nm. Les résultats expérimentaux ont été comparés avec les prédictions théoriques de sections efficaces d'ionisation calculées grâce à l'approximation de Born en ondes distordues (DWBA) et avec les prédictions de formules analytiques utilisées dans les applications pratiques. Les sections efficaces d'ionisation ont été converties en sections efficaces de productions de rayons X grâce aux paramètres de relaxation atomique extraits de la littérature. Les résultats théoriques du modèle DWBA sont en excellents accords avec les résultats expérimentaux. Ceci permet de confirmer les prédictions de ce modèle et de valider son utilisation pour le calcul de étalons virtuels.

Les prédictions de ce modèle ont été intégrées dans le code Monte-Carlo PENELOPE afin de calculer l'intensité de rayons X produite par des étalons pur d'actinides. Les calculs ont été réalisés pour les éléments dont le numéro atomique est $89 \leq Z \leq 99$ et pour des tensions d'accélération variant du seuil d'ionisation jusque 40 kV, par pas de 0,5 kV. Pour une utilisation pratique, les intensités calculées pour les raies L et M les plus intenses ont été regroupées dans une base de données.

Les prédictions des étalons virtuels ainsi obtenus ont été comparées avec des mesures effectuées sur des échantillons de composition connue (U, UO₂, ThO₂, ThF₄, PuO₂...) et avec les données acquises lors de précédentes campagnes de mesures. Le dosage des actinides à l'aide de ces étalons virtuels a montré un bon accord avec les résultats attendus. Ceci confirme la fiabilité des étalons virtuels développés et démontre que la quantification des actinides par microsonde électronique est réalisable sans étalons d'actinides et avec un bon niveau de confiance.

Abstract

Electron probe microanalysis (EPMA) is used to quantify with a high accuracy the amount of different elements present on a sample of unknown composition. EPMA is largely used to quantify the amount of actinides present in fresh and irradiated fuels, to manage waste disposal and to date rocks. However, quantitative EPMA is not always possible to achieve for these materials due to the lack of suitable reference standards for the radionuclides. To overcome this difficulty, standardless methods of analysis are employed with mean of virtual calculated standards. These calculated standards are generally obtained from empirical formulae based on experimental extrapolations or from theoretical calculations that require physical parameters which are poorly known as it is the case for the X-ray production cross section.

The accurate knowledge of these cross sections is required in many applications such as in particle transport code and in Monte Carlo simulations. The computer simulations are widely used in the medical field and particularly in medical imaging and in electron beam therapy. In the field of astronomy, these data are used to perform simulations that predict the compositions of stars and galactic clouds, and the formation of planetary systems.

In the present work, L- and M-shell absolute x-ray production cross sections were determined experimentally for elements lead, thorium and uranium by electron impact using ultrathin self-supporting targets with thickness varying from 0.2 to 8 nm. The measured cross sections have been compared, with the distorted-wave Born approximation (DWBA) calculated by Bote et al. and with the predictions of analytical formulae widely used in practical applications. For the conversion of inner-shell ionization cross sections into x-ray production cross sections, atomic relaxation parameters were extracted from the literature. The predictions of the DWBA calculations are in excellent agreement with our measured x-ray production cross sections. This confirms the predictive results of this model and its usefulness for the calculation of virtual standards.

The DWBA calculations were used into the Monte Carlo simulation code PENELOPE to calculate the X-ray intensity produced by pure actinide standards. The X-ray intensities were calculated for elements with atomic number $89 \leq Z \leq 99$ and for accelerating voltage ranging from the ionization threshold up to 40 kV with a step of 0.5 kV. For a practical use, the calculated intensities for the most intense L and M lines were stored in a database.

The predictions of our calculated standards have been compared with the x-ray intensity of known composition actinide samples (such as U, UO₂, ThO₂, ThF₄, PuO₂...) and with the data acquired during previous measurement projects. Actinide quantifications performed by virtual standards were found to be in fair agreement with the expected results. This confirms the reliability of the developed virtual standards and demonstrates that actinide quantification by EPMA can now be possible to perform without material actinide standards and with a good level of accuracy.