Apport de la simulation dans l'optimisation de l'analyse quantitative par microsonde électronique de catalyseurs hétérogènes

Loïc Sorbier

▶ **To cite this version:**

Loïc Sorbier. Apport de la simulation dans l'optimisation de l'analyse quantitative par microsonde électronique de catalyseurs hétérogènes. Catalyse. Université Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc, 2001. Français. NNT : . tel-00004130

HAL Id: tel-00004130

https://theses.hal.science/tel-00004130

Submitted on 9 Jan 2004

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.

UNIVERSITE MONTPELLIER II
Sciences et techniques du Languedoc

THESE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE MONTPELLIER II

Discipline : Milieux denses et matériaux
Formation Doctorale : Matériaux
Ecole Doctorale : Matière Condensée

présentée et soutenue publiquement par

Loïc SORBIER

le 9 Novembre 2001

Apport de la simulation dans l'optimisation de l'analyse quantitative par microsonde électronique de catalyseurs hétérogènes

JURY :

M.	G. COHEN-SOLAL	Président
M.	C. MERLET	Directeur de Thèse
M.	R GAUVIN	Rapporteur
M.	O. JBARA	Rapporteur
Mme	E. ROSENBERG	Examinateur
M.	F. SALVAT	Examinateur

Avant propos

Ma thèse s'est déroulée au sein de la division Physique et Analyse de l'Institut Français du Pétrole. Elle a été menée grâce à l'aide de très nombreuses personnes que je voudrais remercier ici.

Je voudrais tout d'abord remercier Raymond Szymanski, directeur de division, et Didier Espinat, chef de département, de m'avoir fait confiance pour mener à bien ce travail et de m'avoir accueilli dans leur laboratoires. Je voudrais également remercier John Lynch, chef de projet, pour ses judicieuses remarques qui ont permis d'orienter ce travail.

Je voudrais adresser tous mes remerciements aux membres du jury pour m'avoir fait l'honneur de bien vouloir juger mon travail. Je voudrais exprimer ma reconnaissance envers Monsieur Gérard Cohen-Solal, président du jury. Raynald Gauvin et Omar Jbara ont accepté d'être rapporteurs de ce travail, je les en remercie. Je voudrais remercier également Francesc Salvat pour avoir examiné ce travail qui n'était pourtant pas écrit en catalan.

Les résultats expérimentaux contenus dans ce fascicule doivent beaucoup au talent et la patience de nombreuses personnes que je voudrais citer. Je voudrais remercier Valérie Robert pour les analyses TG-IR, Valérie Raer et Eliane Leplat pour les analyses FX et le prêt des fours pour cuire les échantillons, Laurent Normand pour l'acquisition et le traitement des spectres EELS, Benoît Hermann et Patrick Guéroult pour les jolis clichés en microscopie électronique à balayage. Christophe Roullet et Bertrand Leze m'ont initié aux joies du polissage ou donné un coup de main pour préparer des échantillons, leur aide m'a été précieuse. Enfin je voudrais dire un grand merci à Michèle Dehais pour m'avoir tant aidé, surtout pour les dernières analyses faites dans l'urgence.

Les résultats sur les propriétés de charge des alumines poreuses, effectuées au sein de l'Université de Reims Champagne-Ardennes m'ont été d'un grand apport. Je voudrais ici remercier Mohamed Belhaj et Omar Jbara pour leur expertise. Je voudrais également adresser mes remerciements au professeur Jacques Cazaux pour les nombreuses discussions, agrémentées de son truculent accent, au sujet des phénomènes de charges.

Les résultats de simulations contenus dans ce travail sont dus à une collaboration plus qu'agréable avec les membres de l'université de Barcelone, principalement Francesc

Salvat et Xavier Llovet. Je voudrais les remercier tout deux pour leur chaleureuse hospitalité.

Les nombreuses coquilles qui parsemaient la première ébauche de ce manuscrit ont été traquées et corrigées par des relecteurs attentionnés. Certains en ont eu mal à la tête, certains ont sacrifié leurs heures de repos et d'autres y ont trouvé le sommeil. Je voudrais tous leur adresser mes plus sincères remerciements.

Mes trois années de thèse ne se sont (heureusement) pas résumées à l'écriture de milliers de lignes de FORTRAN, de centaines de pages de rapport ou bien au polissage de kilogrammes d'échantillons. Je voudrais ici remercier le personnel de la division Physique et Analyse pour leur soutien et leur bonne humeur au quotidien avec une mention spéciale pour Monsieur Yvon Huiban pour ses talents de chansonnier. Les thésards et stagiaires du troisième étage des Tilleuls ont également contribué à l'ambiance studieuse nécessaire à une thèse. J'ai passé des moments inoubliables avec Olivier le chacal, David Fauchadour**T** le pochtron, Estelle la présidente et Marta du Réal de Madrid. Ne doivent pas non plus être oubliés les joueurs du Paris Olympique Rugby Club et du Rugby Charenton Maisons-Alfort Saint Maurice pour leur inénarrable poésie et les très bon moments passés ensemble.

Enfin, il me tient vraiment à cœur de remercier deux personnes. Il s'agit de Claude Merlet, directeur de cette thèse et d'Elisabeth Rosenberg, promoteur IFP de ce travail. Claude m'a dirigé de son téléphone, me harcelant pour m'envoyer aux quatre coins du monde pour y présenter notre travail. Il m'a toujours expliqué le rôle primordial de la préparation de l'échantillon, les pages qui suivent lui donneront raison. Elisabeth m'a toujours soutenu avec son inébranlable optimisme, en m'apportant son expérience sans limites des petites billes de catalyseurs. J'espère que chacun d'eux aura trouvé dans ces trois années de travail commun autant de satisfactions, qu'elles soient professionnelles ou plus personnelles, qu'ils ont pu eux-mêmes m'apporter.

Table des matières

Avant propos **5**

Introduction **11**

I Microanalyse quantitative de catalyseurs hétérogènes **15**

I.1 Contexte **15**

I.1.a Catalyseurs hétérogènes supportés 15

I.1.b Caractérisation élémentaire locale de catalyseurs 16

I.1.c Etat de l'art expérimental 17

I.1.d Origines possibles de la perte de signal en microanalyse X 22

I.2 Microanalyse quantitative de matériaux poreux ou isolants **25**

I.2.a Microanalyse quantitative de matériaux poreux 25

I.2.b Microanalyse quantitative de matériaux isolants 28

I.2.c Conclusion 33

II Simulations des processus physiques en microanalyse : Bibliographie **35**

II.1 Interactions des électrons et des photons avec la matière **35**

II.1.a Généralités 36

II.1.b Interaction des électrons avec la matière 38

II.1.c Interaction des photons avec la matière 48

II.1.d Relaxations atomiques 50

II.2 Simulation du transport d'électrons et de photons par la méthode de Monte Carlo **54**

II.2.a Principe de la méthode de Monte Carlo 54

II.2.b Simulation du transport d'électrons et de photons 56

II.2.c Simulation du transport d'électrons en présence d'un champ externe 62

II.3 Le logiciel PENELOPE **67**

II.3.a Interactions électron-matière 67

II.3.b Interactions photon-matière 70

II.3.c Structure générale de l'algorithme 70

III Résultats de simulations **73**

III.1 Description et validation du programme ... 73
III.1.a Modifications apportées à PENELOPE ... 74
III.1.b Intensités émergentes par intégration de Φ(ρz) ... 75
III.1.c Simulation de spectres complets ... 79
III.2 Les isolants, effets d'un champ électrique interne ... 89
III.2.a Modèle de distribution de charges piégées ... 89
III.2.b Méthode ... 90
III.2.c Résultats ... 96
III.2.d Conclusion ... 102
III.3 Simulation dans les milieux poreux ... 104
III.3.a Modèles de milieux poreux ... 105
III.3.b Adaptation du programme ... 106
III.3.c Étude de l'influence de la rugosité ... 108
III.3.d Influence de la porosité ... 124
III.3.e Influence des pertes d'énergies aux interfaces ... 131
III.4 Conclusion des résultats de simulations ... 137
IV Microanalyse quantitative de catalyseurs ... 139
IV.1 Étude d'un support de catalyseur ... 139
Caractéristiques du support ... 140
IV.1.b Étude préliminaire, rôle de la préparation ... 143
IV.1.c Dépendance en temps des intensités ... 150
IV.1.d Validation du témoin saphir ... 154
IV.1.e Conclusion ... 160
IV.2 Catalyseur de reformage ... 162
IV.2.a Caractéristiques de l'échantillon ... 162
IV.2.b Effet local de la rugosité ... 164
IV.2.c Effet global de la rugosité ... 168
IV.2.d Correction des effets de rugosité ... 172
IV.2.e Conclusion ... 178
IV.3 Catalyseurs d'hydrotraitement ... 179
IV.3.a Caractéristiques ... 179
IV.3.b Résultats ... 180
IV.3.c Conclusion ... 184

Conclusion 185

Bibliographie 189

V ANNEXES 195

V.1 ANNEXE 1 : Microanalyse quantitative par sonde électronique 195

V.1.a Principe 195

V.1.b Détection des signaux X 197

V.1.c Procédures de correction 202

V.1.d Erreurs de mesure 206

V.2 ANNEXE 2 : Formule de Bethe 209

V.3 ANNEXE 3 : Mesures en spectroscopie de perte d'énergie 212

V.4 ANNEXE 4 : Constituants des résines et mécanismes de greffage 214

V.4.a Résine méthacrylate 214

V.4.b Résine époxy 215

V.5 ANNEXE 5 : Généralités sur les catalyseurs étudiés 217

V.5.a Les catalyseurs de reformage 217

V.5.b Les catalyseurs d'hydrotraitement 218

V.6 ANNEXE 6 : Résultats catalyseur de reformage 220

V.6.a Echantillon enrobé dans la résine époxy 220

V.6.b Echantillon enrobé dans la résine conductrice 222

V.7 ANNEXE 7 : Résultats catalyseurs d'hydrotraitement 226

V.7.a Catalyseur Ni/Mo sur alumine 226

V.7.b Catalyseur Co/Mo sur alumine 229

Introduction

L'économie d'un procédé catalytique industriel dépend en grande partie des caractéristiques et des propriétés des catalyseurs qu'il utilise. Ceci explique l'importance qu'attachent l'utilisateur à leur contrôle et le fabricant à l'optimisation et à la maîtrise de leur préparation. L'activité, la sélectivité, et la stabilité du catalyseur résultent de deux grandes catégories de caractéristiques. La première est la qualité de la phase active (nature, surface développée, résistance au frittage, ...) dont dépend directement l'acte catalytique. La deuxième est la possibilité d'accès aux sites actifs, gouvernée par la texture du solide catalytique (surface spécifique, porosité, dimensions et distribution en tailles des pores, ...). Le développement d'un catalyseur plus performant passe par une connaissance détaillée de ses caractéristiques et implique le développement ou l'amélioration de méthodes de caractérisation spécifiques adaptées à la nature du catalyseur.

En particulier, il est nécessaire de disposer d'une méthode d'analyse capable de contrôler l'étape de dépôt des éléments actifs sur le support afin de s'assurer que la quantité d'élément actif déposée ainsi que l'homogénéité du dépôt satisfont bien les conditions requises pour un bon fonctionnement du catalyseur. Pour certains procédés il pourra être recommandé de déposer l'agent actif au niveau de la surface externe du grain de catalyseur. Pour d'autres il sera au contraire préférable que l'agent actif soit dispersé de manière homogène dans le grain. Il est également essentiel de pouvoir décrire les proportions relatives de deux éléments actifs, d'un élément et de son promoteur ou encore, de décrire l'affinité d'un élément actif pour un type de support dans le cas de mélange de supports.

Les faibles limites de détection, la bonne résolution spatiale ainsi que la vitesse d'analyse de la microanalyse par sonde électronique en font une méthode de choix pour l'étude de la répartition des éléments actifs dans le catalyseur. Aussi, cette méthode d'analyse est utilisée en routine à cet effet depuis plusieurs années à l'IFP. Toutefois lorsque la procédure traditionnelle d'analyse quantitative est appliquée aux catalyseurs, on constate que le bilan des concentrations mesurées sur ce type d'échantillon (somme des concentrations de tous les éléments mesurées dans le solide) est inférieure à 100%. La perte de signal X observée est variable suivant l'élément dosé et suivant le type de catalyseur. Différentes hypothèses ont été avancées pour expliquer cette perte de signal parmi lesquelles une influence de la porosité (fraction volumique des pores, dimension et

répartition des pores), des pertes d'énergies spécifiques aux interfaces (dont l'effet peut devenir imporatnt suite à la très grande surface spécifique de ces supports) ou des effets de charge (résultant de l'impact d'un faisceau d'électron avec un matériau isolant). Toutefois, la part de chacun de ces phénomènes dans le déficit final n'est pas connue et les corrections de ces effets ne sont par conséquent pas envisageables.

L'objectif de ce travail est de déterminer l'origine de l'échec des procédures traditionnelles dans l'analyse quantitative des catalyseurs hétérogènes et de proposer une méthode permettant d'obtenir une quantification correcte. La stratégie consiste à identifier les différents phénomènes physiques, non pris en compte dans les procédures de corrections classiques, et susceptibles d'influencer l'émission de rayonnement X sous bombardement électronique puis de déterminer l'ordre de grandeur de leur influence sur les signaux X détectés. La complexité des phénomènes impliqués ne permettant pas toujours d'obtenir une prise en compte analytique à l'aide de modèles simples, nous avons choisi d'étudier l'influence de ces phénomènes sur l'émission de photons X par simulation numérique. En effet, il existe des méthodes de type Monte-Carlo permettant de simuler les trajectoires électroniques et l'émission de rayonnement X dans les solides. D'une part, la puissance de calcul croissante des ordinateurs et le développement de modèles d'interaction électron-matière et photon-matière de plus en plus raffinés permettent d'obtenir des simulations en très bon accord avec les résultats expérimentaux. D'autre part, ce type de simulations permet de prendre en compte des effets physiques de façon simple à partir d'une description microscopique du phénomène.

Cet ouvrage se compose de quatre parties. Dans la première partie nous faisons un point sur la littérature concernant la microanalyse par sonde électronique de matériaux poreux et isolants en général et des catalyseurs en particulier. Les phénomènes susceptibles d'engendrer une perte de signal X sont alors identifiés.

Dans une deuxième partie, nous exposons les principes de la simulation du transport d'électrons et de photons dans la matière. Nous décrivons les différentes interactions de ces particules avec la matière pour les énergies utilisée en microanalyse par sonde électronique. Nous exposons ensuite le principe de la simulation du transport de particule par la méthode de Monte Carlo puis décrivons le logiciel PENELOPE utilisé dans ce travail.

Dans la troisième partie, nous présentons les résultats de simulations obtenus. Le programme développé pour ce travail à partir des routines de PENELOPE est décrit et

validé sur des échantillons massifs simples. Nos modèles et résultats de simulations concernant les matériaux isolants, rugueux et poreux sont ensuite présentés.

Enfin, la quatrième partie de ce travail est dédiée à l'étude de catalyseurs type. Le premier échantillon, un support d'alumine mésoporeuse modèle est étudié en détail. Nous dégageons de cette étude les principaux problèmes pratiques de mesure. Des catalyseurs, un de reformage et deux d'hydrotraitement sont ensuite étudiés en mettant plus particulièrement l'accent sur l'effet des macroporosités sur le signal mesuré. Les résultats de simulations sont alors mis à profit pour expliquer les résultats expérimentaux mais aussi pour proposer des corrections et tester leur fiabilité.

I Microanalyse quantitative de catalyseurs hétérogènes

Contexte

I.1.a Catalyseurs hétérogènes supportés

Catalyse hétérogène

De nombreux procédés en raffinage et pétrochimie font appel à des catalyseurs hétérogènes supportés. Le rôle d'un catalyseur est d'abaisser les énergies d'activation des réactions chimiques thermodynamiquement possibles afin d'en augmenter la vitesse ou d'en modifier la sélectivité. Un catalyseur est dit hétérogène lorsque le catalyseur n'est pas miscible avec les réactifs. C'est le cas dans la majorité des procédés en raffinage où les réactifs sont en phase liquide ou gazeuse et les catalyseurs en phase solide.

Figure I–1 : Divers catalyseurs hétérogènes

Afin d'augmenter la surface de contact avec les réactifs, un catalyseur hétérogène est le plus souvent poreux, avec une grande surface spécifique[1]. Cette grande surface spécifique est obtenue grâce à un support sur lequel est dispersée la phase active du

[1] La surface spécifique d'un solide est sa surface totale par unité de volume (ou de masse).

catalyseur. La plupart des catalyseurs hétérogènes utilisent des supports d'alumine, de silice ou des alumino-silicates (zéolithes).

Support

Le support confère au catalyseur sa texture, sa résistance mécanique, sa morphologie et éventuellement une certaine activité dans le cas de catalyseurs bifonctionnels. Il se présente sous la forme de grains (billes ou extrudés) de taille millimétrique eux-mêmes constitués de micrograins non jointifs faisant apparaître des macropores (0,05 micromètre à plusieurs micromètres) , chaque micrograin étant lui-même constitué de petites particules ménageant une mésoporosité (2 à 50 nm) voire une microporosité (<2 nm).

I.1.b Caractérisation élémentaire locale de catalyseurs

La caractérisation des catalyseurs hétérogènes est nécessaire, que ce soit pendant l'étape de développement, de fabrication ou d'utilisation. Durant la phase de développement, certaines propriétés du catalyseur (teneurs en phases actives, répartitions des phases actives sur le support, etc …) sont corrélées à l'activité. Lors de la fabrication du catalyseur, des contrôles de conformité sont effectués. Enfin, durant l'utilisation des catalyseurs, un contrôle du vieillissement peut être nécessaire pour détecter un défaut de fonctionnement du réacteur ou optimiser les paramètres de fonctionnement de l'unité.

Informations recherchées

La méthode de fabrication des catalyseurs hétérogènes supportés est traditionnellement une méthode d'imprégnation des phases actives. Le support est tout d'abord synthétisé puis les éléments actifs sont déposés sur le support par imprégnation en phase liquide et stabilisés, en général par calcination. Il existe souvent une concentration optimale des éléments actifs pour l'activité ou la sélectivité du catalyseur. Il est donc important de pouvoir contrôler que la répartition des éléments actifs à l'échelle de la bille ou de l'extrudé est bien conforme à celle recherchée.

De plus les performances d'un catalyseur sont souvent dépendantes du rapport local des concentrations d'un élément actif et d'un promoteur. Dans ce cas, une analyse quantitative, à l'échelle la plus fine possible est requise.

Enfin dans le cas où le support est constitué d'un mélange de deux solides, certains éléments montrent une meilleure activité lorsqu'ils sont dispersés dans une phase plutôt

qu'une autre. Le dosage local des éléments actifs et des supports permet de corréler les performances du catalyseur à la dispersion sélective d'un élément actif dans l'une ou l'autre phase.

Technique de caractérisation

Parmi les techniques de caractérisation, la microanalyse par sonde électronique est la méthode la mieux adaptée pour répondre aux exigences d'une analyse quantitative locale d'une échelle fine (le micromètre) jusqu'à l'échelle de la bille de catalyseur (le millimètre). Les principes de l'instrumentation sont exposés plus en détail en Annexe 1. Cette méthode permet l'analyse élémentaire des solides avec une résolution de l'ordre du micromètre. Les limites de détection sont assez bonnes (de l'ordre de 0,01 % poids dans les cas favorables pour des temps de mesure d'environ une minute) et la mesure de plusieurs points de l'échantillon facilement automatisable. Toutefois, des problèmes analytiques surgissent lorsque cette technique est utilisée à des fins quantitatives sur les catalyseurs hétérogènes supportés. La technique est normalement prévue pour être appliquée à des échantillons conducteurs, massifs, dont une section polie parfaitement plane peut être obtenue. Or les catalyseurs hétérogènes sont des solides très poreux, de grande surface spécifique, formés d'un support isolant électrique et contenant parfois des macroporosités.

I.1.c Etat de l'art expérimental

Procédure habituelle

Pour une analyse précise par microsonde électronique (spectromètres à dispersion en longueur d'onde focalisants) le matériau doit être impérativement plan et poli avec une qualité de polissage parfaite (poli métallographique). Pour ce faire, le matériau est préalablement enrobé dans une résine. Les résines utilisées les plus couramment sont les résines époxy et acryliques présentant un faible retrait ou les résines conductrices (enrobage sous pression et température) plus généralement utilisées en métallographie. La résine méthacrylate est utilisée à l'IFP pour ses qualités de prise rapide, de viscosité élevée, et dureté adaptée au polissage de matériaux tels que les catalyseurs. Cette résine ne pénètre pas dans les supports macroporeux (diamètre de pores supérieur à 50 nm) donc a fortiori pas non plus dans les supports mésoporeux. Le protocole de polissage est similaire à celui utilisé en minéralogie ou dans l'industrie des verres et céramiques [26]. La préparation

polie est métallisée au carbone, élément facile à déposer et absorbant généralement peu les rayons X.

L'énergie incidente des électrons est en pratique fixée à 20 keV. Le courant choisi est généralement faible (20 à 30 nA) pour limiter les effets de charge et permettre l'analyse de l'aluminium Kα d'ordre 1 (constituant de l'alumine) dans des conditions ne conduisant pas à la saturation du compteur. La microsonde électronique étant basée sur l'utilisation de cristaux monochromateurs (voir Annexe 1), l'analyse est séquentielle (un élément analysé à la fois par spectromètre). Pour cette raison et compte tenu du nombre généralement élevé d'éléments à analyser, la microsonde IFP (JEOL 8800-R) est équipée de 4 spectromètres verticaux permettant l'analyse simultanée de 4 éléments. Afin de limiter le temps d'analyse, seul l'aluminium de la matrice est analysé. Les éléments "légers" tels que l'oxygène posent en effet des problèmes particuliers d'analyse (sensibilité à la contamination, procédures de correction moins précises que pour les éléments plus lourds, forme des pics, ...) et la teneur en oxygène est préférablement calculée par stœchiométrie (option proposée dans les programmes de correction) plutôt que systématiquement mesurée.

La méthode de microanalyse est une méthode absolue, basée sur la comparaison de l'intensité nette (I, intensité dont on a soustrait le fond) avec celle mesurée sur des témoins (Istd) dans les mêmes conditions. Deux solutions s'offrent à l'analyste :

- soit choisir des témoins purs et utiliser les programmes de correction "classiques" ZAF ou modélisation de Φ(ρz) (PRZ, PAP ou X-PHI, voir Annexe 1) pour corriger les effets de matrice qui sont différents dans l'échantillon et le standard. Ces corrections effectuées par itérations successives utilisent les premiers k ratios (I/Istd) mesurés comme première estimation des concentrations. L'imprécision des corrections sur des échantillons massifs est au plus de quelques pourcent. Les méthodes Φ(ρz) sont connues pour donner de meilleurs résultats que la méthode ZAF dans le cas d'oxydes. Notons que ces corrections supposent que les "dommages" (effets de charge, contamination, ...) subis par l'échantillon et les témoins sont similaires.

- soit choisir des témoins très proches de l'échantillon. Dans le cas de l'analyse de catalyseurs, nous ne disposons pas de témoins ayant une matrice strictement identique à celle de l'échantillon et dont les teneurs locales en éléments actifs soient connues avec précision. Quand même nous en disposerions (répartition homogène d'un élément dans le catalyseur en question et statistique de comptage suffisante pour cet élément), nous observons pendant l'acquisition des intensités une variation dans le temps des signaux qui

nous interdit l'utilisation de tels échantillons en tant que standards, tout au moins tant que l'origine de cette variation de signal n'est pas connue.

L'option retenue au laboratoire est donc de comparer les intensités mesurées à celles de standards purs. Ces standards sont soit fournis par le constructeur soit réalisés au laboratoire par enrobage d'échantillons dont la pureté est supérieure à 99,9 % , pureté avérée suffisante pour une méthode d'analyse ayant une précision de l'ordre du pourcent. Le temps de comptage sur chaque pic varie de 10 secondes (éléments majeurs) à 40 secondes (éléments traces) suivant l'élément à analyser et sa teneur. Les fonds sont mesurés de part et d'autre du pic. Le temps de comptage sur chaque fond est choisi égal à la moitié du temps de comptage sur le pic.

L'analyse de la répartition d'un élément dans un lot de catalyseur est basée sur une succession de 200 mesures en des positions voisines uniformément réparties selon les diamètres de 5 billes ou extrudés supposés représentatifs du lot de catalyseurs.

Analyse quantitative de catalyseurs

L'application du protocole précédemment décrit à l'analyse de catalyseurs conduit à des résultats semi-quantitatifs. On constate en effet que le bilan des concentrations est souvent inférieur à 100% (il varie de 75 à 95% suivant les catalyseurs) et l'erreur induite sur la mesure des éléments actifs est difficile à estimer. En effet, le seul moyen dont nous disposons pour estimer la justesse des analyses est la comparaison à des méthodes d'analyses élémentaires globales. La comparaison de la valeur moyenne fournie par (l'une de) ces méthodes globales à la valeur moyenne fournie par la technique de microsonde électronique suppose bien entendu que l'élément soit bien réparti (ceci suppose que la variance isoposition -décrivant l'hétérogénéité bille à bille dans l'échantillonnage réalisé- et la variance radiale -décrivant l'hétérogénéité au sein d'une bille- soit du même ordre de grandeur ou inférieure à celle apportée par la statistique de mesure), mais aussi que l'échantillonnage (5 billes en microsonde) soit représentatif du lot de catalyseur. Le Tableau I–1 donne un exemple d'analyses réalisées suivant le protocole précédent sur un catalyseur constitué d'une matrice constante d'alumine poreuse (98% poids) sur laquelle des métaux actifs ont été déposés à l'état de trace. Ce tableau permet d'une part de comparer les valeurs moyennes obtenues par microsonde à celles mesurées par Fluorescence X et d'autre part de comparer l'écart type évalué sur l'ensemble des mesures à

l'écart type attendu c'est à dire apporté par la statistique de la mesure. Ce catalyseur contient, outre les éléments dosés, 1% de chlore.

	% poids Al_2O_3	% poids Sn	% poids Pt
Microsonde 100 points	73 $\sigma = 5$ $\sigma_{stat} = 0,3$	0,38 $\sigma = 0,03$ $\sigma_{stat} = 0,01$	0,28 $\sigma = 0,03$ $\sigma_{stat} = 0,03$
Fluorescence X	non dosé	0,45 $\sigma = 0,005$	0,33 $\sigma = 0,005$

Tableau I–1 : Analyse par la méthode habituelle d'un catalyseur

On constate une perte de signal sur l'aluminium (répercutée sur l'alumine) de l'ordre de 30 %. De plus, malgré une composition de matrice constante (98% alumine) on constate des fluctuations de signal de l'aluminium beaucoup plus élevées que celles produites par la seule statistique de comptage.

En ce qui concerne les éléments actifs du catalyseur, l'écart observé entre mesures par microsonde et mesures par Fluorescence X est difficilement interprétable en raison de la forte dispersion des mesures par microsonde. Toutefois les résultats obtenus sur la matrice supposée constante (bilan déficitaire, forte dispersion des concentrations) remettent en question à la fois la justesse des mesures associées (risque de sous estimer les teneurs) et l'interprétation des variations statistiques du signal (risque de conclure à tort à l'hétérogénéité du lot).

L'obtention de mesures quantitatives impose donc deux améliorations :

- d'une part, comprendre pourquoi le bilan des concentrations n'est pas de 100 % et trouver une méthode permettant de retrouver un bilan des concentrations proche de 100%.
- d'autre part, identifier la source des fluctuations de signal et éliminer en la corrigeant le risque de conclure à tort à des hétérogénéités de concentrations si leur origine est autre.

Première approche du problème

Dans une première tentative de résolution du problème [67] les intensités des raies Al Kα et O Kα émergeant d'une alumine mésoporeuse ont été comparées à celles

provenant d'une alumine massive (saphir, Goodfellow, billes ∅ 3 mm, pureté 99,9 %). L'alumine possède une mésoporosité homogène avec une taille de pores moyenne de 7 nm environ, c'est à dire très inférieure à celle du volume analysé et une porosité de 68 %. Les échantillons ont été enrobés dans deux résines différentes, l'une conductrice (STRUERS Polyfast), l'autre isolante (STRUERS Citofix). Ils ont été polis puis recouverts d'une couche de chrome de 3 nm environ.

Dépendance en temps des intensités

Lorsque la mesure est répétée plusieurs fois sur un même point (voir Figure I–2), on observe une augmentation progressive des intensités des raies Kα de l'oxygène et de l'aluminium. Les intensités atteignent un plateau toujours inférieur à la valeur mesurée sur le saphir. On remarque d'emblée la différence de comportement entre les échantillons issus des deux méthodes de préparation.

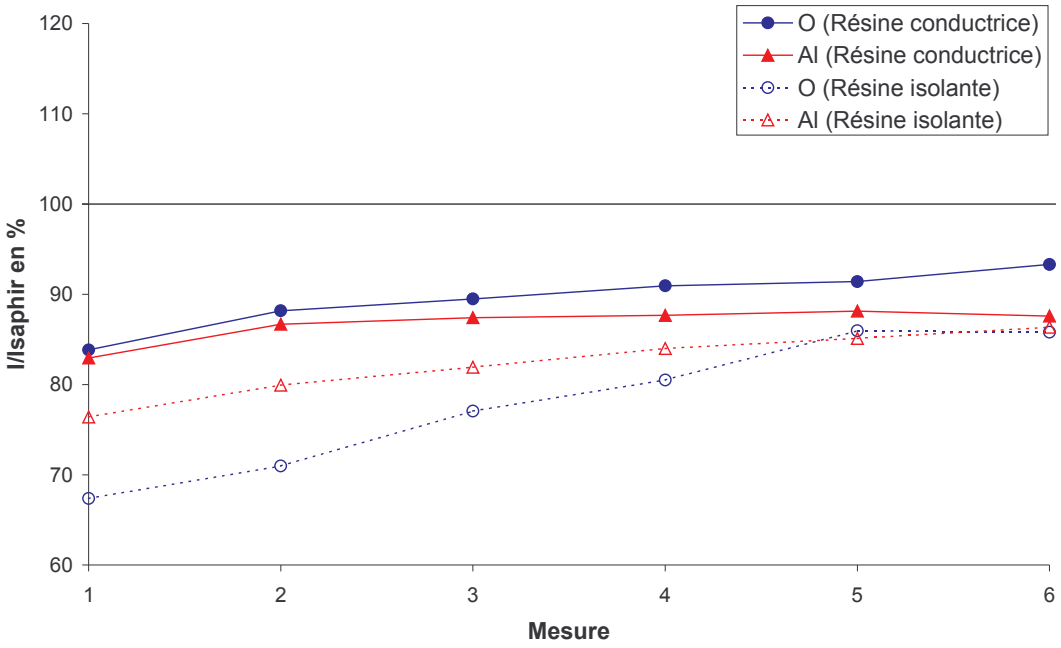


Figure I–2 : Répétition des mesures sur un même point à 20 keV[2]
L'intervalle de temps entre chaque mesure est de 30 secondes environ

[2] L'électron-Volt (eV) est l'unité naturelle pour caractériser l'énergie cinétique de particules. Un électron-Volt correspond au gain d'énergie cinétique d'un électron soumis à une augmentation du potentiel électrostatique de 1V; 1 eV≈1,602176462×10^{-19} Joules.

Influence de l'énergie initiale des électrons

L'énergie initiale des électrons est un paramètre expérimental facilement ajustable. Sur la Figure I–3 sont reportées en fonction de l'énergie initiale des électrons, les intensités relatives moyennes et écarts types observés sur 10 points différents pour la sixième mesure. On remarque une fois de plus une différence de comportement entre les deux méthodes de préparation. Les intensités mesurées sur l'alumine poreuse restent plus faibles que celles mesurées sur le saphir (sauf pour l'oxygène à très basse énergie) et décroissent quand l'énergie initiale des électrons croît. Ces courbes montrent le comportement différent des deux éléments constituant l'alumine (aluminium et oxygène) aux différentes tensions. Elles pourront être utilisées par la suite pour évaluer la cohérence des solutions proposées.

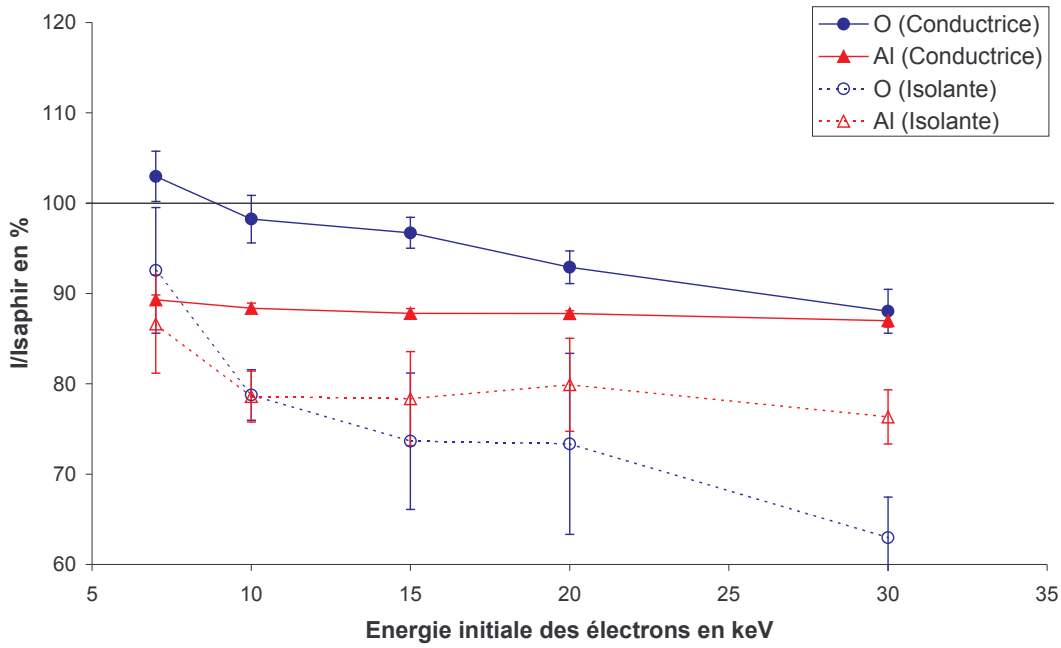


Figure I–3 : Intensités relatives d'une alumine mésoporeuse par rapport à un saphir en fonction de l'énergie primaire des électrons

I.1.d Origines possibles de la perte de signal en microanalyse X

Les intensités X émergentes résultent de la succession des processus suivants dans l'échantillon :

- Pénétration des électrons du faisceau primaire dans le solide.
- Excitation puis relaxation des atomes pouvant donner lieu à l'émission de photons X.

- Absorption partielle des rayons X pendant leur traversée du matériau vers le détecteur.

L'origine de la perte de signal doit être recherchée dans les caractéristiques de nos échantillons pouvant influencer ces phénomènes. Parmi ces caractéristiques figurent leur porosité, la surface spécifique élevée (nombreuses interfaces traversées), le caractère fortement hydrophile de ces surfaces, l'écart à la stœchiométrie Al_2O_3 des alumines de transition ou encore les propriétés isolantes de ces matériaux.

Porosité

Les photons et les électrons ne subissent aucune interaction lorsqu'ils se déplacent dans le vide. Par conséquent, on peut s'interroger sur l'effet des pores sur les trajectoires électroniques et sur l'absorption des photons. Deux paramètres paraissent importants, la porosité (fraction volumique de vide) et la taille des pores. On peut s'attendre à ce que ces paramètres soient négligeables lorsque la taille des pores reste très petite par rapport à la taille du volume analysé. On s'attend par contre à des effets importants lorsque cette taille de pores devient du même ordre de grandeur que le volume analysé.

Ecart à la stœchiométrie Al_2O_3

Les supports de catalyseurs de type alumines sont obtenus par déshydratation d'oxy-hydroxydes d'aluminium de type boehmite AlOOH. Ces supports possèdent en général des groupements –OH de structure qui ne sont pas totalement éliminés par calcination. Les alumines de transition utilisées pour obtenir des supports poreux n'ont donc pas une stœchiométrie Al_2O_3 exacte. Les procédures de corrections classiques savent prendre en compte cette stœchiométrie particulière, à condition de doser l'oxygène ou de connaître la bonne stœchiométrie pour pouvoir recalculer la concentration d'oxygène à partir de celle de l'aluminium.

Grandes surfaces spécifiques des supports

Les supports mésoporeux présentent de grandes surfaces spécifiques et une grande réactivité de surface. La surface des alumines est très hydrophile et on doit s'attendre à une adsorption importante d'eau. La grande réactivité de la surface ainsi que son importance peuvent faire craindre qu'un grand nombre d'espèces s'adsorbent ou réagissent chimiquement en se greffant sur la surface. Cette présence d'éléments adsorbés peut expliquer des écarts entre les signaux mesurés sur une alumine poreuse et une alumine

massive. Mais dans ce cas, les procédures de correction traditionnelles savent prendre en compte ces effets de composition chimique à condition de doser tous ces éléments adsorbés.

De plus, s'il existe des pertes spécifiques d'énergie aux interfaces, le grand nombre d'interfaces[3] traversées par un électron durant sa diffusion dans le matériau poreux peut amener à une perte d'énergie totale conséquente. Si de l'énergie peut être perdue aux interfaces, ce sera de l'énergie "perdue" pour l'émission de photons X. Ces pertes d'énergie spécifiques existent bien, ce sont les plasmons de surface. Il s'agit d'excitations collectives d'électrons faiblement liés, c'est à dire provenant de la bande de conduction ou de la bande de valence d'un solide [22].

Il se peut également que les atomes situés en surface produisent des photons X avec une efficacité moindre que ceux situés en volume. De même, il faut s'assurer que les processus menant à l'absorption des photons X seraient identiques pour un atome situé en surface et un atome situé en volume. Toutefois ces différences, même si elles existent, ne peuvent pas générer de perte de signal importante. En effet, malgré la grande surface spécifique de ces solides, la majorité des atomes sont tout de même situés en volume[4].

Effets de charge

Les matériaux isolants ont la propriété de pouvoir piéger des charges. Or l'alumine est un très bon isolant, le gap entre bande de valence et bande de conduction est de 2,8 eV [25]. Le faisceau apporte une grande quantité d'électrons qui se piègent. Ces charges piégées donnent naissance à un champ électrique qui modifie la trajectoire des électrons injectés par la suite. La différence de charge piégée entre le témoin massif et l'échantillon peut amener à une différence des trajectoires électroniques dans les deux matériaux et donc à une intensité X émise différente.

Conclusion

Nous avons identifié différentes causes possibles de la perte de signal observée. Nous allons sur ces bases, rechercher dans la littérature des cas d'étude similaires (catalyseurs ou autres milieux poreux ou isolants) pour lesquels ce type de problème a été rapporté et des solutions proposées.

---

[3] Le nombre d'interfaces traversées est de l'ordre de grandeur du rapport de la taille du volume d'interaction (1 µm) par la taille des pores (10 nm) soit une centaine.
[4] Pour des tailles de grains de l'ordre de 10 nm, il y a environ 10^6 atomes en volume et 10^4 en surface.

I.2 Microanalyse quantitative de matériaux poreux ou isolants

La littérature sur la microanalyse quantitative de catalyseurs hétérogènes est assez pauvre. Quelques auteurs [1][38] cependant reportent des déficits de signal identiques à ceux que nous observons sur des catalyseurs de type Pt sur alumine ou sur des alumines γ pures (les déficits reportés sont de l'ordre de 70 % pour l'aluminium et 60 % pour l'oxygène à 15 keV). Cette problématique se retrouve aussi dans d'autres domaines mettant en jeu des matériaux poreux et isolants. Par exemple, le même type de comportement est observé sur des opales (réseau régulier de microsphères de SiO_2 d'environ 200 nm de diamètre [70]) pour lesquels on observe une chute de signal de 2 à 10 % pour des porosités variant de 12 à 36 %. Ces auteurs reportent également une courbe de dépendance en tension des signaux très similaire à celle de la Figure I–3. Nous passons en revue les différentes hypothèses proposées dans la littérature pour expliquer les pertes de signal observées.

I.2.a Microanalyse quantitative de matériaux poreux

Intuitivement, on peut s'attendre à ce que la porosité en elle-même, c'est à dire la présence de vides de taille très petite ne puisse pas expliquer la perte de signal. Considérons en effet deux solides, un massif de masse volumique ρ_0 et un poreux de porosité p (fraction volumique de pores de l'échantillon) supposé homogène de masse volumique macroscopique $\rho=(1-p)\,\rho_0$. Dans le solide poreux, la densité d'atomes est moindre, il y a donc moins de possibilité de diffusions pour les électrons et les trajectoires électroniques dans le poreux seront les mêmes que dans le massif transformées par une homothétie de rapport 1/(1-p). Les électrons vont donc être transportés à une profondeur plus importante dans le poreux. Mais ce qui est vrai pour les électrons l'est aussi pour les photons qui seront moins absorbés dans le poreux. Ainsi dans un matériau de porosité ½ les photons vont être émis deux fois plus profondément mais seront deux fois moins absorbés que dans un matériau massif.

D. Liljequist [42] a toutefois montré les limites de ce raisonnement en raison du caractère non linéaire de l'absorption des photons. Considérons une tranche de matériau poreux d'épaisseur T_0. L'épaisseur moyenne de matière traversée est égale à $T = (1-p)T_0$. Du fait du caractère poreux du matériau, la loi de probabilité P(t) de traverser une épaisseur de matière t n'est pas égale à un pic de Dirac $\delta(t-T)$ mais à une certaine distribution. Prenons pour cette distribution la forme très simple, décrite Figure I–4.

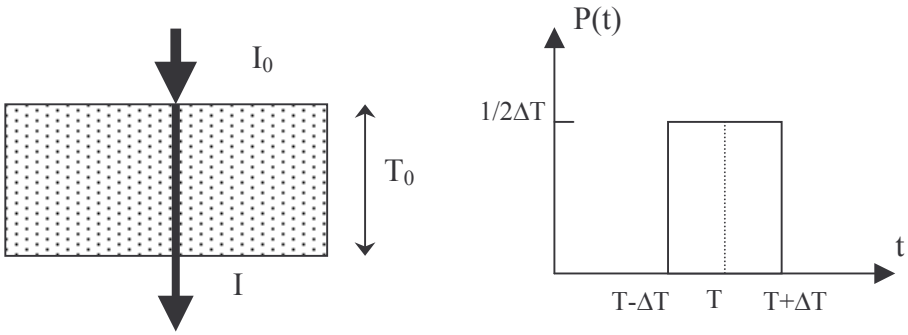


Figure I–4 : Tranche de milieux poreux

Supposons que le nombre de pores traversés soit suffisamment grand pour que ΔT soit petit par rapport à $\mu_0\rho_0$, où μ_0 est le coefficient d'absorption massique pour le matériau massif et ρ_0 sa masse volumique. L'intensité I traversant la tranche s'écrit en fonction de I_0, l'intensité frappant la tranche, au premier ordre non trivial en $\mu_0\rho_0\Delta T$:

$$(\text{I–1}) \quad I = I_0 \exp(-\mu_0\rho_0 T)\left(1+\frac{1}{6}(\mu_0\rho_0\Delta T)^2\right)$$

Autrement dit, le coefficient d'absorption équivalent de la couche est :

$$(\text{I–2}) \quad \mu = \mu_0\left(1-\frac{1}{6}\mu_0\rho_0\frac{\Delta T^2}{T}\right)$$

Ainsi on peut s'attendre à un coefficient d'absorption massique légèrement inférieur pour un matériau poreux comparé à celui du matériau massif. Pour O Kα dans de l'alumine mésoporeuse (taille de pore ≈ 10 nm, $\mu_0 \approx 3800$ cm^2/g, $\rho_0 = 3{,}97$ g/cm^3) pour une épaisseur T de 1 μm, on peut placer en moyenne 50 pores, soit $\Delta T^2/T^2 \approx 0{,}02$. L'ordre de grandeur de la correction apportée au coefficient d'absorption est alors d'environ 0,5 % c'est à dire complètement négligeable.

Le cas de la diffusion des électrons ne peut pas être traité aussi facilement que l'exemple précédent et aucune information n'a été trouvée à ce sujet dans la littérature.

Dans un article paru en 1969 [30], Ichinokawa et al. montrent à partir de matériaux de différentes porosités préparés par frittage de poudres que l'intensité X mesurée décroît lorsque la porosité de l'échantillon croît. Les matériaux étudiés sont aussi bien isolants (ZnS), faiblement conducteurs (Cr_2O_3), ou conducteurs (graphite). Les auteurs ont mesuré

le coefficient de rétrodiffusion[5] de ces échantillons et montré qu'il restait indépendant de la porosité (un coefficient de rétrodiffusion accru aurait pu expliquer une perte de signal). Les auteurs suspectent alors le pouvoir de ralentissement d'un milieu poreux d'être supérieur à celui du même matériau massif à cause de pertes d'énergies spécifiques aux interfaces sans en donner de justification qu'elle soit d'ordre expérimental ou théorique.

S. Abo-Namous [1] et R. Lakis [38] font référence à une perte de signal induite par la porosité sur des alumines poreuses ou des catalyseurs. Selon ces auteurs le déficit est induit par un effet géométrique (taille des pores, rugosité). Ces deux auteurs proposent une correction Pic/Fond pour corriger ces effets géométriques. Le principe est de ne pas comparer les intensités nettes des pics de l'échantillon et du témoin mais leur rapports Pic/Fond (le fond étant évalué à la même énergie que le pic). Si on suppose que la forme du volume où est émis le rayonnement caractéristique (c'est à dire la forme de la densité d'ionisation en profondeur $\Phi(\rho z)$) est semblable à la poire d'émission du fond continu d'énergie proche du pic, l'effet de la porosité sera le même pour les rayonnements caractéristiques ou pour le fond continu. En particulier, les effets de rugosité et d'hétérogénéité de porosité pourraient être corrigés par cette méthode. Les deux auteurs remarquent que la méthode de correction Pic/Fond ne permet de corriger que partiellement la perte de signal observée. Les k-ratios mesurés sur Al Kα par rapport à une alumine α massive passent d'une valeur de 70 % à 90 % après application de la méthode.

Des simulations effectuées par Gauvin [27] ont montré toutefois que la méthode Pic/Fond ne permettait pas de corriger exactement les effets de rugosité de l'échantillon. De plus l'inconvénient principal de cette méthode est d'ordre pratique : les taux de comptage sur le fond sont très faibles et l'obtention d'un rapport Pic/Fond statistiquement précis demande des temps de comptage prohibitifs.

D'autres auteurs [49] ont proposé de remplacer la valeur de la densité ρ dans le facteur de correction d'absorption d'une procédure ZAF par la densité globale $\rho(1-p)$ du matériau, où p est la porosité. Ils remarquent qu'ainsi, et pour des conditions d'analyse particulières, les procédures de corrections donnent un bilan des concentrations plus correct.

---

[5] Le coefficient de rétrodiffusion est défini comme la fraction d'électrons primaires ressortant de l'échantillon. En pratique, il est impossible de distinguer les électrons primaires des électrons secondaires qui peuvent être produits dans l'échantillon. Par convention, le coefficient de rétrodiffusion est le rapport du nombre d'électrons qui ressortent avec une énergie supérieure à 50 eV par le nombre d'électrons incidents.

Cette méthode n'est toutefois pas vraiment justifiée car les facteurs de correction de numéro atomique (voir V.1.c) ne sont pas corrigés de cette nouvelle densité. Cette procédure revient à redéfinir arbitrairement un coefficient d'absorption massique qui, artificiellement, donne des résultats sinon corrects, du moins plus plausibles.

I.2.b Microanalyse quantitative de matériaux isolants

Piégeage de charges

Les matériaux isolants ont la capacité de pouvoir piéger des charges. Dans le cas d'échantillons isolants non recouverts d'une couche conductrice mise à la masse, un potentiel négatif de plusieurs kV s'établit à la surface de l'échantillon s'opposant à la pénétration des électrons qui sont alors défléchis ou, au mieux, ralentis avant d'atteindre la surface de l'échantillon. Une évidence expérimentale de ce phénomène est donnée par l'effet miroir [41].

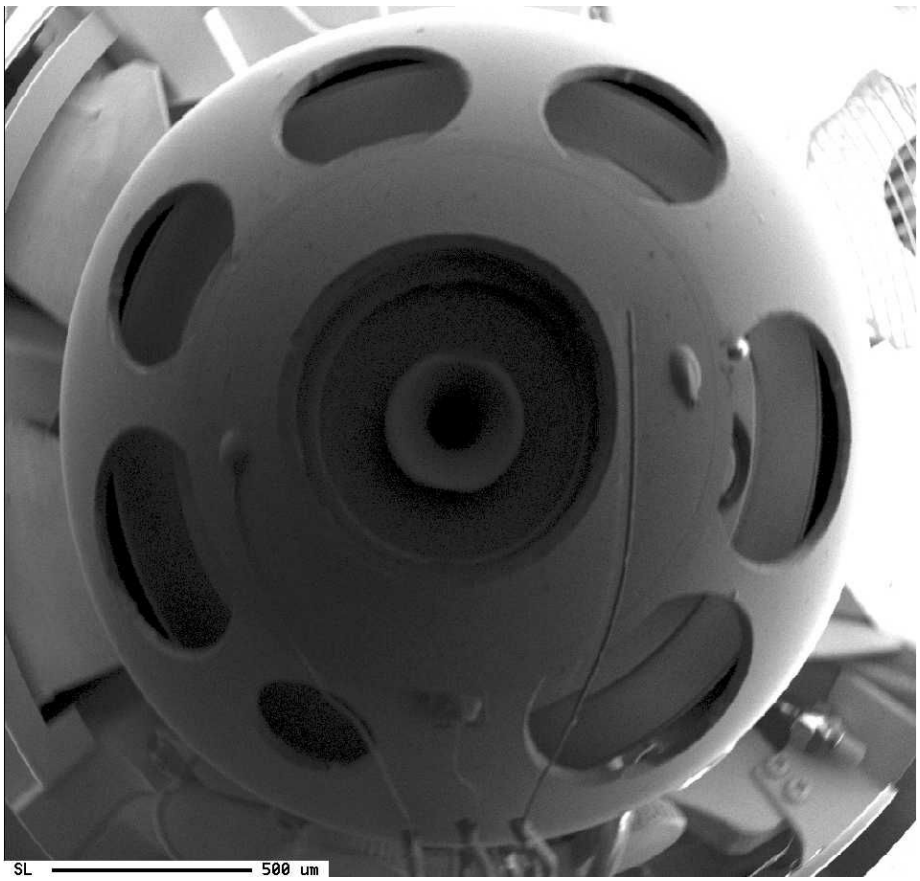


Figure I–5 : Effet miroir sur un monocristal d'alumine nu. La chambre de la microsonde est imagée. La grille en haut à droite correspond au détecteur d'électrons secondaire

La Figure I–5 montre une image en électrons secondaire prise sur une microsonde JEOL 8800-R. L'échantillon, un saphir monocristallin non métallisé a été irradié pendant quelques minutes par un faisceau d'électrons d'énergie initiale de 40 keV. Une image en électrons secondaires est alors réalisée pour une énergie du faisceau de 5 keV. Le faisceau, au lieu de frapper l'échantillon, est dévié par les charges piégées dans l'échantillon et c'est la chambre de la microsonde qui est imagée.

L'aptitude d'un échantillon à charger est dictée par le nombre de défauts de l'échantillon. Vallayer et al. [72] confirment ce fait en montrant que le piégeage dans une alumine massive (saphir) est d'autant plus prononcé que le nombre d'impuretés ou de défauts de cette alumine est grand.

La diversité et la difficulté de contrôler la présence de ces défauts fait qu'il n'existe qu'une théorie phénoménologique du piégeage de charge dans un isolant (théorie du polaron, voir [35]).

Enfin lorsqu'un isolant est soumis à un très fort champ électrique externe, il peut se produire des décharges violentes qui détruisent l'échantillon. Ce champ maximal au delà duquel l'échantillon est détruit est appelé champ de claquage. Il est de l'ordre de 10^8 V/m pour les alumines massives. Morse et Hill [48] ont montré que ce champ de claquage était d'autant plus petit que la porosité de l'alumine était grande.

Mesures de charges piégées

Il existe de nombreuses techniques pour caractériser le piégeage de charges par un isolant lorsqu'il est non recouvert. L'effet miroir [41][72], un dispositif de mesure de force à l'aide d'une microbalance [3], la mesure de l'énergie maximale des photons de bremsstrahlung (limite de Duane-Hunt), la mesure de la distribution énergétique des électrons rétrodiffusés ou l'étude de la déformation de l'image d'une grille placée derrière l'échantillon (voir Figure I–6). Le lecteur est invité à consulter la thèse de M. Belhaj [6] pour plus de précisions sur ces techniques. Plus récemment, il a été proposé une méthode de mesure de la charge piégée dans un isolant recouvert par mesure du courant d'influence. La technique est également décrite dans [6] ou [51].

Des mesures sur des alumines poreuses, des supports de catalyseurs mésoporeux (taille moyenne de pore 7 nm) et macroporeux (taille moyenne de pores 100 nm) ont été effectuées par M. Belhaj [4]. Le potentiel de surface est évalué à l'aide de trois types de mesures différentes : mesure de la limite de Duane-Hunt, mesure de la déformation de

l'image d'une grille en arrière-plan de l'échantillon et mesure de la distribution énergétique des électrons rétrodiffusés à l'aide du spectromètre toroïdal de Rau [56].

Les résultats de ces mesures ont été reproduits Figure I–6 et Figure I–7. La Figure I–6 montre que pour les alumines mésoporeuses et macroporeuses (photos a et b), une faible densité de courant incident (30 nA/cm^2) ne donne lieu à aucune distorsion de l'image de la grille. A cette densité de courant, le piégeage de charges est donc négligeable. Une plus forte densité de courant (300 nA/cm^2) laisse entrevoir (photo c) un début de distorsion. Ce dispositif ne permet pas de détecter de déformation de l'image pour les alumines macroporeuses. Dans tous les cas l'alumine massive (photo d) donne des effets bien plus prononcés que les alumines poreuses.

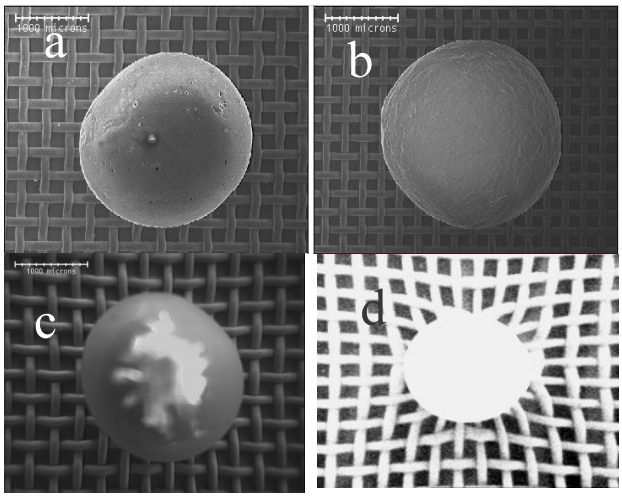


Figure I–6 : Images de billes d'alumines avec un faisceau d'énergie 29 keV.
(a) Alumine mésoporeuse 30 nA/cm^2
(b) Alumine macroporeuse 30 nA/cm^2
(c) Alumine mésoporeuse 300 nA/cm^2
(d) Alumine massive 30 nA/cm2
Figure fournie par M. Belhaj [4]

La Figure I–7 montre que pour l'alumine macroporeuse, quelle que soit l'énergie initiale des électrons, la distribution énergétique des électrons rétrodiffusés est semblable à celle obtenue sur un matériau conducteur. Par contre pour l'alumine mésoporeuse, à partir d'une énergie des électrons primaires de 17,5 keV, on constate que le pic des électrons secondaires est déplacé en énergie par le potentiel de surface de l'échantillon. Celui-ci peut être estimé à -6 kV pour des électrons d'énergie primaire de 20,5 keV et -4 kV pour des électrons de 17,5 keV.

Ces résultats montrent que le potentiel de surface est dépendant du courant d'irradiation et de l'énergie primaire du faisceau. Les alumines poreuses chargent moins que les alumines massives alors que l'on aurait pu s'attendre au contraire puisqu'elles contiennent un plus grand nombre de défauts. Les lacunes d'oxygène sont suspectées d'être les défauts prépondérants pour le piégeage de charges dans l'alumine [32][5]. Guo et al. [29] ont montré qu'en spectroscopie Auger, une atmosphère résiduelle de 7×10^{-8} mbar de dioxygène est suffisante pour éliminer les effets de charges sur l'alumine. Belhaj avance alors l'hypothèse que l'oxygène présent dans l'atmosphère résiduelle du microscope diffuse plus facilement dans les alumines poreuses que dans l'alumine massive. Les lacunes d'oxygène sont alors moins nombreuses et la charge piégée moins importante.

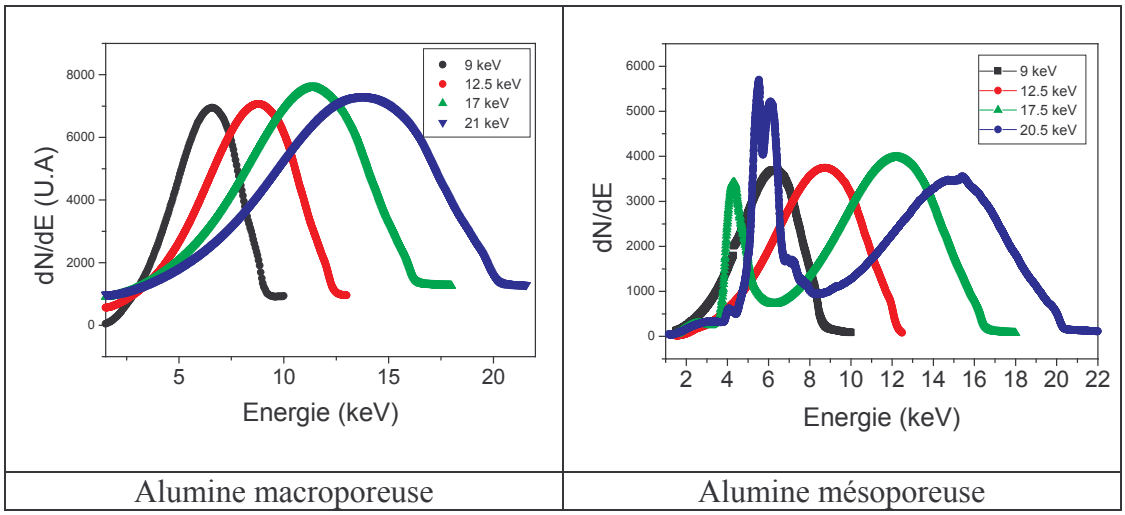


Figure I–7 : Mesure de la distribution énergétique des électrons rétrodiffusés pour une alumine macroporeuse et une alumine mésoporeuse pour différentes énergies primaires de faisceau. Zone balayée ≈ 100 µm × 100 µm, 27 nA.
Figure fournie par M. Belhaj [4]

Conséquences en microanalyse par sonde électronique

L'existence d'une charge piégée dans l'échantillon va perturber les trajectoires des électrons du faisceau avant que ceux-ci ne frappent l'échantillon (s'ils y arrivent). L'énergie des électrons du faisceau lorsqu'ils frappent l'échantillon aura une valeur difficile à contrôler. L'analyse est donc impossible pour un échantillon non recouvert. Odof [51] a tenté de modéliser les effets de charge sur un échantillon nu mais seuls des résultats très qualitatifs peuvent être obtenus. L'opération consistant à recouvrir l'échantillon d'une mince couche conductrice permet d'évacuer avec plus de facilité les charges et surtout

d'annuler le potentiel de surface. Les électrons incidents pénètrent dans l'échantillon avec leur énergie nominale. Par contre si la couche conductrice supprime efficacement les effets induits sur le faisceau incident, elle n'empêche pas le développement d'une charge d'espace dans le volume de l'isolant. Cazaux et Le Gressus [16] ont montré que le champ interne se trouve renforcé par la présence de la couche et qu'il possède une composante axiale maximale à l'interface couche conductrice-isolant, cette composante s'annulant approximativement à la limite inférieure du volume d'interaction.

Un modèle analytique proposé par Cazaux [17] prévoit que l'intensité X générée doit diminuer consécutivement au ralentissement des électrons par le champ électrique interne (écrasement de la poire d'interaction vers la surface). Ceci ne se traduit pas nécessairement par une chute du signal X émergent car pour les rayonnements X de faible énergie on observe aussi une diminution de l'absorption liée à la compression vers la surface de la fonction $\Phi(\rho z)$. Ainsi le modèle prévoit :

- Des pertes d'intensité de l'ordre de 5 à 6 % pour des rayonnements d'énergie de quelques keV tels que Al K_α, pertes d'autant plus importantes que la tension d'accélération des électrons incidents est plus élevée.
- Pour des éléments légers tels que l'oxygène, une perte d'intensité s'atténuant avec la tension d'accélération, et même un gain d'intensité aux tensions élevées.

Bien que ce modèle ne s'applique strictement qu'aux isolants largement irradiés (sonde très défocalisée ou grande surface balayée) ces conclusions peuvent éclairer certains comportements des isolants soumis au faisceau focalisé et fixe propre à la microanalyse.

R. Lakis [38] explique l'échec de la méthode pic/fond par des effets de charges d'autant plus importants que la porosité est grande. Les mesures de charges piégées dans des alumines poreuses menées par M. Belhaj semblent pourtant indiquer le contraire.

Des mesures faites sur des opales (empilement compact de sphères de silice de diamètre sub-micronique) [70] montrent également une perte de signal croissante quand la porosité des opales croît. Quand la porosité est remplie par de l'indium, la perte de signal n'est plus observée. Les auteurs concluent que les effets de charges, renforcés par le caractère poreux de l'échantillon, sont responsables de la perte de signal.

Simulations

Il est possible par la simulation d'obtenir les intensités émergeant d'un échantillon soumis à un champ électrique. Des détails sur la technique de simulation peuvent être trouvés au paragraphe II.1.g. Nous indiquerons ici seulement les résultats prédits par les différents auteurs.

Les premiers travaux de Kotera [37] ont montré que le volume d'interaction des électrons dans l'échantillon était écrasé vers la surface sous l'effet du champ électrique. Jbara et al. [33] ont simulé les intensités émergentes pour différents oxydes isolants (SiO_2 et Nb_2O_5 mais malheureusement pas pour l'alumine). Plus récemment, Odoff [51] a repris ce travail, en le complétant par l'étude des effets du champ électrique sur le fond continu. Il a également comparé, avec succès, des simulations utilisant la densité de charges piégées mesurée grâce à la technique du courant d'influence à des intensités mesurées expérimentalement.

Ces auteurs confirment qualitativement les prévisions qui avaient été faites par le modèle analytique de Cazaux [17].

I.2.c Conclusion

La microanalyse par sonde électronique est potentiellement la meilleure méthode pour obtenir d'une part la répartition des éléments à l'échelle de la bille de catalyseur, d'autre part une analyse quantitative locale (à l'échelle du micromètre) des éléments actifs. Pourtant, des problèmes de quantification sont observés sur les matériaux poreux et isolants en général et les catalyseurs hétérogènes en particulier. La cause de cette perte de signal reste obscure. Des auteurs ont incriminé l'effet purement géométrique de la porosité, d'autres la possibilité d'une perte d'énergie supplémentaire aux nombreuses interfaces que possèdent ces matériaux. Les articles les plus récents incriminent les effets de charge. Il n'a pas été trouvé dans la littérature une théorie quantitative de ces pertes de signal ou une procédure de correction permettant de faire une analyse quantitative des matériaux poreux et isolants.

Nous allons donc tenter, par la simulation, de donner un ordre de grandeur de chacun de ces phénomènes de façon à pouvoir connaître leur contribution à la perte de signal observée. Le chapitre suivant s'attache à décrire la théorie des interactions électron-matière et photon-matière qui servent de base pour les méthodes de simulations.

II Simulations des processus physiques en microanalyse : Bibliographie

Ce chapitre regroupe la description des théories et méthodes nécessaires à l'étude du transport d'électrons et de photons dans la matière.

Au delà des différentes techniques d'analyse qui utilisent des électrons ou des photons comme sonde, une compréhension détaillée du transport de ces particules dans la matière peut intéresser d'autres domaines. Citons par exemple la conception de détecteurs de rayonnements pour l'imagerie médicale ou la physique des particules. Un autre domaine d'application est la radiodosimétrie, les mises au point de blindage contre les rayonnements et les calculs de dose absorbée. Enfin une application très importante concerne la radiothérapie (traitement de tumeurs par rayonnements)

Nous précisons dans un premier temps les différentes interactions entre une particule incidente (électron ou photon) et un atome isolé. Les modèles de sections efficaces les plus classiques sont présentés. Puis, nous présentons les principes de la simulation du transport de particules par la méthode de Monte Carlo. Nous exposons les techniques classiques pour la simulation du transport d'électrons soumis à un champ électrique externe. Enfin, le groupe de routines PENELOPE, utilisé dans ce travail pour les simulations, est brièvement décrit.

Interactions des électrons et des photons avec la matière

Les interactions d'une particule avec un atome isolé sont décrites de façon quantitative par les sections efficaces différentielles de tous les processus d'interaction. Il est très difficile d'obtenir par l'expérience ces sections efficaces différentielles de sorte que celles ci sont souvent issues de calculs théoriques. Nous nous limiterons par la suite aux processus prépondérants dans la gamme d'énergie de la microanalyse par sonde électronique c'est à dire aux énergies de 100 eV à 100 keV. Après quelques définitions de base, nous présenterons les différents processus d'interaction entre électrons et matière puis entre photons et matière.

II.1.a Généralités

Section efficace

L'interaction entre une particule "projectile" A et une particule "cible" B peut être décrite quantitativement dans le cadre de la mécanique quantique par l'étude de la diffusion par un potentiel. Imaginons l'expérience simple décrite Figure II–1 dans laquelle on projette un faisceau de particule A sur une cible fixe B. Une particule A aura pour moment cinétique $\vec{p}_A$ et $\vec{p}'_A$ respectivement avant et après la collision et on appelle $\vec{q} = \vec{p}_A - \vec{p}'_A$ le moment cinétique transféré de la diffusion. Imaginons que l'on compte les particules A diffusées par B à l'aide d'un détecteur de faible angle solide $\Delta\Omega$ placé dans la direction (θ,ϕ).

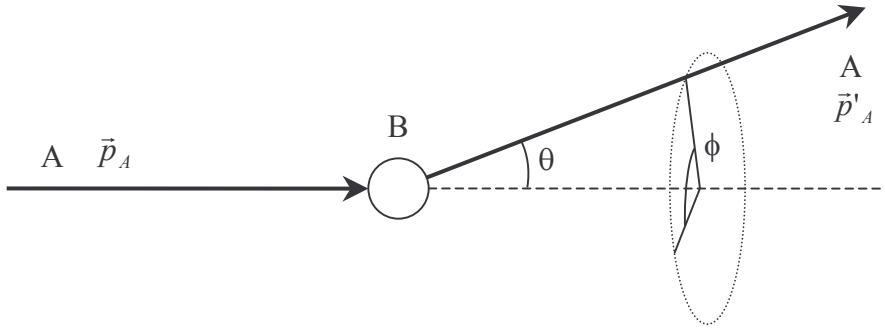


Figure II–1 : Processus de diffusion

Le nombre ΔN de particules A détectées par unité de temps sera proportionnel à l'angle solide du détecteur $\Delta\Omega$ et au flux incident F de particules A.

$$\Delta N \propto F\Delta\Omega \qquad \text{(II–1)}$$

On appelle section efficace différentielle $d\sigma(\theta,\phi)/d\Omega$ ce facteur de proportionalité. En d'autres termes, la probabilité dP d'observer la particule A dans l'élément d'angle solide $d\Omega$ pointant dans la direction (θ,ϕ) est égale à :

$$dP = \frac{1}{\sigma}\frac{d\sigma(\theta,\phi)}{d\Omega}d\Omega \qquad \text{(II–2)}$$

où σ est la section efficace totale, homogène à une surface (l'unité habituellement utilisée est le barn qui correspond à 10^{-24} cm^2) qui est obtenue en intégrant sur toutes les directions de diffusion :

$$\sigma = \int_{4\pi} \frac{d\sigma(\theta,\phi)}{d\Omega} d\Omega \qquad \text{(II–3)}$$

La notion de section efficace différentielle peut être étendue à des cas plus complexes (cible B contenant des degrés de libertés internes, créations de particules secondaires), la section efficace totale est alors obtenue en intégrant sur tous les degrés de liberté du système. Dans la suite nous supposons que les centres diffuseurs possèdent la symétrie sphérique. Par conséquent, les sections efficaces différentielles ne dépendent plus que de l'angle polaire de diffusion θ.

On verra au paragraphe II.1.f que lorsqu'il y a plusieurs centres diffuseurs, la distance moyenne entre deux interactions λ ou libre parcours moyen est reliée à la section efficace et à n, la densité de centres diffuseurs par :

$$\lambda = \frac{1}{n\sigma} \qquad \text{(II–4)}$$

Approximation de Born

Le calcul de sections efficaces se fait à l'aide des principes de la mécanique quantique, la plupart du temps dans la première approximation de Born. Cette approximation consiste à prendre en compte une seule diffusion de l'onde plane incidente par le potentiel d'interaction. Dans ce cadre, la section efficace différentielle est simplement reliée à la transformée de Fourier du potentiel d'interaction V par la formule (II–5).

$$\frac{d\sigma_{Born}}{d\Omega}(\theta,\varphi) = \frac{\mu^2}{4\pi^2\hbar^4}\left|\int d\vec{r}\, V(\vec{r}) e^{\frac{-i\vec{q}.\vec{r}}{\hbar}}\right|^2 \qquad \text{(II–5)}$$

où μ est la masse réduite du système ($1/\mu=1/m_A+1/m_B$). Pour un potentiel d'intensité constante V_0 sur une distance a et nul au delà, la première approximation de Born est valable [63a] pour :

$$\begin{cases} \dfrac{\mu.V_0 a^2}{4\hbar^2} << 1 & \text{pour} \quad ka << 1 \\ \dfrac{V_0 a}{\hbar \mathrm{v}} << 1 & \text{pour} \quad ka >> 1 \end{cases} \qquad \text{(II–6)}$$

où v est la vitesse et $\vec{k} = \vec{p}/\hbar$ le vecteur d'onde de la particule incidente.

Plus le potentiel d'interaction V utilisé pour le calcul se rapprochera du véritable potentiel d'interaction physique, plus la section efficace calculée sera proche de la section efficace réelle. De même, le calcul dans la seconde approximation de Born (deux interactions de l'onde incidente avec le potentiel) sera plus représentatif de la section efficace réelle que celui effectué dans la première approximation.

Autres approximations

Pour des raisons de simplicité, les calculs se font pour une particule "cible" isolée, aussi les sections efficaces ne sont strictement valables que pour des gaz très dilués. Nous verrons plus loin dans quelles limites ces sections efficaces peuvent être utilisées pour un atome dans un solide. Bien entendu, il est impossible et d'ailleurs inutile de caractériser toutes les interactions. Les diffusions très peu probables peuvent être négligées. De même, il est inutile de décrire des processus au delà des énergies mesurables expérimentalement. L'échelle d'énergie de la microsonde correspond aux énergies des rayons X détectés et des électrons incidents, c'est à dire de 0,1 à 40 keV. A ces énergies, les processus de diffusion à prendre en compte pour la simulation des trajectoires électroniques sont les diffusions élastiques et les diffusions inélastiques. L'émission de rayonnement de freinage ou bremsstrahlung n'a que très peu d'influence sur les trajectoires électroniques à ces énergies. Toutefois il est important de le caractériser car il donne naissance au fond continu observé en microanalyse X. L'interaction des photons avec la matière se fait principalement par effet photoélectrique et dans une moindre mesure par diffusion cohérente (Rayleigh) et incohérente (Compton).

II.1.b Interaction des électrons avec la matière

Aux énergies de l'ordre du keV, un électron est soumis principalement aux diffusions élastiques par les noyaux atomiques, aux diffusions inélastiques par les électrons atomiques et très rarement au rayonnement de freinage ou bremsstrahlung.

Diffusion élastique

Lors d'une diffusion élastique les états quantiques de la cible et du projectile sont inchangés durant la collision. La diffusion élastique correspond à l'interaction de l'électron avec le potentiel électrostatique du noyau écranté par le cortège électronique de l'atome. Au potentiel écranté du noyau est parfois rajouté un potentiel d'échange pour tenir compte des collisions de réarrangement où l'électron incident s'échange avec un électron de

l'atome. Cet effet est surtout important à basse énergie. La masse de l'atome étant très supérieure à la masse de l'électron incident, on néglige le plus souvent le recul du noyau de sorte que la diffusion se fait sans perte d'énergie.

On définit les libres parcours moyens de transport par :

$$\text{(II–7)} \qquad \begin{cases} \dfrac{1}{\lambda_1} = n.2\pi \int_0^{\pi} (1-\cos\theta)\dfrac{d\sigma_{el}}{d\Omega}\sin\theta.d\theta = \dfrac{1-\langle\cos\theta\rangle}{\lambda_{el}} \\ \dfrac{1}{\lambda_2} = n.2\pi \int_0^{\pi} \dfrac{3}{2}(1-\cos^2\theta)\dfrac{d\sigma_{el}}{d\Omega}\sin\theta.d\theta = \dfrac{3}{2}\dfrac{1-\langle\cos^2\theta\rangle}{\lambda_{el}} \end{cases}$$

où λ_{el} est le libre parcours moyen élastique. $1/\lambda_1$ représente la déviation moyenne par unité de longueur. Lorsque l'électron subit un très grand nombre de diffusions élastiques, les libres parcours moyens de transport suffisent à caractériser les diffusions élastiques. La majorité des diffusions élastiques se font à angle très petit, surtout lorsque l'énergie des électrons est grande (voir Figure II–2). Il est alors possible d'utiliser des théories de diffusion multiples assez précises.

Les sections efficaces sont souvent calculées dans l'approximation de Born. En utilisant un potentiel de type Yukawa (Coulombien écranté), on obtient la formule classique de Rutherford écranté [19].

$$\text{(II–8)} \qquad V = V_0 \frac{e^{-\frac{r}{a}}}{r} \qquad\qquad \frac{d\sigma}{d\theta}(\theta) = \frac{4\mu^2 {V_0}^2}{\hbar^4}\frac{1}{\left[(1/a)^2 + 4k^2\sin^2(\theta/2)\right]^2}$$

où $\vec{k} = \vec{p}/\hbar$ est le vecteur d'onde de l'électron incident et a est la longueur d'écran.

Les limites de cette section efficace sont obtenues en remplaçant $V_0 \approx Ze^2/(a4\pi\varepsilon_0)$ sur [0,a] et $a \approx 4\pi\varepsilon_0\hbar^2/(m_e e^2 Z^{1/3})$ (modèle statistique de Thomas-Fermi de l'atome, m_e est la masse de l'électron, e la charge élémentaire et Z le numéro atomique) dans (II–6) ce qui donne :

$$\text{(II–9)} \quad E >> \frac{1}{2}\frac{m_e e^4}{(4\pi\varepsilon_0\hbar)^2} Z^{\frac{2}{3}} \quad \text{soit} \qquad E >> 13{,}60580 \times Z^{\frac{2}{3}} \quad \text{eV}$$

Ainsi la formule de Rutherford écranté n'est pas valable pour les électrons de faibles énergies, la condition (II–9) s'écrit E >> 45 eV pour le carbone et E >> 250 eV pour le platine.

Une autre méthode de calcul plus élaborée est l'analyse en onde partielle (PWA, Partial Wave Analysis) appelée aussi méthode des déphasages (voir [63b] et [19a]). Lorsque le potentiel est central, l'équation de Dirac est séparable en deux fonctions radiales et une fonction angulaire. La méthode consiste à caractériser la diffusion d'ondes sphériques par le potentiel. On peut montrer qu'une onde sphérique sortante est modifiée d'un déphasage par rapport à l'onde sphérique entrante de nombres quantiques déterminés. Après sommation sur les spins de l'état final et une moyenne sur les spins de l'état initial, la section efficace différentielle s'écrit :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\theta) = |f(\theta)|^2 + |g(\theta)|^2 \qquad \text{(II–10)}$$

où f(θ) et g(θ), les amplitudes de diffusions respectivement directe et avec inversion de spin, sont données par :

$$\begin{cases} f(\theta) = \dfrac{1}{2ik}\displaystyle\sum_{\ell=0}^{\infty}\left\{(\ell+1)\left[\exp\left(2i\delta_{\ell,+1}\right)-1\right]+\ell\left[\exp\left(2i\delta_{\ell,-1}\right)-1\right]\right\}P_\ell(\cos\theta) \\ g(\theta) = \dfrac{1}{2ik}\displaystyle\sum_{\ell=0}^{\infty}\left\{\exp\left(2i\delta_{\ell,-1}\right)-\exp\left(2i\delta_{\ell,+1}\right)\right\}P_\ell^1(\cos\theta) \end{cases} \qquad \text{(II–11)}$$

où k est le vecteur d'onde de l'électron incident, P_ℓ les polynômes de Legendre, P_ℓ^1 les fonctions de Legendre associées. et $\delta_{\ell,a}$ les déphasages. Pour chaque valeur propre ℓ du moment angulaire orbital, il y a deux valeurs possibles du moment angulaire total j (correspondant à "l'addition" du spin), qui sont $j = \ell \pm ½$. Les déphasages sont indexés par ℓ et $a = 2(j-\ell)$. Ils sont calculés à partir des solutions de la partie radiale de l'équation de Dirac :

$$\begin{cases} \dfrac{dP_\kappa}{dr} = -\dfrac{\kappa}{r}P_\kappa - \dfrac{E-V(r)+2c^2}{c}Q_\kappa \\ \dfrac{dQ_\kappa}{dr} = \dfrac{E-V(r)}{c}P_\kappa + \dfrac{\kappa}{r}Q_\kappa \end{cases} \qquad \text{(II–12)}$$

où $\kappa = -a(j+1/2)$ est le nombre quantique relativiste pour le moment angulaire. On se sert alors du comportement asymptotique de P_κ pour calculer les déphasages. Pour r grand :

$$P_\kappa(r) \approx N\sin\left(kr - \ell\frac{\pi}{2} + \delta_{\ell,a}\right) \qquad \text{(II–13)}$$

Cette méthode est donc (aux erreurs de troncature de la série et erreurs numériques près) la solution exacte de la diffusion par le potentiel du noyau. Toutefois, la méthode n'est en pratique applicable que pour les basses énergies incidentes, la convergence de la série en onde partielle (II–11) étant très lente au delà du MeV [60].

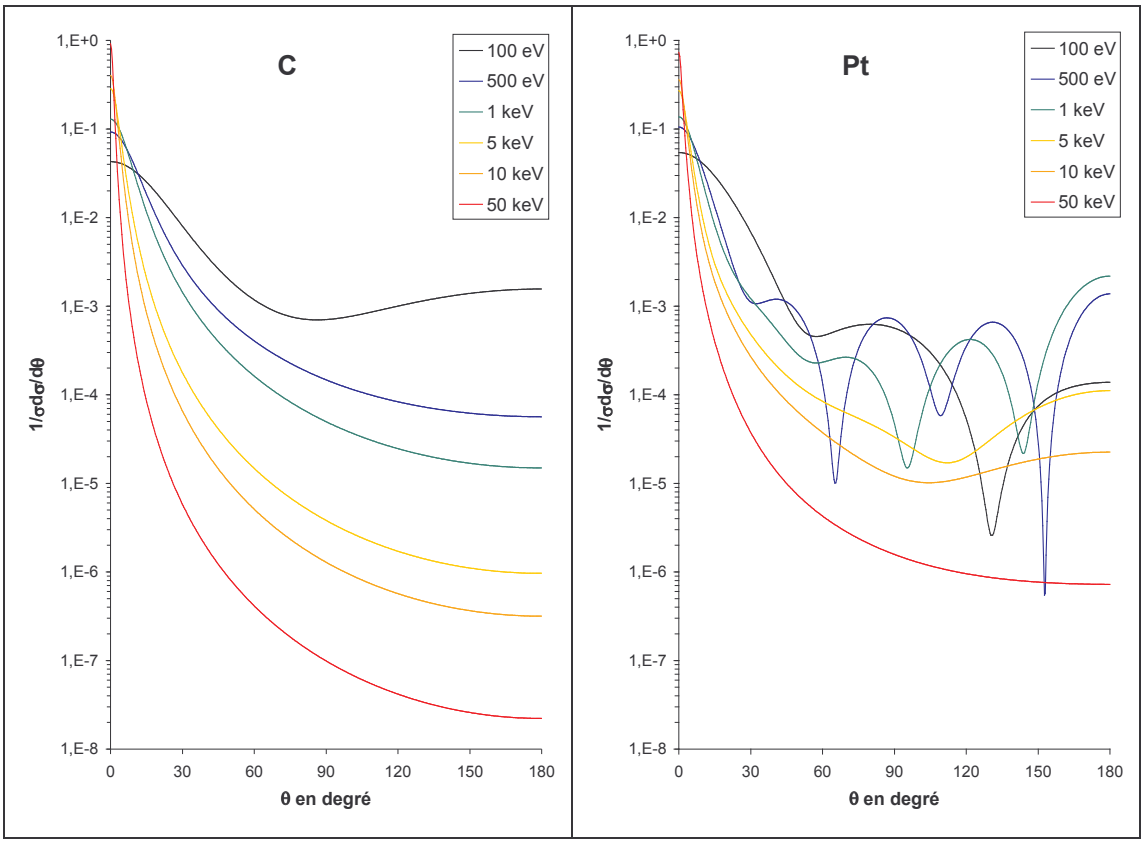


Figure II–2 : Section efficace élastique différentielle en angle polaire pour des électrons d'énergie de 0,1 à 50 keV dans le carbone et le platine.
Calculs E. Benedito et al. [7]

La Figure II–2 montre les sections efficaces différentielles obtenues par analyse en onde partielle pour un élément léger (Carbone) et un élément lourd (Platine). On remarque que la plupart des diffusions élastiques vont avoir lieu à petit angle, surtout lorsque l'énergie des électrons est grande. Pour les éléments lourds, aux faibles énergies, on observe des oscillations de la section efficace différentielle qui ne sont pas prédites par une section efficace obtenue dans l'approximation de Born.

Diffusion inélastique

Les diffusions inélastiques correspondent aux collisions des électrons incidents avec les électrons atomiques. Elles amènent l'atome dans un état excité d'où une perte

d'énergie de l'électron incident. Une particule secondaire (l'électron atomique heurté) peut être libérée si l'énergie transférée est suffisante. Comme on peut le voir en spectroscopie de perte d'énergie des électrons [22], la majorité des diffusions inélastiques se manifestent par une faible perte d'énergie (10-100 eV) c'est à dire pour des collisions sur les électrons des couches externes de l'atome. Les calculs de section efficace se font dans l'approximation de Born ce qui conduit pour un électron non relativiste à l'expression [31] :

$$\frac{d^2\sigma}{dWdQ} = \frac{\pi.e^4}{E}\frac{1}{WQ}\frac{df(Q,W)}{dW} \qquad (\text{II–14})$$

$$Q = 2E - W - 2\sqrt{E(E-W)}\cos\theta \qquad (\text{II–15})$$

où e est la charge élémentaire, m la masse et E l'énergie de l'électron incident, W l'énergie perdue, Q l'énergie de recul définie par (II–15). La section efficace inélastique totale σ_{in} et le pouvoir de ralentissement S sont définis par :

$$\begin{cases} \sigma_{in} = \int_0^{W_{MAX}} dW \int_{Q_{\min}}^{Q_{MAX}} \frac{d^2\sigma}{dQdW} dQ \\ S = n \int_0^{W_{MAX}} WdW \int_{Q_{\min}}^{Q_{MAX}} \frac{d^2\sigma}{dQdW} dQ \end{cases} \qquad (\text{II–16})$$

La fonction df(Q,W)/dW est appelée GOS (Generalized Oscillator Strength), elle caractérise entièrement pour le projectile les diffusions inélastiques sur la cible considérée. Le GOS peut être interprété comme le nombre effectif d'électrons atomiques participant à la diffusion inélastique à perte d'énergie W et énergie de recul Q fixées. Il satisfait aux règles de somme :

$$\int_0^{\infty} \frac{df(Q,W)}{dW} dW = Z \qquad (\text{II–17})$$

$$\int_0^{\infty} \ln W \frac{df(Q=0,W)}{dW} dW = Z \ln I \qquad (\text{II–18})$$

où Z est le nombre d'électrons de l'atome diffuseur et I le potentiel moyen d'ionisation qui joue un rôle central dans la théorie de Bethe. Dans la limite optique, Q=0, le GOS coïncide avec l'OOS (Optical Oscillator Strength) [24].

La section efficace différentielle (II–14) doit être modifiée pour prendre en compte les effets d'échanges qui peuvent intervenir suite à l'indiscernabilité entre l'électron

incident et les électrons atomiques. La correction se fait généralement dans l'approximation de Ochkur. Des corrections relativistes peuvent également être introduites [23]. Malheureusement, le GOS n'est obtenu analytiquement que pour l'atome le plus simple : l'hydrogène [31]. Ce manque d'information sur le GOS restreint l'utilisation de sections efficaces inélastiques données par (II–14). Le GOS de l'hydrogène n'est important que pour deux types de diffusions inélastiques : celles à faible perte d'énergie W et faible énergie de recul Q (par rapport à l'énergie d'ionisation) et dans une moindre mesure celles pour lesquelles Q = W. Ceci implique qu'un électron subissant une diffusion inélastique va la subir principalement sur un électron atomique d'une couche externe (faible énergie d'ionisation) et avec une faible perte d'énergie.

Pour des énergies incidentes très grandes par rapport aux énergies de liaisons des électrons atomiques, on peut modéliser le GOS par ses valeurs asymptotiques (voir Annexe 2). On obtient alors la formule de Bethe du pouvoir de ralentissement :

$$S(E) = \frac{\langle W \rangle}{\lambda_{in}} = n \frac{2\pi . Z}{E} \ln\left(\sqrt{\frac{e}{2}} \frac{E}{I} \right) \qquad (\text{II–19})$$

où λ_{in} est le libre parcours moyen inélastique. Ainsi S représente la perte d'énergie moyenne par unité de longueur.

En supposant que la perte d'énergie se fait de façon continue, la perte d'énergie sur un segment de longueur Δs est égale à $S(E)\Delta s$. La formule est valable uniquement pour des électrons d'énergie incidente très grande par rapport aux énergies de liaison des électrons atomiques mais différents auteurs ont étendu empiriquement à basses énergies la formule de Bethe [34]. C'est généralement cette approche de ralentissement continu à partir de formule semi-empirique qui est largement utilisée autant dans les simulations Monte Carlo que dans des modèles analytiques du transport d'électrons dans la matière. Cette approche, qui ne prend pas en compte le caractère discret des pertes d'énergie, est incapable de rendre compte des fluctuations de pertes d'énergie. Ainsi cette approche ne reproduit pas fidèlement la distribution énergétique des électrons traversant une feuille mince.

Sur la Figure II–3 sont comparés les pouvoirs de ralentissement S/ρ dans l'aluminium obtenus expérimentalement avec différents modèles théoriques. La dispersion des résultats expérimentaux à basse énergie montre la difficulté d'obtenir précisément ces valeurs. Pour les trois modèles, formule de Bethe non relativiste, formule de Joy et Luo (non relativiste) et modèle de GOS de PENELOPE (voir paragraphe II.1.h), l'énergie

moyenne d'ionisation I a été prise égale à 166 eV (valeur recommandée par Berger et Seltzer [9]). On observe que les trois modèles sont équivalents pour E >> I. Aux très hautes énergies, les modèles ne prenant pas en compte les effets relativistes dévient de PENELOPE qui les prend en compte.

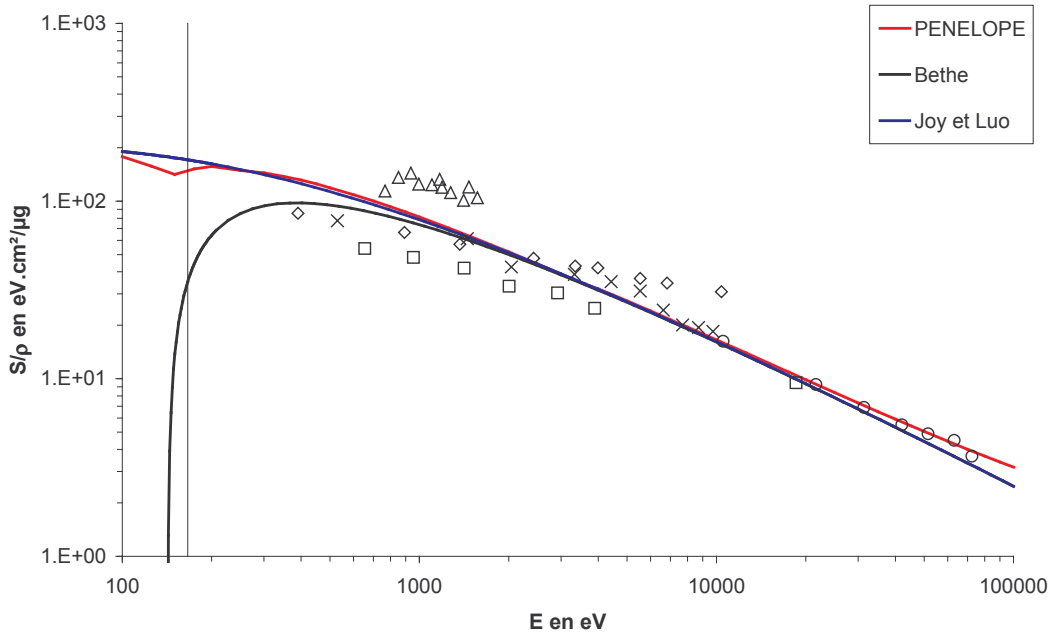


Figure II–3 : Pouvoir de ralentissement S/ρ dans l'aluminium en fonction de l'énergie. Les courbes en continu correspondent à des modèles théoriques et les symboles à des points expérimentaux

Ionisation des couches internes

Parmi les diffusions inélastiques, certaines concernent les électrons des couches internes de l'atome. Comme indiqué auparavant, l'ionisation d'une couche interne est peu probable puisque la majorité des collisions se font sur les électrons des couches externes. Toutefois, ces ionisations ont une très grande importance puisqu'elles engendrent l'émission de rayonnements secondaires tels que les photons X caractéristiques utilisés pour l'analyse par microsonde électronique ou les électrons Auger.

En utilisant les propriétés du GOS, Bethe [10] obtient l'expression suivante pour σ_K, la section efficace d'ionisation de la couche K d'un atome :

$$\sigma_K E_K^{\ 2} = \frac{\pi . e^4 Z_K b_K}{U_K} \ln\left(c_K U_K\right) \qquad \text{(II–20)}$$

où E_K est l'énergie d'ionisation de la couche K, $U_K=E/E_K$ l'énergie de l'électron exprimé en unité d'énergie d'ionisation, Z_K le nombre d'électrons dans la couche K (toujours égal à deux sauf pour l'hydrogène) et b_K et c_K des paramètres spécifiques à chaque élément. Cette expression n'est valable que pour les hautes énergies, c'est à dire pour des énergies grandes par rapport au seuil d'ionisation E_K. Malheureusement en microsonde de Castaing, beaucoup d'ionisations sont créées par des électrons d'énergie proche du seuil d'ionisation.

A partir de données expérimentales et de calculs théoriques, Powell [55] recommande les valeurs $b_K=0,9$ et $c_K=0,65$ pour tous les éléments. Worthington et Tomlin [74] ont empiriquement étendu la formule de Bethe aux basses énergies. Gryzinski [28] propose un modèle classique des diffusions inélastiques, sa validité est donc discutable. Casnati [13][14] réutilise la formule de Bethe et ajuste à partir de données expérimentales, les coefficients b_K et c_K par des fonctions dépendantes de U_K.

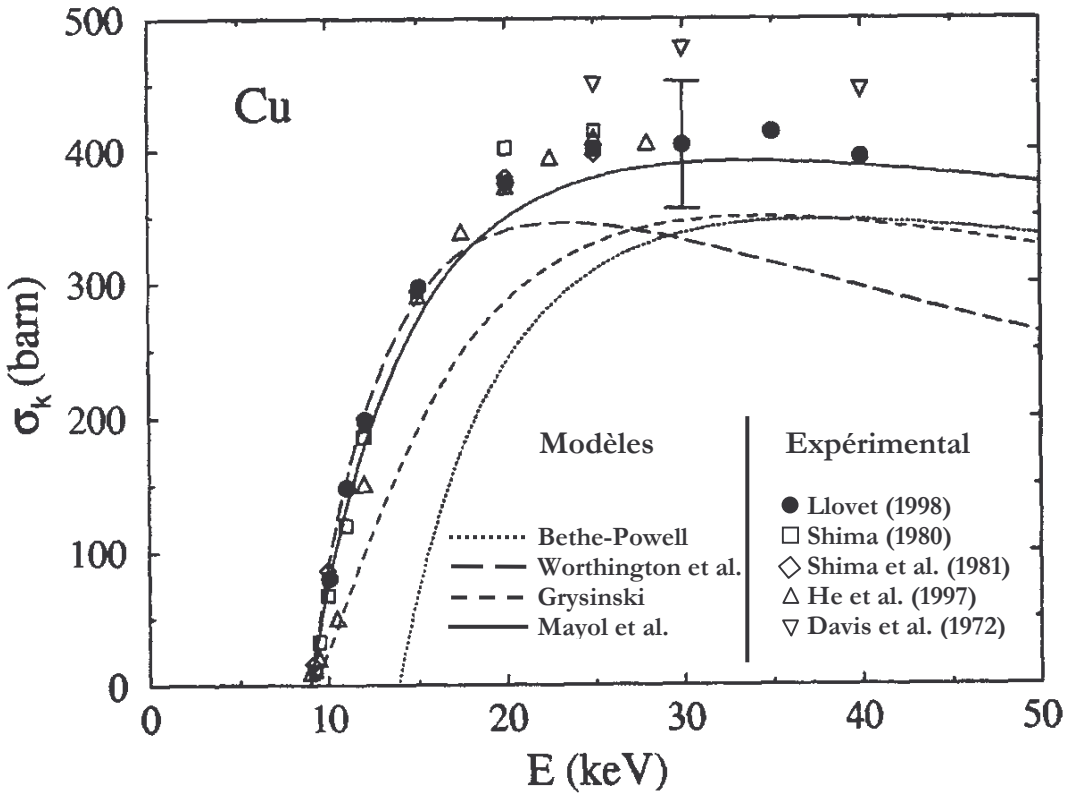


Figure II–4 : Section efficace d'ionisation de la couche K du cuivre en fonction de l'énergie de l'électron incident. Les courbes correspondent : en continu à Mayol et Salvat, en pointillé à Bethe-Powell, en tirets courts à Grysinski, en tirets longs à Worthington et Tomlin. Les points sont les données expérimentales obtenues par les auteurs indiqués dans la légende (Figure tirée de [43])

Un modèle optique a été proposé par Mayol et Salvat [45]. La section efficace est calculée à partir de l'OOS de l'hydrogène à l'aide d'un algorithme simple (delta oscillator). Enfin il est possible de calculer ces sections efficaces d'ionisation à partir de l'approximation de Born en ondes distordues [64].

Llovet [43] a mesuré les sections efficaces de raies K de différents éléments et les a comparées à divers modèles théoriques. La Figure II–4 présente les résultats expérimentaux ainsi que différents modèles pour la couche K du cuivre. Le modèle optique de Mayol et Salvat semble le plus proche des données expérimentales qui sont très dispersées car très délicates à obtenir.

Rayonnement de freinage, bremsstrahlung

Lorsqu'une particule chargée est déviée par le champ électrostatique d'un noyau ou par celui d'un électron atomique, elle peut émettre un photon de bremsstrahlung aussi appelé rayonnement de freinage. L'énergie W du photon émis peut prendre n'importe quelle valeur entre 0 et l'énergie de la particule incidente. Ce mécanisme a une très faible influence sur les trajectoires des électrons d'énergie de l'ordre du keV mais donne naissance au fond continu observé en microanalyse X. Le processus est décrit par une section efficace différentielle en perte d'énergie W, en direction finale de la particule incidente et en direction du photon émis.

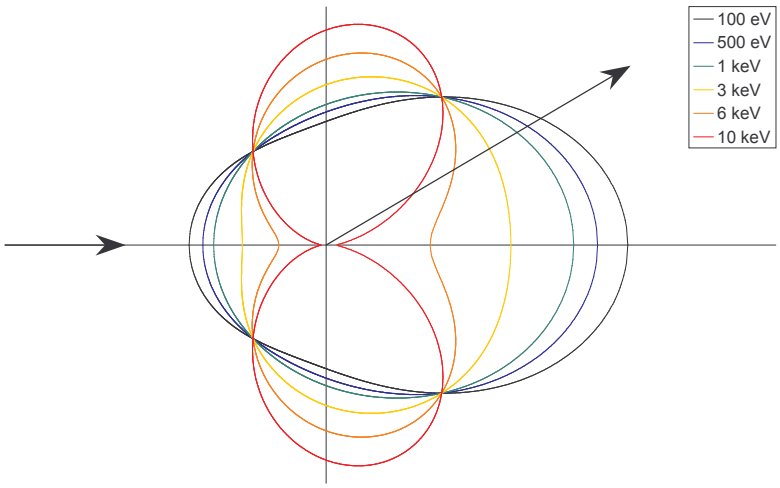


Figure II–5 : Distribution angulaire des photons de bremsstrahlung émis à plusieurs énergies pour un électron d'énergie 10 keV dans le carbone
Section efficace Kirkpatrick-Wiedman-Statham

Les sections efficaces utilisées sont très variées. La plupart des travaux récents [21][51] utilisent la section efficace de Kirkpatrick-Wiedman-Statham [69] obtenue par ajustement de sections efficaces issues de la théorie de Sommerfeld. D'autres auteurs utilisent la section efficace de Bethe-Heitler [11], valable pour une énergie cinétique de l'électron (avant et après émission du photon) très grande par rapport à son énergie de masse $m_e c^2$. Cette section efficace a été prolongée empiriquement à faible énergie par certains auteurs [59][43]. Les modèles les plus récents utilisent la base de données numériques de sections efficaces tabulées par Seltzer et Berger [65].

L'émission de bremsstrahlung est anisotropique (voir Figure II–5), elle est fortement dirigée vers l'avant pour des énergies du photon faibles et latéralement pour les grandes énergies.

Ordre de grandeur des sections efficaces

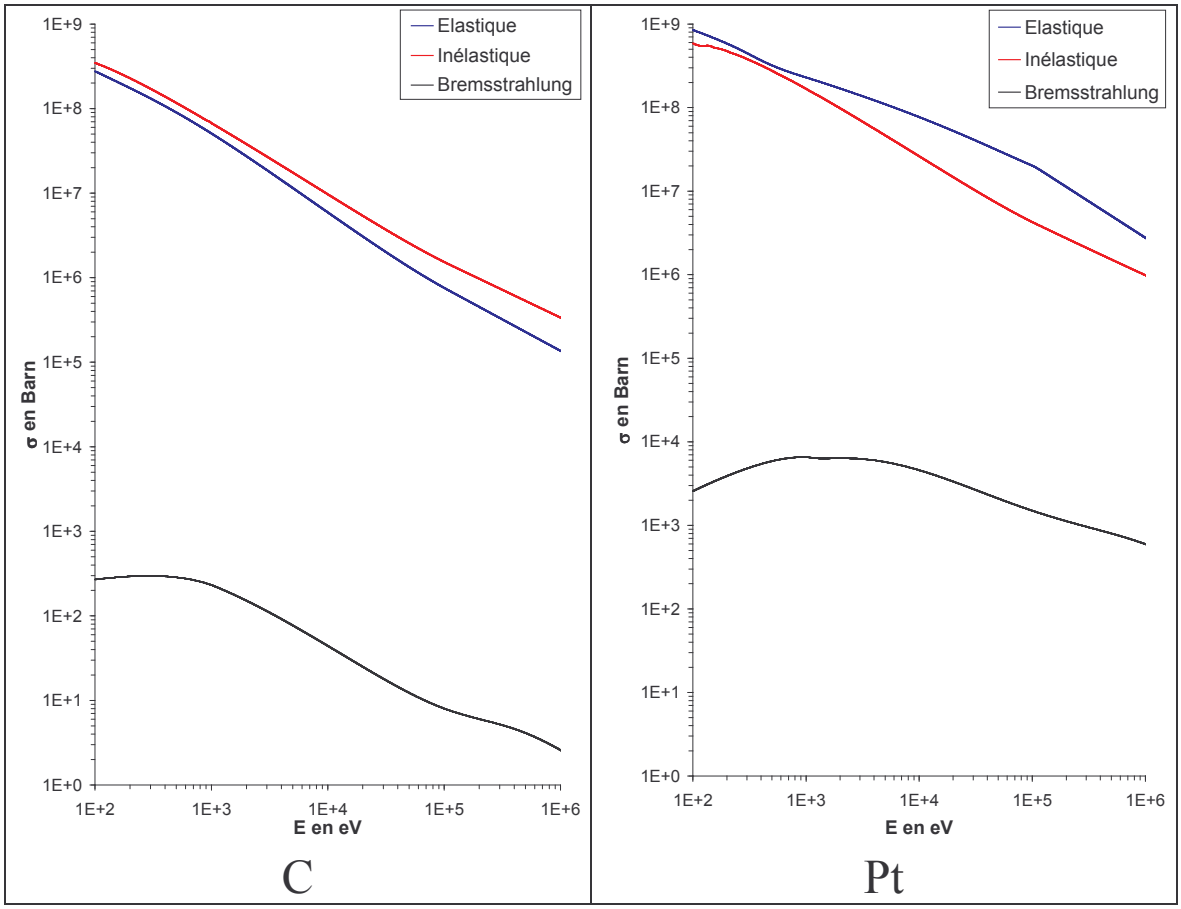


Figure II–6 : Sections efficaces totales élastiques, inélastiques et de bremsstrahlung pour le carbone et le platine (calculs PENELOPE)

Les sections efficaces totales élastiques, inélastiques et de bremsstrahlung sont présentées pour un élément léger C et un élément lourd Pt sur la Figure II–6. Les sections efficaces totales varient de plusieurs ordres de grandeur dans la gamme d'énergie de la microanalyse (100 eV-100 keV). Pour les éléments lourds, on note la prédominance des diffusions élastiques sur les diffusions inélastiques et la production de bremsstrahlung plus probable que pour les éléments légers. On note également que la variation des sections efficaces en fonction de l'énergie est assez douce.

II.1.c Interaction des photons avec la matière

Les photons d'énergie proche du keV interagissent avec la matière essentiellement par effet photoélectrique. Les diffusions cohérente (Rayleigh) et incohérente (Compton) sont également possibles bien que très peu probables.

Diffusion cohérente

La diffusion cohérente ou diffusion Rayleigh correspond à une diffusion élastique donc sans perte d'énergie du photon sur les électrons du cortège atomique de l'atome. La diffusion est cohérente c'est à dire qu'il y a interférence entre les ondes diffusées par différentes parties de la distribution électronique. Dans l'approximation de Born :

$$\frac{d\sigma_{Rayleigh}}{d\Omega} = r_e^{\,2}\,\frac{1+\cos^2(\theta)}{2}\left[F(q,Z)\right]^2 \qquad \text{(II–21)}$$

où r_e est le rayon classique de l'électron et F(q,Z) le facteur de forme atomique. Le facteur de forme atomique est la transformée de Fourier de la densité électronique de l'atome. Son calcul est donc possible à partir de calculs de structure atomique de type Hartree-Fock [63c]. La diffusion Rayleigh est le processus responsable de la diffraction des rayons X sur les cristaux. Elle est peu probable mais son caractère cohérent peut produire des anisotropies très fortes lorsque de nombreux centres diffuseurs sont répartis régulièrement.

Diffusion incohérente

La diffusion incohérente ou Compton est la diffusion inélastique d'un photon sur les électrons atomiques. Le photon incident voit son énergie diminuée et l'électron avec lequel l'interaction a lieu peut être éjecté, laissant l'atome cible dans un état excité. Le calcul des sections efficaces Compton sur des électrons libres au repos mène à la formule de Klein-Nishina :

$$\frac{d\sigma_{Co}}{d\Omega} = \frac{r_e^{\,2}}{2}\left(\frac{E_c}{E}\right)^2\left(\frac{E_c}{E} + \frac{E}{E_c} - \sin^2\theta\right) \qquad \text{(II–22)}$$

où r_e est le rayon classique de l'électron, E_c l'énergie du photon après diffusion, et θ l'angle de diffusion. L'interaction est peu importante aux énergies de la microanalyse mais devient prépondérante autour du MeV. La formule Klein-Nishina diverge à basse énergie car elle ne tient pas compte de l'effet de liaison des électrons atomiques.

Effet photoélectrique

L'effet photoélectrique correspond à l'absorption d'un photon d'énergie E par un atome. Un électron (appelé photoélectron) est éjecté de la couche i avec une énergie $E\text{-}U_i$ où U_i est l'énergie de liaison de cette couche. L'interaction avec une couche donnée n'est possible que pour une énergie E supérieure à l'énergie de liaison U_i de la couche ce qui produit les discontinuités caractéristiques (appelés seuils d'ionisation) de la section efficace photoélectrique. La complexité des sections efficaces photoélectriques avec ses nombreuses discontinuités, impliquent que celles-ci sont souvent utilisées sous la forme d'une base de données numériques. Ces sections efficaces sont le plus souvent calculées à partir des densités électroniques atomiques obtenues par la méthode Hartree-Fock.

Ordre de grandeur des sections efficaces

Les différentes sections efficaces sont exposées Figure II–7 pour un élément léger (C) et un élément lourd (Pt). On observe qu'aux énergies de la microanalyse, l'effet photoélectrique est de loin le plus important. Le seuil d'ionisation K du carbone est visible vers 300 eV et les seuils d'ionisation K, L, M et N du platine vers respectivement 10^5, 10^4, 2000 et 500 eV. La prédominance de l'effet photoélectrique sur les deux autres processus implique que les photons ne vont interagir au maximum qu'une fois (ou presque) avant d'être complètement absorbés.

Le coefficient d'atténuation est défini par :

$$\mu = n\left(\sigma_{Compton} + \sigma_{Rayleigh} + \sigma_{Photoélectrique}\right) \qquad \text{(II–23)}$$

où n est la densité de centres diffuseurs. La quantité μ/ρ qui est indépendante de la densité du milieu est le coefficient d'absorption massique, paramètre physique important pour la microanalyse par sonde électronique.

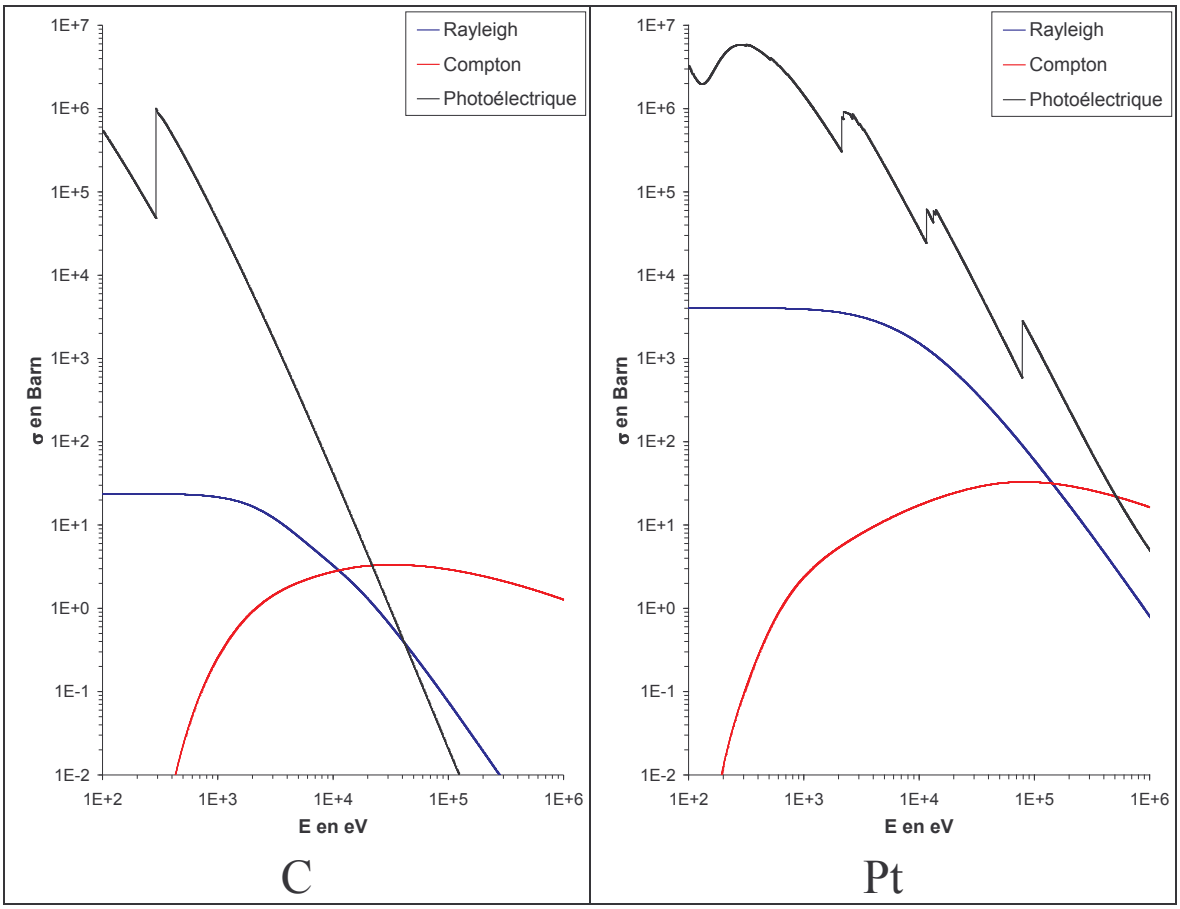


Figure II–7 : Sections efficaces pour les diffusions Rayleigh et Compton et l'effet photoélectrique pour le carbone et le platine (calculs PENELOPE pour les diffusions Rayleigh et Compton et base de données EPDL97 [20] pour l'effet photoélectrique)

II.1.d Relaxations atomiques

L'interaction de particules (électron ou photon) avec un atome amène parfois celui-ci dans un état ionisé, avec une lacune électronique dans une couche interne. L'atome ainsi ionisé est instable et il va relaxer pour atteindre une configuration électronique énergétiquement plus favorable. Cette relaxation se passe avec émission d'une particule secondaire, un photon (on parle alors de transition radiative) ou un électron (transition non radiative) appelé électron Auger (voir Figure II–8 et Figure II–9).

Les processus ionisant les couches internes d'un atome sont très peu probables mais le processus de relaxation atomique est très important car l'énergie des particules secondaires émises dépend des énergies de liaison U_i des couches de l'atome ionisé. Ces énergies de liaison étant différentes pour chaque élément émetteur, l'énergie de la particule

secondaire émise est caractéristique de l'élément émetteur. Ainsi ce processus est au cœur de nombreuses techniques d'analyses comme le montre le Tableau II–1.

Technique	Particule sonde	Particule secondaire détectée
Microanalyse X	électron	photon
Fluorescence X	photon	photon
Spectroscopie Auger	électron	électron

Tableau II–1 : Techniques utilisant les relaxations atomiques pour l'analyse élémentaire

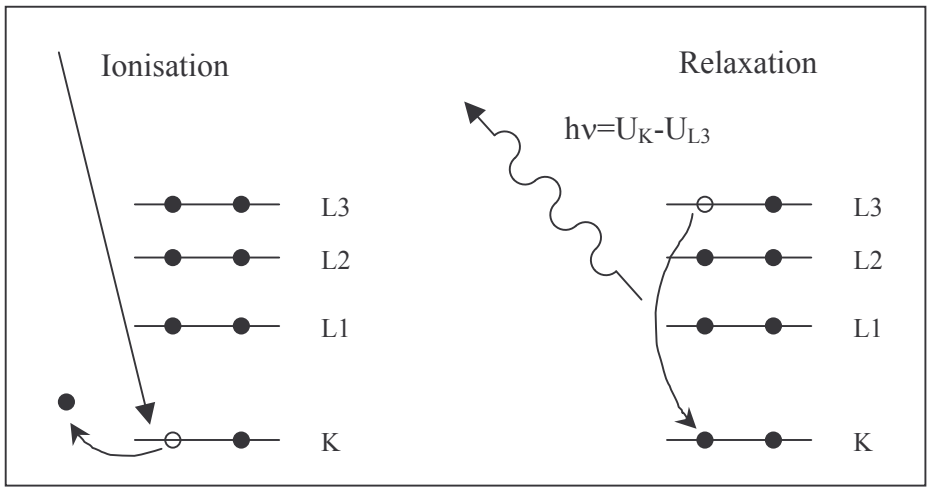


Figure II–8 : Exemple de transition radiative : transition KL3

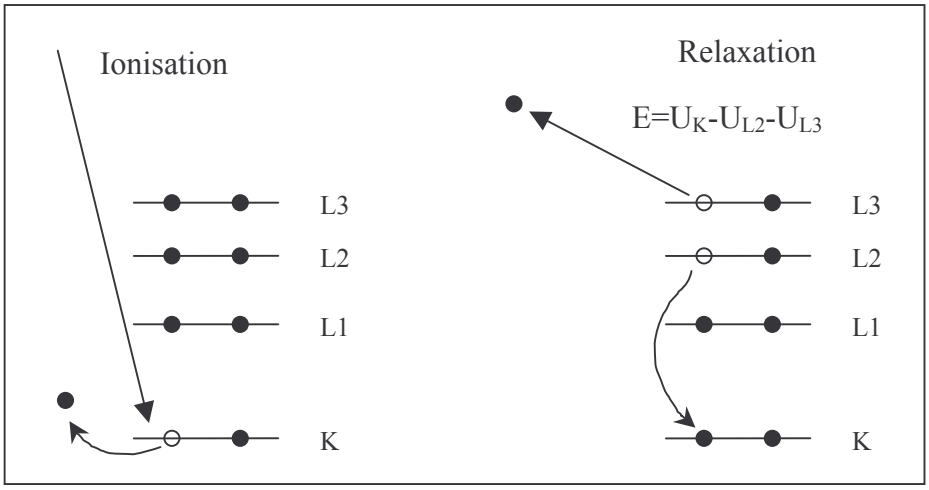


Figure II–9 : Exemple de transition non radiative : transition KL2L3

Les transitions radiatives sont habituellement nommées suivant la notation de Siegbahn. Les principales raies rencontrées en microanalyse X sont présentées Tableau II–2. Les probabilités de transitions peuvent être déduites des largeurs des niveaux énergétiques des différentes couches obtenues à partir de calculs de structure atomique de type Hartree-Fock.

Raies K		Raies L		Raies M	
Transition	Notation de Siegbahn	Transition	Notation de Siegbahn	Transition	Notation de Siegbahn
KL3	$K_{\alpha 1}$	L3M5	$L_{\alpha 1}$	M5N7	$M_{\alpha 1}$
KL2	$K_{\alpha 2}$	L3M4	$L_{\alpha 2}$	M5N6	$M_{\alpha 2}$
KM3	$K_{\beta 1}$	L2M4	$L_{\beta 1}$	M4N6	M_{β}
KN2/KN3	$K_{\beta 2}$	L2M1	L_{η}	M5N3	$M_{\zeta 1}$
KM2	$K_{\beta 3}$	L3M1	L_{l}	M3N5	M_{γ}

Tableau II–2 : Principales transitions et leur notation de Siegbahn

On définit le rendement de fluorescence pour chaque couche comme la probabilité d'obtenir une transition radiative à partir d'une ionisation dans cette couche. Le poids de la transition dans la série est la probabilité d'une transition particulière (par exemple Kα1) sur la somme des probabilités de transition de cette série (par exemple somme des probabilités de toutes les transitions K). Le rendement de fluorescence et poids des transitions sont assez faciles à obtenir à partir des probabilités de transition pour les raies K. Par contre pour les raies L et M, des transitions non radiatives peuvent intervenir entre les différentes sous-couches. C'est ce qu'on appelle les transitions Coster-Kronig.

La probabilité d'une transition radiative donnée (par exemple K-M2) croît lorsque le numéro atomique de l'atome ionisé croît (voir Figure II–10). A l'inverse, une transition non radiative est d'autant moins probable que le numéro atomique de l'atome excité est grand.

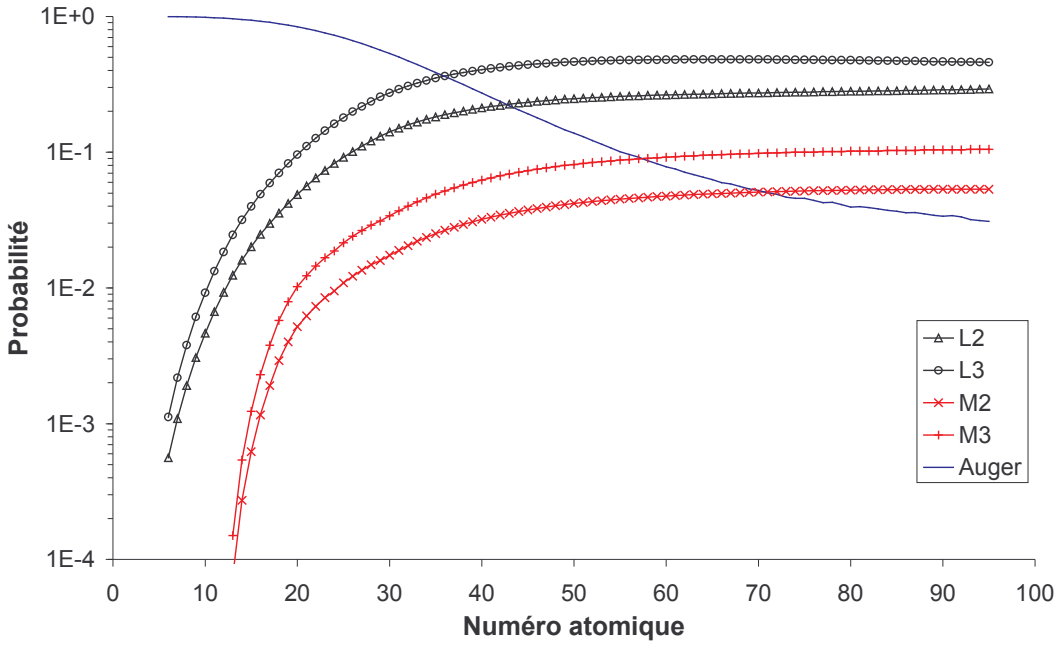


Figure II–10 : Probabilités de transitions radiatives et des transitions Auger vers la couche K (base de donnée EADL [52])

Conclusion

Nous disposons, grâce aux sections efficaces, d'une théorie quantitative de l'interaction entre les photons ou les électrons et un atome isolé pour les énergies qui nous intéressent en microanalyse par sonde électronique. Les électrons ont tendance à interagir beaucoup (sections efficaces importantes) mais pour des interactions qui les dévient peu (diffusion élastique à faible angle) ou leur font perdre peu d'énergie (diffusion inélastique à faible perte d'énergie). En revanche, les photons interagissent beaucoup moins que les électrons (section efficace d'effet photoélectrique environ 100 fois plus faible que la section efficace élastique ou inélastique pour un électron de même énergie) mais de façon beaucoup plus brutale (une seule interaction : absorption par effet photoélectrique). Les interactions créant des particules secondaires (ionisations de couches internes, bremsstrahlung) sont très peu probables mais d'une grande importance pour les techniques d'analyses utilisant des photons ou des électrons comme sonde.

Simulation du transport d'électrons et de photons par la méthode de Monte Carlo

Nous disposons d'une théorie quantitative de l'interaction entre un photon ou un électron et un atome isolé. Or, nous avons besoin de caractériser l'interaction de ces particules dans un solide, de leur entrée dans l'échantillon jusqu'à leur absorption ou leur détection. Le transport de particule peut être décrit formellement par l'équation de transport de Boltzmann [71]. Cette équation est toutefois très compliquée à résoudre en dehors de cas très simples c'est à dire pour des géométries semi-infinies et des modèles de diffusions très simplifiés.

Au contraire, il existe une méthode statistique d'intégration numérique, la méthode de Monte Carlo, qui est bien adaptée à la simulation du transport de particules du fait du caractère probabiliste des interactions particules-matière. De plus cette méthode permet la mise en équation du problème de façon très intuitive, en mimant les trajectoires des particules dans la matière.

Dans un premier temps, nous exposons les principes de la méthode de Monte Carlo. Puis nous décrivons son application à la simulation du transport d'électrons et de photons dans la matière. Enfin nous indiquons les techniques classiques de simulations du transport d'électrons soumis à un champ électrique externe.

II.1.e Principe de la méthode de Monte Carlo

La méthode de Monte Carlo est une méthode d'intégration numérique qui est maintenant classique dans de nombreux domaines tels que le transport de particules (neutrons, photons, électrons, …), l'étude des transitions de phase ou le calcul des énergies de l'état quantique fondamental de molécules.

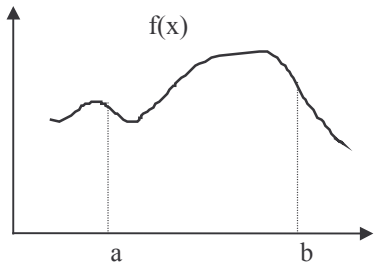
Principe

Imaginons que nous voulions calculer l'intégrale suivante :

$$I = \int_a^b f(x)p(x)dx \qquad \text{(II–24)}$$

Pour évaluer l'intégrale(II–24), la méthode de Monte Carlo consiste à tirer N nombres x_i sur [a,b] suivant la loi de probabilité p(x), et à faire la moyenne des $f(x_i)$.

Lorsque N va tendre vers l'infini, cette moyenne va tendre vers I. Ce résultat devient intuitif lorsque l'on prend p constante sur [a,b], p(x)=1/(b-a) (voir Figure II–11).



$$\lim_{N\to\infty}\left(\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{n} f(x_i)\right)=\frac{1}{b-a}\int_a^b f(x)dx$$

Figure II–11 : Méthode de Monte Carlo pour évaluer une intégrale très simple

La méthode présente peu d'intérêt pour des intégrales simples où d'autres méthodes numériques d'intégration bien plus efficaces peuvent être utilisées. Par contre, elle devient indispensable si la fonction à intégrer n'est pas analytique ou dans le cas d'intégrales multiples. De plus, des intégrales du type de (II–24) se rencontrent souvent lors de la mise en équation de problèmes physiques, de sorte que l'écriture d'un programme Monte Carlo se fait de façon très intuitive.

Erreur statistique

La méthode de Monte Carlo donne un estimateur, au sens statistique du terme, d'une intégrale recherchée. Dans le dernier exemple il s'agit d'une intégrale simple mais la généralisation est aisée pour des intégrales multiples. Pour calculer (II–24), un grand nombre N de points x_i sont tirés aléatoirement suivant la loi de probabilité p(x). Quand N devient très grand :

$$\overline{f}=\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} f(x_i)\to I \qquad (\text{II–25})$$

Différentes simulations à partir de différentes séquences de nombres aléatoires x_i vont donner des valeurs différentes de l'estimateur $\overline{f}$. Par conséquent $\overline{f}$ peut être considéré comme une variable aléatoire, d'espérance mathématique $\langle\overline{f}\rangle = I$ et de variance :

$$\mathrm{var}\left(\overline{f}\right)=\mathrm{var}\left(\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} f(x_i)\right)=\frac{1}{N^2}\sum_{i=1}^{N}\mathrm{var}(f)=\frac{1}{N}\mathrm{var}(f) \qquad (\text{II–26})$$

La variance de f est elle-même estimable à partir des $f(x_i)$:

$$\overline{\mathrm{var}(f)} = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} f^2(x_i) - \left[\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} f(x_i)\right]^2 \qquad (\text{II–27})$$

Pour N grand, le théorème de la limite centrale implique que $\bar{f}$ suit une loi normale d'espérance mathématique I et d'écart type :

$$\sigma = \sqrt{\mathrm{var}(\bar{f})} \approx \frac{1}{N}\sqrt{\sum_{i=1}^{N} f^2(x_i) - \frac{1}{N}\left(\sum_{i=1}^{N} f(x_i)\right)^2} \qquad (\text{II–28})$$

Ainsi, pour des valeurs de N grandes, l'intervalle $\bar{f} \pm 3\sigma$ contient la valeur I avec une probabilité de 99,7 %. La méthode de Monte Carlo donne ainsi un estimateur de l'intégrale I recherchée ainsi qu'un estimateur de l'erreur statistique propre à la méthode. Pour diminuer cette erreur statistique, on peut toujours augmenter le nombre de points N mais on augmente également le temps de calcul. Il existe des techniques de réduction de variance qui consistent essentiellement en un choix judicieux de la loi p(x) [12a].

II.1.f Simulation du transport d'électrons et de photons

Nous disposons grâce aux sections efficaces décrites précédemment d'une théorie probabiliste des principales interactions entre électrons ou photons et les atomes. Le principe de la simulation va donc être de reconstruire les trajectoires des particules, trajectoires similaires du point de vue statistique aux trajectoires "réelles" c'est à dire obtenues à partir des mêmes probabilités d'interactions. On comprend bien qu'une seule trajectoire obtenue de la sorte ne saurait être représentative de l'ensemble des trajectoires pouvant être générées à partir des probabilités d'interaction. Aussi les grandeurs simulées seront obtenues après avoir reconstruit un grand nombre de trajectoires. Il a été démontré que cette méthode intuitive converge bien vers la solution de l'équation de transport de Boltzmann [50].

Lois de probabilité

Pour simplifier, nous considérerons un solide amorphe homogène de masse volumique ρ, de masse molaire M, composé d'un seul élément. Dans le cas de matériaux composés, on suppose que les effets des différents types d'atomes s'ajoutent, sans effet de mélange. Le nombre d'atomes par unité de volume dans le solide pur est égal à :

$$n = N_A \frac{\rho}{M} \qquad (\text{II–29})$$

avec N_A le nombre d'Avogadro. Nous supposerons que la particule peut interagir avec les atomes du solide suivant deux mécanismes A et B. Chaque interaction fait perdre une énergie W à la particule incidente et la dévie de l'angle polaire θ et de l'angle azimutal ϕ. Les mécanismes A et B sont complètement décrits par les sections efficaces différentielles :

$$\frac{d^2\sigma_A}{dWd\Omega}(E,W,\theta,\phi) \text{ et } \frac{d^2\sigma_B}{dWd\Omega}(E,W,\theta,\phi) \qquad (\text{II–30})$$

où dΩ est l'angle solide infinitésimal dans la direction (θ,ϕ). Pour un milieu isotrope, c'est à dire des centres diffuseurs possédant la symétrie sphérique, ces sections efficaces se simplifient et ne dépendent plus que de l'angle polaire θ. Les sections efficaces totales sont définies par :

$$\sigma_{A,B}(E) = \int_0^E dW \int_0^\pi 2\pi \sin(\theta) d\theta \frac{d^2\sigma_{A,B}}{dWd\Omega}(E,W,\theta) \qquad (\text{II–31})$$

Pour une diffusion, les lois de probabilité pour la perte d'énergie et les angles de déviations sont données par les sections efficaces différentielles et la section efficace totale. La probabilité $P_{A,B}(E,W,\theta)dWd\Omega$ pour qu'une particule d'énergie E subisse une perte d'énergie comprise entre W et W+dW et soit déviée dans l'angle solide dΩ est donnée par :

$$P_{A,B} = \frac{1}{\sigma_{A,B}(E)} \frac{d^2\sigma_{A,B}}{dWd\Omega}(E,W,\theta) \qquad (\text{II–32})$$

La section efficace totale $\sigma_T=\sigma_A+\sigma_B$ peut être vue comme la surface apparente du centre diffuseur que voit la particule projectile. Considérons une particule qui frappe en incidence normale une couche infiniment mince d'épaisseur ds. Le nombre de centres diffuseurs par unité de surface est égal à nds. Il y a interaction si la particule frappe un de ces centres diffuseurs. Or les centres diffuseurs occupent une surface $n\sigma_T ds$ par unité de surface. La probabilité d'interaction est donc égale à $n\sigma_T ds$. Autrement dit, $n\sigma_T$ est la probabilité d'interaction par unité de longueur. Soit p(s) la loi de probabilité du parcours s entre deux interactions. Pour que la prochaine interaction ait lieu entre s et s+ds il faut que les deux conditions ci dessous soient remplies :

- La particule arrive en s sans interagir : probabilité $1 - \int_0^s p(s')ds' = \int_s^\infty p(s')ds'$
- La particule interagit entre s et s+ds : probabilité $n\sigma_T ds$.

Or la probabilité d'interagir entre s et s+ds est par définition égale à p(s)ds. On en déduit l'équation intégrale que vérifie p(s) :

$$p(s) = n\sigma_T \int_s^\infty p(s')ds' \qquad \text{(II–33)}$$

Cette équation avec la condition aux limites $p(\infty)=0$ se résoud en :

$$p(s) = n\sigma_T \exp(-n\sigma_T s) \qquad \text{(II–34)}$$

La distance moyenne entre deux interactions, ou libre parcours moyen λ_T est égal à :

$$\lambda_T = \langle s \rangle = \int_0^\infty s p(s) ds = \frac{1}{n\sigma_T} \qquad \text{(II–35)}$$

Si une interaction a lieu, son type A ou B est déteminé par les probabilités :

$$p_A = \frac{\sigma_A}{\sigma_T} \quad \text{et} \quad p_B = \frac{\sigma_B}{\sigma_T} \qquad \text{(II–36)}$$

Reconstruction des trajectoires

Le principe de reconstruction d'une trajectoire est expliqué sur la Figure II–12. L'état initial de la particule est spécifié, c'est à dire sa position $\vec{r_0} = (x, y, z)$, son énergie E et sa direction du mouvement donnée par le vecteur unitaire $\vec{d_0} = (u, v, w)$. Le libre parcours s jusqu'à la prochaine interaction est échantillonné à partir de l'équation (II–34). Cette nouvelle interaction a lieu au point $\vec{r_1} = \vec{r_0} + s\vec{d_0}$. Le choix de cette interaction A ou B est fait à partir des probabilités discrètes définies par (II–36). La perte d'énergie W et l'angle polaire θ de déviation s'échantillonnent à l'aide de (II–32). L'angle azimutal ϕ est sélectionné uniformément sur $[0,2\pi]$. Le vecteur directeur du mouvement subit une rotation d'angles (θ,ϕ). Si une particule secondaire est créée lors de cette interaction, ses caractéristiques sont enregistrées de façon à simuler plus tard sa trajectoire.

Ces opérations sont répétées jusqu'à ce que la particule sorte de l'échantillon ou que son énergie devienne inférieure à un seuil en deçà duquel la particule est considérée comme absorbée. Le long de la trajectoire sont enregistrées les quantités physiques que l'on

veut simuler (nombre d'ionisations, énergie déposée, …). L'estimateur Monte Carlo est obtenu en faisant la moyenne de ces quantités obtenues après avoir généré un grand nombre de trajectoires.

La méthode décrite ci-dessus est appelée "simulation détaillée" ou "diffusion simple" ; tous les processus sont décrits en détail, l'un après l'autre. Cette méthode n'est en pratique applicable que lorsque le nombre moyen d'interactions par trajectoire reste assez faible (de l'ordre de la centaine). Il existe d'autres types d'algorithmes, dit "simulation condensée" où les interactions sont groupées et "simulation mixte" où seules les interactions affectant peu la particule incidente sont groupées, les autres étant simulées en détail.

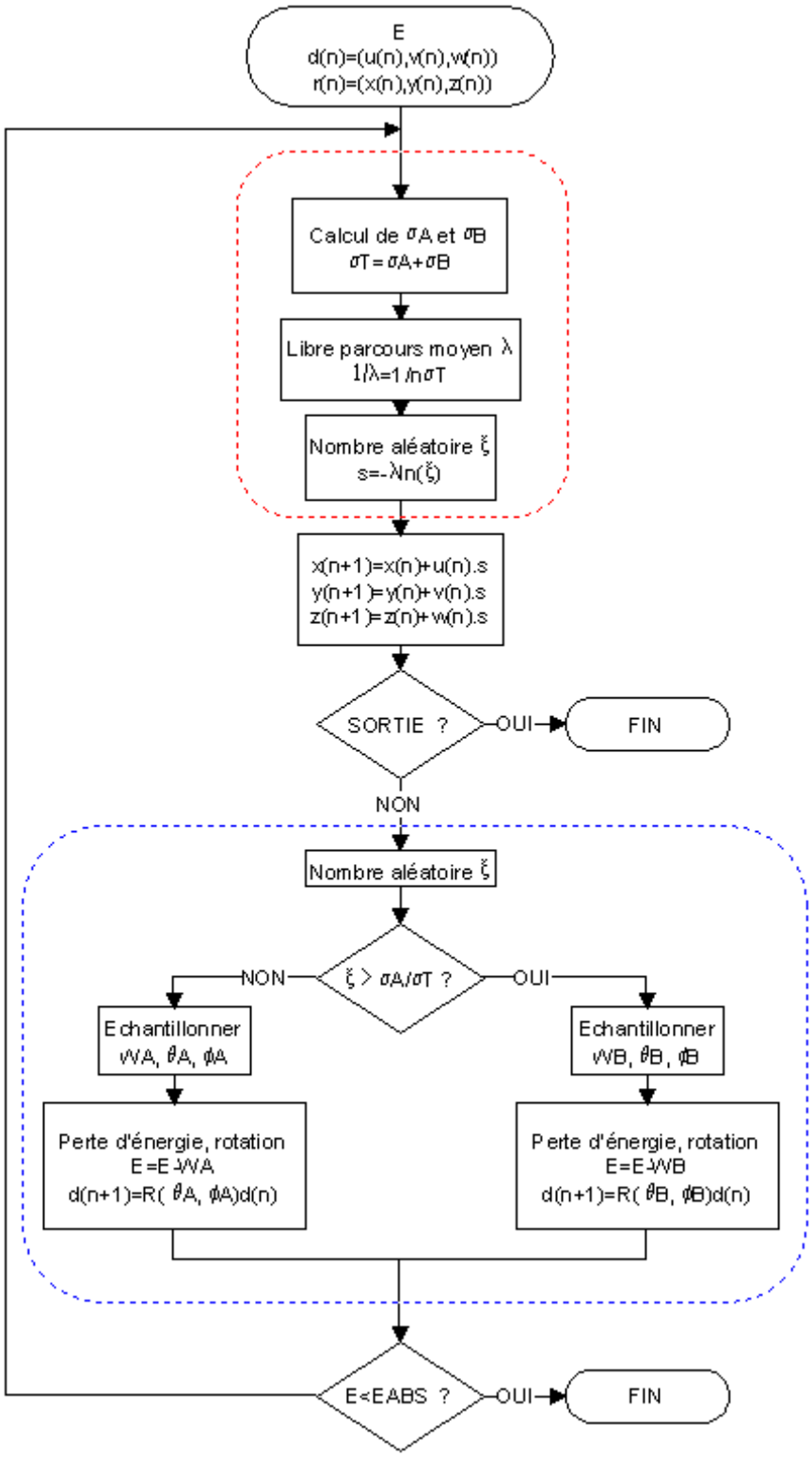


Figure II–12 : Principe de la méthode de Monte Carlo pour la simulation d'une trajectoire pour deux mécanismes d'interaction A et B

Interaction dans les milieux condensés

La méthode générale décrite ci-dessus n'est strictement applicable qu'à trois conditions. D'une part elle impose que la trajectoire de la particule soit définissable. D'autre part toutes les sections efficaces sont calculées pour des atomes isolés et la méthode n'est donc valable que pour des milieux infiniment dilués. Enfin, il y a perte totale de cohérence entre deux interactions successives. Aussi la méthode ne peut prétendre simuler des effets comme la diffraction de rayons X ou d'électrons par des cristaux. Nous allons développer ces points et voir dans quelles conditions cette méthode peut tout de même être appliquée aux solides amorphes ou même polycristallins.

Une trajectoire peut être assignée à une particule si son libre parcours moyen est supérieur à la distance entre deux centres diffuseurs c'est à dire deux atomes. Dans le cas contraire, un même atome pourrait diffuser deux fois la particule. En ce qui concerne les photons, les libres parcours moyens sont suffisamment grands pour que cette condition soit toujours remplie pour des énergies supérieures à la dizaine d'eV. Pour les électrons, le libre parcours moyen élastique devient inférieur à 1 Å quand leur énergie est inférieure à environ 50 eV de sorte que la méthode décrite ci-dessus n'est plus applicable en deçà de ces énergies. Pour les électrons de 100 eV, la longueur d'onde de De Broglie est de 1,2 Å, pour des photons de 100 eV la longueur d'onde est de 12 nm. La particule n'est donc pas vraiment localisable mais sa trajectoire peut être vue comme la position du centre du paquet d'onde.

Considérons à présent un matériau amorphe. Le schéma général de la simulation est valide si les sections efficaces tiennent compte d'un effet d'agrégation de la matière si celui ci est important. Il est toujours possible de faire des calculs de structure atomique pour un atome dans une molécule et non pas isolé. Les sections efficaces calculées en sommant les amplitudes de diffusion sont alors moléculaires et la prise en compte de ces effets d'agrégation exacte. Toutefois cette méthode est ardue à mettre en œuvre et rarement utilisée. Le plus souvent les sections efficaces moléculaires sont obtenues comme la somme des sections efficaces atomiques et des corrections de densité appliquées. En particulier pour les diffusions inélastiques, la plupart des interactions se font avec les électrons des couches externes, elles sont donc très sensibles à la chimie du matériau. Fort heureusement, les diffusions inélastiques sont principalement régies par un seul paramètre, l'énergie d'excitation moyenne I, qui est accessible expérimentalement. Les probabilités de transitions sont également calculées pour un atome neutre et isolé. La probabilité de

transition étant directement proportionnelle aux densités d'états électroniques dans les deux couches concernées, elle est dépendante de la nature de la liaison chimique dans laquelle l'atome est engagé. Toutefois ces effets ne sont vraiment importants que pour les transitions impliquant une couche externe (couche de valence). De plus la connaissance des probabilités de transition n'est requise que pour simuler les intensités absolues, elle n'est pas nécessaire pour des calculs en intensités relatives (I/Istd).

En ce qui concerne les effets cohérents, ceux ci ne se manifestent que si la particule interagit seulement avec un ou quelques domaines cohérents. La simulation est donc valable dans un milieu polycristallin si la particule rencontre un grand nombre (disons plus d'une vingtaine) de cristallites orientées aléatoirement le long de sa trajectoire. Prenons le cas d'une alumine polycristalline ayant des cristallites orientées aléatoirement. Dans Al_2O_3 massive, le parcours total d'un électron est d'environ 20 nm à 1 keV et 1,2 μm à 10 keV. Le libre parcours moyen pour un photon est de l'ordre de 0,9 μm à 1 keV et 160 μm à 10 keV. La simulation peut donc être applicable pour des tailles de cristallites de l'ordre de 1,2 μm/20 = 60 nm (ou plus petites) lorsque l'énergie initiale de l'électron est supérieure à 10 keV.

Quelques dernières remarques doivent également être faites. Le matériau dans lequel le transport de particules sera simulé devra avoir une composition chimique connue et homogène. Les sections efficaces n'étant pas analytiques, elles sont calculées dans le cadre d'approximations. Souvent, ce ne sont pas les sections efficaces provenant de calculs les plus raffinés qui sont utilisées mais des sections efficaces qui permettent d'obtenir un échantillonnage rapide des libres parcours moyens, pertes d'énergie et angles de diffusions. La validité des sections efficaces utilisées sera en fin de compte confirmée par des comparaisons avec des résultats expérimentaux.

II.1.g Simulation du transport d'électrons en présence d'un champ externe

Nous avons vu au premier chapitre que les échantillons isolants pouvaient piéger des électrons, donnant naissance à un champ électrique à l'intérieur de l'échantillon. Le transport d'électron dans la matière soumis à un champ externe (champ électrique ou champ magnétique) peut également se simuler par la méthode de Monte Carlo dans certaines conditions. Il suffit de remplacer les segments de droite entre deux diffusions par

les trajectoires des électrons soumis à ce champ externe. Le principe de la méthode est illustré sur la Figure II–13.

On aperçoit alors les avantages de la méthode de Monte Carlo, la mise en équation du problème se fait de façon simple et intuitive. La prise en compte d'un champ externe pour le transport d'électron dans l'équation de Boltzmann deviendrait très vite inextricable. Nous allons tout d'abord préciser dans quelles conditions ce type d'approche est valable puis nous ferons le point sur les différentes méthodes proposées dans la littérature.

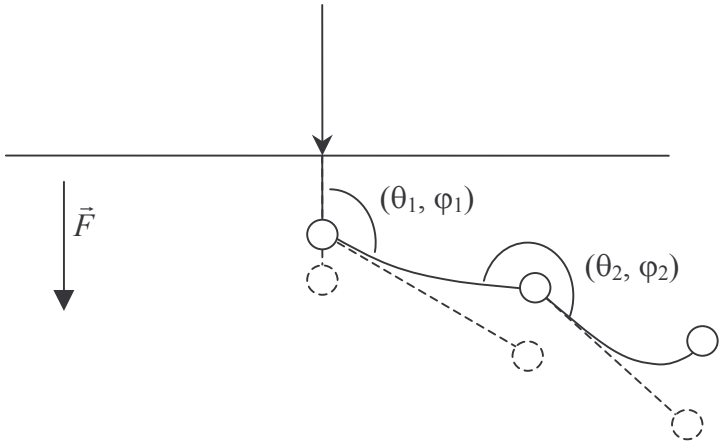


Figure II–13 : Principe de superposition des effets du champ électrique et du transport des électrons dans la matière. Les cercles symbolisent les interactions, les pointillés la trajectoire de l'électron et l'interaction suivante en l'absence de champ. Les traits pleins représentent la trajectoire de l'électron et l'interaction suivante en présence d'un champ électrique externe

Hypothèses

Nous désirons superposer les effets de la diffusion d'un électron dans la matière avec ceux d'un électron soumis à un champ électromagnétique externe. Ceci impose les deux hypothèses suivantes : les sections efficaces ne doivent pas être modifiées par le champ externe et il faut reconstruire les trajectoires par petits pas.

Le champ électrique doit être supposé suffisamment faible pour ne pas modifier les sections efficaces, c'est à dire qu'il ne polarise pas suffisamment les cortèges électroniques des atomes pour influer de manière significative sur les différentes sections efficaces.

Les segments de droite entre deux interactions seront remplacés par la trajectoire d'un électron dans le champ donné. Cette méthode implique que les effets du champ électrique soient très faibles sur l'énergie de la particule de façon à pouvoir considérer les sections efficaces constantes entre deux pas de calcul. C'est le cas si nous limitons

artificiellement le libre parcours à des valeurs plus faibles que leur valeur physique pour lesquelles cette dernière condition est vérifiée.

Enfin, dans le cas général, il n'existe pas de solution analytique pour les trajectoires des électrons soumis au seul champ externe (transport dans le vide). Seules sont connues les trajectoires d'un électron soumis à des champs simples, par exemple un champ électrique uniforme. Ceci justifie l'utilisation de solutions approchées obtenues en fractionnant la trajectoire par petits pas.

Bibliographie

Les équations du mouvement d'un électron dans un champ électrique $\vec{F}$ et un champ magnétique $\vec{B}$ s'écrivent [39] :

$$\text{(II–37)} \qquad \frac{d^2\vec{r}}{dt^2} = \frac{-e}{m_e\gamma}\left(\vec{F} - \frac{1}{c^2}\left(\vec{F}.\vec{v}\right)\vec{v} + \vec{v}\wedge\vec{B}\right) \text{ avec } \vec{v} = \frac{d\vec{r}}{dt} \text{ et } \gamma = \frac{1}{\sqrt{1-\frac{\|\vec{v}\|^2}{c^2}}}$$

La distance S(t) parcourue depuis le temps t=0 obéit à l'équation différentielle :

$$\text{(II–38)} \qquad \frac{dS}{dt} = \|\vec{v}\|$$

Dans la suite, nous nous restreindrons à un champ électrique seul ($\vec{B}$=0). La plupart des auteurs se limitent au cas non relativiste ce qui n'est pas une trop mauvaise approximation ($v^2/c^2 \approx 0{,}07$ à 20 keV) pour les énergies de la microanalyse X. C'est le cas de Kotera et al. [37], Renoud [58], Jbara et al. [31], Ko et al. [36], et plus récemment Odoff [51]. Dans ce cas, il ne reste plus que le premier terme entre parenthèses dans la formule (II–37).

La trajectoire est reconstruite en cherchant une solution sous forme de séries au deuxième ordre en t pour l'équation différentielle (II–37) et au premier ordre en t pour (II–38). Pour un champ électrique F_z suivant l'axe z, les positions $(x_{n+1},y_{n+1},z_{n+1})$ au point n+1 sont données par les positions (x_n,y_n,z_n), vitesses (v_{xn},v_{yn},v_{zn}) et champ F_{zn} au pas n par :

$$\text{(II–39)} \qquad \begin{cases} x_{n+1} = x_n + v_{xn}\Delta t \\ y_{n+1} = y_n + v_{yn}\Delta t \\ z_{n+1} = z_n + v_{zn}\Delta t - \dfrac{eF_{zn}}{2m_e}\Delta t^2 \end{cases}$$

$$S = \sqrt{v_{xn}{}^2 + v_{yn}{}^2 + v_{zn}{}^2}.\Delta t \qquad \text{(II–40)}$$

L'énergie en fin de pas est déterminée grâce au potentiel V par :

$$E_{n+1} = E_n + e\left(V\left(z_{n+1}\right) - V\left(z_n\right)\right) \qquad \text{(II–41)}$$

La direction en fin de pas est obtenue à l'aide des vitesses que l'on obtient en dérivant les relations (II–39) par rapport à Δt.

La méthode de simulation est la suivante :

1) S est donné par les sections efficaces
2) Δt est calculé par la relation (II–40)
3) Les nouvelles coordonnées sont calculées à l'aide de (II–39)
4) L'énergie de la particule et sa direction sont corrigées
5) On simule l'interaction suivante

Les auteurs ne vérifient pas si les conditions de constance de la section efficace sur le pas sont vérifiées ou si le développement en série n'est pas tronqué à un ordre trop faible. Odoff découpe les segments entre deux interactions en un nombre arbitraire (30) de petits segments pour lesquels il recalcule la trajectoire sans préciser si ce découpage est suffisant et si les résultats de simulations sont stables vis à vis de ce paramètre.

Bielajew [12b] décrit dans quelles conditions on peut séparer la contribution du champ et des diffusions pour un programme de type "simulation condensée". Il montre que les deux problèmes se superposent lorsqu'on limite le pas de la simulation pour que le champ, l'énergie et la direction du mouvement soient peu changés par le champ et les diffusions le long du pas. Il propose l'équation différentielle à laquelle obéit la trajectoire paramétrée en fonction de S. Il donne la solution de cette équation sous forme de série au deuxième ordre en S et indique la méthode à suivre pour reconstruire les trajectoires :

1) On choisit S suffisamment petit pour que :
   - L'énergie de l'électron varie peu sur S
   - La direction de mouvement varie peu sur S
   - Le champ varie peu sur S
2) On calcule les déviations causées par le champ et par les diffusions sur S
3) Les nouvelles coordonnées, énergie et direction de mouvement sont donnés par S
4) On répète le processus

Enfin les trajectoires pour un électron relativiste dans un champ électrique uniforme F_z suivant l'axe z s'écrivent [12b] :

$$\text{(II–42)} \qquad \begin{cases} x = x_0 + vx_0 t \\ y = y_0 + vy_0 t \\ z = z_0 + \dfrac{1}{a}\left(\cosh(act) - 1 + \dfrac{vz_0}{c}\sinh(act)\right) \end{cases} \quad \text{avec } a = \frac{-eF_z}{\gamma_0 m_e c^2}$$

où les indices 0 se réfèrent au temps t=0.

Le logiciel PENELOPE

PENELOPE est un groupe de routines qui permet d'échantillonner des libres parcours, pertes d'énergie et angles de déviation pour la simulation du transport d'électrons, de positrons et de photons dans la matière. Il utilise un algorithme de transport du type "simulation mixte". Ces routines ont été développées à l'origine pour des domaines d'énergies supérieures à celles de la microanalyse X (1 keV-1 GeV), en vue d'applications en radiodosimétrie ou pour la conception de détecteurs de particules de grandes énergies. Llovet [43] a montré leur pertinence et leur apport pour simuler les intensités X de la microanalyse par sonde électronique. Nous nous bornerons à décrire brièvement les modèles de sections efficaces et la structure générale de l'algorithme. Pour plus de détails, le lecteur est invité à consulter le manuel de référence [59].

II.1.h Interactions électron-matière

Diffusions élastiques

Le modèle de section efficace utilisé dans PENELOPE est calculé par résolution du développement en ondes partielles de l'équation de Dirac [7]. Le potentiel électrostatique utilisé est issu de calculs de structure atomique de champ moyen de type Hartree-Fock. Le calcul est effectué sur un atome isolé, sans prendre en compte les changements de densités électroniques des couches externes dues aux liaisons chimiques. Toutefois, l'effet de ces couches externes n'est sensible qu'aux très petits angles de diffusion (pour des grands paramètres d'impact) de sorte que le libre parcours moyen de transport n'est pas sensiblement affecté. Le modèle prend également en compte les effets de polarisation de l'atome par l'électron incident à basse énergie par un calcul perturbatif. La section efficace différentielle élastique est calculée avant la simulation et stockée sous forme numérique dans une base de donnée générant des erreurs d'interpolations inférieures à 0,1 %.

Diffusions inélastiques

Les diffusions inélastiques sont prises en compte par le modèle de GOS de Liljequist [61]. Chaque couche électronique, occupée par f_i électrons, est modélisée par un oscillateur d'énergie de résonance W_i.

$$\frac{df(Q,W)}{dW} = \sum_{i=1}^{M} f_i F_i(W_i;Q,W) \qquad \text{(II–43)}$$

$$F_i(W_i;Q,W) = \delta(W-W_i)\theta(W_i-Q) + \delta(W-Q)\theta(Q-W_i)$$

Les énergies de résonance W_i des oscillateurs sont calculées à partir des énergies d'ionisation U_i des différentes couches de façon à respecter la règle de somme (II–18) qui s'écrit :

$$\sum_i f_i \ln W_i = Z \ln I \qquad \text{(II–44)}$$

Les énergies d'ionisation U_i provenant de Lederer et Shirley [40] ainsi que les potentiels d'ionisation moyens I provenant de Berger et Seltzer [9] sont utilisés. Lors d'une collision où l'énergie W a été transférée au iéme oscillateur, un électron secondaire d'énergie E_s=W-U_i est émis dans la direction du moment de transfert $\vec{q}$.

L'intérêt de ce modèle est qu'il simule les diffusions inélastiques de façon discrète, c'est à dire qu'il prend en compte les fluctuations de perte d'énergie. La vérification de la règle de somme (II–44) permet d'obtenir un comportement à haute énergie (E >> max{W_i}) semblable à loi de Bethe. La modélisation simple du GOS en seulement deux branches permet d'échantillonner les pertes d'énergies W et énergies de recul Q de façon simple et donc rapide.

Bremsstrahlung

Le rayonnement de freinage ou bremsstrahlung est produit par la décélération de l'électron dans le champ du noyau. L'électron incident perd une énergie W et un photon d'énergie W est émis. Dans le modèle de PENELOPE, les déviations de l'électron incident lors du processus sont négligées. La section efficace Bethe-Heitler est modifiée à basse énergie par un facteur empirique et n'est utilisée que pour échantillonner la perte d'énergie W. Les directions d'émission du photon sont échantillonnées à partir de la section efficace différentielle de Kirkpatrick-Wiedmann-Statham [69].

Algorithme de transport

L'algorithme de transport est la façon dont le programme Monte Carlo enchaîne les différentes interactions dans la matière. L'algorithme de transport pour une simulation détaillée est indiqué Figure II–12. Celui de PENELOPE, pour les électrons, est plus compliqué car il permet de grouper les interactions les plus probables mais affectant peu

l'électron (diffusions inélastiques avec faible perte d'énergie, diffusions élastiques à faible angle) appelées dans la suite interactions "douces". Ne sont simulées en détail que les interactions qui affectent beaucoup l'état de l'électron incident ou interactions "dures". C'est un algorithme du type "simulation mixte". L'intérêt majeur de ce type d'algorithme est d'augmenter sensiblement la vitesse de reconstruction des trajectoires.

Le libre parcours moyen entre deux évènements durs est calculé à partir des sections efficaces totales restreintes. Par exemple pour les sections efficaces élastiques, le libre parcours moyen entre deux diffusions dures λ_H est égal à :

$$\frac{1}{\lambda_H} = n \int_{\theta_c}^{\pi} \frac{d\sigma}{d\theta} d\theta \qquad \text{(II–45)}$$

où θ_C est un petit angle qui est un paramètre du modèle de diffusion. Ainsi plusieurs paramètres contrôlent au delà de quel seuil les différentes interactions sont considérées comme dures.

L'effet des diffusions douces est pris en compte par une interaction artificielle placée de façon aléatoire entre deux diffusions dures (voir Figure II–14). Les caractéristiques de ces interactions artificielles (par exemple l'angle χ de la Figure II–14) sont déterminées par théorie de diffusion multiple sur les sections efficaces restreintes.

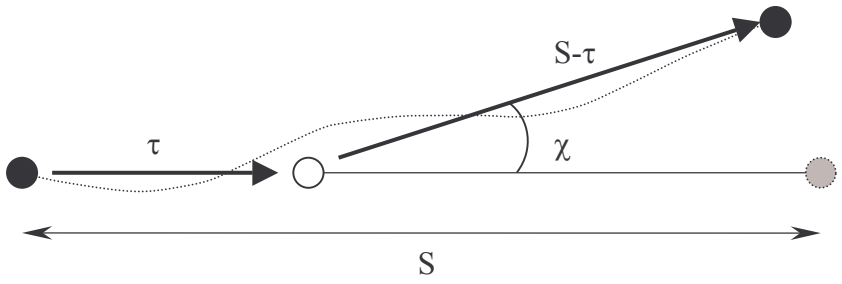


Figure II–14 : Algorithme de transport de PENELOPE pour les électrons.
La courbe en pointillés correspond à la trajectoire "réelle" de l'électron entre les deux interactions dures, les deux flèches à la trajectoires simulée. S est la distance entre les deux interactions dures, la distance τ est choisie aléatoirement entre 0 et S

Cette méthode permet d'obtenir les bonnes valeurs pour les déplacements lorsque l'effet de l'interaction artificielle est peu important, c'est à dire pour une valeur suffisamment petite des différents paramètres. On peut noter que ce type d'algorithme permet de travailler en simulation détaillée, par exemple en simulation détaillée des diffusions élastiques pour θ_C=0.

II.1.i Interactions photon-matière

PENELOPE prend en compte la diffusion cohérente (Rayleigh), la diffusion incohérente (Compton), l'effet photoélectrique et la création de paires électron-positron. Ce dernier mécanisme n'intervient que pour des énergies du photon supérieures à 1022 keV, nous n'en parlerons pas puisque ces énergies ne sont jamais atteintes en microanalyse. L'algorithme de transport est de type "simulation détaillée" pour les photons puisque leur nombre d'interaction avant absorption est toujours faible.

Diffusions Rayleigh et Compton

Pour la diffusion Rayleigh, PENELOPE utilise une approximation analytique des facteurs de forme obtenus par calculs Hartree-Fock de structure atomique.

Dans une diffusion Compton, le photon incident d'énergie E est absorbé par un électron du cortège atomique qui émet un photon d'énergie E'. Le modèle utilisé dans PENELOPE s'appuie sur l'approximation d'impulsion relativiste. Elle permet de prendre en compte l'élargissement Doppler et les effets de liaison des électrons. Un modèle analytique reproduisant fidèlement les profils Compton obtenus par calcul de structure atomique de type Hartree-Fock est utilisé.

Effet photoélectrique

L'effet photoélectrique est l'absorption d'un photon par un atome suivie de l'émission d'un électron. PENELOPE utilise des sections efficaces atomiques tabulées à l'aide du programme XCOM de Berger et Hubbell [8]. La direction des photoélectrons est échantillonnée à partir d'une section efficace différentielle de Sauter [62].

Relaxations atomiques

PENELOPE prend en compte les relaxations atomiques résultant d'une ionisation de la couche K. Le logiciel simule les électrons Auger KL et les rayonnements K_α ou K_β de fluorescence. Les probabilités de transition utilisées sont celles tabulées par Perkins [52].

II.1.j Structure générale de l'algorithme

Fichier du matériau

Un fichier contenant des paramètres spécifiques aux matériaux dans lesquels les trajectoires seront reconstruites est créé. Il contient des informations comme la

composition chimique de l'échantillon, les libres parcours moyens en fonction de l'énergie pour différents processus, etc. Sa principale utilité est d'augmenter la vitesse de l'algorithme en mémorisant différentes grandeurs qui n'auront plus besoin d'être recalculées pendant la simulation.

Utilisation des routines

Deux routines permettent de gérer de façon très simple pour l'utilisateur les caractéristiques des trajectoires. La première nommée JUMP, calcule à partir du type de particule (électron ou photon) et de son énergie le libre parcours DS jusqu'à la prochaine interaction. Elle effectue les étapes correspondant à la partie entourée en rouge de la Figure II–12. Une seconde routine, KNOCK, détermine le type d'interaction à simuler, la perte d'énergie W et les angles de déviation (θ,ϕ) de cette interaction. La routine effectue la rotation de la direction du mouvement adéquate et diminue l'énergie de la particule incidente de W. Dans le cas où une particule secondaire serait créée (par exemple un photon de bremsstrahlung), elle mémorise ses caractéristiques. Si la particule est un photon et que la couche K a été ionisée, elle gère la production d'électrons Auger et de rayonnements X de fluorescence. KNOCK effectue les étapes correspondant à la partie entourée en bleu de la Figure II–12.

La routine START initialise les deux routines précédentes à chaque début de trajectoire (elle force la prochaine interaction à être un événement artificiel). La routine CLEANS prépare et initialise une zone mémoire (la pile des secondaires) pour enregistrer les particules secondaires créées le long des trajectoires. La routine SECPAR(LEFT) renvoie LEFT, le nombre de particules secondaires restant dans la pile, restore les caractéristiques de la particule secondaire située sur le haut de la pile pour simuler sa trajectoire et l'élimine de la pile.

Il appartient à l'utilisateur d'écrire un programme pour générer des trajectoires complètes. L'algorithme type pour générer une trajectoire dans un milieu ayant plusieurs matériaux est présenté Figure II–15. Le programme doit mémoriser le long de chaque trajectoire les quantités physiques qu'il faut simuler. Il doit également calculer, après génération d'un grand nombre de trajectoires, la moyenne Monte Carlo et les erreurs statistiques des quantités simulées.

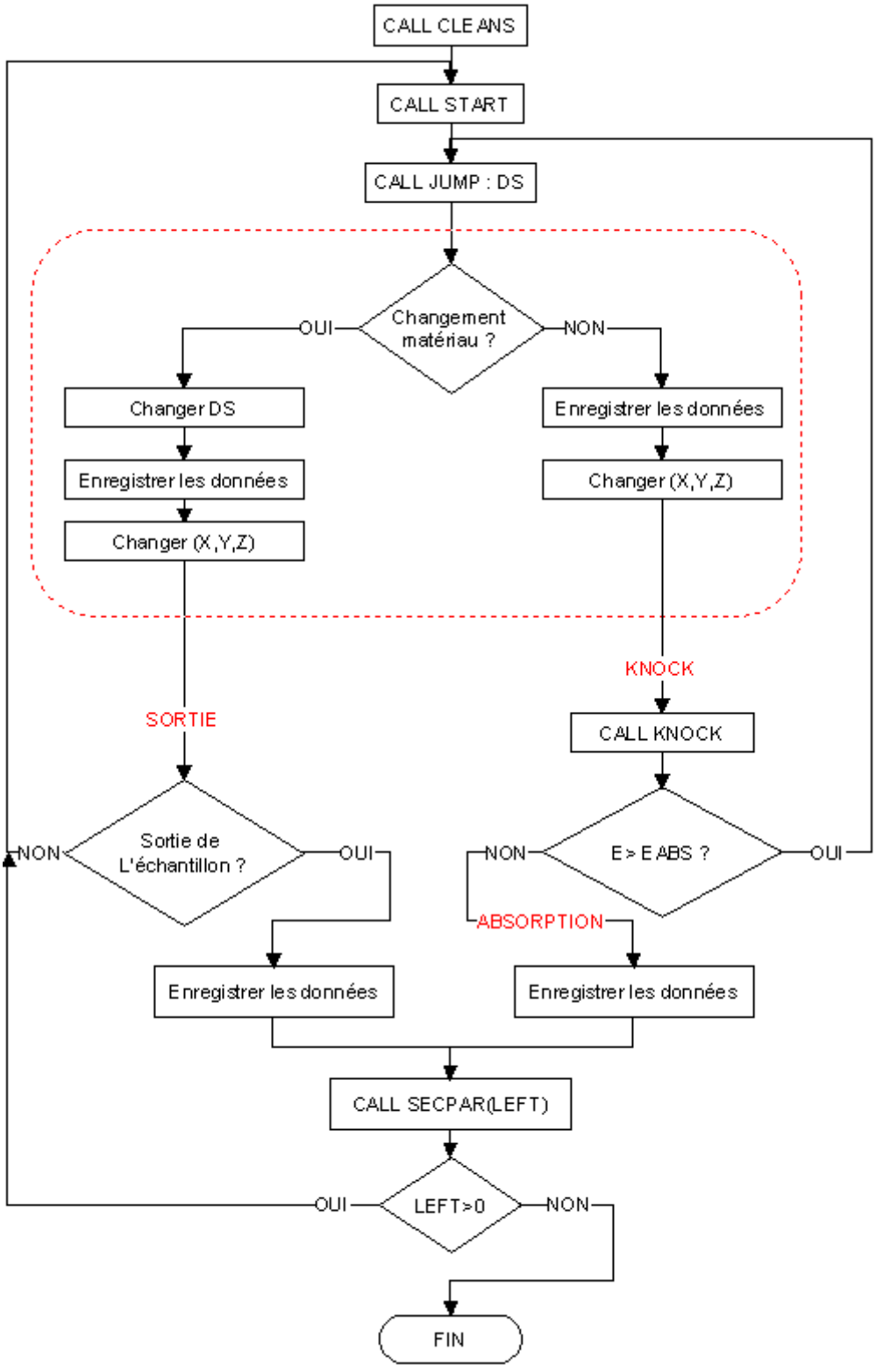


Figure II–15 : Algorithme général pour la génération de trajectoires avec PENELOPE. La partie entourée en rouge doit être écrite par l'utilisateur en fonction de la géométrie et des quantités à enregistrer spécifiques au problème

III Résultats de simulations

Ce chapitre rassemble les résultats obtenus au cours de ce travail à l'aide du programme de simulation que nous avons écrit. Ce programme, pour obtenir les intensités X émergentes utilisées en microanalyse par sonde électronique, simule les trajectoires d'électrons et de photons par la méthode de Monte Carlo en utilisant le groupe de routines PENELOPE. Dans une première partie, nous exposons les principales caractéristiques du programme, les développements originaux qui ont été apportés pour en améliorer l'efficacité et des comparaisons de simulations avec des mesures obtenues sur des échantillons massifs et conducteurs. La deuxième partie de ce chapitre est consacrée à la simulation dans les milieux isolants, c'est à dire en présence d'un champ électrique interne. Enfin, les résultats de simulations concernant les milieux rugueux et poreux sont présentés dans la troisième partie.

Description et validation du programme

Un programme utilisant le groupe de routines PENELOPE a été écrit en FORTRAN. Ce programme gère les trajectoires des électrons et photons dans un échantillon multicouche dont la géométrie (nombre de couches, composition, épaisseur) est spécifiée par l'utilisateur. Il permet de simuler les densités d'ionisation en profondeur, l'intensité émergente des raies K caractéristiques, la distribution énergétique des photons émergents (appelée plus loin spectre complet) et la distribution énergétique des électrons rétrodiffusés. Un exemple de trajectoires d'électrons et de photons dans de l'alumine massive obtenues avec ce programme est présenté Figure III–1. Les trajectoires correspondent bien à l'idée que l'on pouvait en avoir à l'issue du deuxième chapitre : des trajectoires très heurtées pour les électrons (en rouge) et une seule ligne droite pour les photons (en bleu) qui sont absorbés en une interaction.

Nous allons tout d'abord expliciter les modifications que nous avons dû apporter à PENELOPE. Il existe deux méthodes pour obtenir par simulation l'intensité des rayons X émergeant d'un échantillon bombardé par un faisceau électronique. La première consiste à calculer la distribution des processus créateurs de photons en profondeur (ionisation $\Phi(\rho z)$ ou bremsstrahlung $\Phi_b(E,\rho z)$). L'intensité émergente est obtenue par intégration de la distribution en profondeur corrigée d'un facteur d'absorption. La seconde méthode revient

à simuler directement la création et le transport de photon. Pour chacune de ces méthodes, les intensités simulées seront comparées à des résultats expérimentaux.

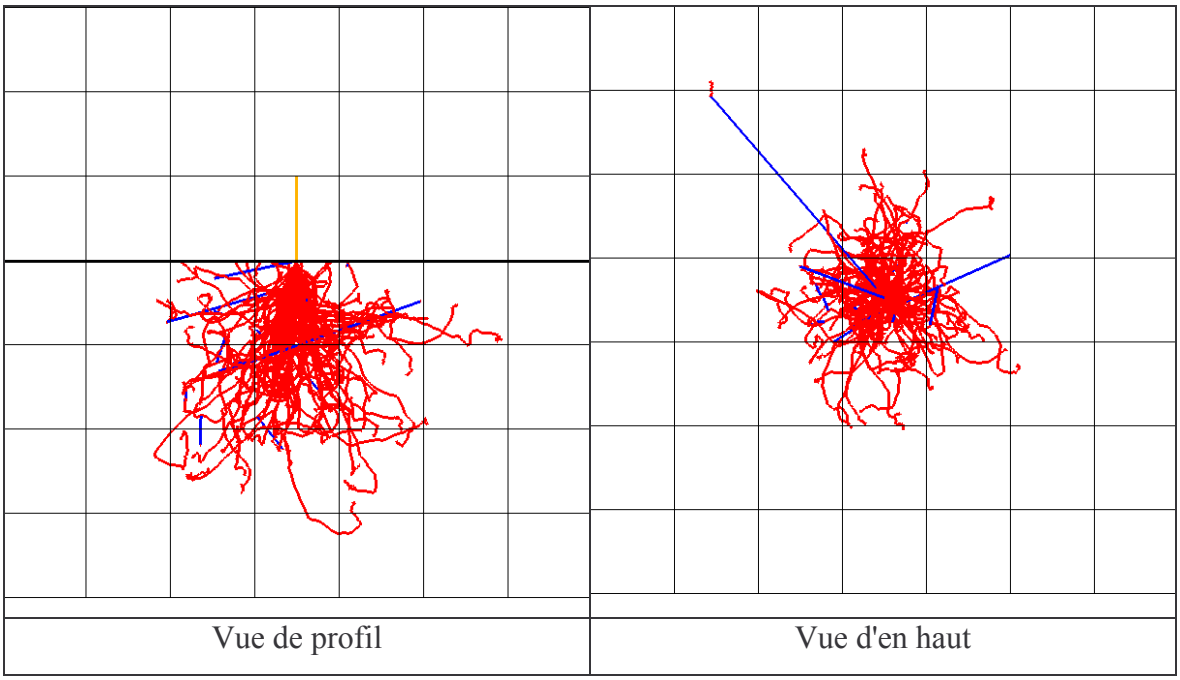


Figure III–1 : Exemple de trajectoires d'électrons (en rouge) et de photons (en bleu) dans l'alumine massive obtenues à l'aide du programme. Energie primaire des électrons de 20 keV, 100 trajectoires, le quadrillage est espacé d'un micromètre

III.1.a Modifications apportées à PENELOPE

La version de PENELOPE disponible lors de ce travail ne permettait pas de simuler le transport de photons à des énergies inférieures à 1 keV. Afin de pouvoir simuler le transport des photons O Kα, très importants pour notre application puisque l'oxygène est présent dans tous les supports de catalyseur, nous avons entrepris une adaptation des routines gérant l'effet photoélectrique et les relaxations atomiques ainsi qu'une extension de la base de données afin de diminuer le seuil d'énergie minimal pour la simulation du transport de photons. Ces modifications se sont faites grâce à l'aide des auteurs de PENELOPE lors de l'écriture de la version 2001, disponible à présent et qui autorise le transport de photons jusqu'à 100 eV.

Les sections efficaces d'effet photoélectrique ont été extraites de la base de données EPDL97 (Evaluated Photon Data Library) [20] du Lawrence Livermore National Laboratory. Ces sections efficaces ont été obtenues à partir des travaux de Scofield et sont

précises à quelques pour cent près au delà de 1 keV. Aux plus basses énergies les incertitudes sont beaucoup plus importantes, de l'ordre de 10 à 20 % pour des énergies supérieures à 500 eV et jusqu'à 100 à 200 % en deçà. Les sections efficaces étant calculées pour des atomes neutres et isolés, la perturbation des coefficients d'absorption proches des seuils d'ionisation (Extended X-ray Absorption Fine Structure) apportée par les atomes voisins dans une molécule ou un cristal ne sont pas prises en compte.

La cascade de désexcitation atomique après ionisation d'une couche interne (K, L_1, L_2 ou L_3) est simulée en détail jusqu'à migration de toutes les lacunes dans les couches M ou plus externes. Les probabilités de transition ont été extraites de la base de donnée EADL (Evaluated Atomic Data Library) [52] du Lawrence Livermore National Laboratory. Les incertitudes sur ces probabilités sont de l'ordre de 1 % pour des transitions à partir de la couche K et bien supérieures pour les couches L.

III.1.b Intensités émergentes par intégration de Φ(ρz)

Principe de calcul

La densité d'ionisation en profondeur notée ϕ(ρz), est le nombre d'ionisations par unité d'épaisseur de masse générées par le faisceau d'électrons à la profondeur de masse ρz (produit de la densité du matériau ρ par la profondeur géométrique z). Autrement dit, le faisceau d'électrons produit dn=ϕ(ρz)d(ρz) ionisations dans la couche comprise entre ρz et ρz+d(ρz). La distribution d'ionisation en profondeur normalisée par Castaing Φ(ρz) est égale au rapport de ϕ(ρz) par l'intensité émise par une couche infiniment fine, de même composition chimique excitée par le même faisceau. La distribution Φ(ρz) a alors la propriété d'être sans dimension et indépendante du nombre d'électrons incidents (mais pas de leur énergie initiale).

L'intensité d'une raie mesurée dans la direction faisant un angle Θ avec la surface de l'échantillon supposée plane est proportionnelle à l'intégrale de la densité d'ionisation en profondeur normalisée selon Castaing Φ(ρz) (voir équation (V–5) pour la dépendance exacte) :

$$I_{mes} \propto \int \Phi(\rho z) \exp\left(-\frac{\mu \rho z}{\sin(\Theta)}\right) d(\rho z) \qquad \text{(III–1)}$$

où μ est le coefficient d'absorption massique de la raie considérée.

Il est ainsi possible d'évaluer en unités arbitraires l'intensité émergente à partir de la courbe Φ(ρz). La simulation de la courbe Φ(ρz) s'obtient en discrétisant la distribution. L'échantillon supposé homogène est découpé en N tranches d'égales épaisseurs Δz et Φ(ρz) est supposé constante sur [iΔz,(i+1)Δz]. Δz doit être choisi petit devant une longueur typique de variation de Φ(ρz). Le nombre de tranches N doit être choisi de façon à ce que la profondeur totale de pénétration des électrons soit inférieure à NΔz.

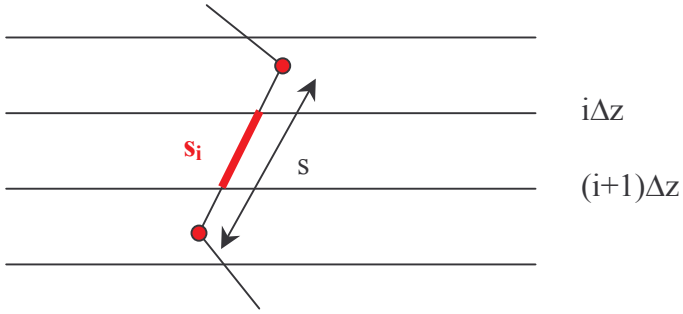


Figure III–2 : Contribution à Φ(ρz) d'un segment de trajectoire

La contribution du segment de trajectoire j de longueur s à $\Phi_i=\Phi(\rho i\Delta z)$ est égale à :

$$(\text{III–2}) \qquad \left(\Phi_i\right)_j = \frac{\sigma_K(E)s_i}{\sigma_K(E_0)\Delta z}$$

Dans cette expression, s_i est la longueur du segment de trajectoire comprise dans la tranche i (voir Figure III–2), E l'énergie de l'électron sur le segment, σ_K la section efficace d'ionisation et E_0 l'énergie initiale des électrons incidents. La section efficace d'ionisation que nous avons utilisée est celle du modèle optique proposé par Mayol et Salvat [45] qui était, au début de ce travail, le modèle disponible le plus proche des résultats expérimentaux [43]. La contribution pour la trajectoire complète est obtenue en sommant les $(\Phi_i)_j$ sur tous les segments de la trajectoire.

L'intensité mesurée (en unités arbitraires) est alors égale à :

$$(\text{III–3}) \qquad I_{mes} = \rho.\Delta z \sum_{i=1}^{N} \Phi_i \exp\left(\frac{-\mu.\rho.i\Delta z}{\sin\Theta}\right)$$

Après simulation d'un grand nombre de trajectoires, l'estimateur Monte Carlo des Φ_i est obtenu ainsi que l'estimateur de l'erreur au seuil de 99,7 %. On obtient alors la courbe Φ(ρz) discrétisée. L'évaluation de l'estimateur de l'erreur statistique de I à partir de cette

courbe $\Phi(\rho z)$ est assez délicate car les Φ_i sont corrélés entre eux de façon non triviale. Le calcul de l'intensité émergente se fait donc pour chaque trajectoire à l'aide de la formule (III–3) et l'estimateur Monte Carlo est obtenu à partir de ces intensités partielles.

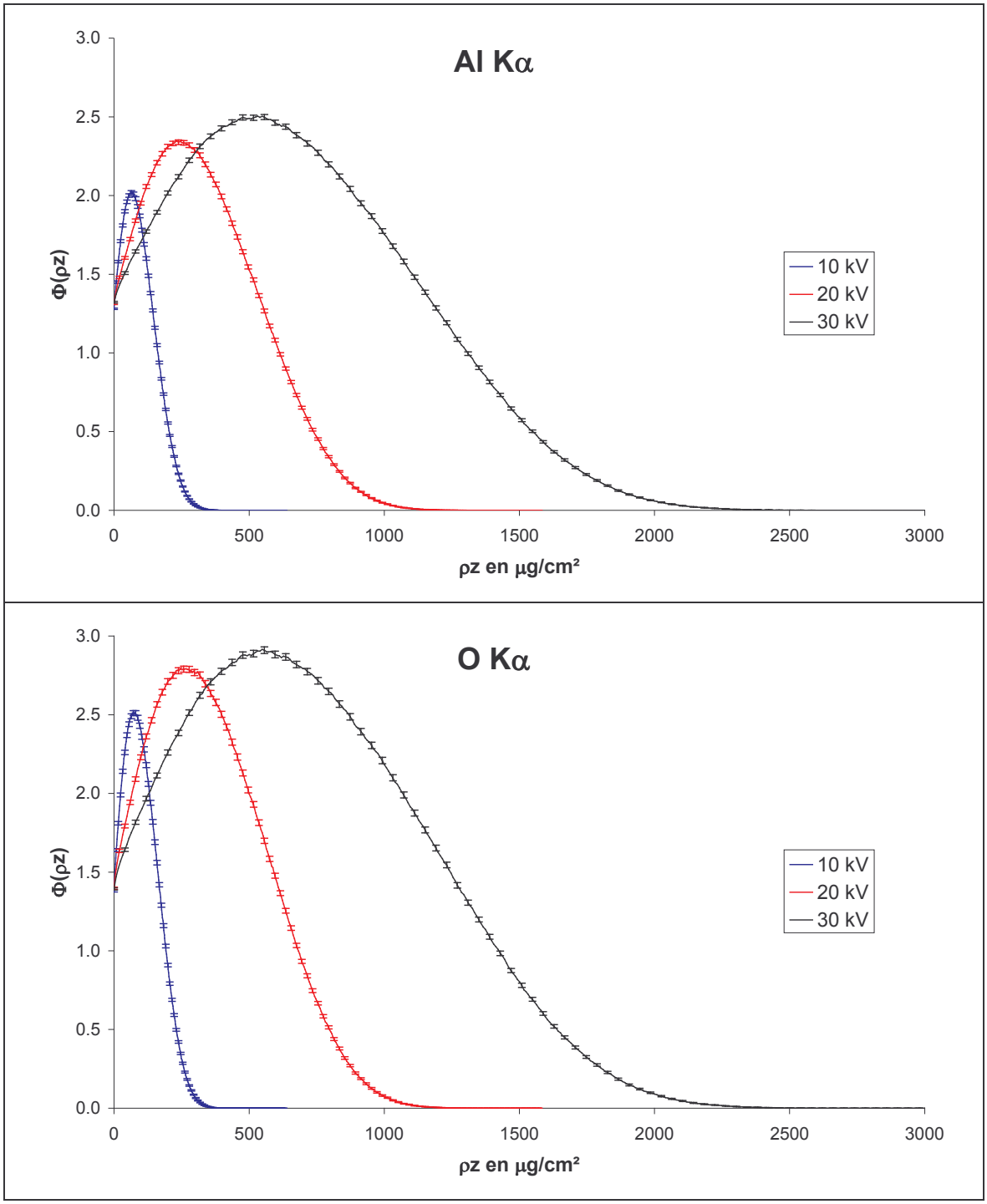


Figure III–3 : Distribution d'ionisation en profondeur pour Al Kα et O Kα dans Al_2O_3 à 10, 20 et 30 keV (500 000 trajectoires)

Des courbes Φ(ρz) simulées par le programme pour Al Kα et O Kα dans l'alumine Al_2O_3 pour des énergies incidentes de 10, 20 et 30 keV sont présentées Figure III–3. On retrouve des courbes Φ(ρz) "en cloche", avec des ionisations produites d'autant plus profondément dans le matériaux que l'énergie des électrons incidents est importante.

Comparaison avec des résultats expérimentaux

Les courbes Φ(ρz) simulées pour du magnésium en trace (0,009 % poids) dans de l'aluminium à 25 keV sont comparées Figure III–4 aux résultats expérimentaux de Castaing et Henoc [15] obtenus par la méthode des traceurs et au modèle analytique X-PHI [47]. Les erreurs expérimentales données par Castaing et Henoc sont de 5% bien que ce chiffre soit probablement optimiste pour les fortes profondeurs de masse, en raison de la préparation délicate de ces échantillons. On constate que les simulations sont en excellent accord avec les résultats expérimentaux et le modèle analytique X-PHI pour les faibles profondeurs de masse. L'accord est moins bon à forte profondeur de masse, peut être à cause d'un pouvoir de ralentissement surévalué dans la simulation ou plus probablement d'une section efficace d'ionisation sous-évaluée pour les énergies proches du seuil d'ionisation.

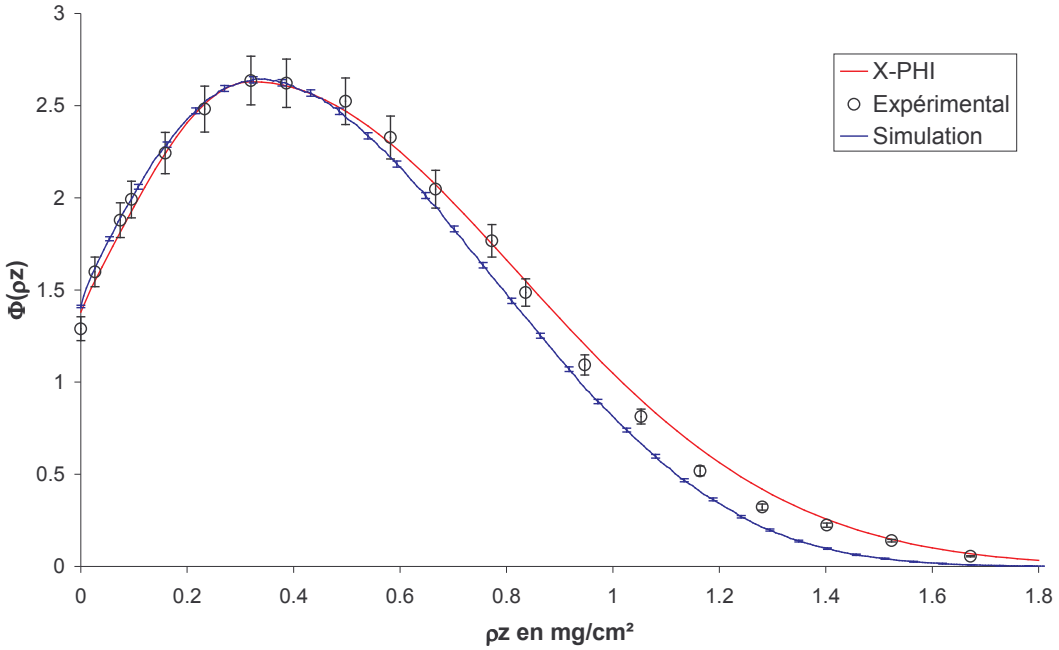


Figure III–4 : Comparaison des courbes Φ(ρz) simulées avec les résultats expérimentaux de Castaing et Henoc et le modèle XPHI.
Traceur Mg dans Al, 25 kV, 5×10^5 trajectoires

Les intensités de la raie Kα du chrome simulées par cette méthode sont comparées Figure III–5 avec des résultats expérimentaux obtenus en WDS sur une microsonde JEOL 8800-R. L'efficacité du détecteur a été évaluée en ajustant les résultats de simulations sur le point expérimental à 30 keV. Les barres d'erreur pour les points simulés correspondent au seuil de 99,7 %. Les barres d'erreur pour les points expérimentaux correspondent à trois écarts type des mesures sur 10 points de l'échantillon. On observe un bon accord entre simulation et expérience sauf à proximité du seuil d'ionisation (basse énergie). Ceci est dû à la section efficace d'ionisation qui est connue avec très peu de précision dans cette région et à la présence probable d'une fine couche d'oxyde à la surface du chrome dont il n'est pas tenu compte dans la simulation.

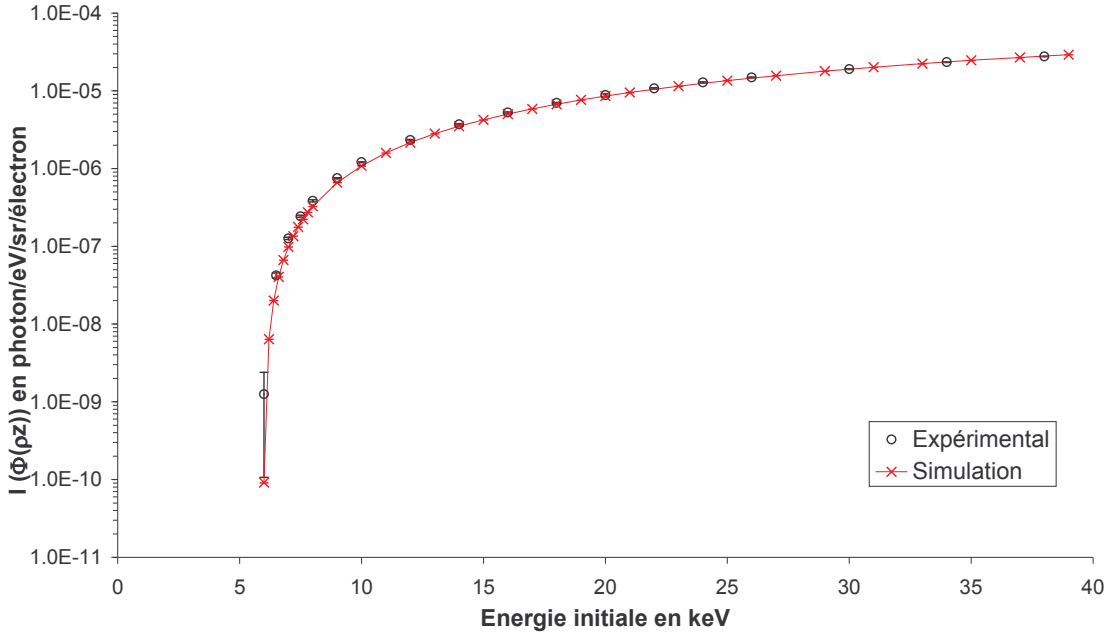


Figure III–5 : Comparaison des intensités Cr Kα simulées et mesurées
10^5 trajectoires

III.1.c Simulation de spectres complets

Principe

Il est également possible de simuler directement la production et le transport de photons. C'est même la seule méthode utilisable lorsqu'il faut obtenir les intensités X émergeant d'échantillons hétérogènes ou de géométrie complexe. Cependant, les interactions qui donnent naissance à un photon, l'ionisation des couches internes et le

bremsstrahlung sont très peu probables. Ce type de simulation n'est possible pratiquement qu'en forçant ces interactions, c'est à dire en augmentant artificiellement la probabilité de créer un photon.

Le forçage d'interaction est une méthode de réduction de variance [12a]. Deux façons de le mettre en œuvre sont possibles. La première consiste à multiplier la section efficace d'un processus par un facteur F grand par rapport à un. Les particules secondaires seront affectées d'un poids 1/F, c'est à dire que leur contribution à un quelconque estimateur Monte Carlo sera multipliée par 1/F. Le processus est effectif (particule primaire affectée : perte d'énergie, déviation, etc…) avec une probabilité 1/F. La deuxième façon est de forcer le libre parcours moyen d'une interaction à une valeur λ_f plus faible que sa valeur physique λ. Le poids des particules secondaires et la probabilité que l'interaction soit effective sont alors égales à λ_f/λ. Comme toute méthode de réduction de variance, cette méthode donne la même valeur moyenne que pour une simulation analogue (une simulation où toutes les particules ont un poids unité). Elle diminue la variance des quantités reliées à l'interaction forcée mais augmente (à temps de simulation fixé) la variance des autres quantités simulées.

Afin de simuler les spectres complets, deux types d'interactions très peu probables doivent être forcées. Ce sont l'ionisation des couches internes donnant lieu à la production de photons caractéristiques par transition radiative et le bremsstrahlung. Pour le rayonnement caractéristique, la première méthode a été utilisée, privilégiant la simulation des photons les plus représentatifs (c'est à dire ceux qui ont le poids le plus fort). Pour les photons de bremsstrahlung, la section efficace peut varier de plusieurs ordres de grandeurs suivant l'énergie du photon détecté. Or, il faut obtenir avec précision un spectre complet, c'est à dire pour toutes les énergies. Nous avons alors utilisé la deuxième façon, en fixant le libre parcours moyen de bremsstrahlung.

Le mécanisme d'ionisation des couches internes n'étant traité que de façon très simple par PENELOPE, celui-ci a été traité en dehors de PENELOPE, par le programme. Les ionisations de couches internes sont produites tout au long de la trajectoire des électrons sans que la direction ou l'énergie de l'électron ne soit affectée. Cette approximation est valable puisque ces ionisations sont très peu probables et leur effet est de toute façon pris en compte en interne dans le modèle de sections efficaces inélastiques de PENELOPE. La section efficace utilisée est toujours celle de Mayol et Salvat.

Les trajectoires des électrons sont reconstruites comme la succession de segments entre deux interactions. Le long d'un segment de longueur s, le nombre N_K d'ionisations forcées sur la couche K de l'élément e est égal à :

$$N_K = n_e \sigma_K(E) s F_K \qquad \text{(III–4)}$$

où n_e est la densité volumique d'atomes de l'élément e, E l'énergie de l'électron, $\sigma_K(E)$ la section efficace d'ionisation et F_K le facteur de forçage de l'ionisation. Soit M_K la partie entière de N_K. Nous tirons un nombre aléatoire ξ uniformément sur [0;1] puis comparons ξ à $x = N_K - M_K$. Si $\xi > x$, nous générons M_K ionisations, sinon, nous en générons M_K+1. Une telle procédure mène à un nombre moyen de d'ionisations générées égal à N_K donné par (III–4). Chaque ionisation est produite à une position aléatoire sur le segment de longueur s et les particules secondaires qui éventuellement en résulte (photons X, électrons Auger) se voient attribuer un poids égal à $1/F_K$.

La détection des photons émergents se fait de façon très simple, en comptant les photons émis dans un certain angle solide correspondant à la direction du détecteur. Le spectre est obtenu en triant les photons détectés suivant leur énergie. Le spectre est converti en unités absolues c'est à dire en nombre de photons par unité énergétique, par unité d'angle solide et par électron incident.

Amélioration de l'efficacité du programme

Même en forçant les interactions, le programme serait beaucoup trop lent pour pouvoir simuler de nombreux spectres. D'une part à cause du très faible angle solide de détection des spectromètres, d'autre part en raison des faibles rendements de fluorescence.

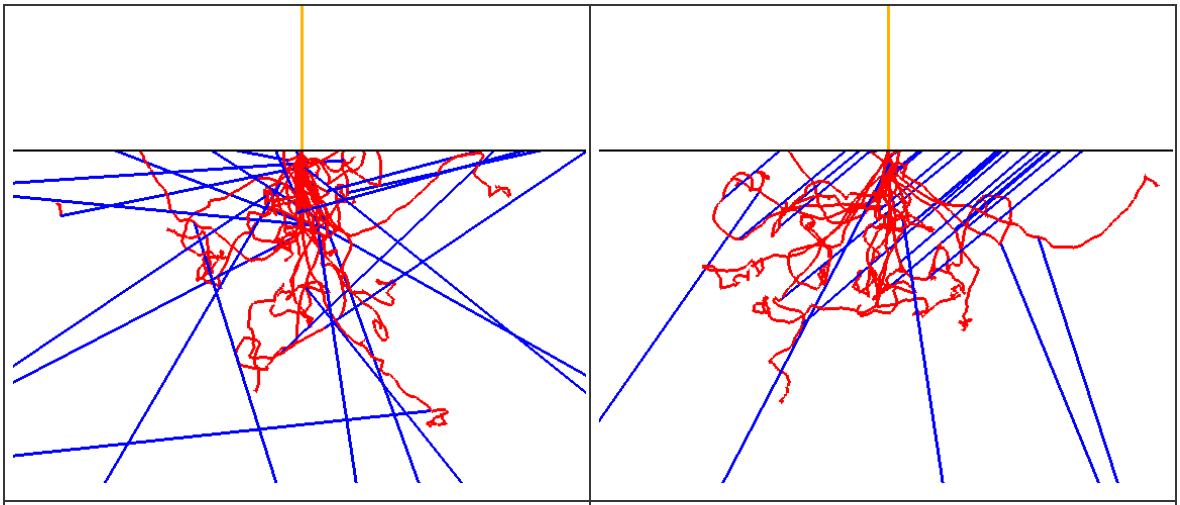
Les intensités détectées dépendent de l'angle d'émergence des photons ("take-off angle" Θ). Les spectromètres utilisés en microanalyse X ont un très petit angle solide, de l'ordre de 10^{-2}-10^{-3} stéradians. De tels angles solides impliquent que même en négligeant l'absorption, un très grand nombre des photons créés ne seront jamais détectés. Une fois encore, le forçage d'interaction peut être appliqué sur la direction d'émission des photons secondaires. Seule une fraction $(1-\alpha)$ des photons secondaires produits par bremsstrahlung ou relaxation atomique est émise isotropiquement dans l'angle solide de détection $\Delta\Omega$, la fraction complémentaire α étant émise isotropiquement dans l'angle solide complémentaire ce qui autorise la simulation de la fluorescence dans la profondeur de l'échantillon. Les

poids affectés aux photons sont alors multipliés par les valeurs $W_{\Delta\Omega}$ pour les photons envoyés dans $\Delta\Omega$ et par $W_{4\pi-\Delta\Omega}$ pour les autres avec :

$$\begin{cases} W_{\Delta\Omega} = \dfrac{\Delta\Omega}{(1-\alpha)} Q(\theta) \\ W_{4\pi-\Delta\Omega} = \dfrac{4\pi - \Delta\Omega}{\alpha} Q(\theta) \end{cases} \qquad (\text{III–5})$$

où $Q(\theta)$ est la probabilité d'émettre un photon dans la direction d'angle polaire θ par rapport à la direction de la particule primaire. La simulation de l'émission d'un photon secondaire se fait alors de la façon suivante :

1) On choisit la région d'émission, $\Delta\Omega$ avec la probabilité $(1-\alpha)$, et son complémentaire avec la probabilité α.
2) La direction d'émission est échantillonnée isotropiquement dans la région choisie.
3) L'angle θ entre la direction de la particule primaire et le photon secondaire est calculé. Si (u_p,v_p,w_p) sont les cosinus directeurs de la particule incidente et (u_s,v_s,w_s) les cosinus directeurs de la direction échantillonnée en 2), on a $\cos(\theta)=u_pu_s+v_pv_s+w_pw_s$. $Q(\theta)$ est alors calculé à partir de la section efficace différentielle en angle du processus.
4) Les poids des photons secondaires sont multipliés par les facteurs W définis en (III–5).

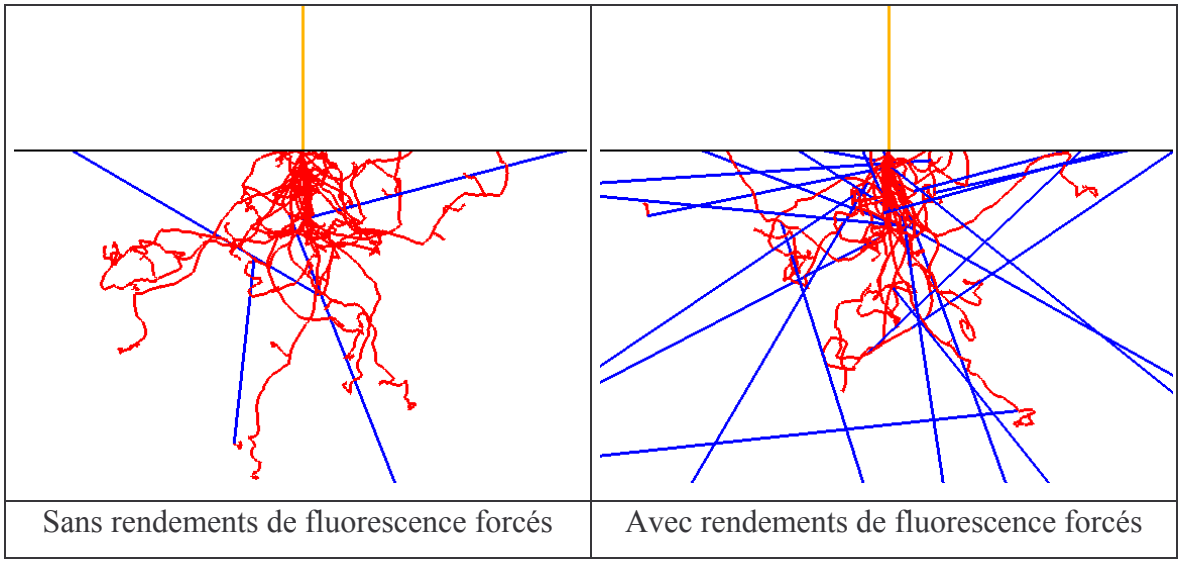


Sans forçage de la direction d'émission | Avec forçage de la direction d'émission

Figure III–6 : Effet du forçage de la direction d'émission

On peut voir les effets du forçage de la direction d'émission des photons sur les trajectoires obtenues Figure III–6. Sans forçage, la grande majorité des photons n'atteindrait pas le détecteur ; avec, la majorité (s'ils ne sont pas absorbés) l'atteindra.

Les rendements de fluorescence sont généralement très petits pour les raies utilisées en microanalyse X. C'est le cas des rendements de fluorescence de la couche K pour les éléments légers ou des rendements de fluorescence des raies L ou M pour les éléments lourds. Cela implique qu'après une ionisation, la plupart des désexcitations seront non radiatives, produisant des électrons Auger dont la simulation de la trajectoire est gourmande en temps de calcul alors qu'ils contribuent peu à l'émission X (faible poids, énergie souvent proche du seuil d'ionisation). Le rendement de fluorescence ω a donc été forcé à $\omega_f > \omega$ de la façon suivante. La probabilité de toutes les transitions radiatives est multipliée par ω_f/ω . Chaque photon issu de ces transitions radiatives se voit attribuer un poids égal à ω/ω_f . Pour les transitions non radiatives, les probabilités de transitions sont multipliées par $(1-\omega_f)/(1-\omega)$ et les poids affectés aux électrons Auger créés sont égaux à $(1-\omega)/(1-\omega_f)$.



Sans rendements de fluorescence forcés	Avec rendements de fluorescence forcés

Figure III–7 : Effet du forçage des rendements de fluorescence

Les effets du forçage des rendements de fluorescence sont visibles Figure III–7 pour une simulation de trajectoires dans de l'alumine massive. Avec les rendements de fluorescence non forcés, la grande majorité des ionisations ne produit que des électrons Auger.

Comparaison avec des résultats expérimentaux

Nous allons comparer les intensités obtenues par simulations de spectre complet avec deux types de données expérimentales : intensités mesurées en WDS sur du chrome pur et spectres EDS, en unités absolues.

Les intensités de la raie Kα du chrome obtenues par simulation du spectre complet sont comparées Figure III–8 aux résultats expérimentaux de la Figure III–5. Les intensités simulées sont toujours en bon accord avec les résultats expérimentaux et surtout, elles sont statistiquement équivalentes aux intensités simulées par intégration de Φ(ρz) (Figure III–5).

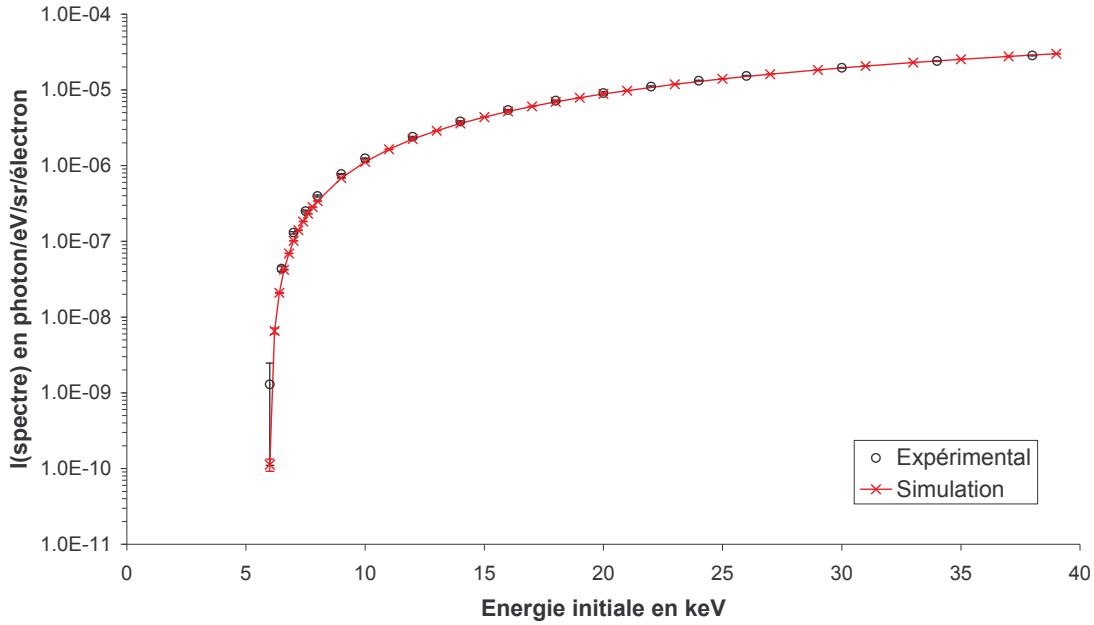


Figure III–8 : Comparaison des intensités Cr Kα simulées et mesurées
10^5 trajectoires

L'efficacité des détecteurs semi-conducteurs peut être évaluée assez précisément dans la gamme 5-15 keV à partir de ses caractéristiques géométriques. Cela permet d'obtenir expérimentalement les intensités absolues émergeant d'un échantillon en vue de les confronter aux intensités absolues simulées. Il faut noter que pour cette confrontation aux résultats expérimentaux les paramètres contrôlant le transport d'électron (énergie moyenne d'ionisation, …) ou le transport de photons (coefficient d'absorption) n'ont pas été ajustés pour reproduire plus fidèlement les valeurs expérimentales. Les valeurs utilisées sont celles obtenues à partir de la base de données de PENELOPE.

L'efficacité ε(E) du détecteur utilisé pour acquérir les spectres expérimentaux, un détecteur Kevex équipant une JEOL 8800, a été calculé à l'aide de la formule (V–3) en prenant les paramètres précisés dans le Tableau III–1.

La résolution énergétique a été évaluée en mesurant les largeurs L de pic pour plusieurs raies à différentes énergies et en faisant une régression linéaire de L² en fonction de E, la dépendance de L² étant linéaire en E d'après (V–4). Les spectres simulés sont alors convolués par une gaussienne de largeur L(E). Les spectres expérimentaux sont convertis en unités absolues :

$$N_{abs}(E) = \frac{e}{I.t}\frac{N(E)}{\varepsilon(E)\Delta E\Delta\Omega} \qquad \text{(III–6)}$$

où e est la charge élémentaire, I le courant sonde, t le temps de mesure, N(E) le nombre de photons compté dans le canal d'énergie E, ε(E) l'efficacité du détecteur, ΔE la largeur des canaux utilisée pour l'acquisition du spectre et ΔΩ l'angle solide du détecteur.

paramètre	Valeur
Distance au point d'impact	d =10,85 mm
Surface active	S = 10 mm²
Angle solide	$\Delta\Omega = S/d^2 = 8{,}5\ 10^{-4}$ sr
Épaisseur contamination C	e_C = 2 µm
Épaisseur fenêtre Be	e_{Be} = 8 µm
Épaisseur métallisation Au	e_{Au} = 10 nm
Épaisseur couche morte	e_{dl} = 200 nm
Épaisseur zone active	e_{ac} = 1,5 mm

Tableau III–1 : Paramètres pour l'évaluation de l'efficacité du détecteur EDS

Les spectres du cuivre en unités absolues issus de la simulation et des mesures expérimentales sont comparés Figure III–9. On observe un bon accord entre simulation et expérience sauf à basse énergie. Ceci s'explique d'une part par le fait que l'efficacité du détecteur est très difficile à déterminer dans cette région et d'autre part, le pic Cu Lα n'a pas été simulé. Un agrandissement autour du pic Kα cuivre est montré Figure III–10. Une

deuxième comparaison est présentée Figure III–11 et Figure III–12 pour un acier Fer-Nickel-Chrome NBS 447 dont la composition est donnée Tableau III–2. Les simulations sont toujours en bon accord avec les résultats expérimentaux dans la région 5-15 keV.

	Fe	Cr	Ni	Si	Mn	Cu	Autres
Concentration en % poids	61,80	23,72	13,26	0,37	0,23	0,19	0,43
Concentration utilisée pour la simulation	62,0	23,8	13,4	0,4	0,2	0,2	--

Tableau III–2 : composition de l'acier NBS 447

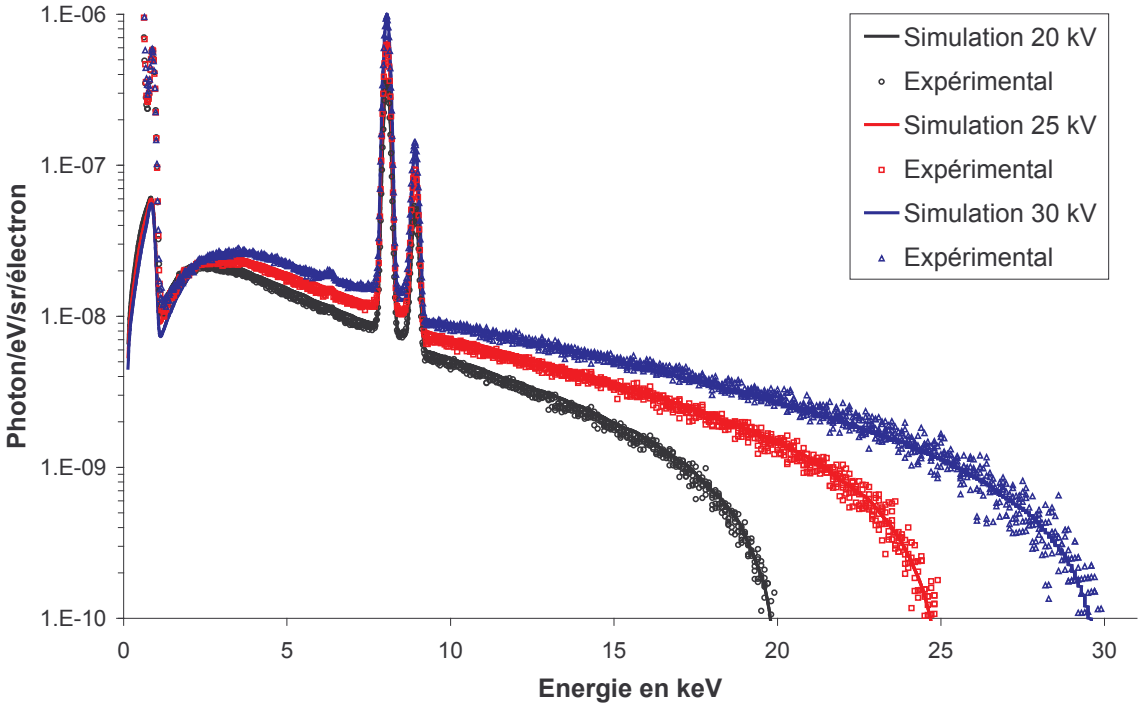


Figure III–9 : Spectres en unités absolues du cuivre à 20, 25 et 30 keV

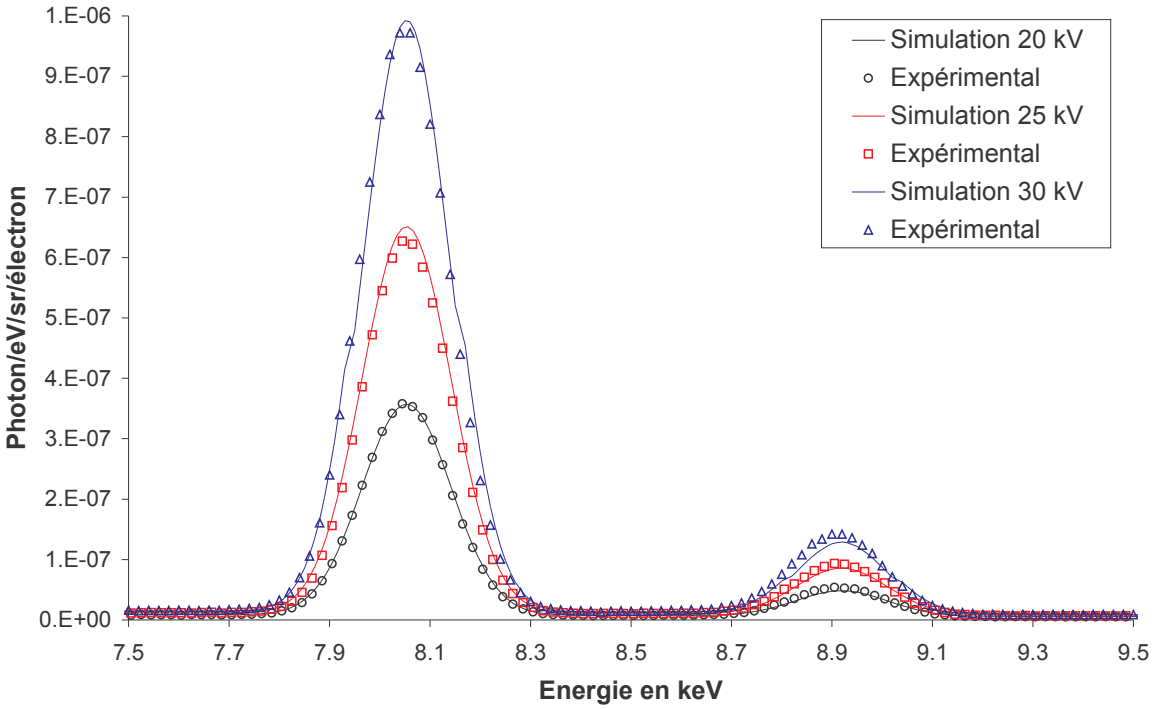


Figure III–10 : Détail de la Figure III–9 autour des pics Cu Kα et Kβ

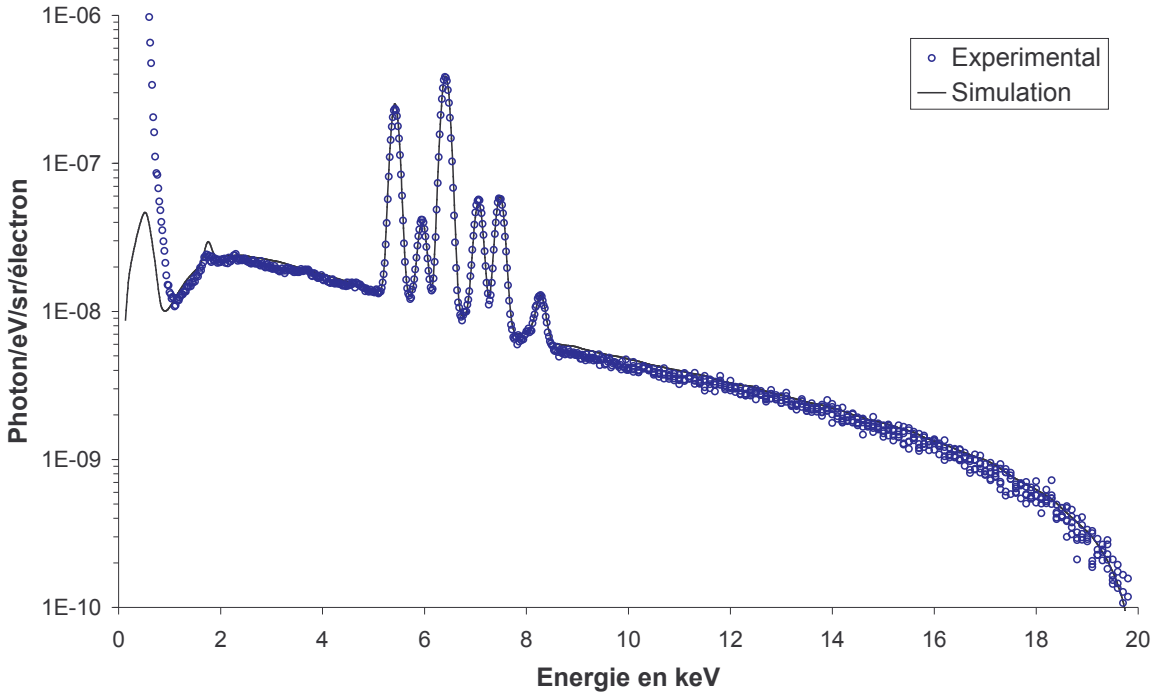


Figure III–11 : Spectre en unités absolues de l'acier NBS 447 à 20 kV

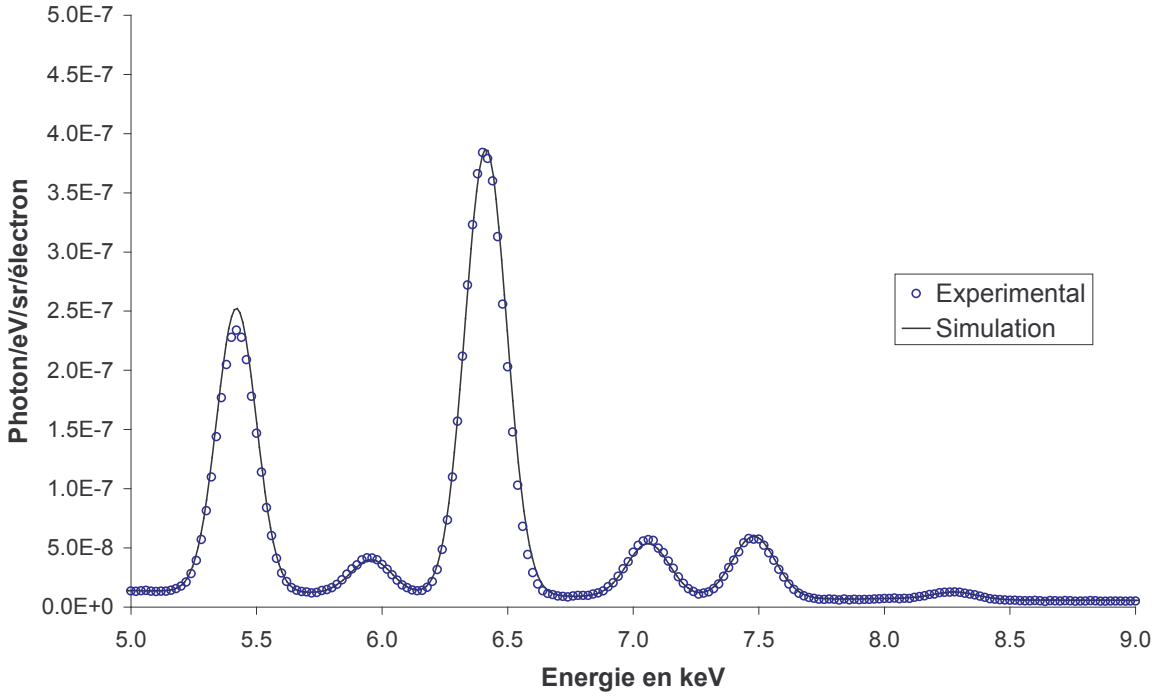


Figure III–12 : Détail de la Figure III–11 autour des pics Fe, Cr et Ni Kα

Les isolants, effets d'un champ électrique interne

Les phénomènes de charge, c'est à dire la présence d'un champ électrique interne est un des phénomènes qui ont été avancés pour expliquer la perte de signal observée sur les alumines poreuses. Dans cette partie, nous nous intéressons à l'effet du piégeage de charges dans l'alumine sur les intensités émergentes en microanalyse par sonde électronique. La prise en compte du champ électrique créé par les charges piégées peut être obtenue de façon assez simple en superposant les effets du champ et les effets des diffusions dans la matière. L'absence d'une théorie bien établie sur le piégeage de charges et la difficulté de caractériser les propriétés de piégeage d'un matériau nous ont poussé à utiliser le modèle simple proposé par O. Jbara et al. [33]. Nous exposons alors la méthode que nous avons utilisée puis présentons les résultats obtenus.

III.1.d Modèle de distribution de charges piégées

La seule donnée de la distribution des charges piégées permet par résolution (éventuellement numérique) de l'équation de Poisson d'obtenir le champ électrique en tout point de l'échantillon. On peut alors calculer l'influence du champ sur les trajectoires électroniques et le signal X induit. Le point délicat est l'obtention de la distribution des charges piégées. Devant le manque de données expérimentales et d'une théorie bien établie, nous utiliserons un modèle très simple de distribution de charge d'espace proposé par Jbara et al. [33].

Le modèle de Jbara suppose un échantillon isolant semi-infini recouvert d'une fine couche conductrice. La charge est uniformément répartie sur une couche d'épaisseur z_M égale à la profondeur maximale de pénétration des électrons en l'absence de piégeage. L'échantillon est supposé irradié par un faisceau d'électrons de dimensions latérales très grandes par rapport à z_M. Le champ électrique F a alors une seule composante non nulle suivant z : F_z. Le potentiel et le champ électrique ont pour expression :

(III–7)

$$\begin{cases} z < 0 & V = 0 & F_z = 0 \\ 0 < z < z_M & V = \dfrac{\rho_c {z_M}^2}{2\varepsilon}\left(2\left(\dfrac{z}{z_M}\right) - \left(\dfrac{z}{z_M}\right)^2\right) & F_z = \dfrac{\rho_c z_M}{\varepsilon}\left(1 - \dfrac{z}{z_M}\right) \\ z > z_M & \dfrac{\rho_c {z_M}^2}{2\varepsilon} & F_z = 0 \end{cases}$$

où ρ_c est la densité de charges piégées et ε la constante diélectrique du matériau. La forme de la densité de charge du champ et du potentiel est représentée Figure III–13.

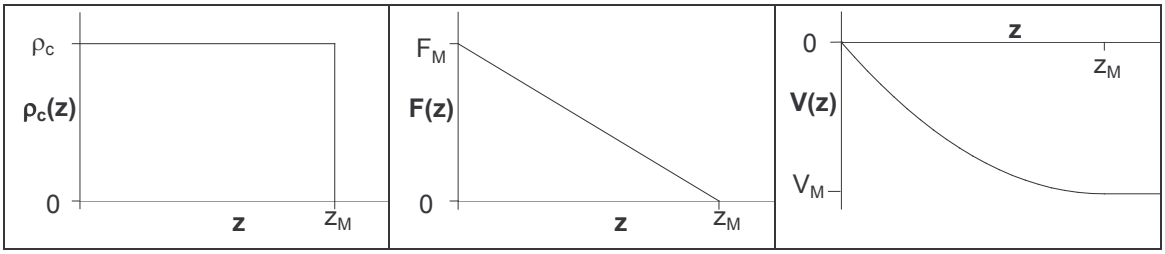


Figure III–13 : Forme de la distribution de charges piégées du champ et du potentiel

Un tel modèle possède un seul paramètre qui est soit la densité de charges ρ_c, soit le champ maximum F_M (à z=0) soit le potentiel maximum V_M (à $z=z_M$). La profondeur totale de pénétration z_M est prise égale au parcours de Bethe c'est à dire la distance sur laquelle un électron "s'arrête" en supposant une loi de ralentissement continue.

Les photons n'étant pas affectés par le champ électrique, seules les trajectoires des électrons sont modifiées.

III.1.e Méthode

Equations du mouvement

En dehors des zones où le champ est nul et où le transport de particules est simulable par la méthode de Monte Carlo classique, les équations du mouvement sont données par l'équation (II–37) que nous rappelons :

$$\frac{d^2\vec{r}}{dt^2} = \frac{-e}{m_e\gamma}\left(\vec{F} - \frac{1}{c^2}\left(\vec{F}.\vec{v}\right)\vec{v}\right) \qquad \text{(III–8)}$$

Le champ électrique, dont seule la composante suivant z est non nulle est donné par (III–7). Nous avons choisi de suivre l'approche de Bielajew et exprimer les nouvelles coordonnées en fonction de S. Supposons que nous limitions le pas S pour que le second membre de l'équation (III–8) puisse être considéré comme constant. C'est à dire que le champ et la vitesse de l'électron, tant en module qu'en direction, varient peu sur S. Deux intégrations en t de (III–8) donnent :

$$\text{(III–9)} \qquad \begin{cases} v_x(t) = v_{x0} + \dfrac{v_{x0}v_{z0}}{\Delta}t \\ v_y(t) = v_{y0} + \dfrac{v_{y0}v_{z0}}{\Delta}t \\ v_z(t) = v_{z0} + \dfrac{\left(v_{z0}{}^2 - c^2\right)}{\Delta}t \end{cases} \qquad \begin{cases} x(t) = x_0 + v_{x0}t + \dfrac{1}{2}\dfrac{v_{x0}v_{z0}}{\Delta}t^2 \\ y(t) = y_0 + v_{y0}t + \dfrac{1}{2}\dfrac{v_{y0}v_{z0}}{\Delta}t^2 \\ z(t) = z_0 + v_{z0}t + \dfrac{1}{2}\dfrac{\left(v_{z0}{}^2 - c^2\right)}{\Delta}t^2 \end{cases}$$

où les indices 0 correspondent aux différentes quantités à t=0 et Δ longueur caractéristique est donnée par :

$$\text{(III–10)} \qquad \Delta = \frac{\gamma_0 m_e c^2}{eF_0}$$

Nous exprimons les vitesses et positions en fonction de S qui s'écrit au premier ordre v_0t :

$$\text{(III–11)} \qquad \begin{cases} v_x(S) = v_0\left(u + \dfrac{uw}{\Delta}S\right) \\ v_y(S) = v_0\left(v + \dfrac{vw}{\Delta}S\right) \\ v_z(S) = v_0\left(w + \dfrac{\beta_0{}^2 w^2 - 1}{\beta_0{}^2\Delta}S\right) \end{cases} \qquad \begin{cases} x(s) = x_0 + uS + \dfrac{1}{2}\dfrac{uw}{\Delta}S^2 \\ y(s) = y_0 + vS + \dfrac{1}{2}\dfrac{vw}{\Delta}S^2 \\ z(s) = z_0 + wS + \dfrac{1}{2}\dfrac{\beta_0{}^2 w^2 - 1}{\beta_0{}^2\Delta}S^2 \end{cases}$$

où u,v et w ($u = v_{x0}/v_0$, $v = v_{y0}/v_0$, $w = v_{z0}/v_0$) sont les cosinus directeurs de la direction du mouvement à S=0 et $\beta_0 = v_0/c$.

Limitation du libre parcours

PENELOPE utilise un algorithme de type "simulation mixte" pour reconstruire la trajectoire des électrons. Pour superposer les effets de la diffusion dans la matière avec les effets du champ électrique, nous devrions utiliser les conditions données par Bielajew que nous avons exposées au paragraphe II.1.g. Nous avons décidé d'utiliser PENELOPE en simulation détaillée. Les conditions de superposition sont alors dictées uniquement par les effets du champ. Elles sont les mêmes que celles qui nous ont permis plus haut d'obtenir les équations du mouvement, c'est à dire que le champ, la direction de la vitesse, le module de la vitesse (ou de façon équivalente l'énergie cinétique) ne doivent pas varier beaucoup sur S.

Le long d'un parcours S, l'énergie ne peut pas varier de plus de $\Delta E_{max} = e \times dV/dz \times S$. En remplaçant dV/dz par $-F_0$ et en exprimant l'énergie E_0 en eV, on obtient :

$$\frac{\Delta E}{E_0} < \frac{F_0}{E_0} S \qquad \text{(III–12)}$$

où les indices 0 correspondent aux quantités évaluées au point présent (S=0). Le premier libre parcours maximal DSMAX1 s'écrit :

$$DSMAX1 = \frac{E_0}{F_0} \qquad \text{(III–13)}$$

Au premier ordre en S, la variation de vitesse $\Delta v/v_0 = (v-v_0)/v_0$ s'écrit :

$$\frac{\Delta v}{v_0} = \sqrt{\left(\frac{uw}{\Delta}\right)^2 + \left(\frac{vw}{\Delta}\right)^2 + \left(\frac{\beta_0{}^2 w^2 - c^2}{\beta_0{}^2 \Delta}\right)^2} S = A \times S \qquad \text{(III–14)}$$

Pour que v varie peu, il faut que S soit inférieur à DSMAX2 avec :

$$DSMAX2 = \frac{1}{A} \qquad \text{(III–15)}$$

Enfin, le champ varie au maximum de $\Delta F = F_M \times S/Z_M$. La condition pour que le champ varie peu serait $S << Z_M \times F_0/F_M$. Toutefois lorsque z est égal à Z_M, cette condition devient $S << 0$, ce qui pose un problème. Comme le champ est linéaire en z, le rapport F_0/F_M est égal au rapport $(Z_0-Z_M)/Z_M$. Z_M étant de l'ordre du micromètre, on s'autorise à ne pas simuler correctement les trajectoires dans la zone à 1 nanomètre autour de Z_M en posant :

$$DSMAX3 = Z_M \times \max\left\{0{,}001; \frac{F_0}{F_M}\right\} \qquad \text{(III–16)}$$

Afin de regrouper toutes ces conditions en une seule, on pose :

$$DSMAX = \varepsilon_{CHAMP} \times \min\{DSMAX1; DSMAX2; DSMAX3\} \qquad \text{(III–17)}$$

La précision de la reconstruction est ainsi contrôlée par le seul paramètre ε_{CHAMP}.

Algorithme

La simulation se fait selon le schéma suivant (voir Figure III–14) :

1) Le libre parcours DS est échantillonné suivant la loi en absence de champ externe
2) On calcule DSMAX, à l'aide de (III–17)

3) Si DS>DSMAX, on pose DS=DSMAX, un indicateur NOK est mis égal à zéro pour indiquer que le libre parcours a été raccourci.
4) On calcule les nouvelles coordonnées (x,y,z) à partir de DS à l'aide de (III–11)
5) On calcule la nouvelle énergie à l'aide de (II–41)
6) On calcule les nouvelles directions à l'aide de (III–11)
7) Si NOK=1, l'interaction peut avoir lieu en ce point, sinon aucune interaction n'a lieu et on revient au point 1)

Le caractère Markovien de la méthode de Monte-Carlo (un pas ne dépend que du seul pas précédent) rend possible la limitation du libre parcours à une valeur inférieure à sa valeur physique.

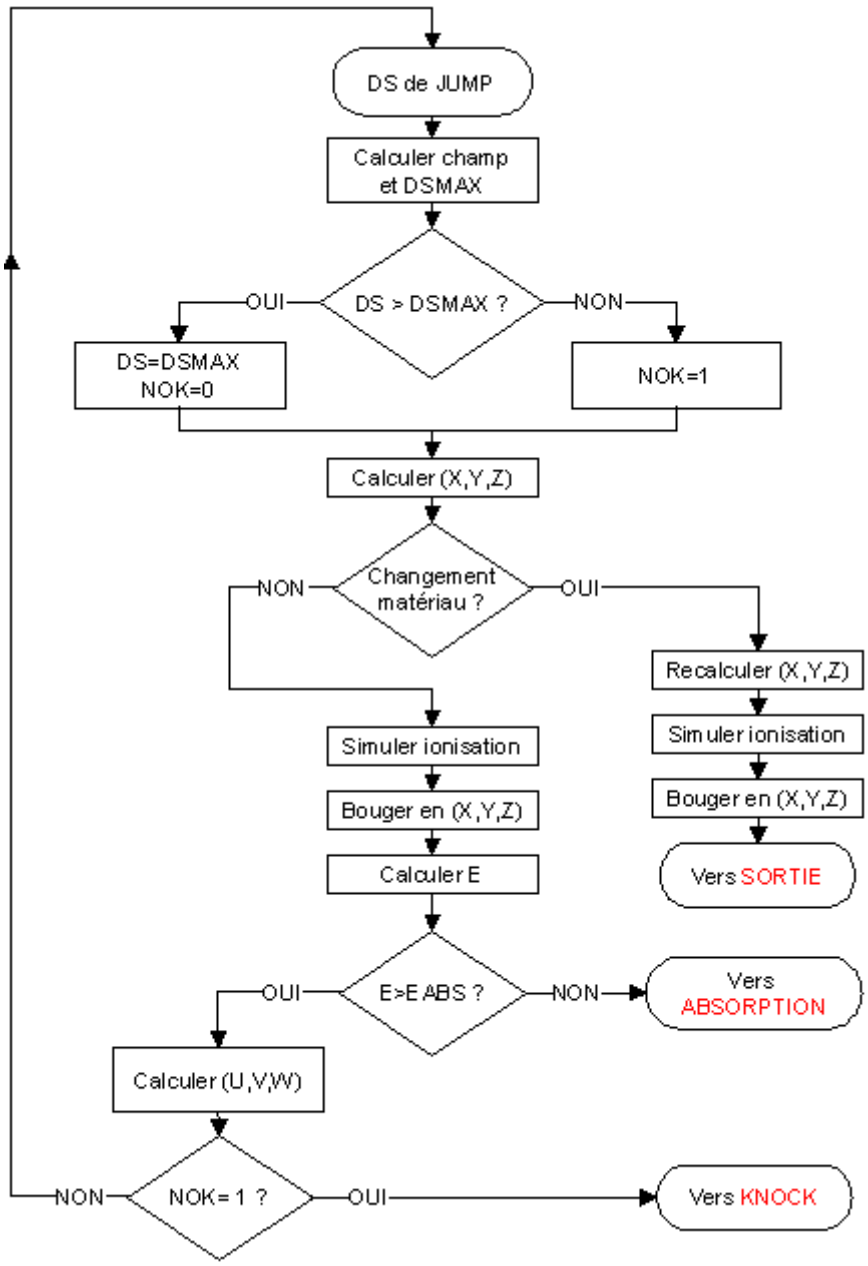


Figure III–14 : Principe de simulation des trajectoires en présence d'un champ externe

Stabilité de la simulation

Sur la Figure III–15 des trajectoires d'électrons d'énergie initiale 5 keV reconstruites à l'aide de cet algorithme, dans le vide, pour un champ électrique constant de 10^{10} V/m, pour deux valeurs différentes de ε_{CHAMP}, sont comparées aux trajectoires exactes données par (II–42).

Pour des valeurs raisonnables de ε_{CHAMP} les trajectoires exactes sont bien reproduites. Notons que pour simuler le transport dans la matière aux énergies de la

microanalyse par sonde électronique, nous n'avons pas besoin d'être précis sur plus d'un micromètre, les libres parcours moyens des électrons étant bien inférieurs à cette valeur.

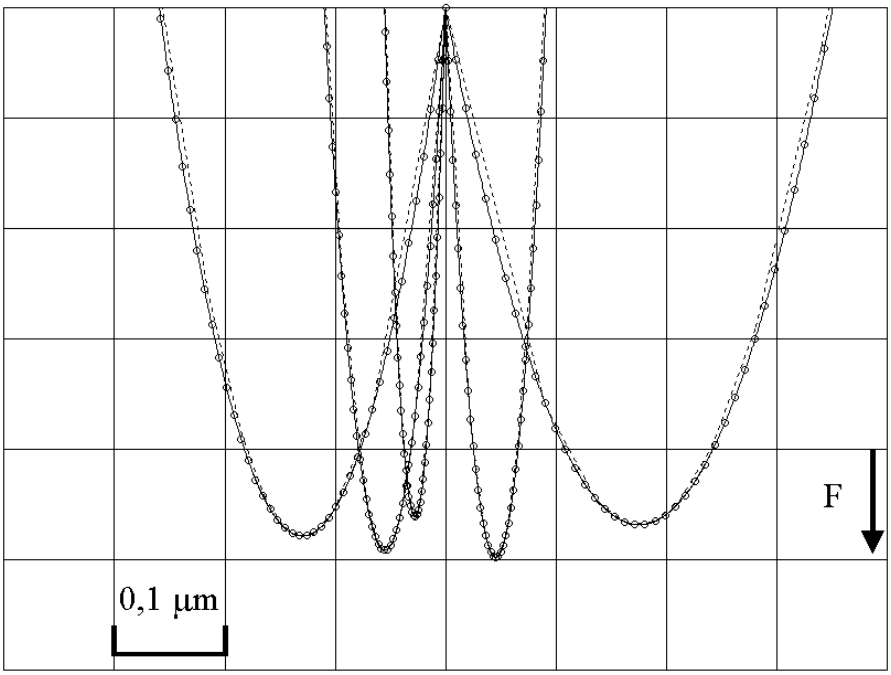


Figure III–15 : Comparaison de trajectoires d'électrons d'énergie initiale 5 keV reconstruites dans le vide à l'aide de l'algorithme avec les trajectoires exactes pour un champ électrique uniforme de 10^{10} V/m. Les courbes en continu correspondent à $\varepsilon_{CHAMP} = 0{,}01$, les courbes en pointillés à $\varepsilon_{CHAMP} = 1$, les cercles à des points de la trajectoire exacte

Enfin les intensités des raies Kα de l'oxygène et de l'aluminium émergeant d'un échantillon d'alumine et le coefficient de rétrodiffusion η sont tracés pour différentes valeurs du paramètre ε_{CHAMP} pour une énergie initiale des électrons de 5 keV et un champ de 10^{10} V/m. La Figure III–16 montre que la simulation est stable pour dans ces conditions quelle que soit la valeur de ε_{CHAMP}. Nous prendrons donc par la suite $\varepsilon_{CHAMP} = 0{,}01$ ce qui est un bon compromis entre précision et vitesse de la reconstruction des trajectoires.

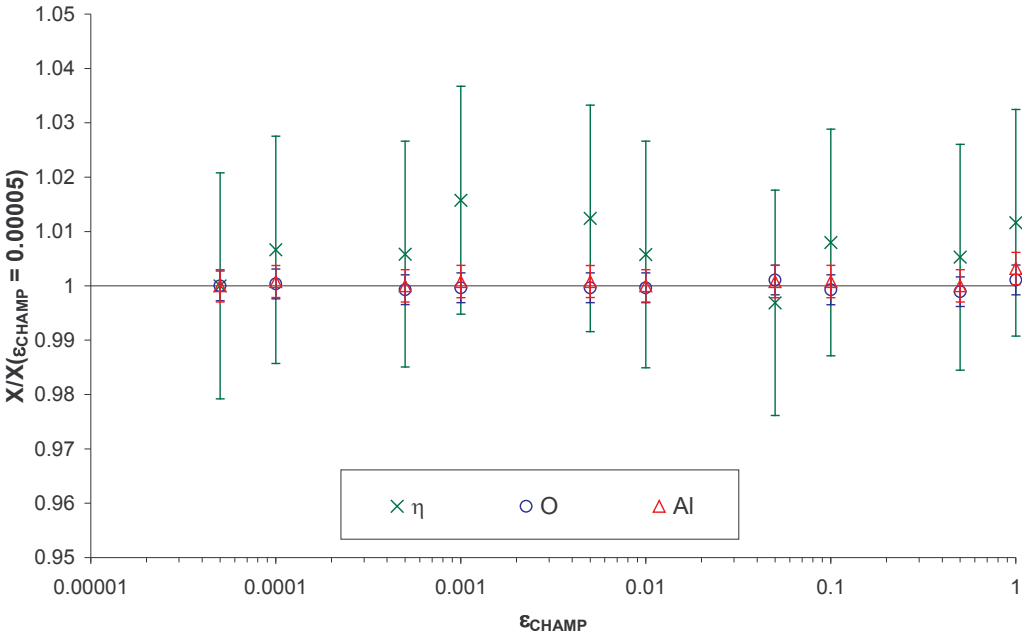


Figure III–16 : Stabilité des simulations vis à vis du paramètre ε_{CHAMP}. Les intensités O et Al Kα et le coefficient de rétrodiffusion η relatifs à leur valeur pour ε_{CHAMP} égal à 5×10^{-5} sont tracés en fonction de ε_{CHAMP} pour une énergie initiale de 5 keV et un champ de 10^{10} V/m

III.1.fRésultats

Compression du volume d'interaction vers la surface

La Figure III–17 présente les trajectoires électroniques dans de l'alumine pour des énergies primaires des électrons de 10 et 20 keV, en présence et en absence de champ. Le champ électrique interne repousse les électrons vers la surface comme la Figure III–15 le laissait supposer. Les électrons perdent plus vite leur énergie en pénétrant dans la profondeur de l'échantillon. Ainsi, ils pénètrent moins profondément dans l'échantillon qu'en l'absence de champ.

Ces deux effets peuvent être vérifiés Figure III–18 sur les distributions d'ionisation en profondeur simulées en présence et en l'absence de champ. Ces distributions ont un maximum plus proche de la surface (perte d'énergie plus rapide) et s'annulent à plus faible profondeur (pénétration moins importante).

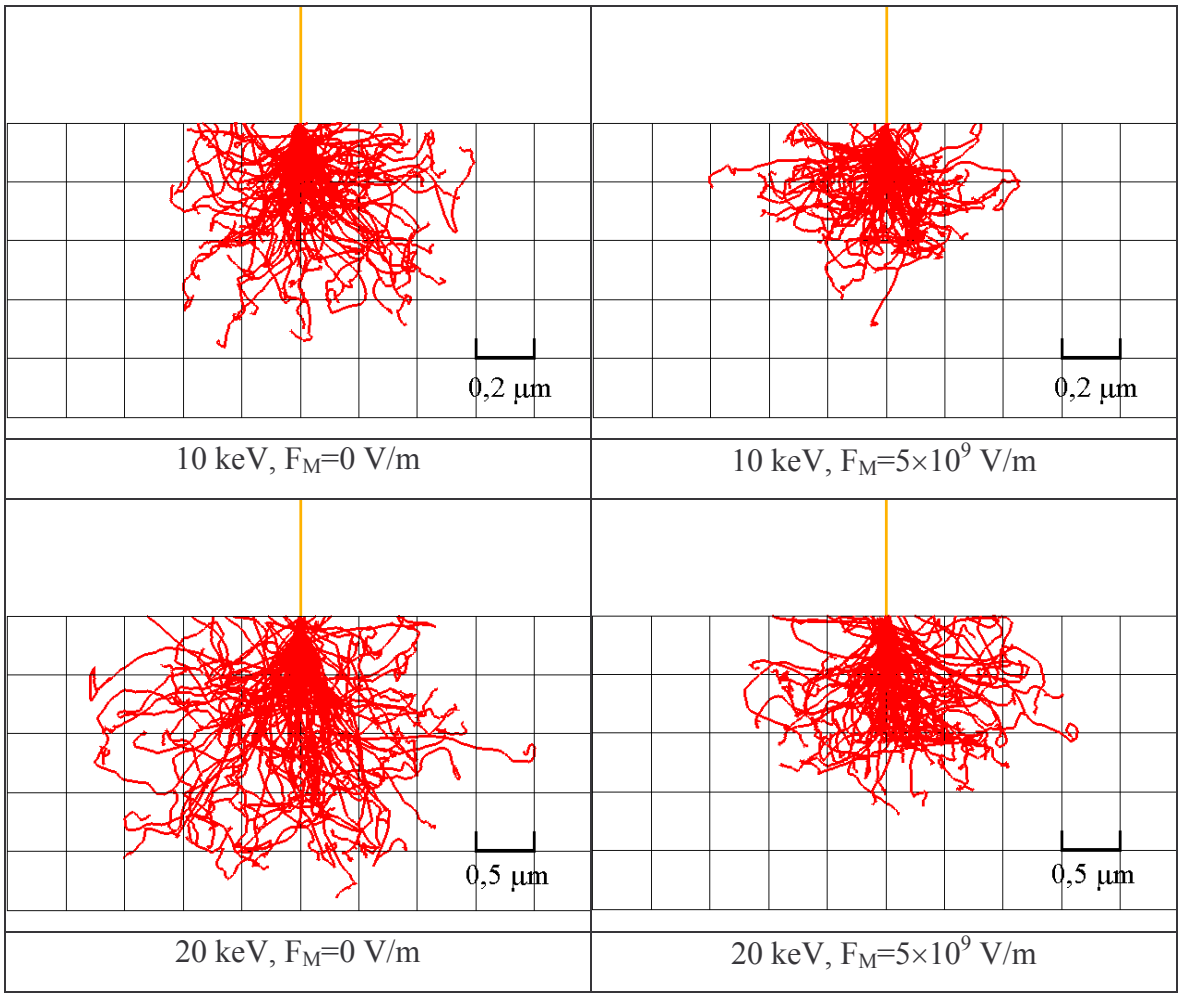


Figure III–17 : Effet d'un champ électrique interne sur les trajectoires électroniques dans de l'alumine

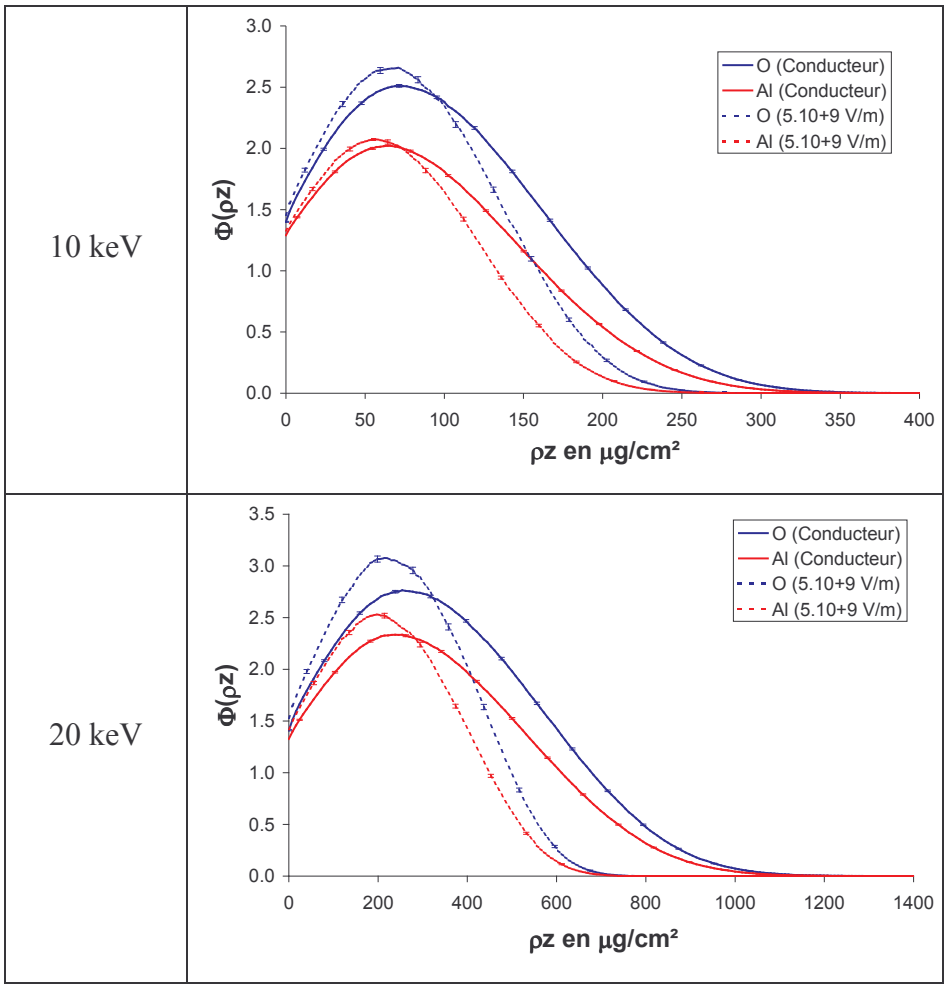


Figure III–18 : Distributions d'ionisation en profondeur en présence et en absence de champ électrique interne

Effet sur les intensités caractéristiques émergentes

Les effets du champ électrique interne sur les intensités émergentes sont prévisibles à partir des remarques faites précédemment. Le fait que les distributions d'ionisation en profondeur soient tassées vers la surface va engendrer deux sortes de comportements selon que la raie est faiblement ou fortement absorbée. Si la raie est faiblement absorbée (cas de Al Kα dans l'alumine), le facteur de correction d'absorption est faible et l'intensité est principalement déterminée par la surface sous Φ(ρz). Or le champ électrique diminue globalement cette surface, on s'attend donc à une perte d'intensité due au champ. Si la raie est fortement absorbée (cas de O Kα dans l'alumine), seule la partie proche de la surface de Φ(ρz) contribue à l'intensité émergente. Le déplacement du maximum de Φ(ρz) vers la

surface va donc engendrer un gain d'intensité. Ces prévisions sont effectivement vérifiées sur la Figure III–19.

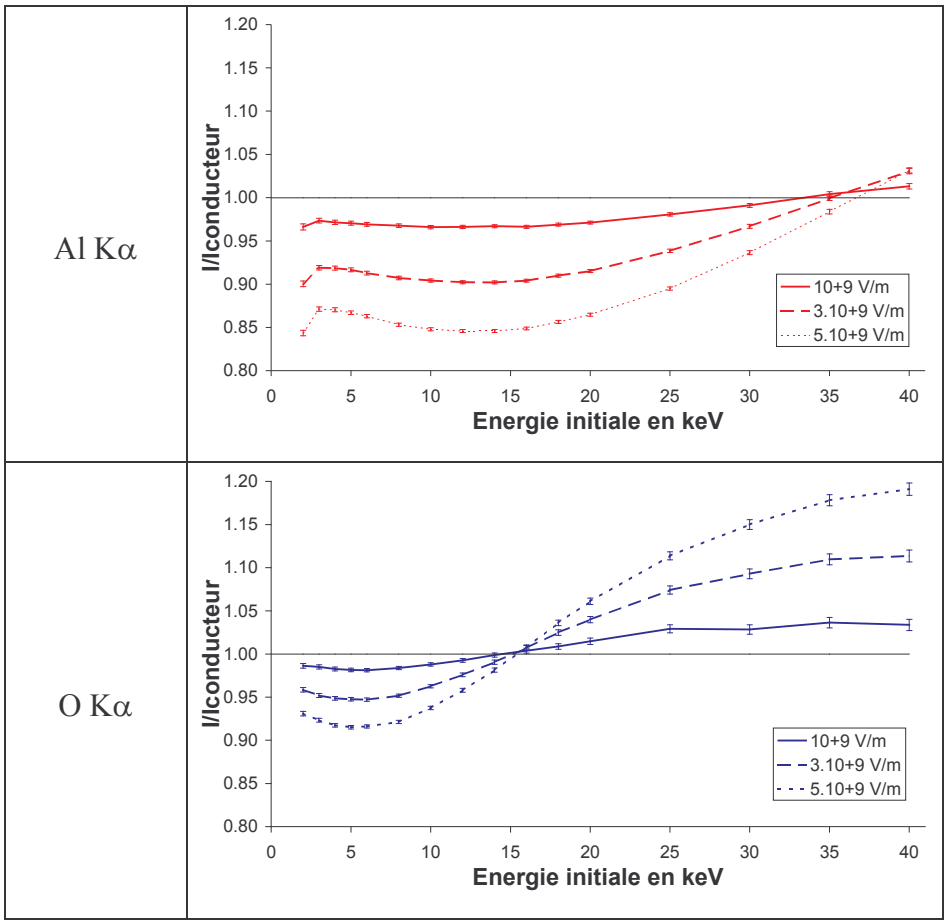


Figure III–19 : Intensités relatives des raies O Kα et Al Kα par rapport à un échantillon d'alumine ne chargeant pas en fonction de l'énergie initiale des électrons pour des champs de 10^9, 3×10^9 et 5×10^9 V/m

Nous avons ici supposé, de façon arbitraire, que le champ F_M est constant quelle que soit l'énergie initiale des électrons. Nous pouvons imaginer que le système est plutôt en régime de saturation, le bombardement par les électrons constitue une source infinie de charges susceptibles d'être piégées à toutes les profondeurs et c'est alors la densité de charges piégées qui est le paramètre du modèle. Les intensités simulées en fixant la densité de charges piégées sont présentées Figure III–20. Les résultats sont qualitativement les mêmes que lorsque le champ maximal F_M est pris comme paramètre, seule change la dépendance vis à vis de l'énergie initiale des électrons.

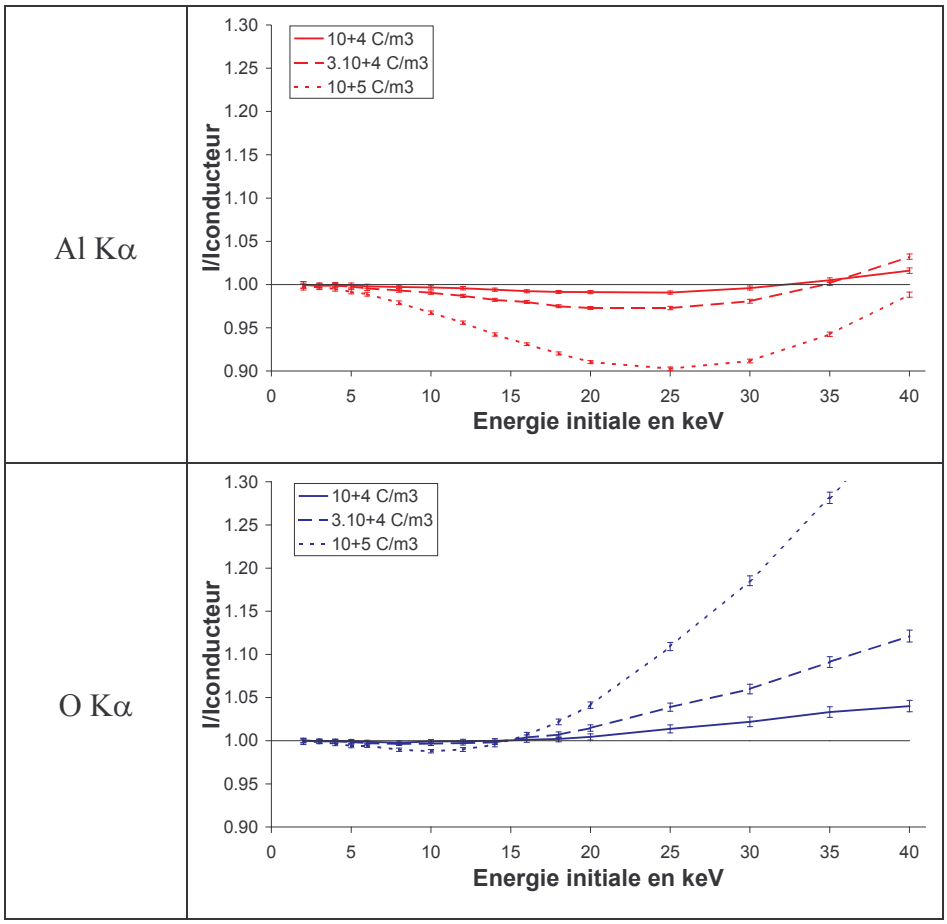


Figure III–20 : Intensités des raies O Kα et Al Kα par rapport à un échantillon d'alumine ne chargeant pas en fonction de l'énergie initiale des électrons pour des densités de charge piégées de 10^4, 3×10^4 et 10^5 C/m^3

Spectre complet

Les Figure III–21 et Figure III–22 comparent les intensités simulées d'échantillons d'alumine soumis à un champ électrique à celle d'un échantillon de même composition mais ne chargeant pas. Ces courbes ne sont pas directement comparables à des spectres EDS puisqu'il n'a pas été tenu compte de l'efficacité du détecteur. On remarque que plus l'énergie est grande, plus l'intensité du fond continu est faible et ce d'autant plus que l'échantillon charge. A faible énergie, le fond continu devient plus important pour les mêmes raisons pour lesquelles l'oxygène est surestimé : à basse énergie les coefficients d'absorption massiques sont élevés. Nous remarquons également que les pics et le fond à une énergie proche ne sont pas affectés de la même façon. La méthode Pic/Fond est donc d'aucune utilité pour corriger les effets de charges.

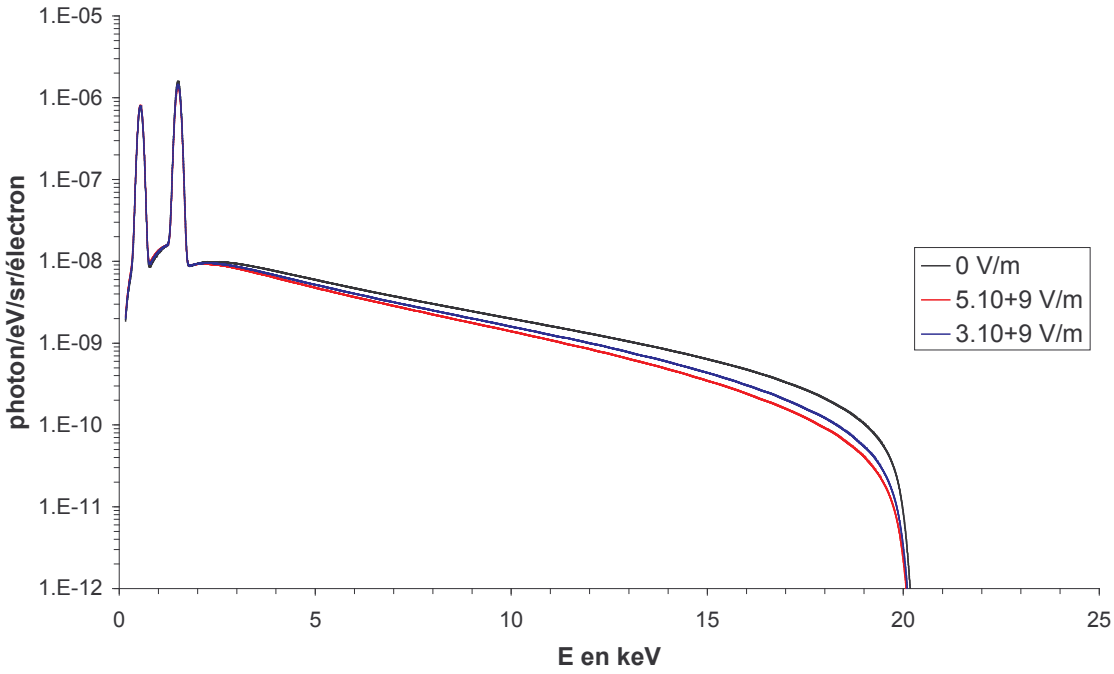


Figure III–21: Spectre complet en unités absolues à 20 keV d'un échantillon d'alumine pour plusieurs valeurs du paramètre F_M

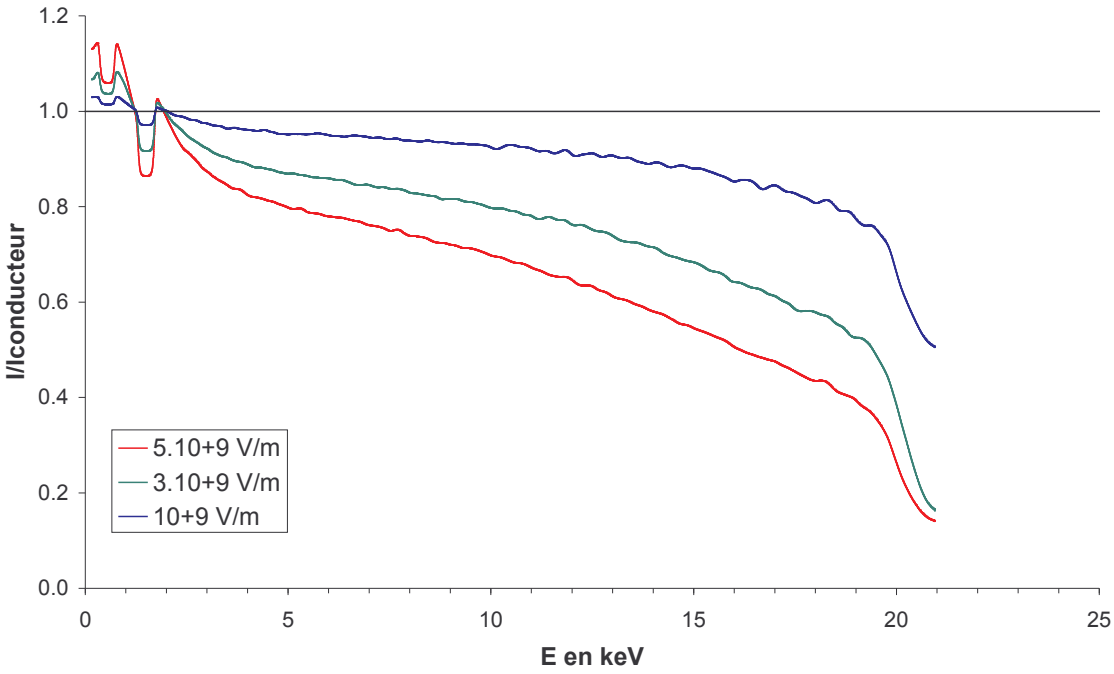


Figure III–22 : Spectres complets en intensités relatives pour plusieurs valeurs du paramètre F_M

III.1.g Conclusion

Nous retrouvons ici les résultats qualitatifs donnés par Cazaux et les résultats de simulations de Jbara ou Odof. Une perte de signal est observée quand la production de rayons X domine (O Kα en dessous de 15 keV, Al Kα en dessous de 35 keV) et un gain d'intensité lorsque l'absorption domine (O Kα au delà de 15 keV, Al Kα au delà de 35 keV). Quelques remarques doivent être faites. L'ordre de grandeur du champ F_M pour lequel un effet du champ électrique est significatif est très important, de l'ordre de grandeur des champs de claquage des matériaux les plus résistants. On peut supposer que pour des champs de cet ordre de grandeur des phénomènes de dépiégeages se produisent. Aussi, seuls les échantillons ayant des champs de claquage très élevés poseront des problèmes analytiques dûs aux phénomènes de charge en microsonde de Castaing une fois recouverts d'une couche conductrice.

Notons que ces résultats ont été obtenus dans le cadre d'un modèle. Celui ci implique une densité de charge constante et une irradiation par un faisceau largement défocalisé. Les caractéristiques du champ créé par les charges piégées ont été données par Cazaux et al. [16]. Le champ est maximal à l'interface couche de métallisation-isolant et s'annule dans la profondeur de l'échantillon. Le champ linéairement décroissant du modèle de Jbara possède cette propriété. D'autre part, le principal effet du champ électrique étant de ralentir et repousser les électrons vers la surface, un comportement analogue sur les intensités X est attendu dans le cas d'une irradiation par un faisceau ponctuel. Enfin, le paramètre F_M est a priori inconnu lors de l'analyse si on ne dispose pas d'un dispositif de mesure adapté [51].

Il reste finalement que quelle que soit la dépendance avec l'énergie initiale de F_M, la tendance de croissance des intensités relatives en fonction de l'énergie initiale des électrons est universelle à haute tension. De plus le signal de l'oxygène est toujours surestimé au delà de 20 keV, quel que soit le champ F_M. Enfin, compte tenu des champs électriques énormes requis pour observer un effet, l'ordre de grandeur attendu pour les variations d'intensité est assez faible, au plus quelques pour cent.

Le résultat important ressortant de cette partie est que si on considère que le saphir ne "charge" pas, c'est à dire que les effets de charges ont une influence négligeable sur les intensités émergeant du saphir (ce point sera montré au chapitre IV), ces simulations montrent que les effets de charge ne sont pas le phénomène prépondérant engendrant la perte de signal observée sur le support de catalyseur au chapitre I Figure I–3. En effet le

signal de l'oxygène décroît lorsque l'énergie initiale des électrons croît alors qu'un effet de charge impliquerait une tendance inverse.

Simulation dans les milieux poreux

Nous n'avons trouvé aucune démonstration claire dans la littérature pour confirmer ou infirmer un effet de la porosité sur les intensités détectées en microanalyse. On s'attend à un effet négligeable de la porosité lorsque celle ci est très fine par rapport au volume d'interaction des électrons. A l'inverse lorsque la taille des pores devient grande, un effet important est attendu. Des auteurs ont proposé la méthode Pic/Fond pour corriger les effets de porosité ou de rugosité. L'application de cette méthode n'a pas permis d'obtenir sur des alumines poreuses une analyse correcte. Gauvin [27] a montré à l'aide de simulations Monte Carlo l'échec de la méthode pour un alliage NiAl.

Il est important de montrer comment la porosité (fraction volumique de vide) et la taille des pores influent sur les intensités détectées en microanalyse X. Ce problème est très similaire à celui induit par des échantillons rugueux, qui sera également traité. Les résultats de simulations pourront alors servir à valider ou rejeter la méthode Pic/Fond déjà existante ou proposer de nouvelles méthodes pour corriger ces effets de porosité ou de rugosité.

La modélisation du transport de particules dans les milieux poreux ne pose à priori aucun problème. Le milieu poreux est constitué de grains de matière dans lesquels le transport est identique à un milieu massif et de pores dans lesquels les particules ne subissent aucune interaction. La difficulté vient de la description géométrique du milieu poreux. Une description complète à toutes les échelles, de la taille des pores jusqu'à la taille du volume d'interaction, demanderait une quantité d'information rédhibitoire. Aussi, nous utiliserons des modèles de milieux poreux, dont la description complète peut être résumée à un nombre restreint de paramètres.

L'utilisation de modèles statistiques de type sphères creuses aléatoires [67][44] n'est pas satisfaisante car l'hypothèse de l'identité de l'échantillon pour toutes les trajectoires lors de la simulation n'est pas respectée. De plus, pour ce type de modèles, l'information sur les positions des pores est totalement perdue dès que la particule a quitté le pore. Ainsi un électron qui passe deux fois au même point lors de sa trajectoire peut tantôt être dans un pore, tantôt dans la matière.

Nous avons donc utilisé comme modèles des réseaux cubiques de pores de forme géométrique simple. Cette répartition régulière de matière pourrait engendrer des effets cohérents tels que la diffraction de photons. Toutefois, comme la méthode de simulation ne

prend pas en compte la superposition cohérente de diffusions successives, aucun effet dû à cet agencement régulier de matière n'est attendu.

III.1.h Modèles de milieux poreux

Les modèles consistent en des réseaux cubiques ou cubiques centrés de pores de forme géométrique simple. Les deux seuls paramètres de chaque modèle sont le pas du réseau a et un paramètre b caractérisant la taille des pores. L'ensemble des modèles est présenté Tableau III–3.

Pour des raisons de simplicité de l'algorithme de reconstruction des trajectoires dans ces modèles, les pores doivent s'inscrire à l'intérieur de la maille élémentaire (un cube de coté a). Ceci limite la porosité de certains modèles en deçà d'une valeur seuil pour laquelle le pore est juste inscrit dans la maille (voir Tableau III–3).

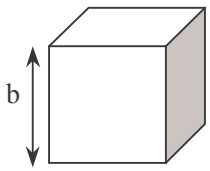
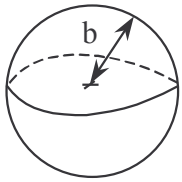
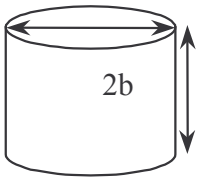
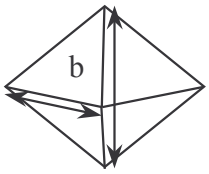
	Cube	Sphère	Cylindre	Pyramide
				
Porosité	$\left(\frac{b}{a}\right)^3$	$\frac{4\pi}{3}\left(\frac{b}{a}\right)^3$	$2\pi\left(\frac{b}{a}\right)^3$	$\frac{1}{3}\left(\frac{b}{a}\right)^3$
Porosité limite	1	$\frac{\pi}{6} \approx 0{,}52$	$\frac{\pi}{4} \approx 0{,}78$	$\frac{1}{3} \approx 0{,}33$
Surface spécifique	$\frac{6b^2}{a^3}$	$\frac{4\pi.b^2}{a^3}$	$\frac{6\pi.b^2}{a^3}$	$\frac{2\sqrt{2}b^2}{a^3}$

Tableau III–3 : Modèles de milieux poreux

Pour reconstruire les trajectoires, nous devrons déterminer la distance s d'un point (x_0,y_0,z_0) suivant une direction de cosinus directeurs (u,v,w) à ces diverses formes géométriques. La droite donnant la direction de la trajectoire est paramétrée en coordonnées curvilignes s :

$$\begin{cases} x = x_0 + us \\ y = y_0 + vs \\ z = z_0 + ws \end{cases} \qquad \text{(III–18)}$$

L'intérêt de cette paramétrisation est que s est la distance algébrique parcourue entre le point (x_0,y_0,z_0) et le point (x,y,z) dans la direction du mouvement de la particule. Les intersections de la droite donnée par (III–18) avec les formes géométriques simples des modèles se ramènent à des équations du premier ou du second degré en s ce qui ne pose aucun problème de résolution numérique. Afin de rendre plus simple les calculs d'intersection entre la droite définie par (III–18) et les pores, les coordonnées sont systématiquement transformées en coordonnées réduites c'est à dire relatives au repère orthonormé ayant pour origine le centre de la maille et pour unité de longueur a.

III.1.i Adaptation du programme

Le programme de reconstruction des trajectoires doit être légèrement modifié de façon à prendre en compte les portions de trajectoire dans les pores pour lesquelles aucune interaction ni ionisation des couches internes n'a lieu. L'algorithme général est décrit Figure III–23.

Une deuxième modification concernant la normalisation de la distribution d'ionisation en profondeur doit également être entreprise. La simulation de $\Phi(\rho z)$ dans de tels modèles n'a de sens que si les tranches utilisées pour l'évaluation de $\Phi(\rho z)$ ont une épaisseur de masse constante c'est à dire égales à un multiple de la moitié du paramètre de maille. Ceci implique que la distribution $\Phi(\rho z)$ discrétisée ne peut être obtenue de façon précise que lorsque le paramètre de maille est petit par rapport à la longueur totale de pénétration des électrons où $\Phi(\rho z)$ devient nulle.

Dans ces conditions, la normalisation de $\Phi(\rho z)$ se fait de façon traditionnelle, en normalisant l'intensité émergeant de la couche d'épaisseur Δz par l'intensité d'une même couche autosupportée de même composition c'est à dire de masse volumique $\rho=\rho_0(1-p)$ où ρ_0 est la masse volumique des grains de matière et p la porosité. Une discussion plus complète sur la justification de cette normalisation peut être trouvée dans la référence [67]. Cette normalisation revient à remplacer la contribution d'un segment de trajectoire défini en (III–2) par :

$$(\Phi_i)_j = \frac{1}{1-p}\frac{\sigma_K(E)s_i}{\sigma_K(E_0)\Delta z} \qquad (\text{III–19})$$

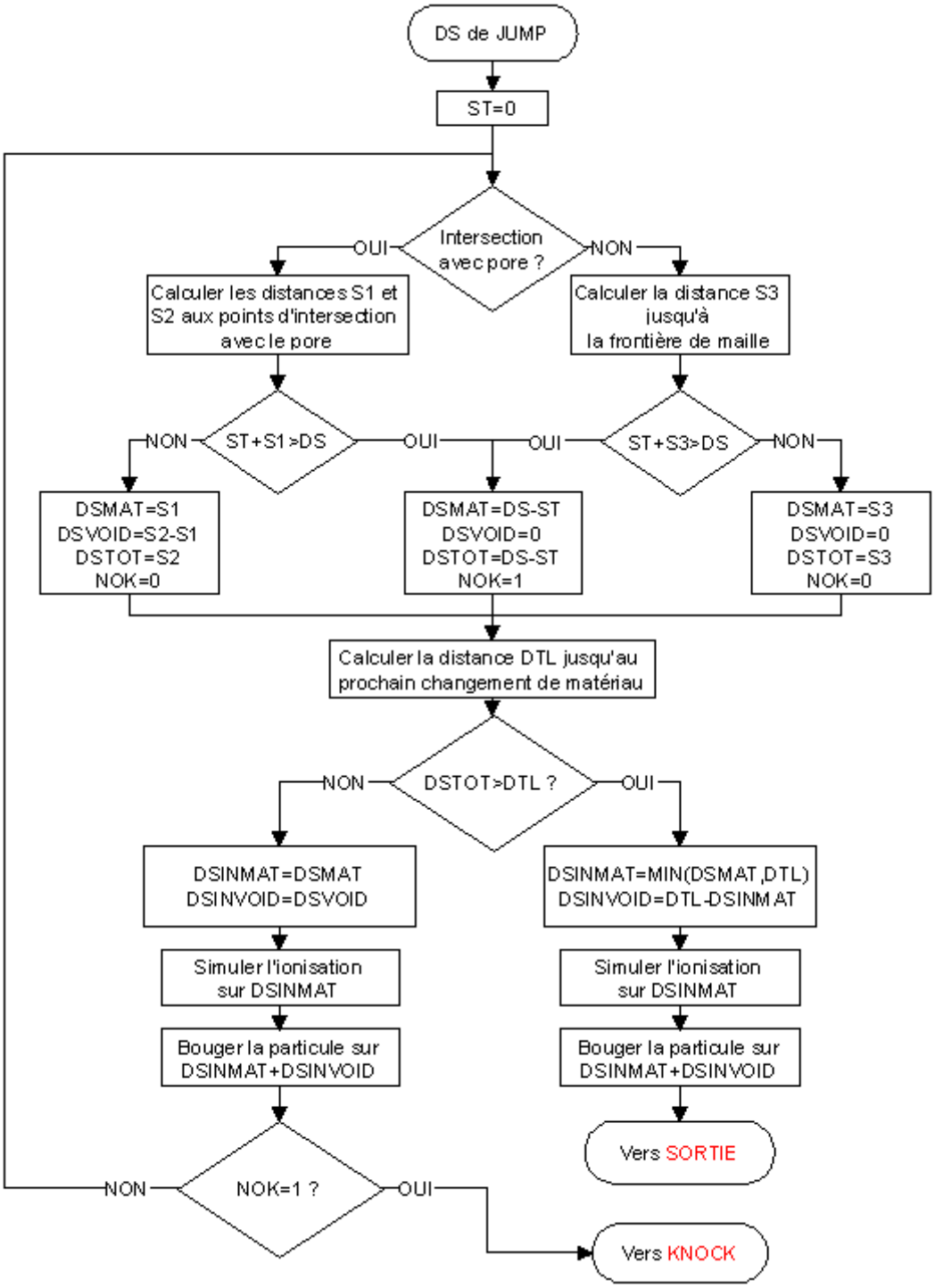


Figure III–23 : Algorithme pour la reconstruction des trajectoires dans les modèles de milieu poreux.

III.1.j Étude de l'influence de la rugosité

Utilisation des modèles de milieux poreux

Les modèles de milieux poreux décrits auparavant peuvent être utilisés pour générer une surface rugueuse. Le principe décrit Figure III–24 est d'utiliser un échantillon comportant deux couches du même matériau. La première couche (couche de surface) est poreuse, son épaisseur est égale à la moitié du paramètre de maille a du réseau poreux, la seconde couche est massive.

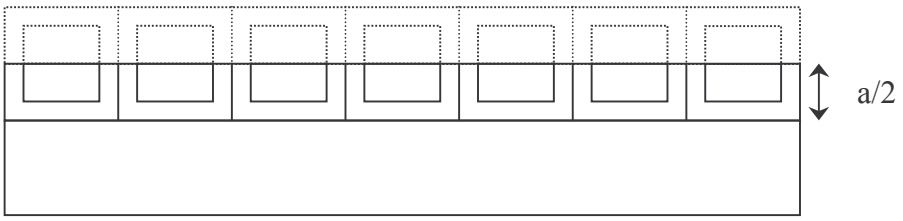


Figure III–24 : Obtention d'un échantillon rugueux

La rugosité est habituellement définie comme la moyenne arithmétique (Ra) ou quadratique (Rq) de l'écart de la surface par rapport à la surface moyenne. Ainsi pour une surface S dont l'élévation z peut être caractérisée par la fonction z=f(x,y), la surface moyenne (le plan z=Zm) et les rugosités Ra et Rq sont données par :

$$\text{(III–20)} \qquad \begin{cases} Zm = \dfrac{1}{S}\iint_S f(x,y)\,dxdy \\ Ra = \dfrac{1}{S}\iint_S \left| f(x,y) - Zm \right| dxdy \\ Rq^2 = \dfrac{1}{S}\iint_S \left(f(x,y) - Zm \right)^2 dxdy \end{cases}$$

Nous avons choisi de travailler à rugosité Ra contrôlée, le calcul de Ra étant bien plus simple que celui de Rq pour nos modèles. Bien entendu, nous ne pouvons pas obtenir de rugosités Ra supérieures à a/4 à partir d'un réseau de pas a de pores ouverts de profondeur maximale a/2. Nous calculerons alors les rugosités relatives Ra/a. La Figure III–25 présente la rugosité relative des différents modèles en fonction de x=b/a, où b est le second paramètre de nos modèles défini Tableau III–3. Le Tableau III–4 résume les différentes rugosités relatives Ra/a obtenues avec nos modèles en fonction du paramètre

x=b/a. Les différents paramètres a et b correspondant à des rugosités Ra caractéristiques pour les différents modèles sont donnés Tableau III–5.

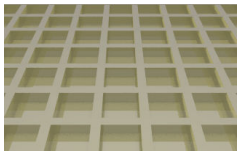
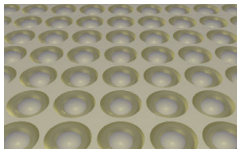
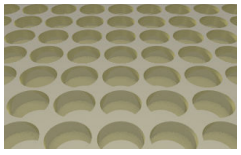
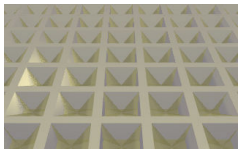
	Cubes	Sphères	Cylindres	Pyramides
				
Zm	$\frac{1}{2}\frac{b^3}{a^2}$	$\frac{2}{3}\frac{\pi.b^3}{a^2}$	$\pi\frac{b^3}{a^2}$	$\frac{1}{6}\frac{b^3}{a^2}$
Rugosité relative Ra/a	$-x^5+x^3$	$\frac{16\pi^4}{81}x^9 - \frac{4\pi^2}{3}x^5 + \frac{4\pi}{3}x^3$	$-2\pi^2x^5+2\pi x^3$	$-\frac{1}{81}x^9+\frac{1}{9}x^7 - \frac{1}{3}x^5+\frac{1}{3}x^3$
Rugosité relative maximale	≈ 0,18590	≈ 0,15465	≈ 0,20977	≈ 0,098765
Solution de Ra/a=0,05	b ≈ 0,38913	b ≈ 0,24491	b ≈ 0,20980	b ≈ 0,60523

Tableau III–4 : Rugosités relatives pour les différents modèles en fonction des deux paramètres a et b de chaque modèle et de x=b/a

Ra	Cubes (coté a)	Sphères (rayon a)	Cylindres (rayon a)	Pyramides (coté a)
10 nm	a = 200 nm b = 78 nm	a = 200 nm b = 49 nm	a = 200 nm b = 42 nm	a = 200 nm b = 121 nm
200 nm	a = 4 µm b = 1,56 µm	a = 4 µm b = 0,98 µm	a = 4 µm b = 0,84 µm	a = 4 µm b = 2,42 µm

Tableau III–5 : Paramètres a et b donnant des rugosités typiques

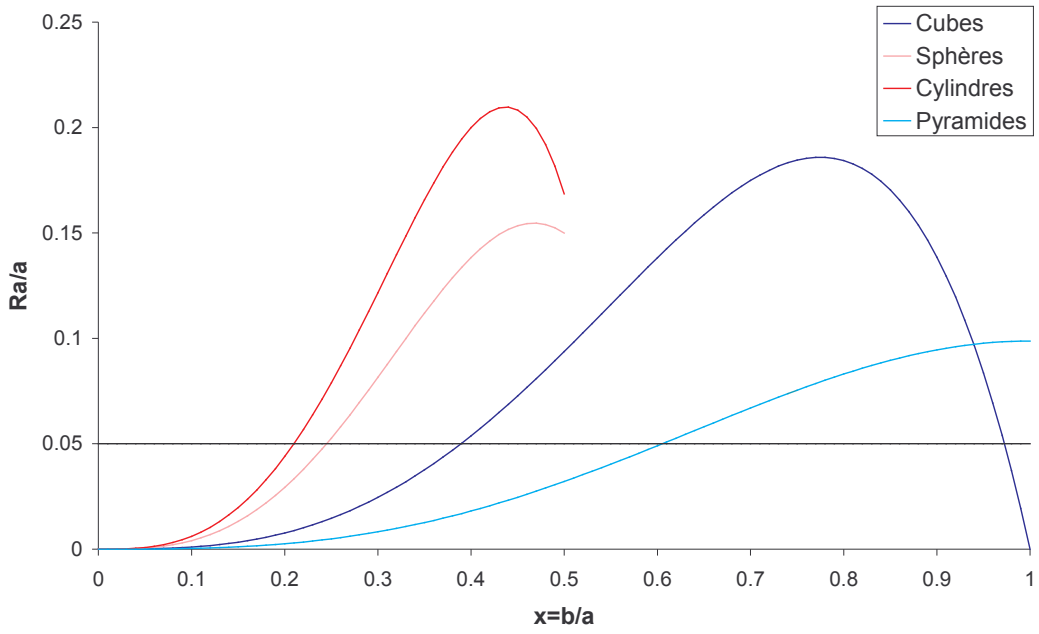


Figure III–25 : Rugosité relative des différents modèles en fonction de x=b/a

Pertes d'intensité sur les pics en sonde défocalisée

Les intensités relatives à un échantillon plat pour les raies Kα de l'aluminium et de l'oxygène sont présentées Figure III–26 et Figure III–27 en fonction de la rugosité Ra. L'énergie initiale des électrons incidents est de 20 keV. La taille du faisceau utilisée est toujours très grande par rapport à la rugosité. S'il n'en était pas ainsi, l'intensité obtenue serait dépendante du point d'impact du faisceau. A faible rugosité, on retrouve comme il était attendu les mêmes intensités que pour un échantillon plat, quelle que soit la raie analysée et quel que soit le modèle utilisé pour simuler la rugosité. A forte rugosité, les intensités relatives tendent vers une valeur asymptotique qui correspond au rapport entre la surface non ombrée et la surface totale de l'échantillon.

On observe deux sortes de comportements à forte rugosité selon que la raie est faiblement (Al Kα) ou fortement (O Kα) absorbée. Pour les modèles présentant des profils abrupts (cubes et cylindres), les comportements sont les mêmes quel que soit le modèle et la raie considérée. Pour les modèles présentant des profils plus doux (sphères et pyramides), la perte d'intensité due à l'ombrage (absorption des rayons X émergeants) est compensée par un gain d'intensité dû au fait que le faisceau ne frappe pas l'échantillon en incidence normale comme expliqué Figure III–28. Ceci est surtout valable pour l'oxygène dont la raie Kα est très absorbée.

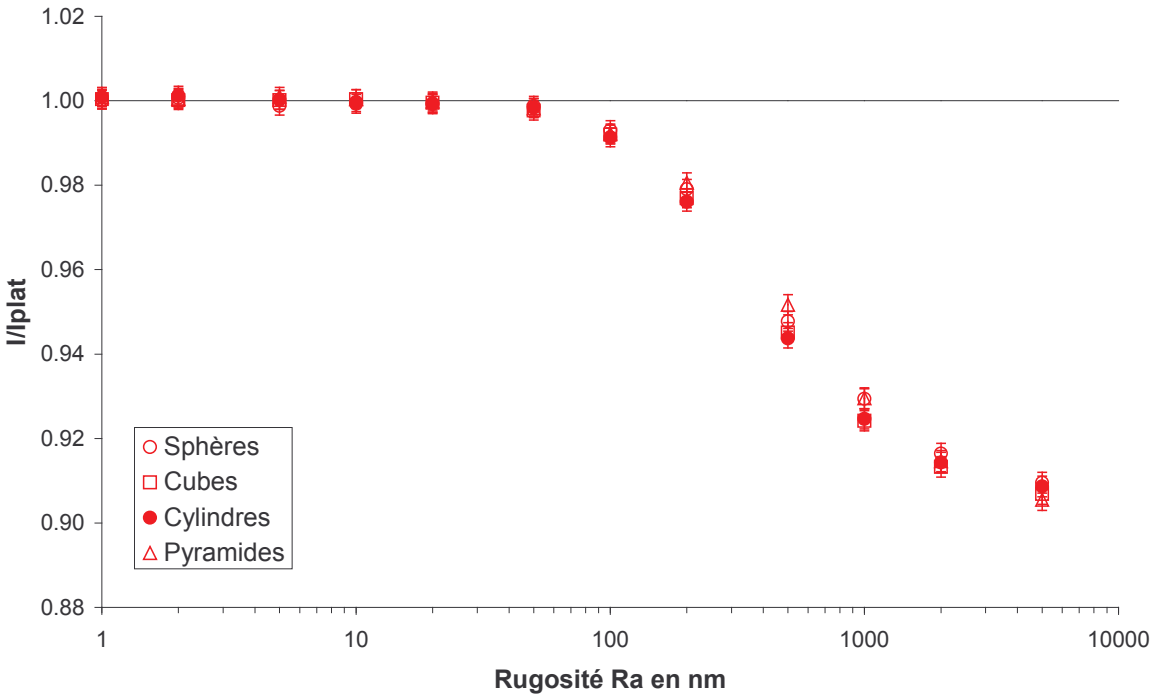


Figure III–26 : Intensités relatives de la raie Al Kα en fonction de la rugosité

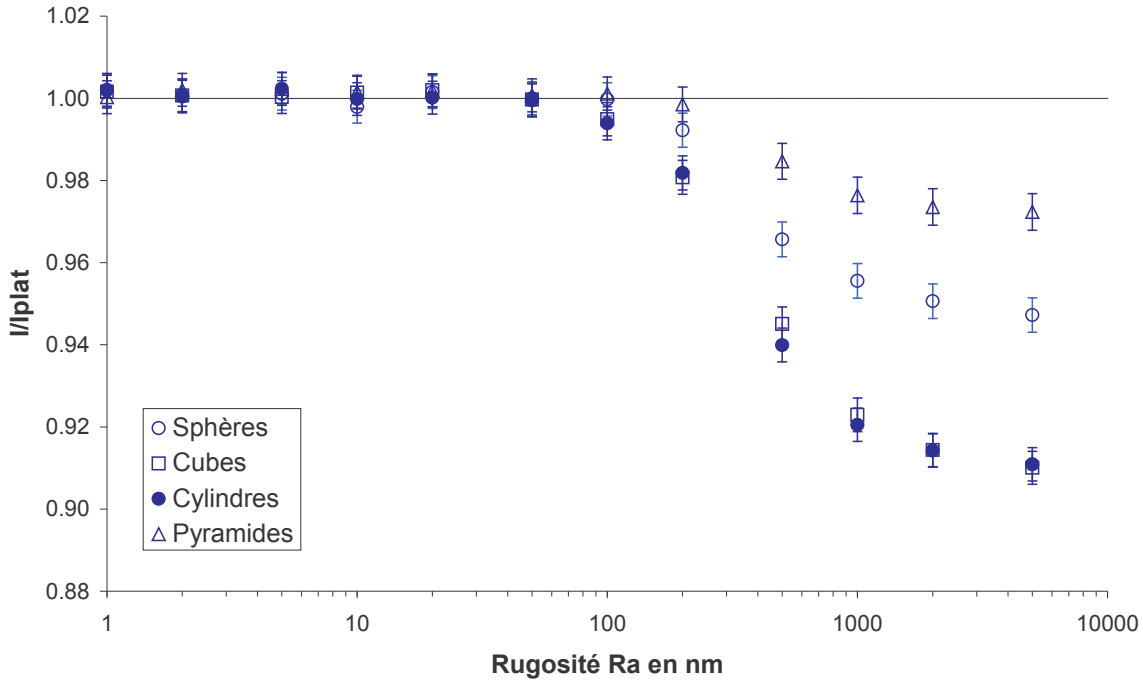


Figure III–27 : Intensités relatives de la raie O Kα en fonction de la rugosité

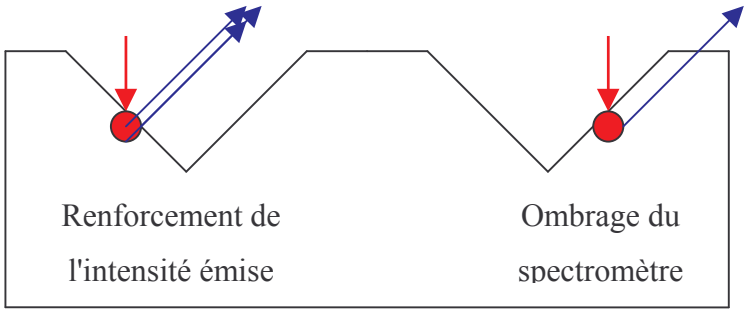


Figure III–28 : Explication du comportement à forte rugosité

Influence de l'énergie initiale des électrons

Nous avons simulé les intensités rapportées à celles d'une alumine parfaitement plane des raies Al Kα et O Kα pour une alumine de rugosité Ra=200 nm pour plusieurs énergies primaires des électrons. Les résultats, obtenus en sonde largement défocalisée sont reportés sur les Figure III–29 et Figure III–30.

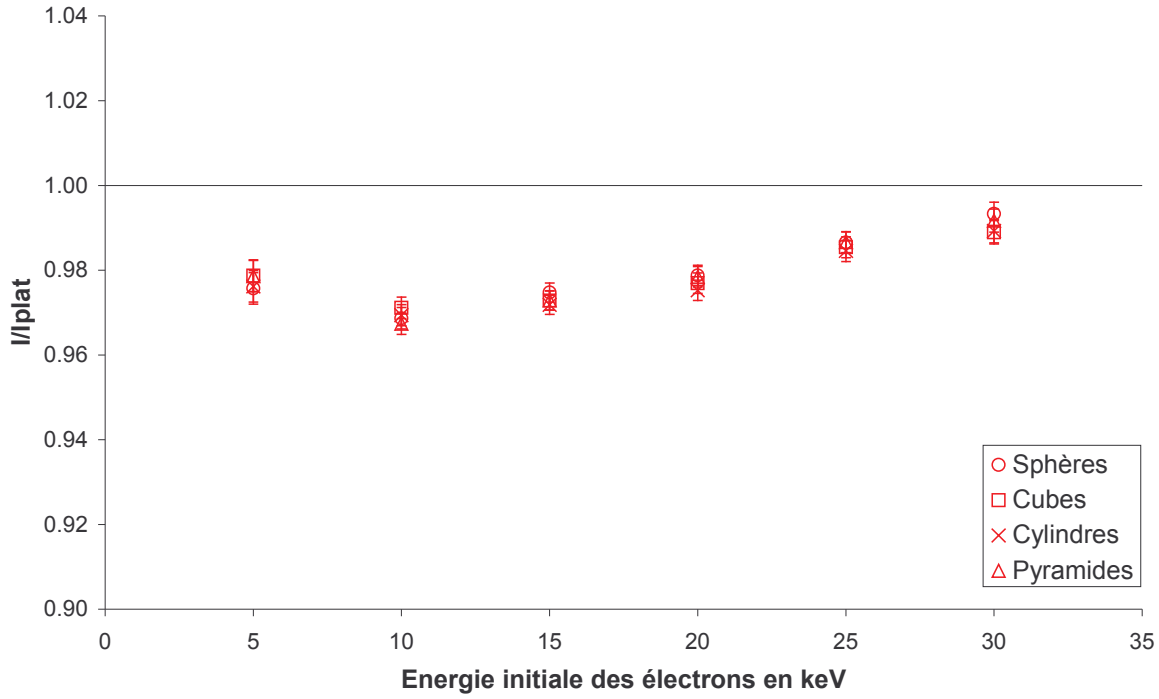


Figure III–29 : Intensité relative de la raie Al Kα en fonction de l'énergie primaire des électrons

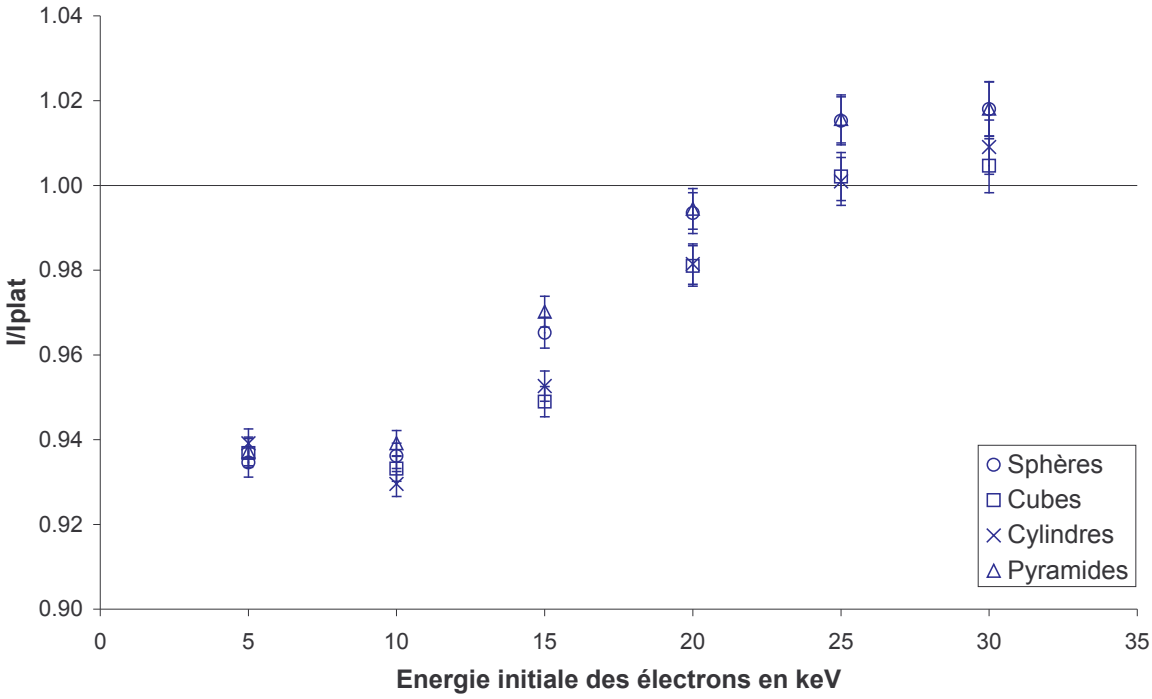


Figure III–30 : Intensité relative de la raie O Kα en fonction de l'énergie primaire des électrons

On remarque sur ces figures que lorsque l'énergie initiale des électrons croît, les intensités relatives décroissent légèrement à faible énergie puis croissent pour atteindre même des valeurs supérieures à 1 pour O Kα. Comme pour la Figure III–26, le comportement de la raie Al Kα est indépendant du modèle de rugosité utilisé (c'est à dire de la forme des "trous"). De même les modèles de trous abrupts donnent un comportement équivalent pour la raie O Kα. Il est remarquable de constater qu'aux grandes énergies, l'intensité de la raie O Kα peut être plus importante sur un échantillon rugueux que sur un échantillon massif.

Sonde ponctuelle

Les résultats précédents ont été obtenus en sonde largement défocalisée. Il est intéressant de simuler les effets de rugosité lorsqu'une sonde ponctuelle est utilisée. Nous avons donc reconstruit par simulation une image de 21×21 points d'un trou hémisphérique en utilisant les paramètres suivants : a=100 μm, b=2 μm, diamètre de sonde 0,1 μm, distance entre chaque point : 0,5 μm, 100000 trajectoires par point, énergie initiale des électrons 20 keV. La position du détecteur par rapport au trou est décrite Figure III–31. Enfin la simulation a été menée en utilisant PENELOPE en mode "simulation mixte" afin

de limiter le temps de simulation. Malgré ces réglages, le temps de simulation total est de l'ordre d'une semaine (20 minutes par point) sur un ordinateur PC. Les erreurs statistiques relatives Monte Carlo obtenues (3σ, au seuil 99,7 %) sont environ de 2,0 % à 4,2 % pour le coefficient de rétrodiffusion, de 0,5 % à 3,5 % pour O Kα et de 0,3 % à 0,6 % pour Al Kα.

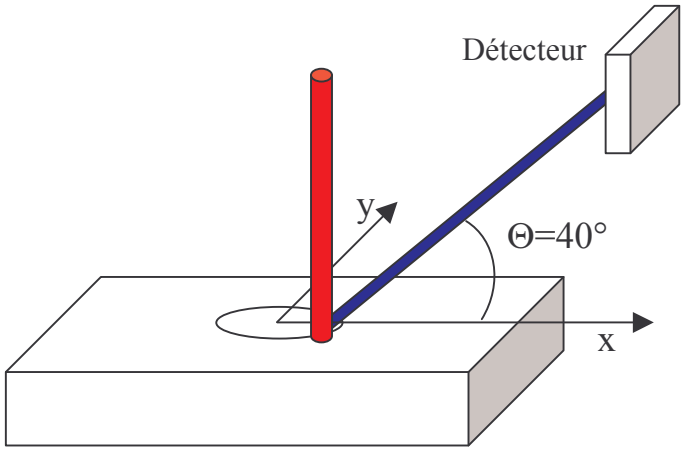


Figure III–31 : Géométrie de la simulation

Les résultats du coefficient de rétrodiffusion en fonction de la position de la sonde sont présentés Figure III–32. Le coefficient de rétrodiffusion est exalté (multiplié par 1,5 environ) sur les bords du trou. Il est fortement diminué (environ d'un facteur 2) au fond de la cuvette. On peut noter que le rayon visible du trou en rétrodiffusé (correspondant au maximum) est d'environ 2 μm ce qui correspond au rayon géométrique.

Les intensités caractéristiques O Kα et Al Kα simulées sont présentées respectivement Figure III–33 et Figure III–34. On observe un comportement très dissymétrique : une forte perte de signal sur la moitié du trou du coté du détecteur et un gain de signal non négligeable de l'autre coté. Comme on pouvait s'y attendre au vu des coefficients d'absorption massique, le signal O Kα est beaucoup plus affecté que le signal Al Kα.

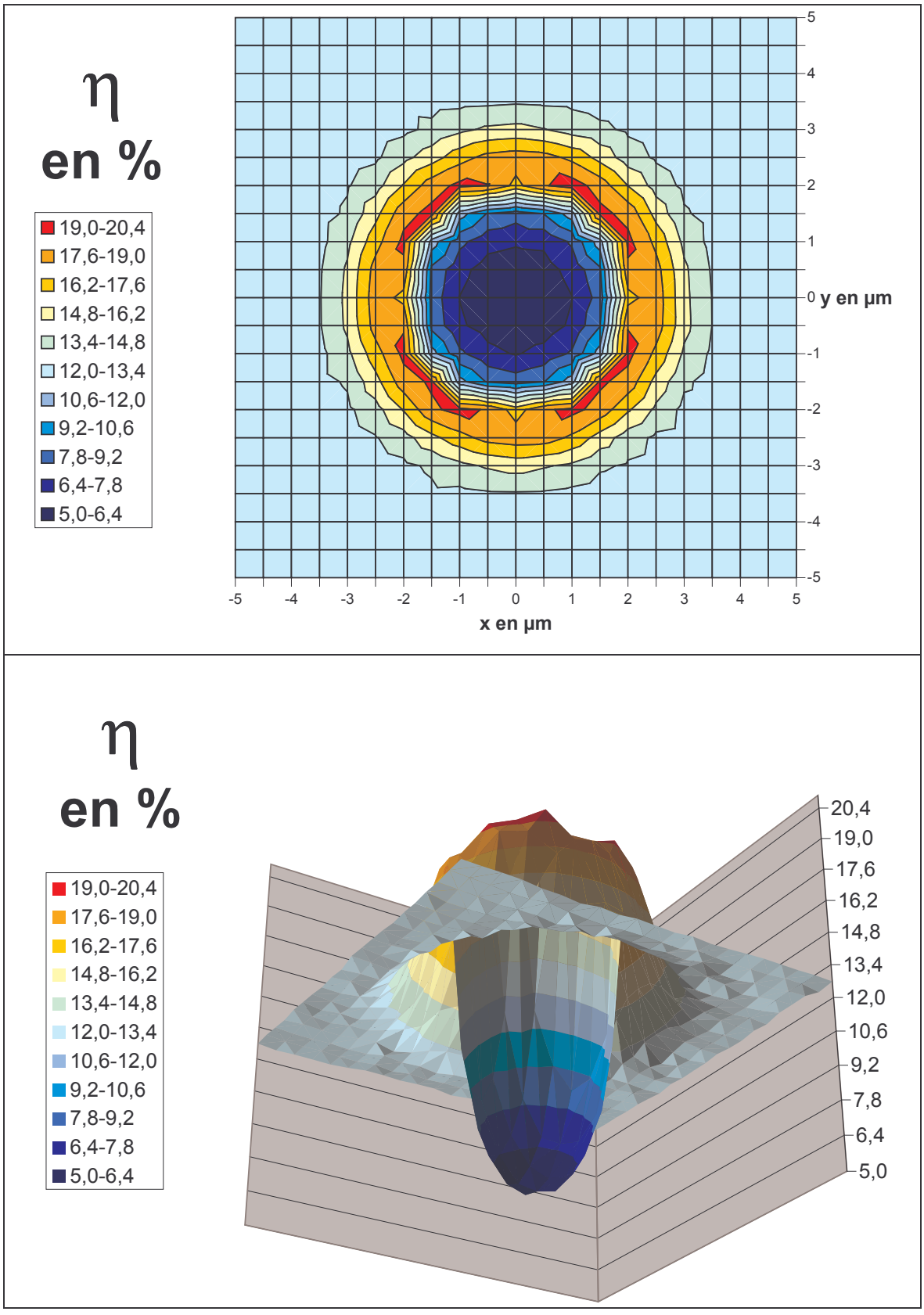


Figure III–32 : Coefficient de rétrodiffusion η

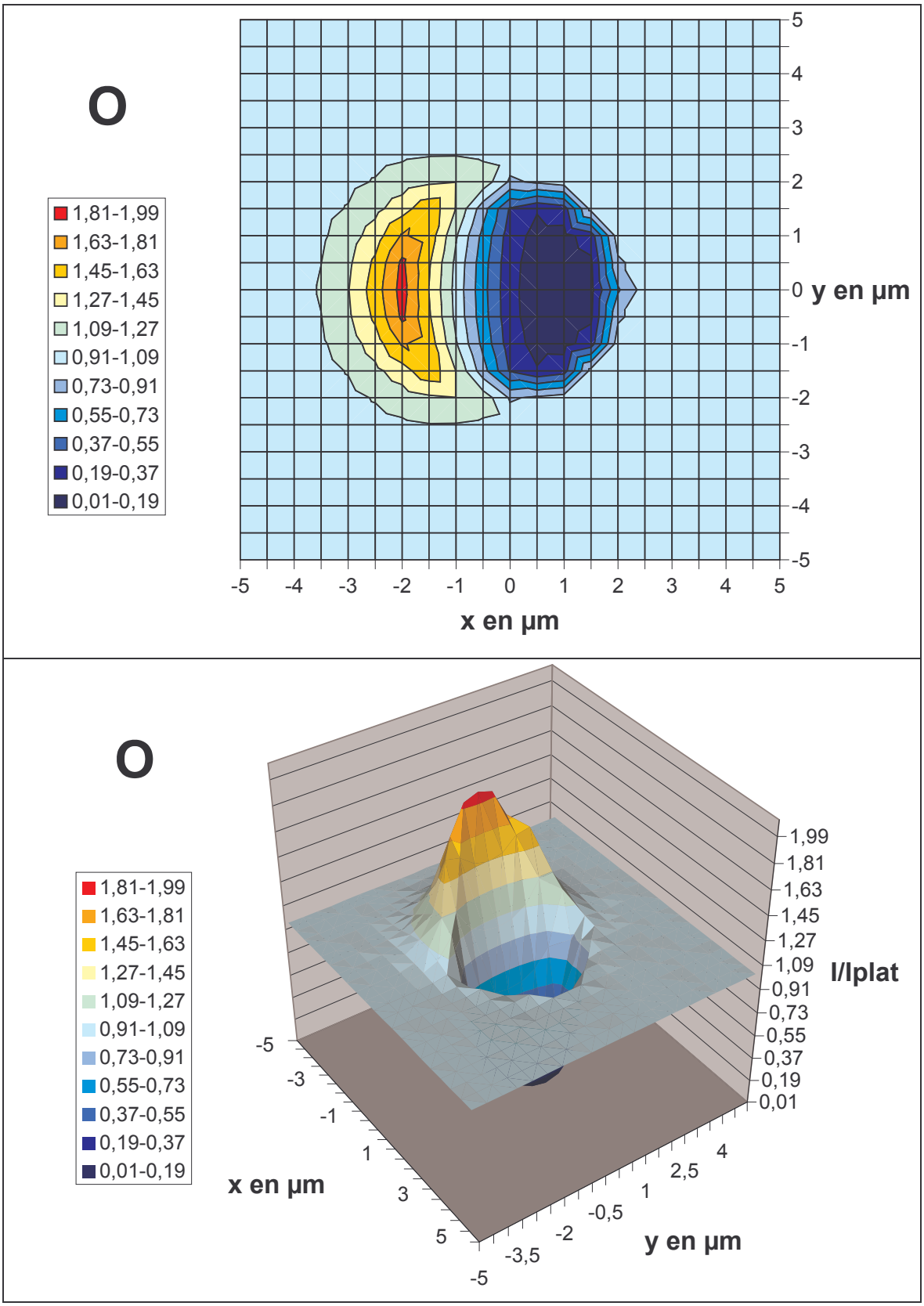


Figure III–33 : Intensité relative I/Iplat O Kα

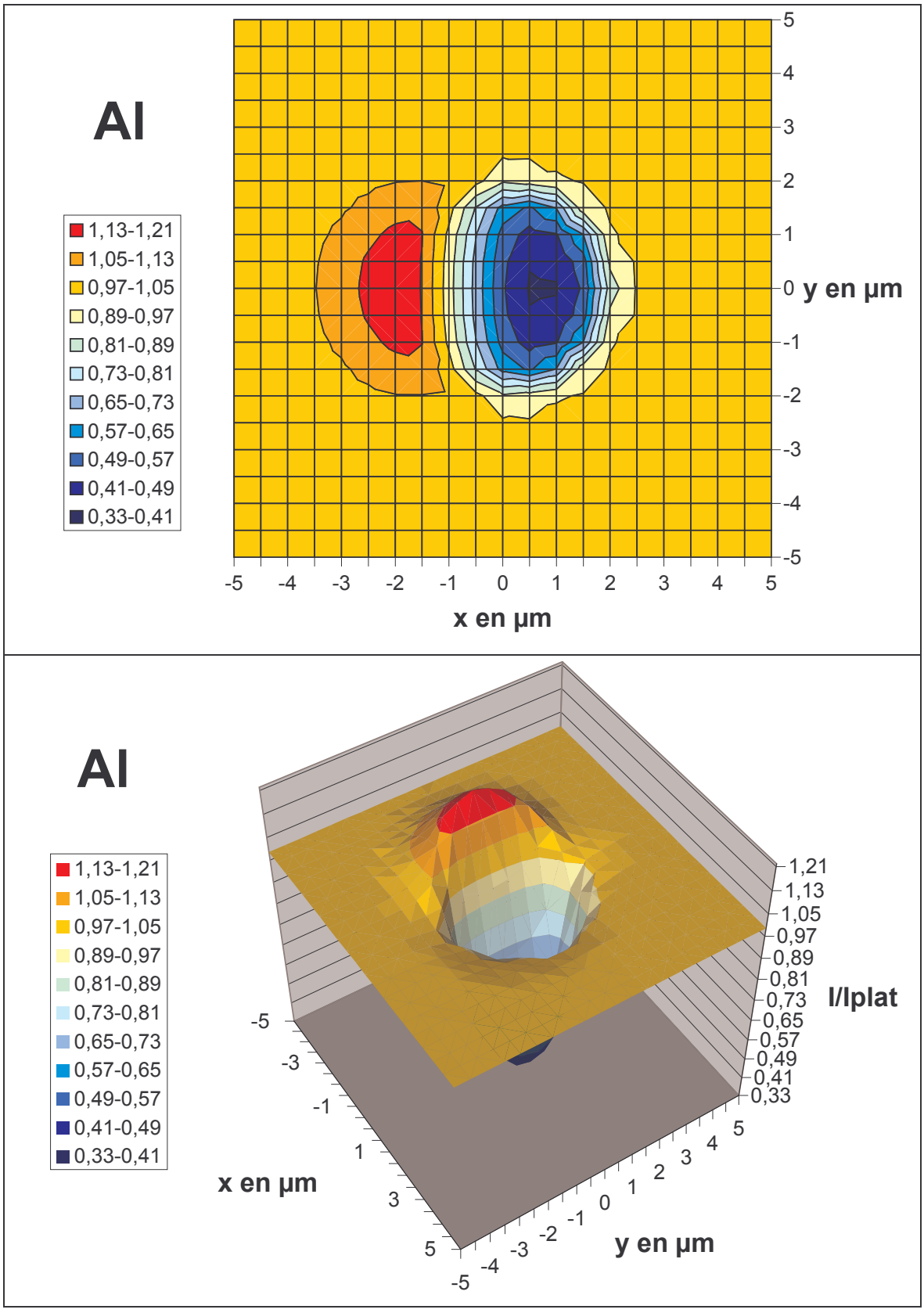


Figure III–34 : Intensité relative I/Iplat Al Kα

Conséquence pour une analyse statistique

Il est intéressant de voir quelles sont les conséquences de cette réponse pour une étude statistique d'un échantillon comportant de tels trous en surface. Le problème possède de nombreux paramètres. Les paramètres spécifiques à la simulation sont fixés par le nombre restreint de simulations que l'on peut effectuer compte tenu du très grand temps machine demandé pour ce type de résultat. Il reste comme paramètres ajustables a posteriori la taille de la sonde (à la condition qu'elle soit plus grande que celle utilisée pour la simulation), la précision statistique de la mesure et la densité de trous. Devant le nombre important de paramètres nous ne traiterons qu'un cas simple d'où nous tirerons seulement des enseignements qualitatifs.

Nous prendrons comme échantillon modèle décrit Figure III–35 un échantillon comportant des trous hémisphériques de rayon 2 micromètres espacés régulièrement de 4 micromètres.

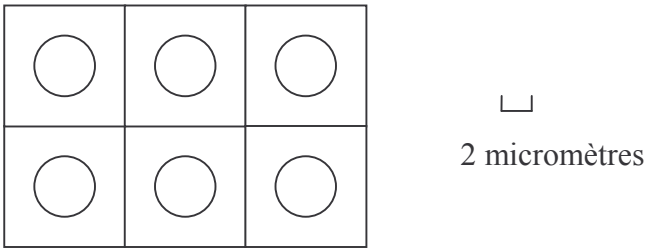


Figure III–35 : Échantillon rugueux modèle

La Figure III–36 montre la loi de distribution des intensités relatives simulées (rapports I/Iplat) pour l'aluminium et l'oxygène pour un échantillon d'alumine parfaitement plat et un échantillon d'alumine rugueuse ayant une topographie de surface décrite par la Figure III–35. Nous avons supposé une statistique poissonienne pour les intensités avec une erreur relative ($1/\sqrt{N}$ où N est le nombre de photons comptés) égale à 1 % pour l'intensité mesurée sur l'échantillon plat et pour les deux éléments. Enfin nous supposons que la taille de la sonde est de 0,1 micromètre.

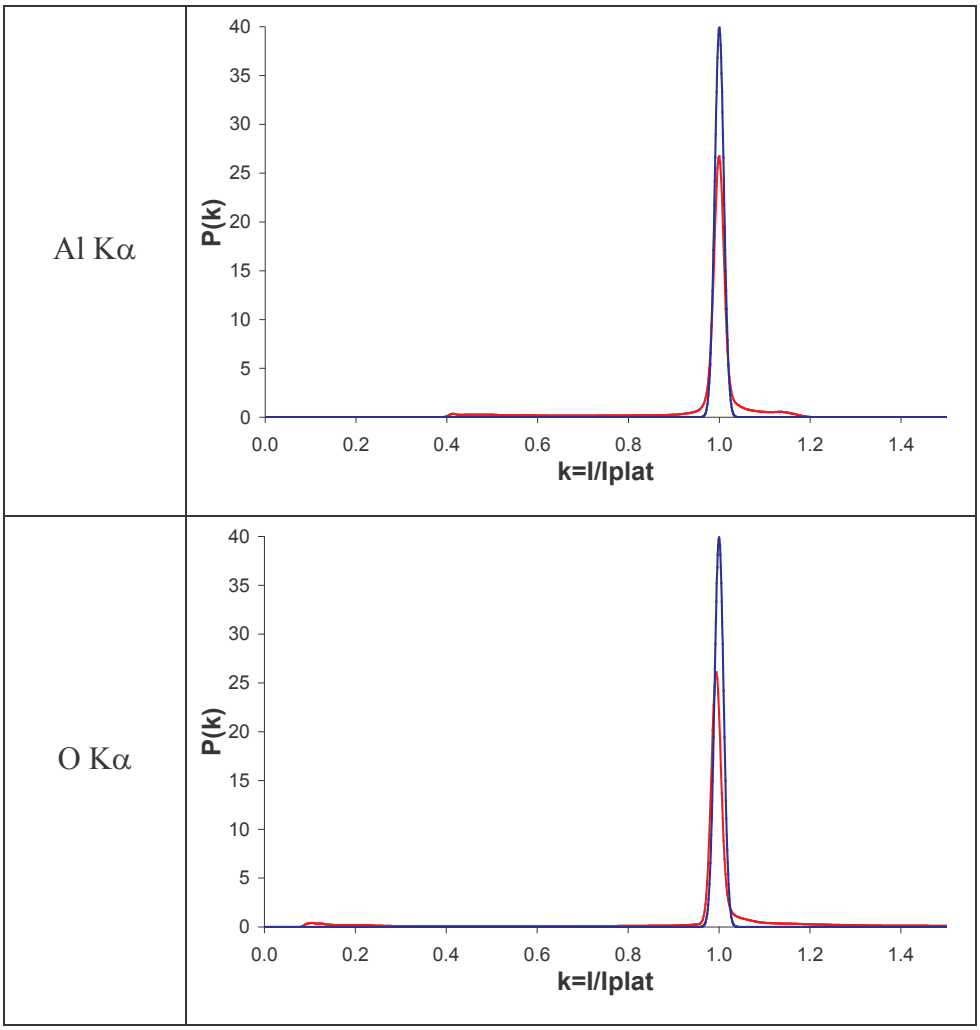


Figure III–36 : Comparaison des probabilités d'obtenir un k-ratio donné pour un échantillon plat (en bleu) et un échantillon rugueux (en rouge). L'erreur statistique sur le plat est égale à 1%

Les résultats montrent une distribution dissymétrique. Ainsi la valeur moyenne de l'intensité mesurée sur un grand nombre de points répartis au hasard sur l'échantillon rugueux modèle est inférieure à la valeur obtenue pour un échantillon parfaitement plan (96,9% et 97,7% de Iplat pour respectivement Al Kα et O Kα dans cet exemple). Nous remarquons de plus que la largeur du pic central (correspondant au point où l'échantillon rugueux modèle est vu comme "plat" par la sonde) est équivalente à la largeur du pic lorsque la mesure est faite sur un échantillon strictement plat.

Sur la Figure III–37 nous avons représenté la corrélation entre les intensités relatives de l'oxygène et de l'aluminium pour cet échantillon rugueux modèle. L'ensemble des points s'accorde assez bien avec une loi de puissance. Cette corrélation simple pourrait être utilisée pour corriger l'intensité d'un élément des effets topographiques à l'aide des

intensités d'un autre élément. Cette correction suppose que l'élément utilisé pour la correction ait une teneur constante et soit mesuré sur le même spectromètre que l'élément à corriger.

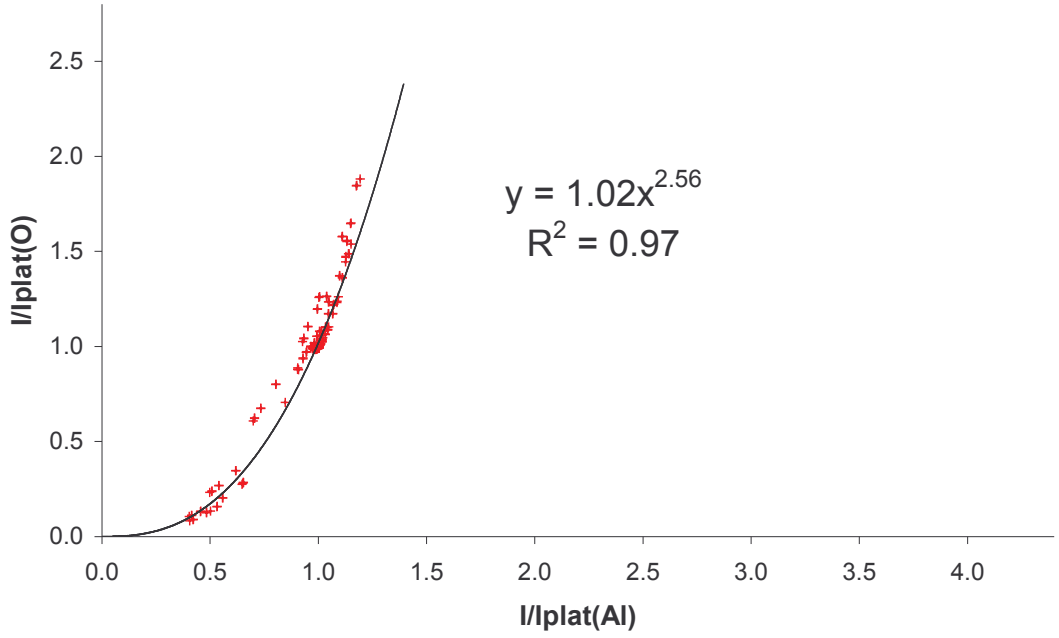


Figure III–37 : Corrélation des signaux de l'aluminium et de l'oxygène pour l'échantillon rugueux modèle à 20 keV

La méthode Pic/Fond

La méthode pic/fond a été proposée par de nombreux auteurs pour tenter de corriger les effets de rugosité de surface de l'échantillon. Les intensités relatives $Pic_{échantillon}/Pic_{témoin}$ sont remplacées par les rapports $(Pic/Fond)_{échantillon}/(Pic/Fond)_{témoin}$ dans les procédures de correction. Si les courbes $\Phi(\rho z)$ pour les intensités caractéristiques sont identiques (à un facteur près) à la distribution en profondeur de la génération de photons de bremsstrahlung à la même énergie, cette méthode corrigera exactement les effets dus à la topographie de la surface. Il est donc intéressant d'essayer de valider cette méthode par la simulation.

La première série de simulations reportée Figure III–38 concerne la méthode Pic/Fond en sonde largement défocalisée. A 20 keV, pour des rugosités générant une perte de signal sur le pic significative, la procédure corrige correctement les effets de topographie pour Al Kα (l'erreur induite est inférieure à 3 %). Pour O Kα, la procédure surestime la correction et elle génère des erreurs de 1 à 5 %.

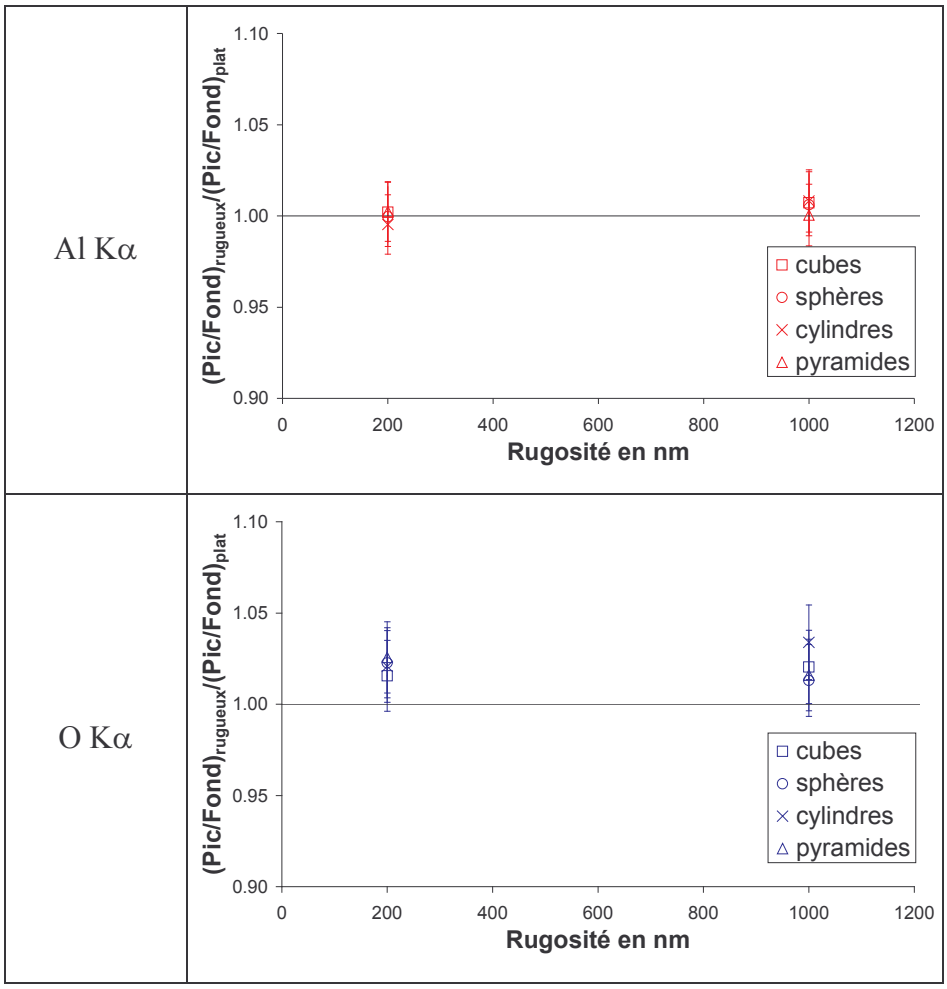


Figure III–38 : Rapports relatifs (Pic/Fond) en fonction de la rugosité de surface pour les différents modèles à 20 keV et une sonde largement défocalisée

La deuxième série de simulations concerne l'application de la méthode Pic/Fond à une mesure en sonde ponctuelle (diamètre 0,1 micromètre). Etant donné le volume de calcul demandé par une telle simulation, PENELOPE a été utilisé en mode "simulation mixte". Les intensités du pic et du fond continu à la même énergie que le pic (à 20 eV près) ont été simulées pour différentes positions de la sonde par rapport aux trous. Les modèles de milieux poreux ont été utilisés avec un pas de réseau a = 200 micromètres et une taille des pores de 2 micromètres (diamètre de la sphère, diamètre et hauteur du cylindre, coté du cube, coté de la pyramide). Le rapport relatif $(Pic/Fond)_{rugueux}/(Pic/Fond)_{plat}$ dépend du point d'impact de la sonde par rapport au trou mais de façon beaucoup moins brutale que l'intensité relative du pic comme indiqué Figure III–39. Les erreurs générées par la méthode Pic/Fond sont difficilement quantifiables pour l'aluminium car elles sont proches de l'erreur statistique due à la simulation, elles peuvent être estimées inférieures à 5 %.

Pour l'oxygène, la méthode est moins efficace et génère des erreurs maximales que l'on peut estimer à 10 %.

Ces erreurs sont à comparer à la perte de signal observée si aucune correction n'est faite, de l'ordre de 70 à 80 % pour O Kα et de 20 à 40 % pour Al Kα dans les mêmes conditions.

Conclusion

Les simulations montrent que dans le cas de l'alumine à 20 keV, une perte de signal significative est observée en sonde largement défocalisée sur les deux raies Al Kα et O Kα à partir de rugosité Ra de l'ordre de 200 nm. Lorsqu'une sonde ponctuelle est utilisée des variations locales d'intensité très importantes sont observées. Nous avons ainsi déterminé la réponse en intensité X d'une cavité hémisphérique. On observe un creux et un rebond dont la position dépend de la direction du détecteur. Pour cette cavité hémisphérique nous avons remarqué que les intensités de Al Kα et O Kα était approximativement corrélées par une loi de puissance. Nous avons tenté de déterminer l'erreur systématique de la méthode Pic/Fond pour corriger localement les effets de topographie. Cette tâche est ardue car la simulation des pics et des fonds pour de nombreux points d'impact demande de long temps de simulation. Nous avons montré que bien que générant des erreurs, estimées inférieures à 5 % pour Al Kα et inférieures à 10 % pour O Kα, la méthode corrige une partie des variations de signal dues à la topographie.

Si on considère que le standard saphir ne charge pas et que sa surface est parfaitement plane, les Figure III–29 et Figure III–30 qui présentent l'influence de l'énergie initiale des électrons sur les intensités relatives des raies Al Kα et O Kα ne permettent pas d'expliquer le comportement observé sur la Figure I–3 par des effets de rugosité.

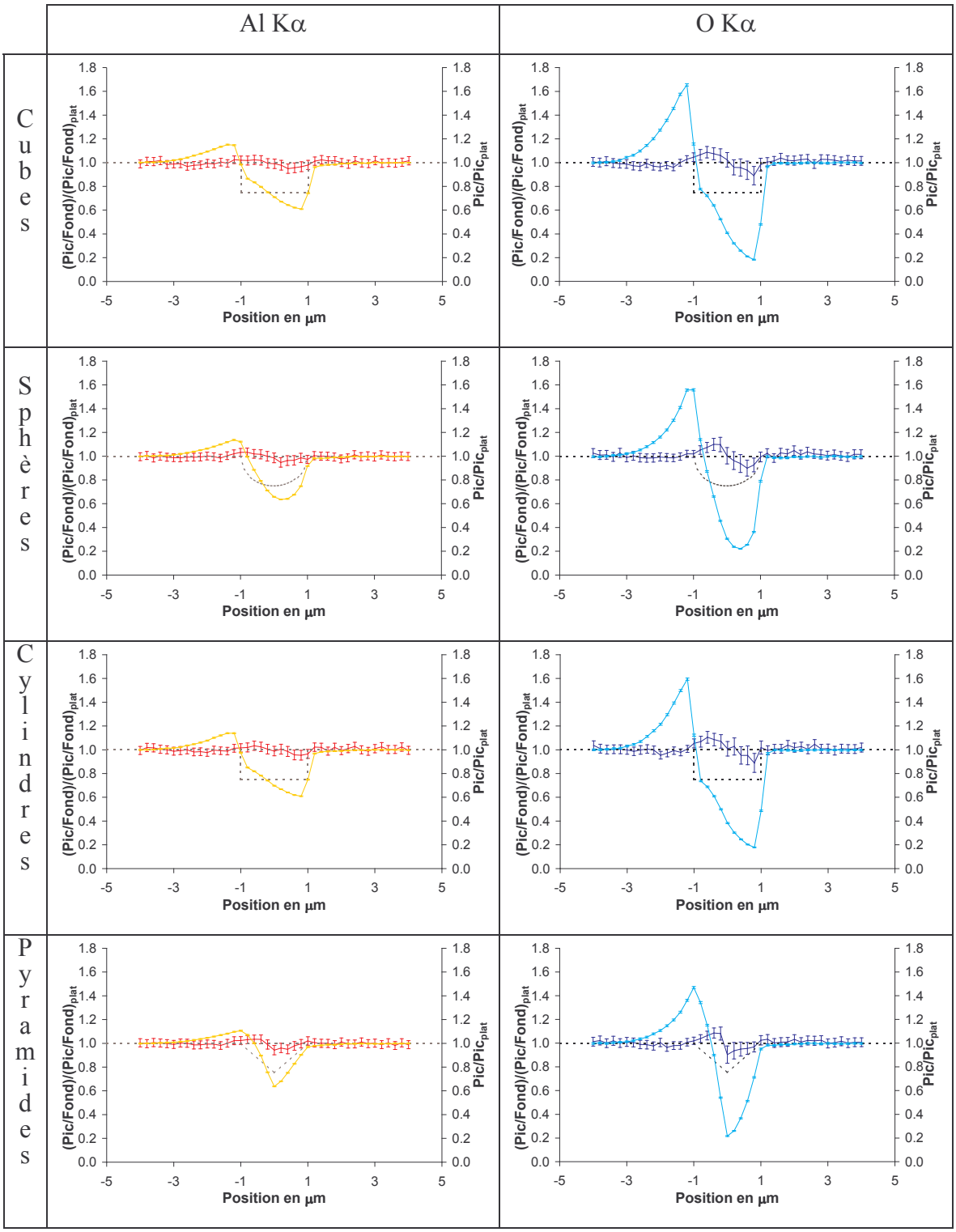


Figure III–39 : Rapports $(Pic/Fond)/(Pic/Fond)_{plat}$ en foncé et Pic/Pic_{plat} en clair pour Al Kα et O Kα en sonde ponctuelle à 20 keV en fonction du point d'impact du faisceau

III.1.k Influence de la porosité

Ce paragraphe regroupe les résultats obtenus par simulation sur des échantillons d'alumine poreux. Pour toutes ces simulations, PENELOPE a été utilisé en algorithme "diffusion simple". D'une part, lorsque la porosité est suffisamment fine, lors de la traversée de grains de matière, les conditions de diffusion multiple ne sont jamais remplies, il est donc important de disposer d'un algorithme de "diffusion simple". D'autre part l'algorithme de transport de PENELOPE ne donne une description correcte de la traversée d'interfaces qu'en moyenne. La grande partie du temps de simulation étant passée à calculer les distances entre pores et mailles du réseau et non à simuler le transport d'électron, l'utilisation de PENELOPE en algorithme "diffusion simple" permet de s'assurer d'une description rigoureuse du transport sans augmenter sensiblement le temps de calcul.

Courbes Φ(ρz) pour les alumines mésoporeuses

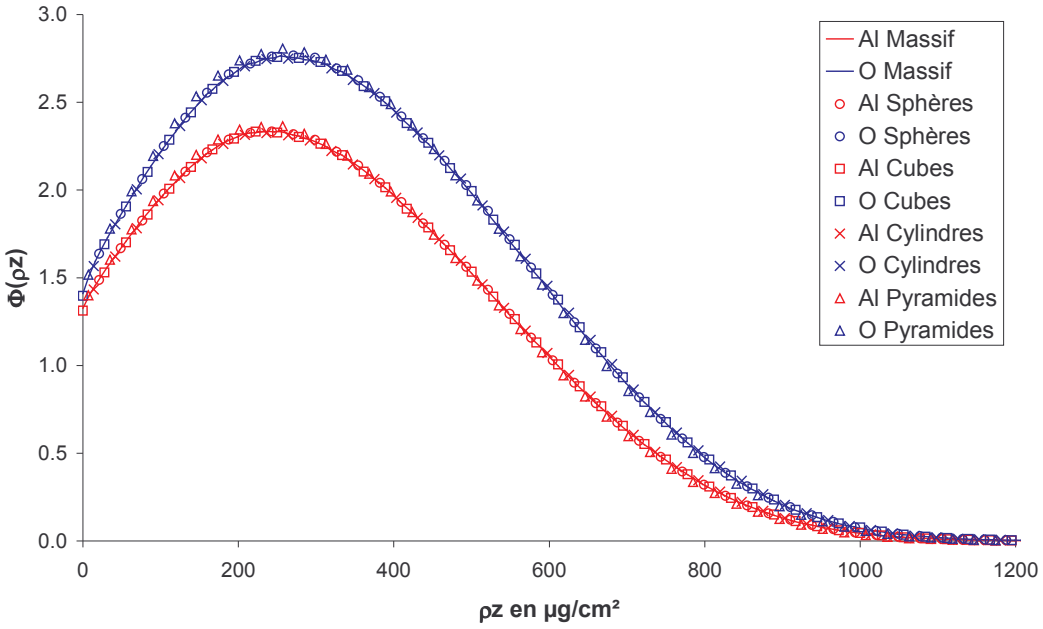


Figure III–40 : Distributions d'ionisation en profondeur pour les différents modèles. Les erreurs statistiques sont à peu près équivalentes à la taille des symboles

Lorsque la porosité est suffisamment fine par rapport à la longueur d'atténuation ($1/\mu\rho$) des raies caractéristiques, il est possible de simuler les densités d'ionisation en profondeur et d'obtenir les intensités émergentes. Les fines tranches utilisées pour la simulation de $\Phi(\rho z)$ doivent avoir une épaisseur multiple de la moitié du pas du réseau. La

Figure III–40 présente les distributions d'ionisation en profondeur pour les différents modèles pour un échantillon d'alumine de porosité 30 % avec un pas du réseau de 5 nm à 20 keV ce qui correspond à une alumine mésoporeuse. Les courbes Φ(ρz) pour Al Kα et O Kα sont identiques à celles d'un échantillon massif pour tous les modèles.

Sur la Figure III–41 sont présentées les distributions d'ionisation en profondeur en fonction de la porosité pour le modèle de pores cubiques, le seul capable de générer des porosités jusqu'à une valeur proche de 1. Les courbes Φ(ρz) sont presque indépendantes de la porosité. Un examen minutieux à faible profondeur de masse révèle toutefois une forte distorsion de la distribution au voisinage de la surface comme le montre la Figure III–42.

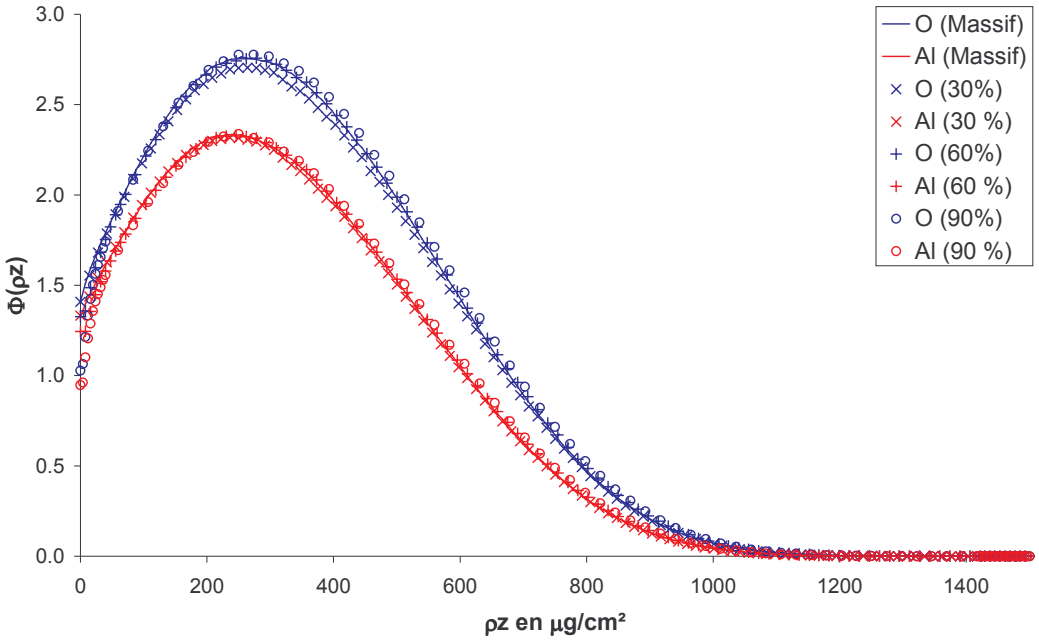


Figure III–41 : Distributions d'ionisation en profondeur en fonction de la porosité. Les erreurs statistiques sont à peu près équivalentes à la taille des symboles

L'origine de cette distorsion s'explique par les très faibles épaisseurs de matière que rencontre parfois le faisceau. Les électrons, qui à l'origine sont très énergétiques et de direction normale, ne traversent pas suffisamment de matière pour interagir. Ils sont alors emportés dans la profondeur de l'échantillon. A cause des non-linéarités du phénomène, les parties denses en matière ne compensent pas les parties plus tenues de sorte qu'il y a globalement perte d'ionisation. Cet effet est illustré sur le diagramme très simple en deux dimensions de la Figure III–43.

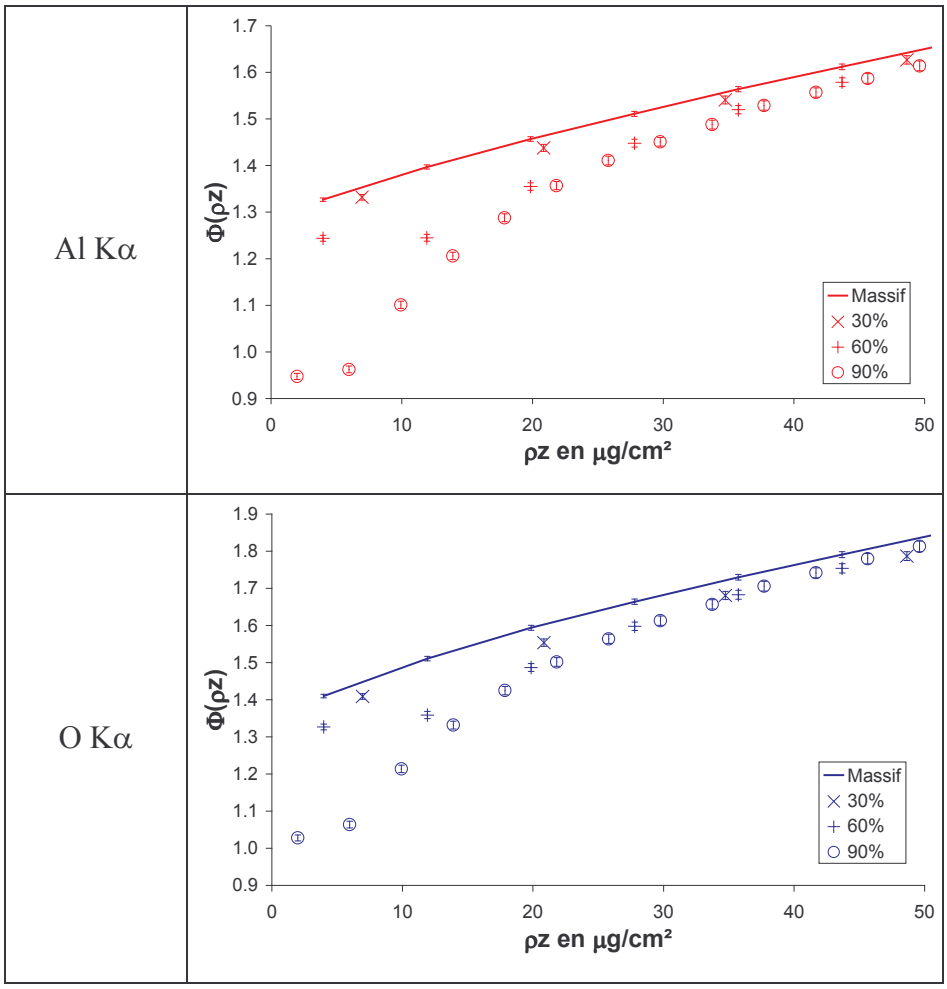


Figure III–42 : Agrandissement de la Figure III–41 à faible profondeur de masse

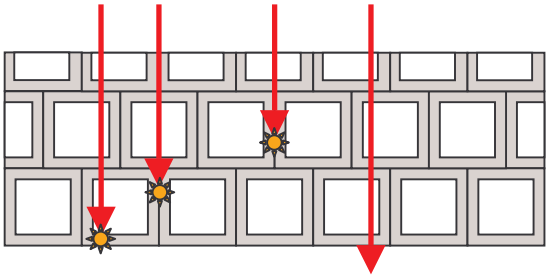


Figure III–43 : Enfouissement des trajectoires électroniques

Intensités des pics caractéristiques

Lorsque la taille des pores devient de l'ordre de la longueur d'atténuation des raies caractéristiques, il n'est plus possible d'utiliser la méthode d'intégration de Φ(ρz) pour obtenir les intensités émergentes. La simulation directe de la production de photons est

alors utilisée. Les Figure III–44 et Figure III–45 présentent la dépendance des intensités relatives de Al Kα et O Kα respectivement en fonction du pas du réseau (donc de la taille de la porosité) pour une porosité fixée de 30 %.

Ces résultats sont très semblables à ceux obtenus dans l'étude des effets de rugosité ce qui n'est pas surprenant puisque les modèles poreux sont également rugueux. L'intensité des pics Al Kα et O Kα est égale à l'intensité d'un échantillon plat et massif pour une taille de pore inférieure à 100 nm. Au delà, on observe tout comme pour un échantillon seulement rugueux une perte d'intensité de la raie Al Kα (peu absorbée). Pour la raie O Kα fortement absorbée il y a compétition, en surface, entre un gain d'intensité sur les parois de pores faisant face au détecteur et une perte sur les parois ombrées dos au détecteur. Pour le modèle de pyramides, à cette porosité de 30 %, les deux effets se compensent exactement et on observe le même signal sur l'échantillon poreux et l'échantillon massif.

Les Figure III–46 et Figure III–47 présentent les intensités relatives I_{poreux}/I_{massif} en fonction de la porosité. A faible porosité, tous les modèles donnent la même intensité qu'un échantillon massif. Comme on pouvait s'y attendre au vu de la distorsion des courbes $\Phi(\rho z)$ au voisinage de la surface, le signal de l'oxygène, fortement absorbé, est significativement touché à forte porosité. Il faut remarquer que cette perte d'intensité est assez faible et surtout dépendante du modèle utilisé ou plus précisément de l'épaisseur de matière entre chaque pore et de "l'empilement" de ceux-ci par rapport à la direction d'incidence du faisceau.

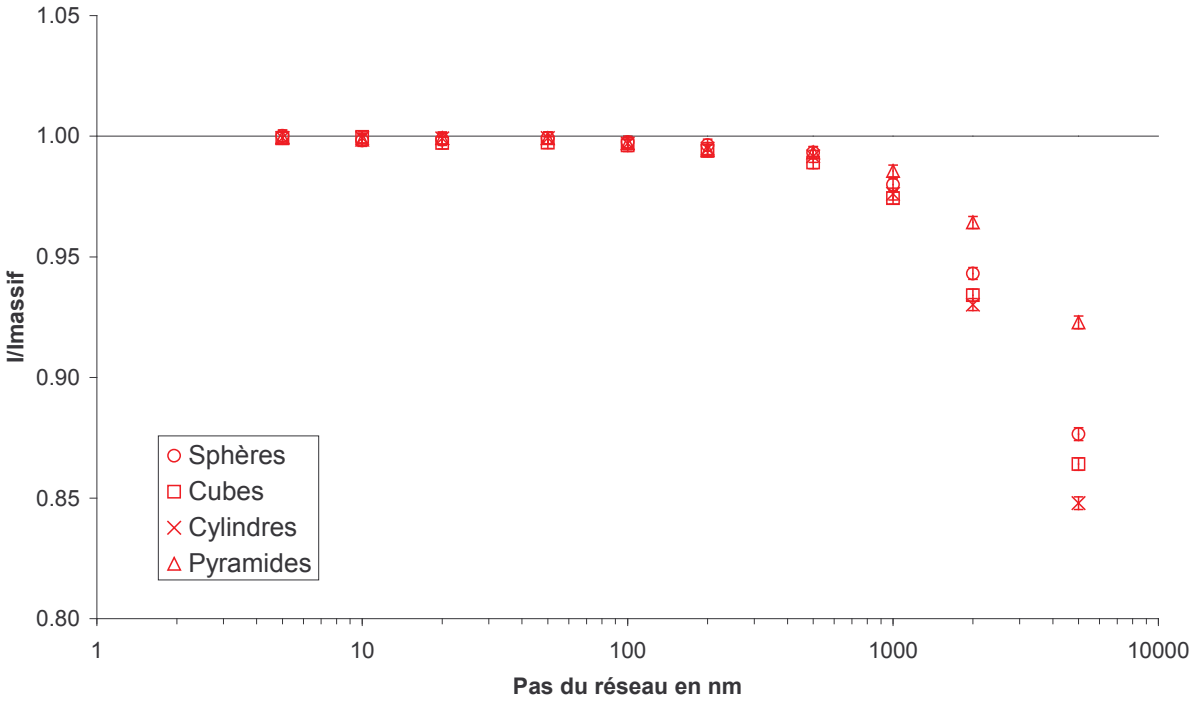


Figure III–44 : Intensité relative de la raie Al Kα en fonction du pas du réseau poreux pour une porosité égale à 30% et différents modèles

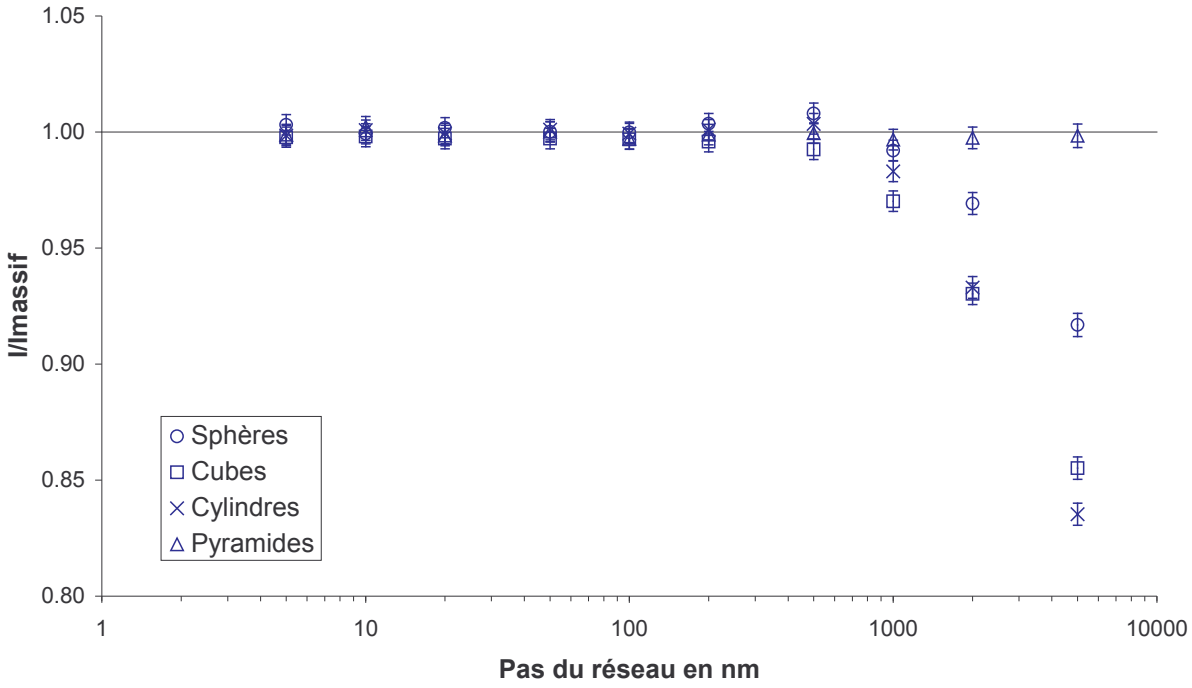


Figure III–45 : Intensité relative de la raie O Kα en fonction du pas du réseau poreux pour une porosité égale à 30 % et différents modèles

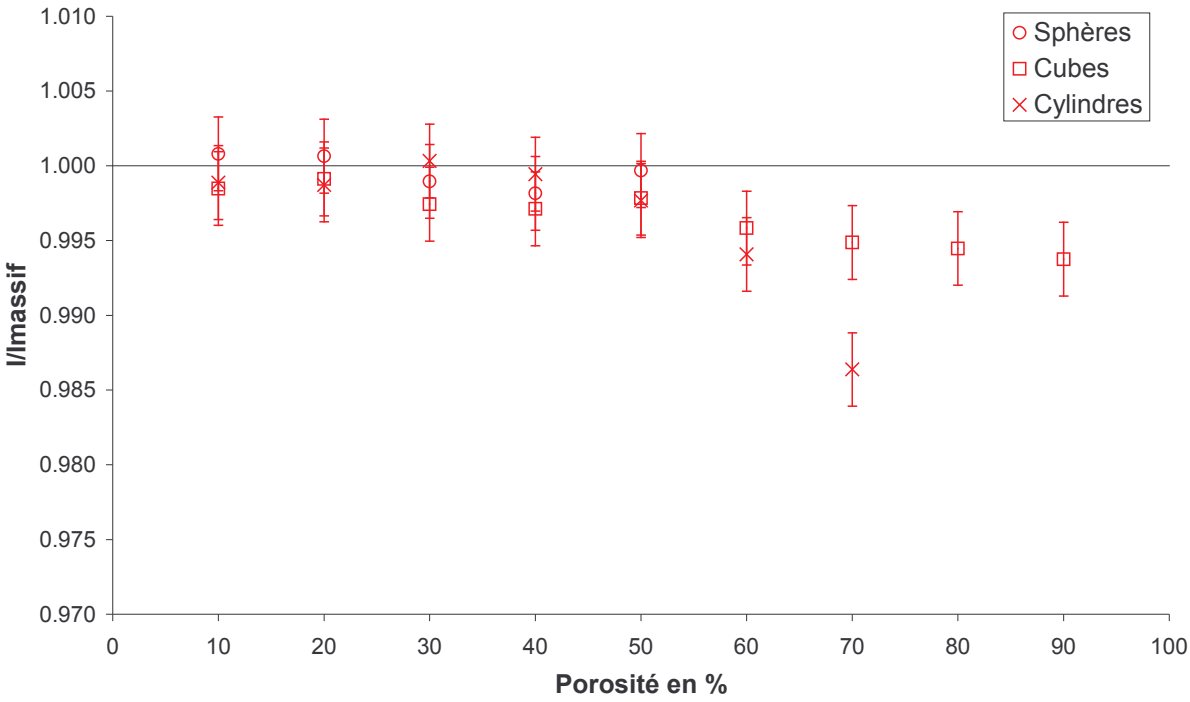


Figure III–46 : Intensité relative de la raie Al Kα en fonction de la porosité du réseau poreux pour un pas de réseau de 10 nm et les différents modèles

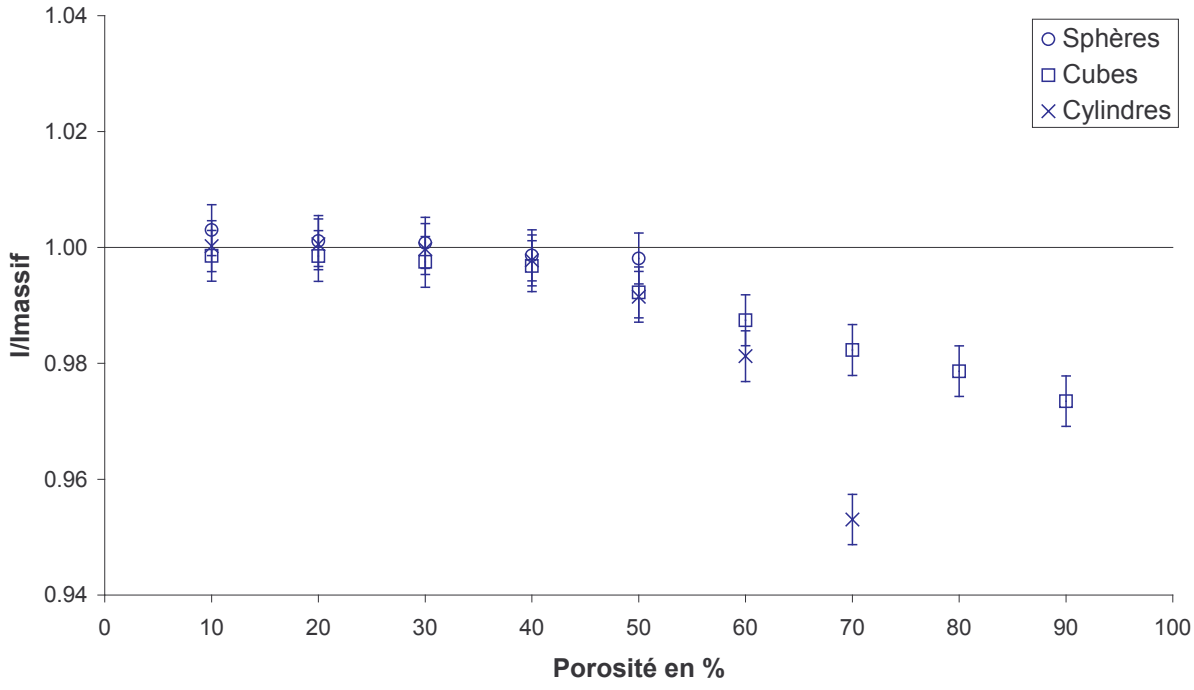


Figure III–47 : Intensité relative de la raie O Kα en fonction de la porosité du réseau poreux pour un pas de réseau de 10 nm et les différents modèles

Influence de l'énergie primaire des électrons

Les Figure III–48 et Figure III–49 montrent la dépendance avec l'énergie initiale des électrons des intensités des raies Al Kα et O Kα émergeant d'un échantillon d'alumine mésoporeuse. Les paramètres suivants ont été utilisés : matériau alumine, énergie initiale des électrons de 20 keV, porosité de 50 %, pas du réseau de 10 nm.

Les simulations montrent que pour Al Kα, quelle que soit l'énergie primaire des électrons, aucune perte d'intensité n'est observée. Pour O Kα, une faible perte d'intensité, inférieure à 2 %, est observée à haute énergie. On observe une légère décroissance ce qui est compatible avec l'enfouissement des trajectoires électroniques (voir Figure III–43 et la discussion la précédant).

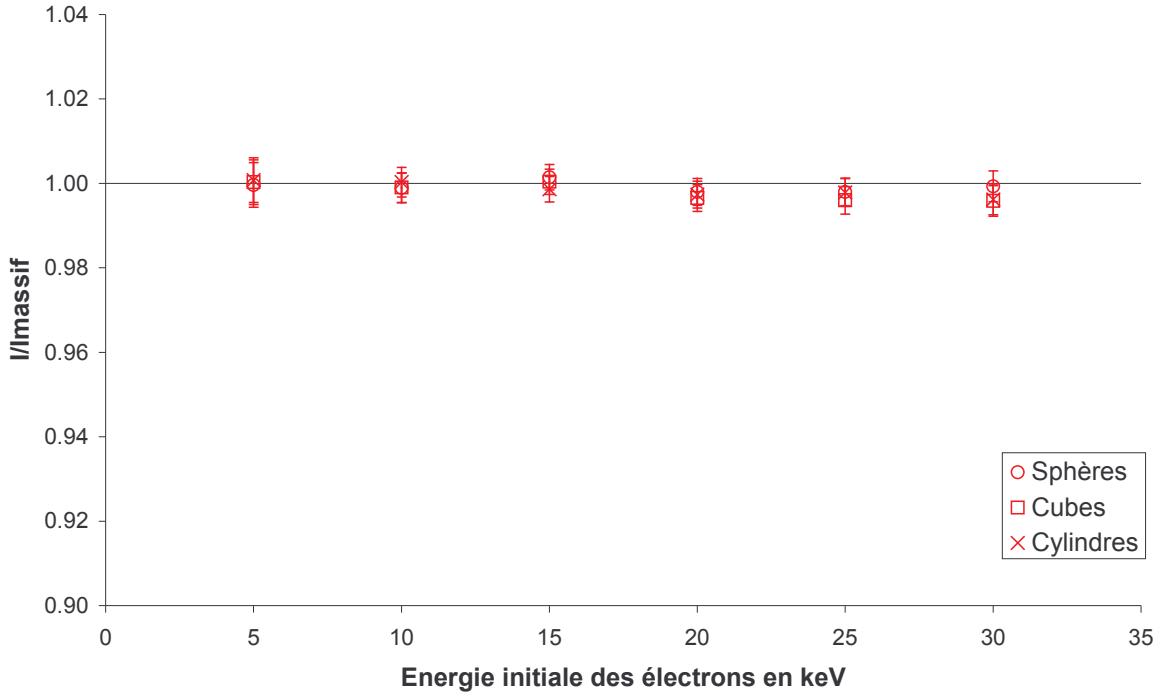


Figure III–48 : Intensités relatives de la raie Al Kα en fonction de l'énergie incidente des électrons pour les différents modèles

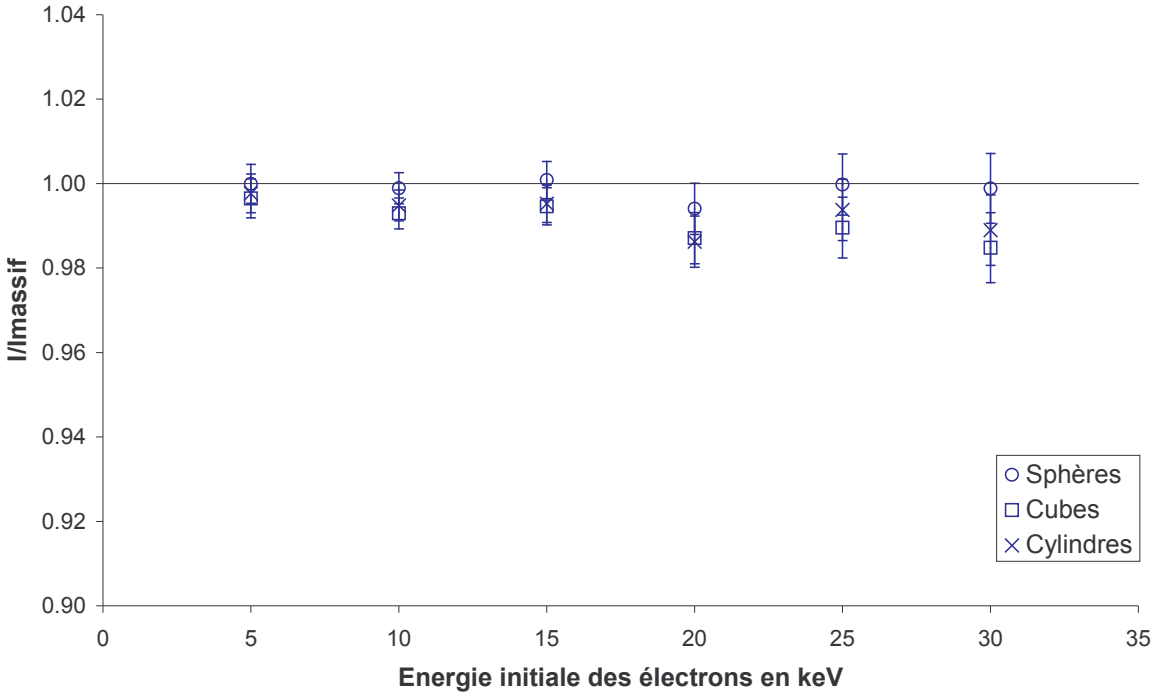


Figure III–49 : Intensités relatives de la raie O Kα en fonction de l'énergie incidente des électrons pour les différents modèles

Conclusion

L'ensemble des résultats sur les milieux poreux montre que la mésoporosité n'engendre pas de perte de signal supérieure à 5 %, et ce quelle que soit la porosité dans le domaine 0-90 %. De plus ces pertes de signal sont observées lorsque les pores sont strictement alignés et la paroi de matière entre deux pores très faible (de l'ordre de deux nanomètres). Ces situations sont assez improbables dans le cas d'échantillons réels.

En ce qui concerne la macroporosité, les effets sont assez similaires avec ceux rencontrés sur un échantillon rugueux (Figure III–26 et Figure III–27) c'est à dire que l'on s'attend à un effet significatif à partir d'une taille de pore de l'ordre de 2 μm pour une sonde largement défocalisée.

Les résultats de simulations reportés ici ne permettent toujours pas d'expliquer le comportement du support poreux exposé au premier chapitre.

III.1.l Influence des pertes d'énergies aux interfaces

Les alumines mésoporeuses possèdent une très grande surface spécifique (typiquement 250 m^2/g) et par conséquent, un très grand nombre d'interfaces. Un électron pénétrant dans un milieu poreux possédant une telle surface spécifique va traverser un

grand nombre de ces interfaces le long de sa trajectoire. Si une perte d'énergie spécifique peut avoir lieu à chaque traversée, le long de sa trajectoire, l'électron aura finalement perdu beaucoup d'énergie et par conséquent, généré moins d'ionisations que dans un matériau massif. Ces pertes d'énergies spécifiques aux interfaces sont possibles : il s'agit d'excitations collectives d'électrons de la bande de conduction (dans le cas des métaux) ou même de la bande de valence (isolants) appelées plasmons de surface. L'excitation de plasmons de surface a lieu lors de la traversée de deux milieux de constante diélectrique différente (par exemple une interface alumine / vide). Elle dépend fortement de l'angle d'incidence de l'électron sur la surface mais est généralement très peu probable. De plus l'énergie de ces plasmons est assez faible, environ deux fois plus faible que l'énergie du plasmon de volume, c'est à dire de l'ordre de 10 eV. Ainsi, on s'attend à une contribution assez faible de ce genre de processus excepté dans les cas où la probabilité d'excitation est importante (métaux) et où le nombre d'interfaces traversées est grand.

Nous présentons tout d'abord le modèle utilisé pour prendre en compte l'excitation de plasmons de surfaces puis nous exposons les résultats obtenus à l'aide des modèles de milieux poreux.

Modèle

Dans le cas simple d'une interface métal-vide l'énergie d'un plasmon de surface E_s est proportionnelle à celle d'un plasmon de volume E_v :

$$E_s = \frac{E_v}{\sqrt{2}} \qquad \text{(III–21)}$$

La probabilité d'exciter un plasmon de surface dépend de l'énergie de l'électron, de la constante diélectrique du milieu et de l'angle d'incidence de l'électron par rapport à la surface. Pour des électrons en incidence normale, la probabilité d'exciter un plasmon de surface est égale à :

$$P_s = \frac{e^2}{8\varepsilon_0 \hbar v} \qquad \text{(III–22)}$$

où v est la vitesse de l'électron incident.

Dans le cas d'une interface diélectrique-vide et en incidence quelconque, le problème est beaucoup plus compliqué. Nous avons proposé [68] un modèle simple où à chaque traversée d'interface, nous faisions perdre une énergie $\Delta E = P_s \times E_s$. La quantité ΔE

était calculée avant simulation et utilisée comme paramètre. Nous avons raffiné un peu ce modèle de la façon suivante. Nous gardons pour la probabilité P_s la dépendance en 1/v qui indique que la probabilité d'exciter un plasmon de surface croît quand l'énergie décroît. Plus explicitement nous posons :

$$P_s(E) = \frac{\sqrt{E_0}}{\sqrt{E}} P_s(E_0) \qquad \text{(III–23)}$$

où E_0 est une énergie de référence (par exemple l'énergie primaire des électrons) et $P_s(E_0)$ est un paramètre.

Nous évaluons à chaque traversée d'interface la probabilité $P_s(E)$. Un nombre aléatoire ξ uniformément réparti sur [0;1] est comparé à $P_s(E)$. Si ξ est inférieur à $P_s(E)$, un plasmon de surface est excité et l'énergie de l'électron est diminuée de E_s. Le modèle possède alors deux paramètres qui sont E_s et P_s évalué à une certaine énergie par exemple E_0, l'énergie initiale des électrons.

Intensités des pics caractéristiques

Nous avons tout d'abord étudié la dépendance des intensités relatives en fonction de la perte moyenne d'énergie aux interfaces par excitation de plasmon de surface. L'énergie du plasmon de surface E_s a été fixée à 12 eV. Sur les Figure III–50 et Figure III–51 nous avons reporté les résultats des intensités relatives en fonction de $\Delta E = E_s \times P_s(E_0)$ la perte d'énergie moyenne à l'interface pour l'énergie initiale E_0 des électrons (20 keV).

Les intensités décroissent lorsque ΔE croît. On remarque que l'aluminium est plus affecté que l'oxygène. Ceci peut être expliqué par le fait que O Kα étant très absorbé, la majorité de l'intensité provient de la zone proche de la surface de l'échantillon. Or proche de la surface, les électrons incidents ont traversé peu d'interface et perdu peu d'énergie d'autant plus que la probabilité P_s d'excitation d'un plasmon de surface est minimale à haute énergie.

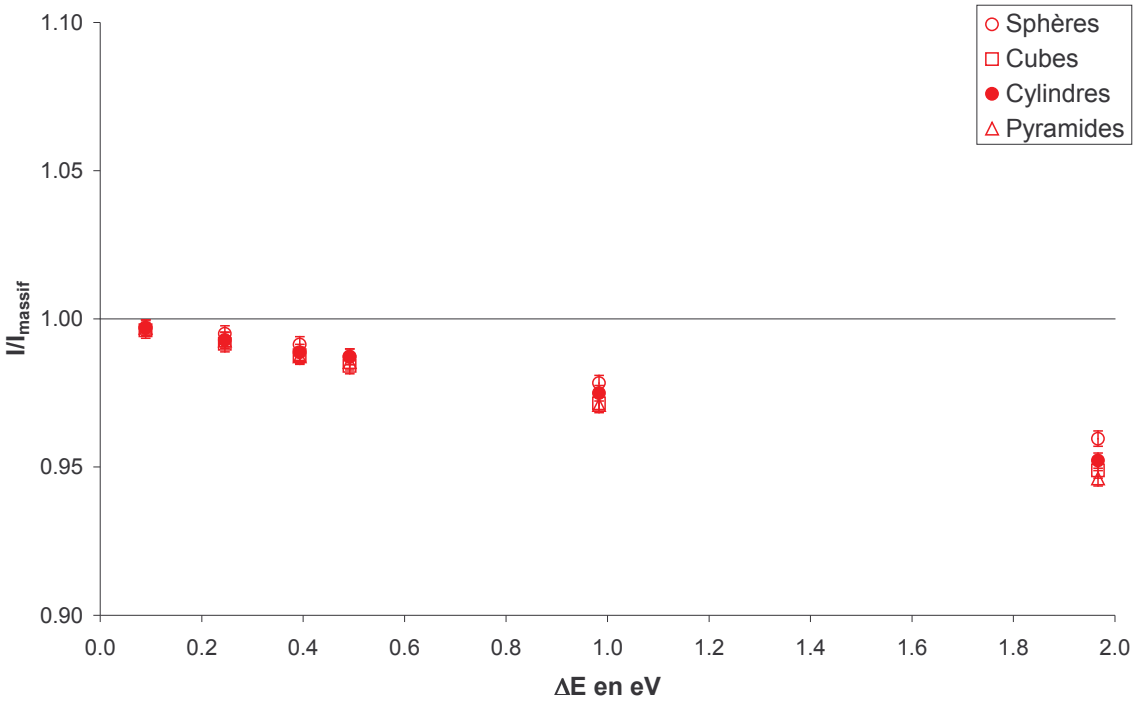


Figure III–50 : Intensité relative de Al Kα en fonction de $\Delta E = E_s \times P_s(E_0)$
a=10 nm, porosité 30 %, E_0=20 keV, E_s=12 eV

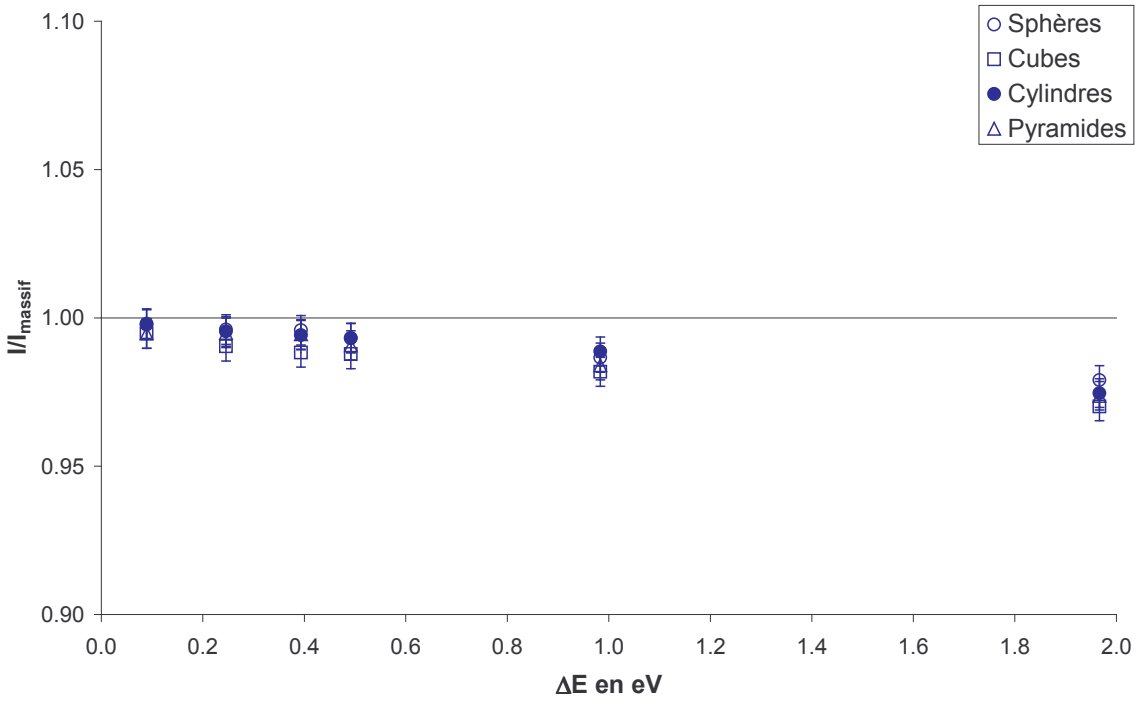


Figure III–51: Intensité relative de O Kα en fonction de $\Delta E = E_s \times P_s(E_0)$
a=10 nm, porosité 30 %, E_0=20 keV, E_s=12 eV

Des mesures de spectroscopie de pertes d'énergie d'électron (voir Annexe 3) ont permis d'estimer l'énergie du plasmon de surface : 13,5 eV. Elles ont également permis d'estimer la probabilité d'exciter un plasmon de surface qui est inférieure à 0,5 % à 100 keV et que l'on peut estimer inférieure à 1 % à 20 keV. Ceci donne une perte d'énergie moyenne aux interfaces ΔE à 20 keV inférieure à 0,15 eV. Pour cette valeur, qui est une valeur maximale, les pertes de signal simulées sont négligeables (de l'ordre du pourcent).

Influence de la porosité

Sur la Figure III–52 nous avons reporté la dépendance avec la porosité des intensités relatives à une alumine massives des raies Al Kα et O Kα à 20 keV. On remarque que la perte d'intensité croît avec la porosité. La raie Al Kα est plus affectée que la raie O Kα.

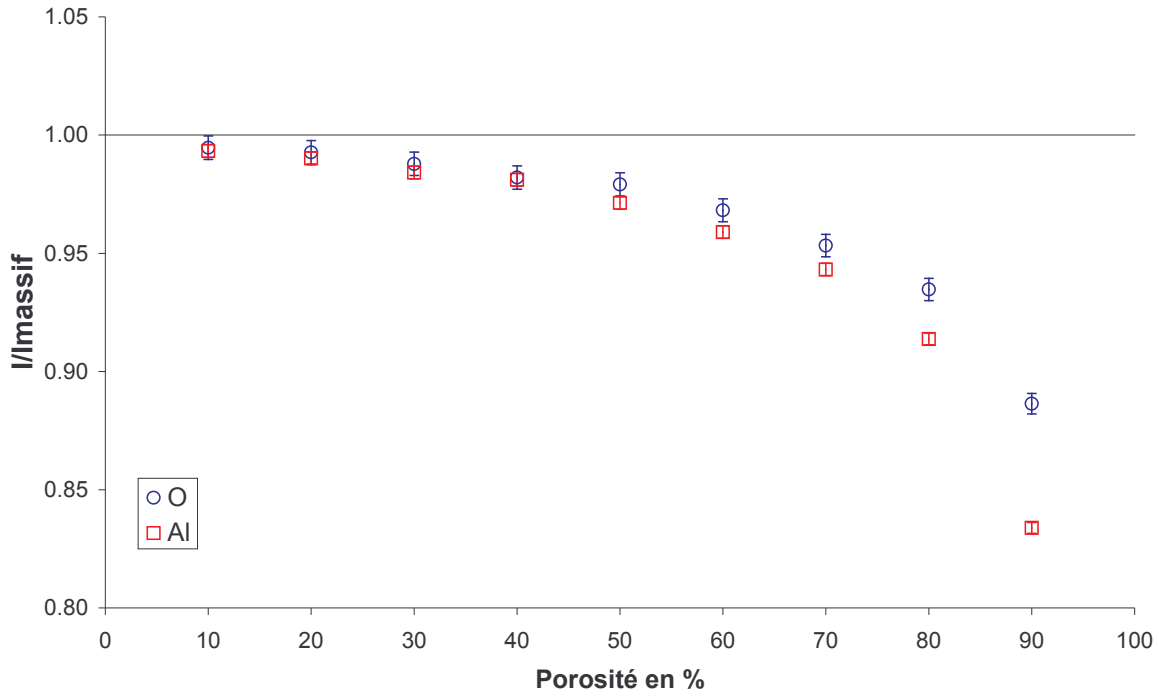


Figure III–52 : Intensités relatives des raies Al Kα et O Kα en fonction de la porosité modèle des cubes, a=10 nm, E_s = 12 eV, E_0 = 20 keV, $\Delta E = E_s \times P_s(E_0)$ = 0,5 eV

Influence de l'énergie initiale des électrons sur les intensités simulées

La Figure III–53 présente les intensités des raies Al Kα et O Kα en fonction de l'énergie initiale des électrons pour le modèle des cubes, une porosité de 50 %, un pas de réseau de 10 nm, une énergie E_s du plasmon de surface de 12 eV et ΔE égal à 0,5 eV. Les

simulations montrent que la perte de signal observée est faible et quasiment indépendante de l'énergie initiale des électrons.

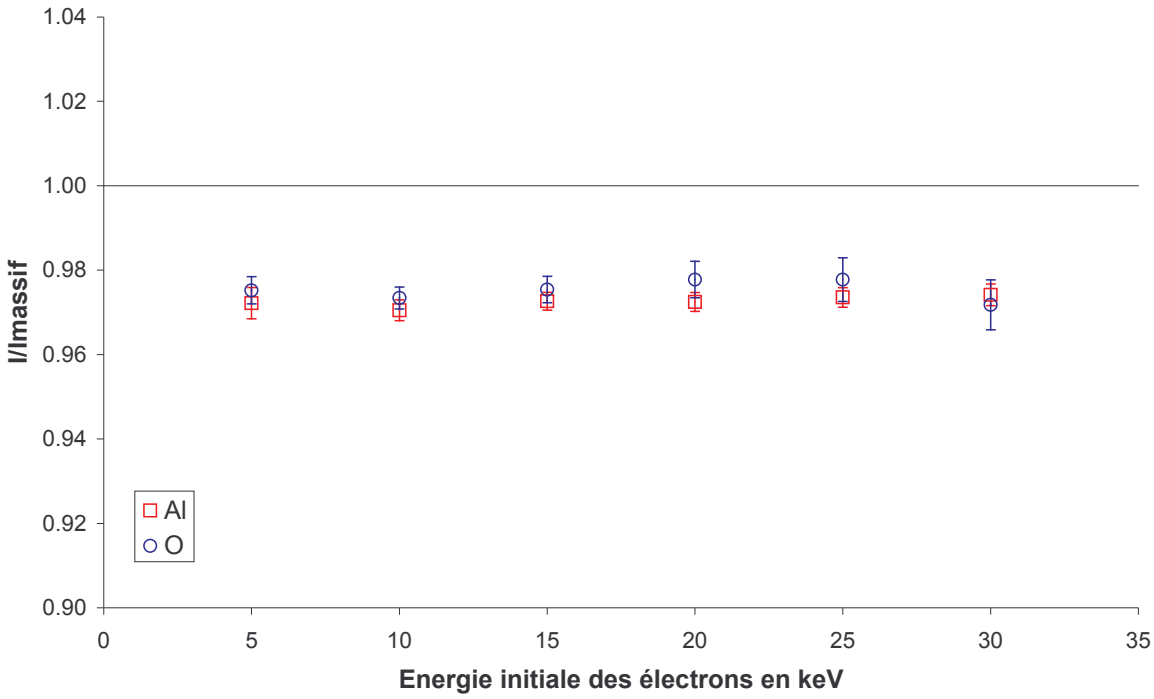


Figure III–53 : Intensités relatives des raies Al Kα et O Kα en fonction de l'énergie initiale des électrons
modèle des cubes, porosité 50 %, E_s = 12 eV, $\Delta E = E_s \times P_s(20\ keV)$ = 0,5 eV

Conclusion

Les effets des plasmons de surface sur les intensités X émergentes, malgré un très grand nombre d'interfaces traversées par les électrons, sont assez faibles. Ceci est dû principalement à la très faible probabilité d'excitation de ces plasmons. Pour de l'alumine à 50 % de porosité, on s'attend à une perte de signal au plus de 2 %. Les simulations ont montré que la raie Kα de l'aluminium était légèrement plus affectée que la raie O Kα par le phénomène. La perte de signal observée est trouvée indépendante de l'énergie initiale des électrons. Ce n'est donc pas ce type de phénomène qui peut expliquer les écarts d'intensité entre l'alumine massive (saphir) et l'alumine mésoporeuse.

Conclusion des résultats de simulations

Nous avons pris en compte les effets du piégeage de charge, de la rugosité, de la porosité et de pertes d'énergie aux interfaces par excitation de plasmons de surface à l'aide de modèles simples. L'ensemble des résultats montre que tous ces effets sont très peu importants pour une alumine mésopause (taille de pores inférieure à 50 nm).

Les résultats sur le piégeage de charges ont confirmé les résultats trouvés dans la littérature. Ils ont également montré que le rayonnement caractéristique et le fond continu à la même énergie étaient différemment affectés par la présence d'un champ électrique interne.

L'étude des effets de la rugosité a produit trois résultats intéressants. D'une part nous avons montré qu'en sonde largement défocalisée, la rugosité Ra à partir de laquelle les effets de la rugosité sur les intensités deviennent significatifs était assez importante (de l'ordre de 200 nm). D'autre part, en simulant la réponse d'une cavité hémisphérique en sonde ponctuelle, nous avons montré que le signal des deux éléments constituant le matériau étaient corrélés par une loi de puissance. Enfin, nous avons montré que malgré des erreurs induites (estimées au maximum à 10 %), la méthode Pic/Fond permettait de corriger partiellement les effets de topographie.

Les simulations sur les milieux poreux ont montré que l'influence de la mésoporosité sur les intensités X émergeant de l'alumine était négligeable. Un effet faible de cette mésoporosité a été identifié : il est dû à la disposition très régulière des pores dans nos modèles.

Les pertes d'énergie spécifiques aux interfaces par excitation de plasmons de surface ont été prises en compte à l'aide d'un modèle simple. La faible énergie des plasmons de surface et leur très faible probabilité d'excitation dans les isolants fait que la perte de signal engendrée est peu importante.

La principale conclusion de cet ensemble de simulations est que la perte de signal observée dans l'exemple du chapitre I ne peut pas être expliquée à l'aide des résultats de simulations. Il est probable que cette perte de signal provient de raisons moins fondamentales que celles évoquées dans ces simulations. Nous allons donc à présent, en nous appuyant sur les résultats de simulations acquis, tenter de déterminer expérimentalement l'origine de la perte de signal observée.

IV Microanalyse quantitative de catalyseurs

Les catalyseurs contiennent généralement un grand nombre d'éléments actifs, promoteurs ou ajusteurs de l'acidité du support. Nous avons choisi de caractériser dans un premier temps un support modèle ne contenant aucun élément actif, et dont la proportion des deux éléments, aluminium et oxygène, peut être considérée comme constante. Le choix s'est porté sur un support mésoporeux, dont le volume analysé par la sonde peut être considéré comme homogène. De cet exemple, et grâce à l'apport des simulations, nous tirons les principales origines de la perte de signal observée.

Du point de vue de la microanalyse, nous pouvons distinguer deux grands types de catalyseurs supportés en raffinage. Le premier type est constitué d'un support mésoporeux (avec éventuellement quelques macroporosités) sur lequel sont dispersés des éléments actifs en trace (0,2 à 0,5 % poids). Le second type est un catalyseur utilisant un support mésoporeux et éventuellement macroporeux et contenant des teneurs en éléments actifs beaucoup plus grandes (de 2 à 30 % poids).

Nous traiterons un exemple dans chaque type de catalyseur, respectivement un catalyseur Pt/Sn utilisé pour le reformage et deux catalyseurs Ni/Mo et Co/Mo utilisés pour l'hydrotraitement et étudierons notamment l'influence de la macroporosité sur les signaux mesurés.

Étude d'un support de catalyseur

La caractérisation d'un support seul permet de simplifier grandement le problème de l'identification par l'expérience des différentes origines de la perte de signal. Le support ne contient, à part d'éventuelles impuretés ou contaminations, que de l'aluminium, de l'oxygène et de l'hydrogène. L'hydrogène ne peut pas être quantifié en microsonde. Toutefois, son faible titre massique dans l'échantillon fait qu'il a très peu d'influence, tant sur les trajectoires électroniques que sur l'absorption des rayons X. Nous disposons finalement de deux signaux différents O Kα et Al Kα différemment affectés par les différents phénomènes identifiés au premier chapitre.

IV.1.a Caractéristiques du support

Généralités

Le support que nous avons étudié est un support d'alumine mésoporeuse de type catalyseur de reformage. Par rapport aux supports réels utilisés pour le reformage il est parfaitement mésoporeux c'est à dire qu'il ne contient pas de macroporosité alvéolaire. L'échantillon se présente sous la forme de billes de 2 millimètres de diamètre.

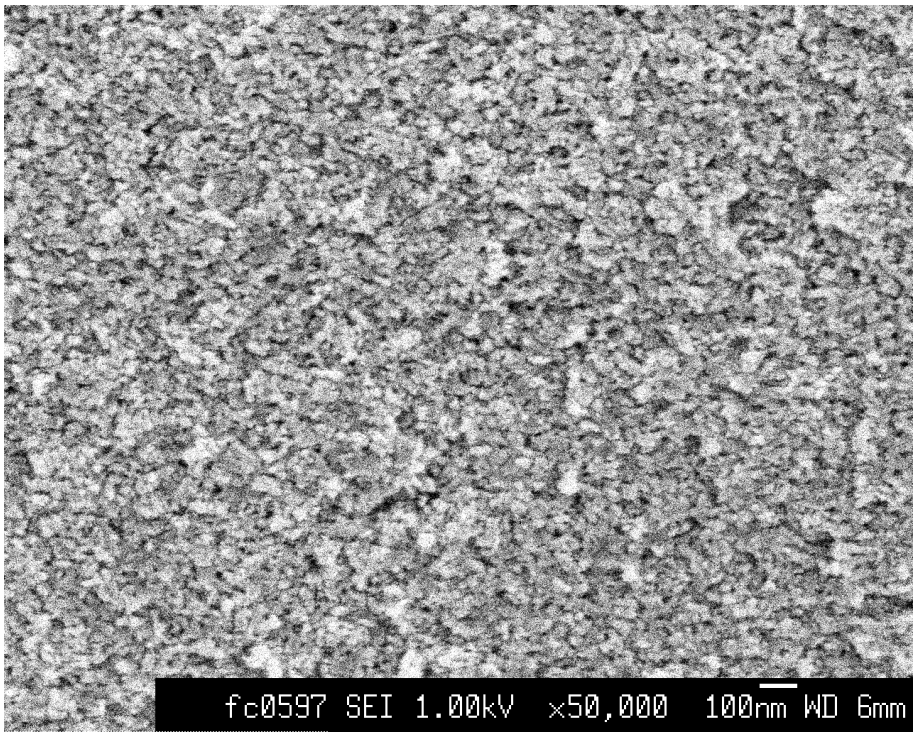


Figure IV–1 : Cliché en microscopie électronique à balayage sur fracture

La Figure IV–1 présente un cliché d'une bille de l'échantillon fracturée pris en électrons secondaires avec un microscope JEOL 6340F. Il apparaît que le support est constitué d'un agencement dense de petites plaquettes générant des mésopores d'environ 5 à 10 nm de diamètre. La taille des pores est donc négligeable devant le volume analysé, celui-ci peut donc être considéré comme homogène (ce volume a environ la taille du cliché à 20 keV).

Nous avons mesuré la rugosité d'une fracture de ce support à l'aide d'un microscope à force atomique. Les résultats sont présentés sur la Figure IV–2. La rugosité Ra n'excédant

pas la vingtaine de nanomètre, on peut donc s'attendre d'après les simulations[6] (Figure III–26 et Figure III–27) à une influence négligeable de la rugosité sur les intensités X émergentes.

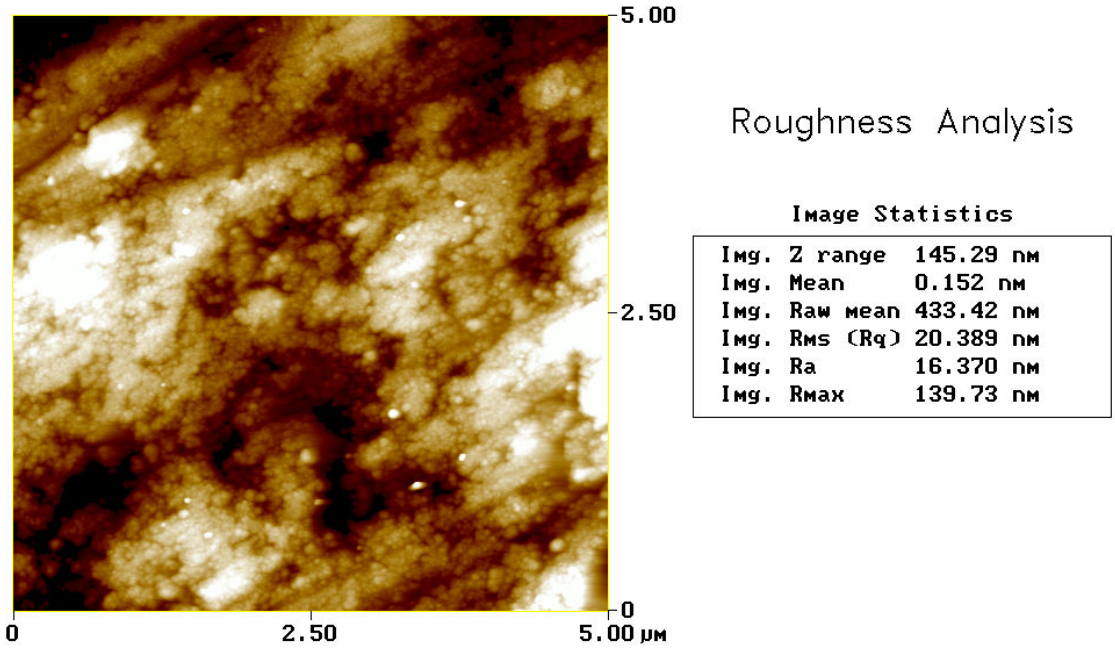


Figure IV–2 : Image en microscopie à force atomique du support fracturé

Porosimétrie

Une analyse de porosimétrie au mercure donne les valeurs résumées dans le Tableau IV–1. Les données de porosimétrie au mercure confirment de plus que la distribution de porosité est monomodale centrée sur la valeur moyenne de 7,4 nm. La densité apparente du squelette, très proche de la valeur théorique de l'alumine massive (3,97 g/cm^3) indique que toute la porosité est ouverte.

Surface spécifique	246 m^2/g
Diamètre moyen des pores	7,4 nm
Densité apparente du squelette	3,96 g/cm^3
Porosité	64 %

Tableau IV–1 : Données issues de la porosimétrie au mercure

[6] La taille du faisceau électronique est généralement supérieure à 0,1 µm (voir équation (V–1)) c'est à dire qu'on est toujours en sonde largement défocalisée pour cet échantillon.

Eau sur-stœchiométrique

Les alumines de transition n'ont pas une stœchiométrie Al_2O_3 exacte. Notre échantillon est formé de plaquettes d'alumine γ dont la stœchiométrie, déterminée par différentes techniques expérimentales ainsi que par calcul de structure électronique [66] est de la forme $Al_2O_3.nH_2O$ avec n compris entre 0 et 0,6. De plus, la surface des alumines est très hydrophile et de l'eau peut être adsorbée. Nous avons mesuré par un dispositif d'analyse thermogravimétrique couplé à un spectromètre infrarouge, la quantité d'eau et de carbone se désorbant lors de la montée en température de l'échantillon. Deux types d'échantillons ont été analysés, le support tel quel et le support ayant subi une opération de polissage (polissage des billes jusqu'au diamètre approximativement sans enrobage). Les résultats sont reportés dans le Tableau IV–2.

	Perte de masse balance (en % poids)		Perte de masse IR (en % poids)		
Echantillon	40°C	40°C à 500 °C	H_2O	CO_2	CO
support	0,5	7,3	6,1	0,4	0
support poli	1,0	10,3	7,8	0,9	0

Tableau IV–2 : Pertes de masse en thermogravimétrie couplée à la spectroscopie infrarouge

Ces mesures donnent une idée de la quantité d'eau qui s'adsorbe dans les conditions de stockage de l'échantillon et de l'eau qui est amenée par le polissage. Bien sur, dans la microsonde, la quantité d'eau adsorbée sera bien moindre que dans les conditions atmosphériques. D'une part la chambre est sous vide secondaire (≈ 5 10^{-6} mbar) et d'autre part, l'échantillon est échauffé sous le faisceau. Castaing a proposé pour l'échauffement ΔT maximal de l'échantillon :

$$\Delta T = 4{,}8\frac{E_0 i_0}{kd} \qquad (\text{IV–1})$$

où E_0 est l'énergie des électrons incidents, i_0 le courant de sonde, k la conductivité thermique du matériau et d la taille de sonde. Pour E_0= 20 keV, i_0=10 nA, d=1 µm et k=0,46 W/cm/°C (alumine massive [73]), on trouve une température sous le faisceau de 210 °C. Cette formule ne prend pas en compte la conduction de chaleur en surface assurée

par la couche de métallisation ni la dissipation dans la profondeur. Il s'agit donc d'une surestimation de la température sous la sonde.

Stratégie

Les résultats du chapitre I obtenus en ne mesurant que les raies O Kα et Al Kα mettent en évidence une perte significative d'intensité sur ces signaux par rapport à une alumine massive. Les simulations nous ont montré qu'une telle perte de signal n'est pas explicable par la mésoporosité de l'échantillon. Les effets de charge conduiraient également à une évolution du signal O Kα contraire à celle qui est observée. Ces résultats préliminaires ont également montré une très forte influence de la méthode de préparation. La perte de signal observé résulte donc probablement de la présence dans l'échantillon d'un élément non dosé. Le carbone est un élément connu pour se déposer sous l'impact de la sonde lors de la mesure. Cette contamination peut avoir une influence non négligeable sur les intensités des raies qu'il absorbe beaucoup, en particulier O Kα (μ=12400 cm^2/g). Nous allons donc reprendre ces mesures, en y ajoutant, après en avoir optimisé les conditions, l'analyse du carbone.

Le dosage du carbone suppose de ne pas déposer une couche conductrice de carbone sur les échantillons. Le chrome a donc été choisi pour les deux raisons suivantes. D'une part le dépôt est facile à réaliser, les couches obtenues sont homogènes et bien conductrices si l'échantillon n'a pas été exposé à l'atmosphère pendant trop longtemps. D'autre part, les coefficients d'absorption des raies Al Kα et O Kα dans le chrome sont voisines (respectivement 3000 et 3140 cm^2/g), de sorte que les deux signaux seront absorbés de façon très semblable par la couche de métallisation.

IV.1.b Étude préliminaire, rôle de la préparation

Optimisation du dosage du carbone

Le dosage du carbone en trace dans une matrice alumine est délicat. La première raison vient du coefficient d'absorption massique de la raie Kα du carbone en trace dans l'alumine qui est considérable (17500 cm^2/g). Ceci donne lieu à des facteurs de correction d'absorption de l'ordre de 10. Autrement dit un rapport I/Istd mesuré de l'ordre de 0,001 correspond à une concentration de 1 % poids en carbone.

L'autre difficulté qui surgit est la proximité de la raie C Kα avec la raie d'ordre deux de O Kα. Les cristaux utilisés pour la séparation des rayonnements de faibles énergies sont des multicouches. Leur résolution en longueur d'onde est assez mauvaise. D'autre part, les compteurs gazeux proportionnels ont eux aussi une très faible résolution énergétique pour les rayonnements de basse énergie. Tout ceci complique fortement la séparation des deux raies. Nous avons recherché les conditions optimales de séparation des deux pics O Kα (2) et C Kα en traçant pour différentes valeurs de haute tension, tension de base et fenêtre des PHA[7] les deux pics. Le "bon réglage" doit permettre d'éliminer le plus possible la contribution du pic O Kα (2) en gardant une contribution significative de C Kα. La Figure IV–3 présente l'allure des deux pics obtenus sans discrimination et le réglage optimal obtenu après optimisation des paramètres du compteur.

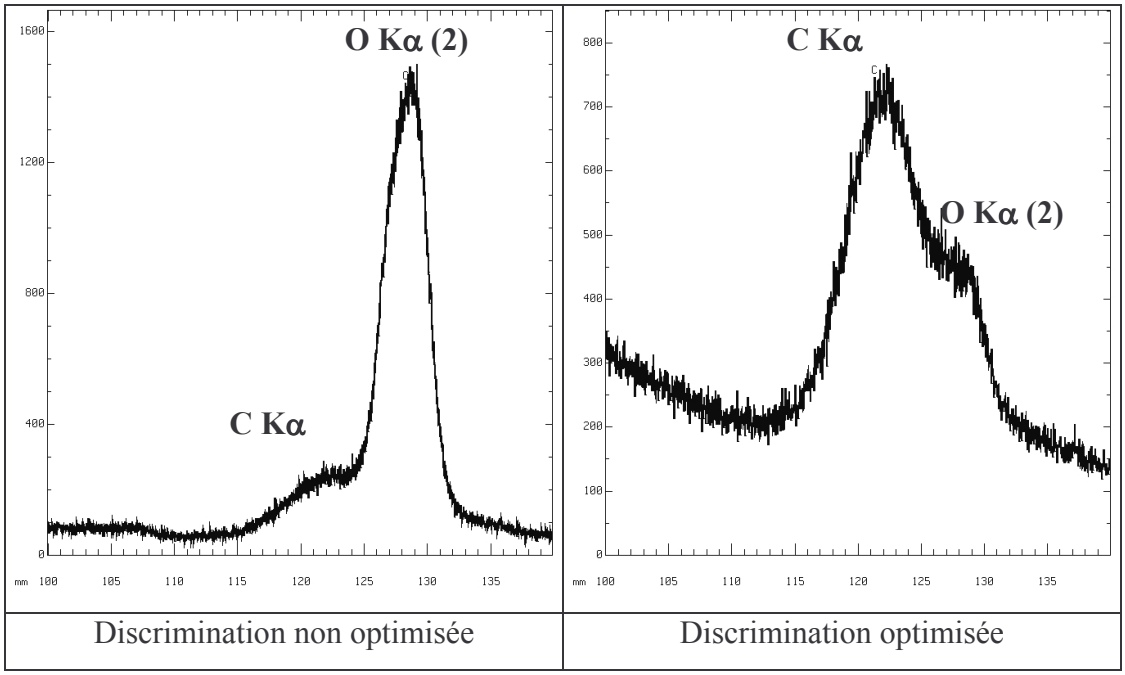


Figure IV–3 : Intensité X en fonction de la position du spectromètre

Préparation des échantillons et conditions d'analyse

Les premiers résultats s'étant avérés dépendants de la préparation, les billes du support ont été enrobées dans trois résines différentes :

[7] PHA : Pulse Height Analyser : discriminateur d'impulsions (voir Annexe 1)

1) Une résine méthacrylate (STRUERS Citofix)
2) Une résine époxy (STRUERS Caldofix)
3) Une résine conductrice (STRUERS Polyfast)

L'enrobage dans les deux résines époxy et méthacrylate se fait à froid, leur polymérisation en étuve à 70°C. L'enrobage dans la résine conductrice se fait à chaud (180°C), sous pression (≈ 300 bars). La résine époxy étant très fluide, elle a été partiellement polymérisée avant enrobage des échantillons pour éviter qu'elle ne pénètre dans la porosité. Les échantillons ont été polis séparément sur papier SiC puis sur drap avec des suspensions diamantées jusqu'au quart de micromètre. Une couche de chrome d'environ 5 nm a ensuite été déposée par évaporation sous vide, simultanément sur les trois préparations et les standards. Les témoins utilisés sont une alumine massive (saphir, Goodfellow, bille ∅ 3 mm, pureté 99,9%) pour l'oxygène et l'aluminium et du carbone amorphe (Standard CAMECA) pour le carbone.

Les mesures ont été faites à 20 kV, en sonde ponctuelle à un courant de 140 nA. Les autres paramètres de mesure sont regroupés dans le Tableau IV–3.

Raie	Cristal	Tension Compteur en V	Base en V	Fenêtre en V	Gain	Pic en s	Fond en s
O Kα	LDE1 (1)	1700	2,0	4,5	64	20	2×10
Al Kα(2)	TAP (2)	1722	0,7	-	32	20	2×10
C Kα	LDE2H (3)	1780	0,5	1,5	32	20	2×10
Cr Kα	LiFH (4)	1708	0,7	-	32	20	2×10

Tableau IV–3 : Conditions d'analyse

Composition moyenne

Le Tableau IV–4 regroupe les résultats obtenus sur 50 points choisis au hasard pour chacune des trois préparations différentes. Les rapports I/Istd ainsi que les titres massiques obtenus grâce aux procédures de correction indiquées dans le tableau sont exprimés en %. Les erreurs données correspondent à l'écart type observé sur les cinquante mesures.

La première remarque est que quelle que soit la procédure de correction utilisée, le total n'est pas très éloigné de 100 %. Ceci indique que tous les phénomènes identifiés au

début de ce travail comme étant susceptibles d'influer sur les intensités (porosité, rugosité, effets de charge) n'ont sur cette alumine mésoporeuse qu'une contribution que l'ordre du pour-cent ce que laissaient prévoir les simulations. La deuxième remarque est que nous mesurons une stœchiométrie pour ce support qui est environ $Al_2O_{3,13}$. Enfin, les concentrations de carbone sont non négligeables surtout pour l'enrobage dans la résine méthacrylate.

Résine		O	Al	C	Total	Stœchiométrie
conduc-trice	(I/Istd)	99,3 ± 0,6	94,9 ± 0,4	0,049 ± 0,003	-	
	c (XPP)	46,7	50,5	0,47	97,7	$Al_2O_{3,12}$
	c (PRZ)	47,0 ± 0,2	50,8 ± 0,2	0,43 ± 0,02	98,2 ± 0,3	$Al_2O_{3,12}$
	c (ZAF)	46,7 ± 0,2	50,5 ± 0,2	0,47 ± 0,02	97,6 ± 0,4	$Al_2O_{3,12}$
époxy	(I/Istd)	99,6 ± 1,3	95,0 ± 0,7	0,076 ± 0,011	-	-
	c (XPP)	47,0	50,6	0,75	98,4	$Al_2O_{3,13}$
	c (PRZ)	47,2 ± 0,4	50,8 ± 0,3	0,67 ± 0,09	98,7 ± 0,6	$Al_2O_{3,13}$
	c (ZAF)	47,0 ± 0,5	50,6 ± 0,4	0,71 ± 0,10	98,3 ± 0,9	$Al_2O_{3,13}$
métha-crylate	(I/Istd)	76,3 ± 13,5	87,1 ± 5,1	1,24 ± 0,83	-	-
	c (XPP)	43,7	46,5	10,6	100,7	$Al_2O_{3,17}$
	c (PRZ)	42,9 ± 2,6	46,3 ± 2,9	9,6 ± 6,1	98,8 ± 1,7	$Al_2O_{3,13}$
	c (ZAF)	42,9 ± 2,4	46,2 ± 2,7	10,1 ± 6,4	99,2 ± 2,5	$Al_2O_{3,13}$

Tableau IV–4 : I/Istd et titres massiques en % et stœchiométries mesurés pour les trois préparations

On remarque également que plus la préparation est "propre", c'est à dire plus la teneur en carbone est faible, meilleure est la répétabilité des mesures. Les procédures de correction ne gomment pas complètement les disparités de pollution compte tenu de la grande incertitude de mesure sur le pic du carbone. En effet la précision des rapports I/Istd pour le carbone est faible et les facteurs de correction grands. Ceci génère de grosses erreurs dans les procédures et donc une grande dispersion sur le bilan des concentrations lorsque le contenu en carbone est grand.

Profils

La Figure IV–4, reproduit les profils selon le diamètre d'une bille du rapport I/Istd du carbone. Des trois méthodes d'enrobage, la résine conductrice est la plus "propre". Les deux points présentant un fort k-ratio pour cette résine correspondent aux points où l'échantillon a été fracturé suite à l'enrobage sous pression et où les fluides de polissage et les débris de résine se sont probablement accumulés. La résine méthacrylate présente un profil non constant, le carbone étant présent en plus grande quantité sur les bords de la bille.

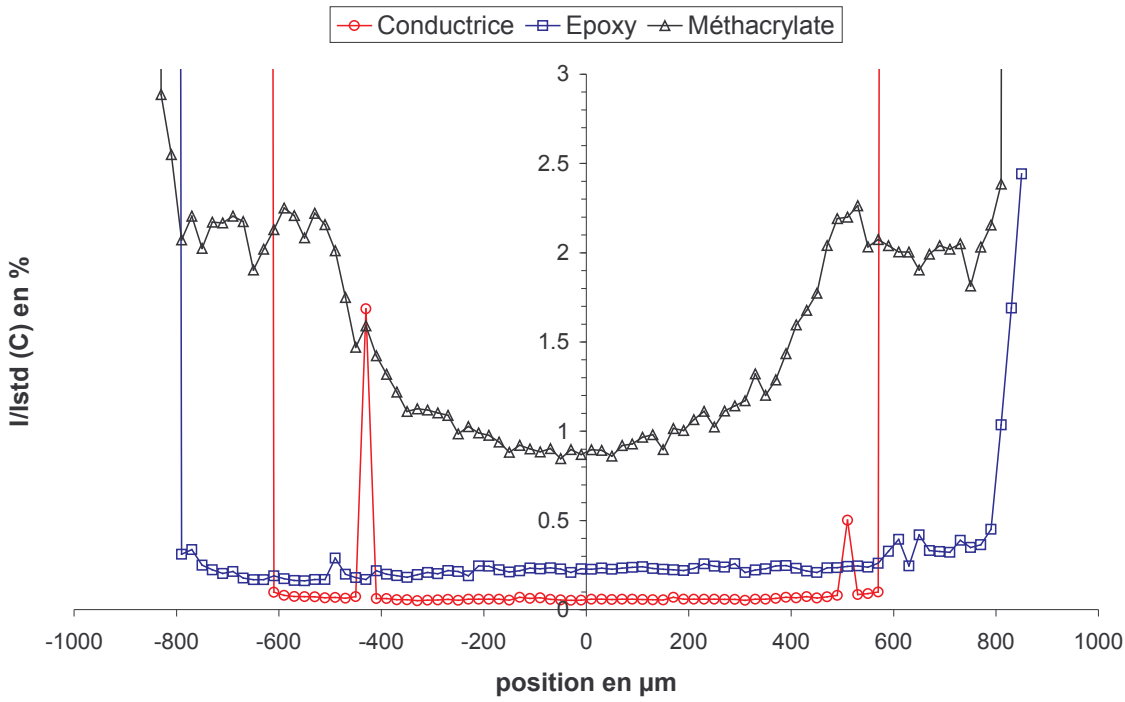
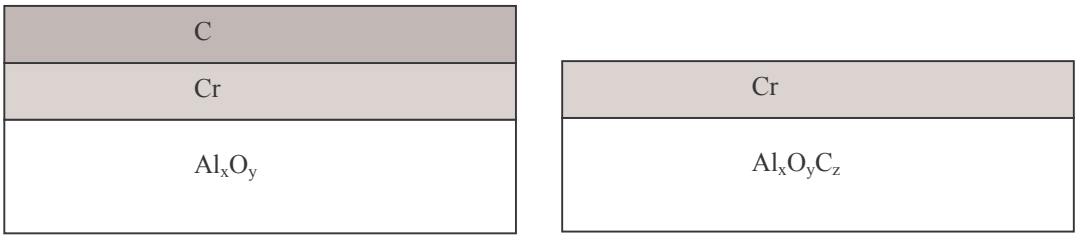


Figure IV–4 : Profil du k-ratio I/Istd du carbone pour différentes préparations

Nous avons mesuré les intensités relatives des raies Kα de l'oxygène de l'aluminium et du carbone en dix points pris au hasard sur l'échantillon enrobé dans la résine méthacrylate. Nous les avons comparées Figure IV–5 aux prévisions d'un programme d'analyse de couches minces STRATAGEM (voir Annexe 1) en utilisant les deux hypothèses du Tableau IV–5.

Deux hypothèses sont formulées, soit le carbone est réparti uniformément en volume, soit uniformément en surface. L'hypothèse d'une répartition en volume du carbone décrit bien mieux les résultats expérimentaux que l'hypothèse d'une croûte de carbone en

surface. Il ne semble donc pas s'agir du phénomène de contamination de surface "classique" habituellement observé sur les matériaux massifs.



Carbone en croûte | Carbone en volume

Tableau IV–5 : Hypothèse sur la répartition du carbone

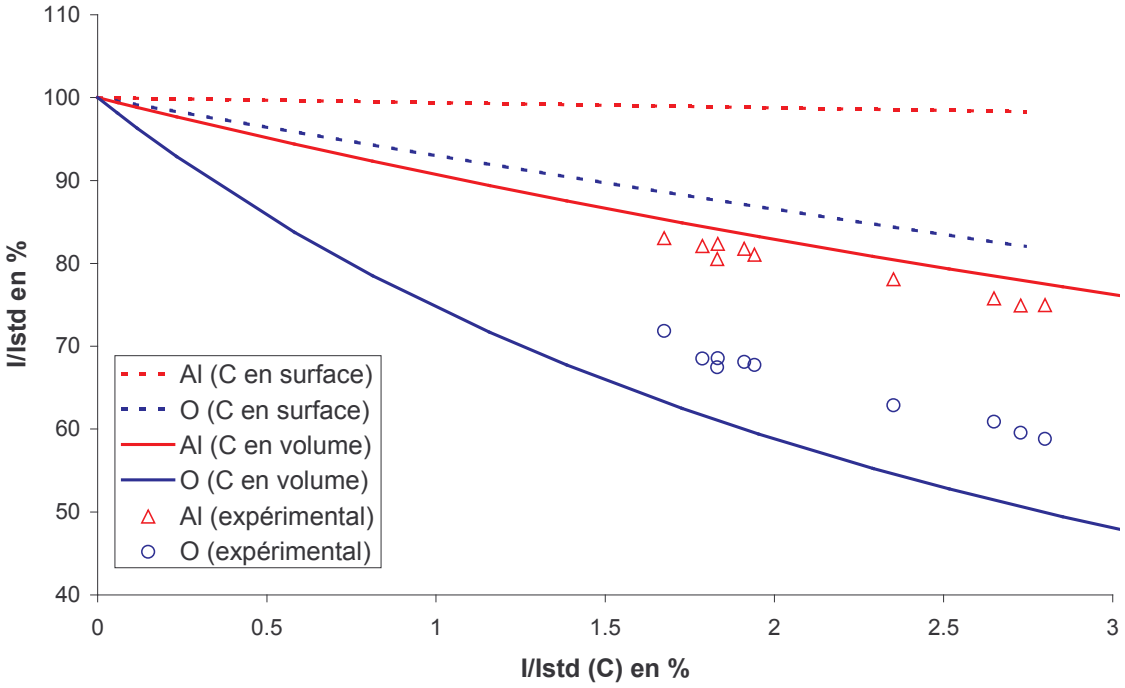


Figure IV–5 : Comparaison des résultats expérimentaux (symboles) avec les prévisions du programme STRATAGEM (courbes) pour deux hypothèses différentes : carbone distribué de manière homogène dans le volume (traits plein) ou en croûte en surface (pointillés) pour l'échantillon enrobé dans la résine méthacrylate

Discussion

La méthode de préparation joue donc un rôle clé dans la qualité des résultats obtenus. La quantité de carbone contenue dans les billes enrobées avec la résine

méthacrylate peut atteindre 20 % en poids. Il est évident qu'à ces teneurs, la composition de l'échantillon se trouve fortement modifiée. Comme la mesure précise du carbone est délicate et les procédures de correction assez imprécises il est préférable d'utiliser pour l'enrobage les deux résines les plus "propres", la résine conductrice ou la résine époxy. Les préparations contiennent alors tout de même de 1 à 7 % de carbone suivant les échantillons. L'utilisation de la résine époxy est pleinement justifiée par les deux principaux inconvénients de la résine conductrice : l'enrobage sous pression fait éclater les échantillons fragiles et la résine plus dure rend le polissage des billes d'alumines plus délicat.

Nous pouvons formuler des hypothèses sur l'origine du carbone contenu en volume dans ces préparations. Ce carbone peut provenir de l'adsorption de CO_2 atmosphérique adsorbé ou peut être apporté par les fluides de polissage comme pourrait le laisser penser les résultats de thermogravimétrie mais une bonne partie doit se désorber sous vide secondaire. Des billes incluses dans un support en laiton et polies ont exhibé une teneur en carbone voisine de celles enrobées dans la résine conductrice (de l'ordre du % poids). Des mesures sur des billes trempées dans les monomères de la résine méthacrylate, rincées abondamment à l'alcool puis enrobées dans la résine conductrice ont montré une teneur en carbone équivalente aux échantillons directement enrobés dans la résine méthacrylate (de 10 à 20 % poids). Cette quantité considérable de carbone ayant pénétré dans le support peut s'expliquer par une réaction chimique entre les constituants de cette résine et la surface très réactive de cette alumine.

La résine méthacrylate contient deux constituants majeurs, l'hydroxypropylméthacrylate et le tetrahydroxylfurfuryl-2-methacrylate en proportions de 20-30 % et 60-80 % poids respectivement. Ces molécules possédant une double liaison en fin de chaîne peuvent se greffer très facilement sur les sites acides présents à la surface de l'alumine (voir mécanismes proposés Annexe 4). De même la résine époxy contient amines et époxydes qui peuvent également se greffer sur les sites acides de l'alumine. Pour ces deux résines, la diffusion de ces produits dans toute la bille du catalyseur intervient avant que la polymérisation de la résine s'achève. Pour la résine époxy la pré-polymérisation limite la diffusion des produits dans la porosité. La résine conductrice, quant à elle est une poudre carbonée mise en œuvre sous pression et sous température (180 °C). On peut également soupçonner une contamination du support lors de cette opération. La

contamination par le carbone paraît donc inévitable. Les différents essais montrent qu'elle peut et qu'elle doit être minimisée.

Cette contamination étant prise en compte, le bilan des concentrations est proche de 100 % ce qui indique que les effets de charges, de plasmons de surfaces ou de porosité, ont des influences de l'ordre du pour cent. Sur ce support mésoporeux modèle, c'est finalement la pollution apportée par la préparation non prise en compte qui explique principalement un bouclage à 80 % quand le carbone n'est pas mesuré.

IV.1.c Dépendance en temps des intensités

Préparations des échantillons et conditions d'analyse

Nous avons repris les échantillons et les témoins de la série de mesures précédente. Les conditions d'analyses sont également identiques sauf mention contraire.

Mesures

Nous avons remarqué (voir Figure I–2) que les intensités Al Kα et O Kα croissaient lorsque la durée d'irradiation augmente jusqu'à atteindre un palier. Le temps caractéristique impliqué observé est de l'ordre de la minute.

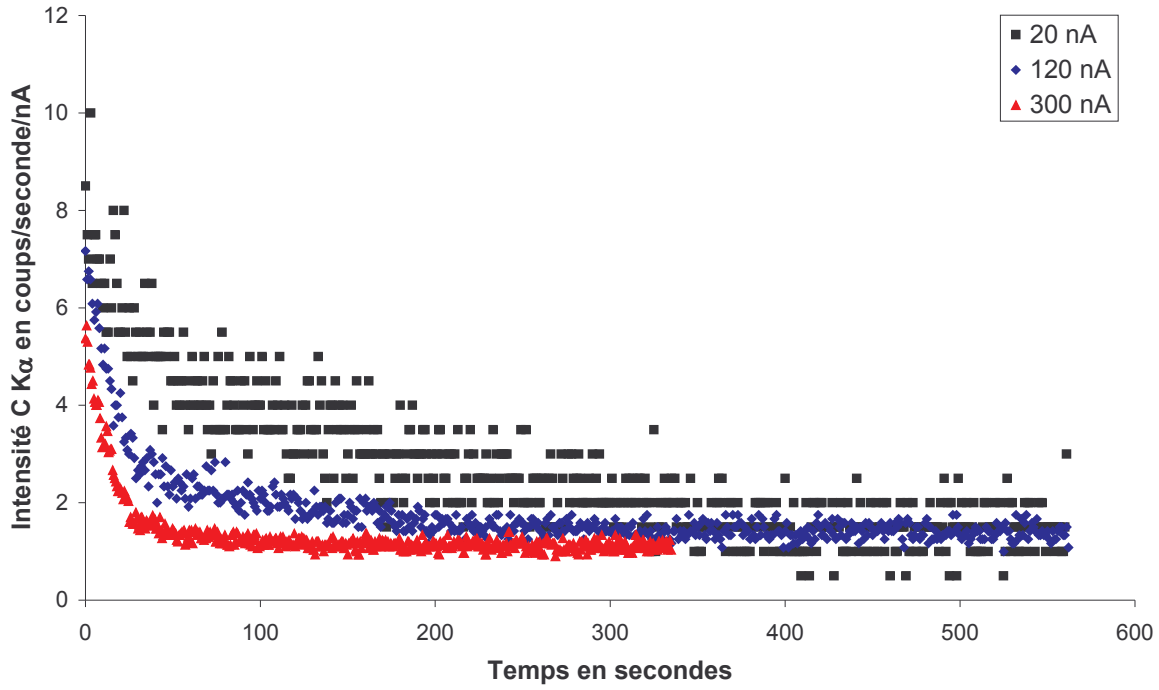


Figure IV–6 : Signal C Kα en fonction du temps

Nous nous intéressons maintenant à l'évolution du signal C Kα en fonction du temps. Sur la Figure IV–6 nous avons représenté le taux de comptage (en coups par seconde et par nanoampère) sur le maximum de pic du carbone à trois courants de sonde différents pour l'échantillon enrobé dans la résine conductrice et pour une énergie des électrons égale à 30 keV. Les mesures à 20 nA sont très bruitées suite au faible taux de comptage pour ce courant de sonde.

On observe également un phénomène transitoire de temps caractéristique environ une minute correspondant à une décroissance de l'intensité du pic C Kα en fonction du temps. Cette décroissance est très bien approximée par une loi exponentielle de la forme (IV–2) comme le montre la Figure IV–7.

$$(\text{IV–2}) \qquad I = I_\infty + (I_0 - I_\infty)\exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \text{ d'où } \qquad \ln(I - I_\infty) = \ln(I_0 - I_\infty) - \frac{t}{\tau}$$

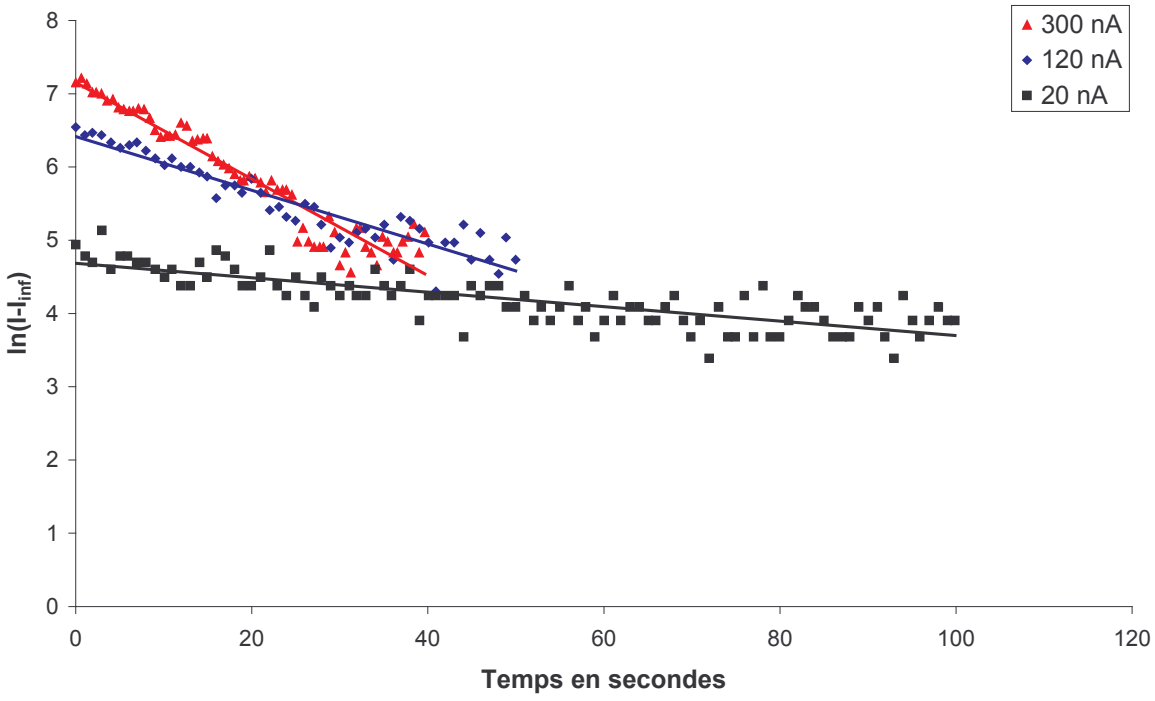


Figure IV–7 : ln(I-I$_\infty$) en fonction du temps d'irradiation

Les valeurs des constantes de temps déduites de l'ajustement par une droite des données expérimentales de la Figure IV–7 sont données dans le Tableau IV–6.

Courant en nA	20	120	300
τ en s	100	27	15

Tableau IV–6 : Constantes de temps

Discussion

Seuls le piégeage de charges et la migration d'éléments sous le faisceau sont susceptibles d'engendrer un phénomène transitoire. Les autres phénomènes (perte d'énergie aux interfaces, porosité, …) ne peuvent pas donner lieu à une intensité variant dans le temps.

Le temps d'établissement de la charge piégée dans l'échantillon est bien plus rapide que le phénomène transitoire observé. En effet en supposant que la charge soit piégée uniformément dans une sphère de rayon R, le théorème de Gauss donne la relation entre le champ électrique F au bord de la sphère créé par les charges piégées et la quantité Q de charges piégées.

$$4\pi.R^2F = \frac{Q}{\varepsilon} \qquad (\text{IV–3})$$

où ε est la constante diélectrique du matériau (de l'ordre de $10\times\varepsilon_0$ pour l'alumine). Le matériau étant isolant, R est de l'ordre de la taille du volume d'interaction, c'est à dire 1 µm. Le champ F ne peut pas dépasser des valeurs de l'ordre de grandeur du champ de claquage du matériau soit 10^8 V/m pour l'alumine. On trouve ainsi une charge piégée Q de l'ordre de 10^{-13} C. Or une telle charge est obtenue en 1 ms avec un courant de 10 nA.

Le phénomène transitoire pourrait toutefois avoir pour origine des phénomènes de charge, mais de façon plus subtile. Il s'agirait alors, après les toutes premières millisecondes de charge, de la décharge progressive de l'échantillon. En effet, la quantité de charge piégée dépend de la température de l'échantillon isolant comme l'ont montré Vallayer et al. [72], la charge piégée étant d'autant plus faible que la température de l'échantillon est plus grande. Le temps d'établissement de l'équilibre thermique est de l'ordre de x^2/a où x est la distance sur laquelle le flux thermique est transporté et a la diffusivité thermique du milieu. La diffusivité thermique de l'alumine massive est de 0,075 cm^2/s [73], on peut supposer que la diffusivité des alumines poreuses est du même ordre de grandeur. Pour un transport sur 1 mm, représentatif de la taille des billes, on trouve un

temps de l'ordre de 0,1 s. Ce temps est encore trop court pour expliquer le phénomène transitoire par un effet thermique. Enfin une charge ou une décharge de l'échantillon ne peut pas expliquer que les signaux O Kα et C Kα aient des variations contraires en fonction du temps. En effet, étant tous deux très absorbés dans la matrice alumine, ils devraient avoir le même comportement à 20 keV d'après les simulations.

En revanche, les mesures sur l'intensité de la raie Kα du carbone montrent clairement qu'il y a désorption et / ou migration d'espèces carbonées sous le faisceau. Il est difficile de trancher entre une désorption et une migration du carbone en profondeur dans l'échantillon qui impliqueraient toutes deux une diminution de l'intensité du pic C Kα.

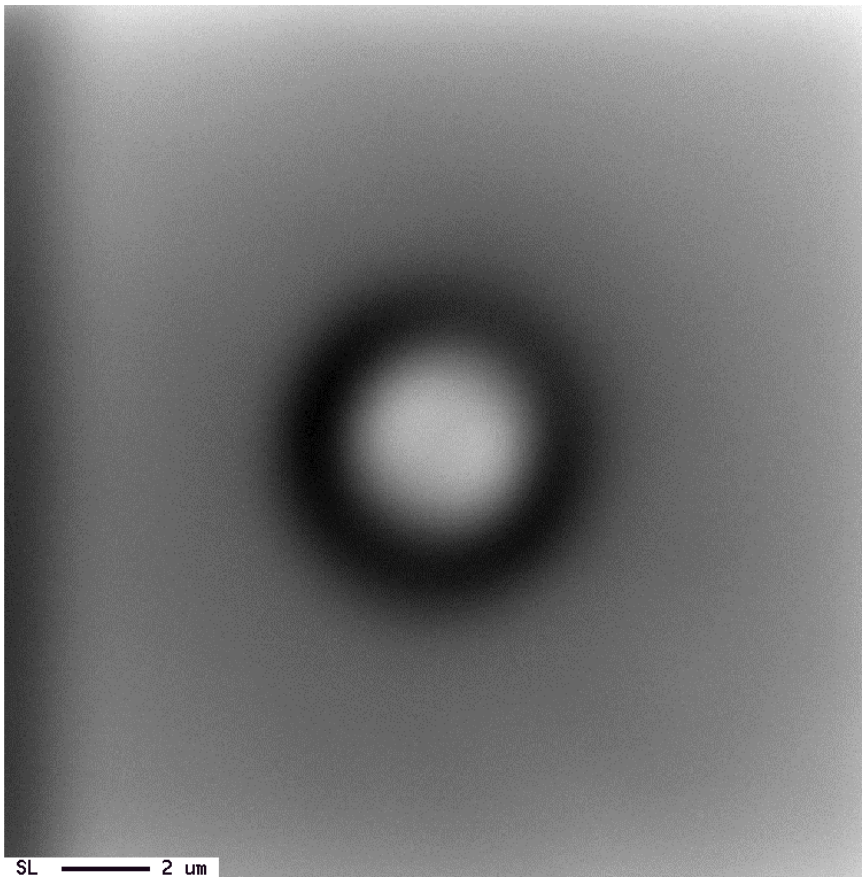


Figure IV–8 : Microcliché en électrons secondaires après irradiation longue de l'échantillon (environ 3 heures) en faisceau défocalisé 1 µm. On observe une couronne de contamination

Comme on peut l'observer sur une image en électrons secondaires (Figure IV–8) un halo de contamination se forme autour du point d'impact du faisceau après un long temps d'irradiation. Il est tout de même remarquable de constater que le support est décontaminé par le faisceau à court terme, contrairement à ce qui est observé sur les échantillons

massifs, pour lesquels la contamination sous le faisceau croît en fonction du temps d'irradiation.

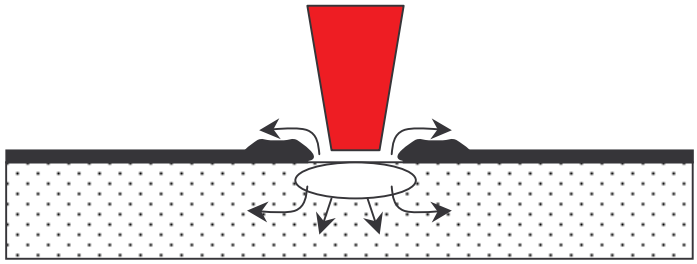


Figure IV–9 : Décontamination / contamination par le carbone sous le faisceau

L'existence d'une couronne de contamination limite la possibilité d'une analyse quantitative sur deux points très rapprochés, la mesure sur le second point se trouvant faussée par la mesure précédente. Pratiquement lorsque de telles mesures sont entreprises (par exemple une cartographie avec balayage de la platine porte-échantillon) la quantité de carbone mesurée croît de façon monotone; le faisceau repousse, mais de façon de moins en moins efficace le carbone (voir par exemple Figure IV–17).

IV.1.d Validation du témoin saphir

Les mesures quantitatives précédentes montrent un bilan proche de 100 %. Toutefois elles ont été obtenues avec un témoin isolant, le saphir. Nous ne sommes donc pas sûrs que ces précédents dosages n'ont pas subi un biais dû à des phénomènes de charge sur le témoin, sur l'échantillon ou sur les deux.

Nos simulations ont montré (Figure III–19) que dans l'alumine, les raies O Kα et Al Kα avaient un comportement bien particulier en fonction de l'énergie initiale des électrons. Nous allons donc, en utilisant des témoins ne présentant pas de problèmes d'effets de charge et en faisant varier l'énergie initiale des électrons, essayer de justifier l'utilisation d'un standard saphir pour l'analyse des alumines poreuses.

Conditions de mesure

Nous avons mesuré à plusieurs tensions les rapports I/Istd pour le support et un saphir (Goodfellow, bille ∅ 3 mm, pureté 99,9 %), alors considéré comme un échantillon inconnu. Les témoins utilisés sont du carbone amorphe (témoin CAMECA), de l'oxyde de fer (Fe_2O_3, provenance BRGM), de l'aluminium pur (Goodfellow, pépites, pureté 99,999 %) et du chrome pur (Balzers, pépites, pureté 99,99 %). Des témoins métalliques (Al) ou

faiblement conducteurs (un échantillon de Fe_2O_3 non métallisé ne présente pas de problème de charge) ont été utilisés pour s'affranchir des effets de charges pouvant se produire dans le standard. Les échantillons et les témoins ont été enrobés dans la résine conductrice puis polis sur drap à la suspension diamantée jusqu'au quart de micromètre. Une couche de chrome d'environ 5 nm a été déposée par évaporation sous vide. Les conditions d'analyse utilisées sont regroupées dans les Tableau IV–7 et Tableau IV–8. Les courants ont été choisis afin de ne pas dépasser 20000 coups par secondes pour Al Kα qui est la raie ayant l'intensité la plus importante. La sonde a été défocalisée à 10 micromètres.

Tension en kV	10	15	20	25	30
Courant en nA	40	20	20	18	20

Tableau IV–7 : Courants d'analyse

Chaque point a été analysé trois fois de suite de façon à suivre le départ de carbone de l'échantillon. La première mesure est désignée par t=1, la deuxième par t=2 et la troisième par t=3.

Raie	Cristal	Tension Compteur en V	Base en V	Fenêtre en V	Gain	Pic en s	Fond en s
O Kα	LDE1 (1)	1700	2,0	4,5	64	60	2×10
Al Kα	TAP (2)	1722	0,7	-	32	60	2×10
C Kα	LDE2H (3)	1780	0,5	1,5	32	60	2×10
Cr Kα	LiFH (4)	1735	0,7	-	32	60	2×10

Tableau IV–8 : Conditions d'analyse

Résultats

Les résultats ont été comparés avec les prédictions du logiciel d'analyse de couches minces STRATAGEM utilisant la procédure de correction XPP. L'hypothèse faite sur la structure multicouche de l'échantillon (nombre de couches, éléments présents dans chacune d'elles) est présentée Figure IV–10.

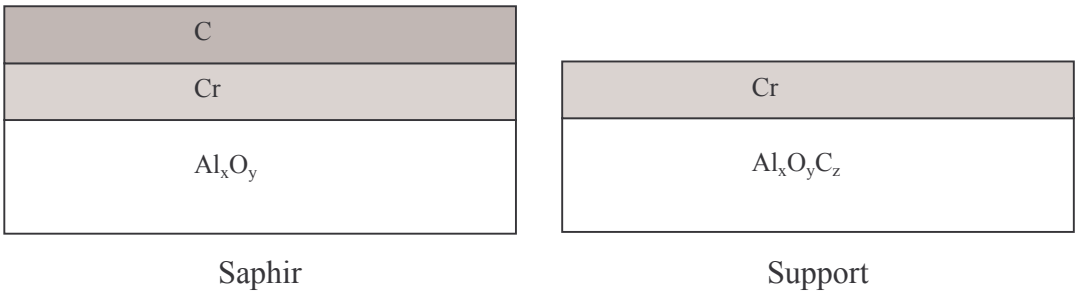


Figure IV–10 : Géométrie des échantillons

La Figure IV–11 présente les résultats obtenus pour le dosage du saphir. Les barres d'erreurs correspondent à l'écart type observé sur les dix mesures t=1 pour les 10 points d'analyses. Ces barres d'erreurs comprennent donc l'erreur statistique et les erreurs systématiques de la machine (dérive à court terme du courant, mauvais positionnement de la platine ou des spectromètres, ...).

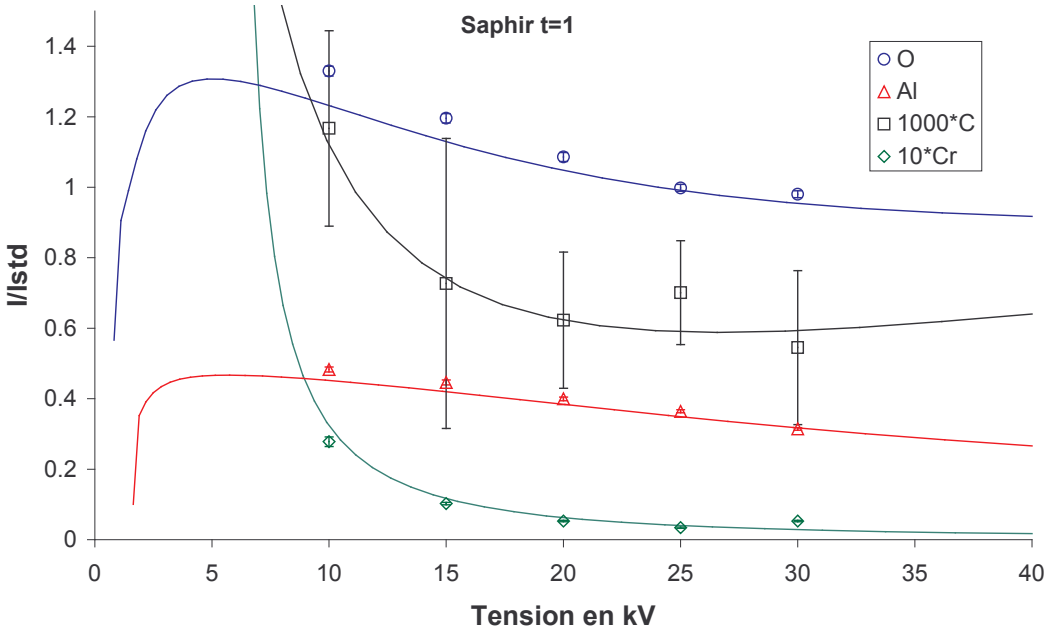


Figure IV–11 : Intensités relatives sur le saphir et prédictions du logiciel STRATAGEM

Les résultats sont en bon accord avec les prédictions du programme STRATAGEM sauf à faible tension pour l'oxygène où le rapport I/Istd mesuré est supérieur à celui attendu. Ceci peut s'expliquer par la présence d'une couche de contamination sur le standard Fe_2O_3 et d'une fine couche d'oxyde sur le standard aluminium. Ces couches

d'oxyde réduisent les intensités détectées sur le témoin et le rapport I/Istd mesuré est surestimé par rapport à celui recalculé pour un témoin "propre". Cet effet est important à basse énergie ou la contribution de la surface extrême de l'échantillon devient importante.

	C	Cr	O	Al	Total	Stœchiométrie
t=1	1,1 nm	6,4 nm	0,4944	0,5471	1,0415	$Al_2O_{3,05}$
t=2	1,1 nm	6,4 nm	0,4943	0,5469	1,0412	$Al_2O_{3,05}$
t=3	1,1 nm	6,4 nm	0,4946	0,5470	1,0416	$Al_2O_{3,05}$

Tableau IV–9 : Composition, épaisseur de couche et stœchiométrie obtenues pour le saphir avec STRATAGEM (témoins Al et Fe_2O_3)

Le Tableau IV–9 présente les résultats obtenus sur le saphir pour les trois mesures successives. Il montre clairement que la mesure est répétable. Les concentrations en aluminium et oxygène sont surestimées et le total est significativement supérieur à 100 %. Cependant la stœchiométrie obtenue est très voisine de celle attendue (Al_2O_3).

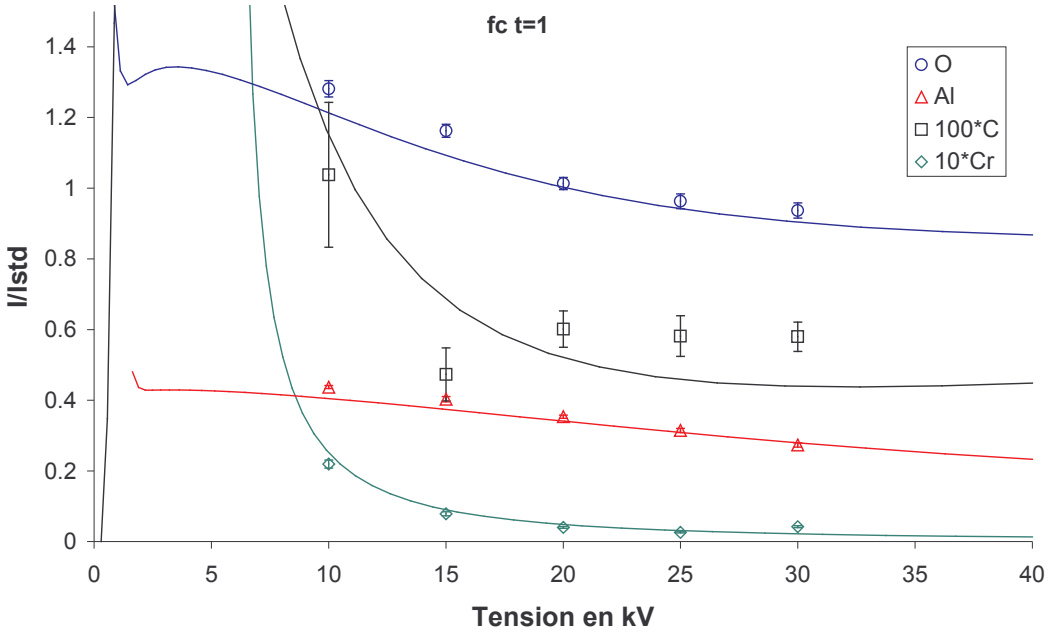


Figure IV–12 : Intensités relatives sur le support et prédictions du logiciel STRATAGEM pour t=1

La Figure IV–12 présente les résultats obtenus sur le support comparés aux prévisions du programme STRATAGEM (première mesure). Les résultats sont assez

semblables à ceux du saphir, en particulier le comportement de O Kα à faible tension. La différence notable se situe au niveau du carbone, dont les k-ratios sont beaucoup plus importants (d'un ordre de grandeur) et en plus mauvais accord avec ce programme.

	Cr	O	Al	C	Total	Stœchiométrie
t=1	5,0 nm	0,4989	0,4901	0,0487	1,0377	$Al_2O_{3,44}C_{0,45}$
t=2	5,0 nm	0,5017	0,5021	0,0248	1,0286	$Al_2O_{3,37}C_{0,22}$
t=3	5,0 nm	0,5024	0,5048	0,0184	1,0255	$Al_2O_{3,36}C_{0,16}$

Tableau IV–10 : Composition, épaisseur de couche et stœchiométrie obtenues pour le support avec STRATAGEM (standards Al et Fe_2O_3)

Le Tableau IV–10 présente les compositions et épaisseurs de couche obtenues par le programme. Comme pour le saphir, les concentrations sont probablement surestimées puisque le total est significativement supérieur à 100 %. Contrairement au saphir, la répétition des mesures donne des résultats différents. On constate que la quantité de carbone dosée dans l'échantillon diminue sous l'effet de l'irradiation. Les résultats indiquent une stœchiométrie voisine de $Al_2O_{3,4}$. Si on suppose que l'oxygène correspond à de l'eau sur-stœchiométrique, on obtient une concentration de 5,9 % poids d'eau pour t=3. Cette stœchiométrie est différente de celle mesurée auparavant ($Al_2O_{3,13}$ voir Tableau IV–4) avec un courant plus important (140 nA au lieu d' environ 20 nA). La teneur en oxygène décroît légèrement lorsqu'on répète les mesures sur un même point.

	O	Al	C	Cr	Total	Stœchiométrie
t=1	0,4781	0,4747	0,0489	5,0 nm	1,0017	$Al_2O_{3,40}C_{0,46}$
t=2	0,4803	0,4864	0,0249	5,0 nm	0,9916	$Al_2O_{3,33}C_{0,23}$
t=3	0,4805	0,4890	0,0185	5,0 nm	0,9880	$Al_2O_{3,31}C_{0,17}$

Tableau IV–11 : Compositions, épaisseurs de couche et stœchiométries obtenues pour le support avec STRATAGEM (standard saphir)

Nous pouvons à l'aide des deux séries de données effectuer le dosage du support par le saphir, les résultats sont présentés Figure IV–13 et Tableau IV–11. L'accord avec STRATAGEM est alors bien meilleur. La stœchiométrie obtenue dépend du temps

d'irradiation du point d'analyse, elle correspond à 5,1 % poids en eau à t=3. Une décroissance de la teneur en oxygène est encore observée.

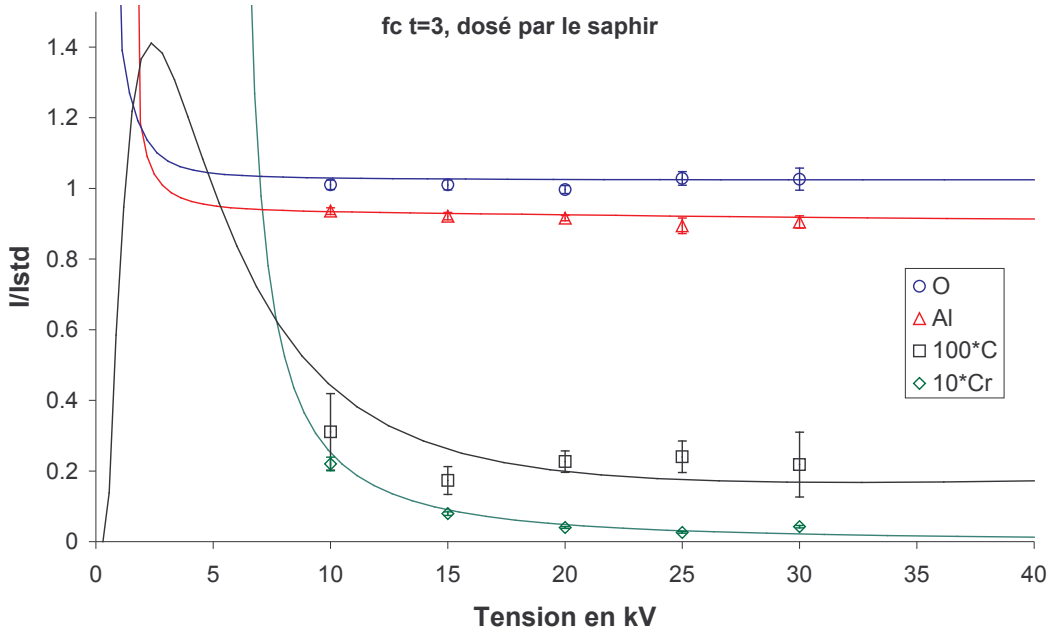


Figure IV–13 : Intensité relative du support par rapport au saphir

Discussion

Les simulations ont montré que dans le cas d'une alumine supposée charger (le saphir), le signal de l'aluminium rapporté à celui d'un standard Al_2O_3 ne chargeant pas doit être plus fortement sous-estimé à faible tension qu'à forte tension. De même, le signal de l'oxygène doit être sous-estimé à faible tension. Aucune de ces tendances n'est observée sur le saphir Figure IV–11 ce qui prouve que les erreurs dues aux procédures de correction sont bien supérieures aux effets du champ électrique créé par les charges. Nous pouvons donc considérer le saphir comme un standard pour lequel les phénomènes de charge peuvent être négligés.

Les résultats obtenus sur le support étant très semblables à ceux du saphir, la même discussion est possible. Les effets de charge, de perte d'énergie aux interfaces, de porosité sont très faibles et noyés dans les erreurs qu'apportent les procédures de correction et les erreurs statistiques de comptage. Remarquons qu'en ce qui concerne les phénomènes de charges, les mesures effectuées par M. Belhaj (voir paragraphe I.2.b) indiquent que le piégeage est moins prononcé dans les alumines poreuses que dans les alumines massives. On s'attend donc à moins d'influence des effets de charges sur le support que sur le saphir.

Les résultats obtenus sur le support en prenant le saphir comme standard sont en bon accord avec les prévisions théoriques. On retrouve ici qu'un standard proche en composition de l'échantillon minimise les erreurs de l'analyse. En dosant un échantillon par un témoin très proche, les procédures de correction n'engendrent que très peu d'erreurs puisqu'elles corrigent très peu.

Un fait remarquable est à noter. La concentration en carbone dans le support (de l'ordre de 5 % poids) est bien supérieure à celle mesurée au paragraphe précédent (IV.1.b) alors que les échantillons ont été préparés de la même façon. La différence s'explique par des conditions d'analyse différentes (courant moins important mais temps de comptage plus long) et par le fait que la pollution de l'échantillon n'est certainement pas reproductible.

Enfin nous obtenons une stœchiométrie ($Al_2O_{3,3}$- $Al_2O_{3,4}$) différente de celle obtenue ($Al_2O_{3,13}$) pour un courant de sonde plus important. La teneur mesurée en oxygène dans le support décroît lorsqu'on répète l'analyse sur un même point. Cet effet pourrait être expliqué par une déshydratation partielle du support, d'autant plus prononcée que le courant d'analyse est important. Le départ de carbone simultané rend délicate la mise en évidence de ce phénomène.

IV.1.e Conclusion

L'étude de ce support modèle nous aura permis d'identifier la principale cause de la perte de signal observée sur des alumines mésoporeuses : la contamination de l'échantillon lors de sa préparation. Nous avons montré que la méthode de préparation habituelle (enrobage dans la résine méthacrylate) apporte sur ce support des quantités considérables (10 à 20 % poids) de carbone. C'est évidemment source d'une grande erreur lorsque le carbone n'est pas dosé. Cette contamination se fait dans le volume de l'échantillon et s'explique par une migration des constituants de la résine (et non de la résine elle-même) dans la porosité suivie d'une réaction avec la surface de l'alumine durant la procédure d'enrobage. L'utilisation d'une résine conductrice ou d'une résine époxy permet de réduire la contamination par le carbone mais celle ci reste de l'ordre de 1 à 7 %. L'analyse quantitative de catalyseur impose donc le dosage du carbone. Même en dosant le carbone, celui-ci est source d'erreurs à travers les procédures de correction, en raison des très grands facteurs de correction. De plus, nous avons montré que le carbone présent dans l'échantillon migrait ou se désorbait ce qui est une source supplémentaire d'erreurs. Pour

ces préparations, le temps caractéristique du phénomène transitoire reste de l'ordre de la minute. Toutefois, des astuces peuvent permettre d'utiliser le pouvoir nettoyant du faisceau et améliorer la répétabilité de la mesure : utilisation de forts courants, temps d'irradiation sans mesure pour décontamination...

Remarquons que le dosage du carbone induit une augmentation notable de la durée de préparation des échantillons et du temps de mesure. Les échantillons et les témoins doivent en effet être simultanément métallisés au chrome. Une fois métallisés, les échantillons (ou les témoins) ne peuvent pas être stockés longtemps à l'atmosphère car le chrome s'oxyde et la couche perd sa conductivité. Ceci oblige à préparer l'échantillon et les témoins juste avant l'analyse. Enfin la mesure du carbone mobilise un spectromètre ce qui peut allonger sensiblement le temps de mesure quand beaucoup d'éléments doivent être dosés. L'utilisation de la résine époxy pré-polymérisée ou de la résine conductrice allonge également considérablement le temps de préparation des échantillons par rapport à la résine méthacrylate, bien plus facile à mettre en œuvre

Une deuxième source de l'échec de la méthode habituelle bien que plus faible a été identifiée. Les alumines poreuses n'ont pas la stœchiométrie Al_2O_3 ce qui engendre une erreur lorsque l'oxygène n'est pas mesuré mais recalculé à partir de la concentration en aluminium. La stœchiométrie mesurée sur ce support dépend des conditions d'analyse (courant, temps d'irradiation) suite probablement à une deshydration partielle au cours de la mesure. Elle est comprise entre $Al_2O_{3,12}$ et $Al_2O_{3,44}$ suivant les conditions d'analyse.

Enfin les résultats des modèles analytiques sont plus proches des valeurs expérimentales lorsqu'un standard saphir est utilisé.

Sur ce support parfaitement mésoporeux, le dosage du carbone et de l'oxygène et l'utilisation d'un saphir comme témoin donne des résultats tout à fait corrects. Les différents phénomènes que nous incriminions (effets de charges, perte d'énergie aux interfaces, porosité) doivent avoir une influence maximale de l'ordre du pourcent. Leur contribution est totalement noyée dans les erreurs dues aux procédures de correction.

Catalyseur de reformage

Le support étudié au paragraphe précédent était un support modèle de type catalyseur de reformage. Nous allons traiter le cas d'un catalyseur réel de reformage, possédant des éléments actifs à l'état de trace (concentrations de l'ordre de 0,5 % poids) dispersés sur un support mésoporeux contenant des macropores isolés. Des généralités sur le procédé de reformage peuvent être trouvées dans l'Annexe 5. Nous présentons ici les caractéristiques de l'échantillon étudié puis les mesures obtenues. Nous discutons de l'effet des macroporosités sur les signaux mesurés en nous appuyant sur les résultats de simulations acquis au paragraphe III.1.j.

IV.1.f Caractéristiques de l'échantillon

Le support

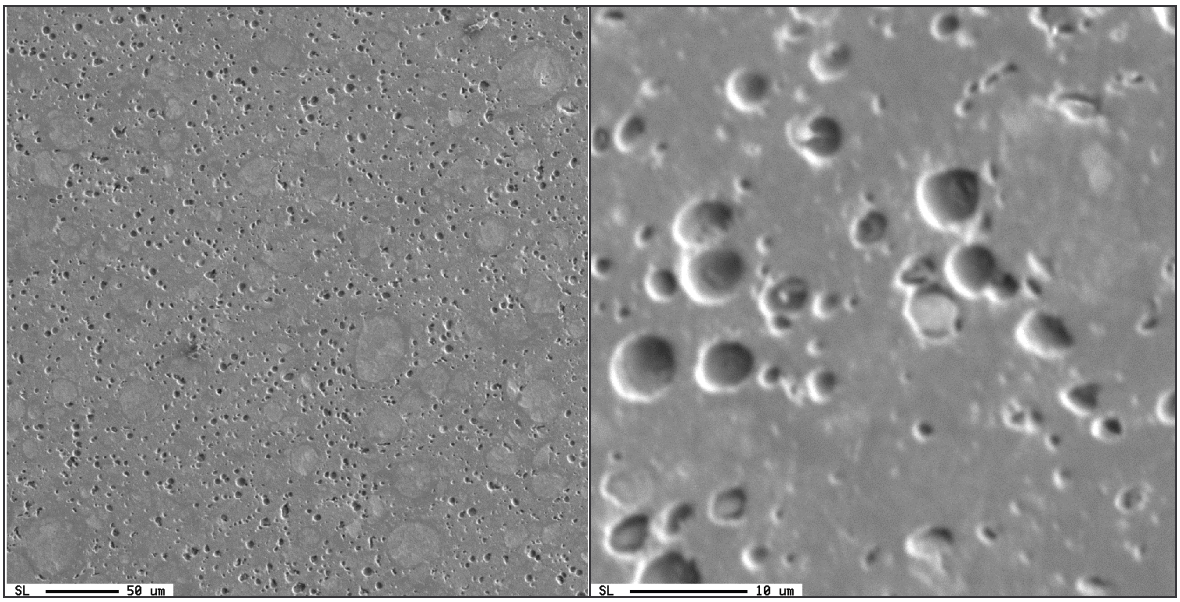
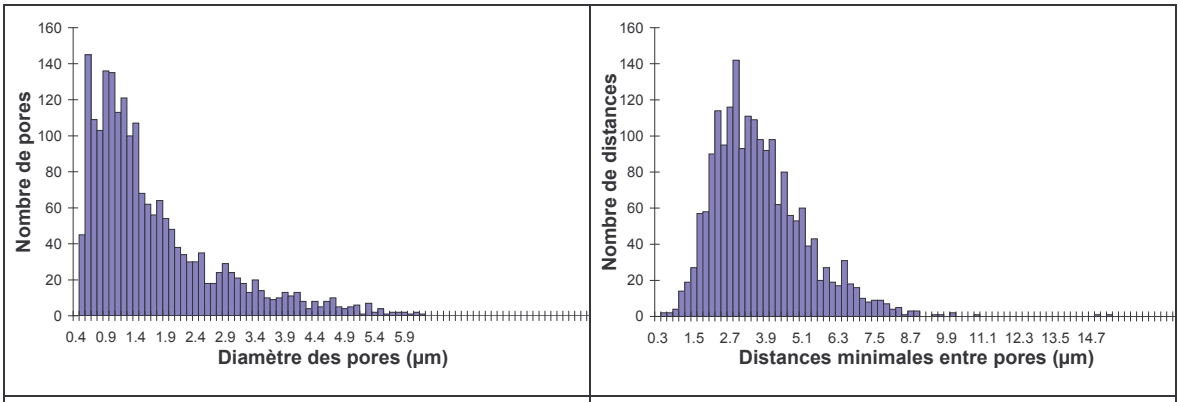


Figure IV–14 : Images en électrons secondaires d'une section polie du catalyseur de reformage

L'échantillon étudié (référence cla34) est un catalyseur de laboratoire de type reformage Pt/Sn. Il a été choisi en raison de la bonne répartition des éléments actifs sur le support. Un cliché en électrons secondaires d'une section polie de l'échantillon est présenté Figure IV–14. On remarque d'emblée le nombre et la taille assez importants des macroporosités du support.

Rugosité

Nous ne disposons pas pour cet échantillon de mesure de la rugosité Ra par microcopie à force atomique. La rugosité a donc été déduite d'une analyse d'image réalisée sur des clichés en microscopie électronique à balayage des sections polies de cet échantillon. Les histogrammes présentés Figure IV–15 donnent la répartition en taille de pores et la répartition des distances minimales entre pores voisins.



Diamètre moyen : D = 1,6 ± 1,1	Distance moyenne : d = 3,6 ± 1,6

Figure IV–15 : Distribution des diamètres de pores et des distances minimales entre pores

Nous pouvons faire un calcul approximatif de la rugosité de l'échantillon à partir de ces données. Nous supposerons que l'échantillon peut être représenté par des hémisphères de rayon R = D/2 disposées sur un réseau cubique de pas d+D. L'utilisation des formules du Tableau III–4 donne une rugosité Ra de 73 nm.

Composition élémentaire globale

La composition élémentaire globale de ce catalyseur, obtenue par fluorescence X est donnée dans le Tableau IV–12.

Elément	Pt	Sn
Concentration (en % poids)	0,33 σ = 0,005	0,45 σ = 0,005

Tableau IV–12 : Composition élémentaire globale obtenue en fluorescence X

Stratégie

Les simulations de l'effet de la rugosité ont montré que cet effet peut devenir très important lorsque la taille de la rugosité approche le micromètre, particulièrement lorsqu'une sonde ponctuelle est utilisée. Nous devrons donc tenir compte des macroporosités qui risquent de biaiser l'analyse. Nous allons tout d'abord évaluer expérimentalement l'influence de ces macropores sur les intensités X et comparer qualitativement une image en intensité X avec les résultats de simulations (Figure III–33 et Figure III–34).

IV.1.g Effet local de la rugosité

Préparation des échantillons

Les échantillons et les témoins, saphir (Goodfellow, billes ∅ 3 mm, pureté 99,9 %), platine pur (Goodfellow, fil ∅ 50 μm, pureté 99,9 %), carbone (SKT, électrode, impuretés inférieures au ppm) ont été enrobés dans la résine conductrice, polis sur drap avec une suspension diamantée jusqu'au quart de micromètre puis recouverts d'une couche de chrome d'environ 5 nm par évaporation sous vide.

Conditions de mesure

Nous avons mesuré les raies O Kα, Al Kα, C Kα et Pt Mα en 1600 points différents espacés régulièrement tous les 2 micromètres, formant ainsi une image en intensités X de notre échantillon. Les mesures ont été faites à 20 keV pour un courant de 140 nA.

Raie	Cristal	Tension Compteur en V	Base en V	Fenêtre en V	Gain	Pic en s	Fond en s
O Kα	LDE1 (1)	1700	2,0	4,5	64	10	2×1
Al Kα	TAP (2)	1722	0,7	-	32	10	2×1
C Kα	LDE2H (3)	1780	0,5	1,5	32	10	2×1
Pt Mα	PETH (4)	1718	0,7	-	64	10	2×1

Tableau IV–13 : Conditions d'analyse

Géométrie des spectromètres

La disposition des spectromètres est importante, les simulations (Figure III–33 et Figure III–34) ayant montré que la réponse d'une cavité est dissymétrique et dépend donc de la position du détecteur. La disposition des spectromètres sur la JEOL 8800-R utilisée pour obtenir la cartographie est présentée Figure IV–16.

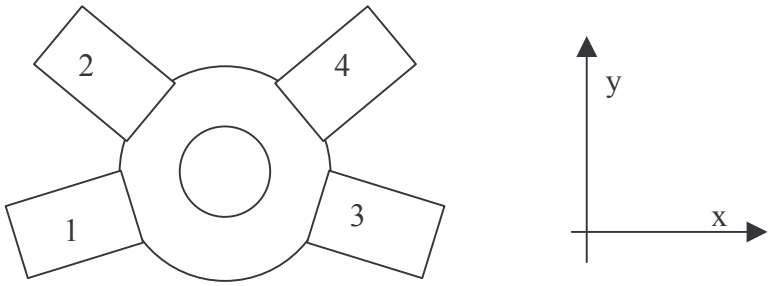


Figure IV–16 : Géométrie des spectromètres

Résultats

Les résultats obtenus sont présentés sur les Figure IV–17 et Figure IV–18. On constate une influence notable de la topographie de la surface sur l'intensité des signaux X mesurés. Comme les simulations l'ont montré, l'oxygène est beaucoup plus affecté que l'aluminium. La réponse caractéristique d'un trou est semblable à celle prédite par les simulations (Figure III–33 et Figure III–34) avec un rebond bien visible pour l'aluminium et l'oxygène sur les parois de trous faisant face au détecteur. Comme les signaux de l'oxygène et de l'aluminium ont été acquis sur deux spectromètres différents, la position du rebond par rapport au trou n'est pas identique pour les deux éléments.

On peut également remarquer l'augmentation notable de l'intensité relative et donc de la concentration en carbone au fur et à mesure de l'acquisition des points (effectué du haut vers le bas et de la droite vers la gauche). Le faisceau repousse le carbone de contamination, mais de façon de moins en moins efficace.

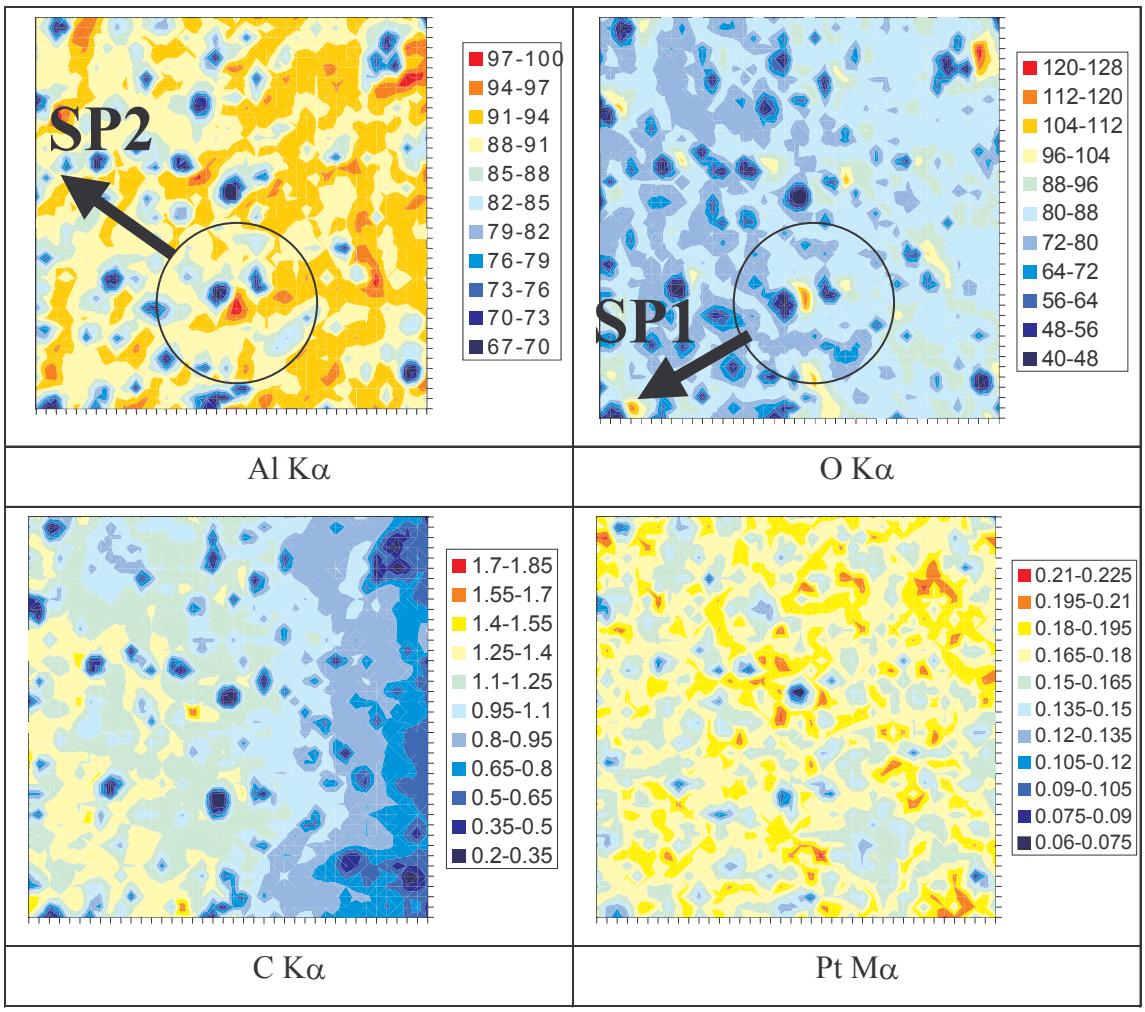


Figure IV–17 : Cartographie X du catalyseur cla34. Les échelles en couleur correspondent aux rapports I/Istd en %. L'espacement entre les petites marques noires en bas et à droite des images représente 2 micromètres. SP1 et SP2 indiquent l'orientation des spectromètres 1 et 2 utilisés respectivement pour la mesure de raies O Kα et Al Kα

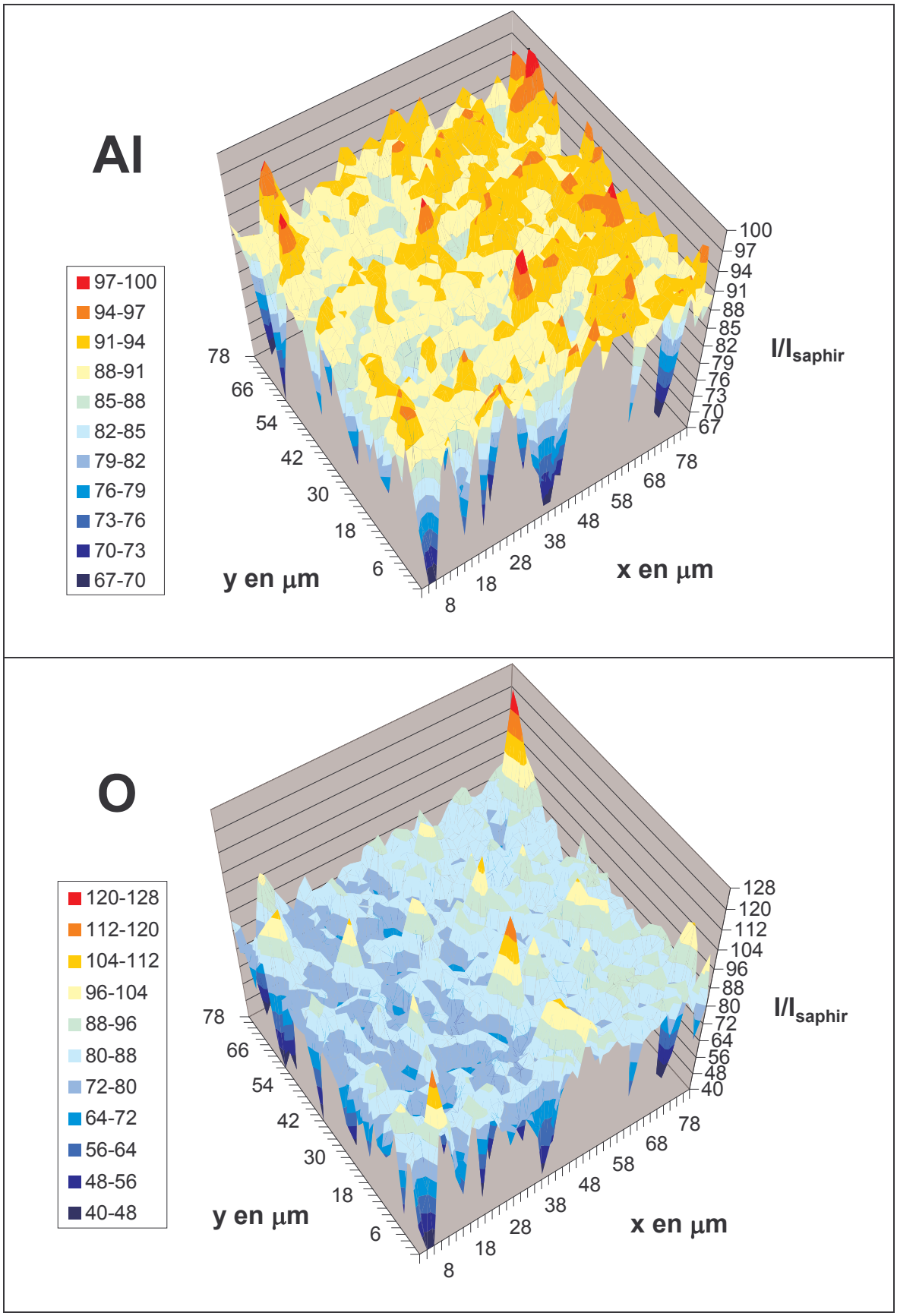


Figure IV–18 : Cartographie du cla34 pour Al Kα et O Kα

IV.1.h Effet global de la rugosité

Préparation des échantillons

Les billes de cla34 ont été enrobées dans la résine époxy. Les témoins, graphite (SKT, électrode, impuretés inférieures au ppm) pour le carbone, saphir (Goodfellow, billes ∅ 3 mm, pureté 99,9 %) pour l'oxygène et l'aluminium, platine pur (Goodfellow, fil ∅ 50 µm, pureté 99,9 %) et étain pur (Goodfellow, fil ∅ 0,5 mm, pureté 99,9985 %) ont été enrobés dans la résine conductrice. Les échantillons et le standard ont été polis sur drap avec des suspensions diamantées jusqu'au micromètre puis recouverts d'une couche de chrome de 9 nm environ par évaporation sous vide.

Conditions de mesure

Nous avons mesuré les intensités relatives par rapport aux standards avec les conditions définies dans le Tableau IV–14. Le courant de sonde est de 130 nA et l'énergie initiale des électrons 20 keV. Les points des profils sont espacés de 25 micromètres le long du diamètre de 4 billes différentes, en sonde focalisée puis en sonde défocalisée à 10 micromètres. La procédure de correction PRZ a été utilisée pour obtenir les titres massiques.

Raie	Cristal	Ordre de mesure	Tension Compteur en V	Base en V	Fenêtre en V	Gain	Pic en s	Fond en s
Al Kα (2)	TAP (1)	1	1700	0,7	-	64	20	2×10
O Kα	LDE1 (1)	2	1700	2,0	4,5	64	20	2×10
Cl Kα	PETJ(2)	1	1694	0,7	-	16	20	2×10
C Kα	LDE2H (3)	1	1780	0,5	1,5	32	40	2×20
Pt Mα	PETH (4)	1	1718	0,7	-	64	20	2×10
Sn Lα	PETH (4)	2	1718	0,7	-	64	20	2×10

Tableau IV–14 : Conditions de mesure

Résultats

L'ensemble des résultats des 8 profils acquis est reporté en Annexe 6. Nous présentons à titre d'exemple Figure IV–19 le profil réalisé sur la première bille. La première remarque est qu'en sonde défocalisée excepté un petit nombre de points, le bilan des concentrations est assez proche de 100 % (Figure IV–19-A). Les mesures en sonde focalisée donnent lieu à des variations des signaux beaucoup plus amples (Figure IV–19-C). Les concentrations sont surestimées jusqu'à 20 % et sous estimées jusqu'à 60 % suivant les points. Cet effet est imputable aux effets topographiques des macropores illustrés par la cartographie et prédits par les simulations. On remarque d'ailleurs que les raies des éléments ayant un fort coefficient d'absorption massique (O, C et Pt) semblent plus affectées que les raies faiblement absorbées (Al et Sn). La teneur en carbone est assez uniforme et de l'ordre de 5% poids.

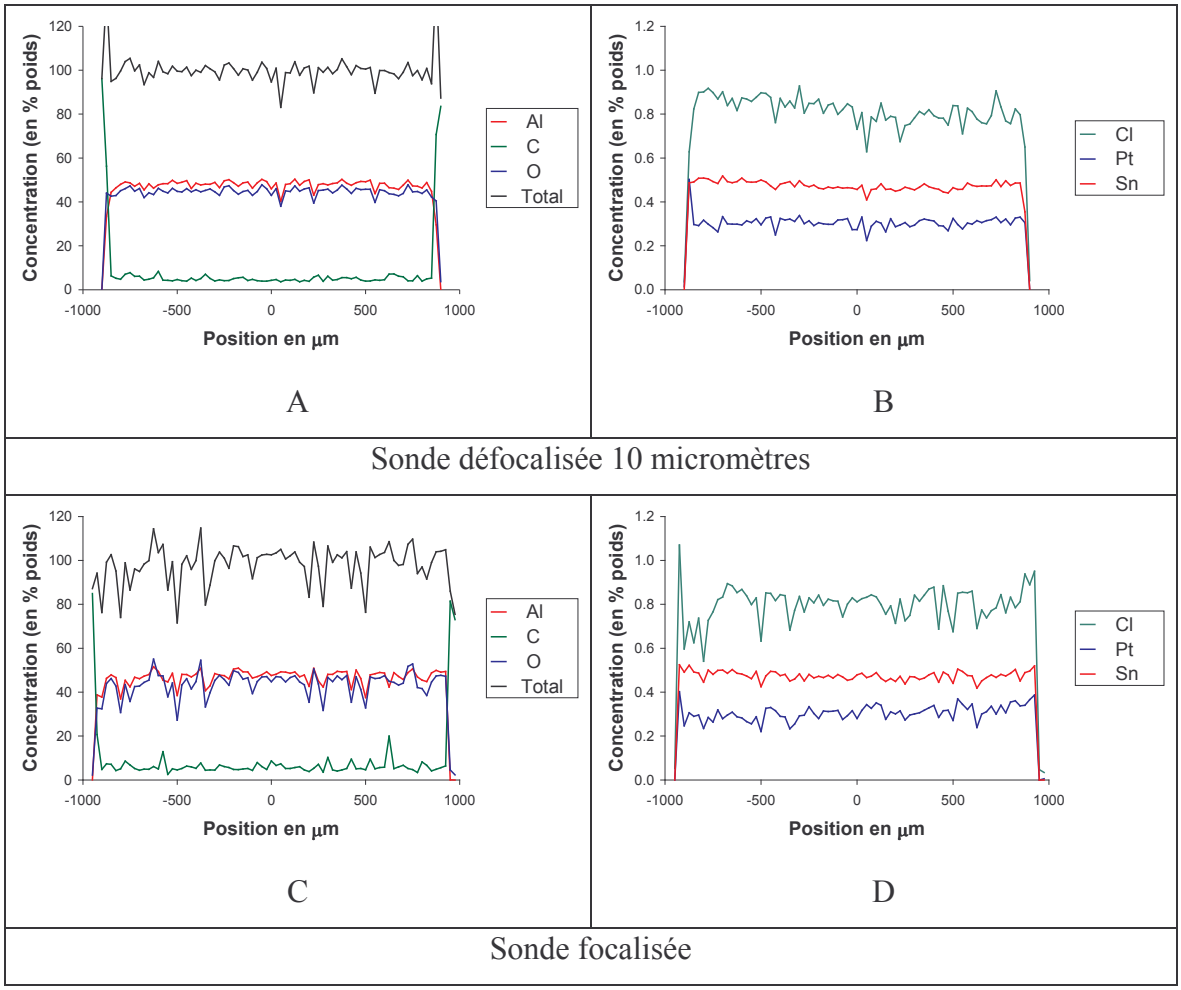


Figure IV–19 : Profil des concentrations en sonde focalisée et défocalisée

La Figure IV–20 présente les profils moyennés sur les quatre billes pour les mesures en sonde focalisée et en sonde défocalisée. Ces courbes montrent que les éléments actifs, platine étain et chlore sont répartis de manière homogène dans toute la bille de catalyseur.

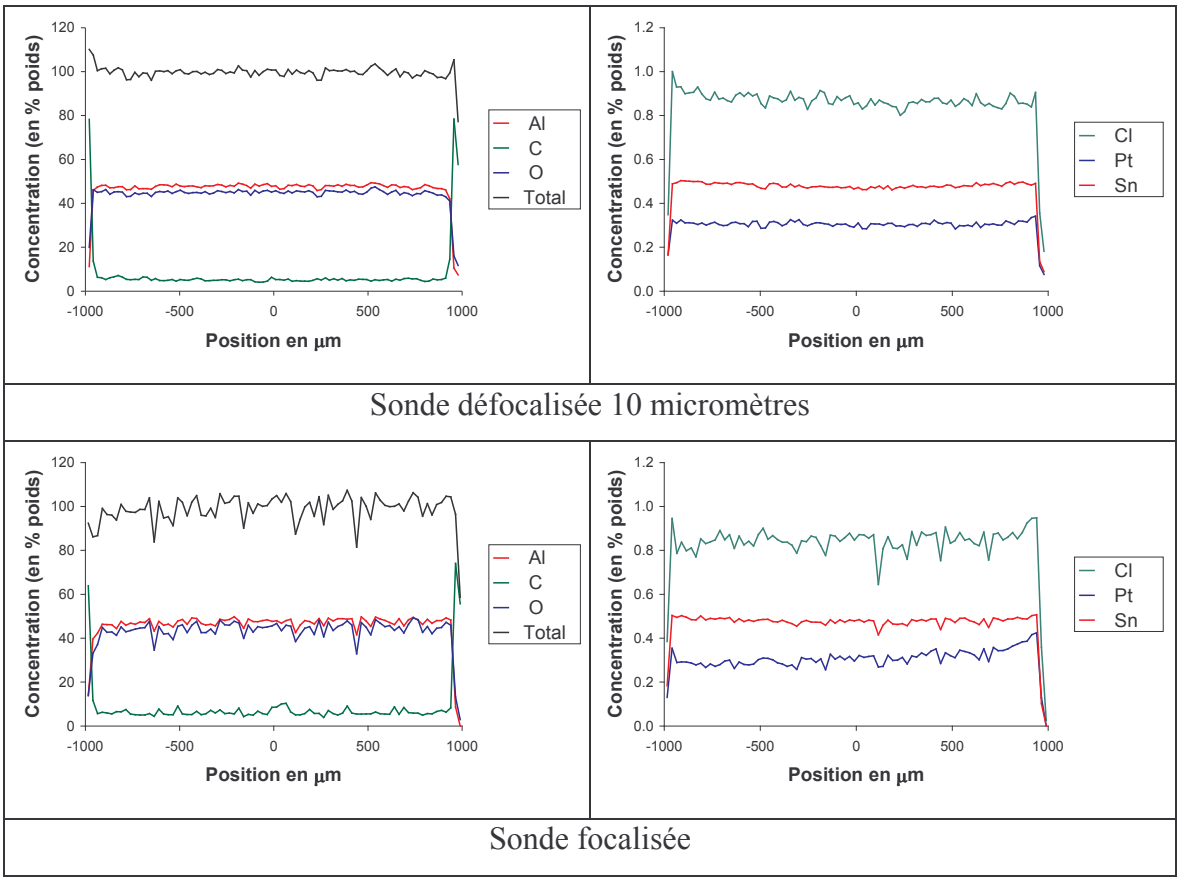


Figure IV–20 : Profil moyen des concentrations sur les quatre billes en sonde focalisée et défocalisée

Composition moyenne

Les éléments étant bien répartis nous pouvons comparer la composition moyenne mesurée à la composition globale de l'échantillon. Pour cette comparaison, tous les points dont la teneur en carbone est supérieure à 10 % poids ont été éliminés, dont notamment les points de bord. Le Tableau IV–15 présente les différentes concentrations moyennes obtenues ainsi que l'écart type sur l'ensemble des points de mesure retenus. La stœchiométrie Al_2O_n du support est également donnée.

sonde	Al	O	C	Cl	Pt	Sn	Total	n
ponctuelle	47,3 ± 3,4	44,1 ± 5,6	5,58 ± 1,29	0,84 ± 0,11	0,31 ± 0,06	0,48 ± 0,04	98,6 ± 9,3	3,13 ± 0,25
défocalisée	47,7 ± 1,6	45,0 ± 1,8	5,30 ± 1,10	0,87 ± 0,09	0,31 ± 0,02	0,48 ± 0,04	99,7 ± 3,3	3,17 ± 0,06

Tableau IV–15 : Composition moyenne et stœchiométrie du support obtenues avec la procédure de correction PRZ; enrobage résine époxy

Les mesures ont été reproduites en sonde défocalisée sur le même catalyseur enrobé dans la résine conductrice. La couche de chrome est alors environ de 5 nm. Toutes les conditions de mesures sont identiques aux précédentes exceptés les temps de comptage sur pics du chlore et du carbone qui sont de 50 secondes au lieu de 20. L'ensemble des 12 profils est reporté en Annexe 6.

sonde	Al	O	C	Cl	Pt	Sn	Total	n
défocalisée	47,9 ± 1,7	45,7 ± 2,4	4,61 ± 0,77	0,31 ± 0,07	0,27 ± 0,04	0,46 ± 0,03	99,2 ± 3,8	3,22 ± 0,09

Tableau IV–16 : Composition moyenne et stœchiométrie du support obtenues avec la procédure de correction PRZ; enrobage résine conductrice

Les résultats reportés Tableau IV–16 sont assez similaires aux précédents exceptées les valeurs mesurées de carbone et de platine (un peu plus faibles) et surtout une concentration en chlore bien plus basse. L'écart type sur le platine est également plus important pour cette deuxième préparation.

Discussion

Ces profils confirment l'effet très important des macropores sur la mesure locale des intensités. Malgré cet effet très important, le bilan moyen des concentrations est proche de 100% et les valeurs globales des concentrations sont retrouvées. La rugosité de cet échantillon est assez faible (de l'ordre de la centaine de nanomètre). Les simulations ont montré que pour une telle rugosité, les intensités en sonde largement défocalisée seraient très peu affectées. Si l'échantillon peut être considéré comme homogène en composition, la mesure en sonde largement défocalisée équivaut à extraire la moyenne d'un grand nombre

de points d'analyse. Les mesures effectuées sur cet échantillon confirment donc les résultats prédits par la simulation : malgré de très forts effets locaux sur les intensités, les valeurs moyennes restent très proches des valeurs obtenues sur un échantillon plat.

La concentration en platine mesurée sur l'échantillon enrobé dans la résine conductrice est assez basse et sa dispersion plus importante que pour l'échantillon enrobé dans la résine époxy. Ces faits peuvent s'expliquer par une plus forte hétérogénéité de la répartition dans l'échantillonnage réalisé. En effet, les valeurs moyennes et écarts type sont obtenus sur un nombre restreint de billes. Les mesures réalisées en sonde défocalisée sur l'échantillon enrobé dans la résine époxy ne présentent que des profils parfaitement plats alors que pour l'échantillon enrobé dans la résine conductrice on trouve quelques profils de platine "en pente" (Voir Annexe 6).

La concentration basse en platine peut également s'expliquer par le départ du carbone. Le platine et l'étain sont dosés successivement sur le même spectromètre. L'intensité du platine est mesurée alors que la teneur en carbone dans l'échantillon est grande, celle de l'étain quand la teneur est plus faible. Les corrections sont faites pour une teneur en carbone moyenne. Pour réduire ce biais de mesure engendré par le carbone, il faudrait pouvoir le doser deux fois et appliquer deux corrections différentes ce qui n'est pas possible avec les programmes d'acquisition commerciaux.

La concentration en carbone, plus faible pour l'échantillon enrobé dans la résine conductrice peut s'expliquer par une différence de contamination entre les deux préparations mais aussi par un temps de comptage plus long entraînant une décontamination plus poussée.

La concentration en chlore mesurée, sous-estimée par rapport à la valeur donnée par fluorescence X, est d'autant plus basse que le temps de comptage est important. Cet effet est expliqué par le fait que, comme cela est observé dans certains minéraux ou dans les verres, le chlore migre sous le faisceau. Le courant fort (130 nA) qui permet d'obtenir un nettoyage rapide du carbone dans la zone analysée et de bonnes statistiques de comptage sur les éléments en traces platine et étain se révèle ici un inconvénient, la migration du chlore étant d'autant plus rapide que le courant est élevé.

IV.1.i Correction des effets de rugosité

Nous avons à notre disposition un échantillon assez homogène, dont les écarts locaux de concentrations mesurées peuvent être attribués à l'effet de la rugosité. Nous

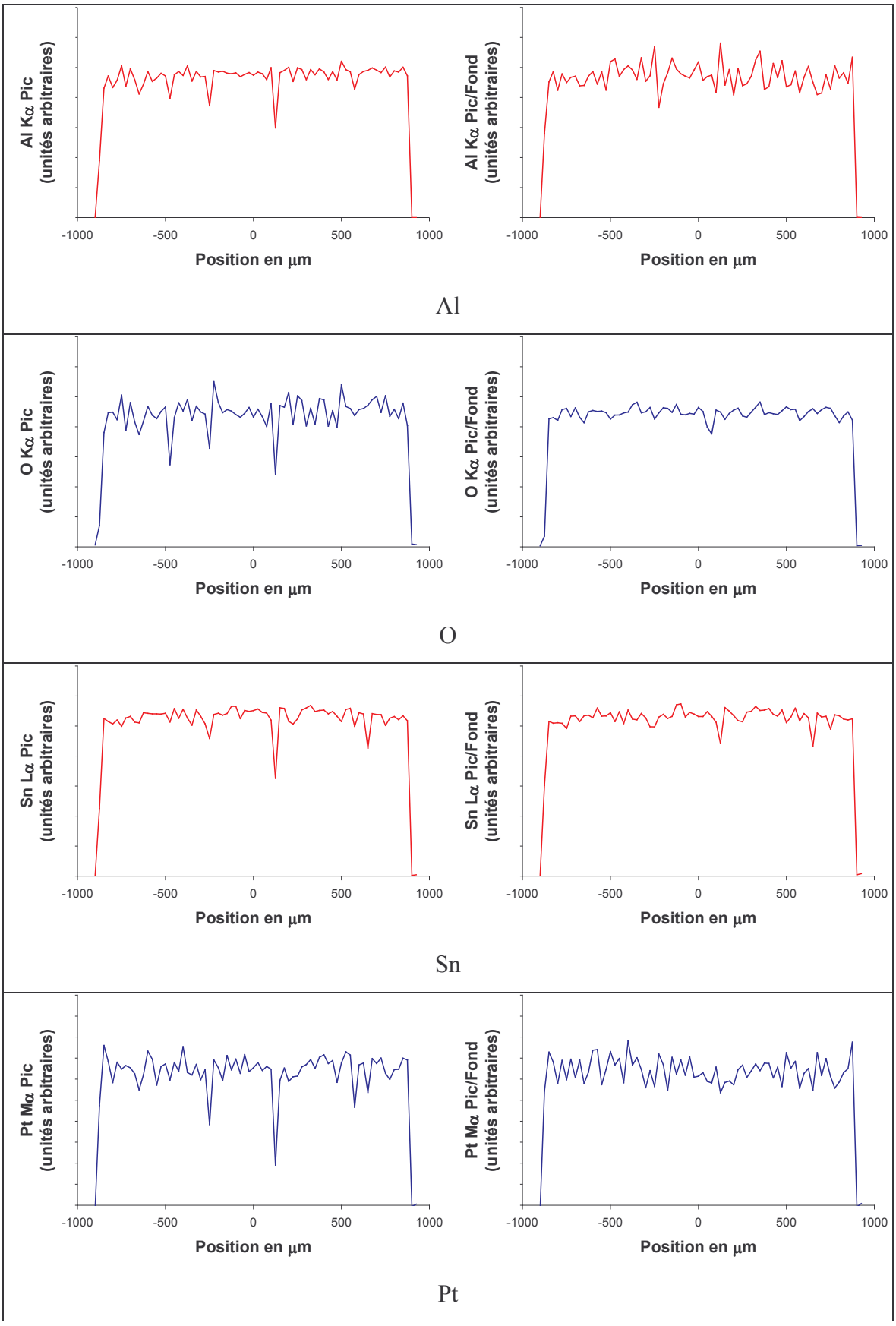
allons tenter de corriger ces effets de rugosité à l'aide des résultats de simulations. Nous disposons pour cela de deux possibilités : d'une part la méthode classique Pic/Fond, d'autre part les résultats de la Figure III–37 qui montrent que pour un échantillon d'alumine Al_2O_3, les intensités relatives de l'oxygène et de l'aluminium sont approximativement corrélées suivant une loi de puissance.

La méthode pic/fond

Les simulations ont montré que la méthode Pic/Fond était assez efficace pour corriger de fortes variations induites par la rugosité. La méthode Pic/Fond a toutefois un inconvénient d'ordre pratique. Les intensités sur le fond continu sont généralement faibles de sorte que si l'analyse n'est pas optimisée pour ce type de méthode, les erreurs statistiques peuvent devenir facilement plus importantes que les effets à corriger. Toutefois, lorsqu'un élément est en traces, les taux de comptages sur le pic et le fond sont du même ordre de grandeur. D'autre part dans ce cas, on utilise souvent un temps de comptage long sur le fond pour obtenir une bonne statistique sur le pic net. L'utilisation d'une méthode Pic/Fond peut alors se révéler intéressante si les effets dus à la rugosité sont supérieurs aux erreurs statistiques sur le pic net.

Les courbes de la Figure IV–21 reprennent les résultats précédents (enrobage résine époxy) et montrent qualitativement les effets d'une procédure Pic/Fond appliquée aux mesures ponctuelles. Cette figure montre clairement l'intérêt de la méthode pour corriger les effets de topographie.

Le Tableau IV–17 montre l'effet de la méthode Pic/Fond sur la dispersion des résultats. Il présente les écarts type relatifs (écart type/valeur moyenne) pour les quatre profils obtenus en sonde ponctuelle pour les intensités des pics et les valeurs Pic/Fond. La méthode Pic/Fond réduit bien les écarts types observés sauf pour l'aluminium pour lequel le taux de comptage sur le fond est très faible et induit une très forte erreur statistique pour le rapport Pic/Fond. L'effet de la correction est prononcé sur le platine et spectaculaire sur l'oxygène. Bien sûr, si un élément a une teneur non constante comme le platine pour le profil 2 (voir Annexe 6), la méthode Pic/Fond n'apporte aucune amélioration de l'écart type observé sur la totalité de la bille.


Al Kα Pic (unités arbitraires)
Al Kα Pic/Fond (unités arbitraires)
-1000
-500
0
500
1000
Position en µm
Al
O Kα Pic (unités arbitraires)
O Kα Pic/Fond (unités arbitraires)
Position en µm
O
Sn Lα Pic (unités arbitraires)
Sn Lα Pic/Fond (unités arbitraires)
Position en µm
Sn
Pt Mα Pic (unités arbitraires)
Pt Mα Pic/Fond (unités arbitraires)
Position en µm
Pt

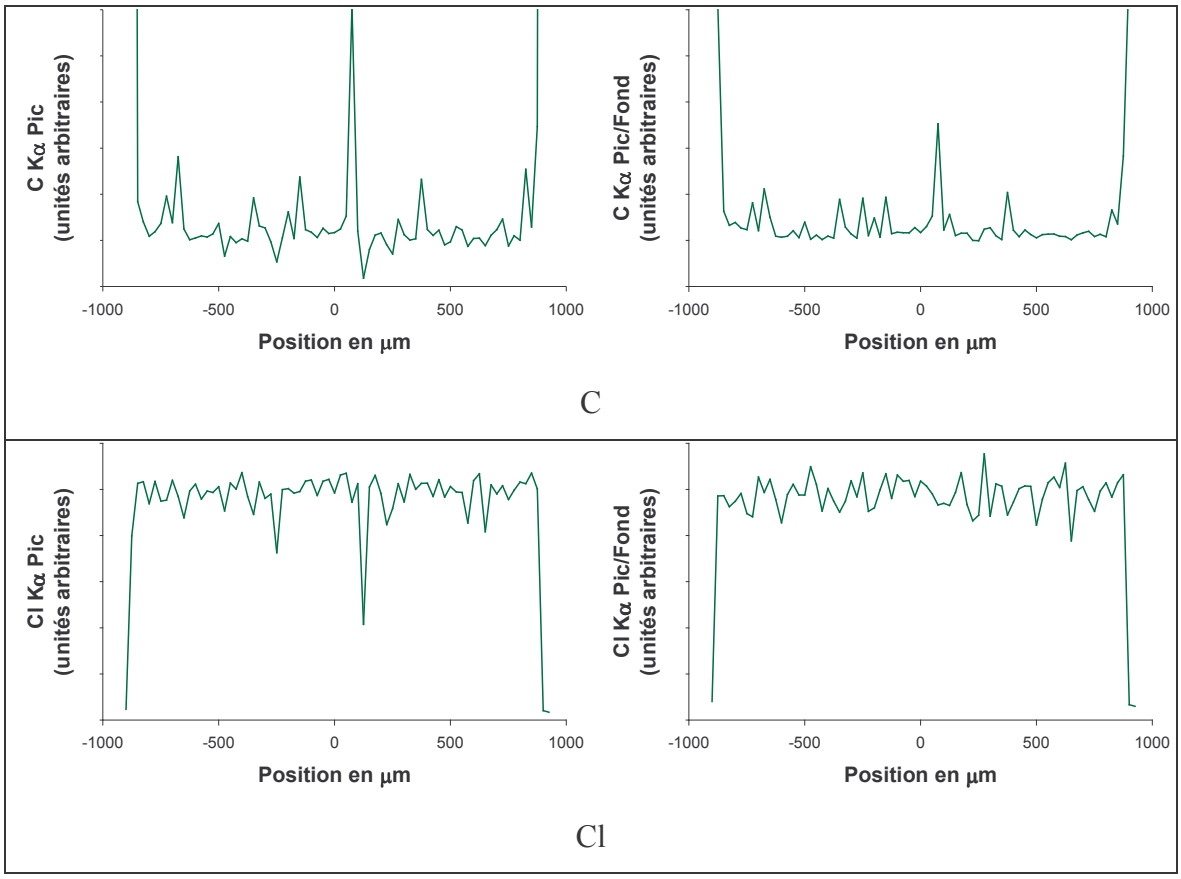


Figure IV–21 : Intensités des pics et rapports Pic/Fond

Profil		Al	O	C	Cl	Pt	Sn
1	Pic	7,7	17,6	48,3	8,7	10,3	4,0
	Pic/Fond	10,0	4,6	33,3	8,5	8,5	3,7
2	Pic	7,6	16,0	41,9	9,0	25,9[8]	5,1
	Pic/Fond	9,6	4,3	28,3	6,4	25,2[8]	4,2
3	Pic	7,1	11,3	57,5	9,7	12,8	6,7
	Pic/Fond	8,6	4,1	30,1	7,1	8,9	4,6
4	Pic	8,0	19,3	61,8	7,6	11,1	4,9
	Pic/Fond	11,7	5,0	37,5	8,0	8,1	3,6

Tableau IV–17 : Écarts types relatifs (écart type/valeur moyenne) en % pour les 4 profils (points de bord exclus)

Corrélation aluminium oxygène

La Figure III–37 a montré que les intensités relatives des raies O Kα et Al Kα dans l'alumine étaient corrélées approximativement suivant une loi de puissance. Les écarts à cette courbe étaient de l'ordre de 5 %. Il peut donc être intéressant de mettre en œuvre une procédure utilisant cette corrélation lorsque les effets locaux de rugosités sont supérieurs à cette valeur. La Figure IV–22 montre la corrélation des intensités relatives à la valeur médiane observée pour les quatre profils (points de bords exclus). On observe également une corrélation assez bien représentée par une loi de puissance.

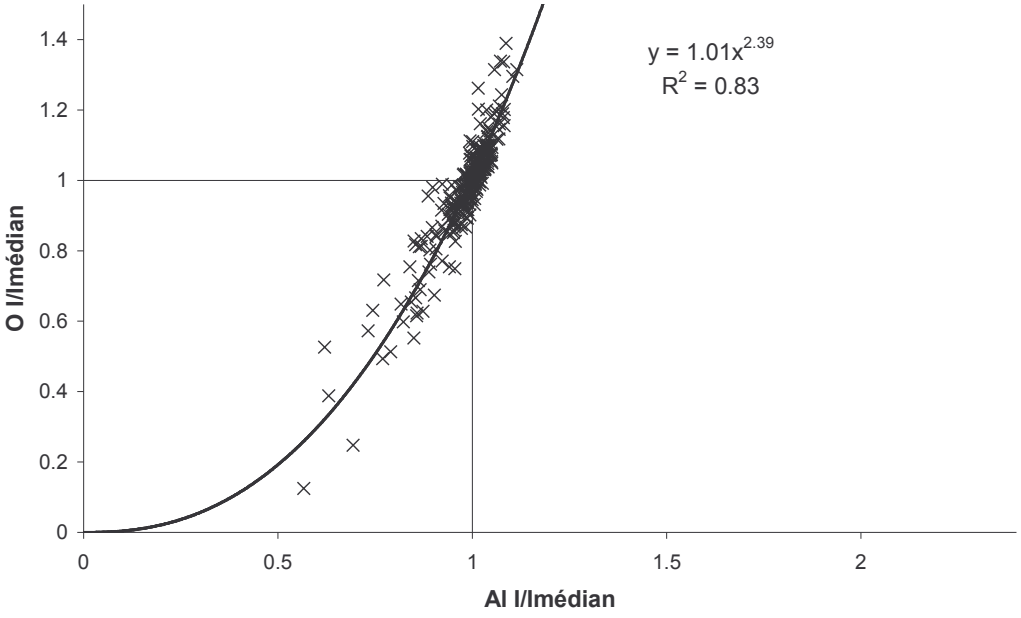


Figure IV–22 : Corrélation des intensités Al Kα et O Kα pour les quatre profils

On peut identifier l'intensité Imédian qui est approximativement égale à Iplat et se servir de l'intensité de l'oxygène pour corriger celle de l'aluminium grâce à cette loi de corrélation. Le résultat d'une telle procédure est montré Figure IV–23 sur un profil du cla34.

Remarquons qu'il est préférable de corriger l'aluminium par l'oxygène et non l'inverse. En effet supposons que nous ayons la corrélation suivante pour les intensités relatives au plat I_{Al} de l'aluminium et I_O de l'oxygène :

$$(\text{IV–4}) \qquad I_{Al} = I_O^{\alpha}$$

[8] Cette dispersion importante est expliqué par un profil "en pente" voir profil f2 en Annexe (V.1.i)

Un calcul de propagation d'erreur donne :

$$\frac{\Delta I_{Al}}{I_{Al}} = \alpha \frac{\Delta I_O}{I_O} \qquad (\text{IV–5})$$

Ainsi si l'exposant α est plus petit que 1 une erreur sur I_O (par exemple une erreur statistique) est amortie par la procédure. La correction de l'oxygène par l'aluminium se serait faite avec un exposant 1/α supérieur à 1 ce qui aurait amplifié les erreurs.

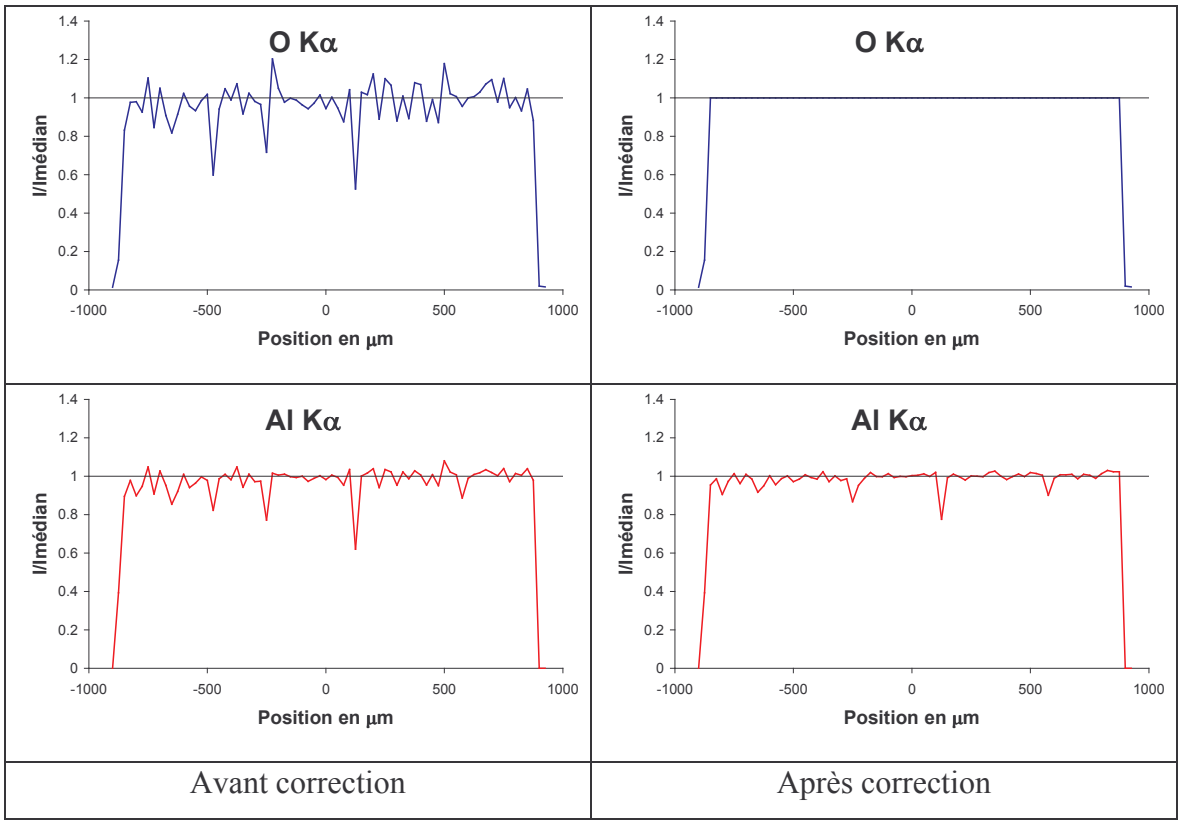


Figure IV–23 : Correction de l'aluminium par l'oxygène

On constate que la méthode est surtout efficace pour les points ne présentant pas une perte de signal trop importante. En effet, les points pour lesquels la perte de signal est très importante pour l'oxygène sont assez éloignés de la courbe de puissance utilisée pour la correction (voir Figure IV–22) et la méthode est peu efficace dans ce cas. On peut remarquer que cette méthode est complémentaire de la méthode Pic/Fond précédemment décrite qui était d'autant plus efficace que l'effet local de rugosité était important

Enfin, ce type d'approche n'est possible que si les deux éléments ont été mesurés sur le même spectromètre. Dans le cas contraire, la cartographie l'a bien montré, les positions

des rebonds pour un élément sont décalées par rapport à l'autre élément. Si les spectromètres se font face, le rebond d'un élément correspond au trou pour l'autre et les signaux ne se trouvent plus corrélés mais anti-corrélés. Par ailleurs, l'élément servant de base à la correction doit avoir une teneur connue et constante ce qui est rarement le cas sauf pour les catalyseurs dont les éléments actifs sont présents à l'état de trace.

IV.1.j Conclusion

La microanalyse par sonde électronique peut être appliquée avec succès à ce genre d'échantillons (alumines mésoporeuses comportant des macropores de l'ordre du micromètre) pour obtenir les concentrations globales. Les conditions sont d'une part la mesure de l'oxygène ou la connaissance de la stœchiométrie exacte du support (différente de Al_2O_3). D'autre part le carbone, dans la mesure où la méthode de préparation en apporte une quantité significative, doit également être dosé. Enfin les valeurs obtenues sont sous-estimées si l'élément dosé migre sous le faisceau (cas du chlore et du carbone).

En ce qui concerne les concentrations locales, les effets de topographie deviennent très importants en présence de macroporosité. Nous avons proposé une procédure simple permettant d'utiliser la corrélation des intensités, observée expérimentalement sur la Figure IV–22 et prédite par la simulation Figure III–37 pour corriger les effets de la topographie. Pour les éléments en faible teneur, une méthode Pic/Fond peut permettre de corriger assez efficacement les points les plus affectés sans augmenter les temps de comptage. Ces méthodes génèrent des erreurs et ne sont intéressantes, pour la méthode Pic/Fond que lorsque l'effet local de la topographie devient important et pour la méthode par corrélation que lorsque l'effet local de la topographie est peu important. L'utilisation d'une sonde défocalisée à 10 micromètres permet d'obtenir un bon compromis. La résolution en profondeur reste la même, de l'ordre de 4 micromètres à 20 keV. La résolution latérale passe, à cette tension, de 8 micromètres dans le cas d'une sonde ponctuelle à 18 micromètres dans le cas d'une sonde défocalisée à 10 micromètres.

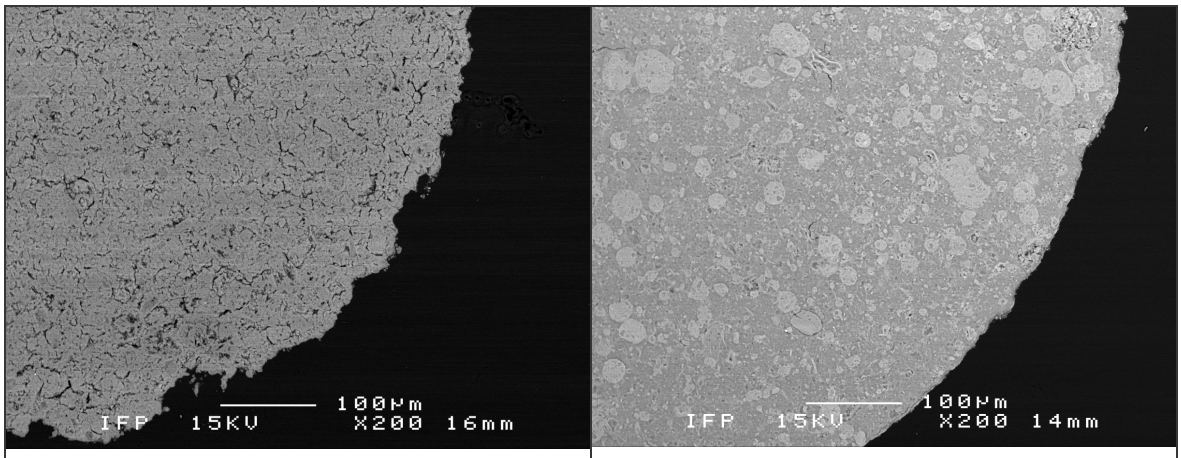
Catalyseurs d'hydrotraitement

Nous allons à présent traiter le cas de deux catalyseurs d'hydrotraitement. Ces catalyseurs ont des teneurs en éléments actifs beaucoup plus importantes (de 2 à 20 % poids) que celles rencontrées pour les catalyseurs de reformage. Des généralités sur le procédé d'hydrotraitement peuvent être trouvées dans l'Annexe 5. Nous présentons tout d'abord les caractéristiques des deux échantillons étudiés, un catalyseur Ni/Mo sur alumine mésoporeuse et macroporeuse et un catalyseur Co/Mo sur alumine mésoporeuse. Les mesures obtenues sur ces échantillons et leurs supports sont alors présentées.

IV.1.k Caractéristiques

Supports

Les images en électrons rétrodiffusés des deux supports des catalyseurs Ni/Mo et Co/Mo que nous avons étudiés sont présentées Figure IV–24. Le catalyseur Ni/Mo a comme support une alumine γ à répartition poreuse bimodale (tailles des seuils de pores centrées sur 10 nm et 500 nm). Le catalyseur Co/Mo a pour support une alumine γ mésoporeuse.



Support Ni/Mo	Support Co/Mo

Figure IV–24 : Images en électrons rétrodiffusés de sections polies des supports de catalyseurs

Composition globale

La composition globale des échantillons obtenue par fluorescence X (mesure sur perles) est présentée dans le Tableau IV–18.

Catalyseur	Al	Mo	Ni	Co
Ni/Mo	42,5 σ = 0,5	6,27 σ = 0,7	3,34 σ = 0,04	-
Co/Mo	Non dosé	9,0 σ = 0,1	-	2.4 σ = 0,02

Tableau IV–18 : Compositions globales (en % poids) des échantillons déterminées par fluorescence X (sur perles)

IV.1.l Résultats

Préparation des échantillons

Nous avons préparé huit échantillons, les deux catalyseurs Co/Mo et Ni/Mo ainsi que leurs supports enrobés dans deux résines différentes, la résine époxy et la résine méthacrylate.

Les standards utilisés sont le saphir (Goodfellow, billes ∅ 3 mm, pureté 99,9%) pour l'aluminium et l'oxygène et des témoins de carbone amorphe, molybdène et nickel purs (témoins CAMECA). Les échantillons ont été enrobés dans les résines époxy et méthacrylate, le témoin de saphir a été enrobé dans la résine conductrice. Les échantillons et le saphir ont été polis sur drap avec des suspensions diamantées jusqu'au micromètre. Ils ont été recouverts d'une couche de chrome de 3 nm environ déposée par évaporation sous vide.

Conditions d'analyse

L'énergie initiale des électrons est de 20 keV, la sonde est défocalisée à 10 micromètres pour un courant de 130 nA. Les autres conditions d'analyse sont données dans le Tableau IV–19. La procédure de correction PRZ a été utilisée pour obtenir les titres massiques.

Raie	Cristal	Ordre de mesure	Tension Compteur en V	Base en V	Fenêtre en V	Gain	Pic en s	Fond en s
Al Kα (2)	TAP (1)	1	1700	0,7	-	64	20	2×10
O Kα	LDE1 (1)	2	1700	2,0	4,5	64	20	2×10
Mo Lα	PETJ(2)	1	1710	0,7	-	32	40	2×20
C Kα	LDE2H (3)	1	1780	0,5	1,5	32	40	2×20
Co Kα	LiFH (4)	1	1735	0,7	-	32	40	2×20
Ni Kα	LiFH (4)	1	1735	0,7	-	32	20	2×10

Tableau IV–19 : Conditions d'analyse

Résultats

Pour chacun des échantillons cinq profils ont été acquis avec un pas de 25 micromètres entre chaque point. Nous avons alors calculé les valeurs moyennes des concentrations et des bilans obtenus en enlevant les points de bord.

Catalyseur Ni/Mo	Al	O	Mo	Ni	C	Bilan
Résine méthacrylate Procédure habituelle	37,0 *3,0*	37,0 *Calculé*	5,3 *0,7*	3,4 *1,4*	Non dosé	81
Résine méthacrylate Dosage du carbone	36,2 *2,8*	38,4 *3,2*	5,3 *0,7*	2,6 *0,9*	13,5 *3,1*	96
Résine époxy Sans dosage carbone	44,0 *5,0*	42,5 *Calculé*	5,6 *1,0*	2,9 *1,4*	Non dosé	95
Résine époxy Dosage du carbone	44,0 *4,5*	43,9 *6,5*	5,8 *0,7*	3,0 *1,4*	3,3 *6,5*	100
Concentrations mesurées sur perles par FX	**42,5** ***0,5***	**Non dosé**	**6,27** ***0,7***	**3,34** ***0,04***	**Non dosé**	

Tableau IV–20 : Concentrations moyennes et bilans moyens en % poids et écarts types observés sur le catalyseur Ni/Mo pour différentes méthodes d'analyse

Le Tableau IV–20 présente les concentrations mesurées sur le catalyseur Ni/Mo pour différentes méthodes de préparation et d'analyse. On observe une quantité importante de carbone de contamination (13,5 %) lorsque la résine méthacrylate est utilisée pour l'enrobage. Cette contamination par la résine méthacrylate est plus importante encore sur le support de ce catalyseur (Tableau IV–21). On peut remarquer que la stœchiométrie mesurée est significativement différente suivant la méthode d'enrobage.

Support Ni/Mo seul	Al	O	C	Bilan	Stœchiométrie
Résine méthacrylate Dosage carbone	36,0 *2,0*	37,0 *2,0*	23,0 *3,0*	95	$Al_2O_{3,47}$
Résine époxy Dosage carbone	49,0 *4,0*	47,0 *4,0*	4,7 *3,0*	100	$Al_2O_{3,24}$

Tableau IV–21 : Concentrations moyennes et bilans moyens en % poids et écarts types observés sur le support du catalyseur Ni/Mo pour différentes méthodes d'analyse

Le Tableau IV–22 présente les concentrations mesurées sur le catalyseur Co/Mo pour les deux méthodes de préparation. Tout comme le catalyseur Ni/Mo, l'enrobage dans la résine méthacrylate apporte une contamination considérable par le carbone. Cette contamination est plus prononcée sur le support de ce catalyseur (Tableau IV–23). A nouveau on remarque que la stœchiométrie mesurée est significativement différente suivant la méthode d'enrobage.

Catalyseur CoMo	Al	O	Mo	Co	C	Bilan
Résine méthacrylate Dosage du carbone	34 *2*	37 *2*	6,9 *1,3*	1,9 *0,4*	18,0 *4,0*	97
Résine époxy Dosage du carbone	42,3 *2,5*	45,1 *2,3*	8,3 *1,5*	2,2 *0,6*	2,0 *0,5*	100
Concentrations mesurées sur perles par FX	**Non dosé**	**Non dosé**	**9,0** ***0,1***	**2.4** ***0,02***	**-**	**-**

Tableau IV–22 : Concentrations moyennes et bilans moyens en % poids et écarts types observés sur le catalyseur Co/Mo pour différentes méthodes d'analyse

Support Co/Mo seul	Al	O	C	Bilan	Stœchiométrie
Résine méthacrylate	37,0	38.7	21,0	96	$Al_2O_{3,54}$
Dosage carbone	*1,2*	*1,3*	*2,5*		
Résine époxy	50,0	48,0	2,0	100	$Al_2O_{3,24}$
Dosage carbone	*1,0*	*1,3*	*1,3*		

Tableau IV–23 : Concentrations moyennes et bilans moyens en % poids et écarts types observés sur le support du catalyseur Co/Mo pour différentes méthodes d'analyse

Discussion

Nous pouvons remarquer que lorsque la résine méthacrylate est utilisée pour l'enrobage, le dosage du carbone ne conduit pas à un bilan correct. L'observation contraire avait été faite sur le support mésoporeux (Tableau IV–4) pour lequel les mesures de l'oxygène et de l'aluminium avaient été faites simultanément (sur deux spectromètres différents). Ici, nous avons mesuré successivement l'aluminium puis l'oxygène sur le même spectromètre. Le carbone migrant sous le faisceau, la concentration en carbone utilisée pour la correction est plus faible que la concentration en carbone lorsque l'aluminium est analysé et plus forte que lorsque l'oxygène est analysé. L'aluminium est donc sous-estimé (car "pas assez" corrigé) et l'oxygène surestimé. Ceci peut expliquer à la fois un bilan des concentrations plus faible et une stœchiométrie différente de celles trouvées dans le cas de la préparation époxy moins polluée donc moins sensible à cet effet. Un bilan des concentrations de 100 % est obtenu lorsque l'enrobage est réalisé dans la résine époxy et que le carbone est dosé. On retrouve pour cette préparation une stœchiométrie comparable à celle mesurée dans les mêmes conditions de courant sur une autre alumine γ (support mésoporeux Tableau IV–4).

En ce qui concerne les éléments actifs, nous observons que les valeurs moyennes obtenues restent inférieures aux valeurs globales obtenues en fluorescence X. Ce fait peut être expliqué par la forme de certains profils "en cuvette". Pour recalculer la concentration globale il faudrait pondérer chaque concentration par le volume de l'extrudé auquel elle se rapporte. Les écarts types des concentrations sont très importants, bien plus importants que les écarts types auxquels on s'attend en ne tenant compte que de l'erreur statistique. L'étude étant réalisée en sonde défocalisée, les effets de rugosité sont lissés, ces écarts types élevés peuvent être attribués à des hétérogénéités de répartition des éléments (confirmées par les profils en Annexe 7).

IV.1.m Conclusion

Les résultats obtenus sur ces catalyseurs d'hydrotraitement ont montré que le dosage du carbone et l'enrobage des échantillons dans une résine époxy menait à un bilan des concentrations correct. Des effets locaux de rugosité sur les concentrations mesurées sont faibles (sonde défocalisée). Les effets résiduels sont difficiles à corriger du fait que les rapports Pic/Fond induisent une erreur statistique importante sur ce type d'éléments et à ce niveau de concentration. De même la matrice ne pouvant pas être considérée comme constante dans ce type d'échantillons (forte concentration des éléments actifs), une procédure tirant partie de la corrélation de deux signaux (du type Figure III–37) n'est pas envisageable. L'utilisation d'une sonde défocalisée à 10 micromètres ou plus est la seule alternative pour "gommer" ces effets locaux de topographie.

Conclusion

L'objectif de ce travail était de déterminer l'origine de l'échec des procédures traditionnelles dans l'analyse par microsonde électronique de catalyseurs hétérogènes et de proposer une méthode permettant d'obtenir une quantification correcte. En effet, les analyses menées dans des conditions standards mènent à un bilan de concentrations souvent sous estimé et montrent une dépendance en temps des signaux.

La stratégie a consisté à identifier les différents phénomènes physiques susceptibles d'influencer l'émission de rayonnement X sous bombardement électronique (porosité, effets de charge, pertes d'énergie aux interfaces) et de développer des outils numériques pour évaluer l'ordre de grandeur de l'influence de chacun de ces phénomènes sur les signaux X détectés en microsonde. Nous avons utilisé les routines et modèles de sections efficaces de PENELOPE pour écrire un programme simulant les intensités X utiles en microanalyse (fond continu et raies K caractéristiques). De nouvelles méthodes de réduction de variance ont permis d'améliorer considérablement l'efficacité du programme pour la simulation de spectres complets. Le programme a montré un accord très satisfaisant avec des spectres expérimentaux obtenus en EDS. Nous avons développé nos propres modèles de rugosité, de porosité, de pertes d'énergies spécifiques aux interfaces et d'effet de charge et les avons inclus dans le programme.

Nos simulations montrent, contrairement à ce qui était attendu, que les effets de charge et de perte d'énergie aux interfaces ne sont pas à l'origine de la perte de signal observée expérimentalement. Les simulations montrent que l'effet de la mésoporosité (tailles de pores de l'ordre de 10 nm) sur les intensités X est très faible. Une perte de signal importante observée sur un support mésoporeux ne peut donc s'expliquer que par la présence d'un élément non dosé.

Le travail expérimental nous a permis de montrer qu'une quantité importante d'espèces carbonées adsorbées ou ayant réagit chimiquement avec la surface de l'alumine est principalement à l'origine de cette perte de signal. Cette pollution est apportée lors de l'étape d'enrobage par migration des constituants de la résine vers le cœur des billes ou des extrudé de catalyseurs. Nous avons montré que cette pollution pouvait être réduite mais pas totalement éliminée. Le dosage de carbone sur ce type de support est donc nécessaire tant qu'un méthode de préparation très "propre" n'aura pas été trouvée.

L'écart à la stœchiométrie Al_2O_3 des alumines de transition explique également une sous estimation du bilan des concentrations lorsque l'oxygène n'est pas dosé. Les valeurs mesurées sur le support mésoporeux d'alumine γ, comprises entre $Al_2O_{3,12}$ et $Al_2O_{3,44}$ suivant les conditions d'analyse, sont compatibles avec des valeurs publiées. Les mesures ont également confirmé l'intérêt d'utiliser un témoin proche de l'échantillon pour réaliser l'analyse, c'est à dire utiliser un saphir pour les supports alumine plutôt que de l'aluminium pur. Le dosage du carbone et de l'oxygène et l'utilisation d'un saphir comme témoin permet, sur une alumine mésoporeuse, de retrouver un bilan des concentrations proche de 100 %. La dépendance en temps des intensités s'explique par une désorption ou migration progressive du carbone sous le faisceau. Le temps caractéristique de ce phénomène est de l'ordre de la minute. Cette désorption complique énormément l'analyse quand le carbone est en forte teneur. En effet, l'analyse devient alors dépendante du courant et du temps de comptage global et sur chaque élément. Cette désorption de carbone est de plus accompagnée d'une déshydratation partielle des alumines sous le faisceau, d'autant plus prononcée que le courant de sonde est important.

Pour les solides macroporeux, c'est à dire possédant des tailles de pores de l'ordre du micromètre, les simulations montrent un effet important de la rugosité de surface. Un résultat assez surprenant des simulations est qu'en sonde largement défocalisée, il faut une rugosité Ra considérable (200 nm) pour engendrer une perte d'intensité significative. Nous montrons également dans le travail expérimental que l'analyse statistique d'un catalyseur possédant des macropores conduit à un bilan des concentrations proches de 100% et des valeurs de concentrations compatibles avec celles fournies par des méthodes d'analyse élémentaire globales. Comparées à ces méthodes globales, l'analyse par microsonde présente l'intérêt de travailler sur des fractions très faibles d'un échantillon ce qui peut représenter un atout quand la tendance à la miniaturisation des tests catalytiques se développe.

Les effets locaux de la rugosité sont par contre très importants. Nous avons simulé l'influence d'une cavité hémisphérique sur les intensités X émergentes et avons montré la dissymétrie des intensités par rapport à la direction du détecteur. Nous avons alors proposé ou évalué des méthodes pour corriger ces effets de rugosité.

D'une part, nous avons montré que les intensités Al Kα et O Kα générées par une alumine rugueuse étaient corrélées par une loi de puissance et que cette corrélation pouvait être utilisée dans le cas de catalyseurs dont la matrice est constante (éléments actifs

déposés à l'état de traces). Un des deux éléments traceurs de la matrice (de préférence l'oxygène) est alors choisi comme élément de référence, les autres étant corrigés par rapport à lui. Cette méthode impose toutefois de mesurer tous les éléments sur le même spectromètre. Outre le fait que le temps d'analyse est accru, l'analyse se révèle alors très sensible aux phénomènes de décontamination de carbone sous le faisceau. Des précautions peuvent être prises pour décontaminer par le faisceau la zone d'analyse avant acquisition des signaux mais toujours au prix d'une augmentation de la durée d'analyse. On voit ici une fois de plus, tout l'intérêt de tendre vers une méthode de préparation des échantillons la plus propre possible.

D'autre part, nous avons montré l'intérêt de la méthode Pic/Fond pour corriger les effets locaux de rugosité. Les simulations ont montré que cette méthode introduisait un biais inférieur à 5% sur Al Kα, de l'ordre de 10% sur O Kα. La méthode n'a pas été évaluée sur les raies L et M (du platine ou de l'étain par exemple) mais on peut s'attendre à des ordres de grandeurs comparables. L'avantage de cette méthode est qu'elle n'impose pas d'analyser tous les éléments sur le même spectromètre. Son inconvénient est par contre la nécessité d'obtenir une bonne statistique sur les fonds ce qui, en dehors de l'analyse d'éléments traces qui, d'ores et déjà impose des temps de comptage long sur les fonds, rallonge d'autant la durée de l'analyse. Les essais réalisés au cours de ce travail ont montré l'efficacité de la méthode pour corriger les signaux O Kα ou Pt Mα.

Enfin nous avons montré que dans le cas où la résolution n'est pas critique, il est préférable de travailler en sonde défocalisée à 10 micromètres (ou plus) pour "gommer" les effets de rugosité sans avoir recours à ces méthodes de correction.

En conclusion, les outils de simulation développés dans ce travail ont été d'un grand apport pour écarter les hypothèses proposées dans la littérature pour expliquer les déficits de signal observés. Nous avons conclu alors à une hypothèse qui, bien que moins fondamentale, permet d'expliquer la perte de signal que nous observons et très probablement celles reportées dans la littérature. La prise en compte lors de l'analyse de la pollution des échantillons par des espèces carbonées apportées durant leur préparation permet d'obtenir un bilan des concentrations correct sur des échantillons mésoporeux. En présence de macroporosité, l'ajout d'une procédure Pic/Fond permet d'obtenir une analyse quantitative locale.

Bibliographie

[1] S.A. Abo-Namous
Microbeam Analysis, 239 (1989)

[2] M. Ancey, F. Bastenaire et R. Tixier
Journal of Physics D : Applied Physics, **10**, 817, (1977)

[3] H. Bacchetta, J.-P. Béghé, A. Berthault, P. Carles et J.-C. Niepce
Review of Scientific Instruments, **70**, 2105, (1999)

[4] M. Belhaj
Communication privée.

[5] M. Belhaj, S. Odof, K. Msellak et O. Jbara
Journal of Applied Physics, **88**, 2289, (2000)

[6] M. Belhaj
Thèse de doctorat, Université de Reims Champagne-Ardennes, (2001)

[7] E. Benedito, J.M. Fernández-Varea et F. Salvat
Radiation Physics Group Internal Report No. UBRGP-1998-02, (1999)

[8] M. Berger et J. Hubell
National Bureau of Standards, Report NBSIR 87-3797, Washington (1987)

[9] M. Berger et S. Seltzer
National Bureau of Standards, Rapport NBSIR 82-2550, Washington (1982)

[10] H. Bethe
Zeitschrift für Physik, **76**, 293, (1932)

[11] H. Bethe et W. Heitler
Proceedings of the Royal Society (London), **A146**, 83, (1934)

[12] A. Bielajew et D. Rogers
Monte Carlo Transport of Electrons and Photons, edité par T. Jenkins, W. Nelson et A. Rindi, Plenum, New-York, (1988)
(a) p 407 (b) p 422

[13] E. Casnati, A. Tartari et C. Baraldi
Journal of Physics B, **15**, 155, (1982)

[14] E. Casnati, A. Tartari et C. Baraldi
Journal of Physics B, **16**, 105, (1983)

[15] R. Castaing et J. Henoc
4th Proceeding of ICXOM, édité par R. Castaing, P. Deschamps et J. Philibert, Hermann, Paris, (1966)

[16] J. Cazaux et C. Le Gressus
Scanning Microscopy, **5**, 17, (1991)

[17] J. Cazaux
X-ray Spectrometry, **25**, 265 (1996)

[18] J. Cazaux
Journal of Applied Physics, **85** (2) 1137, (1999)

[19] C. Cohen-Tanoudji, B. Diu et F. Laloe
Mécanique Quantique, Vol 2, Hermann, Paris, (1994)
(a) p 912 (b) p 946

[20] D. Cullen, J. Hubbel et L. Kissel
"EPDL97, The Evaluated Data Library, '97 Version"
UCRL-ID-50400, **6**, Rev 5, (1997)

[21] Z. Ding, R. Shimizu et K. Obori
Journal of Applied Physics, **76**, 7180, (1994)

[22] R. Egerton
Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope, Plenum Press, New York (1986)

[23] U. Fano
Annual Review of Nuclear Science, **13**, 1 , (1963)

[24] U. Fano et J. Cooper
Review of Modern Physics, **40**, 441, (1968)

[25] M. Fialin, G. Rémond et C. Bonnelle
Microbeam Analysis, **3**, 211, (1994)

[26] G. Fontaine
Microanalyse, Microscopie électronique à balayage, Les éditions de physique, (1978), p 28

[27] R. Gauvin
Mikrochimica Acta, **132**, 201, (2000)

[28] M. Gryzinski
Physical Review, **138**, 336, (1965)

[29] H. Guo, W. Maus-Friedrichs et V. Kempter
Surface and Interface Analysis, **25**, 390, (1997)

[30] Ichinokawa, H. Kobayashi et M. Nakajima
Japanese Journal of Applied Physics, **8** (12), 1563, (1969)

[31] M. Inokuti
Review of Modern Physics, **43** (3), 297, (1971)

[32] C. Jardin, L. Martinez, M. Ghamnia et P. Durupt
Proceedings of the 3rd Conference on Electric Charge in Solid Insulators
édité par G. Damamme, Tours France, (1998)
Publié par la Société Française du Vide, **287**, 539, (1998)

[33] O. Jbara, B. Portron, D. Mouze et J. Cazaux
X-ray Spectrometry, **26**, 291, (1997)

[34] D. Joy et S. Luo
Scanning, **11**, 176, (1989)

[35] C. Kittel
Physique de l'état solide, édition Dunod Université, Paris (1983), p 312

[36] Y. Ko, S. Kim et M. Chung
Scanning, **20**, 447, (1998)

[37] M. Kotera et H. Suga
Journal of Applied Physics, **63**, 261, (1988)

[38] R.E. Lakis, E.P. Vicenzi et F.M. Allen
Proc. 50th Annual Meeting of the Electron Microscopy Society of America (1992)

[39] L. Landau et E. Lifchitz
Physique théorique, tome 2, Théorie des champs, éditions Mir, Moscou, (1989), p 70

[40] C. Lederer et W. Shirley
Table of isotopes, appendice III , 7ème édition, Wiley, New York, (1978)

[41] C. Le Gressus et G. Blaise
Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, **59**, 73, (1992)

[42] D. Liljequist
Communication privée

[43] X. Llovet
Electron-induced X-ray emission from solids. Simulation and measurements.
Thèse de Doctorat, Universitat de Barcelona (1998)

[44] G. Matheron
Eléments pour une théorie des milieux poreux. Masson et Cie, Paris (1967)

[45] R. Mayol et F. Salvat
Journal of Physics B, **23**, 2117, (1990)

[46] A. Melchinger et S. Hofmann
Journal of Applied Physics, **78** (10), 6224, (1995)

[47] C. Merlet
Mikrochimica Acta, **114/115**, 363, (1994)

[48] C. Morse et G. Hill
Proceedings of the British Ceramic Society, **18**, 23, (1970)

[49] K. Mukaida et T. Araya
Zairyo, **29**, 346, (1980) (en japonais)

[50] M. Nedjalkov et I. Dimov
Mathematics and Computers in Simulation, **47**, 383, (1998)

[51] S. Odof
Microanalyse X des isolants : simulations de Monte-Carlo
Thèse de Doctorat, Université de Reims Champagne-Ardenne, (2000)

[52] S.T. Perkins, D.E. Cullen, M.H. Chen, J.H. Hubbel, J. Rathkopf et J. Scofield
Lawrence Livermore National Laboratory, Report UCRL-50400, **30** (1991).

[53] J.L. Pouchou et F. Pichoir
Proceedings ICXOM 11, édité par J. Brown et R. Packwood, (1986), p249

[54] J.L. Pouchou et F. Pichoir
Microbeam Analysis, édité par D. Newbury, San Fransisco Press, (1988), p315

[55] C. Powell
Electron Impact Ionization, edité par T. Märk et G. Dunn, Springer, Vienne, (1985)

[56] E. Rau et N. Robinson
Scanning, **28**, 556, (1996)

[57] H. Reather
Solid State Excitations by Electrons (Plasma Oscillations and Single Electron Transitions), Springer-Tracts in Modern Physics **38**, Springer-Verlag (1965)

[58] R. Renoud
Simulation par la méthode de Monte Carlo de la charge d'un isolant soumis au bombardement d'un faisceau électronique focalisé
Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard, Lyon, (1995)

[59] F. Salvat, J. M. Fernández-Varea, J. Baró et J. Sempau
PENELOPE, an algorithm and computer code for Monte Carlo simulation of electron-photon showers.
Informes Técnicos Ciemat, No. 799, (1996)

[60] F. Salvat, J. M. Fernández-Varea et W. Williamson
Computer Physics Communications, **90**, 151, (1995)

[61] F. Salvat et J.M. Fernández-Varea
Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, **B63**, 255, (1992)

[62] F. Sauter
Annal of Physics, **11**, 454, (1931)

[63] L.I. Schiff
Quantum Mechanics, Third Edition, McGraw-Hill, Singapore (1968)
(a) p326 (b) p116 (c) p431

[64] S. Segui
Thèse de doctorat, Université nationale de Cordoba, Argentine, (2000)

[65] L. Seltzer et M. Berger
Atomic Data and Nuclear Data Tables, **35**, 345, (1986)

[66] K. Sohlberg, S. Pennycook et S. Pantelides
Journal of American Chemical Society, **121**, 7493, (1999)

[67] L. Sorbier, E. Rosenberg, C. Merlet et X. Llovet
Mikrochimica Acta, **132**, 189, (2000)

[68] L. Sorbier, E. Rosenberg et C. Merlet
Proceedings of the Monte Carlo 2000 Conference, édité par A. Kling, F. Barão, M. Nakagawa, L. Távora et P. Vaz, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (2001), pp 389-394

[69] P. Statham
X-Ray Spectrometry, **5**, 154, (1976)

[70] V.V. Tretyakov, S.G. Romanov, A.V. Fokin et V.I. Alperovitch
Mikrochimica Acta, Suppl., **15**, 211, (1998)

[71] L. Zheng-Ming et A. Brahme
Radiation Physics Chemistry, **41**, 673, (1993)

[72] B. Vallayer, G. Blaise et D. Treheux
Review of Scientific Instruments, **70** (7), 3102, (1999)

[73] K. Wefers et C. Misra
Alcoa Technical Paper No. 19, (1987)

[74] C. Worthington et S. Tomlin
Proceedings of Physics Society (London), **A69**, 401, (1965)

V ANNEXES

ANNEXE 1 : Microanalyse quantitative par sonde électronique

Les principes de la microanalyse par sonde électronique ont été exposés dans la thèse de R. Castaing en 1952. Les atomes d'un solide excités par des électrons d'énergie de l'ordre du keV émettent des rayons X. L'existence d'une relation entre l'intensité des signaux X caractéristiques et la concentration de l'élément émetteur permet de doser cet élément dans le solide.

V.1.a Principe

Faisceau électronique

Le faisceau électronique d'une microsonde est formé sous vide secondaire dans une colonne similaire à celle d'un microscope électronique à balayage. Des électrons sont émis par effet thermoélectrique à partir d'un filament de tungstène puis accélérés par une haute tension jusqu'à des énergies de plusieurs keV. Le faisceau est ensuite focalisé par des lentilles magnétiques sur la surface de l'échantillon. Dans toute la suite nous supposerons que le faisceau frappe l'échantillon en incidence normale. Un dispositif de régulation du courant de faisceau permet d'obtenir un courant stable, condition indispensable pour permettre une analyse quantitative comme nous le verrons par la suite. Les courants de faisceau utilisés en microanalyse vont de 1 à 100 nA. Les filaments de tungstène ne permettent pas de dépasser des valeurs de 300 nA mais souvent de tels courants sont bien trop importants, ils génèrent trop de rayons X ce qui sature les détecteurs ou ils détruisent l'échantillon.

La taille du faisceau dépend essentiellement de l'intensité du courant I. Pour un filament de tungstène, la taille minimale du faisceau est :

$$(\text{V}–1)\ d_{\min} \propto I^{3/8}$$

Ceci donne des tailles typiques de sonde à 30 kV de 0,06 µm à 1 nA et 0,4 µm à 100 nA [26]. On peut obtenir une taille du faisceau supérieure à cette valeur en défocalisant le faisceau.

Il est important de préciser que lorsque le faisceau est focalisé, ce n'est pas la taille du faisceau qui conditionne la résolution spatiale. En effet, lorsque les électrons pénètrent dans le matériau, ils sont soumis aux diffusions élastiques et inélastiques sur les atomes. Les trajectoires électroniques à l'intérieur du matériau sont déterminées par la balance entre les déviations qui élargissent le faisceau initial et les pertes d'énergie qui tendent à limiter la zone du solide explorée par les électrons incidents. Ainsi le volume exploré par les électrons (ou volume d'interaction) est plus grand que la taille du faisceau. Comme les interactions électron/matière sont d'autant moins probables que l'énergie cinétique des électrons est grande, le volume d'interaction est d'autant plus grand que l'énergie initiale des électrons est élevée. Ainsi la tension d'accélération va limiter la résolution spatiale de l'analyse pour des sondes focalisées comme le montrent les simulations Figure V–1 pour une sonde parfaitement ponctuelle.

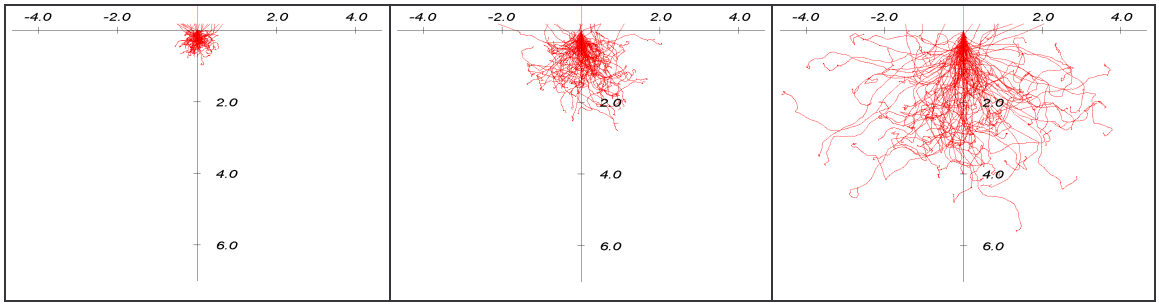


Figure V–1 : Exemple de simulations de volumes d'interaction à 10, 20 et 30 keV.
L'échelle est en micromètre

Les appareils commerciaux sont généralement équipés de détecteurs d'électrons secondaires et d'électrons rétrodiffusés ainsi que d'un système de balayage de faisceau afin de pouvoir faire de l'imagerie électronique (tout comme un microscope électronique à balayage). Ils disposent également d'un nano-ampèremètre pour mesurer le courant de sonde (à l'aide d'une cage de Faraday) et le courant échantillon.

Émission de rayonnement X

Un solide émet deux types de rayonnement X lorsqu'il est excité par des électrons énergétiques, des photons de bremsstrahlung et des photons d'énergie caractéristique après relaxation de niveau atomiques excités. Les photons caractéristiques ou de bremsstrahlung, une fois émis, interagissent avec la matière. Une partie des photons pourra ressortir de l'échantillon, une autre sera absorbée, principalement par effet photoélectrique.

V.1.b Détection des signaux X

Les photons X non absorbés doivent être détectés et "triés" suivant leur énergie ou leur longueur d'onde pour pouvoir séparer les contributions des différents éléments émetteurs. Deux types de spectromètres sont utilisés, les spectromètres à dispersion en longueur d'onde et les spectromètres à dispersion en énergie.

Spectrométrie à dispersion en longueur d'onde

Les spectromètres à dispersion en longueur d'onde (Wavelength Dispersive Spectrometer ou WDS en anglais) sont constitués :

- D'un cristal analyseur de distance réticulaire d.
- D'un compteur gazeux proportionnel.
- D'une électronique d'acquisition.

Le cristal analyseur est placé de telle façon que l'angle 2θ formé entre la direction poire-cristal et la direction cristal-compteur satisfasse les conditions de Bragg pour le rayonnement de longueur d'onde λ que l'on veut mesurer :

$$2d\sin(\theta) = n\lambda \quad (\text{V–2})$$

Par abus de langage, on appelle également cristal les structures multicouches permettant d'analyser les raies de faible énergie. Ces "cristaux" sont formés de centaine d'alternances périodiques entre une couche d'un élément lourd et une couche d'un élément léger (W/Si, Ni/C, Mo/B_4C). La distance réticulaire d est la somme de l'épaisseur d'une couche de l'élément léger et de l'épaisseur d'une couche de l'élément lourd.

Les cristaux analyseurs utilisés sont des cristaux courbés afin d'augmenter la surface du cristal en position de Bragg pour obtenir la meilleure efficacité possible. Les cristaux travaillent à angle d'émergence des photons constant ce qui est nécessaire pour pouvoir utiliser des procédures de correction. Ceci impose une géométrie particulière de l'ensemble cible, cristal, compteur qui se retrouvent sur un même cercle appelé cercle de Rowland comme indiqué Figure V–2.

Ce type de spectromètre est dit focalisant car seuls les photons provenant du point focal situé à l'intersection du cercle de Rowland et de la surface seront détectés. Pour pouvoir couvrir une large gamme d'éléments à analyser, plusieurs spectromètres et

plusieurs cristaux ayant des distances réticulaires d différentes équipent les appareils. De tels cristaux ont des résolutions énergétiques[9] de l'ordre de la dizaine d'eV.

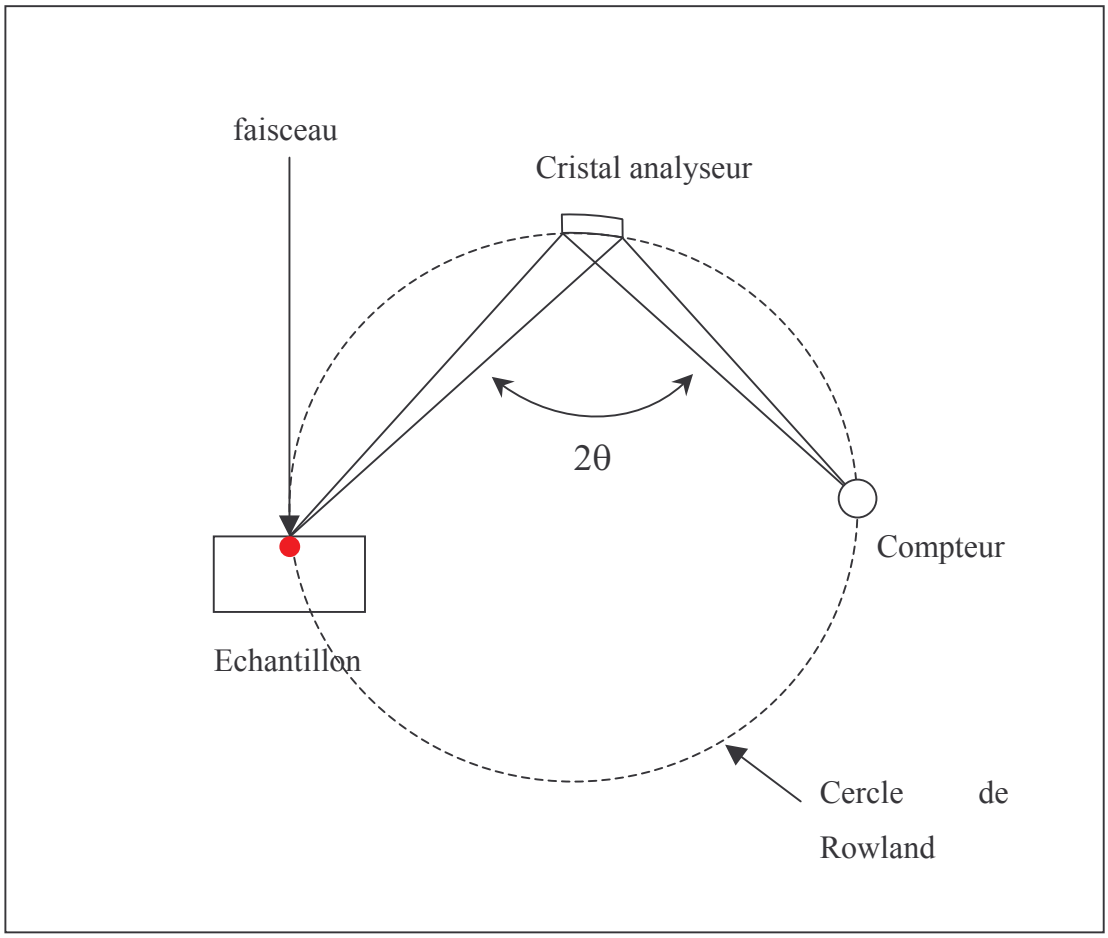


Figure V–2 : Géométrie WDS

Cristal		distance réticulaire (2d)
LDE2H	Multicouche	101,3 Å
LDE1	Multicouche	61,7 Å
TAP	Thallium Acide Phthalate	25,9 Å
PET(H)	Pentaerythritol	8,742 Å
LiF(H)	Fluorure de lithium	4,027 Å

Tableau V–1 : Cristaux disponibles sur la microsonde JEOL 8800-R de l'IFP

[9] Il s'agit en fait d'une résolution en longueur d'onde : $\Delta\lambda = \frac{hc}{E^2}\Delta E$

Les photons sélectionnés par le cristal sont envoyés sur un compteur gazeux fonctionnant en régime proportionnel. Il s'agit d'un tube cylindrique rempli d'un gaz, au milieu duquel est placé un fil porté à un potentiel de 1 à 2 kV par rapport aux parois. Lorsque le photon passe dans le compteur il ionise le gaz et crée un électron secondaire qui accéléré par le champ très intense régnant près du fil va provoquer une avalanche. L'impulsion détectée sur le fil est proportionnelle à l'énergie du photon entrant dans le compteur. L'électronique d'acquisition (ou PHA, Pulse Height Analyser en anglais) permet de discriminer les impulsions trop faibles qui peuvent provenir du bruit. Elle permet également de discriminer des raies parasites d'ordres multiples qui pourraient gêner l'analyse[10]. Enfin, et c'est sa principale utilité, elle permet de compter le nombre d'avalanches sélectionnées et donc le nombre de photons détectés.

Il faut à ce stade faire deux remarques. D'une part la chaîne de mesure est assez complexe. Il est en particulier assez difficile d'en estimer l'efficacité[11] qui dépend de l'efficacité de chacune de ses parties. D'autre part, le système possède un temps mort τ ou un taux de comptage maximal $1/\tau$ coups par seconde. Cette limitation est due au compteur gazeux, il faut un délai minimal après une avalanche pour en provoquer une seconde. De plus lorsque les impulsions sont trop rapprochées, l'électronique de mesure ne va compter qu'une impulsion alors qu'il y en a deux très rapprochées. Ce temps mort a pour ordre de grandeur la dizaine de μs, ce qui impose des taux de comptages inférieurs à 100.000 coups par seconde. Ceci a une importance pratique qui est la limitation du courant de sonde à une valeur maximale pour ne pas saturer les compteurs.

Spectrométrie à dispersion en énergie

Le principe de détection du spectromètre à dispersion en énergie (Energy Dispersive Spectrometer ou EDS en anglais) est bien plus simple. Il s'agit en fait d'une jonction p-n, c'est à dire une diode semi-conductrice soit en silicium dopé au lithium, soit en germanium. Un photon qui traverse la zone active de la jonction va produire un nombre de paires électron/trou proportionnel à son énergie incidente. Les porteurs de charges ainsi créés vont migrer aux deux bornes de la jonction et créer une impulsion dont la hauteur est

[10] Une raie d'ordre multiple est une raie qui satisfait les conditions de Bragg avec n>1. Si le cristal, dont la résolution en longueur d'onde n'est pas parfaite, sélectionne deux longueurs d'onde λ_1 et λ_2 avec $2d\sin(\theta)\approx\lambda_1$ et $2d\sin(\theta)\approx 2\lambda_2$. Le PHA va pouvoir séparer la contribution des deux raies λ_1 et λ_2 car $E_1\approx 2E_2$.

proportionnelle au nombre de porteurs créés et donc à l'énergie du photon incident. Une électronique d'acquisition (avec aussi un PHA) permet alors de compter les photons détectés pour chaque intervalle (canal) d'énergie donné.

L'efficacité totale est le produit de l'efficacité géométrique (l'angle solide de détection) par l'efficacité du détecteur qui est déterminée par sa géométrie (voir Figure V–3). L'efficacité est le produit des facteurs de transmission des photons à travers la couche de contamination (glace ou produit carboné que l'on traduit en épaisseur équivalente de carbone), la fenêtre en béryllium, la couche de métallisation en or et la couche morte en silicium et du facteur d'absorption dans la zone active du détecteur. Elle est donnée par :

$$\varepsilon(E) = \left(1 - \exp\left(-\mu_{.Si}(E) e_{ac}\right)\right) \times \exp\left(-\mu_C(E) e_C\right) \exp\left(-\mu_{Be}(E) e_{Be}\right) \exp\left(-\mu_{Au}(E) e_{Au}\right) \exp\left(-\mu_{Si}(E) e_{dl}\right) \quad (V–3)$$

où les e_i sont les épaisseurs massiques des différentes couches et les $\mu_i(E)$, les coefficients d'absorption massique d'un photon d'énergie E dans les différentes couches.

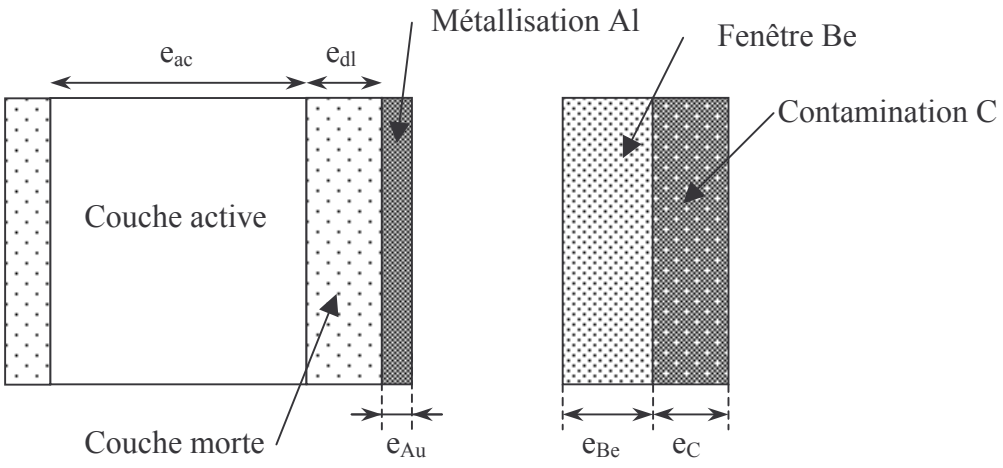


Figure V–3 : Géométrie d'un détecteur Si(Li)

La résolution énergétique est liée à la statistique des paires électron-trou crées par absorption d'un photon ainsi que par le bruit électronique du transistor à effet de champ, premier étage de la chaîne électronique d'amplification. La largeur à mi-hauteur est donnée par (voir [26] p246) :

[11] L'efficacité absolue est définie comme la fraction des photons émis par la source effectivement détectés. L'efficacité de ces détecteurs est faible. En effet, le cristal analyseur n'a pas une réflectivité de 1. De même, l'angle solide de détection est très limité.

$$\Delta E = \sqrt{el^2 + (2.355)^2 FE\varepsilon_p} \qquad (V–4)$$

où el est le bruit électronique, F le facteur de Fano du détecteur, E l'énergie du photon détecté et ε_p l'énergie moyenne nécessaire pour créer une paire électron-trou. La résolution énergétique d'un tel spectromètre est de l'ordre de la centaine d' eV. Le détecteur associé à l'électronique d'acquisition possède un temps mort de l'ordre de 150 µs.

Le principal avantage de la technique par rapport au WDS est qu'elle permet d'acquérir en même temps autant de longueurs d'onde que de canaux. Par contre, cette vitesse d'acquisition est contrebalancée par une sensibilité et une résolution énergétique bien moins bonne. Le fait que toutes les énergies soient enregistrées simultanément va également imposer des courants de sonde bien plus faibles qu'en WDS pour ne pas saturer le spectromètre. Un effet de la saturation est visible sur la Figure V–4. Deux photons Al K_α arrivent parfois simultanément sur le détecteur et sont comptabilisés comme un photon d'énergie double, ce qui génère un pic d'empilement. D'autre part, ce type de spectromètre n'est pas focalisant et on peut mesurer des signaux ne venant pas de la zone d'analyse.

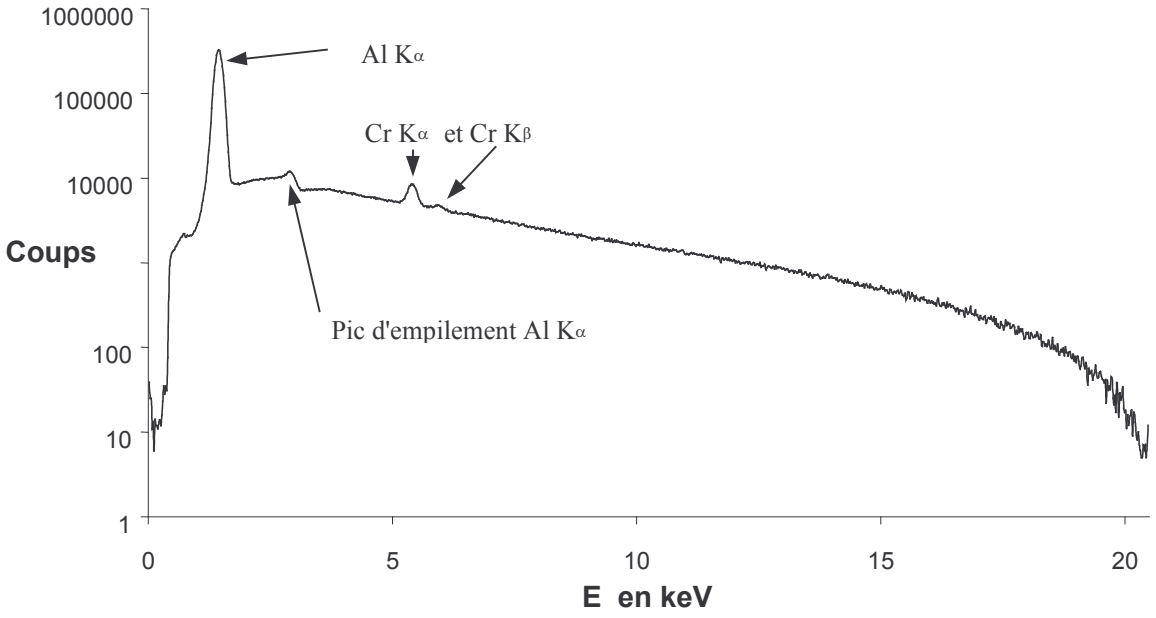


Figure V–4 : Exemple de spectre EDS. On aperçoit, par ordre énergétique croissant, le pic K_α de l'aluminium, le pic d'empilement de Al K_α, le pic K_α du chrome. On aperçoit également le fond continu

V.1.c Procédures de correction

Il existe une relation entre l'intensité d'un pic caractéristique d'un élément du solide et sa concentration dans le solide mais cette relation n'est pas triviale. De plus, on ne peut pas directement calculer, en absolu, l'intensité émise du fait que l'efficacité de la chaîne de mesure est difficile à évaluer. Il est cependant possible de comparer l'intensité mesurée sur l'échantillon avec l'intensité mesurée sur un témoin de composition chimique connue dans les mêmes conditions d'excitation (même tension accélératrice).

Phénomènes physiques à prendre en compte

Il faut premièrement extraire du signal mesuré l'intensité correspondant au pic. En WDS, ceci est fait en mesurant le fond de part et d'autre du pic. L'intensité nette I du pic est obtenue en retranchant au signal, mesuré au maximum du pic, la contribution du fond calculée par interpolation linéaire (voir Figure V–5). En EDS, le fond est modélisé, soustrait puis les pics supposés gaussiens sont déconvolués. Les intensités I_{std} sont obtenues de la même façon sur le témoin.

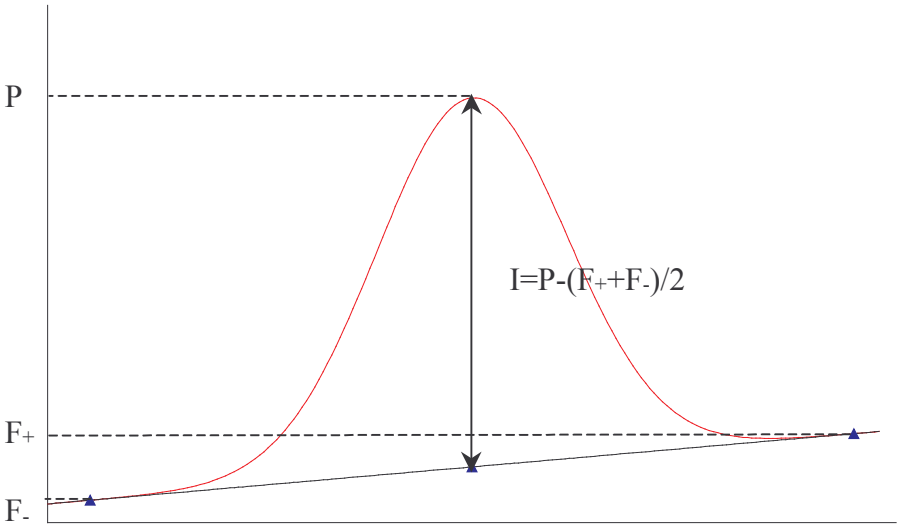


Figure V–5 : Extraction de l'intensité nette en WDS

Afin de s'affranchir des efficacités des spectromètres, on travaille en intensités relatives I/I_{std}. Supposons que notre échantillon soit une matrice alumine Al_2O_3 dans laquelle sont dispersées de fines particules de platine et que nous voulions doser l'aluminium et le platine. Les intensités nettes du pic K_α de l'aluminium pour de l'aluminium pur $I_{std}(Al)$ et du pic M_α du platine pour le métal pur $I_{std}(Pt)$ sont mesurés. De

même les intensités nettes du pic K_α de l'aluminium I(Al) et du pic M_α du platine I(Pt) sont mesurées sur l'échantillon. La concentration en aluminium dans l'échantillon n'est pas directement égale au rapport $I(Al)/I_{std}(Al)$. En effet, il faut prendre en compte trois facteurs :

- Les trajectoires électroniques ne sont pas les mêmes dans l'aluminium pur et dans notre échantillon, par conséquent l'intensité totale émise ne sera pas identique. En effet, notre échantillon est aussi constitué d'atomes plus légers (oxygène) ou plus lourds (platine) que l'aluminium pur. Les diffusions élastiques et inélastiques qui gouvernent la forme générale de la poire dépendent du numéro atomique (Z) des atomes diffuseurs.
- Une fois émis en profondeur dans l'échantillon, les photons du pic K_α de l'aluminium ne sont pas absorbés de la même façon dans le témoin d'aluminium et dans l'échantillon. Cet effet est appelé effet d'absorption (A).
- Enfin une partie des photons de la raie énergétique K_α du platine peut exciter par fluorescence (F) la raie K_α de l'aluminium. On a alors une excitation supplémentaire dans l'échantillon par rapport au standard.

La procédure ZAF

Les procédures de correction ZAF prennent en compte les trois effets exposés au paragraphe précédent. Des facteurs Z, A et F sont calculés à partir de formules semi-empiriques en fonction de la composition du témoin, de la tension d'accélération ainsi que de la composition apparente de l'échantillon. Les concentrations vraies des éléments sont ensuite obtenues par itérations :

1) On pose $c_0(e) = \dfrac{I(e)}{I_{std}(e)}$ pour tous les éléments e de l'échantillon. Lorsque le standard est l'élément e pur, $c_0(e)$ est appelé k-ratio ou concentration apparente.
2) Les calculs des facteurs $Z(e,\{c_n(e)\}), A(e,\{c_n(e)\})$ et $F(e,\{c_n(e)\})$ pour chaque élément e sont réalisés pour un échantillon de composition donnée par les $c_n(e)$.
3) On calcule par itération $c_{n+1}(e) = \dfrac{c_n(e)}{Z(e,\{c_n(e)\}) \times A(e,\{c_n(e)\}) \times F(e,\{c_n(e)\})}$ jusqu'à convergence.

Les modélisations de Φ(ρz)

La densité d'ionisation en profondeur pour un élément e notée ϕ(ρz), est la densité d'ionisations générées par le faisceau d'électrons à la profondeur de masse ρz. Autrement dit, le faisceau d'électrons produit $dn = \phi(\rho z)d(\rho z)$ ionisations dans la couche comprise entre ρz et ρz+d(ρz). La distribution d'ionisation en profondeur normalisée selon Castaing Φ(ρz) est égale au rapport de ϕ(ρz) par l'intensité émise par une couche infiniment fine, de même composition chimique excitée par le même faisceau. La distribution Φ(ρz) a alors la propriété d'être sans dimension et indépendante du nombre d'électrons incidents (mais pas de leur énergie initiale). Un exemple de courbe Φ(ρz) obtenue par simulation est présenté Figure V–6.

L'intensité nette mesurée (en coups par seconde) sur le pic j_l de l'élément e est égale à :

(V–5)

$$I_{mes} = c_e \frac{N_A}{A} n \frac{\Omega}{4\pi} \varepsilon \omega_j p_{jl} (1 + T_{KC}) \sigma_j(E_0) \left(1 + f_B + \sum f_c\right) \int \Phi(\rho z) \exp\left(-\frac{\mu_{jl} \rho z}{\sin(\Theta)}\right) d(\rho z)$$

Avec N_A nombre d'Avogadro, A la masse atomique de l'élément e, n le nombre d'électrons incidents par unité de temps, Ω l'angle solide du détecteur, ε l'efficacité du détecteur, ω_j le rendement de fluorescence de la couche j, p_{jl} le poids de la raie l dans la série j, $(1+T_{KC})$ les transitions Coster-Kronig, $\sigma_j(E_0)$ la section efficace d'ionisation[12] de la couche j pour l'énergie incidente E_0 des électrons, f_B et f_c les facteurs de correction de fluorescence pour respectivement le fond continu et les raies caractéristiques, μ_{jl} le coefficient d'absorption massique et Θ l'angle d'émergence du spectromètre.

On remarque que l'intensité est proportionnelle à n et donc au courant de sonde, d'où la nécessité d'avoir un courant de sonde stable. En supposant un standard pur mesuré dans les mêmes conditions de faisceau que l'échantillon :

(V–6)
$$\frac{I_{éch}}{I_{std}} = c_e \frac{\left(\int \Phi_{éch}(\rho z) \exp\left(-\frac{\mu_{éch} \rho z}{\sin(\Theta)}\right)\right)\left(1 + f_B + \sum f_C\right)_{éch}}{\left(\int \Phi_{std}(\rho z) \exp\left(-\frac{\mu_{std} \rho z}{\sin(\Theta)}\right)\right)\left(1 + f_B + \sum f_C\right)_{std}}$$

[12] C'est la probabilité par unité de longueur d'obtenir une ionisation sur la couche j de l'élément e par un électron d'énergie E_0 pour une densité d'un atome de e par unité de volume. La notion de section efficace est explicitée plus en détail dans le chapitre II.

Les distributions Φ(ρz) sont modélisées en prenant des formes simples (paraboliques, gaussiennes, etc) et le facteur de correction est alors calculé par itérations comme pour la procédure ZAF pour évaluer la concentration de l'élément.

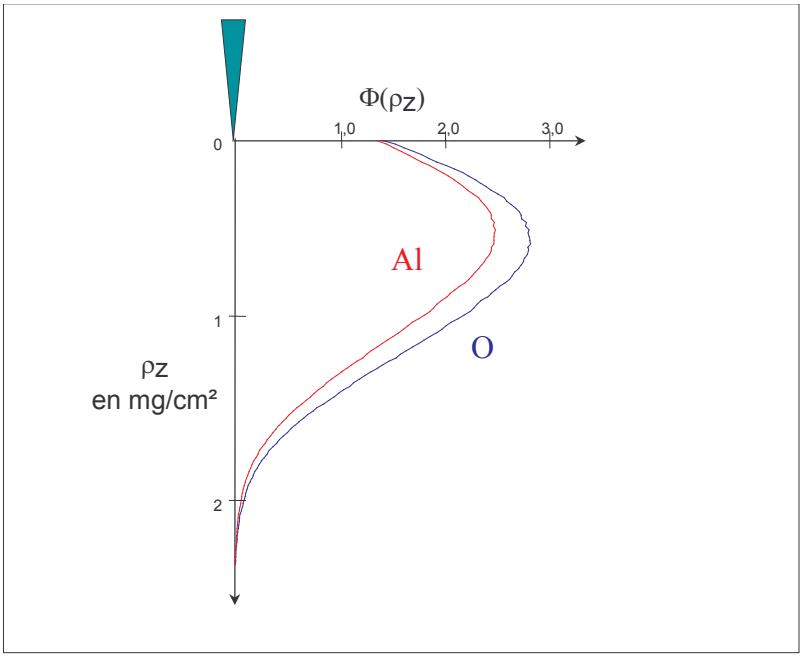


Figure V–6 : Courbe Φ(ρz) pour Al Kα et O Kα dans Al_2O_3 pour une tension de 30 kV

Parmi les procédures de correction utilisant la modélisation de Φ(ρz), nous allons détailler trois exemples que nous avons utilisé dans ce travail, les procédures PAP, PRZ et X-PHI. La procédure PAP [53] utilise deux portions de paraboles connectées à une profondeur de masse variable proche de 1,5 fois la profondeur de masse du maximum de Φ(ρz). La procédure PRZ utilise le modèle XPP [54], c'est un dire que la distribution d'ionisation en profondeur est approximée par la somme d'une exponentielle et du produit d'une exponentielle par une fonction linéaire. Ce sont deux branches de gaussienne connectées au maximum de Φ(ρz) qui modélisent la distribution d'ionisation en profondeur dans la procédure X-PHI [47].

Analyse des échantillons stratifiés

Nous disposons au laboratoire du logiciel STRATAGEM utilisant le modèle XPP qui permet de déterminer la composition et l'épaisseur de couches pour un échantillon stratifié.

L'utilisation des procédures Φ(ρz) rend possible l'analyse de ces échantillons stratifiés. Une hypothèse doit être faite sur le nombre de couches et leurs compositions. Si le nombre d'intensités mesurées relatives à un standard (massif ou stratifié) est supérieur au nombre d'inconnues, le programme peut déterminer l'épaisseur et la composition des différentes couches. Le programme procède par itération en ajustant la composition et les épaisseurs de chaque des couches afin d'obtenir le bon rapport I/Istd. La méthode permet l'analyse (composition et/ou détermination de l'épaisseur) de couches d'épaisseur de masse de 0,1 à 1 μg/cm^2. Les épaisseurs de couche mesurées sont en général en bon accord avec celles déterminée par rétrodiffusion d'ions (RBS : Rutherford Back-Scattering).

V.1.d Erreurs de mesure

Le fait que la technique d'analyse compte un à un les photons va entraîner l'existence d'une erreur statistique. D'autre part, divers paramètres expérimentaux jusqu'ici non pris en compte comme la contamination de surface ou la géométrie de la surface de l'échantillon peuvent introduire des erreurs systématiques qui sont présentées dans cette partie.

Statistique de comptage

Le comptage des photons suit une loi de Poisson dont l'expression est :

$$(\text{V–7})\ P(n) = \frac{\mu^n e^{-\mu}}{n!}$$

Autrement dit, pour un compteur d'efficacité unité, si le nombre moyen de photons qui doivent traverser le compteur est égal à μ, la probabilité de compter n photons est égale à P(n). Cette loi de probabilité discrète a la propriété d'avoir une variance égale à la moyenne et lorsque n est grand (supérieur à 20), on peut assimiler P(n) à une loi normale de variance et de moyenne égales à μ. Ceci a pour conséquence que pour n grand, l'erreur relative de comptage pour un niveau de confiance de 99,7 % est égale à $\pm 3/\sqrt{n}$.

Nous avons vu au paragraphe précédent que pour le dosage des éléments ou quantification, le rapport k de l'intensité nette d'un pic de l'échantillon par l'intensité nette d'un pic du témoin était utilisé dans les procédures, soit :

$$(\text{V–8})\ k = \frac{p_{éch} - f_{éch}}{p_{std} - f_{std}}$$

Avec $p_{éch}$, p_{std}, $f_{éch}$, f_{std} le nombre de photons détectés respectivement sur le pic échantillon, le pic standard, le fond échantillon, le fond standard pour des temps de comptage T tous identiques. Toutes ces variables[13] suivent une loi de Poisson, par contre ni leur différence ni le rapport de leur différence ne suivent une loi de Poisson ou même une loi normale. Toutefois il est possible de donner pour une mesure un intervalle de confiance [2].

Erreurs systématiques dues à la machine

Pour diminuer l'erreur statistique, il faut donc chercher à augmenter le nombre total n de photons détectés. Ceci peut se faire de deux façons, soit en augmentant le temps de comptage, soit en augmentant le courant du faisceau. Augmenter le temps de comptage présente l'inconvénient d'accroître le risque d'instabilité de la machine. Or il est important que le courant de sonde soit très stable puisque le nombre de photons mesuré est directement proportionnel au courant.

De plus, le vide dans la colonne n'est pas parfait. Des résidus carbonés peuvent être craqués et il se dépose alors une couche de carbone en surface des échantillons. Cette couche devient gênante lorsque les mesures sont faites à faible tension d'accélération (poire proche de la surface) ou lorsque l'on veut doser des éléments légers car le carbone absorbe beaucoup les rayonnements des éléments légers. Il existe des dispositifs anti-contamination (doigt froid, microfuite) qui permettent de réduire cette contamination.

Par ailleurs l'angle d'incidence du faisceau doit être constant, et si possible normal[14]. Ceci impose une étape de préparation des échantillons pour qu'ils présentent une surface parfaitement plane qui sera positionnée par rapport à une surface de référence du porte échantillon. Un défaut de planéité se traduira par un angle d'incidence des électrons différent et une intensité émise différente. D'autre part, les spectromètres WDS étant focalisants, il est nécessaire que la zone d'analyse soit positionnée de façon précise sur le cercle de Rowland. Ceci est assuré par focalisation de l'image optique de la surface de l'échantillon par un microscope de faible profondeur de champ.

---

[13] En fait $f_{éch}$ et f_{std} sont déterminées par interpolation linéaire de deux mesures de part et d'autre du pic $f_{éch-}$ et $f_{éch+}$ durant chacune T/2. Si les deux valeurs sont prises symétriquement par rapport au pic on a $f_{éch}=f_{éch-}+f_{éch+}$. Ce sont ces deux mesures $f_{éch-}$ et $f_{éch+}$ qui sont poissoniennes. On peut montrer que leur somme (et donc $f_{éch}$) est poissonienne.

[14] L'intensité détectée est proportionnelle à $1/\cos(\alpha)$ où α est l'angle d'incidence. Travailler en incidence normale ($\alpha=90°$) permet de minimiser les fluctuations d'intensité dues aux fluctuations d'angle d'incidence.

Erreurs systématiques dues à l'échantillon

L'échantillon peut lui-même être à l'origine d'erreurs systématiques ou d'artefacts de mesure. La préparation de l'échantillon se fait par polissage mécanique pour qu'il présente une surface plane. Cette phase de polissage peut ajouter une pollution de la surface de l'échantillon.

D'autre part, il arrive que les matériaux que l'on veut caractériser soient isolants électriques. Or les isolants peuvent piéger des charges électriques. Comme on envoie une quantité de charges (électrons) considérable dans les échantillons, certaines restent piégées et il se crée un champ électrique qui va freiner les électrons incidents. Ce fait est observé expérimentalement sur les échantillons isolants par un courant échantillon qui n'est pas stable et des images en électrons secondaires présentant de forts contrastes anormaux et instables. L'analyse devient impossible car les électrons sont ralentis par le champ électrique créé par les charges piégées dans l'échantillon, ces électrons frappent l'échantillon avec une énergie qui n'est plus fixée par la tension d'accélération. Pour permettre l'analyse, un mince film conducteur (carbone, or, chrome, etc …) est déposé à la surface de l'échantillon et du standard. Ce film va permettre de réaliser l'analyse, il n'est pas garant de la justesse de l'analyse. En effet, la présence du film conducteur va faire disparaître le champ électrique avant l'entrée dans l'échantillon mais non à l'intérieur de l'échantillon. La présence de cette couche métallique peut perturber la mesure. En particulier, il faut s'assurer de l'homogénéité de cette couche entre le standard et l'échantillon ou même en tenir compte à l'aide de logiciels pour échantillons stratifiés. Enfin, les procédures de corrections impliquent de mesurer ou connaître la concentration de tous les éléments présents dans l'échantillon. Ceci pose un problème pour l'hydrogène qui ne peut pas être détecté par la technique.

La méthode d'analyse étant comparative, toutes les remarques qui ont été faîtes sur l'échantillon valent aussi pour le témoin qui subit également une préparation et une mesure.

ANNEXE 2 : Formule de Bethe

Section efficace

Lorsque les particules incidentes sont des électrons, des processus d'échange peuvent se produire entre l'électron incident et un des électrons atomiques. Il faut tout d'abord remarquer que dans l'approximation de Born, seules les excitations d'un seul électron à la fois sont possibles de sorte que la section efficace différentielle peut être séparée en contribution de chaque couche électronique. Les effets d'échange sont pris en compte dans l'approximation de Ochkur ce qui mène à la section efficace différentielle :

$$(\text{V–9}) \quad \frac{d^2\sigma}{dQdW} = \frac{\pi.e^4}{E}\frac{1}{WQ}\sum_i \left[1 - \frac{Q}{E + E_i - W} + \left(\frac{Q}{E + E_i - W} \right)^2 \right] \frac{df_i(Q,W)}{dW}$$

où $df_i(Q,W)/dW$ est le GOS et E_i l'énergie pour la couche i. On considère de manière arbitraire que l'électron "primaire" est celui qui a la plus grande vitesse après la collision. L'énergie maximum transférée est alors égale à $W_{MAX}=E/2$. De même $Q_{MAX}=E/2$ et aux petites énergies de recul (qui correspondent aux petites pertes d'énergie $W<<E$), $Q_{min}=W^2/4E$. Le pouvoir de ralentissement S se met sous la forme :

$$(\text{V–10}) \quad S = n\frac{\pi.e^4}{E}(A - B + C)$$

où n est la densité de centres diffuseurs et :

$$(\text{V–11}) \quad A = \sum_i \int_0^{W_{MAX}} dW \int_{Q_{\min}}^{Q_{MAX}} \frac{df_i(Q,W)}{dW}\frac{dQ}{Q}$$

$$(\text{V–12}) \quad B = \sum_i \int_0^{W_{MAX}} dW \int_{Q_{\min}}^{Q_{MAX}} \frac{df_i(Q,W)}{dW}\frac{dQ}{E - E_i - W}$$

$$(\text{V–13}) \quad C = \sum_i \int_0^{W_{MAX}} dW \int_{Q_{\min}}^{Q_{MAX}} \frac{df_i(Q,W)}{dW}\frac{QdQ}{(E - E_i - W)^2}$$

Calcul de A

L'intégrale est coupée en deux parties. On intègre tout d'abord aux faibles énergies de recul où le GOS est supposé constant égal à l'OOS (Optical Oscillator Strength). Aux

fortes énergies de recul, le GOS se résume au "Bethe ridge" et on intègre d'abord par rapport à W :

$$A \approx \sum_i \left(\int_0^{W_{MAX}} dW \int_{Q_{\min}}^{Q_1} \frac{df_i(Q=0,W)}{dW} \frac{dQ}{Q} + \int_0^{W_{MAX}} dW \int_{Q_1}^{Q_{MAX}} Z_i \delta(W-Q) \frac{dQ}{Q} \right)$$
$$\approx \sum_i \left(\int_0^{W_{MAX}} \frac{df_i(Q=0,W)}{dW} \ln\left(\frac{Q_1}{Q_{\min}}\right) + \int_{Q_1}^{Q_{MAX}} \frac{dQ}{Q} Z_i \right)$$

En remplaçant les limites cinématiques $Q_{min}=W^2/4E$ et $Q_{MAX}=E/2$:

$$A \approx \sum_i \left(\ln(4EQ_1) \int_0^{W_{MAX}} \frac{df_i(Q=0,W)}{dW} dW - 2 \int_0^{W_{MAX}} \frac{df_i(Q=0,W)}{dW} \ln W dW + Z_i \ln\left(\frac{E}{2Q_1}\right) \right)$$

La première intégrale qui est un cas particulier de la règle de somme de Bethe vaut Z_i et la seconde est égale à $Z_i \ln(I_i)$. En regroupant les termes :

(V–14) $$A \approx Z \ln\left(\frac{2E^2}{I^2}\right) \text{ avec } Z = \sum_i Z_i \text{ et } Z \ln I = \sum_i Z_i \ln(I_i)$$

Calcul de B et C

Les intégrales se calculent en remarquant que 1/(E-W) n'est important que si W est suffisamment grand par rapport à E. La majeure contribution des intégrales provient donc des grands W c'est à dire le "Bethe ridge". D'autres part nous supposons que $E>>E_i$ de sorte que E_i peut être négligé.

(V–15)
$$B \approx \sum_i \int_0^{W_{MAX}} dW \int_{Q_{\min}}^{Q_{MAX}} \frac{dQ}{(E-W)} Z_i \delta(W-Q)$$
$$B \approx \sum_i Z_i \int_0^{W_{MAX}} \frac{dW}{(E-W)} = \sum_i Z_i \ln\left(\frac{E}{E-W_{MAX}}\right) = Z \ln 2$$

Le calcul de C se fait de la même manière :

(V–16)
$$C \approx \sum_i \int_0^{W_{MAX}} dW \int_{Q_{\min}}^{Q_{MAX}} \frac{QdQ}{(E-W)^2} Z_i \delta(W-Q)$$
$$C \approx \sum_i Z_i \int_0^{W_{MAX}} \frac{WdW}{(E-W)^2} = \sum_i Z_i \left[\ln(E-W) + \frac{E}{E-W} \right]_0^{W_{MAX}}$$
$$C \approx Z(-\ln 2 + 1)$$

Calcul de S

En regroupant tout les termes :

$$S = n\frac{\pi.e^4 Z}{E}\left(\ln\left(\frac{2E^2}{I^2}\right) - \ln 2 - \ln 2 + 1\right) = n\frac{2\pi.e^4 Z}{E}\ln\left(\sqrt{\frac{e}{2}}\frac{E}{I}\right) \qquad (V-17)$$

ANNEXE 3 : Mesures en spectroscopie de perte d'énergie

Procédure

Les spectres de pertes d'énergie d'une alumine α de référence et de plaquettes de notre alumine γ ont été acquis. La contribution des diffusions multiples ont été enlevé de ces deux spectres par déconvolution logarithmique de Fourrier. La distribution de diffusion simple de l'alumine α de référence a été soustraite de celle de la plaquette d'alumine γ. Le résultat de la soustraction est présenté Figure V–7.

Résultats

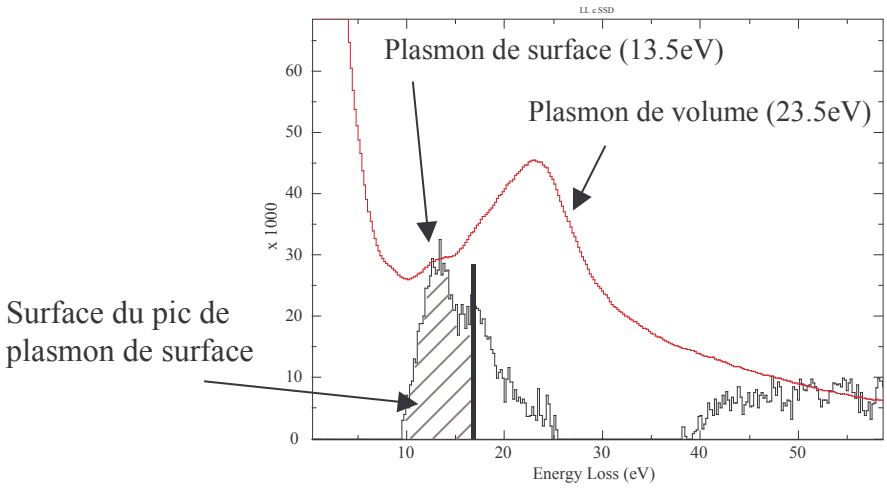


Figure V–7 : Distribution de diffusion simple de plaquettes d'alumines γ (en rouge) et résultat de la soustraction

La probabilité d'excitation du plasmon de surface est égale au rapport de l'aire du pic de plasmon de surface par l'aire totale du spectre. Pour une incidence normale à la surface d'une plaquette de γ-Al_2O_3 (épaisseur de l'ordre de 8nm) la probabilité d'excitation du plasmon de deux surfaces (entrée et sortie) est inférieure à 0,1% (certainement entre 0,02 et 0.1%). Pour une incidence rasante à la surface d'une plaquette de γ-Al_2O_3, la probabilité d'excitation du plasmon de surface est inférieure à 1% (certainement entre 0,2 et 1% pour une surface de 15 nm environ)

Incertitudes

Le spectre de référence utilisé ne correspond pas exactement au plasmon de volume de γ-Al_2O_3 puisque α-Al_2O_3 et γ-Al_2O_3 n'ont pas la même structure. On voit d'ailleurs nettement que les 2 pics plasmon dans les distributions de diffusions simple n'ont pas la même forme. Ceci explique que sur le spectre différence, en plus du pic de plasmon de surface à 13,5 eV, on trouve un "pic" vers 18 eV et des valeurs négatives entre 25 et 40eV.

Il existe un pic entre 6,5 et 8,5 eV sur la plupart des spectres d'alumine ou d'aluminium. L'origine de ce pic n'est pas claire : pour l'aluminium, il pourrait s'agir d'un plasmon de surface lorsqu'une fine couche d'oxyde d'aluminium apparaît [57]. L'énergie du plasmon de surface de l'aluminium diminuerait alors de 10 eV jusqu'à 6,5 eV. Dans l'alumine, on peut penser que l'apparition d'aluminium (par désorption locale d'oxygène sous le faisceau comme cela a été clairement mis en évidence) peut faire apparaître des interfaces locales aluminium/alumine c'est à dire un pic de plasmon de surface vers 6-8 eV dans les spectres PEELS. En revanche, si telle est l'explication de ce pic, il est étonnant de ne pas détecter un pic de plasmon de volume de l'aluminium à 15 eV. Notons cependant que si les volumes d'aluminium sont très faibles (ce qui doit être le cas dans nos expériences compte tenu de la faible taille de la sonde (1nm) et du temps d'acquisition très réduit (10ms)), alors le plasmon de volume peut ne pas être excité.

On comprend donc que compte tenu de toutes les approximations faites lors de ces calculs, la probabilité d'excitation d'un plasmon de surface ainsi estimée est approximative.

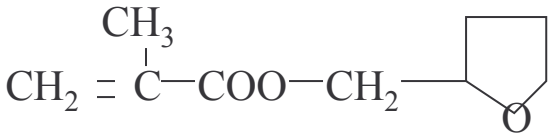
ANNEXE 4 : Constituants des résines et mécanismes de greffage

Les compositions des résines utilisées et de leur durcisseur sont données dans les "fiches de données sécurité" mises à disposition par STRUERS sur le site *http://www.struers.dk/Products/msds.htm*

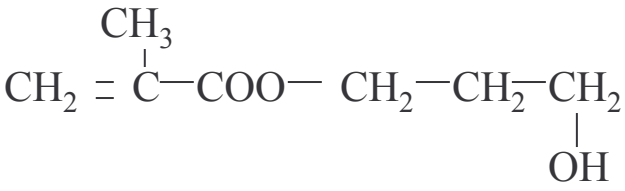
V.1.e Résine méthacrylate

Constituant 1 : CITOFIX/Liquide durofix

60 à 80%	Tétrahydrofurfuryl-2-méthacrylate
20-30%	Hydroxypropylméthacrylate
<5%	Diméthacrylate de 1,6 hexane diol
<1%	N,N-diméthyl-p-toluidin



Tétrahydrofurfuryl-2-méthacrylate



Hydroxypropylméthacrylate

Constituant 2: Poudre CITOFIX (durcisseur)

1 à 3%	Phtalate de dibutyle
1 à 3%	Peroxyde de dibenzoyle
50-90%	Matière de remplissage
10-40%	Liant

Mécanisme

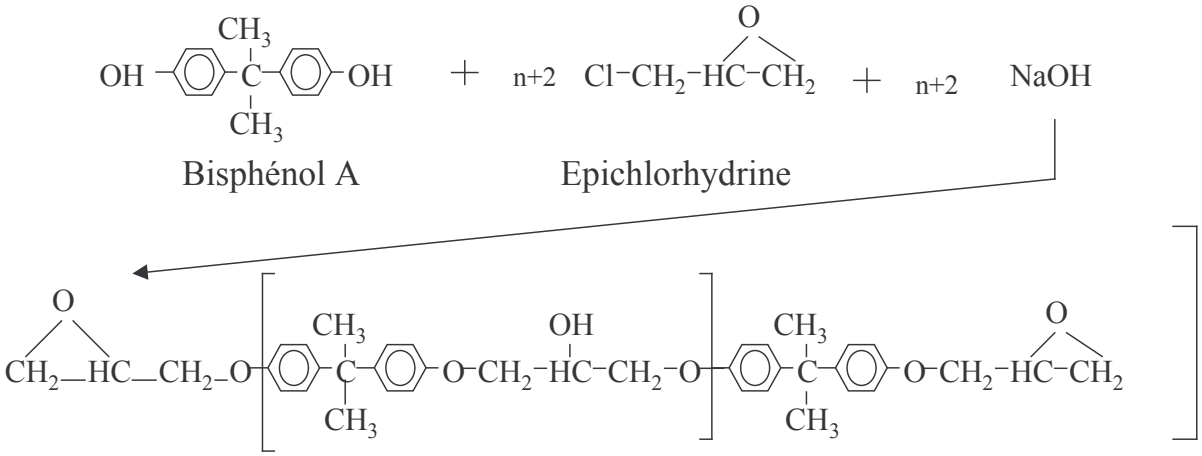
Les doubles liaisons réagissent sur les sites acides Al-OH de l'alumine, formant un carbocation stabilisé par le groupement COO en conjugaison.

V.1.f Résine époxy

Constituant 1 : CALDOFIX Liquide

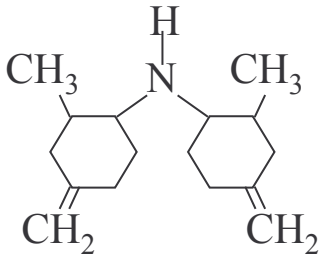
50 à 100%	Produit de réaction : bisphénol-A-épichlorhydrine; résines époxydes (poids moléculaire moyen < 700)
25 à 50%	Produit de réaction : bisphénol-F-épichlorhydrine; résines époxydes (poids moléculaire moyen <700)

Les monomères de la résine époxy, le Bisphénol A et l'épichlorhydrine polymérisent de la façon suivante :



Constituant 2 : CALDOFIX Durcisseur

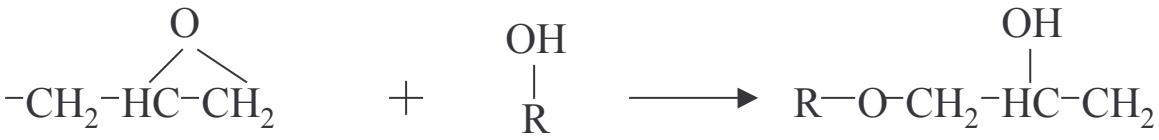
70 à 100% : 2,2’ diméthyl 4-4’ méthylène-bis (cyclohexylamine)



2,2’ diméthyl 4-4’ méthylène-bis (cyclohexylamine)

Mécanisme possible de greffage sur une surface alumine

Réaction de la fonction époxyde avec un groupement Al-OH :



Weinstein and Hendersen, Journal of American. Chemical Society, **65**, 2196, (1943)

Les amines (durcisseur) peuvent également se greffer sur la surface

ANNEXE 5 : Généralités sur les catalyseurs étudiés

L'utilisation d'un catalyseur efficace et à longue durée de vie permet au raffineur d'augmenter ses marges ce qui explique l'effort de recherche dans le domaine. Nous présenterons deux procédés de raffinage, le reformage catalytique et l'hydrotraitement. Les catalyseurs utilisés pour ces procédés sont fréquemment contrôlés ou étudiés par microsonde de Castaing.

V.1.g Les catalyseurs de reformage

Contexte

Le reformage catalytique est un procédé permettant de transformer des alcanes linéaires et naphtènes à faibles indices d'octane en aromatiques de bien meilleurs indices d'octane. Une unité type traite 100 t/h de coupe essence lourde de distillation en utilisant des quantités de catalyseur de l'ordre de 70 t. Le procédé génère comme sous-produit de l'hydrogène, qui est très facilement valorisable en raffinerie pour les opérations d'hydroraffinage.

Deux types de réactions sont recherchés lors du procédé. D'une part il faut favoriser les changements de structure des hydrocarbures pour obtenir une cyclisation des alcanes linéaires. Cette fonction qui réclame un catalyseur acide est assurée par le support. D'autre part il faut assurer les déshydrogénations qui conduisent aux aromatiques mais également assurer une fonction hydrogénante pour limiter la production de coke. Ce rôle est assuré par des nanoparticules de métaux nobles dispersées sur le support.

Catalyseurs

Le support est une alumine mésoporeuse chlorée qui contient des macroporosités alvéolaires. La quantité adjointe de chlore (généralement de l'ordre de 1% poids) permet de contrôler l'acidité du catalyseur. Le métal classiquement utilisé est le platine, souvent associé à l'étain ou le rhénium, en concentrations massiques de l'ordre de 0,5 %. Le métal associé a un double rôle. Il permet d'une part de limiter la production de gaz légers (méthane, éthane) par hydrogénolyse sur les sites actifs Pt. D'autre part, l'adjonction de ce deuxième métal permet d'atténuer les effets de vieillissement du catalyseur. Il permet de ralentir le frittage des nanoparticules de Pt et limite le dépôt de coke.

Intérêt d'une quantification locale des éléments

L'activité des catalyseurs de reformage Pt/Sn est sensible au rapport local des concentrations Pt/Sn et présente une valeur optimale pour un rapport Sn/Pt donné. La taille des nanoparticules de Pt est de l'ordre du nanomètre. Il est donc important de pouvoir caractériser cette répartition à l'échelle spatiale la plus fine possible et à la fois représentative de la population des nanoparticules. La caractérisation de la répartition doit se faire jusqu'à l'échelle de la bille voire même du lot de catalyseur (homogénéité du lot). Si un biais de mesure différent existe sur le platine et l'étain, le rapport des concentrations sera sensiblement affecté. Il est donc très important d'avoir une analyse quantitative correcte.

V.1.h Les catalyseurs d'hydrotraitement

Procédé d'hydroraffinage

Le terme d'hydroraffinage regroupe les procédés d'hydrodésulfuration, hydrodéazotation, hydrodéoxygénation, hydrodémétallation et l'hydrogénation. Tous ces procédés ont en commun l'utilisation de l'hydrogène pour purifier des produits intermédiaires, par exemple une coupe essence lourde de distillation avant passage au reformage catalytique ou obtenir des produits finis aux normes comme l'hydrodésulfuration des gazoles. Les normes environnementales de plus en plus sévères, limitant les teneurs en soufre dans les gazoles afin de réduire les rejets d'oxydes de soufre responsables des pluies acides obligent les raffineurs à utiliser des catalyseurs d'hydrodésulfuration de plus en plus efficaces.

Une unité de désulfuration de gazole typique traite 200 t/h de charge gazole avec 100 à 300 t de catalyseur suivant la teneur en soufre de la coupe gazole à traiter et le taux de conversion voulu.

Catalyseurs

Les catalyseurs sont constitués d'une alumine macroporeuse sur laquelle sont déposés des oxydes métalliques. Ces oxydes se transforment rapidement lors de la mise en marche de l'unité en sulfures métalliques qui sont la phase active du catalyseur. Les catalyseurs d'hydrodésulfuration utilisent le cobalt et le molybdène. L'hydrodéazotation et hydrogénation sont catalysée par le nickel et le molybdène. Les concentrations de ces oxydes sont d'autant plus grande que la réaction est difficile à obtenir. Les teneurs typiques

sont de 3% poids en cobalt ou nickel et 14 % en molybdène. La phase active est constitué du feuillets de sulfure de molybdène. Le promoteur (Ni ou Co) s'insère soit au bord des feuillets soit en leur centre. D'autres éléments, en particulier le phosphore sont utilisés pour ajuster l'acidité du catalyseur.

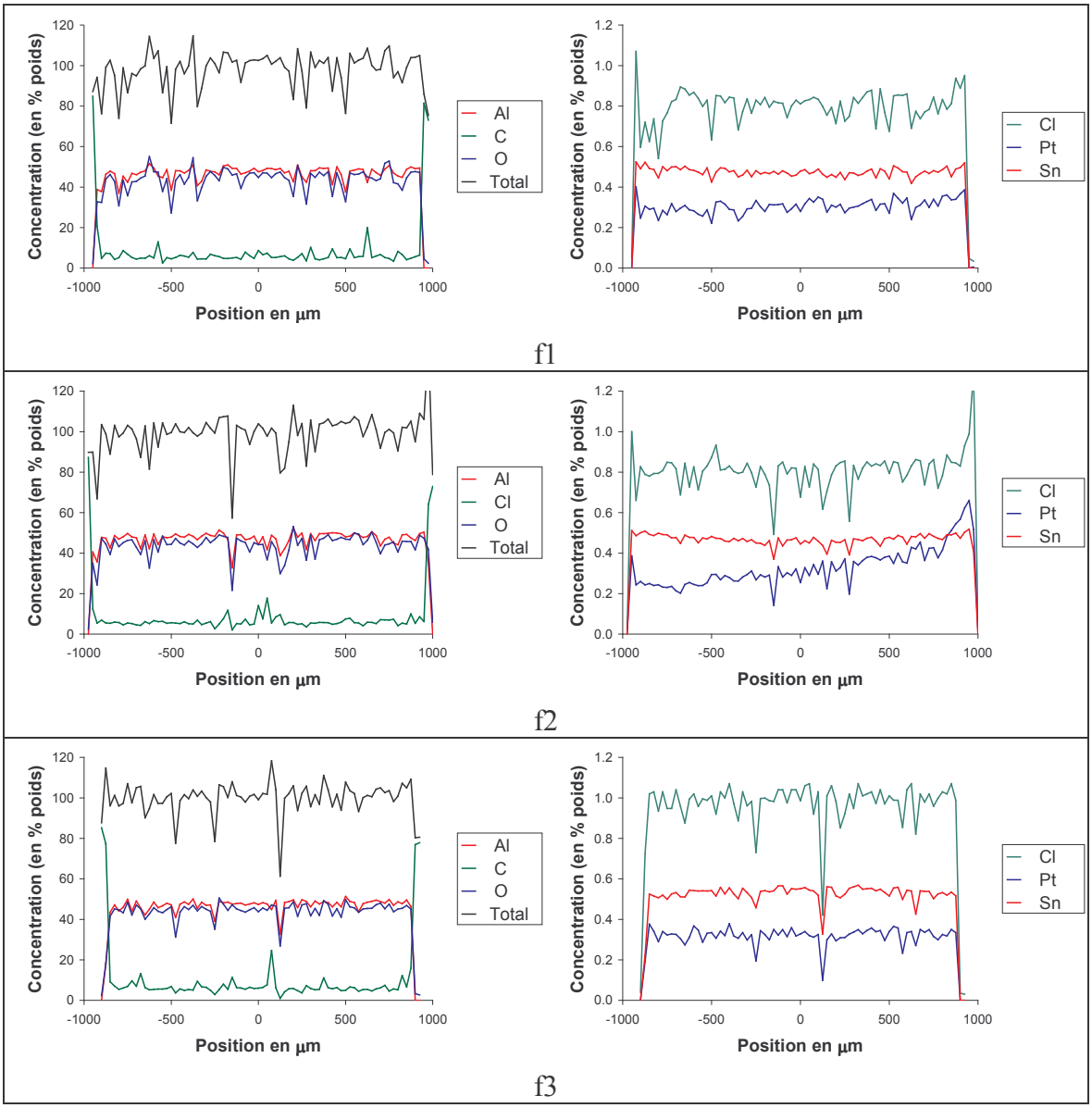
Intérêt d'une quantification locale

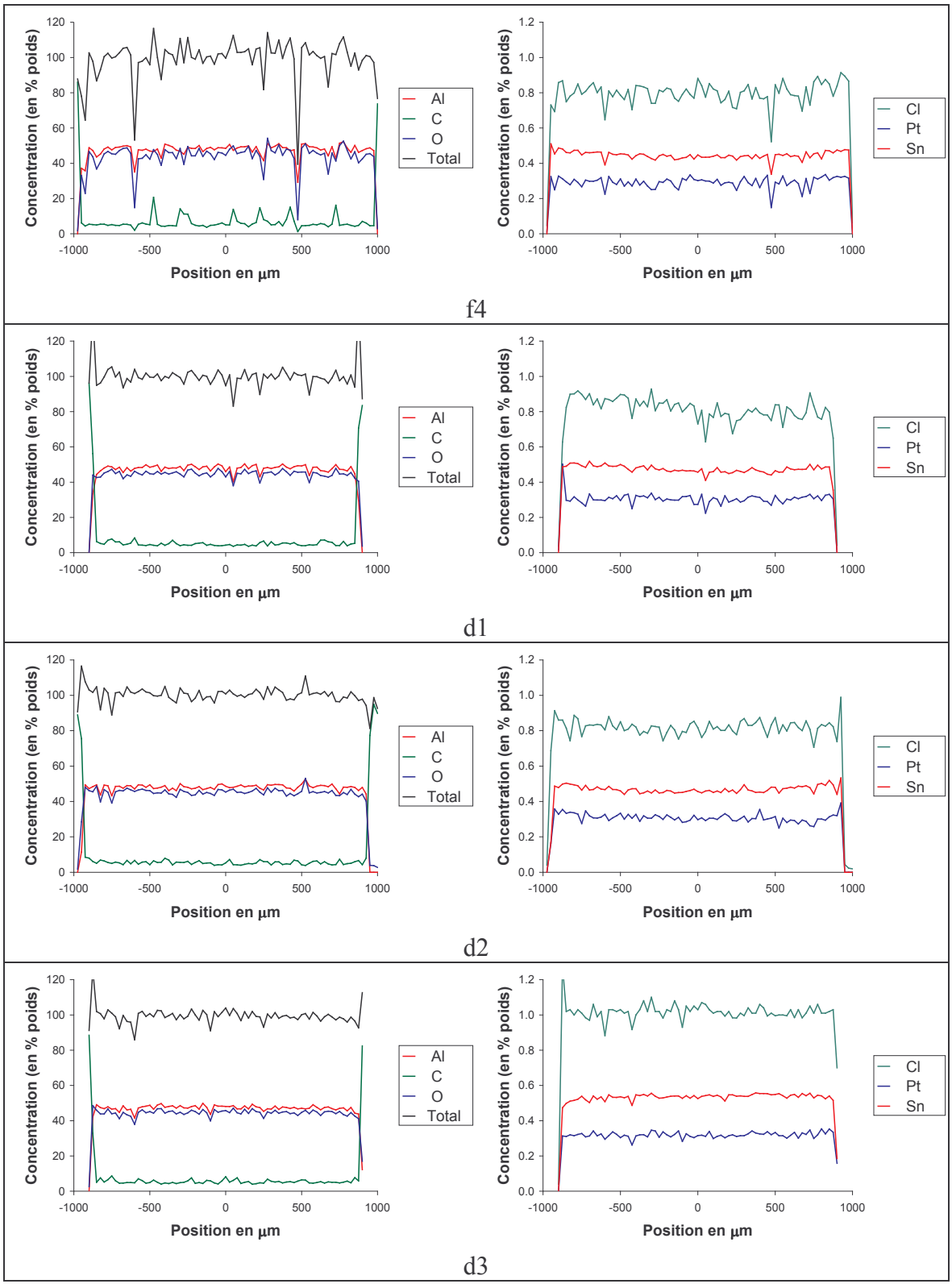
Pour ces catalyseurs nous avons besoin de vérifier que la répartition des différents actifs et de leur promoteurs est bien homogène. Nous avons également besoin d'avoir une mesure quantitative du rapport des concentrations locales pour chaque paire élément actif/promoteur.

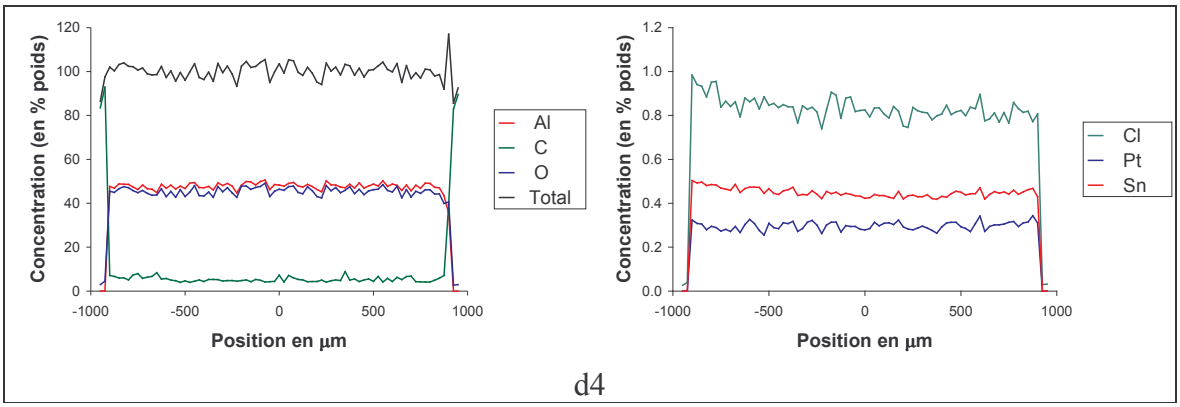
ANNEXE 6 : Résultats catalyseur de reformage

V.1.i Echantillon enrobé dans la résine époxy

Nous présentons ici les 8 profils obtenus sur les 4 billes. Le répérage des profils se fait de la façon suivante : la lettre indique la taille du faisceau (d : défocalisé 10 µm, f : focalisé) et le chiffre le numéro de la bille.



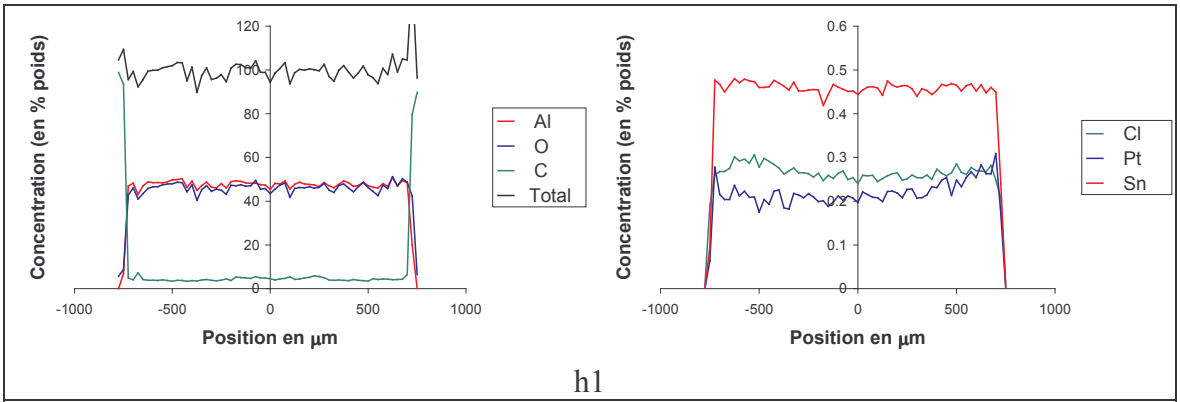

Concentration (en % poids)
Position en µm
Al
C
O
Total
Cl
Pt
Sn
f4
d1
d2
d3



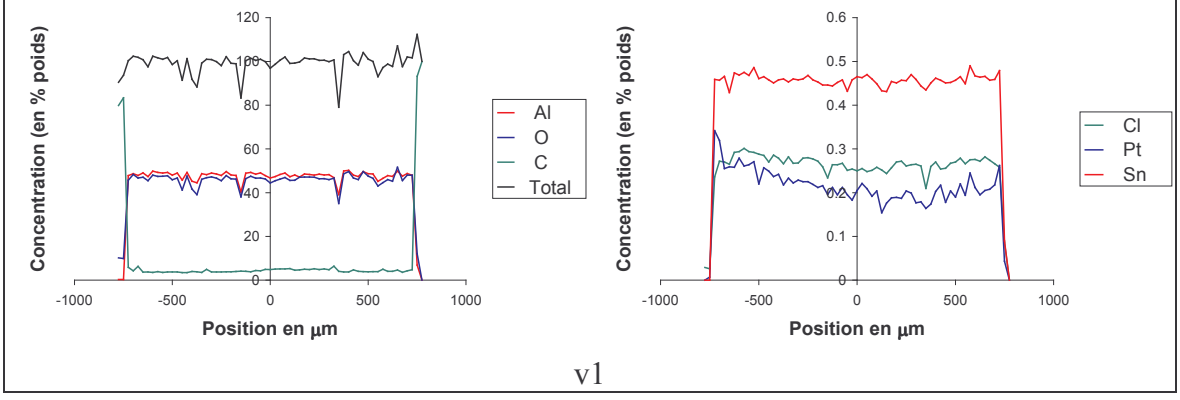
d4

V.1.j Echantillon enrobé dans la résine conductrice

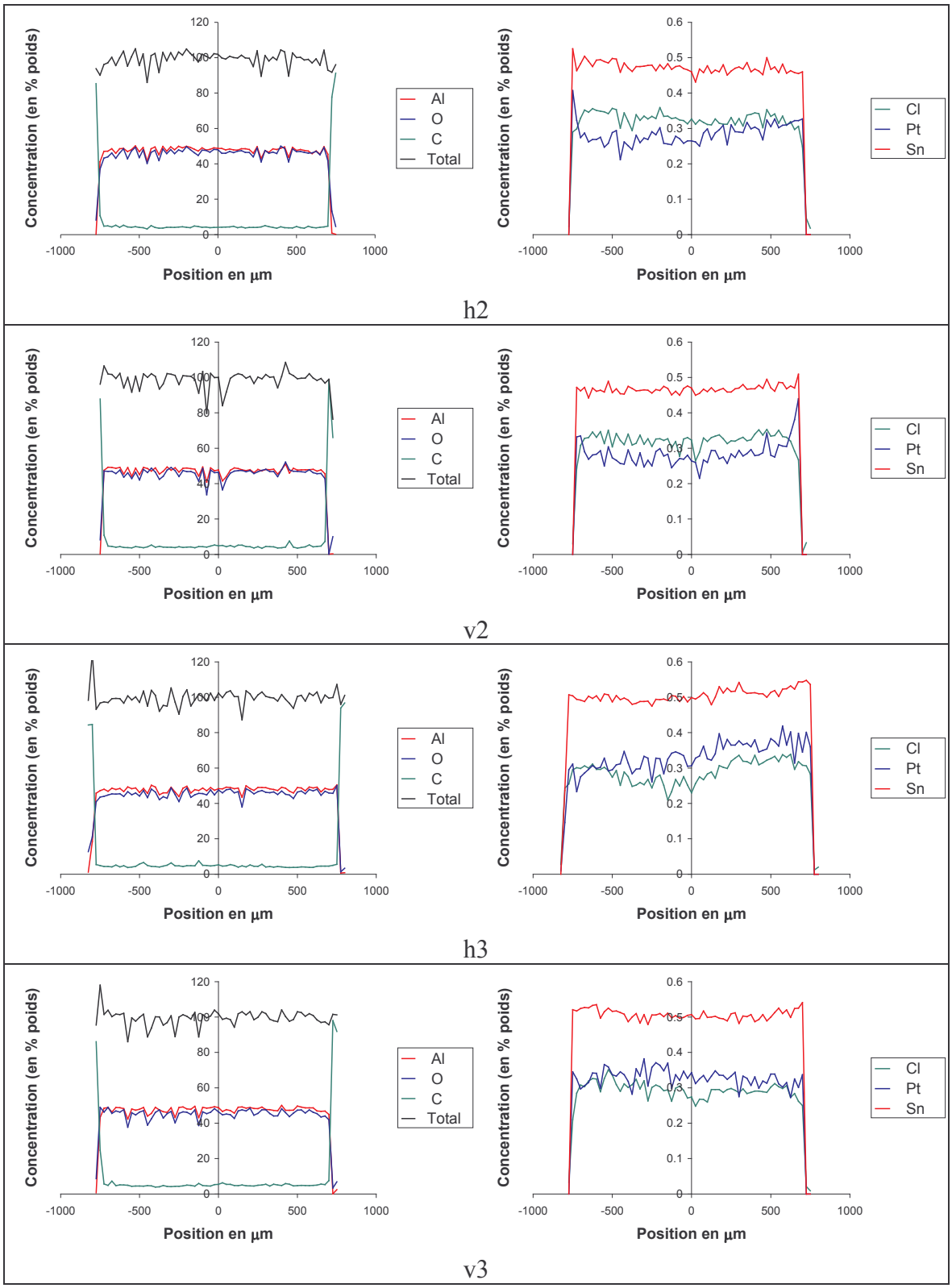
Nous présentons ici les 12 profils obtenus sur les six billes. Le répérage des profils se fait de la façon suivante : la lettre indique le sens du profil (h : horizontal, v : vertical) et le chiffre le numéro de la bille.

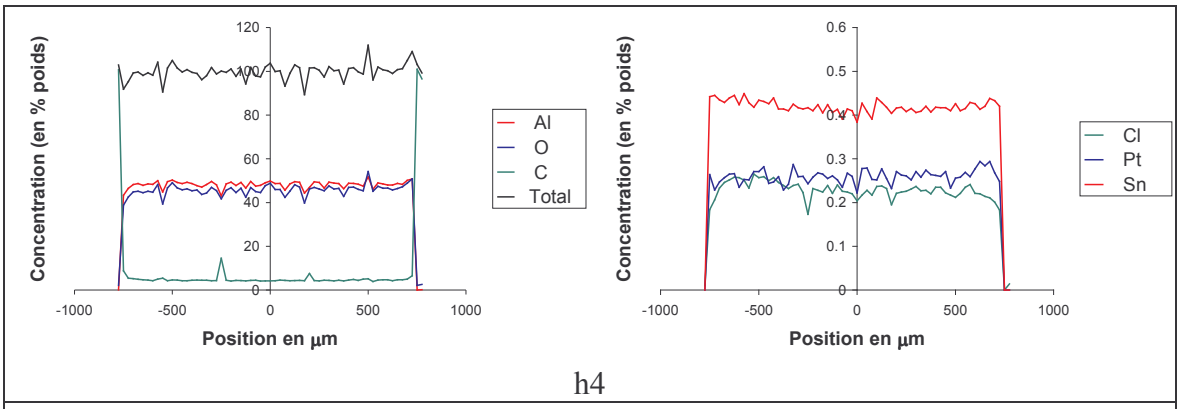


h1

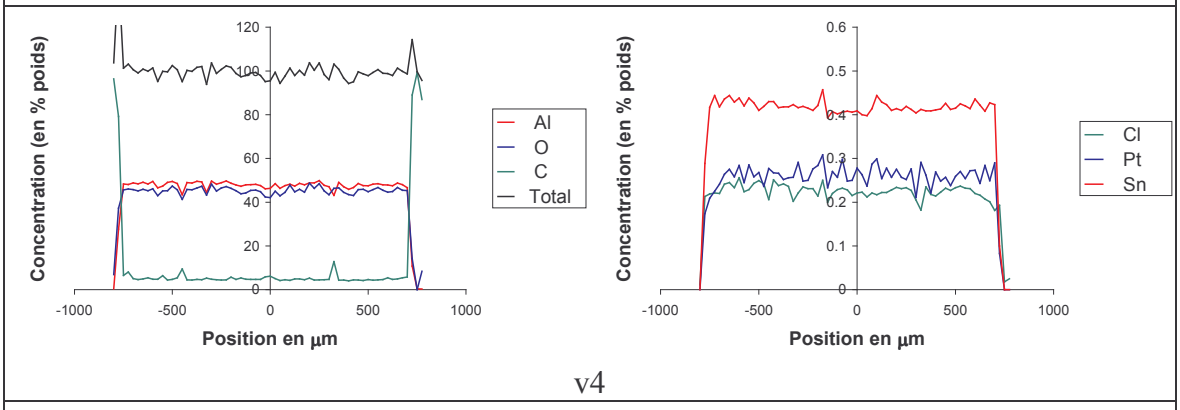


v1

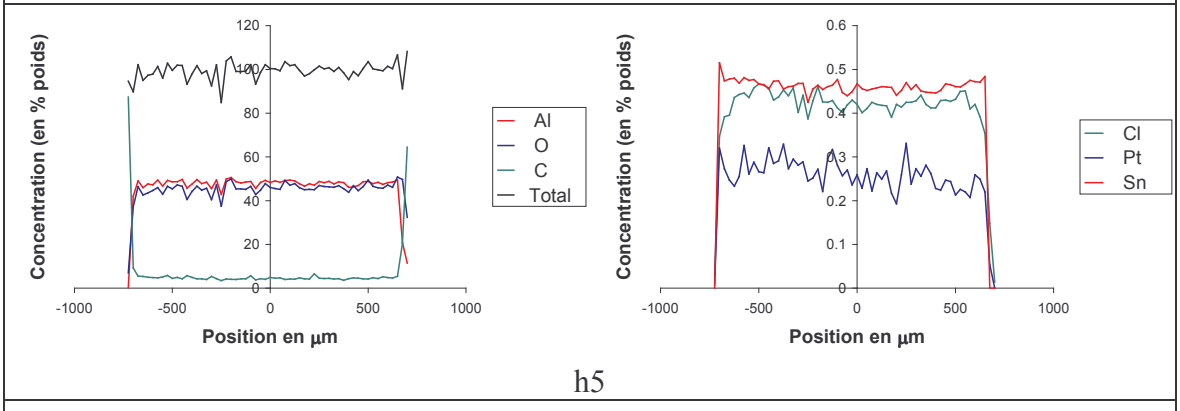

Concentration (en % poids)
Position en µm
Al
O
C
Total
Cl
Pt
Sn
h2
v2
h3
v3


Concentration (en % poids)
Position en µm
Al
O
C
Total
Cl
Pt
Sn

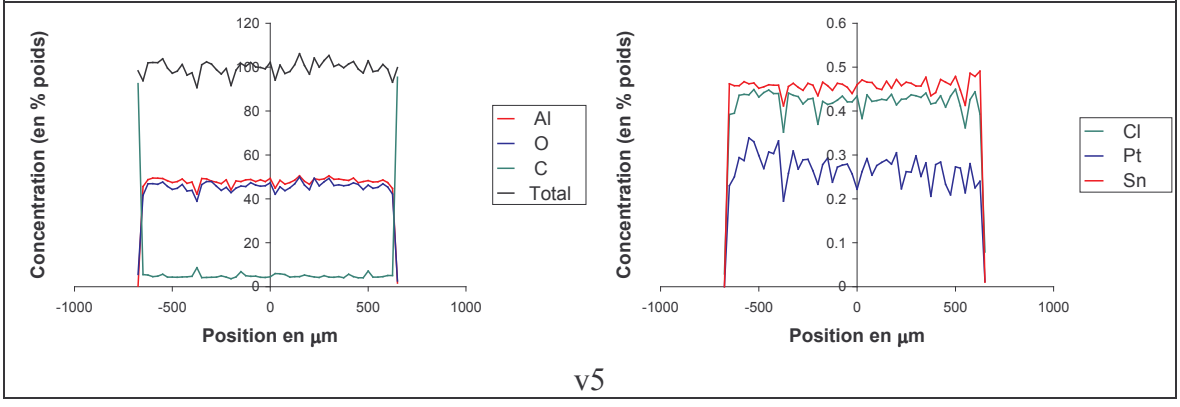
h4


Concentration (en % poids)
Position en µm
Al
O
C
Total
Cl
Pt
Sn

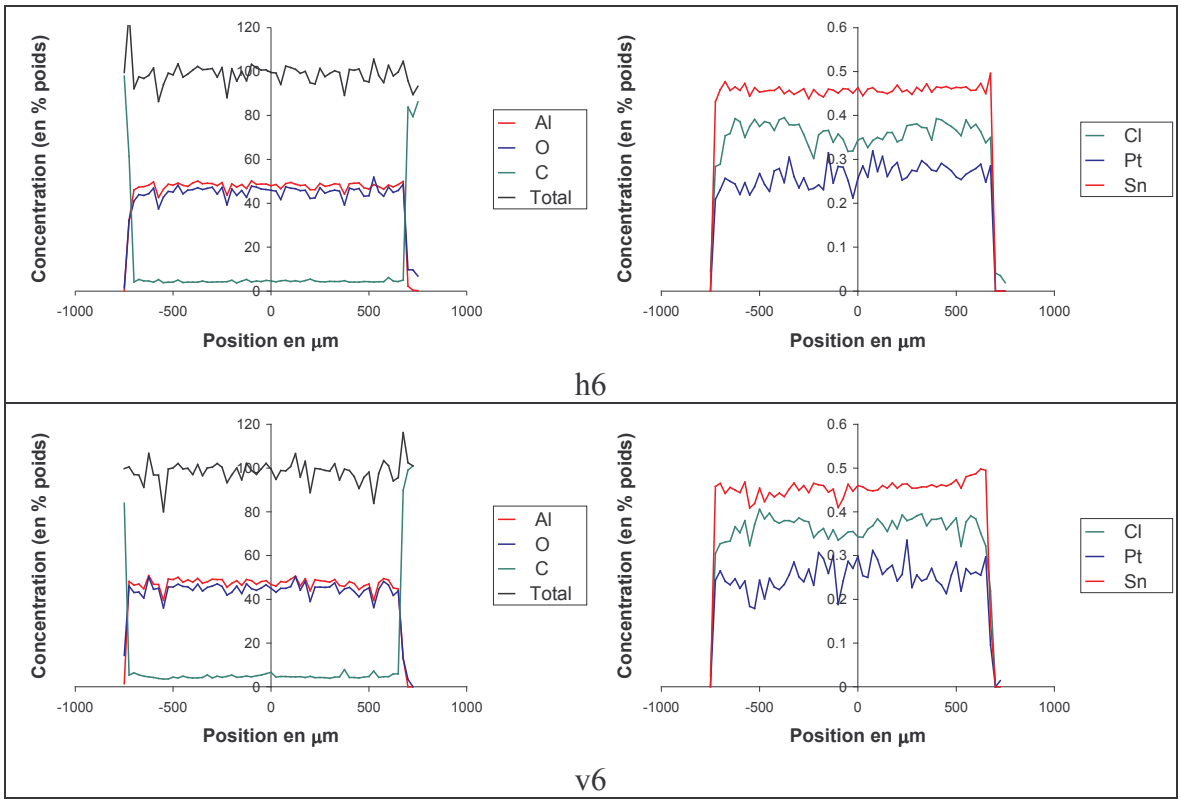
v4


Concentration (en % poids)
Position en µm
Al
O
C
Total
Cl
Pt
Sn

h5


Concentration (en % poids)
Position en µm
Al
O
C
Total
Cl
Pt
Sn

v5


Concentration (en % poids)
Position en µm
Al
O
C
Total
Cl
Pt
Sn

h6

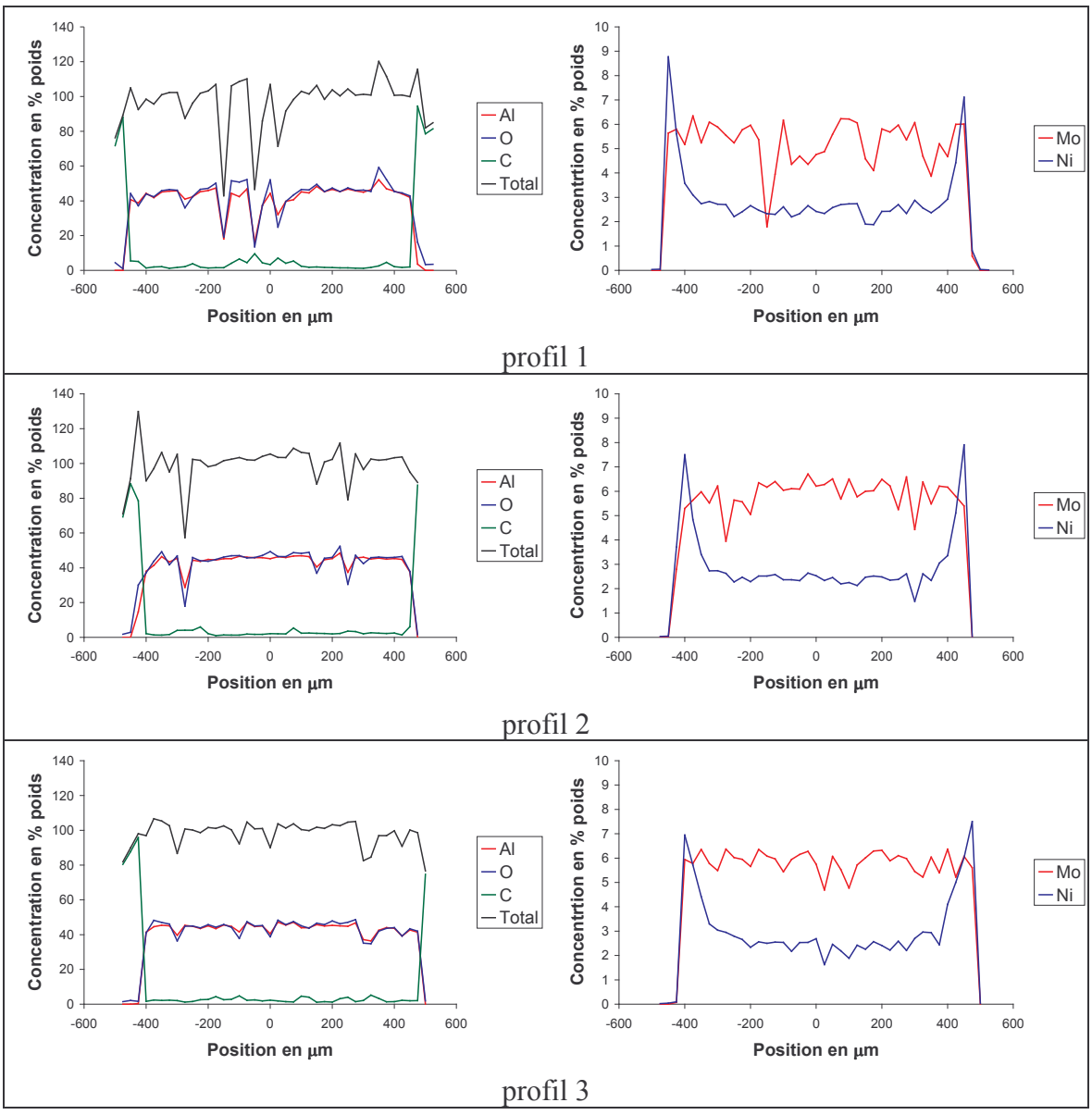
Concentration (en % poids)
Position en µm
Al
O
C
Total
Cl
Pt
Sn

v6

ANNEXE 7 : Résultats catalyseurs d'hydrotraitement

V.1.k Catalyseur Ni/Mo sur alumine

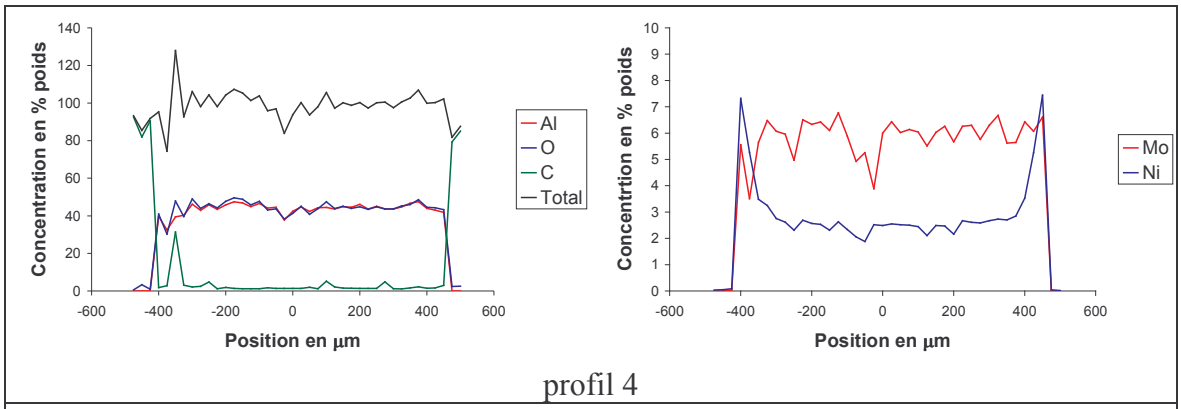
Enrobage résine époxy



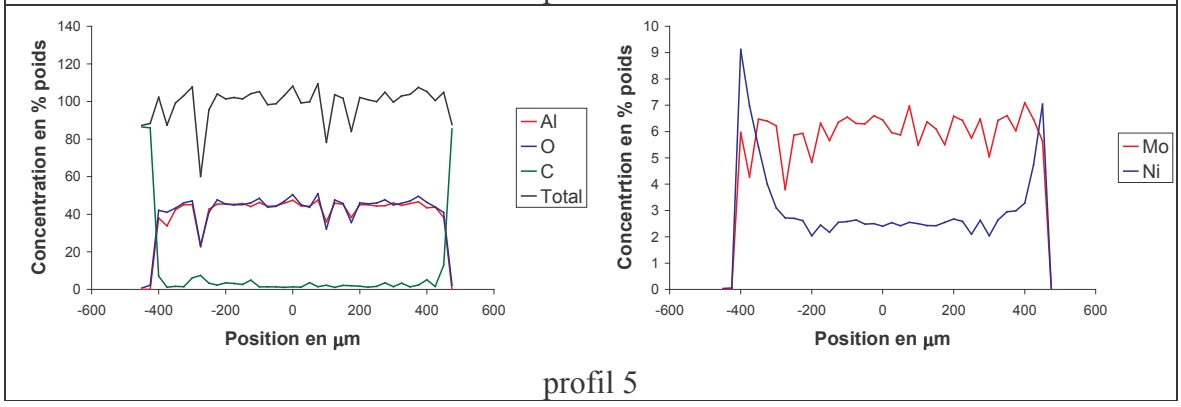
profil 1

profil 2

profil 3

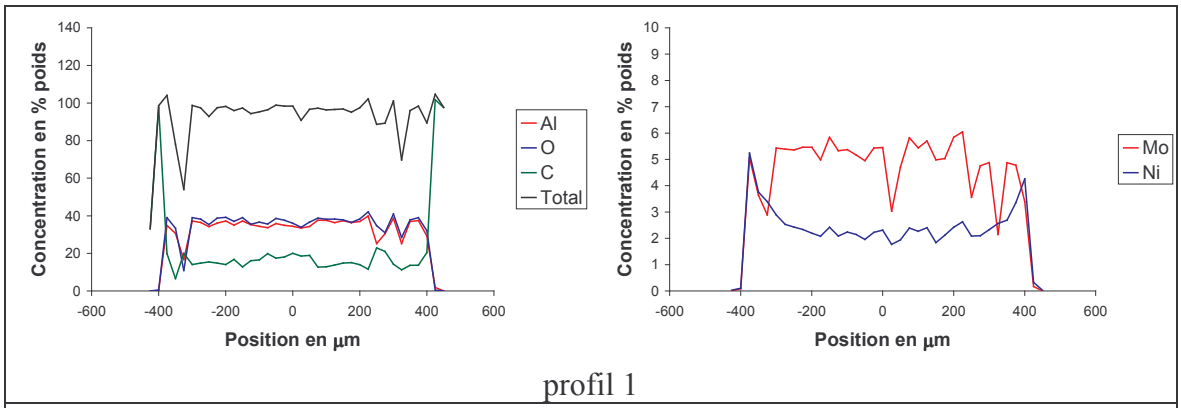


profil 4

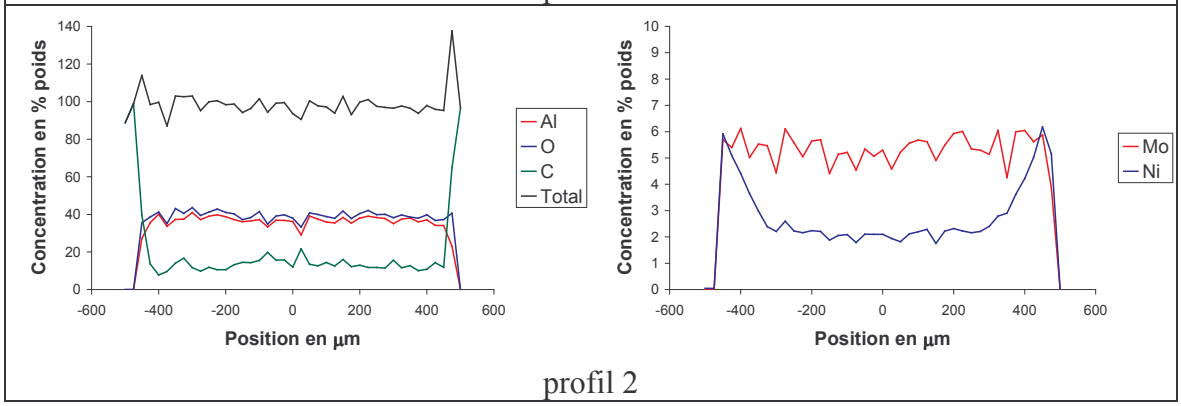


profil 5

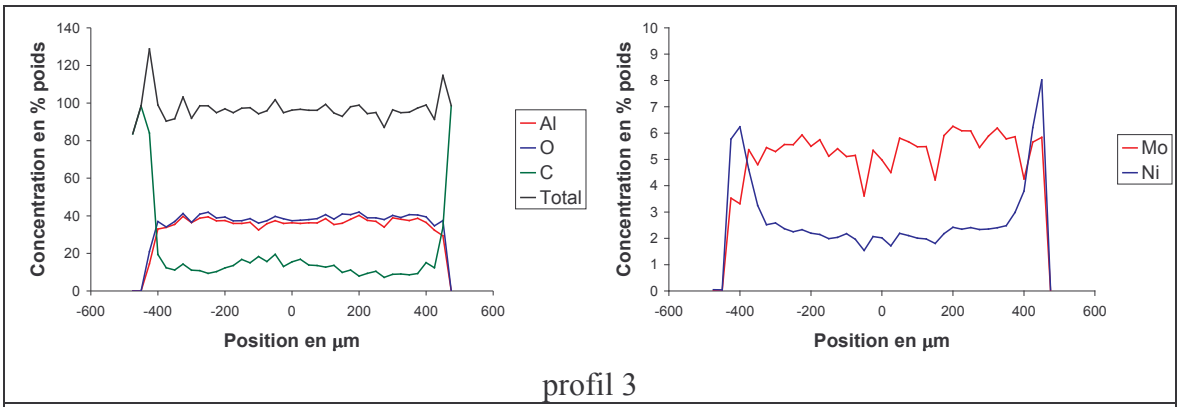
Enrobage résine méthacrylate



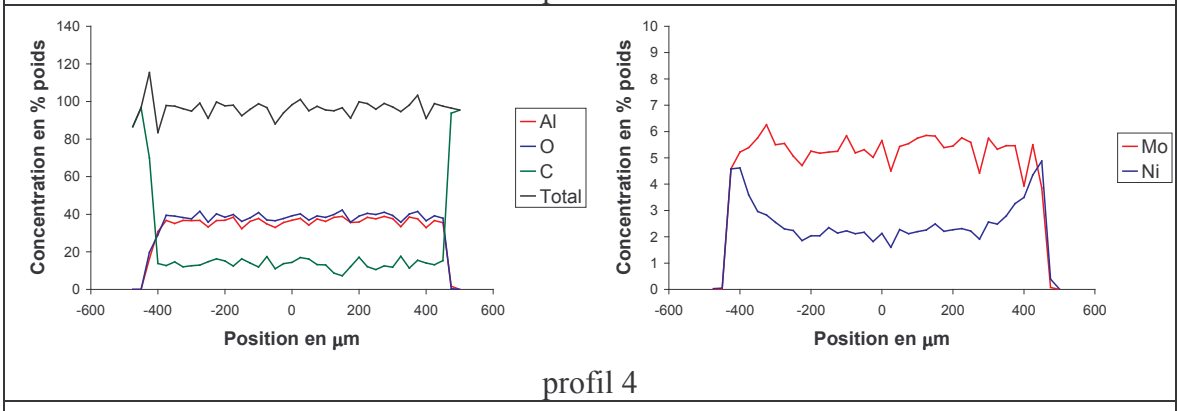
profil 1



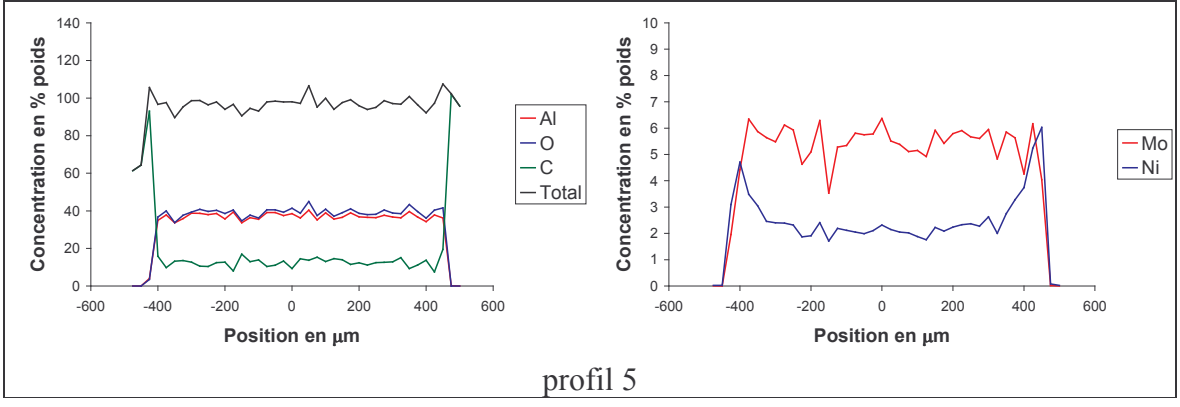
profil 2



profil 3



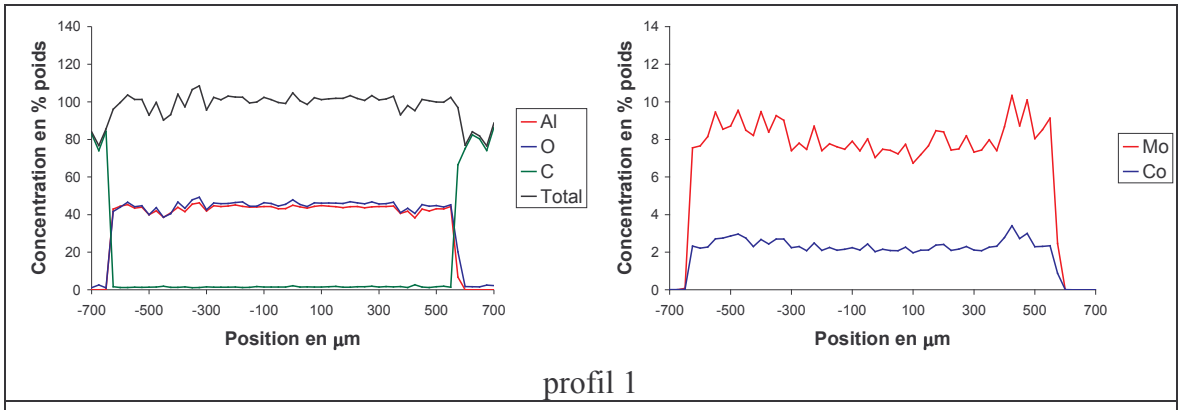
profil 4



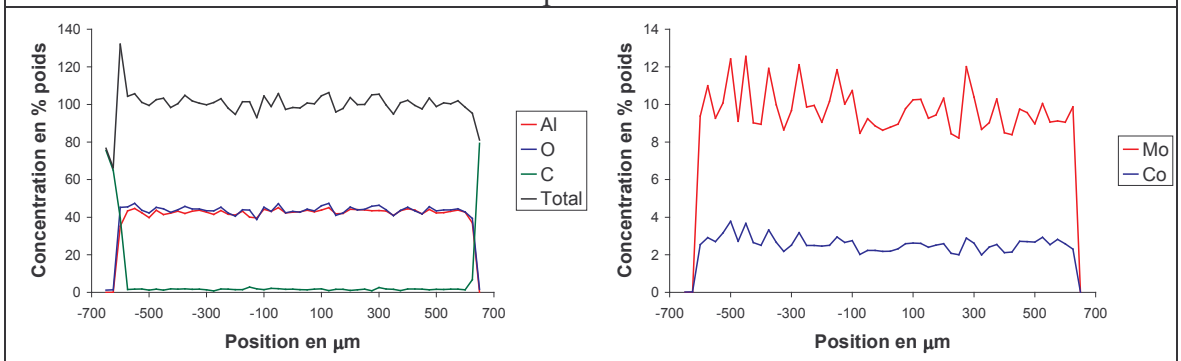
profil 5

V.1.1 Catalyseur Co/Mo sur alumine

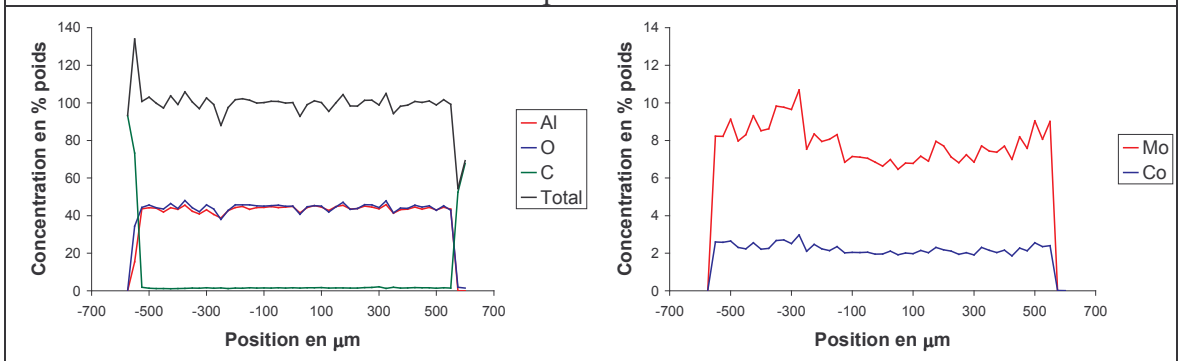
Enrobage résine époxy



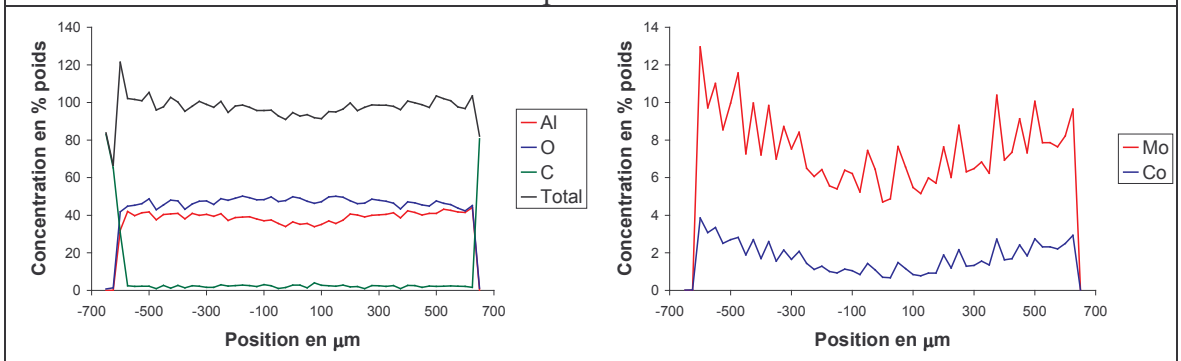
profil 1



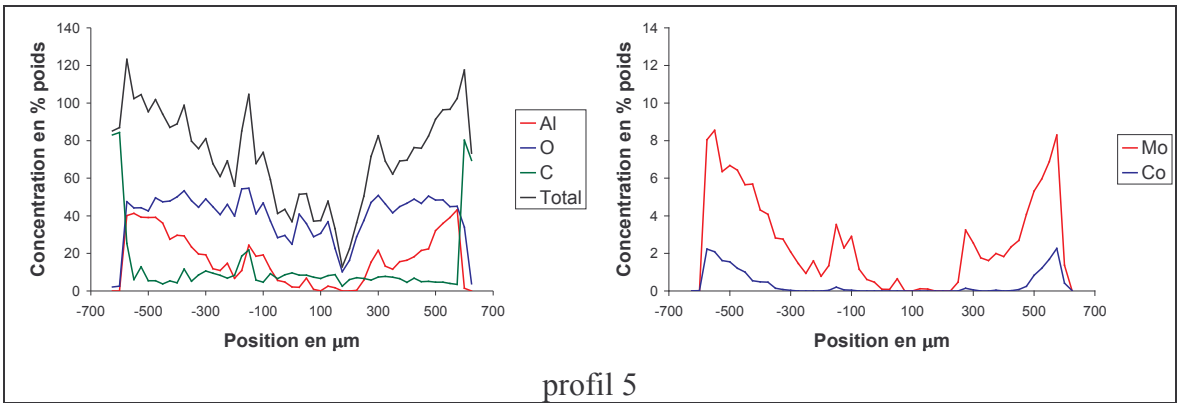
profil 2



profil 3

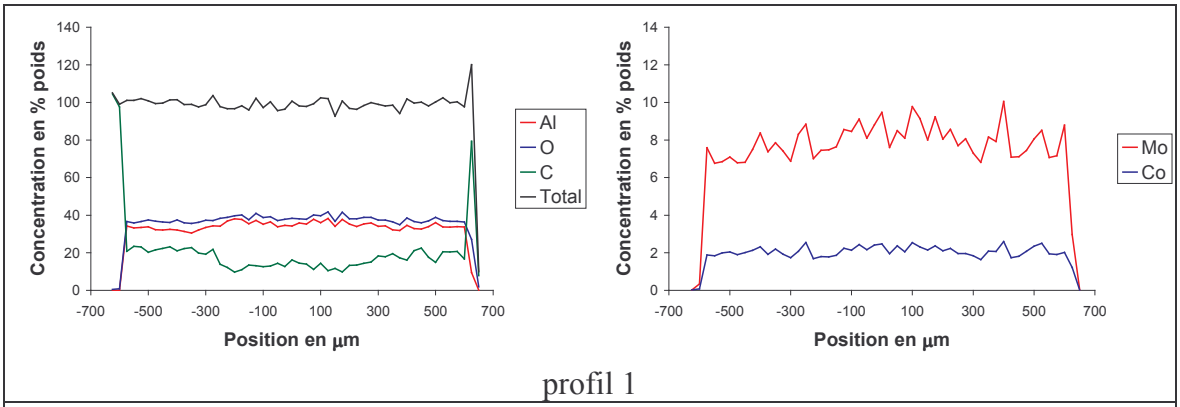


profil 4

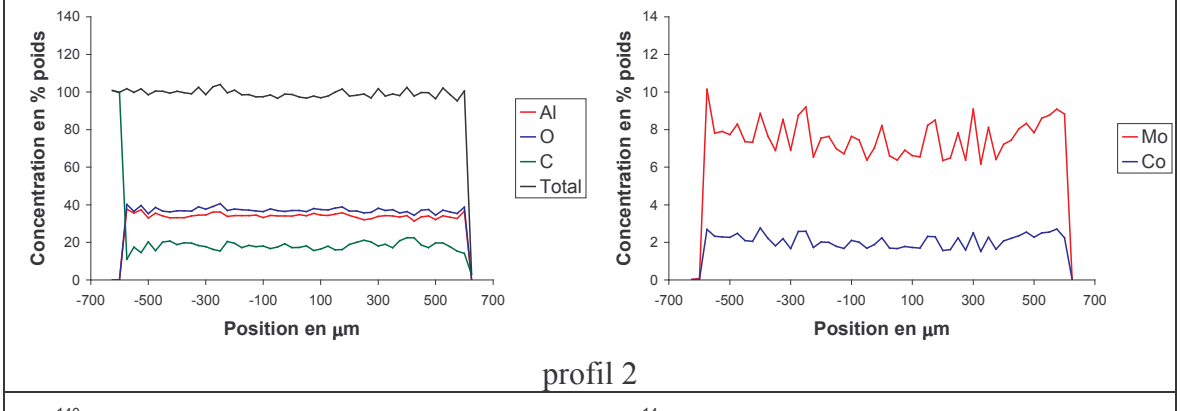


profil 5

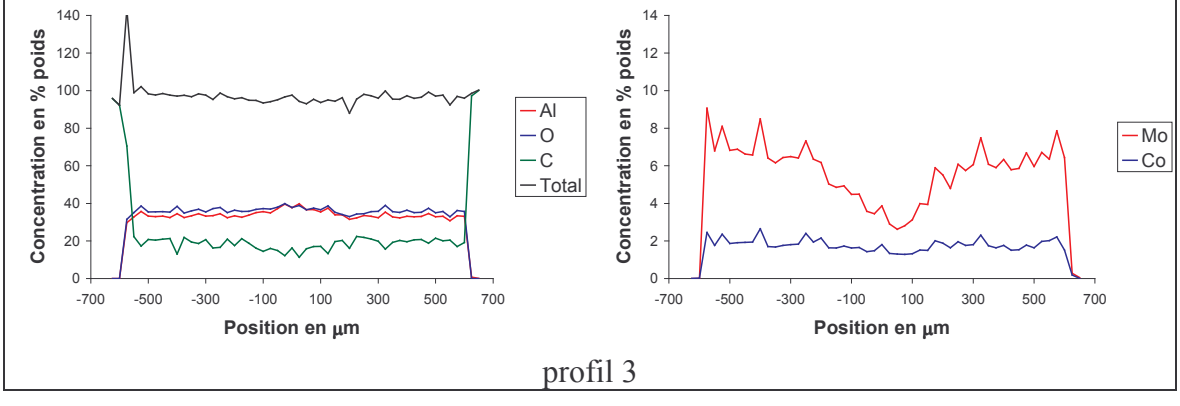
Enrobage résine méthacrylate



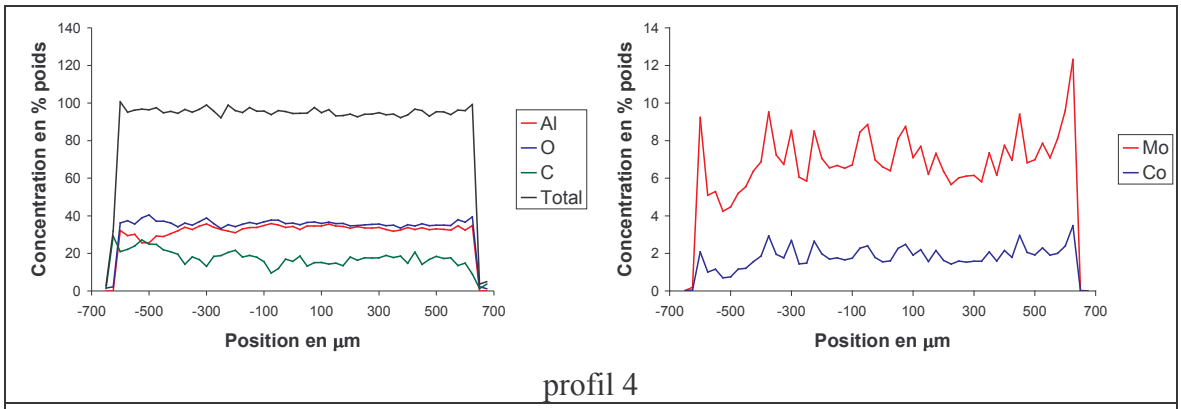
profil 1



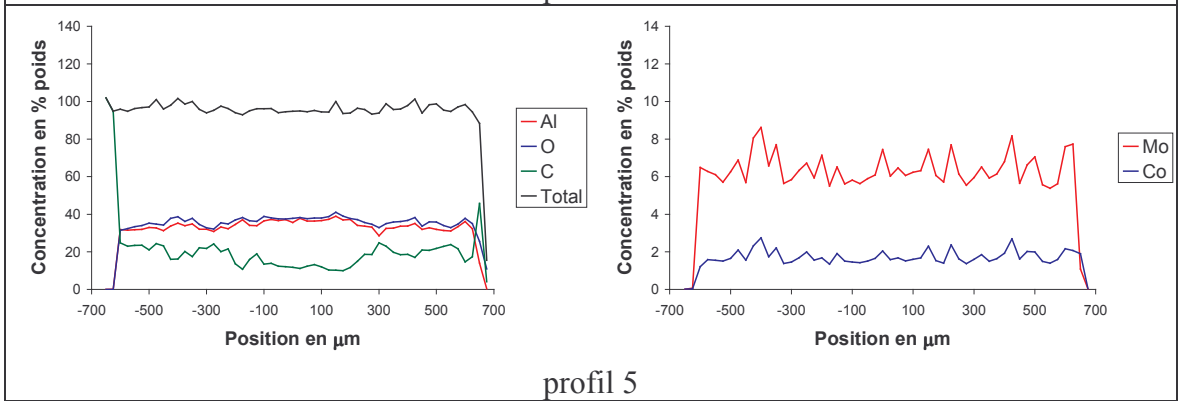
profil 2



profil 3



profil 4



profil 5

Résumé :

La microanalyse quantitative par sonde électronique est fréquemment utilisée pour mesurer la teneur locale en éléments actifs des catalyseurs hétérogènes. Toutefois, en utilisant les procédures habituelles, un déficit significatif dans le bilan local et le bilan moyen des concentrations est observé. Un programme Monte Carlo simulant les intensités mesurées en microanalyse X (raies caractéristiques et fond continu) a été écrit à l'aide des routines de PENELOPE. Nous avons inclus dans ce programme des modèles prenant en compte les différents phénomènes physiques susceptibles d'expliquer le déficit observé (caractère isolant de l'échantillon, rugosité, porosité, pertes d'énergie spécifiques aux interfaces). Les résultats de simulation ont montré que seule une rugosité importante (Ra>200 nm) pouvait conduire à un déficit de signal global significatif. Ceci nous a amené à rechercher une autre cause pour expliquer le déficit observé sur les catalyseurs mésoporeux. Des mesures sur une alumine mésoporeuse ont confirmé qu'en dosant l'aluminium, l'oxygène et le carbone un bilan des concentrations correct était obtenu. Le déficit est alors expliqué par la contamination importante de l'échantillon durant sa préparation, les composants des résines d'enrobage diffusant dans la porosité et réagissant avec la surface très réactive des supports de catalyseurs. Dans le cas de catalyseurs macroporeux, l'effet local de la rugosité est très important. Les simulations ont montré l'efficacité de la méthode Pic/Fond pour corriger ces effets locaux de rugosité. Les mesures réalisées sur des catalyseurs de reformage et d'hydrotraitement ont conduit à un bilan des concentrations correct et confirmé l'apport de la méthode Pic/Fond pour tendre vers une mesure quantitative locale.

Title :

Contribution of simulations for the optimization of quantitative electron probe micro analysis of heterogeneous catalysts

Summary :

Electron Probe Micro Analysis (EPMA) is frequently used to measure the local concentration of active elements in heterogeneous catalysts. However, when classical procedures are used, a significant deficit is observed both in local total concentration and mean total concentrations. A Monte Carlo program simulating measured intensities (characteristic lines and continuous background) has been written using PENELOPE routines. We have included in this program models taking into account the different physical phenomena likely to lead to the observed signal loss (insulating properties, roughness, porosity, energy loss at interfaces). Simulation results have shown that an important roughness (Ra>200nm) was the only parameter apt to lead to a significant total signal loss. This led us to inquire into another origin to explain the signal loss observed on mesoporous samples. Measurements conducted on a mesoporous alumina confirmed that measuring aluminum, oxygen and carbon leads to a correct total of concentrations. Signal loss is thus explained by the contamination of the sample during its preparation, the components of the embedding resin diffusing into the porosity and reacting with the reactive surface of the catalyst support. In the case of macroporous catalysts, local roughness effect is very important. The simulations have shown the efficiency of the Peak to Background method to correct these local roughness effects. Measurements conducted on reforming and hydrotreating catalysts have led to a correct total concentration and confirmed the contribution of the Peak to Background method to achieve local quantitative measurement.

Discipline :

Milieux denses et matériaux

Mots clés :

Microanalyse, Quantitative, Catalyseurs, Monte-Carlo, Rugueux, Poreux, Isolants

Laboratoire :

Division Physique et Analyse
Institut Français du Pétrole
1 et 4 avenue de Bois Préau
92852 Rueil Malmaison CEDEX