



HAL
open science

Utilisation combinée des rayons X et gamma émis lors de l'interaction avec la matière d'ions légers aux énergies intermédiaires : des mécanismes primaires de réaction aux applications

Alexandre Subercaze

► **To cite this version:**

Alexandre Subercaze. Utilisation combinée des rayons X et gamma émis lors de l'interaction avec la matière d'ions légers aux énergies intermédiaires : des mécanismes primaires de réaction aux applications. Physique Nucléaire Théorique [nucl-th]. Ecole nationale supérieure Mines-Télécom Atlantique, 2017. Français. NNT : 2017IMTA0053 . tel-01801822

HAL Id: tel-01801822

<https://theses.hal.science/tel-01801822v1>

Submitted on 28 May 2018

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

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

Thèse de Doctorat

Alexandre SUBERCAZE

*Mémoire présenté en vue de l'obtention du
grade de Docteur de L'École nationale supérieure Mines-Télécom Atlantique
Bretagne-Pays de la Loire - IMT Atlantique
sous le sceau de l'Université Bretagne Loire*

École doctorale :3M – Matières, Molécules et Matériaux

Discipline : Constituants élémentaires et physique théorique
Unité de recherche : SUBATECH – UMR 6457

Soutenue le 28/11/2017
Thèse N° : 2017IMTA0053

Utilisation combinée des rayons X et gamma émis lors de l'interaction avec la matière d'ions légers aux énergies intermédiaires : des mécanismes primaires de réaction aux applications

JURY

Rapporteurs :	Denis DAUVERGNE , Directeur de recherche CNRS, LPSC Grenoble Charles-Olivier BACRI , Directeur de recherche CNRS, CSNSM Orsay, Président du jury
Examineurs :	Lucile BECK , Ingénieur-Chercheur CEA, LMC14 Saclay Thomas CALLIGARO , Ingénieur de recherche, C2RMF Paris
Directeur de Thèse :	Vincent METIVIER , Professeur, IMT Atlantique, SUBATECH Nantes
Co-encadrant :	Ferid HADDAD , Professeur, Université de Nantes, SUBATECH, GIP ARRONAX Nantes
Co-encadrant :	Charbel KOUMEIR , Ingénieur de recherche, Université de Nantes, SUBATECH, GIP ARRONAX Nantes

Résumé

PIXE (Particle Induced X-ray Emission) et PIGE (Particle Induced Gamma-ray Emission) sont des méthodes d'analyse par faisceau d'ions, multiélémentaires et non destructives. Elles sont basées sur la détection des rayons X et gamma caractéristiques émis suite à l'interaction de particules chargées avec la matière. La méthode PIXE permet de quantifier les éléments de numéro atomique $Z > 11$ avec une limite de détection au niveau du $\mu\text{g/g}$ (ppm). Les rayons X émis par les éléments légers ($Z < 11$) sont fortement atténués par la matière, limitant la sensibilité de PIXE pour cette gamme de numéro atomique. Ces éléments peuvent légers être analysés, simultanément, par la méthode PIGE. Un des nombreux avantages de la méthode PIXE/PIGE est sa capacité à pouvoir effectuer différentes analyses (cartographie des concentrations, analyse en profondeur, objets précieux). Il est possible d'analyser des échantillons aussi bien homogènes que non homogènes. La méthode PIXE à haute énergie a été développée au cyclotron ARRONAX avec des faisceaux de particules pouvant atteindre 70 MeV. La technique PIXE à haute énergie permet, notamment, l'analyse d'échantillons épais et limite les risques d'endommagement. Premièrement la plateforme PIXE/PIGE à haute énergie est décrite. Ensuite une étude de la méthode PIGE à haute énergie ainsi que la mise en place d'un protocole de mesure de sections efficaces sont présentées. Pour finir les méthodes mises en place ainsi que les résultats obtenus lors de l'analyse de plusieurs types d'échantillons non homogènes (multicouches et granulaires) sont présentés et discutés.

Mots clés : Analyse par faisceau d'ions, PIXE/PIGE à haute énergie, cyclotron ARRONAX, échantillons granulaires, multicouches, analyse élémentaire, sections efficaces de production de gamma

Abstract

Particle Induced X-ray Emission (PIXE) and Particle Induced Gamma-ray Emission (PIGE) are multi-elemental and non-destructive techniques. They are based on the detection of characteristic X-ray and gamma emission induced by the interaction of accelerated charged particles with matter. Elements with an atomic number $Z > 11$ can be quantified reaching a limit of detection in the order of $\mu\text{g/g}$ (ppm). X-rays from light elements are strongly attenuated by matter. Therefore PIXE shows little sensitivity for light elements. Those elements are analyzed simultaneously using PIGE. One of the benefits of PIXE/PIGE is its ability to perform analysis with different requirements (elemental concentration mapping, in-depth analysis, valuable objects). Homogeneous and non-homogeneous samples can be studied thanks to PIXE/PIGE. High energy PIXE (HEPIXE) has been developed at the ARRONAX cyclotron using particle beams up to 70 MeV. Thus analysis of thick samples is achievable using HEPixe. Using high energy beams can also reduce the risk of damaging the sample. First of all, the high energy PIXE/PIGE platform developed at ARRONAX is described. Then the results given by high energy PIGE analysis and the experimental procedure for gamma emission cross section measurements are discussed. Finally the methods developed and the results obtained during the analysis of inhomogeneous samples (multi-layer and granular samples) are presented and discussed.

Key words : Ion beam analysis, High energy PIXE/PIGE, ARRONAX cyclotron, granular samples, multi-layer, elemental analysis,

Remerciements

Je tiens, tout d'abord, à remercier le directeur de Subatech, Bernd Grambow, de m'avoir permis de réaliser cette thèse au sein du laboratoire. Je remercie l'ensemble des membres du jury, Charles-Olivier Bacri, Denis Dauvergne, Lucile Beck et Thomas Calligaro, pour leur implication dans l'évaluation de mes travaux de thèse, leur relecture attentive du manuscrit et pour leurs remarques pertinentes. Merci également à Philippe Eudes et Denis Dauvergne pour avoir suivi mon travail pendant ces trois ans de thèse.

Ma plus grande reconnaissance revient à mon équipe encadrante, Vincent Métivier, Ferid Haddad et Charbel Koumeir. Grace à vous je n'ai pas vu ces 3 années passer. Je vous remercie de m'avoir fait confiance. Merci pour votre pédagogie, votre sens de l'écoute et votre disponibilité. L'ambiance de travail a toujours été extrêmement agréable, je vous remercie pour cela. Merci pour votre investissement et pour avoir contribué à la qualité du travail réalisé. Ce travail de thèse sous votre encadrement m'a permis de grandir en tant que personne et en tant que chercheur et scientifique. Je tiens à remercier tout particulièrement Charbel. Merci pour ton implication dans cette thèse. Merci d'avoir pris le temps de me transmettre ta passion et tes connaissances pendant nos nombreuses discussions, parfois tardives.

Un grand merci à Noël Servagent et à Arnaud Guertin pour votre aide avant/pendant et après les nombreuses expériences menées durant cette thèse ainsi que pour la relecture des différents articles réalisés. Merci Charlotte pour ton accueil dans le bureau et dans le groupe PRISMA. Merci pour tes nombreux conseils et services rendus et pour toutes les discussions que l'on a pu avoir au cours de ces 2 années à partager le même bureau. Merci Etienne pour ton enthousiasme et ta bonne humeur à toute épreuve. Que les dieux du topdeck soient avec toi pour la suite. Je tiens à remercier Elisabeth Lys et Xavier De la Bernaderie, membres du groupe PRISMA, qui ont contribué à l'ambiance agréable qui existe au sein du groupe. Merci Elisabeth de m'avoir permis d'accompagner les élèves ingénieurs en déplacement à Cherbourg.

Cette thèse n'aurait pas pu être réalisée sans le personnel du GIP ARRONAX. Je souhaite remercier l'ensemble de son personnel. Je remercie l'ensemble des membres du laboratoire Subatech, que j'ai eu le plaisir de côtoyer pendant ma thèse. Je remercie le personnel des services administratifs et techniques, de l'IMT et de Subatech qui ont permis le bon déroulement de cette thèse. Je ne pourrai pas écrire des remerciements sans remercier l'ensemble des stagiaires, thésards et post-doctorants de Subatech et d'ARRONAX avec qui j'ai passé de très bons moments que ce soit au labo ou en dehors. Merci à Lucia, Lucile, Javier, Guillaume, (Florian)², Estelle, Lauranne, Loïck, Loïc, Maddalena, Roberto, Daniel, Martin, Gabriel, Erwann, Antony, Audrey et Thiago. Et bien évidemment merci aux thésards venant de notre promo de M2 : Alex, Grégoire, Kevin, Benjamin et Fanny.

Je tiens à remercier ma belle famille et mes amis pour leurs soutiens tout au long de ces 3 années. Pour finir, je tiens à remercier ma famille. Un grand merci à mes parents pour leur soutien moral et financier qui m'a permis de faire de longues études. Merci d'avoir toujours cru en moi. Merci d'avoir cultivé en moi esprit critique et amour de la réflexion. Merci à mon frère, Julien, pour tous tes précieux conseils, merci d'avoir ouvert la voie de la recherche et de m'avoir incité à poursuivre en doctorat.

Et bien évidemment un énorme merci à toi, Fanny.

Table des matières

Introduction	1
1 De l'intérêt des méthodes combinées PIXE/PIGE à haute énergie	4
1.1 Les méthodes analytiques pour l'analyse élémentaire	4
1.1.1 Méthodes destructives	4
1.1.2 Méthodes non destructives	5
1.1.3 Synthèse	8
1.2 Interaction rayonnement matière à haute énergie	9
1.2.1 Interaction des particules chargées rapides avec la matière	10
1.2.2 Emission induite de photons X	16
1.2.3 Emission induite de photons γ	22
1.2.4 Interaction des photons avec la matière	25
1.3 La méthode PIXE/PIGE	29
1.3.1 Instrumentation des méthodes PIXE/PIGE	29
1.3.2 Les spectres typiques	30
1.3.3 Analyse d'un échantillon homogène	33
1.3.4 Analyse d'un échantillon non homogène	39
1.3.5 Endommagement et activation de l'échantillon	41
1.3.6 Avantages et limites de la méthode PIXE/PIGE	42
1.3.7 Nouveaux développements autour des méthodes PIXE et PIGE	42
1.4 PIXE/PIGE à haute énergie au cyclotron Arronax	43
2 La plateforme PIXE/PIGE à haute énergie du Cyclotron ARRONAX	45
2.1 La plateforme	45
2.2 Le cyclotron ARRONAX	46
2.2.1 Présentation	46
2.2.2 Fonctionnement du cyclotron	47
2.2.3 Caractéristiques des faisceaux	47
2.3 La casemate AX	48
2.4 Le banc PIXE automatisé	49
2.5 Les échantillons analysés et leurs caractérisations	50
2.5.1 Échantillons minces et multicouche	50
2.5.2 Échantillons granulaires	51
2.6 Les détecteurs	51
2.6.1 Les détecteurs semi-conducteurs	51
2.6.2 Détecteur LEGe	53
2.6.3 Détecteur Silicon Drift Detector (SDD)	56
2.6.4 Détecteur HPGe	57
2.6.5 Le détecteur LaBr ₃ :Ce	61

2.7	Caractérisation du faisceau	63
2.7.1	La forme et la taille du faisceau avant l'irradiation	63
2.7.2	La chambre d'ionisation pixélisée : DOSION	64
2.7.3	Mesure de l'intensité du faisceau	65
2.8	Chaînes et logiciels d'acquisition	67
2.9	Correction du temps mort	69
2.10	Extraction des données d'un spectre	69
2.11	Les logiciels de simulation	72
2.11.1	SRIM	72
2.11.2	ISICS	73
2.11.3	TALYS	73
3	Analyse d'échantillons multicouches par PIXE à haute énergie	74
3.1	Introduction	74
3.2	Méthode d'analyse	75
3.3	Procédure expérimentale	77
3.3.1	Dispositif expérimental	77
3.3.2	Echantillons analysés	78
3.4	Étude des paramètres de la méthode d'analyse	79
3.4.1	Le facteur d'auto atténuation f_{self}	79
3.4.2	L'atténuation de la couche effective : $\Delta\mu d$	81
3.5	Analyse d'échantillons multicouche	82
3.5.1	Échantillon simple	82
3.5.2	Échantillon composé de couches non détectables	83
3.5.3	Échantillon composé de deux couches du même élément	85
3.5.4	Performances de la méthode	87
3.6	Paramètres perturbant l'analyse	88
3.6.1	Influence de la fluorescence secondaire	88
3.6.2	Le coefficient d'atténuation massique $\frac{\mu}{\rho}$	89
3.7	Conclusion et perspectives	90
4	PIGE à haute énergie : HEPIGE au cyclotron ARRONAX	91
4.1	Introduction	91
4.2	Analyse HEPIGE	91
4.2.1	Dispositif expérimental	91
4.2.2	Échantillons analysés	92
4.2.3	Etude de HEPIGE : Irradiation avec le faisceau de deutons	93
4.2.4	Etude de HEPIGE : Irradiation avec le faisceau de protons	103
4.2.5	Conclusions	109
4.3	Mesure de section efficace d'émission de γ pour HEPIGE	110
4.3.1	Introduction	110
4.3.2	Méthodologie générale	110
4.3.3	Protocole n° 1	112
4.3.4	Protocole n° 2	115
4.3.5	Protocole n° 3	118
4.3.6	Protocole n° 4	122
4.3.7	Comparaison des données expérimentales obtenues avec le code TALYS	126
4.3.8	Synthèse	128
4.4	Conclusion	128

5	Analyse d'échantillons granulaires	130
5.1	Contexte et objectifs	130
5.2	Procédure expérimentale	131
5.2.1	Dispositif expérimental	131
5.2.2	Caractéristiques des sables	131
5.2.3	Échantillon utilisé pour la détermination de la composition du sable volcanique	132
5.2.4	Échantillons utilisés pour l'étude de l'influence des propriétés de l'échantillon sur l'analyse	133
5.3	Détermination de la composition du sable volcanique par HEPIXE/PIGE	134
5.3.1	Méthode itérative	137
5.3.2	Résultats	138
5.4	Étude de l'effet de la granulométrie et de la densité des échantillons . .	139
5.4.1	Sur les analyses PIXE à haute énergie	139
5.4.2	Sur les analyses PIGE à haute énergie	143
5.4.3	Conclusion	143
5.5	Discussion sur l'influence de la granulométrie sur l'intensité des rayons X détectés	144
5.5.1	Effet du changement de la composition chimique	144
5.5.2	Effet de la taille des grains	145
5.5.3	Conclusion	150
5.6	Étude de l'effet de l'humidité	150
5.6.1	Échantillons broyés	150
5.6.2	Echantillons non broyés	154
5.7	Conclusion et perspectives	156
	Conclusion	158
	Annexe	161

Table des figures

1.1	Schéma illustrant différentes méthodes d'analyse par faisceaux d'ions (IBA).	6
1.2	Spectre rayons X (a) et gamma (b) obtenus simultanément, à l'aide des détecteurs SDD et HPGe (voir chapitre 2) lors de l'irradiation d'un échantillon de sable de l'île de la Réunion par des deutons de 14,7 MeV.	10
1.3	Schéma de l'ionisation d'un atome produite par la collision avec un ion rapide	11
1.4	Pouvoir d'arrêt d'une matrice de craie pour des protons en fonction de leur énergie (SRIM).	12
1.5	Comparaison du parcours de protons de 3 et 70 MeV dans un échantillon de craie (100 % CaCO_3 avec une masse volumique de $2,3 \text{ gcm}^{-3}$).	13
1.6	Schéma représentant les processus des réactions nucléaires. Tiré de la thèse de Benck S. [18].	16
1.7	Niveaux d'énergie des états électroniques en fonction des nombres quantiques. Les flèches représentent les transitions radiatives permises (tirées de [79, 111]).	17
1.8	Énergies des raies K_{α_1} et L_{α_1} en fonction du numéro atomique Z [7].	18
1.9	Comparaison des sections efficaces d'ionisation expérimentales du titane en fonction de l'énergie des protons incidents, avec celles obtenues à l'aide du logiciel ISICS [101].	19
1.10	Comparaison des sections efficaces d'ionisation expérimentales de l'argent en fonction de l'énergie des protons incidents, avec celles obtenues à l'aide du logiciel ISICS [101].	20
1.11	Comparaison des sections efficaces d'ionisation expérimentales de l'or en fonction de l'énergie des protons incidents, avec celles obtenues à l'aide du logiciel ISICS [101].	20
1.12	Rendement de fluorescence de la couche K, en fonction du numéro atomique Z, calculé à l'aide de l'équation 1.8	21
1.13	Échantillon de niveaux d'énergie de ^{27}Al ainsi que les émissions gamma associées à sa désexcitation [8].	23
1.14	Domaine de prédominance des différents modes d'interaction des photons avec la matière, en fonction du Z du milieu et de l'énergie des photons incidents. Les lignes correspondent aux valeurs de Z et de E pour lesquelles les deux effets voisins présentent la même section efficace.	27
1.15	Évolution du coefficient d'atténuation massique totale du silicium en fonction de l'énergie des photons incidents, ainsi que la contribution des différents modes d'interaction des photons avec la matière. Tiré de la base de données NIST [7]	29
1.16	Dispositif expérimental type d'une expérience PIXE/PIGE.	30

1.17	Spectres de rayons X obtenus lors de l'irradiation d'un échantillon de sable volcanique par des faisceaux de deutons de 14,7 MeV et de protons de 67,4 MeV (haut). Un zoom sur la partie des spectres correspondante aux rayons X émis par l'échantillon est présenté (bas).	31
1.18	Spectre gamma obtenu lors de l'irradiation de la glaçure d'une céramique par des protons de 3,96 MeV, extrait de [61].	32
2.1	Dispositif expérimental utilisé pour effectuer des expériences PIXE/-PIGE à haute énergie au cyclotron ARRONAX	45
2.2	Photo du cyclotron ARRONAX en casemate centrale (CC).	46
2.3	Schématisation du principe de fonctionnement d'un cyclotron	47
2.4	Structure temporelle des faisceaux extraits à ARRONAX	48
2.5	Photo de la casemate AX dédiée à la recherche sous faisceau	49
2.6	Collimateur à quatre doigts situé au bout de la ligne AX3	49
2.7	Banc automatisé portant le râtelier de porte échantillons ainsi que le détecteur LEGe blindé.	50
2.8	Schématisation de la structure en bandes pour des matériaux isolants, semi-conducteurs et conducteurs	52
2.9	Le détecteur LEGe en passe d'être entouré de son blindage	54
2.10	Radiographie du détecteur LEGe obtenue par un tomographe à rayons X.	55
2.11	Efficacité expérimentale et modélisée du détecteur LEGe tirée des travaux de thèse de Mostafa Hazim	56
2.12	Détecteur SDD de la marque Ketek	57
2.13	Schéma du blindage du détecteur HPGe utilisé lors des expériences PIGE à ARRONAX	58
2.14	Influence du blindage sur les spectres PIGE obtenus pendant l'irradiation par un faisceau de deutons de 16 MeV. Résultat tiré des travaux de thèse de Diana El Hajjar Ragheb [52]	58
2.15	Le détecteur HPGe entouré par son blindage composé de briques de plomb et de paraffine	59
2.16	Efficacité du détecteur HPGe à 67 cm. Les points représentent les données expérimentales. La ligne représente l'ajustement utilisant la fonction puissance définie par l'équation 2.4	60
2.17	Suivi de l'évolution de la résolution en énergie du détecteur HPGe au cours du temps	61
2.18	Photo du détecteur LaBr ₃ :Ce	61
2.19	Comparaison de simulation GEANT4 de l'efficacité de détection de gamma pour différents détecteurs. Tiré de [115]	62
2.20	Spectre du LaBr ₃ enregistré en salle d'acquisition.	63
2.21	Reconstruction du faisceau.	64
2.22	Photo de la chambre d'ionisation DOSION	65
2.23	Courbe de calibration de l'émission de rayon X de la feuille moniteur en cuivre. Les points représentent les données expérimentales et la ligne l'ajustement par une fonction affine.	67
2.24	Schéma d'une chaîne d'acquisition utilisée en spectrométrie X ou gamma	68
2.25	Les différents cas rencontrés lors de l'extraction du nombre de photons détectés : (a) un seul pic bien défini et (b) deux pics qui se chevauchent	70
2.26	Détermination du bruit de fond sous le pic d'intérêt.	71

2.27	Ajustement de deux gaussiennes via l'utilisation de la fonction lsqcurvefit de Matlab.	72
3.1	Schéma représentant les couches atténuantes et la couche émettrice d'un échantillon multicouche.	75
3.2	Photo du dispositif expérimental utilisé pour l'analyse d'échantillons multicouches par HEPIXE. Lors des irradiations la chambre d'ionisation est placée entre la sortie de la ligne faisceau et l'échantillon analysé. . .	78
3.3	Variation de f_{self} , en fonction de ρd , calculée à l'aide de l'équation 3.4 pour le titane, l'argent et l'or et pour $\theta_1 = 45^\circ$ et $\theta_2 = 0^\circ$. Le facteur d'auto atténuation a été calculé pour le ratio $\frac{K_\alpha}{K_\beta}$	80
3.4	Variation de f_{self} en fonction de ρd calculée à l'aide de l'équation 3.4 pour l'or et pour $\theta_1 = 45/25^\circ$ et $\theta_2 = 0^\circ$. Le facteur d'auto atténuation a été calculé pour le ratios $\frac{L_\alpha}{K_\alpha}$ ou $\frac{L_\beta}{K_\alpha}$	81
3.5	Spectre rayons X de l'échantillon Ti-Ag-Au obtenu lors de son irradiation par des protons de 68 MeV pour $\theta=0^\circ$	83
3.6	Spectre rayons X de l'échantillon Al-Ti-Ag-Al obtenu lors de son irradiation par des protons de 68 MeV pour $\theta=0^\circ$	84
3.7	Spectre rayons X de l'échantillon Ti-Ag-Au-Ag obtenu lors de son irradiation par des protons de 68 MeV pour $\theta=0^\circ$	85
3.8	Schéma de la séquence des couches de l'échantillon étudiée.	86
4.1	Porte-échantillons de 17 mm de diamètre et de 5 mm d'épaisseur	92
4.2	Spectres gamma obtenus lors de l'irradiation des échantillons VS0 (haut), FS0 (bas) et vide par un faisceau de deutons de 14,7 MeV.	94
4.3	Nombre de gamma normalisés par la charge pour les différents échantillons, en fonction de la fraction massique de sable (en haut) et de la densité des échantillons (en bas). Les points sont les données expérimentales et les lignes les ajustements linéaires (avec le χ^2 associé).	97
4.4	Spectre obtenu lors de l'irradiation d'une cible d'aluminium de 480 μm par des deutons de 16,9 MeV.	100
4.5	Zoom sur le spectre gamma dans la gamme d'énergie du gamma de 417 keV.	100
4.6	Zoom sur le spectre gamma dans la gamme d'énergie du gamma de 2030 keV.	101
4.7	Évolution du rapport des pouvoirs d'arrêt des échantillons FS0 et FS13 en fonction de l'énergie des deutons.	102
4.8	Spectres gamma obtenus lors de l'irradiation des échantillons VS0 (haut), FS0 (bas) et vide par un faisceau de protons de 67,4 MeV.	104
4.9	Nombre de gamma normalisé pour les différents échantillons en fonction de la densité de sable dans les échantillons (en haut) et de la fraction massique de sable (en bas). Les points sont les données expérimentales et les lignes les ajustements linéaires (avec le χ^2 associé).	107
4.10	Comparaison de l'évolution du nombre de coup des gamma émis par les deux échantillons en fonction de la densité de silicium calculée.	109
4.11	Schéma du dispositif expérimental utilisé pour la mesure de section efficace d'émission de gamma lors de la mise en place du protocole expérimental n° 1.	112
4.12	Spectre gamma obtenu lors de l'irradiation de la cible numéro 6.	114

4.13	Efficacité du détecteur HPGe placé à 67 cm de la cible. Les points représentent les données expérimentales et la ligne l'ajustement utilisant la fonction puissance définie par l'équation 2.4	116
4.14	Sections efficaces d'émission des gamma de 843 et 1014 keV émis par l'aluminium et induite par des deutons. L'angle de détection est de 60°.	117
4.15	Zoom sur le spectre gamma obtenu lors de l'irradiation de la cible n° 3 dans la gamme en énergie des émissions de l'aluminium.	118
4.16	Schéma du dispositif expérimental utilisé pour la mesure de section efficace d'émission de gamma lors de la mise en place du protocole expérimental n° 3.	118
4.17	Efficacité du détecteur HPGe placé à 61 cm de la cible. Les points représentent les données expérimentales et la ligne l'ajustement utilisant la fonction puissance définie par l'équation 2.4	120
4.18	Pic à 1014 keV détecté lors de l'irradiation de la cible d'aluminium par le faisceau de deutons dégradé en amont par 78,48 μm de titane.	120
4.19	Comparaison des sections efficaces d'émission du 1014 keV mesurées en utilisant le protocole n° 2 et n° 3.	121
4.20	Pic à 843 keV émis lors de l'irradiation de la cible d'aluminium par le faisceau de deutons dégradé en amont par 78,48 μm de titane.	122
4.21	Schéma du dispositif expérimental utilisé lors de la mise en place du protocole n° 4.	123
4.22	Efficacité du détecteur HPGe placé à 50 cm de la cible. Les points représentent les données expérimentales et la ligne l'ajustement utilisant la fonction puissance définie par l'équation 2.4	124
4.23	Pic à 843 keV du spectre gamma obtenu lors de l'irradiation de la cible d'aluminium par le faisceau de 20,5 MeV.	124
4.24	Comparaison des sections efficaces d'émission du 1014 keV et 843 keV mesurées en utilisant le protocole n° 2, n° 3 et n° 4.	125
4.25	Comparaison des sections efficaces d'émission du 1014 keV obtenues aux énergies intermédiaires avec celles obtenues à plus basse énergie.	126
4.26	Comparaison des sections efficaces d'émissions gamma mesurées expérimentalement aux sections efficaces obtenues par simulation TALYS.	127
5.1	Photo du sable volcanique de l'île de la Réunion. L'hétérogranularité ainsi que l'hétérogénéité en composition sont visibles.	132
5.2	porte-échantillons de 17 mm de diamètre et de 5 mm d'épaisseur. A gauche sable de Fontainebleau et à droite sable volcanique non broyé.	133
5.3	Porte-échantillons du P-XRF adapté pour les expériences HEPIXE. A gauche vide, a droite rempli de sable.	134
5.4	Spectre rayons X obtenu lors de l'irradiation d'un échantillon de sable de l'île de la Réunion par un faisceau de deutons de 14,7 MeV en utilisant le détecteur SDD	135
5.5	Section efficace d'émission des rayons X K_α du Fer en fonction de l'énergie des deutons dans un échantillon de sable (SiO_2 et avec une densité de $2,95 \text{ g.cm}^{-3}$) obtenue par simulation ISICS	136
5.6	Schéma de la méthode itérative utilisée pour déterminer la composition du sable de l'île de la Réunion par la méthode HEPIXE/PIGE	137

5.7	Spectre rayons X des échantillons broyés (haut) et zoom sur les pics des éléments détectés pour étudier la répétabilité, obtenus avec le détecteur LEGe.	140
5.8	Spectre rayons X des échantillons broyés (haut) et zoom sur les pics des éléments détectés pour étudier la répétabilité, obtenus avec le détecteur LEGe.	141
5.9	Schema des émissions détectées des rayons X du calcium, titane et fer en fonction du type d'échantillon. Les grains sont schématisés par des carrés, une couleur représentant un élément chimique.	145
5.10	Schéma représentant la reproduction d'un disque par des rectangles. (a) le rectangle central, (b) le rectangle central et le deuxième rectangle. . .	146
5.11	Schema des échantillons de sable modélisés par des disques.	148
5.12	Nombre de rayons X détectés du calcium et du fer, normalisé par l'intensité calculée pour $r=400 \mu\text{m}$, en fonction du rayon d'un disque. Les résultats ont été obtenus à l'aide de la modélisation en disque des grains de sable.	149
5.13	Spectre rayons X des échantillons broyés (haut) et zoom sur les pics des éléments détectés (bas).	151
5.14	Évolution de $\overline{N_X^{Norm}}$, des raies K_α du Ca en fonction du taux d'humidité des échantillons. Les points correspondent aux données expérimentales et la ligne à un ajustement linéaire.	152
5.15	Évolution de $\overline{N_X^{Norm}}$, des raies K_α du Ti en fonction du taux d'humidité des échantillons. Les points correspondent aux données expérimentales et la ligne à un ajustement linéaire.	152
5.16	Évolution de $\overline{N_X^{Norm}}$, des raies K_α du Fe en fonction du taux d'humidité des échantillons. Les points correspondent aux données expérimentales et la ligne à un ajustement linéaire.	153
5.17	Spectre rayons X des échantillons non broyés (haut) et zoom sur les pics des éléments détectés (bas).	155
18	Portes échantillons de 17 mm de diamètre et de 5 mm d'épaisseur . . .	161

Liste des tableaux

1.1	Caractéristiques de différentes méthodes IBA	8
2.1	Caractéristiques des faisceaux utilisés	48
2.2	Calcul du nombre de particule par seconde et par paquet pour des faisceaux de protons et de deutons en fonction de l'intensité.	48
2.3	Caractéristiques du silicium et du germanium pour la détection des photons. Données extraites de [99]	53
2.4	Caractéristiques optimisées du détecteur LEGe	54
2.5	Activité interne du LaBr_3 :Ce induite par les décroissances β . Les données sont tirées de [8, 35]	63
2.6	Nombre de gamma détectés, corrigés du temps mort, dans les deux configurations.	69
3.1	Composition des échantillons utilisés pendant les expériences. La valeur entre parenthèses est l'épaisseur de la feuille donnée par le fournisseur.	79
3.2	Valeurs de $\Delta\mu d$ calculée, à l'aide de l'équation 3.5, pour la couche de titane composant l'échantillon $(\text{Al-Ti})_{50}$	82
3.3	Valeurs moyennes de $(\Delta\mu d)_{Ti}$ calculées à l'aide de l'équation 3.5 en fonction de l'épaisseur d'aluminium traversée par les rayons X du titane. Les rapports des épaisseur d'aluminium et des valeurs moyennes de $(\Delta\mu d)_{Ti}$ sont également présentés.	82
3.4	Résultats de l'analyse de l'échantillon multicouche simple obtenus en utilisant des spectres acquis à des angles de détection 0° et 45°	83
3.5	Résultats de l'analyse de l'échantillon multicouche simple obtenus en utilisant des spectres acquis à des angles de détection 0° et 45°	84
3.6	Valeurs de R pour les trois éléments détectés en fonction de θ	86
3.7	Valeurs de $\Delta\mu d$ pour l'argent et l'or en fonction de (θ_1, θ_2)	86
3.8	Résultats de l'analyse d'un échantillon multicouche composé de la répétition d'un élément. Les éléments sont listés dans leur ordre réel dans l'échantillon.	87
3.9	Nombre de rayons X, K_α et K_β , du titane normalisé par la charge du faisceau ainsi que le rapport $\frac{K_\alpha}{K_\beta}$ pour les deux échantillons.	88
3.10	Normalisation des valeurs expérimentales de $\Delta\mu d$ du titane et du cuivre par $\Delta\mu$ de l'aluminium extrait de la base de données NIST.	89
3.11	Valeurs de $(\Delta\mu d)'$ calculées pour le titane et le cuivre.	89
4.1	Propriétés des échantillons analysés. La colonne ID recense les noms donnés aux échantillons pour la suite de ce chapitre. Les échantillons possédant "-p" à la fin de leur ID sont des échantillons irradiés lors d'une autre campagne d'expérience avec le faisceau de protons uniquement.	93

4.2	Liste et origine des gamma émis lors de l'irradiation des échantillons FS0 et VS0 par un faisceau de deutons de 14,7 MeV.	95
4.3	Nombres de gamma détectés normalisés par la charge, pour chaque échantillon irradié par le faisceau de deutons de 14,7 MeV. (a) Échantillons de sable volcanique et (b) Échantillons de sable de Fontainebleau.	96
4.4	Valeurs du facteur p entre les échantillons de différentes humidités (valable pour les deux familles), en utilisant l'échantillon sec comme référence.	103
4.5	Fractions massiques de l'oxygène (gauche) et du silicium (droite) du sable volcanique obtenues par HEPIGE.	103
4.6	Liste et origine des gamma émis lors de l'irradiation des échantillons FS0 et VS0 par un faisceau de protons de 67,4 MeV.	105
4.7	Nombre de gamma, normalisé par la charge, pour chaque échantillon irradié par le faisceau de protons de 67,4 MeV. (a) Échantillons de sable volcanique et (b) Échantillons de sable de Fontainebleau.	106
4.8	Cibles utilisées pour la mesure de section efficace d'émission de gamma de l'aluminium induite par des deutons.	113
4.9	Origine des émissions gamma induites par l'interaction des deutons avec l'aluminium.	114
4.10	Nombre de gamma détectés de 843 keV normalisé par la charge du faisceau en fonction de l'énergie des deutons.	114
4.11	Composition des cibles, énergie des deutons et dispersion énergétique du faisceau dans l'aluminium.	115
4.12	Valeurs des sections efficaces d'émission des gamma prompts, de 843 et 1014 keV, induite par l'interaction d'un faisceau de deutons avec une cible d'aluminium.	117
4.13	Emission de gamma prompts du titane.	117
4.14	Épaisseur des dégradeurs utilisés, ainsi que l'énergie et la dispersion associée du faisceau dans la cible d'aluminium.	119
4.15	Valeurs des sections efficaces d'émission des gamma prompts, de 843 et 1014 keV, induite par l'interaction d'un faisceau de deutons avec une cible d'aluminium.	126
5.1	Diamètre des grains représentant 10 %, 50 % et 90% de la population des grains dans les sables. Les valeurs de granulométrie correspondent aux moyennes effectuées sur 3 mesures et les incertitudes aux écarts types associés.	132
5.2	Fractions massiques de départ (a_0) et fractions massiques finales (a_f) des éléments présents dans le sable de l'île de la Réunion, déterminées par une méthode itérative.	138
5.3	Nombre de rayons X détectés (normalisé par l'émission de la feuille moniteur) pour chaque élément étudié.	142
5.4	Moyenne du nombre de rayons X normalisé pour les éléments étudiés.	142
5.5	Profondeurs d'émission moyennes des rayons X détectés ainsi que leurs écarts-types. Les profondeurs sont calculées en utilisant l'équation 5.1 et le coefficient d'atténuation linéaire, μ déterminé à partir de la composition présentée dans le tableau 5.2.	143
5.6	Comparaison de l'intensité des gamma émis par les échantillons broyés et non broyés	143

5.7	Comparaison de la surface d'un disque de rayon r et de la surface obtenue à l'aide de notre méthode. Les résultats ont été obtenues avec $0.01^\circ < \alpha < 90^\circ$ suivant un pas de 0,01.	147
5.8	Évolution du nombre de rayons X détectés pour le calcium et le fer, calculé en utilisant notre modèle, en fonction de la taille des grains. . .	149
5.9	Moyenne du nombre de rayons X normalisé pour les éléments étudiés, en fonction du taux moyen d'humidité (sable broyé).	152
5.10	Valeurs de $\frac{\mu}{\rho_{sable}}$ (en $g^{-1}cm^2$) pour les trois taux d'humidité. Ces valeurs ont été calculées en ajoutant un pourcentage d'eau donnée à la composition du sable volcanique (tableau 5.2).	153
5.11	Normalisation de $\overline{N_X^{Norm}}$ par $\frac{\mu}{\rho_{sable}}$	154
5.12	Moyenne du nombre de rayons X normalisé pour les éléments étudiés, en fonction du taux moyen d'humidité.	156
5.13	Évolution de l'intensité des rayons X avec l'augmentation du taux d'humidité.	156
14	Nombre de rayons X normalisé des raies les plus intenses des échantillons de sable de l'île de la Réunion, en fonction du taux d'humidité, pour les deux expériences effectuées.	162
15	Valeurs du rapport R_x^0 pour les deux expériences	162

Introduction

Les analyses par faisceaux d'ions sont des méthodes basées sur la détection des rayonnements et particules émis lors de l'interaction d'ions avec la matière [112]. Elles permettent d'effectuer des analyses élémentaires, dont l'objectif est d'identifier et de quantifier les éléments présents dans un échantillon.

Ces techniques d'analyses sont couramment utilisées avec des protons et des particules alpha de quelques MeV dans de nombreux laboratoires dans le monde, et notamment en France comme par exemple AGLAE au C2RMF (Musée du Louvre, Paris) [108], le LEEL à Saclay [9], AIFIRA à Bordeaux [137] ou encore ANAFIRE à Lyon [59]. Le domaine d'application de ces méthodes est vaste et varié, allant de la biologie à l'étude des matériaux en passant par la géologie. De plus, l'un des avantages majeurs des analyses par faisceaux d'ions est leur caractère non destructif, ce qui en fait des méthodes de choix pour l'étude des objets précieux du patrimoine culturel.

La méthode PIXE/PIGE (Particle induced X-ray/Gamma-ray Emission) est une méthode d'analyse multi-élémentaire rapide et non destructive, basée sur la détection des rayons X et gamma émis suite aux interactions des particules incidentes avec les électrons et les noyaux des atomes présents dans l'échantillon. Les analyses PIXE atteignent des limites de détection permettant de quantifier les éléments traces (concentration de l'ordre du $\frac{\mu g}{g}$). PIXE n'est pas adaptée à l'analyse des éléments légers du fait de la forte atténuation des rayons X de basse énergie qu'ils émettent. La détection simultanée des gamma émis permet de pallier cette limitation. En effet, les gamma étant des photons de plus haute énergie, ils sont faiblement atténués par la matrice de l'échantillon. Si la sensibilité de la méthode PIGE est moindre que celle de PIXE, elle est cependant adaptée à l'analyse des éléments légers constituant la matrice d'un bon nombre d'échantillons. L'utilisation combinée des méthodes PIXE et PIGE permet donc d'analyser à la fois les éléments traces et la matrice légère composant un échantillon. Les analyses PIXE/PIGE peuvent être effectuées sous vide, sous atmosphère contrôlée, mais aussi à l'air, ce qui simplifie grandement leur réalisation. De nombreux échantillons (tableaux, échantillons archéologiques) présentent des hétérogénéités en profondeur. Le développement des méthodes PIXE [19, 42] et PIGE différentielles [16] permet l'analyse de ce type d'objets. Cette technique permet de déterminer l'épaisseur et l'ordre des couches et d'effectuer un profil en profondeur, sans endommager l'objet. Les échantillons présentant des inhomogénéités en surface, comme les échantillons granulaires (roche, sol) sont étudiés grâce à la méthode μ -PIXE/PIGE qui utilise des microfaisceaux de particules. Les profondeurs d'analyse typiques atteintes par la méthode PIXE/PIGE usuelle (à basse énergie) sont de l'ordre de la dizaine de μm .

Les analyses en profondeur d'échantillons épais peuvent être effectuées à l'aide de faisceaux de plus haute énergie (dizaines de MeV). Les premières expériences PIXE à haute énergie ont été conduites par Pineda et al [120, 121] et plus récemment par Denker et al [48] qui ont utilisé le faisceau de protons de 68 MeV du cyclotron ISL à Berlin. Tirant partie du grand parcours des protons de 68 MeV et de leur capacité

à induire l'émission des rayons X-K énergétiques, des objets recouverts d'une couche épaisse ($\sim 50-100 \mu\text{m}$) de résine ou de corrosion [46] ont été analysés. Si, dans ce cas, la faible variation des sections efficaces d'ionisation avec l'énergie de la particule incidente (et ainsi avec la profondeur dans les échantillons) simplifie l'analyse, elle ne permet pas l'utilisation de la méthode PIXE différentielle. Cependant le rapport des intensités K_α et K_β détectées, sensibles à l'atténuation de ces rayons X dans la matière, a déjà été utilisé pour analyser des échantillons multicouches comme les tableaux ou des objets archéologiques [47]. Des informations relatives à l'ordre et à la profondeur des couches ont pu être obtenues, mais en faisant des hypothèses sur la composition des tableaux. L'utilisation conjointe de la méthode PIGE devrait pouvoir apporter des informations complémentaires quant à cette composition. Mais, à notre connaissance, aucune analyse PIGE à haute énergie n'a encore été publiée.

Le groupe PRISMA du laboratoire SUBATECH développe la méthode PIXE à haute énergie en collaboration avec les équipes du cyclotron ARRONAX. Deux précédentes thèses ont contribué à la mise en place de cette méthode [52, 72]. Les travaux de D. Ragheb ont permis de déterminer les caractéristiques (bruit de fond, limite de détection...) des expériences PIXE à haute énergie au cyclotron ARRONAX. Des analyses PIXE ont également été effectuées et ont permis d'étudier des échantillons homogènes de sodalites et de mettre en place une méthode d'analyse d'échantillons multicouches simples (constitués de couches minces monoélémentaires) [124]. En complément, une campagne de mesure de sections efficaces d'ionisation à haute énergie (30-70 MeV) sur une large plage de numéros atomiques a été réalisée lors de la thèse de M. Hazim. Ces mesures expérimentales ont été comparées aux prédictions des modèles théoriques. Le travail de ma thèse s'inscrit donc dans le cadre du développement de la plateforme PIXE/PIGE à haute énergie auprès du cyclotron ARRONAX. Ces méthodes d'analyse par faisceaux d'ions font partie intégrante de la plateforme "Interaction de rayonnements avec la matière inerte et vivante" d'ArronaxPlus, équipement d'excellence (Equipex) du programme investissements d'avenir. Comme mentionné précédemment de nombreux objets analysés par PIXE sont hétérogènes. L'objectif principal de cette thèse est donc d'étudier l'effet des hétérogénéités des échantillons sur les analyses PIXE et de développer des méthodes permettant l'analyse de matériaux complexes, hétérogènes, granulaires ou multicouches, en tirant parti des avantages de la méthode PIXE/PIGE à haute énergie.

Ce manuscrit de thèse est organisé en 5 chapitres :

Dans le premier chapitre, les différentes méthodes couramment utilisées pour l'analyse élémentaire sont présentées et comparées. En relation avec les analyses par faisceaux d'ions, les notions d'interaction des particules chargées et des photons avec la matière sont ensuite abordées. Puis nous présentons en détail la technique PIXE/PIGE, ses principales caractéristiques et les méthodes permettant d'effectuer des analyses quantitatives, absolues ou relatives, en cible mince ou épaisse, homogène. Enfin, nous décrivons le contexte et les objectifs du travail de cette thèse autour du développement de la méthode PIXE/PIGE à haute énergie auprès du cyclotron ARRONAX.

Le deuxième chapitre est consacré à la description de la plateforme expérimentale PIXE/PIGE à haute énergie développée au cyclotron ARRONAX. Le cyclotron et les caractéristiques des faisceaux qu'il délivre sont présentés. Les différents dispositifs expérimentaux de notre plateforme (banc de mesure, porte-échantillons, détecteurs,

etc.) sont ensuite décrits. Les dispositifs de contrôle et de caractérisation du faisceau sont également présentés.

Le troisième chapitre aborde l'analyse d'échantillons multicouches par PIXE à haute énergie. Pour ces analyses, nous avons développé une méthode basée sur la variation du rapport des intensités K_α et K_β en fonction de l'angle de détection. Cette méthode d'analyse tire partie de la faible variation de la section efficace d'ionisation à haute énergie au sein des échantillons et du grand parcours des protons de 68 MeV utilisés. Les résultats obtenus à l'aide de cette méthode, appliquée à l'analyse d'échantillons multicouches composés d'éléments non détectés ou se répétant en profondeur, sont présentés et discutés.

Le quatrième chapitre est consacré à la méthode PIGE à haute énergie, et ainsi aux émissions gamma induites par l'interaction du faisceau avec la matière. Dans le but d'étudier cette méthode, nous avons effectué des expériences à l'aide de faisceaux de deutons de 17 MeV et de protons de 68 MeV. Nous avons pu ainsi démontrer que la méthode PIGE était sensible à différentes propriétés de l'échantillon en fonction du parcours des particules chargées. Pour combler le manque de données disponibles, nous avons mis en place un protocole de mesure de sections efficaces de production de gamma aux énergies de nos faisceaux. Les sections efficaces de production de gamma émis par l'aluminium lors du passage d'un faisceau de deutons, pour des énergies de 10 à 20 MeV, ont été obtenues.

Le cinquième chapitre présente l'utilisation combinée de PIXE et PIGE à haute énergie pour l'étude d'échantillons granulaires. Des échantillons de sable volcanique ont été analysés par PIXE/PIGE à haute énergie. La composition de ce sable a pu être déterminée. Une étude de l'influence de la densité, de la granulométrie et de l'humidité des échantillons sur le résultat des nos analyses est également présentée. Les résultats ont notamment montré que la granulométrie de l'échantillon a une influence sur l'analyse par PIXE.

Une conclusion, synthétisant les principaux résultats obtenus et les discussions associées, présentant les perspectives de poursuite, d'amélioration et d'application de ces travaux est finalement proposée.

Chapitre 1

De l'intérêt des méthodes combinées PIXE/PIGE à haute énergie

1.1 Les méthodes analytiques pour l'analyse élémentaire

Les méthodes analytiques permettent d'identifier et de quantifier les éléments présents, même en faibles quantités dites "traces", dans la matrice d'un matériau ou d'un échantillon. La connaissance de la composition chimique d'un échantillon est essentielle dans de nombreux domaines. Connaître la concentration de certains éléments clés dans le domaine des œuvres d'art et des objets du patrimoine culturel permet de remonter à l'origine et à leur provenance ainsi qu'aux procédés de fabrication. Il peut être important de déterminer les polluants ainsi que leur concentration, dans l'air ou dans l'eau, ce qui peut permettre de déterminer leur origine. Les analyses élémentaires trouvent des applications dans l'étude des alliages afin de contrôler leur niveau d'impuretés. Elles peuvent également être appliquées au domaine de la biologie et de la santé, où la détermination de la concentration de certains éléments est liée à certaines pathologies ou des troubles du métabolisme.

De nombreuses méthodes d'analyse permettant d'identifier et de quantifier les éléments dans des échantillons ont été développées. Chaque méthode présente ses avantages, sa gamme de sensibilité en numéro atomique Z , sa limite de détection et ses limitations. Certaines de ces méthodes sont destructives alors que d'autres permettent d'effectuer une analyse élémentaire sans détruire l'objet à analyser, ce qui correspond à du contrôle non destructif (CND).

1.1.1 Méthodes destructives

Il existe de nombreuses méthodes permettant l'analyse élémentaire. Parmi celles utilisées de nos jours, on peut distinguer la microscopie électronique [117] à balayage MEB et en transmission MET, l'analyse par spectroscopie des électrons d'Auger (AES) [51], les techniques de spectrométrie atomique optique (ICP-OES) [63], et la spectrométrie de masse [119] (AMS, ICP/MS, ICP/MS ablation laser). Les contraintes techniques de ces méthodes (sous vide, métallisation de l'échantillon, échantillon liquide nécessaire ou encore destruction de l'échantillon) impliquent un échantillonnage et une prépara-

tion préalable de l'objet à analyser. Dans certains cas, la quantité prélevée est telle que les objets analysés sont modifiés par ce prélèvement. Ces méthodes permettent d'atteindre des limites de détection de l'ordre du ppb (ng/g) (en fonction de l'élément et de l'échantillon).

1.1.2 Méthodes non destructives

Il existe également des techniques non destructives permettant d'effectuer des analyses élémentaires. Les plus couramment utilisées sont la fluorescence X (XRF) ou encore les méthodes d'analyse par faisceau d'ions (Ion Beam Analysis ou IBA) [112]. Ces méthodes sont basées sur la détection d'un rayonnement (particule chargée ou non, photon) émis après l'excitation de la matière par rayonnements ionisants. En utilisant des conditions expérimentales adaptées, l'excitation de la matière pourra être considérée comme non destructive.

1.1.2.1 La fluorescence X : XRF

La fluorescence X se base sur la détection des rayons X caractéristiques, émis après l'excitation des éléments présents dans l'échantillon à analyser, par des rayons X incidents, produits dans un tube radiogène. Elle permet d'effectuer des analyses rapides, multi-élémentaires et non destructives. Il existe deux méthodes d'analyses distinctes : l'analyse dispersive en longueur d'onde WDS (Wavelength dispersive spectrometry) ou en énergie EDS (Energy dispersive spectrometry) [49].

Lors d'une analyse WDS, les photons émis par la cible sont séparés par diffraction de Bragg sur un monocristal avant d'être détectés. Il est donc possible de sélectionner, via le réglage de l'angle d'inclinaison du cristal et la position du détecteur, la longueur d'onde caractéristique d'un élément, ce qui est un avantage majeur pour l'analyse des éléments traces. Il est possible de détecter uniquement le pic de l'élément trace sans qu'il soit parasité par l'émission très intense de la matrice. Une très bonne résolution en énergie est obtenue. L'analyse peut refléter l'environnement chimique de l'élément analysé. Cependant, pour pouvoir acquérir un spectre sur une large gamme en longueur d'onde, il faut faire varier l'angle d'inclinaison du cristal ainsi que la position du détecteur, ce qui augmente le temps d'analyse.

L'analyse EDS permet de déterminer l'énergie des photons détectés via l'utilisation de détecteurs semi-conducteurs. Une irradiation permet d'obtenir un spectre sur une gamme en énergie (définie par les caractéristiques du détecteur), l'analyse est donc multi-élémentaire et rapide. Contrairement aux analyses WDS les rayons X émis par les éléments traces et par la matrice sont détectés simultanément, ce qui dégrade la limite de détection de l'analyse. Le système de détection est faiblement encombrant. Les analyses EDS peuvent donc être portables en utilisant des tubes à rayons X miniatures.

Les limites de détection de la fluorescence X dépendent de l'élément et de l'échantillon analysé, mais elles sont typiquement de l'ordre de la dizaine de ppm ($\mu\text{g/g}$) [127]. Que ce soit en WDS ou EDS, la fluorescence X n'est pas adaptée pour l'analyse des éléments légers. En effet, leurs rayons X de fluorescence sont fortement atténués, lors d'analyse dans l'air. La méthode est donc peu sensible pour les éléments de $Z < 11$. Il est possible d'effectuer des analyses sous vide, pour augmenter la sensibilité aux éléments légers, mais cela induit des contraintes sur les échantillons analysés.

1.1.2.2 Les méthodes d'analyse par faisceau d'ions

Les méthodes d'analyse par faisceaux d'ions (ou IBA, pour Ion Beam Analysis) sont basées sur l'interaction des particules chargées (typiquement des protons de quelques MeV) avec la matière. La détection des rayonnements (particules chargées ou photons) issus de ces interactions permet d'identifier et de quantifier (sous certaines conditions) les éléments présents dans l'échantillon irradié. Chaque rayonnement secondaire contient une information sur l'échantillon, les méthodes IBA sont donc complémentaires. La nature du rayonnement détecté définit le type de méthode (voir figure 1.1).

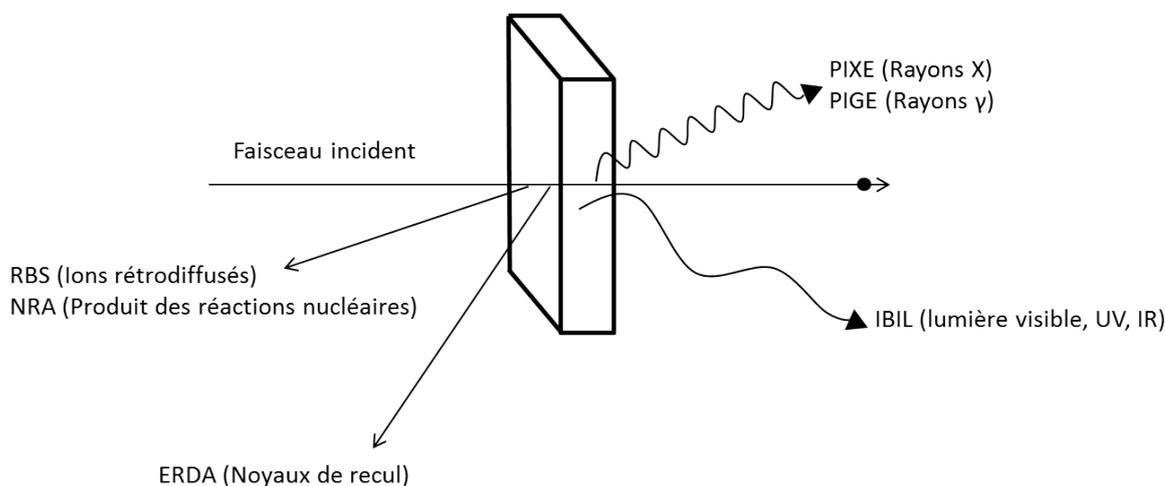


FIG. 1.1: Schéma illustrant différentes méthodes d'analyse par faisceaux d'ions (IBA).

Les méthodes IBA peuvent s'effectuer sous vide ou à l'air, ce qui permet dans ce cas de réduire les contraintes sur la préparation des échantillons. Cela est particulièrement intéressant pour l'analyse des objets fragiles (les objets du patrimoine culturel par exemple). Un des atouts majeurs des méthodes d'analyse par faisceau d'ions est la possibilité d'en utiliser plusieurs simultanément lors de la même irradiation. Cela permet de compenser les limites d'une méthode avec une autre. Par exemple, l'utilisation combinée des méthodes PIXE et PIGE permet de détecter et de quantifier les éléments traces et les éléments légers de la matrice.

Ci-dessous se trouve une brève description des différentes méthodes d'analyse par faisceau d'ions utilisées de nos jours.

La méthode RBS (Rutherford BackScattering) se base sur la détection des particules incidentes, généralement des protons ou des particules de quelques MeV, rétrodiffusées élastiquement ($>90^\circ$). Les expériences de RBS doivent être effectuées sous vide. Si elle permet d'effectuer une analyse multi-élémentaire [68] atteignant des sensibilités de 100 à 1000 ppm, elle est aussi couramment utilisée pour déterminer l'épaisseur des couches d'un échantillon [62]. Les profils en profondeur peuvent également être déterminés [78]. Elle permet d'analyser les éléments de numéro atomique $Z > 5$ en surface. Les profondeurs d'analyse sont de l'ordre de quelques μm ;

La méthode NRA (Nuclear Reaction Analysis) est basée sur la détection des particules chargées émises lors des réactions nucléaires entre les ions incidents et les noyaux de l'échantillon. Généralement, des faisceaux de protons ou de

particules alpha de quelques MeV sont utilisés, limitant ainsi le nombre de voies de réactions nucléaires pour ne pas compliquer l'analyse. Elle permet d'identifier et de quantifier les éléments légers présents dans un échantillon ($Z < 15$) [129, 144], avec une sensibilité de 1 à 1000 ppm, et de déterminer leurs profils de concentration sur des profondeurs de l'ordre du micron ;

La méthode IBIL (Ion Beam Induced Luminescence) est basée sur la détection des photons émis, dans les domaines des UV, IR ou du visible, lors de l'irradiation, généralement par des protons de quelques MeV, d'un échantillon. Ces photons émis proviennent des transitions mettant en jeu les électrons les plus externes, impliqués dans les liaisons chimiques et/ou la structure des solides. La méthode IBIL est donc sensible aux liaisons chimiques [75] contrairement aux autres méthodes IBA. Elle permet, notamment, de détecter les impuretés dans les matériaux pouvant atteindre une vingtaine de μm d'épaisseur [25, 105, 147] ;

Les analyses ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis) se basent sur la détection des atomes de l'échantillon, éjectés par recul élastique. Il est nécessaire que l'ion incident soit plus lourd que l'élément analysé pour pouvoir effectuer une analyse ERDA. Les faisceaux utilisés sont généralement de quelques MeV. Elle permet de quantifier et d'effectuer des profils de concentration des éléments légers [97], sur des profondeurs allant de 0,1 μm à 0,5 μm . Elle est également très sensible aux éléments légers, la quantification de l'hydrogène est possible par ERDA [28] ;

La méthode PIXE (Particle Induced X-ray Emission) est basée sur la détection des rayons X émis par les atomes suite à leurs excitation ou ionisation par un faisceau de particules chargées. L'analyse PIXE, utilisant des protons ou des particules alpha de quelques MeV, présente une bonne sensibilité (5 à 100 ppm en cibles épaisses). Elle est peu sensible pour les éléments légers ($Z < 11$) du fait de la forte atténuation de leurs rayons X. Les profondeurs d'analyse sont de l'ordre de 0,1 à 10 μm avec des faisceaux de l'ordre de quelques MeV (nous verrons par la suite qu'elles peuvent être plus grandes avec des particules incidentes plus énergétiques) ;

La méthode PIGE (Particle Induced Gamma-ray Emission) se base sur la détection des rayons gamma émis suite aux réactions nucléaires entre les particules incidentes et les noyaux atomiques de la cible. PIGE permet la détection des éléments légers constituant la matrice des échantillons. La méthode PIGE utilise des protons, des deutons ou encore des particules alpha de quelques MeV. Sa profondeur d'analyse est fonction du parcours du faisceau dans la cible, elle est généralement de 10 à 50 μm . La méthode PIXE étant peu sensible pour les éléments légers, ces deux méthodes sont couramment utilisées simultanément. Les applications des méthodes PIXE et PIGE sont détaillées dans la partie 1.3.7.

Le tableau 1.1 présente les principales caractéristiques des méthodes IBA présentées ci-dessus.

Méthode	Particule incidente	Profondeur d'analyse	sensibilité ($\mu\text{g/g}$ ou ppm)	Rayonnement détecté	Application
RBS	p, α \sim MeV	1-2 μm	100 à 1000	Ion incident rétrodiffusé	Épaisseur des couches/ Profil de concentration
NRA	p, α \sim MeV	$\simeq \mu\text{m}$	1 à 1000	Particule éjectée	Quantification des éléments légers
ERDA	Ions lourds \sim MeV	0,1 à 0,5 μm	10 à 1000	Atomes de la cible	Quantification des éléments légers
IBIL	p \sim MeV	\sim 10 μm	-	Lumière : UV, IR, visible	Détection des défauts et des impuretés
PIXE	p, α \sim MeV	0,1 \sim 10 μm	5 à 100 en cibles épaisses	Rayons X	Analyse multi-élémentaire pour $Z>11$
PIGE	p, d, α \sim MeV	10 à 50 μm	100 à 1000	Rayons gamma	Analyse multi-élémentaire d'éléments légers

TAB. 1.1: Caractéristiques de différentes méthodes IBA

1.1.3 Synthèse

1.1.3.1 Comparaison des méthodes destructives et non destructives

Il existe de nombreuses méthodes analytiques permettant de déterminer la composition d'un échantillon et certaines de ses propriétés (épaisseur des couches, profil de concentration) avec leurs avantages et limitations propres. Les méthodes destructives ont l'avantage d'atteindre des limites de détection très basses et ainsi de pouvoir analyser les éléments ultra-traces (ng/g). Cependant, elles nécessitent la préparation de l'échantillon et donc sa destruction, partielle ou totale, ce qui n'est pas toujours possible, notamment pour des échantillons uniques ou précieux (objets du patrimoine culturel). De plus il faut s'assurer que l'échantillon préparé soit représentatif de l'objet analysé. Les méthodes non destructives sont moins sensibles. Elles permettent d'atteindre des limites de détection de l'ordre du $\mu\text{g/g}$ sans altérer l'échantillon. Cependant, effectuer une analyse par des méthodes IBA nécessite l'accès à un accélérateur de particules. Il est clair que ces deux types de méthodes analytiques n'ont pas les mêmes domaines d'applications, le choix d'une méthode va donc dépendre de l'échantillon à analyser. Les méthodes non destructives sont adaptées à l'étude des objets précieux du patrimoine culturel, qu'il ne faut pas altérer par exemple.

1.1.3.2 Comparaison fluorescence X et IBA

Comparons maintenant les méthodes non destructives entre elles. L'utilisation de la fluorescence X permet d'atteindre une bonne sensibilité ($\mu\text{g/g}$) en analyse WDS mais les analyses sont lentes et limitées à un certain nombre d'éléments. De plus, l'utilisation d'un faisceau de rayons X non mono-énergétique rend la quantification complexe, en EDS comme en WDS. L'analyse XRF est peu sensible aux éléments légers ($Z<11$). Les méthodes IBA, utilisant des faisceaux d'ions, ont quant à elles, ont l'avantage d'être rapides et pour certaines multi-élémentaires (PIXE, RBS, PIGE), il est possible d'atteindre des limites de détection comparables aux analyses XRF. De plus, en couplant plusieurs analyses simultanément il est possible de quantifier les éléments légers (matrice) comme les éléments lourds.

1.1.3.3 Techniques IBA

Parmi les méthodes d'analyse par faisceau d'ions, la méthode PIXE est celle qui permet d'atteindre les meilleures limites de détection et ainsi d'analyser les éléments traces. En couplant la méthode PIXE à la méthode PIGE, il est possible de quantifier simultanément les éléments légers majoritaires (matrice) des échantillons et les éléments traces. De plus, il est également possible de déterminer l'épaisseur et les profils en concentration en utilisant la méthode PIXE différentielle, qui se base sur la variation du parcours des ions incidents dans l'échantillon (voir partie 1.3.7). La méthode PIXE/PIGE est donc une méthode permettant d'accéder à de nombreuses informations et propriétés des échantillons sans les endommager.

Une des principales limitations des méthodes IBA, et donc de PIXE/PIGE est leur faible profondeur d'analyse. L'utilisation de faisceau d'ions de basse énergie (quelques MeV) permet d'analyser sur une profondeur d'une dizaine de μm . Pour effectuer des analyses en profondeur, il est possible d'utiliser des faisceaux plus énergétiques (quelques dizaines de MeV) : c'est la méthode PIXE/PIGE à haute énergie. Le parcours de ces faisceaux est de plusieurs millimètres. La méthode PIXE/PIGE à haute énergie est l'objet d'étude de ces travaux de thèse.

1.2 Interaction rayonnement matière à haute énergie

Les principes physiques de l'interaction des rayonnements avec la matière sont les fondements des méthodes d'analyse par faisceaux d'ions. Il est possible de scinder les phénomènes physiques mis en jeu lors d'analyses par faisceaux d'ions en deux étapes :

- d'une part la physique des interactions entre les particules chargées incidentes et la matière ;
- d'autre part les principes physiques régissant l'interaction des émissions induites (par le passage des particules chargées).

Les faisceaux de particules utilisés lors de ces travaux de thèse étant de plus haute énergie (10-68 MeV) que celles utilisées habituellement (< 5 MeV), l'interaction des ions dans cette gamme d'énergie sera présentée ci-après. Les méthodes PIXE et PIGE étant au cœur de mes travaux, la physique de l'émission X et gamma ainsi que de leurs interactions avec la matière est également décrite dans cette section.

La figure 1.2 représente un exemple de spectres de rayons X et gamma (le nombre de photons détectés en fonction de leur énergie) obtenus lors de ces travaux de thèse. On constate que ces spectres sont constitués d'une partie continue sur laquelle des pics correspondant aux émissions des éléments présents dans l'échantillon s'ajoutent. L'objectif ici est donc de décrire les principes physiques, régissant l'interaction du faisceau incident, l'émission des photons induits et leurs interactions avec la matière. Ce sont ces phénomènes physiques qui permettent d'obtenir et de comprendre les spectres X et gamma nécessaires aux analyses PIXE/PIGE.

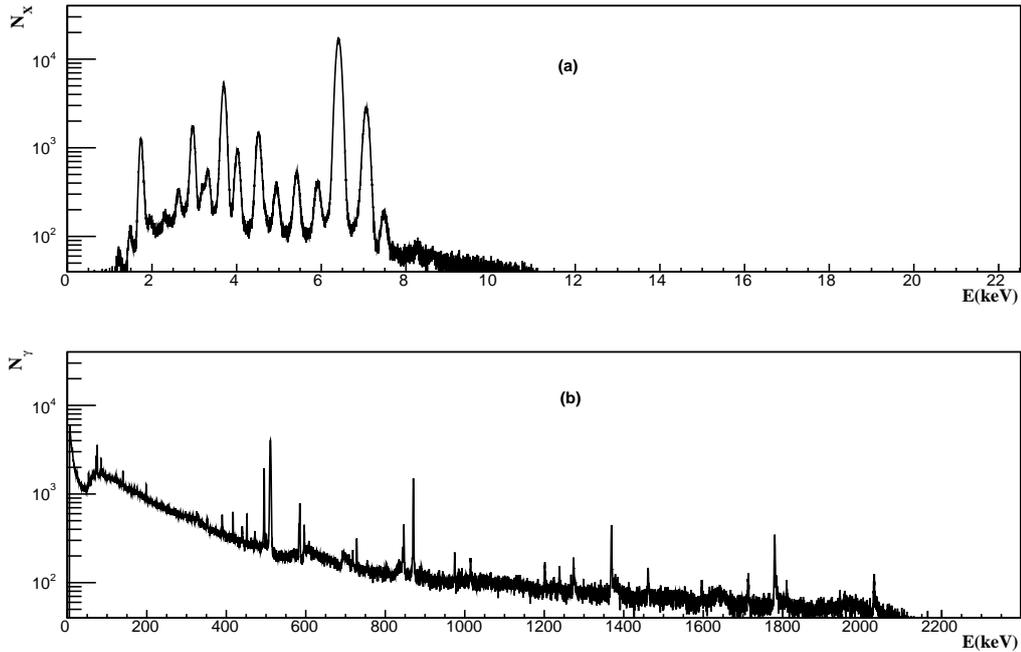


FIG. 1.2: Spectre rayons X (a) et gamma (b) obtenus simultanément, à l'aide des détecteurs SDD et HPGe (voir chapitre 2) lors de l'irradiation d'un échantillon de sable de l'île de la Réunion par des deutons de 14,7 MeV.

1.2.1 Interaction des particules chargées rapides avec la matière

Dans ce travail, l'énergie des ions utilisés est comprise entre 10 et 68 MeV. Ces particules chargées peuvent être considérées comme des ions rapides car leurs vitesses sont plus élevées que la vitesse moyenne des électrons des atomes de la cible. Un ion rapide peut interagir avec les électrons des atomes ou bien avec leurs noyaux via différents mécanismes. En utilisant les lois régissant ces phénomènes, il est possible de déterminer la probabilité associée aux processus d'interaction ou à leurs résultantes (émission de rayon X, de gamma...).

1.2.1.1 Section efficace

La notion de section efficace permet de quantifier la probabilité d'occurrence d'une réaction ou interaction entre particules : réaction nucléaire, diffusion de particules, interaction des photons avec la matière, etc. La section efficace associée à une réaction est homogène à une surface, elle est généralement exprimée en barn ¹. Elle va dépendre de la nature du projectile incident, de son énergie, ainsi que des paramètres de l'atome ou du noyau cible (pour les réactions qui vont nous intéresser dans la suite de ce travail).

1.2.1.2 Interaction avec le cortège électronique

Lorsqu'une particule de haute énergie interagit avec les électrons du cortège des atomes, elle va leur transférer une partie de son énergie. Ce transfert d'énergie entraîne

¹1 barn= 10^{-24} cm²

l'excitation ou l'ionisation de l'atome. La figure 1.3 représente une schématisation de l'ionisation d'un atome provoquée par la collision d'une particule chargée rapide et d'un électron d'une couche interne de l'atome.

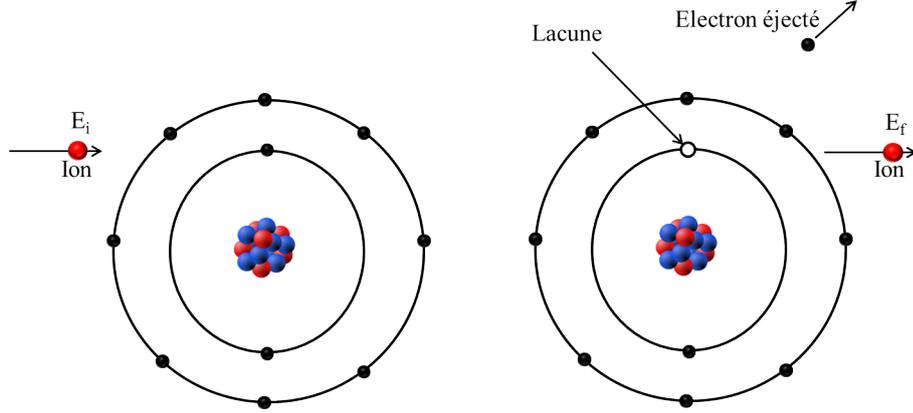


FIG. 1.3: Schéma de l'ionisation d'un atome produite par la collision avec un ion rapide

La particule perd son énergie lors des interactions multiples avec les cortèges électroniques des atomes rencontrés. L'atome, qui a été excité ou ionisé, revient à son état fondamental en réarrangeant son cortège électronique. Ce réarrangement peut être accompagné d'émissions de photons dont la gamme d'énergie dépend des couches ionisées/excitées (l'émission induite de rayons X est décrite dans la section 1.2.2). L'énergie dégagée lors du réarrangement peut également être communiquée sous forme d'énergie cinétique à un électron qui va être éjecté (on parle alors d'électron Auger). Les électrons éjectés lors de l'ionisation ou les électrons Auger interagissent avec la matière, ces interactions sont décrites dans la section 1.2.1.4. La méthode PIXE se base sur la détection des rayons X émis (voir section 1.2.2).

1.2.1.3 Pouvoir d'arrêt et parcours

En interagissant avec la matière, les ions perdent de l'énergie le long de leur parcours. Ils sont alors ralentis et peuvent s'arrêter dans la cible si son épaisseur est suffisamment grande. La perte d'énergie par unité de longueur $\frac{dE}{dx}$ est la combinaison de la perte d'énergie des ions lors de l'interaction avec les électrons, $\left(\frac{dE}{dx}\right)^{elec}$, et avec les noyaux (par interaction coulombienne), $\left(\frac{dE}{dx}\right)^{nuc}$, de l'échantillon. L'une des deux composantes prédomine en fonction de l'énergie des ions incidents. On définit le pouvoir d'arrêt du milieu $S(E)$ comme suit :

$$S(E) = -\frac{1}{\rho} \frac{dE}{dx} = -\frac{1}{\rho} \left(\left(\frac{dE}{dx}\right)^{elec} + \left(\frac{dE}{dx}\right)^{nuc} \right). \quad (1.1)$$

avec ρ la densité de l'échantillon. Pour des protons d'énergie variant de 1 à 70 MeV dans une cible d'aluminium, le pouvoir d'arrêt électronique est environ 1500 fois supérieur au pouvoir d'arrêt nucléaire (résultat obtenu l'aide du logiciel SRIM [154] présenté en section 2.11.1). Dans les gammes d'énergies qui sont utilisées pour nos expériences, la perte d'énergie des ions par interaction coulombienne avec les noyaux est généralement négligeable par rapport à la perte d'énergie par interaction électronique. La perte d'énergie électronique peut être estimée à l'aide de l'équation de Bethe-Bloch :

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{4\pi Z_i^2 e^4 Z_c N}{8\pi^2 \epsilon_0^2 m_e \nu^2} \left(\ln \left(\frac{2m_e c^2 \beta^2 \gamma^2}{I} \right) - \beta^2 \right), \quad (1.2)$$

avec Z_i et Z_c les numéros atomiques de l'ion incident et de l'atome cible respectivement, c la vitesse de la lumière, ν la vitesse de l'ion incident, m_e la masse de l'électron, e la charge élémentaire, N le nombre d'atomes de numéro atomique Z_c par unité de volume, et I le potentiel d'excitation et d'ionisation moyen de l'atome cible. β et γ sont les paramètres tirés de la relativité restreinte définis comme : $\beta = \frac{\nu}{c}$ et $\gamma = \frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}}$. Cette formule est valable si la vitesse de l'ion incident est plus grande que la vitesse des électrons du milieu sur leur orbitale.

La perte d'énergie dans un milieu composé, $\left(\frac{dE}{dx}\right)_{comp}$, est calculée à l'aide de la loi de Bragg [93] :

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)_{comp} = \sum_{i=1}^n w_i \left(\frac{dE}{dx}\right)_i, \quad (1.3)$$

avec w_i les fractions massiques des éléments i présents dans le milieu et $\left(\frac{dE}{dx}\right)_i$ leurs pertes d'énergies électroniques associées. Le pouvoir d'arrêt massique, $S = \frac{1}{\rho} \frac{dE}{dx}$, obtenu avec le logiciel SRIM, d'une matrice de carbonate de calcium (100 % CaCO_3 avec une masse volumique de $2,3 \text{ g.cm}^{-3}$), en fonction de l'énergie des protons incidents, est représenté dans la figure 1.4. La craie est régulièrement utilisée comme couche préparatoire dans les peintures [47, 104]. Dans de nombreuses analyses de tableau par PIXE, la matrice est donc supposée être composée de craie (CaCO_3). On peut constater que plus l'énergie des ions est grande plus le dépôt d'énergie est faible.

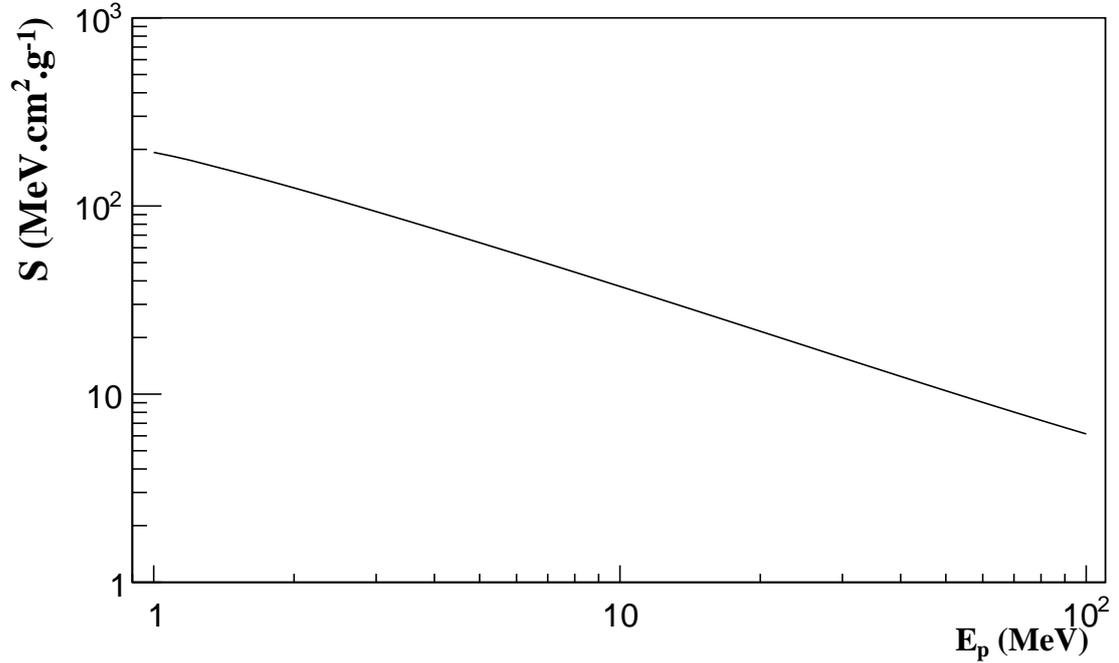


FIG. 1.4: Pouvoir d'arrêt d'une matrice de craie pour des protons en fonction de leur énergie (SRIM).

Le parcours d'un ion dans la matière est défini comme la distance parcourue jusqu'à ce qu'il ait perdu toute son énergie et s'arrête. Ce parcours, P , est fonction du pouvoir d'arrêt et il est défini par l'équation suivante [93] :

$$P = \int_{E_0}^0 \left(-\frac{dE}{dx}\right)^{-1} dE. \quad (1.4)$$

La comparaison des parcours de protons de 3 et 70 MeV, obtenus par simulation SRIM, dans une matrice de craie est représentée dans la figure 1.5. On constate que les protons de 70 MeV pénètrent bien plus en profondeur que les protons de 3 MeV : 21 mm contre 83 μm . Pour un parcours fixé, la dispersion angulaire est d'autant plus grande que l'énergie incidente des particules est faible.

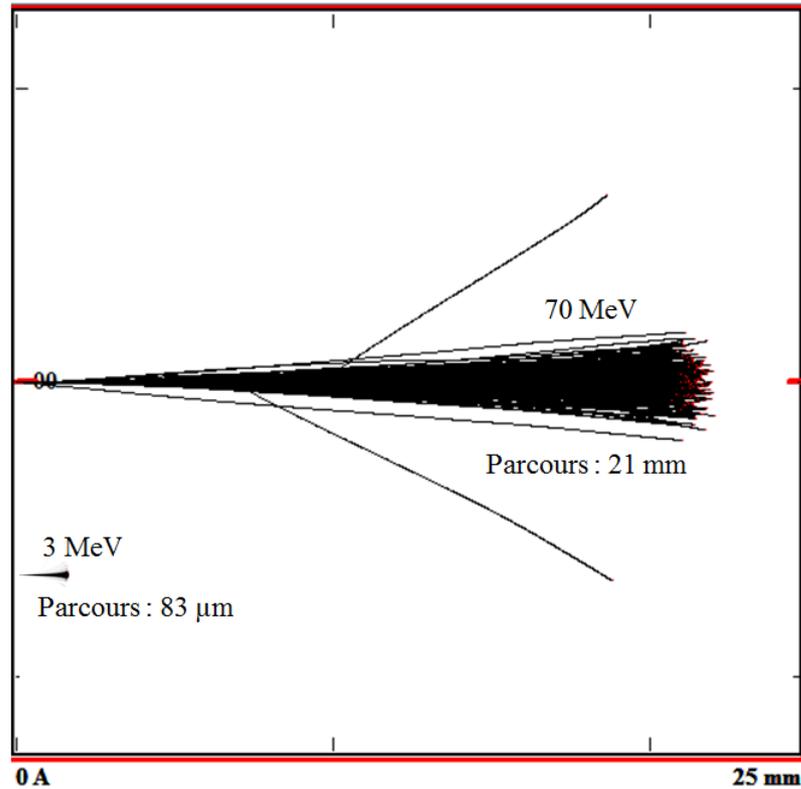


FIG. 1.5: Comparaison du parcours de protons de 3 et 70 MeV dans un échantillon de craie (100 % CaCO_3 avec une masse volumique de $2,3 \text{ g cm}^{-3}$).

Pour une énergie donnée, plus la masse de la particule augmente plus son parcours diminue. Le parcours d'un deuteron est donc plus faible que celui d'un proton de même énergie. Plus le numéro atomique de la cible augmente, plus le parcours d'un projectile d'une énergie donnée diminue.

Le passage d'un faisceau d'ions dans une cible élargit la distribution énergétique des particules. La dispersion énergétique dépend de l'énergie des ions incidents. La dispersion énergétique d'un faisceau de protons de 3 MeV, après avoir traversé une cible de $30 \mu\text{m}$ de carbonate de calcium, est de 1,1 % (résultat obtenu à l'aide de simulation SRIM). Pour un faisceau de protons de 68 MeV qui traverse la même cible, la dispersion énergétique est de 0,03 %.

1.2.1.4 Perte d'énergie radiative des électrons

La description des phénomènes physiques qui apparaissent lors de l'interaction des ions rapides avec la matière a montré que des électrons peuvent être éjectés (ionisation, effet Auger). En plus de la perte d'énergie inélastique par collisions avec les électrons du milieu, ces électrons produits sont freinés et déviés par le champ coulombien des noyaux. L'énergie perdue lors de ces interactions est émise sous forme d'un rayonnement électromagnétique appelé rayonnement de freinage ou Bremsstrahlung. La perte

d'énergie linéaire associée au rayonnement de freinage peut être modélisée par l'équation suivante [87] ;

$$-\left(\frac{dE}{dx}\right)_b = \frac{NEZ_c(Z_c + 1)e^4}{137m_e^2c^4} \left(4 \ln\left(\frac{2E}{m_e c^2}\right) - \frac{4}{3}\right). \quad (1.5)$$

Cette équation montre que la perte d'énergie par radiation augmente avec l'énergie des électrons et le numéro atomique du milieu. Ce rayonnement de freinage crée un bruit de fond continu dans les spectres PIXE.

1.2.1.5 Interaction avec le noyau

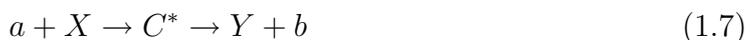
Les ions rapides sont suffisamment énergétiques pour pouvoir franchir la barrière coulombienne et interagir avec le noyau, ce qui induit des réactions nucléaires. En supposant que le maximum de la barrière coulombienne correspond à la situation où le projectile et la cible sont au contact, on obtient dans le centre de masse :

$$B_c = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_i Z_c e^2}{d} = 1,18 \frac{Z_i Z_c}{A_i^{1/3} + A_c^{1/3}} \quad (\text{en MeV}), \quad (1.6)$$

les indices i et c représentent l'ion incident et la cible respectivement et en considérant les rayons nucléaires $r = r_0 A^{1/3}$ avec $r_0 = 1,22$ fm.

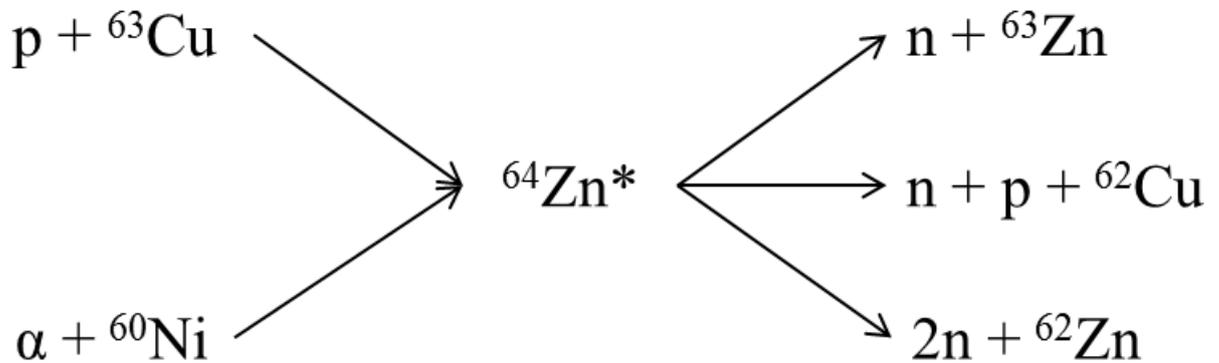
Les ions peuvent diffuser élastiquement, ils ne vont pas perdre d'énergie pendant la collision, seule leur trajectoire est modifiée. Ce processus ne participe donc pas à la perte d'énergie. Cependant, il participe à la diffusion angulaire et donc à l'éclatement du faisceau. Pour les processus de réactions inélastiques (lorsque l'ion incident transfère une partie de son énergie au noyau cible), il existe plusieurs modèles permettant de décrire ces réactions, le modèle de réaction directe, le modèle de noyau composé et le modèle de prééquilibre. Leur domaine de validité dépend de l'énergie de l'ion incident et du paramètre d'impact. Ces modèles sont représentés dans la figure 1.6. L'utilisation de ces trois modèles permet de décrire l'ensemble des distributions angulaires et de l'énergie des particules en voie de sortie [88, 93, 152]. En effet, en fonction des paramètres initiaux d'une réaction (énergie, paramètre d'impact), un même processus (diffusion inélastique par exemple) peut donner des distributions angulaires et énergétiques des particules émises différentes.

Les réactions nucléaires qui se produisent à faibles énergie incidente (10-20 MeV), et dont le paramètre d'impact est petit par rapport au rayon du noyau peuvent être décrites par le modèle du noyau composé [93]. Après un certain nombre de collisions successives entre la particule incidente et les nucléons du noyau, l'ensemble de l'énergie incidente est répartie aux nucléons du système projectile + noyau. Il y a équilibre thermodynamique. Cependant, l'énergie transmise aux nucléons du noyau n'est pas suffisante pour permettre leur éjection. Ces réactions conduisent à un état intermédiaire (voir équation 1.7) le noyau composé, et peuvent être décrites en deux étapes : la formation et la décroissance du noyau composé.



Le noyau composé peut décroître par de multiples voies, l'hypothèse principale qui est formulée dans ce modèle est que la probabilité relative d'une voie de décroissance vers un noyau final est indépendante de la manière dont s'est formé le noyau composé. La probabilité de décroissance dépend uniquement de l'énergie totale transmise au

système. Le noyau composé "oublie" son processus de formation (si le moment angulaire du noyau composé est le même dans les 2 voies de réaction). L'équation suivante donne un exemple de formation et de décroissance du noyau composé ${}^{64}\text{Zn}^*$.



L'émission des particules en voie de sortie se fait de manière isotrope dans le référentiel du centre de masse.

Pour des énergies plus élevées, on introduit le modèle de pré-équilibre et celui des réactions directes [93]. Le modèle de pré-équilibre décrit l'état du système noyau + particule incidente, avant l'état d'équilibre thermodynamique qu'est le noyau composé. Lorsque le système tend à répartir son énergie équitablement entre les nucléons pour atteindre l'équilibre, des particules peuvent être émises sur une large gamme en énergie et dans toutes les directions. Cependant, la voie de sortie étant plus corrélée à la voie d'entrée que pour le noyau composé, l'émission dans la direction du projectile est privilégiée.

Le modèle des réactions directes décrit des réactions dont les paramètres d'impact favorisent l'interaction de la particule incidente avec les nucléons périphériques. Contrairement à la formation du noyau composé, les interactions ne se font pas en deux étapes, les particules incidentes interagissent avec les nucléons périphériques du noyau. Il existe une forte corrélation entre la voie d'entrée et la voie de sortie des réactions directes. Les particules sont émises avec de hautes énergies et essentiellement dans la direction du projectile.

Le temps pour l'émission des particules en voie de sortie est différent selon les réactions. Le modèle de noyau composé décrit les réactions plus lentes alors que les réactions décrites par le modèle de réaction directe sont plus rapides.

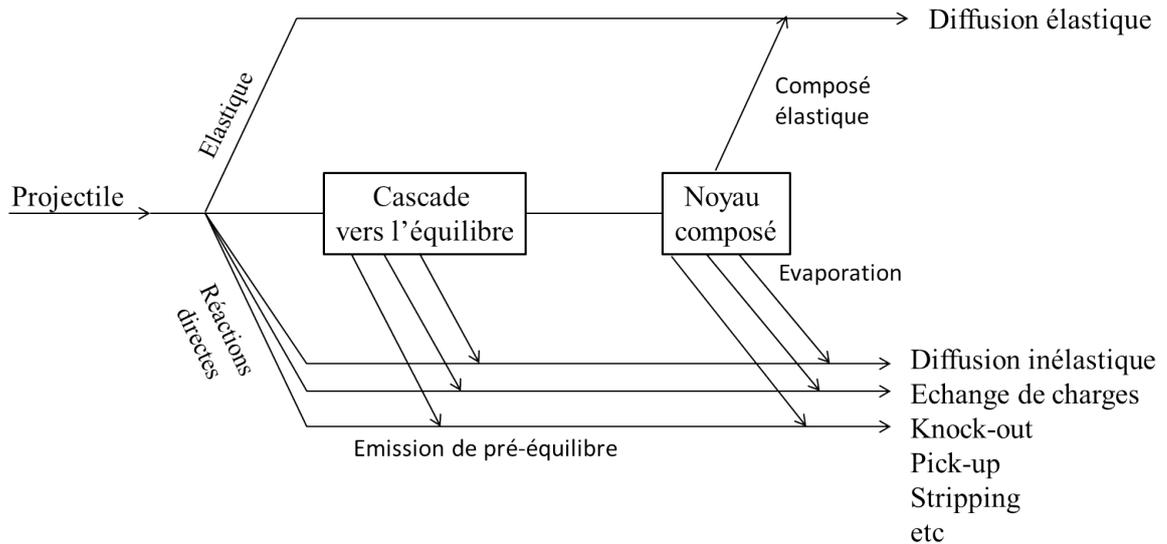


FIG. 1.6: Schéma représentant les processus des réactions nucléaires. Tiré de la thèse de Benck S. [18]

Les réactions nucléaires en excitant les noyaux atomiques induisent l'émission de photons gamma. La méthode PIGE est basée sur leur détection. Les caractéristiques de l'émission de gamma induite par l'interaction des particules chargées avec la matière, sont décrites dans la section 1.2.3.

1.2.2 Emission induite de photons X

Comme mentionné dans la section précédente, le passage d'ions rapides dans la matière induit l'excitation et/ou l'ionisation des atomes du milieu. Les atomes retrouvent alors un état stable en réarrangeant leur cortège électronique. La lacune générée sur l'orbitale est comblée par un électron d'une couche plus externe. L'électron passe alors d'un niveau moins lié à un niveau plus lié. Cette transition est donc accompagnée d'une émission d'énergie. Cette énergie peut être évacuée sous la forme d'une émission de rayons X, dont les propriétés vont être décrites dans cette section.

1.2.2.1 Les transitions radiatives permises

Les transitions radiatives permises, ainsi que la répartition en énergie des états électroniques d'un atome, sont définies dans le cadre du modèle en couche atomique. Elles sont illustrées sur la figure 1.7.

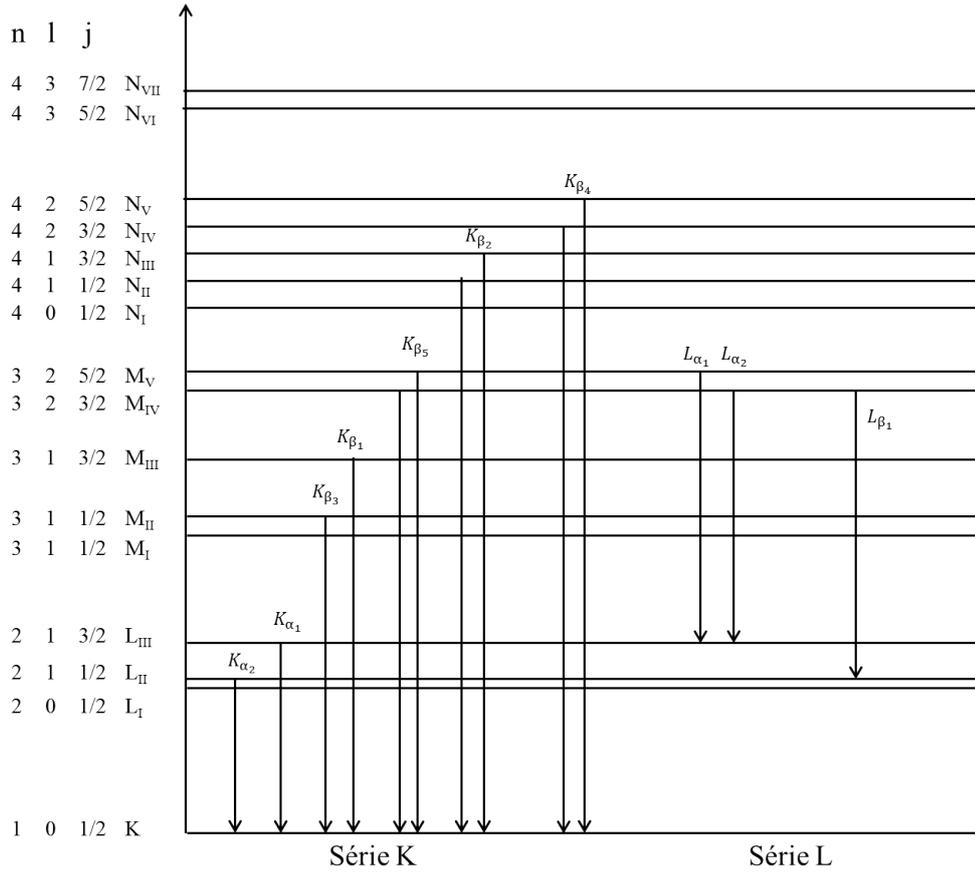


FIG. 1.7: Niveaux d'énergie des états électroniques en fonction des nombres quantiques. Les flèches représentent les transitions radiatives permises (tirées de [79, 111]).

Cette répartition d'états est fonction de trois nombres quantiques ; n , l et j qui régissent le nombre maximum d'électrons pouvant occuper un état donné [38]. Le nombre quantique principal définit la couche d'appartenance de l'électron : K pour $n=1$, L pour $n=2$, M pour $n=3$ ainsi de suite. l représente le nombre quantique orbital et j le nombre quantique associé au moment angulaire total, incluant le spin de l'électron. D'après le modèle en couche atomique, seules certaines transitions électromagnétiques, de type dipolaire électrique, sont autorisées par les règles de sélection suivantes :

$$\Delta l = \pm 1, \Delta j = 0 \text{ ou } \pm 1$$

Ces règles de sélection imposent les transitions permises qui sont illustrées sur la figure 1.7. On peut constater que l'énergie des rayons X induits est liée aux niveaux d'énergie des atomes. Chaque atome aura donc une série de raies X propres. Ces énergies permettent donc d'identifier les atomes présents dans les échantillons. Les énergies des raies K_{α_1} et L_{α_1} en fonction du numéro atomique Z sont représentées sur la figure 1.8.

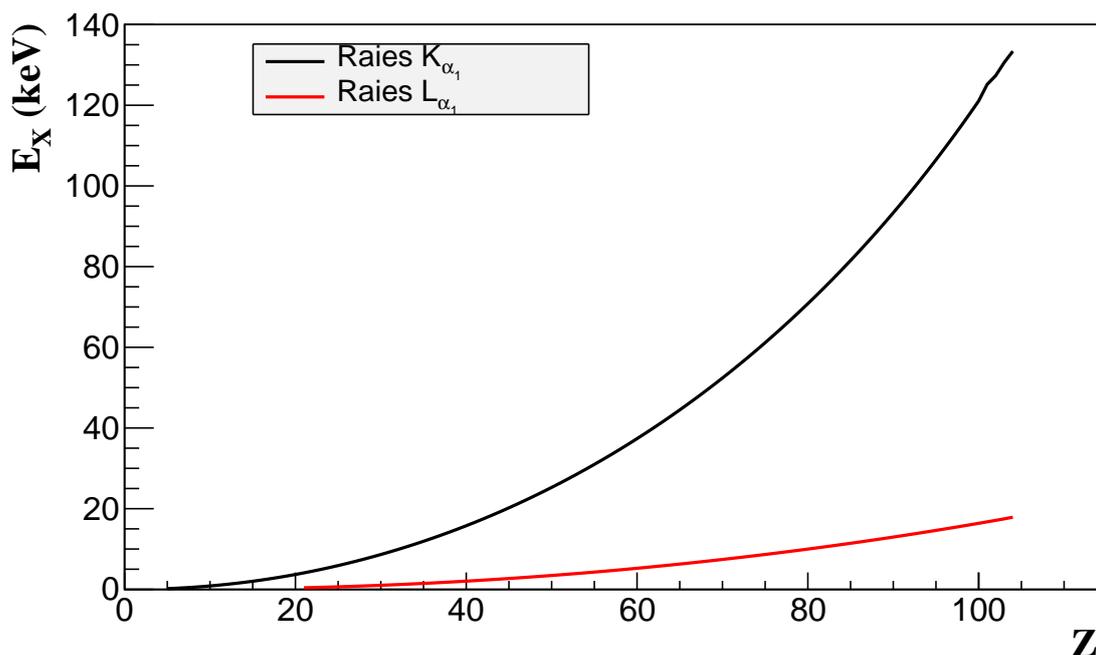


FIG. 1.8: Énergies des raies K_{α_1} et L_{α_1} en fonction du numéro atomique Z [7].

Pour un atome de numéro atomique Z , les raies les plus énergétiques sont les raies K, ensuite les raies L puis M.

1.2.2.2 La fluorescence secondaire

Après leur émission, les rayons X émis dans l'échantillon peuvent également interagir avec les autres atomes de l'échantillon et les ioniser, c'est la photo-ionisation (voir section 1.2.4.1). Cette ionisation induit une nouvelle émission de rayons X appelée fluorescence secondaire. Seules les couches dont l'énergie d'ionisation est inférieure à l'énergie du rayon X peuvent être ionisées, et donc, seuls les éléments plus légers que l'élément émetteur peuvent être à l'origine de fluorescence secondaire. De plus la photo-ionisation est plus probable lorsque la différence d'énergie entre la raie X et l'énergie d'ionisation de la couche est faible [111]. Si une (ou plusieurs) raie est émise de manière très intense alors il est possible que la fluorescence secondaire soit non négligeable et que sa non prise en compte entraîne des erreurs dans la quantification (surestimation des concentrations) avec la méthode PIXE. Dans les travaux présentés dans cette thèse, l'effet de la fluorescence secondaire est étudié lors de l'analyse d'échantillons multicouche (voir chapitre 3). La matrice des autres échantillons (granulaires) analysés étant composée d'éléments très légers, ils ne peuvent pas induire la fluorescence secondaire des autres éléments présents dans l'échantillon ($Z_{matrice} < Z_{elem}$).

1.2.2.3 La section efficace d'ionisation

La section efficace d'ionisation d'une couche atomique donnée, σ_i , décrit la probabilité d'ionisation lors de l'interaction d'une particule chargée avec le cortège électronique. Les mesures expérimentales des sections efficaces d'ionisation de la couche K du titane, de l'argent et de l'or en fonction de l'énergie des protons incidents sont comparés aux

sections efficaces obtenues par des modèles théoriques dans la figures 1.9, 1.10, 1.11 (tirée de la thèse de Mostafa Hazim [72]). Ces sections efficaces théoriques sont obtenues en utilisant les modèles ECPSSR (Energy loss Coulomb repulsion Perturbated Stationary State Relativistic theory) et RECPSSR (Relativistic Energy loss Coulomb repulsion Perturbated Stationary State Relativistic theory) définis dans le logiciel ISICS (voir section 2.11.2). Ces modèles sont basés sur l'approximation d'onde plane de Born (PWBA) [95] à laquelle des corrections sont apportées. Les effet relativistes des électrons de la cible ainsi que la déviation coulombienne, la perte d'énergie et les effets relativistes de l'ion incident sont corrigés dans le modèle RECPSSR [96]. Les nombreuses données expérimentales disponibles à basse énergie [22, 100, 103] montrent que les résultats des modèles sont en bon accord avec l'expérience. Les mesures des sections efficaces d'ionisation de la couche K à haute énergie (30-70 MeV), effectuées lors des travaux de thèse de Mostafa Hazim [72], ont montrées que le modèle RECPSSR permet de bien reproduire les données pour les éléments de numéro atomique intermédiaire ($Z=47$) et lourd ($Z=79$). Pour les éléments plus légers ($Z=22$), il existe une différence entre le modèle et les données expérimentales. Les travaux de Mostafa Hazim ont montrés que pour les éléments légers les données à haute énergie sont bien reproduites par le modèle empirique de Kahoul [82].

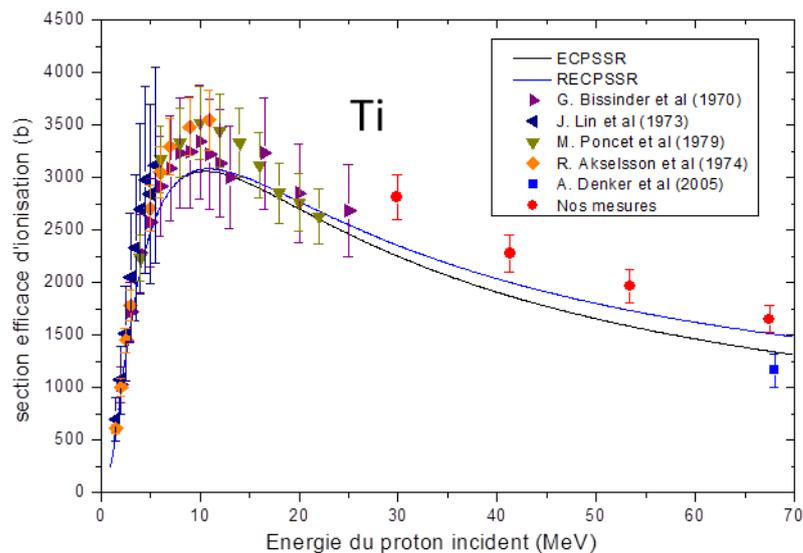


FIG. 1.9: Comparaison des sections efficaces d'ionisation expérimentales du titane en fonction de l'énergie des protons incidents, avec celles obtenues à l'aide du logiciel ISICS [101].

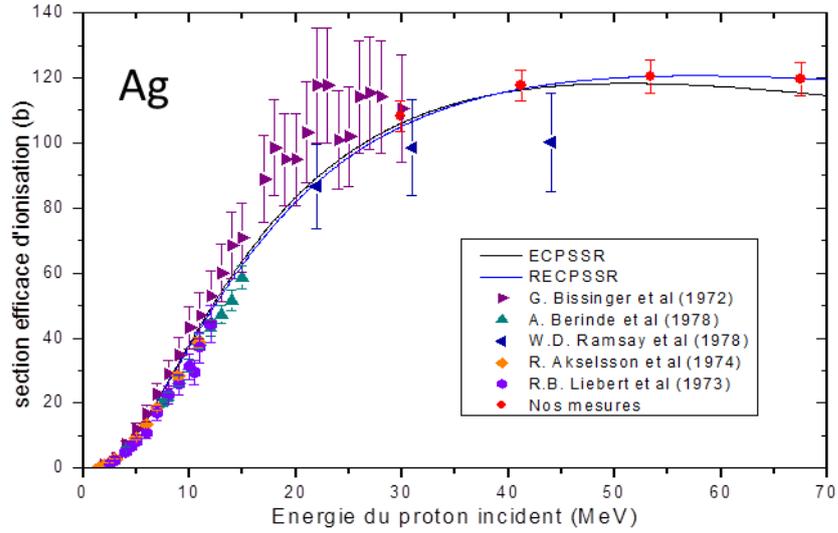


FIG. 1.10: Comparaison des sections efficaces d’ionisation expérimentales de l’argent en fonction de l’énergie des protons incidents, avec celles obtenues à l’aide du logiciel ISICS [101].

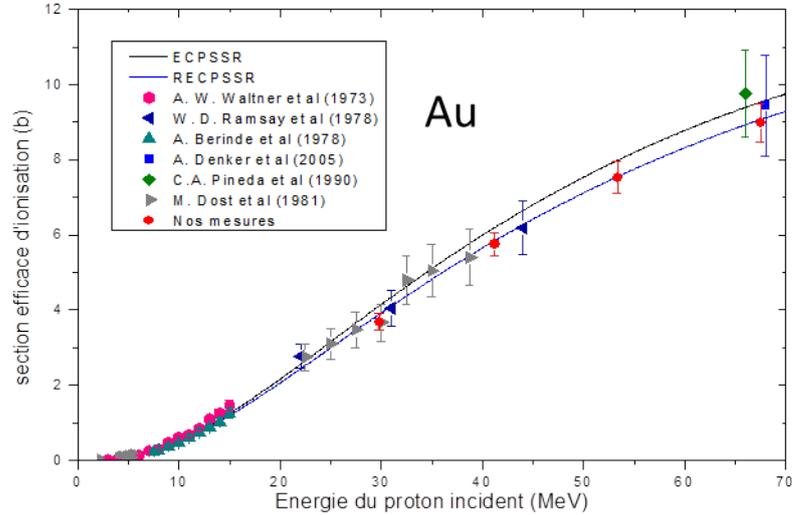


FIG. 1.11: Comparaison des sections efficaces d’ionisation expérimentales de l’or en fonction de l’énergie des protons incidents, avec celles obtenues à l’aide du logiciel ISICS [101].

Pour les éléments légers, les sections efficaces sont maximales pour des faisceaux de basse énergie, ce maximum se situe à $E \simeq \frac{M_i}{m_e} E_K$ avec M_i la masse de la particule incidente. Pour les éléments de numéros atomiques intermédiaires et élevés, la section efficace d’ionisation augmente avec l’énergie de la particule dans la gamme d’énergie présentée (jusqu’à 70 MeV ici).

1.2.2.4 Le rendement de fluorescence

Comme mentionné précédemment, lors de l’interaction des particules chargées avec les électrons du milieu, il peut y avoir réarrangement du cortège électronique qui s’accompagne d’une émission d’énergie. Cette énergie peut être évacuée sous forme d’un photon (fluorescence) ou être transmise à un électron de l’atome qui est éjecté (émission d’électron Auger). Ces deux phénomènes sont en compétition. Leur contribution

relative est caractérisée, pour un élément Z et une couche donnée, par le rendement de fluorescence ω . Ce rendement représente la probabilité pour qu'une lacune créée sur une couche donne lieu à l'émission d'un photon X. Cette probabilité est définie comme le rapport entre le nombre de photons émis sur le nombre de lacunes créées dans une couche donnée. Le rendement de fluorescence de la couche K, ω_k , peut être calculé par une expression semi-empirique [15] donnée par l'équation 1.8

$$\omega_k = \frac{p^4(Z)}{1 + p^4(Z)} \quad (1.8)$$

avec :

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

Le rendement de fluorescence de la couche K calculé en utilisant l'équation 1.8 est représenté dans la figure 1.12. Si la fluorescence X est prépondérante pour les atomes lourds, l'émission d'électrons Auger est majoritaire pour les faibles numéros atomiques.

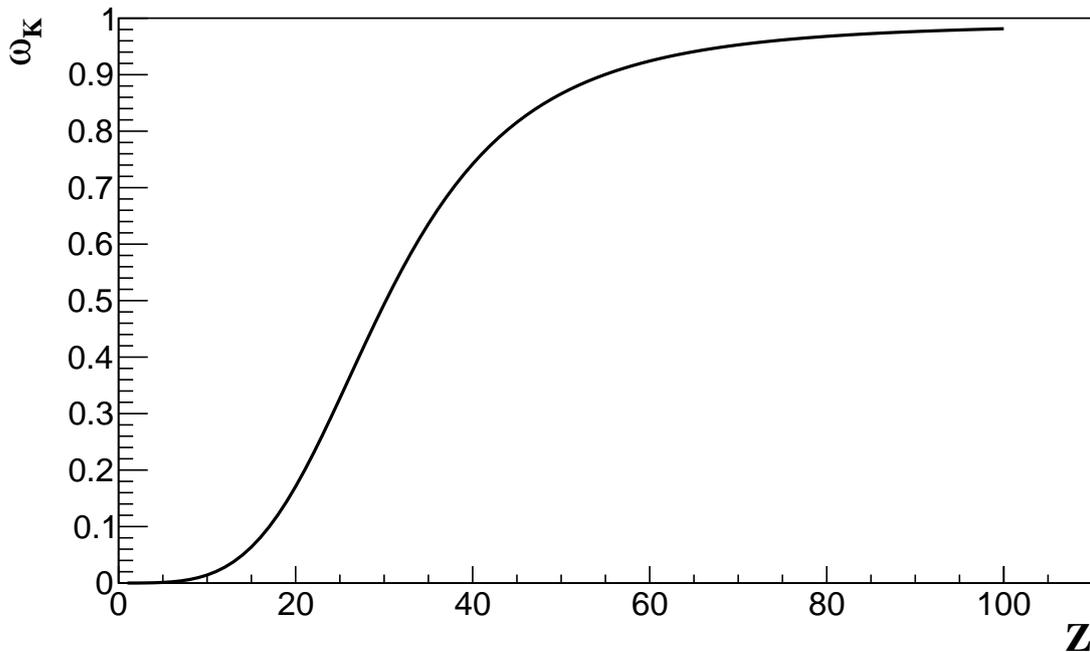


FIG. 1.12: Rendement de fluorescence de la couche K, en fonction du numéro atomique Z , calculé à l'aide de l'équation 1.8

Dans le cas d'une lacune créée dans une couche supérieure (L,M..), définir une expression pour le rendement de fluorescence est plus complexe. Des transitions non radiatives, dites de Koster-Krönig [110], peuvent avoir lieu entre les sous-couches d'une même couche. Ces transitions redistribuent l'ionisation d'une sous couche à une autre moins énergétique avant la transition finale. Il faut alors définir un rendement pour chaque sous-couche. L'émission d'électrons Auger prédomine à l'exception des atomes les plus lourds [110]. A noter que le rendement de fluorescence de la couche K est supérieur à ceux des autres couches.

1.2.2.5 La section efficace de production de rayons X

La section efficace de production de rayons X d'une raie donnée, σ_p , est définie de la manière suivante :

$$\sigma_p = \sigma_i \omega b, \quad (1.9)$$

avec :

ω : le rendement de fluorescence de la couche ;

b : l'intensité relative d'émission de la raie considérée. Le paramètre b correspond à la probabilité qu'une transition donnée (K_α, K_β, \dots) se produise. Il est possible de trouver des valeurs expérimentales [13, 54, 80] (liste non exhaustive) ou théoriques [131] ou encore un ajustement des données expérimentales [81].

σ_i : la section efficace d'ionisation qui décrit la probabilité d'ionisation d'une couche atomique.

Lors de l'utilisation de faisceaux de basse énergie (entre 0,5 et 5 MeV par nucléon), la section efficace de production des raies K est plus élevée que celle des L pour les éléments légers et inversement pour les éléments lourds [79, 111]. Compte tenu de ces valeurs de sections efficaces et des énergies des rayons X associées, les éléments légers sont donc détectés et quantifiés via leurs raies K, et les éléments lourds via leurs raies L. Que ce soit pour les raies K ou L il est possible d'atteindre le millier de barn pour la section efficace de production de rayons X, ce qui rend la méthode PIXE sensible pour les éléments présents en faible concentration dans les échantillons. Pour les éléments lourds, la section efficace de production des raies K augmente avec l'énergie du faisceau. A plus haute énergie, les éléments lourds sont donc analysés via leur raie K.

1.2.3 Emission induite de photons γ

Les interactions des ions avec les noyaux de la cible induisent l'émission de rayons gamma. La méthode PIGE est basée sur la détection de ces gamma. Les propriétés de ces émissions sont présentées dans cette section.

1.2.3.1 Etats excités du noyau et énergies des gamma de désexcitation

Tout comme l'atome, dont les électrons possèdent des niveaux d'énergies excités, il en va de même pour les nucléons du noyau (comme pour n'importe quel système quantique lié [20]). Les niveaux d'énergies d'un noyau sont définis par leur nombre quantique de moment angulaire et leur parité [20]. Ces états excités peuvent être peuplés lorsqu'une particule chargée transfère son énergie aux nucléons (diffusion inélastique) ou lorsque le noyau fils issu d'une réaction nucléaire est créé dans un état excité. Quelques niveaux d'énergie du noyau ^{27}Al , ainsi que les gamma émis associés, sont illustrés sur la figure 1.13.

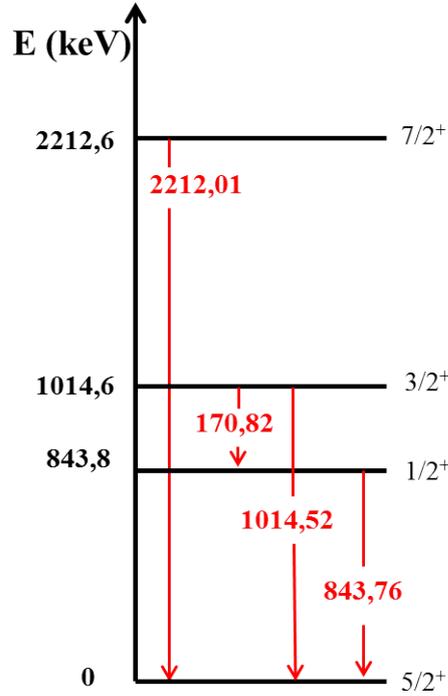


FIG. 1.13: Échantillon de niveaux d'énergie de ^{27}Al ainsi que les émissions gamma associées à sa désexcitation [8].

L'énergie des gamma, E_γ , émis lors de la désexcitation est définie par l'équation suivante [93] :

$$E_\gamma \cong \Delta E - \frac{(\Delta E)^2}{2Mc^2}, \quad (1.10)$$

avec M la masse au repos du noyau excité, c la vitesse de la lumière et $\Delta E = E_i - E_f$ la différence d'énergie entre le niveau initial et le niveau final. L'énergie émise est égale à la différence d'énergie entre les niveaux initial et final, à laquelle on retranche l'énergie de recul du noyau lors de l'émission du gamma (conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement). Pour les gamma de basse énergie, cette énergie de recul, inférieure à 1 eV, est souvent plus faible que la résolution des détecteurs. On peut la négliger. Pour des gamma plus énergétiques (5-10 MeV), cette énergie peut être de l'ordre de 100 eV.

Il est possible que pour atteindre son niveau fondamental, le noyau passe par plusieurs états d'énergie et émette donc une multitude de gamma d'énergie différentes. Les gamma émis ont généralement une énergie variant de 100 keV à 10 MeV traduisant la forte énergie de liaison des nucléons. L'énergie des gamma est caractéristique des noyaux émetteurs. Tout comme pour le rayonnement de fluorescence, on peut l'utiliser pour identifier les éléments présents dans l'échantillon.

1.2.3.2 Moment angulaire, parité et règles de sélections

D'un point de vue électromagnétique le noyau d'un atome peut être décrit comme une distribution de la charge [20, 93]. Cette distribution de charges crée un champ électromagnétique qui peut être analysé en termes de moments (électrique ou magnétique selon le champ considéré) multipolaires de la distribution de charges (dipôle, quadripôle ...)[20, 93]. Le transfert d'énergie des ions incidents aux nucléons du noyau induit une variation de la distribution de charges. Cette variation crée un champ radiatif et

induit une émission de photons γ . Cette description est également valable pour l'émission de photons X de l'atome. Il est important de noter que les multipôles électriques et magnétiques ont des parités opposées, de même pour les champs radiatifs associés. Le champ radiatif électromagnétique ne transmet pas que de l'énergie mais également son moment angulaire. Considérons un gamma émis lors d'une transition d'un état excité initial de moment angulaire I_i et de parité π_i vers un état final I_f et π_f . La conservation du moment angulaire donne alors l'équation suivante :

$$\vec{I}_I = \vec{L} + \vec{I}_f. \quad (1.11)$$

Cela implique les règles de sélection de moment angulaire :

$$|I_i - I_f| \leq L \leq I_i + I_f \quad (1.12)$$

avec \vec{L} le moment angulaire transmis par le photon γ émis. Cette équation impose des valeurs possibles de L. De plus le type, électrique ou magnétique, de l'émission radiative est déterminé par le changement de parité entre le niveau initial (π_i) et final (π_f). S'il n'y a pas de changement de parité ($\pi_i\pi_f > 0$), alors le champ radiatif est pair, s'il y a changement de parité ($\pi_i\pi_f < 0$) le champ radiatif est impair. Comme les multipôles électriques et magnétiques ont des parités opposées, aucun changement de parité implique un multipôle électrique pair et un multipôle magnétique impair. S'il y a changement de parité alors c'est l'inverse.

$$\Delta\pi = \pi_i\pi_f > 0 \quad \text{électrique pair, magnétique impair}$$

$$\Delta\pi = \pi_i\pi_f < 0 \quad \text{électrique impair, magnétique pair}$$

. Ces règles de sélection déterminent les transitions radiatives permises entre les différents niveaux excités d'un noyau (revoir figure 1.13 par exemple).

1.2.3.3 La conversion interne

La conversion interne est un phénomène électromagnétique qui rentre en compétition avec l'émission gamma. En effet, un noyau excité peut émettre un gamma pour se désexciter mais il peut également transmettre son énergie à un électron de son cortège électronique (généralement un électron de la couche K localisé près du noyau) qui est alors éjecté. La probabilité de décroissance d'un niveau, définie par la constante λ , est la somme des probabilités de décroissance par émission radiative, λ_γ , et par conversion interne, λ_e .

$$\lambda = \lambda_\gamma + \lambda_e. \quad (1.13)$$

Il est possible de définir un coefficient de conversion interne, α , qui donne la prépondérance d'un mécanisme d'émission sur l'autre, comme suit :

$$\alpha = \frac{\lambda_\gamma}{\lambda_e}. \quad (1.14)$$

Le coefficient augmente avec le numéro atomique, avec l'ordre du multipôle et diminue avec l'augmentation de l'énergie de transition [93]. La conversion interne induit également l'émission de rayons X et d'électrons Auger puisqu'il y a réarrangement du cortège électronique à la suite de l'éjection de l'électron.

1.2.3.4 Réactions nucléaires et émissions gamma

La méthode PIGE est basée sur la détection en ligne des gamma, c'est à dire lors de l'irradiation de la cible par le faisceau. Les gamma d'intérêt sont donc ceux dont le temps de vie du niveau initial est suffisamment faible par rapport au temps d'irradiation, pour permettre la détection avec une statistique suffisante. Plusieurs types de réactions nucléaires peuvent être à l'origine d'émissions de gamma. Les réactions de diffusions inélastiques :



la particule incidente A transfère une partie de son énergie au noyau X qui passe dans un état excité dont le temps de vie est faible.

Les réactions nucléaires de transmutation :



La particule incidente A interagit avec le noyau cible X . A la suite de cette interaction le noyau cible va être transmuté en un noyau B dans un état excité, il peut alors émettre un gamma. Si le noyau fils créé n'est pas stable, il va lui-même décroître en un nouveau noyau qui peut lui aussi être dans un état excité. Si le temps de demi-vie du noyau instable et le temps de vie de l'état excité sont faibles, alors les gamma émis peuvent être détectés pendant l'irradiation.

1.2.3.5 Section efficace d'émission gamma

La section efficace d'émission de γ produits par l'interaction d'une particule chargée avec un noyau cible dépend de la section efficace de la réaction nucléaire considérée. Elle dépend également de la section efficace de production dans l'état excité initial, qui induit l'émission du gamma. Ces sections efficaces peuvent être calculées théoriquement en utilisant les modèles décrits dans la section 1.2.1.5. De nombreuses données expérimentales, pour des énergies incidentes < 3 MeV par nucléon, sont disponibles dans les bases de données [53]. Les sections efficaces de production de gamma sont bien plus faibles que celles de l'émission de rayons X (millibarn contre barn). D'un point de vue schématique, le diamètre du noyau étant bien plus petit que celui du cortège électronique, la probabilité d'interaction avec le noyau est d'autant plus faible.

Aux énergies de faisceaux utilisées lors de mes travaux (> 5 MeV par nucléon), peu de données, concernant les éléments généralement analysés par PIGE, sont disponibles. C'est pour cela qu'un protocole expérimental de mesure de sections efficaces de production gamma a été mis en place lors de cette thèse (voir chapitre 4).

1.2.4 Interaction des photons avec la matière

Le passage d'un faisceau de particules chargées induit l'émission de photons dans la gamme d'énergie correspondant aux rayons X et gamma. Ces photons peuvent interagir par trois mécanismes principaux, l'effet photoélectrique, la diffusion Compton et la création de paire. Ces processus conduisent au transfert total ou partiel de l'énergie des photons aux électrons des atomes du milieu.

1.2.4.1 L'effet photoélectrique

Lorsqu'un effet photoélectrique se produit, le photon incident est totalement absorbé et disparaît. Le photon interagit avec le dipôle coulombien formé par le noyau et un électron du cortège électronique. Il cède l'ensemble de son énergie au couple atome-électron. Si l'énergie E_p de l'ion incident est supérieure à l'énergie de liaison de l'électron dans sa couche, E_b , l'électron est alors éjecté avec une énergie E_e donnée par l'équation suivante :

$$E_e = E_p - E_b, \quad (1.15)$$

Cette interaction ne peut pas se produire avec un électron libre. Elle doit se faire avec l'ensemble de l'atome, car le noyau doit absorber une partie de l'impulsion pour respecter la conservation de l'impulsion totale. L'interaction photoélectrique est plus probable avec les électrons fortement liés des couches internes (couche K). Il est possible de définir la probabilité d'interaction par effet photoélectrique comme suit [74, 87] :

$$\sigma_{phot} = \text{constante} \frac{Z^n}{E_{\text{photon}}^{3,5}}, \quad (1.16)$$

avec Z le numéro atomique de la cible, l'exposant n varie entre 4 et 5 en fonction de l'énergie des photons E_{photon} .

C'est principalement l'interaction par effet photoélectrique dans les détecteurs des photons émis par les éléments de la cible qui permet les analyses PIXE et PIGE (comme dans les spectres représentés au début de ce chapitre en figure 1.2). L'effet photoélectrique est suivi d'un réarrangement du cortège électronique, et donc, soit d'une émission de rayons X, soit d'une émission d'un ou plusieurs électrons Auger.

Lors de l'interaction des photons avec le cristal d'un détecteur, des rayons X sont émis par les atomes du détecteur. L'influence de cette émission sur la réponse des détecteurs est discutée dans la section 1.3.2.

1.2.4.2 L'effet Compton

Le photon incident peut également diffuser inélastiquement sur un électron de l'atome (ou un électron libre), lui transférant une partie de son énergie et de son impulsion, c'est la diffusion Compton. Le photon, possédant une énergie grande par rapport à l'énergie de liaison des électrons, est diffusé avec un angle θ et avec une énergie E'_γ donnée par :

$$E'_\gamma = \frac{E_\gamma}{1 + \left(\frac{E_\gamma}{m_e c^2}\right) (1 - \cos(\theta))}. \quad (1.17)$$

L'énergie transmise à l'électron, initialement au repos, est définie par l'équation suivante :

$$E_e = E_\gamma - E'_\gamma. \quad (1.18)$$

La probabilité de l'effet Compton est proportionnelle à $\frac{Z_{cible}}{E_\gamma}$, elle est donc plus élevée pour des cibles de numéros atomiques élevés. La diffusion Compton est la source du bruit de fond continu du spectre gamma, présenté dans la figure 1.2, et l'une des origines du bruit de fond continu dans le spectre rayon X (en plus du rayonnement de freinage).

1.2.4.3 La création de paire

Si l'énergie des photons est supérieure à deux fois la masse de l'électron au repos ($2m_e c^2 = 1,022 \text{ MeV}$), alors le mécanisme de création de paire devient possible. L'interaction du gamma incident avec le champ coulombien du noyau induit la disparition du photon et l'apparition d'une paire électron-positon. L'ensemble de l'énergie du photon au-dessus de $1,022 \text{ MeV}$ est transmise sous forme d'énergie cinétique à la paire d'électron-positon. Après avoir perdu toute son énergie, le positon s'annihile avec un électron du milieu ce qui induit l'émission de deux photons, dos à dos, de 511 keV (si la paire électron-positon est au repos). Lorsque $E_\gamma > 4 m_e c^2$ la création de paire est induite par l'interaction du gamma avec le champ des électrons du milieu. La section efficace de création de paire est proportionnelle à $Z(Z+1)$ et augmente avec l'énergie des gamma. L'effet de cette annihilation sur la réponse des détecteurs gamma est discuté dans la section 1.3.2.

1.2.4.4 Prépondérance des différentes interactions des photons avec la matière

La prépondérance relative de l'un ou l'autre de ces effets est fonction de l'énergie du photon et du milieu d'interaction. La figure 1.14 représente la prépondérance de ces trois modes d'interaction en fonction de l'énergie des photons et du numéro atomique du milieu. L'effet photoélectrique est prédominant pour les photons de basse énergie jusqu'à une centaine de keV, et d'autant plus pour les cibles de numéro atomique élevé. Les rayons X interagissent donc majoritairement par effet photoélectrique, sauf lors de l'interaction avec des éléments légers où l'effet Compton est prédominant. L'effet Compton, ensuite, domine jusqu'à quelques MeV. Enfin, la création de paire est majoritaire pour les gamma de haute énergie.

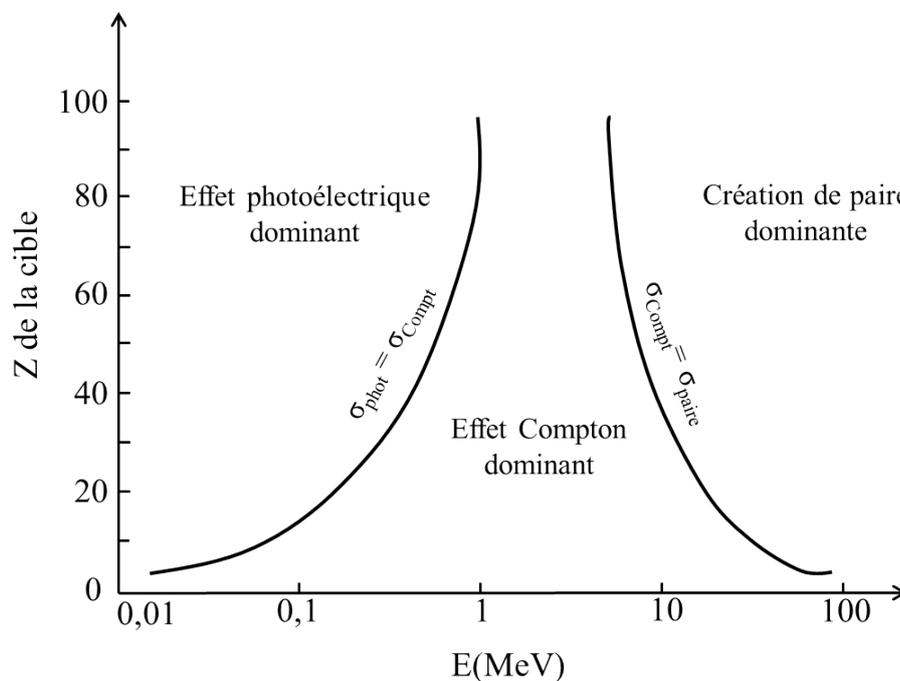


FIG. 1.14: Domaine de prédominance des différents modes d'interaction des photons avec la matière, en fonction du Z du milieu et de l'énergie des photons incidents. Les lignes correspondent aux valeurs de Z et de E pour lesquelles les deux effets voisins présentent la même section efficace.

1.2.4.5 L'atténuation des photons

Un faisceau de photons incidents subit une atténuation lorsqu'il traverse un milieu. Cette atténuation est due aux interactions décrites précédemment. L'intensité transmise, I , du faisceau de photons est décrite par l'équation suivante :

$$I = I_0 e^{-\mu_{att} d}, \quad (1.19)$$

avec I_0 l'intensité initiale, μ_{att} le coefficient d'atténuation linéique (cm^{-1}) et d l'épaisseur (cm) du milieu traversé. Le coefficient d'atténuation linéique représente la probabilité d'interaction d'un photon d'énergie donnée. Il dépend donc des sections efficaces des différents modes d'interaction. Ce coefficient est défini par l'équation suivante :

$$\mu_{att} = \frac{N_A \rho}{A} \sigma_{tot}, \quad (1.20)$$

avec N_A le nombre d'Avogadro (atome/mol), ρ la masse volumique du milieu (gcm^{-3}), A la masse atomique du milieu (g/mol), et σ_{tot} (cm^2) la section efficace totale définie par l'équation suivante :

$$\sigma_{tot} = \sigma_{phot} + \sigma_{Compt} + \sigma_{paire} \quad (1.21)$$

La section efficace totale est la somme des sections efficaces des interactions photoélectrique, Compton et de création de paire. Cependant, ce coefficient dépend de la densité du milieu et de son état physique (solide, liquide, gaz). Ce sont donc les coefficients d'atténuation massique $\frac{\mu}{\rho}$ (cm^2g^{-1}), pour un élément donné en fonction de l'énergie des photons, qui sont tabulés dans les bases de données [7] (voir figure 1.15). Ce coefficient contrairement à μ_{att} ne dépend pas de la densité du milieu et donc ne dépend pas de son état physique. Le coefficient d'atténuation massique d'un échantillon composé, $\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_c$ est défini comme suit :

$$\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_c = \sum_i w_i \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_i, \quad (1.22)$$

avec w_i les fractions massiques des éléments i présents dans l'échantillon et $\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_i$ leurs coefficients d'atténuation massique.

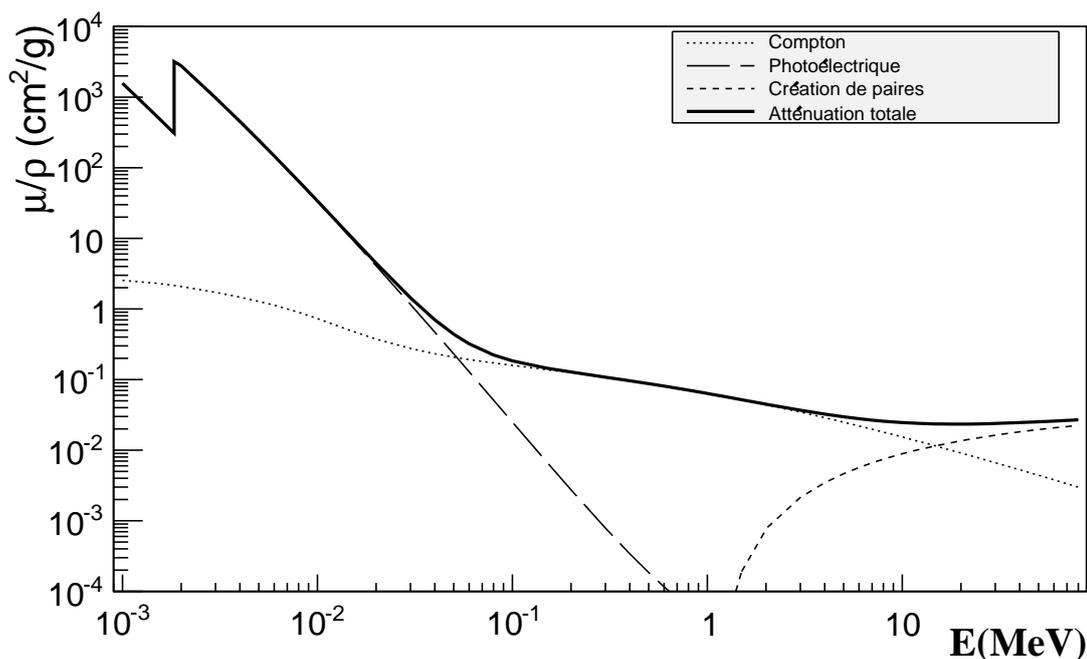


FIG. 1.15: Évolution du coefficient d'atténuation massique totale du silicium en fonction de l'énergie des photons incidents, ainsi que la contribution des différents modes d'interaction des photons avec la matière. Tiré de la base de données NIST [7]

1.3 La méthode PIXE/PIGE

Comme décrit dans la première partie de ce chapitre (section 1.1), PIXE et PIGE sont des méthodes d'analyse par faisceau d'ions. Lorsqu'une cible est soumise à un faisceau de particules chargées, des photons X et gamma sont émis par les atomes et noyaux de la cible. L'énergie de ces photons est caractéristique des éléments/isotopes émetteurs. L'intensité de cette émission (X et gamma) est proportionnelle à la concentration de l'émetteur dans la cible [79]. Les méthodes PIXE et PIGE sont des méthodes de spectrométrie X et gamma qui permettent l'identification et la quantification des éléments dans un échantillon via la détection des photons qu'il émet lors de son irradiation. Les principes de fonctionnement, les caractéristiques ainsi que les applications des analyses PIXE et PIGE sont décrites dans cette partie.

1.3.1 Instrumentation des méthodes PIXE/PIGE

Le dispositif type d'une expérience PIXE/PIGE (voir figure 1.16) est constitué d'un faisceau de particules chargées produit par un accélérateur, d'un porte-échantillon, d'un dispositif pour mesurer le nombre de particules incidentes et d'un système de détection des rayonnements émis par l'échantillon relié à une chaîne d'acquisition associée. Les détecteurs privilégiés pour effectuer une spectroscopie X ou gamma sont en général des semi-conducteurs. Chaque élément de ce dispositif est décrit plus en détail dans le chapitre 2.

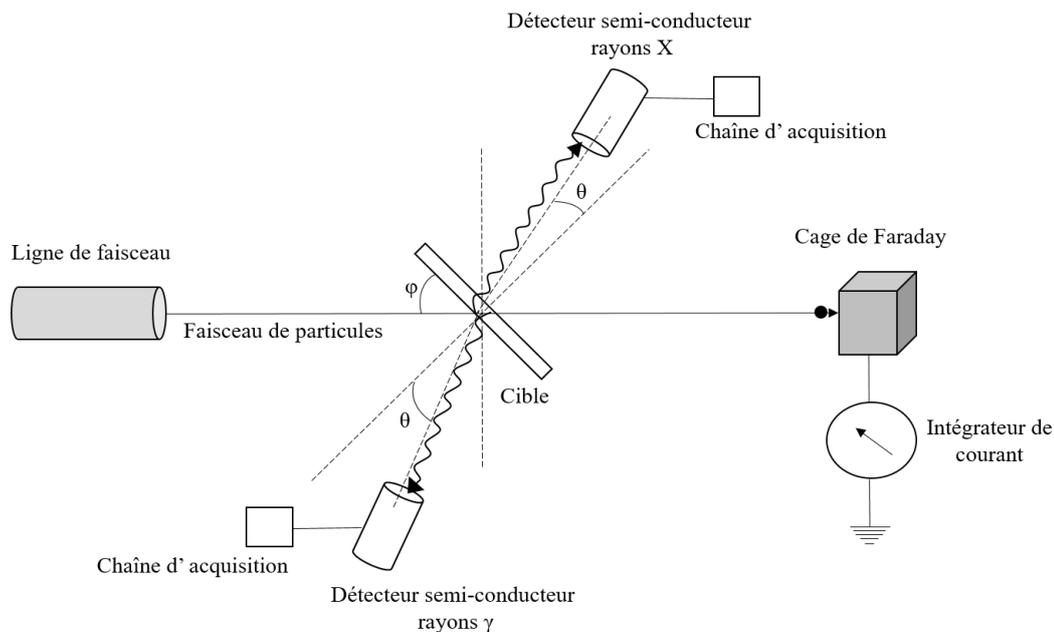


FIG. 1.16: Dispositif expérimental type d'une expérience PIXE/PIGE.

1.3.2 Les spectres typiques

Les spectres PIXE et PIGE sont composés des raies X et gamma caractéristiques des éléments présents dans l'échantillon, auxquelles s'ajoute un bruit de fond continu. Les interactions photoélectriques et Compton, dans le détecteur, des photons émis sont à l'origine de l'obtention de ces spectres. L'identification des éléments composant l'échantillon analysé est réalisée en relevant l'énergie des raies caractéristiques X (ou gamma) dans les spectres. Ces énergies sont répertoriées dans les bases de données [7, 8, 35], ce qui permet l'identification des éléments.

1.3.2.1 Spectre PIXE

La figure 1.17 présente des exemples de spectres rayons X mesurés grâce à un détecteur au germanium non blindé (voir chapitre 2). Ces spectres représentent le nombre de rayons X détectés en fonction de leur énergie. Les spectres représentés ont été obtenus lors de l'irradiation d'un échantillon de sable volcanique, de 5 mm d'épaisseur, par des faisceaux de deutons de 14,7 MeV et de protons de 67,4 MeV. Les deux irradiations ont été effectuées dans les mêmes conditions expérimentales.

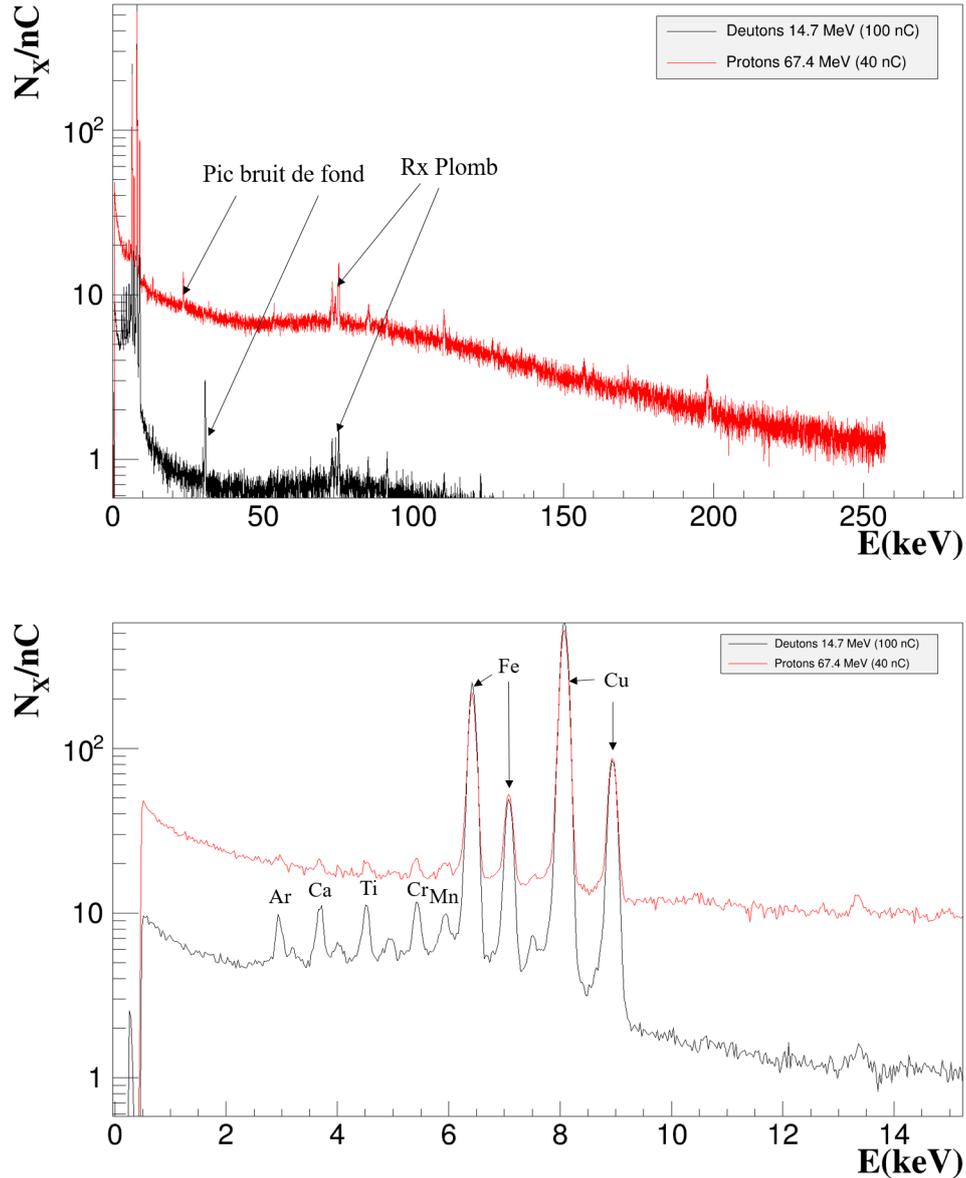


FIG. 1.17: Spectres de rayons X obtenus lors de l'irradiation d'un échantillon de sable volcanique par des faisceaux de deutons de 14,7 MeV et de protons de 67,4 MeV (haut). Un zoom sur la partie des spectres correspondant aux rayons X émis par l'échantillon est présenté (bas).

Lors de ces irradiations, le faisceau de protons traverse l'échantillon sans s'y arrêter, alors que les deutons y déposent la quasi totalité de leur énergie. La figure 1.17 montre que lors de l'utilisation des protons de 67,4 MeV, le niveau de bruit de fond est supérieur à celui obtenu avec des deutons de 14,7 MeV. De plus on n'observe pas la forme caractéristique induite par le rayonnement de freinage dans la partie à basse énergie du spectre protons (au niveau des rayons X émis par l'échantillon). Le bruit de fond présent dans ce spectre est majoritairement induit par les interactions Compton, dans le détecteur, des gamma produits tout le long du parcours des protons (ligne faisceau, échantillon, arrêt faisceau). Des émissions de gamma peuvent également être induites par les neutrons produits lors des réactions nucléaires. Au contraire, pour le spectre deutons, on observe l'allure typique du rayonnement de freinage à basse énergie. L'énergie des deutons étant moins élevée, ils produisent moins de gamma que les protons.

Le zoom sur la partie à basse énergie des spectres montre que, dans cette configuration expérimentale, un meilleur rapport signal sur bruit est obtenu avec le faisceau de deutons.

Il existe un phénomène qui peut perturber le spectre de rayons X, les pics d'échappements [111]. Les photons X émis par l'échantillon interagissent dans le cristal du détecteur par effet photoélectrique. L'excitation des atomes du cristal (germanium et silicium dans notre cas) mène à l'émission de photons X de 1,74 et 9,8 keV pour le silicium et le germanium respectivement (raies K). Ces raies sont majoritairement absorbées dans le détecteur, mais si ces photons sont produits à la surface du détecteur ils peuvent s'échapper sans être réabsorbés. Ce sont les pics d'échappements. L'énergie détectée est alors incomplète. L'énergie du rayon X est détectée avec une énergie égale à l'énergie initiale du pic, à laquelle est retranchée l'énergie de la raie K de l'élément du cristal de détectio. A noter que le matériau est environ dix fois plus transparent à ses rayons X K qu'aux rayons X dont les énergies se trouvent au dessus du seuil K (effet de K-edge visible sur la figure 1.15. Ce phénomène peut masquer ou augmenter le bruit de fond d'une zone d'intérêt, et peut également rendre l'identification des éléments plus complexe. Un pic d'échappement pourrait être confondu avec l'émission d'un élément par exemple. Il n'est pas possible de s'affranchir des pics d'échappements, dont l'intensité relative par rapport au pic principal est liée au cristal du détecteur (rapport qu'il est possible d'estimer). Cependant, il est possible de prendre en compte cet effet lors de la quantification en ajoutant le nombre de coups sous le pic d'échappement au nombre de coups du pic principal.

1.3.2.2 Spectre PIGE

Un exemple de spectre gamma obtenu lors de l'irradiation de la glaçure d'une céramique par des protons 3,96 MeV est représenté figure 1.18 (extrait de [61]).

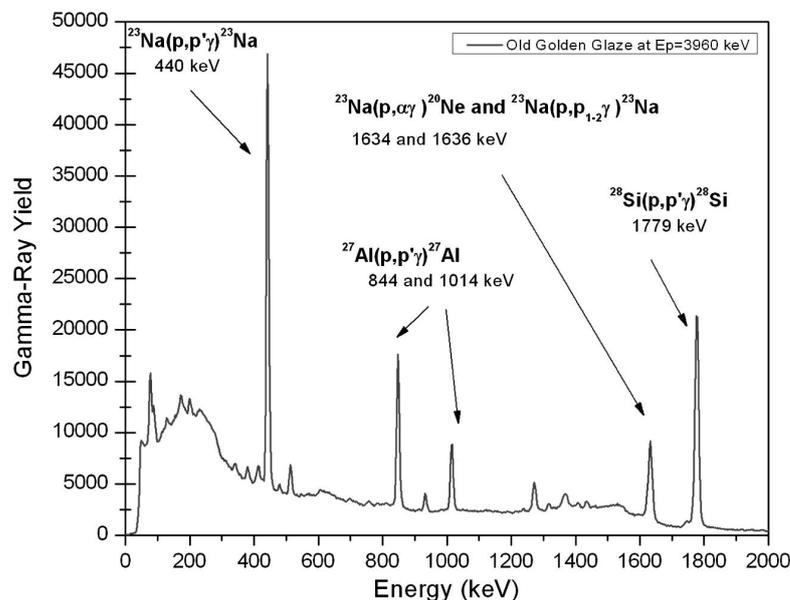


FIG. 1.18: Spectre gamma obtenu lors de l'irradiation de la glaçure d'une céramique par des protons de 3,96 MeV, extrait de [61].

Les pics émis par les éléments légers (sodium, aluminium, silicium) sont bien visibles. Le bruit de fond continu est dû aux diffusions Compton, dans le détecteur, des gamma émis par l'échantillon et par la casemate d'expérience. Les gamma émis par la cible

ou la ligne de faisceau peuvent également générer du bruit de fond continu par effet photoélectrique après de multiples diffusion Compton en dehors et/ou dans le détecteur. Les neutrons créés par les réactions nucléaires peuvent induire, en plus des émissions de gamma, le recul des noyaux du cristal de détection. Ce recul déforme les pics dans les spectres gamma. Il existe également des pics gamma parasites d'origines multiples (ligne de faisceau, neutrons, radioactivité ambiante) pouvant perturber l'identification et la quantification des éléments. Ce bruit de fond (Compton, pic) émis par la casemate d'expérience est le bruit ambiant des expériences. Pour l'identification, un spectre blanc (sans cible) est généralement acquis pour pouvoir discriminer les pics provenant de la cible de ceux du bruit de fond.

Tout comme dans les spectres rayons X, d'autres phénomènes de pics d'échappement peuvent apparaître dans les spectres gamma. Lorsque les photons gamma qui interagissent avec le détecteur ont une énergie supérieure à 1022 keV, le phénomène de création de paire peut avoir lieu. Le positon, après avoir perdu toute son énergie dans le milieu, interagit avec un électron du milieu. Il y a alors annihilation qui donne lieu à l'émission de deux photons de 511 keV émis dos à dos. Si un des deux photons de 511 keV dépose son énergie en dehors du détecteur alors l'énergie détectée sera égale à l'énergie du photon incident qui a donné lieu à la création de paire moins 511 keV. C'est le pic d'échappement simple. Si ce sont les deux photons de 511 keV qui s'échappent alors l'énergie détectée est égale à l'énergie du photon incident moins 1022 keV. C'est le pic d'échappement double. On risque donc de sous-estimer le nombre de coups réels d'un pic dont l'énergie est supérieure à 1022 keV, si l'on ne prend pas en compte les pics d'échappement pour déterminer le nombre de coups réels. De plus, les pics d'échappement peuvent complexifier le spectre et l'identification des éléments présents dans un échantillon.

1.3.3 Analyse d'un échantillon homogène

Lorsque les éléments présents dans un échantillon sont uniformément répartis, on parle alors d'échantillon homogène. Il est possible de déterminer les concentrations des éléments présents au sein de l'échantillon en utilisant le nombre de rayons X (ou gamma) détectés dans le spectre pour chacun de ces éléments [79].

1.3.3.1 Analyse par PIXE

Dans le cas d'un échantillon épais et homogène, le nombre de rayons X détectés, N_X^Z , est donné par l'équation suivante :

$$N_X^Z = N_p N^Z \omega b \epsilon \frac{\Omega}{4\pi} \int_{E_f}^{E_0} \sigma_i(E) e^{(-\mu_c \xi)} \left(\frac{dE}{dx} \right)^{-1} dE, \quad (1.23)$$

avec N_p le nombre de particules incidentes, N^Z le nombre d'atomes cible par unité de volume, ω le rendement de fluorescence de la couche considérée, b l'intensité relative de la raie X, ϵ l'efficacité du détecteur, $\frac{\Omega}{4\pi}$ la fraction d'angle solide, E_0 l'énergie initiale des particules, E_f l'énergie finale des particules, σ_i la section efficace d'ionisation de la couche, μ_c le coefficient d'atténuation linéique de la cible, ξ est donné par l'équation suivante :

$$\xi = \frac{\cos(\phi)}{\cos(\theta)} \int_E^{E_0} \left(\frac{dE'}{dx} \right)^{-1} dE' \quad (1.24)$$

avec ϕ l'angle d'incidence du faisceau, θ l'angle entre le détecteur et la normale à la cible ².

Lorsque le parcours des particules chargées est petit devant l'épaisseur de l'échantillon, le nombre de rayons X détectés est donné par l'équation suivante :

$$N_X^Z = N_p N^Z \omega b \epsilon \frac{\Omega}{4\pi} \int_0^{E_0} \sigma_i(E) e^{(-\mu_c \xi)} \left(\frac{dE}{dx} \right)^{-1} dE. \quad (1.25)$$

Dans le cas où le parcours des ions est très grand devant l'épaisseur des échantillons, on peut considérer que l'on est dans le cas d'une cible mince. La perte d'énergie du faisceau est telle ($E_0 \simeq E_f$), que l'on peut considérer que la section efficace d'émission de rayons X ou de gamma varie peu. On peut alors en considérer une valeur moyenne. L'équation 1.25 devient donc :

$$N_X^Z = N_p N^Z \omega b \epsilon \frac{\Omega}{4\pi} \bar{\sigma}_i \int_{E_0}^{E_f} e^{(-\mu_c \xi)} \left(\frac{dE}{dx} \right)^{-1} dE \quad (1.26)$$

$$N_X^Z = N_p N^Z \omega b \epsilon \frac{\Omega}{4\pi} \bar{\sigma}_i \int_{E_f}^{E_0} e^{(-\mu_c \frac{\cos(\phi)}{\cos(\theta)} \int_E^{E_0} \left(\frac{dE'}{dx} \right)^{-1} dE')} \left(\frac{dE}{dx} \right)^{-1} dE \quad (1.27)$$

$$N_X^Z = N_p N^Z \omega b \epsilon \frac{\Omega}{4\pi} \bar{\sigma}_i \int_0^{d_c} e^{(-\mu_c \frac{\cos(\phi)}{\cos(\theta)} \int_0^x dx')} dx, \quad (1.28)$$

avec d_c l'épaisseur de la cible.

$$N_X^Z = N_p N^Z \omega b \epsilon \frac{\Omega}{4\pi} \frac{\cos(\theta)}{\cos(\phi)} \bar{\sigma}_i \frac{1}{\mu_c} (1 - e^{-\mu_c d_c \frac{\cos(\phi)}{\cos(\theta)}}). \quad (1.29)$$

1.3.3.2 Analyse par PIGE

Dans le cas d'un échantillon épais et homogène, le nombre de rayons gamma, N_γ^k , détectés, correspondant à noyau k, est donné par l'équation suivante :

$$N_\gamma^k = \frac{N_k^A}{\cos(\phi)} N_p \epsilon \frac{\Omega}{4\pi} \int_{E_f}^{E_0} \sigma_\gamma(E) \left(\frac{dE}{dx} \right)^{-1} dE, \quad (1.30)$$

avec N_k^A le nombre de noyaux de l'isotope par unité de volume, N_p le nombre de particules incidentes, σ_γ la section efficace d'émission du gamma considéré. Les échantillons analysés par les méthodes PIXE et PIGE sont souvent constitués majoritairement d'éléments légers. L'atténuation des photons γ peut donc être négligée.

Lorsque le parcours des particules chargées est petit devant l'épaisseur de l'échantillon, le nombre de rayons gamma détectés est donné par l'équation suivante :

$$N_\gamma^k = \frac{N_k^A}{\cos(\phi)} N_p \epsilon \frac{\Omega}{4\pi} \int_0^{E_0} \sigma_\gamma(E) \left(\frac{dE}{dx} \right)^{-1} dE. \quad (1.31)$$

Comme pour l'analyse PIXE, dans le cas où le parcours des ions est très grand devant l'épaisseur des échantillons, on peut considérer que l'on est dans le cas d'une cible mince. La perte d'énergie du faisceau est suffisamment faible ($E_0 \simeq E_f$) pour que l'on puisse considérer que la section efficace de production de gamma varie peu. On peut alors en considérer une valeur moyenne; l'équation 1.31, pour les γ , devient :

²Dans l'ensemble du manuscrit cet angle θ est nommé angle de détection

$$N_{\gamma}^k = \frac{N_k^A}{\cos(\phi)} d_c N_p \epsilon \frac{\Omega}{4\pi} \overline{\sigma}_{\gamma}. \quad (1.32)$$

Il est possible de déterminer les concentrations des éléments présents dans un échantillon à partir de ces équations (PIXE et PIGE). Si tous les termes des équations sont connus, la quantification s'effectue de manière absolue. Dans le cas contraire, l'utilisation d'un échantillon de référence (dont les propriétés sont connues) permet d'effectuer une quantification relative.

1.3.3.3 Quantification absolue

Pour effectuer une quantification via une méthode absolue, il faut avoir la connaissance des sections efficaces d'ionisation (ou d'émission de gamma) et des paramètres expérimentaux (nombre de particules incidentes, efficacité du détecteur). On distingue plusieurs cas :

- Lors de l'analyse d'éléments traces par PIXE (dans une cible épaisse ou mince), si tous les paramètres expérimentaux sont connus et que l'on connaît la composition de la matrice de l'échantillon alors il est possible d'utiliser les équations 1.23 ou 1.25. En effet, le coefficient d'atténuation massique n'est pas dépendant de la concentration des éléments traces que l'on cherche à déterminer. La connaissance de la matrice suffit.
- Dans le cas où les éléments d'intérêt ne sont pas uniquement sous forme de traces, le coefficient d'atténuation massique dépend de leurs concentrations, que l'on essaie de déterminer. Si tous les éléments présents dans l'échantillon sont détectés (via leurs rayons X et/ou gamma), alors il est possible d'utiliser une méthode itérative pour effectuer la quantification. Lorsque certains éléments ne sont pas détectés, des hypothèses sur la composition de l'échantillon sont nécessaires. La quantification est alors effectuée par une méthode itérative en utilisant les hypothèses faites sur la composition de l'échantillon. La mise en place d'une méthode itérative n'est pas triviale. Il est nécessaire de prendre en compte de nombreux paramètres, la perte d'énergie dans l'échantillon (cible épaisse), l'évolution des sections efficaces, l'atténuation des rayons X dans le milieu. Des codes comme GUPIX [32]) ont été développés par la communauté et permettent, notamment, d'effectuer des quantifications par itération.
- A haute énergie, il existe peu de données de sections efficaces d'ionisation. Cependant, les travaux de thèse de M. Hazim [72] ont montré que le modèle RECPSSR reproduit de manière acceptable, pour les éléments lourds au dessus de l'argent, les sections efficaces d'ionisation mesurées. Il est donc possible d'utiliser ce modèle pour effectuer une quantification absolue.
- Dans le cas d'un échantillon épais, pour s'affranchir de la connaissance de la composition de l'échantillon, des méthodes itératives sont utilisées. La faible variation des sections efficaces d'ionisation à haute énergie permet de simplifier la mise en place de ces méthodes.

Aux énergies des faisceaux disponibles à ARRONAX, nous n'avons qu'une connaissance partielle des sections efficaces d'émission de photons gamma, du fait d'un manque dans les bases de données nucléaires [8, 53]. De plus, les modèles théoriques ne pouvant être confrontés aux données expérimentales, des mesures expérimentales sont nécessaires pour pouvoir connaître ces sections efficaces. Sans ces données expérimentales, il faut donc utiliser des échantillons de référence pour quantifier les éléments présents.

1.3.3.4 Quantification relative

Lorsque certains termes des équations 1.23 et 1.30 ne sont pas connus, l'utilisation d'un échantillon de référence, dont on connaît les propriétés (composition chimique, densité, épaisseur), peut permettre de doser les éléments. Il s'agit de normaliser le nombre de rayons X/ γ détectés, pour un élément donné, de l'échantillon inconnu par celui de l'échantillon de référence. L'échantillon à étudier et l'échantillon de référence, de composition similaire, doivent être irradiés en utilisant la même configuration expérimentale. Cette normalisation permet de s'affranchir de la connaissance des sections efficaces, de l'efficacité, de l'étalonnage du nombre de particules incidentes et de leurs incertitudes associées.

Pour un échantillon épais, cette normalisation pour les gamma est se détermine comme suit :

$$\frac{\left(\frac{N_\gamma}{N_p}\right)}{\left(\frac{N_\gamma}{N_p}\right)^{ref}} = \frac{N_k^A}{(N_k^A)_{ref}} \frac{\int_{E'}^{E_0} \sigma_\gamma(E) \left(\frac{dE}{dx}\right)^{-1} dE}{\int_{E'}^{E_0} \sigma_\gamma(E) \left(\frac{dE}{dx}\right)_{ref}^{-1} dE}. \quad (1.33)$$

En supposant que la composition chimique des deux échantillons est similaire, on peut alors considérer qu'il existe une relation linéaire entre leurs pertes d'énergie [37].

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)^{-1} = p(E) \left(\frac{dE}{dx}\right)_{ref}^{-1}, \quad (1.34)$$

avec p le facteur de proportionnalité. Les propriétés physico-chimiques des deux échantillons étant proches, on peut considérer que p varie peu sur toute la gamme en énergie du faisceau et que $E \simeq E'$. Une valeur moyenne de p est donc utilisée pour déterminer les concentrations.

$$\frac{\left(\frac{N_\gamma}{N_p}\right)}{\left(\frac{N_\gamma}{N_p}\right)^{ref}} = \frac{N_k^A}{(N_k^A)_{ref}} \frac{p \int_{E'}^{E_0} \sigma_\gamma(E) \left(\frac{dE}{dx}\right)_{ref}^{-1} dE}{\int_{E'}^{E_0} \sigma_\gamma(E) \left(\frac{dE}{dx}\right)_{ref}^{-1} dE}. \quad (1.35)$$

Le nombre de noyaux par unité de volume peut être calculé en utilisant l'équation suivante :

$$N_k^A = \frac{1}{p} (N_k^A)_{ref} \frac{\left(\frac{N_\gamma}{N_p}\right)^{ref}}{\left(\frac{N_\gamma}{N_p}\right)}. \quad (1.36)$$

Dans le cas d'une cible mince pour l'analyse PIGE :

$$\frac{\left(\frac{N_\gamma}{N_p}\right)}{\left(\frac{N_\gamma}{N_p}\right)^{ref}} = \frac{N_k^A d_c}{(N_k^A d_c)_{ref}} \frac{\overline{\sigma}_\gamma \epsilon \frac{\Omega}{4\pi}}{\overline{\sigma}_\gamma \epsilon \frac{\Omega}{4\pi}}. \quad (1.37)$$

Si l'on choisit un échantillon de référence de même épaisseur que la cible alors, le nombre d'atomes par unité de volume s'obtient en utilisant l'équation suivante :

$$(N_k^A) = (N_k^A)_{ref} \frac{\left(\frac{N_\gamma}{N_p}\right)}{\left(\frac{N_\gamma}{N_p}\right)^{ref}}. \quad (1.38)$$

En procédant de la même manière pour l'analyse PIXE, et en supposant que l'atténuation des rayons X est similaire dans les deux échantillons, le nombre d'atomes par unité de volume est donné par l'équation suivante :

$$N^Z = \frac{1}{p} N_{ref}^Z \frac{\left(\frac{N_X^Z}{N_p}\right)^{ref}}{\left(\frac{N_X^Z}{N_p}\right)}. \quad (1.39)$$

Dans le cas d'une cible mince, pour l'analyse PIXE :

$$\frac{\left(\frac{N_X^Z}{N_p}\right)}{\left(\frac{N_X^Z}{N_p}\right)^{ref}} = \frac{N^Z}{N_{ref}^Z} \frac{\epsilon \frac{\Omega}{4\pi} b \omega \bar{\sigma}_i \mu_{ref}}{\epsilon \frac{\Omega}{4\pi} b \omega \bar{\sigma}_i \mu} \frac{1 - e^{-\mu d_c}}{(1 - e^{-\mu d_c})_{ref}}. \quad (1.40)$$

Les compositions des échantillons étant similaires, $\mu \simeq \mu_{ref}$, le nombre d'atomes par unité de volume est donc défini comme suit :

$$N^Z = N_{ref}^Z \frac{\left(\frac{N_X^Z}{N_p}\right)}{\left(\frac{N_X^Z}{N_p}\right)^{ref}}. \quad (1.41)$$

1.3.3.5 Application de la méthode PIXE/PIGE à l'analyse d'échantillons homogènes

Dans cette partie, l'apport des analyses PIXE/PIGE pour différents champs d'applications, et en réponse à des contraintes variées, est décrit. Une sélection d'études PIXE/PIGE menées sur des échantillons homogènes et tirées de la bibliographie viennent illustrer ces différents champs d'application.

PIXE/PIGE est une méthode de choix pour étudier les objets précieux du patrimoine culturel. La combinaison des méthodes PIXE et PIGE est régulièrement utilisée en archéométrie, et pour analyser les œuvres du patrimoine culturel. La composition des objets anciens peut permettre de déterminer la nature et la provenance des matériaux bruts [17], ou encore de comprendre les techniques qui ont permis leur fabrication [39]. Tout cela peut même permettre d'attribuer la fabrication de ces objets à un artiste ou à une région précise [40]. Les analyses PIXE/PIGE de ce type d'objets peut également servir à étudier leur dégradation, leur état de conservation et quels matériaux sont le plus adaptés à leur restauration [69, 126, 155].

Dans ce domaine R. Bugoi et al [27] ont utilisé la méthode PIXE et la microscopie optique pour caractériser des poteries Byzantines. La microscopie optique a été utilisée pour étudier les phases minérologiques, la porosité et les microstructures présentes dans les poteries. Pour cela des sections minces ont été prélevées. Les expériences PIXE ont été effectuées en utilisant un faisceau de protons de 2 MeV, afin de déterminer la composition des échantillons (éléments majeurs comme traces). Des fragments de poteries ont été transformés en pastilles pour homogénéiser les échantillons. Pour obtenir des résultats quantitatifs, le programme GUPIX a été utilisé. Les auteurs ont fait l'hypothèse que tous les éléments présents dans l'échantillon ont été détectés, excepté l'oxygène. Ils ont donc considéré que les éléments étaient sous forme d'oxyde dans l'échantillon. Connaissant tous les éléments présents, une quantification par itération a été effectuée. Un échantillon de référence a été utilisé pour évaluer la précision de l'analyse quantitative effectuée par GUPIX dans leur configuration expérimentale. Les incertitudes sur les concentrations calculées ont été estimées à 5 % pour les éléments majeurs, 10 % pour les mineurs et 20 % pour les éléments traces. La combinaison des résultats de

la microscopie optique et de PIXE a permis de classer les différentes poteries dans les groupes définis par les archéologues.

La capacité de PIXE à quantifier des éléments traces lourds dans des matrices légères en fait une technique d'analyse adaptée aux domaines de la médecine et des sciences de la vie. R.K Bhanisana Devi et al [50] ont étudié les éléments traces et majoritaires présents dans des plantes médicinales à l'aide de la méthode PIXE/PIGE. Les expériences ont été effectuées, sous vide, en utilisant un faisceau de protons de 2,5 MeV pour PIXE et de 3 MeV pour PIGE. Le vide permet d'augmenter la sensibilité aux éléments détectés par PIXE, présents sous forme de traces. Les plantes ont été mises sous forme de pastilles de 2 mm d'épaisseur. Les échantillons sont donc épais par rapport au parcours des protons. Certains éléments détectés étant présents en grandes concentrations, la quantification par la méthode PIXE est effectuée par itération à l'aide du programme GUPIX. Pour l'analyse PIGE, une méthode relative est utilisée en irradiant, dans les mêmes conditions, des échantillons de référence de composition similaires aux échantillons. Les auteurs ont considéré que le ratio des pouvoirs d'arrêts des échantillons était égal à 1. Les éléments légers de la matrice ont donc été quantifiés à l'aide de la méthode PIGE, et les éléments plus lourds et sous forme de traces, (< 1 ppm pour certains) par PIXE. La combinaison des méthodes PIXE/PIGE a montré que les plantes étudiées contiennent des éléments vitaux pour le métabolisme humain, et permettant de soigner certaines maladies.

L'environnement est également un des champs d'application de la méthode PIXE/PIGE. L'analyse de la composition de sédiments peut donner des informations sur la pollution des eaux [33], par exemple. Sur cette problématique, E. Alhajji et al[11] ont analysé des sédiments provenant de la rivière Orontes (Syrie) à l'aide de la méthode PIXE. Les sédiments ont été préparés (séchés) et transformés en pastille de 2,3 mm d'épaisseur et placés sous vide. Des protons de 2 MeV ont été utilisés pour effectuer les analyses PIXE. Leurs parcours étant petit devant l'épaisseur des échantillons, les échantillons sont donc considérés comme épais. Les données ont été analysées par le programme GUPIX. D'après les auteurs, les sédiments sont majoritairement composés de Si, Mg, Al, K, Ca et Fe sous forme d'oxyde. Ils ont donc supposé que la matrice de leur sédiment était composée de ces éléments. Cette hypothèse a été utilisée dans GUPIX, pour calculer par itération, l'atténuation des rayons X émis par les éléments traces et minoritaires. L'incertitude de la méthode de quantification a été estimée comme étant inférieure à 10% en utilisant un échantillon de référence (sédiment IAEA) de composition similaire aux sédiments. Les auteurs ont conclu que la méthode PIXE permet d'analyser rapidement et précisément la composition multi-élémentaire des sédiments. Un lien entre la présence de certains éléments (Cu, Zn et Ni) et l'activité humaine a été démontré grâce à cette étude.

Des analyses de sodalites par PIXE à haute énergie ont été effectuées par D. Ragheb et al[124] en utilisant des particules alpha de 68 MeV délivrés par le cyclotron ARRONAX. Deux types de sodalites ont été étudiées, une sodalite naturelle et une sodalite synthétique. Les échantillons étaient sous forme de pastilles d'épaisseur variant de 0,5 à 1,2 mm. Une quantification relative a été effectuée en utilisant un échantillon de référence (sédiment de lac IAEA). Cette quantification relative permet de minimiser les potentielles incertitudes liées à l'estimation de la perte d'énergie dans le milieu, à l'estimation de l'évolution de la section efficace par les modèles théoriques, à l'efficacité de détection et à la mesure de l'intensité du faisceau. Pour corriger l'atténuation des rayons X des éléments traces et minoritaires dans les échantillons, la composition des matrices a été obtenue par des analyses SEM (Scanning Electron Microscope) et

EDX (Energy-Dispersive X-ray). La comparaison des concentrations en éléments traces et minoritaires des deux sodalites a mis en évidence des différences entre la sodalite naturelle et synthétique.

1.3.4 Analyse d'un échantillon non homogène

Dans certains échantillons, la concentration des éléments n'est pas répartie uniformément. Ces échantillons ne sont pas homogènes. Certains échantillons ne peuvent pas être préparés, dans le but de les rendre homogènes, pour différentes raisons :

- Certains objets du patrimoine culturel, non homogène, sont précieux et ne doivent pas être endommagés ;
- Des échantillons sont définis par leur inhomogénéité, les rendre homogènes ne serait donc pas pertinent. C'est le cas pour les échantillons multicouches pour lesquelles les informations obtenues en profondeur sont importantes. En ne détruisant pas les échantillons pour les étudier avec la méthode PIXE/PIGE, il est possible d'effectuer d'autres analyses pour obtenir des informations complémentaires.

Plusieurs techniques ont donc été développées pour permettre l'analyse de ces échantillons.

1.3.4.1 Techniques développées

1.3.4.1.1 Cas n° 1

La distribution des éléments peut être non homogène en profondeur. C'est le cas des échantillons constitués de la superposition de plusieurs couches de compositions différentes, comme les peintures par exemple, ou des objets recouverts d'une couche d'oxydation. Pour pouvoir analyser ce type d'échantillon, la méthode PIXE différentielle a été développée [19, 42–45, 109, 143]. Cette technique est basée sur la comparaison des spectres PIXE obtenus pour différents parcours des particules incidentes dans l'échantillon. Le parcours des ions incidents est modifié en faisant varier soit l'énergie [24] (généralement de 1 à 4 MeV), soit l'angle d'incidence du faisceau [151]. A basse énergie, les sections efficaces d'ionisation varient fortement. Chaque mesure donne donc accès à des informations complémentaires sur l'échantillon. Cela permet d'obtenir des résultats avec une bonne résolution en profondeur, de l'ordre du μm [149]. A haute énergie, la faible variation des sections efficaces ne permet pas d'appliquer une méthode PIXE différentielle. Cependant, il est possible d'utiliser le rapport des intensités des raies K_α et K_β , $\frac{K_\alpha}{K_\beta}$, pour accéder à des informations qualitatives sur les échantillons multi-couches [47]. La méthode PIGE différentiel a également été développée [16] afin d'analyser des échantillons constitués de couches de compositions similaires. Elle permet, en enregistrant des spectres gamma à différentes énergies incidentes, de distinguer deux couches dont la composition varie de 5 %. La méthode PIGE à haute énergie (HEPIGE), pour ces échantillons multi-couches, permet de déterminer la concentration des éléments légers présents dans la totalité de l'échantillon. Ces informations peuvent être utilisées en complément de la méthode HEPIXE pour analyser ce type d'échantillon.

1.3.4.1.2 Cas n° 2

La répartition de la concentration des éléments peut également être non homogène latéralement. Par exemple les échantillons granulaires comme les sols ou les roches font partie de ce type d'échantillons non homogènes. L'analyse complète des éléments traces

et minoritaires contenus dans les grains d'un échantillon de roche peut être effectuée en utilisant des micro faisceaux de particules [73]. C'est la technique μ PIXE.

En augmentant l'énergie des faisceaux utilisés, l'influence de l'état de surface des échantillons est minimisée. Les éléments étant analysés par leurs raies X K énergétiques, la distance entre le détecteur et l'échantillon peut être augmentée, ce qui limite l'influence de la topologie de l'échantillon sur l'atténuation des rayons X. De plus, l'analyse en volume par HEPIGE n'est pas sensible à l'hétérogénéité des échantillons. La méthode HEPIGE donne accès à des informations complémentaires sur ces échantillons.

1.3.4.2 Application de la méthode PIXE/PIGE à l'analyse d'échantillons non homogènes

1.3.4.2.1 PIXE/PIGE à basse énergie

P.A Mando et al [104] ont effectué des analyses PIXE différentielles (différential PIXE) pour étudier la structure en couche de "Madonna dei Fusi" peinte par l'artiste Leonardo. Dans ces travaux, des protons de 1,2 à 2,8 MeV ont été utilisés. La comparaison des spectres obtenus à chaque profondeur permet de déterminer qualitativement la composition des couches de la peinture permettant de déterminer les pigments utilisés et ainsi qu'un ordre d'idée de l'épaisseur des couches.

A Paris, l'accélérateur du grand Louvre pour l'analyse élémentaire, AGLAE, effectue des analyses non destructives par faisceau d'ions d'objets d'art et du patrimoine culturel. La ligne de faisceau d'AGLAE permet l'analyse à l'air des échantillons. Ceci permet l'étude de grandes œuvres d'art fragiles, sans besoin de prélèvement. Plusieurs travaux ont été publiés [10, 107, 123, 128]. La méthode PIXE développée à AGLAE a été utilisée par L. Beck et al [17] pour analyser des prélèvements de minéraux/roches, utilisés comme pigments, provenant de la grotte préhistorique "La grotte du Renne" à Arcy-sur-Cure en France. Les échantillons présentent de fortes inhomogénéités. Un faisceau de protons de 50 μ m de diamètre a donc été utilisé pour cartographier la concentration des éléments. La quantification des éléments majeurs et traces par PIXE a montré qu'il était possible de déterminer les différentes sources géologiques des pigments préhistoriques. Des limites de détection de l'ordre de 10 ppm ont été obtenues sans préparation préalable des échantillons. T. Calligaro et al [30] ont utilisé la combinaison des méthodes PIXE et PIGE pour analyser des émeraudes. Les expériences ont été effectuées à l'aide du microfaisceau, de 50 μ m de diamètre, de protons de 3 MeV disponible à AGLAE. La concentration des éléments légers, Be, Li, F est obtenue à l'aide de la méthode PIGE en utilisant des échantillons de références (NIST et MA-N). La concentration des éléments plus lourds et de la matrice (>1000 ppm) est obtenue par PIXE. Pour cela le logiciel GUPIX est utilisé pour effectuer les itérations. Pour cela, les résultats de l'analyse PIGE sont utilisés pour les éléments Be, Li, F. Les oxydes plus lourds détectés par PIXE (BeO, Na₂O, MgO, Al₂O₃, SiO₂, K₂O, CaO, V₂O₃, Cr₂O₃ et Fe₂O₃) sont supposés être les constituants de la matrice, la somme de leurs concentrations est supposée être égale à 100 %. Les résultats obtenues ont montré que la composition des émeraudes Romaine et Visigoth étudiées était compatible avec deux lieux d'extractions. Cette étude a montrée que PIXE/PIGE est un outil complémentaire permettant l'étude des gemmes.

1.3.4.2.2 PIXE/PIGE à haute énergie

Plusieurs expériences de PIXE à haute énergie ont déjà été effectuées dans le domaine de l'archéométrie et du patrimoine culturel, tirant partie des avantages de cette mé-

thode :

- l'augmentation de l'énergie du faisceau diminue les risques d'endommagement ;
- la combinaison du plus grand parcours des ions de hautes énergies et de l'augmentation de la section efficace de production des rayons X de type K, plus énergétiques, permet d'accroître la profondeur d'analyse ;
- il est possible de passer outre la couche de corrosion, présente sur certains échantillons, pour analyser l'objet d'intérêt ;
- les expériences à l'air sont facilitées.

A. Denker et al [48] ont analysé des pièces de monnaies de 1 mm d'épaisseur avec un faisceau de protons de 68 MeV. Le parcours des protons de haute énergie a permis d'analyser en volume les pièces et ce malgré la présence d'une couche de corrosion en surface de plusieurs dizaines de μm d'épaisseur.

La peinture Flamande "Adoration of the shepherds" datant du 17^{ème} siècle a été analysée par HEPIXE. Denker et al [47] ont utilisé des protons de 68 MeV pour étudier la peinture. Des échantillons de référence minces et épais ont été irradiés dans les mêmes conditions expérimentales. Cela permet de connaître l'intensité des émissions K et L induites par des protons de 68 MeV. Pour analyser l'épaisseur et la séquence des couches de la peinture, les auteurs ont utilisé les rapports $\frac{K_\alpha}{K_\beta}$ pour les éléments légers, $\frac{L_\alpha}{L_\beta}$ et $\frac{L_\alpha}{K_{\alpha 1}}$ pour les éléments lourds. Le ratio $\frac{K_\alpha}{K_\beta}$ n'est pas utilisé pour les éléments lourds car sa variation est faible. Ces ratios sont ensuite convertis en profondeur de la couche émettrice en faisant l'hypothèse que la matrice de la peinture est composée de craie. La comparaison des ratios de la peinture avec ceux des échantillons de référence donnent des informations sur l'atténuation subie par les rayons X émis par la peinture, et donc sur la position de la couche. Cette étude a permis d'identifier la composition des pigments utilisés, de déterminer la séquence et d'estimer l'épaisseur des couches de peinture.

A notre connaissance, aucune expérience PIGE à haute énergie n'est répertoriée dans la littérature.

1.3.5 Endommagement et activation de l'échantillon

L'endommagement d'un échantillon, lors de son irradiation, dépend du dépôt d'énergie du faisceau. Le pouvoir d'arrêt diminue lorsque l'énergie de la particule incidente augmente (voir figure 1.4). Dans le cas où le faisceau traverse l'échantillon (cible de faible épaisseur) sans s'y arrêter, le dépôt d'énergie d'un faisceau de haute énergie est plus faible que celui d'un faisceau de basse énergie.

L'activation de l'échantillon, suite aux réactions nucléaires, est également une source de perturbation de l'échantillon et augmente avec l'énergie du faisceau. Pour les produits d'activation de courte durée de vie, il suffit d'attendre pour que l'activité ne pose plus problème au niveau de l'exposition du personnel amené à manipuler l'échantillon. Il se peut également que soient produits des noyaux dont les demi-vies sont plus longues et dans des quantités qui induisent une activité non négligeable. Pour éviter cela, l'activation peut être contrôlée en diminuant l'intensité du faisceau et/ou la durée d'irradiation. On peut également choisir l'énergie incidente pour être en dessous du seuil de ces réactions nucléaires et ainsi limiter l'activation [92].

1.3.6 Avantages et limites de la méthode PIXE/PIGE

La méthode PIXE/PIGE permet d'effectuer des analyses multi-élémentaires, non destructives, rapides (quelques minutes) de haute sensibilité. La quantification est possible grâce aux données expérimentales de sections efficaces disponibles et leur bon accord avec les modèles théoriques (pour PIXE). Cependant, pour effectuer une quantification avec la méthode PIXE, il faut prendre en compte de nombreux paramètres, comme la perte d'énergie du faisceau dans la cible, l'atténuation des rayons X par la matrice de l'échantillon... De nombreux efforts ont été fournis par la communauté pour permettre une quantification prenant en compte ces paramètres, afin d'effectuer des analyses PIXE, à basse énergie, simplifiées et précises. Des codes d'analyses comme GUPIX [32], PIXAN [36] et PIXEKLIM [145] ont donc été développés dans ce but. Ces efforts ont permis à la méthode PIXE d'être utilisée dans des domaines nombreux et variés.

La sensibilité de la méthode PIXE est limitée pour les éléments légers ($Z < 11$), en raison des paramètres physiques intrinsèques régissant l'émission de rayons X (rendement de fluorescence, énergie des raies). Les expériences effectuées sous vide ou en atmosphère contrôlée (dans le cas d'un échantillon qui ne supporte pas la mise sous vide) peuvent permettre de pallier cette limitation. Le développement de détecteurs semi-conducteurs compacts, réduisant la distance entre l'échantillon et le détecteur, peut également permettre de détecter des éléments plus légers. L'utilisation de la méthode PIGE simultanément à PIXE permet également l'analyse des éléments légers. Les sections efficaces d'émission de gamma étant faibles (par rapport aux sections efficaces d'ionisation), la méthode PIGE est moins sensible, mais elle est très utile pour quantifier les matrices composées d'éléments légers, grâce à l'atténuation négligeable subie par les gamma émis.

La méthode PIXE/PIGE peut être adaptée à l'étude de nombreux échantillons et à des analyses dont les contraintes sont variées. L'analyse à l'air est facilement effectuée en utilisant des faisceaux de haute énergie. Elle est également possible lors de l'utilisation de faisceaux de basse énergie, en limitant la distance entre l'échantillon et la sortie de faisceau ou en utilisant un flux de gaz léger (hélium par exemple) pour réduire la perte d'énergie. Il est possible d'atteindre des limites de détection de l'ordre du $\mu\text{g/g}$ lors de l'analyse d'échantillons homogènes et non homogènes. Pour un échantillon non homogène, les analyses sont possibles à basse énergie avec des microfaisceaux ou la méthode PIXE différentielle. L'utilisation de faisceaux de basse énergie permet de limiter l'activation des échantillons. En revanche, l'utilisation de faisceaux de haute énergie permet de réduire l'endommagement de l'échantillon (si le faisceau n'est pas arrêté dans l'échantillon). Ces faisceaux de haute énergie permettent également d'analyser des échantillons épais en profondeur.

1.3.7 Nouveaux développements autour des méthodes PIXE et PIGE

Des analyses PIXE à haute résolution (HRPIXE) ont été effectuées récemment [84] en utilisant des spectromètres d'analyse en longueur d'onde. Les spectres HRPIXE permettent de sonder les états électroniques occupés reflétant l'environnement chimique de l'élément émetteur. La technique est sensible aux états d'oxydation, à la valence, et également à la symétrie moléculaire.

Les analyses PIXE/PIGE usuelles utilisent des particules chargées légères (protons,

deutons ou encore alpha) à basse énergie (< 5 MeV/u). Il existe un intérêt grandissant pour l'utilisation de particules lourdes pour effectuer des analyses PIXE : HIPIXE (Heavy Ion PIXE) [12, 98]. L'utilisation de particules lourdes tire parti de l'augmentation des sections efficaces d'ionisation avec le Z de la particule incidente. Il n'y a pas encore suffisamment de données de sections efficaces d'ionisation pour permettre des analyses quantitatives simples.

1.4 PIXE/PIGE à haute énergie au cyclotron Arronax

Le groupe PRISMA développe la méthode PIXE/PIGE autour des faisceaux de haute énergie du cyclotron ARRONAX. Deux précédentes thèses ont contribué à la mise en place de cette méthode. Les principaux résultats de ces travaux sont synthétisés dans cette partie.

Une cible composée d'un dépôt de l'alliage Ni/Ga sur un support en or, utilisée pour la production de radio-isotopes à ARRONAX, a été étudiée par HEPIXE. Les résultats des travaux de Diana El-Hajjar Ragheb ont montré que l'analyse quantitative par HEPIXE de l'alliage est en accord avec les résultats obtenus par des méthodes destructives comme l'ICP-OES (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy) [52]. L'épaisseur et la densité du dépôt ont également été déterminées sans avoir à détruire l'échantillon.

Une limite de détection, pour les analyses HEPIXE à ARRONAX, de l'ordre du $\mu\text{g/g}$, a été obtenue pour des éléments de numéro atomique intermédiaire dans une matrice d'éléments légers [52].

Des sodalites naturelles et synthétiques fournies par l'IMN (Institut des Matériaux de Nantes) ont été analysées au cyclotron ARRONAX. Les expériences HEPIXE ont révélé des différences de composition entre les deux types de sodalites [124]. Ces résultats donnent des informations permettant de comprendre la différence entre leurs propriétés photochromiques et d'effectuer une nouvelle méthode de synthèse.

Plusieurs méthodes d'analyse d'échantillons constitués d'une superposition de couches mono élémentaire ont également été développées. Ces méthodes ont permis de déterminer l'ordre et l'épaisseur des couches constituant les échantillons multi-couches en utilisant soit HEPIXE combinée à la détection des gamma d'activation soit HEPIXE seule [91, 124].

Des échantillons de référence irradiés par des protons de 70 MeV ont permis d'étudier qualitativement la méthode PIGE à haute énergie [52]. Les résultats ont montré que les éléments légers (Al, Na) peuvent être identifiés par HEPIGE.

De plus, une campagne de mesure de section efficace d'ionisation de la couche K à haute énergie a été mise en place à ARRONAX [6, 72]. Ces sections efficaces expérimentales ont été mesurées pour plusieurs éléments (Ti, Cu, Ag, Au), représentant une large plage de numéros atomiques, sur une large gamme en énergie (30 - 70 MeV). Ces mesures expérimentales ont été comparées aux prédictions des modèles théoriques. Cette comparaison a montré une tendance globale similaire avec le modèle ECPSSR. A basse énergie le modèle est en bon accord avec les données expérimentales. Lorsque l'énergie incidente augmente et que l'on dépasse le maximum de la section efficace, il existe un désaccord entre les prédictions du modèle et les données expérimentales. La prise en compte des effets relativistes dans le modèle RECPSSR permet de mieux reproduire les données mesurées à haute énergie pour les éléments lourds. Pour les

éléments légers le modèle empirique proposé par Kahoul et al [82] permet de reproduire correctement les données mesurées .

Le travail présenté dans la suite de ce document s'inscrit dans le développement de la plateforme PIXE/PIGE à haute énergie auprès du cyclotron ARRONAX. L'objectif est, d'une part, d'étudier et de développer la méthode PIGE à haute énergie, dans le but de pouvoir effectuer des analyses HEPIXE/PIGE. D'autre part, de développer un ensemble de méthodes pour permettre l'analyse d'échantillons non homogènes (multi-couches, granulaires) par la méthode PIXE/PIGE à haute énergie.

Chapitre 2

La plateforme PIXE/PIGE à haute énergie du Cyclotron ARRONAX

2.1 La plateforme

L'ensemble des expériences PIXE/PIGE à haute énergie présentées dans cette thèse ont été effectuées auprès du cyclotron ARRONAX. Comme nous l'avons décrit dans le chapitre 1, le dispositif expérimental type pour l'analyse PIXE/PIGE comporte un faisceau de particules chargées produit par un accélérateur, un dispositif d'extraction du faisceau, un système de détection (qui a été caractérisé) comprenant plusieurs détecteurs (rayons X et gamma) reliés aux chaînes de spectrométries associées, un dispositif permettant de monitorer le faisceau (forme, taille, intensité) et des échantillons à analyser. Il s'agit dans ce chapitre de présenter l'ensemble du dispositif expérimental permettant d'effectuer des expériences PIXE/PIGE à haute énergie, un exemple de dispositif expérimental utilisé lors de nos expériences est présenté sur la figure 2.1.

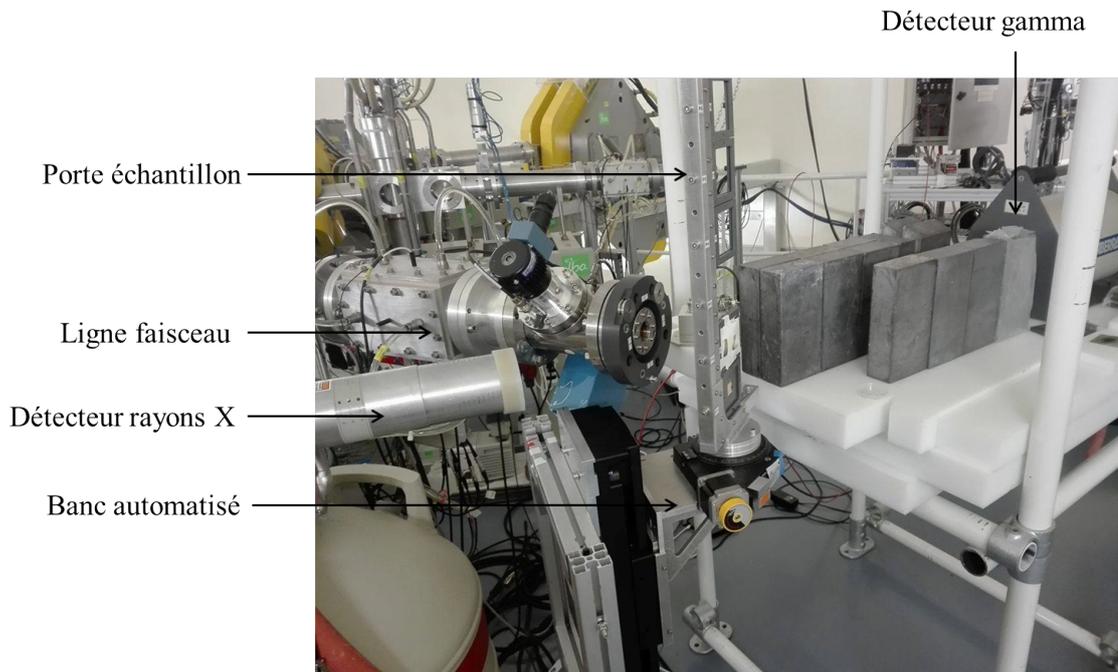


FIG. 2.1: Dispositif expérimental utilisé pour effectuer des expériences PIXE/PIGE à haute énergie au cyclotron ARRONAX

Le cyclotron, les caractéristiques des faisceaux utilisés lors de nos expériences ainsi que la casemate AX, dédiée à la recherche et lieu de nos expériences, sont présentés dans la suite de ce chapitre. Les différents types d'échantillons (minces, épais, granulaires, en couches) analysés par la technique HEPIXE/PIGE ainsi que les méthodes pour les caractériser sont décrits. Ensuite, l'ensemble du dispositif expérimental est décrit. Tout d'abord, les détecteurs, chaînes et logiciels d'acquisition utilisés ainsi que le banc automatisé vont être présentés. Nous allons également décrire les méthodes mises en place pour caractériser le faisceau, que ce soit le nombre de particules incidentes ou bien encore sa forme. Enfin les méthodes permettant d'extraire le nombre de photons détectés seront décrites.

2.2 Le cyclotron ARRONAX

2.2.1 Présentation

L'accélérateur ARRONAX (Accélérateur pour la Recherche en Radiochimie et en Oncologie à Nantes Atlantique X) est un cyclotron et est situé à Saint-Herblain (44). Il a été inauguré le 7 novembre 2008 et est fonctionnel depuis 2011 [5]. Le cyclotron a trois objectifs principaux : la production de radionucléides innovants pour la médecine ; la recherche sur les interactions des rayonnements avec la matière vivante ou inerte ; la formation des étudiants [71]. Mes travaux s'inscrivent dans le second objectif. L'accélérateur est un cyclotron Cyclone©70 de la société IBA, d'un diamètre extérieur de 4m et d'une hauteur de 3,6m (voir Figure 2.2) d'où les particules chargées peuvent être extraites dans six lignes de faisceaux principales.



FIG. 2.2: Photo du cyclotron ARRONAX en casemate centrale (CC).

2.2.2 Fonctionnement du cyclotron

Un cyclotron peut être schématisé comme une chambre à vide circulaire à l'intérieur de laquelle sont placées deux électrodes en forme de demi-cylindre communément appelées "Dees" pour leur forme rappelant la lettre D. Ces "Dees" sont placés de manière à se faire face. La figure 2.3 représente le schéma de fonctionnement d'un cyclotron.

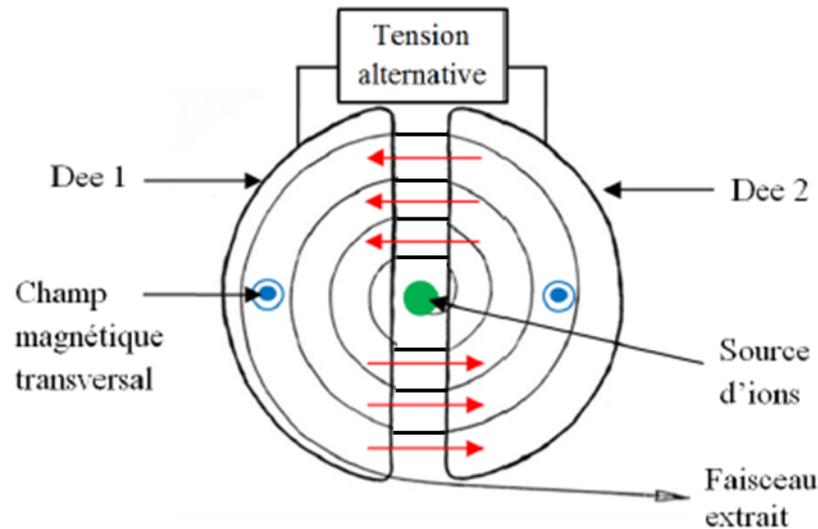


FIG. 2.3: Schématisation du principe de fonctionnement d'un cyclotron

Les particules chargées sont injectées au centre du cyclotron depuis la source et sont accélérées par une tension alternative appliquée entre les électrodes. Des aimants sont placés au-dessus et en dessous des "dees". Les particules chargées se trouvant à l'intérieur des "dees" sont soumises uniquement à un champ magnétique, ce qui a pour effet de courber leurs trajectoires. Les particules vont donc pouvoir traverser à plusieurs reprises la cavité accélératrice entre les deux électrodes, leur énergie va augmenter de pair avec l'élargissement de la trajectoire. Un rayon va donc correspondre à une énergie donnée. Il suffit alors d'extraire les particules à un certain rayon pour avoir l'énergie voulue. Pour produire des faisceaux de protons ou de deutons au cyclotron ARRONAX, une source contenant des ions chargés (H^- , D^- , He^{2+}) est utilisée. Pour extraire les particules, une feuille de carbone appelée "stripper" ou éplucheur est utilisée, elle permet d'arracher les électrons excédentaires. Les ions vont alors changer de charge entraînant un changement de trajectoire, dû à l'inversion du sens de la force exercée par le champ magnétique. C'est ce changement de trajectoire qui est utilisé pour extraire les protons et les deutons. L'énergie de ces faisceaux peut-être choisie en variant la profondeur d'insertion de l'éplucheur dans le cyclotron. Les ions permettant la production des faisceaux de particules α sont déviés via un déflecteur électrostatique. Après l'extraction, les particules sont "guidées" dans une des lignes de faisceaux par des éléments optiques.

2.2.3 Caractéristiques des faisceaux

Les faisceaux d'ARRONAX possèdent une certaine structure temporelle (voir figure 2.4). En effet, ils sont constitués de "paquets" avec une période en temps de 33ns. Le tableau 2.2 donne le nombre de particules par paquet lors de l'utilisation des intensités minimales et maximales du cyclotron. Cette périodicité peut permettre de synchroniser

nos systèmes de détection avec l'arrivée du faisceau sur la cible, permettant ainsi de réduire le bruit de fond dans les spectres.

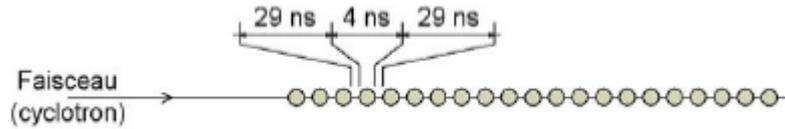


FIG. 2.4: Structure temporelle des faisceaux extraits à ARRONAX

Les caractéristiques des faisceaux utilisés, en terme d'énergie et d'intensité, sont données dans le tableau 2.1.

Ion accéléré	Particule extraite	Energies disponibles (MeV)	Intensité maximale (μA)
H^-	Proton	30 à 70	375
D^-	Deutons	15 à 34	50
He^{2+}	α	67,4	70

TAB. 2.1: Caractéristiques des faisceaux utilisés

Lors des expériences PIXE/PIGE, il est important de pouvoir travailler à basse intensité pour limiter le temps morts de nos détecteurs, mais également pour ne pas endommager les échantillons analysés. Le cyclotron ARRONAX est conçu pour produire des faisceaux de haute intensité. Les moniteurs permettant de mesurer l'intensité de faisceaux ne sont pas prévus pour la basse intensité (<1 nA). Un travail a donc été effectué conjointement avec les opérateurs du cyclotron pour effectuer des expériences avec des intensités de 50-100 pA.

Intensité	Nombre de particules par seconde	Nombre de particules par paquet
375 μA	$2,34 \cdot 10^{15}$	$7,73 \cdot 10^7$
100 pA	$6,25 \cdot 10^8$	20

TAB. 2.2: Calcul du nombre de particule par seconde et par paquet pour des faisceaux de protons et de deutons en fonction de l'intensité.

2.3 La casemate AX

La casemate AX du cyclotron ARRONAX est la salle d'irradiation dédiée à la recherche sous faisceau. Elle possède trois lignes de faisceaux (voir figure 2.5), deux horizontales (AX3, AX4) et une verticale (AX5). Les expériences HEPIXE/PIGE sont effectuées sur la ligne AX3. Les faisceaux de particules sont guidés et focalisés par un ensemble d'éléments magnétiques (aimants et doublets de quadripôles). Les particules sont ensuite extraites à l'air au travers d'une fenêtre en Kapton de 75 μm d'épaisseur.

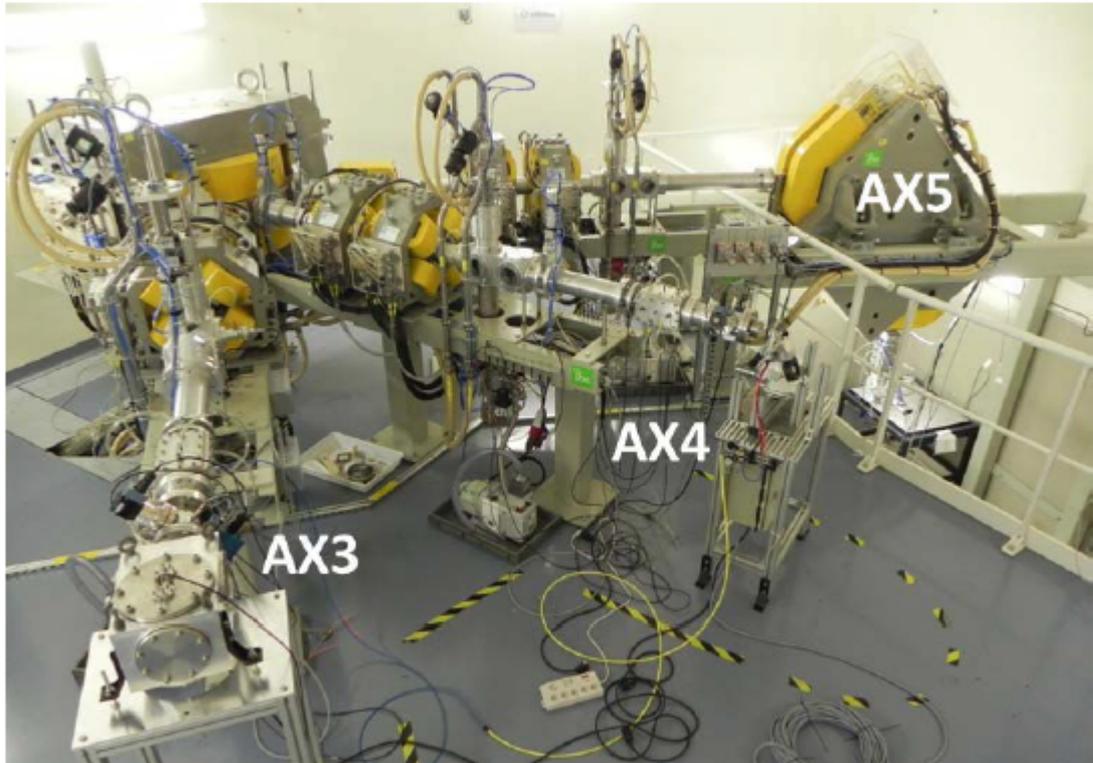


FIG. 2.5: Photo de la casemate AX dédiée à la recherche sous faisceau

Un des éléments essentiels de la ligne AX3 est son collimateur à quatre doigts (voir figure 2.6), situé en bout de ligne. Les "doigts" du collimateur qui interagissent avec le faisceau permettent d'avoir une mesure de l'intensité du faisceau avant son extraction, mais également d'avoir une image de la forme et de la position du faisceau.

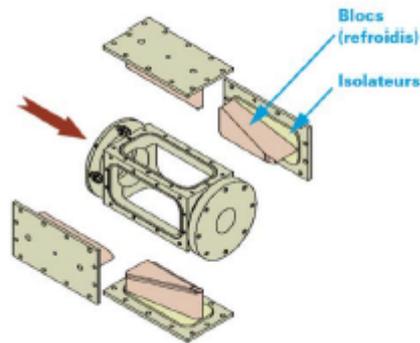


FIG. 2.6: Collimateur à quatre doigts situé au bout de la ligne AX3

2.4 Le banc PIXE automatisé

Nous utilisons un banc automatisé (voir figure 2.7) pour positionner le détecteur de rayon X LEGe et les échantillons à analyser. Il nous permet de régler facilement et précisément la distance entre la cible et le détecteur. Les procédures d'accès et de fermeture de casemate sont relativement longues, ce banc est donc automatisé. Il permet de changer les cibles en utilisant un ascenseur et également de faire varier l'angle entre le détecteur et l'échantillon. Le banc est contrôlé à distance via une interface

informatique placée en salle d'acquisition, à l'extérieur de la casemate d'expérience. La variation de l'angle de détection sera utilisée lors de l'analyse d'échantillons multicouche présentée dans le chapitre 3.

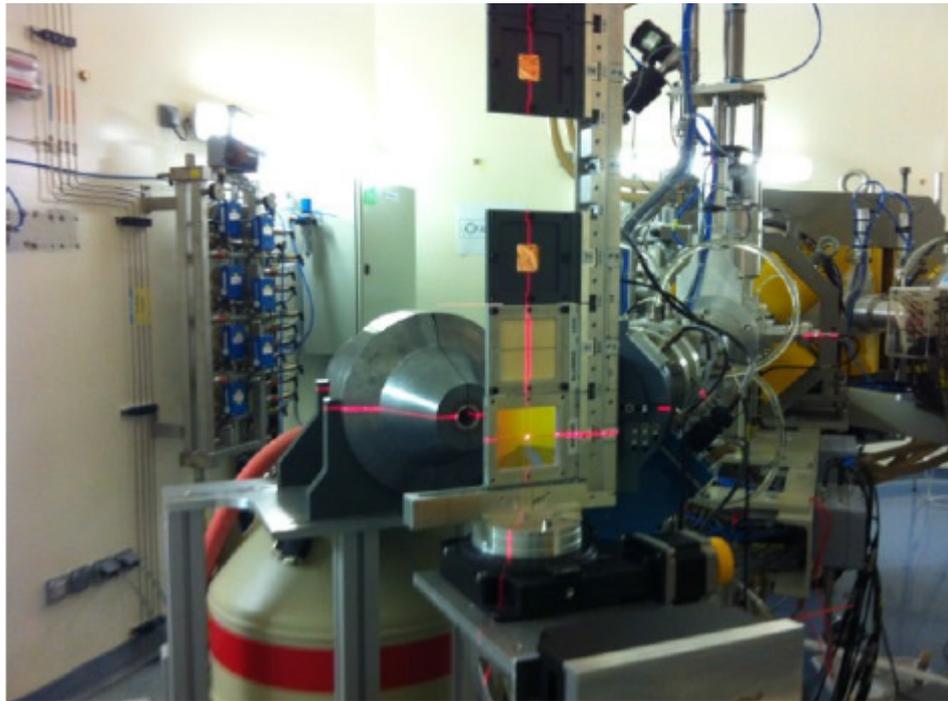


FIG. 2.7: Banc automatisé portant le râtelier de porte échantillons ainsi que le détecteur LEGe blindé.

2.5 Les échantillons analysés et leurs caractéristiques

Plusieurs types d'échantillons ont été analysés par la méthode PIXE/PIGE à haute énergie : des échantillons minces, des échantillons épais granulaires ou constitués de plusieurs cibles minces superposées formant un échantillon multicouche.

2.5.1 Échantillons minces et multicouche

Des feuilles de haute pureté achetées auprès de Goodfellow [3] sont utilisées, pour la mesure de section efficace de production de gamma, comme feuilles de référence, comme des dégradeurs ou pour préparer des échantillons multicouches. Leur épaisseur varie de 2 à 130 μm avec une tolérance pouvant aller jusqu'à $\pm 15\%$. Pour ces épaisseurs, la variation de section efficace d'ionisation par des protons de 70 MeV est négligeable. Les protons de 70 MeV perdant peu d'énergie, ces échantillons peuvent être considérés comme minces.

2.5.1.1 Mesure des épaisseurs des feuilles

Pour réduire l'incertitude, une méthode pour déterminer l'épaisseur d'une feuille, e , à partir de sa masse, m , sa densité, ρ , et sa surface, S , est utilisée. L'épaisseur d'une

feuille est donnée par la relation suivante :

$$e = \frac{m}{\rho \cdot S} \quad (2.1)$$

La masse est obtenue en pesant les feuilles à l'aide d'une balance de haute précision ($\pm 10^{-5}$ g). Les feuilles étant monoatomiques et pures à 99,9 % leur densité est la densité de l'élément les constituant. La surface de la cible est mesurée en scannant la feuille à l'aide d'un scanner photo. L'image est obtenue avec une résolution de 586,78 (pts/m). Les images obtenues sont ensuite traitées numériquement pour obtenir la surface de la feuille [133].

2.5.2 Échantillons granulaires

Des échantillons de sables de Fontainebleau et de l'île de la Réunion ont été analysés par HEPIXE/PIGE pendant les travaux de cette thèse. Le sable de Fontainebleau est un sable pur à 97,5 % en SiO_2 [4, 134]. Des échantillons de plusieurs épaisseurs, entre 4 et 8 mm, ont été préparés. Les faisceaux de deutons s'arrêtent dans ces échantillons. Les faisceaux de protons perdent plusieurs dizaines de MeV, ces échantillons sont donc épais.

2.5.2.1 Caractérisation des propriétés physiques des échantillons

Les échantillons préparés ont différentes distributions de taille de grains. La granulométrie des deux sables non broyés a été déterminée par granulométrie laser. Des échantillons broyés de sable de l'île de la Réunion ont également été préparés. Le sable, après broyage, est passé dans un tamis de diamètre 100 μm et puis 50 μm pour avoir une idée de sa granulométrie.

Des échantillons de sable, dont la teneur massique en eau varie de 0 à 15 %, ont également été préparés. Le sable sec a été préalablement pesé avec une balance de haute précision, puis le pourcentage massique en eau souhaité est incorporé au sable sec à l'aide d'une micropipette calibrée.

2.6 Les détecteurs

Dans cette partie l'ensemble des détecteurs utilisés lors de nos expériences HEPIXE/PIGE, leur fonctionnement et leurs caractéristiques sont présentés.

2.6.1 Les détecteurs semi-conducteurs

Les détecteurs semi-conducteurs sont utilisés dans de nombreuses applications de détection de particules chargées ou de photons. La densité des cristaux semi-conducteurs (Ge, Si) couplée à l'excellente résolution en énergie obtenue, font des semi-conducteurs des milieux de détection adaptés à la spectrométrie X et γ .

Les matériaux semi-conducteurs sont des cristaux. Leur structure en maille périodique crée des bandes d'énergies pour les électrons du cristal. L'énergie des électrons du cristal ne peut prendre que les valeurs comprises dans ces bandes qui sont séparées par une bande interdite. Cette structure, dites en bandes énergétiques, est présentée pour plusieurs types de matériaux (isolants, semi-conducteurs et conducteurs) dans la figure 2.8 (tirée de [99]). La bande de valence est peuplée des électrons liés dans le cristal, la

bande de conduction est peuplée des électrons libres qui peuvent migrer dans le cristal et qui participent ainsi à la conductivité électrique du matériau. Pour des matériaux isolants et semi-conducteurs, elles sont séparées par une bande interdite dont la largeur détermine le type de matériau. La largeur de cette bande pour un semi-conducteur est comprise entre 0 et 5 eV [139]. A 0K, sans présence d'agitation thermique, la bande de conduction d'un semi-conducteur est vide. Aucun électron n'a l'énergie nécessaire pour passer dans la bande de conduction. A température ambiante, 300K, l'agitation thermique permet à quelques électrons de venir peupler la bande de conduction. Les électrons qui ont quitté la bande de valence vont laisser un trou. On parle de création de paire électron-trou.

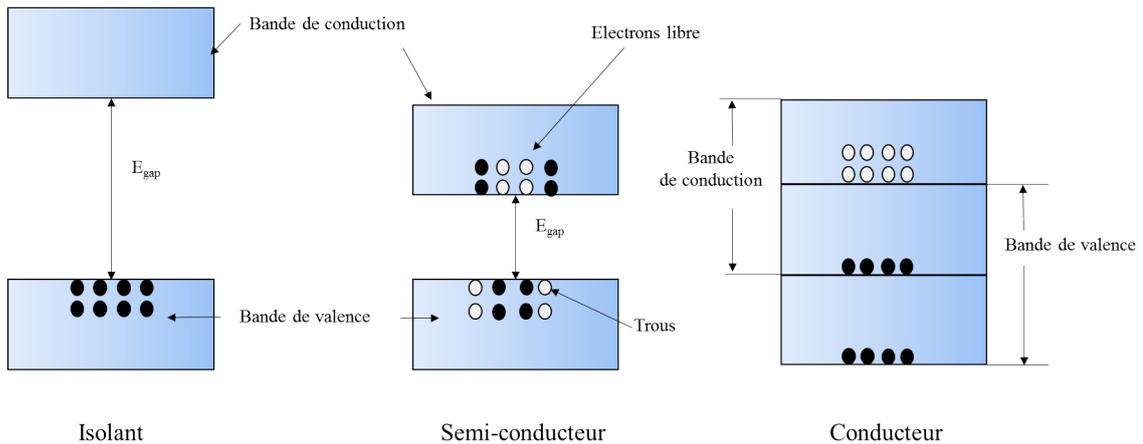


FIG. 2.8: Schématisation de la structure en bandes pour des matériaux isolants, semi-conducteurs et conducteurs

Un cristal semi-conducteur peut être dopé dans le but d'augmenter sa conductivité électrique. En rajoutant des impuretés, il est possible d'augmenter le nombre de porteurs de charge intrinsèques (électrons pour doper n, et trous pour doper p). Par exemple pour un cristal de silicium à 300K, la densité de porteurs de charge est de 10^{10} cm^{-3} . Lorsque des impuretés de type n sont implantées à une concentration de 2 ppm, alors la densité d'électrons présents dans la bande de conduction est de 10^{17} cm^{-3} [87]. Il est possible de créer une jonction p-n entre ces deux types de dopages. Dans ce cas, un gradient de concentration d'électrons et de trous au sein du semi-conducteur existe. Il va donc y avoir diffusion des électrons de la zone de type N vers la zone de type P. Ils vont se recombiner avec les trous et inversement pour les trous. La disparition des porteurs libres, qui se sont recombinés, entraîne une accumulation de charges d'espace négative du côté p de la jonction et positive du côté n. Cette accumulation crée un champ électrique qui va réduire la diffusion des électrons et des trous. L'équilibre thermodynamique est atteint lorsque le champ électrique créé compense les effets de diffusion. La zone présente entre les deux déséquilibres de charge est appelé zone de "depletion" (déplétion). Dans cette zone la densité d'électrons et de trous s'en trouve réduite ($100 \text{ électrons/trous/cm}^{-3}$) pour le silicium [87]. De plus, toute paire d'électron-trou créée dans cette zone est mise en mouvement par le champ électrique et induit un signal électrique. La zone de déplétion est donc la zone active d'un détecteur semi-conducteur.

Lors du passage d'un photon dans un semi-conducteur, des paires électrons-trous sont créées. La production de ces paires peut être directe via la transmission de l'énergie du photon à un électron d'un atome du cristal. Ou bien indirecte lors de la production

d'électrons secondaires de haute énergie, qui vont perdre leur énergie dans le cristal et créer plus de paires électrons-trous. Lorsque l'on applique une polarisation inverse à la jonction, la différence de potentiel présente dans la jonction va augmenter. Ceci a pour effet d'augmenter la taille de la zone de déplétion et donc augmenter le volume de la zone active. De plus, l'application d'une haute tension au cristal permet d'augmenter la vitesse de collecte des porteurs de charges et donc de limiter la perte de collecte liée au phénomène de recombinaison des paires électrons-trous.

	Si	Ge
Numéro atomique Z	14	32
Masse atomique A (g.mol ⁻¹)	28,1	72,6
Densité (g.cm ⁻³)	2,33	5,32
Energie de gap à 300 K (eV)	1,12	0,67
Energie de gap à 77 K (eV)	1,16	0,74
Energie de création d'une paire électron-trou (300K)	3,62 eV	-
Energie de création d'une paire électron-trou (77K)	3,81 eV	2,96 eV
Concentration de porteurs intrinsèques (300 K)	$1,5 \cdot 10^{10}$ cm ⁻³	$2,5 \cdot 10^{13}$ cm ⁻³

TAB. 2.3: Caractéristiques du silicium et du germanium pour la détection des photons. Données extraites de [99]

Le tableau 2.3 répertorie quelques caractéristiques du germanium et du silicium lors de leur utilisation pour la détection des rayonnements ionisants. Pour la détection des photons de haute énergie, l'effet photoélectrique augmentant avec Z^5 , le germanium est le plus approprié puisqu'il est plus dense et plus lourd. La section efficace d'effet photoélectrique est 60 fois plus élevée dans le germanium [99] le rendant bien plus efficace. Cependant, le germanium doit être refroidi pour limiter le nombre de porteurs de charge intrinsèques créés par l'agitation thermique (voir tableau 2.3). Un système de cryogénie est alors nécessaire, augmentant l'encombrement d'un détecteur utilisant du germanium. L'azote liquide nous permet de refroidir les détecteurs germanium à une température de 77K [150]. A cette température la concentration de porteurs intrinsèques est fortement diminuée, elle est de $3 \cdot 10^{-5}$ cm⁻³. Le silicium peut, quant à lui, être utilisé à température ambiante ou légèrement refroidie via effet Peltier pour réduire le bruit créé par les porteurs intrinsèques.

2.6.2 Détecteur LEGe

Un des détecteurs utilisés pour la détection des rayons X dans nos expériences PIXE/PIGE est un Low Energy Germanium (LEGe) planaire, produit par Canberra. Sa zone active est de 50 mm² et son épaisseur de 5mm. Pour permettre un maximum d'efficacité dans la détection des rayons X de basse énergie, la fenêtre d'entrée est en béryllium. Ses caractéristiques, après optimisation du modèle de l'efficacité(voir section 2.6.2.2) sont données dans le tableau 2.4. Il est refroidi par azote liquide. La tension de -500 V appliquée au cristal permet de « dépléter » la totalité du volume du cristal [56]. Cependant, l'utilisation répétée du détecteur lors de nos expériences induit la création d'une couche de germanium ne participant pas à la détection. C'est la couche morte. Ce détecteur présente une efficacité maximale dans la gamme d'énergie allant de 3 keV à 80 keV. Sa résolution en énergie est de 140 eV pour une énergie de 5,9 keV [1].

Couche morte	Distance Be-Ge	Rayon du cristal Ge	Epaisseur du Be
1,6 μm	8,64 \pm 0,4 mm	3,82 \pm 0,4 mm	50 μm

TAB. 2.4: Caractéristiques optimisées du détecteur LEGe

2.6.2.1 Blindage

Les rayonnements induits par les réactions nucléaires produites dans la ligne ou l'arrêt de faisceau augmentent le niveau de bruit de fond. Pour pallier cette augmentation, le détecteur est entouré d'un blindage (voir figure 2.9) composé de trois couches. La couche extérieure est composée de 4 cm de plomb qui a pour effet d'atténuer les photons gamma. La couche intermédiaire en cuivre de 2 cm d'épaisseur atténue les rayons X qui sont émis lors de l'excitation de la couche de plomb. La dernière couche est constituée de 2 mm d'aluminium pour absorber les rayons X de la couche de cuivre. De plus, le blindage a été conçu de telle sorte que chaque point du détecteur soit blindé par la même épaisseur. Ce blindage est très efficace, mais son encombrement limite la distance minimale entre le détecteur et la cible à 16 cm.

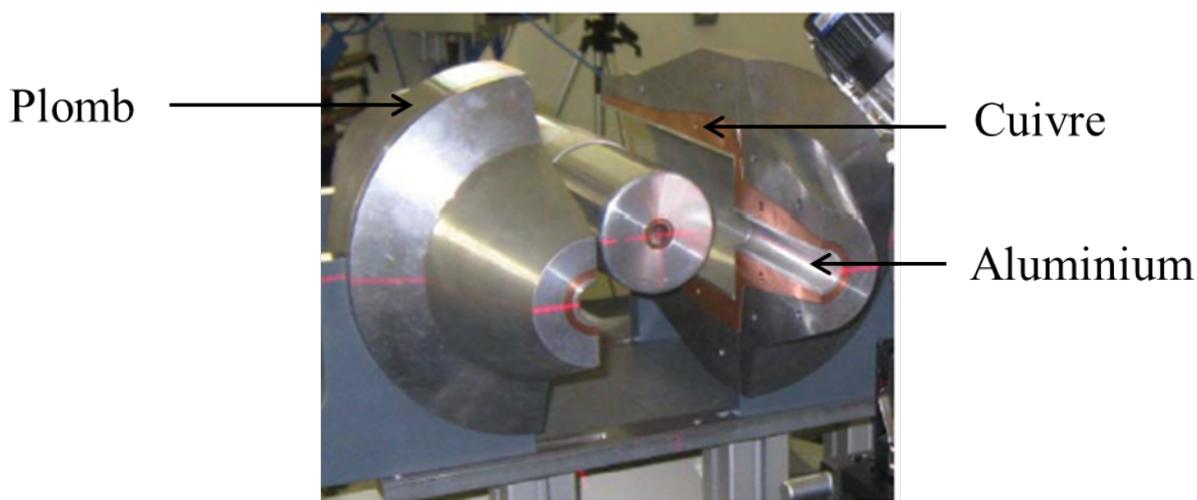


FIG. 2.9: Le détecteur LEGe en passe d'être entouré de son blindage

2.6.2.2 Efficacité

Afin de pouvoir effectuer des analyses HEPIXE avec quantification absolue, la connaissance précise de l'efficacité de détection est nécessaire. Pour cela, le détecteur LEGe est étalonné en énergie et en efficacité à l'aide des sources radioactives ^{55}Fe , ^{109}Cd et ^{241}Am [14, 79]. L'efficacité expérimentale est déterminée en utilisant l'équation 2.2.

$$\epsilon = \frac{N100}{A(t_{acq})It}, \quad (2.2)$$

avec N le nombre de photons détectés dans le spectre (voir section 2.10), $A(t_{acq})$ l'activité de la source (Bq) au temps t_{acq} de l'acquisition du spectre, t la durée de l'acquisition, et I (%) l'intensité relative de l'émission du photon considéré [8].

L'incertitude relative sur l'efficacité est donnée par l'équation suivante :

$$\frac{\Delta\epsilon}{\epsilon} = \sqrt{\left(\left(\frac{\Delta A}{A}\right)^2 + \left(\frac{\Delta t}{t}\right)^2 + \left(\frac{\Delta I}{I}\right)^2 + \left(\frac{\Delta N}{N}\right)^2\right)} \quad (2.3)$$

Un modèle dit géométrique [132] a été utilisé par Mostafa Hazim lors de ses travaux de thèse pour modéliser l'efficacité du détecteur LEGe afin de pouvoir effectuer des mesures de sections efficaces d'ionisation. La comparaison de l'efficacité modélisée en utilisant les paramètres du détecteur donnés par le constructeur (distance fenêtre béryllium- cristal, l'épaisseur de la couche morte, les dimensions du cristal) et l'efficacité expérimentale a montré un écart. Les paramètres intrinsèques du détecteur ont donc été optimisés. Pour cela, le rayon du cristal, la distance entre la fenêtre d'entrée et le germanium ont été déterminés à l'aide d'une radiographie du détecteur (voir figure 2.10).

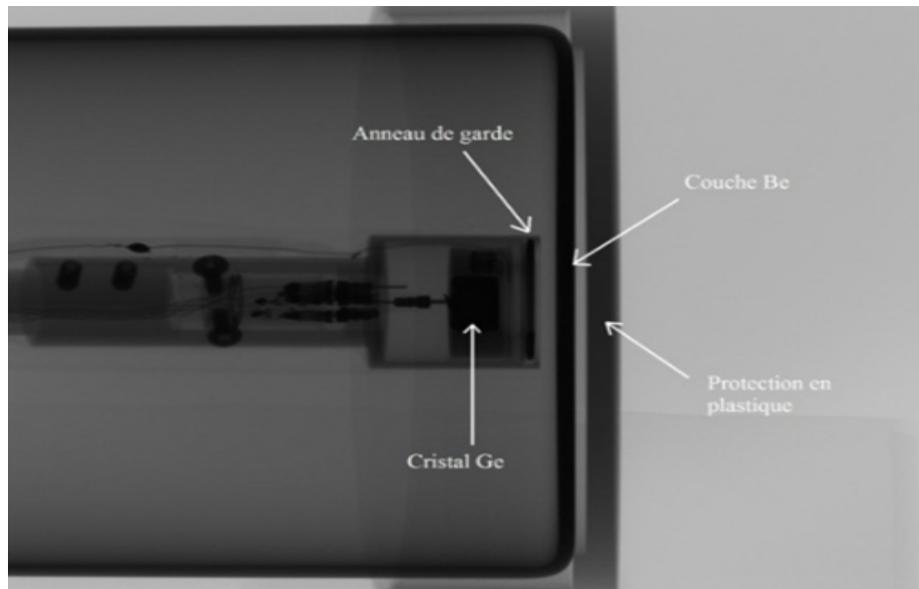


FIG. 2.10: Radiographie du détecteur LEGe obtenue par un tomographe à rayons X.

Ces paramètres, ainsi que l'épaisseur de la couche morte, sont optimisés par une méthode des moindres carrés. La modélisation de l'efficacité en utilisant les paramètres optimisés (voir tableau 2.4) est en accord avec l'efficacité expérimentale (voir figure 2.11). Cette modélisation nous permet de déterminer l'efficacité du détecteur pour des énergies comprises entre les points expérimentaux.

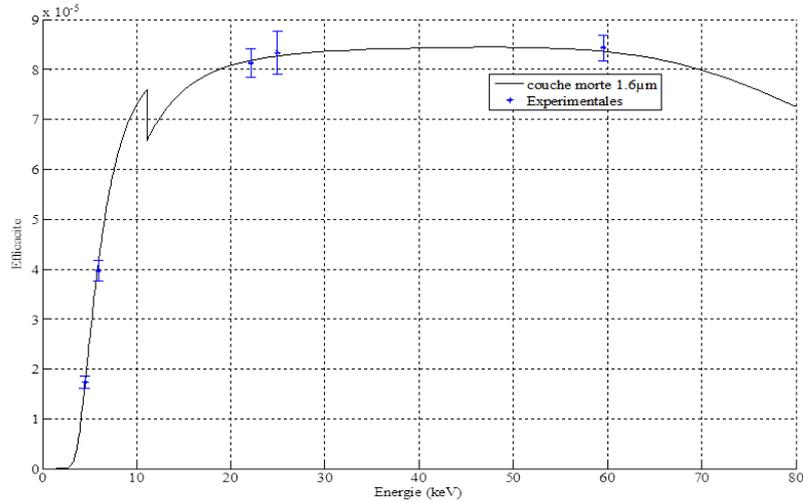


FIG. 2.11: Efficacité expérimentale et modélisée du détecteur LEGe tirée des travaux de thèse de Mostafa Hazim

Cette efficacité étant le produit de la fraction d'angle solide et de l'efficacité intrinsèque du détecteur, elle est valable pour une distance source-détecteur donnée.

2.6.3 Détecteur Silicon Drift Detector (SDD)

Le système de cryogénie du détecteur LEGe couplé à l'utilisation du banc PIXE automatisé limite la distance minimum entre le détecteur et la cible. Pour pouvoir détecter les rayons X de plus basses énergies, nous utilisons un Silicon Drift Detector (SDD) de la marque Ketek (voir figure 2.12). Les SDD ont été développés pour déterminer la position et suivre la trajectoire des particules chargées dans les expériences de physique de haute énergie notamment [41, 65]. Un détecteur SDD est constitué d'un cristal de silicium dopé n. Les deux faces du cristal sont recouvertes d'une couche dopée p discontinue formant des anneaux [130]. Afin de dépléter le cristal, une polarisation positive est appliquée sur un des anneaux dopé n. Dans cette configuration, l'énergie potentielle des électrons le long d'un axe perpendiculaire à la surface possède un minimum au milieu du cristal [130]. Un gradient de tension est appliqué aux anneaux dopés p discontinus présents sur les deux faces. Ceci crée un champ électrique additionnel parallèle à la surface [130]. Un électron créé dans le cristal va être dérivé vers l'anode (l'anneau dopé n polarisé) alors que les trous vont être collectés par l'anneau p le plus proche [130]. Les SDD ont montré d'excellentes performances pour la spectrométrie X [102, 114] et ont été utilisés lors d'expériences PIXE [146, 148]. La déplétion totale du silicium permet de réduire au maximum l'épaisseur de la couche morte. Couplée à une fenêtre d'entrée de Béryllium de $12,5 \mu\text{m}$ d'épaisseur, notre SDD de la marque KETEK est adapté à la détection des rayons X de basse énergie. De plus, nous utilisons notre SDD à une température proche de l'ambient par refroidissement Peltier, ce qui rend le détecteur compact. Il est possible de positionner le détecteur à une faible distance de l'échantillon (2-3cm) pour optimiser la détection des rayons X de faible énergie. Le détecteur SDD permet la détection des rayons X dans la gamme 1-25 keV.

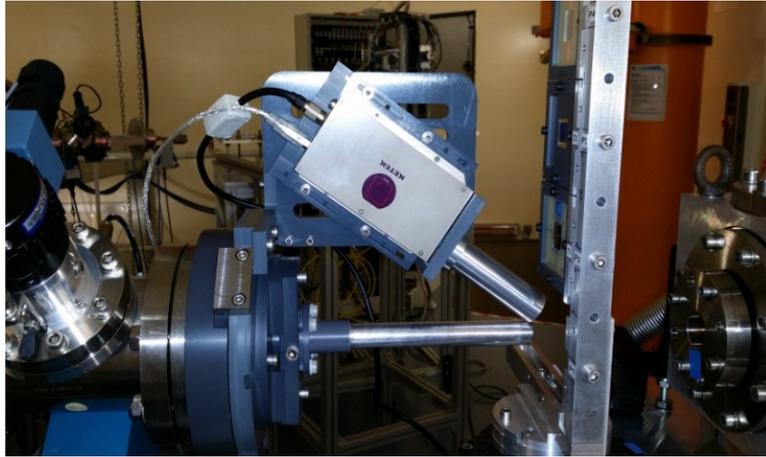


FIG. 2.12: Détecteur SDD de la marque Ketek

2.6.4 Détecteur HPGe

Pour détecter les photons γ lors de nos expériences, nous utilisons un détecteur High Purity Germanium (HPGe) coaxial produit par Canberra. Il est constitué d'un cylindre de germanium de 57 mm de diamètre et d'une longueur de 53 mm. Il est refroidi par azote liquide. La tension de -4000 V appliquée au cristal permet de « dépléter » la totalité du volume du cristal [56]. Cependant, comme pour le détecteur LEGe, l'utilisation régulière de ce détecteur induit la création d'une couche morte de germanium. Il est efficace pour la détection des gamma d'énergie inférieure à 2200 keV.

2.6.4.1 Blindage du HPGe

Pour limiter l'augmentation dû bruit de fond du aux rayons gamma ne provenant pas de la cible (émis par la ligne faisceau par exemple), le détecteur est entouré de briques de plomb (voir figure 2.15). Ces briques réduisent le bruit de fond et permettent également de limiter le temps mort. Le détecteur est également soumis à un flux de neutrons provenant des réactions nucléaires induites par le faisceau. Au vu de l'épaisseur du détecteur, ces neutrons ont plusieurs conséquences. Ils vont interagir dans le plomb du blindage, induisant des émissions gamma ; ceci a pour effet d'augmenter le bruit de fond dans le détecteur. Les neutrons induisent également un recul des atomes de germanium. Ce recul déforme les pics dans les spectres (apparition d'une traîne dans la partie haute énergie des pics, voir figure 2.14), et endommage également le détecteur. Pour réduire l'influence des neutrons, les briques de plomb sont entourées de briques de paraffine afin de thermaliser les neutrons. Ce matériau étant composé principalement d'éléments légers, il va permettre de réduire la vitesse des neutrons. Le schéma du blindage est représenté dans la figure 2.13.

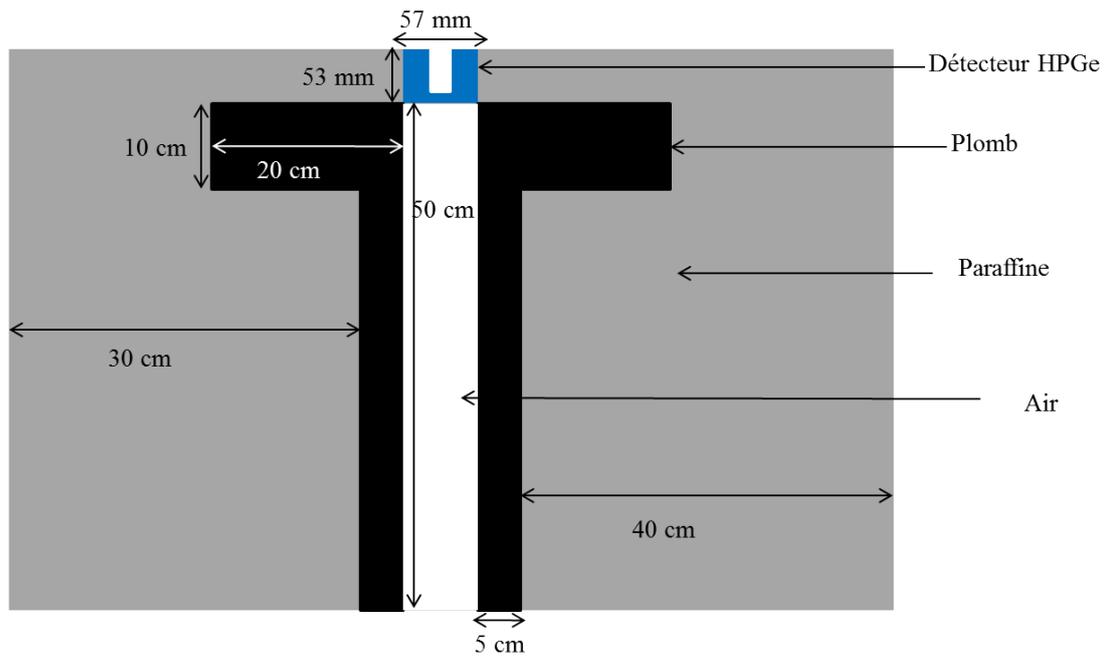


FIG. 2.13: Schéma du blindage du détecteur HPGe utilisé lors des expériences PIGE à ARRONAX

Les spectres gamma, avec et sans blindage, obtenus avec un faisceau de deutons de 16 MeV (pas de cible présente) sont comparés (voir figure 2.14). On peut observer l'influence du ralentissement des neutrons par le blindage, la traîne dans les pics gamma a fortement diminué.

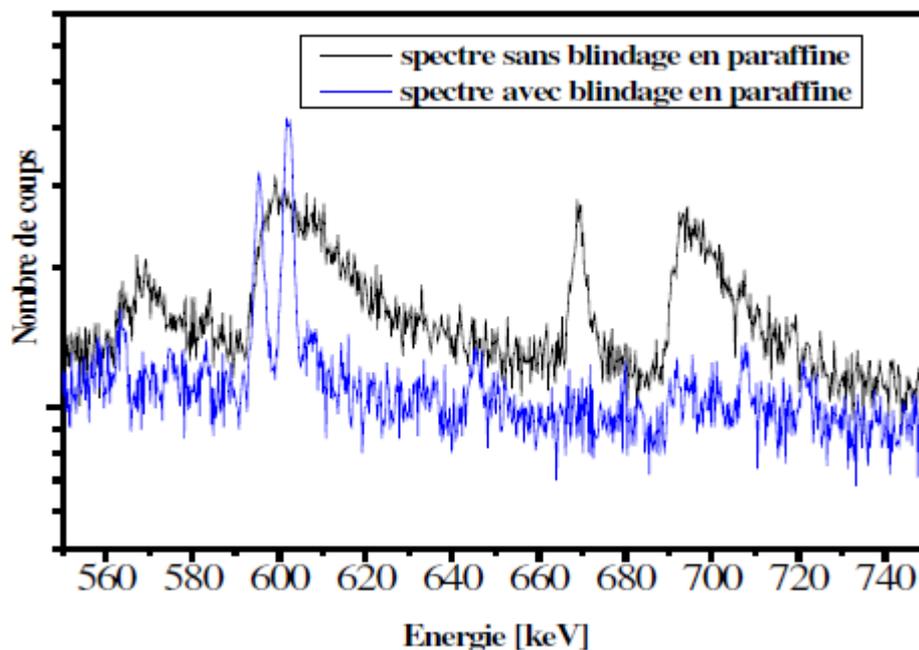


FIG. 2.14: Influence du blindage sur les spectres PIGE obtenus pendant l'irradiation par un faisceau de deutons de 16 MeV. Résultat tiré des travaux de thèse de Diana El Hajjar Ragheb [52]



FIG. 2.15: Le détecteur HPGe entouré par son blindage composé de briques de plomb et de paraffine

2.6.4.2 Efficacité du détecteur

La connaissance de l'efficacité de détection est nécessaire pour pouvoir effectuer une quantification absolue ou encore des mesures de sections efficaces. Cette efficacité dépend de l'énergie des photons incidents et également de la géométrie de détection. Il faut donc étalonner le détecteur en efficacité pour chaque expérience. L'étalonnage en efficacité est effectué à l'aide des sources radioactives de référence ^{137}Cs , ^{152}Eu . Ces sources sont placées pendant une dizaine d'heures chacune, pour obtenir assez de statistique et dans le but de couvrir une large gamme d'énergie. Expérimentalement l'efficacité, ϵ , est calculée à l'aide de l'équation 2.2.

La figure 2.16 représente l'efficacité totale de détection du détecteur HPGe placé dans son blindage et à une distance de 67 cm de la source d'émission. D'après [142], pour $E_\gamma > 100$ keV, l'efficacité expérimentale de notre détecteur peut être ajustée par une fonction puissance définie par l'équation 2.4.

$$\epsilon(E) = a \cdot E^b \quad (2.4)$$

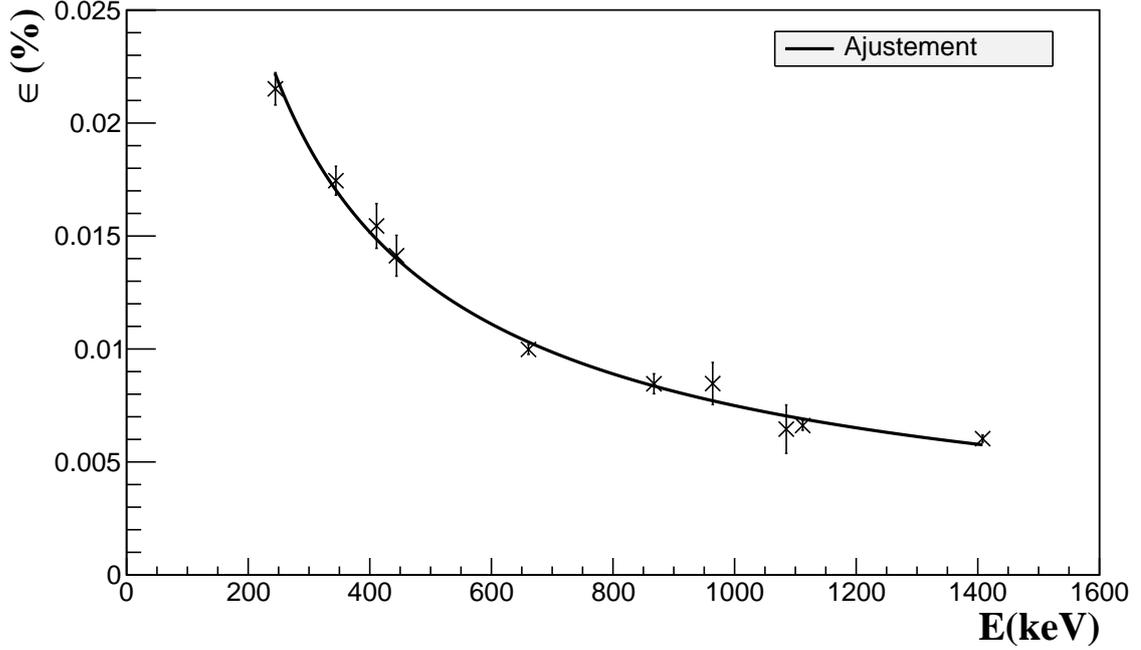


FIG. 2.16: Efficacité du détecteur HPGe à 67 cm. Les points représentent les données expérimentales. La ligne représente l'ajustement utilisant la fonction puissance définie par l'équation 2.4

La figure 2.16 montre que l'ajustement reproduit correctement les données expérimentales. Nous pouvons maintenant déterminer l'efficacité de notre détecteur à 67 cm pour des énergies comprises entre 100 et 1400 keV à l'aide de la fonction d'ajustement définie par l'équation 2.5.

$$\epsilon(E) = 0,0153 \cdot E(\text{keV})^{-0,77}. \quad (2.5)$$

2.6.4.3 Résolution en énergie

Nous avons mentionné précédemment que les neutrons issus des réactions nucléaires peuvent endommager le cristal de germanium. Une des conséquences est une dégradation de la résolution en énergie du détecteur. Nous avons donc effectué un suivi de cette résolution en énergie au cours de ma thèse. La résolution en énergie d'un détecteur, R_{HPGe} est définie par l'équation 2.6.

$$R_{\text{HPGe}} = \frac{\Delta E}{E}, \quad (2.6)$$

avec ΔE la largeur à mi-hauteur du pic d'énergie E . La résolution en énergie a été déterminée en utilisant les mêmes sources radioactives que pour l'étalonnage en efficacité ainsi que le pic à 1460 keV provenant du ^{40}K (radioactivité naturelle). La figure 2.17 montre que la résolution en énergie du détecteur n'a pas évolué au cours de ma thèse, dû à la présence du blindage et également à l'utilisation de faisceaux de basse intensité.

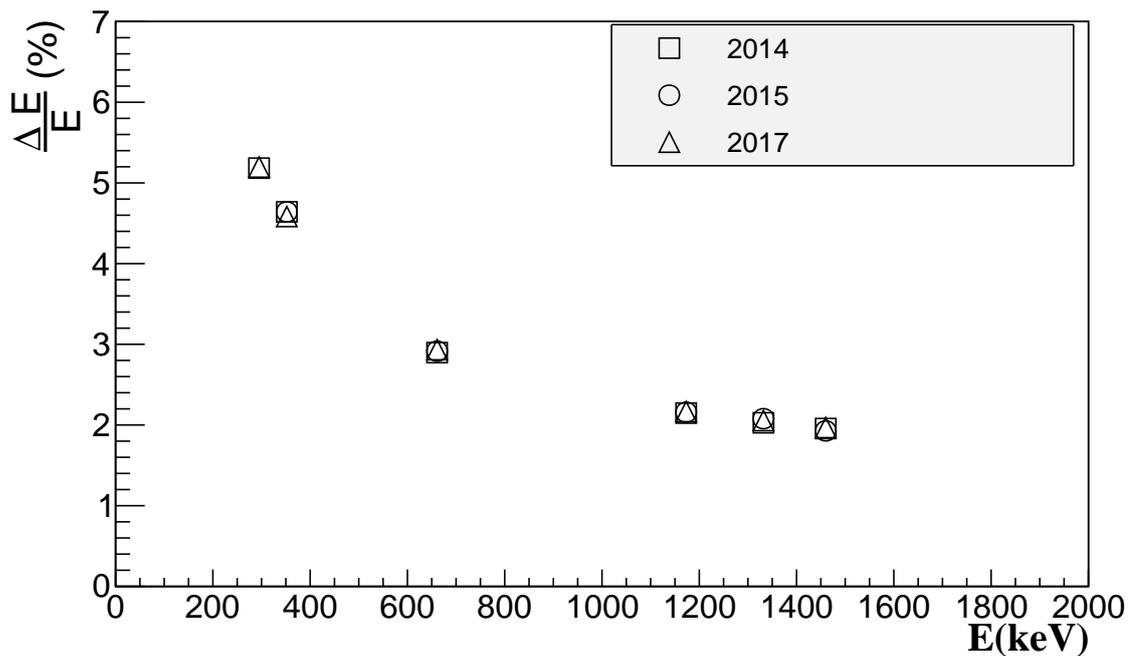


FIG. 2.17: Suivi de l'évolution de la résolution en énergie du détecteur HPGe au cours du temps

2.6.5 Le détecteur $\text{LaBr}_3 : \text{Ce}$

Contrairement aux détecteurs présentés précédemment, le $\text{LaBr}_3 : \text{Ce}$ n'est pas un semi-conducteur mais un scintillateur inorganique. Le principe de détection n'est donc pas le même. Un photon γ qui interagit, par effet Compton, photoélectrique ou par création de paire, avec le milieu de détection crée des paires électrons-trous. Les trous vont ensuite migrer et venir ioniser les impuretés implantées dans le scintillateur (ici du Ce). Ces impuretés ont été choisies pour que l'émission de photon après ionisation soit dans le domaine du visible. Cette lumière est ensuite convertie en signal électrique par un photomultiplicateur.

Le détecteur est composé d'un cristal de Bromure de Lanthane dopé au Cérium, $\text{LaBr}_3 : \text{Ce}$ (76,2 mm x 76,2 mm) couplé à un photomultiplicateur HAMAMATSU R6233-100 (voir figure 2.18).



FIG. 2.18: Photo du détecteur $\text{LaBr}_3 : \text{Ce}$

Le cristal scintillant de $\text{LaBr}_3 : \text{Ce}$ possède d'excellentes propriétés pour la spectrométrie gamma. Sa résolution en énergie est la meilleure des scintillateurs (3 % à 661.6 keV [67]). Sa densité est relativement grande : $5,1 \text{ g.cm}^{-3}$, en comparaison la densité d'un cristal

scintillant NaI :Tl est de $3,67 \text{ g.cm}^{-3}$ et celle d'un détecteur HPGe $5,32 \text{ g.cm}^{-3}$. Afin de pouvoir détecter les gamma de haute énergie de certains éléments légers comme le carbone ($E_\gamma=4400 \text{ keV}$) ou l'azote ($E_\gamma=5106\text{keV}$), il est important d'avoir un détecteur efficace dans la gamme d'énergie : 3-8 MeV. La figure 2.19 montre que pour un volume donné, entre 3 et 8 MeV, un détecteur LaBr₃ est à peu près 1,75 fois plus efficace qu'un HPGe. De plus le volume de détection de notre détecteur HPGe est 2,5 fois inférieur à celui du LABR₃. Dans notre cas, en première approximation, l'efficacité du LaBr₃ est 4,5 fois supérieure à celle du HPGe dans cette gamme d'énergie. Cela est du à un numéro atomique effectif plus élevé pour le LaBr₃ : ~ 43 contre 32 pour le germanium.

Il possède également un excellent temps de montée du signal ($< 1 \text{ ns}$ [67, 115]). Couplé au photomultiplicateur il atteint des temps de montée de 5 ns, ce qui permet d'effectuer des coïncidences avec d'autres signaux rapides comme la haute fréquence d'un cyclotron. Il est possible de conditionner l'acquisition des spectres LaBr₃ avec l'arrivée des paquets du faisceau sur la cible. Ainsi les gamma et les particules non émises par la cible peuvent être rejetés (si leur temps de vol diffère de plus de 5 ns de celui des gamma de la cible).

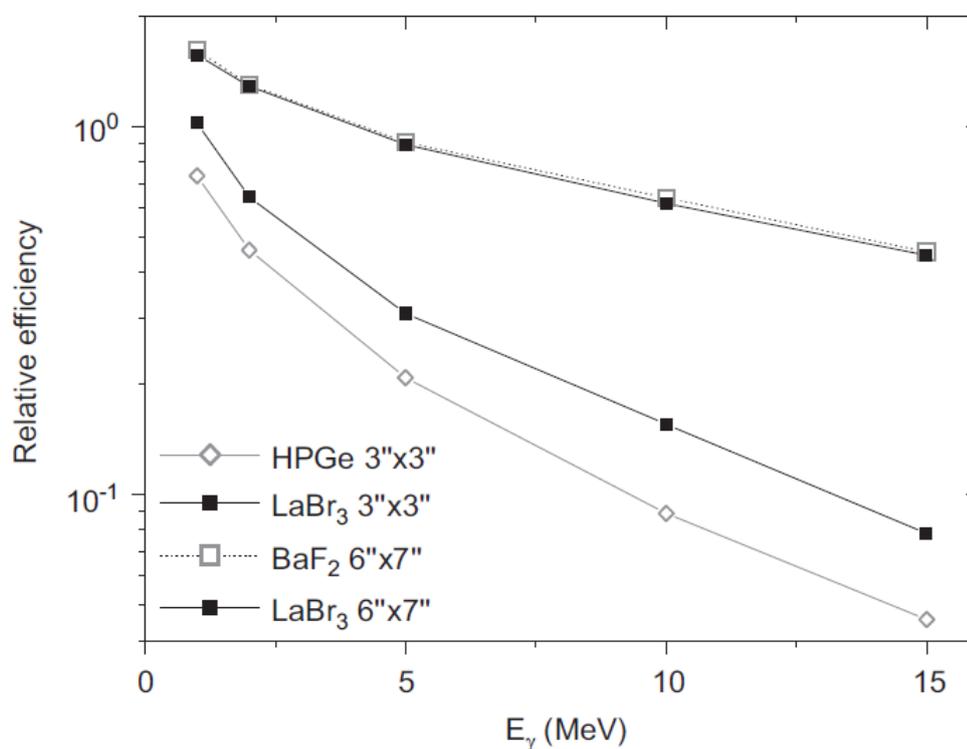


FIG. 2.19: Comparaison de simulation GEANT4 de l'efficacité de détection de gamma pour différents détecteurs. Tiré de [115]

Cependant le LaBr₃ possède une activité interne due à la présence d'un isotope instable, ¹³⁸La et à la contamination par ²²⁷Ac. Cette activité interne est visible dans la figure 2.20.

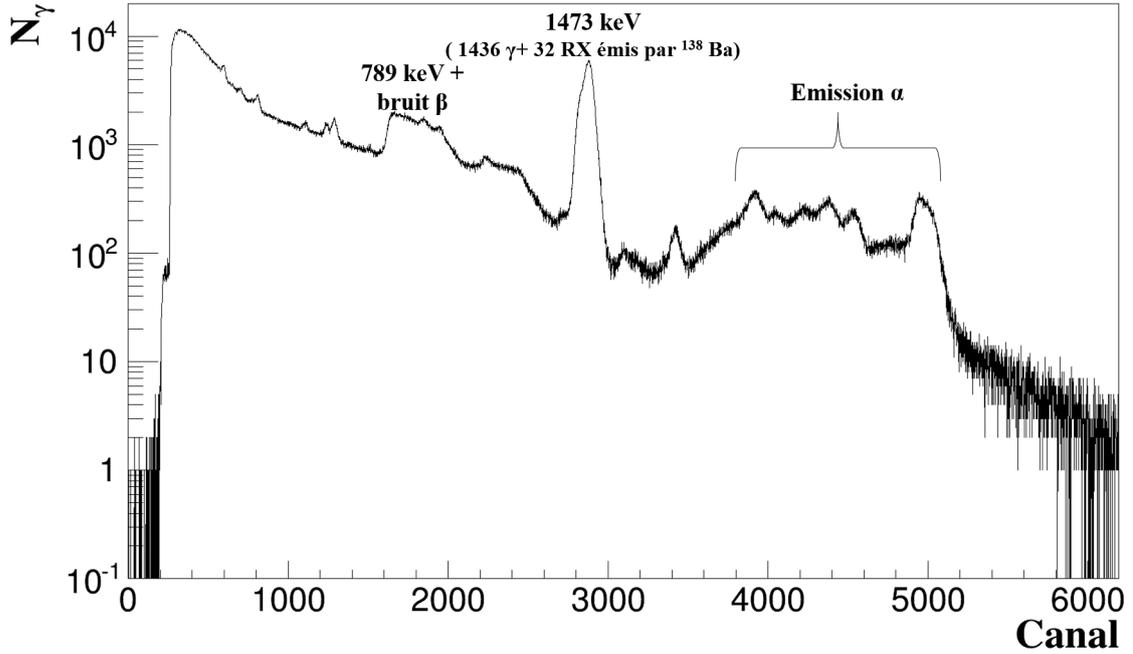


FIG. 2.20: Spectre du LaBr₃ enregistré en salle d'acquisition.

La contribution de la décroissance β du ^{138}La à l'activité interne est résumée dans le tableau 2.5. Le ^{227}Ac produit un bruit de fond β continu jusqu'à 1400 keV provenant des décroissances β du ^{211}Pb et ^{207}Tl (voir tableau 2.5) présents dans la chaîne de décroissance de cet élément. On peut également voir la présence d'émissions α provenant de ^{227}Th , ^{223}Ra , ^{219}Rn , ^{215}Po et ^{211}Bi présents dans la chaîne de décroissance α de ^{227}Ac . L'activité interne du LaBr₃ est inférieure à 1 Bq/cm³ [67, 115]. Cette activité peut être négligeable si elle est très faible comparée au taux d'événements pendant les expériences.

Le LaBr₃ étant une acquisition récente, il n'a pas été utilisé pour les expériences effectuées lors de mes travaux de thèse.

Isotope	Mode de décroissance	E_{β^-} (keV)	I_e (%)	E_{γ} (keV)	I_{γ} (%)
^{138}La	β^-	252 ± 12	34	789	34
	EC		66	1436	66
^{211}Pb	β^-	1378 ± 8	100		
^{207}Tl	β^-	1423 ± 5	100		

TAB. 2.5: Activité interne du LaBr₃ :Ce induite par les décroissances β . Les données sont tirées de [8, 35]

2.7 Caractérisation du faisceau

Il s'agit ici de présenter les méthodes permettant de caractériser la forme du faisceau avant et pendant l'irradiation, et l'intensité du faisceau pendant les expériences.

2.7.1 La forme et la taille du faisceau avant l'irradiation

Il est important lors des expériences PIXE/PIGE de connaître la forme et la dimension du faisceau de particules pour s'assurer d'irradier uniquement l'échantillon. Dans

ce but, la première étape des expériences PIXE/PIGE à ARRONAX est le réglage du faisceau. Pour cela, nous utilisons la fluorescence des feuilles d'alumine vues par une caméra. Deux feuilles d'alumine sont placées respectivement à la sortie de la ligne AX3 et à la position de l'échantillon. On a donc une image du faisceau à la position de la cible. On peut également connaître l'angle du faisceau en sortie de ligne. Cette première étape permet de régler la taille du faisceau et son alignement. On profite également de cette étape pour réduire au maximum le bruit de fond émis par le collimateur quatre doigts de la ligne AX3.

2.7.2 La chambre d'ionisation pixélisée : DOSION

Pour pouvoir contrôler la taille, la forme et la position du faisceau pendant l'irradiation nous avons acquis à la fin de ma thèse le détecteur DOSION. DOSION est une chambre d'ionisation à électrodes parallèles développée par le LPC Caen (voir figure 2.22). Il est constitué de 32 voies de mesure en X et 32 voies en Y, ce qui permet d'obtenir le profil du faisceau dans les deux plans. A partir de ces profils, une reconstruction de la forme du faisceau en 2D (voir figure 2.21) est effectuée.

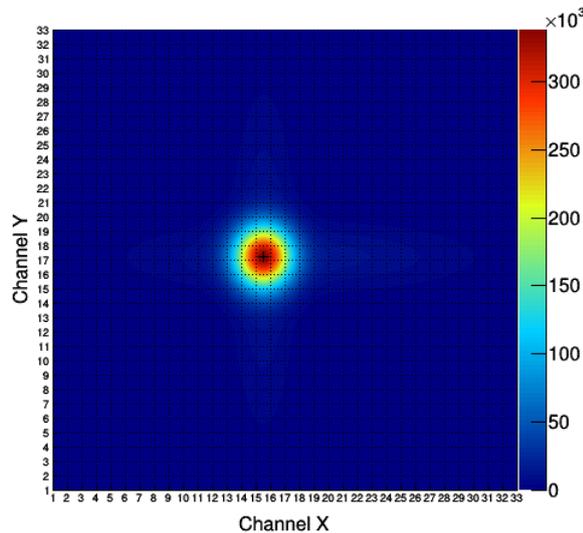


FIG. 2.21: Reconstruction du faisceau.

Après reconstruction du faisceau, nous avons accès en temps réel à l'image du faisceau qui traverse DOSION, nous permettant de contrôler sa position, sa taille et sa forme. La taille d'une piste de mesure est de 3 mm [23]. DOSION perturbe peu les faisceaux du cyclotron ARRONAX avec une épaisseur équivalente eau inférieure à 80 μm [23]. Il est également possible de mesurer l'intensité du faisceau avec DOSION en le calibrant au préalable. DOSION étant une acquisition récente, il n'a pas été utilisé pour les expériences effectuées lors de mes travaux de thèse.

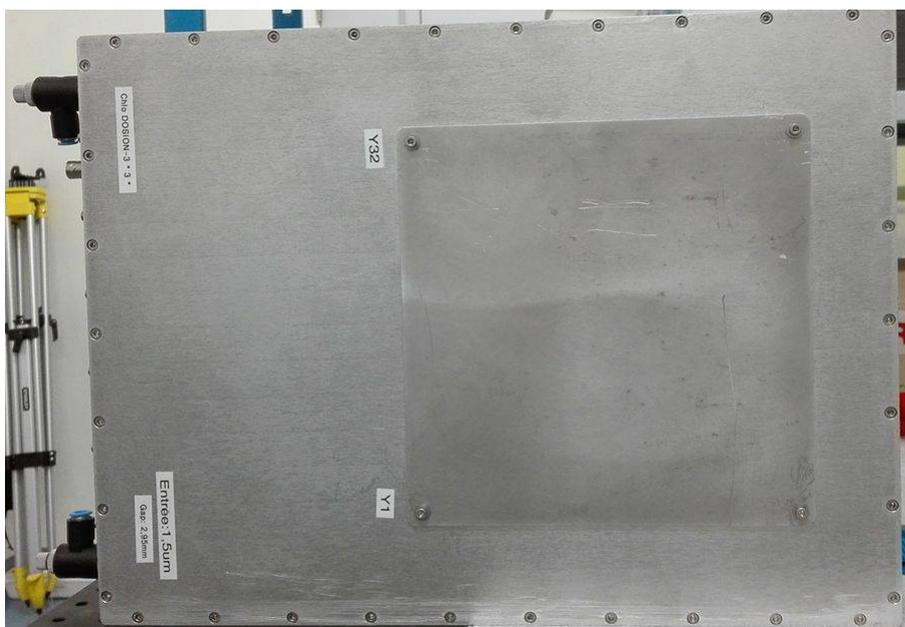


FIG. 2.22: Photo de la chambre d'ionisation DOSION

2.7.3 Mesure de l'intensité du faisceau

Lors des expériences PIXE/PIGE, la connaissance du nombre de particules traversant les échantillons est requise. Selon les caractéristiques de l'expérience (énergie du faisceau, épaisseur de l'échantillon), nous utilisons plusieurs méthodes pour déterminer l'intensité des faisceaux utilisés. Ces méthodes sont décrites ci-dessous.

2.7.3.1 Cage de Faraday sous vide

Pour mesurer le nombre de particules incidentes, indépendamment des caractéristiques de l'expérience, nous utilisons une cage de Faraday sous vide avec un anneau de garde. Cette cage est une enceinte à vide (vide primaire de l'ordre de 10^{-3} millibars) composée d'une fenêtre d'entrée en Kapton de 3 cm de diamètre et de $75 \mu\text{m}$ d'épaisseur qui permet le passage du faisceau vers un arrêt faisceau en cuivre. Les anneaux de garde, soumis à une haute tension de -1000V , repoussent les électrons émis en surface vers le bloc en cuivre afin de réduire la perte de charge. L'intensité collectée est ensuite mesurée par un électromètre PTW (MultidosT10004) qui a une résolution de $0,5 \text{ pA}$. L'incertitude sur la mesure de courant par l'électromètre est de 1 pA . Elle correspond à la somme de l'incertitude sur la lecture de la charge ($0,5 \text{ pA}$) et celle due au courant de fuite ($0,5 \text{ pA}$).

2.7.3.2 Mesure directe

Si la divergence du faisceau en sortie d'échantillon est faible, c'est à dire que le diamètre du faisceau est inférieur à l'ouverture de la cage de Faraday, il est possible d'effectuer une mesure directe de la charge lors de nos irradiations. La cage de Faraday est alors placée directement à la sortie de l'échantillon. Pour s'assurer que l'ensemble du faisceau est bien collecté par la cage Faraday, un film radiosensible Gafchromic EBT est placé sur l'entrée de la cage. Ce film va se colorer, par polymérisation, au passage du faisceau et nous donner une image du diamètre du faisceau. On peut ensuite avoir

accès au nombre de particules incidentes, N_p en utilisant l'équation 2.7.

$$N_p = \frac{Q}{n \cdot e}, \quad (2.7)$$

avec $Q(C)$ la charge intégrée par l'électromètre, n la charge de l'ion incident et $e (C)$ la charge élémentaire.

L'incertitude relative sur le nombre de particules déterminé par une mesure directe, N_p^D est calculée comme suit :

$$\frac{\Delta N_p^D}{N_p^D} = \frac{\Delta Q}{Q} \quad (2.8)$$

2.7.3.3 Mesure indirecte

Dans certains cas, la divergence du faisceau est trop importante ou alors le faisceau ne traverse pas l'échantillon pour pouvoir effectuer une mesure directe (échantillon épais). Pour pouvoir mesurer le nombre de particules, nous utilisons alors une mesure indirecte : la calibration de l'intensité d'émission de photon (X ou visible) d'un moniteur. Le faisceau interagit avec un moniteur dont on connaît les propriétés d'émissions de photon puis dans la cible. En fonction des applications plusieurs choix de moniteur s'offrent à nous. Nous pouvons calibrer l'émission des raies K d'une feuille moniteur de $2 \mu\text{m}$ d'épaisseur (qui ne perturbe pas le faisceau) de cuivre. On utilise le détecteur LEGe qui, lorsqu'il est placé sur le banc automatisé, permet d'atteindre une distance, minimale de 16 cm entre le détecteur et l'échantillon. Les énergies des raies K du cuivre ($Z=29$) sont adaptées à cette distance au vu de leur faible atténuation dans l'air. Lorsque l'on veut détecter les rayons X de faible énergie, nous utilisons le détecteur SDD qui permet d'atteindre une distance minimale de 3 cm. L'utilisation de la feuille de cuivre augmente le taux de comptage du SDD et donc son temps mort. On préfère alors calibrer les raies K de l'argon de l'air présent entre la sortie de la ligne faisceau et de l'échantillon. Il est également possible de monitorer l'intensité du faisceau en étalonnant l'émission de photon UV induite par le passage d'un faisceau de particules chargées dans l'air. Les atomes d'azote présents dans l'air se désexcitent par émission de photons UV. Ces photons UV sont détectés par une photocathode couplée à un photomultiplicateur. La gamme de sensibilité de la photocathode est située entre 200 et 800 nm, ce qui permet bien de détecter les UV. Le photomultiplicateur est un R928 (HAMAMATSU). Le détecteur est collimaté pour limiter le bruit de fond lumineux.

2.7.3.3.1 Calibration de l'émission du moniteur

Quel que soit le moniteur (feuille, air) ou l'émission (rayon X, UV) choisi, le principe de la calibration est identique. On cherche à déterminer la relation entre l'intensité de l'émission et le nombre de particules incidentes dans une configuration expérimentale donnée (angle par rapport à l'axe du faisceau, énergie du faisceau, distance à la cible). Pour cela, en amont de l'irradiation des échantillons, on place la cage de Faraday à la position des échantillons. On mesure alors simultanément l'intensité de l'émission du moniteur et le nombre de particules qui ont traversé ce moniteur. On peut alors déterminer la relation qui lie l'intensité au nombre de particules incidentes. La figure 2.23 montre l'existence d'une relation linéaire entre l'émission de rayons X d'une feuille de cuivre et la charge collectée par la cage de Faraday. En effectuant un ajustement linéaire, on peut déterminer cette relation. Lors de l'irradiation des échantillons, on

peut ainsi remonter au nombre de particules incidentes à partir du nombre de rayons X du cuivre détectés.

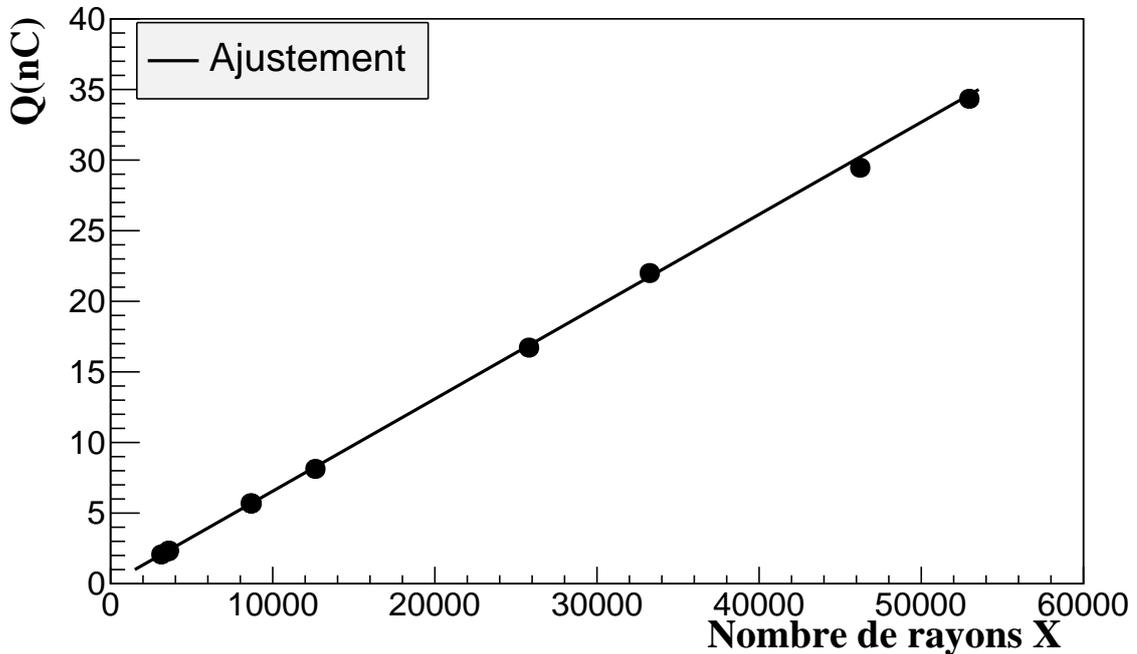


FIG. 2.23: Courbe de calibration de l'émission de rayon X de la feuille moniteur en cuivre. Les points représentent les données expérimentales et la ligne l'ajustement par une fonction affine.

L'incertitude sur le nombre de particules incidentes déterminé par une mesure indirecte, N_p^I , est calculée à l'aide de l'équation suivante.

$$\frac{\Delta N_p^I}{N_p^I} = \sqrt{\left(\frac{\Delta Q}{Q}\right)^2 + \left(\frac{\sqrt{N_X^m}}{N_X^m}\right)^2}, \quad (2.9)$$

avec N_X^m le nombre de rayons X détectés émis par le moniteur.

2.8 Chaînes et logiciels d'acquisition

Afin de pouvoir exploiter le signal en sortie des détecteurs (qui est généralement une quantité de charge Q ou une amplitude de tension) et obtenir des spectres qui vont nous permettre de faire nos analyses, ce signal passe par une chaîne d'acquisition composée de différents modules. Un schéma d'une chaîne d'acquisition utilisée en spectrométrie X ou gamma est présenté dans la figure 2.24.

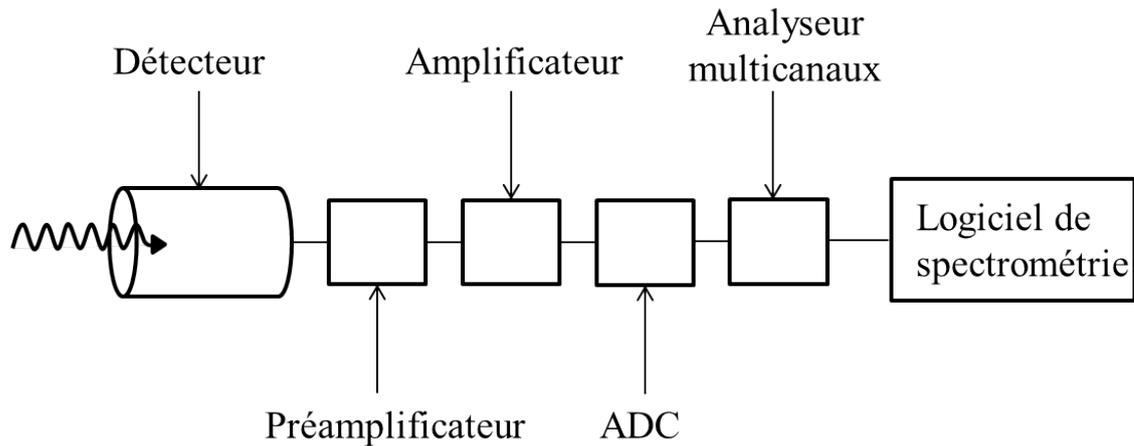


FIG. 2.24: Schéma d'une chaîne d'acquisition utilisée en spectrométrie X ou gamma

Le préamplificateur permet d'amplifier le faible signal qui sort du détecteur pour qu'il puisse être mis en forme et transmis par les câbles qui relient le préamplificateur au reste de la chaîne. Le signal étant faible à l'entrée du préamplificateur, pour réduire au maximum le bruit ajouté par le préamplificateur, il est généralement situé le plus proche possible du détecteur. Pour nos détecteurs HPGe et LEGe, il est situé en sortie de détecteur. Le signal en sortie du LaBr₃ est suffisamment fort, il ne possède donc pas de préamplificateur. L'amplificateur amplifie ensuite le signal et le met en forme pour un traitement ultérieur dans la chaîne. Le module ADC (convertisseur analogique numérique) convertit l'amplitude du signal analogique en numérique pour qu'elle puisse être traitée par l'analyse multicanaux. L'analyseur multicanaux répartit les valeurs numériques sur différents canaux. Le numéro du canal correspond à l'énergie déposée dans le cristal et le nombre de coups dans un canal correspond au nombre de photons qui ont déposé l'énergie associée à ce canal. Ensuite, les données sortant de l'analyseur multicanaux sont traitées par un logiciel d'acquisition qui permet de les visualiser sous forme de spectre avec en abscisse le numéro de canal et en ordonnée le nombre de coups dans le canal.

Lors de nos expériences, les détecteurs HPGe et LEGe sont reliés à la chaîne d'acquisition DSA1000 produite par Canberra. Les spectres sont visualisés et enregistrés par le logiciel Genie2000. La chaîne d'acquisition FASTER (Fast Acquisition SysTem for nuclear Research) développée par le LPC Caen [2] est utilisée pour acquérir les données du LaBr₃ et de DOSION. Cette chaîne d'acquisition contient différentes cartes électroniques avec des voies programmables en ADC, QDC ou électromètre. La visualisation des données est effectuée par le logiciel RHB (Root Histogram Builder) qui est basé sur le logiciel ROOT développé au CERN [26]. FASTER horodate chaque événement (avec une résolution temporelle de 2 ns), ce qui permet d'effectuer des mesures de temps de vol ou de coïncidences.

Lorsque le taux de comptage est trop élevé, on peut observer l'apparition d'un phénomène dit d'empilement. Il correspond à la détection de plusieurs photons simultanément, dont les énergies s'additionnent. Les conséquences de l'empilement peuvent être l'apparition d'un plateau au-delà des raies X les plus intenses [111] et l'apparition de pics parasites, les pics sommes. Le pic somme se situe généralement à une énergie correspondant au double de l'énergie d'une raie très intense (ou la somme des énergies de deux pics très intenses) présente dans le spectre.

2.9 Correction du temps mort

Le temps mort est défini comme le temps après la détection d'un événement pendant lequel le système de détection ne peut pas traiter un autre événement. Tout signal arrivant pendant ce temps mort n'est donc pas analysé.

Lors de l'analyse des spectres, une correction linéaire du temps mort est effectuée de la manière suivante :

$$N_c = \frac{N_c^i}{(1 - TM)}, \quad (2.10)$$

avec N_c le nombre de coups détectés corrigés du temps mort, N_c^i le nombre de coups extrait du spectre et TM la valeur de la fraction de temps mort.

Lors de nos expériences, le temps mort est maintenu à un niveau inférieur à 10 %. Nous avons vérifié expérimentalement que cette correction est valide pour un temps mort de 10 %. Un spectre gamma d'une source de ^{60}Co a été enregistré à l'aide du détecteur HPGe. Le temps mort dans ce cas est peu élevé. Un autre spectre, avec un temps mort plus élevé, est ensuite obtenu en plaçant en face du détecteur un bloc d'aluminium utilisé comme arrêt faisceau. La source radioactive est toujours présente et n'a pas été déplacée. Ce bloc d'aluminium possède une activité élevée qui va augmenter le taux de comptage du détecteur. L'arrêt faisceau n'émet pas de gamma à la même énergie que la source radioactive. Les nombres de gamma détectés par seconde, corrigé du temps mort, des deux spectres sont comparés dans le tableau 2.6.

spectre	Temps mort	$E_\gamma=1173$ keV	$E_\gamma=1332$ keV
^{60}Co seul	1,4 %	$27380,3 \pm 166,6$	$24631,2 \pm 158,1$
^{60}Co + arrêt faisceau	9,0 %	$27908,8 \pm 174,4$	$24926,2 \pm 164,8$

TAB. 2.6: Nombre de gamma détectés, corrigés du temps mort, dans les deux configurations.

Les résultats montrent que la correction linéaire est valide pour un temps mort inférieur à 10 %.

2.10 Extraction des données d'un spectre

Nous avons décidé de développer nos propres méthodes pour extraire le nombre de photons détectés des spectres acquis lors de nos expériences, afin d'être plus versatile. Nous avons développé un programme Matlab [70] pour calculer l'aire sous les pics en utilisant plusieurs méthodes en fonction du cas. Ces différentes méthodes sont présentées dans cette partie.

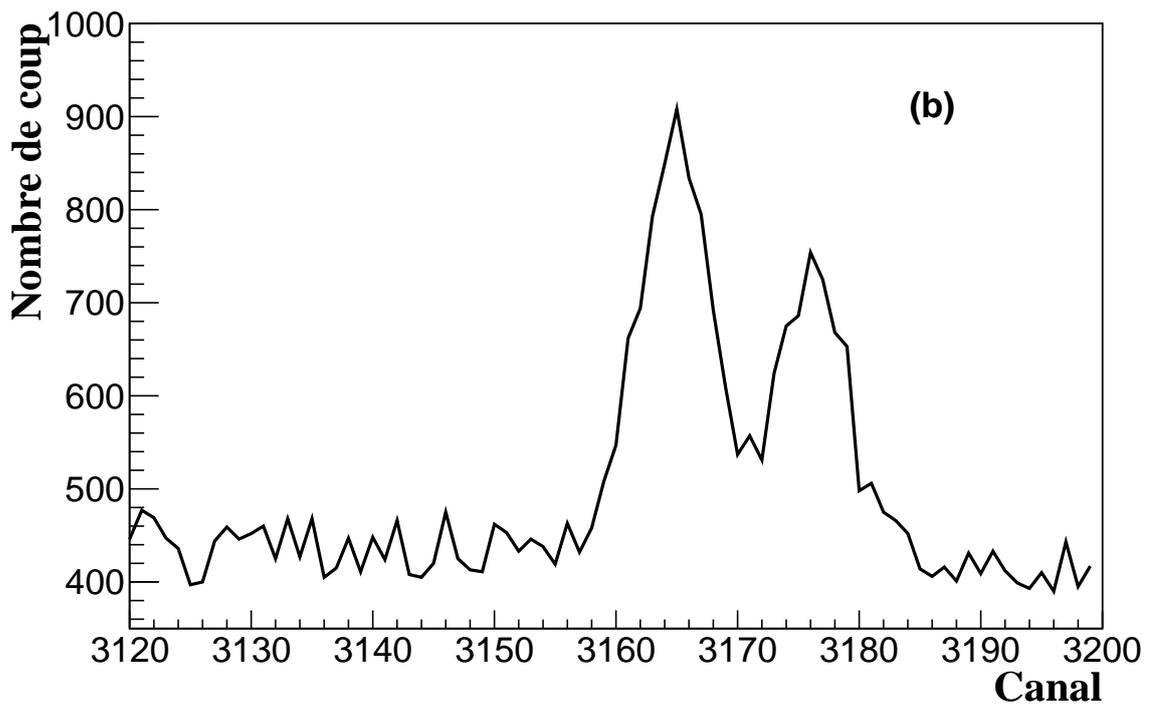
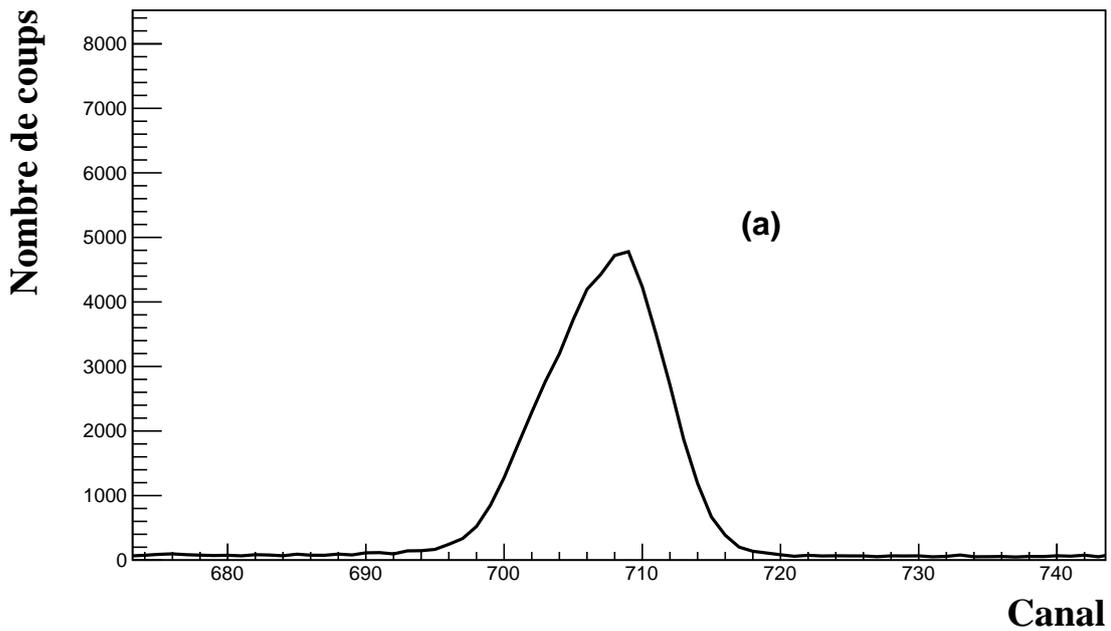


FIG. 2.25: Les différents cas rencontrés lors de l'extraction du nombre de photons détectés : (a) un seul pic bien défini et (b) deux pics qui se chevauchent

Dans le cas (a), on a un pic unique, bien défini. Pour déterminer l'aire sous le pic, nous sommions le nombre de coups par canal N_C sur l'ensemble du pic. Pour déterminer le bruit de fond, nous calculons la moyenne du bruit de fond par canal à gauche et à droite du pic, \overline{BDF}_g et \overline{BDF}_d respectivement (voir figure 2.26). Le nombre de photons détectés est calculé de la manière suivante :

$$N_d = \sum_{i=c_d}^{c_f} N_C(i) - \frac{\overline{BDF}_g + \overline{BDF}_d}{2} (c_f - c_d), \quad (2.11)$$

avec c_d le premier canal du pic, c_f le dernier canal.

L'incertitude sur le nombre de photons détectés ΔN_d est donc la somme des incertitudes sur l'aire sous le pic et sur le bruit de fond. L'émission étant Poissonnienne cette incertitude se calcule de la manière suivante :

$$\frac{\Delta N_d}{N_d} = \sqrt{\frac{N_d + N_{fond}}{N_d^2} + \frac{N_{fond}}{N_d^2}} \quad (2.12)$$

avec $N_{fond} = \frac{\overline{BDF_g} + \overline{BDF_d}}{2}$

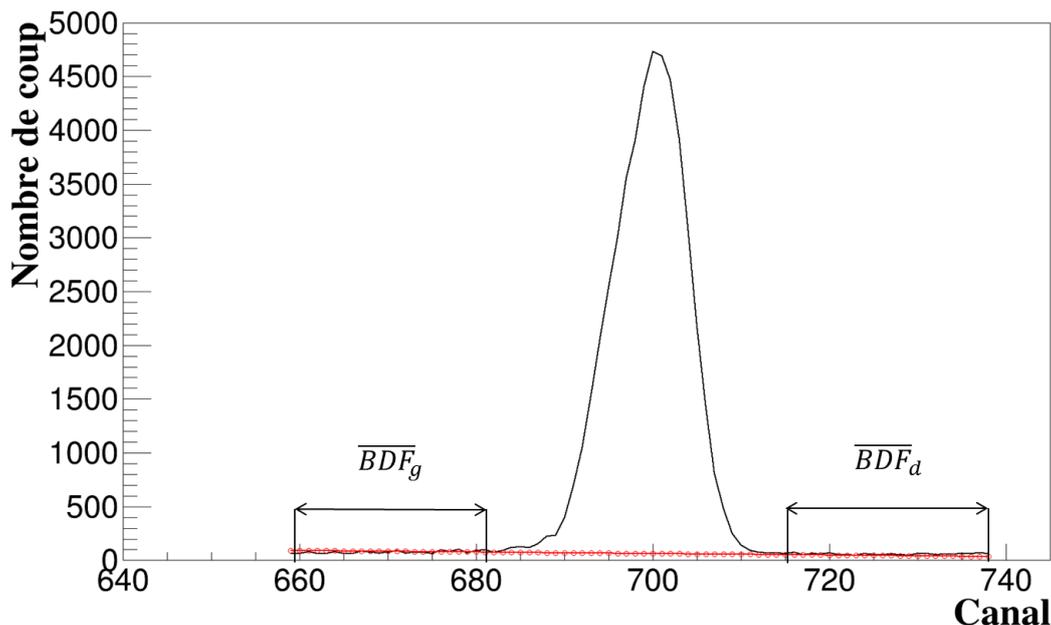


FIG. 2.26: Détermination du bruit de fond sous le pic d'intérêt.

Dans le cas (b), les deux pics d'énergie E_1 et E_2 sont proches et se chevauchent, la méthode présentée ci-dessus ne peut pas être utilisée pour déterminer le nombre de photons détectés dans chacun des deux pics. On va donc ajuster les pics par la somme de deux gaussiennes centrées en E_1 et E_2 en utilisant la fonction `lsqcurvefit` de Matlab, qui détermine les coefficients d'un ajustement non linéaire par la méthode des moindres carrés (voir figure 2.27). En parallèle de l'ajustement des deux gaussiennes, le bruit de fond est ajusté linéairement. La fonction d'ajustement pour ce cas est donnée par l'équation 2.13.

$$f(a, b, E_r, N_1, N_2, E_1, E_2, \sigma_1, \sigma_2) = (a \cdot E_r + b) + N_1 \cdot e^{-\frac{(E_r - E_1)^2}{2 \cdot \sigma_1^2}} + N_2 \cdot e^{-\frac{(E_r - E_2)^2}{2 \cdot \sigma_2^2}}, \quad (2.13)$$

avec a et b les coefficients de l'ajustement linéaire, E_r la variable énergie, E_1 et E_2 l'énergie des deux pics considérés, N_1 et N_2 l'amplitude des gaussiennes et σ_1 et σ_2 l'écart type des deux gaussiennes. L'incertitude sur le nombre de photons détectés pour une énergie est calculée en additionnant l'incertitude statistique et l'incertitude liée à l'ajustement l'équation 2.14.

$$\Delta N_d = \sqrt{N_d} + \Delta_{ajust}, \quad (2.14)$$

avec Δ_{ajust} donnée par l'équation suivante :

$$\Delta_{ajust} = \frac{\sum_{i=1}^n \sqrt{(N_{exp}^i - N_{ajust}^i)^2}}{N_p^{exp}}, \quad (2.15)$$

avec N_{exp}^i le nombre de coups dans le canal i des données expérimentales, N_{ajust}^i le nombre de coups dans le canal i des données ajustées et N_p^{exp} le nombre total de points expérimentaux considérés.

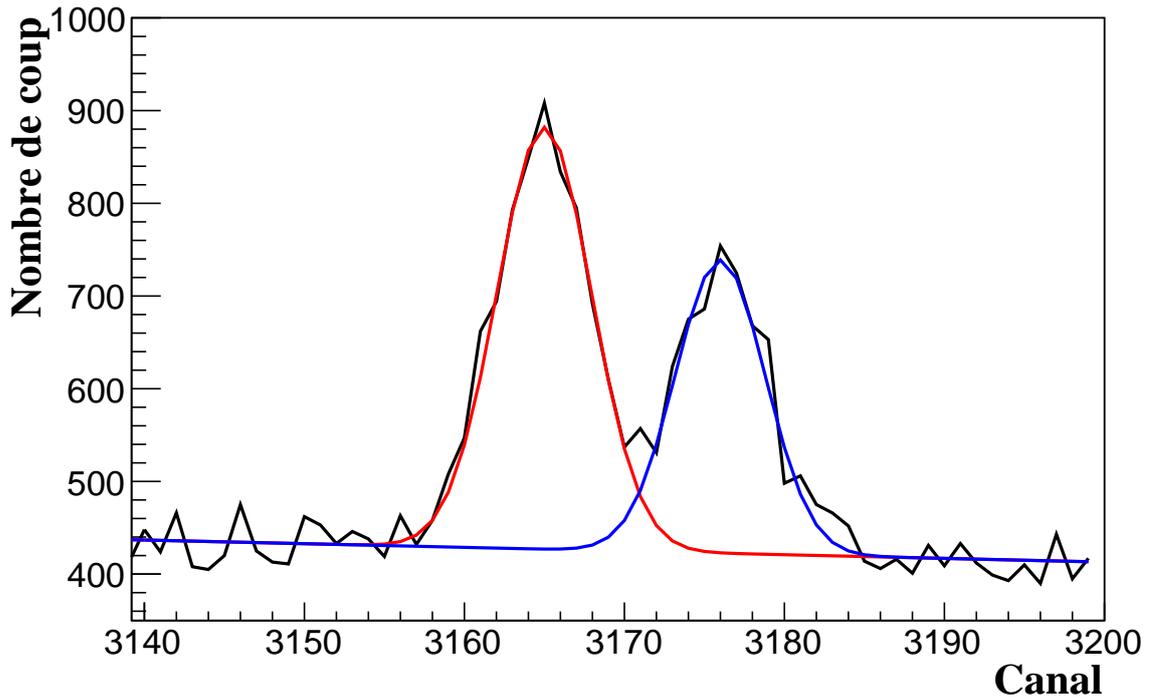


FIG. 2.27: Ajustement de deux gaussiennes via l'utilisation de la fonction `lsqcurvefit` de Matlab.

2.11 Les logiciels de simulation

Des logiciels ont été utilisés pour pouvoir simuler le parcours et la perte d'énergie des faisceaux de particules dans la matière (SRIM), les sections efficaces d'ionisation (ISICS) et d'émission de rayon gamma (TALYS) lors de mes travaux de thèse. Ces logiciels sont décrits dans cette partie.

2.11.1 SRIM

Le logiciel SRIM (the Stopping and Range of Ions in matter) [153, 154] permet de simuler la perte d'énergie ainsi que le parcours des particules chargées dans la matière. Il est basé sur la formule de Bethe-Bloch [21]. Il est possible de simuler plusieurs couches de matière afin de déterminer l'énergie des particules en sortie. L'énergie des deutons dans les cibles pour les calculs de sections efficaces (voir chapitre 4) ou encore le parcours des particules dans les échantillons granulaires (voir chapitre 5) sont obtenus par simulation SRIM.

2.11.2 ISICS

Le programme ISICS, écrit en langage C, (Inner-Shell ionization Cross section) [101] permet de calculer la section efficace d'ionisation pour les couches K, L et M lors de l'interaction des particules chargées dans la matière. Le calcul de la section efficace peut être effectué à partir de deux modèles théoriques. L'approximation d'onde plane de Born PWBA [95] est une modification de ce modèle PWBA, le modèle ECPSSR [96] "Energy-loss Coulomb - repulsion Perturbed-Stationary-State Relativistic theory". Des simulations ISICS sont effectuées pour étudier l'évolution de la section efficace d'ionisation le long du parcours des particules chargées dans nos échantillons épais.

2.11.3 TALYS

Le code TALYS [90] permet de simuler les réactions nucléaires induites par des neutrons, protons, tritons, hélium -3, particules α ou photons γ sur une cible de numéro atomique $3 < Z < 110$. De nombreux modèles théoriques sont implémentés dans le code et permettent de simuler le comportement de différentes observables dont les valeurs de sections efficaces d'émission de gamma en fonction de l'énergie de la particule incidente (de 1 keV à 1 GeV). Les valeurs expérimentales de sections efficaces de production de gamma déterminées pendant ma thèse sont comparées aux prédictions du code TALYS (voir chapitre 4).

Chapitre 3

Analyse d'échantillons multicouches par PIXE à haute énergie

3.1 Introduction

De nombreux objets analysés par PIXE sont composés d'une superposition de plusieurs couches comme les objets du patrimoine culturel (tableaux, échantillons archéologiques) [104, 149]. Pour analyser ces échantillons, il est important de pouvoir déterminer la séquence et l'épaisseur des couches pour établir des profils de concentrations. Lors de l'utilisation de faisceaux de basse énergie, l'analyse de ces échantillons multicouches est possible grâce à la méthode PIXE différentielle[58] pour des profondeurs d'analyses de l'ordre de quelques dizaines de μm [149].

Pour effectuer des analyses en profondeur, l'augmentation de l'énergie des particules incidentes est une solution. Comme mentionné dans le chapitre 1, des échantillons multicouches ont déjà été analysés par HEPIXE[47, 48]. Les épaisseurs analysées dans ces travaux sont comprises entre quelques dizaines et quelques centaines de micromètres. En raison de la faible variation des sections efficaces d'ionisation à haute énergie, il n'est pas possible d'effectuer d'analyse HEPIXE différentielle. Les études par HEPIXE d'échantillons multicouches se basent donc sur le rapport des intensités K_α et K_β , $\frac{K_\alpha}{K_\beta}$. En effet ce rapport est sensible aux couches situées devant les éléments émetteurs. Des informations qualitatives sur la séquence et l'épaisseur des couches ont été obtenues en faisant des hypothèses sur la composition des échantillons [47].

Des analyses HEPIXE d'échantillons multicouches composés de feuilles monoélémentaires ont été effectuées à ARRONAX [91, 124]. Cependant les échantillons multicouche (comme les peintures) sont des objets complexes, pouvant être composés d'éléments légers présents en surface ou en profondeur qui ne seront pas détectés par PIXE. Ces éléments "cachés" influencent l'atténuation des éléments qui eux sont détectés, ce qui complique l'analyse. Certains éléments peuvent également être présents dans différentes couches de l'échantillon. Les méthodes précédemment employées à ARRONAX ne peuvent pas être appliquées pour ces types d'échantillons. Nous avons donc développé une méthode d'analyse, permettant de déterminer la séquence et l'épaisseur des couches d'échantillons composés d'éléments non détectables ou présents dans plusieurs couches. Il n'est pas nécessaire d'émettre des hypothèses sur la composition de l'échantillon pour obtenir des résultats quantitatifs à l'aide de cette méthode. Ceci est une étape supplémentaire pour la détermination des profils de concentration en profondeur permettant l'analyse d'échantillons hétérogènes comme les objets du patrimoine culturel. Dans ce chapitre la méthode d'analyse est décrite. Les résultats obtenus lors de

l'étude de différents échantillons multicouches sont ensuite présentés et discutés. Pour finir les performances de cette méthode sont discutées.

3.2 Méthode d'analyse

Pour analyser des échantillons composés de plusieurs couches à l'aide de HEPIXE, il est nécessaire d'avoir des observables sensibles à la séquence et l'épaisseur des couches. Comme mentionné dans l'introduction, plusieurs analyses HEPIXE ont montrées que le rapport des intensités K_α et K_β , $\frac{K_\alpha}{K_\beta}$, contient des informations sur les couches placées¹ entre le détecteur et les éléments émetteurs. Nous avons alors développé une méthode d'analyse basée sur la variation de ce rapport en fonction de l'angle de détection, θ . L'utilisation de particules à haute énergie permet de supposer que les sections efficaces d'ionisation varient peu dans chacune des couches. Chaque couche est donc considérée comme étant mince. Le nombre de rayons X K_α détectés dans ce cas est défini dans le chapitre 1 par l'équation 1.29. Les rayons X sont atténués par les couches situés entre celle qui émet et le détecteur (voir figure 3.1), un terme d'atténuation est donc ajouté.

$$N_{K_\alpha}^Z = N_p N^Z \omega b_\alpha \epsilon_\alpha \frac{\Omega \cos(\theta)}{4\pi \cos(\phi)} \frac{1}{\sigma_i \mu_\alpha^c} (1 - e^{-\mu_\alpha^c \frac{d_c}{\cos(\theta)}}) \prod_{i=1}^n e^{(-\mu_\alpha^i \frac{d^i}{\cos(\theta)})}, \quad (3.1)$$

avec n le nombre de couches atténuantes, μ_α^i et d^i le coefficient d'atténuation linéique et l'épaisseur de la couche atténuante i .

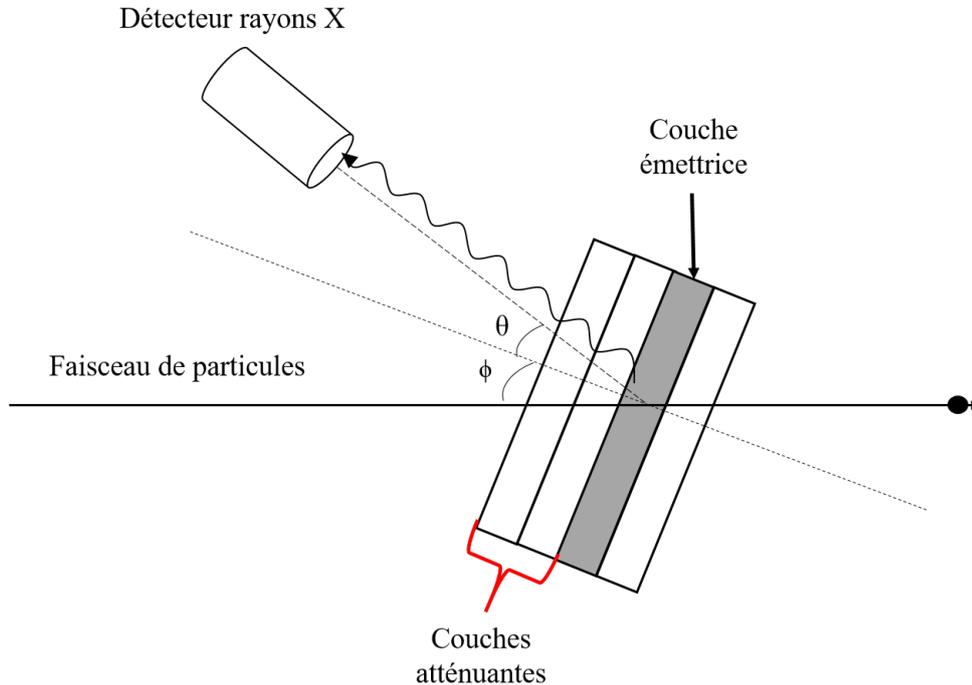


FIG. 3.1: Schéma représentant les couches atténuantes et la couche émettrice d'un échantillon multicouche.

¹Dans le reste du chapitre, ces couches seront définies comme celles étant situées devant les couches émettrices

Le ratio $\frac{K_\alpha}{K_\beta}$, R , est donné par l'équation suivante :

$$R = \frac{N_{K_\alpha}}{N_{K_\beta}} = \frac{\mu_\beta^c \epsilon_\alpha b_\alpha (1 - e^{-\mu_\alpha^c \frac{d_c}{\cos(\theta)}})}{\mu_\alpha^c \epsilon_\beta b_\beta (1 - e^{-\mu_\beta^c \frac{d_c}{\cos(\theta)}})} \prod_{i=0}^n \frac{e^{(-\mu_\alpha^i \frac{d^i}{\cos(\theta)})}}{e^{(-\mu_\beta^i \frac{d^i}{\cos(\theta)})}}. \quad (3.2)$$

La variation relative de R , $\frac{\Delta R}{R}$, en fonction de θ est définie comme suit :

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{R(\theta_1) - R(\theta_2)}{R(\theta_1)} = 1 - f_{self} \frac{e^{\frac{\Delta \mu d}{\cos(\theta_2)}}}{e^{\frac{\Delta \mu d}{\cos(\theta_1)}}}, \quad (3.3)$$

avec $\Delta \mu = \mu_\beta - \mu_\alpha$ et :

$$f_{self} = \frac{\left(\frac{1 - e^{\left(-\frac{\mu_\alpha^c d_c}{\cos(\theta_2)} \right)}}{1 - e^{\left(-\frac{\mu_\beta^c d_c}{\cos(\theta_2)} \right)}} \right)}{\left(\frac{1 - e^{\left(-\frac{\mu_\alpha^c d_c}{\cos(\theta_1)} \right)}}{1 - e^{\left(-\frac{\mu_\beta^c d_c}{\cos(\theta_1)} \right)}} \right)}. \quad (3.4)$$

Le terme f_{self} représente le rapport de l'atténuation du ratio $\frac{K_\alpha}{K_\beta}$ au sein de la couche émettrice (auto atténuation). $\frac{\Delta R}{R}$ est donc fonction de l'atténuation au sein de la couche émettrice et d'un terme, $\Delta \mu d$, qui est fonction des propriétés (compositions chimiques et épaisseurs) des couches atténuantes. Ce terme représente l'atténuation d'une couche atténuante effective qui a le même effet sur l'intensité des rayons X que la somme des couches situées devant la couche émettrice.

Lorsque f_{self} est négligeable (ce facteur est étudié plus loin dans ce chapitre), il est possible d'extraire $\Delta \mu d$ de l'équation 3.3 :

$$\Delta \mu d = \frac{1}{\frac{1}{\cos(\theta_2)} - \frac{1}{\cos(\theta_1)}} \ln \left(1 - \frac{\Delta R}{R} \right). \quad (3.5)$$

Du fait de leur énergie relativement faible (<100keV), nous pouvons considérer que les rayons X émis lors de la désexcitation des atomes interagissent avec la matière uniquement par effet photoélectrique. Le coefficient d'atténuation massique photoélectrique est donné, loin de l'augmentation abrupte du coefficient d'atténuation induit par les couches atomiques, par l'équation suivante [74, 87] :

$$\left(\frac{\mu}{\rho} \right)_{photo} = B \frac{1}{E^{7/2}} Z^5 \frac{N_a}{A}, \quad (3.6)$$

avec B une constante. En utilisant l'équation 3.6 il est possible de calculer $\mu_\alpha d$ de la couche effective :

$$\frac{\Delta \mu d}{\mu_\alpha d} = \frac{BZ^5 \frac{N_a}{A} \rho d}{BZ^5 \frac{N_a}{A} \rho d} \left(\frac{\frac{1}{(E_{K_\beta})^{7/2}} - \frac{1}{(E_{K_\alpha})^{7/2}}}{\frac{1}{(E_{K_\alpha})^{7/2}}} \right), \quad (3.7)$$

$$\mu_\alpha d = \Delta \mu d \left(\frac{\frac{1}{(E_{K_\alpha})^{7/2}}}{\frac{1}{(E_{K_\beta})^{7/2}} - \frac{1}{(E_{K_\alpha})^{7/2}}} \right). \quad (3.8)$$

L'équation 3.5 nous permet de calculer $\Delta\mu d$, nous pouvons donc calculer l'atténuation subie par les rayons X K_α , M_{K_α} :

$$M_{K_\alpha} = \prod_{i=0}^n e^{(-\mu_\alpha^i d^i)} = e^{-\Delta\mu d \left(\frac{\frac{1}{(E_{K_\alpha})^{7/2}}}{\frac{1}{(E_{K_\beta})^{7/2}} - \frac{1}{(E_{K_\alpha})^{7/2}}} \right)}. \quad (3.9)$$

Le nombre de rayons X, N_{K_α} , de la couche émettrice peut être corrigé de cette atténuation. Une méthode de quantification relative est appliquée pour calculer l'épaisseur de la couche, d_c .

$$d_c = -\frac{1}{\mu_\alpha^c} \ln \left(1 - \left(\frac{N_{K_\alpha}}{Q} \frac{1}{M_{K_\alpha} \frac{N_{K_\alpha}^{ref}}{Q_{ref}}} \right) \right) \quad (3.10)$$

avec : Q et Q_{ref} , respectivement, la charge du faisceau lors de l'irradiation de l'échantillon multicouche et de l'échantillon de référence. $N_{K_\alpha}^{ref}$ le nombre de rayons X détectés, lors de l'irradiation dans les mêmes conditions expérimentales, d'un échantillon de référence. Cette intensité doit être corrigée de l'auto atténuation dans l'échantillon de référence. L'incertitude sur l'épaisseur est calculée en propageant l'incertitude sur le nombre de rayons X détectés, pour la couche analysée, au travers de toutes les étapes de calcul. A cette incertitude s'ajoute celle sur le nombre de rayons X de l'échantillon de référence.

Pour pouvoir déterminer la séquence des couches d'un échantillon, le terme $\Delta\mu d$ ne peut pas être utilisé car il dépend de l'énergie des rayons X. L'expression du coefficient d'atténuation massique photoélectrique (voir équation 3.6) permet de calculer un nouveau terme, $(\Delta\mu d)'$:

$$(\Delta\mu d)' = \frac{1}{\frac{1}{(E_{K_\beta})^{7/2}} - \frac{1}{(E_{K_\alpha})^{7/2}}} \frac{1}{\frac{1}{\cos(\theta_2)} - \frac{1}{\cos(\theta_1)}} \cdot \ln \left(1 - \frac{\Delta R}{R} \right) \quad (3.11)$$

$(\Delta\mu d)'$ est également égal à : $B\rho dZ^5 \frac{N_a}{A}$ avec ρ , d , A et Z la densité, l'épaisseur, la masse et le numéro atomique effectif des couches atténuantes. Ce terme augmente avec la quantité de matière traversée par les rayons X. La comparaison de $(\Delta\mu d)'$ déterminé pour chaque élément détecté doit permettre de déterminer la séquence des couches dans l'échantillon.

3.3 Procédure expérimentale

3.3.1 Dispositif expérimental

Les expériences ont été effectuées avec un faisceau de protons de 68 MeV, choisi parmi tous ceux disponibles à ARRONAX car c'est celui dont la perte d'énergie dans la matière est la plus faible. Cela permet donc d'effectuer l'analyse en cible mince pour chaque couche et étudier des échantillons épais. Les échantillons sont placés sur le râtelier du banc automatisé (voir chapitre 2). Ce banc permet de faire varier l'angle, θ , entre le détecteur et la normale à la cible avec une précision de $0,01^\circ$. Les rayons X émis par les échantillons sont détectés par le détecteur LEGe, sans blindage, placé à 25 cm des échantillons. Deux campagnes d'expériences ont été menées. Seule la méthode

de détermination du nombre de protons incidents diffère. Dans l'une, les rayons X émis par une feuille moniteur de cuivre (voir chapitre 2) placée au contact de chaque échantillon sont calibrés. Dans l'autre, pour s'affranchir de l'atténuation des rayons X de basse énergie par cette feuille moniteur, une chambre d'ionisation (C.I) calibrée est utilisée (voir chapitre 2). L'intensité du faisceau est maintenue autour de 100 pA pour une durée d'irradiation moyenne de 15 min. Une photo de la deuxième configuration expérimentale est présentée dans la figure 3.2.

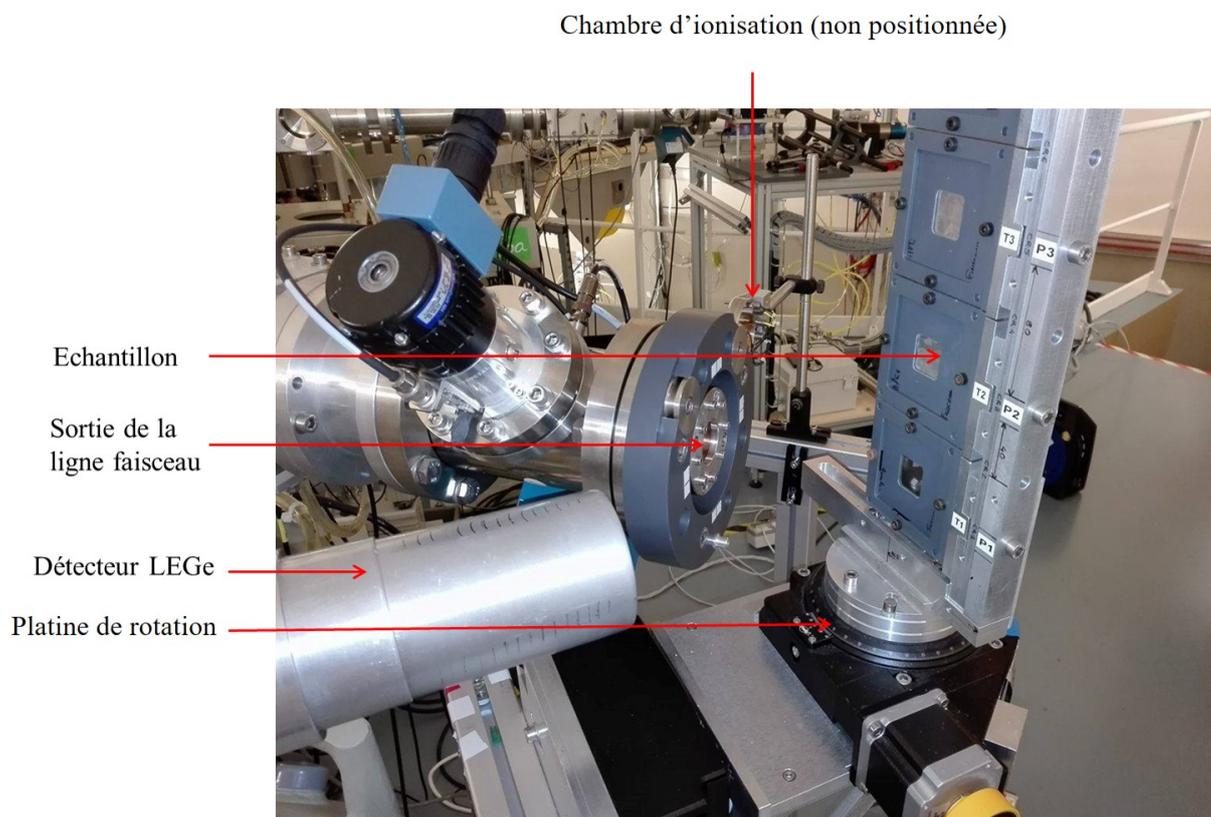


FIG. 3.2: Photo du dispositif expérimental utilisé pour l'analyse d'échantillons multicouches par HEPIXE. Lors des irradiations la chambre d'ionisation est placée entre la sortie de la ligne faisceau et l'échantillon analysé.

3.3.2 Echantillons analysés

Dans le but de tester la méthode d'analyse décrite et de définir ses performances, plusieurs échantillons ont été préparés. La composition et l'épaisseur de ces échantillons sont listées dans le tableau 3.1. Ils sont composés de l'empilement de différentes feuilles monoélémentaires (voir chapitre 2).

Nom de l'échantillon	Composition
Ti _{ref}	Ti(10 μm)
Cu _{ref}	Cu(10 μm)
Ag _{ref}	Ag(10 μm)
Au _{ref}	Au(10 μm)
Ti-Cu	Ti(10 μm)/Cu(20 μm)
(Al-Ti) ₂₀	Al(20 μm)/Ti(10 μm)
(Al-Ti) ₅₀	Al(50 μm)/Ti(10 μm)
Al-Cu	Al(60 μm)/Cu(10 μm)
Ti-Ag-Au	Ti(10 μm)/Ag(25 μm)/Au(10 μm)
Al-Ti-Al-Ag	Al(50 μm)/Ti(10 μm) / Al(50 μm) / Ag(10 μm)
Ti-Ag ₁ -Au-Ag ₂	Ti(10 μm)/Ag(10 μm) / Au(10 μm) / Ag(25 μm)

TAB. 3.1: Composition des échantillons utilisés pendant les expériences. La valeur entre parenthèses est l'épaisseur de la feuille donnée par le fournisseur.

Les termes $\Delta\mu d$ et $(\Delta\mu d)'$ impliqués dans la détermination de l'épaisseur et la séquence des couches sont étudiés en utilisant, respectivement, les échantillons (Al-Ti)₂₀ et (Al-Ti)₅₀ et Al-Cu. Nous avons mentionné dans l'introduction, que certaines propriétés des échantillons multicouche, comme des couches "cachées" ou se répétant, peuvent compliquer l'analyse. Plusieurs échantillons sont préparés pour tester la capacité de la méthode à analyser ce type d'échantillons : Ti-Ag-Au (échantillon simple), Al-Ti-Al-Ag (couches non détectées) et Ti-Ag₁-Au-Ag₂ (répétition d'une couche). Ces échantillons sont composés d'éléments de numéro atomique éloignés pour limiter le phénomène de fluorescence secondaire (voir chapitre 1). Des échantillons de référence sont également irradiés dans les mêmes conditions expérimentales. Ces échantillons permettent de s'affranchir de la connaissance des sections efficaces d'ionisation et de réduire les incertitudes expérimentales sur la quantification des épaisseurs. L'influence de la fluorescence secondaire sur l'analyse est étudiée à l'aide de l'échantillon Ti-Cu.

3.4 Étude des paramètres de la méthode d'analyse

Dans cette section, les paramètres principaux de la méthode d'analyse décrite précédemment vont être étudiés.

3.4.1 Le facteur d'auto atténuation f_{self}

Comme mentionné, la variation relative de R , $\frac{\Delta R}{R}$, est dépendante de l'auto atténuation et de l'atténuation des rayons X par les couches placées devant. Pour pouvoir utiliser $\frac{\Delta R}{R}$ dans le but de déterminer l'épaisseur et la position de la couche émettrice, l'auto atténuation doit être négligeable devant l'atténuation dans les autres couches. Nous avons donc tracé la variation de f_{self} en fonction de l'épaisseur de la couche émettrice (g/cm^2), pour $\theta_1 = 45^\circ$ et $\theta_2 = 0^\circ$ (voir figure 3.3). Ces angles ont été choisis car ils induisent la plus forte variation de f_{self} , ce qui représente le cas le plus défavorable.

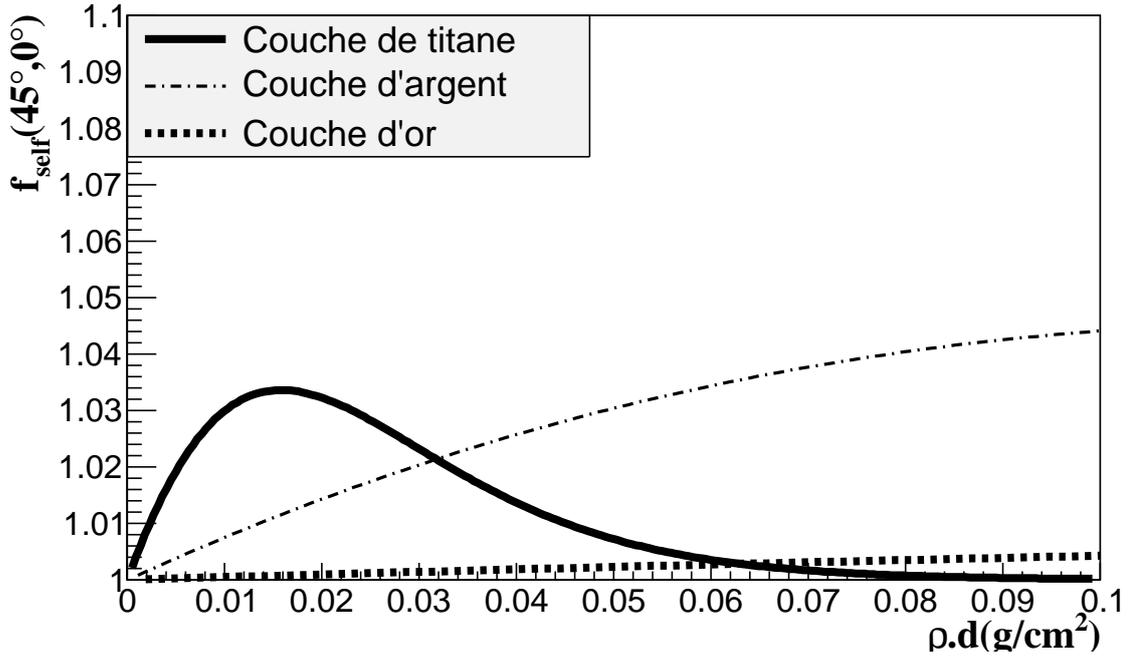


FIG. 3.3: Variation de f_{self} , en fonction de ρd , calculée à l'aide de l'équation 3.4 pour le titane, l'argent et l'or et pour $\theta_1 = 45^\circ$ et $\theta_2 = 0^\circ$. Le facteur d'auto atténuation a été calculé pour le ratio $\frac{K_\alpha}{K_\beta}$.

Pour les trois éléments (Ti, Ag, Au qui représentent une large gamme en Z), le facteur d'auto atténuation est inférieur à 1,05 sur la gamme d'épaisseur considérée. Si la valeur de $\frac{\Delta R}{R}$ est bien supérieur à 1,05 alors l'auto atténuation peut être négligée.

Dans le cas du titane, en raison de ses rayons X de basse énergies (4,5 et 4,9 keV), même une couche atténuante mince composée d'éléments légers induit une valeur de $\frac{\Delta R}{R}$ suffisante pour pouvoir négliger l'auto atténuation. Par exemple, 20 μm d'aluminium comme couche atténuante implique $\frac{\Delta R}{R} = 1,15$ pour le titane. L'auto atténuation est donc négligeable quelque soit l'échantillon analysé et n'est pas un problème lors de l'analyse des éléments légers.

Pour l'argent, une faible valeur de $\frac{\Delta R}{R}$ (1-4 %) peut être soit due à l'auto atténuation d'une couche épaisse d'argent soit à une faible atténuation des rayons X, émis par une couche mince d'argent, par une couche placée devant. Il est possible de discriminer les deux possibilités en utilisant l'intensité des rayons X K_α détectés. En effet une couche épaisse d'argent induit une plus grande intensité qu'une couche mince.

Le facteur d'auto atténuation de l'or est inférieur à 1,01. Cependant dans la grande majorité des cas, la variation de R en fonction de θ va être faible en raison de la haute énergie des rayons X émis par l'or. Il n'est donc pas possible d'appliquer cette méthode d'analyse avec R (ou dans des cas très spécifiques comme des échantillons très épais). Pour pouvoir analyser les éléments lourds, la variation des ratios $\frac{L_\alpha}{K_\alpha}$ ou $\frac{L_\beta}{K_\alpha}$ peut être utilisée. La variation de f_{self} calculée pour ces ratios est représentée dans la figure 3.4.

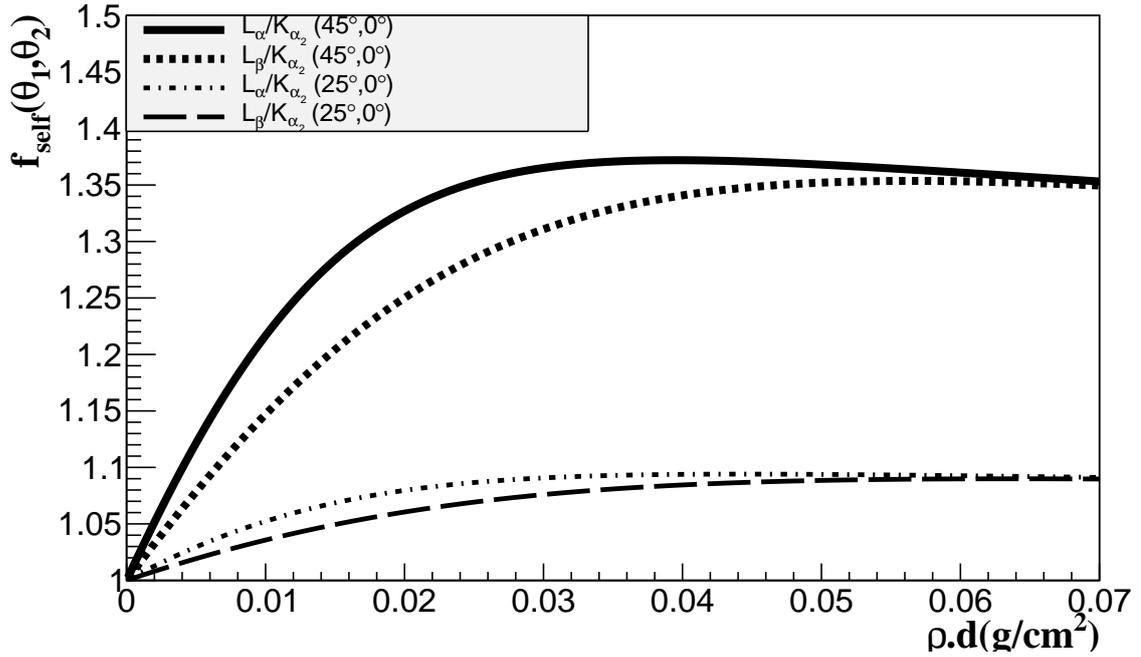


FIG. 3.4: Variation de f_{self} en fonction de ρd calculée à l'aide de l'équation 3.4 pour l'or et pour $\theta_1 = 45/25^\circ$ et $\theta_2 = 0^\circ$. Le facteur d'auto atténuation a été calculé pour les ratios $\frac{L_\alpha}{K_\alpha}$ ou $\frac{L_\beta}{K_\alpha}$.

Pour les angles $\theta_1 = 45^\circ$ et $\theta_2 = 0^\circ$, le facteur d'auto atténuation est trop élevé (jusqu'à 1,35). En choisissant une gamme d'angle restreinte ($25^\circ, 0^\circ$), nous pouvons réduire la valeur de f_{self} . La variation relative de ces rapports, $\frac{\Delta R}{R}$, même pour une gamme angulaire restreinte, est sensible à l'atténuation induite par des couches minces en raison de la faible énergie des rayons X L. Par exemple 20 μm de titane induisent une variation relative de R de 12 %. Nous pouvons donc utiliser le ratio $\frac{L_\alpha}{K_\alpha}$ (ou $\frac{L_\beta}{K_\alpha}$) et une plus faible variation angulaire pour déterminer la position et l'épaisseur d'un élément lourd avec une influence négligeable de l'auto atténuation.

L'étude du facteur d'auto atténuation a permis de définir un protocole de mesure en fonction du numéro atomique des éléments analysés. L'analyse des éléments légers ne souffre pas de l'auto atténuation. Pour les éléments de numéro atomique intermédiaire dont la variation relative $\frac{\Delta R}{R}$ est faible, l'intensité des rayons X K_α doit être considérée. Enfin pour les éléments lourds le ratio $\frac{L_{\alpha,\beta}}{K_\alpha}$ doit être utilisé à la place de $\frac{K_\alpha}{K_\beta}$ ainsi qu'une variation angulaire réduite.

3.4.2 L'atténuation de la couche effective : $\Delta\mu d$

Le terme $\Delta\mu d$, qui nous permet de corriger l'atténuation subie par les rayons X de la couche émettrice et donc d'en calculer l'épaisseur, est étudié dans cette partie. Le tableau 3.2 contient les valeurs de $\Delta\mu d$ calculée, à l'aide de l'équation 3.5, pour la couche de titane composant l'échantillon (Al-Ti)₅₀ pour les angles (θ_1, θ_2) induisant la plus grande variation relative de R.

θ_1 (°)	θ_2 (°)	$(\Delta\mu d)_{Ti}$
45	3	$-0,89 \pm 0,06$
45	10	$-0,88 \pm 0,05$
45	17	$-0,89 \pm 0,05$
45	24	$-0,93 \pm 0,06$
45	31	$-0,92 \pm 0,06$

TAB. 3.2: Valeurs de $\Delta\mu d$ calculée, à l'aide de l'équation 3.5, pour la couche de titane composant l'échantillon (Al-Ti)₅₀.

Les résultats montrent que $\Delta\mu d$ est peu dépendant des angles (θ_1, θ_2) choisis. Cela est vrai seulement lorsque l'élément émetteur n'est pas répété dans différentes couches de l'échantillon. Dans le cas contraire et si l'émission des éléments répétés se trouvant en profondeur n'est pas négligeable alors l'équation 3.5 n'est plus valide. $\Delta\mu d$ ne sera plus constant avec le choix de (θ_1, θ_2). C'est donc un moyen de déterminer si un élément est répété ou non. Un minimum de 3 irradiations pour 3 angles de détection θ différents sont nécessaires pour vérifier la variation de $\Delta\mu d$.

Pour comprendre comment évolue $\Delta\mu d$ en fonction de la quantité de matière traversée par les rayons X, nous avons irradié les échantillons (Al-Ti)₂₀ et (Al-Ti)₅₀. Les valeurs de $\Delta\mu d$ moyennes calculées pour le titane dans les deux échantillons sont répertoriées dans le tableau 3.3. Les moyennes sont déterminées sur les couples (θ_1, θ_2) qui induisent les plus grandes valeurs de $\frac{\Delta R}{R}$. Les rapports des épaisseurs d'aluminium et des valeurs moyennes de $(\Delta\mu d)_{Ti}$ sont également présentés.

Échantillon	Épaisseur d'aluminium (μm)	$\overline{(\Delta\mu d)_{Ti}}$
(Al-Ti) ₅₀	50	$-0,90 \pm 0,06$
(Al-Ti) ₂₀	20	$-0,35 \pm 0,03$
Rapport	2,5	$2,57 \pm 0,28$

TAB. 3.3: Valeurs moyennes de $(\Delta\mu d)_{Ti}$ calculées à l'aide de l'équation 3.5 en fonction de l'épaisseur d'aluminium traversée par les rayons X du titane. Les rapports des épaisseur d'aluminium et des valeurs moyennes de $(\Delta\mu d)_{Ti}$ sont également présentés.

Le rapport de $\overline{(\Delta\mu d)_{Ti}}$ des deux échantillons est égal, aux incertitudes près, au rapport des épaisseurs d'aluminium traversées. Les résultats montrent donc que $\Delta\mu d$ est proportionnel à l'épaisseur de la couche atténuante (pour une composition chimique donnée).

3.5 Analyse d'échantillons multicouche

3.5.1 Échantillon simple

Des spectres ont été acquis lors de l'irradiation par des protons de 68 MeV de l'échantillon Ti-Ag-Au pour des angles $\theta = 0^\circ$ et $\theta = 45^\circ$. Le spectre obtenu à 0° est présenté sur la figure 3.5.

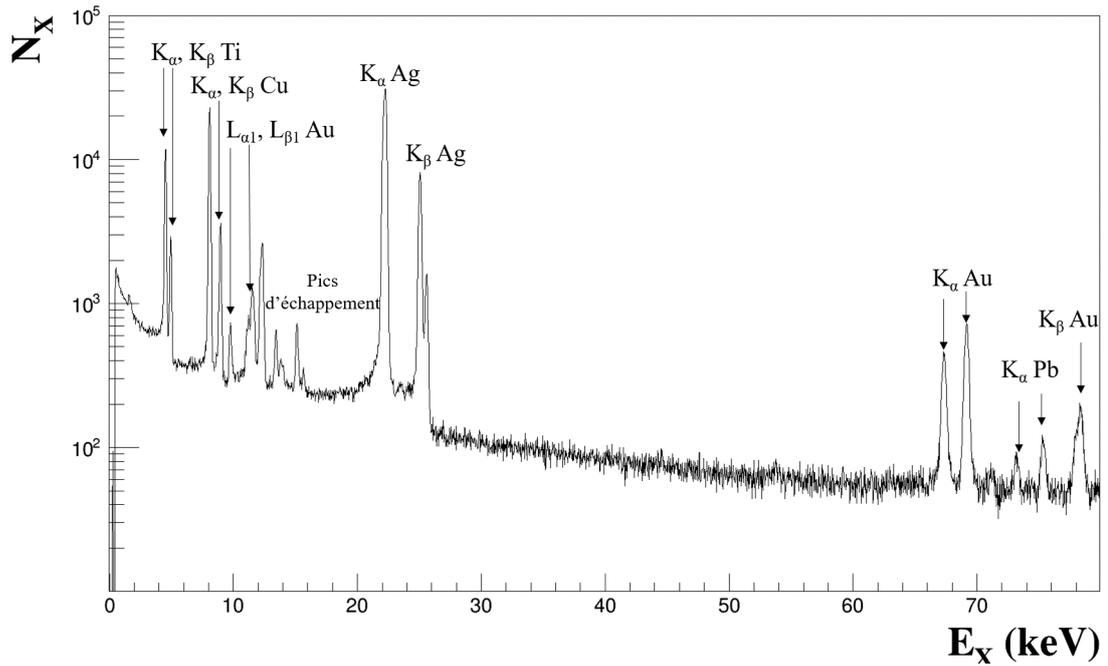


FIG. 3.5: Spectre rayons X de l'échantillon Ti-Ag-Au obtenu lors de son irradiation par des protons de 68 MeV pour $\theta=0^\circ$.

Trois éléments (titane, argent et or) provenant de la cible sont identifiés grâce à leurs rayons X caractéristiques. Le cuivre présent dans le spectre provient de la feuille moniteur. Les valeurs de $(\Delta\mu d)'$ associées à chaque élément ainsi que leurs épaisseurs calculées à l'aide des équations 3.11 et 3.10 sont données dans le tableau 3.4.

Élément	Position réelle	$(\Delta\mu d)'$	Épaisseur calculée (μm)	Épaisseur réelle (μm)
Titane	1	92 ± 6	$10,40 \pm 0,62$	$10,03 \pm 0,02$
Argent	2	860 ± 40	$25,82 \pm 1,29$	$24,87 \pm 0,04$
Or	3	12200 ± 600	$9,11 \pm 0,59$	$10,74 \pm 0,02$

TAB. 3.4: Résultats de l'analyse de l'échantillon multicouche simple obtenus en utilisant des spectres acquis à des angles de détection 0° et 45° .

La séquence des couches obtenue en comparant les valeurs de $(\Delta\mu d)'$ calculées est la suivante : le titane est en premier, l'argent en deuxième et l'or en dernier. Ces positions correspondent aux positions réelles dans l'échantillon. On peut constater que la valeur pour le titane n'est pas aussi proche de zéro qu'elle devrait (car c'est la première couche). Cela s'explique par la présence de la feuille moniteur de cuivre. Les épaisseurs calculées à l'aide de notre méthode sont en bon accord avec celles obtenues en scannant et pesant les feuilles (voir chapitre 2).

La méthode d'analyse mise en place nous a permis de déterminer les positions et les épaisseurs des couches de l'échantillon sans avoir à faire la moindre hypothèse sur sa composition.

3.5.2 Échantillon composé de couches non détectables

Comme pour le précédent échantillon deux spectres sont enregistrés lors de l'irradiation de l'échantillon Al-Ti-Ag-Al par des protons de 68 MeV à des angles θ de 0° et

45°. Le spectre obtenu à 0° est présenté dans la figure 3.6.

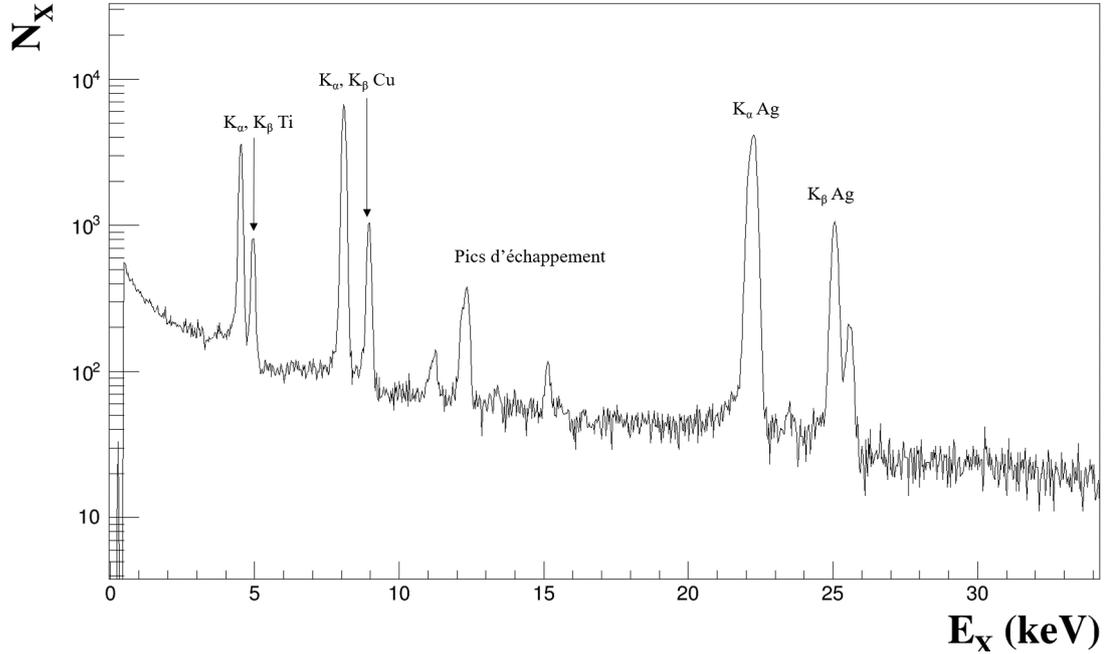


FIG. 3.6: Spectre rayons X de l'échantillon Al-Ti-Ag-Al obtenu lors de son irradiation par des protons de 68 MeV pour $\theta=0^\circ$.

Les rayons X de l'aluminium (1,486 keV) ne sont pas visibles dans le spectre. Le titane et l'argent ont été identifiés. Les valeurs de $(\Delta\mu d)'$ associées à chaque élément ainsi que leurs épaisseurs calculées à l'aide des équations 3.11 et 3.10 sont données dans le tableau 3.5

Élément	Position réelle	$(\Delta\mu d)'$	Épaisseur calculée (μm)	Épaisseur réelle (μm)
Titane	1	664 ± 62	$9,25 \pm 0,93$	$10,06 \pm 0,02$
Argent	2	4168 ± 348	$10,33 \pm 0,21$	$10,32 \pm 0,02$

TAB. 3.5: Résultats de l'analyse de l'échantillon multicouche simple obtenus en utilisant des spectres acquis à des angles de détection 0° et 45° .

La séquence obtenue en comparant les valeurs de $(\Delta\mu d)'$ est en accord avec la position réelle des deux couches dans l'échantillon. On constate que les valeurs de $(\Delta\mu d)'$ sont élevées. En effet les valeurs calculées sont largement supérieures à celles obtenues dans le cas de l'échantillon simple (voir tableau 3.4). Cela indique qu'une ou plusieurs couches non détectées sont situées à la surface de l'échantillon et/ou entre le titane et l'argent. Pour vérifier l'existence de cette couche entre l'argent et le titane, une valeur de $(\Delta\mu d)'_{Ag}$ est calculée en supposant que l'échantillon est composé de la couche indétectable située devant le titane, la couche de titane et celle d'argent. $(\Delta\mu d)_{Ti}$ contient l'atténuation des rayons X du titane par la couche cachée située devant. En utilisant l'équation 3.6 et la valeur de $(\Delta\mu d)_{Ti}$, il est possible de calculer la valeur de $(\Delta\mu d)'_{Ag}^{cach}$ pour l'argent

induit par cette couche cachée devant le titane :

$$(\Delta\mu d)_{Ag}^{cach} = (\Delta\mu d)_{Ti} \frac{\left(\frac{1}{E_{K\beta}^{7/2}} - \frac{1}{E_{K\alpha}^{7/2}}\right)^{Ag}}{\left(\frac{1}{E_{K\beta}^{7/2}} - \frac{1}{E_{K\alpha}^{7/2}}\right)^{Ti}}$$

Nous connaissons l'épaisseur de la couche de titane située devant l'argent, on peut donc calculer, à l'aide des equations 3.3 et 3.5, la valeur de $(\Delta\mu d)_{Ag}^{Ti}$ pour l'argent induit par le titane. La somme de $(\Delta\mu d)_{Ag}^{cach} + (\Delta\mu d)_{Ag}^{Ti}$ donne l'atténuation des rayons X de l'argent par la couche de titane et la couche indétectable située en première position :

A partir de cette valeur, $(\Delta\mu d)_{Ag}^{bis}$ est calculée :

$$(\Delta\mu d)_{Ag}^{bis} = 2979$$

. Cette valeur est inférieure à celle donnée dans le tableau 3.5 (4168). Cela indique qu'il existe bien une autre couche cachée entre le titane et l'argent. Les épaisseurs calculées pour les deux éléments sont en bon accord avec les épaisseurs réelles et cela malgré la présence de couches non détectées influençant l'intensité des rayons X détectés.

La méthode développée pour l'analyse des échantillons multicouche nous a permis de montrer l'existence de couches indétectables en surface et en profondeur. Nous avons pu également déterminer la position et l'épaisseur des couches détectées et ce malgré la présence de couches indétectables qui atténuent leurs transmission de rayons X.

3.5.3 Échantillon composé de deux couches du même élément

Pour l'analyse de l'échantillon Ti-Ag-Au-Ag, trois spectres ont été enregistrés pour trois angles de détection. Un de ces spectres est représenté dans la figure 3.7.

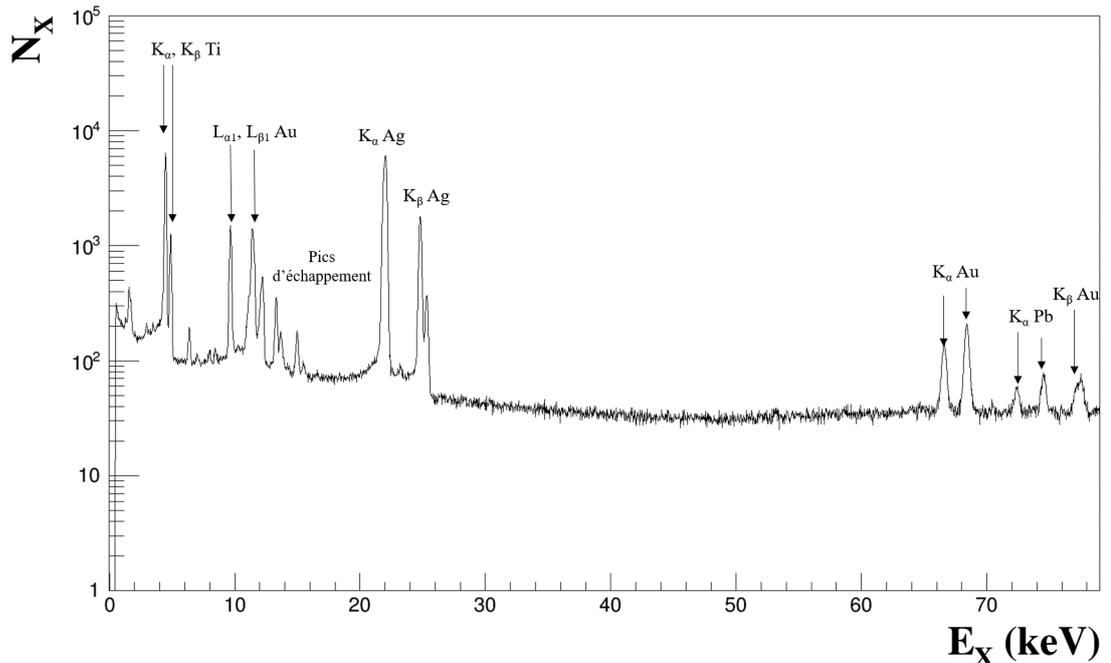


FIG. 3.7: Spectre rayons X de l'échantillon Ti-Ag-Au-Ag obtenu lors de son irradiation par des protons de 68 MeV pour $\theta=0^\circ$.

Le titane, l'argent et l'or ont été détectés. Les valeurs de R en fonction de l'angle de détection pour les trois éléments sont données dans le tableau 3.6. R a été calculé en utilisant le ratio $\frac{K_\alpha}{K_\beta}$ pour le titane et l'argent et $\frac{L_\alpha}{K_\alpha}$ pour l'or.

$\theta(^{\circ})$	R_{Ti}	R_{Ag}	R_{Au}
0	$5,43 \pm 0,22$	$3,35 \pm 0,10$	$3,69 \pm 0,04$
22	$5,43 \pm 0,22$	$3,19 \pm 0,09$	$3,08 \pm 0,03$
45	$5,42 \pm 0,22$	$3,09 \pm 0,09$	$1,31 \pm 0,01$

TAB. 3.6: Valeurs de R pour les trois éléments détectés en fonction de θ .

Le ratio R pour le titane ne varie pas avec l'angle de détection. Cela indique que les rayons X du titane ne subissent aucune atténuation. La couche de titane est donc en première position. On peut également conclure que l'échantillon n'est composé que d'une seule couche de titane. En effet si le titane se répétait dans l'échantillon le ratio R ne serait pas constant en fonction de θ (à condition que l'émission de la deuxième couche ne soit pas totalement atténuée). Pour repérer si l'un des deux autres éléments se répète, les valeurs de $(\Delta\mu d)'$, en fonction de (θ_1, θ_2) , sont calculées (voir tableau 3.8).

$\theta_1 (^{\circ})$	$\theta_2 (^{\circ})$	$(\Delta\mu d)_{Ag}$	$(\Delta\mu d)_{Au}$
22	0	$-0,623 \pm 0,009$	$-2,49 \pm 0,04$
45	22	$-0,104 \pm 0,001$	$-2,45 \pm 0,04$
45	0	$-0,207 \pm 0,003$	$-2,54 \pm 0,04$

TAB. 3.7: Valeurs de $\Delta\mu d$ pour l'argent et l'or en fonction de (θ_1, θ_2) .

Les résultats montrent que les valeurs de $\Delta\mu d$ varient uniquement pour l'argent, ce qui signifie que cette couche se répète dans l'échantillon. Ces informations (trois éléments détectés, le titane est en première position et l'argent qui se répète) nous donne la position des couches (voir figure 3.8). La séquence suivante est l'unique possible : le titane est en première position, la deuxième et la dernière sont des couches d'argent et l'or est en troisième position.

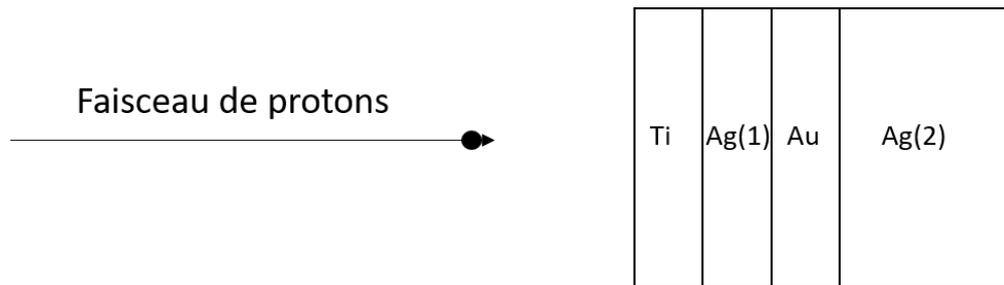


FIG. 3.8: Schéma de la séquence des couches de l'échantillon étudiée.

L'épaisseur de la couche de titane et d'or (voir tableau 3.8) sont calculées à l'aide de l'équation 3.10 (sans la correction de l'atténuation pour le titane).

L'atténuation M^{Au} des rayons X émis par l'or est le produit des atténuations par le titane et la première couche d'argent :

$$M^{Au} = e^{-\mu_{Ti}d_{Ti}} e^{-\mu_{Ag}d_{Ag1}}. \quad (3.12)$$

L'équation 3.9 est utilisée pour calculer M^{Au} à partir de la valeur de $(\Delta\mu d)_{Au}$. On peut alors calculer l'épaisseur de la première couche d'argent (voir tableau 3.8) en à l'aide de l'équation suivante :

$$d_{Ag_1} = \frac{-1}{\mu_{Ag}} \ln \left(\frac{M^{Au}}{e^{-\mu T_i}} \right). \quad (3.13)$$

Dans le spectre, l'intensité des rayons X de l'argent est la somme de la contribution des deux couches.

$$I_{Ag} = I_{Ag}^1 + I_{Ag}^2$$

. Nous connaissons l'épaisseur de la première couche d'argent, on calcule donc l'intensité de son émission de rayons X, ce qui permet de déterminer l'intensité de la deuxième couche. L'équation 3.10 est ensuite utilisée pour calculer l'épaisseur de la deuxième couche (voir tableau 3.8) en corrigeant son intensité de l'atténuation de toutes les autres couches (dont les épaisseurs sont connues). Les épaisseurs calculées présentées dans le tableau 3.8 sont en bon accord avec les épaisseurs réelles.

Élément	Épaisseur calculée (μm)	Épaisseurs réelles (μm)
Titane	$10,13 \pm 1,23$	$10,3 \pm 0,02$
Argent (1)	$9,23 \pm 0,91$	$10,4 \pm 0,02$
Or	$9,80 \pm 1,08$	$10,79 \pm 0,02$
Argent (2)	$23,3 \pm 2,4$	$24,59 \pm 0,01$

TAB. 3.8: Résultats de l'analyse d'un échantillon multicouche composé de la répétition d'un élément. Les éléments sont listés dans leur ordre réel dans l'échantillon.

La méthode d'analyse a permis de détecter qu'une couche se répétait et de déterminer la position et l'épaisseur de toutes les couches de l'échantillon, malgré la présence de ces éléments répétés et sans avoir besoin de faire d'hypothèse sur la composition de l'échantillon. Nous avons pu déterminer l'épaisseur de la deuxième couche avec une faible incertitude relative car sa contribution à l'intensité totale de rayons X était significative.

3.5.4 Performances de la méthode

Dans le cas d'un échantillon sans répétition, l'utilisation de $\Delta\mu d$ pour calculer l'épaisseur de chaque couche implique que l'incertitude sur ces épaisseurs n'est pas dépendante du nombre de couches. Seule l'incertitude statistique sur le nombre de rayons X est propagée pour déterminer l'incertitude sur l'épaisseur d'une couche. Cela reste vrai même lorsque certaines couches ne sont pas détectées.

La méthode permet de détecter des couches "cachées" à condition qu'elles atténuent les rayons X des couches en aval du faisceau. En effet si les couches non détectées n'atténuent pas les rayons X, $\Delta\mu d$ ne sera pas sensible à ces couches. Cela peut être le cas si l'épaisseur des couches cachées est faible et/ou que les rayons X détectés des autres couches sont de haute énergies et donc faiblement atténués.

Lors de l'analyse d'un échantillon composé d'un élément qui se répète une seule fois, pour déterminer l'épaisseur de la deuxième couche, il est nécessaire de connaître l'épaisseur des couches placées devant. L'incertitude calculée à l'aide de la propagation de l'incertitude augmente avec le nombre de couches devant celle répétée. L'incertitude sur l'épaisseur de la deuxième couche dépend également de son épaisseur. Les performances de cette méthode pour l'analyse de ce type d'échantillon dépendent de l'objet étudié (nombre de couches, séquences, épaisseurs des couches répétées).

Lors de l'analyse d'échantillons plus complexes, composés de plusieurs répétitions, cette méthode ne peut plus être appliquée. Cependant l'utilisation simultanée d'autres méthodes IBA, comme PIGE ou la détection des particules chargées, peut fournir des informations additionnelles permettant d'analyser ces cas plus complexes.

3.6 Paramètres perturbant l'analyse

Plusieurs paramètres peuvent engendrer des erreurs sur l'analyse. Leurs influences sont étudiées et discutées dans cette partie.

3.6.1 Influence de la fluorescence secondaire

La méthode d'analyse mise en place utilise le rapport $\frac{K_\alpha}{K_\beta}$ pour déterminer l'atténuation des rayons X et la séquence des couches. Ensuite l'épaisseur des couches est déterminée en utilisant le nombre de rayons X K_α . Si l'échantillon est composé d'éléments de Z proches alors il est possible que le phénomène de fluorescence secondaire apparaisse. Il s'agit ici de déterminer l'influence de ce phénomène sur N_{K_α} et $\frac{K_\alpha}{K_\beta}$. Pour cela nous avons irradié une feuille de titane (échantillon Ti_{ref}) et un échantillon composé d'une feuille de titane de la même épaisseur suivi d'une feuille de cuivre (échantillon Ti-Cu). Le but est d'observer si l'émission rayons X du cuivre atténué dans la feuille de titane induit des émissions secondaires par cette même feuille. Le tableau 3.9 donne le nombre de rayons X, K_α et K_β , du titane normalisé par la charge du faisceau ainsi que le rapport $\frac{K_\alpha}{K_\beta}$ pour les deux échantillons.

Échantillon	$N_{K_\alpha}^{norm}$	$N_{K_\beta}^{norm}$	$\frac{K_\alpha}{K_\beta}$
Ti_{ref}	$4,09 \pm 0,01$	$0,94 \pm 0,03$	$4,92 \pm 0,20$
Ti-Cu	$8,00 \pm 0,01$	$1,57 \pm 0,06$	$5,08 \pm 0,23$

TAB. 3.9: Nombre de rayons X, K_α et K_β , du titane normalisé par la charge du faisceau ainsi que le rapport $\frac{K_\alpha}{K_\beta}$ pour les deux échantillons.

Les résultats montrent que l'émission de rayons X du cuivre induit une augmentation de 100 % de l'intensité K_α détectée et de 59 % pour K_β . Les différences entre les intensités K_α et K_β sont dues aux différences d'auto atténuation. La fluorescence a donc une très forte influence sur l'émission de rayons X. Cependant le rapport $\frac{K_\alpha}{K_\beta}$ reste inchangé (aux incertitudes et au facteur d'auto-atténuation près). Les rayons X du cuivre jouent le même rôle que les protons en induisant une émission de rayons X du titane via une ionisation. En regardant l'équation 3.2, on constate que ce ratio est indépendant du nombre de particules incidentes (et donc du nombre de rayons X du cuivre). Cela explique pourquoi la fluorescence secondaire n'a pas d'effet sur le ratio $\frac{K_\alpha}{K_\beta}$ (ou n'importe quel autre rapport d'émissions de rayons X de fluorescence).

Si des éléments de Z proches sont détectés lors de l'irradiation d'un échantillon multicouche, la détermination de la séquence par notre méthode n'est pas influencée par la fluorescence secondaire. Cette séquence permet alors de déterminer si un des éléments détectés peut être perturbé par l'émission d'une autre couche. Si c'est le cas il faut alors prendre en compte la fluorescence secondaire pour pouvoir déterminer l'épaisseur de cet élément.

3.6.2 Le coefficient d'atténuation massique $\frac{\mu}{\rho}$

Le coefficient d'atténuation massique est dépendant de l'énergie des rayons X, il est donc utilisé pour obtenir une observable indépendante de l'énergie. La comparaison des différentes valeurs de $(\Delta\mu d)'$ est donc utilisée pour déterminer la séquence des couches.

Pour étudier le terme $(\Delta\mu d)'$, les échantillons (Al-Ti)₂₀ et Al-Cu ont été irradiés. Dans un premier temps, nous vérifions que la dépendance en énergie de $\Delta\mu d$ est bien supprimée. Pour cela les valeurs de $\Delta\mu d$ du titane et du cuivre obtenues expérimentalement sont normalisées par $\Delta\mu$ de l'aluminium extrait de la base de donnée NIST. Les résultats de cette normalisation sont données dans le tableau 3.10.

Échantillon	$\Delta\mu$ NIST	$\Delta\mu d$	$\frac{\Delta\mu d}{\Delta\mu}$ (μm)
(Al-Ti) ₂₀	-149,04	-0,30 \pm 0,01	20 \pm 0,67
Al-Cu	-36,07	-0,220 \pm 0,001	60 \pm 1,8

TAB. 3.10: Normalisation des valeurs expérimentales de $\Delta\mu d$ du titane et du cuivre par $\Delta\mu$ de l'aluminium extrait de la base de données NIST.

La normalisation des valeurs $\Delta\mu d$ expérimentales a permis de remonter aux épaisseurs d'aluminium qui atténuent les rayons X de titane et de cuivre. Ce résultat indique que d'une part $\Delta\mu d$ calculé à partir de variation relative de R contient bien les informations de la couche atténuante et d'autre part que la normalisation par $\Delta\mu$ permet de supprimer la dépendance aux énergies des rayons X.

Lors de l'analyse d'échantillons inconnus, la composition de la couche atténuante n'est pas connue. On doit alors utiliser les valeurs de $(\Delta\mu d)'$ du titane et du cuivre obtenues à l'aide de l'équation 3.11. Ces valeurs, pour les deux échantillons irradiés, sont répertoriées dans le tableau 3.11.

Échantillon	$(\Delta\mu d)'$
(Al-Ti) ₂₀	217 \pm 14
Al-Cu	1078 \pm 30
Ratio	4,96 \pm 0,35

TAB. 3.11: Valeurs de $(\Delta\mu d)'$ calculées pour le titane et le cuivre.

Les rayons X du titane et du cuivre sont atténués par le même élément (aluminium). L'épaisseur d'aluminium devant le cuivre est trois fois supérieure à celle placée devant le titane. On s'attend donc à un ratio des $(\Delta\mu d)'$ proche de 3. Or le ratio est de 4,96 \pm 0,35. Cela peut s'expliquer par le fait que l'énergie des rayons X du titane semble être trop proche de l'augmentation soudaine de $\frac{\mu}{\rho}$ au niveau de l'énergie de liaison de la couche K de l'aluminium. L'équation 3.6 ne semble plus être valide. L'utilisation de cette équation dans ce type de cas ne permet pas d'être totalement indépendant de l'énergie. Cependant si l'on regarde les résultats obtenus lors des précédentes analyses (cf tableaux 3.4, 3.5), on peut constater que les différences entre les valeurs de $(\Delta\mu d)'$ sont très grandes. Ces différences sont largement supérieures à l'erreur qui peut être engendrée lorsque l'énergie des rayons X est proche de l'énergie de liaison des électrons de la couche atténuante. Donc même dans ce cas, $(\Delta\mu d)'$ peut être utilisée pour déterminer la position des couches.

3.7 Conclusion et perspectives

La méthode d'analyse d'échantillon multicouche développée pendant ces travaux de thèse se base sur la variation relative des ratios $\frac{K_\alpha}{K_\beta}$ et $\frac{L_\alpha}{K_\alpha}$ en fonction de l'angle de détection. Grâce à l'utilisation des faisceaux de haute énergie, le calcul de $\Delta\mu d$ est possible car la section efficace d'ionisation varie faiblement dans une couche. Dans le cas contraire, il n'est pas possible d'obtenir une formule analytique simple d'utilisation. Les paramètres de la méthode ont été présentés et discutés. En étudiant l'auto atténuation, nous avons pu fixer un cadre à la méthode qui dépend du numéro atomique de l'élément analysé. L'analyse d'échantillons multicouches de compositions différentes a démontré la possibilité d'effectuer des analyses quantitatives d'échantillons multicouche avec la méthode PIXE à haute énergie. Ces analyses quantitatives ne requièrent aucune hypothèse sur la composition des échantillons. Notre méthode a permis de déterminer la séquence et l'épaisseur des couches malgré la présence d'éléments non détectés ou d'éléments présents dans deux couches différentes. L'épaisseur des échantillons analysés est de plusieurs dizaines de μm . Les performances de la méthode ont également été discutées. Lorsqu'aucun élément ne se répète, l'incertitude sur l'épaisseur ne dépend pas de l'objet étudié (nombre de couches, séquences, épaisseur des couches). Si il y a répétition d'un élément, l'incertitude dépend de l'objet analysé. Il a été démontré dans ce chapitre que la fluorescence secondaire n'influence pas les ratios $\frac{K_\alpha}{K_\beta}$ et $\frac{L_\alpha}{K_\alpha}$, la détermination de la séquence n'est donc pas perturbée. Cependant elle modifie l'intensité K_α qui joue un rôle dans la détermination de l'épaisseur des couches. Il est possible d'utiliser la séquence pour déterminer si l'intensité des éléments détectés peut être perturbée par l'émission d'une autre couche. Si c'est le cas il faut alors prendre en compte la fluorescence secondaire pour pouvoir déterminer l'épaisseur de cet élément. Notre méthode utilise une définition du coefficient d'atténuation massique valide lorsque l'énergie des rayons X est éloignée de l'énergie de liaison des électrons des couches atténuantes. Nous avons démontré que même lorsque l'on s'éloigne du domaine de validité de cette définition, notre méthode d'analyse permet de déterminer la séquence des couches. Les analyses effectuées en utilisant cette méthode ont fait l'objet de deux publications [140, 141]. Les résultats présentés dans ce chapitre sont donc une étape importante vers la détermination de profil de concentration pour l'analyse d'échantillons hétérogènes comme les objets du patrimoine culturel. Pour continuer à développer l'analyse HEPIXE d'échantillon multicouche, les performances de cette méthode doivent être testées sur des échantillons réels et particulièrement sur des objets déjà analysés par HEPIXE [47, 48] pour pouvoir comparer les résultats obtenus.

Chapitre 4

PIGE à haute énergie : HEPIGE au cyclotron ARRONAX

4.1 Introduction

Ce chapitre est consacré à l'étude et au développement de la méthode PIGE utilisant des faisceaux de particules chargées de haute énergie du cyclotron ARRONAX. Comme mentionné dans le chapitre 1, HEPIXE peut être limitée pour l'analyse des éléments légers. L'utilisation des photons γ émis peut permettre de remédier à cette limitation. Lors de la thèse de Diana El Hajjar Ragheb [52], des résultats qualitatifs ont été obtenus concernant la méthode HEPIGE. Il s'agit ici de présenter la suite de ces travaux qui a été effectuée lors de mon doctorat.

Des échantillons de sable ont été soumis à des faisceaux de deutons de 16,9 MeV et des protons de 70 MeV. L'objectif est d'étudier l'influence de l'énergie et de la nature du faisceau sur l'analyse HEPIGE.

Un des paramètres clés d'une méthode IBA est la disponibilité des valeurs de sections efficaces dans les bases de données. A notre connaissance, il n'existe pas de travaux publiés concernant les analyses PIGE utilisant des faisceaux de haute énergie. Il en résulte un manque de données de sections efficaces expérimentales aux énergies du cyclotron ARRONAX. La mise en place d'un protocole de mesure de sections efficaces d'émission de gamma, induit par des particules de haute énergie, est décrit dans la dernière partie de ce chapitre.

4.2 Analyse HEPIGE

Dans le cadre d'un projet en collaboration avec l'IFFSTAR et le CEREMA (voir chapitre 5), nous avons été amenés à irradier des échantillons de sable. En plus de l'analyse HEPIXE, ces expériences ont permis d'étudier les caractéristiques de HEPIGE.

4.2.1 Dispositif expérimental

Les échantillons ont été irradiés par des faisceaux de protons de 67,4 et de deutons de 14,7 MeV (énergies à l'entrée des échantillons)¹ de 5 mm de diamètre après collimation.

¹Ces faisceaux correspondent aux protons de 68 MeV et aux deutons de 16,9 MeV délivrées par le cyclotron.

Les gamma émis sont détectés par le détecteur HPGe coaxial blindé, placé à 1 m des échantillons avec un angle de 50° par rapport à l'axe du faisceau. L'intensité est mesurée via la calibration de la feuille moniteur de cuivre placée entre la sortie du collimateur et les échantillons. Les rayons X sont détectés par le détecteur LEGe. L'intensité est maintenue entre 50 et 100 pA pendant 30 min.

4.2.2 Échantillons analysés

Deux types d'échantillons ont été analysés, du sable de Fontainebleau (composé de 97,5 % de SiO_2) et du sable volcanique de l'île de la Réunion dont la composition est plus complexe. Ces sables possèdent plusieurs avantages pour caractériser la méthode HEPIGE. Ils sont composés d'éléments légers couramment analysés par PIGE. L'utilisation de sable permet de modifier facilement et précisément la masse volumique et la composition chimique des échantillons, afin d'étudier l'influence de ces propriétés sur l'analyse. Mélanger les sables à de l'eau permet de modifier les fractions massiques des éléments présents dans les sables. En utilisant différents compactages des sables dans les porte-échantillons, il est possible d'obtenir des échantillons de densités différentes. Les porte-échantillons sont des cylindres de 17 mm de diamètre et de 5 mm d'épaisseur (voir figure 4.1). Les échantillons humides sont scellés par de l'adhésif de $40 \mu\text{m}$ d'épaisseur.

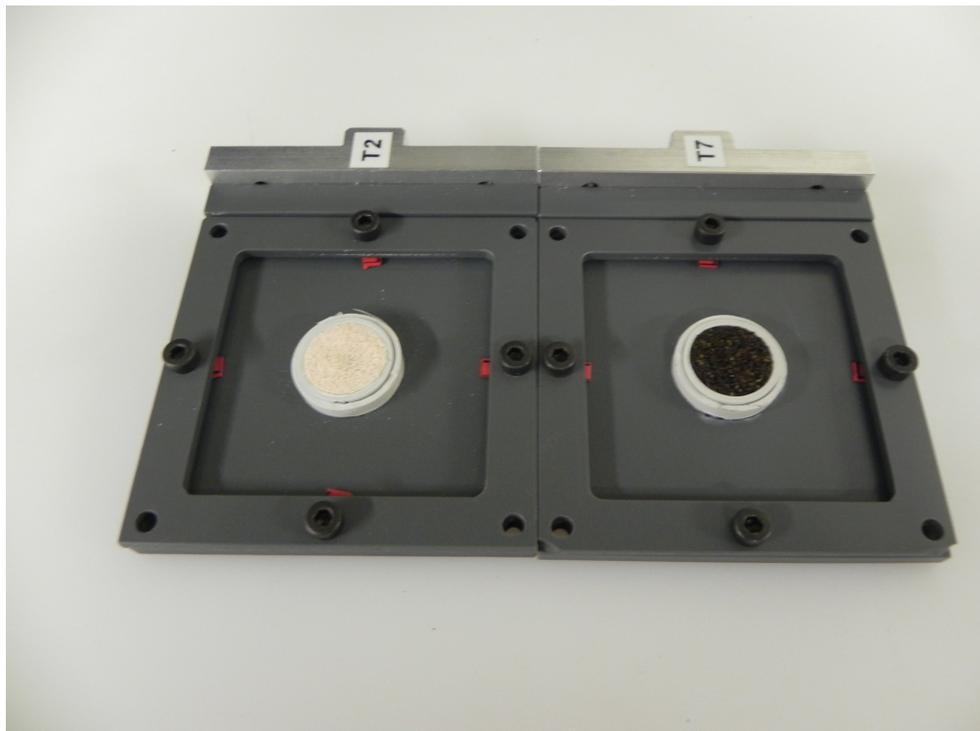


FIG. 4.1: Porte-échantillons de 17 mm de diamètre et de 5 mm d'épaisseur

Ces porte-échantillons correspondent au premier prototype qui a été utilisé lors des expériences menées sur les sables. Les résultats des analyses HEPIXE obtenus avec ce premier prototype n'ont pas été concluants (voir annexe 5.7). Les mesures étaient peu répétables en raison de l'adhésif utilisé qui induisait des états de surface différents d'un échantillon à l'autre. Cependant, du fait de leur haute énergie, les gamma ne sont ni influencés par l'état de surface ni par la granulométrie de l'échantillon (voir chapitre 5). Ces porte-échantillons sont donc adaptés aux analyses HEPIGE et les données

associées peuvent être analysées. Le protocole permettant le mélange du sable et de l'eau est décrit dans le chapitre 5. Le tableau 4.1 répertorie l'ensemble des échantillons irradiés lors de cette étude.

Échantillon	% d'humidité (massique)	Fraction massique de sable (%)	Masse (g)	ID
Volcanique	0	100	3,0479	VS0
Volcanique	9	91	2,7384	VS9
Volcanique	13	87	3,3499	VS13
Volcanique	0	100	2,8501	VS0-p
Volcanique	9	91	3,0774	VS9-p
Fontainebleau	0	100	2,5165	FS0
Fontainebleau	9	91	2,3072	FS9
Fontainebleau	13	87	2,6087	FS13
Fontainebleau	0	100	2,5504	FS0-p
Fontainebleau	13	87	2,5507	FS13-p
Vide	/	/	0,6525	Vide

TAB. 4.1: Propriétés des échantillons analysés. La colonne ID recense les noms donnés aux échantillons pour la suite de ce chapitre. Les échantillons possédant "-p" à la fin de leur ID sont des échantillons irradiés lors d'une autre campagne d'expérience avec le faisceau de protons uniquement.

La masse de sable des échantillons est mesurée à l'aide d'une balance de haute précision (10^{-4} g). La masse donnée pour l'échantillon vide correspond à la masse du porte-échantillon. La masse pour les échantillons remplis est celle du sable (la masse du porte-échantillon vide a été retirée). La fraction massique de sable, $a_{sable}^{x_{hum}}$, d'un échantillon avec un taux d'humidité, x_{hum} , est calculée à l'aide de l'équation suivante :

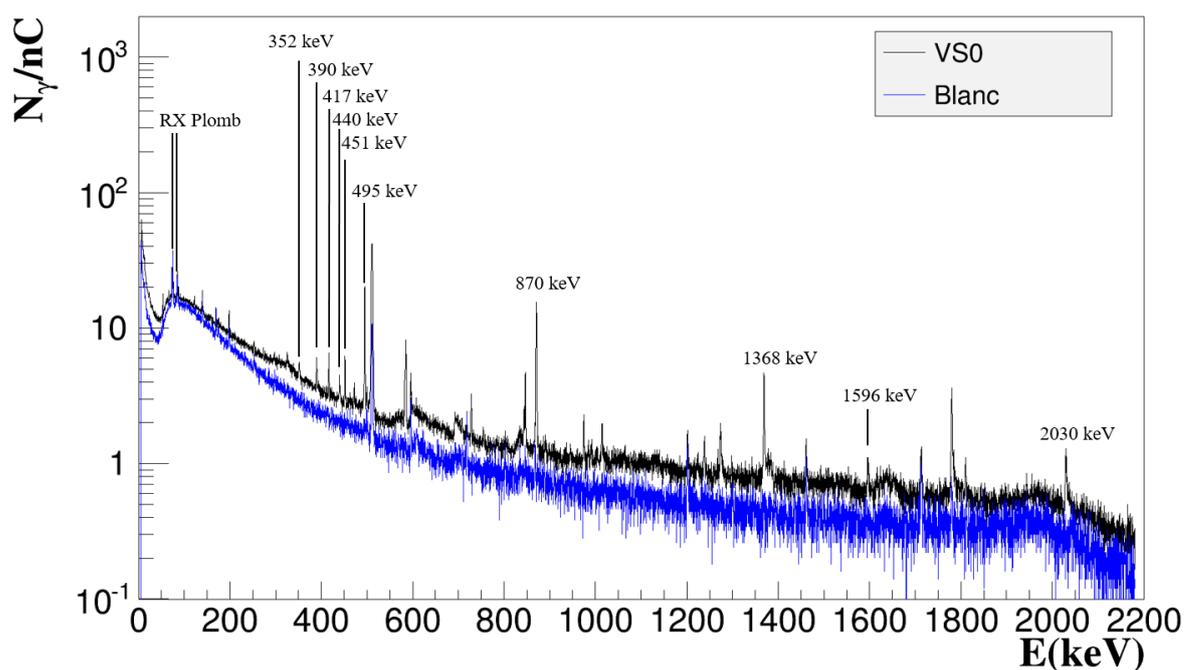
$$a_{sable}^{x_{hum}} = \frac{a_{sable}^{sec}}{a_{sable}^{sec} + x_{hum}}, \quad (4.1)$$

avec $a_{sable}^{sec} = 100$ %. Un échantillon vide est également irradié pour permettre de discriminer les gamma émis par les échantillons de ceux du bruit de fond.

4.2.3 Etude de HEPIGE : Irradiation avec le faisceau de deutons

Les spectres gamma obtenus lors de l'irradiation des échantillons VS0, FS0 et vide par un faisceau de deutons de 14,7 MeV sont représentés figure 4.2.

Sable volcanique



Sable de Fontainebleau

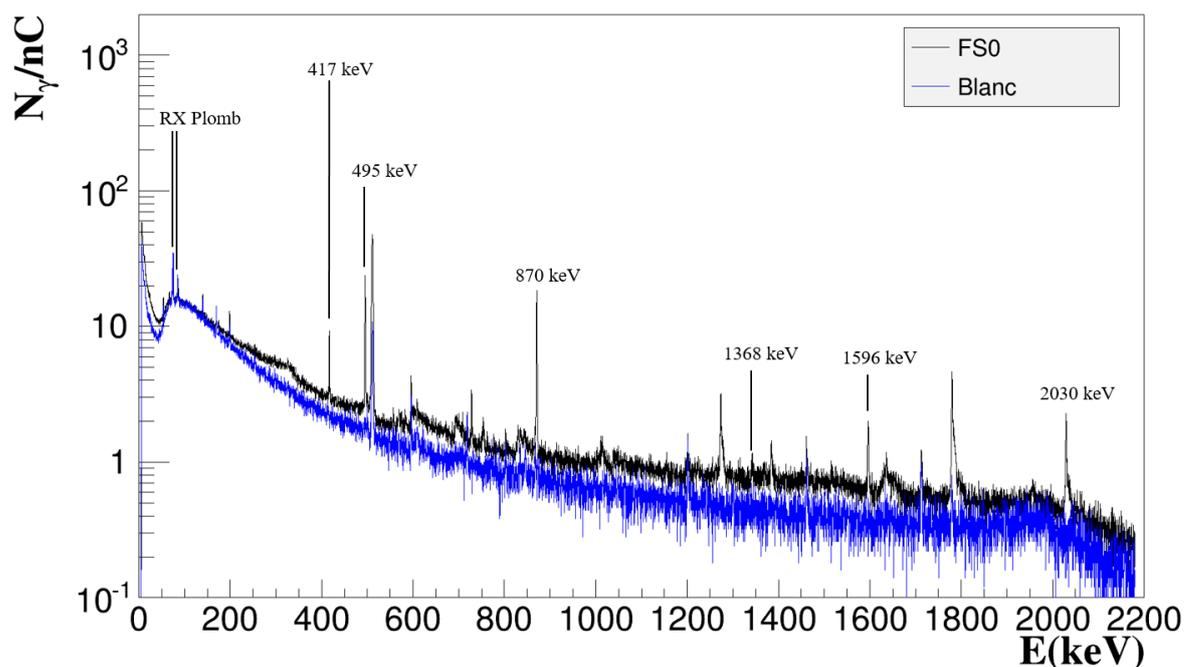


FIG. 4.2: Spectres gamma obtenus lors de l'irradiation des échantillons VS0 (haut), FS0 (bas) et vide par un faisceau de deutons de 14,7 MeV.

Les gamma émis par les deux sables, ainsi que leurs origines, sont répertoriés dans le tableau 4.2. Les spectres rayons X obtenus simultanément (voir chapitre 5) ont été utilisés comme indicateur pour déterminer l'origine des pics gamma.

E(keV)	Réactions [8, 35, 53]	Sable volcanique	Sable de Fontainebleau
352	$^{57}\text{Fe}(\text{d},\text{d}')^{57}\text{Fe}$	x	
	$^{56}\text{Fe}(\text{d},\text{p})^{57}\text{Fe}$	x	
390	$^{27}\text{Al}(\text{d},\alpha)^{25}\text{Mg}$	x	
417	$^{28}\text{Si}(\text{d},\alpha)^{26}\text{Al}$	x	x
440	$^{27}\text{Al}(\text{d},\text{d}+\alpha)^{23}\text{Na}$	x	
451		x	
472	$^{56}\text{Fe}(\text{d},\text{n}+\alpha)^{53}\text{Mn}$	x	
	$^{48}\text{Ti}(\text{d},\text{n})^{49}\text{V}$	x	
495	$^{16}\text{O}(\text{d},\text{n})^{17}\text{F}$	x	x
727	$^{16}\text{O}(\text{d},\alpha)^{14}\text{N}$	x	x
870	$^{16}\text{O}(\text{d},\text{p})^{17}\text{O}$	x	x
974.3	$^{40}\text{Ca}(\text{d},\gamma)^{42}\text{Sc}$	x	
	$^{48}\text{Ti}(\text{d},\text{d}')^{48}\text{Ti}$	x	
1014	$^{27}\text{Al}(\text{d},\text{d}')^{27}\text{Al}$	x	
	$^{28}\text{Si}(\text{d},\text{}^3\text{He})^{27}\text{Al}$	x	x
1238	$^{56}\text{Fe}(\text{d},\text{d}')^{56}\text{Fe}$	x	
	$^{48}\text{Ti}(\text{d},\text{n}+\alpha)^{45}\text{Sc}$	x	
1368	$^{27}\text{Al}(\text{d},\text{n}+\alpha)^{24}\text{Mg}$	x	
	$^{28}\text{Si}(\text{d},\text{d}+\alpha)^{24}\text{Mg}$	x	x
1596	$^{28}\text{Si}(\text{d},\text{p})^{29}\text{Si}$	x	x
2030	$^{28}\text{Si}(\text{d},\text{p})^{29}\text{Si}$	x	x

TAB. 4.2: Liste et origine des gamma émis lors de l'irradiation des échantillons FS0 et VS0 par un faisceau de deutons de 14,7 MeV.

Le tableau 4.2 montre une composition plus complexe pour le sable volcanique, comme attendu. L'augmentation de l'énergie du faisceau de deutons permet de franchir la barrière coulombienne des noyaux, ouvrant donc plus de voies de réactions nucléaires, comme par exemple les réactions (d,n + α) ou (d,d + α) qu'à basse énergie. Pour un même élément, plusieurs gamma peuvent être détectés. Une des conséquences est que certains gamma (472 keV, 1014 keV, 1238 keV, 1368 keV) sont émis par deux éléments différents. Cependant, il est possible de sélectionner, pour certains éléments détectés (Fe, Si, Al, O), des gamma (352, 390, 417, 440, 1596, 2030 keV) qui ne sont pas perturbés par un autre élément.

Afin d'étudier l'analyse PIGE lors de l'utilisation de deutons de haute énergie, nous étudions le nombre de gamma normalisés par la charge $(\frac{N_\gamma}{Q})$, pour les gamma détectés avec les plus grandes statistiques (voir tableau 4.3).

$E(\text{keV}) \backslash \frac{N_\gamma}{Q}$	VS0	VS9	VS13
417	$17,82 \pm 0,96$	$15,71 \pm 0,85$	$15,09 \pm 0,81$
495	$98,77 \pm 1,98$	$106,02 \pm 2,12$	$103,50 \pm 2,07$
870	$97,14 \pm 1,94$	$101,36 \pm 2,03$	$102,34 \pm 2,05$
1368	$28,53 \pm 1,53$	$25,50 \pm 1,37$	$23,03 \pm 1,24$
2030	$8,99 \pm 0,92$	$7,50 \pm 0,77$	$6,99 \pm 0,71$

(a)

$E(\text{keV}) \backslash \frac{N_\gamma}{Q}$	FS0	FS9	FS13
417	$38,00 \pm 1,18$	$32,77 \pm 1,01$	$31,44 \pm 1,00$
495	$119,96 \pm 1,20$	$136,82 \pm 1,37$	$136,67 \pm 1,37$
870	$113,66 \pm 1,94$	$131,85 \pm 1,32$	$131,90 \pm 1,32$
1596	$12,12 \pm 0,65$	$11,42 \pm 0,61$	$10,42 \pm 0,56$
2030	$18,69 \pm 1,00$	$17,33 \pm 0,92$	$16,60 \pm 0,89$

(b)

TAB. 4.3: Nombres de gamma détectés normalisés par la charge, pour chaque échantillon irradié par le faisceau de deutons de 14,7 MeV. (a) Échantillons de sable volcanique et (b) Échantillons de sable de Fontainebleau.

Les valeurs pour les gamma détectés, communs aux deux échantillons (417, 495, 870, 2030 keV), montrent des concentrations de silicium et d'oxygène plus importantes dans le sable de Fontainebleau. Ce qui est cohérent puisque le sable de Fontainebleau est composé à 97,5 % de SiO_2 . Le gamma à 1368 keV est censé être émis par les deux échantillons (voir tableau 4.2). Cependant, le pic présent dans l'échantillon de sable de Fontainebleau ne possède pas une grande statistique. Ce gamma a deux origines, l'aluminium et le silicium. La concentration de silicium est plus importante dans le sable de Fontainebleau, malgré cela le nombre de gamma de 1368 keV émis par ce sable est faible. Cela est dû au seuil de réaction élevé (11 MeV [8]) par rapport à l'énergie du faisceau (14,7 MeV) pour la réaction avec les noyaux de silicium. Ce gamma est donc émis majoritairement par l'aluminium, qui n'est pas présent dans le sable de Fontainebleau, ce qui explique sa faible statistique.

4.2.3.1 Influence des propriétés de l'échantillon sur l'analyse

Les valeurs expérimentales présentées dans le tableau 4.3 montrent également que le nombre de gamma émis semble varier en fonction du taux d'humidité de l'échantillon. Plusieurs propriétés varient d'un échantillon à un autre et pourraient expliquer la diminution de l'intensité gamma. Si l'on considère les échantillons comme homogènes, il est possible de les définir par les propriétés suivantes : densité de sable et fraction massique de sable. Les échantillons ont des densités différentes ρ_{ech} et donc des densités

de sable différentes. L'ajout d'eau dans un échantillon de sable homogène modifie la fraction massique de sable. Les données du tableau 4.3 sont donc représentées dans la figure 4.3 en fonction de la fraction massique de sable dans l'échantillon et également en fonction de la densité de sable. La densité de sable dans un échantillon, $\rho_{sable}^{x_{hum}}$, est calculée en utilisant la relation suivante :

$$\rho_{sable}^{x_{hum}} = \rho_{ech} a_{sable}^{x_{hum}} \quad (4.2)$$

Les gamma émis par l'oxygène ne sont pas étudiés à cause de la présence d'oxygène dans l' H_2O ajouté aux échantillons.

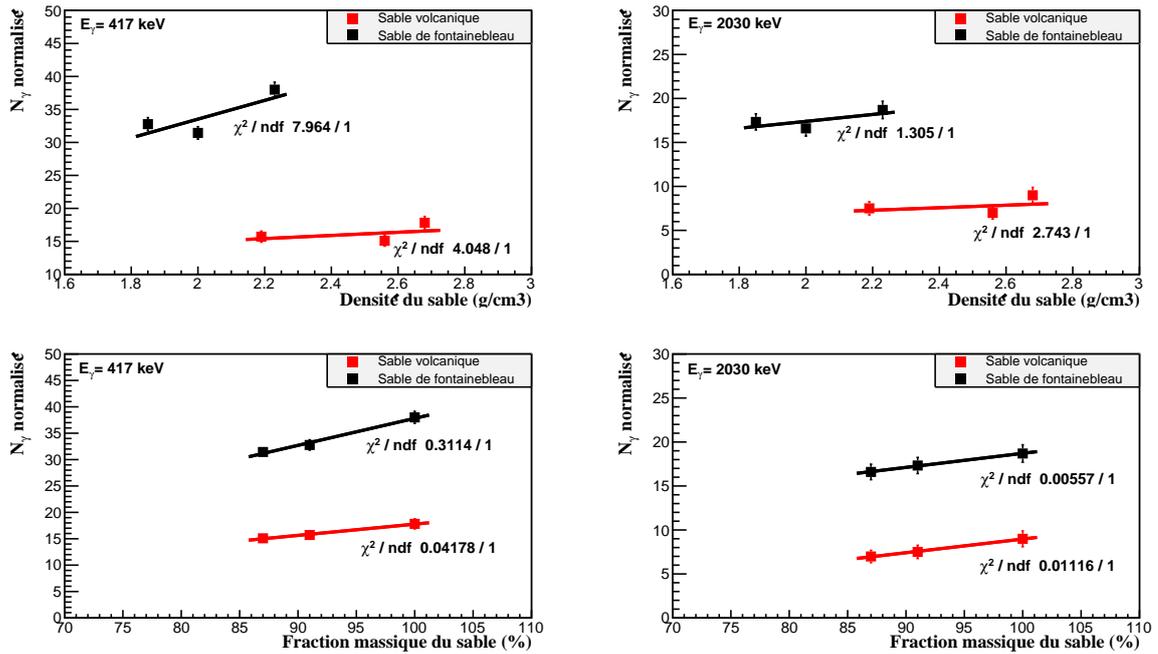


FIG. 4.3: Nombre de gamma normalisés par la charge pour les différents échantillons, en fonction de la fraction massique de sable (en haut) et de la densité des échantillons (en bas). Les points sont les données expérimentales et les lignes les ajustements linéaires (avec le χ^2 associé).

La figure 4.3 montre que l'émission de gamma induite par le faisceau de deutons ne semble pas être corrélée aux changements de densité de sable dans les échantillons. D'autre part, elle montre que le nombre de gamma diminue avec la diminution de la fraction massique de sable. Le nombre de gamma détectés est donc proportionnel à la fraction massique de sable. La fraction massique de l'élément émetteur étant directement proportionnel à la fraction massique de sable, le nombre de gamma est donc proportionnel à la fraction massique de l'élément émetteur. Ces résultats sont cohérents avec les résultats communément obtenus en utilisant l'analyse PIGE à basse énergie [106].

Pour définir des densités et des fractions massiques de sable, l'hypothèse d'échantillon homogène a été faite. Cependant, le parcours des deutons de 14,7 MeV dans une matrice de SiO_2 de 2,32 g/cm³ de densité est d'environ 700 μm . Au vu de la taille moyenne des grains du sable volcanique (490 μm voir chapitre 5), les deutons vont traverser 2 ou 3 grains. Les échantillons secs et humides ne semblent pas être homogènes pour le faisceau. La diminution de l'intensité gamma observée provient du

nombre d'interactions entre les deutons et le sable différents d'un échantillon à l'autre. Dans le cas d'un échantillon sec, un ion peut induire des réactions nucléaires avec les noyaux du sable sur tout son trajet, et donc sur toute sa gamme d'énergie (de l'énergie incidente jusqu'aux seuils de réactions nucléaires). Dans le cas inverse (échantillon humide), si l'on considère un grain enrobé d'eau, l'ion va interagir avec l'eau à deux reprises, à l'entrée et la sortie du grain. En fonction de la taille du grain, l'énergie à laquelle l'interaction avec l'eau se produit varie d'un ion à l'autre. Pour un sable possédant une large distribution de taille et de forme de grains, les interactions entre les ions et l'eau sont réparties statistiquement de manière équiprobable sur l'ensemble de la gamme d'énergie du faisceau dans le milieu. Du point de vue des noyaux atomiques du sable, la diminution du taux d'interaction avec les ions est équiprobable sur toute la gamme d'énergie lors de l'ajout de l'eau. Cela ressemble à un mélange homogène de sable broyé finement et d'eau. On peut donc décrire l'échantillon vu par le faisceau avec les paramètres physiques volumiques que sont la fraction massique et la densité. L'équation 1.31, définie pour un échantillon homogène et un milieu infini peut être utilisée :

$$N_{\gamma}^k = N_k^A N_p \epsilon \frac{\Omega}{4\pi} \int_0^{E_0} \sigma_{\gamma}(E) \left(\frac{dE}{dx} \right)^{-1} dE, \quad (4.3)$$

Le nombre d'atomes par unité de volume N_{γ}^A est défini comme suit :

$$N_k^A = \rho_k \frac{N_A}{A} \quad (4.4)$$

avec ρ_k la densité de l'élément k. L'équation 4.3 devient donc :

$$N_{\gamma}^k = \rho_k \frac{N_A}{A} N_p \epsilon \frac{\Omega}{4\pi} \int_0^{E_0} \sigma_{\gamma}(E) \left(\frac{dE}{dx} \right)^{-1} dE, \quad (4.5)$$

qui est équivalente à :

$$N_{\gamma}^k = K \rho_k \int_0^P \sigma_{\gamma}(x) dx, \quad (4.6)$$

avec $K = \frac{N_A}{A} N_p \epsilon \frac{\Omega}{4\pi}$. Le facteur K (lorsque N_{γ}^k est normalisé par le nombre de particules) est constant entre les différents échantillons. Dans une même famille de sable, les échantillons ont des densités différentes. Le parcours des deutons, P , et ρ_k varient donc d'un échantillon à un autre. L'intensité gamma est donc proportionnelle à $\rho_k \int_0^P \sigma_{\gamma}(x) dx$. Cela explique pourquoi les résultats expérimentaux montrent que le signal n'est pas proportionnel à la densité des échantillons.

En faisant apparaître la fraction massique on obtient l'équation suivante :

$$N_{\gamma}^k = \frac{a_k N_A}{A} N_p \epsilon \frac{\Omega}{4\pi} \int_0^{E_0} \frac{\sigma_{\gamma}(E)}{S(E)} dE, \quad (4.7)$$

avec $S(E)$ le pouvoir d'arrêt de l'échantillon.

$$N_{\gamma}^k = K a_k \int_0^{E_0} \frac{\sigma_{\gamma}(E)}{S(E)} dE, \quad (4.8)$$

Les échantillons d'une même famille ont une composition chimique similaire, il est donc possible de considérer qu'il existe une relation linéaire entre leurs pouvoirs d'arrêt :

$$S(E)^{ech_1} = p S(E)^{ech_2}.$$

Le facteur p est constant avec l'énergie (voir section 4.7), il peut donc être sorti de l'intégrale. De plus, ce facteur de proportionnalité est relativement faible (quelques pourcents). Le terme $\int_0^{E_0} \frac{\sigma_\gamma(E)}{S(E)} dE$ est donc considéré comme constant entre les différents échantillons d'une même famille. L'équation 4.8 montre que l'intensité gamma est proportionnelle à la fraction massique de l'émetteur. C'est pour cela qu'un comportement linéaire entre l'intensité gamma et la fraction massique a été observé expérimentalement.

4.2.3.2 Détermination des fractions massiques d'oxygène et de silicium.

Le nombre de gamma émis par les échantillons lors de l'irradiation par des deutons de 14,7 MeV étant sensible à la fraction massique de l'élément émetteur, ces fractions massiques sont déterminées. L'équation 1.36 qui permet de quantifier via une méthode relative devient donc pour le calcul de la fraction massique :

$$a_k = p a_k^{ref} \frac{\left(\frac{N_\gamma}{N_p}\right)_k^{ref}}{\left(\frac{N_\gamma}{N_p}\right)_k} \quad (4.9)$$

avec dans ce cas $p = \frac{S(E)^{ref}}{S(E)}$.

Dans notre cas, la quantification de la fraction massique s'effectue en deux parties. L'échantillon FS0 est utilisé comme échantillon de référence dans l'équation 4.9 pour calculer les fractions massiques des autres échantillons de ce sable (FS9, FS13, ...) et de l'échantillon VS0. L'échantillon VS0 est ensuite utilisé comme référence pour calculer les fractions massiques des autres échantillons de sable volcanique (VS9, VS13, ...). L'échantillon de Fontainebleau ne contenant que du silicium et de l'oxygène, on ne peut déterminer que les fractions massiques (a_k) de ces éléments en utilisant cette méthode de quantification relative. Les gamma émis à 417 keV, et 2030 keV sont utilisés pour quantifier le silicium. Certains gamma émis par le sable volcanique proviennent de l'aluminium. Il y a donc des risques que les émissions de l'aluminium contaminent les gamma que nous avons sélectionnés (comme pour l'émission à 1368 keV par exemple). Lors des expériences menées pour mesurer les sections efficaces d'émission de gamma de l'aluminium, nous avons irradié des cibles d'aluminium pur (voir section 4.3). Des zooms effectués sur le spectre gamma obtenu, lors de l'irradiation d'une cible d'aluminium de 480 μm par des deutons de 16,9 MeV, sont présentés dans les figures 4.4, 4.5 et 4.6.

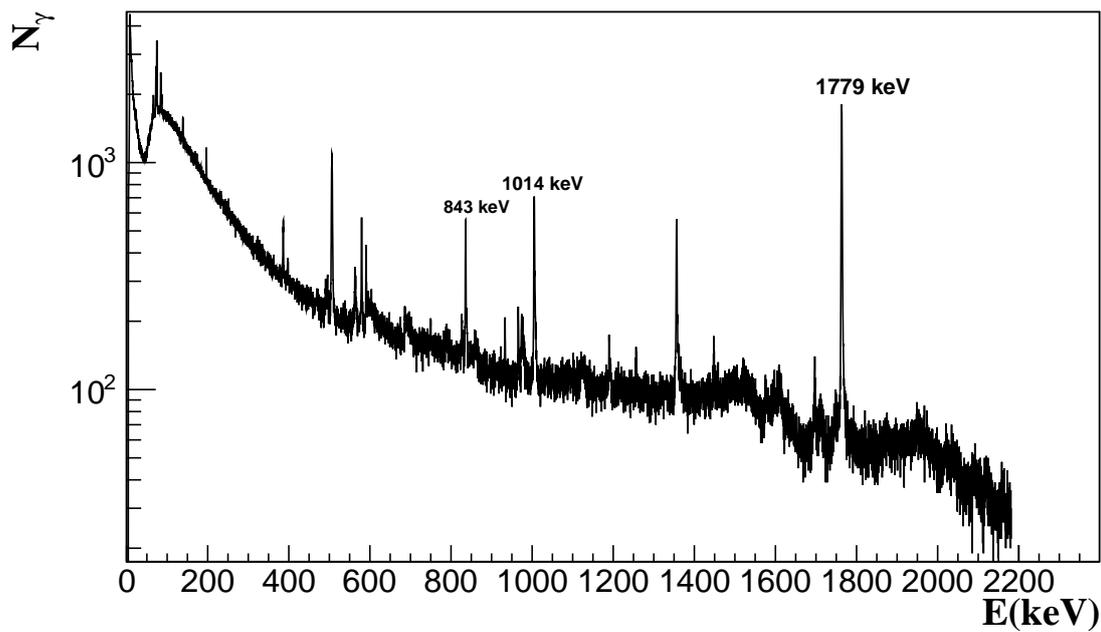


FIG. 4.4: Spectre obtenu lors de l'irradiation d'une cible d'aluminium de $480 \mu\text{m}$ par des deutons de 16,9 MeV.

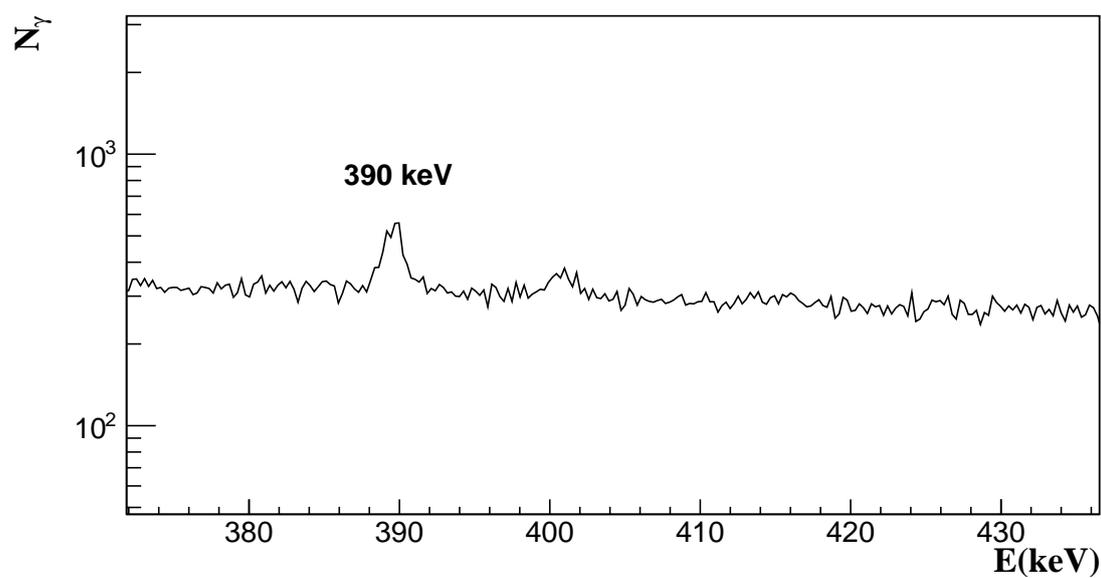


FIG. 4.5: Zoom sur le spectre gamma dans la gamme d'énergie du gamma de 417 keV.

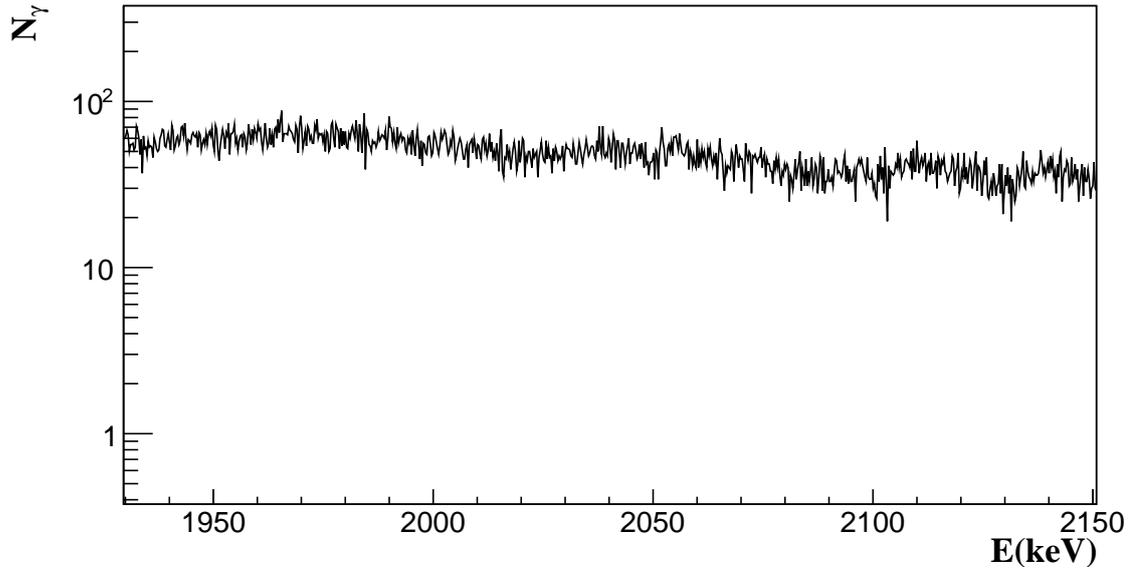


FIG. 4.6: Zoom sur le spectre gamma dans la gamme d'énergie du gamma de 2030 keV.

On constate que l'aluminium n'émet pas de gamma à 417 et 2030 keV. Ces gamma sont donc bien émis uniquement par le silicium présent dans l'échantillon de sable volcanique. Pour l'oxygène les gamma émis à 495 et 870 keV sont choisis. Ces gamma sélectionnés (pour le silicium et l'oxygène) sont communs à l'échantillon de référence et à l'échantillon analysé.

4.2.3.2.1 Calcul du facteur de proportionnalité p

Pour pouvoir utiliser l'équation 4.9, il faut connaître la valeur du facteur de proportionnalité, p , entre le pouvoir d'arrêt de l'échantillon de référence et celui de l'échantillon analysé. Le facteur p calculé, à l'aide du logiciel SRIM, pour l'analyse de l'échantillon FS13 en utilisant le FS0 comme référence est présenté dans la figure 4.7. La composition du FS0 dans la simulation est 100 % SiO_2 . Pour l'échantillon FS13, 15 % massique d'eau sont rajoutés au SiO_2 .

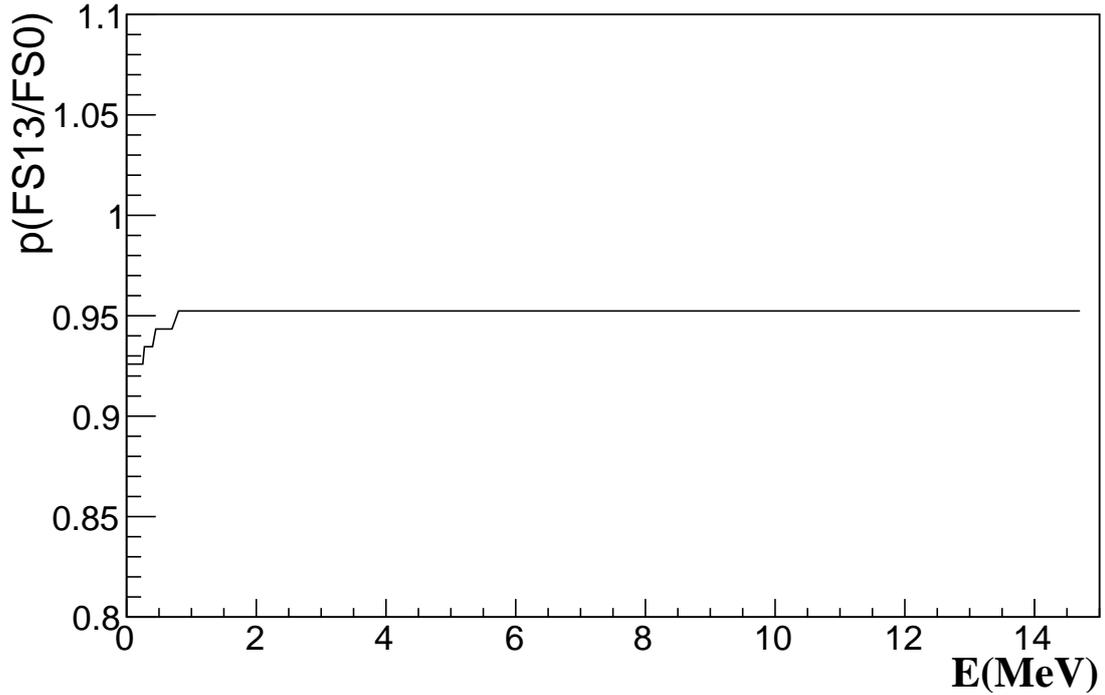


FIG. 4.7: Évolution du rapport des pouvoirs d'arrêt des échantillons FS0 et FS13 en fonction de l'énergie des deutons.

On peut voir que $p=0,95$ sur la majorité de la gamme en énergie. A basse énergie (< 700 keV), p n'est pas constant avec l'énergie. Cependant, la contribution des gamma émis à basse énergie (< 700 keV) est négligeable par rapport à l'émission de gamma sur la totalité de l'énergie des deutons. Le facteur p peut donc être considéré comme constant.

Pour pouvoir calculer la fraction massique de silicium et d'oxygène présents dans le sable volcanique, le rapport des pouvoirs d'arrêt des échantillons VS0 et FS0 est nécessaire. Pour cela, on calcule les fractions massiques de Si et O en considérant que $p=1$. Ces fractions massiques sont ensuite injectées dans la méthode itérative utilisée pour déterminer la composition de ce sable par HEPIXE/PIGE (voir chapitre 5). La composition donnée après une itération est ensuite utilisée pour calculer p . De nouvelles fractions massiques de Si et O sont calculées. Ces étapes sont répétées jusqu'à convergence de p ($0,99 < \frac{p_i}{p_{i+1}} < 1,01$). Le facteur p a convergé après 2 itérations et est égal à 0,96. Ce résultat montre que les pouvoirs d'arrêt des deux échantillons sont très proches.

Pour les échantillons humides, dans notre cas nous connaissons le taux d'humidité, on peut donc directement calculer le facteur p pour une même famille de sable. Dans le cas où ce taux d'humidité est inconnu mais qu'on connaît la fraction massique dans l'échantillon sec, le facteur p peut être calculé à l'aide d'une autre méthode itérative. Une première valeur de fraction massique de silicium dans l'échantillon analysé, a_{Si}^{inc} , est calculée en utilisant l'équation 4.9 et en supposant que $p=1$. Cette fraction massique est ensuite utilisée dans l'équation 4.1 pour déterminer le taux d'humidité x_{hum} de l'échantillon à analyser. Il faut ensuite calculer (à l'aide du logiciel SRIM) et comparer le pouvoir d'arrêt des échantillons à analyser à ceux des échantillons de référence. La comparaison se fait au sein d'une même famille de sable, les différences entre les échantillons étant le taux d'humidité, la composition des échantillons de référence choi-

sie est de 100 % SiO₂. La composition de l'échantillon analysé est définie comme étant SiO₂ + le taux d'humidité calculé. Ces opérations sont répétées jusqu'à ce que le taux d'humidité calculé converge.

Le tableau 4.4 répertorie les valeurs de p calculées pour nos échantillons.

p (FS0/VS0)	p (0 % / 9%)	p (0 %/ 15%)
0,96	0,97	0,95

TAB. 4.4: Valeurs du facteur p entre les échantillons de différentes humidités (valable pour les deux familles), en utilisant l'échantillon sec comme référence.

4.2.3.2.2 Calcul des fractions massiques

Les fractions massiques d'oxygène et de silicium déterminées dans le sable volcanique sont présentées dans le tableau 4.2.3.2.2.

Gamma (keV)	a_O (%) VS0	Gamma (keV)	a_{Si} (%) VS0
495	42,4 ± 0,9	417	21,4 ± 1,4
870	44 ± 0,9	2030	22,0 ± 1,8
Moyenne	43,2 ± 0,9	Moyenne	21,7 ± 1,6

TAB. 4.5: Fractions massiques de l'oxygène (gauche) et du silicium (droite) du sable volcanique obtenues par HEPIGE.

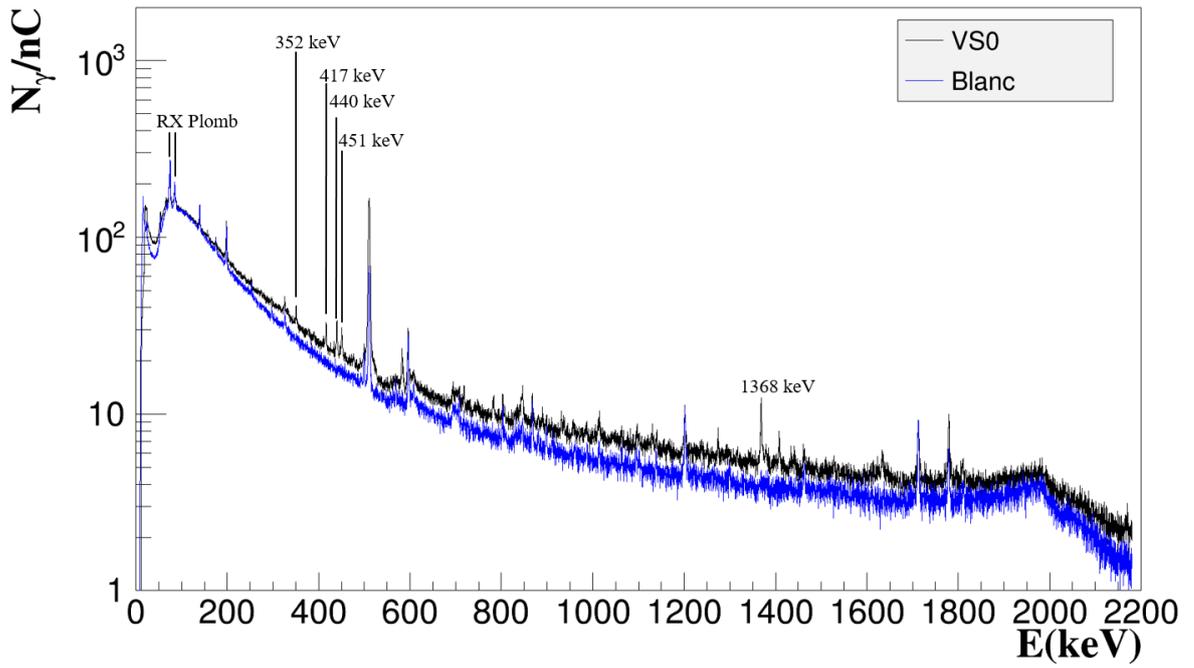
Pour chaque élément, les résultats obtenus avec les deux gamma sont cohérents et permettent de déterminer une valeur moyenne avec un écart-type faible (< 3 %).

L'augmentation de l'énergie du faisceau (par rapport aux analyses PIGE classiques) augmente le nombre de voies de réactions nucléaires. De plus, dans le sable volcanique, certains éléments présents ont des numéros atomiques très proches (Si et Al). Ceci peut augmenter les risques qu'un gamma d'une énergie donnée soit émis par les deux éléments, ce qui empêcherait toute quantification. En effet les réactions nucléaires se produisant avec les noyaux de silicium et d'aluminium peuvent induire la création du même noyau dans le même état excité. Néanmoins, les résultats montrent qu'il est possible, à cette énergie, de sélectionner un ou plusieurs pics émis uniquement par l'élément d'intérêt et d'effectuer une analyse HEPIGE pour déterminer la fraction massique de cet élément. Les fractions massiques de silicium et d'oxygène du sable volcanique sont utilisées pour déterminer la composition de ce sable dans le chapitre 5.

4.2.4 Etude de HEPIGE : Irradiation avec le faisceau de protons

Les spectres gamma obtenus lors de l'irradiation des échantillons VS0, FS0 et vide par un faisceau de protons de 67,4 MeV sont représentés sur la figure 4.8.

Sable volcanique



Sable de Fontainebleau

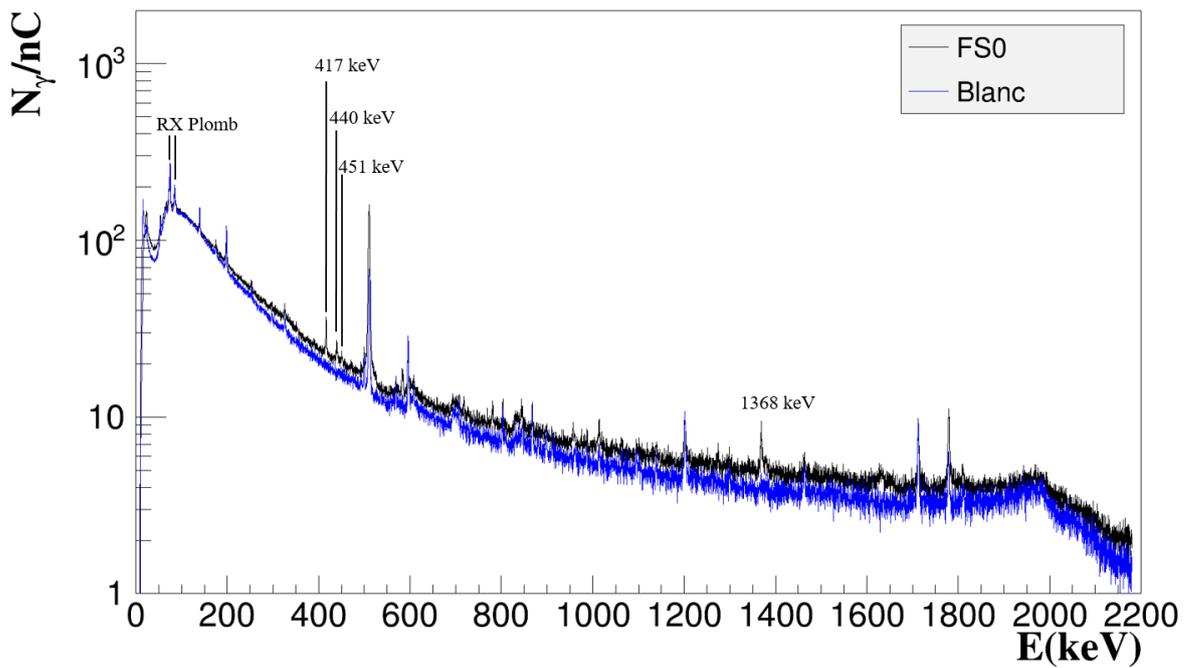


FIG. 4.8: Spectres gamma obtenus lors de l'irradiation des échantillons VS0 (haut), FS0 (bas) et vide par un faisceau de protons de 67,4 MeV.

Les gamma émis par les échantillons, lors de l'irradiation par le faisceau de protons, sont identifiés et listés dans le tableau 4.6.

E(keV)	Réactions [8, 35, 53]	Sable volcanique	Sable de Fontainebleau
352	$^{57}\text{Fe}(p,p')^{57}\text{Fe}$	x	
417	$^{28}\text{Si}(p,X)^{26}\text{Al}^*$ $^{27}\text{Al}(p,X)^{26}\text{Al}^*$ $^{48}\text{Ti}(p,X)^{45}\text{Ti}^*$	x x x	x
440	$^{28}\text{Si}(p,X)^{23}\text{Na}^*$ $^{27}\text{Al}(p,X)^{23}\text{Na}^*$ $^{48}\text{Ti}(p,X)^{42}\text{K}^*$	x x x	x
451	$^{28}\text{Si}(p,X)^{23}\text{Mg}^*$ $^{28}\text{Si}(p,X)^{25}\text{Al}^*$ $^{27}\text{Al}(p,X)^{23}\text{Mg}^*$ $^{27}\text{Al}(p,X)^{25}\text{Al}^*$	x x x x	x x
931	$^{48}\text{Ti}(p,X)^{45}\text{Sc}^*$ $^{56}\text{Fe}(p,X)^{52}\text{Mn}^*$ $^{56}\text{Fe}(p,X)^{54}\text{Mn}^*$ $^{56}\text{Fe}(p,X)^{54}\text{Mn}^*$ $^{56}\text{Fe}(p,X)^{53}\text{Fe}^*$ $^{56}\text{Fe}(p,X)^{54}\text{Fe}^*$ $^{56}\text{Fe}(p,X)^{55}\text{Fe}^*$	x x x x x x x	
1130	$^{27}\text{Al}(p,X)^{26}\text{Mg}^*$ $^{48}\text{Ti}(p,X)^{45}\text{Sc}^*$ $^{56}\text{Fe}(p,X)^{50}\text{V}^*$ $^{56}\text{Fe}(p,X)^{54}\text{Fe}^*$	x x x x	
1274	$^{28}\text{Si}(p,X)^{22}\text{Ne}^*$ $^{28}\text{Si}(p,X)^{26}\text{Mg}^*$ $^{27}\text{Al}(p,X)^{22}\text{Ne}^*$ $^{27}\text{Al}(p,X)^{26}\text{Mg}^*$	x x x x	x x
1368	$^{28}\text{Si}(p,X)^{22}\text{Ne}^*$ $^{28}\text{Si}(p,X)^{24}\text{Mg}^*$ $^{27}\text{Al}(p,X)^{22}\text{Ne}^*$ $^{27}\text{Al}(p,X)^{24}\text{Mg}^*$	x x x x	x x

TAB. 4.6: Liste et origine des gamma émis lors de l'irradiation des échantillons FS0 et VS0 par un faisceau de protons de 67,4 MeV.

On peut constater que contrairement à l'irradiation avec les deutons de 14,7 MeV, il existe un grand nombre de voies de réactions qui induisent la création du même isotope. Dans un souci de clarté, la notation $A(p,X)B^*$ regroupe l'ensemble des réactions avec le noyau A induisant la création du noyau B dans un même état excité.

L'utilisation des protons de haute énergie n'a pas permis de détecter des gamma émis par l'oxygène dans la gamme d'énergie, E_γ , présentée dans les spectres (0-2200 keV). Lors des analyses PIGE à basse énergie, l'utilisation des deutons permet d'atteindre une meilleure sensibilité pour les éléments très légers ($3 < Z < 9$) [85]. Cela semble être également le cas lors de l'utilisation de faisceaux de plus haute énergie.

Pour pouvoir doser un élément lors d'une analyse PIGE, il faut sélectionner un gamma dont l'émission n'est pas contaminée par l'émission d'un autre élément. Les origines des gamma, présentées dans le tableau 4.6, montrent également que les gamma détectés peuvent provenir de différents éléments. Cependant, les réactions présentées sont celles qui sont permises. Sans la connaissance des sections efficaces, il n'est pas possible de déterminer si une ou plusieurs voies d'émission d'un gamma est prépondérante par rapport aux autres. De plus, l'origine des gamma a été identifiée en utilisant également les spectres rayons X obtenus simultanément. Certains éléments sont peut être

présents en faibles concentrations, leurs contributions aux émissions gamma peut être négligeable. Il est donc possible que certains gamma détectés soient émis par un unique élément. Nous allons donc discuter de la possibilité d'effectuer une quantification par la méthode HEPIGE utilisant des protons de 67,4 MeV.

4.2.4.1 Influence des propriétés de l'échantillon sur l'émission de gamma

Dans le but d'étudier l'émission de gamma induite par des protons de haute énergie, nous avons sélectionné les pics qui présentent une grande statistique. Le nombre de gamma, normalisé par la charge, pour chaque échantillon irradié est présenté dans le tableau 4.7.

$E(\text{keV}) \backslash \frac{N_\gamma}{Q}$	VS0	VS0-p	VS9	VS9-p	VS13
417	$97,2 \pm 15,0$	-	$95,1 \pm 14,7$	-	$95,5 \pm 14,8$
440	$113,8 \pm 12,2$	$103,9 \pm 13,9$	$91,1 \pm 9,6$	$99,2 \pm 9,9$	$101,0 \pm 10,8$
451	$91,6 \pm 14,2$	$90,1 \pm 10,0$	$68,5 \pm 10,5$	$88,7 \pm 8,9$	$81,4 \pm 12,6$
1368	$87,9 \pm 9,4$	$70,3 \pm 4,8$	$74,0 \pm 7,8$	$67,5 \pm 4,8$	$86,1 \pm 9,1$

(a)

$E(\text{keV}) \backslash \frac{N_\gamma}{Q}$	FS0	FS0-p	FS9	FS13	FS13-p
417	$108,5 \pm 7,7$	$111,6 \pm 11,2$	$89,7 \pm 6,3$	$98,8 \pm 6,9$	$92,5 \pm 9,3$
782	$29,8 \pm 4,6$	$33,0 \pm 2,5$	$24,8 \pm 3,8$	$25,4 \pm 3,9$	$27,0 \pm 2,9$
1368	$48,1 \pm 5,1$	$49,4 \pm 4,3$	$40,5 \pm 4,3$	$42,7 \pm 4,6$	$40,9 \pm 3,8$

(b)

TAB. 4.7: Nombre de gamma, normalisé par la charge, pour chaque échantillon irradié par le faisceau de protons de 67,4 MeV. (a) Échantillons de sable volcanique et (b) Échantillons de sable de Fontainebleau.

Comme pour les deutons de 14,7 MeV, les résultats présentés dans le tableau 4.7 montrent que le nombre de gamma détectés varie en fonction du taux d'humidité de l'échantillon. Les données de ce tableau sont représentées en fonction de la fraction massique de sable et de la densité de l'échantillon dans la figure 4.9.

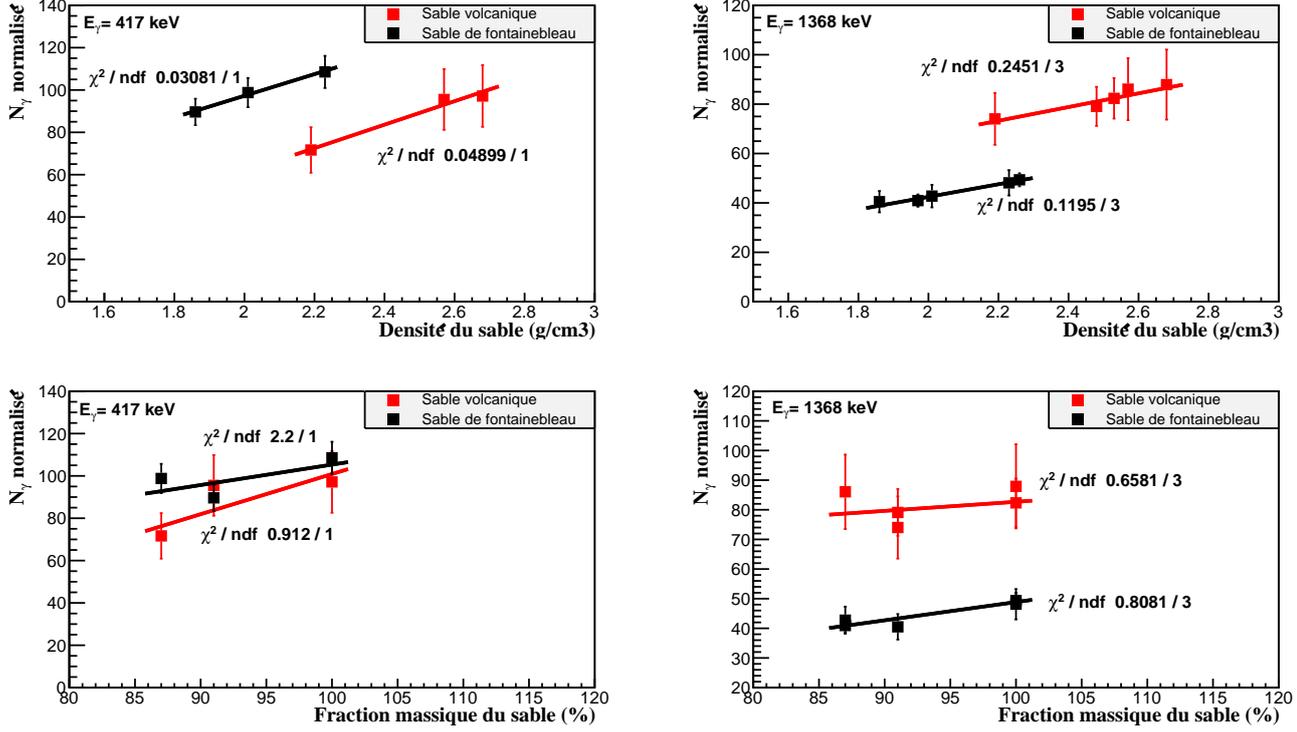


FIG. 4.9: Nombre de gamma normalisé pour les différents échantillons en fonction de la densité de sable dans les échantillons (en haut) et de la fraction massique de sable (en bas). Les points sont les données expérimentales et les lignes les ajustements linéaires (avec le χ^2 associé).

La figure 4.9 montre que l'émission de gamma induite par des protons de 67,4 MeV semble être corrélée à la densité de sable présent dans l'échantillon (et donc à la densité de l'émetteur) et non à la fraction massique.

Les protons de 67,4 MeV perdent en moyenne 11 MeV dans nos échantillons (simulations SRIM). Les compositions choisies pour les simulations sont SiO_2 avec ou sans eau et en prenant compte la densité des échantillons. Les protons traversent les échantillons. Contrairement aux deutons de 14,7 MeV, le parcours des protons est grand devant la taille des grains de nos échantillons. Vis à vis du faisceau, les échantillons sont homogènes. Le nombre de gamma détectés est donc donné par l'équation 1.30.

$$N_\gamma^k = N_Z^A N_p \epsilon \frac{\Omega}{4\pi} \int_{E_f}^{E_0} \sigma_\gamma(E) \left(\frac{dE}{dx} \right)^{-1} dE. \quad (4.10)$$

En faisant apparaître la fraction massique de l'émetteur (comme dans le cas des deutons), l'équation devient :

$$N_\gamma^k = \frac{a_k N_A}{A} N_p \epsilon \frac{\Omega}{4\pi} \int_{E_f}^{E_0} \frac{\sigma_\gamma(E)}{S(E)} dE, \quad (4.11)$$

$$N_\gamma^k = K a_k \int_{E_f}^{E_0} \frac{\sigma_\gamma(E)}{S(E)} dE. \quad (4.12)$$

Les densités des échantillons irradiés sont différentes. L'énergie des protons en sortie d'échantillon E_f varie donc d'un échantillon à l'autre. Cette variation atteint plusieurs dizaines de pourcents. La valeur de l'intégrale $\int_{E_f}^{E_0} \frac{\sigma_\gamma(E)}{S(E)} dE$ n'est donc pas

constante entre les échantillons. Le nombre de gamma détectés est donc proportionnel à $a_k \int_{E_f}^{E_0} \frac{\sigma_\gamma(E)}{S(E)} dE$ et non pas uniquement à la fraction massique. Cela explique les résultats expérimentaux montrant un comportement non linéaire avec la fraction massique. Si on exprime l'équation 1.30 en fonction de la densité de l'émetteur (comme pour les deutons) :

$$N_\gamma^k = K \rho_k \int_0^e \sigma_\gamma(x) dx, \quad (4.13)$$

avec e l'épaisseur des échantillons, qui est de 5 mm. On suppose que l'évolution de la section efficace d'émission dans cette gamme d'énergie est faible, σ_x varie peu d'un échantillon à l'autre (dans une même famille). On peut donc considérer que $\int_0^e \sigma_\gamma(x) dx$ est constant d'un échantillon à l'autre. Le nombre de gamma détectés est donc proportionnel à la densité de l'émetteur. C'est pour cela qu'un comportement linéaire entre l'intensité gamma et la densité de l'élément a été observé expérimentalement.

4.2.4.2 Détermination de la densité du silicium

Comme discuté précédemment, l'origine des pics montre que les gamma de l'échantillon de sable volcanique doivent être attribués à plusieurs éléments (voir tableau 4.6). Nous connaissons la densité, ρ_{ech} des échantillons ainsi que la fraction massique du silicium a_{Si} du sable volcanique (résultat obtenu avec les deutons). On peut donc calculer la densité de silicium ρ_{Si} à l'aide de l'équation suivante :

$$\rho_{Si} = a_{Si} \rho_{ech}, \quad (4.14)$$

Pour déterminer si une quantification de la densité de silicium, ρ_{Si} , est possible, le nombre de gamma détectés des émissions de 417 keV et 1368 keV est tracé en fonction de ρ_{Si} (voir figure 4.10). Ces gamma ont été choisis car ils sont émis par les deux sables.

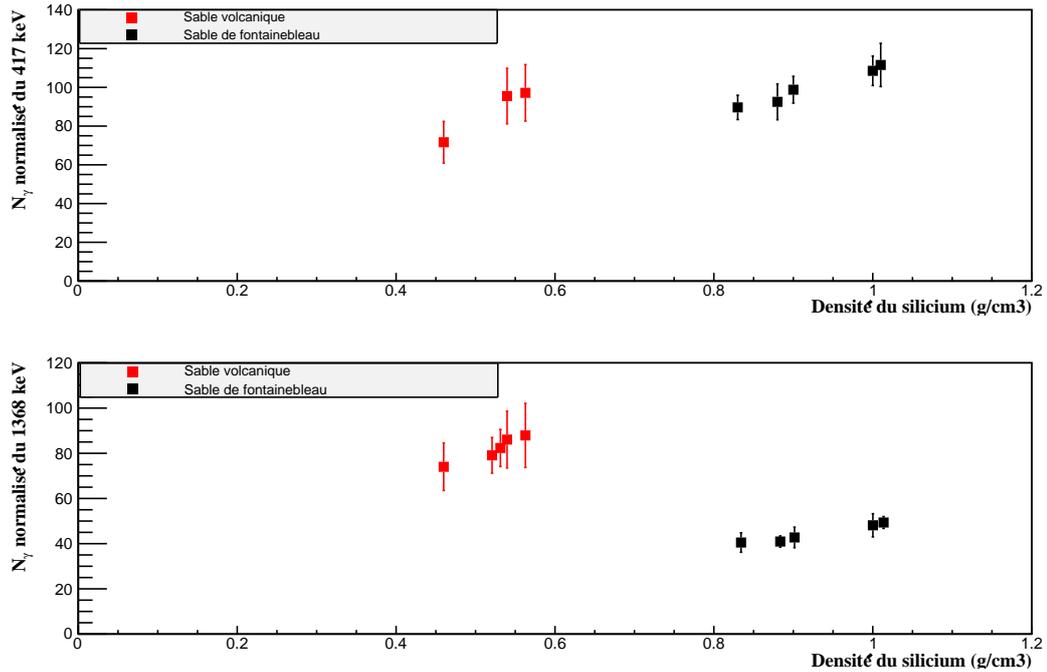


FIG. 4.10: Comparaison de l'évolution du nombre de coup des gamma émis par les deux échantillons en fonction de la densité de silicium calculée.

Les résultats montrent que l'intensité des émissions des deux ne passent pas par la même droite. Pour une densité de silicium plus faible, le nombre de gamma détectés est plus élevé dans le cas du sable volcanique. Cela indique que la contribution des gamma émis par l'aluminium n'est pas négligeable, il y a bien une contamination. Il n'est donc pas possible de sélectionner un gamma non contaminé pour quantifier la densité de silicium de nos échantillons de sable volcanique en utilisant un faisceau de protons de 67,4 MeV.

4.2.5 Conclusions

Les résultats présentés ci-dessus ont montré que l'émission de gamma induite par le faisceau de deutons de 14,7 MeV est sensible à la fraction massique de l'émetteur alors que celle induite par les protons de 67,4 MeV était sensible à la densité de l'émetteur. Cette différence a pour origine le parcours des particules dans les échantillons. Les résultats de cette étude ont également montré que lors de l'utilisation du faisceau de deutons d'énergie intermédiaire, il est possible de sélectionner un ou plusieurs gamma émis par un unique élément. Ce qui a permis de déterminer les fractions massiques de silicium et d'oxygène.

L'utilisation du faisceau de protons de haute énergie ouvre un grand nombre de voies de réactions nucléaires. Par conséquent, lors de l'analyse d'échantillons composés d'éléments de numéros atomiques proches et présents en grande concentration, comme dans notre cas (Si/Al), il ne semble pas possible de sélectionner un gamma provenant d'un seul élément. La quantification de la densité de l'élément émetteur ne semble donc pas être possible.

Pour être en mesure d'effectuer une quantification, il faut être capable de séparer la contribution d'un élément d'un autre. Plusieurs solutions existent :

- L'utilisation de plusieurs échantillons de références, chacun contenant uniquement un des éléments identifiés dans le pic contaminé ;
- La connaissance des sections efficaces de production de gamma émis par chaque élément et la connaissance de leurs fractions massiques ;

Avoir à disposition un grand nombre d'échantillons de références peut être compliqué. Les fractions massiques peuvent être obtenus en utilisant un faisceau de plus faible énergie. La connaissance des sections efficaces de haute énergies semblent donc nécessaire pour effectuer une quantification à l'aide PIGE à haute énergie. Nous avons montré que la fraction massique pouvait être déterminée en utilisant le faisceau de deutons de 16,9 MeV (à condition que l'épaisseur de l'échantillon soit supérieure au parcours des deutons).

4.3 Mesure de section efficace d'émission de γ pour HEPIGE

4.3.1 Introduction

La disponibilité des valeurs de sections efficaces expérimentales est un paramètre fondamental d'une méthode d'analyse par faisceau d'ions. Cela permet d'effectuer des quantifications via une méthode absolue. De plus, lors des analyses HEPIGE utilisant des faisceaux de haute énergie (70 MeV), il faut être en mesure de séparer l'émission gamma, à une énergie donnée, d'un élément, de celle d'un autre pour pouvoir effectuer une quantification. Pour cela la connaissance des sections efficaces d'émission est requise. Cela permettrait également de comparer les données expérimentales aux calculs théoriques des sections efficaces d'émission de gamma, dans des gammes d'énergies incidentes élevées. Nous avons donc décidé de définir un protocole expérimental permettant, dans un premier temps, la mesure précise des sections efficaces d'émission gamma, pour des éléments couramment analysés par PIGE, induites par des deutons à des énergies intermédiaires (10-20 MeV). Le but étant ensuite d'étendre ces mesures aux protons de haute énergie. Dans cette section, les différents protocoles expérimentaux mis en place sont présentés et discutés.

4.3.2 Méthodologie générale

La méthode de mesure de sections efficaces mise en place lors de ces travaux se place dans le cas d'une cible mince (voir chapitre 1). L'utilisation d'une cible mince permet de simplifier l'analyse. La première étape est de déterminer, à partir du spectre gamma obtenu et des bases de données [8, 35, 53], les émissions de gamma prompts, caractéristiques de l'élément considéré. La section efficace d'émission moyenne d'un gamma donné est définie, pour une énergie de faisceau donnée, par l'équation suivante (d'après l'équation 1.32) :

$$\sigma_{\gamma}(E) = \frac{N_{\gamma}^k \cos(\Phi)}{N_Z^A d_c N_p \epsilon \frac{\Omega}{4\pi}} \quad (4.15)$$

A noter que pour certains éléments plusieurs réactions peuvent induire l'émission d'un gamma à la même énergie. $\sigma_{\gamma}(E)$ est donc la somme des sections efficaces associées à l'ensemble de ces réactions.

D'après l'équation 4.15, pour pouvoir calculer σ_{γ} , il faut donc :

- obtenir un spectre gamma et en extraire le nombre de gamma détectés, N_{γ}^k ;

- connaître précisément le nombre de noyaux émetteurs par unité de surface $N_Z^A d$;
 - déterminer le nombre de particules traversant les cibles lors des expériences N_p ;
 - mesurer l'efficacité totale de détection du dispositif expérimental $\epsilon_{tot} = \epsilon \frac{\Omega}{4\pi}$.
- L'incertitude sur la mesure de σ_γ est calculée à l'aide de l'équation suivante :

$$\frac{\Delta\sigma_\gamma}{\sigma_\gamma} = \sqrt{\left(\frac{\Delta N_\gamma^k}{N_\gamma^k}\right)^2 + \left(\frac{\Delta N_Z^A d}{N_Z^A d}\right)^2 + \left(\frac{\Delta N_p}{N_p}\right)^2 + \left(\frac{\Delta\epsilon_{tot}}{\epsilon_{tot}}\right)^2}. \quad (4.16)$$

De plus pour obtenir l'évolution de σ_γ en fonction de l'énergie incidente, il faut effectuer des mesures pour différentes énergies incidentes. L'énergie des particules à l'intérieur de la cible doit être également connue.

Le protocole expérimental mis en place doit permettre de déterminer tous les paramètres nécessaires au calcul des sections efficaces. Le détecteur HPGe (voir section 2.6.4) est utilisé pour obtenir les spectres gamma lors des expériences. Les méthodes d'extraction des données d'un spectre et de détermination de l'efficacité du détecteur HPGe sont également décrites dans les sections 2.10 et 2.6.4.2. Plusieurs techniques de mesure du nombre de particules incidentes sont disponibles (cf section 2.7.3), la méthode utilisée dépend du protocole mis en place. L'énergie du faisceau incident est dégradée, avant les cibles, à l'aide de dégradeurs, afin d'obtenir l'évolution de la section efficace en fonction de cette énergie. Le choix du dégradeur dépend lui aussi de la configuration mise en place. Les cibles et les dégradeurs utilisés sont des feuilles minces de haute pureté. La détermination de leurs épaisseurs est décrite dans la section 2.5. Les cibles utilisées sont minces, il est donc possible de définir une énergie de faisceau moyenne. Cette énergie moyenne du faisceau à l'intérieur de la cible est obtenue à l'aide de la simulation du dispositif expérimental dans le logiciel SRIM (voir section 2.11.1). Cette énergie moyenne est définie comme suit :

$$E_{cible} = \frac{E_e + E_s}{2}, \quad (4.17)$$

avec E_e l'énergie à l'entrée de la cible et E_s l'énergie à la sortie. Le constructeur du cyclotron, IBA, donne une incertitude de ± 250 keV sur l'énergie des deutons. L'incertitude sur l'énergie des deutons dans les cibles, $E_{cible}(E_i)$, est calculée de la manière suivante :

$$\begin{aligned} \Delta^+ &= E_{cible}(E_i) - E_{cible}(E_i + 250) \\ \Delta^- &= E_{cible}(E_i) - E_{cible}(E_i - 250) \end{aligned}$$

L'incertitude sur l'énergie $E_{cible}(E_i)$ est alors calculée comme suit :

$$\Delta E_{cible}(E_i) = \frac{\Delta^+ + \Delta^-}{2} \quad (4.18)$$

Une irradiation sans cible est également effectuée afin de pouvoir discriminer les pics provenant de la cible de ceux émis par les différents éléments présents dans la casemate. Si un des gamma, dont on veut mesurer la section efficace de production, est également émis par les éléments présents dans la casemate, ce blanc permet de soustraire la contribution de ce bruit de fond au nombre de gamma détectés lors de l'irradiation de la cible.

Dans l'ensemble des expériences présentées dans cette section, les cibles sont constituées d'aluminium qui est un élément léger, communément analysé par PIGE dû à la faible sensibilité de la méthode PIXE pour des éléments dans cette gamme de numéro atomique.

4.3.3 Protocole n° 1

4.3.3.1 Dispositif expérimental

La première expérience a été effectuée en utilisant des deutons de 16,9 MeV (énergie avant la feuille de Kapton de $75 \mu\text{m}$ d'épaisseur qui extrait le faisceau à l'air). La figure 4.11 représente schématiquement le dispositif expérimental utilisé.

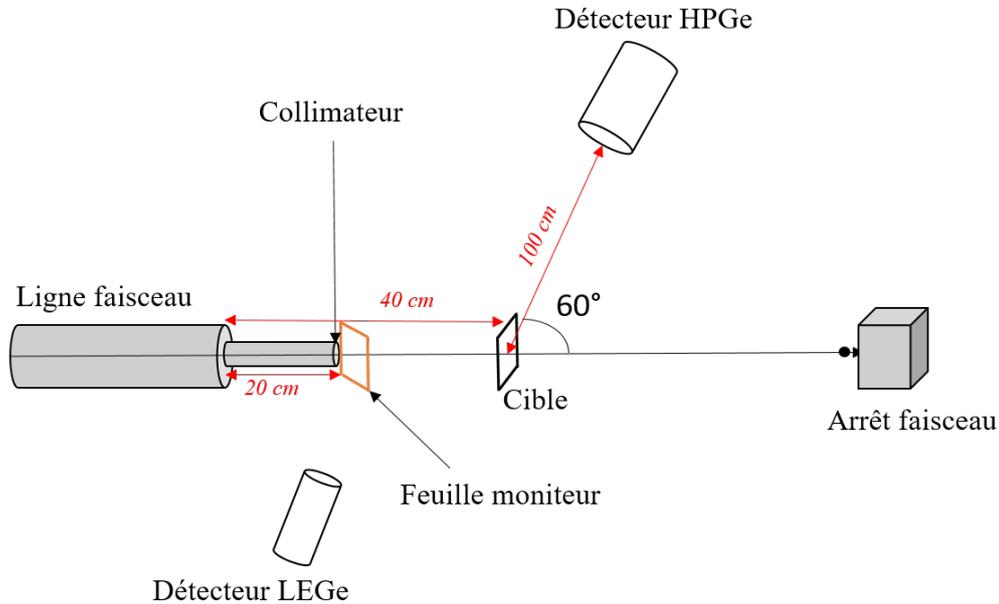


FIG. 4.11: Schéma du dispositif expérimental utilisé pour la mesure de section efficace d'émission de gamma lors de la mise en place du protocole expérimental n° 1.

Un collimateur de 5 mm de diamètre est placé à 20 cm de la sortie de la ligne faisceau pour s'assurer que seules les cibles, situées elles à 40 cm de la sortie de la ligne, soient irradiées. Un film gafchromic situé à la position des cibles est irradié pour vérifier la taille du faisceau. L'intensité du faisceau est monitorée par la détection des rayons X, émis par une feuille de cuivre (voir section 2.7.3.3) placée à la sortie du collimateur. Ces rayons X sont détectés par le détecteur LEGe. Les rayons gamma émis par la cible sont détectés par le détecteur HPGe, entouré de son blindage (décrit en section 2.6.4.1), situé à 1 m de la cible et à un angle de 60° par rapport au faisceau. Les cibles préparées sont constituées d'empilement de différentes feuilles d'aluminium. Le tableau 4.8 donne la liste des cibles qui ont été irradiées pendant cette expérience, ainsi que l'énergie moyenne des deutons dans la cible.

n° de la cible	Epaisseur d'aluminium (μm)	E_d dans la cible (MeV)
1	100	13,31
2	200	12,05
3	300	10,66
4	360	9,37
5	420	8,30
6	480	7,18

TAB. 4.8: Cibles utilisées pour la mesure de section efficace d'émission de gamma de l'aluminium induite par des deutons.

Les cibles sont montées sur le banc PIXE automatisé. Les feuilles d'aluminium rajoutées d'une cible à l'autre font office de dégradeur. La durée d'une irradiation est d'environ 40 min. A la fin des irradiations, des sources radioactives de ^{137}Cs et de ^{57}Co remplacent tour à tour la cible pour déterminer l'efficacité de détection du détecteur HPGe. L'intensité moyenne du faisceau lors des irradiations est de 300 pA. Le temps mort moyen des spectres gamma obtenus est de 5 %.

4.3.3.2 Méthode d'analyse

Pour obtenir le nombre de gamma de l'aluminium détectés pour une énergie des deutons donnée (après les dégradeurs), il suffit de soustraire le nombre de gamma détectés dans le spectre de la cible précédente. Par exemple pour la cible 2, l'énergie des deutons à laquelle la mesure de section efficace est effectuée est de 12,05 MeV. Cela correspond à l'énergie moyenne des deutons de 16,9 MeV après la feuille de kapton, 40 cm d'air et 100 μm d'aluminium. Pour déterminer le nombre de gamma détectés pour cette énergie de deutons, il suffit de soustraire le nombre de gamma extraits du spectre de la cible 1 (qui correspond à la contribution des 100 μm d'aluminium faisant office de dégradeur) à ceux de la cible 2.

4.3.3.3 Résultats et discussions

Le spectre de la cible 6 est représenté dans la figure 4.12.

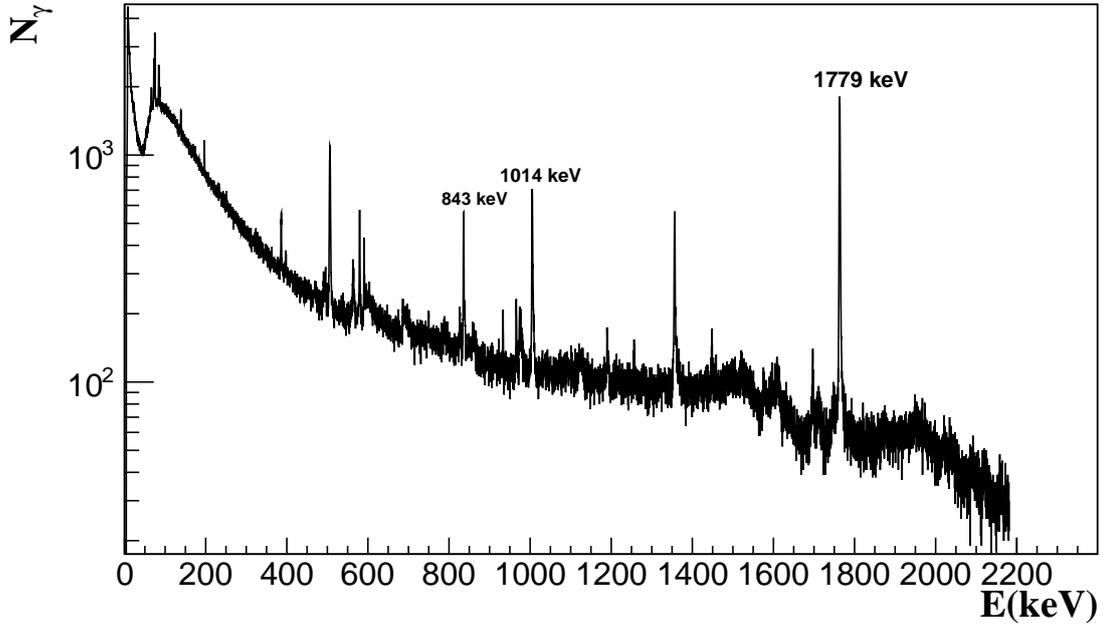


FIG. 4.12: Spectre gamma obtenu lors de l'irradiation de la cible numéro 6.

Les 3 émissions gamma identifiées sur le spectre, 843, 1014 et 1779 keV sont des émissions de gamma de l'aluminium. Les réactions nucléaires qui induisent l'émission de ces gamma sont listées dans le tableau 4.9.

E_γ (keV)	Réactions [8, 35, 53]	Seuil (keV) [8]
843	$^{27}\text{Al}(d,d')\gamma_{1\rightarrow 0}^{27}\text{Al}$	0
1014	$^{27}\text{Al}(d,d')\gamma_{2\rightarrow 0}^{27}\text{Al}$ $^{27}\text{Al}(d,p)\gamma_{3\rightarrow 0}^{28}\text{Al}$	0
1779	$^{27}\text{Al}(d,n)\gamma_{1\rightarrow 0}^{28}\text{Si}$	0

TAB. 4.9: Origine des émissions gamma induites par l'interaction des deutons avec l'aluminium.

On peut constater que l'émission du gamma de 1014 keV est induite par deux réactions.

Le nombre de gamma détectés de 843 keV, normalisé par la charge du faisceau pour chaque énergie, et pour chaque cible, est donné dans le tableau 4.10.

E_d (MeV)	$\frac{N_\gamma}{Q}$ (nC ⁻¹)
13,31	$7,42 \pm 0,42$
12,05	$6,94 \pm 0,87$
10,66	$7,55 \pm 1,22$
9,37	$3,30 \pm 1,41$
8,30	$1,08 \pm 1,51$
7,18	$3,81 \pm 1,83$

TAB. 4.10: Nombre de gamma détectés de 843 keV normalisé par la charge du faisceau en fonction de l'énergie des deutons.

Pour calculer $\frac{N_\gamma}{Q}(E_d)$ à une énergie donnée, E_d , il faut effectuer la soustraction suivante :

$$\frac{N_\gamma}{Q}(E_d) = \frac{N_\gamma}{Q}(i+1) - \frac{N_\gamma}{Q}(i),$$

i représentant le numéro de la cible. Les incertitudes sont calculées en utilisant la propagation des incertitudes :

$$\Delta \frac{N_\gamma}{Q}(E_d) = \sqrt{\Delta \frac{N_\gamma}{Q}(i+1)^2 + \Delta \frac{N_\gamma}{Q}(i)^2}$$

L'opération effectuée étant une soustraction, l'incertitude est calculée en faisant la somme quadratique des incertitudes absolues. Cela explique les incertitudes élevées visibles dans le tableau 4.10. De plus, la majorité du nombre de gamma détectés est émis par les dégradeurs. Le nombre de gamma effectivement émis à l'énergie d'intérêt est donc faible. L'incertitude relative augmente donc avec l'épaisseur des dégradeurs. Par conséquent, la méthode qui consiste à utiliser des feuilles d'aluminium comme dégradeur et à soustraire leurs contributions pour obtenir le nombre de gamma émis à une énergie donnée, induit des incertitudes élevées sur les mesures. Il est possible de réduire ces incertitudes en augmentant la statistique dans les pics. Dans la configuration utilisée, le détecteur était placé à 1 m de la cible. En le rapprochant il pourrait être possible d'augmenter le nombre de coups dans les pics. Cependant pour avoir un niveau d'incertitude acceptable en utilisant cette méthode, il faut avoir une statistique très élevée. Les sections efficaces de production de gamma étant faibles (mbarn) cela implique un temps d'irradiation long. La durée d'irradiation est d'autant plus longue que l'épaisseur de la cible est grande. La majeure partie de l'intensité détectée provient du dégradeur et n'est pas "utilisable". Ce protocole ne semble donc pas être adapté à la mesure de sections efficaces d'émission de gamma.

4.3.4 Protocole n° 2

4.3.4.1 Dispositif expérimental

Lors de cette expérience, un dispositif expérimental similaire à celui présenté précédemment est utilisé. La distance entre la cible et le détecteur a été diminuée afin d'augmenter le taux de comptage pour pouvoir acquérir plus de statistique. Le détecteur est donc placé à 67 cm de la cible avec un angle de 60° par rapport à l'axe du faisceau. L'énergie du faisceau de deutons utilisé est également de 16,9 MeV avant la feuille de kapton.

Pour dégrader l'énergie, nous avons choisi cette fois-ci des feuilles de titane, il n'y aura donc plus besoin de faire de soustraction. La liste des cibles et l'énergie des deutons lors de leurs interactions dans l'aluminium sont répertoriées dans le tableau 4.11.

n° de la cible	Epaisseur Ti (μm)	Epaisseur Al (μm)	E_d (MeV)	Dispersion (%)
1	0	$78,48 \pm 0,36$	$13,93 \pm 0,74$	0,59
2	$58,72 \pm 0,22$	$78,47 \pm 0,36$	$12,87 \pm 0,83$	0,85
3	$126,83 \pm 0,43$	$59,24 \pm 0,27$	$11,70 \pm 0,91$	1,05
4	$170,95 \pm 0,62$	$58,78 \pm 0,27$	$10,81 \pm 0,98$	1,31
5	$197,93 \pm 0,79$	$59,20 \pm 0,27$	$10,22 \pm 1,04$	1,52

TAB. 4.11: Composition des cibles, énergie des deutons et dispersion énergétique du faisceau dans l'aluminium.

Les feuilles de titane sont accolées aux feuilles d'aluminium. Les épaisseurs des dégradeurs en titane et des cibles d'aluminium ont été choisies pour avoir un pas en énergie ~ 1 MeV et une dispersion en énergie dans l'aluminium inférieure à 5 %. L'épaisseur d'aluminium a également été choisie pour limiter la perte d'énergie des deutons et pouvoir considérer ces cibles comme étant minces. C'est pour cela que l'épaisseur d'aluminium diminue avec l'épaisseur des dégradeurs. Les spectres sont acquis pendant environ 25 minutes. L'intensité moyenne lors des irradiations est de 240 pA, et le temps mort des spectres gamma de 4 %. A la fin des irradiations des sources radioactives de ^{137}Cs et de ^{152}Eu sont utilisées pour déterminer l'efficacité de détection du détecteur HPGe lors de cette expérience (voir figure 4.13).

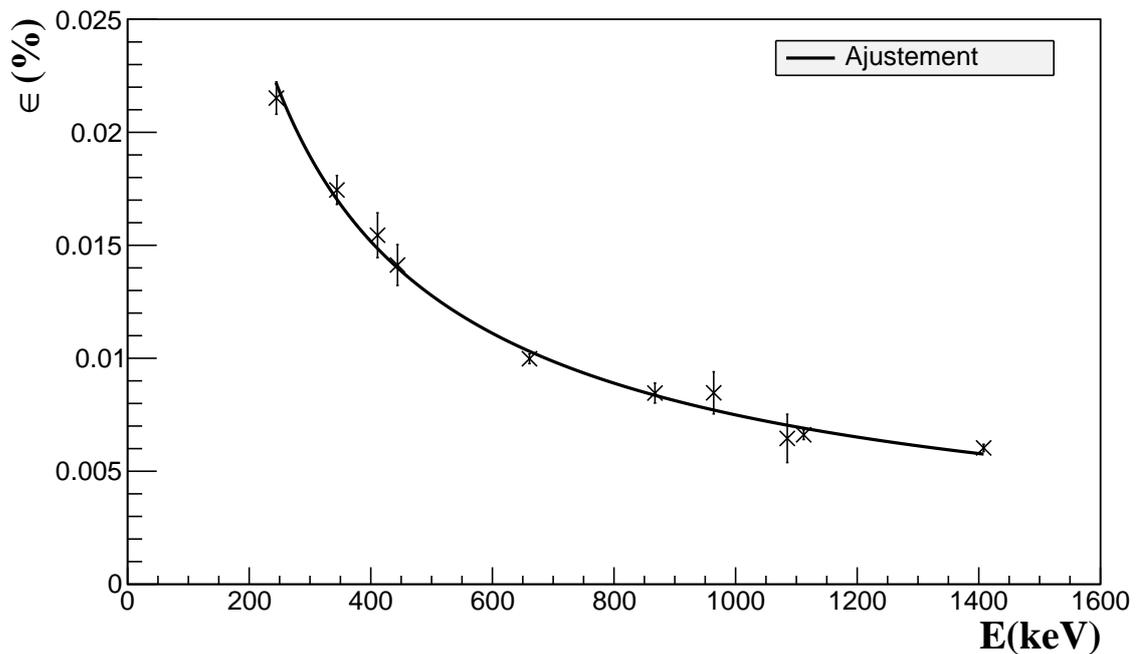


FIG. 4.13: Efficacité du détecteur HPGe placé à 67 cm de la cible. Les points représentent les données expérimentales et la ligne l'ajustement utilisant la fonction puissance définie par l'équation 2.4

4.3.4.2 Résultats et discussions

Les sections efficaces d'émission des gamma de 843 keV et 1014 keV sont représentées en figure 4.14 et sont répertoriées dans le tableau 4.12.

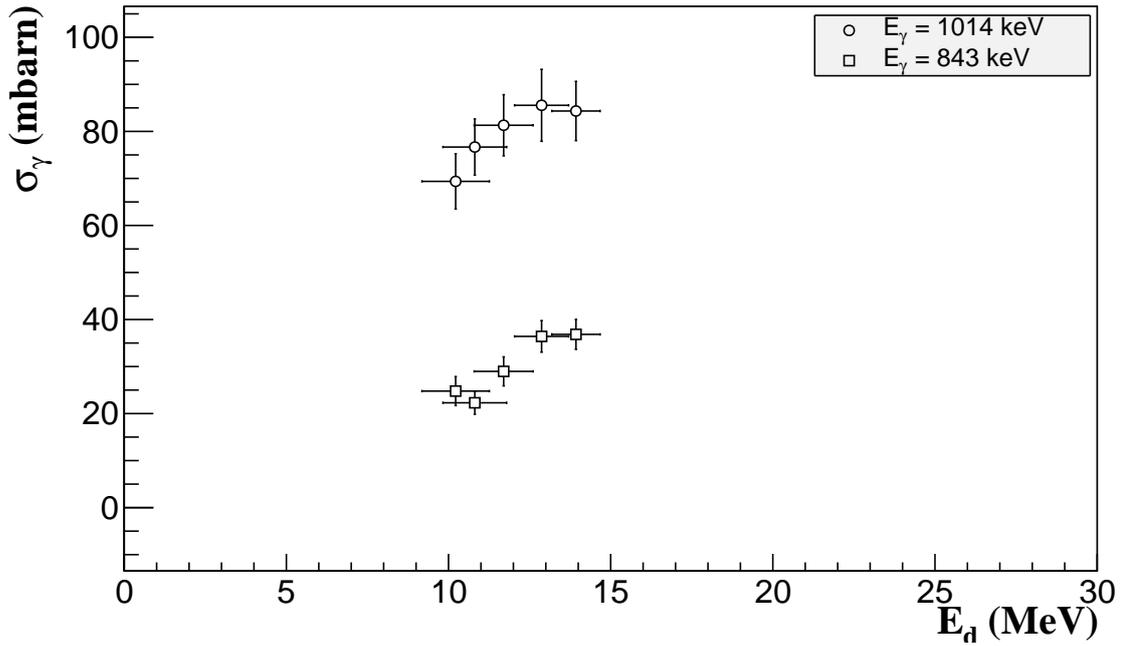


FIG. 4.14: Sections efficaces d'émission des gamma de 843 et 1014 keV émis par l'aluminium et induite par des deutons. L'angle de détection est de 60° .

Le protocole expérimental mis en place nous a permis de déterminer les sections efficaces des émissions gamma de l'aluminium de 843 et 1014 keV, dans la gamme $10 < E_d < 14$ MeV, avec un niveau d'incertitude acceptable.

E_d (MeV) \ σ_γ (mb)	$E_\gamma=843$ keV	$E_\gamma=1014$ keV
10,22 ± 1,04	24,78 ± 3,08	69,37 ± 5,87
10,80 ± 0,98	22,29 ± 2,43	76,67 ± 5,96
11,70 ± 0,91	28,96 ± 3,08	81,31 ± 6,50
12,87 ± 0,83	36,41 ± 3,35	85,85 ± 7,65
13,93 ± 0,74	36,84 ± 3,17	84,33 ± 6,30

TAB. 4.12: Valeurs des sections efficaces d'émission des gamma prompts, de 843 et 1014 keV, induite par l'interaction d'un faisceau de deutons avec une cible d'aluminium.

Cependant, la section efficace de l'émission du gamma de 1779 keV n'a pas pu être déterminée, car le titane irradié par des deutons émet un gamma à 1777,2 keV (voir tableau 4.13) qui vient contaminer l'émission à 1779 keV.

E_γ (keV)	Réactions	Seuil (keV)
1023	$^{48}\text{Ti}(d,t)^{47}\text{Ti}$	5594.97
1777,2	$^{48}\text{Ti}(d,\alpha)^{46}\text{Sc}$	0

TAB. 4.13: Emission de gamma prompts du titane.

Le titane émet également un gamma à 1023 keV. Ce gamma est proche de l'émission de l'aluminium à 1014 keV (voir figure 4.15), ce qui augmente l'incertitude sur le nombre de gamma détectés de ce dernier lors de l'extraction des données du spectre gamma.

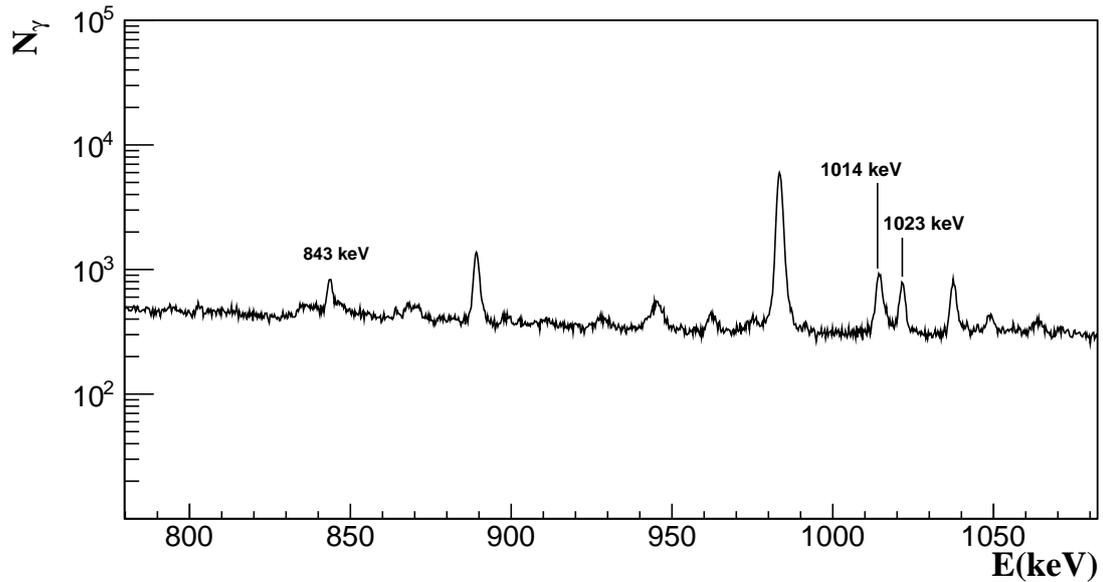


FIG. 4.15: Zoom sur le spectre gamma obtenu lors de l'irradiation de la cible n° 3 dans la gamme en énergie des émissions de l'aluminium.

La séparation des dégradeurs de la cible permettrait de "cacher" les dégradeurs du point de vue du détecteur gamma par le blindage, ce qui permettrait de réduire l'incertitude sur l'ajustement du 1014 keV.

4.3.5 Protocole n° 3

Dans le but de réduire le bruit produit par les dégradeurs de titane, mais également celui induit par le collimateur placé à la sortie de faisceau, un nouveau dispositif expérimental a été mis en place.

4.3.5.1 Dispositif expérimental

Cette expérience a été effectuée en utilisant un faisceau de deutons de 20,5 MeV afin d'étendre la gamme en énergie des mesures de sections efficaces d'émissions gamma. Le dispositif expérimental est schématiquement représenté par la figure 4.16.

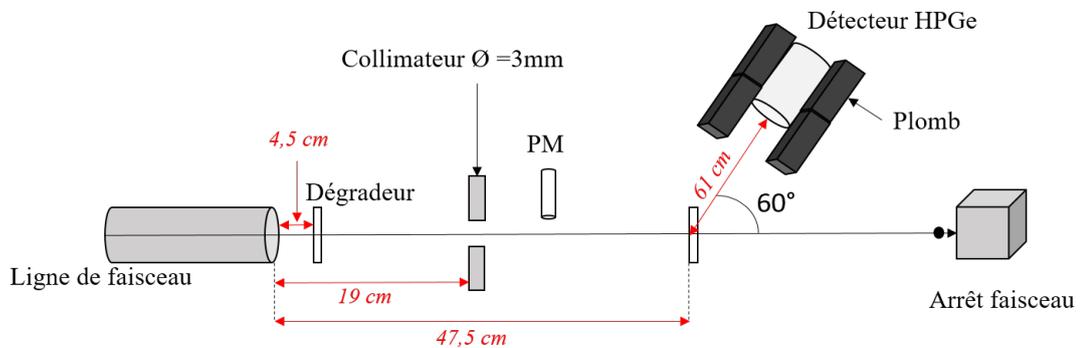


FIG. 4.16: Schéma du dispositif expérimental utilisé pour la mesure de section efficace d'émission de gamma lors de la mise en place du protocole expérimental n° 3.

Des modifications ont été apportées au dispositif expérimental. Les dégradeurs ont été retirés des cibles d'aluminium et sont maintenant positionnés à la sortie de faisceau. Le collimateur en sortie de ligne a donc été retiré et a été remplacé par un collimateur de 3 mm de diamètre placé après les dégradeurs. Le collimateur est placé, par rapport au dégradeur et à la cible, de telle sorte à s'assurer que la taille de faisceau ne soit pas supérieure aux dimensions de la cible. Lorsque l'ensemble du dispositif est mis en place, un film gafchromic placé sur la cible est irradié pour contrôler la taille du faisceau. Une unique cible d'aluminium, de $58,72 \pm 0,22 \mu\text{m}$ d'épaisseur est irradiée, seules les épaisseurs des dégradeurs sont modifiées d'une mesure à l'autre. Le tableau 4.14 répertorie l'épaisseur des dégradeurs ainsi que l'énergie des deutons dans la cible d'aluminium.

n° du dégradeur	Épaisseur du titane (μm)	E_d (MeV)	Dispersion (%)
1	0	$17,42 \pm 0,47$	0,38
2	$78,48 \pm 0,36$	$16,62 \pm 0,53$	0,41
3	$160,86 \pm 0,58$	$15,10 \pm 0,56$	0,46

TAB. 4.14: Épaisseur des dégradeurs utilisés, ainsi que l'énergie et la dispersion associée du faisceau dans la cible d'aluminium.

L'intensité de faisceau est mesurée via la détection, par une photocatode couplée à un photomultiplicateur (nommé PM dans la figure 4.16), des photons UV émis par l'azote de l'air (voir section 2.7.3.3). Le PM est positionné après le dégradeur et le collimateur pour que les caractéristiques du faisceau (taille, énergie), vu par la photocatode, induisant l'émission de photon UV soient similaires à celles au niveau de la cible.

Afin d'augmenter le taux de comptage, le détecteur HPGe est placé à 61 cm de la cible. Le blindage utilisé lors des précédentes expériences est trop volumineux pour permettre de s'approcher de la cible. Il a donc été modifié, les briques de paraffine ont été enlevées, le détecteur HPGe est entouré de 20 cm de plomb. Cette nouvelle configuration permet d'isoler le détecteur gamma du dégradeur et du collimateur, leurs émissions gamma étant atténuées par le blindage.

Les spectres sont acquis pendant environ 20 minutes. L'intensité moyenne du faisceau est 80 pA et le temps mort des spectres gamma de 9 %. L'efficacité de détection est déterminée en utilisant des sources radioactives de ^{60}Co et de ^{137}Cs , elle est représentée dans la figure 4.17.

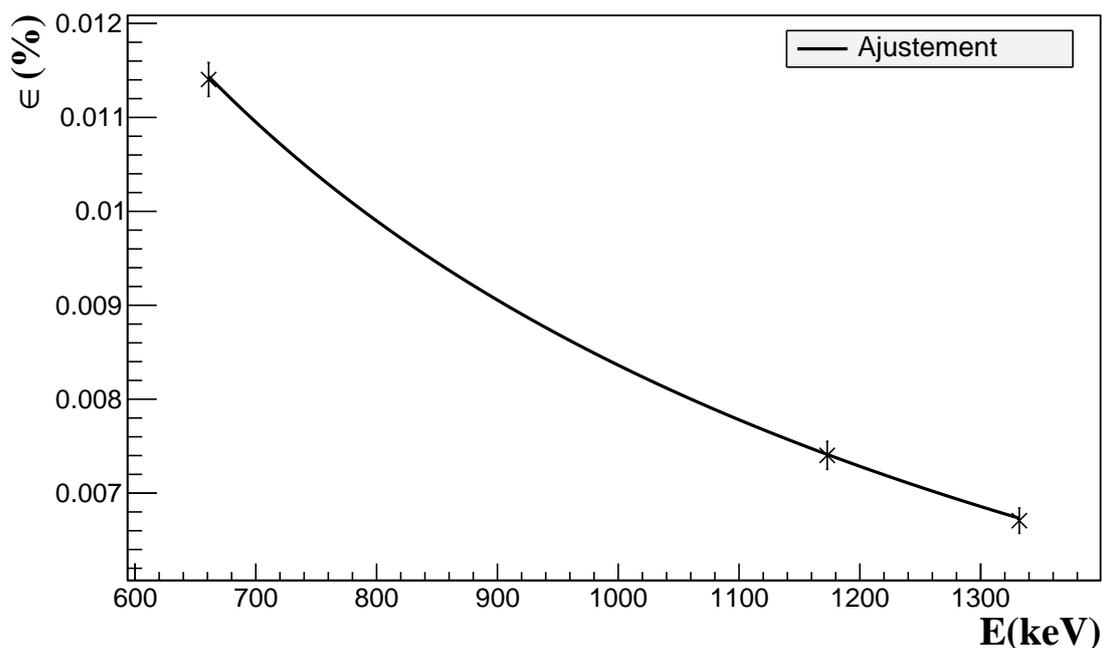


FIG. 4.17: Efficacité du détecteur HPGe placé à 61 cm de la cible. Les points représentent les données expérimentales et la ligne l'ajustement utilisant la fonction puissance définie par l'équation 2.4

4.3.5.2 Résultats et discussions

La figure 4.18, qui représente le pic à 1014 keV du spectre gamma obtenu lors de l'utilisation du dégradeur de 78,48 μm , montre que le pic du titane à 1023 keV n'est plus détecté.

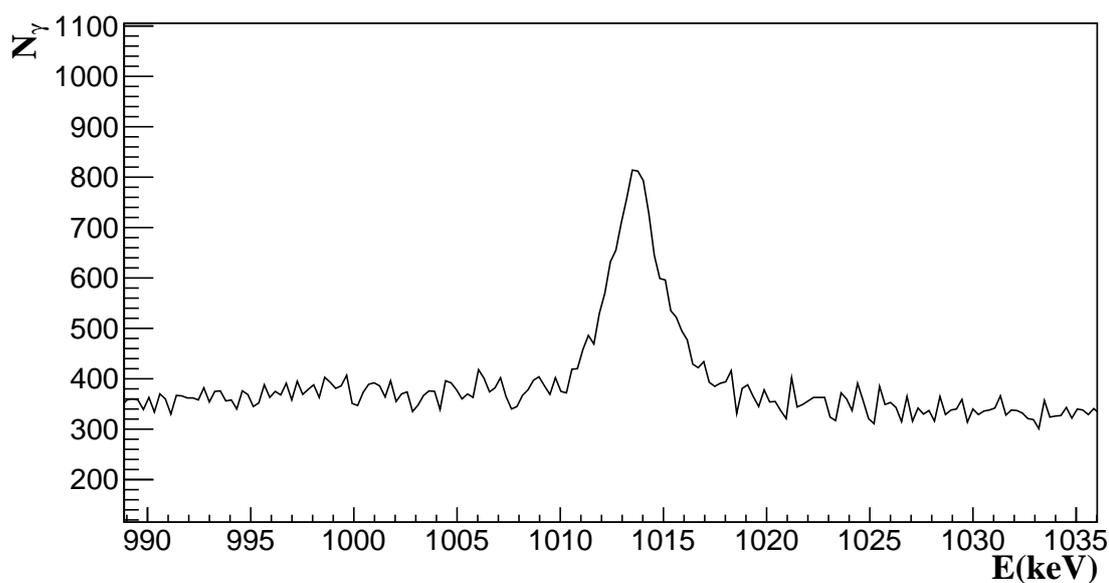


FIG. 4.18: Pic à 1014 keV détecté lors de l'irradiation de la cible d'aluminium par le faisceau de deutons dégradé en amont par 78,48 μm de titane.

Ce dispositif expérimental a bien permis d'isoler le détecteur HPGe de l'émission des dégradeurs. Les résultats obtenus pour le gamma de 1014 keV sont présentés dans la figure 4.19. Ils sont comparés aux résultats obtenus lors de l'utilisation du protocole n° 2.

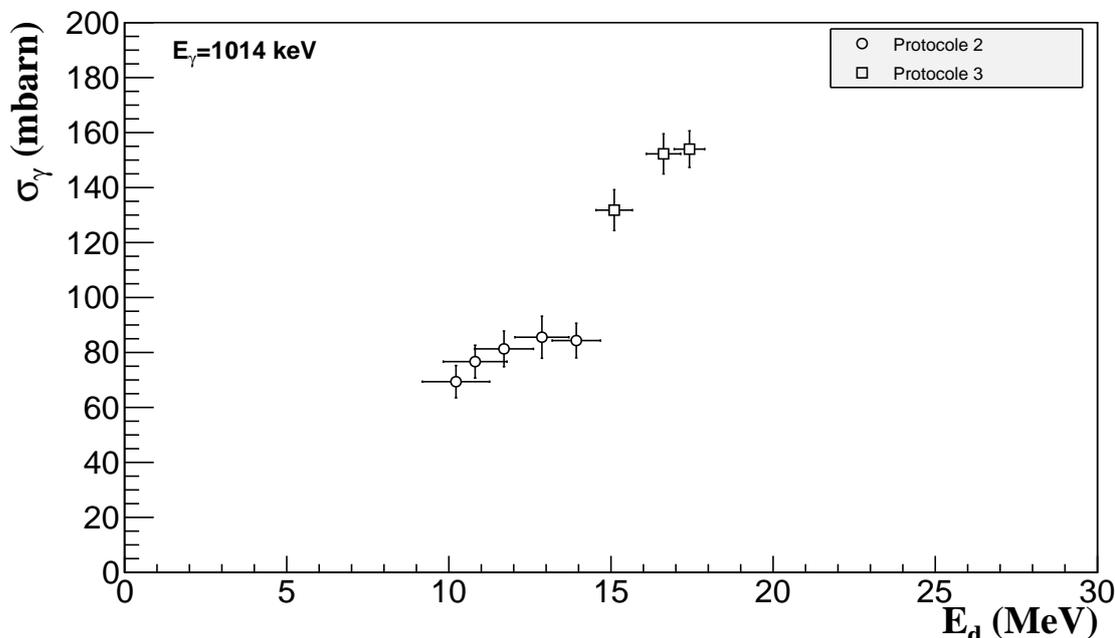


FIG. 4.19: Comparaison des sections efficaces d'émission du 1014 keV mesurées en utilisant le protocole n° 2 et n° 3.

On peut constater que les sections efficaces mesurées ne semblent pas être en accord avec les mesures précédentes. En effet, la courbe de section efficace augmente de manière abrupte. Cela pourrait être dû à des biais expérimentaux. Le faisceau de deutons de 20,5 MeV n'est pas régulièrement utilisé au cyclotron ARRONAX, particulièrement à basse intensité. Il est donc moins bien optimisé que le faisceau de deutons de 16,9 MeV, qui est utilisé régulièrement depuis la mise en route du cyclotron. Le taux de transmission du faisceau dans les collimateurs situés avant et après la sortie de la ligne est donc moins bon. Une partie du faisceau interagit avec ce collimateur. Cela pourrait donc impliquer un rapport signal sur bruit plus faible. De plus, la plus haute énergie des deutons utilisés lors de cette expérience induit une production de neutrons plus élevées. Par ailleurs, le blindage a été modifié pour permettre la réduction de la distance cible-détecteur. L'augmentation brusque de la section efficace pourrait être due à l'émission de gamma d'énergie proche induite par les neutrons.

La section efficace d'émission du 843 keV, quant à elle, n'a pas pu être mesurée car le pic est trop déformé (voir figure 4.20), en raison de l'émission de plusieurs gamma dont l'énergie est comprise entre 830 et 840 keV, induite par l'interaction des neutrons avec le germanium du détecteur.

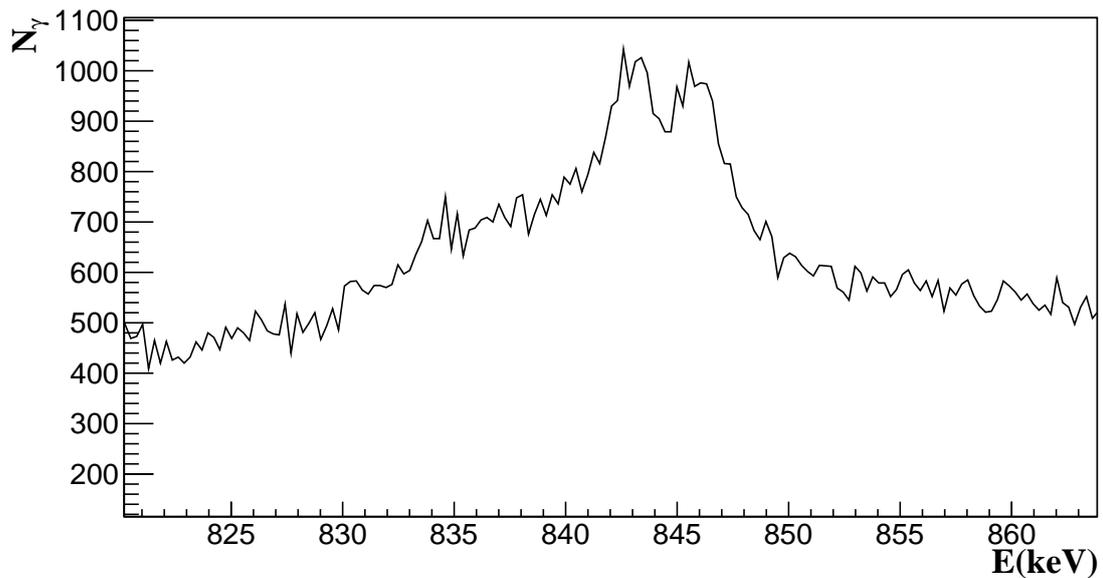


FIG. 4.20: Pic à 843 keV émis lors de l'irradiation de la cible d'aluminium par le faisceau de deutons dégradé en amont par 78,48 μm de titane.

4.3.6 Protocole n° 4

Pour déterminer si le saut abrupt des sections efficaces observé est dû à un phénomène physique ou à un biais expérimental, un nouveau dispositif expérimental a été mis en place.

4.3.6.1 Dispositif expérimental

Des faisceaux de deutons de 16,9 et 20,5 MeV ont été utilisés pour avoir des mesures dans la gamme de l'augmentation soudaine des sections efficaces observées. Lors de cette expérience, un soin particulier a été pris pour régler le faisceau de 20,5 MeV et avoir un minimum de particules interagissant dans le collimateur 4 doigts. Le dispositif expérimental utilisé est schématisé en figure 4.21.

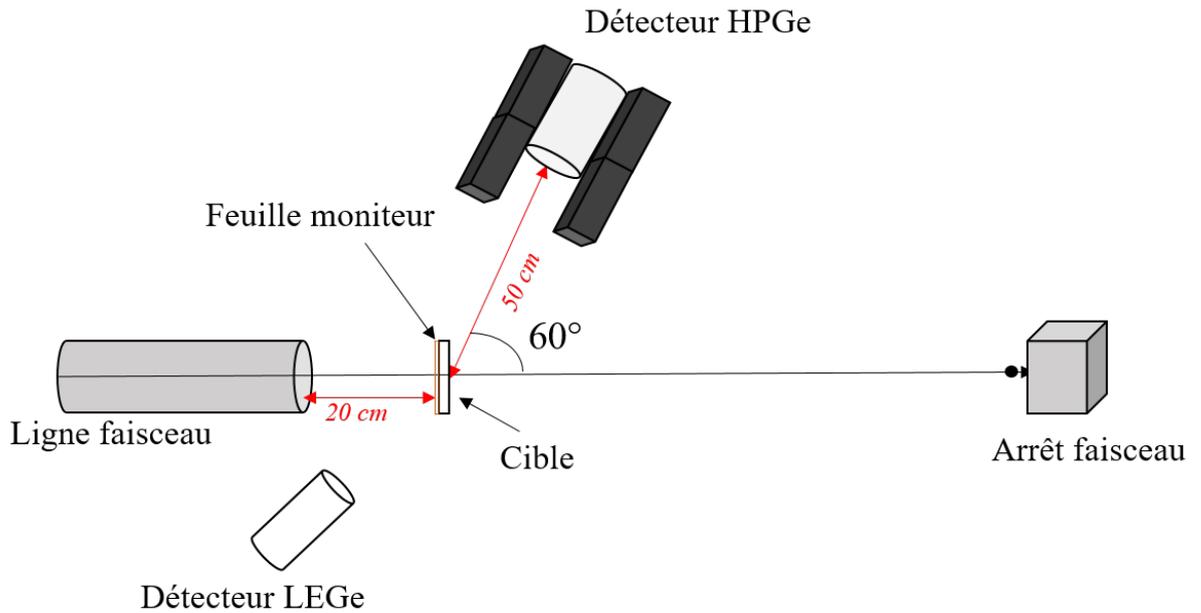


FIG. 4.21: Schéma du dispositif expérimental utilisé lors de la mise en place du protocole n° 4.

Pour réduire le bruit afin d'augmenter le rapport signal sur bruit, aucun collimateur n'est utilisé. La cible est donc placée à une distance de 20 cm de la sortie de faisceau pour limiter l'éclatement angulaire du faisceau dû à son interaction avec l'air. Pour la même raison, aucun dégradeur n'est utilisé. La cible irradiée est constituée de $58,72 \pm 0,22 \mu\text{m}$ d'aluminium. Un film gafchromic, placé à la position de la cible, est irradié pour contrôler la taille de faisceau.

L'intensité du faisceau est mesurée via la détection des rayons X, par le détecteur LEGe, d'une feuille de cuivre (de $2 \mu\text{m}$ d'épaisseur) placée sur les cibles d'aluminium. Les gamma sont détectés par le détecteur HPGe, blindé par des briques de plomb, placée à 50 cm de la cible formant un angle de 60° avec l'axe du faisceau. L'intensité moyenne du faisceau est de 170 pA pendant 20 min et le temps mort des spectres gamma de 5 %. L'efficacité de détection est déterminée en utilisant des sources radioactives de ^{60}Co et de ^{152}Eu , elle est représentée dans la figure 4.22.

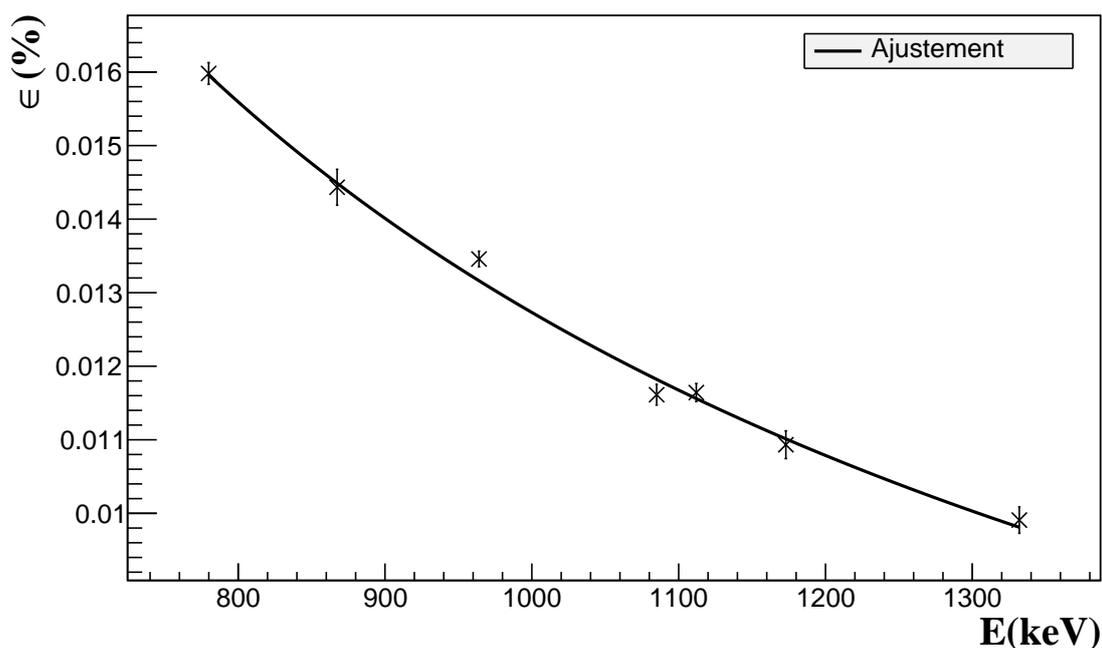


FIG. 4.22: Efficacité du détecteur HPGe placé à 50 cm de la cible. Les points représentent les données expérimentales et la ligne l'ajustement utilisant la fonction puissance définie par l'équation 2.4

4.3.6.2 Résultats et discussion

Ne pas utiliser de collimateur permet d'améliorer le rapport signal sur bruit. Par conséquent, le pic gamma à 843 keV n'est pas déformé (voir figure 4.23), il est donc possible de mesurer sa section efficace d'émission.

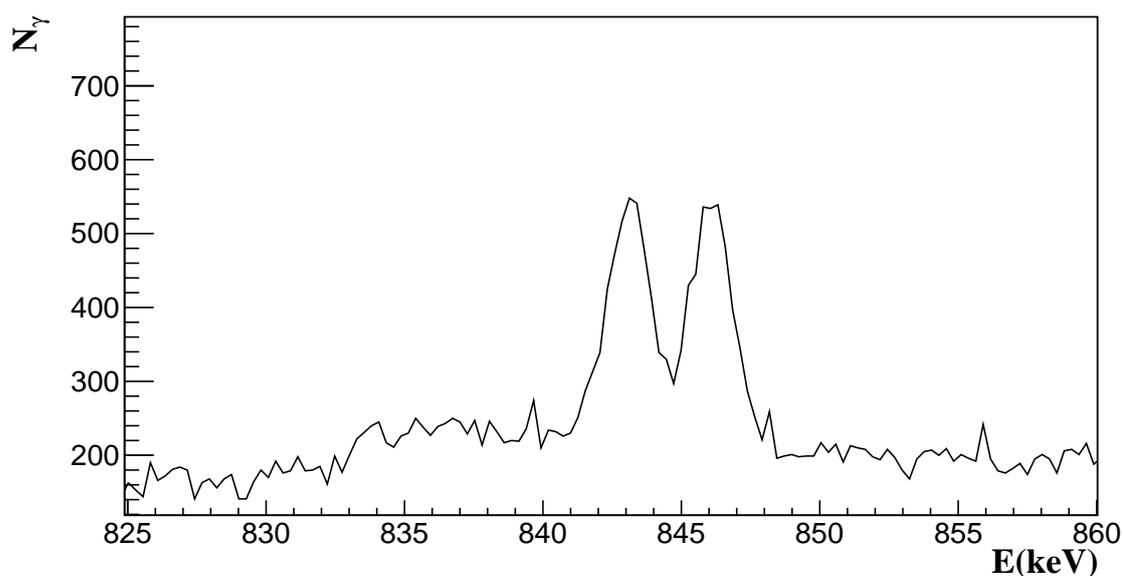


FIG. 4.23: Pic à 843 keV du spectre gamma obtenu lors de l'irradiation de la cible d'aluminium par le faisceau de 20,5 MeV.

On peut constater un pic à 846 keV qui est émis lors de l'interaction des neutrons avec le cristal de germanium via la réaction suivante : ${}^{70}\text{Ge}(n, n'){}^{70}\text{Ge}^*$ Les résultats obtenus sont comparés aux mesures acquises à l'aide des deux protocoles précédents (voir figure 4.24).

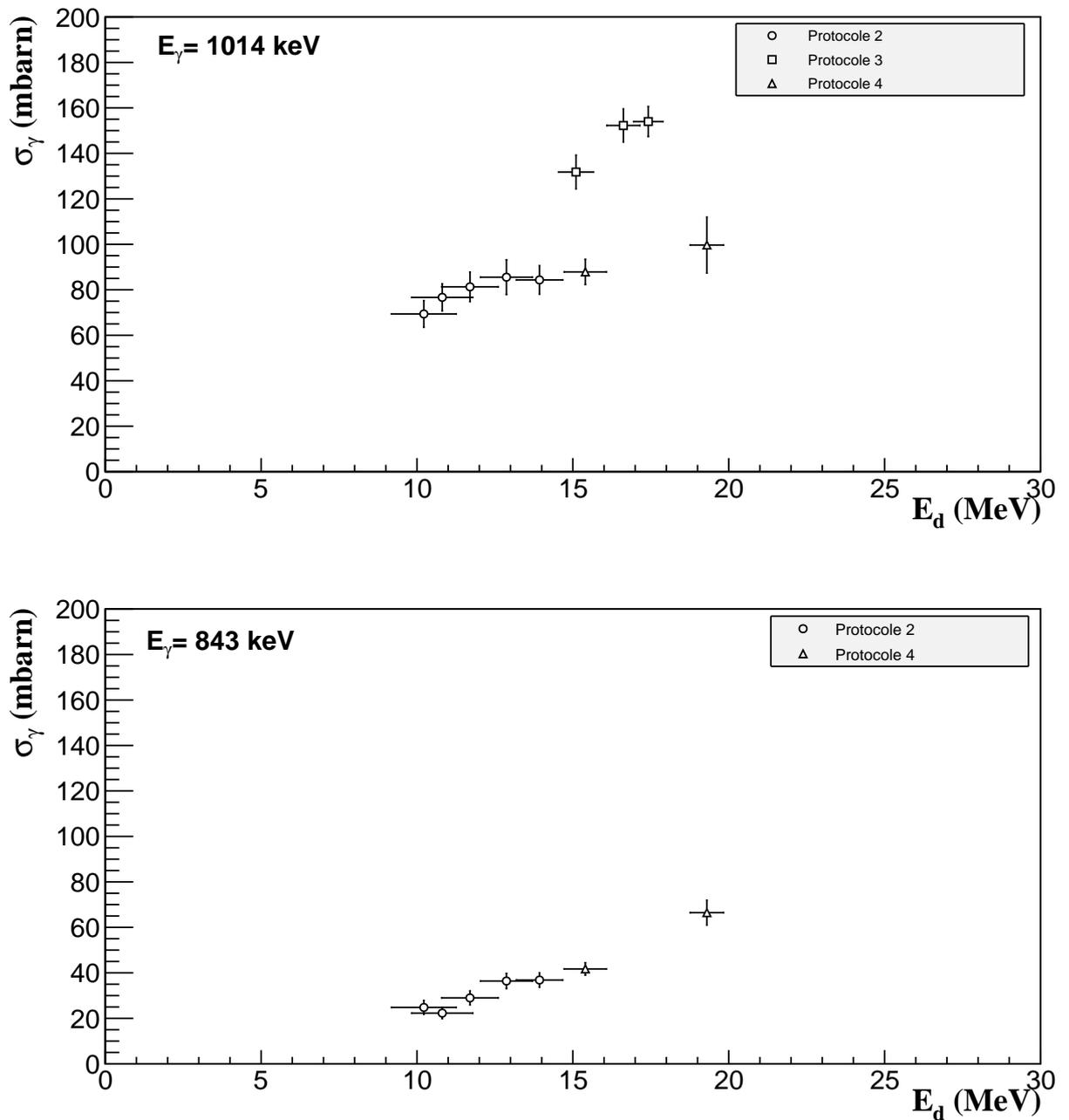


FIG. 4.24: Comparaison des sections efficaces d'émission du 1014 keV et 843 keV mesurées en utilisant le protocole n° 2, n° 3 et n° 4.

Les données obtenues semblent être en accord avec les mesures effectuées à l'aide du protocole expérimental n° 2. Les sections efficaces mesurées avec ce dispositif expérimental (répertoriées dans le tableau 4.15) semblent montrer que l'augmentation soudaine serait due à un biais expérimental.

E_d (MeV) \ σ_γ (mb)	$E_\gamma=843$ keV	$E_\gamma=1014$ keV
$15,40 \pm 0,68$	$41,70 \pm 2,75$	$87,86 \pm 5,57$
$19,30 \pm 0,54$	$66,45 \pm 5,47$	$99,68 \pm 12,31$

TAB. 4.15: Valeurs des sections efficaces d'émission des gamma prompts, de 843 et 1014 keV, induite par l'interaction d'un faisceau de deutons avec une cible d'aluminium.

Les données obtenues pour le gamma de 1014 keV sont comparées aux seules mesures de sections efficaces à basse énergie disponibles (voir figure 4.25) dans les bases de données [57].

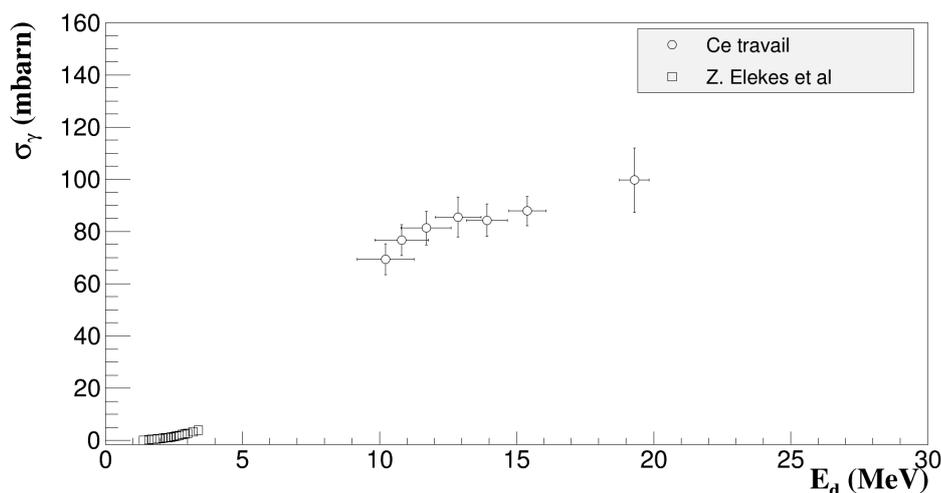


FIG. 4.25: Comparaison des sections efficaces d'émission du 1014 keV obtenues aux énergies intermédiaires avec celles obtenues à plus basse énergie.

Les données suivent la même tendance, la section efficace augmente avec l'énergie des deutons.

Ce protocole permet d'obtenir des données expérimentales de sections efficaces cohérentes. De plus, ce dispositif expérimental est relativement simple et rapide à mettre en place.

La prochaine étape sera d'utiliser des dégradeurs en graphite (pas d'émission gamma parasite) afin d'obtenir d'autres points de mesure dans la même gamme d'énergie pour confirmer l'allure de la courbe de section efficace. Cela n'a pas encore pu être mis en place dans le cadre de cette thèse.

4.3.7 Comparaison des données expérimentales obtenues avec le code TALYS

Le nombre de modèles théoriques inclus dans TALYS permettant de décrire les réactions nucléaires est très large. Les simulations TALYS peuvent être effectuées sans préciser quels modèles utiliser. TALYS utilise dans ce cas un jeu de modèle défini par défaut. Cependant, il est également possible de choisir quels modèles utiliser pour une simulation. Les travaux de thèse de Charlotte Duchemin [55] ont montré que les modèles de potentiel optique, de prééquilibre et de densité de niveaux ont une forte influence sur le calcul de la section efficace de production de radionucléides, dans la gamme d'énergie des faisceaux d'ARRONAX. Pour chacun des modèles (optiques, prééquilibre

et densité de niveaux), plusieurs modèles sont disponibles dans le code TALYS. Nous avons donc décidé, dans un premier temps, de varier uniquement ces modèles dans les simulations TALYS. Les données obtenues, à l'aide du protocole n° 2 et 4, sont comparées (voir figure 4.26), d'une part aux résultats des simulations effectuées avec le jeu de modèle par défaut. D'autre part, des simulations sont effectuées en utilisant toutes les combinaisons de modèles optique, de pré-équilibre et de densité de niveau implémentés dans TALYS. La combinaison de modèle reproduisant le mieux les données expérimentales est ensuite sélectionnée en utilisant la méthode des moindres carrés.

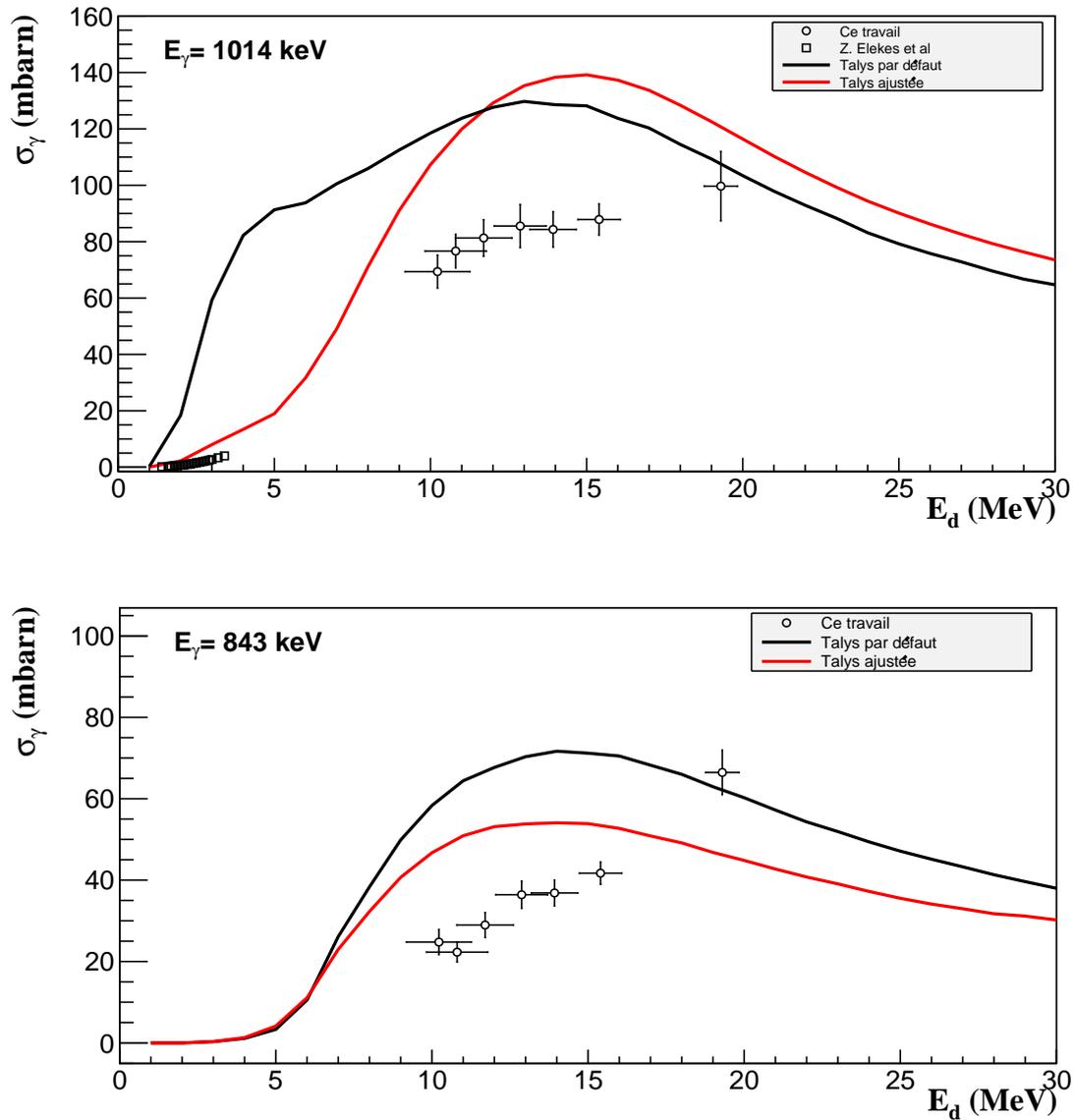


FIG. 4.26: Comparaison des sections efficaces d'émissions gamma mesurées expérimentalement aux sections efficaces obtenues par simulation TALYS.

Pour les deux gamma, le jeu de modèle (dit ajusté) reproduisant au mieux les données expérimentales est identique :

- [136] pour le modèle optique ;
- [29] pour le prééquilibre ;
- le modèle de généralisation super fluide décrit dans [89] pour la densité de niveaux.

Le code TALYS reproduit assez mal les sections efficaces d'émission de gamma expérimentales que nous avons obtenues, tant en amplitude qu'en forme de courbe d'évolution en fonction de l'énergie, que ce soit avec les modèles par défaut ou avec les modèles ajustés. Il ne s'agit ici que d'un premier résultat, d'autres mesures sont nécessaires pour confirmer ces tendances et continuer la comparaison avec les prédictions du code TALYS. Une étude approfondie des modèles influençant le calcul de sections efficaces d'émission de gamma dans TALYS est également nécessaire.

4.3.8 Synthèse

Après plusieurs itérations de protocoles expérimentaux, des données expérimentales de sections efficaces d'émission de gamma prompts induite par des deutons ont été obtenues sur la gamme $10 < E_d < 19,5$ MeV. Ces mesures ont été obtenues avec des incertitudes relatives de l'ordre de 10 %. Une première comparaison entre les données expérimentales et les simulations du code TALYS a été effectuée. Ces travaux ont permis de définir un protocole expérimental qui va nous permettre de continuer nos campagnes de mesures de sections efficaces d'émission gamma pour la méthode HEPIGE. La prochaine étape étant d'étendre nos mesures à d'autres éléments légers (Si, O, C) dans la même gamme d'énergie ($10 < E_d < 20$ MeV).

4.4 Conclusion

Les expériences menées avec un faisceau de deutons de 16,9 MeV et un faisceau de protons de 70 MeV ont permis de mettre en évidence la sensibilité de la méthode HEPIGE en fonction de la nature et de l'énergie du faisceau. Comme lors des analyses PIGE à basse énergie, les deutons semblent plus sensibles aux éléments très légers ($3 < Z < 9$). L'utilisation de deutons de 16,9 MeV, déposant la totalité de leur énergie dans l'échantillon, permet d'être sensible et de quantifier la fraction massique de l'élément émetteur. L'analyse PIGE à haute énergie utilisant des protons de 70 MeV, traversant les échantillons, est sensible à la densité de l'émetteur. Cependant, l'étude a montré que la quantification n'était pas possible lorsque plusieurs éléments de numéros atomiques proches composent la matrice de l'échantillon. En effet, la haute énergie du faisceau ouvre de nombreuses voies de réactions nucléaires. Il semble donc peu probable de pouvoir sélectionner un gamma émis par un seul des éléments de cette matrice (non contaminé par les autres éléments). Pour pouvoir séparer l'émission gamma d'un élément d'un autre, il faut avoir la connaissance des sections efficaces d'émission et également de la fraction massique des éléments émetteurs. Cette fraction massique peut être obtenue en utilisant le faisceau de deutons de 16,9 MeV (à condition que l'échantillon soit épais).

Dans le but d'effectuer des analyses HEPIGE sans avoir recours à des échantillons de référence et également pour comparer les données expérimentales aux codes théoriques, les sections efficaces de production de gamma prompts sont nécessaires. Nous avons donc mis en place un protocole expérimental permettant de mesurer ces sections efficaces. Un soin particulier a été porté à l'optimisation du dispositif expérimental dans

le but d'améliorer le rapport signal sur bruit de nos expériences. Les sections efficaces d'émission des gamma de 843 keV et 1014 keV induits par l'interaction de deutons avec l'aluminium ont été mesurées dans la gamme d'énergie de deutons de : 10-19,5 MeV. De nouvelles mesures de ces sections efficaces vont être effectuées, en utilisant des dégradeurs en graphite, pour confirmer ces résultats. Ensuite, ce protocole sera utilisé pour mesurer les sections efficaces de production de gamma prompts émis par d'autres éléments légers comme le silicium, l'oxygène ou encore le carbone.

Chapitre 5

Analyse d'échantillons granulaires

5.1 Contexte et objectifs

A l'IFFSTAR (Institut Français des Sciences et Technologies des Transports, de l'Aménagement et des Réseaux) de Bougenais et au CEREMA (Centre d'Etudes et d'Expertise sur les Risques, l'Environnement, la Mobilité et l'Aménagement) de Clermont-Ferrand des études sur la pollution des sols urbains sont menées conjointement par Catherine Neel et Liliane Jean-Soro. Ces études consistent à quantifier les éléments présents dans les sols urbains et notamment les polluants que sont les métaux lourds. La méthode XRF (X-Ray Fluorescence), qui utilise la détection des rayons X de fluorescence émis par l'échantillon soumis à un faisceau de rayons X provenant d'un générateur X, est couramment utilisée pour caractériser la composition des sols [113, 122, 138]. L'analyse XRF peut-être portable via l'utilisation du P-XRF (Portable XRF), ce qui permet l'utilisation de cette méthode in-situ. De nombreuses études sur la pollution des sols utilisant le P-XRF sont présentes dans la littérature [34, 64, 76, 77, 135]. Les équipes du CEREMA et de l'IFFSTAR utilisent également cet appareil pour leurs études. Cependant, l'utilisation du P-XRF engendre des biais sur les mesures. Le faisceau incident de rayon X provenant du générateur étant de basse énergie, l'état de surface des échantillons va avoir un effet important sur le flux incident. Dans le cas d'une surface non plane, les rayons X incident subissent une atténuation différentes en fonction du lieu d'interaction. Les atomes de l'échantillon ne sont donc pas excités de la même manière sur l'ensemble de la surface. De plus, le système de détection d'un P-XRF est proche (2 cm) de la surface de l'échantillon ce qui rend la détection dépendante des effets de surfaces [116]. En conséquence plusieurs études ont donné des résultats contradictoires sur l'effet des propriétés physico-chimiques des échantillons (humidité, granulométrie) sur la quantification lors de l'utilisation in-situ du P-XRF [66, 83, 118]. La combinaison des méthodes XRF et PIXE est utilisée pour déterminer, in situ, la composition d'échantillons inhomogènes de roches et de sols martiens [125]. Cette quantification est dépendante de la calibration effectuée sur terre à l'aide d'un nombre important de mesures sur des échantillons de références [31] et en faisant l'hypothèse d'échantillons homogènes. Cependant, pour les éléments légers (Al, Na, Mg) la calibration ne fonctionne plus [60] en raison d'une granulométrie non homogène. Il est alors important de comprendre l'effet des différentes propriétés d'échantillons granulaires sur les méthodes d'analyses utilisant la détection de rayons X.

Les équipes de l'IFFSTAR et du CEREMA nous ont sollicité, le groupe PRISMA, pour étudier la réponse du P-XRF aux différentes propriétés de leurs échantillons comme l'humidité, la densité et la granulométrie.

C'est dans ce contexte que nous avons donc décidé d'effectuer des expériences PIXE/PIGE à haute énergie et ce pour plusieurs raisons. Tout d'abord les méthodes PIXE et P-XRF partagent le même principe de fonctionnement qu'est la détection des rayons X de fluorescence. La méthode combinée PIXE/PIGE permet d'augmenter la distance de détection pour limiter la sensibilité de l'analyse à l'état de surface et permet également de déterminer la composition des échantillons nécessaire à cette étude. Les faisceaux de particules de haute énergie du cyclotron ARRONAX permettent de s'affranchir des effets de surface sur le faisceau incident. Pour cette étude nous avons irradié une série d'échantillons composée de deux sables de compositions chimiques différentes en variant la granulométrie, la densité et le taux d'humidité de ces échantillons. Les échantillons utilisés pour notre étude sont des sables, ils vont donc être majoritairement composés par des éléments légers et notamment l'oxygène. Au vu de l'énergie des rayons X émis par l'oxygène, il n'est pas possible de le détecter en utilisant PIXE lors de nos expériences (effectuées à l'air). PIGE à basse énergie montre une sensibilité plus élevée pour les éléments légers lors de l'utilisation de deutons [86]. Nous avons donc choisi d'utiliser des deutons de 16,9 MeV pour effectuer ces expériences.

Dans un premier temps le dispositif expérimental utilisé est présenté. Les propriétés et caractéristiques des sables analysés sont également décrites. La composition du sable volcanique de l'île de la Réunion est ensuite déterminée. Enfin l'étude des potentiels biais induits par la granulométrie et l'humidité des échantillons sur la détection des rayons X est présentée et discutée.

5.2 Procédure expérimentale

5.2.1 Dispositif expérimental

Pour mener cette étude plusieurs expériences ont été réalisées avec les faisceaux de deutons de 16,9 MeV. Le détecteur SDD AXAS (de la marque Ketek) placé à 2,7 cm des échantillons et à un angle de 45° par rapport au faisceau, permet la détection des éléments les plus légers (silicium, aluminium) et va être utilisé pour déterminer la composition de nos échantillons. Le détecteur LEGe est quant à lui placé à une distance de 30,7 cm de l'échantillon à un angle de 45° par rapport au faisceau, afin de limiter les effets de surface. Les spectres obtenus avec ce détecteur sont utilisés pour étudier les potentiels biais de mesure engendrés par la granulométrie et l'humidité des échantillons. L'influence de la densité de l'échantillon sur l'intensité des rayons X détectée est également étudiée. Les gamma émis sont détectés par le détecteur HPGe coaxial blindé placé à 1 m des échantillons avec un angle de 50° par rapport à l'axe du faisceau. Le nombre de particules incidentes est monitoré par la calibration d'une feuille de cuivre placée entre la sortie de faisceau et l'entrée des cibles. L'intensité du faisceau est maintenue entre 50 et 100 pA pour limiter le temps mort de nos détecteurs en dessous de 5 %.

5.2.2 Caractéristiques des sables

Pour mener cette étude, les équipes du CEREMA nous ont fourni des échantillons de sables. Le sable a plusieurs avantages, il est facile de faire varier d'une part sa granulométrie en le broyant et d'autre part son taux d'humidité en y ajoutant de l'eau. Les échantillons sont préparés à partir de deux familles de sables, du sable de Fontainebleau et du sable volcanique de l'île de la Réunion. La granulométrie, déterminée

par les équipes du CEREMA qui ont utilisé la granulométrie laser, est donnée dans le tableau 5.1. Dans ce tableau le diamètre des grains, D , des deux sables étudiés est répertorié. Ces résultats donnent des informations sur la distribution de la taille des grains dans les sables. Par exemple, dans le cas du sable volcanique, 10 % des grains ont un diamètre inférieur à $281 \mu\text{m}$, 50 % inférieur à un diamètre de $490 \mu\text{m}$ et 90 % inférieur à un diamètre de $843 \mu\text{m}$. Les valeurs de granulométrie correspondent aux moyennes effectuées sur 3 mesures et les incertitudes aux écarts types associés. Le sable volcanique est hétérogranulaire avec une taille médiane des grains de $490 \mu\text{m}$ voir tableau 5.1).

Sable	$D(v, 10\%) \mu\text{m}$	$D(v, 50\%) \mu\text{m}$	$D(v, 90\%) \mu\text{m}$
Volcanique	281 ± 11	490 ± 28	843 ± 63
Fontainebleau	171 ± 2	254 ± 5	370 ± 20

TAB. 5.1: Diamètre des grains représentant 10 %, 50 % et 90% de la population des grains dans les sables. Les valeurs de granulométrie correspondent aux moyennes effectuées sur 3 mesures et les incertitudes aux écarts types associés.

De plus il n'est pas homogène en composition, il existe plusieurs types de grains avec une composition différente. Cette hétérogénéité en composition se traduit par des grains de couleurs différents visible sur la figure 5.1.



FIG. 5.1: Photo du sable volcanique de l'île de la Réunion. L'hétérogranularité ainsi que l'hétérogénéité en composition sont visibles.

La granulométrie du sable de Fontainebleau est plus homogène (voir tableau 5.1). Cette homogénéité se traduit par un écart plus faible entre $D(v,10\%)$, $D(v,50\%)$, $D(v,90\%)$. Le sable de Fontainebleau est utilisé comme échantillon de référence pour les analyses HEPIGE.

5.2.3 Échantillon utilisé pour la détermination de la composition du sable volcanique

Comme décrit précédemment le sable volcanique est très hétérogène. Afin de limiter les potentiels biais sur la quantification induits par cette hétérogénéité, le sable est broyé

en utilisant un mortier pour le rendre plus homogène. Une taille de grain inférieur à $50\ \mu\text{m}$, déterminée à l'aide d'un tamis micrométrique, a été obtenue. La couleur du sable a également changé, le sable volcanique broyé est gris. Les grains clairs et noirs du sable broyé semblent avoir été mélangés. Un cylindre de 17 mm de diamètre et de 5 mm d'épaisseur (voir figure 5.2) est ensuite rempli de sable broyé. La surface dirigée vers le détecteur n'est pas scellée pour permettre la détection des rayons X de basse énergie.

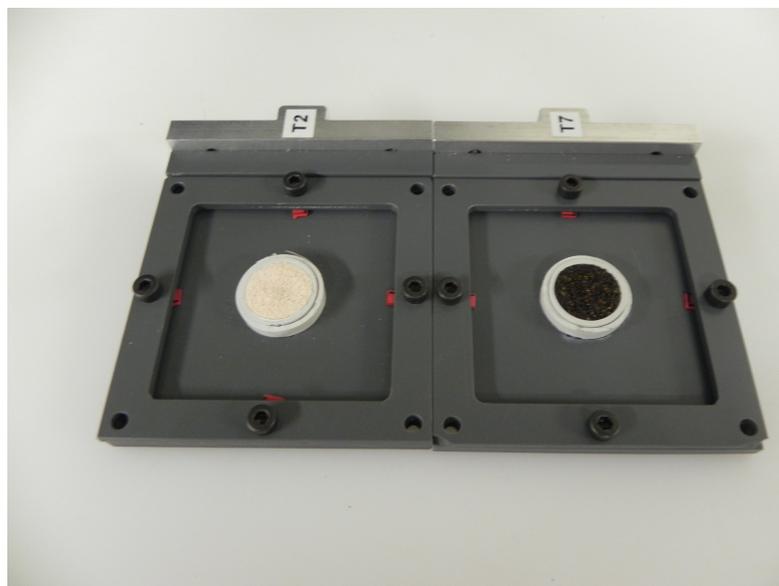


FIG. 5.2: porte-échantillons de 17 mm de diamètre et de 5 mm d'épaisseur. A gauche sable de Fontainebleau et à droite sable volcanique non broyé.

La composition du sable volcanique nous permettra de calculer l'atténuation des rayons X dans le cas d'un échantillon broyé. Les résultats obtenus lors des analyses d'échantillons non broyés seront comparés au cas broyé qui fait office de référence.

5.2.4 Échantillons utilisés pour l'étude de l'influence des propriétés de l'échantillon sur l'analyse

Nous avons tout d'abord utilisé les mêmes porte-échantillons que ceux utilisés pour déterminer la composition du sable volcanique (voir figure 5.2). Ces échantillons sont scellés par de l'adhésif pour garantir un taux d'humidité constant pendant l'irradiation. Cependant, les résultats des expériences utilisant ces porte-échantillons ont montré que les mesures étaient peu reproductibles, notamment lors de l'analyse des échantillons non broyés (cf annexe 5.7). En effet il était difficile d'obtenir des états de surface similaires lors de la préparation des échantillons.

Nous avons donc décidé d'adapter les porte-échantillons utilisés par le CEREMA et l'IFFSTAR lors des analyses P-XRF (voir figure 5.3).



FIG. 5.3: Porte-échantillons du P-XRF adapté pour les expériences HEPIXE. A gauche vide, a droite rempli de sable.

Ce sont des cylindres de 24 mm de hauteur et de 23 mm de diamètre (intérieur). Ces porte-échantillons sont scellés par un film de mylar de $10\ \mu\text{m}$, maintenu en tension par le porte-échantillon. L'utilisation de ces portes-échantillon permet d'obtenir des surfaces planes et répétables d'un échantillon à l'autre.

Nous avons préparé des échantillons de sable volcanique broyé (à l'aide du broyeur automatique de l'IFFSTAR) et non broyé pour étudier l'effet de la granulométrie sur la détection des rayons X. Pour l'influence de l'humidité, le taux d'humidité du sable volcanique (broyé et non broyé) a été modifié. Nous avons ajouté 0, 7 et 15 % de la masse de sable en eau à l'aide d'une micro-pipette étalonnée. Pour s'assurer de la répétabilité de l'expérience, chaque type d'échantillon (broyé sec, non broyé sec, broyé humide, non broyé humide) a été préparé en trois exemplaires par le même expérimentateur dans les mêmes conditions. Dans le cas des échantillons broyés secs, des densités différentes ont été obtenues en modifiant le compactage du sable.

Au vu des faibles pourcentages massiques d'eau ajoutés au sable, nous supposons que l'eau enrobe les grains, formant ainsi une couche de quelques dizaines de micromètres. Une partie de cette eau est absorbée par les grains de sable et l'autre adsorbée en surface. Cette supposition n'a pas pu être vérifiée par manque de moyens d'expériences. Cependant, elle a été discutée avec nos collègues chimistes de l'IFFSTAR et du CEREMA dans une communication privée.

5.3 Détermination de la composition du sable volcanique par HEPIXE/PIGE

Nous utilisons les spectres gamma et X (voir figure 5.4) obtenus lors des irradiations par le faisceau de deutons de 16,9 MeV (avant l'extraction à l'air) pour déterminer la composition du sable volcanique. Les résultats de l'analyse HEPIGE du sable volcanique ont déjà été présentés dans le chapitre 4. Les fractions massiques des éléments de la matrice, O et Si, ont été déterminées par HEPIGE. Pour les autres éléments identifiés, c'est la méthode HEPIXE qui est utilisée.

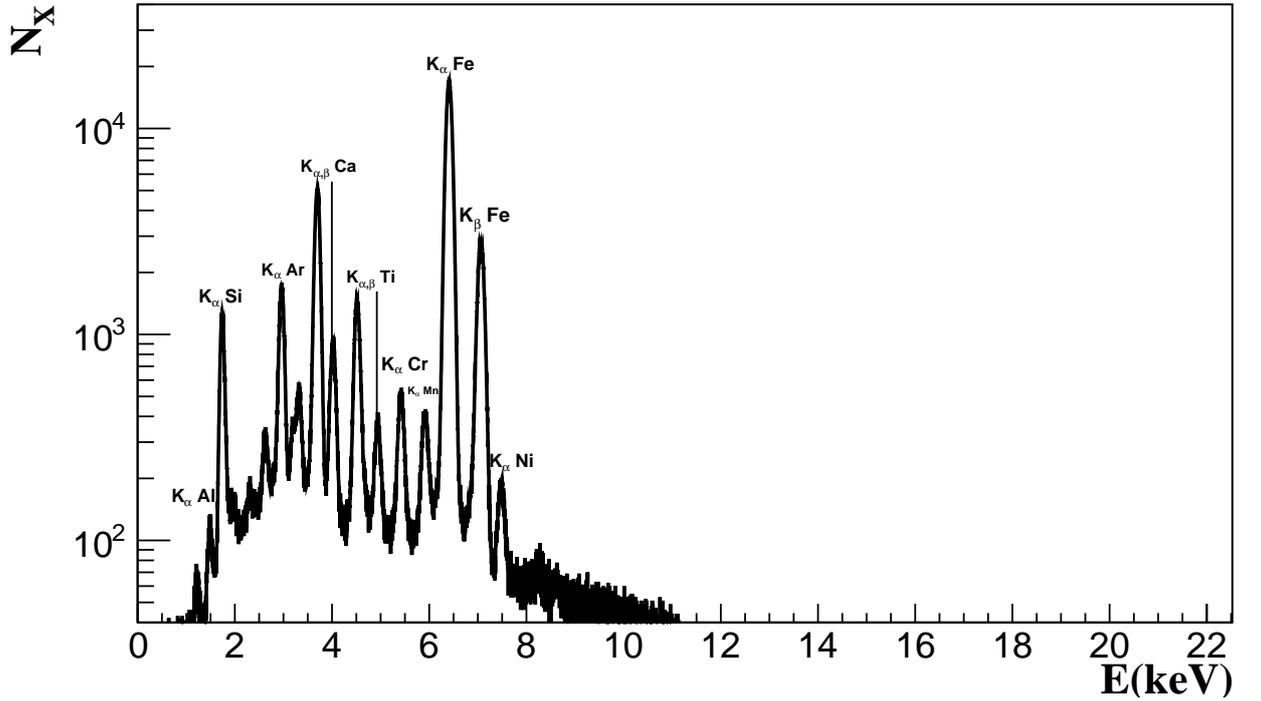


FIG. 5.4: Spectre rayons X obtenu lors de l'irradiation d'un échantillon de sable de l'île de la Réunion par un faisceau de deutons de 14,7 MeV en utilisant le détecteur SDD

Nous ne possédons pas d'échantillon contenant ces éléments et dont les propriétés physico-chimiques soient proches de notre échantillon de sable volcanique. On ne peut donc pas réaliser de quantification relative. Il faut donc effectuer une quantification absolue. L'échantillon analysé étant broyé, il est considéré comme homogène. Dans le cas présent, l'énergie des rayons X détectées étant faible ($E_{max}=7,47$ keV), la majorité des rayons X proviennent de la surface de l'échantillon. Considérons l'épaisseur L , comme étant celle pour laquelle 99 % des rayons émis sortent de l'échantillon. Cette épaisseur est défini par l'équation suivante :

$$L = \frac{\ln(99)\cos(\theta)}{\mu} \quad (5.1)$$

Pour le fer, dans un échantillon composé uniquement de SiO_2 et avec une densité de $2,95 \text{ g.cm}^{-3}$ correspondant à celle de l'échantillon analysé, $L_{Fe}=147 \mu\text{m}$. Les rayons X du fer étant les plus énergétiques détectés, L_{Fe} correspond à l'épaisseur maximale sondée. Sur cette épaisseur, les deutons de 14,7 MeV (à l'entrée de l'échantillon) vont perdre 1,4 MeV (résultat de simulation SRIM). L'évolution de la section efficace de production de rayons X du Fer dans ces $147 \mu\text{m}$ de sable a été obtenue à l'aide du modèle RECPSSR implémenté dans le logiciel ISICS (voir figure 5.5). Nous pouvons constater une variation de 6 % de la section efficace sur la profondeur d'émission L_{Fe} .

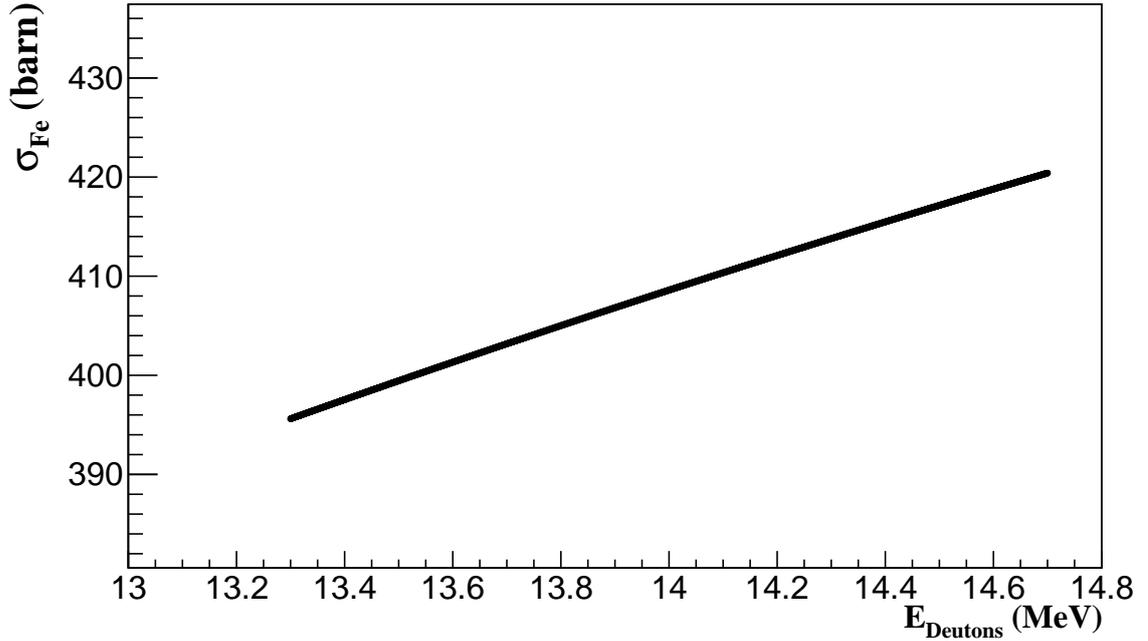


FIG. 5.5: Section efficace d'émission des rayons X K_α du Fer en fonction de l'énergie des deutons dans un échantillon de sable (SiO_2 et avec une densité de $2,95 \text{ g.cm}^{-3}$) obtenue par simulation ISICS

On peut considérer cette variation comme négligeable et ainsi définir une section efficace moyenne $\bar{\sigma}$ sur la profondeur d'émission L . Le nombre de rayons X est donné par l'équation 1.29 définie dans le chapitre 1.

$$N_X^Z = N_p N^Z \frac{1}{\rho_{ech}} \epsilon \frac{\Omega}{4\pi} b \bar{\sigma}_i \frac{1}{\cos(\theta)} \frac{1}{\rho} (1 - e^{(-\frac{\mu}{\rho} \rho_{ech} L \frac{1}{\cos(\theta)})}), \quad (5.2)$$

avec ρ_{ech} la densité de l'échantillon.

Le nombre d'atomes par unité de volume est défini comme suit :

$$N^Z = \frac{\rho_Z N_a}{A_Z},$$

avec ρ_Z la densité de l'élément Z . L'équation 5.2 devient donc :

$$N_X^Z = N_p \frac{\rho_Z N_a}{A_Z \rho_{ech}} \epsilon \frac{\Omega}{4\pi} b \bar{\sigma}_i \frac{1}{\cos(\theta)} \frac{1}{\rho} (1 - e^{(-\frac{\mu}{\rho} \rho_{ech} L \frac{1}{\cos(\theta)})}), \quad (5.3)$$

$$N_X^Z = N_p a_Z \frac{N_a}{A_Z} \epsilon \frac{\Omega}{4\pi} b \bar{\sigma} \frac{1}{\cos(\theta)} \frac{1}{\rho} 0,99. \quad (5.4)$$

La fraction massique de l'élément de numéro atomique Z , a_Z , se calcule en utilisant l'équation suivante :

$$a_Z = \frac{N_X^Z A_Z}{N_p \cos(\theta) \frac{\Omega}{4\pi} b \bar{\sigma} N_a \rho} \frac{\mu}{0,99}. \quad (5.5)$$

Pour effectuer une quantification absolue, il nous faut connaître tous les paramètres de l'équation 5.5. Les sections efficaces moyennes pour chaque élément détecté sont déterminées à l'aide du logiciel ISICS. L'intensité relative de la raie considérée, b est extraite de [94]. Le nombre de particules incidentes est déterminé via la calibration d'une

feuille moniteur en cuivre. L'efficacité et la fraction d'angle solide sont déterminées en utilisant une source radioactive de ^{55}Fe qui nous permet d'ajuster les paramètres du modèle de l'efficacité (section 2.6.2.2) suivant la configuration de l'expérience. Il nous faut également connaître les valeurs des coefficients d'atténuation massique $\frac{\mu}{\rho}$ pour chaque élément. Cependant, ces coefficients dépendent de la composition de l'échantillon que l'on cherche à déterminer. Pour pouvoir calculer la fraction massique de chaque élément présent dans l'échantillon nous utilisons donc une méthode itérative (voir chapitre 1).

5.3.1 Méthode itérative

Un schéma de la méthode itérative utilisée est présenté dans la figure 5.6.

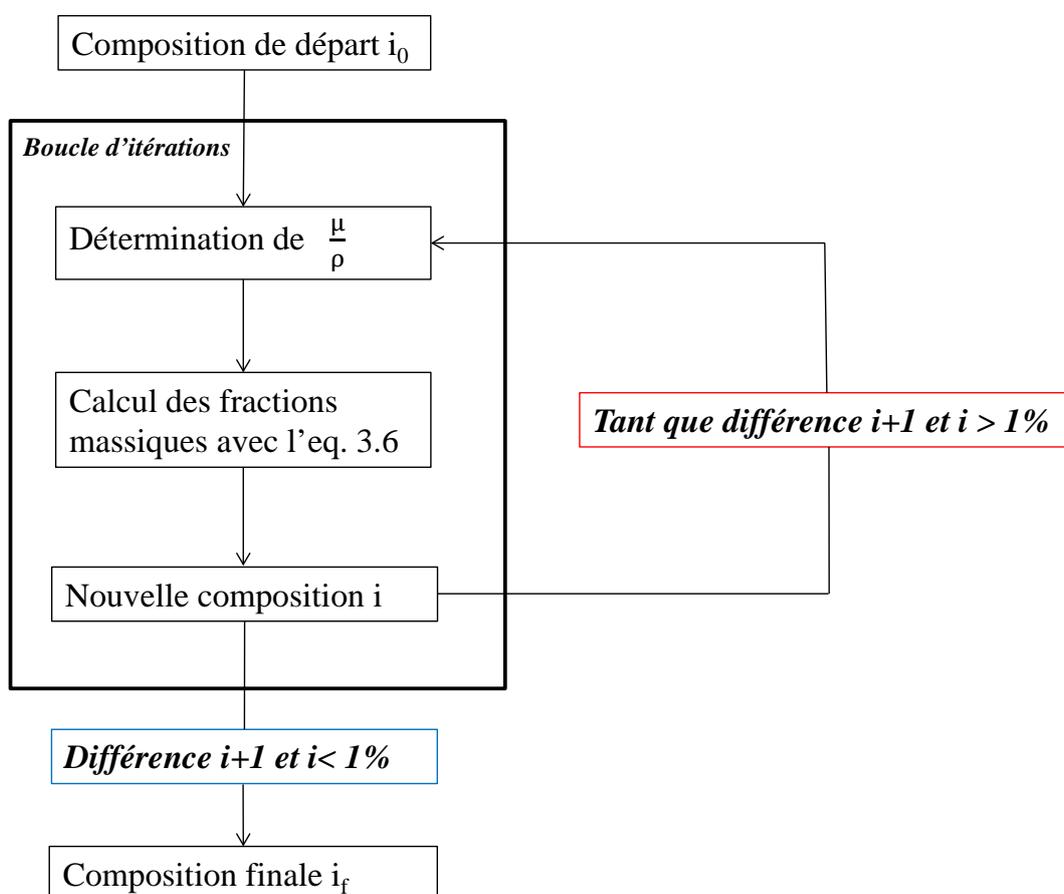


FIG. 5.6: Schéma de la méthode itérative utilisée pour déterminer la composition du sable de l'île de la Réunion par la méthode HEPIXE/PIGE

Les éléments identifiés dans les spectres PIXE et PIGE permettent de définir une composition de départ i_0 . Au vu des émissions des éléments Cr, Mn et Ni dans le spectre rayons X (voir figure 5.4), on peut supposer qu'ils sont présents en faibles quantités. Leurs fractions massiques ont une influence négligeable sur le coefficient d'atténuation massique, $\frac{\mu}{\rho}$, du milieu. Ces éléments ne rentrent donc pas dans la composition de départ. Les fractions massiques de silicium et d'oxygène de cette composition de départ

sont définies par les résultats obtenues par HEPIGE. Nous considérons que tous les éléments présents dans le sable ont été détectés par HEPIXE/PIGE. Pour déterminer les fractions massiques de départ, a_0 des éléments Al, Fe, Ca et Ti, on considère que l'échantillon est un échantillon pur de SiO₂. Les coefficients d'atténuation massique $(\frac{\mu}{\rho})_0$ extraits des bases de données permettent de déterminer ces fractions massiques de départ en utilisant l'équation 5.5. La composition de départ est donnée dans le tableau 5.2 (première colonne). Une fois cette composition de départ choisie, les coefficients d'atténuation massique $\frac{\mu}{\rho}$ sont déterminés puis injectés dans l'équation 5.5 pour calculer de nouvelles fractions massiques. A la fin de chaque itération, les fractions massiques de silicium et d'oxygène sont réajustées pour correspondre aux valeurs déterminées par HEPIGE. Ensuite la somme des fractions massiques est normalisée à 1. Cette normalisation n'entraîne pas de changement sur le coefficient d'atténuation massique, $\frac{\mu}{\rho}$, puisque le même facteur de normalisation est appliqué à tous éléments. Cette nouvelle composition est comparée à l'itération précédente, si elle diffère de plus de 1 % alors un nouveau jeu de $\frac{\mu}{\rho}$ est défini en utilisant cette nouvelle composition. Lorsque l'itération a convergé, le coefficient d'atténuation massique final est utilisé pour calculer les fractions massiques de Cr, Mn et Ni.

5.3.2 Résultats

Les résultats de l'itération sont présentés dans le tableau 5.2. Les incertitudes sur la fraction massique d'un élément Z, a_Z , sont calculées à partir de celles sur : la détermination de l'efficacité, le nombre de particules incidentes et le nombre de rayon X sous un pic en utilisant l'équation suivante.

$$\frac{\Delta a_Z}{a_Z} = \sqrt{\left(\left(\frac{\Delta N_X}{N_X}\right)^2 + \left(\frac{\Delta \epsilon}{\epsilon}\right)^2 + \left(\frac{\Delta N_p}{N_p}\right)^2\right)} \quad (5.6)$$

La méthode itérative a convergée après 7 itérations. Les fractions massiques de silicium et d'oxygène obtenues (voir colonne a_f du tableau 5.2) sont différentes de celles déterminées par HEPIGE. Cela est dû à la normalisation effectuée à la fin de chaque itération. Cependant, elles sont compatibles aux incertitudes près.

Elément	a_0^{PIXE} (%)	a_0^{PIGE} (%)	a_f (%)
Si	-	21,7 ± 1,6	22,3 ± 2,7
Al	19,1 ± 1,1	-	11,4 ± 1,4
Fe	17,7 ± 0,7	-	11,9 ± 1,4
Ca	8,4 ± 0,5	-	5,75 ± 0,7
Ti	2,1 ± 0,11	-	1,60 ± 0,2
Cr	-	-	0,41 ± 0,05
Mn	-	-	0,29 ± 0,03
Ni	-	-	0,16 ± 0,02
O	-	43,3 ± 0,9	45,8 ± 5,5

TAB. 5.2: Fractions massiques de départ (a_0) et fractions massiques finales (a_f) des éléments présents dans le sable de l'île de la Réunion, déterminées par une méthode itérative.

L'utilisation d'une méthode itérative combinant les méthodes PIXE et PIGE à haute énergie a permis de déterminer la composition du sable volcanique. Un seul paramètre ($\frac{\mu}{\rho}$) a du être optimisé lors des itérations. En effet, l'utilisation de faisceau

de haute énergie nous a permis de ne pas prendre en compte la variation de section efficace et la perte d'énergie dans le milieu. La composition de matrice déterminée par l'analyse HEPIGE a été utilisée pour contraindre la méthode itérative mise en place. La composition des autres éléments présents a donc été calculée à l'aide de cette méthode itérative contrainte par les résultats HEPIGE.

5.4 Étude de l'effet de la granulométrie et de la densité des échantillons

Le broyage du sable entraîne des modifications des propriétés de l'échantillon. La taille des grains diminue fortement ($490 \mu\text{m} \rightarrow < 50 \mu\text{m}$). La distribution de la forme des grains va également changer, plus le broyage est fin plus la distribution en forme est homogène. La topologie de la surface dépend de l'agencement des grains entre eux et donc de leur granulométrie. Cette topologie peut influencer le nombre de rayons X détectés. Dans notre configuration expérimentale, la surface du détecteur rayon X est normale à la surface des échantillons. Le détecteur rayons X est également situé à grande distance des échantillons. Cela permet de pouvoir limiter les effets de l'état de la surface. Il s'agit donc de déterminer si ces changements ont un effet détectable sur l'intensité des rayons X et gamma.

5.4.1 Sur les analyses PIXE à haute énergie

Les spectres de rayons X obtenus lors de l'irradiation des trois échantillons broyés, ainsi qu'un zoom sur les pics des principaux éléments, sont représentés dans la figure 5.7. Dans ces spectres, le nombre de rayons X détectés est normalisé par le nombre de rayons X du pic K_α émis par la feuille moniteur de cuivre ($E_X = 8 \text{ keV}$). Les spectres normalisés se superposent, ce qui indique une bonne répétabilité de la mesure de la charge du faisceau.

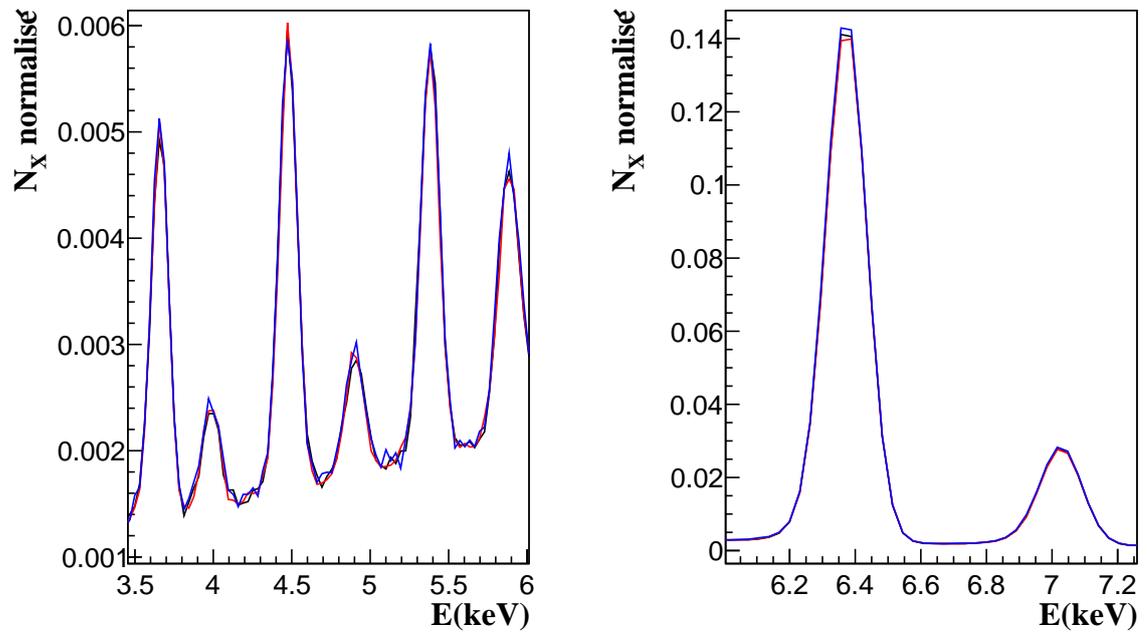
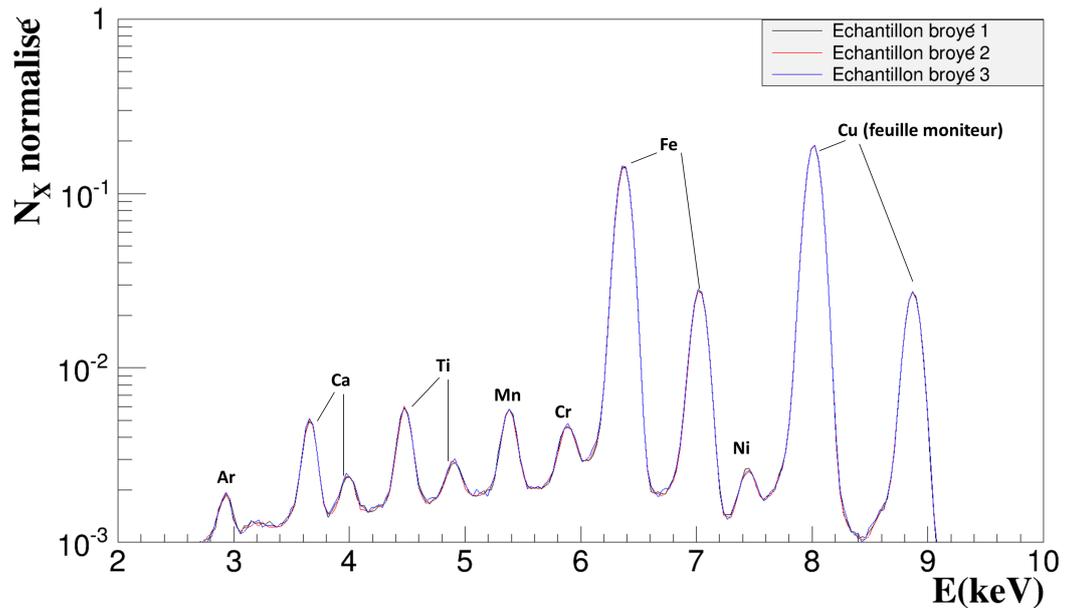


FIG. 5.7: Spectre rayons X des échantillons broyés (haut) et zoom sur les pics des éléments détectés pour étudier la répétabilité, obtenus avec le détecteur LEGe.

Les spectres de rayons X obtenus lors de l'irradiation des échantillons non broyés, ainsi qu'un zoom sur les pics des principaux éléments, sont représentés dans la figure 5.8.

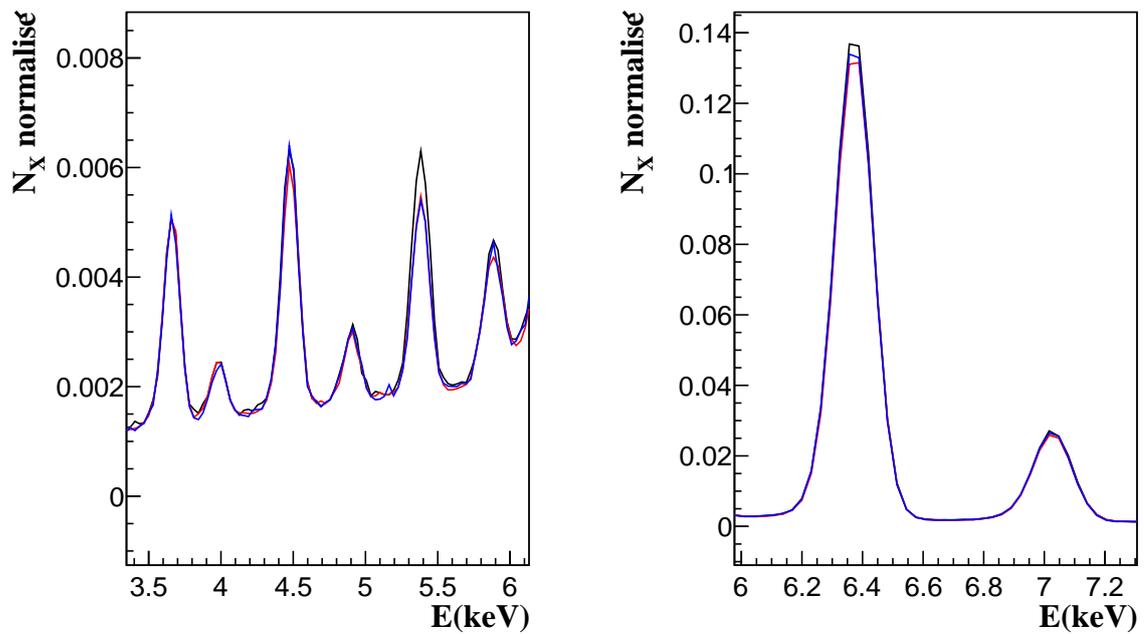
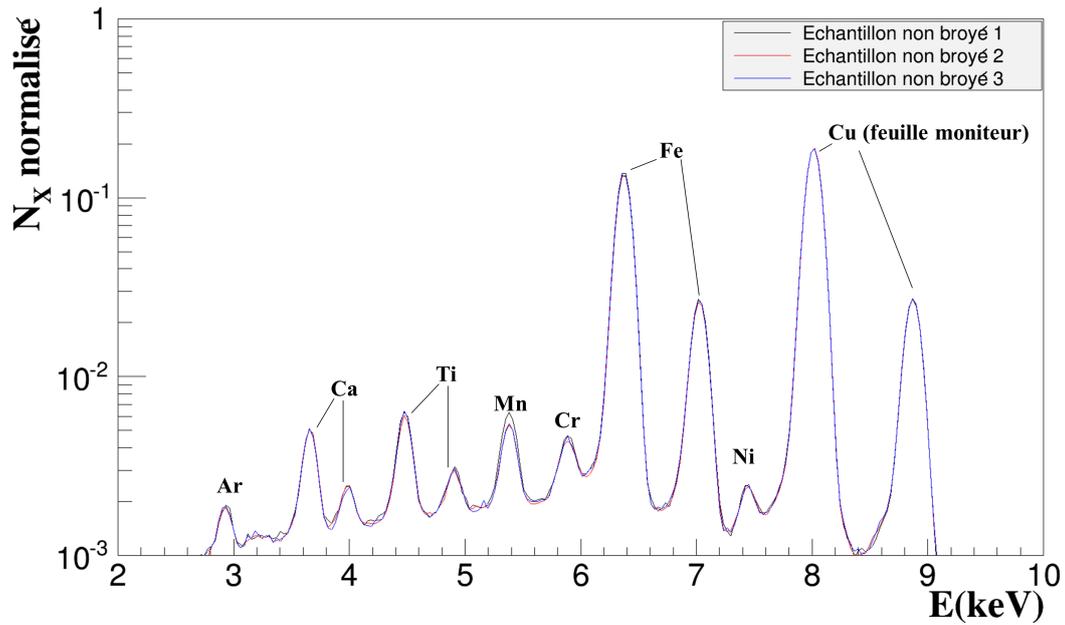


FIG. 5.8: Spectre rayons X des échantillons broyés (haut) et zoom sur les pics des éléments détectés pour étudier la répétabilité, obtenus avec le détecteur LEGe.

En regardant les spectres, on peut conclure que, qualitativement, la répétabilité de la mesure semble bonne. Cependant, la comparaison avec les spectres des échantillons broyés montre que les différences entre les spectres des échantillons non broyés sont plus importantes. Ces différences sont aléatoires, ce n'est pas tout le temps les pics du même échantillon qui sont plus intenses. Cela est dû à la plus grande inhomogénéité du sable non broyé. Lors de la préparation des échantillons, le remplissage des porte-échantillons peut donc induire des différences d'état de surface entre les échantillons. Cela peut expliquer la moins bonne répétabilité observée.

Pour étudier l'influence de la granulométrie et de la densité sur les analyses HE-PIXE, le comportement des pics avec les plus grandes statistiques est étudié : calcium,

titane et fer. Le nombre de rayons X (normalisé par l'émission de la feuille moniteur), N_X^{Norm} , extrait des spectres ainsi que la densité de chaque échantillon sont donnés dans le tableau 5.3. Le rapport des émissions de rayons X des éléments présents dans le sable et de ceux de la feuille de cuivre est faible. Le nombre de rayons X normalisés est donc multiplié par 100 pour améliorer la lisibilité des résultats. La densité des échantillons est calculée en divisant la masse de sable présent dans les porte-échantillons par le volume des porte-échantillons.

Echantillon	Granulométrie	Densité ($g.cm^{-3}$)	N_X^{Norm} Ca	N_X^{Norm} Ti	N_X^{Norm} Fe
1	Broyé	$1,47 \pm 0,07$	$1,53 \pm 0,06$	$1,96 \pm 0,06$	$70,22 \pm 0,13$
2	Broyé	$1,94 \pm 0,1$	$1,56 \pm 0,05$	$1,89 \pm 0,04$	$69,94 \pm 0,09$
3	Broyé	$1,89 \pm 0,09$	$1,59 \pm 0,05$	$1,93 \pm 0,06$	$71,34 \pm 0,14$
4	Non broyé	$2,07 \pm 0,1$	$1,57 \pm 0,06$	$2,13 \pm 0,06$	$68,31 \pm 0,13$
5	Non broyé	$2,12 \pm 0,11$	$1,58 \pm 0,05$	$2,04 \pm 0,07$	$66,8 \pm 0,13$
6	Non broyé	$2,04 \pm 0,1$	$1,62 \pm 0,05$	$1,99 \pm 0,04$	$67,3 \pm 0,13$

TAB. 5.3: Nombre de rayon X détectés (normalisé par l'émission de la feuille moniteur) pour chaque élément étudié.

Il existe une grande variation de densité pour les échantillons broyés (32 % au maximum). Cependant, le nombre de rayons X détectés (pour chaque élément) est sensiblement le même, aux incertitudes près. Le nombre de rayons X détectés dans notre cas ne semble pas dépendre de la densité de l'échantillon. En regardant l'équation 5.4, on constate qu'en effet lorsque la profondeur d'émission des rayons X est petite devant la profondeur d'échantillon irradiée par un faisceau de haute énergie, le nombre de rayons X détectés ne dépend pas de la densité de l'échantillon. La densité constante (voir tableau 5.3) des échantillons non broyés ne permet pas de conclure sur son influence.

Pour étudier l'influence de la granulométrie, on étudie la moyenne du nombre de rayons X , $\overline{N_X^{Norm}}$, (présentée dans le tableau 5.4), sur les 3 spectres obtenus pour une granulométrie donnée (broyé/ non broyé).

Elément	$\overline{N_X^{Norm}}$ broyé	Ecart-type (%)	$\overline{N_X^{Norm}}$ non broyé	Ecart-type (%)
Ca	$1,63 \pm 0,05$	1,14	$1,66 \pm 0,05$	3,76
Ti	$1,92 \pm 0,06$	1,68	$2,03 \pm 0,06$	4,07
Fe	$71,40 \pm 0,12$	1,24	$67,79 \pm 0,11$	2,00

TAB. 5.4: Moyenne du nombre de rayons X normalisé pour les éléments étudiés.

Dans un premier temps, on peut noter que les écarts-types sont plus élevés pour l'échantillon non broyé. Cela est également la conséquence de la moins bonne répétabilité, due à la plus grande inhomogénéité, qui était déjà visible dans les spectres. Les incertitudes associées aux intensités du calcium et du titane ne permettent pas de conclure sur une quelconque influence de la granulométrie sur leurs émissions. Pour le fer l'intensité de l'émission de l'échantillon non broyé est légèrement plus faible. Nous avons calculé, en utilisant la composition du sable obtenue dans la section 5.3, la profondeur d'émission, L, de chaque élément dans les échantillons broyés. Les valeurs moyennes de L pour chaque élément sont présentées dans le tableau 5.5.

Element	E_X (keV)	\bar{L} (μm)
Ca	3,69	$81,2 \pm 3,7$
Ti	4,51	$112,1 \pm 5,1$
Fe	6,40	$273,9 \pm 12,4$

TAB. 5.5: Profondeurs d'émission moyennes des rayons X détectés ainsi que leurs écarts-types. Les profondeurs sont calculées en utilisant l'équation 5.1 et le coefficient d'atténuation linéaire, μ déterminé à partir de la composition présentée dans le tableau 5.2.

Ces résultats semblent montrer qu'en fonction de la profondeur d'émission des rayons X, l'influence de la granulométrie est différente.

5.4.2 Sur les analyses PIGE à haute énergie

Nous avons montré (voir chapitre 4), à l'aide d'une étude sur le même type d'échantillon, que l'émission de gamma induit ne dépend pas de la densité lorsque le faisceau de particules chargées s'arrête dans l'échantillon, ce qui est notre cas ici.

Pour étudier l'influence de la granulométrie, l'intensité gamma des pics provenant des échantillons broyés et non broyés est comparée (tableau 5.6).

E_γ (keV)	Origine	$\overline{N}_\gamma^{norm}$	$\overline{N}_\gamma^{norm}$
		Broyé	Non broyé
390	$^{27}\text{Al}(d,\alpha)^{25}\text{Mg}^*$	$0,76 \pm 0,02$	$0,79 \pm 0,02$
416	$^{28}\text{Si}(d,\alpha)^{26}\text{Al}^*$	$1,15 \pm 0,02$	$1,15 \pm 0,03$
440	$^{27}\text{Al}(d,d+\alpha)^{23}\text{Na}^*$	$0,48 \pm 0,01$	$0,49 \pm 0,01$
451	$^{28}\text{Si}(d,n+\alpha)^{25}\text{Al}^*$	$0,79 \pm 0,02$	$0,79 \pm 0,02$
870	$^{16}\text{O}(d,p)^{17}\text{O}^*$	$5,62 \pm 0,14$	$5,92 \pm 0,15$

TAB. 5.6: Comparaison de l'intensité des gamma émis par les échantillons broyés et non broyés

L'intensité des gamma émis par les échantillons broyés est similaire à celle émise par les échantillons non broyés, aux incertitudes près. La granulométrie n'a donc pas d'influence sur l'analyse par PIGE à haute énergie. L'atténuation des gamma dans le milieu, contrairement aux rayons X, est négligeable. Cela explique qu'ils ne soient pas sensibles au changement de granulométrie.

5.4.3 Conclusion

Ce travail a montré que l'intensité des rayons X détectés, dans le cas des échantillons broyés, n'est pas dépendante de la densité de ces échantillons. Nous avons montré expérimentalement que la granulométrie influence différemment l'intensité des rayons X en fonction de leur profondeur d'émission mais n'a pas d'influence sur le nombre de gamma détectés. Du fait de la haute énergie des gamma (par rapport aux rayons X), les deux granulométries sont équivalentes pour les gamma. L'échantillon non broyé est aussi homogène que le broyé pour les gamma contrairement aux rayons X. De plus, on peut conclure de la même manière pour l'interaction des faisceaux de deutons avec les deux types d'échantillons. Les particules étant de haute énergie, les deux granulométries sont équivalentes, le broyage n'influe donc pas sur l'interaction des deutons

avec l'échantillon. On peut donc supposer que la granulométrie n'influence pas la production des gamma/rayons X (interaction faisceau/échantillons), ni l'atténuation des gamma (interaction gamma/échantillons), mais a une influence sur l'atténuation des rayons X qui dépend de leur énergie. La détection des rayons X permet d'obtenir des informations sur l'état de surface alors que les gamma fournissent des informations plus globales sur la composition volumique.

5.5 Discussion sur l'influence de la granulométrie sur l'intensité des rayons X détectés

Pour comprendre l'effet de la taille de grains, il faut s'intéresser aux différences qui existent entre un échantillon broyé et un échantillon non broyé. Comme nous l'avons mentionné brièvement au début de ce chapitre, le broyage du sable va entraîner des changements dans les propriétés de l'échantillon. La taille des grains non broyés est majoritairement comprise entre 300 et 900 μm et ils sont de forme aléatoire. L'agencement des grains crée donc des espaces "vides" (sans matière) entre les grains qui ne peuvent pas être comblés par des grains de plus petites tailles (qui n'existe pas). Le broyage du sable réduit et homogénéise sa granulométrie. La forme géométrique des grains est également modifiée, plus le broyage est fin plus la distribution de la forme des grains est homogène. On peut supposer que ce changement de géométrie (taille et forme des grains) modifie la répartition et réduit la quantité de ces "vides", particulièrement en surface. La quantité de matière en surface est donc plus élevée dans le cas d'un échantillon broyé ce qui doit augmenter le nombre de rayons X détectés.

De plus les grains de l'échantillon non broyé ne sont pas homogènes en composition. Les rayons X émis par un élément k ne "voient" pas obligatoirement la même composition chimique que ceux d'un élément j si ces deux éléments se trouvent dans deux types de grains différents. En broyant les grains la composition de l'échantillon est homogénéisée, les rayons X des éléments k et j "voient" donc la même composition chimique.

Le sable volcanique non broyé est un échantillon complexe. Pour pouvoir comprendre l'effet du changement de composition chimique et de géométrie nous avons décidé d'utiliser des modèles permettant de décrire le sable.

5.5.1 Effet du changement de la composition chimique

Le broyage conserve la concentration des éléments à l'échelle de l'échantillon entier. Cependant, à l'échelle "vue" par les rayons X, la composition chimique est différente entre un échantillon broyé et non broyé puisque il existe plusieurs types de grains différents. D'après l'équation 5.4, le changement de composition chimique se traduit par une différence de $\frac{\mu}{\rho}$ pour un élément donné. Dans le cas de l'échantillon non broyé, la fraction massique locale (c'est à dire dans un grain) d'un élément est différente de celle globale, mais du point de vu du faisceau incident c'est la fraction massique macroscopique qui intervient. Cette fraction massique ne varie pas lors du broyage. Le changement de composition chimique induit uniquement un changement de $\frac{\mu}{\rho}$.

Pour comprendre l'effet de changement de composition chimique, considérons un modèle simplifié du sable non broyé. Ce sable modèle est constitué de grains de forme cubique de taille identique. Cela permet de décorrélérer l'effet géométrique (changement de forme) et l'effet de composition chimique. Dans notre cas, le broyage va faire passer

la taille moyenne des grains de $490\mu\text{m}$ à $\sim <50\mu\text{m}$. Les émissions du calcium et du titane sont atténuées à 90 % par un grain de $50\mu\text{m}$ d'épaisseur, dont la composition est supposé être celle donnée dans le tableau 5.2 et de densité de 2,32. Un grain de $50\mu\text{m}$ atténue 60 % de l'émission de rayon du fer. Au vu de la taille des grains de l'échantillon non broyé ($490\mu\text{m}$), on peut supposer que les émissions du calcium, du fer et du titane proviennent d'un seul grain de surface. Pour le cas de l'échantillon broyé, les rayons X du calcium et du titane proviennent toujours du premier grain en surface. Entre les deux granulométries, les rayons X de ces deux éléments "voient" la même composition chimique. Ils ne perçoivent donc pas de changement de composition chimique, leurs intensités restent donc constantes. Les rayons X du fer sont émis par plusieurs grains en profondeur. Un rayon X traverse donc plusieurs grains, potentiellement de natures chimiques différentes. L'émission de rayons X du fer perçoit donc une composition chimique différente entre l'échantillon non broyé et broyé. L'atténuation de l'émission du fer est donc différente, ce qui induit une intensité de rayons X détectés différente entre les échantillons broyés et non broyés. Un schéma synthétisant cette discussion est représenté sur la figure 5.9.

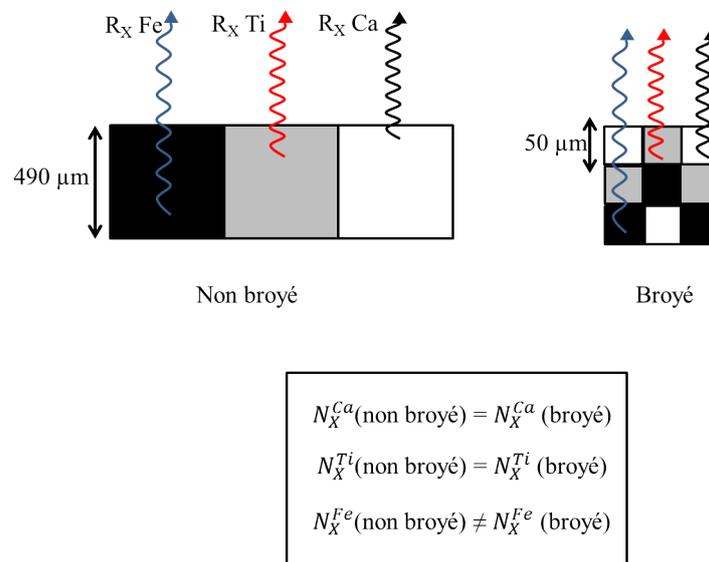


FIG. 5.9: Schema des émissions détectées des rayons X du calcium, titane et fer en fonction du type d'échantillon. Les grains sont schématisés par des carrés, une couleur représentant un élément chimique.

Dans un cas réel, la variation de l'intensité du fer dépend donc de la différence de composition chimique entre les deux échantillons (broyé, non broyé). Pour conclure, l'émission des rayons X de basse énergie du titane et du calcium ne sont pas influencés par le changement de composition chimique car ils sont trop fortement atténués. L'émission du fer qui est plus énergétique, est sensible au changement de composition chimique. L'influence du changement de composition chimique induit par la modification de la granulométrie dépend donc de l'élément et de la taille de grains.

5.5.2 Effet de la taille des grains

Comme mentionné précédemment le sable volcanique est un échantillon complexe, notamment en raison de sa large distribution en taille et en forme de ses grains. L'interprétation des résultats expérimentaux présentés au début de ce chapitre n'est donc pas triviale. Dans le but de comprendre l'effet du broyage sur le nombre de rayons X

déTECTÉS, nous avons décidé de construire un modèle 2D simplifié dans lequel les grains du sable sont des disques de rayons identiques. Le broyage est simulé en diminuant le rayon des disques.

5.5.2.1 Description du modèle

Il n'est pas simple de calculer le nombre de rayons X émis par un disque. On va donc calculer l'intensité de l'émission en intégrant sur des éléments rectangulaires de largeur l et de longueur L dont on peut facilement définir le nombre de rayons X émis. Un disque est donc reproduit en utilisant des rectangles (voir figure 5.10).

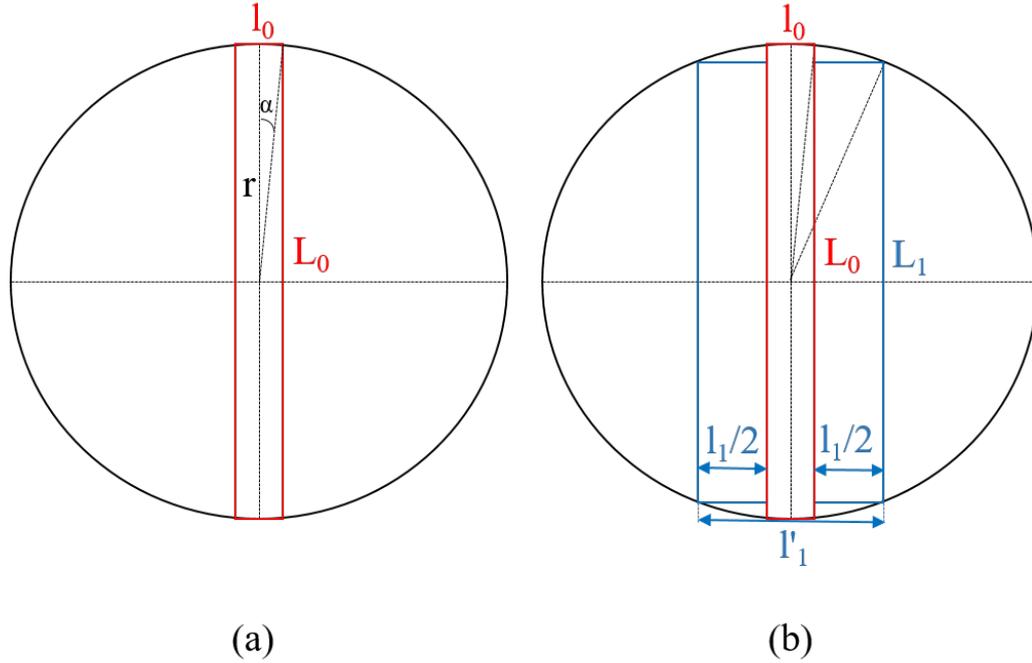


FIG. 5.10: Schéma représentant la reproduction d'un disque par des rectangles. (a) le rectangle central, (b) le rectangle central et le deuxième rectangle.

La longueur L_0 et la largeur l_0 du rectangle centrale sont définies comme suit :

$$L_0 = 2r \cos(\alpha_0) \quad (5.7)$$

$$l_0 = 2r \sin(\alpha_0) \quad (5.8)$$

avec r le rayon du disque reproduit. Les autres rectangles sont créés à partir des équations suivantes :

$$L_n = 2r \cos(\alpha_n) \quad (5.9)$$

$$l_n = l_{n'} - l_{n-1} \quad (5.10)$$

avec

$$l_{n'} = 2r \sin(\alpha_n)$$

$$l_{n-1} = 2r \sin(\alpha_{n-1})$$

Afin de s'assurer que le disque est correctement reproduit, la surface du disque de rayon r , S_{disque} est comparée à celle obtenue à l'aide de notre méthode, S_{meth} . Cette comparaison est donnée dans le tableau 5.7.

r (μm)	$\frac{S_{disque}}{S_{meth}}$
100	1.0006
200	1.0006
400	1.0006

TAB. 5.7: Comparaison de la surface d'un disque de rayon r et de la surface obtenue à l'aide de notre méthode. Les résultats ont été obtenues avec $0.01^\circ < \alpha < 90^\circ$ suivant un pas de 0,01.

La différence entre les deux surfaces est inférieure à 1 %, notre méthode permet bien de reproduire un disque. Dans nos expériences, les échantillons sont placés face au détecteur situé à grande distance. On ne détecte donc que les rayons X émis en ligne droite dans la direction du détecteur. On suppose également que la section efficace d'ionisation est constante. Le nombre de rayons X détectés dans le cas d'un élément rectangulaire, N_X^{rec} , est donné par une équation de la forme suivante :

$$N_X^{rec} = Bl \int_0^L e^{-\mu x} dx \quad (5.11)$$

$$N_X^{rec} = Bl \frac{1}{\mu} (1 - e^{-\mu L}) \quad (5.12)$$

avec B une constante de proportionnalité. La largeur l du rectangle est proportionnelle à la quantité de matière présente dans le rectangle. Le nombre de rayons X détectés dans le cas du disque, N_X^{dis} , est donc la somme des N_X^{rec} détectés pour chaque élément le composant :

$$N_X^{dis} = \frac{B}{\mu} \sum_{i=1}^n l_i (1 - e^{-\mu L_i}) \quad (5.13)$$

Maintenant que le nombre de rayons X détectés peut être calculé dans le cas d'un disque, il faut définir les échantillons simulés. Tous les disques sont de même composition chimique, cela nous permet de décorrélérer la modification de la taille des grains du changement de composition chimique. Le point de départ est un échantillon composé d'un nombre N_0 de disques de rayon r, répartis sur une seule couche. Le rayon r est ensuite divisé par deux pour simuler le broyage. Pour pouvoir facilement interpréter les résultats de la modélisation, le broyage des grains doit conserver la quantité de matière dans l'échantillon. Cette quantité de matière est représentée par la surface totale de notre échantillon. Cela implique que le nombre N de disques augmente lorsque r diminue. La figure 5.11 présente les échantillons modélisés dans le cas où $N_0=3$.

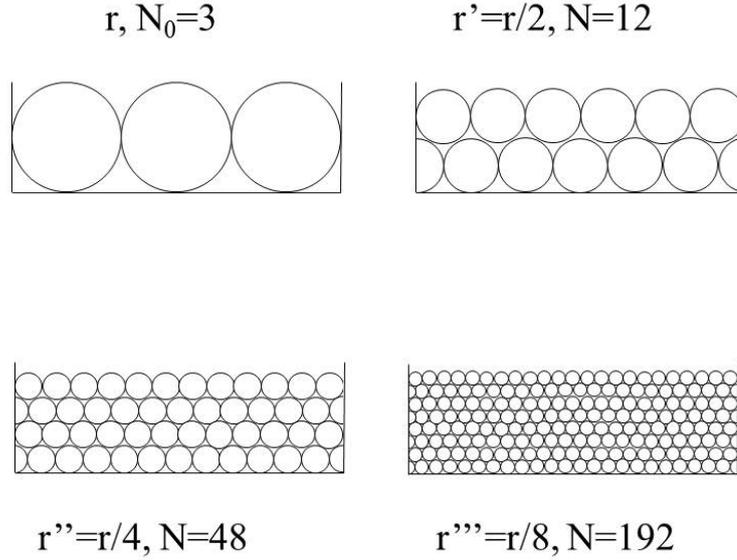


FIG. 5.11: Schema des échantillons de sable modélisés par des disques.

Lors de la diminution de la taille des grains, les disques sont répartis sur plusieurs couches, chaque couche possédant le même nombre de disques. Les rayons X émis par un disque situé en profondeur sont atténués par les disques situés au dessus. Le nombre de rayons X émis par un disque situé dans une couche y , $(N_X^{dis})_y$, est donné par l'équation suivante :

$$(N_X^{dis})_y = \frac{B}{\mu} \sum_{i=1}^n l_i (1 - e^{-\mu L_i}) \prod_{j=0}^c e^{-\mu L_j} \quad (5.14)$$

avec c le nombre de couches placées devant le disque émetteur. Le nombre de rayons X émis par un échantillon constitué de N disques et de c couches, N_X^c , est donné par l'équation suivante :

$$N_X^c = \sum_{y=1}^c (N_X^{dis})_y N_y \quad (5.15)$$

avec $N = \sum_{y=1}^c N_y$.

5.5.2.2 Résultats et discussions

Nous avons utilisé le modèle décrit précédemment pour étudier l'évolution des émissions rayons X du calcium et du fer lors du changement de taille des grains. Nous avons choisi ces deux éléments car ils sont les éléments, respectivement, le plus léger et le plus lourd que nous avons détectés expérimentalement. Le rayon des grains dans le premier échantillon est de $400 \mu\text{m}$ ce qui modélise le sable non broyé. Le nombre de disques N_0 est de 10^6 pour pouvoir négliger les effets de bord. Le rayon est ensuite divisé par 2 à chaque étape jusqu'à atteindre un rayon de $12,5 \mu\text{m}$ modélisant un sable broyé homogène. Nous avons utilisé la composition du sable volcanique broyé déterminée précédemment pour nos grains modélisés.

Le tableau 5.8 répertorie le nombre de rayons X détectés pour le calcium et le fer en fonction de la taille de grains.

r (μm)	N_X^{Ca}	N_X^{Fe}
400	122	422
200	127	472
100	131	500
50	138	518
25	146	525
12,5	150	527

TAB. 5.8: Évolution du nombre de rayons X détectés pour le calcium et le fer, calculé en utilisant notre modèle, en fonction de la taille des grains.

Les résultats montrent que le nombre de rayons X détectés augmente avec la diminution de la taille des grains. Cela semble indiquer que la géométrie (taille) des grains influence l'intensité détectée. Afin d'observer l'évolution de l'intensité des rayons X en fonction de taille des disques, le nombre de rayons X détectés est normalisé par l'intensité calculée pour $r=400 \mu\text{m}$. Cette évolution en fonction de la taille d'un disque est représenté dans la figure 5.12.

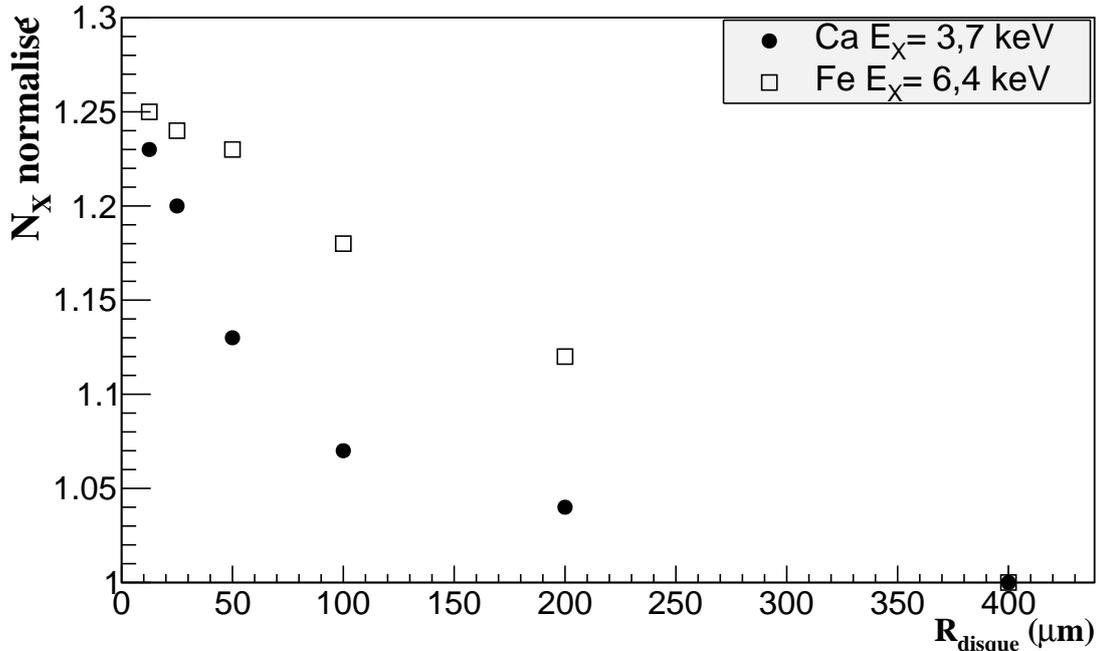


FIG. 5.12: Nombre de rayons X détectés du calcium et du fer, normalisé par l'intensité calculée pour $r=400 \mu\text{m}$, en fonction du rayon d'un disque. Les résultats ont été obtenus à l'aide de la modélisation en disque des grains de sable.

On constate une différence de comportement entre les deux éléments. Le taux d'augmentation du nombre de rayon X pour le fer diminue (avec la diminution du rayon) puis "sature" à $50 \mu\text{m}$. Dans le cas du calcium, le taux d'augmentation croît et ne semble pas être arrivé à "saturation". La taille de grains pour laquelle les rayons X du fer perçoivent l'échantillon comme homogène est supérieure à celle pour les rayons X du calcium. Pour le fer l'échantillon est homogène lorsque la taille de ses grains est aux alentours de $50 \mu\text{m}$. Pour le calcium la taille des grains doit être inférieure à la dizaine de μm . Ces résultats sont cohérents avec l'effet de la composition chimique discuté précédemment.

La variation du nombre de rayons X obtenue est importante. L'intensité augmente de 23 et 25 % pour le calcium et le fer en passant d'une taille de grain de 400 μm à 12,5 μm . Il existe des différences entre le sable et notre modèle. Dans notre modèle le taux d'espaces "vide" entre les grains reste constant lors du broyage, ce qui n'est peut être pas le cas dans la réalité. Cela peut induire des différences d'atténuation entre les différentes granulométries. La distribution de forme des grains dans le modèle est homogène, dans la réalité l'échantillon non broyé est constitué de grains dont la forme varie. De plus tous les grains modélisés sont de la même composition chimique (pas de changement de composition chimique induit par le broyage). Toutes ces différences peuvent expliquer pourquoi, expérimentalement, nous n'avons pas observé une si nette augmentation de l'intensité.

5.5.3 Conclusion

Le sable volcanique étant un échantillon complexe, nous avons donc développé un modèle simplifié pour pouvoir comprendre l'influence de la granulométrie. Ce modèle a permis de montrer que l'influence de la granulométrie dépend de l'élément étudié. Pour que la modification de la granulométrie influence l'intensité détectée, il faut qu'elle homogénéise l'échantillon du point de vue des rayons X. Les résultats obtenus en utilisant notre modèle de sable ont montré que pour les éléments légers (Ca), la taille de grain doit être très faible ($<10 \mu\text{m}$) pour que cela soit le cas. Pour les rayons X plus énergétiques (émis par le fer dans notre cas), l'échantillon est perçu comme homogène pour des tailles de grains aux alentours de 50 μm . Le modèle en disque a également montré que la diminution de la taille des grains augmente le nombre de rayons X détectés. Pour résumer, chaque rayon X émis caractérise une profondeur sondée différente qui doit être comparée à la taille moyenne des grains afin de déterminer si la granulométrie a une influence sur l'intensité émise. Le sable volcanique est plus complexe, que notre modèle c'est pour cela que l'augmentation d'intensité prédite par le modèle n'est pas visible expérimentalement. De plus nous ne connaissons pas la contribution relative de chaque effet (taille des grains et changement de composition chimique). Il est possible que le changement de composition chimique induise une diminution du nombre de rayons X détectés du fer pour l'échantillon broyé. Cela pourrait compenser l'augmentation due à la diminution de la taille des grains.

5.6 Étude de l'effet de l'humidité

Comme mentionné précédemment, il existe des espaces vides entre les grains d'un échantillon granulaire. Lors de l'ajout d'une faible quantité d'eau ces espaces permettent à l'eau d'entourer les grains de l'échantillon. Cet ajout d'eau peut entraîner des modifications sur le nombre de rayons X détectés. Nous avons montré dans la partie précédente que la taille des grains peut avoir une influence, il s'agit donc ici d'étudier l'influence de l'humidité par rapport à la taille des grains également. Dans cette partie, les résultats expérimentaux obtenus lors de l'irradiation d'échantillons humides de sable volcanique broyés et non broyés sont présentés et discutés.

5.6.1 Échantillons broyés

Pour étudier l'effet de l'humidité des échantillons sur l'émission de rayons X, trois échantillons par pourcentage d'humidité (pour chaque granulométrie) ont été irradiés.

Les spectres obtenus lors de l'irradiation des échantillons broyés sont représentés dans la figure 5.13 (un seul spectre par taux d'humidité est représenté). Des zooms sur les pics émis par les éléments des échantillons sont également présentés afin d'observer qualitativement l'effet de l'humidité.

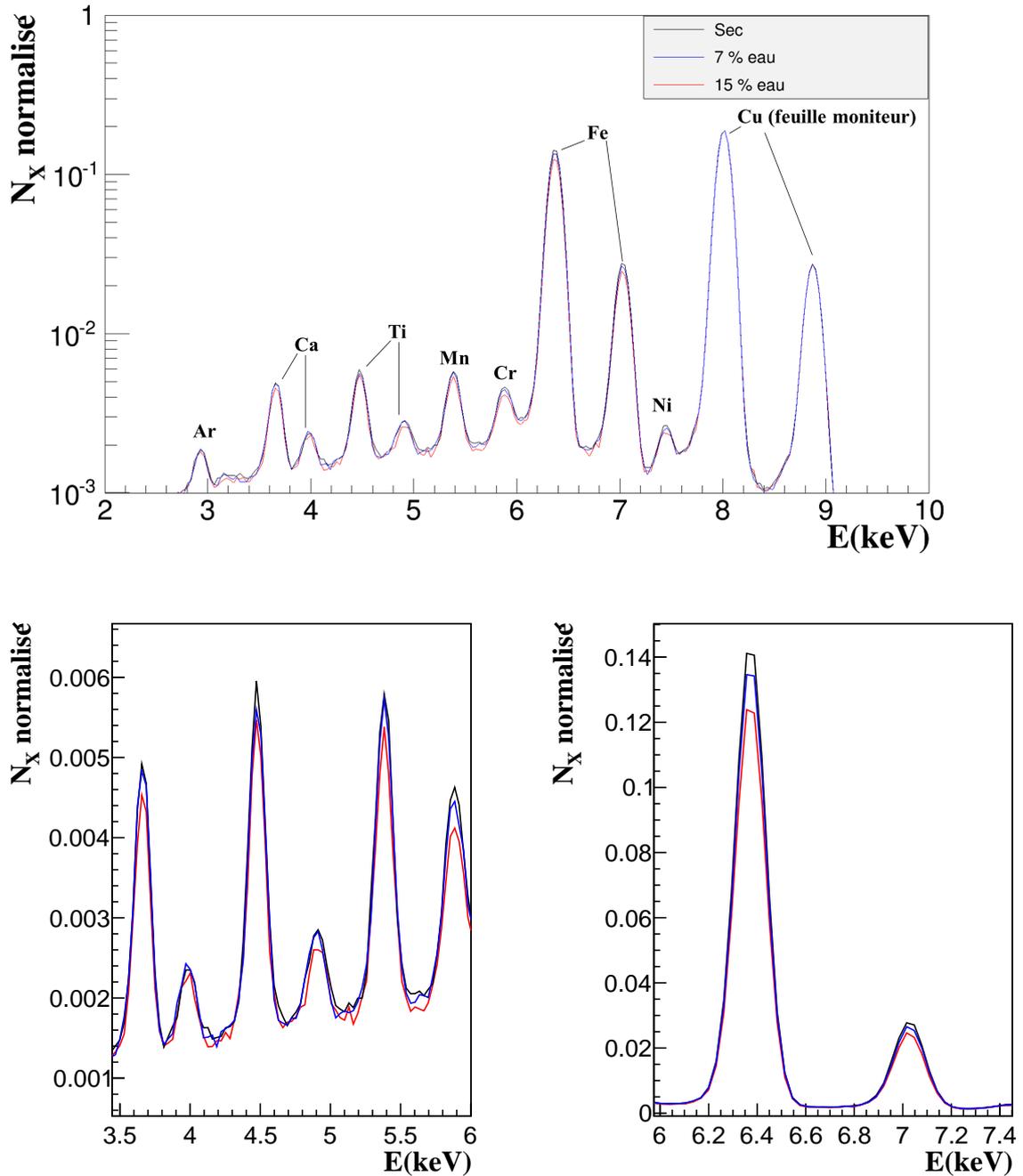


FIG. 5.13: Spectre rayons X des échantillons broyés (haut) et zoom sur les pics des éléments détectés (bas).

Les spectres montrent que l'émission de tous les éléments présents est influencée par l'humidité de chaque échantillon. Pour étudier quantitativement l'effet de l'humidité, nous nous intéressons à la moyenne du nombre de rayons X détectés, (obtenue sur les trois échantillons irradiés par % d'eau) en fonction du taux d'humidité. Ces moyennes sont données dans le tableau 5.9.

$\overline{\%d'eau}$	$\overline{N_X^{Norm}}$ Ca	Ecart type(%)	$\overline{N_X^{Norm}}$ Ti	Ecart type (%)	$\overline{N_X^{Norm}}$ Fe	Ecart type (%)
0	$1,63 \pm 0,05$	1,14	$1,92 \pm 0,06$	1,68	$71,40 \pm 0,12$	1,24
7,36	$1,59 \pm 0,05$	1,49	$1,89 \pm 0,07$	1,27	$67,94 \pm 0,13$	0,44
15,06	$1,48 \pm 0,06$	4,99	$1,78 \pm 0,07$	2,78	$64,85 \pm 0,14$	3,06

TAB. 5.9: Moyenne du nombre de rayons X normalisé pour les éléments étudiés, en fonction du taux moyen d'humidité (sable broyé).

Les résultats montrent que le nombre de rayons X détectés diminue avec l'augmentation du pourcentage massique d'eau, pour tous les éléments étudiés. L'évolution de $\overline{N_X^{Norm}}$ en fonction de l'humidité pour chacun des éléments est représentée dans les figures 5.14, 5.15 et 5.16.

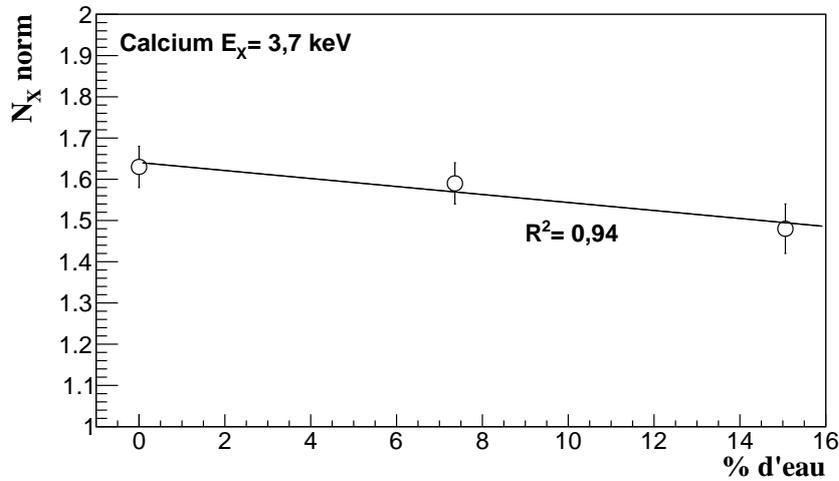


FIG. 5.14: Évolution de $\overline{N_X^{Norm}}$, des raies K_α du Ca en fonction du taux d'humidité des échantillons. Les points correspondent aux données expérimentales et la ligne à un ajustement linéaire.

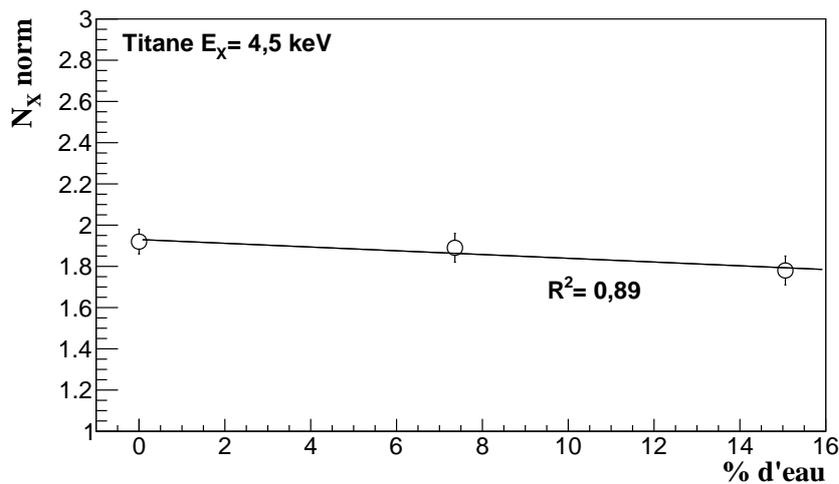


FIG. 5.15: Évolution de $\overline{N_X^{Norm}}$, des raies K_α du Ti en fonction du taux d'humidité des échantillons. Les points correspondent aux données expérimentales et la ligne à un ajustement linéaire.

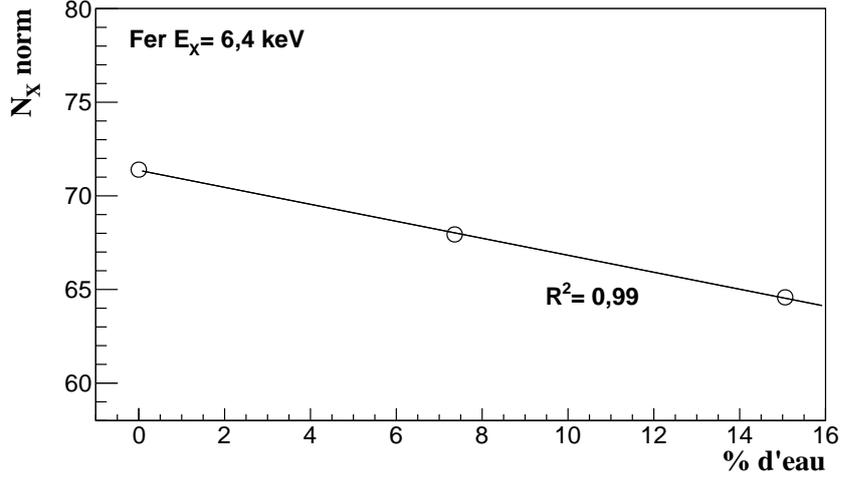


FIG. 5.16: Évolution de $\overline{N_X^{Norm}}$, des raies K_α du Fe en fonction du taux d'humidité des échantillons. Les points correspondent aux données expérimentales et la ligne à un ajustement linéaire.

L'intensité des rayons X semble diminuer linéairement avec l'augmentation de l'humidité. Les échantillons étant broyés, le nombre de rayons X détectés est donné par l'équation 5.4 (reprise ci dessous).

$$N_X^Z = N_p a_Z \frac{N_a}{A_Z} \epsilon \frac{\Omega}{4\pi} b \bar{\sigma} \frac{1}{\rho} 0,99. \quad (5.16)$$

En faisant l'hypothèse que l'eau s'est mélangé au sable de manière homogène, il est possible de définir un coefficient d'atténuation massique équivalent $\frac{\mu}{\rho}$. Pour cela le pourcentage d'eau d'un échantillon est ajouté à la composition du sable volcanique (voir tableau 5.2). Pour comprendre l'effet de l'humidité l'intensité des rayons X, $\overline{N_X^{Norm}}$, est normalisée par $\frac{\mu}{a_{sable}}$ (valeurs présentés dans le tableau 5.10) :

$$\overline{N_X^{Norm}} \left(\frac{\mu}{a_{sable}} \right) = \frac{N_a}{A_Z} \epsilon \frac{\Omega}{4\pi} b \bar{\sigma} 0,99. \quad (5.17)$$

Échantillon	$\frac{\mu}{a_{sable}}$	K_α Ca	K_α Ti	K_α Fe
0 % d'eau		0,2818	0,2042	0,0812
7 % d'eau		0,2894	0,2085	0,0852
15 % d'eau		0,2977	0,2134	0,0892

TAB. 5.10: Valeurs de $\frac{\mu}{a_{sable}}$ (en $g^{-1}cm^2$) pour les trois taux d'humidité. Ces valeurs ont été calculées en ajoutant un pourcentage d'eau donnée à la composition du sable volcanique (tableau 5.2).

Les résultats de cette normalisation sont donnés dans le tableau 5.11.

$\overline{\%d'eau}$	$\overline{N_X^{Norm} \frac{\mu}{a_{sable}}}$ Ca	$\overline{N_X^{Norm} \frac{\mu}{a_{sable}}}$ Ti	$\overline{N_X^{Norm} \frac{\mu}{a_{sable}}}$ Fe
0	0,46 ± 0,01	0,39 ± 0,03	5,80 ± 0,01
7,36	0,46 ± 0,01	0,39 ± 0,04	5,79 ± 0,01
15,06	0,45 ± 0,02	0,38 ± 0,04	5,79 ± 0,01

TAB. 5.11: Normalisation de $\overline{N_X^{Norm}}$ par $\frac{\mu}{a_{sable}}$.

Les résultats montrent que l'intensité normalisée est constante pour l'ensemble des éléments étudiés. D'après l'équation 5.17 si $\overline{N_X^{Norm} \frac{\mu}{a_{sable}}}$ est constant alors le mélange de sable et d'eau est homogène. Du point de vue de la détection des émissions, le mélange est donc homogène.

5.6.2 Echantillons non broyés

Les spectres obtenus lors de l'irradiation des échantillons non broyés sont représentés dans la figure 5.17 (un seul spectre par taux d'humidité est représenté). Des zooms sur les pics émis par les des échantillons sont également présentés.

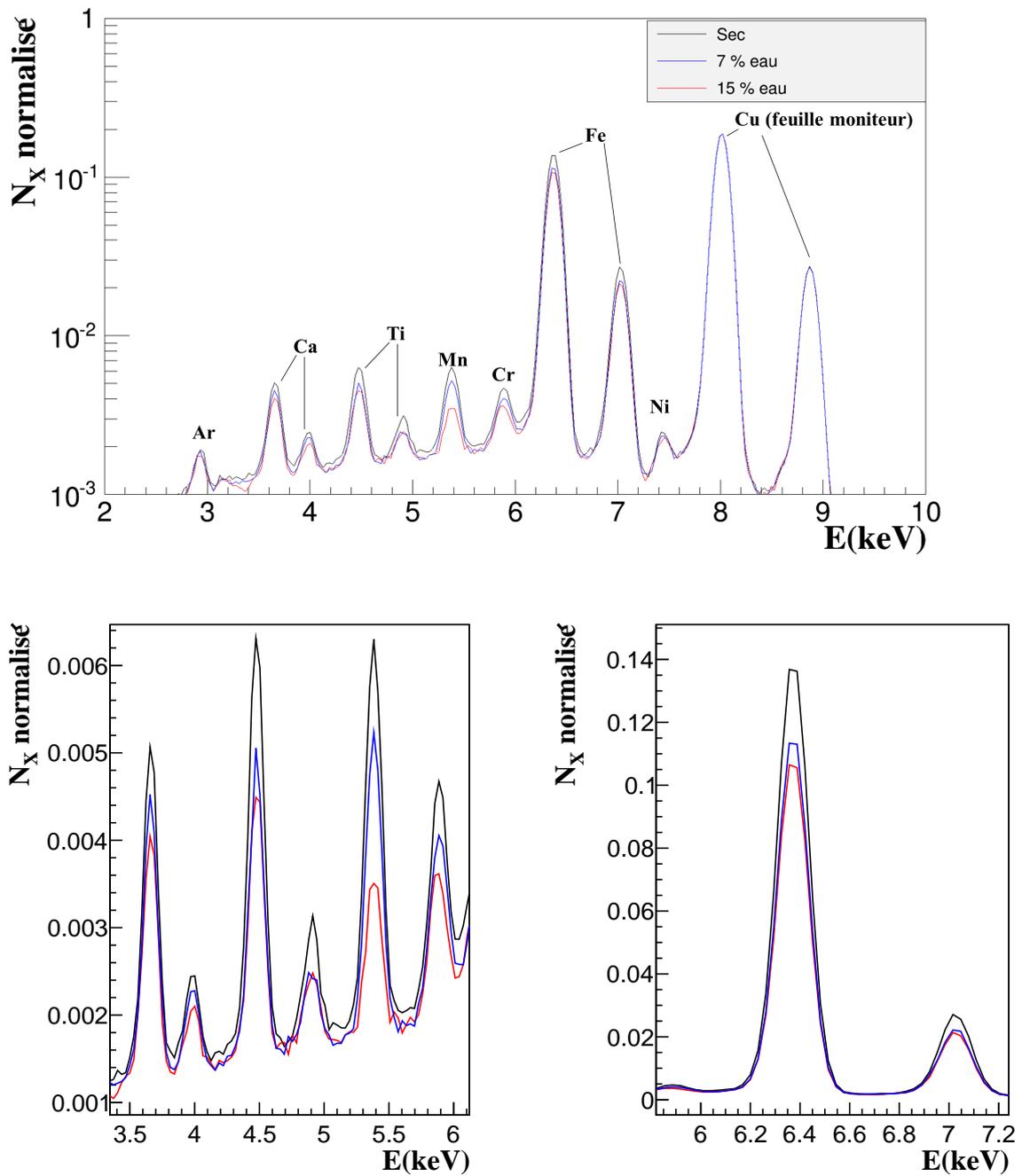


FIG. 5.17: Spectre rayons X des échantillons non broyés (haut) et zoom sur les pics des éléments détectés (bas).

Les spectres montrent que les rayons X, émis par des échantillons non broyés, sont fortement influencés par le taux d'humidité des échantillons. Pour étudier quantitativement l'effet de l'humidité, nous nous intéressons à la moyenne du nombre de rayons X émis, (obtenue sur les trois échantillons irradiés par % d'eau) en fonction du taux d'humidité. Ces moyennes sont données dans le tableau 5.12.

$\overline{\%d'eau}$	$\overline{N_X^{Norm}}$ Ca	Ecart type(%)	$\overline{N_X^{Norm}}$ Ti	Ecart type (%)	$\overline{N_X^{Norm}}$ Fe	Ecart type (%)
0	1,66 ± 0,05	3,76	2,03 ± 0,06	4,07	67,79 ± 0,12	2,00
7,36	1,42 ± 0,05	4,59	1,40 ± 0,06	6,27	56,52 ± 0,11	1,10
15,06	1,25 ± 0,04	3,82	1,27 ± 0,05	8,58	52,79 ± 0,11	3,51

TAB. 5.12: Moyenne du nombre de rayons X normalisé pour les éléments étudiés, en fonction du taux moyen d'humidité.

Tout comme pour les échantillons non broyés, les résultats montrent que l'intensité des rayons X diminue avec l'augmentation du taux d'humidité. Contrairement aux échantillons broyés, les échantillons non broyés ne sont pas homogènes. On ne peut donc pas considérer que l'eau et le sable forment un mélange homogène. Le nombre de rayon X détectés dans ce cas n'est pas défini par l'équation 5.4.

L'évolution de $\overline{N_X^{Norm}}$ est quantifiée dans le tableau 5.13.

Échantillons	Évolution de $\overline{N_X^{Norm}}$		
	Ca	Ti	Fe
de 0 à 7 % d'eau	- 15 %	- 31 %	- 17 %
de à 15 % d'eau	- 25 %	- 37 %	- 22 %

TAB. 5.13: Évolution de l'intensité des rayons X avec l'augmentation du taux d'humidité.

L'évolution du nombre de rayons X détectés dépend de l'élément. En effet chaque élément montre un comportement différent. Les éléments n'étant pas dans les mêmes grains, l'affinité à l'eau de chaque type de grain pourrait expliquer ces différents comportements. De plus si l'on compare cette évolution à celle dans le cas des échantillons broyés, on constate que l'effet de l'humidité est plus important dans le cas des échantillons non broyés. L'influence de l'eau dépend donc de l'élément émetteur mais également de la granulométrie de l'échantillon. Ce différentiel entre les deux granulométries est également une signature de l'effet de changement de composition chimique induit par le broyage discuté dans la partie précédente. En effet les rayons X ne "voient" pas la même composition chimique du mélange sable + eau en fonction de la granulométrie. Les résultats semblent montrer que le mélange de l'eau et du sable non broyé n'est pas perçu par les rayons X comme un mélange homogène. La diminution plus importante de l'intensité, dans le cas du sable non broyé, suggère que les rayons X sont atténués par une couche d'eau qui enrobe les grains.

5.7 Conclusion et perspectives

Nous avons montré dans ce chapitre que la granulométrie d'un échantillon et son taux d'humidité influencent le nombre de rayons X détectés.

Deux effets ont été mis en évidence pour l'influence de la granulométrie, le changement de taille et la modification de la composition chimique. Pour les deux cas, en modélisant le sable, nous avons pu déterminer que leur influence dépend de la taille des grains par rapport à la profondeur d'émission des rayons X étudiés. Nous ne connaissons pas la contribution relative de ces effets. Des expériences utilisant des échantillons granulaires dont les grains sont homogènes en composition sont envisagées. Ces expériences permettraient de décorrélérer les deux effets et d'étudier uniquement l'effet de la taille des grains.

Les expériences utilisant des échantillons humides broyés et non broyés ont montré que l'influence de l'humidité dépend de la granulométrie. La diminution du nombre de rayons X détectés est d'autant plus grande que la taille des grains est élevée. Nous avons également mis en évidence que pour notre échantillon l'influence de l'humidité dépend également de l'élément émetteur lorsque la taille des grains est élevée.

L'étude multi-paramétriques qui a été présentée dans ce chapitre servira de base à la comparaison des analyses HEPIXE et P-XRF dans le cadre de notre collaboration avec l'IFFSTAR et le CEREMA. Dans ce cadre l'analyse du même type d'échantillons que ceux étudiés par HEPIXE/PIGE avec le P-XRF est prévue.

Conclusion

Le développement de la méthode PIXE/PIGE à haute énergie entrepris par le groupe PRISMA, en collaboration avec les équipes du cyclotron ARRONAX, a été poursuivi lors de mes travaux de thèse.

Les performances et les caractéristiques de la méthode PIGE à haute énergie ont été étudiées. Des expériences ont été menées à l'aide de faisceaux de deutons et de protons de 14,7 MeV et de 67,4 MeV respectivement, pour étudier l'influence de l'énergie du faisceau sur l'analyse quantitative. Nos travaux ont montré que la quantification des fractions massiques de la matrice est possible en utilisant des faisceaux d'énergie intermédiaire (s'arrêtant dans l'échantillon) et ce malgré l'ouverture d'un nombre élevé de voies de réactions nucléaires liée à l'augmentation de l'énergie du faisceau. L'utilisation de faisceaux de haute énergie (70 MeV), rend la quantification plus complexe. En effet, contrairement aux énergies intermédiaires, l'augmentation du nombre de voies de réactions peut induire le chevauchement de gamma émis par plusieurs éléments. Un même gamma peut être la signature de plusieurs éléments de numéro atomique proche, ce qui complique l'analyse. Pour pouvoir effectuer la quantification, il faut être en mesure de déterminer la contribution de chaque élément au pic gamma. Pour cela les fractions massiques des éléments émetteurs ainsi que les sections efficaces associées à l'émission sont nécessaires. Les fractions massiques peuvent être déterminées en utilisant des faisceaux d'énergie intermédiaire.

Peu de données de sections efficaces de production de gamma sont disponibles aux énergies des faisceaux d'ARRONAX. Nous avons donc mis en place un protocole afin de mener des campagnes de mesure de sections efficaces de production de gamma. Un soin particulier a été pris pour optimiser le dispositif expérimental afin d'augmenter le rapport signal sur bruit et de limiter les biais expérimentaux provenant des neutrons créés lors des irradiations. Des données de sections efficaces pour les gamma émis par l'aluminium lors de l'utilisation de deutons de 10 à 20 MeV ont été obtenues. La comparaison de ces données aux prédictions du code TALYS a montré que TALYS ne reproduisait pas les mesures expérimentales. Une étude plus approfondie des modèles implémentés dans le code TALYS est nécessaire.

La méthode PIXE/PIGE a été utilisée pour déterminer la composition d'un échantillon de sable volcanique à l'aide d'un faisceau de deutons de 16,9 MeV. Les fractions massiques des éléments légers composant la matrice (Si, O) sont déterminées à l'aide d'une analyse quantitative utilisant un échantillon de référence (sable de Fontainebleau). La composition de la matrice a permis de contraindre la méthode itérative utilisée pour l'analyse des éléments plus lourds ($Z > 20$) et de plus faibles fractions massiques ($< 10\%$).

Des expériences ont été effectuées dans le but d'analyser des échantillons hétérogènes par PIXE/PIGE. Une méthode d'analyse par PIXE d'échantillons multicouche a été développée. Cette méthode est basée sur la variation relative du ratio $\frac{K_\alpha}{K_\beta}$ en fonction de l'angle de détection. Des observables sensibles à l'épaisseur des couches atténuantes

et à la séquence des couches ont été définies, grâce à la faible variation des sections efficaces d'ionisation. Elle a permis de déterminer la séquence des différentes couches avec leurs épaisseurs même pour les couches non détectés. PIXE a également permis d'analyser un échantillon composé d'une couche qui se répète. La couche répétée a pu être repérée, les épaisseurs et les positions de toutes les couches de l'échantillon ont été déterminées. Ces résultats sont une étape importante vers la détermination de profils en profondeur d'échantillons multicouches.

En collaboration avec l'IFFSTAR et le CEREMA, nous avons étudié l'influence des propriétés (densité, granulométrie et humidité) de l'échantillon sur les techniques basées sur la détection des rayons X et également sur PIGE. Pour cela des échantillons de sables ont été analysés par PIXE/PIGE. Les résultats ont montré que PIGE n'était pas perturbée par l'hétérogénéité des échantillons du fait de la haute énergie des ions et des gamma. L'influence de la granulométrie sur les rayons X (PIXE) a été observée expérimentalement. Cette influence dépend de l'énergie des rayons X. Les expériences ont montré que le taux d'humidité influence l'intensité des rayons X. L'effet de l'humidité dépend de la taille des grains et également de l'élément pour des granulométries élevées. Cette étude a également montré que la détection des rayons X permet d'obtenir des informations sur l'état de surface alors que les gamma fournissent des informations plus globales sur la composition volumique des échantillons granulaires.

Les travaux effectués au cours de cette thèse ont permis de développer des méthodes d'analyses quantitatives de matériaux complexes, hétérogènes, granulaires ou multicouche, en utilisant des faisceaux d'ions légers de haute énergie.

Nous avons fait l'acquisition d'un détecteur LaBr_3 :Ce afin d'augmenter la sensibilité de nos analyses HEPIGE. Ce détecteur permet de détecter les gamma de haute énergie (>3 MeV) émis par les éléments légers (O, C...). Ce détecteur doit donc être caractérisé pour permettre son ajout aux expériences PIXE/PIGE.

L'ajout de la chaîne d'acquisition FASTER à la plateforme PIXE/PIGE nous permettra de réduire le bruit de fond présent dans nos spectres, provenant de la case-mate. Pour cela des coïncidences entre nos détecteurs et le signal de haute fréquence du cyclotron seront effectuées. L'acquisition des données par nos détecteurs sera ainsi conditionnée à l'arrivée du faisceau sur la cible.

Afin de pouvoir effectuer des analyses quantitatives PIGE absolues, des campagnes de mesure de sections efficaces de production de gamma émis par d'autres éléments légers (Si, O, C...) soumis à des faisceaux de deutons d'énergie comprise entre 10 et 20 MeV ainsi qu'à des protons de 70 MeV doivent être menées. Un premier ajustement des paramètres des modèles (optique, de prééquilibre et de densité de niveaux) du code TALYS n'a pas permis d'obtenir un bon accord avec les données expérimentales dans notre gamme d'énergie. Une étude plus approfondie de l'influence des différents modèles décrivant les réactions nucléaires sur le calcul de la section efficace de production de gamma est nécessaire.

La méthode d'analyse d'échantillons multicouches a donné des résultats très encourageants lors de l'analyse d'objets tests que nous avons conçus. Notre méthode d'analyse doit maintenant être testée et appliquée sur des échantillons réels dont on ne connaît pas *a priori* les propriétés.

Enfin, les résultats obtenus lors de l'analyse d'échantillons granulaires vont être utilisés comme base lors de la comparaison des analyses PIXE/P-XRF dans le cadre de la collaboration avec l'IFFSTAR et le CEREMA. L'analyse des mêmes échantillons par le P-XRF est donc prévue dans le but de comprendre les biais potentiels des analyses P-XRF in-situ.

La plateforme d'analyses par faisceau d'ions développée auprès d'ARRONAX est maintenant opérationnelle pour l'analyse d'échantillons homogènes ou hétérogènes, mince ou épais, par la méthode PIXE/PIGE.

Etude du premier prototype de portes échantillons pour l'analyse des échantillons granulaires

Plusieurs campagnes d'expériences ont été effectuées dans le but d'étudier l'effet de la granulométrie et de l'humidité des échantillons sur les analyses. Lors des premières expériences, les portes échantillons utilisés (voir figure 18) étaient des cylindres de 17 mm de diamètre et de 5 mm d'épaisseur scellés par de l'adhésif pour s'assurer de la conservation du taux d'humidité pendant l'irradiation.

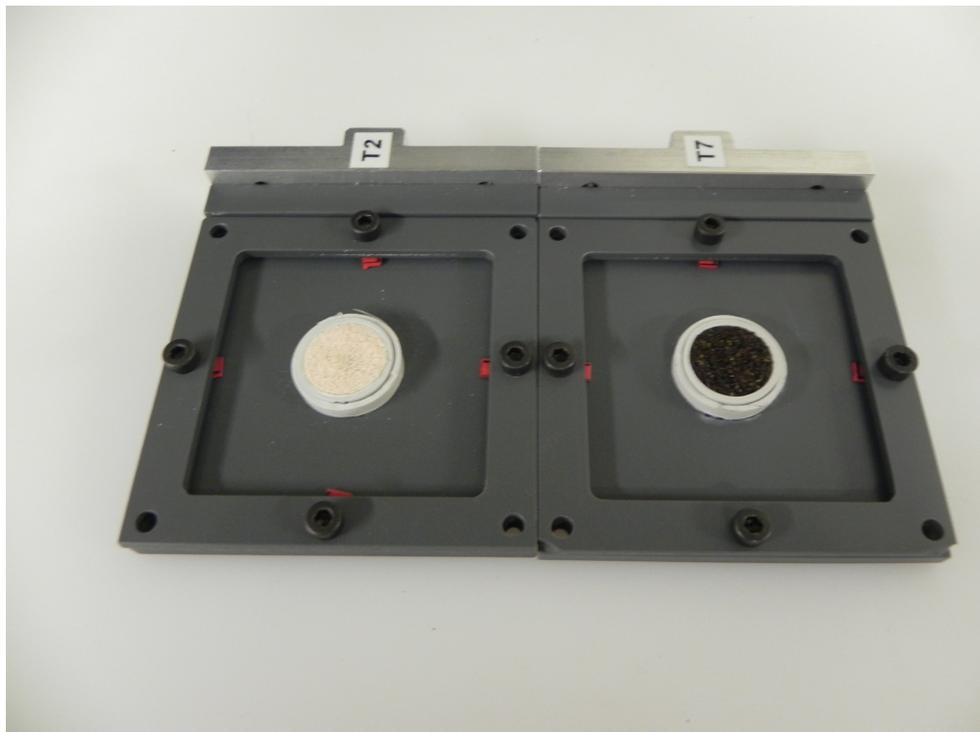


FIG. 18: Portes échantillons de 17 mm de diamètre et de 5 mm d'épaisseur

Les résultats des différentes expériences effectuées avec ces portes échantillons vont être discutés dans cette annexe. Pour les deux expériences des échantillons de sable de l'île de la Réunion non broyé ont été irradiés par des deutons de 16,9 MeV (énergie avant la feuille de kapton). Les rayons X ont été détectés par le détecteur LEGe dans les deux expériences. Les échantillons utilisées sont composés de sable volcanique non broyés auxquels ont été rajoutées 10 et 15 % (massique) d'eau en utilisant le protocole décrit dans le chapitre 5.

Résultats

Le tableau 14 répertorie le nombre de rayons X détectées normalisé par la charge du faisceau, N_X^{Norm} pour les raies les plus intenses des échantillons de sable de l'île de la Réunion non broyé en fonction du taux d'humidité, pour les deux expériences effectuées.

Élément	Expérience 1			Expérience 2		
	N_X^{Norm} 0 %	N_X^{Norm} 10 %	N_X^{Norm} 15 %	N_X^{Norm} 0 %	N_X^{Norm} 10 %	N_X^{Norm} 15%
Ca	28,56 ± 1,57	23,79 ± 1,09	25,61 ± 1,71	2,31 ± 0,05	2,51 ± 0,07	1,56 ± 0,05
Ti	26,31 ± 1,26	26,25 ± 1,01	21,9 ± 1,21	3,54 ± 0,08	2,64 ± 0,07	2,14 ± 0,06
Fe	1218 ± 8,53	1124,5 ± 7,87	971,78 ± 8,75	108,56 ± 2,18	95,39 ± 2,24	83,68 ± 2,02

TAB. 14: Nombre de rayons X normalisé des raies les plus intenses des échantillons de sable de l'île de la Réunion, en fonction du taux d'humidité, pour les deux expériences effectuées.

Les résultats, des deux expériences, présentés dans le tableau 14 ne peuvent pas être comparés tel quels car les configurations des expériences n'étaient pas les mêmes (énergie de faisceau à l'entrée des cibles, distance détecteur/cible) et la normalisation est différente dans les deux expériences. Dans la première, le nombre de rayons X est normalisé par la charge Q du faisceau déterminé après calibration de la feuille moniteur de cuivre. Pour la deuxième expérience le nombre de rayons X est normalisé par le nombre de rayons X émis par l'argon (non calibré mais proportionnel à la charge), ce qui explique les différences d'ordre de grandeur entre les deux expériences.

Pour pouvoir comparer les résultats des deux expériences, il faut regarder l'évolution relative du nombre de rayons X détectée pour chaque élément, des deux expériences. Pour cela, on définit le rapport du nombre de rayons X détectés pour l'échantillon sec (0 %) avec le nombre de rayons des deux autres échantillons (10-15 %), R_x^0 comme suit :

$$R_x^0 = \frac{N_X^{Norm}(0\%)}{N_X^{Norm}(x)}, \quad (18)$$

x représente le taux d'humidité de l'échantillon considéré (10 ou 15 %). Ce rapport est indépendant des conditions expérimentales, de normalisation et permet donc de comparer les résultats des deux expériences. Les valeurs de ce rapport pour les deux expériences sont données dans le tableau 15.

Élément	Expérience 1		Expérience 2	
	R_{10}^0	R_{15}^0	R_{10}^0	R_{15}^0
Ca	1,20 ± 7,17 %	1,11 ± 8,65 %	0,92 ± 3,66 %	1,48 ± 3,79 %
Ti	1,00 ± 6,14 %	1,20 ± 7,31 %	1,34 ± 3,38 %	1,65 ± 3,55 %
Fe	1,08 ± 0,98 %	1,25 ± 1,14 %	1,13 ± 3,08 %	1,29 ± 3,14 %

TAB. 15: Valeurs du rapport R_x^0 pour les deux expériences

Les valeurs de ce rapport sont très différentes d'une expérience à l'autre alors que l'on attends des valeurs égales. Les résultats montrent que les portes-échantillons utilisés ne permettent pas de reproduire les résultats de l'expérience.

Bibliographie

- [1] Canberra . <http://www.canberra.com/products/detectors/pdf/LEGe-SS-C49322.pdf>.
- [2] *Fast acquisition for nuclear research (LPC Caen)*. <http://faster.in2p3.fr/>.
- [3] *Good Fellow website. Tous les matériaux pour la recherche, l'industrie and la production*. www.goodfellow.com.
- [4] *Grosseron, Equipements, consommables, réactifs pour laboratoires*. <https://www.grosseron.com/>.
- [5] *Cyclotron ARRONAX. Arronax - site web*. <http://www.cyclotron-nantes.fr>, May 2017.
- [6] *High energy PIXE : new K-shell ionization cross sections and comparison with theoretical values calculated using ECPSSR*, 2017.
- [7] *National Institute of Standards and Technology*. <http://www.nist.gov/>, May 2017.
- [8] *National Nuclear Data Center*. <http://www.nndc.bnl.gov/>, May 2017.
- [9] *Laboratoire d'Etude des Eléments Légers*. <http://iramis.cea.fr/nimbe/leel/>, Janv 2018.
- [10] Albéric Marie, Müller Katharina, Pichon Laurent, Lemasson Quentin, Moignard Brice, Pacheco Claire, Fontan Elisabeth et Reiche Ina: *Non-invasive quantitative micro-PIXE-RBS/EBS/EBS imaging reveals the lost polychromy and gilding of the Neo-Assyrian ivories from the Louvre collection*. *Talanta*, 137 :100–108, 2015.
- [11] Alhajji E et Ismail IM: *Trace elements concentration in sediments of Orontes River using PIXE technique*. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 269(16) :1818–1821, 2011.
- [12] Antoszewska Małgorzata, Brzozowski Romuald, Balcerski Józef, Dolecki Kazimierz, Fra Ewelina, Pawłowski Bogdan, Moneta Marek *et al.*: *PIXE from thin films and amorphous alloys induced by medium energy heavy ions*. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 310 :27–31, 2013.
- [13] Aylikci N Kup, Tıraşoğlu E, Karahan IH, Aylikci V, Cengiz E et Apaydin G: *Alloying effect on K shell X-ray fluorescence parameters and radiative Auger ratios of Co and Zn in Zn_xCo 1- x alloys*. *Chemical Physics Letters*, 484(4) :368–373, 2010.

- [14] Balouria P, Garg ML, Nandi TK, Mittal VK, Mohanty IM et Govil BP: *Comparison of experimental and theoretical efficiency of HPGe X-ray detector*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, 584(1) :186–190, 2008.
- [15] Bambynek Walter, Crasemann Bernd, Fink RW, Freund H-U, Mark Hans, Swift CD, Price RE et Rao P Venugopala: *X-ray fluorescence yields, Auger, and Coster-Kronig transition probabilities*. Reviews of Modern Physics, 44(4) :716, 1972.
- [16] Beck L et Barrandon JN: *Nondestructive depth profiling using the PIGE technique*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms, 61(1) :100–105, 1991.
- [17] Beck Lucile, Salomon Hélène, Lahlil Sophia, Lebon Matthieu, Odin Giliane P, Coquinot Yvan et Pichon Laurent: *Non-destructive provenance differentiation of prehistoric pigments by external PIXE*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms, 273 :173–177, 2012.
- [18] Benck Sylvie *et al.*: *Mesures de sections efficaces doublement différentielles de particules chargées légères induites par neutrons rapides sur 16 O and 27 Al (En= 25-65 MeV)*. Thèse de doctorat, UCL., 1999.
- [19] Benka O, Geretschläger M et Kropf A: *Using proton-induced X-rays to determine three parameters of the depth profile of foreign atoms in bulk material*. Nuclear Instruments and Methods, 149(1-3) :441–444, 1978.
- [20] Bertulani Carlos A: *Nuclear physics in a nutshell*. Princeton University Press, 2007.
- [21] Bethe Hans: *Zur theorie des durchgangs schneller korpuskularstrahlen durch materie*. Annalen der Physik, 397(3) :325–400, 1930.
- [22] Bissinger GA, Joyce JM, Ludwig EJ, McEver WS et Shafroth SM: *Study of the Production of K X Rays in Ca, Ti, and Ni by 2-28-MeV Protons*. Physical Review A, 1(3) :841, 1970.
- [23] Boissonnat G: *Protontherapy and hadrontherapy ionization chambers*. Theses, Université Caen Normandie, octobre 2015.
- [24] Brissaud Ivan, Lagarde Gérard et Midy Pierre: *Study of multilayers by PIXE technique. Application to paintings*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms, 117(1-2) :179–185, 1996.
- [25] Brooks RJ, Hole DE, Townsend PD, Wu Z, Gonzalo J, Suarez-Garcia A et Knott P: *Ion beam induced luminescence of thin films*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms, 190(1) :709–713, 2002.
- [26] Brun Rene et Rademakers Fons: *ROOT—an object oriented data analysis framework*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A : Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 389(1-2) :81–86, 1997.

- [27] Bugoi Roxana, Talmațchi Cristina, Haita Constantin et Ceccato Daniele: *Characterization of Byzantine pottery from Oltina (Constanța County), Romania, using PIXE and Optical Microscopy*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms, 2017.
- [28] Bureau Hélène, Raepsaet Caroline, Khodja Hicham, Carraro Anna et Aubaud Cyril: *Determination of hydrogen content in geological samples using elastic recoil detection analysis (ERDA)*. Geochimica and Cosmochimica Acta, 73(11) :3311–3322, 2009.
- [29] C, Kalbach: *Pre-equilibrium nuclear reactions*. Physics Review C, 2350, 1988.
- [30] Calligaro T, Dran J-C, Poirot J-P, Querré G, Salomon J et Zwaan JC: *PIXE/PIGE characterisation of emeralds using an external micro-beam*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms, 161 :769–774, 2000.
- [31] Campbell John L, Perrett Glynis M, Gellert Ralf, Andrushenko Stefan M, Boyd Nicholas I, Maxwell John A, King Penelope L et Schofield, Céleste DM: *Calibration of the Mars Science Laboratory alpha particle X-ray spectrometer*. Space Science Reviews, 170(1-4) :319–340, 2012.
- [32] Campell JL et Maxwell JA: *Gupix 96 : The Guelph PIXE Program*. University of Guelph, Ontario, Canada, 1996.
- [33] Chelarescu ED, Radulescu C, Stihl C, Bretcan P, Tanislav D, Dulama ID, Stirbescu RM, Teodorescu S, Bucurica IA, Andrei R *et al.*: *Analysis of elements in lake sediment samples by PIXE spectrometry*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms, 2017.
- [34] Chou Ju, Clement Garret, Bursavich Bradley, Elbers Don, Cao Baobao et Zhou Weilie: *Rapid detection of toxic metals in non-crushed oyster shells by portable X-ray fluorescence spectrometry*. Environmental pollution, 158(6) :2230–2234, 2010.
- [35] Chu SYF, Ekström LP et Firestone RB: *The Lund/LBNL nuclear data search*. Database version, 2, 1999.
- [36] Clayton E: *PIXAN : The Lucas Heights PIXE analysis computer package*. rapport technique, Australian Atomic Energy Commission Research Establishment, 1986.
- [37] Climent-Font A, Muñoz-Martin A, Ynsa MD et Zucchiatti A: *Quantification of sodium in ancient Roman glasses with ion beam analysis*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms, 266(4) :640–648, 2008.
- [38] Cohen-Tannoudji Claude, Diu Bernard et Laloë Franck: *Mécanique quantique*. Centre de Publications Universitaire, Téhéran, 1986.
- [39] Constantinescu Bogdan, Cristea-Stan Daniela, Szőkefalvi-Nagy Zoltán, Kovács Imre, Harsányi Ildikó et Kasztovszky Zsolt: *PIXE and PGAA–Complementary methods for studies on ancient glass artefacts (from Byzantine, late medieval to*

- modern Murano glass*). Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms, 2017.
- [40] Coutinho I, Medici T, Alves LC et Perović Š: *Colourless Roman glass from the Zadar necropolis : An exploratory approach*. Journal of Archaeological Science : Reports, 15 :194–202, 2017.
- [41] Davide Falchieri for the ALICE Collaboration and others: *Status and performance of the ALICE Silicon Drift Detector in pp and Pb–Pb collisions*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A : Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 730 :24–27, 2013.
- [42] Demortier G et Ruvalcaba-Sil JL: *Differential PIXE analysis of Mesoamerican jewelry items*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms, 118(1-4) :352–358, 1996.
- [43] Demortier Guy: *PIXE analysis of high Z complex matrices*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms, 150(1) :520–531, 1999.
- [44] Demortier Guy: *Non-destructive depth profiling of solid samples by atomic and nuclear interactions induced by charged particles*. Journal of electron spectroscopy and related phenomena, 129(2) :243–271, 2003.
- [45] Demortier Guy, Morciaux Yvon et Dozot Daphné: *PIXE, XRF and GRT for the global investigation of ancient gold artefacts*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms, 150(1) :640–644, 1999.
- [46] Denker A, Bohne W, Opitz-Coutureau J, Rauschenberg J, Röhrich J et Strub E: *Influence of corrosion layers on quantitative analysis*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms, 239(1) :65–70, 2005.
- [47] Denker A et Opitz-Coutureau J: *Paintings–high-energy protons detect pigments and paint-layers*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms, 213 :677–682, 2004.
- [48] Denker A, Opitz-Coutureau, J, Griesser M, Denk R et Winter H: *Non-destructive analysis of coins using high-energy PIXE*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms, 226(1) :163–171, 2004.
- [49] Despujols Jacques: *Spectrometrie D’émission des Rayons X. Fluorescence X*. Ed. Techniques Ingénieur, 2000.
- [50] Devi K Nomita et Sarma H Nandakumar: *PIXE–PIGE analysis of some Indian medicinal plants*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms, 268(11) :2144–2147, 2010.
- [51] Deville Jean-Paul: *La spectroscopie des électrons Auger*. Revue de Physique Appliquée, 3(4) :351–355, 1968.

- [52] Diana El Hajjar: *Development of the PIXE analysis technique at high energy with the ARRONAX Cyclotron*. Theses, Ecole des Mines de Nantes, juin 2014.
- [53] Dimitriou P, Becker H-W, Bogdanović-Radović I, Chiari M, Goncharov A, Jesus AP, Kakuee O, Kiss AZ, Lagoyannis A, Räsänen J *et al.*: *Development of a Reference Database for Particle-Induced Gamma-ray Emission spectroscopy*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms, 371 :33–36, 2016.
- [54] Dogan M, Olgar MA, Cengiz E et Tıraşoglu E: *Alloying effect on K shell X-ray fluorescence cross-sections and intensity ratios of Cu and Sn in Cu 1 Sn 1- x alloys using the 59.5 keV gamma rays*. Radiation Physics and Chemistry, 126 :111–115, 2016.
- [55] Duchemin Charlotte: *Étude de voies alternatives pour la production de radionucléides innovants pour les applications médicales*. Thèse de doctorat, Université de Nantes, 2015.
- [56] Eberth J et Simpson J: *From Ge (Li) detectors to gamma-ray tracking arrays—50 years of gamma spectroscopy with germanium detectors*. Progress in Particle and Nuclear Physics, 60(2) :283–337, 2008.
- [57] Elekes Z, Kiss AZ, Biron I, Calligaro T et Salomon J: *Thick target γ -ray yields for light elements measured in the deuteron energy interval of 0.7–3.4 MeV*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms, 168(3) :305–320, 2000.
- [58] Enguita O, Climent-Font A, Garcia G, Montero I, Fedi ME, Chiari M et Lucarelli F: *Characterization of metal threads using differential PIXE analysis*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms, 189(1) :328–333, 2002.
- [59] Farizon M: *Présentation D’ANAFIRE Plateau Technologique de l’IPN de Lyon “Analyse et Faisceaux d’Ions pour La Radiobiologie et l’Environnement*. Dans *Première rencontre Franco-Marocaine de Radiochimie*, 2005.
- [60] Flannigan Erin L, Campbell John et Ganly Brianna: *Mineral phase effects in PIXE analysis of igneous rocks*. Dans *15th International Conference on Particle Induced X-ray Emission, PIXE : reaching new frontiers*, 2017.
- [61] Fonseca M, Luís H, Franco N, Reis MA, Chaves PC, Taborda A, Cruz J, Galaviz D, Fernandes N, Vieira P *et al.*: *Golden glazes analysis by PIGE and PIXE techniques*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms, 269(24) :3060–3062, 2011.
- [62] Fourdrin Chloé, Camagna S Pagès, Pacheco Claire, Radepont Marie, Lemasson Quentin, Moignard Brice, Pichon Laurent, Bourgeois Brigitte et Jeammet Violaine: *Characterization of gold leaves on Greek terracotta figurines : A PIXE-RBS study*. Microchemical Journal, 126 :446–453, 2016.
- [63] FRAYRET Jerome and MERMET Jean-Michel and PAUCOT Hugues: *ICP-OES : couplage plasma induit par haute fréquence – spectrométrie optique*. Techniques de l’ingénieur Spectrométries, base documentaire : TIB390DUO.(ref. article : p2719), 2012.

- [64] Fujimori Takashi et Takigami Hidetaka: *Pollution distribution of heavy metals in surface soil at an informal electronic-waste recycling site*. Environmental geochemistry and health, 36(1) :159–168, 2014.
- [65] Gatti Emilio et Rehak Pavel: *Semiconductor drift chamber—An application of a novel charge transport scheme*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, 225(3) :608–614, 1984.
- [66] Ge Liangquan, Lai Wanchang et Lin Yanchang: *Influence of and correction for moisture in rocks, soils and sediments on in situ XRF analysis*. X-Ray Spectrometry, 34(1) :28–34, 2005.
- [67] Giaz A, Pellegrini L, Riboldi S, Camera F, Blasi N, Boiano C, Bracco A, Brambilla S, Ceruti S, Coelli S *et al.*: *Characterization of large volume 3.5" x 8" LaBr 3 : Ce detectors*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A : Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 729 :910–921, 2013.
- [68] Gorzalski Alexander S, Donley Carrie et Coronell Orlando: *Elemental composition of membrane foulant layers using EDS, XPS, and RBS*. Journal of Membrane Science, 522 :31–44, 2017.
- [69] Grassi Novella: *Differential and scanning-mode external PIXE for the analysis of the painting “Ritratto Trivulzio” by Antonello da Messina*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms, 267(5) :825–831, 2009.
- [70] Guide MATLAB User’s: *The mathworks*. Inc., Natick, MA, 5 :333, 1998.
- [71] Haddad Ferid, Ferrer Ludovic, Guertin Arnaud, Carlier Thomas, Michel Nathalie, Barbet Jacques et Chatal Jean-François: *ARRONAX, a high-energy and high-intensity cyclotron for nuclear medicine*. European Journal of Nuclear Medicine and Molecular Imaging, 35(7) :1377–1387, 2008.
- [72] Hazim Mostafa: *Mesure des sections efficaces d’ionisations de la couche K induites par des protons de haute énergie pour une large plage de numéros atomiques*. Thèse de doctorat, Université de Nantes, mars 2017.
- [73] Heirwegh Christopher M, Campbell John L et Czamanske Gerald K: *Refinement of major-and minor-element PIXE analysis of rocks and minerals*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms, 366 :40–50, 2016.
- [74] Heitler W: *The Quantum Theory of Radiation*. Oxford Univ. 1957.
- [75] Huddle James R, Grant Patrick G, Ludington Alexander R et Foster, Robert L: *Ion beam-induced luminescence*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms, 261(1) :475–476, 2007.
- [76] Hürkamp Kerstin, Raab Thomas et Völkel Jörg: *Lead pollution of floodplain soils in a historic mining area—age, distribution and binding forms*. Water, air, and soil pollution, 201(1-4) :331–345, 2009.

- [77] Hürkamp Kerstin, Raab Thomas et Völkel, Jörg: *Two and three-dimensional quantification of lead contamination in alluvial soils of a historic mining area using field portable X-ray fluorescence (FPXRF) analysis*. Geomorphology, 110(1) :28–36, 2009.
- [78] Hussain Mirza Sajjad, Mehmood Mazhar, Ahmad Jamil, Tanvir M Tauseef, Khan A Faheem, Ali Turab et Mahmood Arshad: *RBS depth profiling and optical characterization of multilayers of TiO₂ (20 nm) and Ge (15 nm)*. Materials Chemistry and Physics, 139(1) :17–26, 2013.
- [79] Johansson Sven AE, Campbell John L et Malmqvist Klas G: *Particle-induced X-ray emission spectrometry (PIXE)*, tome 133. John Wiley & Sons, 1995.
- [80] Kaçal Mustafa Recep, Han İbrahim et Akman Ferdi: *Determination of K shell absorption jump factors and jump ratios of 3d transition metals by measuring K shell fluorescence parameters*. Applied Radiation and Isotopes, 95 :193–199, 2015.
- [81] Kahoul A, Aylikci N Kup, Aylikci V, Deghfel B, Kasri Y et Nekkab M: *New procedure calculation of photon-induced K β /K α intensity ratios for elements 16 S to 92 U*. Journal of Radiation Research and Applied Sciences, 7(3) :346–362, 2014.
- [82] Kahoul A, Deghfel B, Abdellatif A et Nekkab M: *New procedure calculation of K-shell ionization cross sections by proton impact*. Radiation Physics and Chemistry, 80(12) :1300–1311, 2011.
- [83] Kalnicky Dennis J et Singhvi Raj: *Field portable XRF analysis of environmental samples*. Journal of hazardous materials, 83(1) :93–122, 2001.
- [84] Kavčič Matjaž, Petric Marko et Vogel-Mikuš Katarina: *Chemical speciation using high energy resolution PIXE spectroscopy in the tender X-ray range*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms, 2017.
- [85] Kiss ÁZ, Biron I, Calligaro T et Salomon J: *Thick target yields of deuteron induced gamma-ray emission from light elements*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms, 85(1-4) :118–122, 1994.
- [86] Kiss ÁZ, Biron I, Calligaro T et Salomon J: *Thick target yields of deuteron induced gamma-ray emission from light elements*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms, 85(1-4) :118–122, 1994.
- [87] Knoll Glenn F: *Radiation detection and measurement*. John Wiley & Sons, 2010.
- [88] Koning AJ et Akkermans JM: *Pre-equilibrium nuclear reactions : An introduction to classical and quantum-mechanical models*. Dans *Proceedings of the workshop on nuclear reaction data and nuclear reactors : Physics, design and safety*, 1999.
- [89] Koning Arjan J, Hilaire Stéphane et Goriely Stéphane: *Global and local level density models*. Nuclear Physics A, 810(1-4) :13–76, 2008.

- [90] Koning Arjan J et Rochman, Dimitri: *Modern nuclear data evaluation with the TALYS code system*. Nuclear data sheets, 113(12) :2841–2934, 2012.
- [91] Koumeir C, Haddad F, Metivier V, Servagent N, de la Bernardie X and Garrido E et Ragheb D: *High Energy PIXE at the ARRONAX Facility for Multi Elemental Analysis of Thick Samples*. Dans *AIP Conference Proceedings*, tome 1412, pages 105–112. AIP, 2011.
- [92] Koumeir C, Haddad F, Metivier V, Servagent N et Michel N: *A new facility for High energy PIXE at the ARRONAX Facility*. arXiv preprint arXiv :1011.4057, 2010.
- [93] Krane Kenneth S et Halliday David: *Introductory nuclear physics*, tome 465. Wiley New York, 1988.
- [94] Krause Manfred Otto: *Atomic radiative and radiationless yields for K and L shells*. Journal of physical and chemical reference data, 8(2) :307–327, 1979.
- [95] Lapicki G et Zander Arlen R: *Universal cross sections for K-shell ionization by low-velocity protons : Importance of relativistic and energy-loss effects*. Physical Review A, 23(4) :2072, 1981.
- [96] Lapicki Gregory: *Testing the ECPSSR theory and its modifications with ratios of antiproton-to-proton ionization cross sections*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms, 241(1) :34–42, 2005.
- [97] L’Ecuyer Jacques: *ERDA 40 years ago : The development of ERDA*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms, 2017.
- [98] Lee Joonsup, Siegele Rainer, Pastuovic Zeljko, Hackett Mark J, Hunt Nicholas H, Grau Georges E, Cohen David D et Lay Peter A: *Light and heavy ion beam analysis of thin biological sections*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms, 306 :129–133, 2013.
- [99] Leo William R et Haase David G: *Techniques for Nuclear and Particle Physics Experiments*. American Journal of Physics, 58(12) :1216–1217, 1990.
- [100] Liebert RB, Zabel T, Miljanić D, Larson H, Valković V et Phillips GC: *X-Ray Production by Protons of 2.5-12-MeV Energy*. Physical Review A, 8(5) :2336, 1973.
- [101] Liu Zhiqiang et Cipolla Sam J: *ISICS : A program for calculating K-, L-and M-shell cross sections from ECPSSR theory using a personal computer*. Computer Physics Communications, 97(3) :315–330, 1996.
- [102] Longoni A, Fiorini C, Guazzoni C, Buzzetti S, Bellini M, Struder L, Lechner P, Bjeoumikhov A et Kemmer J: *XRF spectrometers based on monolithic arrays of silicon drift detectors : Elemental mapping analyses and advanced detector structures*. IEEE transactions on nuclear science, 53(2) :641–647, 2006.

- [103] Lopes JS, Jesus AP, Ferreira GP et Gil FB: *X-ray production in Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn and Fe by protons of 0.5-2 MeV energy*. Journal of Physics B : Atomic and Molecular Physics, 11(12) :2181, 1978.
- [104] Mandò PA, Fedi ME, Grassi N et Migliori A: *Differential PIXE for investigating the layer structure of paintings*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms, 239(1) :71–76, 2005.
- [105] Marković Nikola, Siketić Zdravko, Cosic D, Jung HK, Lee NH, Han W-T et Jakšić Milko: *Ion beam induced luminescence (IBIL) system for imaging of radiation induced changes in materials*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms, 343 :167–172, 2015.
- [106] Mateus R, Jesus AP, Fonseca M, Luís H et Ribeiro JP: *The sensitivity of the PIGE analytical technique*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms, 264(2) :340–344, 2007.
- [107] Mathis François, Moignard Brice, Pichon Laurent, Dubreuil Olivier et Salomon Joseph: *Coupled PIXE and RBS using a 6MeV $^4\text{He}^{2+}$ external beam : A new experimental device for particle detection and dose monitoring*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms, 240(1) :532–538, 2005.
- [108] Menu M, Calligaro Th, Salomon J, Amsel G et Moulin, J: *The dedicated accelerator-based IBA facility AGLAE at the Louvre*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms, 45(1-4) :610–614, 1990.
- [109] Midy Pierre et Brissaud Ivan: *Application of a new algorithm to depth profiling by PIXE*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms, 103(4) :489–493, 1995.
- [110] Mitchell IV et Barfoot KM: *Particle induced X-ray emission analysis application to analytical problems*. Nucl. Sci. Appl., Sect. B, 1(2) :99–162, 1981.
- [111] Moretto P et Beck L: *Emission X induite par particules chargées (PIXE)*. Techniques de l'Ingénieur P, 2 :557, 2003.
- [112] Nastasi Michael, Mayer James W et Wang, Yongqiang: *Ion beam analysis : fundamentals and applications*. CRC Press, 2014.
- [113] Nayak Preeti Sagar et Singh BK: *Instrumental characterization of clay by XRF, XRD and FTIR*. Bulletin of Materials Science, 30(3) :235–238, 2007.
- [114] Newbury Dale E: *The new X-ray mapping : X-ray spectrum imaging above 100 kHz output count rate with the silicon drift detector*. Microscopy and Microanalysis, 12(1) :26–35, 2006.
- [115] Nicolini R, Camera F, Blasi N, Brambilla S, Bassini R, Boiano C, Bracco A, Crespi FCL, Wieland O, Benzoni G *et al.*: *Investigation of the properties of a 1" x*

- 1" *LaBr 3 : Ce scintillator*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A : Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 582(2) :554–561, 2007.
- [116] Ogburn Dennis, Sillar Bill et Sierra Julio César: *Evaluating effects of chemical weathering and surface contamination on the in situ provenance analysis of building stones in the Cuzco region of Peru with portable XRF*. Journal of Archaeological Science, 40(4) :1823–1837, 2013.
- [117] PAQUETON Henri et RUSTE Jacky: *Microscopie électronique à balayage Principe and équipement*. Techniques de l'ingénieur. Analyse and caractérisation, (P865v2), 2006.
- [118] Parsons Chris, Grabulosa Eva Margui, Pili Eric, Floor Geerke H, Roman-Ross Gabriela et Charlet Laurent: *Quantification of trace arsenic in soils by field-portable X-ray fluorescence spectrometry : considerations for sample preparation and measurement conditions*. Journal of hazardous materials, 262 :1213–1222, 2013.
- [119] Paucot Hugues: *ICP-MS : couplage plasma induit par haute fréquence-spectrométrie de masse*. Ed. Techniques Ingénieur, 2010.
- [120] Pineda CA et Peisach M: *Prompt analysis of heavy elements by high-energy-induced (p, X) reactions*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A : Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 299(1-3) :618–623, 1990.
- [121] Pineda CA et Peisach M: *Prompt analysis of rare earths by high-energy PIXE*. Journal of radioanalytical and nuclear chemistry, 151(2) :387–396, 1991.
- [122] Pyle Steven M, Nocerino John M, Deming Stanley N, Palasota John A, Palasota Josephine M, Miller Eric L, Hillman Daniel C, Kuharic Conrad A, Cole William H, Fitzpatrick Patricia M *et al.*: *Comparison of AAS, ICP-AES, PSA, and XRF in determining lead and cadmium in soil*. Environmental science & technology, 30(1) :204–213, 1995.
- [123] Querré Guirec, Calligaro Thomas, Domínguez-Bella Salvador et Cassen Serge: *PIXE analyses over a long period : The case of Neolithic variscite jewels from Western Europe (5th–3th millennium BC)*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms, 318 :149–156, 2014.
- [124] Ragheb Diana, Koumeir C, Métivier V, Gaudillot J, Guertin Arnaud, Haddad F, Michel N et Servagent Noël: *Development of a PIXE method at high energy with the ARRONAX cyclotron*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 302(2) :895–901, 2014.
- [125] Rieder R, Gellert R, Brückner J, Klingelhöfer G, Dreibus G, Yen A et Squyres SW: *The new Athena alpha particle X-ray spectrometer for the Mars Exploration Rovers*. Journal of Geophysical Research : Planets, 108(E12), 2003.

- [126] Rizzutto MA, Moro MV, Silva TF, Trindade GF, Added N, Tabacniks MH, Kajiya EM, Campos PHV, Magalhães AG et Barbosa M: *External-PIXE analysis for the study of pigments from a painting from the Museum of Contemporary Art*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms, 332 :411–414, 2014.
- [127] Rousseau Richard M: *Detection limit and estimate of uncertainty of analytical XRF results*. Rigaku J, 18(2) :33–47, 2001.
- [128] Salomon Joseph, Dran J-C, Guillou T, Moignard B, Pichon L, Walter Philippe et Mathis François: *Present and future role of ion beam analysis in the study of cultural heritage materials : The example of the AGLAE facility*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms, 266(10) :2273–2278, 2008.
- [129] Santos Hellen C, Added Nemitala, Silva Tiago F et Rodrigues CL: *External-RBS, PIXE and NRA analysis for ancient swords*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms, 345 :42–47, 2015.
- [130] Scholze Frank, Longoni Antonio, Fiorini Carlo, Strüder Lothar, Meidinger Norbert, Hartmann Robert, Kawahara Naoki et Shoji Takashi: *X-Ray Detectors and XRF Detection Channels*. Dans *Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis*, pages 199–308. Springer, 2006.
- [131] Scofield James H: *Exchange corrections of K X-ray emission rates*. Physical Review A, 9(3) :1041, 1974.
- [132] Selim Younis S et Abbas Mahmoud I: *Direct calculation of the total efficiency of cylindrical scintillation detectors for extended circular sources*. Radiation Physics and Chemistry, 48(1) :23–27, 1996.
- [133] Servagent N: *Mesure d'épaisseur de cible. Notice explicative : (communication interne)*, 2013.
- [134] Service qualité: *Fiche qualité*. rapport technique, Chimie plus Laboratoires, 2008.
- [135] Sharma Aakriti, Weindorf David C, Wang DanDan et Chakraborty Somsubhra: *Characterizing soils via portable X-ray fluorescence spectrometer : 4. Cation exchange capacity (CEC)*. Geoderma, 239 :130–134, 2015.
- [136] Shigueo, Watanabe: *High energy scattering of deuterons by complex nuclei*. Nuclear Physics, 8 :484–492, 1958.
- [137] Sorieul S, Alfaut Ph, Daudin L, Serani L et Moretto Ph: *Aifira : an ion beam facility for multidisciplinary research*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms, 332 :68–73, 2014.
- [138] Strawn Daniel G et Baker Leslie L: *Speciation of Cu in a contaminated agricultural soil measured by XAFS, μ -XAFS, and μ -XRF*. Environmental science & technology, 42(1) :37–42, 2007.

- [139] Strehlow WH et Cook EL: *Compilation of energy band gaps in elemental and binary compound semiconductors and insulators*. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 2(1) :163–200, 1973.
- [140] Subercaze A, Koumeir C, Métivier V, Servagent N, Guertin A et Haddad F: *High energy PIXE : A tool to characterize multi-layer thick samples*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms, 2017.
- [141] Subercaze A, Koumeir C, Métivier V, Servagent N, Guertin A et Haddad F: *Thick multi-layers analysis using high energy PIXE*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms, 406 :104–107, 2017.
- [142] Švec A: *Analytical efficiency curve for coaxial germanium detectors*. Applied Radiation and Isotopes, 66(6) :786–791, 2008.
- [143] Terwagne G, Bodart F et Demortier G: *Depth profiling of light elements using a nuclear microprobe*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms, 158(1) :228–235, 1999.
- [144] TROCELLIER Patrick et TROUSLARD Philippe: *Spectrométrie de collisions élastiques and de réactions nucléaires. Applications*. Techniques de l'ingénieur. Analyse and caractérisation, 3(P2561) :P2561–1, 2002.
- [145] Uzonyi I et Szabó Gy: *PIXEKLM-TPI—a software package for quantitative elemental imaging with nuclear microprobe*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms, 231(1) :156–161, 2005.
- [146] Vadrucchi M, Bazzano G, Borgognoni F, Chiari M, Mazzinghi A, Picardi L, Ron-sivalle C, Ruberto C et Taccetti F: *A new small-footprint external-beam PIXE facility for cultural heritage applications using pulsed proton beams*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms, 2017.
- [147] Valotto Gabrio, Quaranta Alberto, Guella Graziano et Rampazzo Giancarlo: *IBIL analysis of road dust samples from San Bernardo tunnel*. Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 117 :459–464, 2014.
- [148] Vavpetič P, Kelemen M, Jenčič B et Pelicon P: *Nuclear microprobe performance in high-current proton beam mode for micro-PIXE*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms, 2017.
- [149] Šmit Žiga, Istenič Janka et Knific Timotej: *Plating of archaeological metallic objects—studies by differential PIXE*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms, 266(10) :2329–2333, 2008.
- [150] Weast Robert C, Astle Melvin J, Beyer William H *et al.*: *CRC handbook of chemistry and physics*, tome 69. CRC press Boca Raton, FL, 1988.

- [151] Weber Georges, Strivay David, Martinot Lucien et Garnir Henri-Pierre: *Use of PIXE-PIGE under variable incident angle for ancient glass corrosion measurements*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms, 189(1) :350–357, 2002.
- [152] Weisskopf Victor F: *Problems of nuclear Structure*. Physics Today, 14 :18, 1961.
- [153] Ziegler James F et Biersack Jochen P: *The stopping and range of ions in matter*. Treatise on Heavy-Ion Science, pages 93–129, 1985.
- [154] Ziegler James F, Ziegler Matthias D et Biersack Jochen P: *SRIM-The stopping and range of ions in matter (2010)*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms, 268(11) :1818–1823, 2010.
- [155] Zucchiatti A, Climent-Font A, Gómez-Tejedor J García, Martina S, García C Muro, Gimeno E, Hernández P et Canelo N: *Building a fingerprint database for modern art materials : PIXE analysis of commercial painting and drawing media*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms, 363 :150–155, 2015.

Thèse de Doctorat

Alexandre SUBERCAZE

Utilisation combinée des rayons X et gamma émis lors de l'interaction avec la matière d'ions légers aux énergies intermédiaires : des mécanismes primaires de réactions aux applications

Combined used of X and gamma ray emission induced by the interaction of light charged ions with matter at medium energy: from primary reactions mechanisms to applications

Résumé

PIXE (Particle Induced X-ray Emission) et PIGE (Particle Induced Gamma-ray Emission) sont des méthodes d'analyse par faisceau d'ions, multiélémentaires et non destructives. Elles sont basées sur la détection des rayons X et gamma caractéristiques émis suite à l'interaction de particules chargées avec la matière. La méthode PIXE permet de quantifier les éléments de numéro atomique $Z > 11$ avec une limite de détection au niveau du $\mu\text{g/g}$ (ppm). Les rayons X émis par les éléments légers ($Z < 11$) sont fortement atténués par la matière, limitant la sensibilité de PIXE pour cette gamme de numéro atomique. Ces éléments peuvent légers être analysés, simultanément, par la méthode PIGE. Un des nombreux avantages de la méthode PIXE/PIGE est sa capacité à pouvoir effectuer différentes analyses (cartographie des concentrations, analyse en profondeur, objets précieux). Il est possible d'analyser des échantillons aussi bien homogènes que non homogènes. La méthode PIXE à haute énergie a été développée au cyclotron ARRONAX avec des faisceaux de particules pouvant atteindre 70 MeV. La technique PIXE à haute énergie permet, notamment, l'analyse d'échantillons épais et limite les risques d'endommagement. Premièrement la plateforme PIXE/PIGE à haute énergie est décrite. Ensuite une étude de la méthode PIGE à haute énergie ainsi que la mise en place d'un protocole de mesure de sections efficaces sont présentées. Pour finir les méthodes mises en place ainsi que les résultats obtenus lors de l'analyse de plusieurs types d'échantillons non homogènes (multicouches et granulaires) sont présentés et discutés.

Mots clés

Analyse par faisceau d'ions, PIXE/PIGE à haute énergie, cyclotron ARRONAX, échantillons granulaires, multicouches, analyse élémentaire, sections efficaces de production de gamma

Abstract

Particle Induced X-ray Emission (PIXE) and Particle Induced Gamma-ray Emission (PIGE) are multi-elemental and non-destructive techniques. They are based on the detection of characteristic X-ray and gamma emission induced by the interaction of accelerated charged particles with matter. Elements with an atomic number $Z > 11$ can be quantified reaching a limit of detection in the order of $\mu\text{g/g}$ (ppm). X-rays from light elements are strongly attenuated by matter. Therefore PIXE shows little sensitivity for light elements. Those elements are analyzed simultaneously using PIGE. One of the benefits of PIXE/PIGE is its ability to perform analysis with different requirements (elemental concentration mapping, in-depth analysis, valuable objects). Homogeneous and non-homogeneous samples can be studied thanks to PIXE/PIGE. High energy PIXE (HEPIXE) has been developed at the ARRONAX cyclotron using particle beams up to 70 MeV. Thus analysis of thick samples is achievable using HEPixe. Using high energy beams can also reduce the risk of damaging the sample. First of all, the high energy PIXE/PIGE platform developed at ARRONAX is described. Then the results given by high energy PIGE analysis and the experimental procedure for gamma emission cross section measurements are discussed. Finally the methods developed and the results obtained during the analysis of inhomogeneous samples (multi-layer and granular samples) are presented and discussed.

Key words:

Ion beam analysis, High energy PIXE/PIGE, ARRONAX cyclotron, granular samples, multi-layer, elemental analysis, gamma ray production cross section