ORSAY

N° d'ordre

UNIVERSITE DE PARIS-SUD

Centre d'Orsay

T H E S E

Présentée
Pour obtenir

Le titre de DOCTEUR de 3ème CYCLE

spécialité OPTIQUE

PAR

Emmanuel BIGLER

SUJET : Micro-analyse sélective en rayons X au voisinage d'un seuil d'absorption : comment obtenir des résultats quantitatifs grand champ par microscopie de contact X.

Soutenue le 23 Février 1981 devant la commission d'examen

MM. MARECHAL Président
DOUCET
LOWENTHAL
PETROFF
STEINBERG

Je tiens à adresser tous mes remerciements à Monsieur LOWENTHAL qui a bien voulu m'accueillir dans son laboratoire et qui a encadré cette thèse avec bienveillance. Les nombreux conseils qu'il m'a prodigués m'ont permis de mieux comprendre ce qu'était la recherche, et m'ont guidé dans toutes les étapes de ce travail.

Monsieur STEINBERG doit être particulièrement remercié pour l'aide qu'il a apportée sur tous les plans ; en fournissant un objet d'étude et en critiquant les résultats obtenus, il a permis de faire progresser cette recherche dans un esprit pluridisciplinaire.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude aux membres de mon Jury. Que soient remerciés, M. MARECHAL, Directeur de l'Institut d'Optique où j'ai passé presque la totalité du temps de cette thèse, M. PETROFF, Directeur du L.U.R.E. (où les expériences ont été réalisées) et M. DOUCET, qui ont bien voulu accepter de lire le présent mémoire.

J'adresse à François POLACK toute ma reconnaissance.
Le foisonnement de ses idées, l'esprit critique dont il fait toujours preuve ont conduit à de nombreux échanges de vues souvent animés, sans lesquels beaucoup de problèmes n'auraient pas été résolus, ou même pas posés.

Je remercie également tous les membres du laboratoire d'Optique et Traitement du Signal et l'équipe Système du C.D.S.I. dont l'aide a été précieuse pendant les mois passés ensemble.

En particulier, grand merci , à Mme CALVIGNAC et à Mme GRUSON pour avoir mené à bien le délicat travail de déchiffrage du manuscrit.

Enfin, j'exprime toute ma reconnaissance aux membres du personnel de l'Institut d'Optique et du L.U.R.E. qui n'ont pas ménagé leur aide chaque fois qu'un problème particulier se posait.

S O M M A I R E

INTRODUCTION

CHAPITRE 1. : MICROSCOPIE X, MICROSCOPIE DE CONTACT.

1.1. Les différents systèmes de microscopie X et leur comparaison.

1.1.1. Microscopie par projection.
- a) Principe.
- b) Résolution.
- c) Les compromis flux/résolution et champ/résolution.

1.1.2. Microscopie X à l'aide d'une optique de projection.
- a) Position du problème.
- b) Optiques par réflexion en incidence rasante.
- c) Optiques par réflexion en incidence normale.
- d) Optiques à zones de Fresnel.

1.1.3. Microscope X à balayage.

1.1.4. Imagerie X par ouverture de codage.

1.1.5. Comparaison des différents systèmes.
- a) Comparaison:optique en imagerie et microscope à balayage.
- b) Comparaison entre microscopie de contact et microscopie à balayage.

1.2. Problèmes de résolution en microscopie de contact.

1.2.1. Cas d'un détecteur idéal.
- a) Limites ultimes de résolution.
- b) Contraste et épaisseur minimale.

.../...

1.2.2. Le détecteur réel.
a) Cas de la photorésine.
b) Cas de la plaque photographique.
c) Cas d'une photocathode, suivie d'une lentille électrostatique à immersion.

CHAPITRE 2. : MICROANALYSE D'ABSORPTION X.

2.1. Rappel des principes.

2.1.1. Microanalyse d'absorption X : cas idéal.
a) Transmittance d'un échantillon.
b) Analyse d'un élément.

2.1.2. Limite de détection d'un élément chimique.
a) Critère de détection.
b) Exemples numériques.

2.1.3. Autres phénomènes intervenant.
a) Présence du rayonnement X de fluorescence.
b) Présence de réflexions de Bragg.
c) Influence des liaisons chimiques.

2.1.4. Comparaison avec d'autres méthodes
a) Comparaison absorption X/fluorescence X.
b) Comparaison absorption X/microsonde électronique.

2.2. Influence des facteurs expérimentaux en analyse quantitative.

2.2.1. Etude du faisceau synchrotron utilisé pour la microscopie de contact.
a) Eclairement et pureté spectrale.
b) Défauts ponctuels de réflectivité du monochromateur.
c) Problème des harmoniques.

2.2.2. Influence du détecteur : généralités.
a) Extension de l'information ponctuelle à une information bi-dimensionnelle.

.../...

b) Caractéristiques imposées au détecteur par la méthode d'absorption différentielle.

2.2.3. Détecteurs : étude particulière des résines et émulsions photographiques.

a) Difficultés liées à l'emploi des résines.

b) Plaques photographiques : reproductibilité et homogénéité.

c) Calibration des plaques photographiques.

2.3. Enregistrement des microradiographies.

2.3.1. Procédure expérimentale

a) Recherche d'un seuil d'absorption.

b) Exposition.

c) Développement.

2.3.2. Le matériel commun utilisé à L.U.R.E.

2.3.3. Montage de microradiographie.

2.3.4. Posemètre automatique.

a) compteur proportionnel.

b) Détermination d'une lumination.

c) Test de reproductibilité.

2.3.5. Calibration des coins de référence.

a) Description du montage.

b) Premiers essais de calibration.

CHAPITRE 3. : TRAITEMENT DES IMAGES EN VUE DE LA MICROANALYSE. RESULTATS DE MICROANALYSE.

Introduction.

3.1. Acquisition des données au microdensitomètre.

3.1.1. Schéma de principe du système d'acquisition des données.

../...

3.1.2. Vitesse d'acquisition des données et précision mécanique.
a) Temps d'analyse d'une image.
b) Précision d'adressage des coordonnées.

3.1.3. Précision des mesures photométriques.
a) Bruit de granularité de plaque.
b) Référence de densité ou de transmission
c) Bruit de la chaîne photométrique.
d) Dérives de la chaîne photométrique.

3.2. Procédure de superposition des images.

3.2.1. Position du problème

3.2.2. Repérage des images et stabilité des échantillons.
a) Points de repère.
b) Stabilité.

3.2.3. Procédure de superposition
a) Essais de soustraction pour une même image.
b) Sensibilité de la méthode.
c) Application à la superposition des couples d'images analytiques.

3.3. Programme de traitement et discussion des résultats.

3.3.1. Le programme actuel.

3.3.2. Influence des erreurs systématiques non corrigées.
a) Influence de la correction de linéarité de plaques.
b) Influence d'un écart de lumination.
c) Harmonique 2.
d) Fluorescence.

3.3.3. Les résultats expérimentaux et leur discussion.
a) Degré de signification des résultats.
b) Résultats quentitatifs.
c) Comparaison avec les résultats donnés par d'autres méthodes d'analyse.

.../...

MINISTÈRE DE L'ÉDUCATION NATIONALE

DOCTORAT 3e CYCLE

OPTIQUE

23 février 1982

M. E. BIGLER

MEMBRES DU JURY

MM.

MARECHAL : Président

DOUCET

LOWENTHAL

PETROFF

STEINBERG

UNIVERSITÉ PARIS-SUD

CENTRE D'ORSAY

RAPPORT

sur la Thèse de M. Emmanuel BIGLER

MICRO-ANALYSE SELECTIVE EN RAYONS X AU VOISINAGE D'UN SEUIL D'ABSORPTION : COMMENT OBTENIR DES RESULTATS QUANTITATIFS GRAND CHAMP PAR MICROSCOPIE DE CONTACT X

La thèse de M. BIGLER porte sur la micro-analyse sélective en rayons X au voisinage d'un seuil d'absorption.

Il opère par microscopie de contact X en rayonnement synchrotron et son but est :

. d'obtenir des résultats quantitatifs
. et ceci sur un grand champ de l'ordre de 1 cm^2

A cet effet, il enregistre deux images X d'un même échantillo avec deux longueurs d'onde situées de part et d'autre d'un seuil d'abs ption. Il en extrait ensuite une image unique qui est en quelque sorte la carte de l'élément analysé, carte qu'il chiffre par exemple en masse surfacique.

Pour situer le travail de M. BIGLER il n'est peut être pas inutile de rappeler que si les principes de la micro-analyse sélective remontent à 1946 (ENGSTROM), le développement de la méthode a été freiné par diverses difficultés (manque de sources X ponctuelles

puissantes et accordables, problèmes de détecteurs d'images, traitement informatique d'images embryonnaire). C'est ainsi qu'elle a pratiquement été mise en sommeil avec la généralisation de la micro-sonde de Castaing vers 1960.

L'apparition du rayonnement synchrotron a déclenché un renouveau d'intérêt pour ce type d'analyse (POLACK et al 1977) et a permis par analyse qualitative d'apporter des résultats originaux notamment en géolog (POLACK et STEINBERG).

Le passage au stade *quantitatif* entrepris par M. BIGLER est une nouvelle étape dans cette évolution.

Il a dans ce domaine quantitatif, d'abord analysé avec finesse les limitations fondamentales de la méthode dans le cas de l'utilisation d'un détecteur parfait puis imparfait (émulsions photographiques).

Il a ensuite tenu compte et discuté en détail d'un nombre considérable de facteurs expérimentaux, je dirais même que c'est une étude pratiquement exhaustive qui à première vue pourrait paraître surabondante dans le cadre d'une thèse de 3 ème cycle. En fait, comme dans bien d'autres méthodes (microsonde, microscopie ionique) des facteurs correctifs doivent être appliqués aux résultats bruts, en conséquence, ce travail fait pour la première fois s'est révélé indispensable pour obtenir des résultats quantitatifs corrects.

Je ne citerai que quelques-uns de ces facteurs :

. propriétés des émulsions en rayons X durs, ce qui n'avait pas encore été fait.
. influence de l' harmonique 2 dû aux monochromateurs.
. problèmes de photométrie divers reliés au faisceau synchrotron ou aux monochromateurs X.
. influence de la fluorescence X, de l'effet topographique etc...

M. BIGLER a fait de nombreuses mesures pour vérifier certains des points qu'il discute et a réalisé plusieurs appareillages nécessaires à la micro-analyse.

Dans la dernière partie de sa thèse, il présente une méthode originale de traitement numérique des images où il tient compte d'un certain nombre de facteurs analysés précédemment.

Il discute en détail de l'influence sur les résultats des facteurs non pris en compte (par manque de temps) et présente enfin ses résultats.

LES RESULTATS

Ses échantillons analysés étaient des sections de nodules océaniques polymétalliques de structure spatiale et chimique complexe (épaisseur ≃ 30 µm).

Il a sur ces échantillons, en travaillant sur les seuils K ($\lambda \simeq 2$ Å), obtenu pour la première fois la répartition conjointe de plusieurs éléments sur grand champ (Fe, Mn, Ni) et a confirmé l'anti-corrélation spatiale fer-manganèse (ou la corrélation Nickel-Manganèse) sur un même nodule.

Sa découverte la plus intéressante est sans doute la mise en évidence de zones de sur-concentration de Nickel qui étaient totalement inconnues des géologues. Ce résultat a paru surprenant au point que le Professeur STEINBERG qui avait fourni les échantillons a vérifié par lui-même l'existence de ces zones au microscope à balayage par fluorescence sur l'échantillon même étudié par M. BIGLER. Il faut noter que cette vérification par une méthode ponctuelle n'a été possible que parce que la méthode grand champ en avait fourni les coordonnées.

M. BIGLER a donné par ailleurs une fourchette fort convenable des concentrations et a fait une discussion serrée du degré de signification de ses résultats.

En résumé, M. BIGLER a fait ici la preuve d'une grande maîtrise de problèmes expérimentaux et numériques. Il a envisagé le problème sous tous ses aspects en ne masquant à aucun moment les difficultés qu'il a rencontrées et dont il évalue l'incidence sur les résultats.
Il a mis au point des processus en définissant de façon détaillée leur domaine de validité. On ne peut que remarquer le volume de travail fait en peu de temps (15 mois), et c'est ce volume qui, sans doute, étant donné le nombre d'éléments qui interviennent dans sa méthode, lui a permis d'apporter des résultats nouveaux et d'ouvrir la voie à des méthodes d'analyse sélective quantitatives.

S. LOWENTHAL

CONCLUSION

ANNEXE 1 COMPARAISON DE LA SOURCE SYNCHROTRON AVEC UN TUBE A RAYONS X.

A.1.1. Choix de l'intervalle de longueur d'onde.
a) Cas de la microscopie pure.
b) bas de la microanalyse d'absorption.

A.1.2. Choix des facteurs géométriques.
a) Dimension de la source.
b) Facteurs angulaires.

A.1.3. Comparaison des intensités.

A.1.4. Comparaison des éclairements.

ANNEXE 2. : CALCUL DE L'ECLAIREMENT DISPONIBLE A LA SORTIE D'UN MONOCHROMATEUR DE TYPE "CHANNEL CUT" EN SILICIUM UTILISE AVEC LA SOURCE SYNCHROTRON.

A.2.1. Considérations préliminaires.
a) Effet du monochromateur sur la propagation.
b) Modélisation des grandeurs photométriques.

A.2.2. Calcul de l'éclairement.
a) En un point du champ, en l'absence de monochromateur.
b) Eclairement à la sortie du monochromateur.
c) Répartition spectrale du flux dans une fente donnée.

ANNEXE 3. : GRANULARITE ET MODELE DE COURBE DE REPONSE D'UNE PLAQUE PHOTOGRAPHIQUE UTILISEE DANS LE DOMAINE X.

A.3.1. Granularité.

A.3.2. Modèle de courbe de réponse.
a) Modèle simplifié.
b) Influence du libre parcours des photoélectrons.

.../...

ANNEXE 4. : ETUDE DE LA REPONSE PERCUSSIONNELLE D'UN OBJECTIF A IMMERSION ELECTROSTATIQUE : ANALYSE AU SENS DE L' ENERGIE ENCERCLEE.

A.4.1. Position du problème.

A.4.2. Energie encerclée : cas mono-énergétique.

ANNEXE 5. : LISSAGE DES INHOMOGENEITES D'ECLAIREMENT PAR BALAYAGE MECANIQUE SINUSOIDAL LORS DE L'ENREGISTREMENT D'UNE MICRORADIOGRAPHIE

ANNEXE 6. : DETECTION D'UN FAIBLE DECALAGE ENTRE DEUX IMAGES PAR VISUALISATION DE L'IMAGE SOUSTRAITE AU VOISINAGE D'UN FRONT DE DENSITE.

Conventions de numérotation :

Les références, figures, et équations sont numérotées par sous-chapitre.

{1.1(3)}	:	Référence n°3 du paragraphe 1.1.
Fig. 2.2.(4)	:	Figure 4 du paragraphe 2.2.
E2 .2 (4)	:	Equation 4 du paragraphe 2.2.
{A(5)}	:	Référence 5 des annexes.
Fig. A(7)	:	Figure 7 des annexes.
EA (55)	:	Equation 55 des annexes.

INTRODUCTION

Il existe un très grand nombre de méthodes d'analyse chimique. En dehors des méthodes purement chimiques, on utilise couramment de nombreuses méthodes physiques : la spectroscopie optique, la spectroscopie d'électrons, la fluorescence X sous ses diverses formes (microsonde électronique, par exemple).

La multiplicité des méthodes s'explique par le simple fait qu'il n'existe pas de processus universel d'analyse. Dans chaque domaine, pour chaque problème, on utilise, dans la plupart des cas, une méthode spécifique.

Le travail que nous présentons ne fait pas exception à la règle : la spécificité de la méthode que nous avons étudiée est de donner, sous forme d'image, la carte de la répartition d'un élément chimique, et ceci sur des champs pouvant atteindre plusieurs cm^2.

On obtient ainsi une information structurale d'ensemble, difficile à obtenir avec les méthodes chimiques globales ou par des méthodes physiques ponctuelles.

Plus précisément, il s'agit de microanalyse d'absorption en rayons X combinant deux processus :

- la microscopie de contact X pour obtenir des images,
- la spectroscopie sélective d'absorption X au voisinage d'un seuil pour analyser l'échantillon.

Les principes de cette méthode d'analyse sont en fait connus depuis longtemps (ENGSTROM, 1946), mais n'avaient pas pu être développés de façon satisfaisante pour différentes raisons dont les principales sont :

- le manque de sources X ponctuelles et puissantes,
- le manque de sources X accordables en longueur d'onde,
- le manque de détecteurs d'images X convenables,
- l'insuffisance des moyens informatiques de traitement des données.

.../...

De ce fait, ce type d'analyse a été pratiquement abandonné lors de la généralisation de la microsonde de Castaing.

L'apparition du rayonnement synchrotron a donné un regain d'intérêt à la microscopie X sélective. F. POLACK, S. LOWENTHAL, Y. PETROFF et Y. FARGE ont été les premiers, en 1977, à faire des analyses avec cette source X particulièrement adaptée au problème. Il s'agissait essentiellement d'analyses qualitatives par comparaison visuelle de microradiographies.

Notre contribution à ce domaine a été d'essayer de transformer une méthode qualitative en une méthode quantitative donnant directement des valeurs numériques de masses surfaciques.

Il se trouve que si, en théorie, le rayonnement synchrotron permet de résoudre le problème, en pratique un grand nombre de facteurs limitatifs aussi bien théoriques qu'expérimentaux existent, que ce soit pour l'enregistrement ou l'exploitation des images.

Nous avons étudié ces facteurs et mis au point un processus de traitement d'images fournissant des données quantitatives. Nous avons pris comme échantillons tests des coupes de nodules océaniques polymétalliques. Les nodules présentent, en effet, une structure chimique et spatiale complexe.

L'explication de la genèse des nodules est un sujet encore très controversé ; une méthode d'analyse grand champ apporte à ce sujet des informations importantes. POLACK et STEINBERG ont déjà publié des résultats concernant l'analyse qualitative des nodules, limitée aux éléments chimiques les plus abondants.

Pour notre part, nous nous sommes intéressés à l'extension de la méthode aux éléments chimiques de concentration faible et à l'interprétation quantitative des résultats.

Le chapitre 1 a pour but de conduire au choix d'une méthode permettant de faire de la microscopie X sélective. A cet effet, nous comparons, pour différents systèmes de formation d'images X, des paramètres tels que résolution des images, champ utilisable, flux disponible.

.../...

Il apparaît par cette comparaison qu'une des méthodes est naturellement adaptée au rayonnement synchrotron : la microscopie de contact. C'est cette méthode que nous avons retenue.

Le chapitre 2 expose les principes de la microanalyse et ses limitations, tant théoriques que pratiques. Il décrit également l'instrumentation que nous avons réalisée.

Le chapitre 3 montre de quelle façon nous avons obtenu des résultats quantitatifs d'analyse, utilisant en particulier le traitement numérique des images.

Nous comparons enfin nos résultats avec ceux donnés par d'autres méthodes, et ceci pour un même échantillon.

Nous renvoyons en annexe un certain nombre de calculs, ainsi qu'une publication sur le sujet.

CHAPITRE 1 : MICROSCOPIE X , MICROSCOPIE DE CONTACT

INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous avons essayé de dresser une comparaison entre les différents systèmes de microscopie existants.

Dans le paragraphe 1.1. nous recherchons d'abord quelles sont les limites en résolution et en flux de chacun des systèmes indépendamment des problèmes de détecteur. Nous avons plus particulièrement détaillé le cas de la microscopie par projection, dont un cas particulier est la microscopie de contact : c'est en effet à l'aide de cette dernière méthode que nous avons réalisé toutes nos images.

Dans la conclusion du § 1.1., nous comparons les différents systèmes et nous parlons alors des limites introduites par les détecteurs.

Au paragraphe 1.2. nous nous intéressons spécialement à la microscopie de contact. Cette méthode permet à l'heure actuelle d'obtenir les meilleures résolutions et les plus grands champs et nous exposons quelles sont les limites théoriques et pratiques de la résolution qu'on peut obtenir à l'aide des différents détecteurs utilisables.

Enfin, signalons que le problème des dommages causés à l'échantillon par une irradiation X intense est une cause très importante de limitation des performances des systèmes de microscopie X. Ce sont principalement les objets biologiques qui sont les plus sensibles aux rayonnements. La microscopie X offre la possibilité d'observer les organismes vivants, mais au prix d'une réduction de l'irradiation, donc de la qualité des images.

Pour notre part, nous n'avons dans toute cette thèse pas tenu compte de cette limitation et nous évoquons ce problème uniquement dans la conclusion du § 1.1.. En effet, nous avons uniquement étudié des coupes géologiques.

.../...

Pour autant que nous le sachions, il n'y a pas de problèmes de modifications irréversibles de ces objets par suite d'une exposition prolongée aux flux X intenses que nous avons utilisés.

1.1. LES DIFFERENTS SYSTEMES DE MICROSCOPIE X ET LEUR COMPARAISON

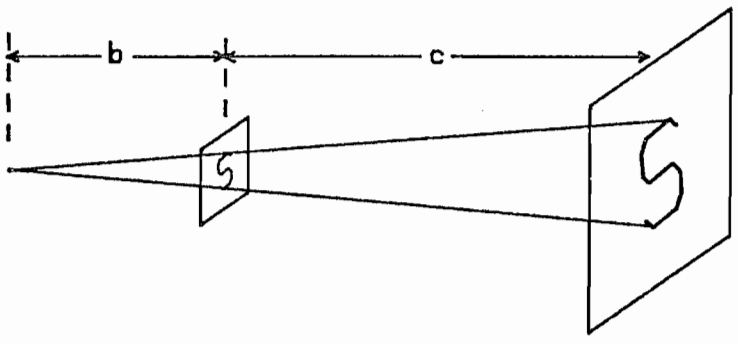
Nous rappelons dans ce paragraphe les différentes techniques de microscopie.

On peut distinguer plusieurs classes de méthodes : par projection, par contact, avec optique focalisante, à balayage et par ouverture de codage. La microscopie de contact, qui est plus particulièrement la méthode que nous avons employée, sera étudiée au paragraphe suivant.

1.1.1 Microscopie par projection

a) Principe

L'objet est placé dans un faisceau X divergent et on recueille une image agrandie de l'objet par projection conique (Fig. 1.1.(1)).



$a = b + c$

$\text{grandissement} = \frac{a}{b}$

$b \ll c$: grandissement $\gg 1$
microscopie par projection

$b \gg c$: grandissement = 1
microscopie de contact

Figure 1.1(1) : Imagerie X par projection

.../...

Le grandissement est égal à $\frac{a}{b}$, on place donc en général l'objet le plus près possible de la source.

Lorsque, par contre, on choisit de travailler avec $c \ll b$, on est dans la situation de la microscopie de contac examinée en détail au § 1.2.

b) Résolution

La résolution est limitée par deux effets intervenant simultanément :

i) effets de pénombre géométrique,

ii) effets de diffraction de Fresnel.

Pour déterminer la limite de résolution, il suffit de s'intéresser à l'image d'un bord net ; on peut en déduire ensuite simplement le pouvoir séparateur intervenant lorsqu'on forme l'image de 2 objets proches ; celui-ci est toujours de l'ordre de grandeur de la largeur de la zone de passage ombre-lumière dans l'image d'un bord d'écran {1.1(1)}.

* Par suite de la largeur finie d de la source S, un bord d'écran donne sur le récepteur, lorsque la diffraction est négligeable, une zone de pénombre de largeur $\mathcal{E}_{1géom.}$ (Fig. 1.1(2))

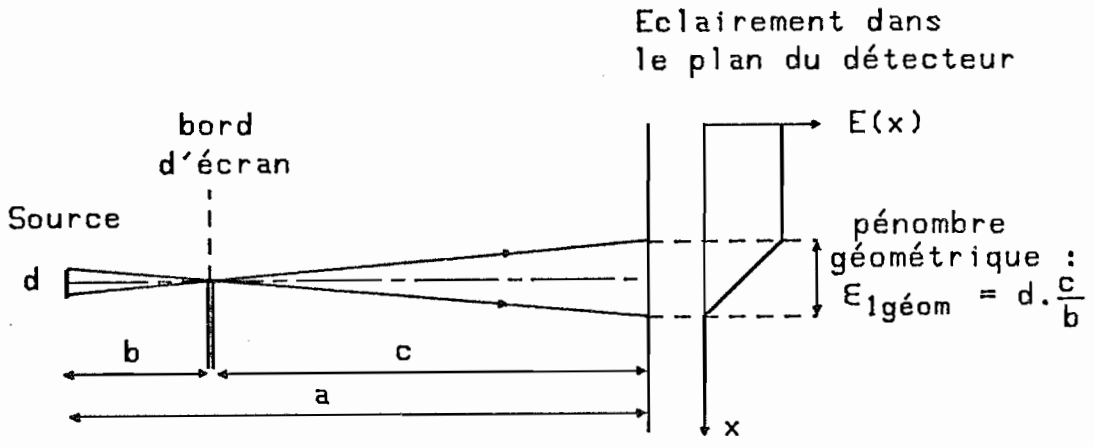


Figure 1.1(2) : Microscopie par projection

Effet de pénombre géométrique

.../...

$$\varepsilon_{1\ géom} = d\,\frac{c}{b} \qquad \text{(El.1(1))}$$

Ramenée à l'objet, cette dimension donne une limite de résolution "géométrique" $\varepsilon_{o\ géom}$:

$$\varepsilon_{o\ géom} = d\,\frac{c}{a} \qquad \text{(El.1(2))}$$

dans le cas de la projection, l'objet étant proche de la source on a $c \simeq a$ d'où :

$$\varepsilon_{o\ géom} \simeq d$$

* Par suite de la diffraction de Fresnel, l'image d'un bord d'écran présente l'aspect classique de la Figure 1.1(3), lorsque la source est supposée ponctuelle.

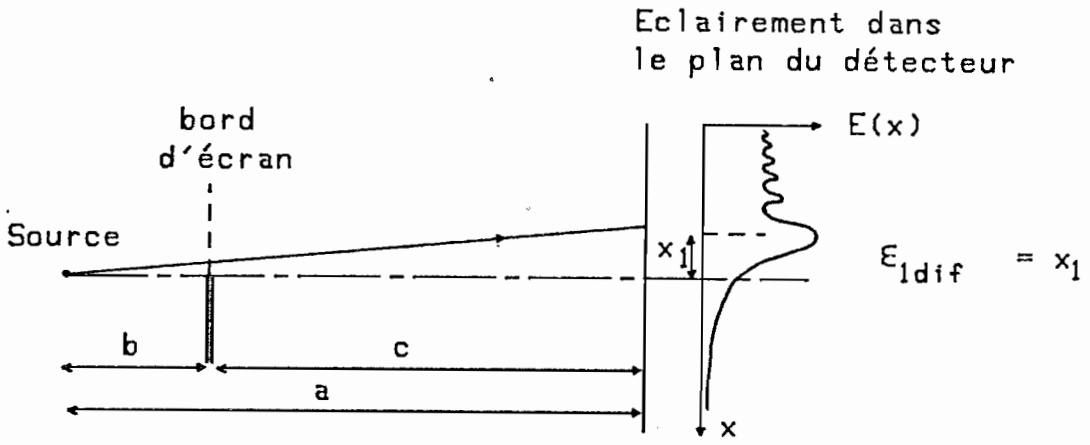


Figure 1.1(3) : Microscopie par projection
Effet de diffraction

La valeur x_1 du ler maximum relatif de la figure de diffraction donne une bonne estimation de la limite de résolution $\varepsilon_{1\ dif}$ due à la diffraction seule :

Sur le récepteur on a :

$$\varepsilon_{1\ dif} = \sqrt{\frac{ac\lambda}{b}} \qquad \text{(El.1(3))}$$

où λ désigne la longueur d'onde du rayonnement utilisé, supposé monochromatique.

.../...

Ramené à l'objet, ceci donne une limite de résolution $\varepsilon_{o\ dif}$:

$$\varepsilon_{o\ dif} = \sqrt{\frac{bc\lambda}{a}} \qquad \text{(E1.1(4))}$$

Dans le cas de la microscopie par projection, on a $b \ll a$ d'où $c \simeq a$ et donc finalement :

$$\varepsilon_{o\ dif} \simeq \sqrt{b\,\lambda}$$

* quelques ordres de grandeur.

Il est possible d'obtenir une dimension de source de 0,1 μm par focalisation d'un pinceau d'électrons sur une cible {1.1(2)}. On a donc $\varepsilon_{o\ géom} = 1000$ Å.

Pour que la diffraction ne limite pas, il faudra choisir :

$b \leqslant 10\ \mu m$ à $\lambda = 10$ Å

$b \leqslant 100\ \mu m$ à $\lambda = 1$ Å

c) Les compromis flux/résolution et champ/résolution

La limitation principale de la microscopie par projection vient des compromis flux/résolution et champ/résolution.

Pour tout système d'imagerie, la simple donnée de la résolution qu'on peut obtenir n'est pas suffisante. Il faut, de plus, que chaque cellule de résolution reçoive un nombre de photons suffisant.

En effet, par suite des fluctuations statistiques, le rapport signal sur bruit est de l'ordre de $\sqrt{N}$, où N est le nombre de photons reçus par la cellule élémentaire pendant le temps de l'expérience. On voit en particulier que, *toutes choses égales par ailleurs*, si on cherche à analyser une image avec une limite linéaire de résolution k fois plus petite, la surface de la cellule élémentaire est divisée par k^2 ainsi que le nombre de photons reçus.

Par suite, le rapport S/B est divisé par k.

Or, dans bien des systèmes, comme on va le voir, les dimensions de la cellule de résolution ultime sont liées à la géométrie du montage et à la taille de la source. Chercher à diminuer la taille de la cellule de résolution en agissant sur ces facteurs ne peut se faire sans modifier

les caractéristiques photométriques du montage. Il convient donc de tenir compte de l'interdépendance des différents paramètres, afin de voir quelles variations de rapport S/B sur chaque cellule sont entraînées par la diminution de la taille de la cellule de résolution.

Prenons une source de surface d^2, de luminance L, une distance source-objet b, et une distance objet-récepteur c ; (a = b + c)(figure 1.1(4)).

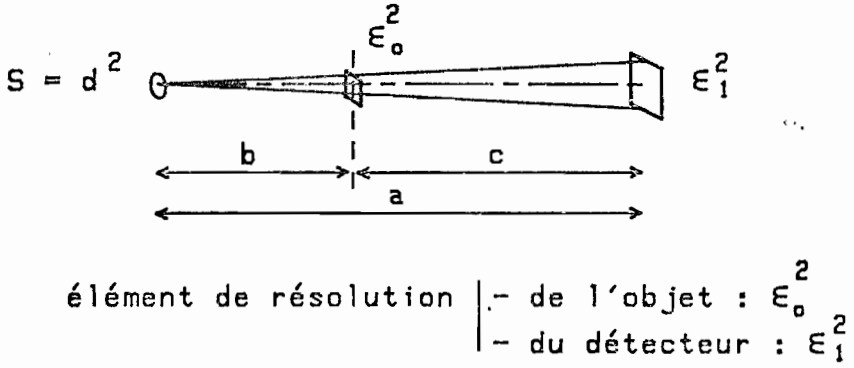


Figure 1.1(4) : Photométrie pour un élément de résolution en microscopie par projection

La cellule de résolution rapportée à l'objet a une surface $\mathcal{E}_o^2$ et son homologue sur le détecteur est $\mathcal{E}_1^2$. On a :

$$\mathcal{E}_o = \mathcal{E}_1 \frac{b}{a}$$

Le facteur de transmission de l'objet sera noté T. L'angle solide sous lequel on voit la cellule de résolution depuis la source est Ω.

.../...

Le signal reçu pendant un temps τ sur la cellule de surface ε_1^2 vaut :

$$N = \text{Temps x flux transmis} = \tau \cdot T\, L d^2\Omega = \tau T L\, d^2\, \frac{\varepsilon_1^2}{a^2}$$

d'où le rapport S/B :

$$S/B = \sqrt{N} = \sqrt{\tau TL}\ \ d\ \frac{\varepsilon_1}{a} = \sqrt{\tau\, TL}\ \ d\ \frac{\varepsilon_o}{b} \qquad \text{(E1.1(5))}$$

* Evolution du rapport signal sur bruit en fonction de la résolution souhaitée.

Supposons qu'on veuille diminuer ε_o : étudions comment évolue le rapport S/B pour chaque cellule. Deux cas sont à distinguer :

i) $\varepsilon_{o\ dif} \ll \varepsilon_{o\ géom}$ c.à.d. $\sqrt{b\lambda} \ll d$

dans ce cas, on a :

$$\varepsilon_o \simeq \varepsilon_{o\ géom} = d$$

donc, le rapport S/B vaut, en simplifiant dans E1.1(5)

$$S/B = \sqrt{N} = \sqrt{\tau\, LT}\ \ \frac{d^2}{b}$$

le gain en résolution d'un facteur 10 s'accompagne d'une perte en rapport S/B d'un facteur 100.

Quand les effets de pénombre sont prépondérants, on a un compromis flux/résolution.

ii) $\varepsilon_{o\ dif} \gg \varepsilon_{o\ géom}$ c.à.d. $\sqrt{b\lambda} \gg d$

dans ce cas,

$$\varepsilon_o \simeq \varepsilon_{o\ dif} = \sqrt{\frac{bc}{a}\lambda} \simeq \sqrt{b\lambda}$$ pour la microscopie par projection ($\frac{c}{a} \simeq 1$)

Le rapport S/B vaut donc en simplifiant dans E1.1(5) :

$$S/B = \sqrt{N} = \sqrt{\tau LT}\ \ \frac{d}{b}\sqrt{b\lambda} = \sqrt{\tau\, LT}\ \ d\sqrt{\frac{\lambda}{b}}$$

Dans ce cas où la diffraction est prépondérante, on voit qu'on a intérêt à diminuer b :

diminuer b d'un facteur 100 $\begin{cases} \text{diminue } \varepsilon_o \text{ d'un facteur 10} \\ \textit{augmente} \text{ le rapport S/B d'un facteur 10.} \end{cases}$

(il faut bien sûr diminuer b en conservant $\sqrt{b\lambda} > d$, sinon cela ne contribue plus à réduire ε_o).

.../...

Par contre, le champ couvert diminue comme b (fig. 1.1(4)). Pour un angle d'ouverture donné du faisceau, on a :

$$\text{Champ} = 2b.\text{tg}\alpha$$

Pour des raisons matérielles, on ne peut pas rapprocher l'objet très près de la source. Indépendamment du problème du champ, il y a toujours une limite inférieure à la distance source-objet.

On a donc, dans le cas où la *diffraction est prépondérante, un compromis champ/résolution.*

Avec l'exemple numérique du § 1.1.1 b, pour $\text{tg}\alpha = 1$ ($\alpha = 45°$), on aura :

champ = 20 µm pour b = 10 µm à 10 Å avec 0,1 µm de résolution
champ = 200 µm pour b = 100 µm à 1 Å avec 0,1 µm de résolution.

Nous avons vu que, pour diminuer l'influence des effets de pénombre géométrique sur la résolution, il fallait diminuer la taille de la source. Partant d'une source donnée de dimension d, on peut imaginer en faire une image réduite de dimension d' à l'aide d'une optique (voir § 1.1.2). Au point de vue photométrique, par suite de la conservation de la luminance dans un système optique, le nombre de photons reçus par chaque élément de résolution (E1.1(5)) est le même que si on avait diaphragmé la source jusqu'à la ramener à la taille d'. (La diaphragmation est une opération triviale qui conserve la luminance).

L'avantage d'utiliser une optique de réduction plutôt que de diaphragmer la source apparaît uniquement sous forme de champ par suite de la relation de Lagrange-Helmholtz :

$$d \sin\alpha = d' \sin\alpha'$$

Le champ augmente lorsqu'on réduit la taille de la source par focalisation.

Conclusion : La microscopie par projection présente l'avantage d'utiliser pour former l'image tous les photons qui ont traversé l'objet, ce qui n'est pas le cas avec d'autres systèmes d'imagerie examinés au paragraphe suivant. Pour améliorer le compromis flux/résolution, le seul moyen est donc d'améliorer la luminance de la source, comme nous venons de le montrer.

.../...

1.1.2 Microscopie X à l'aide d'une optique de projection

a) Position du problème

. Optiques par réfraction et réflexion.

L'indice de réfraction de la plupart des matériaux dans le domaine X est très voisin de 1 et légèrement inférieur. Il est impossible de réaliser des lentilles X basées sur la réfraction : pour obtenir des systèmes de convergence suffisante pour les applications, il faudrait utiliser des épaisseurs qui absorberaient totalement les faisceaux.

Il existe cependant un certain nombre de systèmes susceptibles de former des images.

. Miroirs en incidence rasante.

La seule possibilité de transposer l'optique géométrique *classique* du visible dans le domaine X consiste à utiliser des miroirs utilisant le phénomène de réflexion totale (parce que l'indice est inférieur à 1), en incidence rasante (parce que l'indice est très voisin de 1){1.1(3)}.

. Miroirs multicouches.

Les progrès réalisés dans le domaine des multicouches interférentielles ont permis de réaliser des miroirs X fonctionnant au voisinage de l'incidence normale {1.1(4)}. Le fait qu'il faille déposer avec précision une alternance de couches d'indices différents, épaisses de $\lambda/4$, limite au domaine des X mous la possibilité de fabriquer de tels miroirs.

. Cristaux courbés.

On peut utiliser des cristaux courbés pour focaliser les rayonx X par réflexion de Bragg. Cette méthode n'a jamais été vraiment utilisée pour la formation d'images de microscopie, mais par contre elle est très utilisée pour réaliser des spectromètres X ou des monochromateurs focalisants. Pour une telle utilisation, on ne demande pas une qualité d'image aussi bonne que dans une image de microscopie

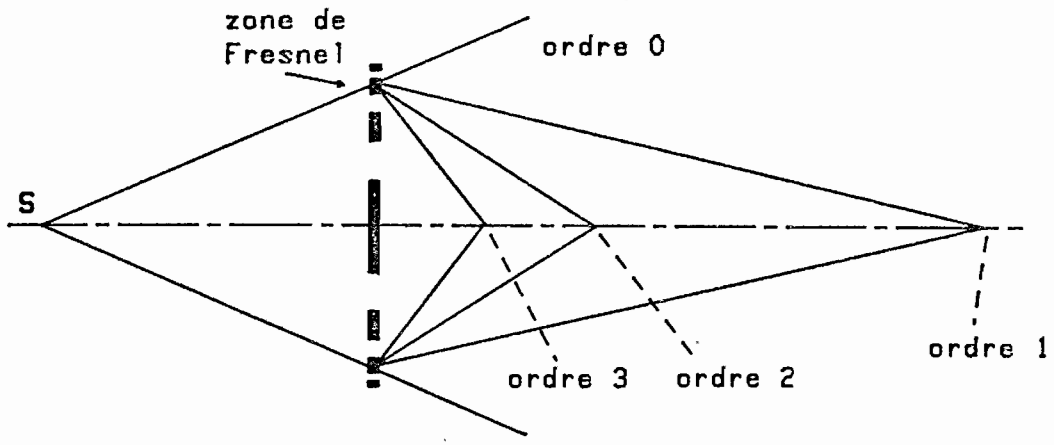
.../...

On ne peut réaliser avec des cristaux courbés que des surfaces développables de faible courbure (et en pratique des portions de cylindre), ce qui explique qu'on ne puisse obtenir des optiques de qualité comparable à celle qu'on obtient avec les combinaisons de surfaces de révolution (non développables) envisagées au § 1.1.2 b).

. Optiques à zone de Fresnel.

En dehors de l'optique géométrique, il est possible d'utiliser la diffraction par une zone de Fresnel pour avoir des images analogues à celles obtenues avec des lentilles minces.

En effet, lorsqu'on éclaire une zone de Fresnel à l'aide d'un point source monochromatique, le champ électromagnétique dans l'espace qui suit la zone de Fresnel est exactement le même que celui créé par une superposition de sources-images ponctuelles (Fig. 1.1(5)).



(les images virtuelles ne sont pas représentées)

Figure 1.1(5) : Images d'un point données par une zone de Fresnel

Ces sources-images correspondent aux différents ordres de diffraction du réseau. Si on sait isoler un ordre à l'aide de caches, on dispose alors d'un système focalisant qui se

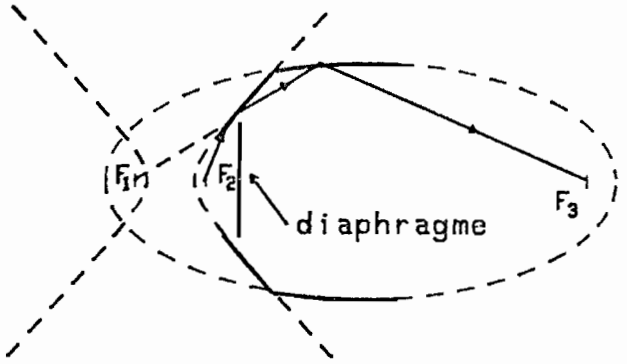
.../...

comporte comme une lentille mince, régi par les mêmes formules de conjugaison et de grandissement. C'est sur ce principe que fonctionne le microscope de G. SCHMAHL, D. RUDOLPH et B. NIEMANN {1.1(5)}.

b) Optiques par réflexion en incidence rasante

La possibilité théorique de réaliser de telles optiques fut connue dès les années 50 {1.1(6)}, mais les difficultés technologiques à surmonter en ont retardé considérablement la réalisation.

A l'heure actuelle, ces optiques basées sur le principe de la combinaison de surfaces stigmatiques ont été remises à l'ordre du jour en vue de l'imagerie X des plasmas obtenus dans les expériences de fusion laser {1.1(7)}.



L'hyperbole et l'ellipse ont un foyer commun F_1 ; l'objet est en F_2 , l'image en F_3.

Figure 1.1(6) : Exemple d'Optique par réflexion en incidence rasante.

La figure 1.1(6) indique un exemple d'une telle optique : la source dont on veut faire l'image est placée au foyer d'un hyperboloïde. L'image virtuelle donnée par l'hyperboloïde est au second foyer de cette surface qui, par construction, coïncide avec le premier foyer d'un ellipsoïde. Cette deuxième surface stigmatique donne une image finale réelle située à son second foyer.

.../...

Il est nécessaire d'obturer les rayons non réfléchis à l'aide d'un diaphragme annulaire. Pour cette raison, l'ouverture numérique effective est très réduite (dans l'espace objet, l'angle solide utilisable est de l'ordre de 3×10^{-3} sr pour l'optique de J.K. SILK {1.1(7)}). Ceci est la principale cause limitant le flux utilisable, le pouvoir réflecteur des miroirs étant proche de 100 %.

A l'heure actuelle, aucune de ces optiques n'est limitée en résolution par la diffraction. La résolution du microscope de J.K. SILK est limitée à 1 - 2 μm par l'effet des imperfections de surface (essentiellement la diffusion des rayons X due à la rugosité) et par les tolérances d'excentrement des deux miroirs. En plus, une telle combinaison de surfaces stigmatiques ne vérifie pas en général la condition des sinus : la qualité des images se dégrade donc rapidement lorsqu'on s'écarte de l'axe.

La conception d'une telle optique utilisable pour des longueurs d'onde inférieures à 10 Å semble très difficile par suite de la diminution avec λ du domaine angulaire de réflexion totale, réduisant d'autant l'ouverture numérique utile.

c) Optiques par réflexion en incidence normale

Nous illustrerons ce paragraphe par l'optique proposée par R.P. HAELBICH {1.1(4)}.

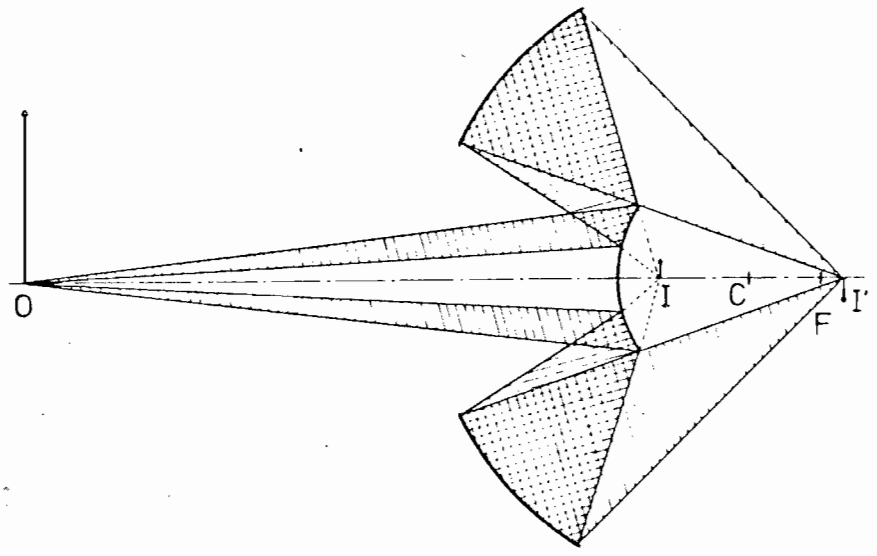


Figure 1.1(7) : *Microscope X par réflexion en incidence normale* .../...
d'après R.P. HAELBICH.

Par rapport à l'optique en incidence rasante, elle offre l'avantage d'être formée de surfaces sphériques, plus faciles à usiner. La géométrie du montage permet néanmoins de compenser l'aberration sphérique sur l'axe. La difficulté, en dehors des problèmes de rugosité, consiste à réaliser le traitement multicouche.

Cette optique a une ouverture numérique très supérieure à celle de l'objectif évoqué au § 1.1.2 b), mais cette fois, c'est la faible réflectivité des miroirs qui limite le flux disponible, vu que celle-ci ne dépasse pas 10 %. De plus, par la nature même du mécanisme interférentiel conduisant à une réflectivité non négligeable en incidence normale, ces miroirs ne sont utilisables que dans une bande spectrale étroite, située dans le domaine des X mous pour les raisons évoquées au § 1.1.2 a).

Ce système a été utilisé non pas seul pour observer directement l'image d'un échantillon, mais afin de réaliser l'image réduite d'une source en vue d'utilisation dans un microscope X à balayage.L'efficacité totale du système est de 0,3 %. La réponse percussionnelle de l'objectif a une largeur de l'ordre de 2 µm. Ici encore, ce n'est pas la diffraction qui limite la résolution mais, comme au cas 1.1.2 b), les problèmes de rugosité et de centrage des surfaces.

d) Optiques utilisant des zones de Fresnel

La figure 1.1(8) indique le schéma du microscope de G. SCHMAHL, D. RUDOPH et B. NIEMANN {1.1(5)}.

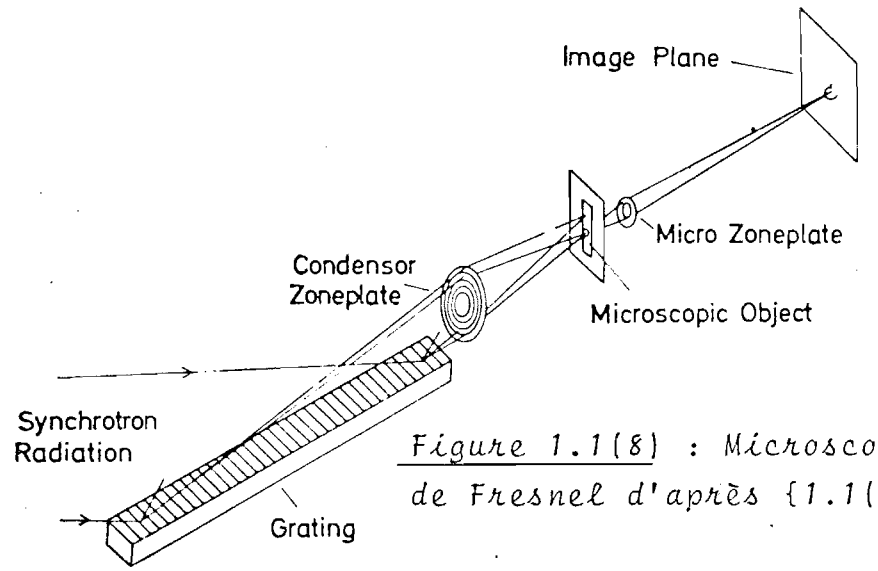


Figure 1.1(8) : Microscope à zone de Fresnel d'après {1.1(5)}

.../...

On voit que, dans son principe, l'agencement optique (condenseur, lentille de projection) est le même que pour un microscope classique. Il se particularise par la présence de diaphragmes, qui sélectionnent un ordre particulier de diffraction en vue de l'imagerie.

Pour étudier la limite de résolution et les propriétés photométriques, il faut reprendre les formules des zones de Fresnel {1.1(8)}. Voir figure 1.1(9).

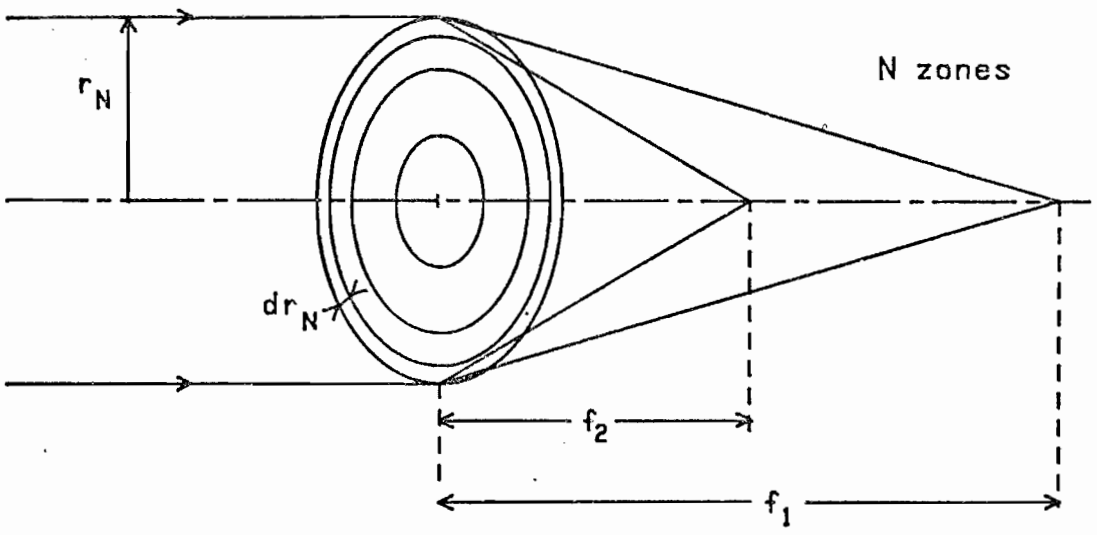


Figure 1.1(9) : Focales d'une zone de Fresnel

On suppose qu'on travaille dans l'ordre m, la focale équivalente s'écrit :

$$f_m = \frac{f_1}{m} \qquad \text{(E1.1(6))}$$

$$\text{avec} \quad \lambda f_1 = \frac{r_n^2}{n} \qquad \text{(E1.1(7))}$$

où r_n désigne le rayon de la n-ième zone.

La limite de résolution est, pour une "lentille" à N zones, celle d'une lentille classique de rayon r_N et de focale f_m :

$$\delta \simeq \frac{\lambda f_m}{2r_N} \qquad \text{(E1.1(8))}$$

.../...

En différentiant l'équation E1.1(7), on trouve dr_N, l'épaisseur de la dernière zone :

$$dr_N = \frac{r_N}{2N} = \frac{m\lambda f_m}{2r_N} \qquad \text{(E1.1(9))}$$

d'où finalement en reportant E1.1(9) dans E1.1(8) :

$$\delta \simeq \frac{dr_N}{m} \qquad \text{(E1.1(10))}$$

Dans l'ordre 1, la limite de résolution est donnée par la plus petite zone ; l'éclairement dans le plan de l'image est donné par la formule classique :

$$E_m = \pi T_m L \sin^2 \alpha' \qquad \text{(E1.1(11))}$$

où T_m désigne l'efficacité de diffraction dans l'ordre m,

L la luminance de l'objet,

α' le demi-angle sous lequel on voit l'ensemble de la "lentille" depuis l'image.

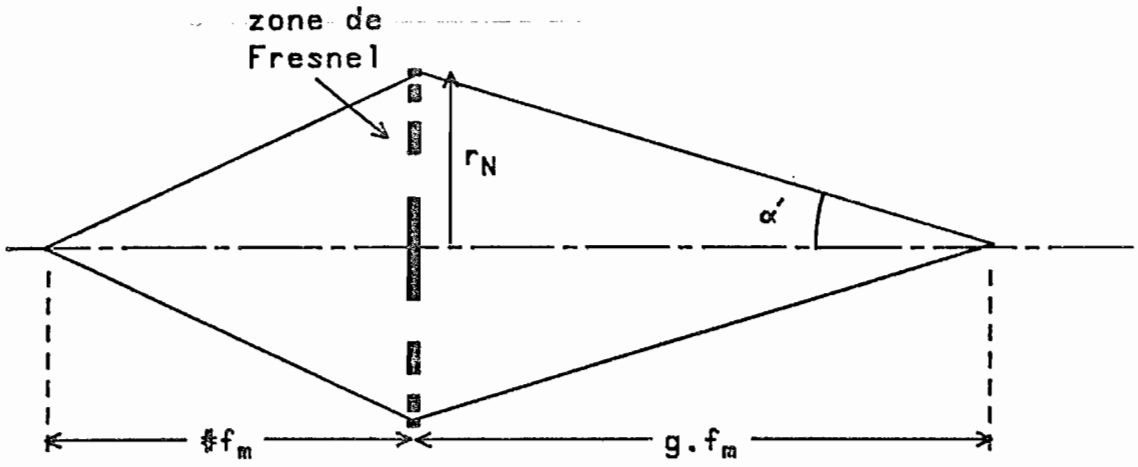


Figure 1.1(10) : Photométrie dans un microscope à zones de Fresnel

Supposons qu'on travaille avec un grandissement $g \gg 1$; la distance zone-image vaut donc approximativement $f_m g$. On a donc :

$$\sin\alpha' \simeq \alpha' = \frac{r_N}{f_m g} = \frac{1}{g} \frac{\lambda_m}{2\, dr_N} \qquad \text{(E1.1(12))}$$

On a donc finalement en remplaçant α' dans E1.1(11) :

$$E_m = \pi T_m L \frac{\lambda^2 m^2}{4 g^2 dr_N^2} \qquad \text{(E1.1(13))}$$

Supposons qu'on travaille à grandissement constant et que la dimension de la plus petite zone, dr_N soit fixée par les conditions technologiques. On a alors :

$$E_m \propto T_m . \lambda^2 . m^2 \qquad \text{(E1.1(14))}$$

On voit que l'éclairement diminue d'un facteur 100 si on cherche à travailler avec une longueur d'onde 10 fois plus faible. D'autre part, on a les valeurs suivantes maximales pour les efficacités de diffraction des zones de Fresnel utilisées dans le microscope de G. SCHMAHL {1.1(8)} :

$$T_1 \simeq 10\ \% \ ; \quad T_2 \simeq 2{,}6\ \% \ ; \quad T_3 \simeq 1{,}2\ \% .$$

On voit que, dans les mêmes conditions, la perte de flux est également importante en valeur relative si on travaille dans les ordres supérieurs. On peut, comme au § 1.1.1, étudier le nombre de photons reçus par chaque cellule de résolution sur le récepteur.

Reportant E1.1(10) dans E1.1(13), on trouve :

$$E_m = \pi T_m L \frac{\lambda^2}{4 g^2 \delta^2} \qquad \text{(E1.1(15))}$$

La dimension de la cellule de résolution sur le récepteur est $g\delta$, donc la surface est $g^2 \delta^2$. Le nombre de photons reçus par la cellule de résolution du détecteur s'écrit donc

$$\mathcal{N}_m = E_m g^2 \delta^2 \qquad \text{(E1.1(16))}$$

$$\mathcal{N}_m = \pi T_m L \frac{\lambda^2}{4} \qquad \text{(E1.1(17))}$$

.../...

Le rapport signal sur bruit dans chaque cellule de l'image $\sqrt{N_m}$, est indépendant du grandissement et de la taille de la cellule, et on a :

$$S/B : \sqrt{N_m} \propto \lambda \sqrt{T_m} \qquad \text{(E1.1(18))}$$

Les limitations en rapport signal/bruit viennent donc :

* de la faiblesse des efficacités de diffraction T_m
* de la décroissance en λ donnée par E1.1(18).

Conclusion : La résolution est actuellement limitée par la plus petite dimension réalisable pour une zone, soit environ 0,1 μm, ce qui conduit à des résolutions expérimentales de 120 nm dans l'ordre 1, et 60 nm dans l'ordre 2.

La réalisation de telles zones est une opération très délicate. L'extension à l'utilisation dans le domaine des X de longueur d'onde $\lambda < 10$ Å est sévèrement limitée par la décroissance de l'éclairement en λ^2. De plus, le système est très dispersif et ne peut être utilisé qu'en lumière monochromatique.

1.1.3 Microscope X à balayage

Le principe du microscope X à balayage est indiqué sur la figure 1.1(11)

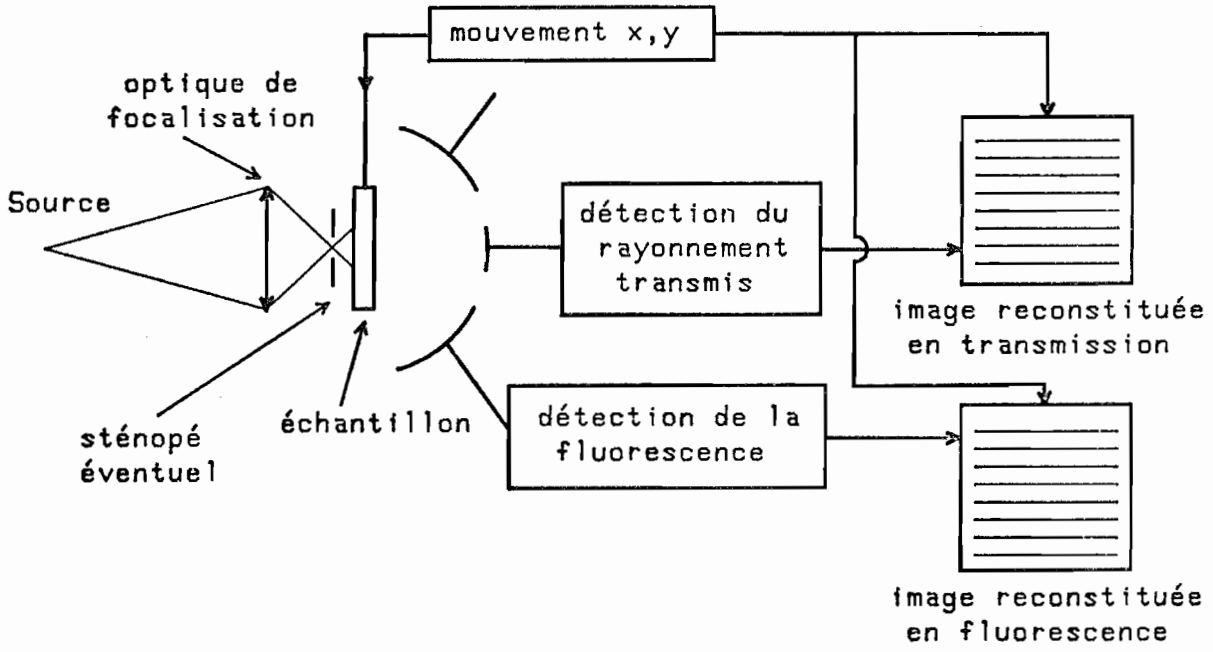


Figure 1.1(11) : Microscope à balayage

.../...

On forme, à l'aide d'une optique focalisante (voir § 1.1.2), l'image réduite d'une source sur l'objet. Il est parfois nécessaire d'ajouter un sténopé pour mieux délimiter cette image.

L'objet est placé le plus près possible de la surface éclairée et des détecteurs placés ensuite permettent de recueillir le flux transmis ou la fluorescence.

Un dispositif mécanique de balayage x-y permet d'éclairer successivement chaque point de l'objet. L'image reconstituée par balayage est stockée dans une mémoire d'ordinateur.

La résolution de l'image reconstituée est donnée par la taille de la fente d'éclairage (ou de l'image d'une source). A l'heure actuelle, la résolution obtenue par les microscopes à balayage n'est pas meilleure que 1 μm.

Pour comparer les problèmes de flux en microscopie à balayage et en imagerie (par contact ou à l'aide d'une optique), on peut imaginer l'expérience de pensée suivante :

Dans un système à détecteur d'images, on suppose qu'on obtient p x p cellules de résolution de surface ε^2.

i) On dispose d'une source susceptible de délivrer N photons par seconde et on suppose que, à l'aide d'une optique sans pertes, tous ces photons sont utilisés uniformément pour former l'image. Dans ce cas, chaque cellule reçoit par seconde $\frac{N}{p^2}$ photons, donc pendant le temps T de l'expérience, chaque cellule reçoit n photons :

$$n = \frac{N}{p^2} \cdot T \qquad \text{(El.1(19))}$$

ii) Maintenant, reprenons la même source et focalisons les N photons dans une cellule de surface ε^2. Afin que cette cellule reçoive le même nombre de photons que dans le cas précédent, il faut poser pendant un temps t déterminé par

$$t.N = \frac{NT}{p^2} \qquad \text{(El.1(20))}$$

d'où :

$$t = \frac{T}{p^2} \qquad \text{(El.1(21))}$$

Comme il y a p^2 cellules à analyser, le temps d'expérience sera le même, c'est-à-dire $t.p^2 = T$.

.../...

Conclusion : A résolution égale, les deux dispositifs sont strictement équivalents au point de vue du flux lorsque tous les photons sont effectivement utilisés dans chaque cas, et sous cette condition la dose reçue par l'échantillon est aussi la même.

Pour pouvoir comparer le microscope à balayage avec les autres systèmes d'imagerie X, il faut faire intervenir les propriétés du détecteur, et ceci sera discuté au § 1.1.5.

1.1.4 Imagerie X par ouverture de codage

Lorsqu'on veut faire des images avec des rayons X durs ou des rayons γ, il n'est pas possible d'utiliser une optique.

A part la microscopie de contact, on peut utiliser le principe de l'imagerie par ouverture de codage. Cette méthode est utilisée pour faire l'image d'objets émissifs : imagerie des plasmas X induits par laser et imagerie en médecine nucléaire. Nous prendrons comme exemple de code la zone de Fresnel {1.1(9)} ou l'anneau {1.1(10)}.

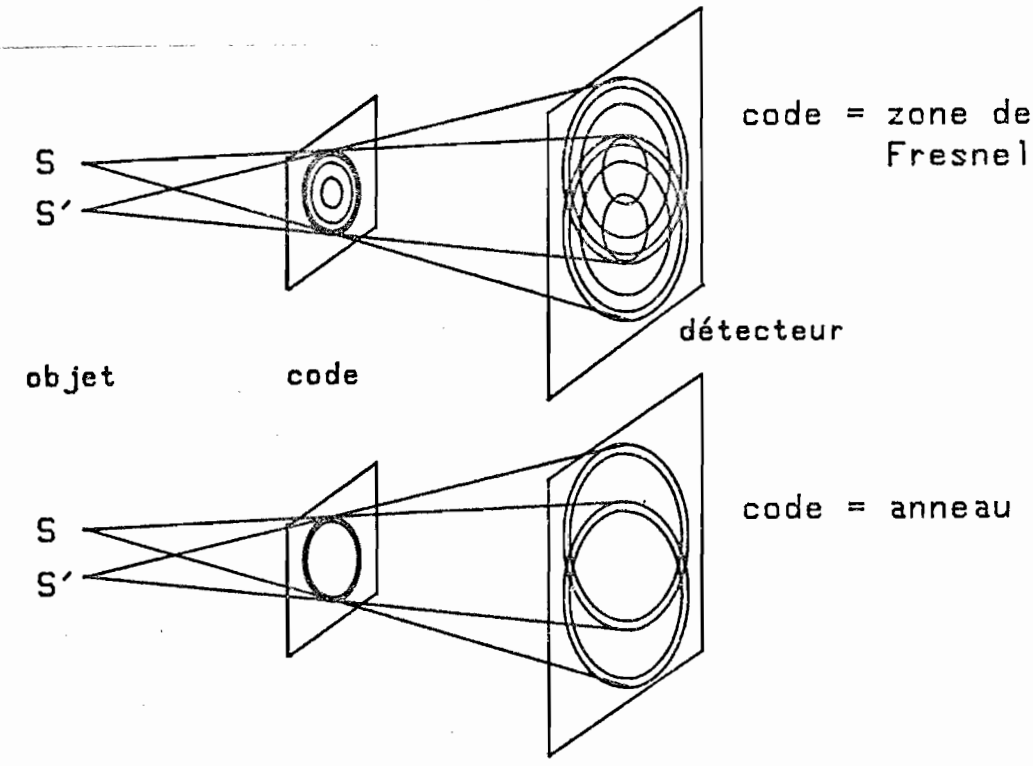


Figure 1.1(12) : Imagerie X par ouverture de codage

.../...

La largeur de l'anneau (ou de la plus petite zone) étant très supérieure à la longueur d'onde du rayonnement ($\delta n \simeq 1$ à 10 μm et $\lambda < 1$ Å), la diffraction est négligeable et chaque point est codé sur le détecteur par une ombre homothétique du code.

Si on utilise une zone de Fresnel comme code, on obtient un enregistrement qui a des propriétés très voisines de celles d'un hologramme de Gabor incohérent. On peut faire diffracter la lumière visible sur cet hologramme et reconstituer l'objet, réalisant ainsi une déconvolution analogique. Avec un anneau, on utilise une méthode numérique de déconvolution.

La résolution est donnée par la largeur de l'anneau ou de la plus petite zone.

En ce qui concerne les problèmes de flux, l'analyse est délicate, et nous renvoyons à l'article de J. BRUNOL et J. FONROGET {1.1(11)} pour la comparaison entre zone de Fresnel et anneau. Bien qu'à première vue, il puisse sembler que, à résolution égale, la zone de Fresnel est supérieure par suite de la plus grande surface de collection des photons, l'analyse du codage des fréquences spatiales de l'objet fait ressortir un avantage de l'anneau pour le codage des hautes fréquences spatiales.

1.1.5 Comparaison des différents systèmes

Nous ne comparerons ici que les différents systèmes de microscopie utilisés actuellement avec le rayonnement synchrotron et, de ce fait, nous ne prendrons pas en compte la microscopie par projection (sauf bien sûr sa forme limite qui est la microscopie de contact), ni la méthode par ouverture de codage.

En effet, la très faible divergence du faisceau synchrotron rend naturelle l'utilisation de la microscopie de contact. Il est bien sûr possible de modifier la divergence du faisceau à l'aide d'une optique, mais à notre connaissance, l'utilisation d'optiques focalisantes avec le rayonnement synchrotron n'a jamais encore donné lieu à des expériences de microscopie par projection.

.../...

D'autre part, la méthode par ouverture de codage est surtout utilisée en X très durs ou en rayons γ, où il n'existe pas d'autre méthode d'imagerie, à part l'imagerie de contact (autoradiographie, par exemple).

Reste donc à comparer, dans le domaine d'environ 1 à 1000 Å, les différentes méthodes actuellement utilisables. Avec le rayonnement synchrotron, on dispose dans toute cette bande spectrale d'un flux qui est de plusieurs ordres de grandeur supérieur à ce qui existait auparavant avec les sources classiques.

a) Comparaison entre optique à imagerie et microscopie à balayage.

Les optiques à imagerie sont essentiellement utilisables dans le domaine des X mous. Dans ce domaine, on s'intéresse particulièrement à l'étude d'objets biologiques.

Dans ce cas, la microscopie à balayage apparaît moins bonne en résolution (1 µm contre moins de 0,1 µm avec les optiques à zones de Fresnel). Par contre, les systèmes à imagerie sont moins bons au point de vue du flux et de la dose reçue par l'échantillon, pour les raisons suivantes :

* Une même optique peut servir, soit à focaliser le faisceau sur l'objet (cas de la microscopie à balayage), soit à donner une image de l'objet (optique à imagerie). Dans le premier cas, il est possible d'utiliser des détecteurs à gaz ou solides qui ont des efficacités proches de 100 % dans les meilleurs cas. Par contre, la même optique utilisée en imagerie nécessite un détecteur d'images tel que la plaque photo et, en général, un tel détecteur a une efficacité quantique plus faible (de quelques pour mille en X durs jusqu'à 50 % en X mous pour la plaque photo).

Les photorésines ont un comportement très particulier. En effet, dans une photorésine, l'efficacité quantique équivalente peut atteindre 100 % dans le meilleur des cas, mais le très petit nombre de niveaux d'épaisseur qu'on peut obtenir fait qu'en pratique cette efficacité quantique est difficilement utilisable, surtout en microscopie quantitative (voir au § 2.2.2 la discussion concernant la réponse des résines).

.../...

* En ce qui concerne la dose intégrale absorbée par l'objet, le microscope à balayage est supérieur parce que tous les photons irradiant l'objet sont comptés. Dans une optique à zone de Fresnel par exemple, par suite de la faible efficacité de la lentille de projection, une faible fraction des photons ayant irradié l'objet sont comptés.

Conclusion : Si le microscope à balayage pouvait atteindre 0,1 µm de résolution, il deviendrait un instrument très efficace d'étude dans le domaine des X mous et de la biologie. Cette possibilité semble très difficile à atteindre dans un futur proche.

b) Comparaison entre microscopie de contact et microscopie à balayage.

La microscopie de contact est de loin supérieure à la microscopie à balayage au point de vue de la résolution.

Des résolutions de l'ordre de 50 Å ont été obtenues sur les résines par le procédé de contact. Il semble très difficile que d'autres méthodes de microscopie X puissent atteindre de telles résolutions avant longtemps.

Pour la même raison qu'au § 1.1.5 a) précédent, le microscope à balayage est meilleur que le microscope-contact du point de vue de la dose reçue par le specimen. Par contre, si on ne tient pas compte de cette limitation, l'avantage du microscope à balayage se réduit. En effet, d'un côté c'est le détecteur utilisé en microscopie de contact qui a, en général, une faible efficacité, alors que de l'autre c'est l'optique de focalisation du microscope à balayage qui a également un faible rendement.

D'un autre côté, nous n'avons pas eu connaissance de microscope à balayage fonctionnant à des longueurs d'onde inférieures à 2 Å. Dans le domaine 1-2 Å, il est encore possible par contre de faire de la microscopie de contact avec des plaques photo ; on obtient des résolutions de l'ordre du micron.

.../...

Enfin, on peut encore dire que si le procédé de contact a pour lui la simplicité de mise en oeuvre avec le rayonnement synchrotron, le traitement des données doit être différé, alors que le microscope à balayage offre la possibilité de saisir et de traiter les données immédiatement par ordinateur.

Conclusion : Il n'existe pas de microscope universel à rayons X et, en fonction des applications voulues, on pourra préférer tel ou tel procédé.

L'introduction de nouveaux détecteurs tels que les barrettes de photodiodes (qui n'ont qu'une faible résolution) pourra apporter de nouvelles possibilités, étant à mi-chemin du détecteur d'images et du détecteur ponctuel.

1.2. PROBLEMES DE RESOLUTION EN MICROSCOPIE DE CONTACT

Dans ce paragraphe, nous nous consacrons à la microscopie X de contact. A l'heure actuelle, c'est cette méthode qui donne les meilleures résolutions de tous les systèmes de microscopie X. La résolution est limitée par les facteurs intrinsèques au montage, qui sont les mêmes que pour la microscopie par projection, et les facteurs propres au détecteur.

De plus, pour qu'on puisse résoudre deux objets proches, il faut que chacun, pris individuellement, puisse être perçu. Or, même dans le cas d'un détecteur idéal, un détail ne peut être perçu que s'il présente, par rapport au fond, un certain contraste imposé par le rapport signal sur bruit de l'image. Ainsi, malgré les éclairements importants fournis par le rayonnement synchrotron, ce problème est loin d'être négligeable lorsque la cellule d'analyse atteint une dimension de 50 Å, comme nous le verrons.

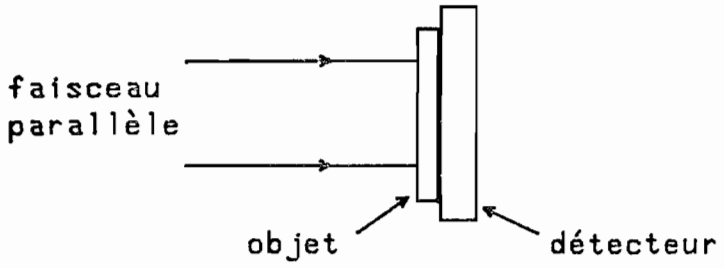


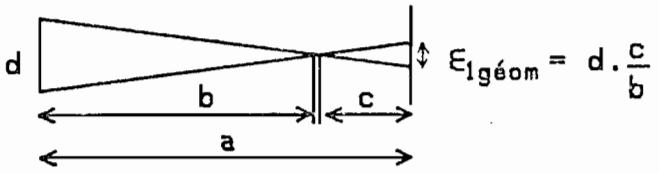
Figure 1.2(1) : Microscopie de contact

1.2.1 Cas d'un détecteur idéal

a) Limites ultimes de résolution

On peut considérer le montage de microscopie de contact comme un cas limite de la microscopie par projection (fig. 1.1(1) et 1.2(1)).

Effet de pénombre géométrique



Effet de diffraction

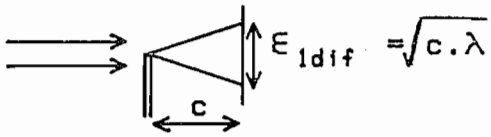


Figure 1.2(2) : Limite de résolution en microscopie de contact

.../...

Nous reprenons les mêmes notations (fig. 1.1(2) et 1.1(3)). La seule différence avec le § 1.1.1 est que cette fois on a $c \ll b$ (El.1(1) à El.1(4)); le reste est inchangé. On a donc $\varepsilon_o \simeq \varepsilon_1$ puisque $\frac{b}{a} \simeq 1$. Nous obtenons finalement les valeurs suivantes pour la résolution (fig.1.2(2)

Limite géométrique de résolution :

$$\varepsilon_{1\ géom} = d\,\frac{c}{b} \qquad \text{(El.2(1))}$$

Limite introduite par la diffraction :

$$\varepsilon_{1\ dif} = \sqrt{\frac{ac}{b}\lambda} \simeq \sqrt{c\,\lambda} \qquad \text{(El.2(2))}$$

Reprenons le calcul relatif à l'influence de la résolution sur le rapport signal sur bruit pour chaque cellule de résolution (les notations sont les mêmes qu'au § 1.1.1). Le rapport signal sur bruit dans la cellule $\varepsilon_1^{\,2}$ peut s'écrire :

$$S/B = \sqrt{N} = \sqrt{\tau LT}\ \frac{d}{a}\ \varepsilon_1 \qquad \text{(El.2(3))}$$

Là encore, deux cas sont à distinguer :

i) $\varepsilon_{1\ dif} \ll \varepsilon_{1\ géom}$, c'est-à-dire : $\sqrt{c\lambda} \ll d.\frac{c}{b}$.

dans ce cas, on a :

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_{1\ géom} = \frac{dc}{b}$$

On en déduit :

$$S/B = \sqrt{N} = \sqrt{\tau LT}\ \frac{d^2}{ab}\ c \simeq \sqrt{\tau LT}\ \frac{d^2}{b^2}\ c \qquad \text{(El.2(4))}$$

On voit que, *dans ce cas*, pour gagner par exemple un facteur 10 en résolution, on peut agir de différentes manières :

* soit diminuer d'un facteur 10 la taille de la source : on perd alors un facteur 100 en rapport signal sur bruit ;

.../...

* soit diminuer d'un facteur 10 la distance objet-détecteur on perd alors un facteur 10 seulement en rapport signal sur bruit ;

* soit augmenter d'un facteur 10 la distance source-objet : on perd alors un facteur 100 en rapport signal sur bruit.

Finalement, on voit qu'en microscopie de contact, il faut que le détecteur soit le plus près possible de l'objet, ce qui peut sembler un truisme ; mais c'est en réduisant au minimum la distance objet-détecteur qu'on peut gagner le plus en résolution "géométrique" sans trop perdre en rapport signal sur bruit dans le cas où la résolution est limitée par les effets de pénombre géométrique.

ii) $\mathcal{E}_{1\ dif} \gg \mathcal{E}_{1\ géom}$, c'est-à-dire :

$$\sqrt{c\lambda} \gg \frac{dc}{b}$$

dans ce cas, on a : $\mathcal{E}_1 \simeq \mathcal{E}_{1\ dif} = \sqrt{c\lambda}$

$$S/B = \sqrt{N} = \sqrt{\tau LT}\ \frac{d}{a}\ \sqrt{c\lambda} \qquad (1.2(5))$$

Dans ce cas, si on ne modifie pas λ, il faut diminuer la distance objet-détecteur d'un facteur 100 pour gagner un facteur 10 en résolution. On perd alors un facteur 10 en rapport S/B.

* *Exemples numériques*

Donnons quelques valeurs numériques relatives au rayonnement synchrotron disponible à LURE.DCI. Pour la ligne de lumière où nous avons travaillé, à 24 m de la source, on dispose environ de 10^{10} photons/cm^2.s en rayonnement monochromatique, en utilisant un monochromateur à 2 cristaux plans parallèles dont l'acceptance est très faible (voir § 2.2.1).

Avec une bande passante moins étroite, on atteint facilement 10^{13} photons/cm^2.s et jusqu'à 10^{16} ph/cm^2.s en faisceau blanc (voir appendices 1 et 2).

.../...

On peut évaluer la taille de la source comme étant au maximum égale à 3 x 3 mm^2, ce qui donne les limites de résolution suivantes avec les notations de la figure 1.2(2) :

$$\varepsilon_{1\ géom} \simeq 10^{-4}\ C$$

soit $\varepsilon_{1\ géom}\ (\mathring{A}) = C\ (\mu m)$

pour $\lambda = 1\ \mathring{A}$: $\varepsilon_{1\ dif}\ (\mathring{A}) \simeq 100\ \sqrt{C\ (\mu m)}$

Pour C = 100 μm $\quad \varepsilon_{1\ géom} = 100\ \mathring{A}$

$\varepsilon_{1\ dif} = 0{,}1\ \mu m = 1000\ \mathring{A}$

C = 10 μm $\quad \varepsilon_{1\ géom} = 10\ \mathring{A}$

$\varepsilon_{1\ dif} = 300\ \mathring{A}$

C = 1 μm $\quad \varepsilon_{1\ géom} = 1\ \mathring{A}$

$\varepsilon_{1\ dif} = 100\ \mathring{A}$.

On voit qu'avec le rayonnement synchrotron à 1 $\mathring{A}$, c'est la diffraction de Fresnel qui limite, et *a fortiori* pour $\lambda > 1\ \mathring{A}$.

Calculons maintenant le rapport S/B pour une cellule de 0,1 x 0,1 μm^2 supposant 1000 s de pose à 10^{10} ph/cm^2.s : on trouve $N = 10^3$ photons, ce qui donne un rapport signal sur bruit :

$$S/B = \sqrt{N} = 30.$$

Ceci suppose un détecteur ayant 100 % d'efficacité quantique.

b) Contraste et épaisseur minimale

Comme nous l'évoquions dans l'introduction de ce paragraphe, pour que deux détails proches soient résolus, il faut déjà que l'un et l'autre pris individuellement soient perçus. Il y a donc une contrainte supplémentaire dans les problèmes de résolution qui vient du fait que l'image, pour pouvoir être analysée, doit présenter un contraste minimum (K) qui

est en définitif égal à l'inverse du rapport signal sur bruit dans chaque cellule de résolution.

Il est intéressant de constater que, même en disposant de 10^{10} à 10^{13} photons/cm^2.s, ce qui n'est possible qu'avec le rayonnement synchrotron, il existe une limitation intrinsèque de résolution due aux fluctuations statistiques, indépendamment des problèmes de sensibilité ou de bruit propres au détecteur.

Supposant un éclairement uniforme E_o, cherchons la condition sur l'épaisseur de l'échantillon qui permettra de distinguer deux plages contiguës de transmittances T_1 et T_2. $T_1 < T_2$.

Le signal reçu est donc $\begin{cases} E_o T_1 & \text{sur la plage 1} \\ E_o T_2 & \text{sur la plage 2.} \end{cases}$

Supposons dans l'image un rapport S/B égal à 1/K, K est donc le contraste minimum qui permette de distinguer ces deux objets voisins ; il faut que :

$$\frac{E_o T_2 - E_o T_1}{\text{Max}(E_o T_1, E_o T_2)} > K \qquad \text{(E1.2(6))}$$

soit $$\frac{T_2 - T_1}{T_2} > K \qquad \text{(E1.2(7))}$$

ceci implique $T_2(1-K) > T_1$

Or, on a $T_2 \leq 1$, donc il est nécessaire que :

$$T_1 < 1-K. \qquad \text{(E1.2(8))}$$

Ceci revient à étudier un objet absorbant binaire de transmittance 1 ou T_1.

Faisant intervenir le coefficient d'absorption linéaire μ, ceci peut s'écrire :

$$e^{-\mu_1 e_1} = 1-K$$

où e_1 est l'épaisseur de la plage 1.

.../...

L'épaisseur minimum de l'échantillon est donc :

$$e_1 = -\frac{1}{\mu_1} \text{Log}(1-K) \simeq \frac{K}{\mu_1} \qquad \text{(E1.2(9))}$$

dans le cas où $K \ll 1$, ce qui est le plus fréquent.

L'échantillon ne peut donc être infiniment mince, même avec un détecteur parfait. Supposons que l'échantillon soit exactement en contact avec le détecteur. Dans ce cas, c'est son épaisseur propre, c'est-à-dire environ $\frac{K}{\mu}$ qui introduit, dans le cas où la diffraction limite (cas du rayonnement synchrotron), une résolution égale à $\sqrt{\frac{K\lambda}{\mu}}$.

Le coefficient μ varie en fonction de la longueur d'onde du rayonnement et du numéro atomique Z de l'élément absorbant. On a typiquement μ proportionnel à $Z^3.\lambda^3$ dans le domaine 1 à 20 Å.

* Illustration de cette discussion :

Prenons l'exemple d'un objet en aluminium dont on fait l'image par contact à l'aide d'un rayonnement de longueur d'onde $\lambda = 10$ Å.

Pour $\lambda = 10$ Å, on $\mu_{Al} = 1900\ cm^{-1}$.

L'épaisseur minimale introduit donc pour cet objet à $\lambda = 10$ Å une limite de résolution $\mathcal{E}$:

$$\mathcal{E} = \sqrt{\frac{K\lambda}{\mu}} = 730\sqrt{K} \qquad \text{(E1.2(10))}$$

Pour un flux ϕ et pour une cellule de surface $\mathcal{E}^2$, pour un temps T, le rapport signal sur bruit est donné par :

$$S/B = 1/K = \mathcal{E}\sqrt{\phi T} \qquad \text{(E1.2(11))}$$

Donc, pour tirer au mieux partie de la résolution du système, il faudra un temps d'analyse donné par :

$$\underset{\text{Å}}{\mathcal{E}} = 730\left[\underset{\text{Ph/Å}^2\text{.s}}{\mathcal{E}\sqrt{\phi T}}\right]^{-1/2} \qquad \text{(E1.2(12))}$$

(s)

soit :

$$\mathcal{E}^{3/2} = 730\,(\phi T)^{-1/4} \qquad \text{(E1.2(13))}$$

.../...

c'est-à-dire pour $\lambda = 10$ Å :

$$\mathcal{E} = 80\ (\phi T)^{-1/6} \qquad \text{(E1.2(14))}$$

(E1.2(13)) et (E1.2(14)) sont exprimées dans les mêmes unités que (E1.2(12)).

Exemples numériques :

$\phi_1 = 10^{10}$ photons/cm^2.s $= 10^{-6}$ photons/Å^2.s
Cas d'un faisceau très monochromatique

$\phi_2 = 10^{13}$ photons/cm^2.s $= 10^{-3}$ photons/Å^2.s
Cas d'un faisceau à $\frac{\delta\lambda}{\lambda} \simeq 10$ %.

Pour T = 1000 s, on trouve :

Cas ϕ_1 : $\mathcal{E}_1 \simeq 260$ Å pour un rapport S/B = 8 et un contraste minimum K = 0,13

Cas ϕ_2 : $\mathcal{E}_2 \simeq 80$ Å pour un rapport S/B = 80 et un contraste minimum K = 1,3 %

ce qui correspond à une épaisseur minimale d'aluminium, à 10 Å, égale à :

Cas ϕ_1 : $\ell_{mini,1} \simeq 0{,}66\ \mu m$

Cas ϕ_2 : $\ell_{mini,2} = 640$ Å

Si on réintroduit la dépendance de μ en fonction de la longueur d'onde, on trouve :

$$\mathcal{E} = \left(\frac{\lambda}{\mu(\lambda)}\right)^{1/3} [\phi T]^{-1/6} \qquad \text{(E1.2(14a))}$$

avec $\mu = \alpha \lambda^3$, on a finalement :

$$\mathcal{E} = \alpha^{-1/3} \cdot \lambda^{-2/3} \cdot (\phi T)^{-1/6} \qquad \text{(E1.2(14b))}$$

ce qui nous donne, toujours pour l'aluminium à 50 Å, avec

$\phi_1 T = 10^{-3}$ Å^{-2}

$\phi_2 T = 1$ Å^{-2}

Cas ϕ_1 : $\mathcal{E}_1 = 88$ Å pour un rapport S/B = 3 soit un contraste minimum K = 0,3

Cas ϕ_2 : $\mathcal{E}_2 = 27$ Å pour un rapport S/B = 27 soit un contraste minimum K = 4 %,

.../...

ce qui correspond à une épaisseur minimum d'aluminium :

Cas $\phi_1 : \ell_1$ mini = 155 Å

Cas $\phi_2 : \ell_2$ mini : 15 Å

Il faudrait tenir compte de la diminution du nombre de photons vers les grandes longueurs d'onde, afin d'être plus complet : mais comme nous le verrons au § suivant, le détecteur introduit une limite de résolution qui détermine souvent la résolution finale de l'image.

1.2.2 Le détecteur réel

Nous nous proposons d'envisager ici les limitations en résolution introduites par le détecteur utilisé en microscopie de contact. Ce détecteur sera donc un détecteur d'image, c'est-à-dire un système capable d'enregistrer en tout point le nombre de photons reçus.

La réponse R(x,y) peut ne pas être linéaire et dépendre explicitement de x et y, mais ceci sera examiné ultérieurement. Nous voulons ici détailler le fait qu'un pinceau incident infiniment mince $\delta(x_o, y_o)$ donne une réponse percussionnelle $R_\delta(x,y\ ;\ x_o, y_o)$ d'extension spatiale finie. Dans le cas d'un détecteur linéaire et homogène, la réponse R à un éclairement quelconque sera la convolution de l'éclairement incident E par R_δ :

$$R = R_\delta * E \qquad \text{(E1.2(15))}$$

Dans tous les cas, la limite de résolution sera l'ordre de grandeur de l'extension spatiale de R_δ : si le détecteur est inhomogène, nous supposerons que l'ordre de grandeur de l'extension spatiale ε^2 de R_δ varie peu. Nous envisagerons trois détecteurs : la photorésine, la plaque photo et la photocathode suivie d'une lentille électrostatique à immersion.

L'emploi de la photorésine a fait l'objet de nombreux travaux en microscopie X et en microlithographie X ({1.2(1)} et {1.2(2)}).

La plaque photographique a été constamment utilisée comme détecteur de rayons X depuis leur découverte au début de ce siècle et est encore très utilisée à toutes les longueurs d'onde du domaine X.

.../...

Quant au dispositif utilisant une photocathode, il a fonctionné pour la première fois en donnant des images de microscopie X en 1957 {1.2(3)}.

F. POLACK a proposé récemment un dispositif analogue adapté au rayonnement synchrotron. Une première expérience a déjà fonctionné à faible résolution. L'étude d'un microscope X photoélectronique est en cours {1.2(4)}.

a) Cas de la photorésine

Le principe de la formation d'image avec une photorésine est le suivant :

Après exposition de l'objet en contact avec la résine, cette dernière (qui est généralement un polymère organique) est plongée dans un solvant. Les parties de la résine ayant reçu des expositions différentes vont réagir différemment au solvant ; la vitesse de dissolution de la résine dans le solvant sera :

. soit plus élevée pour les parties les plus exposées dans le cas d'une résine positive (polymérisation sous rayonnement) ,
. soit plus lente pour les parties les plus exposées : on a alors une résine négative (dépolymérisation sous rayonnement).

Considérons une partie absorbante de l'objet (fig. 1.2(3)) :
. son image sur une résine positive sera une "bosse",
. sur une résine négative, on aura un "creux".

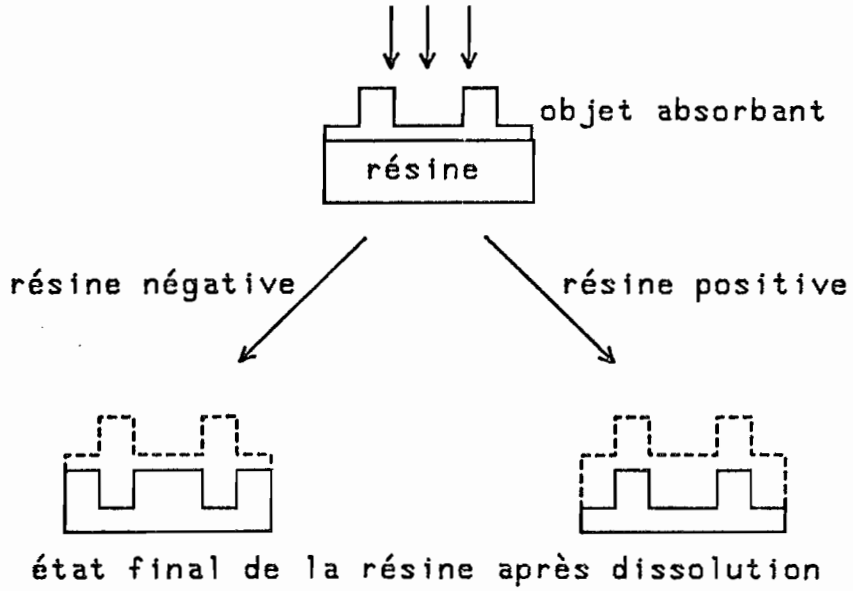


Figure 1.2(3) : Résines négative et positive

.../...

Lorsqu'un pinceau de photons (supposé infiniment fin) frappe une résine, la zone sensibilisée a une extension spatiale finie parce que ce sont les photoélectrons (secondaires) créés lors de l'absorption du photon qui interagissent avec les liaisons chimiques de la résine, conduisant ensuite à des vitesses de dissolution différentes dans le solvant-révélateur. C'est le libre parcours moyen des photoélectrons dans la résine qui détermine donc la limite de résolution.

Or, le libre parcours moyen des photoélectrons est d'autant plus élevé que le photon incident a une énergie plus grande (c'est-à-dire une longueur d'onde plus faible). Cet effet introduit donc une limite de résolution ξ_{elec} fonction décroissante de la longueur d'onde du rayonnement incident.

Dans le cas où les effets de pénombre géométrique sont négligeables (voir ci-dessus), les deux causes de limitation de la résolution sont donc :

i) la diffraction de Fresnel qui introduit une limite de résolution (fig. 1.2(2)) :

$$\xi_{dif} = \sqrt{\lambda c}$$

ii) le libre parcours moyen introduisant une limite ξ_{elec}, fonction décroissante de λ. E. SPILLER a proposé une méthode pour mesurer le libre parcours moyen des photoélectrons {1.2(2)}.

La conjonction de ces deux facteurs variant en sens inverse en fonction de λ introduit une résolution minimale de l'ordre de 50 Å avec la résine PMMA, en travaillant avec des rayons X de 50 Å de longueur d'onde. Une telle résolution nécessite une exposition minimale de l'ordre de 10^{14} photons/cm^2 avec, par exemple, un objet binaire en aluminium de l'ordre de 70 Å d'épaisseur (voir plus haut au § 1.2.1 b).

b) Cas de la plaque photographique

* Limites intrinsèques

Il y a deux facteurs principaux qui déterminent la résolution d'une plaque photographique en général :

.../...

i) comme dans le cas de la résine, le libre parcours moyen des photoélectrons (fig.1.2(4)). Dans ce cas, ce sont les grains d'argent qui sont sensibilisés par ces photoélectrons.

ii) la taille moyenne des grains d'argent après développement {1.2(5)}.

Les films spécialement conçus pour les rayons X ont en général une résolution faible, soit parce que les grains d'argent sont de dimensions importantes, soit parce qu'on utilise un écran fluorescent afin d'augmenter la sensibilité de l'émulsion. Dans ce dernier cas, c'est la diffusion dans l'écran fluorescent qui limite la résolution à 100 μm environ.

Pour la microradiographie, les plaques spectroscopiques Kodak 649 F ont été souvent utilisées {1.2(6)}, et ont permis d'obtenir des détails inférieurs au micron.

Pour notre part, nous avons utilisé les plaques Kodak haute résolution qui sont presque identiques aux plaques 649 F, avec cependant les différences suivantes : leur sensibilité spectrale dans le visible est différente (émulsion non chromatisée) ; l'épaisseur d'émulsion est de 6 μm avant traitement, 4 μm ensuite (contre 15 μm pour les plaques 649 F).

On ne peut obtenir, avec les plaques photographiques, de résolution meilleure que 0,2 μm.

La résolution sera donc déterminée par le libre parcours des photoélectrons pour les énergies supérieures à 2 KeV ($\lambda < 6$ Å) (fig. 1.2(4)).

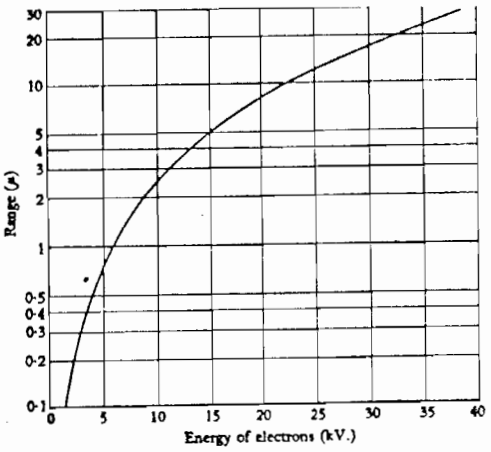


Figure 1.2(4) :

Libre parcours moyen des photoélectrons dans une émulsion photographique. (d'après ENGSTROM, 1956)

.../...

Pour notre part, nous avons travaillé dans le domaine compris entre 4 et 10 KeV et ce libre parcours sera donc compris entre 0,5 µm (4 KeV) et 2,5 µm (10 KeV).

* Limitations dues à l'observation de la plaque

L'observation de la plaque au microscope ou au microdensitomètre impose des limitations dues à deux facteurs :

i) la diffraction,

ii) des facteurs géométriques : l'ouverture du cône de lumière d'analyse et l'épaisseur de l'émulsion (fig.1.2(5)).

La limite de résolution due à la diffraction est donnée au sens du critère de Rayleigh par la célèbre formule :

$$\varepsilon_{dif} = \frac{1,22\ \lambda}{2n\ \sin\alpha'} = \frac{1,22\ \lambda}{2\sin\alpha} \qquad \text{(E1.2(16))}$$

dans laquelle $\sin\alpha$ désigne l'ouverture numérique de l'objectif, n désigne l'indice de la gélatine, α' l'angle du faisceau dans la gélatine (voir fig. 1.2(5)).

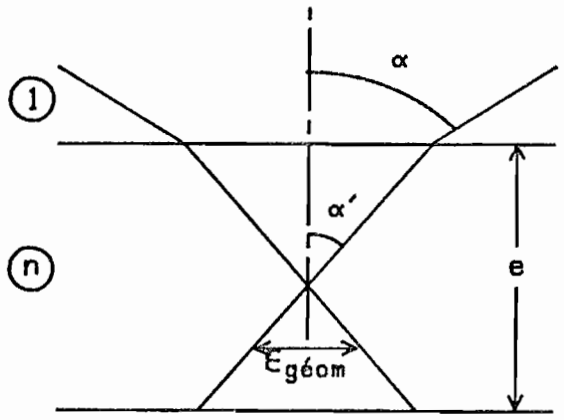


Figure 1.2(5) : Observation de la plaque au microscope

.../...

La limite géométrique est donnée par la valeur moyenne de la largeur du cône d'analyse dans toute l'épaisseur de l'émulsion e :

$$\varepsilon_{géom} \simeq \frac{e}{2} \operatorname{tg}\alpha \qquad \text{(E1.2(17))}$$

La limite de résolution due à la diffraction est environ 1,2 μm pour un objectif d'ouverture 0,25 et une lumière d'analyse de 0,5 μm de longueur d'onde. La dimension de la tache géométrique est de 1,25 μm pour une épaisseur d'émulsion de 15 μm.

On voit que si on cherche à avoir une exploitation des plaques limitée par la diffraction, il ne faut pas dépasser des épaisseurs d'émulsion de l'ordre de 15 μm. En particulier, on pourrait utiliser comme plaque les plaques nucléaires qui ont une épaisseur plus importante, mais on perdrait alors en résolution à cause de l'effet d'épaisseur.

En fait, l'analyse quantitative des résultats au microdensitomètre (voir § 3.1 et 3.2) impose à l'heure actuelle une résolution minimale de 5 x 5 μm^2. Dans ce cas, on pourrait utiliser des émulsions épaisses, jusqu'à 50 μm. Ce qui nous fait opter, entre autres raisons, pour les plaques haute résolution, c'est leur facilité d'emploi et la très haute stabilité dimensionnelle de l'image (voir § 3.2) nécessaire aux traitements par superposition. Il semble très difficile d'obtenir une stabilité dimensionnelle comparable à celle des plaques haute résolution (de l'ordre du micron sur une surface de 1 cm^2) avec des émulsions de 50 μm d'épaisseur.

c) Cas d'une photocathode, suivie d'une lentille électrostatique à immersion

Nous avons vu que dans une résine et dans une plaque photographique, il y avait production d'électrons secondaires lors de l'arrivée d'un photon. Ce sont en fait ces électrons qui servent à former l'image latente.

.../...

Le principe du convertisseur d'images X consiste à réaliser à l'aide d'une optique électronique une image des électrons secondaires émis par une photocathode fonctionnant en transmission {1.2(3)} et {1.2(4)}.

Nous nous proposons d'étudier ici dans un cas simplifié la limite de résolution du dispositif indiqué sur la figure 1.2(6). La première lentille du système d'imagerie électronique est une lentille électronique à immersion, qu'on peut modéliser par une zone de champ uniforme entre la photocathode et le premier diaphragme. Un tel système est utilisé dans le microanalyseur ionique de G. SLODZIAN.

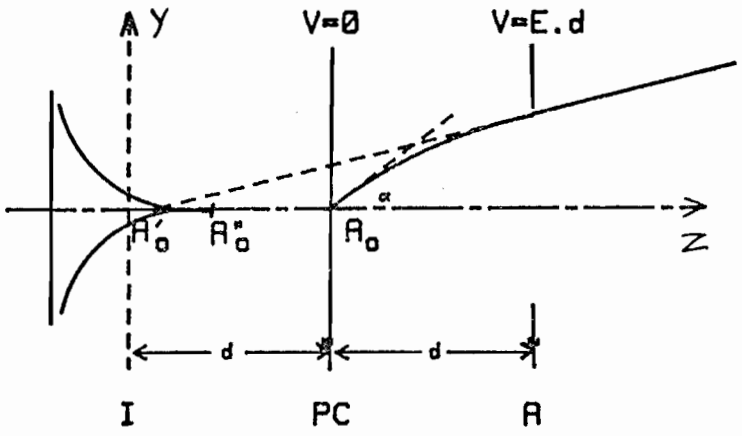


Figure 1.2(6):Formation d'images à l'aide d'une lentille électrostatique à immersion

La zone de champ uniforme se comporte comme une lentille électrostatique pour la raison suivante :

Considérons un point de la photocathode. Il émet des électrons secondaires dans une ouverture de 2 π stéradian. Ces électrons secondaires ont une énergie initiale très inférieure à celle qu'ils acquièrent par accélération dans le champ. L'ensemble de leurs trajectoires est donc un faisceau de paraboles très fermées au départ, qui deviennent rapidement presque rectilignes.

Supposons d'abord tous les électrons de même énergie. L'ensemble des tangentes aux trajectoires dans le plan du diaphragme possède une enveloppe, qui est une caustique virtuelle, image de la source électronique (fig. 1.2(6)). Cette caustique ressemble à une caustique d'aberration sphérique. Pour des électrons d'énergies différentes, l'ensemble des caustiques se superpose et l'ensemble donne une tache image. La résolution du système est donc limitée par les dimensions de cette tache image ainsi que par le libre parcours moyen des photoélectrons dans la photocathode.

Ce libre parcours moyen a une valeur typique comprise entre 0,2 μm et 0,01 μm quand la longueur d'onde X varie de 1 à 10 Å {1.2(7)}. Pour évaluer les dimensions de la tache image, il faut d'abord s'intéresser à la forme de la caustique, image d'un point-source d'électrons monoénergétiques. La forme en est indiquée sur la figure 1.2(7). Les variables utilisées sur cette figure sont les variables réduites proposées par G. SLODZIAN {1.2(8)} :

$$\eta = \frac{y}{2d\,\frac{\phi_o}{V}} \quad ; \quad \zeta = \frac{z}{2d\sqrt{\frac{\phi_o}{V}}} \qquad \text{(E1.2(18))}$$

l'origine des z est prise au point A'_o

d désigne la distance photocathode-diaphragme,

ϕ_o désigne l'énergie initiale des électrons,

V désigne le potentiel accélérateur.

Les équations sont données dans l'annexe 4.

.../...

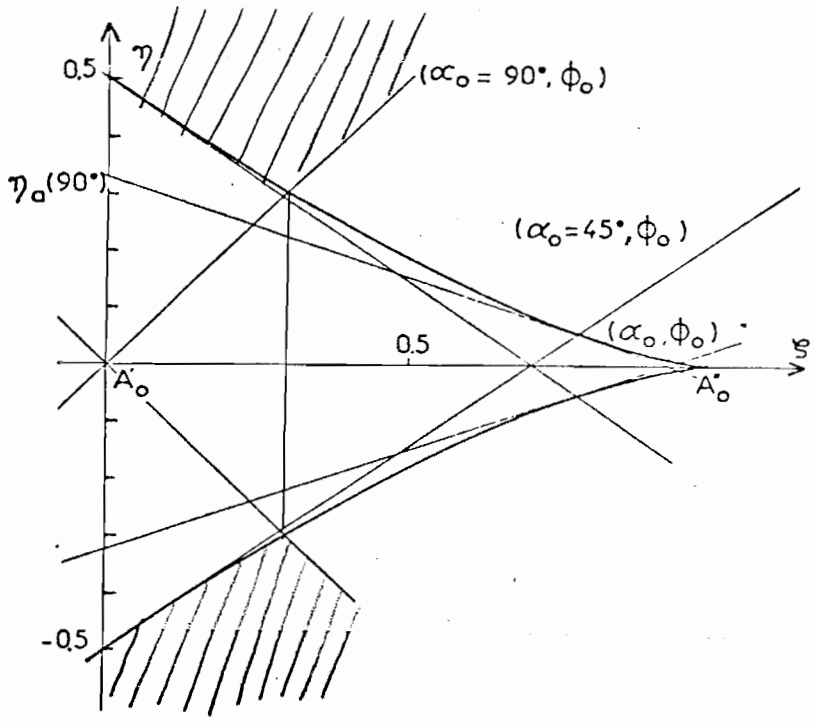


Figure 1.2(7) : *Caustique - image d'un point dans un objectif électrostatique à immersion (d'après G.SLODZIAN - {1.2(8)}).*

Sur cette figure, les dimensions verticales sont très exagérées par rapport aux dimensions horizontales. Le point A'_o est situé à une distance d en avant de la photocathode, d désignant la distance entre la photocathode et le premier diaphragme (fig. 1.2(6)). Le point A''_o, extrémité de la caustique, correspond à l'image de la source dans l'approximation de Gauss (faibles ouvertures), et correspond au paramètre $\zeta = 1$.

Remarquons que, dans la zone hachurée sur la figure 1.2(7), il ne passe aucun rayon. L'intersection de la caustique avec le rayon de paramètre $\alpha = 90°$ (α = angle d'émission dans l'espace objet) détermine les dimensions du cercle de moindre diffusion. Ceci a lieu dans un plan de mise au point de paramètre ζ : 0,3 (fig. 1.2(7)). Le rayon du cercle de moindre diffusion peut s'écrire : {1.2(8)}

$$r_m = 0{,}6\ d\ \frac{\phi_o}{V} \qquad \text{(E1.2(19))}$$

Exemple numérique : $\phi_o = 5\text{eV}$ (voir {1.2(9)}

$\frac{V}{d} \simeq 50\ \text{kV/cm} \longrightarrow r_m = 0{,}6\ \mu\text{m}$

.../...

Pour étudier la résolution, on peut étudier les courbes d'énergie encerclée pour différents plans de mise au point, c'est-à-dire les courbes donnant, pour un plan de mise au point fixé, la probabilité pour qu'un rayon passe dans une ouverture de rayon r centrée sur l'axe.

Nous avons fait ce calcul (voir annexe 4) en supposant une probabilité d'émission indépendante de l'angle d'émission (source lambertienne) {1.2(9)}. Ces courbes ont l'allure suivante (fig. 1.2(8)).

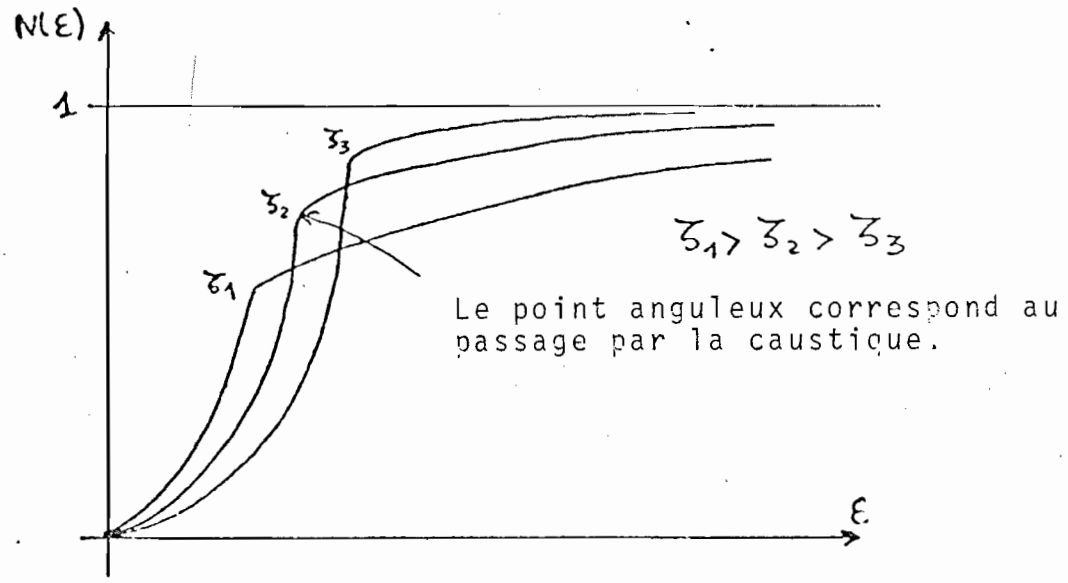


Figure 1.2(8) : *Courbe donnant l'énergie encerclée pour différents plans de mise au point.*

L'énergie encerclée croît rapidement jusqu'à un point anguleux qui correspond à la caustique, puis croît plus lentement. Dans le cas particulier du cercle de moindre diffusion, la tache à cet endroit contient 100 % des électrons dans la caustique.

Si on place le plan de mise au point en des positions qui se rapprochent de l'image dans l'approximation de Gauss, la dimension de la caustique diminue ainsi que la probabilité pour qu'un rayon traverse une ouverture de même diamètre que la caustique

.../...

à cet endroit. Ce phénomène est tout à fait analogue à l'étude de l'éclairement dans une caustique d'aberration sphérique.

On peut résumer cette variation ainsi, avec un champ de 50 kv/cm et des électrons de 5eV d'énergie initiale (fig. 1.2(9)).

$\zeta = \frac{z}{2d\sqrt{\Phi_0/V}}$	0,3	0,45	0,65
diamètre de la caustique	0,6 µm	0,4 µm	0,2 µm
% d'électrons traversant une ouverture de ce diamètre	100 %	95 %	72 %

Fig. 1.2(9) : Energie encerclée dans la caustique pour différents plans de mise au point.

On voit que le critère du cercle de moindre diffusion est sans doute un peu pessimiste, et la limite de résolution est de l'ordre de 0,3 à 0,5 µm ce qui, néanmoins, n'en change pas l'ordre de grandeur.

Pour poursuivre l'étude, il faut tenir compte de la distribution en énergie des photoélectrons secondaires et reprendre le calcul de l'énergie encerclée en sommant, pour un plan de mise au point donné, la contribution des différentes caustiques correspondant aux différentes énergies possibles. Il apparaît, avant même de faire ce calcul qui est délicat, que si on veut pouvoir atteindre avec un tel système une résolution de l'ordre de 0,1 µm, il est nécessaire de filtrer les électrons en ouverture et en énergie. En effet, en optique électrostatique ou magnétique, il est impossible de compenser l'aberration sphérique d'un système en le faisant suivre par un autre dont l'aberration sphérique est de signe opposé, comme en optique. Notre système étant, pour parler le langage des opticiens, fortement entaché d'aberration sphérique et de chromatisme, la qualité de l'image ne sera pas améliorée par

.../...

l'optique de projection qui suit ; d'où la nécessité d'utiliser des filtres en ouverture (diaphragmes) et un système sélectif en énergie (prisme magnétique avec des diaphragmes bien placés).

Le calcul complet, tenant compte de ces paramètres de filtrage, a été mené par F. POLACK {1.2(4)} et il a pu en déduire la fonction de transfert de l'optique pour différents filtrages. En ne prenant en compte que 5 % des électrons disponibles à l'aide d'un filtrage convenable, l'étude des courbes F.T.M. indique qu'on peut obtenir une résolution de 20 μm^{-1} à 20 % de contraste.

Conclusion : L'utilisation du rayonnement synchrotron permet de s'affranchir des effets de la taille de la source sur la résolution. Les limitations en résolution sont donc :

. les effets de diffraction de Fresnel prépondérants aux grandes longueurs d'onde,
. les effets de libre parcours des photoélectrons dans le détecteur dans le domaine des longueurs d'onde inférieures à 5 Å.

D'autre part, même avec le rayonnement synchrotron, on est limité en rapport signal sur bruit lorsqu'on veut exploiter des résolutions inférieures à 100 Å. De plus, il n'existe pas, à l'heure actuelle, de détecteur utilisable en microscopie de contact donnant à la fois des résolutions inférieures à 100 Å et un nombre élevé de niveaux de gris dans chaque cellule de résolution (voir § 2.2.2 sur la réponse des détecteurs). On est donc contraint de choisir entre la haute résolution et l'obtention d'images quantitatives.

Les problèmes de réponse du détecteur sont examinés plus en détail au § 2.2.2.

.../...

CHAPITRE 2 - MICROANALYSE D'ABSORPTION X

Nous avons vu au chapitre 1 comment on pouvait réaliser des images de microscopie en utilisant les rayons X. Les informations morphologiques qu'on peut en déduire sont intéressantes parce que les mécanismes de contraste qui permettent d'obtenir des images sont différents de ceux des autres méthodes de microscopie.

Nous nous proposons de montrer dans ce chapitre comment ces mécanismes de contraste peuvent être utilisés pour obtenir simultanément une image d'un échantillon et des informations quantitatives relatives à sa composition chimique.
La méthode que nous avons employée est la microanalyse au voisinage d'un seuil d'absorption, utilisée avec la microscopie X de contact. Nous rappelons d'abord les principes dans ce qui suit ainsi que les résultats qu'on peut attendre de l'expérience.

Pour extraire des informations quantitatives, il faut un certain nombre de précautions expérimentales afin de prendre en compte les imperfections du montage. Au § 2.2, les différentes sources d'erreur sont discutées et des solutions sont proposées pour corriger ou minimiser ces défauts.

Enfin nous présentons au § 2.3 le dispositif expérimental dont nous nous sommes servis afin de réaliser les enregistrements en vue de l'application à la microanalyse.

2.1. RAPPEL DES PRINCIPES

Les principes de la microanalyse chimique par absorption sélective de rayons X ont été posés par ENGSTRÖM {2.1(1)} et une étude détaillée a été faite par COSSLETT et NIXON {2.1(2)}.

Nous nous proposons ici de rappeler ces principes et de voir ensuite (§ 2.1.2) comment le rayonnement synchrotron a redonné de l'intérêt à cette méthode.

Tout d'abord, rappelons le but de la microanalyse chimique. Etant donné un échantillon (biologique, géologique par exemple) supposé mince, formé d'un ensemble d'éléments chimiques E_i,

.../...

on veut connaître la répartition dans l'échantillon de chacun de ces éléments.

On peut caractériser la présence de l'élément E_i en chaque point de l'échantillon par sa masse par unité de surface m_i, ou par sa concentration en masse, en normalisant à la masse surfacique de l'échantillon. La concentration de l'élément peut varier sur la surface de l'échantillon, et on veut également connaître cette répartition spatiale.

Nous nous intéresserons à un élément de résolution de l'objet de surface δS. On cherche à connaître la valeur moyenne de la masse par unité de surface de l'élément E_i dans cet élément de surface δS.

Si on sait réaliser cette opération pour cet élément, alors l'extension à la carte bi-dimensionnelle peut se faire de deux manières :

. par balayage de la surface de l'objet comme dans le cas d'un système de microscopie X à balayage. Cette opération est également réalisée dans les méthodes comme la microsonde électronique et l'analyseur ionique, méthodes qui fonctionnent sur l'émission (de rayons X ou d'ions).

. à l'aide d'un détecteur d'images. Dans ce cas, tous les éléments d'image sont enregistrés simultanément. Avec quelques hypothèses simples concernant le détecteur (voir § 2.2.2), on peut se ramener à l'étude d'un seul élément d'image.

2.1.1. Microanalyse d'absorption X : cas idéal

a) Transmittance d'un échantillon

Pour réaliser la localisation d'un élément chimique par absorption X, on utilise le fait que chaque élément, selon sa concentration dans l'échantillon, transmet le faisceau X différemment pour différentes longueurs d'onde.

Un élément E_i supposé pur, présent dans l'élément de surface δS avec la masse surfacique m_i aura une transmittance $T_i(\lambda)$ en éclairage monochromatique :

$$T_i(\lambda) = \exp\left(- \left(\frac{\mu_i(\lambda)}{\rho_i}\right).mi\right) \qquad \text{(E2.1(1))}$$

.../...

$\mu_i(\lambda)$ est le coefficient linéaire d'absorption, exprimé généralement en cm^{-1}, à la longueur d'onde λ.
ρ_i est la masse volumique de l'élément supposé pur.
Pour simplifier, nous introduirons l'épaisseur équivalente z_i

$$z_i = \frac{m_i}{\rho_i} \qquad \text{(E2.1(2))}$$

On a :

$$T_i(\lambda) = \exp(-\mu_i(\lambda) . z_i) \qquad \text{(E2.1(3))}$$

Dans le cas où on a plusieurs éléments présents, la transmittance de l'échantillon s'écrit, par factorisation :

$$T(\lambda) = \prod_i \exp(-\mu_i(\lambda) . z_i) \qquad \text{(E2.1(4))}$$

Le fait que l'on puisse écrire la transmittance de l'échantillon sous la forme (E2.1(4))suppose que l'absorption ne dépend pas de la présence des liaisons chimiques mais seulement de la concentration des éléments. Ceci n'est qu'une approximation (voir § 2.1.3).

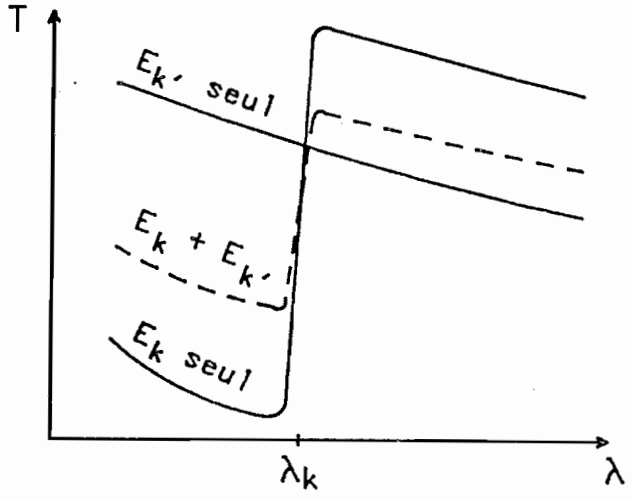
b) Analyse d'un élément

Pour faire la microanalyse chimique de l'élément E_k, il faut remonter à la quantité m_k, c'est à dire à l'épaisseur équivalente z_k.

Pour cela, on utilise la présence des discontinuités d'absorption ou seuils d'absorption X à certaines longueurs d'ondes caractéristiques de l'élément k. La figure 2.1(1) montre comment évolue la transmittance $T(\lambda)$ dans le cas où on aurait seulement 2 éléments E_k et $E_{k'}$ au voisinage d'un seuil d'absorption de l'élément E_k.

Choisissons 2 longueurs d'onde λ_1 et λ_2 très voisines et situées de part et d'autre d'un seuil d'absorption de E_k. Dans une première expérience, on mesure une transmittance $T(\lambda_1)$ puis on change légèrement λ pour mesurer $T(\lambda_2)$.

.../...



λ_k = un seuil d'absorption de E_k

Figure 2.1(1) : Transmittance spectrale d'un échantillon suivant sa composition en E_k et $E_{k'}$.

La probabilité pour qu'entre λ_1 et λ_2 on trouve un autre seuil d'absorption d'un autre élément chimique présent dans l'échantillon sera supposée négligeable, ce qui veut dire que :

- pour tous les éléments $E_i \neq E_k$ on a $\mu_i(\lambda_1) = \mu_i(\lambda_2)$
- seul l'élément E_k présente une discontinuité d'absorption c'est à dire :

$$\mu_k(\lambda_1) \neq \mu_k(\lambda_2)$$

On peut trouver dans les tables de constantes physiques (par exemple {2.1(3)}) la quantité $\mu_k(\lambda_1) - \mu_k(\lambda_2)$ qui sera notée $\Delta\mu_k$.
On a donc :

$$T(\lambda_1) = \prod_{i \neq k} \exp(-\mu_i(\lambda_1) z_i) . \exp(-\mu_k(\lambda_1) z_k) \qquad \text{(E2.1(5))}$$

$$T(\lambda_2) = \prod_{i \neq k} \exp(-\mu_i(\lambda_2) z_i) . \exp(-\mu_k(\lambda_2) z_k) \qquad \text{(E2.1(6))}$$

.../...

Comme $\mu_i(\lambda_1) = \mu_i(\lambda_2)$ pour $i \neq k$, on a finalement :

$$T(\lambda_2)/T(\lambda_1) = \exp(z_k . \Delta\mu_k) \qquad \text{(E2.1(7))}$$

soit finalement :

$$z_k \Delta\mu_k = \text{Log}(T(\lambda_2)) - \text{Log}(T(\lambda_1)) \qquad \text{(E2.1(8))}$$

La mesure de z_k revient donc à mesurer le rapport de deux transmittances à deux longueurs d'onde voisines.

Supposons qu'on éclaire l'échantillon avec le même nombre N_o de photons dans les deux cas, on va mesurer N_1 et N_2 photons.

L'épaisseur équivalente sera donc finalement : (en omettant l'indice k pour la suite) :

$$z = \frac{1}{\Delta\mu} (\text{Log}(N_2) - \text{Log}(N_1)) \qquad \text{(E2.1(9))}$$

2.1.2 Limite théorique de détection d'un élément chimique

a) Critère de détection

Cherchons la plus petite épaisseur équivalente détectable : par différentiation de (E2.1(9)), on obtient au sens du calcul d'incertitude classique :
(N_1 et N_2 résultent de deux mesures indépendantes)

$$\delta_z = \frac{1}{\Delta\mu} \left(\frac{\delta N_2}{N_2} + \frac{\delta N_1}{N_1}\right) \qquad \text{(E2.1(10))}$$

Dans le cas d'une très faible concentration, on aura $N_1 \simeq N_2 = N$
Or, $\frac{\delta N}{N} \simeq \frac{1}{\sqrt{N}}$, inverse du rapport signal sur bruit dans la cellule de résolution (statistique de Poisson).

Le critère de l'équation E2.1(10) revient à dire qu'une épaisseur δ_z est détectable dès qu'elle donne dans l'image traitée (obtenue en calculant $\text{Log}(N_2) - \text{Log}(N_1)$) un signal égal au bruit de l'image traitée, ce qui est un peu optimiste.

.../...

Pour un rapport signal sur bruit égal à $\sqrt{N}$ dans l'image initiale, on pourra donc détecter une épaisseur $\delta_{z\ mini}$:

$$\delta_{z\ mini} = \frac{2}{\sqrt{N}\,\Delta\mu} \qquad \text{(E2.1(11))}$$

$$\delta_{m\ mini} = \frac{2}{\sqrt{N}\,A(\mu/\rho)} \qquad \text{(E2.1(12))}$$

b) Exemples numériques

Pour une surface d'analyse de $1\mu m^2$, on peut avoir facilement 10^4 photons (avec des temps de pose de l'ordre de 100 à 1000 s) avec le rayonnement synchrotron, ce qui donne pour $1\mu m^2$: $\sqrt{N} = 100$
Pour l'aluminium, on pourra avoir $\delta_{z\ mini} = 200$ Å au voisinage du seuil K de Al.
Pour le fer , on pourra avoir $\delta_{z\ mini} = 800$ Å au voisinage du seuil K de Fe,
ce qui correspond, en masse par unité de surface,
Pour l'aluminium : $\delta_{m\ mini} = 5 \times 10^{-6}$ g/cm^2

le fer : $\delta_{m\ mini} = 5 \times 10^{-5}$ g/cm^2

soit encore : dans chaque cellule de 1 μm^2 on peut détecter par absorption sélective, au voisinage d'un seuil K :

$$5 \times 10^{-14}\ g \text{ de Al ou } 5 \times 10^{-13}\ g \text{ de Fe}$$

lorsque le rapport signal sur bruit de la cellule est 100 dans l'image initiale.

Pour fixer les idées, considérons un échantillon de nodule polymétallique tels que ceux que nous avons étudiés (voir § 3.3).
La densité moyenne d'un nodule est environ 2 g/cm^3 par suite de la structure lacunaire des nodules. Localement, on a donc une densité plus élevée, de l'ordre de 4 g/cm^3.

.../...

Un échantillon de 30 μm d'épaisseur a donc une masse surfacique égale environ à 10^{-2} g/cm^2 dans les zones analysées.

Dans ce cas, la proportion en masse de fer détectable par rapport à la masse totale est égale environ à 0,5 % pour une cellule d'analyse de 1 μm^2 et pour des temps de pose de l'ordre de 1 à 15 min. On voit donc là encore l'intérêt de disposer d'un flux important, ce qui permet de réaliser des enregistrements dans un temps de l'ordre de 10 minutes. Une source classique nécessitant un temps de pose plus de 10^3 fois plus élevé rend de tels enregistrements malaisés, ne serait-ce que pour des raisons de stabilité du montage à long terme.

2.1.3. Autres phénomènes intervenant lors d'une expérience d'absorption

Dans l'analyse des deux paragraphes précédents, nous n'avons pas tenu compte de phénomènes qui peuvent perturber la mesure, même dans le cas idéal d'un rayonnement incident monochromatique.

a) Présence du rayonnement X de fluorescence

Par suite de l'irradiation X incidente, chaque atome est susceptible de réémettre un rayonnement X de fluorescence. Si le détecteur est sélectif en longueur d'onde, on peut négliger cet effet puisque le rayonnement de fluorescence a lieu à une longueur d'onde plus grande que le rayonnement incident. Par contre, avec un détecteur non sélectif, comme la plaque photographique, cet effet produit un signal qui s'ajoute au signal d'absorption.

Il faut distinguer la fluorescence de la matrice et la fluorescence due à l'élément analysé. On peut supposer en première approximation que la fluorescence de matrice est uniforme sur le champ d'analyse, et qu'elle est identique pour les deux longueurs d'onde de part et d'autre du seuil d'absorption. Ses effets s'ajoutent à ceux de l'harmonique 2 (voir § 2.2.1).

Par contre, la fluorescence due à l'élément recherché n'existe pas dans l'image enregistrée du côté basse énergie du seuil d'absorption.

.../...

Elle intervient par contre sur l'image enregistrée à l'énergie immédiatement supérieure à celle du seuil d'absorption, là où l'élément a un coefficient d'absorption plus élevé.

Dans ce cas tout se passe comme si le saut du coefficient d'absorption était inférieur au coefficient tabulé d'une quantité proportionnelle au rendement de fluorescence.

Il y a donc deux termes perturbateurs dus à la fluorescence :

. Un fond continu dû à la fluorescence de matrice, indépendant du signal "vrai". Nous montrons au § 2.2.2 quelles sont les conséquences d'un tel fond continu : le signal dans l'image traitée se trouve affaibli.

. Un signal additif sur l'une des deux images, proportionnel à la masse surfacique de l'élément analysé. Là aussi l'effet est une diminution du signal, mais une correction est possible.

b) Présence de réflexions de BRAGG

Si une portion d'échantillon est formée d'inclusions cristallines orientées dans différentes directions, il peut y avoir réflexion de Bragg sur certains cristaux de cette partie, conduisant sur le détecteur à un renforcement (ou un affaiblissement) du signal sans lien avec la loi d'absorption classique en $e^{-\mu z}$. A la limite, si l'échantillon est un monocristal, l'image obtenue constitue une topographie, permettant en particulier d'étudier les défauts de ce cristal.

c) Influence des liaisons chimiques

L'existence de liaisons chimiques tend à modifier l'allure des seuils d'absorption. Par suite dela structure fine de la raie d'absorption (EXAFS) et du déplacement du seuil dû aux liaisons chimiques, la forme de seuil donnée sur la figure 2.1(1) prend l'allure suivante :

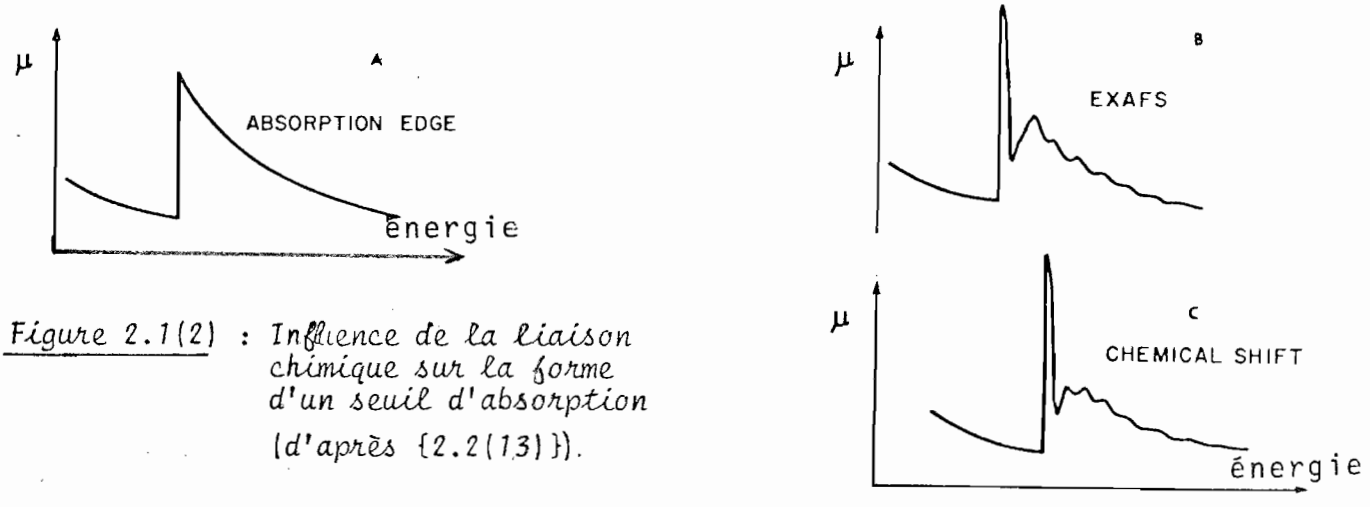


Figure 2.1(2) : Influence de la liaison chimique sur la forme d'un seuil d'absorption (d'après {2.2(13)}).

Il faut noter qu'au voisinage du seuil que nous avons utilisé (seuil K des métaux de transistion), les oscillations sont peu nombreuses.

Notons qu'il suffit de prendre l'intervalle d'analyse en énergie, δE, suffisamment large pour inclure toutes les oscillations.

Néanmoins, une bande spectrale d'analyse excessivement large conduirait à un affaiblissement du contraste du seuil, donc de la sensibilité de la méthode.

2.1.4. Comparaison avec d'autres méthodes

a) Comparaison absorption X/ fluorescence X

Une autre méthode de microanalyse chimique utilisant les rayons X est la méthode par analyse du rayonnement de fluorescence (Figure 2.1(3)).

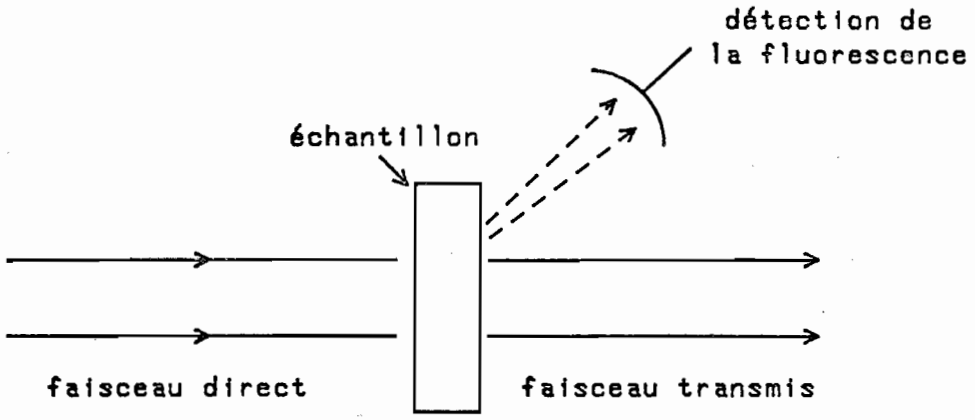
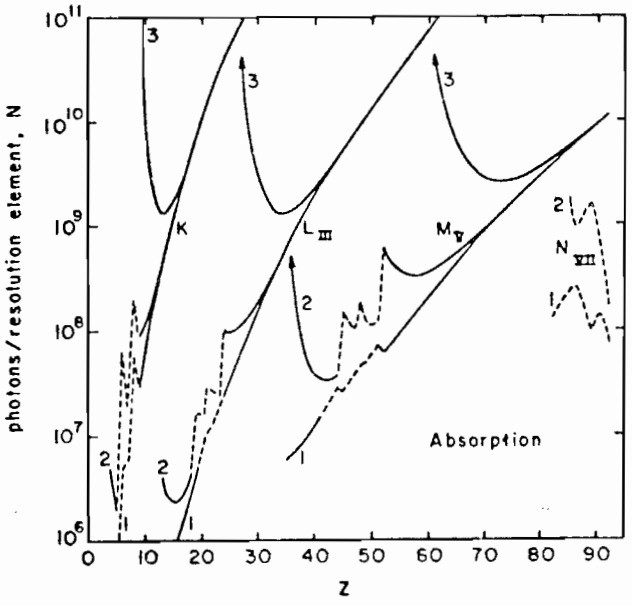


Figure 2.1(3) : Analyse par fluorescence avec le rayonnement synchrotron.

Cette méthode est mieux adaptée que l'absorption à la détection d'éléments présents en faibles traces {2.1(4)}, mais la différence de sensibilité entre les deux méthodes

.../...

n'est pas aussi grande que dans le domaine visible où la méthode par fluorescence permet théoriquement de détecter 1 atome/ cm^3. Nous reproduisons ci-dessous deux figures (Fig. 2.1(4)) donnant le nombre de photons nécessaires à la détection de 10^{-15} g d'un élément donné dans une cellule de 1 μm^2, selon J.Kirz {2.1(5)}



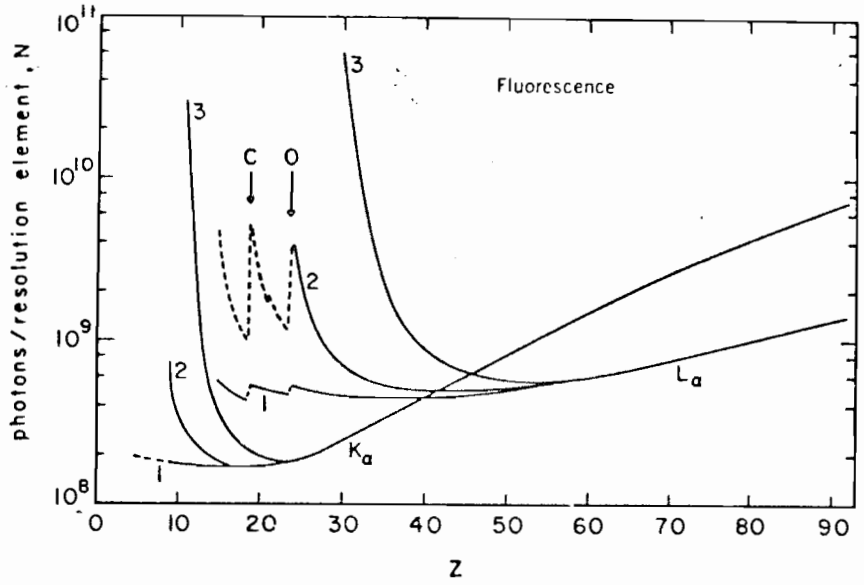


Figure 2.1(4) : *Détection d'un élément par absorption et par fluorescence d'après J. KIRZ.*

.../...

Pour évaluer les performances de l'absorption, J. KIRZ donne un critère de détection un peu différent du nôtre. Compte tenu du fait que l'échantillon est mince et transmet presque intégralement les photons incidents, on peut mettre, dans la limite des faibles épaisseurs, ce critère sous la forme suivante : le nombre de photons nécessaires à détecter une certaine épaisseur équivalente δz peut s'écrire au sens de J. KIRZ {2.1(5)}

$$N(\text{Kirz}) = \frac{25}{f_s^2} \cdot f_B \qquad \text{(E2.1(13))}$$

avec $f_B \simeq 1$; $f_s = \frac{1}{2}\delta z \ \Delta\mu$ (E2.1(14))

ce qui donne :

$$N(\text{Kirz}) = \frac{100}{(\delta z \ \Delta\mu)^2} = \frac{100}{\left(\delta m \ \Delta\left(\frac{\mu}{\rho}\right)\right)^2} \qquad \text{(E2.1(15))}$$

La seule différence entre l'expression (E2.1(15)) et celle que l'on peut déduire immédiatement de notre calcul (E2.1(12)) est un facteur $25 = 5^2$ qui vient du fait que J. KIRZ considère un élément détectable s'il produit dans l'image "soustraite" un signal égal à 5 fois le bruit de fond, ce qui est plus réaliste que notre critère.

Notre calcul très simple est donc le cas limite de celui de J. KIRZ pour les faibles épaisseurs, et on doit le corriger d'un facteur 25 pour retrouver les valeurs données dans la figure 2.1(4)

Par exemple, nous donnions pour la détection du fer dans $1\ \mu m^2$ par absorption différentielle au voisinage du seuil K : (§ 2.1.2a))

$$N = 10^4 \text{ photons pour } \delta m = 5 \times 10^{-13} \text{ g}$$

soit, d'après (E2.1(12)) :

$$N' = 2{,}5 \times 10^9 \text{ photons pour } \delta m = 10^{-15} \text{ g}$$

Compte tenu du facteur 25 entre le critère de détection de J. KIRZ et le nôtre, on doit donc avoir $N'(\text{Kirz}) \simeq 6 \times 10^{10}$ photons pour $\delta m = 10^{-15}$ g.

.../...

ce qui est la valeur qu'on peut relever pour les faibles épaisseurs sur la figure 2.1(4) dans le cas du fer (dont le numéro atomique est 26), détecté au voisinage du seuil K.

Pour le domaine qui nous intéresse, c'est à dire les éléments voisins des métaux de transition tels qu'on peut les étudier dans les nodules polymétalliques ($20 < Z < 40$), et pour des échantillons épais (épaisseur $\geqslant 10\ \mu m$), le calcul comparatif de J. KIRZ montre qu'on aurait intérêt à travailler en fluorescence : on gagne 2 ordres de grandeur (10^8 au lieu de 10^{10} photons nécessaires) dans le cas de l'analyse du fer par fluorescence à la raie FeK_α au lieu de l'absorption au voisinage du seuil K. Par contre pour les éléments légers, c'est la situation inverse qui se produit, c'est à dire qu'on a intérêt à travailler en absorption, surtout si on a une couche mince et si on peut travailler sur les seuils L, en X mous.

Cependant l'analyse par fluorescence n'est possible qu'avec un système de microscopie à balayage, car il faut pouvoir isoler le signal de fluorescence émis, du fond continu transmis, et explorer séquentiellement chaque élément image.

b) Comparaison absorption X/microsonde électronique

Cette comparaison est difficile, parce que la microsonde fournit une analyse de surface, et que les résultats sont exprimés en concentrations. L'absorption X fournit une analyse en volume ; ses résultats sont exprimés en masses par unité de surface.

De plus, l'information recueillie est présentée de manière différente. La microsonde fournit essentiellement des analyses ponctuelles. Lorsque des images sont obtenues, le rapport signal/bruit est en général mauvais par suite du faible temps d'analyse de chaque point. La microanalyse d'absorption X fournit par contre des images de l'objet de très bonne qualité, mais la sensibilité de cette méthode est souvent beaucoup plus faible que la sensibilité de la microsonde.

.../...

Prenons comme exemple la détection d'un élément tel que le fer. L.S. BIRKS {2.1(6)} donne la valeur de 10^{-14} g pour la plus petite quantité détectable dans 10 μm^3.

Par absorption X sélective, nous avons vu au § 2.1.4 a) qu'il fallait 6 x 10^{10} photons pour détecter 10^{-15} g de fer sur une surface de 1 μm^2. En disposant de 5 x 10^{10} photons/ cm^2.s, il faudrait un temps de pose irréaliste de 10^8 secondes pour arriver, par absorption X, à la sensibilité de la microsonde en analyse ponctuelle. On peut, certes, en microanalyse d'absorption, gagner en sensibilité en choisissant des longueurs d'onde plus grandes (seuil L des métaux de transition) et en concentrant le faisceau synchrotron sur un champ utile plus restreint. La sensibilité de l'analyse par absorption X reste inférieure, pour les éléments de transition, à celle de la microsonde électronique, mais le rapport des sensibilités tend à s'inverser pour les éléments légers.

L'intérêt actuel de la microanalyse d'absorption X est le grand champ. Dans le cas d'objets à structures complexes, il est intéressant de pouvoir relier sur un grand champ la concentration des éléments à la morphologie de l'échantillon en utilisant une méthode non destructive. De telles cartes analytiques peuvent être ainsi obtenues pour les éléments les plus abondants dans l'objet par l'association de la microradiographie et de l'absorption X sélective. La détection des éléments de faible concentration par une méthode non destructive doit par contre être réalisée à l'aide d'une autre méthode de microanalyse, telle que la microsonde électronique. Cette dernière méthode permet difficilement d'avoir une image d'ensemble sur un cm^2 de l'échantillon.

.../...

2.2. INFLUENCE DES FACTEURS EXPERIMENTAUX EN ANALYSE QUANTITATIVE

Nous venons d'examiner les principes de la micro-analyse d'absorption, en supposant une source et un détecteur parfaits. En pratique, de nombreuses difficultés expérimentales viennent compliquer l'analyse faite précédemment. On peut distinguer les erreurs systématiques dues au faisceau utilisé, leur influence sur la réponse du détecteur, et enfin les problèmes de calibration propres au détecteur.

2.2.1 Etude du faisceau synchrotron utilisé pour la microscopie de contact

a) Eclairement et pureté spectrale

. Le faisceau synchrotron

Nous avons travaillé en collaboration avec F. POLACK comme utilisateurs de la source synchrotron DCI du laboratoire LURE.

La figure 2.2(1) indique les caractéristiques géométriques du faisceau utilisable sur la ligne lumière où nous avons travaillé. En se plaçant à 24 m de la source, on dispose d'une surface éclairée limitée par une fente de l'ordre de 8 mm x 35 mm.

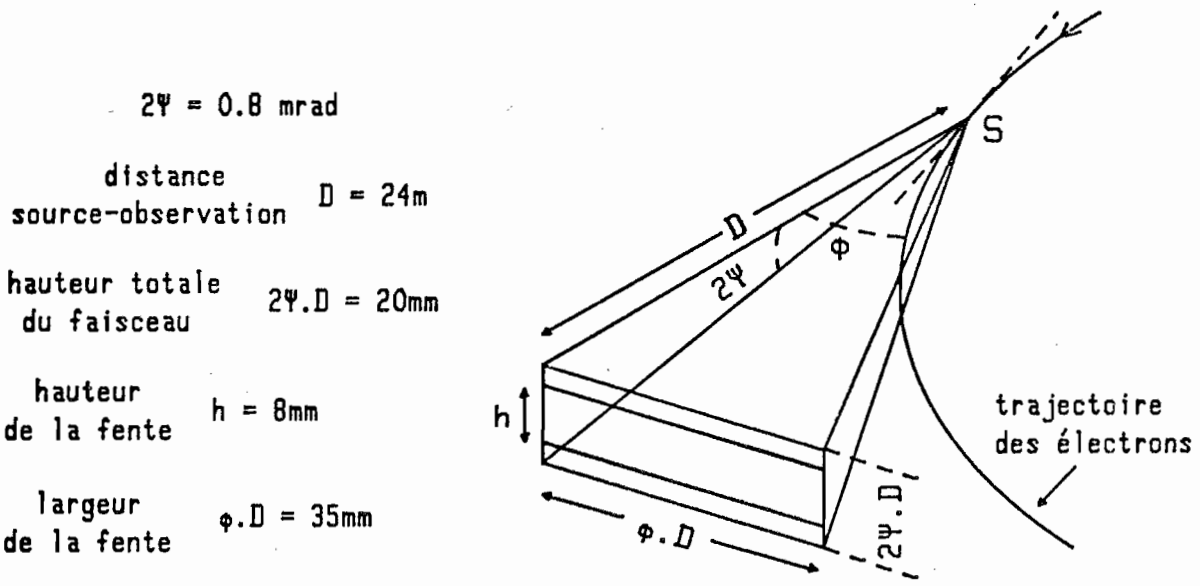
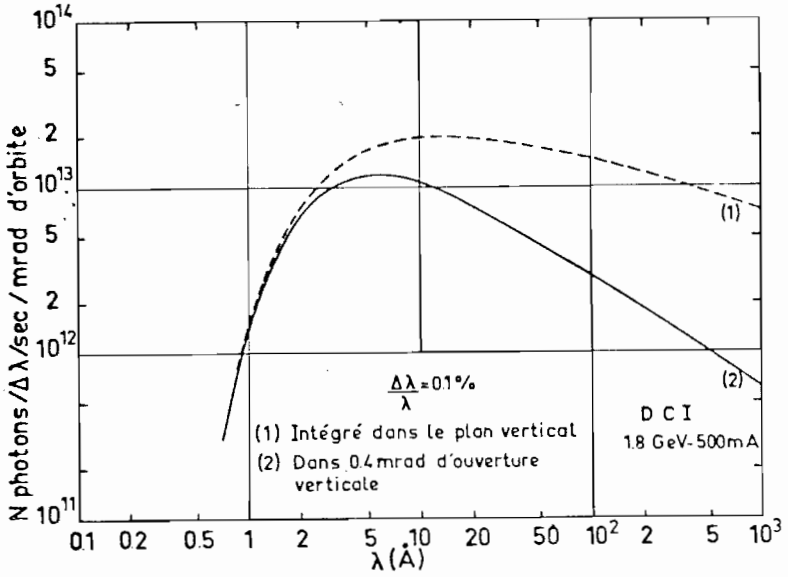


Figure 2.2(1) : Schéma du faisceau synchrotron utilisé au LURE - DCI .

.../...

L'ouverture verticale est déterminée par une fente ajustable en position et en ouverture afin de centrer au mieux la fente par rapport à la position du faisceau en hauteur. Celle-ci peut varier un peu d'une expérience à l'autre parce que l'orbite électronique dans l'anneau de stockage est susceptible de se déplacer d'une injection à l'autre.

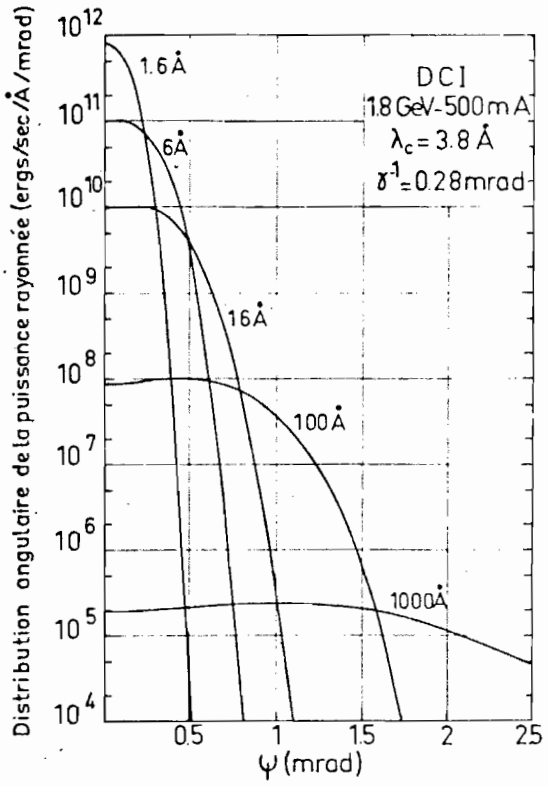
Les tables données en annexe permettent de connaître les intensités disponibles à chaque longueur d'onde et la répartition angulaire de l'émission synchrotron pour un faisceau d'électrons supposé infiniment mince. La courbe de la figure 2.2(2) donne le spectre d'émission synchrotron et la courbe de la figure 2.2(3) donne l'allure de la répartition angulaire verticale. Horizontalement, on peut considérer cette répartition comme uniforme, par addition des contributions identiques des éléments d'orbite voisins.



Variation, en fonction de la longueur d'onde λ, du flux de photons émis par DCI à 1,8 GeV, pour un courant de 500 mA, dans une bande passante de 0,1 ‰, par seconde et par millirodian d'orbite, intégré dans tout le plan vertical (courbe 1) et dans 0,4 mrad d'ouverture verticale centré sur le plan de l'orbite (courbe 2).

Figure 2.2(2) (d'après {A(1)}).

.../...



Distribution angulaire de la puissance rayonnée par DCI à diverses longueurs d'onde comprises entre 1,6 et 1 000 Å.

Figure 2.2(3) d'après {A(1)}

Généralement, les expériences à DCI n'utilisent qu'une portion réduite du faisceau au voisinage du centre, à moins d'employer un système focalisant.

. Le monochromateur.

Dans notre cas, nous avons toujours travaillé avec un monochromateur à double cristal plan parallèle qui conserve l'ouverture du faisceau. Le monochromateur employé était du type "channel cut", en silicium, utilisé pour la réflexion de type 220. Les réflexions d'ordre impair de type 110, 330, sont interdites par la structure de la maille. Ce monochromateur est formé d'un monocristal de silicium dans lequel on a fraisé un passage délimitant deux faces réflectrices parallèles. Puisqu'il s'agit en fait d'un même monocristal, les plans réticulaires réflecteurs (qui sont approximativement parallèles à la surface géométrique du fraisage) sont ainsi par construction parallèles entre eux pour les deux faces réflectrices.

.../...

En première approximation, un rayon satisfaisant à la condition de Bragg va se réfléchir sur les deux cristaux comme sur deux miroirs parallèles. L'effet d'un tel système optique se ramène, vu du détecteur, dans l'espace image, à une simple translation de la source, le faisceau restant à la sortie parallèle à la direction d'entrée (fig. 2.2(4)).

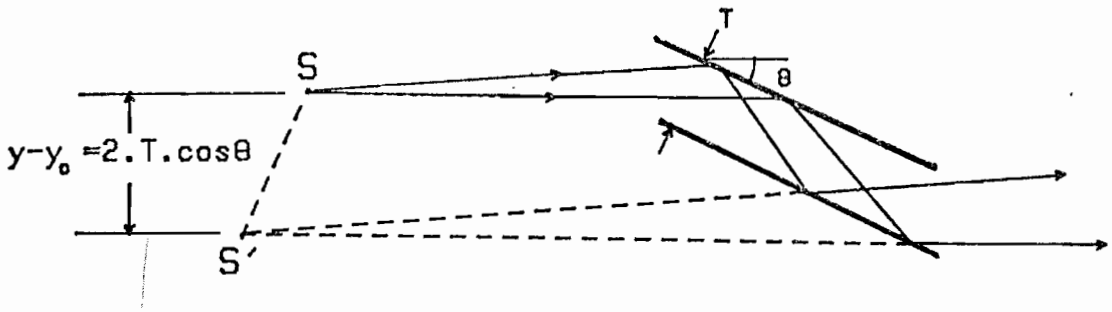


Figure 2.2(4) : Effet du monochromateur sur le faisceau

. Éclairement à la sortie du monochromateur.

La figure 2.2(5) donne à l'échelle 1 la trace du faisceau à la sortie du monochromateur. D'autres réflexions de Bragg, considérées comme des réflexions parasites du monochromateur, apparaissent et la portion utile est celle indiquée sur la figure 2.2(5).



Figure 2.2(5) : Photographie de la trace du faisceau synchrotron utilisé.

.../...

On trouvera en annexe 2 le calcul de l'éclairement et de la répartition spectrale à la sortie du monochromateur en tout point du champ. Il ressort de ce calcul que l'éclairement est limité par la largeur angulaire du profil de réflectivité du cristal et, à titre d'exemple, on peut s'attendre à recevoir 10^{10} à 10^{11} photons/cm^2.s au centre du champ

En bord de champ, à 4 mm du centre, l'éclairement est divisé environ par un facteur 2, principalement par suite de la forme de l'indicatrice d'émission synchrotron. On peut avoir une idée de cette variation sur la coupe photométrique verticale du faisceau indiquée en figure 2.2(6).

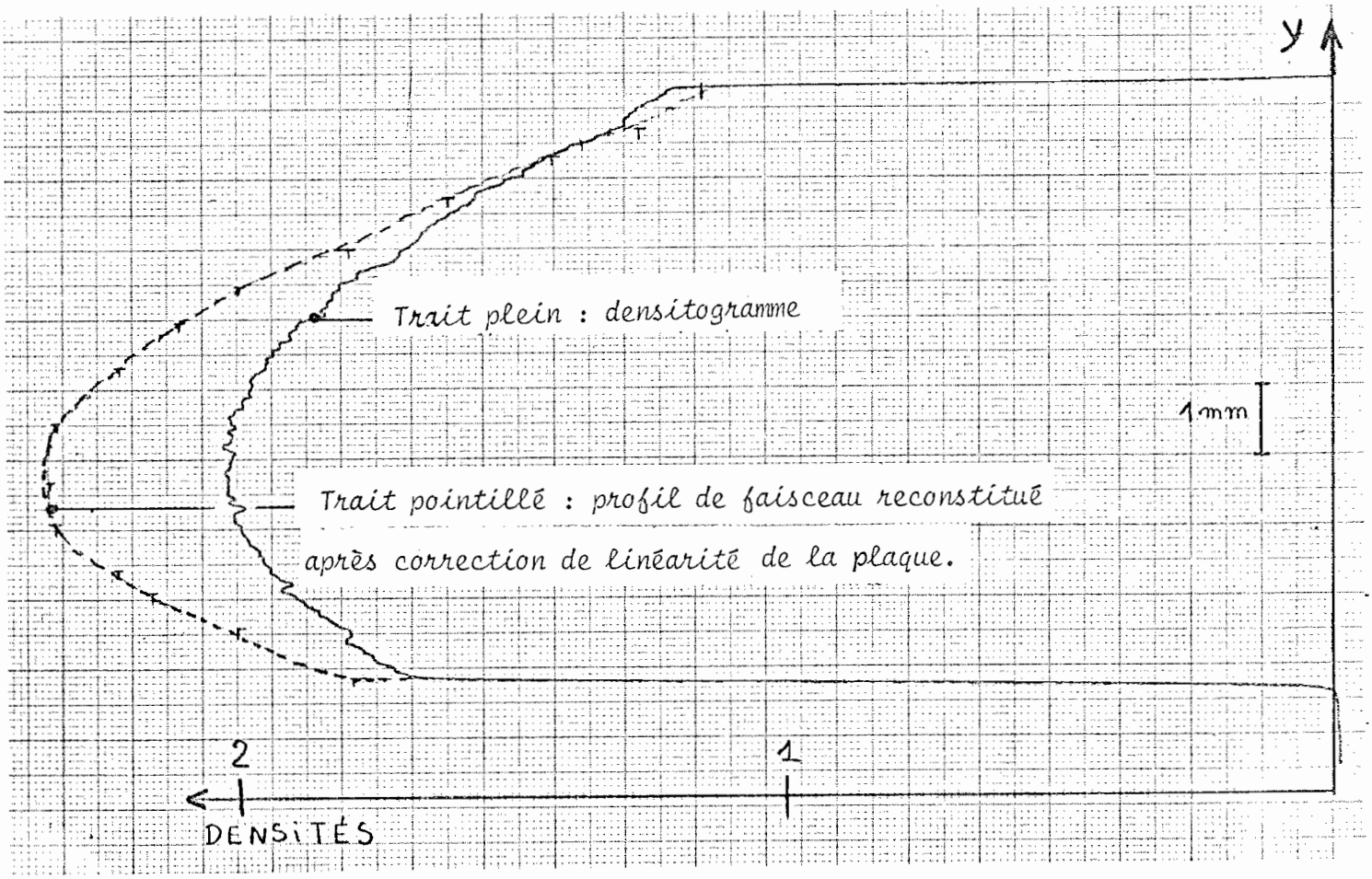


Figure 2.2(6) : *Coupe photométrique verticale du faisceau synchrotron obtenue par enregistrement photographique.*

La largeur spectrale est imposée par le type de cristal utilisé et est, en valeur relative, égale à 10^{-4} avec le silicium. La longueur d'onde moyenne transmise varie verticalement d'un point à un autre du champ : l'écart maximum de longueur d'onde

.../...

sur toute la hauteur de la fente délimitant le champ, est en valeur relative de l'ordre de 10^{-3}.

En conclusion, on peut dire :

- la finesse spectrale est largement suffisante pour sélectionner deux longueurs d'ondes de part et d'autre d'un seuil d'absorption,
- la perte de flux introduite par le monochromateur est très importante.

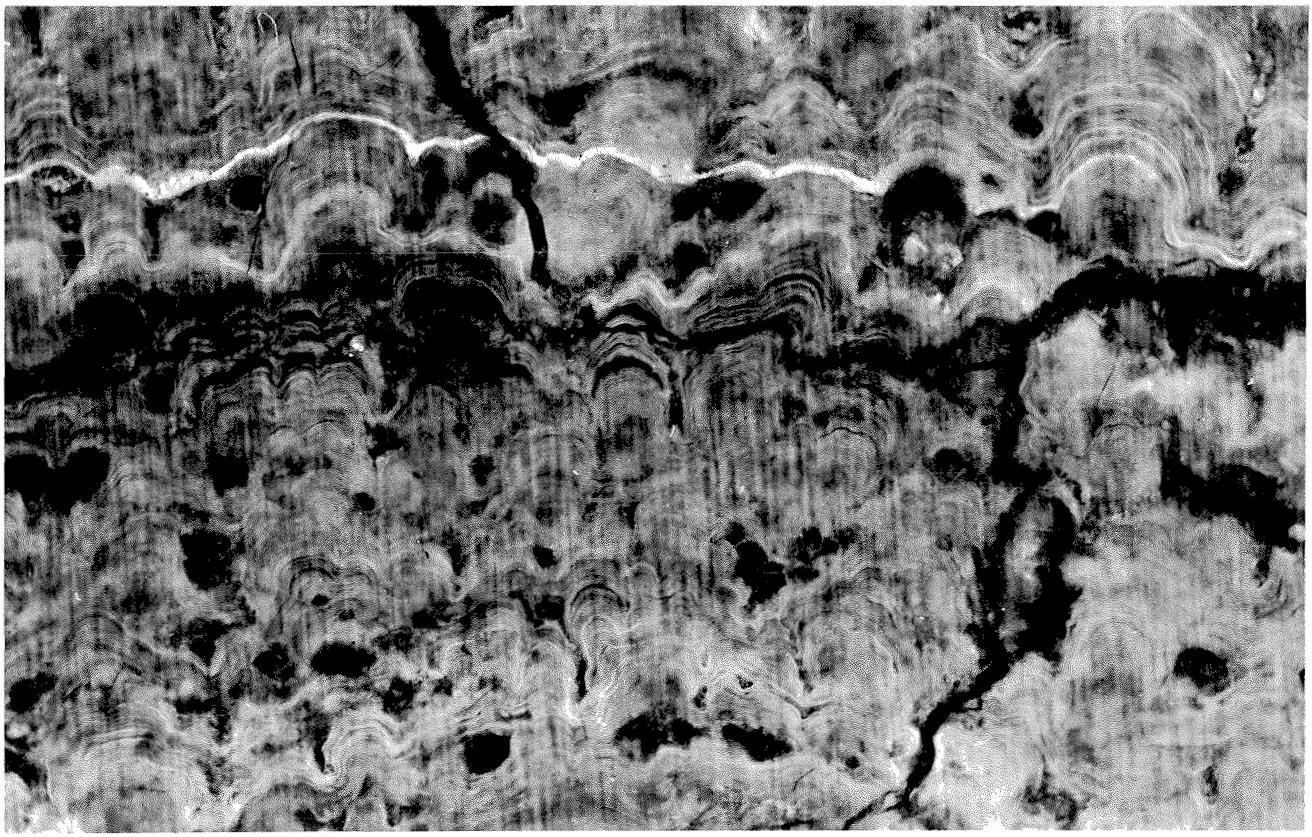
Pour gagner en flux en étant moins sévère sur la finesse spectrale, il faudrait utiliser dans le monochromateur des cristaux pour lesquels la largeur angulaire du profil de réflectivité soit de l'ordre de l'angle sous lequel on voit la fente d'entrée du monochromateur depuis la source. C'est cette ouverture géométrique qui deviendrait alors la cause principale de limitation en flux et en largeur spectrale.

b) Défauts ponctuels de réflectivité

. Position du problème

Les premières expériences de microscopie de contact faites par F. POLACK avec des plaques photographiques en 1977 ont montré que l'éclairement à la sortie du monochromateur était difficilement exploitable tel quel pour la microscopie de contact, par suite des défauts de surface des cristaux. La figure 2.2(7) montre un aspect du champ : les défauts qui apparaissent comme des points brillants ou sombres viennent brouiller l'image. Pour remédier à cet inconvénient, l'échantillon et la plaque en contact sont translatés horizontalement d'un mouvement sinusoïdal pendant la pose.

.../...



300 µm

Figure 2.2.(7a) : Microradiographie enregistrée sans lissage d'éclairement : les stries qui apparaissent sont sans lien avec la structure de l'objet.

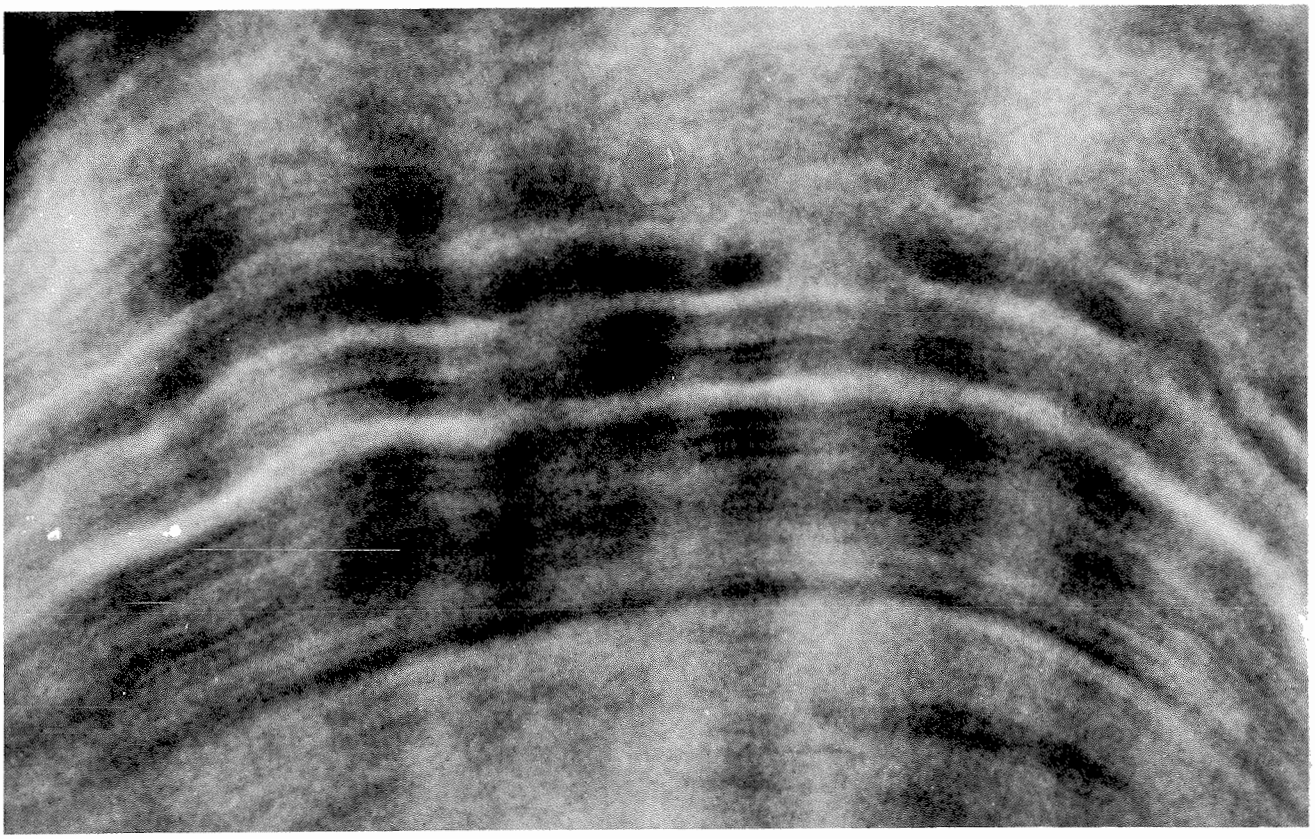


Figure 2.2.(7b) : Détail de la photographie 2.2(7a).

. Etude du meilleur lissage possible par balayage mécanique

L'effet d'un tel balayage est en première approximation de lisser ces inhomogénéités. Le calcul fait à l'annexe 5 montre qu'une translation sinusoïdale n'est pas la meilleure manière d'effectuer ce balayage, parce que l'équipage mobile reste plus longtemps aux extrémités de la sinusoïde qu'au milieu, conduisant à un renforcement relatif du défaut à chaque extrémité. On peut s'apercevoir de cet effet sur les images présentées au § 3.3. Signalons que l'image étalée d'un défaut n'apparaît que sur les images traitées (comme il sera expliqué au paragraphe suivant) et non sur les images initiales. On peut donc chercher à améliorer le lissage.

Pour avoir une moyenne (par balayage à une dimension) qui soit meilleure, il faudrait faire un balayage en dents de scie, c'est-à-dire à portions rectilignes. Un tel

.../...

balayage est physiquement irréalisable, car il nécessite des accélérations infinies à chaque extrémité. Plusieurs solutions sont alors possibles :

- soit faire un balayage sinusoïdal de grande amplitude de façon que la plaque ne soit éclairée que pendant le passage au centre, dans la portion rectiligne de la sinusoïde. On perd alors un facteur de l'ordre 2 en temps de pose, car la plaque ne serait éclairée, approximativement, que pendant la moitié du temps ;
- on peut imaginer une sorte de "dents de scie à bords arrondis", l'important étant que la taille de la zone dans laquelle le rebroussement se fait soit très inférieure à la dimension moyenne d'un défaut de réflectivité qu'on désire lisser ;
- on peut, enfin, imaginer de faire un balayage à deux dimensions par exemple avec deux balayages sinusoïdaux de périodes incommensurables ; on obtiendrait ainsi une figure de Lissajous "très bouclée" qui conduirait à un étalement du défaut sur une surface égale au produit des excursions des deux translations. L'inconvénient d'un balayage périodique vertical est la masse importante de l'équipage mobile qu'il faudrait soulever. Le seul intérêt qu'on pourrait retirer d'un mouvement vertical périodique est qu'on moyennerait, suivant l'axe vertical, d'éventuelles variations temporelles d'éclairement. Or, sauf perte du faisceau accidentelle, la seule cause de variation temporelle du faisceau est la décroissance exponentielle de l'intensité des particules dans la machine. Le temps de vie étant de l'ordre de plusieurs heures actuellement, cette variation est donc peu importante de ce point de vue. (Cette décroissance introduit cependant un problème d'inégalité de temps de pose qui sera exposé au § 2.3.4). Dans ces conditions, puisqu'il s'agit d'étaler au mieux un défaut ponctuel, on pourrait faire un balayage comme l'indique la figure 2.2(8) où on combinerait une translation horizontale en dents de scie à bords arrondis et une translation verticale rectiligne.

.../...

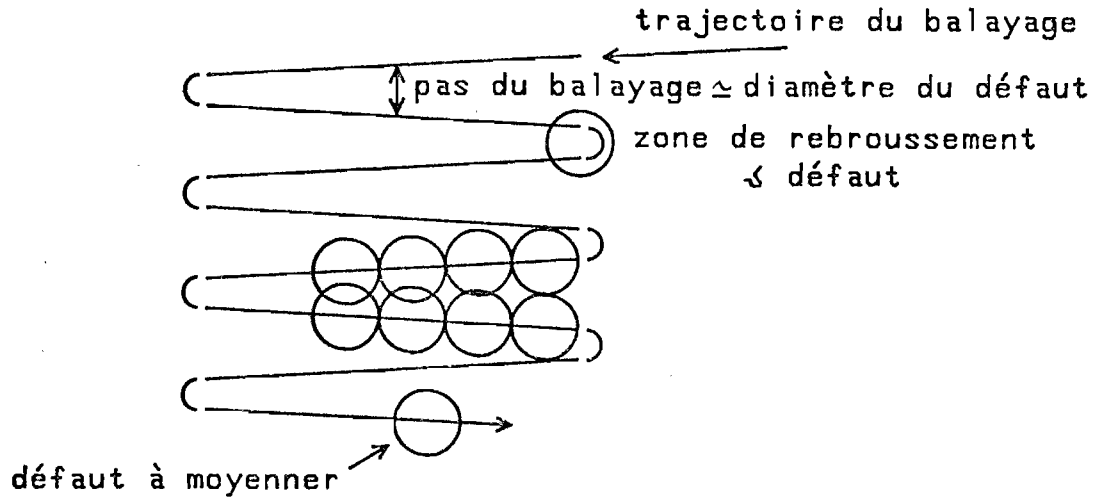


Figure 2.2(8) : Lissage des inhomogénéités d'éclairement

Dans ce cas, il faudrait s'arranger pour que la zone de rebroussement soit inférieure à la taille d'un défaut et que la période de la translation verticale soit de l'ordre de la taille d'un défaut, afin que les traces successives se chevauchent juste. On aurait approximativement étalement du défaut sur la totalité de la surface du rectangle délimitant la courbe de la figure 2.2(8).

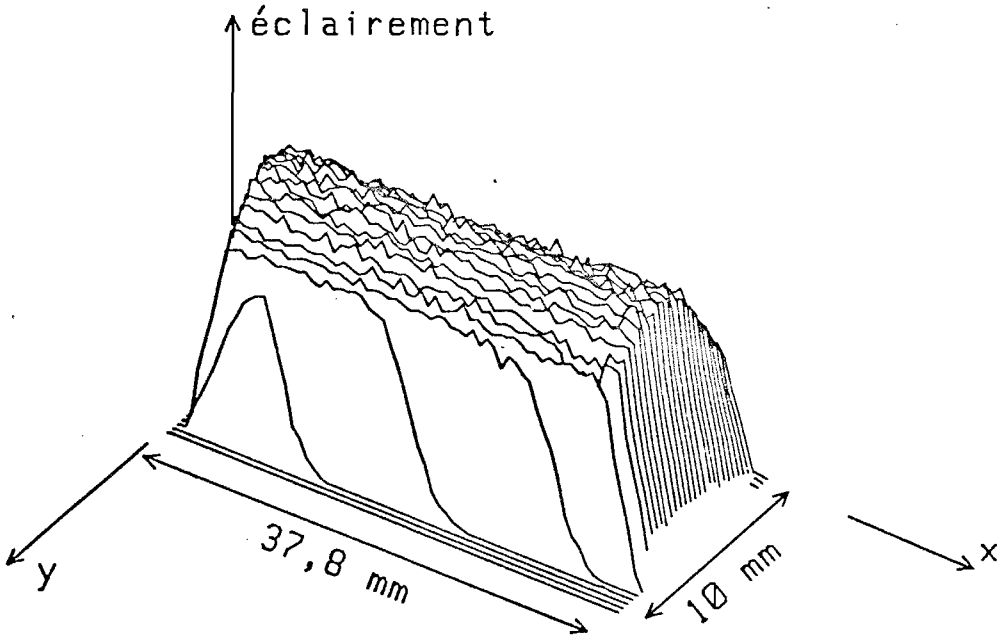
Quoi qu'il en soit, un tel balayage fait perdre soit de la surface utile de faisceau dans le cas de balayages de faible amplitude (comme nous le faisons actuellement à 1 dimension), soit du flux dans le cas de balayages d'excursion supérieure à la taille du faisceau.

. Dispositif de lissage des éclairements actuellement utilisé

Dans le cas des enregistrements que nous avons réalisés, la moyenne s'effectue mécaniquement par balayage sinusoïdal à l'aide d'un excentrique de 2,5 mm. Du faisceau initial (qui fait 35 mm), on perd donc 2,5 mm à chaque extrémité, soit 5 mm. Signalons qu'il faut s'arranger bien sûr pour que la translation se fasse parallèlement à la direction horizontale

.../...

du faisceau. Cet alignement peut n'être pas tout à fait parfait, à quelques degrés près : ce n'est pas gênant. En effet, pourvu que cet écart soit faible, on obtient de facto après intégration une lumination homogène parallèlement à l'axe du balayage. La figure 2.2(9) indique l'allure du fond d'éclairage après intégration.



Eclairement à la sortie du monochromateur après intégration suivant l'axe X.

Figure 2.2(9)

.../...

c) Problème des harmoniques

. Position du problème

Lorsque nous avons parlé de la pureté spectrale au § 2.2.1 b), nous avons supposé implicitement que notre monochromateur ne délivrait qu'une seule raie spectrale de finesse relative 10^{-4} à 10^{-3}. Or, ceci n'est pas tout à fait exact pour la raison suivante :

Il faut tenir compte du fait que lorsqu'un monochromateur, tel que celui que nous utilisons, est réglé pour une longueur d'onde λ, il laisse passer également les harmoniques successifs $\lambda/2$, $\lambda/3$ .... correspondant à des réflexions de type 440, 660 .... dans le cas du monochromateur à cristal de silicium que nous avons utilisé.

Pour comparer en tout point du champ éclairé le rapport entre le nombre des photons dus à la réflexion principale et ceux dus à l'harmonique 2 ($\lambda/2$), il est nécessaire de tenir compte de différents facteurs tels que la luminance spectrale de la source et son indicatrice angulaire d'émission, la largeur spectrale du profil de réflectivité des cristaux qui est 4 fois plus étroite pour $\lambda/2$ que pour λ {2.2(1)}. Pour ce qui est de la variation du rapport $\frac{\text{harmonique 1}}{\text{harmonique 2}}$ sur la surface du champ d'analyse, il faut tenir compte de la convolution de la distribution angulaire théorique de luminances calculée pour une source ponctuelle, par la largeur équivalente de la source, qui est déterminée par les propriétés de densité et de divergence du pinceau d'électrons.

Dans un premier temps, ne tenons pas compte de la largeur de la source. En se servant des données théoriques d'émission de l'anneau DCI, on peut résumer les caractéristiques de l'éclairement par le tableau de la figure 2.2(10), pour λ = 1,6 Å avec un faisceau d'électrons de 1,8 GeV et une intensité de 500 mA, pour un monochromateur de type silicium 220. On trouvera à l'annexe 2 les calculs plus détaillés.

.../...

	Harmonique 1 : $\lambda = 1,6$ Å	Harmonique 2 : $\lambda = 0,8$ Å
Au centre, à 24 m de la source	$6,5 \times 10^{10}$ photons/cm^2.s	$2,3 \times 10^{9}$ photons/cm^2.s
Dans les mêmes conditions, sur le bord à 4 mm du centre	$2,2 \times 10^{10}$ photons/cm^2.s	$2,7 \times 10^{8}$ photons/cm^2.s

Fig. 2.2(10) : Eclairement au centre et sur le bord, pour $\lambda = 1,6$ Å, et pour une source infiniment fine. Monochromateur : double cristal plan Si(220)

. Influence de l'épaisseur de l'échantillon

Il faut tenir compte du fait que l'harmonique 2 est beaucoup moins atténué que l'harmonique 1 après la traversée de l'échantillon. En effet, le coefficient d'absorption linéaire μ varie proportionnellement à λ^3 en première approximation. C'est-à-dire que :

$$\text{si } \lambda \to \lambda/2, \ \mu \to \mu/8$$

et la transmittance s'en déduit :

$$\text{si } \lambda \to \lambda/2, \quad e^{-\mu x} \to e^{-\mu/8 x}$$

Ce qui veut dire que, après la traversée d'un échantillon caractérisé à la longueur d'onde λ par une transmittance $e^{-\mu x}$, le rapport $\frac{\text{harmonique 2}}{\text{harmonique 1}}$ est multiplié par un facteur $K = \left[e^{-\mu x}\right]^{-7/8}$

Le tableau ci-dessous (fig. 2.2(11) résume la variation du facteur K pour différentes valeurs de la transmittance.

$e^{-\mu x}$	0,7	0,5	0,2	0,1	0,05
$K = \left[e^{-\mu x}\right]^{-7/8}$	1,37	1,83	4,09	7,50	13,75

Fig. 2.2(11) : Influence de l'épaisseur absorbante sur la proportion d'harmonique 2.

.../...

Pour un détecteur qui aurait une réponse (en fonction du nombre de photons reçus) indépendante de la longueur d'onde, on peut donc s'attendre à ce que l'influence de l'harmonique 2 soit très importante et devienne même prépondérante pour des transmittances inférieures à 0,05, surtout au centre. Pour pallier cet inconvénient, une solution consiste à travailler avec un faisceau d'électrons dans la machine d'énergie plus faible. Ainsi, le spectre synchrotron est décalé vers les faibles énergies et le rapport $\frac{\text{harmonique 2}}{\text{harmonique 1}}$ est réduit. Ceci se traduit inévitablement par une perte de flux, et les expérimentateurs disposant de détecteurs à réjection d'énergie préfèrent en fait travailler à 1,72 GeV.

Quelques chiffres :

En travaillant à 1,5 GeV au lieu de 1,8 GeV, avec 500 mA dans chaque cas pour un monochromateur réglé sur $\lambda = 1,6$ Å, le rapport $\frac{\text{harmonique 2}}{\text{harmonique 1}}$ est divisé par 5,6 (au centre), tandis que l'éclairement au centre est divisé par 5, nécessitant donc des temps de pose 5 fois plus longs.

. Confrontation avec l'expérience

Expérimentalement, on trouve en fait que la proportion d'harmonique en nombre de photons est de l'ordre de $\frac{1}{29}$ seulement en valeur moyenne sur le champ {2.2(2)}. La mesure correspondante n'est pas simple à réaliser comme toute expérience de métrologie sur les hauts flux X. Le fait que la proportion d'harmonique 2 soit certainement plus faible que ne le prévoit notre calcul tient à plusieurs facteurs.

. Influence de la largeur de la source

D'abord nous n'avons pas tenu compte de la largeur de la source ; or, cet effet a tendance à diminuer la proportion d'harmonique 2 {2.2(3)}. Bien que la source synchrotron ne se comporte pas tout à fait comme une source classique {2.2(4)} par suite de la structure très particulière du faisceau d'électrons, on peut en première approximation représenter l'effet du faisceau d'électrons sur la largeur effective de la source par une convolution (voir annexe 2).

.../...

La convolution de l'éclairement (gaussien) dû à une source synchrotron ponctuelle par la largeur effective de la source qu'on représentera également par une gaussienne, donne un éclairement gaussien dont l'écart-type s'obtient par addition quadratique de la largeur naturelle et de la largeur effective de la source.

Si on avait une source infiniment fine, on aurait, entre le nombre de photons apportés par l'harmonique 2 et celui de l'harmonique 1, un rapport R_{21} = 4,3 % au centre et 1,3 % à 4 mm du centre (voir le tableau de la figure 2.2(10)).

La largeur naturelle angulaire d'émission synchrotron conduit, à 24 m de la source, à un éclairement gaussien d'écart-type σ_N = 3 mm pour λ = 1,6 Å et σ_N = 1,9 mm pour 0,8 Å.

Expérimentalement, on mesure un éclairement qui peut être représenté très approximativement par une gausienne d'écart-type σ_{exp} = 4,5 mm (voir figure 2.2(6)). Dans ce cas, on doit admettre que la source peut être représentée par une gaussienne d'écart-type σ_s :

$$\sigma_s = \sqrt{\sigma_{exp}^2 - \sigma_N^2} \simeq 3,5 \text{ mm} \qquad \text{(E2.2(1))}$$

Nous montrons à l'annexe 2 que le terme σ_s provient presque uniquement des caractéristiques du faisceau d'électrons. En effet, la seule cause supplémentaire d'élargissement provient de la largeur du profil de réflectivité du cristal, qui est inférieure à 0,05 mrad, soit 1,2 mm dans le plan d'observation. On a donc en tout état de cause une largeur σ_s due aux seuls facteurs géométriques du faisceau d'électrons qui est de l'ordre de 3,5 mm. On peut encore écrire :

$$\sigma_s = \sqrt{\sigma_p^2 + \sigma_a^2} \qquad \text{(E2.2(2))}$$

où σ_p désigne la largeur du faisceau d'électrons (en position) et σ_a sa largeur angulaire, exprimée en millimètres dans le plan d'observation (σ_a(mm) = 24 x σ_a(mrad)).

.../...

La valeur couramment admise à LURE pour σ_p varie entre 1,5 mm et 2,5 mm. On aurait donc une divergence angulaire propre au faisceau σ_a de l'ordre de 2,8 mm à 24 m, soit 0,12 mrad, ce qui ne correspond pas aux valeurs théoriques qui donnent plutôt 0,06 mrad. Seul σ_n dépend de la longueur d'onde du rayonnement émis, σ_s n'en dépend pas. On peut estimer la largeur σ_{exp} pour $\lambda/2$ à $\simeq$ 4 mm d'après ces données.

Quoi qu'il en soit, la mesure de la largeur expérimentale du faisceau nous permet de déterminer à partir des tables (relatives à la largeur naturelle) la correction pour l'éclairement au centre et sur le bord.

En effet, si on considère que l'intégrale de l'éclairement sur tout le champ est la même, quelle que soit la largeur effective de la source, on peut transformer ainsi le tableau de la figure 2.2(10) (voir le calcul en annexe 2) :

largeur effective de la source σ_s = 3.5 mm	harmonique 1 : λ = 1.6 Å σ_n = 2.8 mm σ_{exp} = 4.5 mm	harmonique 2 : λ = 0.8 Å σ_n = 1.9 mm σ_{exp} = 4 mm	$\frac{\text{harmonique 2}}{\text{harmonique 1}}$ en nombre de photons
au centre à 24 m de la source	4×10^{10} ph/cm^2.s	1.4×10^{9} ph/cm^2.s	3.3 %
Sur le bord à 4 mm du centre à 24 m de la source	2.7×10^{10} ph/cm^2.s	0.8×10^{9} ph/cm^2.s	3 %

Figure 2.2(12) : Eclairements corrigés en tenant compte de la largeur équivalente de la source.

. Influence du désaccord du monochromateur

Les imperfections du monochromateur tendent également à diminuer la quantité d'harmonique 2. Lorsqu'on ouvre l'obturateur X et que le faisceau blanc tombe sur le monochromateur

.../...

qui a été laissé au repos plusieurs minutes, on constate dans la première minute qui suit l'ouverture une baisse de flux de l'ordre de 10 %, puis une stabilisation du flux délivré par le monochromateur. On peut interpréter ce phénomène par un désaccord entre les deux cristaux du monochromateur dû à l'échauffement du premier cristal sous l'effet du faisceau blanc incident.

Il peut donc y avoir, soit un léger basculement du premier cristal par rapport au deuxième, soit (et plus probablement) une légère modification de la distance réticulaire des plans réflecteurs du premier cristal par dilatation thermique.

La perte de flux qui résulte est beaucoup plus importante pour l'harmonique 2 que pour l'harmonique 1 ; on peut le comprendre de la manière suivante : La figure 2.2(13) montre l'ensemble des profils de réflectivité pour λ et $\lambda/2$ en fonction de l'angle d'incidence sur le cristal. Pour le deuxième cristal, cette figure est identique et se superpose exactement à la précédente lorsque les deux cristaux sont parfaitement accordés. C'est le produit de ces deux courbes qui détermine les propriétés photométriques du monochromateur.

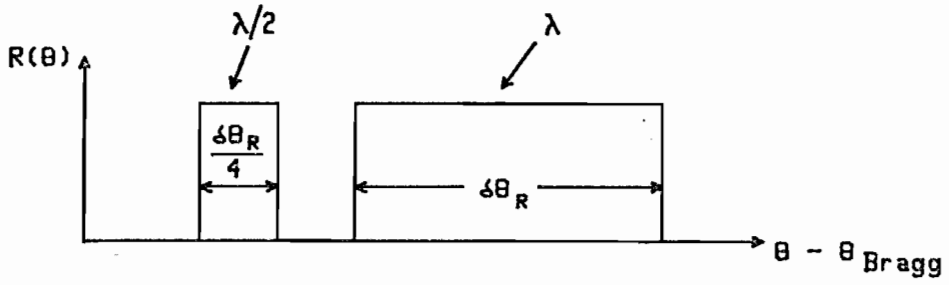


Figure 2.2(13) : Modèle de courbe de réflectivité d'un cristal de silicium

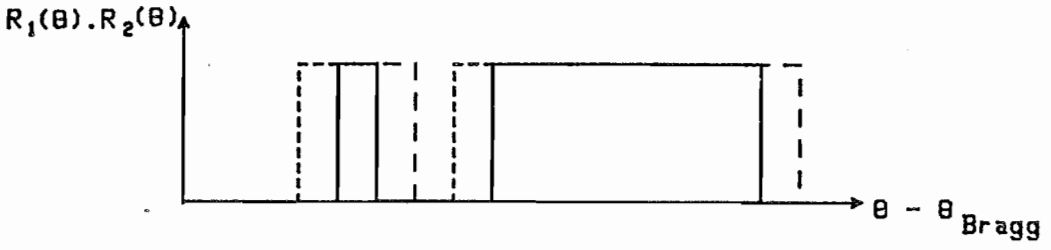


Figure 2.2(14) : Effet d'un désaccord du monochromateur sur la réjection d'harmonique 2

Le désaccord du premier cristal se traduit par une légère modification de l'angle de Bragg, entraînant un glissement de *l'ensemble de la figure 2.2(13)*. Pour le monochromateur, on aura alors la situation décrite par la figure 2.2(14).

Le point important est que la largeur du profil de réflectivité de l'harmonique 2 est environ 4 fois plus faible que celle de l'harmonique 1. Le désaccord du premier cristal se traduit par un glissement $\delta\theta_1$ du profil de réflectivité pour λ, et par le même glissement $\delta\theta_2 = \delta\theta_1$ pour $\lambda/2$. Soient θ_1 et θ_2 les largeurs respectives des profils de réflectivité de λ et $\lambda/2$. Lorsque les deux cristaux sont accordés, le monochromateur laisse passer à λ et $\lambda/2$ des flux ϕ_1 et ϕ_2.

$$\phi_1 = k_1\theta_1 \quad ; \quad \phi_2 = k_2\,\theta_2. \qquad \text{(E2.2(3))}$$

Lorsque le monochromateur est désaccordé, on a cette fois :

$$\phi'_1 = k_1(\theta_1-\delta\theta_1) \quad ; \quad \phi'_2=k_2(\theta_2-\delta\theta_2)=k_2(\theta_2-\delta\theta_1) \qquad \text{(E2.2(4))}$$

$$\phi'_2 = \phi_2 - k_2\delta\theta_1 = \phi_2\left(1-\frac{\delta\theta_1}{\theta_2}\right) \qquad \text{(E2.2(5))}$$

On obtient finalement :

$$\phi'_2 = \phi_2\left(1-\frac{\theta_1}{\theta_2}\left(\frac{\phi_1-\phi'_1}{\phi_1}\right)\right) \qquad \text{(E2.2(6))}$$

Exemple :

$$\frac{\theta_1}{\theta_2} = 4 \; ; \; \frac{\phi_1-\phi'_1}{\phi_1} = 10\,\% \rightarrow \phi'_2 = 0{,}6\,\phi_2$$

$$\frac{\phi_1-\phi'_1}{\phi_1} = 20\,\% \rightarrow \phi'_2 = 0{,}2\,\phi_2$$

Cette propriété peut se résumer en disant qu'un désaccord léger des deux cristaux permet une réduction importante de l'harmonique 2 moyennant une perte de flux modérée pour l'harmonique 1. C'est sur ce principe que sont basés les monochromateurs à réjection d'harmoniques qui ont été proposés {2.2(1)} et {2.2(5)}.

.../...

Un nouveau monochromateur à cristaux plans indépendants permettant de "couper" l'harmonique 2 et basé sur ce principe est en cours d'installation à LURE. Il offrira en outre la particularité très intéressante de donner un faisceau de sortie dont la position en hauteur ne varie pas lorsqu'on change de longueur d'onde, ce dont nous parlons ci-dessous.

d) Déplacement du faisceau et des inhomogénéités d'éclairement lors du changement de longueur d'onde

. Le déplacement du faisceau

Le dispositif à cristaux plans garde le faisceau parallèle à lui-même, mais le translate d'une hauteur h (voir figure 2.2(4) pour les notations) :

$$h = y - y_o = 2T \cos\theta \qquad \text{(E2.2(7))}$$

Pour un déplacement faible du monochromateur, tel que nous l'effectuons entre deux poses à deux longueurs d'ondes voisines, on a typiquement :

$$\delta y_{\text{faisceau}} = 2T \sin\theta \ \delta\theta \qquad \text{(E2.2(8))}$$

$\delta\theta$ = 200 pas de 9" ; T = 20 mm ;

$\sin\theta$ = 0,4 pour λ = 1,7 Å

soit : $\delta y_{\text{faisceau}} \simeq 0{,}15$ mm.

Compte tenu de la répartition gaussienne de l'éclairement suivant l'axe y (voir figure 2.2(3)), on peut s'attendre à une erreur systématique maximale de l'ordre de 4 % à 4 mm du centre. Signalons qu'une moyenne par intégration suivant l'axe y permettrait de réduire cette erreur en diminuant la convexité de la gaussienne (voir § 2.2.1 b)).
Il est possible de corriger l'erreur systématique due à ce déplacement du faisceau : comme nous le verrons au paragraphe suivant, à partir d'une analyse au microdensitomètre, il est possible de déterminer le nombre de photons reçus en chaque

.../...

point en se servant d'une courbe de calibration. Comme généralement l'objet ne couvre pas toute la plage illuminée, on peut (en supposant l'uniformité d'éclairement selon l'axe x) déterminer les caractéristiques géométriques de cet éclairement.

Dans ce cas, en prenant comme référence le premier cliché, la correction à apporter prend la forme de l'équation E2.2(9), en assimilant, au voisinage du centre, la gaussienne à une parabole.

Soit N le nombre de photons reçus, le nombre corrigé N' sera de la forme :

$$N' = N \frac{(1- ky^2)}{(1- k(y-\delta y^2))} \qquad \text{(E2.2(9))}$$

où $1-ky^2$ est la forme normalisée d'éclairement et δy le déplacement du faisceau. Cette opération est susceptible d'être automatisée lors du dépouillement et du traitement des images.

Le déplacement des inhomogénéités d'éclairement

Celles-ci, étant liées aux cristaux du monochromateur et non pas au faisceau, se déplacent différemment de l'ensemble du faisceau. Si on repère la position d'un défaut par des coordonnées polaires R, α (voir figure 2.2(15)), le déplacement vertical d'un défaut s'écrit :

$$\delta y_{\text{défaut}} = R \sin\alpha \, \delta\alpha = z \, \delta\alpha \qquad \text{(E2.2(10))}$$

Or, $\delta\alpha = \delta\theta$ angle de rotation du monochromateur.
$z = R \sin\alpha$ est la distance, mesurée horizontalement entre le défaut et l'axe de rotation. La dimension typique est $z \lesssim 4$ cm, ce qui conduit à un déplacement maximum de l'ordre de 0,6 mm.

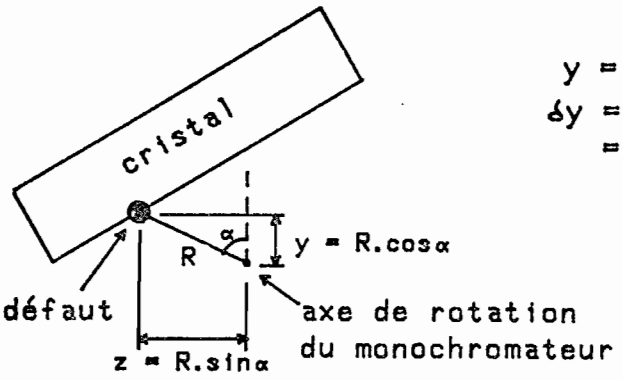


Figure 2.2(15) : déplacement d'un défaut de réflectivité par rotation du cristal

On peut prendre comme exemple le défaut sur l'image traitée de la figure 3.1(c) qui apparaît seulement après soustraction. Le déplacement peut être évalué à environ 5 à 10 pixels, soit 0,1 à 0,2 mm.

Une correction pour ces défauts serait fastidieuse et peu susceptible d'être automatisée. Aussi, pensons-nous qu'il est préférable de trouver une meilleure forme de lissage. De toute façon, à l'heure actuelle, l'effet de ces défauts s'identifie immédiatement et sans ambiguité sur les images traitées(Fig. 3.3(4a et 4b), p. 149 bis).

La comparaison de plusieurs enregistrements réalisés dans des conditions différentes permet de confirmer les informations, les défauts variant d'une fois à l'autre parce qu'on ne replace jamais exactement l'objet dans la même portion du faisceau.

A ce propos, nous pouvons souligner l'intérêt de la méthode en tant que moyen d'analyse non destructif dans le cas de l'étude des objets géologiques surtout. En effet, si pour une raison quelconque, par exemple la perte accidentelle du faisceau synchrotron (qui arrive de moins en moins souvent, il est vrai), un enregistrement doit être recommencé, il n'y a aucun problème. Dans le cas des objets biologiques, les effets d'irradiation successives peuvent par contre modifier considérablement les caractéristiques de l'objet étudié et peuvent obliger à refaire une expérience manquée avec un autre échantillon.

.../...

Conclusion du § 2.2.1 :

Les différents problèmes liés au faisceau peuvent être corrigés de manière relativement satisfaisante. La discussion sur l'harmonique 2 doit être poursuivie avec la prise en compte de la réponse finale du détecteur étudiée au paragraphe suivant.

2.2.2 Influence du détecteur : généralités

Nous avons vu au § 2.1 comment on peut extraire la masse par unité de surface d'un élément chimique en faisant le rapport de deux signaux enregistrés à deux longueurs d'onde différentes, pour un détecteur supposé linéaire. Comme nous travaillons en éclairage quasi monochromatique, nous raisonnerons toujours en nombre de photons, car le lien avec les propriétés statistiques de l'image est immédiat.

Au paragraphe 2.1, nous avons étudié la réponse d'un seul élément de résolution du détecteur. En fait, l'image qui va être enregistrée ne peut être assimilée à une mosaïque "d'éléments de résolution" indépendants que si on suppose quelques conditions supplémentaires, que nous examinerons en premier (§ 2.2.2 a)). Nous examinerons ensuite les conditions requises pour pouvoir exploiter numériquement le signal : le fait de travailler en absorption apporte un certain nombre d'avantages qui sont discutés au § 2.2.2 b).

Enfin, nous consacrerons le § 2.2.3 à l'étude de deux détecteurs d'images très employés dans ce domaine : la photorésine et la plaque photographique.

a) Extension de l'information ponctuelle à une information bi-dimensionnelle

Dans le cas d'un détecteur linéaire et homogène, on peut généralement supposer que la réponse percussionnelle tombe à zéro très rapidement en dehors d'une certaine zone de diamètre d_o. On peut alors assimiler l'image à une juxtaposition de cellules de dimension d_o ; plus exactement, l'étude quantitative d'une telle image n'est significative que pour une cellule d'analyse de taille supérieure à d_o.

.../...

. Cas d'un microscope à balayage ou d'une rangée de détecteurs.

Dans le cas d'un microscope à balayage, il n'y a pas de difficulté d'interprétation puisque l'ensemble d'une fente et d'un compteur reconstitue, lorsqu'on le déplace, u bon modèle de détecteur linéaire et invariant par translation. La largeur d_o de la fente définit la taille de l'élément de résolution qui, de plus, ne dépend pas de l'amplitude du signal. C'est également la même situation avec une mosaïque de détecteurs indépendants à 1 ou 2 dimensions.

. Cas d'une résine ou d'une plaque photographique : effets de voisinage.

Dans un détecteur d'images comme la plaque photographique ou la photorésine, il peut exister des "effets de voisinage" qui ne sont pas représentables simplement par la convolution par une fente, même à "bords adoucis". A cause du processus de diffusion chimique du révélateur pendant le développement, on peut avoir la situation suivante :

- on peut attribuer une limite de résolution d_o à l'image latente,
- les effets de voisinage se traduisent par une distance de diffusion chimique du révélateur d_c.

Dans toute zone de l'image où il n'y a pas de forte discontinuité, celle-ci peut être considérée comme une mosaïque "fidèle" de détecteurs de taille d_o dont on peut calibrer la réponse par exposition sous des zones uniformément éclairées, d'éclairements connus. Dès qu'une forte discontinuité se situe à une distance du point d'observation inférieure à d_c, l'image est modifiée d'une manière complexe, et qui n'est pas simplement une convolution

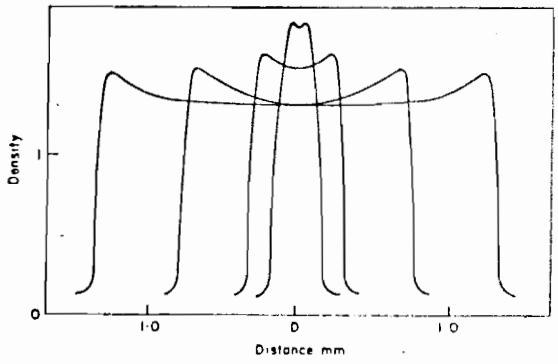
. Dans le cas de la plaque photographique, les effets de voisinage (effet de bord de plage, effet Eberhard) peuvent être importants dans certains cas (figure 2.2(16)).

.../...

L'effet de voisinage est dû à des variations locales d'efficacité du révélateur au voisinage des discontinuités de densité de forte amplitude.



Effet de bord de plage



Effet Eberhard

Figure 2.2(16) d'après {2.2(6)}

Cet effet intervient surtout dans le cas d'émulsions développées à faible contraste dans un révélateur dilué, lorsque l'agitation est insuffisante {2.2(6)}. Dans notre cas, les plaques sont développées au contraire avec un contraste élevé et un révélateur vigoureux. Les effets de voisinage sont difficiles à identifier avec certitude pour nos plaques par le simple examen des zones de fortes discontinuités de densité. Seule l'étude de la F.T.M. de l'émulsion permettrait une évaluation précise (fig. 2.2(17)). Il serait de toutes manières possible de minimiser ces effets de voisinage par circulation forcée du révélateur sur la plaque à l'aide d'un barbotage à l'azote.

.../...

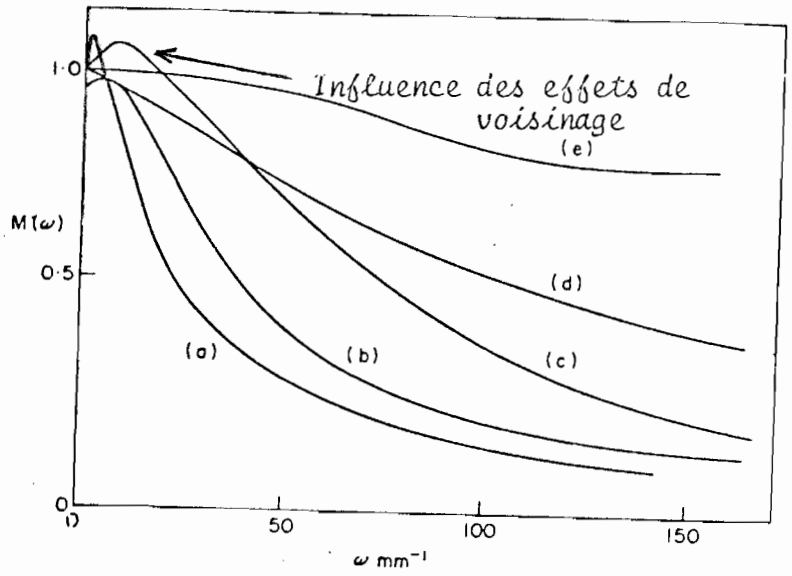


Figure 2.2(17) : FTM de différents types de film d'après {2.2(6)}

. Dans le cas de la résine, il semble que les effets de voisinage puissent être très importants. Par exemple, dans une résine négative(*), une faible partie exposée, entourée de régions non exposées, pourra être enlevée en bloc lors de la dissolution par le solvant des régions non exposées {2.2(7)}. La résine ne peut pas être modélisée par une réponse linéaire simple lorsque de tels effets interviennent. Cette condition de "localité" de la réponse du détecteur est très importante. Nous *supposerons par la suite qu'elle est réalisée*, sauf peut-être dans le cas de la résine photosensible où une étude reste à faire à ce sujet, pour autant que nous le sachions.

b) Caractéristiques imposées au détecteur par la méthode d'absorption différentielle

Avant d'examiner en détail les propriétés des différents détecteurs, nous analysons quelles sont les caractéristiques requises par la méthode de microanalyse d'absorption X.

(*) Une résine négative est une résine pour laquelle les parties exposées sont plus résistantes à l'action du solvant de révélation que les régions non exposées.

.../...

. *Homogénéité.*

Le détecteur, si c'est un détecteur d'image, n'a pas besoin d'être homogène. En effet, le facteur de proportionnalité entre le nombre de photons reçus et la réponse du détecteur, même s'il varie spatialement, s'élimine lorsqu'on fait le rapport des deux réponses (voir § 2.1, équation E2.1(19)). Malheureusement, cet avantage n'est pas utilisable avec une résine ou une plaque photographique, parce que les deux images sont enregistrées en des endroits différents et l'homogénéité reste requise. Par contre, on peut tirer parti de cet avantage à l'aide d'une (hypothétique) mosaïque de détecteurs, stables dans le temps, et où les deux images sont enregistrées l'une après l'autre, au même endroit.

Si on peut enregistrer les deux images dans ces conditions, on est alors ramené à l'étude d'un détecteur ponctuel. Nous supposerons qu'un tel détecteur est caractérisé par une réponse spectrale $R_\lambda(N)$ où N est le nombre de photons reçus, supposés monochromatiques, de longueur d'onde λ.

. *Dynamique.*

Le détecteur n'a pas besoin d'avoir une dynamique élevée. En effet, les détecteurs présentent en général un seuil et une saturation. Ceci définit une plage de travail caractérisée par le rapport du nombre de photons correspondant aux deux extrémités de la partie rectiligne de la caractéristique.

En général, en microanalyse d'absorption, le rapport des deux signaux enregistrés de chaque côté du seuil est faible, à l'exception du cas limite de l'absorption par un métal pratiquement pur au voisinage d'un seuil. (Par exemple, pour 5 μm de fer pur, on a un rapport des deux signaux de l'ordre de 3,5 au seuil K).

.../...

Si les quantités à détecter sont faibles, il suffit donc de choisir un point de fonctionnement tel que l'excursion de signal, lors des deux enregistrements de part et d'autre du seuil, reste dans la zone de travail utile. La saturation reste cependant une limitation importante, parce qu'elle interdit l'amélioration de la précision de la mesure par augmentation du temps d'enregistrement.

. *Calibration.*

On a juste besoin d'une calibration relative du détecteur. Mesurant des réponses R_1 et R_2, il suffit de savoir qu'elles correspondent respectivement à des "nombres de coups" $N_{c1} = kN_1$ et $N_{c2} = kN_2$, où N_1 et N_2 sont les nombres de photons reçus, inconnus. On a évidemment, d'après (E2.1(9)) :

$$\text{signal vrai} = \frac{1}{\Delta\mu}\left[\text{Log}(N_2)-\text{Log}(N_1)\right] = \frac{1}{\Delta\mu}\left[\text{Log}(N_{c2})-\text{Log}(N_{c1})\right]$$

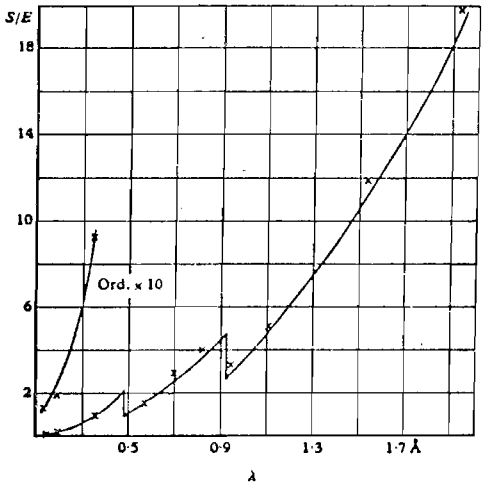
Une telle calibration relative est beaucoup plus simple qu'une calibration absolue ; il suffit de mesurer la réponse du détecteur pour des objets uniformes absorbants de transmittances connues.

. *Réponse spectrale.*

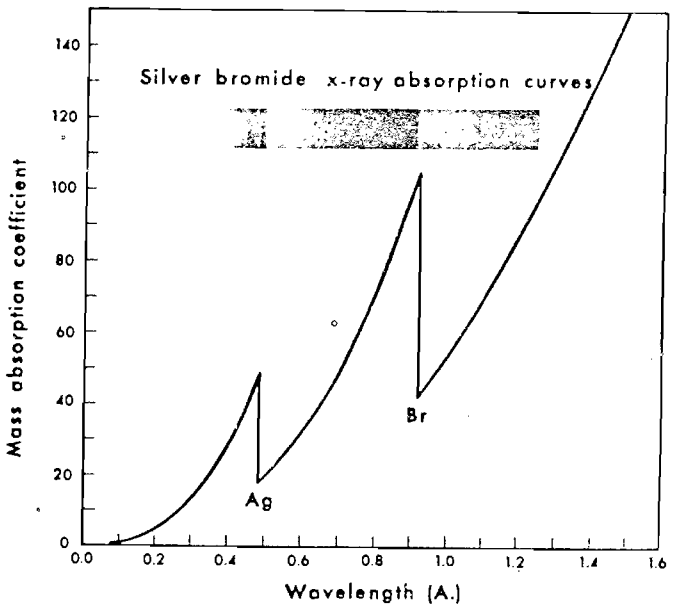
La variation de la réponse spectrale du détecteur intervient peu. En effet, les deux enregistrements, pris de part et d'autre d'un seuil d'absorption, correspondent à des longueurs d'ondes très voisines. Par exemple, pour la localisation du fer, le décalage $\frac{\delta\lambda}{\lambda}$ nécessaire pour nos enregistrements est inférieur à 4 %. La plupart des détecteurs ont une courbe de réponse continue et à variations assez lentes. On peut donc négliger en général la faible variation de la réponse spectrale. Une exception cependant : la plaque photographique voit sa sensibilité varier brusquement au voisinage d'un seuil d'absorption du brome ou de l'argent. Il sera donc délicat, pour le moins, de faire la détection de l'argent par microanalyse d'absorption en utilisant une plaque

.../...

photographique comme détecteur. La variation de la sensibilité des émulsions photo suit les variations de l'absorption des rayons X par les halogénures d'argent, dans le domaine des X durs {2.2(8)} et fig. 2.2(18a). Dans le domaine des X mous, l'absorption par la gélatine intervient alors en plus {2.2(9)}.



(a)



(b)

Figure 2.2(18 a) : *Variation de la sensibilité d'une plaque photographique en fonction de la longueur d'onde (d'après {2.2(8)}).*

Figure 2.2(18 b) : *Variation en fonction de la longueur d'onde du coefficient d'absorption du bromure d'argent (d'après {2.2(11)}).*

La proportion des photons *absorbés* nécessaires à former une densité optique de 1 sur la plaque varie assez peu dans l'intervalle 0,5 à 2 Å {2.2(10)}.

C'est donc essentiellement le nombre de photons absorbés qui détermine la sensibilité de la plaque. Ce nombre est proportionnel à $1-e^{-\mu z}$ où μ est le coefficient d'absorption des halogénures d'argent et z l'épaisseur équivalente traversée.

Pour une émulsion fine ($\mu z \ll 1$), le nombre de photons efficaces pour la formation de l'image est proportionnel à μz. La variation du coefficient μ {2.2(11)} explique donc la variation de sensibilité (fig.2.2(18 b)).

.../...

. *Bande passante.*

S'il n'y avait pas le problème de la fluorescence parasite et de l'harmonique 2, il ne serait pas nécessaire d'utiliser un détecteur à bande passante étroite. Quand on travaille avec un compteur proportionnel ou un détecteur solide, on peut utiliser un monocanal qui ne va prendre en compte que les impulsions dont la hauteur correspond à des photons de longueur d'onde λ. On s'affranchit ainsi de l'harmonique 2 transmis et de la fluorescence créée par le faisceau de longueur d'onde λ. On peut, par contre, être sensible à la fluorescence créée par les harmoniques, mais avec une contribution certainement très faible.

Dans le cas d'une plaque photographique, il y a additivité des réponses relatives à λ, $\lambda/2$ et à la fluorescence. Par suite de la décroissance de l'absorption des rayons X dans l'émulsion (typiquement $\mu = k\lambda^3$), on peut s'attendre pour la longueur d'onde $\lambda/2$ à une diminution d'un facteur 8 de la sensibilité en nombre de photons (un facteur 4 en énergie). Si on se reporte à la courbe de sensibilité en énergie donnée par Cosslet et Nixon (fig. 2.2(18 a)), on a effectivement un facteur 4 quand on passe de 1,6 Å à 0,8 Å.

Compte tenu de la diminution de la sensibilité de la plaque photographique avec la longueur d'onde, on peut donc s'attendre à une contribution de l'harmonique 2 à la réponse de la plaque de l'ordre de 1,5 %.

Finalement, l'harmonique 2 ne devient très gênant que pour les zones de l'objet de transmittance inférieure à 3 % environ.

Un calcul simple montre (voir annexe 7, en page 7 de l'article) que l'erreur systématique relative commise en négligeant dans le calcul des concentrations la présence de l'harmonique 2 est, dans le cas le plus défavorable, de l'ordre du pourcentage d'harmonique 2. De plus, une calibration préalable à l'aide d'échelons absorbants connus formés du métal recherché permet de corriger cette erreur. Il faut supposer bien sûr la reproductibilité du taux d'harmoniques entre la calibration et l'enregistrement, ce qui peut rendre difficile la comparaison d'expériences effectuées à plusieurs semaines d'intervalle.

.../...

2.2.3 Détecteurs : étude particulière des résines et émulsions photographiques

a) Difficultés liées à l'emploi des résines

A l'heure actuelle, il n'est pas possible d'obtenir des données quantitatives à partir des résines (voir à ce sujet la remarque faite par A. ENGSTROM {2.2(12)}, ainsi que l'article de J. Wm. Mc GOWAN et M.J. MALACHOWSKI {2.2(13)}). Le fait qu'on ne puisse pas, à partir d'une image sur résine, remonter à l'information quantitative dans l'objet tient à la fois au fonctionnement de la résine en tant que détecteur, et au mode d'observation utilisé.

Généralement, on utilise le microscope électronique à balayage lorsqu'on désire atteindre la résolution ultime de la résine. Il est cependant parfaitement possible d'utiliser un microscope optique pour cette observation, si on ne désire pas de résolutions inférieures à 0,5 µm.

. *Comportement de la résine.*

La réponse de la résine à une irradiation X donnée peut être caractérisée soit par l'épaisseur restant après dissolution par un solvant, soit par la vitesse de dissolution du polymère.

Les études ont été surtout conduites en vue d'applications à la microlithographie. Les objets exposés sont à fort contraste et, dans ce cas, la photorésine est particulièrement adaptée à l'obtention de motifs à bords très raides {1.2(2)}.

Dans le cas de la microscopie, on observe souvent des objets à faible contraste. Dans ce cas, le comportement de la résine est moins bien connu. On sait cependant que, dans ce cas, le contraste est très élevé, donnant une réponse pratiquement binaire. Aucune étude quantitative n'a été faite jusqu'à présent. De plus, le manque de reproductibilité et surtout le manque d'homogénéité de la réponse de la résine sur un champ de l'ordre du cm^2 semblent introduire des causes d'erreurs supplémentaires incontrôlables.

.../...

. *Observation au microscope électronique à balayage.*

La résine développée présente une image en relief qu'on peut caractériser par les différentes hauteurs du profil. Le signal du microscope électronique à balayage est surtout sensible aux pentes du relief obtenu après métallisation de l'image. La relation entre la hauteur des reliefs sur la résine et le signal détecté dans l'image électronique n'est donc pas simple. Pour améliorer l'étude des images sur résines, il a été proposé de prendre des vues de la résine sous différents angles afin de mieux déterminer ces hauteurs par un procédé stéréoscopique {2.2(14)}.

La conjonction des facteurs intrinsèques à la résine et des facteurs dus à l'observation rend à l'heure actuelle une calibration difficile. En ce qui concerne la sensibilité des résines, celle-ci est très faible pour les rayons X de longueur d'onde de 1 à 2 Å, domaine où nous avons travaillé. En effet, c'est essentiellement l'absorption par le carbone qui définit la sensibilité ; il faut typiquement une minute de pose en faisceau synchrotron blanc pour obtenir une image, c'est-à-dire qu'en rayonnement monochromatique, dans ce domaine de longueur d'onde, il faudrait un temps de pose de plusieurs dizaines d'heures.

Conclusion :

* A l'heure actuelle, la résine est très bien adaptée à la microlithographie X, c'est-à-dire à la réalisation d'objets binaires.

* L'utilisation dans le domaine de la microscopie conduit à des images à très haute résolution en X mous, mais on ne sait pas, à l'heure actuelle, les interpréter quantitativement. De plus, la sensibilité est très faible en X durs.

.../...

b) Les plaques photographiques : reproductivité et homogénéité

Nous nous proposons d'étudier ici comment les plaques photographiques peuvent donner des résultats quantitatifs.

. *Reproductivité.*

Le fabricant ne peut pas garantir une courbe de réponse, qui s'appliquerait à toutes les plaques d'un même type. Des variations de sensibilité peuvent apparaître, même dans des plaques provenant d'un même lot de fabrication, par suite du vieillissement et des conditions de développement.

Néanmoins, pour des plaques de la même boîte, développées le même jour dans des conditions identiques (cas le plus fréquent dans nos enregistrements), l'écart entre les courbes de noircissement est inférieur à 10 %. Pour s'affranchir de cette difficulté, nous enregistrons sur *une même plaque* les deux images prises de part et d'autre du seuil d'absorption, ainsi qu'un coin de calibration, formées de feuilles d'aluminium d'épaisseurs croissantes. A l'avenir, nous envisageons de raffiner la procédure en enregistrant deux images d'un coin fait du métal recherché, exposé également de part et d'autre du seuil d'absorption.

. *Homogénéité.*

Une faiblesse des détecteurs d'images réside dans le problème de l'homogénéité de la réponse sur le champ utilisé. Deux points homologues, images d'un même point de l'objet, sont enregistrés sur la plaque en deux points éloignés de l'ordre du cm l'un de l'autre. Si le détecteur n'est pas homogène, on ne peut pas relier simplement les réponses en ces deux points.

Les images sont disposées sur la plaque de façon que des points homologues aient la même coordonnée X lors de l'analyse au microdensitomètre (figure 2.2(19)).

.../...

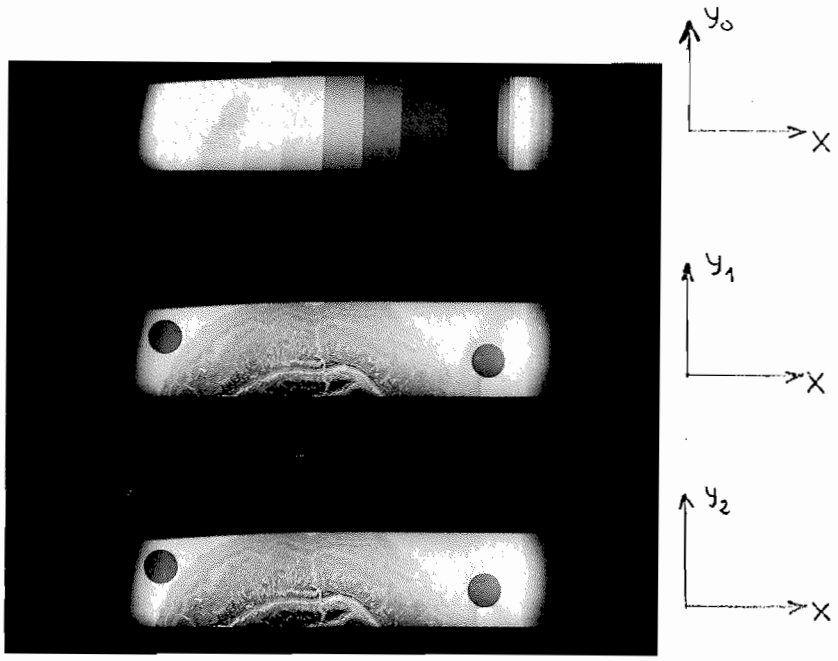


Figure 2.2(19): *L'analyse des plaques au microdensitomètre s'effectue parallèlement à l'axe horizontal x du faisceau synchrotron.*

On pourrait donc, à la limite, avoir une variation de la sensibilité de la plaque suivant l'axe horizontal X, compte tenu des remarques faites au § 2.2.2 b). (Le lissage par balayage mentionné au § 2.2.1 ne concerne que les inhomogénéités *d'éclairement incident*). En ce qui nous concerne, l'homogénéité de la plaque photographique ne nous semble pas devoir être mise en cause actuellement, compte tenu des autres causes d'erreur.

c) Les plaques photographiques : calibration

Ce problème est fondamental pour l'obtention de résultats quantitatifs, mais du fait de la réponse presque linéaire des plaques dans le domaine X, la calibration intervient simplement comme une correction des écarts à la linéarité.

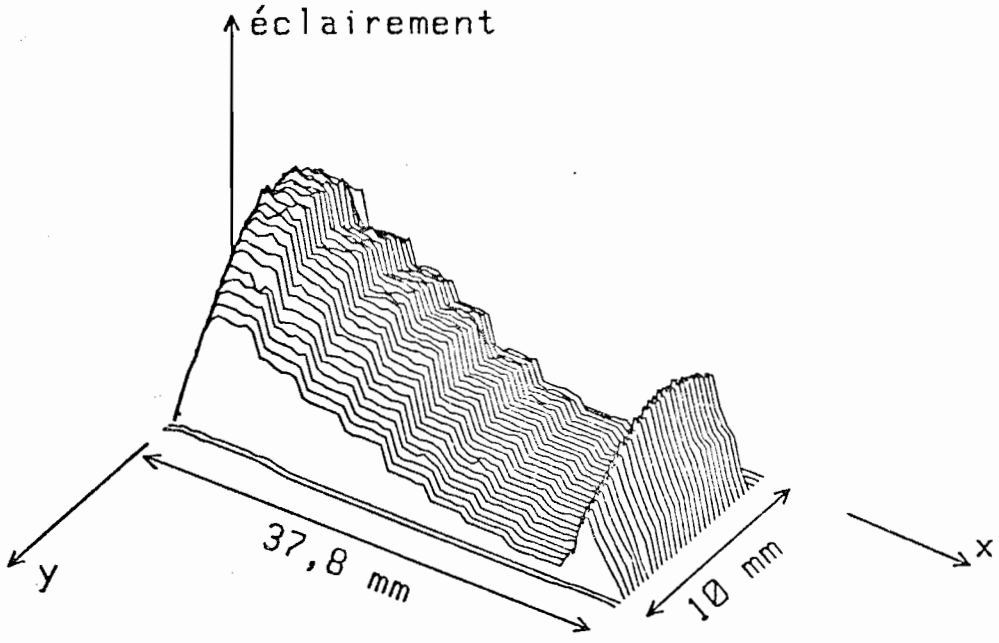
.../...

. *Méthode de calibration.*

La calibration peut se faire de deux façons différentes : soit on expose la plaque avec un éclairement donné pendant des temps croissants, soit on expose la plaque avec le même temps mais avec des éclairements croissants. Ces deux procédés sont équivalents dans notre cas, parce que la loi de réciprocité et d'intermittence est très bien vérifiée dans le domaine des rayons X {2.2(15)}.

Le mode de calibration que nous avons choisi consiste à exposer un échelon absorbant à l'aide du faisceau synchrotron dans les mêmes conditions de lumination que les objets étudiés et avec une longueur d'onde identique à celle d'une des deux images (c'est-à-dire d'un côté d'un seuil d'absorption) (voir figure 2.3(4)). Cette procédure est plus facile à mettre en oeuvre que celle des temps de pose croissants.

L'échelon est constitué par des feuilles d'aluminium d'épaisseur croissante suivant l'axe horizontal. La carte des densités obtenues est visualisée sur la figure 2.2(20).



Répartition d'éclairement après atténuation par un échelon en aluminium.

Figure 2.2(20)

.../...

Le facteur de transmission des feuilles absorbantes a été mesuré à l'aide d'un compteur proportionnel à flux gazeux (voir § 2.3.5). Les mesures étant réalisées en rayonnement monochromatique ($\frac{\Delta\lambda}{\lambda} < 10^{-3}$), on évite un certain nombre de problèmes liés à l'intégration des transmittances pour les différentes longueurs d'onde. Signalons que, jusqu'à présent, les calibrations des plaques haute résolution utilisées en microscopie X avec des tubes X classiques étaient souvent faites en rayonnement non monochromatique par manque de flux. De ce fait, les résultats obtenus alors ne sont pas directement comparables aux nôtres.

Pour l'instant, la faible précision de notre première mesure de calibration des transmittances n'a pas permis de mettre en évidence un écart significatif par rapport aux épaisseurs annoncées par le fabricant des feuilles d'aluminium (voir § 2.3.5).

Notre méthode de calibration suppose implicitement l'homogénéité des éclairements et de la sensibilité de la plaque suivant l'axe x (voir figure 2.2(20)).

La répartition d'éclairement, après intégration mécanique, présente, suivant l'axe horizontal, de faibles défauts d'homogénéité qui sont assez bien reproductibles entre deux poses voisines comme l'indiquent les densitogrammes de la figure 2.3(6), et qui, en tout état de cause, ne dépassent pas 1 %. En toute rigueur, pour corriger cet effet, il faudrait percer des trous dans l'échelon en aluminium afin de connaître la densité que présenterait la plaque exposée sous feuille d'aluminium, à l'endroit où on fait la mesure. Suivant l'axe vertical, on a un éclairement qui varie de façon gaussienne (fig. 2.2(6)).

. *Allures des courbes de calibration.*

En faisant plusieurs balayages au microdensitomètre, parallèlement à l'axe horizontal pour différentes valeurs de y, on trace une famille de courbes de réponse : densité optique en fonction de la transmittance de la feuille absorbante ; ces courbes ont l'allure indiquée par la figure 2.2(21). Elles diffèrent seulement par la variation d'éclairement suivant l'axe y.

.../...

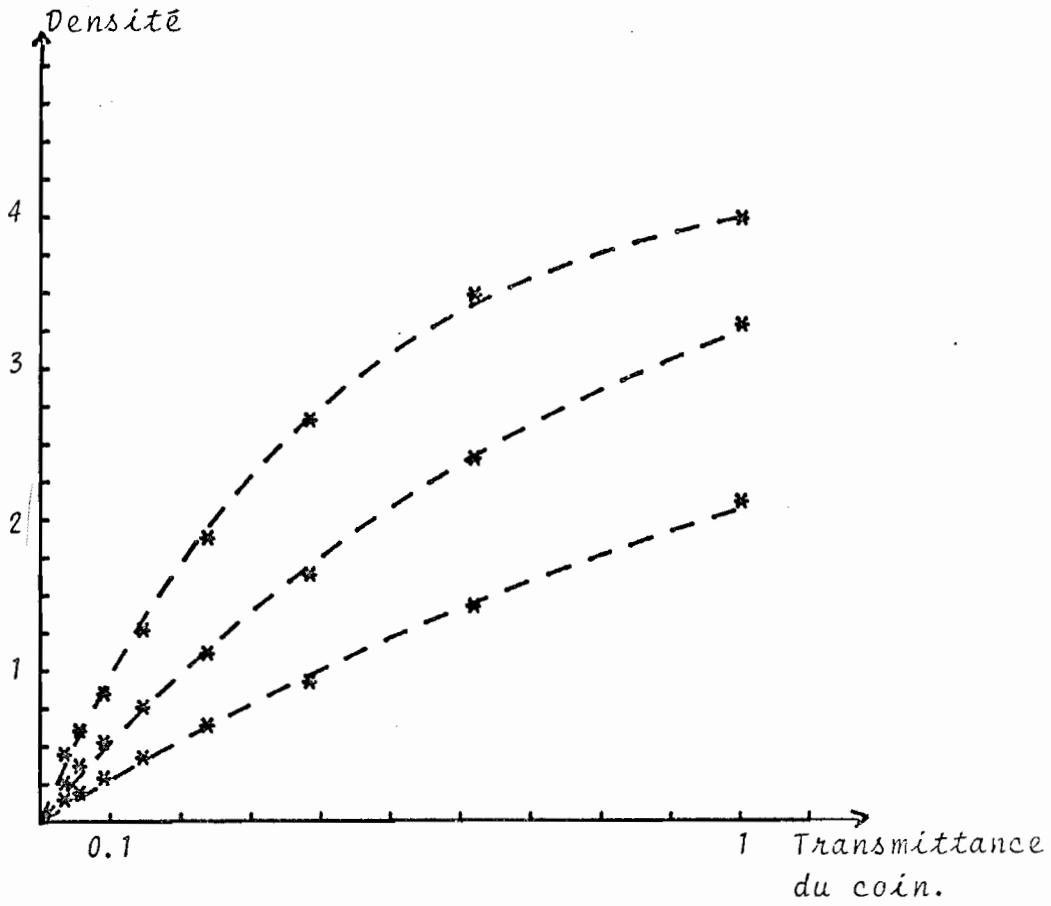


Figure 2.2(21) : Courbes de densité des plaques.

Les courbes de la figure 2.2(21) ne diffèrent que d'un facteur d'échelle suivant l'axe des abcisses. Mais nous n'avons pas besoin de connaître ce facteur d'échelle, d'après la remarque faite au § 2.2.2 b) : une calibration relative suffit. Dans la mesure où les courbes densité/ lumination ont un comportement linéaire jusqu'à des densités de l'ordre de 0,5 (avec un écart à la linéarité de l'ordre de 8 % pour D = 0,5), on peut se passer de calibration en première approche.

.../...

. *Exploitation des courbes de calibration.*

On calcule alors le *rapport* des densités optiques des plaques pour deux points homologues, afin d'en déduire une première estimation de la masse surfacique de l'élément recherché (voir § 3.3). La calibration intervient comme une correction de linéarité. Vu la forme des courbes de la figure 2.2(21), on peut d'abord penser à une correction de linéarité donnant une fonction parabolique, conduisant à une courbe de calibration de la forme :

$$D = N_o(1 - k\,N_o) \qquad \text{(E2.2(9))}$$

où D est la densité optique, N_o le nombre de photons reçus et k un coefficient de non-linéarité qu'un ajustement au sens des moindres carrés permet d'estimer.

En fait, cette formule ne tient pas compte du phénomène de saturation de la plaque , et le modèle fonctionne imparfaitement. Il faut utiliser une autre fonction d'ajustement qui soit suggérée par un modèle théorique de réponse de la plaque. On peut, en effet, dans le domaine des rayons X, développer un modèle simple qui fonctionne de façon satisfaisante.

. *Modèle de réponse de la plaque.*

On représente la plaque par une mosaïque de détecteurs dans lesquels il peut y avoir, après développement, soit un grain développé si la cellule élémentaire a reçu au moins un photon, soit pas de grain développé du tout. On suppose tous les grains identiques. Dans ce cas, le calcul montre qu'on doit avoir la forme suivante pour la réponse de la plaque (voir annexe 3) :

$$D = D_S(1 - e^{-N/N_o}) \qquad \text{(E2.2(10))}$$

Ce modèle concorde assez bien avec les données expérimentales (voir figure 2.2(22)).

.../...

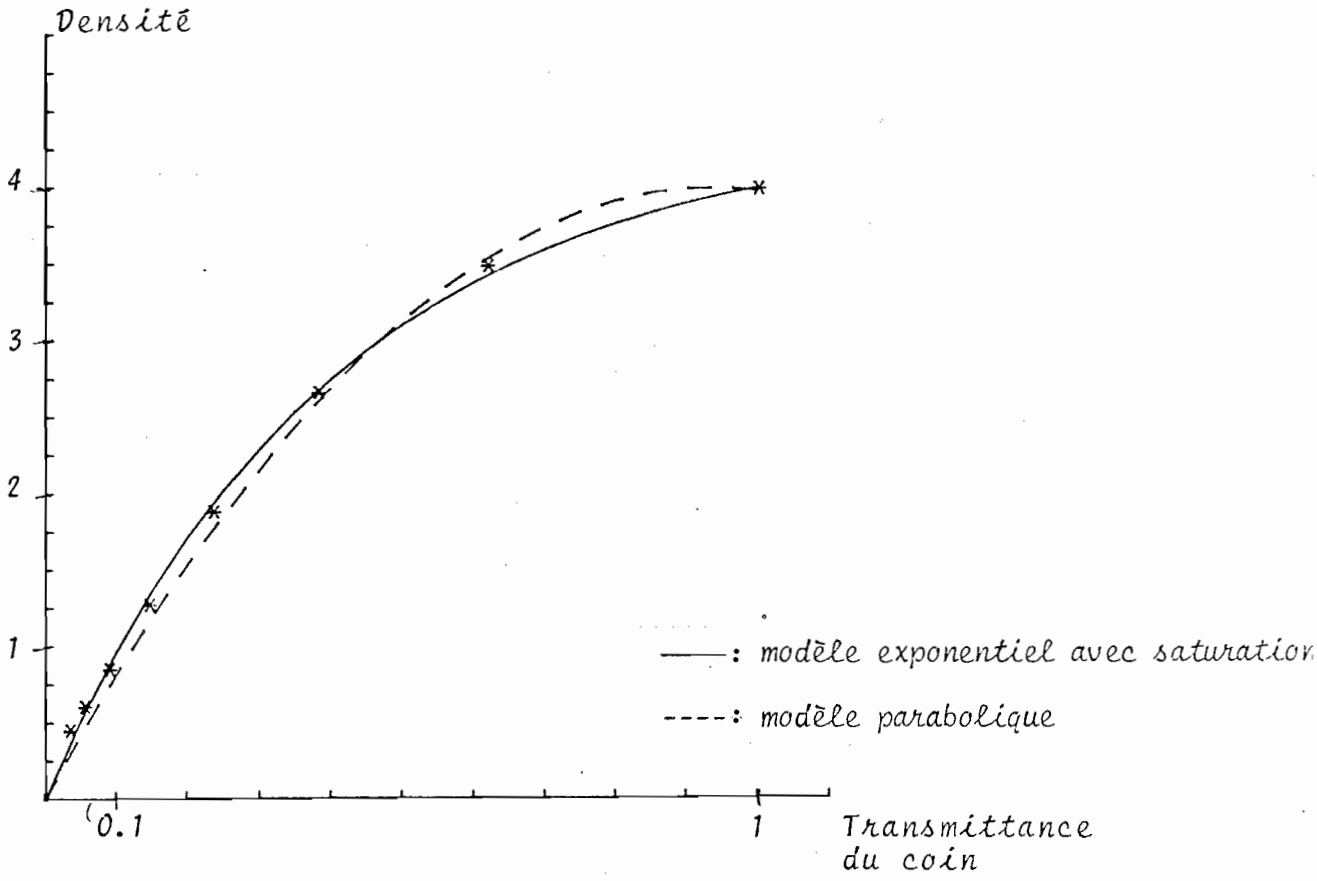


Figure 2.2(22) : Comparaison entre 2 modèles de courbe de réponse de la plaque

Notons que nos mesures, dans le domaine des faibles densités, sont perturbées par la présence d'harmonique 2 dans le faisceau. Le faible nombre de points dont nous disposons avec l'échantillon actuel ne permet pas de raffiner l'étude à ce point de vue. Nous détaillons l'influence de l'harmonique 2 sur la calibration un peu plus loin.

.../...

Le modèle conduisant à l'équation E2.2(10) ne s'applique bien qu'aux émulsions fines. En effet, il suppose une monocouche de grains d'argent. Les émulsions épaisses ont un comportement plus complexe. Une étude a été faite au C.E.A. {2.2(16)} sur la calibration des films habituellement utilisés en rayons X. Pour ces films, le modèle indiqué ci-dessus {E2.2(10)} est insuffisant, et il faut choisir un ajustement à l'aide de fonctions résultant de la composition de polynômes et d'exponentielles.

On pourrait néanmoins s'étonner qu'un modèle, dans lequel la cellule de résolution contient au plus un grain, s'applique à notre cas. En effet, nous avons dit au § 1.2.2 que la résolution de la plaque photographique dans le domaine 1 à 2 Å était donnée par le libre parcours des photoélectrons, c'est-à-dire une dimension (1 μm) très supérieure au grain (0,1 μm) dans le cas des plaques H.R. Nous montrons en annexe qu'une extension du modèle simple envisagé ci-dessus donne la même réponse (E2.2(10)), en tenant compte du fait qu'un grain peut être sensibilisé par un photon tombé à une certaine distance et non pas simplement dans sa cellule propre.

. *Influence de l'harmonique 2 sur la calibration.*

A l'heure actuelle, la présence d'harmonique 2 dans le faisceau (moins de 5 % à 1,72 GeV, moins de 1 % à 1,56 GeV) est une cause d'erreur systématique, dont tous les enregistrements que nous avons jusqu'à présent réalisés sont entachés.

Heureusement, les deux causes systématiques d'erreur (harmonique 2 et saturation de la plaque) n'interviennent pas simultanément. En effet, on peut représenter le signal enregistré après traversée d'une épaisseur d'échelon absorbant de la façon suivante :

$$S = R_1 (e^{-\mu x} + R_2 K e^{-\mu x/8}) \qquad \text{E2.2(11)}$$

S désigné le signal enregistré par la plaque,

.../...

R_1 désigne la réponse spectrale du détecteur pour la longueur d'onde λ, R_2 pour la longueur d'onde $\lambda/2$ (R_2/R_1 vaut environ 1/4 pour la plaque photographique à $\lambda = 1{,}6$ Å,

K désigne le pourcentage d'harmonique 2 avant la traversée de l'échantillon.

Le terme $e^{-\mu x}$ désigne la transmittance de l'échantillon pour la longueur d'onde λ, qui devient $e^{-\mu x/8}$ pour $\lambda/2$.

Traitant le terme dû à l'harmonique 2 comme une perturbation, on peut espérer corriger le signal de la façon suivante :

$$S_{corr} = S(1 - K \frac{R_2}{R_1} S^{-7/8}) \qquad \text{(E2.2(12))}$$

où S désigne le signal enregistré,

S_{corr} désigne l'estimation du signal "vrai".

Pour corriger le signal dans l'image de l'échantillon lui-même, on pourrait utiliser la même méthode si on suppose que tous les coefficients μ_i correspondant à des éléments différents sont divisés par le même facteur, voisin de 8 :

l'équation E2.2(11) devient ainsi :

$$S = R_1 \left(\exp-\left(\sum_i \mu_i x_i\right) + \frac{R_2}{R_1} \exp-\sum_i \frac{\mu_i}{8} x_i\right) \qquad \text{(E2.2(13))}$$

ce qui peut s'écrire, en posant $\overline{\mu x} = \sum_i \mu_i x_i$:

$$S = R_1 \left(\exp- \overline{\mu x} + \frac{R_2}{R_1} \exp- \left(\overline{\mu x}/8\right)\right) \qquad \text{(E2.2(14))}$$

qui est une forme tout à fait analogue à l'équation E2.2(11).

En fait, entre λ et $\lambda/2$ se trouveront certainement plusieurs seuils d'absorption, ne serait-ce que celui de l'élément sur lequel on travaille. Les différents termes $\mu_i(\lambda)$ et $\mu_i(\lambda/2)$ ne pourront plus se factoriser aussi simplement dans l'argument de l'exponentielle de l'équation E2.2(13).

.../...

Conclusion sur le problème des harmoniques.

La détermination des paramètres de saturation de la plaque peut se faire en négligeant l'harmonique 2 pour les fortes densités de la plaque, c'est-à-dire les faibles épaisseurs du coin de calibration. Par contre, une correction systématique pour les faibles densités ne semble possible qu'en utilisant l'autre méthode de calibration, basée sur la loi de réciprocité, et consistant à faire des expositions avec des temps de pose croissants.

Mais cette deuxième méthode de calibration doit se faire également avec précaution. En effet, si on répète des temps de pose "courts" (de l'ordre de 10 s pour une exposition totale de 5 min.), il faut éventuellement tenir compte de deux causes d'erreur qui pourraient se produire :

- l'incertitude liée aux temps d'ouverture et de fermeture de l'obturateur (sans doute inférieurs à la seconde et donc négligeables en première approche),
- le fait que la proportion d'harmonique 2 est sans doute plus élevée dans les dix premières secondes qui suivent l'ouverture de l'obturateur par suite du phénomène de chauffage du premier cristal par le faisceau blanc, évoqué au § 2.2.1.

Il paraît donc nécessaire d'utiliser un obturateur auxiliaire placé après le monochromateur et de fonctionner en régime permanent de température des cristaux.

Ensuite, à l'aide de cet obturateur et en déplaçant un cache, on pourra réaliser la calibration par temps de pose successifs. Cette manipulation ne peut se faire qu'à distance pour des raisons de radioprotection, et un montage nouveau devra être mis en place. En tout état de cause, il sera utile d'avoir des échelons de calibration faits du métal recherché dans l'échantillon ; la réalisation de tels échelons est délicate dans le domaine d'épaisseurs qui nous intéressent (0,1 μm à 100 μm).

En effet, pour les faibles épaisseurs, la manipulation de feuilles fines est délicate. D'autre part, le dépôt par métallisation sous vide ne permet pas d'atteindre des épaisseurs de 1 à 10 μm.

.../...

. *Limites ultimes des mesures en densité optique.*

Indépendamment des erreurs systématiques précédemment envisagées, les mesures en densité optique d'une plaque photographique sont limitées par ailleurs par deux facteurs qui sont la granularité de la plaque et le bruit de la chaîne de mesure du microdensitomètre. L'étude de la granularité est faite dans l'annexe 3. Avec les plaques haute résolution utilisées, l'incertitude due au bruit d'émulsion est de l'ordre de 1,5 % pour une fente d'analyse de 5 x 5 μm^2. (voir fig. 2.2(23)).

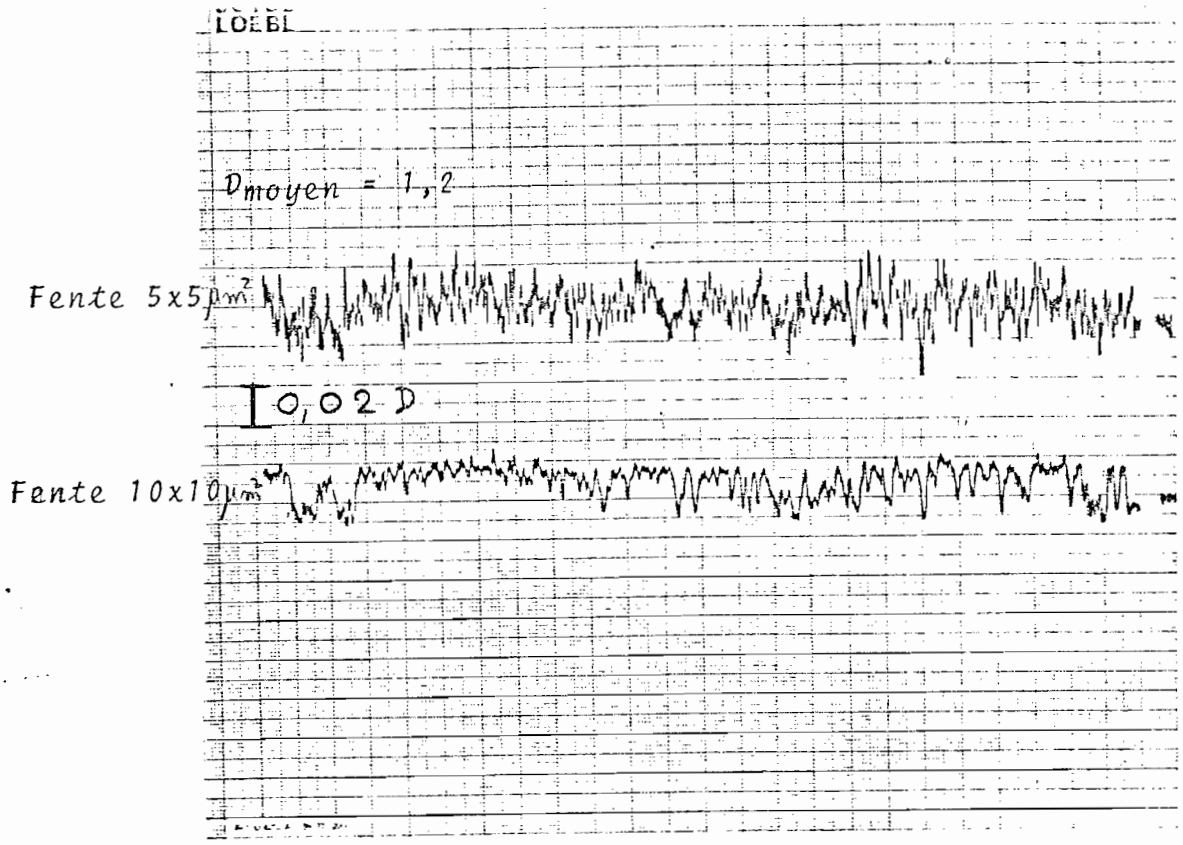


Figure 2.2(23) : *Mesures de granularité pour une plaque haute résolution.*

L'analyse d'une telle émulsion avec une hypothétique fente de dimension inférieure à 0,5 µm conduirait à des images numériques d'interprétation très difficile, par suite de l'importance croissante des fluctuations de granularité.

.../...

Pour des fentes d'analyse de surface plus importante, on est alors limité à 0,5 % environ par le bruit de la chaîne de mesure du microdensitomètre (voir § 3.1.3).

Conclusion sur le paragraphe 2.2.

A l'heure actuelle, les deux causes d'erreurs systématiques les plus importantes sont :

. la présence d'harmonique 2 dans le faisceau synchrotron,

. les difficultés de calibration des coins absorbants.

Le problème de l'harmonique 2 peut être résolu à l'avenir grâce aux nouveaux monochromateurs actuellement à l'étude. Ce problème intéresse essentiellement les utilisateurs de LURE travaillant en absorption. A l'heure actuelle, la seule manière de minimiser la proportion d'harmonique 2 consiste à travailler à 1,56 GeV, ce qui se traduit par une perte importante en flux. La plupart du temps, les expériences ont lieu à 1,72 GeV. Pour notre part, nous avons disposé de deux séances de 12 heures de faisceau à 1,56 GeV, et nous n'avons pu réaliser, par manque de temps, tous les tests que nous avions projeté de faire en disposant d'un faisceau contenant peu d'harmonique 2.

Il faudra par la suite améliorer les coins de calibration et raffiner la procédure pour pouvoir atteindre les limites d'erreurs imposées par la granularité de plaque et la chaîne de mesure photométrique du microdensitomètre.

2.3. ENREGISTREMENT D'UNE MICRORADIOGRAPHIE

Dans ce paragraphe, nous présentons le montage expérimental d'enregistrement des microradiographies que nous avons utilisé à LURE-DCI {2.3(1)}.

Pour les travaux rapportés dans cette thèse, nous avons disposé de quatre séances de 24 h (de novembre 1980 à novembre 1981), dont deux fois 12 h avec un faisceau d'électrons de 1,56 GeV. Le temps effectif de présence du faisceau utilisable a été de l'ordre de 80 %, ce qui est très bon, compte tenu de la situation actuelle dans les autres centres de rayonnement synchrotron.

2.3.1. La procédure expérimentale

Pour enregistrer une microradiographie, nous procédons comme il est indiqué sur la figure 2.3(1).

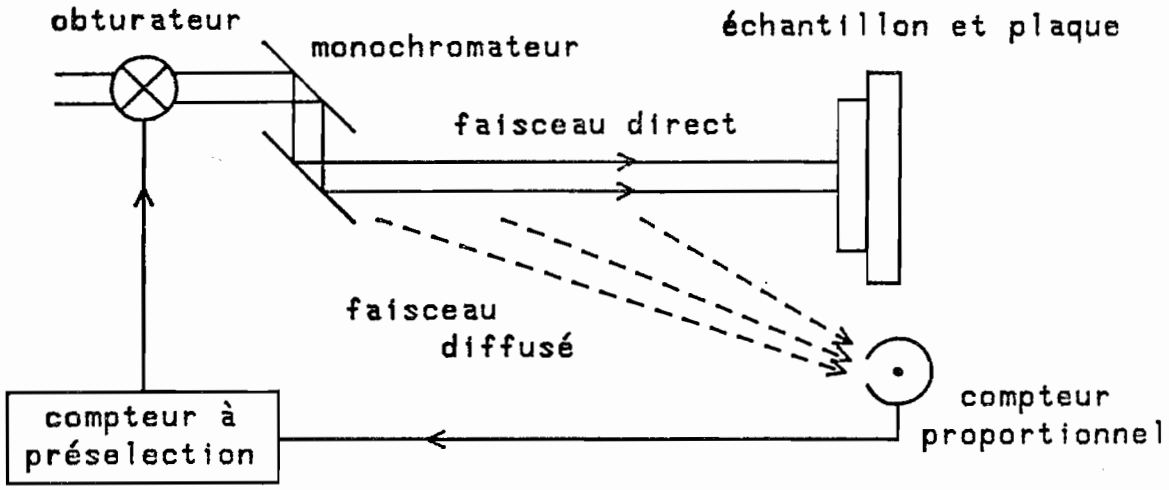


Figure 2.3(1) : Enregistrement d'une microradiographie

Le montage se compose de trois parties :

- l'obturateur et le monochromateur qui font partie du matériel propre au poste d'expérience,
- le système porte-échantillon et porte-plaque,
- le système de posemètre qui comprend un compteur proportionnel à flux gazeux (mesurant le rayonnement diffusé) et un compteur électronique à présélection qui commande l'obturateur.

Enfin, nous disposons également d'un deuxième montage mécanique permettant, à l'aide d'un compteur proportionnel, de tracer des profils de faisceau et de mesurer les échelons de calibration.

La procédure d'enregistrement est la suivante :

a) Recherche d'un seuil d'absorption

Tout d'abord, il faut rechercher les deux positions du monochromateur qui correspondent aux deux longueurs d'onde situées de part et d'autre du seuil d'absorption de l'élément choisi. A cette fin, un échantillon du métal recherché (ou d'un de ses oxydes) est placé dans le faisceau.

Le signal est détecté à l'aide d'un scintillateur couplé à un photomultiplicateur par une fibre optique. Ce détecteur a l'avantage de pouvoir intégrer le signal sur tout le champ et de pouvoir fonctionner sans être saturé avec le faisceau synchrotron direct.

Avec un compteur proportionnel, ayant une fenêtre d'entrée de 1 cm^2, il serait nécessaire d'atténuer le faisceau par un absorbant de transmittance inférieure à 10^{-3}, ce qui renforcerait les harmoniques et fausserait les mesures (une transmittance de 10^{-3} renforce l'harmonique 2 d'un facteur 400 environ en valeur relative).

b) Exposition de la plaque photographique

Un échantillon est mis en place à l'aide du dispositif décrit au § 2.3.3 et le monochromateur est réglé pour une longueur d'onde d'un côté du seuil d'absorption. On effectue alors la pose en se servant de l'obturateur X secondaire de la ligne de lumière. Dans les premières

.../...

expériences, la lumination était déterminée par chronométrage du temps de pose. A l'heure actuelle, nous utilisons un posemètre automatique que nous avons réalisé avec F. POLACK. Son fonctionnement est exposé au § 2.3.4. On change ensuite la longueur d'onde afin d'enregistrer la deuxième image de l'autre côté du seuil d'absorption avec la même lumination que la précédente. Les deux images sont enregistrées sur deux plages adjacentes de la même plaque. Enfin, une troisième pose de même lumination que les précédentes permet d'enregistrer sur une troisième zone de la plaque l'image d'un échelon de calibration. La figure 2.3(3) indique l'aspect de la plaque photographique après enregistrement et développement.

c) Développement

Les plaques sont développées pendant 5 minutes dans le révélateur préconisé par le fabricant (KODAK D.19).

La densité moyenne obtenue est alors de l'ordre de 2 pour des poses de 5 minutes avec un flux de 10^{10} photons/cm^2.s environ.

2.3.2. Le matériel commun à la ligne

Nous avons travaillé sur la ligne centrale de DCI, la plus éloignée de la source (24 m). Le matériel commun à la plupart des utilisateurs de cette ligne et qui reste constamment en place est le suivant :

a) le dispositif de sécurité d'obturation du faisceau dont nous nous sommes servis pour l'exposition des plaques,

b) le monochromateur "channel cut" à cristaux plans de silicium (utilisé en réflexion symétrique de type 220) avec le dispositif de commande en rotation par moteur pas à pas,

c) la pompe maintenant un vide primaire dans l'extrémité de la ligne. Ce vide est nécessaire pour deux raisons :

. d'une part, on minimise la diffusion et l'absorption par l'air,

. d'autre part, on empêche l'oxydation de la fenêtre en béryllium, située à l'extrémité de la ligne, par l'ozone créé par l'irradiation X.

.../...

Indépendamment de la corrosion de cette fenêtre qui doit rester étanche, il faut prévenir la formation d'oxyde de béryllium à cause de sa toxicité. Il pourrait en effet s'en échapper, en particulier lors des réglages nécessitant l'ouverture du bout de ligne, puisque cette fenêtre est le dernier élément de la ligne avant le monochromateur. En particulier, le repérage de la position du faisceau blanc à l'entrée du monochromateur nécessite d'ouvrir ce dernier (donc de casser le vide) pour y placer un papier sensible.

C'est pour ces raisons que la logique de l'armoire de sécurité empêche l'ouverture du faisceau tant qu'un vide convenable ne règne pas à l'extrémité de la ligne.

2.3.3. Montage de microradiographie

Il s'agit du dispositif mécanique permettant de mettre en contact l'échantillon et la plaque photographique pendant la pose. Il a été conçu et réalisé en 1977 par F. POLACK, D. PHALIPPOU et les ateliers de l'Institut d'Optique. L'ensemble est représenté sur la figure 2.3(2). Chaque échantillon est monté sur un cadre en duralumin sur lequel est tendu un film fin de mylar transparent (3 μm) qui porte l'échantillon (Voir figure 2.3(3)).

Un système à ressort permet de presser la plaque pendant la pose, une glissière verticale permet d'exposer successivement des plages différentes sur une même plaque. L'ensemble du porte-plaque et du porte-échantillon est animé pendant la pose d'un mouvement de translation horizontale sinusoïdal pour les raisons de lissage d'éclairement évoquées au § 2.2.1.

Enfin, un réglage en hauteur permet d'amener l'échantillon et la plaque en position dans le faisceau. On dispose en général d'un faisceau de 8 mm de hauteur sur 35 mm de large. Ce sont ces dimensions qui déterminent la surface qui peut être analysée à l'aide d'un seul couple de microradiographies.

.../...

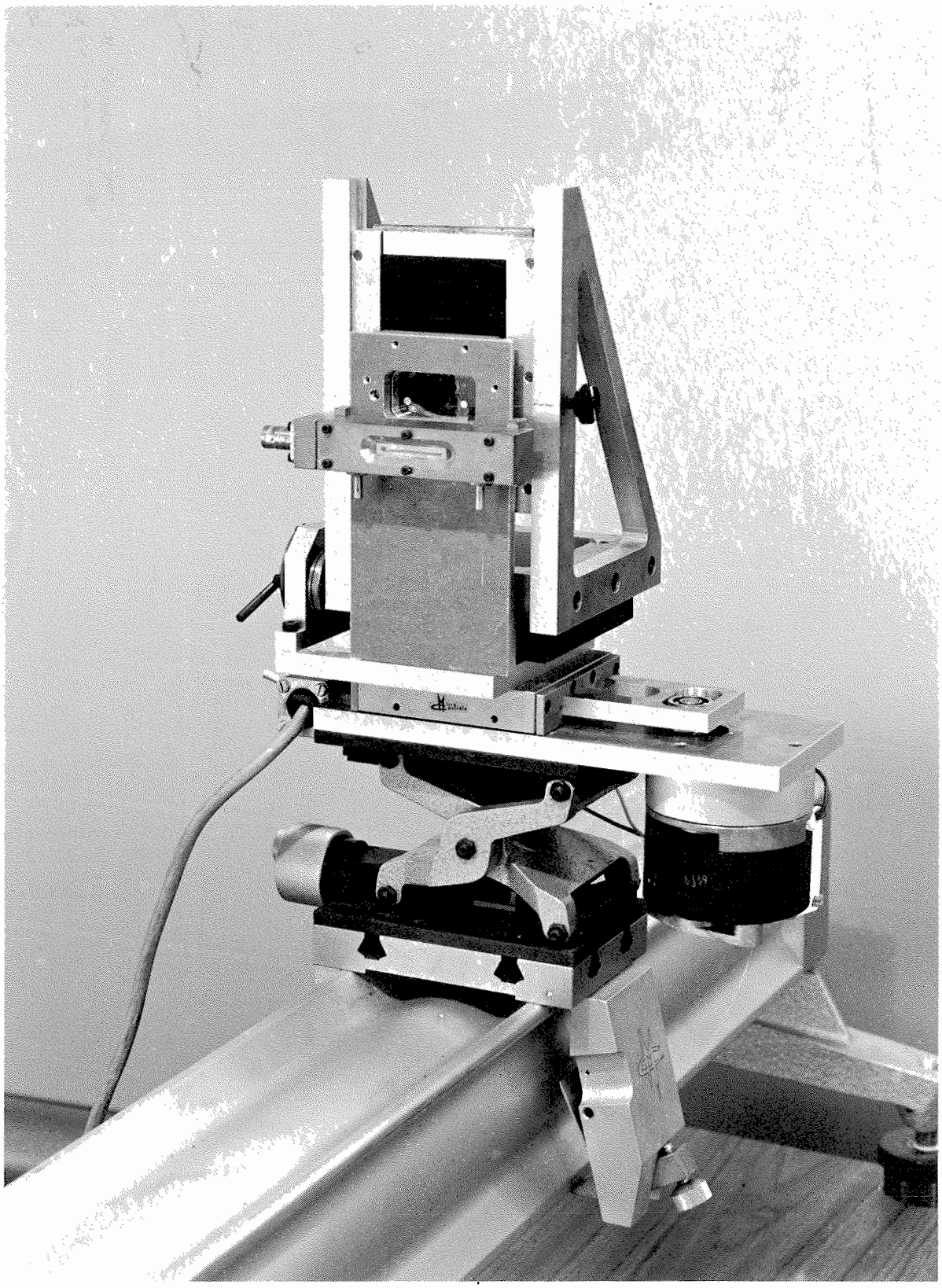
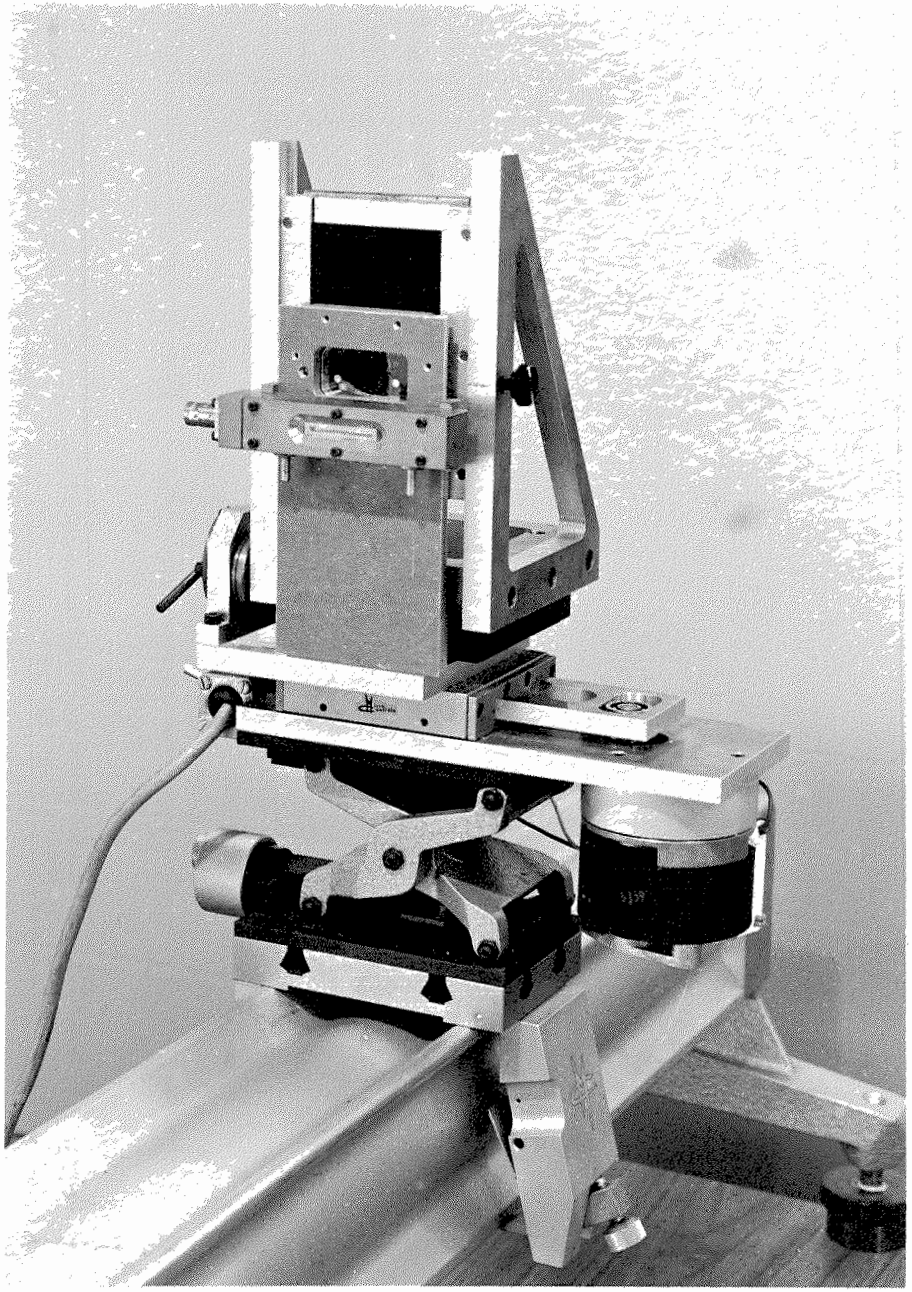


Figure 2.3 (2a) : Montage expérimental servant à l'enregistrement des microradiographies.



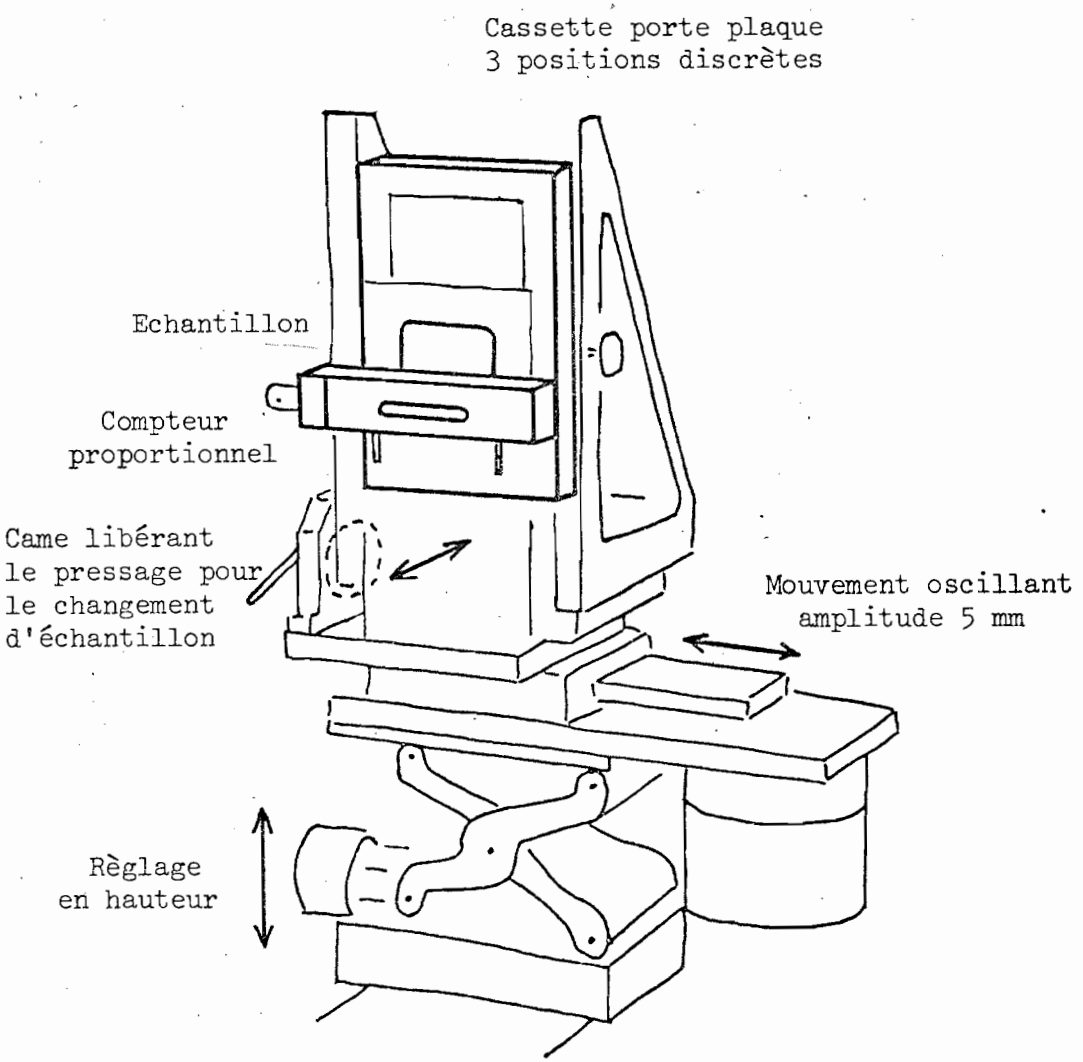


Figure 2.3 (2b) : Fonctionnement du montage.

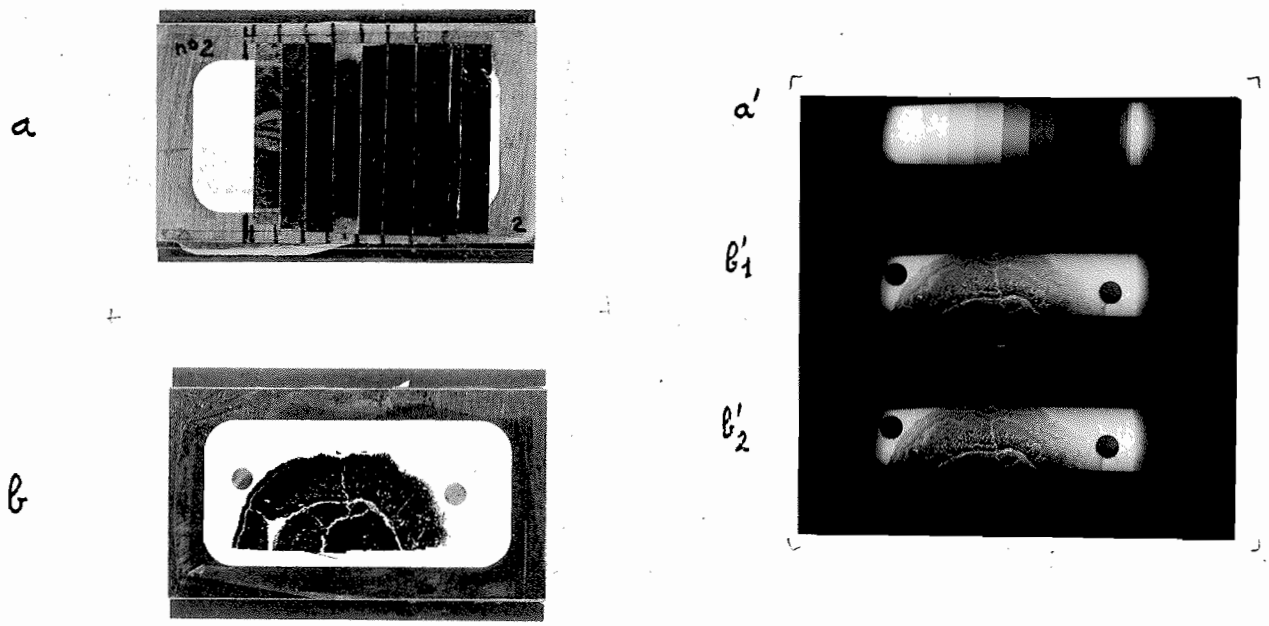


Figure 2.3(3) : *Microradiographie de contact : Objets et images à l'échelle 1.*

a) échelon en aluminium
a') gamme de gris obtenue
b) section d'un nodule polymétallique
b'1 et b'2) les deux images enregistrées de part et d'autre d'un seuil d'absorption.

2.3.4. Système de posemètre automatique à comptage de photons

Un système commercial complet adapté à notre problème n'existant pas, nous avons dû élaborer et construire un système nous-même. Ce système fonctionne de la manière suivante (Fig. 2.3(1) et Fig. 2.3(4)).

.../...

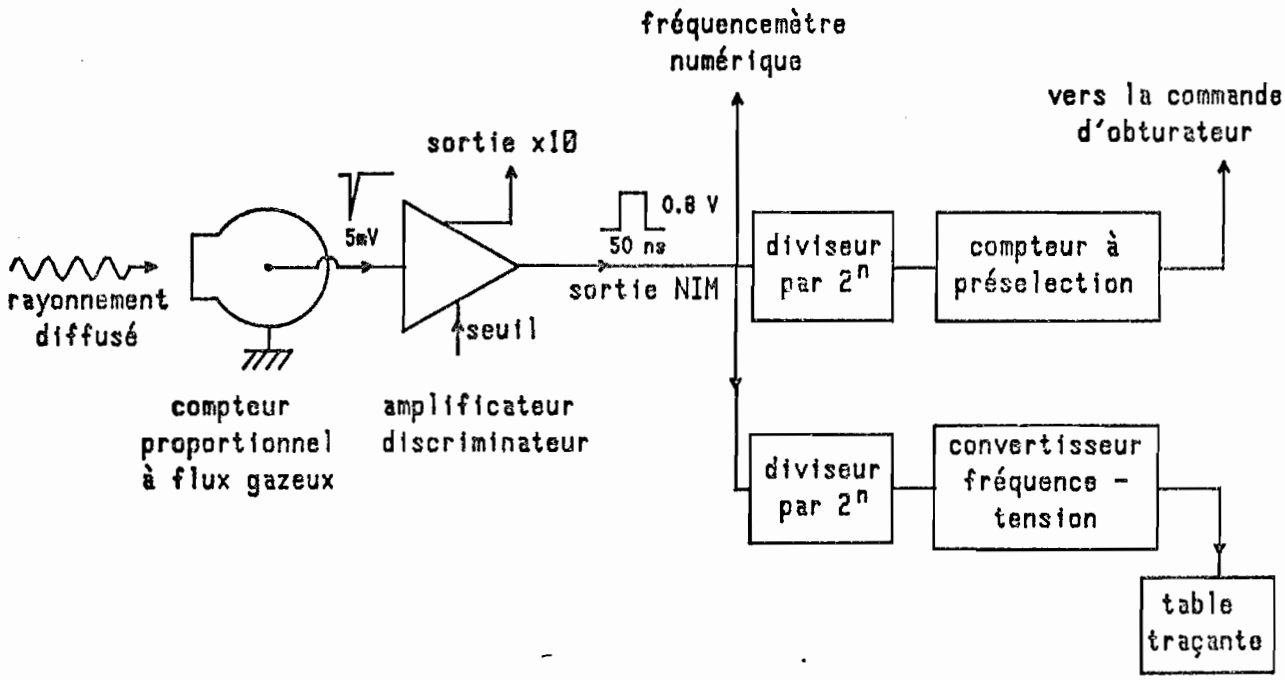


Figure 2.3(4) : Schéma du dispositif posemètre

a) Compteur proportionnel

Il s'agit d'abord de définir une fréquence de comptage reliée à l'intensité du faisceau principal. A cet effet, un compteur proportionnel à flux gazeux, situé entre la sortie du monochromateur et la plaque (de 10 à 20 cm environ), reçoit une partie du rayonnement diffusé par l'air. La fente d'entrée du compteur (20 mm x 1 mm) est située sous l'objet à 1 cm environ en-dessous du bord inférieur du faisceau. Compte tenu des faisceaux "parasites" (voir fig. 2.3(5)), il vaut effectivement mieux placer le compteur en-dessous du faisceau principal, afin de ne pas recevoir directement les faisceaux "parasites".

.../...

Dans ces conditions, le taux de comptage est de l'ordre de quelques milliers de coups par seconde, ce qui permet de négliger la correction de temps mort en première approximation (la saturation intervenant pour quelque centaines de milliers de coups par seconde).

b) Détermination d'une lumination

Le taux de comptage étant supposé proportionnel à l'intensité du faisceau principal, il suffit de compter le même nombre de coups pour chaque exposition, afin d'obtenir la même lumination, indépendamment de la décroissance de l'intensité dans la machine.

On s'affranchit également des variations d'intensité du faisceau qui pourraient se produire entre les deux poses à deux longueurs d'onde situées de part et d'autre du seuil d'absorption. Par exemple, s'il y avait des impuretés de fer dans les fenêtres en béryllium, l'intensité moyenne du faisceau serait différente d'une part à l'autre, lors de l'analyse du fer au voisinage d'un seuil d'absorption. Notre posemètre compense une telle variation de l'intensité du faisceau.

On choisit donc, à l'aide de diviseurs de fréquence, une "fréquence réduite" qui permet de faire commuter un compteur décimal à présélection à quatre chiffres (Fig. 2.3(4)). Après remise à zéro du compteur, on commence la pose en ouvrant l'obturateur X. En fin de comptage, une impulsion logique envoyée par l'électronique de comptage commande la fermeture de l'obturateur et la fin de la pose.

c) Test de reproductibilité

Le test de reproductibilité du posemètre est illustré par les densitogrammes de la figure 2.3(5) et de la figure 2.3(6). La figure 2.3(5) est relative à deux enregistrements successifs du faisceau nu, en coupe horizontale, réalisés à 10 minutes d'intervalle environ dans les mêmes conditions. La figure 2.3(6) montre la comparaison en coupe verticale des luminations obtenues en comptant le même nombre de coups pour les deux images prises de part et d'autre du seuil d'absorption du fer.

.../...

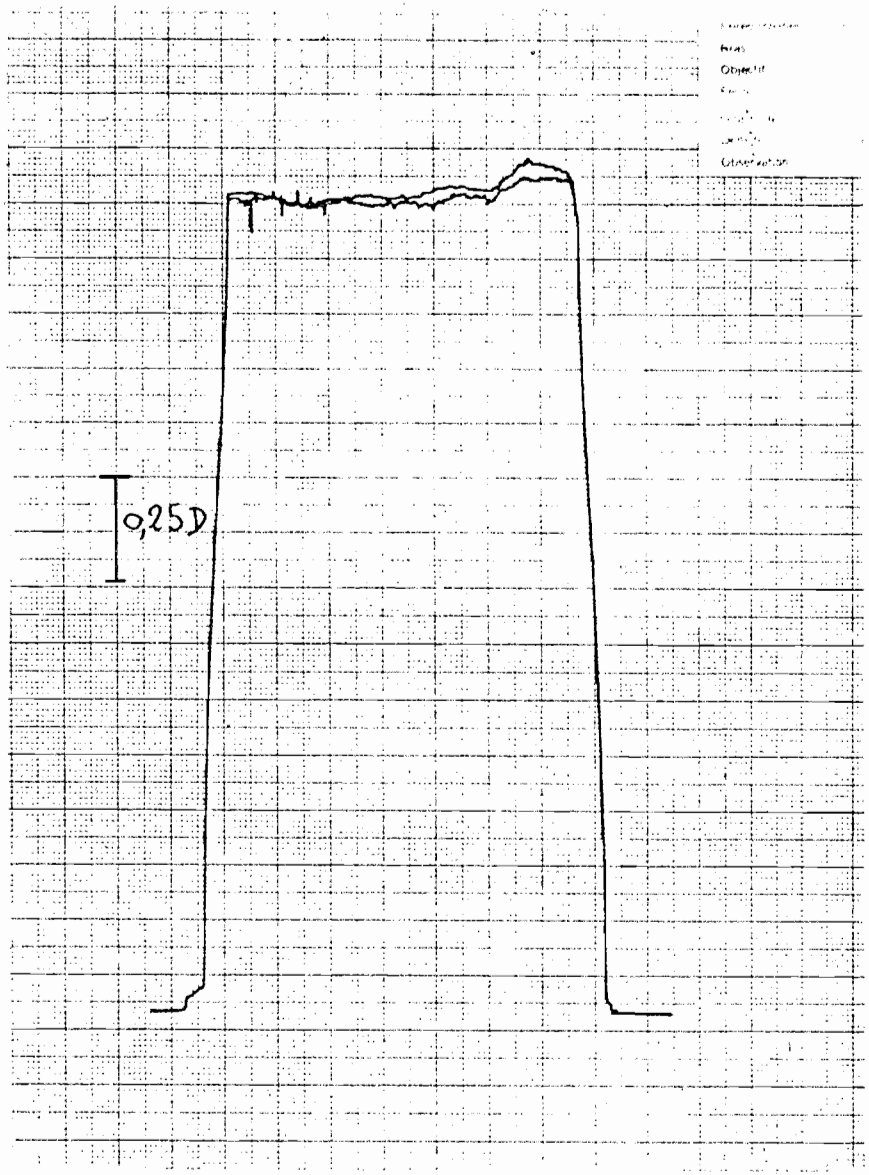
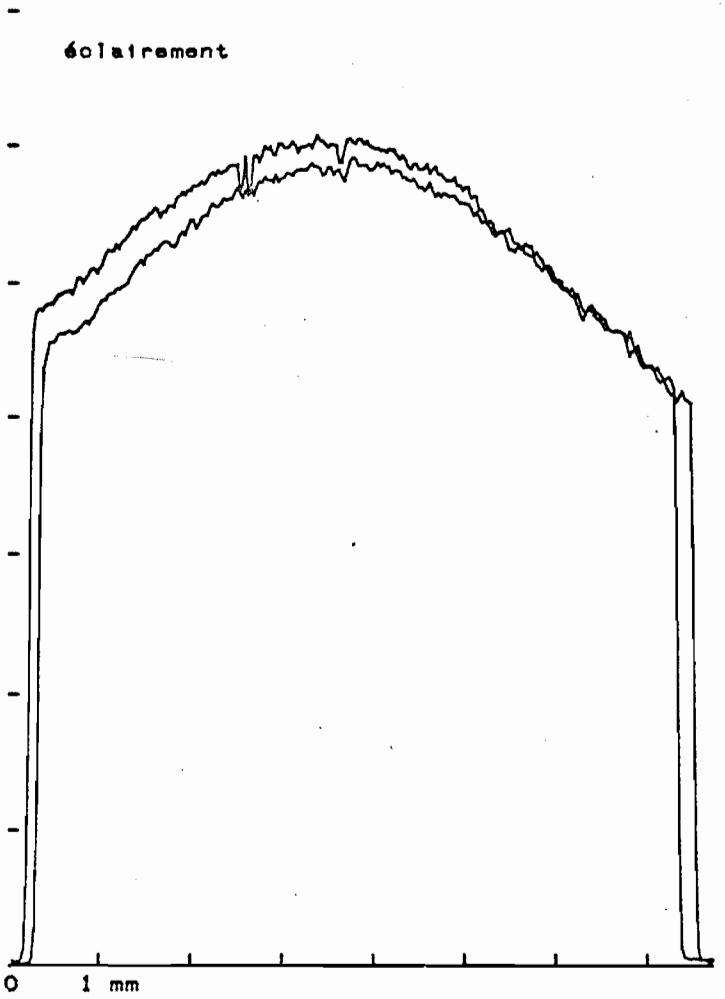


Figure 2.3(5) : Test de reproductibilité du posemètre : densitogrammes de deux coupes horizontales homologues du faisceau enregistrées à 10 minutes d'intervalle.



Comparaison des sections du faisceau de part et d'autre d'un seuil d'absorption.

Figure 2.3(6) : Sections verticales : Influence du décalage du faisceau dû à la rotation du monochromateur.

Sur la figure 2.3(5), l'écart des densités entre les deux poses faites dans les mêmes conditions est de l'ordre de 1 à 1,5 %. Sur la figure 2.3(7), on note le déplacement du faisceau dont nous avons parlé au § 2.2.1. Ce déplacement influe sur la sensibilité du posemètre, ce qui conduit à une légère différence de lumination (écart entre les maxima des deux courbes de la figure 2.3(6)).

Lorsque le faisceau se rapproche du compteur par suite de la rotation du monochromateur (c'est-à-dire pour la plus petite des deux longueurs d'onde au voisinage du seuil), le rayonnement diffusé reçu par le posemètre est plus important. Le temps de pose se trouve raccourci comme si l'intensité du faisceau était plus élevée.

L'écart résultant de ces deux effets est de l'ordre de 3 à 4 % au maximum. Nous verrons au § 3.3.2 que l'influence d'une telle erreur de pose sur l'allure de l'image de microanalyse est faible , et qu'une correction est simple.

En conclusion, on peut dire que la reproductibilité est assez bonne pour un système aussi simple. L'utilisation d'un nouveau monochromateur dans lequel le faisceau reste fixe améliorera la précision de notre posemètre.

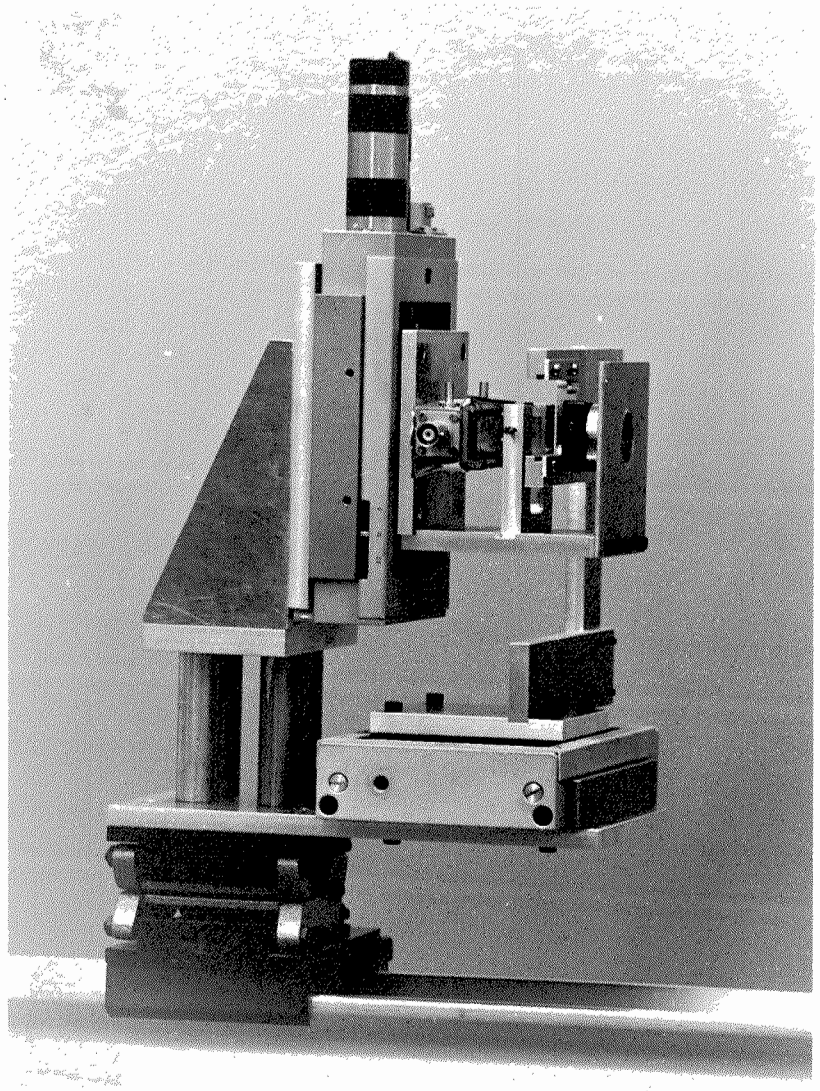
2.3.5. Système de calibration des coins en aluminium

a) Description

Un montage mécanique comportant deux mouvements de translation croisés avec capteur potentiométrique permet de réaliser les deux opérations suivantes (voir fig. 2.3(7)):

. Il est possible de déplacer dans le sens vertical une fente solidaire d'un compteur proportionnel analogue à celui utilisé pour le posemètre. On peut tracer ainsi à l'aide d'un fréquencemètre une courbe représentant la variation de l'éclairement disponible suivant l'axe y. (fig. 2.3(8)).

.../...



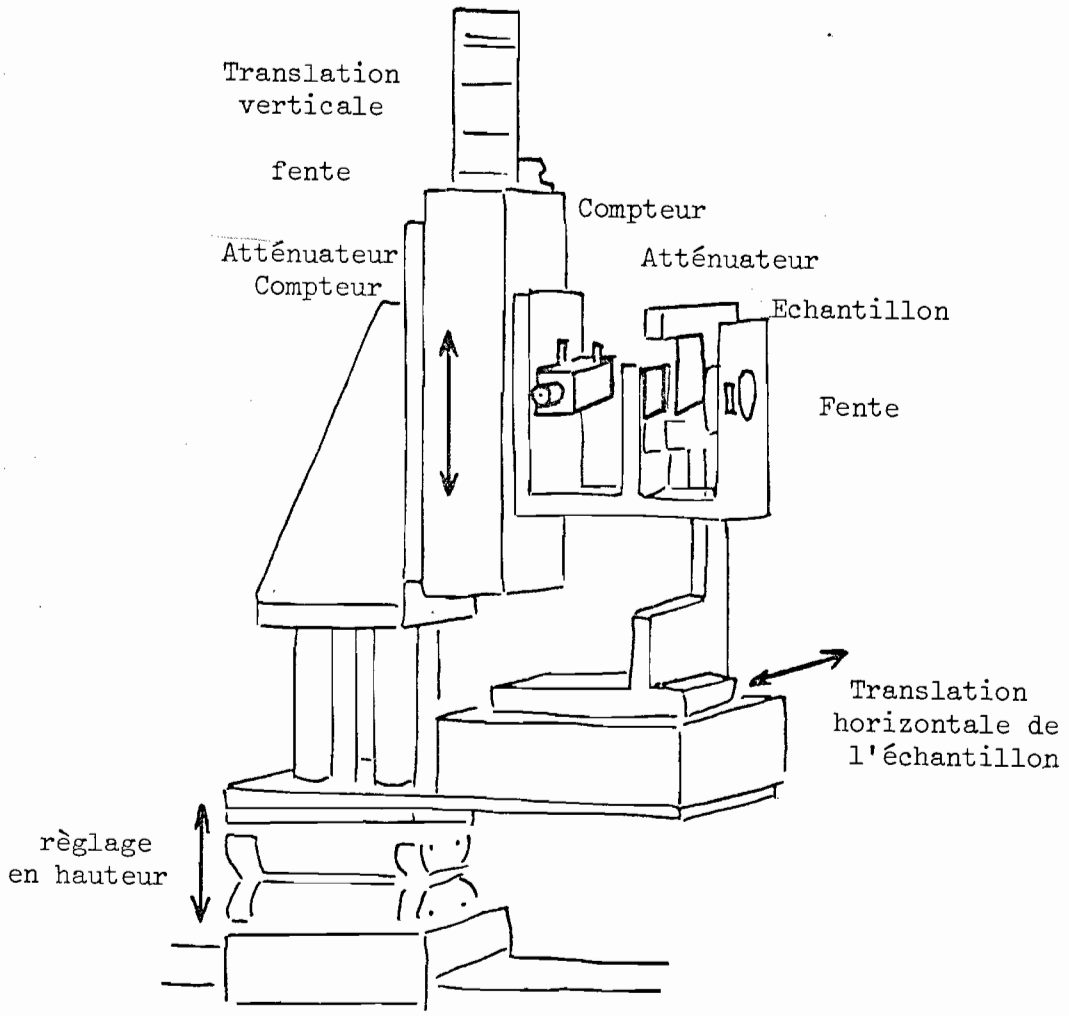


Figure 2.3(7) : *Montage expérimental de tracé du profil vertical du faisceau et de calibration des coins de référence.*

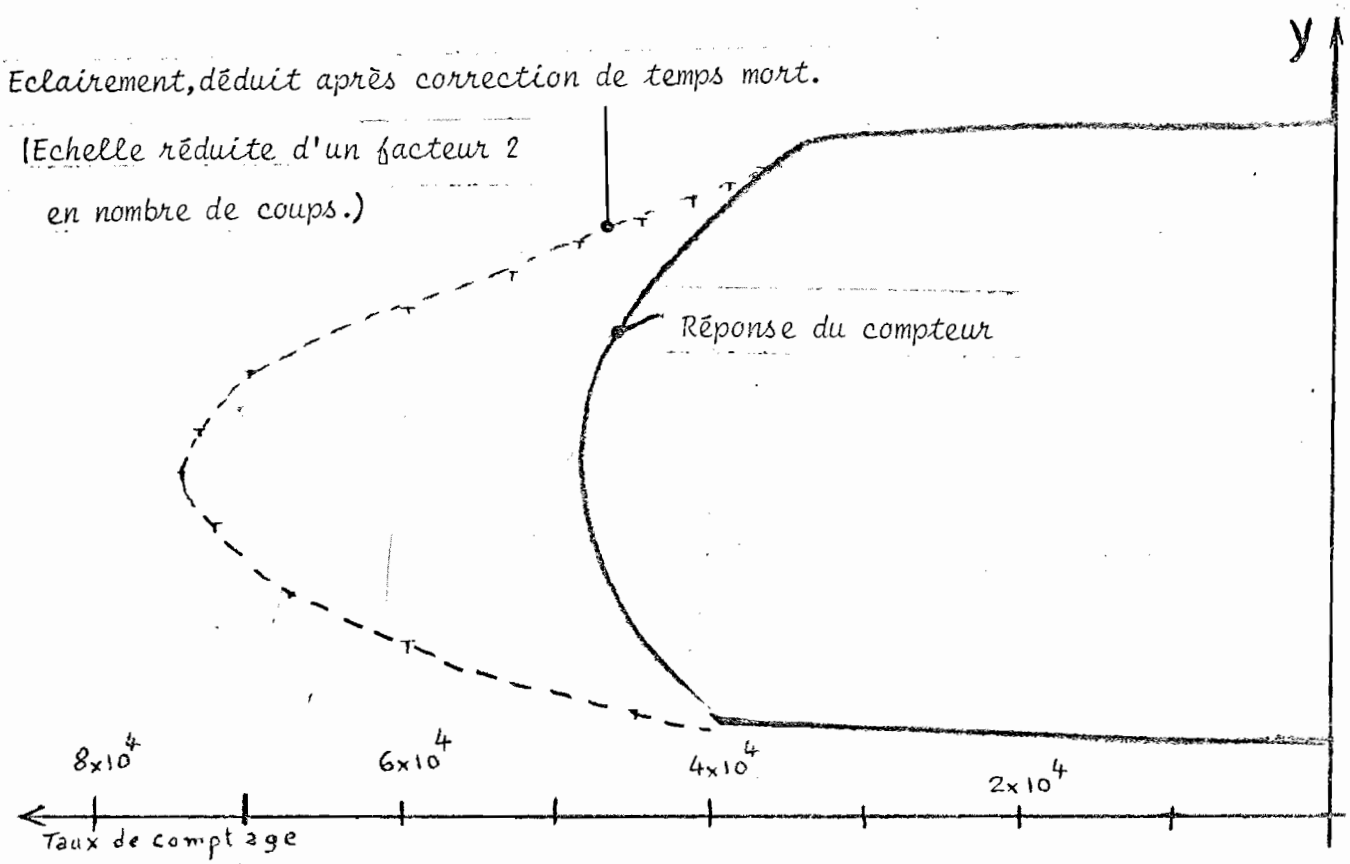


Figure 2.3(8) : *Profil de faisceau réalisé à l'aide d'une fente et d'un compteur proportionnel.*

On peut ainsi vérifier si la fente d'entrée du monochromateur est bien centrée par rapport au faisceau synchrotron. On a pu voir sur la figure 2.2(6) que le centrage est parfois mal réalisé. Il est difficile d'apprécier sur une photographie si le centrage est correct, sans avoir recours à un densitomètre. Lorsqu'il y a doute, un tracé du profil du faisceau est possible immédiatement à l'aide de la fente et du compteur.

.../...

. Un deuxième mouvement horizontal permet d'introduire, entre la fente et le compteur, un échelon absorbant, et de mesurer sa transmittance pour les différentes épaisseurs. Les conditions expérimentales posent un certain nombre de difficultés que nous exposons maintenant.

b) Essai de calibration des coins de référence en aluminium

Au départ, l'idée était de calibrer les coins absorbants dans les mêmes conditions que celles de l'enregistremen des plaques, c'est-à-dire à LURE. Malheureusement, on se heurte, par suite du très haut flux disponible, à une difficulté qui rend pratiquement inexploitables les résultats d'une telle calibration. En effet, on doit satisfaire simultanément les conditions suivantes, qui sont en fait incompatibles :

. les épaisseurs absorbantes doivent être faibles, afin de ne pas trop renforcer l'harmonique 2 (voir § 2.2.1). En particulier, la mesure doit se faire avec une atténuation préalable du faisceau, peu importante.
. le flux doit être suffisamment faible pour que le compteur ne soit pas saturé.

Diminuer le flux en fermant la fente ne résoud pas le problème, car on diminue simultanément le volume utile du compteur et, par conséquent, sa fréquence de saturation.

Dans les conditions de notre expérience, la fréquence de saturation du compteur était de l'ordre de 7×10^4 coups par seconde avec une fente de 0,17 x 4 mm. Afin d'obtenir un taux de comptage de $4,8 \times 10^4$ coups par seconde, il a fallu utiliser un absorbant formé de 7 mm de plexiglas dont la transmittance était 0,5 %.

Compte tenu de la correction de temps mort qui est considérable ($f_{vrai} = 1,5 \times 10^5$ pour $f_{apparent} = 4,8 \times 10^4$), de la surface de la fente ($6,6 \times 10^{-3}$ cm^2) et de l'efficaité du compteur (environ 20 %), on peut estimer l'éclairement au centre à 2×10^{10} photons/cm^2.s, ce qui est un ordre de grandeur raisonnable et qui correspond assez bien aux valeurs calculées.

.../...

Les mesures de transmittance que nous avons pu réaliser dans ces conditions sont très peu précises, en raison d'une correction de temps mort importante et, aussi, parce qu'une transmittance de 0,5 % conduit à un renforcement relatif de l'harmonique 2 d'un facteur 100.

Ainsi, il ne nous a pas été possible de mettre en défaut les valeurs annoncées par le fabricant pour l'épaisseur des feuilles d'aluminium formant le coin de calibration. Une mesure précise, qui permettrait de confirmer ou d'infirmer les valeurs nominales données par le fabricant, nécessiterait de travailler avec un tube X classique, à faible taux de comptage et sans atténuation du faisceau.

Nous nous sommes donc servis des valeurs de transmistance, déduites des épaisseurs nominales, pour étalonner les premières mesures de calibration des plaques photographiques.

Conclusion sur le § 2.3 :

Le montage expérimental de microradiographie présente l'avantage d'une mise en oeuvre simple : il est assez tolérant en ce qui concerne l'alignement par rapport au faisceau synchrotron, et ne nécessite qu'une électronique réduite. En particulier, il ne nécessite pas l'implantation, à LURE, d'un matériel informatique spécial. L'exploitation des données enregistrées sur les plaques est faite en différé, ce qui, par contre, peut être gênant parce que le résultat de microanalyse n'est pas disponible immédiatement pour un éventuel contrôle.

Une des principales difficultés expérimentales est la réalisation et la calibration d'objets-tests. Ce problème n'est pas encore résolu, et il constitue une étape indispensable à franchir si l'on veut éliminer les erreurs systématiques et améliorer la précision des mesures.

.../...

Conclusion sur le chapitre 2 :

La microanalyse d'absorption X est basée sur un principe simple, qui présente en théorie un certain nombre d'avantages.

Le rayonement synchrotron, en résolvant le problème de flux, apporte en contrepartie des problèmes particuliers (métrologie des très hauts flux X, monochromateurs et problème des harmoniques).

La plaque photographique se comporte comme un détecteur simple d'emploi, et qui peut être calibré. Ce détecteur X, très classique, a deux défauts : une faible efficacité et, surtout, le phénomène de saturation qui interdit d'augmenter les temps de pose pour améliorer le rapport signal sur bruit. Néanmoins, la plaque photographique est pratiquement le seul détecteur d'images utilisable dans le domaine X où nous avons travaillé (1 à 2 Å).

Nous verrons au chapitre 3 comment on peut exploiter numériquement l'image photographique avec les moyens informatiques actuels, et comment on peut finalement obtenir des cartes de microanalyse à grand champ à partir de microradiographies.

.../...

CHAPITRE 3 : TRAITEMENT NUMERIQUE DES IMAGES EN VUE DE LA MICROANALYSE

RESULTATS DE MICROANALYSE

INTRODUCTION

Nous avons examiné au chapitre 2. les possibilités d'obtenir des images analytiques à l'aide d'enregistrements sur plaques photographiques. La détermination des zones de concentration d'un élément s'effectue par comparaison des densités optiques de deux clichés, en deux points homologues.
Ce problème de comparaison est très proche d'un problème de soustraction d'images. On pourrait donc penser utiliser une méthode optique de soustraction, qui réaliserait instantanément un traitement analogique sur un très grand nombre de points.

Les raisons qui nous ont fait opter dès le départ pour le traitement numérique sont les suivantes :

. le traitement à réaliser ne peut pas être ramené simplement à une soustraction d'amplitudes ou d'éclairements (équation E2.1(9)).
. la soustraction optique présente un certain nombre de limitations et particulièrement dans le domaine de la détection des faibles différences. En effet, une étape intermédiaire de codage est nécessaire, et elle introduit une source de bruit supplémentaire {3(1)}.
. le grand nombre d'erreurs systématiques à corriger nécessite une souplesse dans le traitement qui ne peut être obtenue que par voie informatique.
. enfin le résultat du traitement doit être facilement accessible sous forme numérique ce qui impose de toutes façons un stockage de données sur un fichier informatique.

Nous exposons donc dans ce chapitre comment il est possible de constituer des images numérisées à partir des microradiographies et comment les exploiter.

.../...

Le traitement peut se décomposer en plusieurs étapes.

- la numérisation des clichés au microdensitomètre qui comprend le problème délicat de la superposition de deux images (§3.1 et 3.2)
- l'analyse à l'aide du même appareil des plages-témoin permettant de déterminer la courbe de réponse de la plaque (§ 3.1 et 3.3).
- le traitement informatique effectué à partir des deux fichiers-image et prenant en compte les paramètres correctifs.
  Le résultat du calcul est un trosième fichier qui représente l'image des concentrations de l'élément analysé.
- la dernière étape est l'étude des images traitées. Il s'agit de représenter une "surface" des concentrations en fonction des 2 coordonnées x et y du champ analysé. A cette fin on peut utiliser les différents outils développés dans le domaine de l'analyse des données.
  En particulier, il est très intéressant de visualiser sur une console vidéo la représentation de l'image "soustraite" sous forme de niveaux de gris ou de couleurs.
  Il est possible en particulier de comparer rapidement les images analytiques d'un même objet pour différents éléments. On en déduit par simple examen visuel les corrélations spatiales qui peuvent exister entre les concentrations des éléments présents dans l'échantillon. La figure 3(1) donne un exemple de telles corrélations de concentration pour le manganèse (Fig. 3(1a)), le fer (Fig. 3(1b)) et le nickel (Fig. 3(1c)), dans un échantillon de nodule polymétallique.

3.1. ACQUISITION DES DONNEES AU MICRODENSITOMETRE

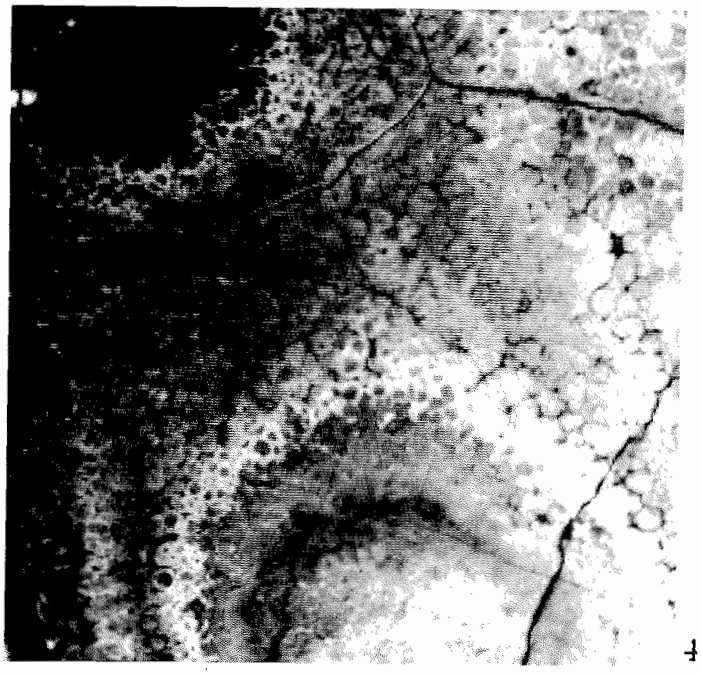
3.1.1. Schéma de principe du système d'acquisition des données

Tous les travaux de numérisation des clichés ont été effectués au C.D.S.I.* La figure 3.1(1) indique le principe de fonctionnement du microdensitomètre, qui est du type simple faisceau à fentes conjuguées.

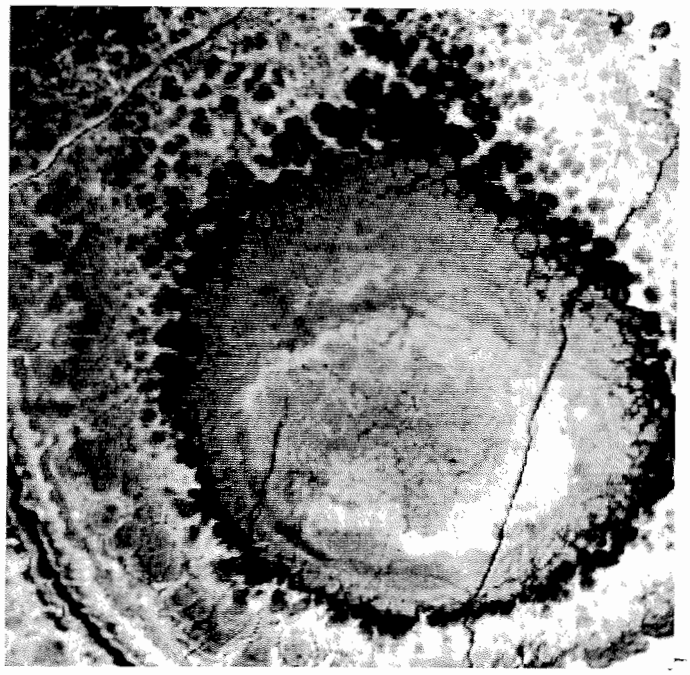
* Centre de Dépouillement et de Synthèse des Images

.../...

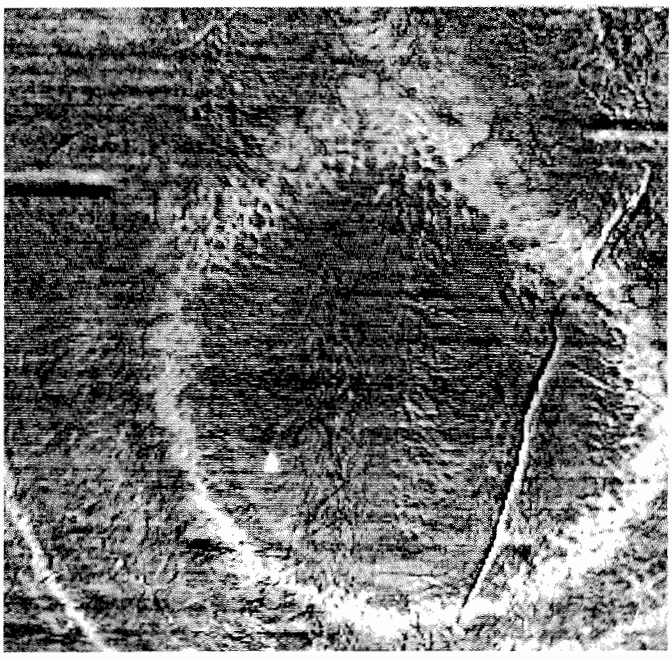
Fig. 3.(1) : Localisation de 3 métaux de transition dans un échatillon de nodule polymétallique. champ : 5 x 5 mm (256 x 256 points de 20 x 20 μm^2).



a) Manganèse (cette image est cadrée un peu plus haut que b) et c)).



b) Fer (on notera l'anticorrélation avec le manganèse et le nickel)



c) Nickel

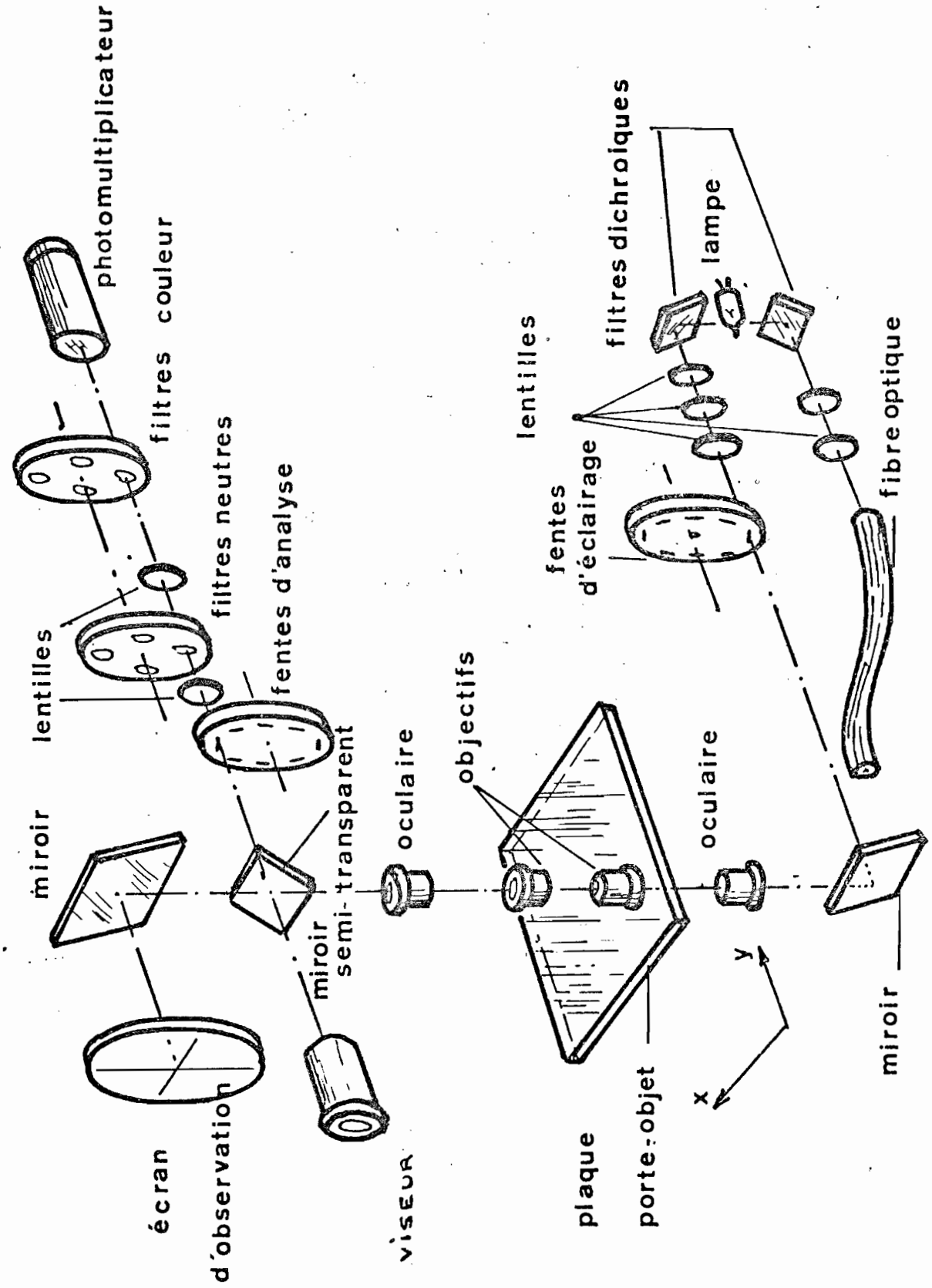


Figure 3.1(1) : *Schéma optique du microdensitomètre du CDSI d'après S. EQUILBEY.*

Un ordinateur commande simultanément les mouvements de translation, la prise d'échantillons et le transfert des données sur bande magnétique.

Chaque image peut être analysée en densité ou en transmissic et les valeurs correspondantes sont stockées sur bande sous forme d'un nombre entier compris entre 0 et 4095 (12 bits). La plus petite cellule d'analyse est 5 x 5 μm^2, et la taille du plus grand cliché qu'on peut numériser est 25 x 25 cm^2.

La figure 3.1(2) indique le schéma général de l'ensemble électronique et informatique actuellement en place au C.D.S.I.

3.1.2. Vitesse d'acquisition des données et précision mécanique

a) Temps d'analyse d'une image

Le temps nécessaire à l'acquisition d'une image est bien évidemment proportionnel au nombre de lignes numérisées.

Le temps d'acquisition d'une ligne de balayage est optimisé en tenant compte des différents compromis suivants :

- compromis entre la précision souhaitée dans l'adressage des coordonnées d'un point et vitesse de balayage.
- compromis entre la longueur de la ligne et la vitesse de balayage. Ceci est dû aux rampes d'accélération et de décélération de l'équipage mobile dont la masse est importante.
- enfin, compromis entre le temps moyen d'acquisition d'une mesure photométrique et la précision de la mesure par suite du bruit de la chaîne photométrique (pour la discussion des problèmes de précision de mesure, voir le § 3.1.3).

Dans notre cas (les lignes ont 5 mm de longueur), les deux premiers compromis imposent un temps d'analyse de 0,6 seconde par ligne. Le temps moyen d'acquisition d'une donnée est dans ces conditions très supérieur à la constante de temps de l'amplificateur. Il est possible d'augmenter cette constante de temps afin de réduire le bruit, il faut alors diminuer la vitesse de balayage en conséquence. Entre deux balayages successifs, il s'écoule également un temps de 0,6 s environ.

.../...

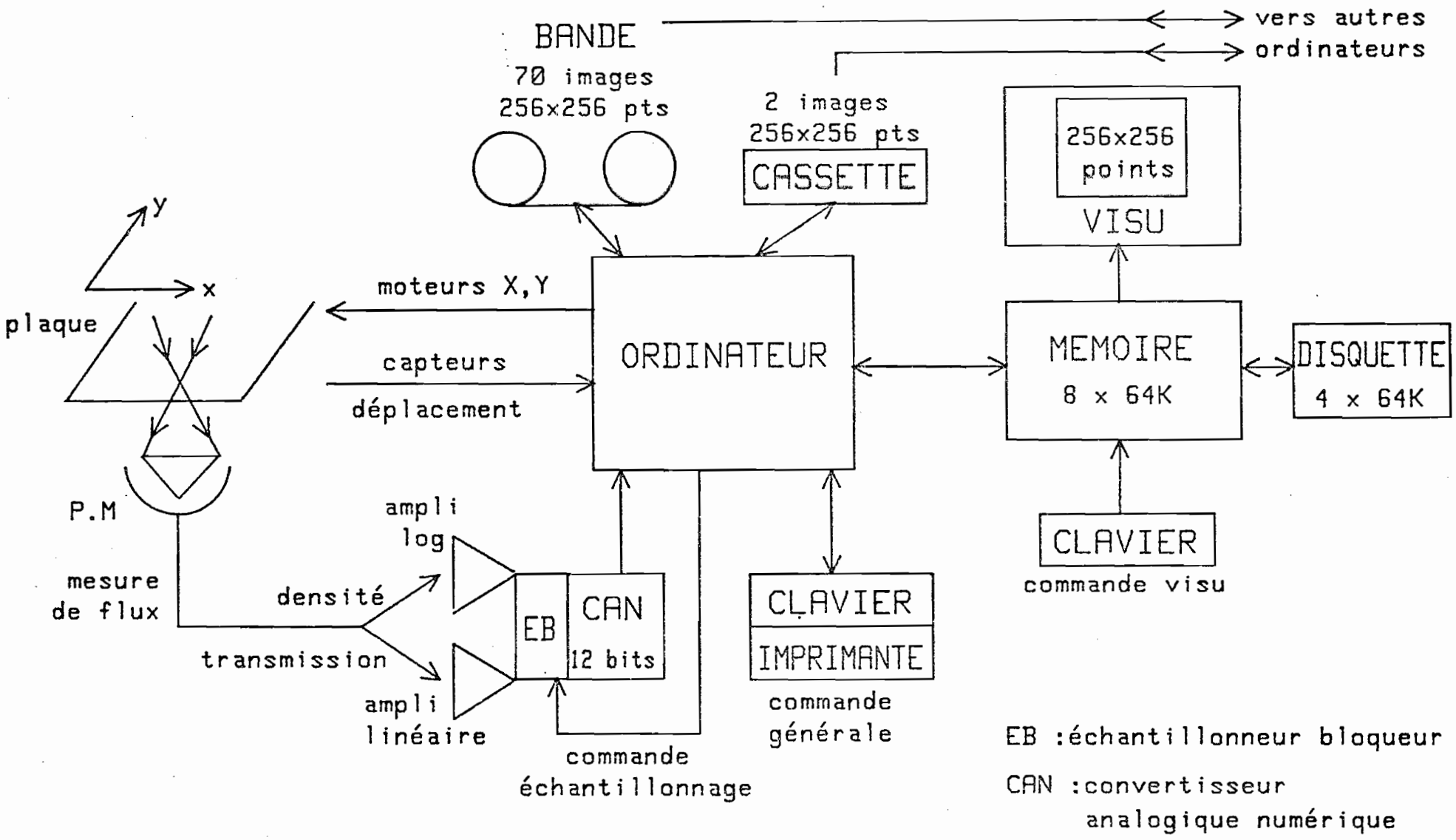


Figure 3.1(2) : Schéma général de l'ensemble électronique et informatique.

Un fichier de 256 lignes de 5 mm est enregistré actuellement en 5 minutes . On peut finalement évaluer le temps total d'acquisition d'un couple d'images microradiographiques (enregistrement + numérisation) :

- Il faut 5 minutes de pose par image et sur chacune d'elle, environ 2 cm^2 sont utilisables.
- Le temps d'acquisition d'un fichier 256 x 256 points sur un champ de 5 x 5 mm^2 est de 5 minutes . Une image analytique s'obtient à partir de 2 microradiographies de même surface : chaque couple d'images fournit donc 8 couples de fichiers de 256 lignes qui conduisent à 8 images analytiques.

Le temps de pose à l'enregistrement est en moyenne de 1 minute par couple de fichiers. Le temps de numérisation est de 10 minutes par couple de fichiers, ce qui conduit à un temps total d'acquisition égal à 11 minutes par image analytique, 256 x 256 points sur un champ de 5 x 5 mm^2.

b) Précision d'adressage mécanique d'une coordonnée

Compte tenu des vitesses de balayage utilisées, la précision d'adressage est de $\pm$ 1 μm dans chaque direction de balayage. La distorsion du réseau de courbes représentant le balayage réel est négligeable pour des plages d'analyse de l'ordre du cm^2. On a en effet une flèche maximale de 13 μm pour une ligne de balayage de 20 cm de long, ce qui conduit dans nos images à des erreurs très inférieures à la précision d'adressage des coordonnées.

3.1.3 Précision des mesures photométriques

Les différents facteurs qui limitent la précision sont les suivants :

- le bruit de granularité de plaque. Ce bruit ne dépend en première approximation que de la surface de la fente d'analyse pour une émulsion donnée.
- les défauts de la reproductibilité de la référence de densité nulle (ou de transmission unité).

.../...

. le bruit de la chaîne photométrique (bruit de photons, bruit de l'électronique de mesure).
. les dérives de la chaîne photométrique qui peuvent intervenir pour des intervalles de temps de l'ordre de 5 à 10 minutes. Cet effet est dû au type de fonctionnement du microdensitomètre (simple faisceau).
. Le pas élémentaire du convertisseur analogique-numérique.

a) Bruit de granularité de plaque

Nous avons déjà évoqué ce problème au § 2.2.3 (voir figure 2.2(23)). Pour une fente d'analyse de 5 x 5 μm^2, on peut estimer d'après les mesures que l'écart-type de la fluctuation en densité σ_D est de l'ordre de 1,2 % à 1,3 %, (σ_D compris entre 1,4 x 10^{-2} et 1,6 x 10^{-2} pour une plage de densité moyenne D = 1,2).

Cette mesure est en bon accord avec l'ordre de grandeur donné par le fabricant (1,2 %) pour une exposition dans le visible.

Supposant la loi de Selwyn vérifiée (voir annexe 3), on peut donc résumer l'influence des fluctuations de granularité ainsi : (Fig. 3.1(3)).

Surface de la fente d'analyse	5 x 5 μm^2	10 x 10 μm^2	20 x 20 μm^2
Ecart type σ_D pour D = 1,2	mesuré de 1,2 % à 1,3 %	mesuré : 1 % Calculé: 0,6 % (SELWYN)	calculé : 0,3 % (SELWYN)

Fig. 3.1(3) : Limite de la précision des mesures de densité imposée par la granularité de la plaque.

Ces mesures ont été réalisées avec un microdensitomètre à double faisceau à sortie graphique dont dispose le laboratoire. En toute rigueur, ces mesures ne peuvent être

.../...

transposées sans précaution à l'analyse par le microdensitomètre du C.D.S.I.

En effet, la géométrie des faisceaux d'éclairage et d'analyse étant différente dans les deux microdensitomètres l'influence de l'effet Callier est différente. Or l'effet Callier a une influence à la fois sur la densité moyenne D et sur l'écart-type σ_D.

La théorie complète de l'effet Callier n'a pas encore été faite dans le cas de l'éclairage du microdensitomètre. D'après ce qu'on sait actuellement {3.1(1)}, il est raisonnable d'admettre que l'effet Callier ne dépend que de l'ouverture numérique des objectifs d'éclairage et d'analyse, et qu'il ne dépend pas de la taille de la fente d'analyse. Dans ce cas, nous pouvons ne pas tenir compte de l'effet Callier lorsque nous comparons au C.D.S.I. les densités des deux images prises de part et d'autre d'un seuil d'absorption. En effet l'analyse est faite dans les mêmes conditions de géométrie des faisceaux.

Par contre, l'analyse des images des échelons de calibration est faite au C.D.S.I. avec une fente de 50 x 50 μm^2 afin de rendre le bruit d'émulsion négligeable.

Il faudrait en toute rigueur analyser l'échelon de gris avec la même fente que celle qui a servi pour les microradiographies et faire un lissage numérique a posteriori. La taille de la fente d'analyse intervenant sans doute peu dans l'effet Callier, il nous a semblé légitime d'utiliser une fente plus large pour le coin de calibration que pour les images, afin de diminuer la taille du fichier relatif à l'étude de la courbe de réponse de chaque plaque.

b) Référence de densité ou de transmission

Les densités mesurées sont en fait des densités nettes, c'est à dire que le zéro de densité est en fait sur une partie de la plaque non exposée. La valeur de référence mesurée correspond donc au voile. Vu la très faible épaisseur d'émulsion des plaques H.R., ce voile est négligeable.

.../...

Nous verrons au § 3.1.3 c) qu'il existe une dérive lente de la chaîne de mesure : ceci oblige à contrôler périodiquement le zéro de densité. La mesure s'effectue dans ce cas toujours au même point non exposé de la plaque.

On obtient en mesurant les densités nettes une courbe de réponse de la plaque (densité fonction du nombre de photons reçus) qui passe par l'origine. Il serait théoriquement possible de détecter une éventuelle erreur de zéro de densité en examinant l'allure de la courbe de réponse expérimentale : celle-ci ne passerait alors plus par zéro. Jusqu'à présent, nous n'avons encore jamais mis en évidence un tel effet, compte tenu de la précision des mesures.

c) Influence de la chaîne photométrique sur la précision de la mesure

. *Bruit de la chaîne photométrique.*

C'est le bruit qui entache la mesure d'une plaque de densité uniforme lorsque l'effet de granularité de plaque est négligeable.

Ce bruit résulte du bruit de photons , du bruit de photomultiplicateur et des différents bruits thermiques intervenant à tous les étages de l'électronique jusqu'au convertisseur analogique-numérique.

La contribution du bruit de photons est *indépendante* de la configuration des faisceaux d'éclairage et d'analyse (optiques et fentes) parce qu'on interpose toujours une densité neutre juste avant le photomultiplicateur. Cette mesure permet d'utiliser toujours le même point de fonctionnement du photomultiplicateur.

En conséquence, le bruit entachant une mesure de flux ne dépendra plus que de la transmittance de l'échantillon (bruit poissonien à la sortie du photomultiplicateur auquel "s'ajoute" le bruit thermique de l'électronique).

. *Réduction du bruit de la chaîne photométrique.*

On peut réduire le bruit de la chaîne de mesure en augmentant la constante de temps d'intégration de l'amplificateur. Celle-ci est réglable entre 10 μs et 3,3 ms

.../...

Nous avons habituellement travaillé avec la constante de temps de 30 μs, qui correspond à l'ordre de grandeur des temps de calcul nécessaires au pilotage du balayage par l'ordinateur.

La réduction du bruit vient du fait que le bruit poissonnien à l'entrée de l'amplificateur a un spectre blanc. On effectue ensuite un filtrage passe-bas dont la fréquence de coupure est l'inverse de la constante de temps de l'amplificateur, ce qui réduit le bruit.

Pour une vitesse de balayage donnée, ceci se traduit par une fréquence spatiale de coupure dans l'image analysée. Pour conserver la même résolution dans l'image, il faut donc réduire la vitesse de balayage lorsqu'on augmente la constante de temps de l'amplificateur.

En utilisant une constante de temps de 30 μs et une vitesse de balayage de 30 mm/s (cas de nos enregistrements), la bande passante, exprimée en fréquences spatiales, est donc de l'ordre de 1000 mm^{-1}, ce qui est tout à fait suffisant lorsque l'image est analysée avec une fente de dimension supérieure à 5 x 5 μm^2. De toute façon, l'objectif de microscope utilisé dans le microdensitomètre (ayant une ouverture numérique de 0,25) a également une fréquence de coupure de l'ordre de 1000 mm^{-1}.

. *Influence du convertisseur A/N.*

Il faut, d'autre part, que la tension analogique à numériser soit très supérieure au pas du convertisseur analogique/numérique, afin que ce dernier ne soit pas cause de limitation de la précision de la mesure. Il faut donc modifier le gain de l'amplificateur (en transmission ou en densité) lorsque l'image à analyser a une faible dynamique. Jouer sur le gain n'améliore pas, bien sûr, le rapport signal sur bruit. Pour notre part, nous avons travaillé jusqu'à présent en mode logarithmique, c'est-à-dire que nous enregistrons des nombres de la forme :

$$N = N_o + a.D \qquad \text{E 3.1(1)}$$

N est un nombre compris entre 0 et 4095 (convertisseur A/N 12 bits),

.../...

D désigne la densité optique de la plaque photographique,
N_o est un décalage d'origine,
a est un facteur d'échelle proportionnel au gain de l'amplificateur logarithmique.

L'image à numériser est d'abord analysée en mode "densité", c'est-à-dire avec $N_o = 0$ et a = 800 dans (E3.1(1)). On peut donc enregistrer des densités de l'ordre de 5 au maximum en mode "densité". L'histogramme des niveaux de gris est calculé grâce au système de visualisation et de traitement d'images du C.D.S.I. (voir figure 3.1(1)).

En conséquence, un décalage N_o et une pente a sont choisis afin d'utiliser au mieux les niveaux disponibles pour la numérisation. Un nouveau balayage avec les paramètres de décalage et de pente optimisés est alors effectué, et l'image est stockée sur bande.

. *Mesures expérimentales du bruit de la chaîne photométrique.*

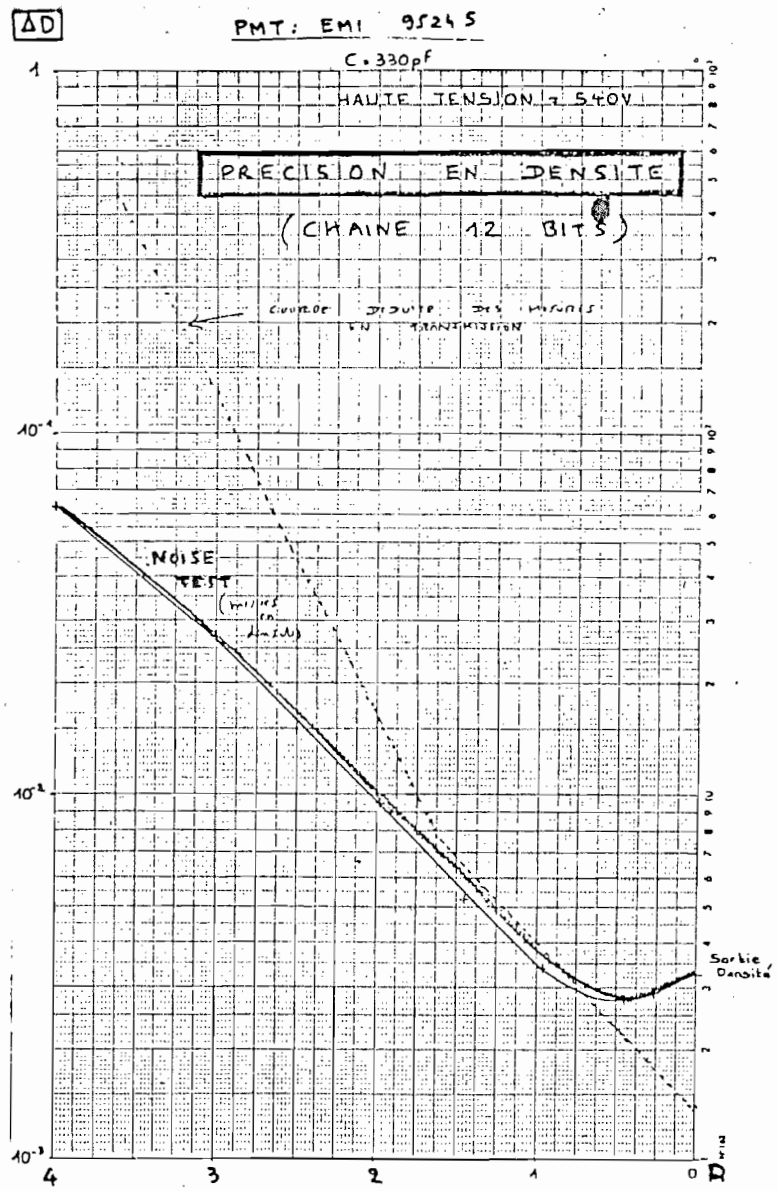
Une série de tests de bruit a été réalisée au C.D.S.I. {3.1(2)}. La fente d'analyse utilisée était de 10 x 10 μm^2, et la constante de temps d'intégration de l'amplificateur égale à 30 μs. Ces mesures sont résumées par les deux tableaux de la figure 3.1(4). Ces mesures ne concernent que le bruit de la chaîne photométrique, indépendamment des problèmes de granularité de plaque.

On peut déduire de ces mesures deux conclusions dans le domaine des densités où nous travaillons (entre 0 et 2,5) :

* pour les densités inférieures à 0,5, il est préférable d'utiliser le mode "transmission" plutôt que le mode "densité". Dans le domaine des très faibles densités, on est évidemment limité par le pas du convertisseur A/N avec un enregistrement en mode "densité", mais cet effet est négligeable en mode "transmission". C'est d'ailleurs la situation inverse pour les densités supérieures à 2.

* Dans le domaine 0,5 - 2, les deux modes d'analyse sont équivalents.

.../...



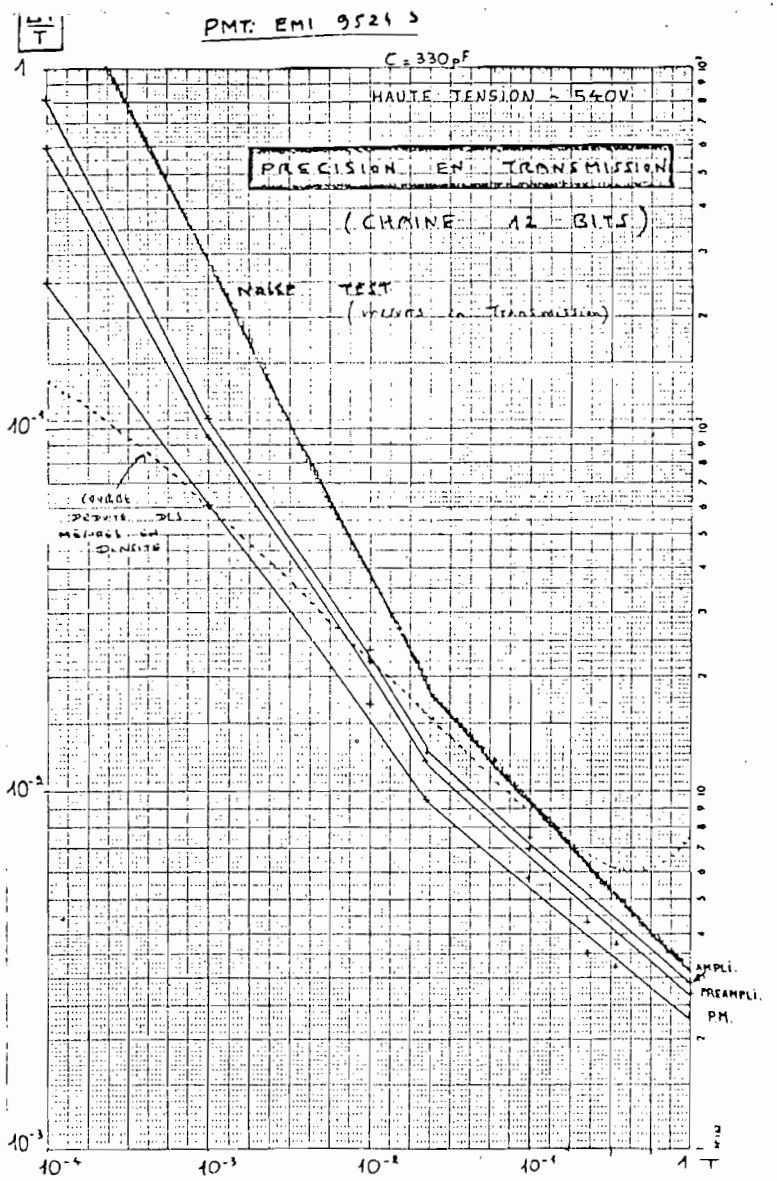


Figure 1.(2) : Mesures du bruit de la chaîne photométrique du microdensitomètre

Conclusion :

En optimisant la dynamique à l'enregistrement, on peut minimiser les effets du pas élémentaire du convertisseur A/N et, dans ce cas, les deux modes d'analyse sont équivalents dans le domaine de densité où nous travaillons.

Pour les faibles densités, une analyse en transmission est certainement plus précise, mais il est très intéressant d'avoir directement une image dont la dynamique en densité est "cadrée" correctement avant le stockage sur bande.

En effet, c'est la densité de la plaque photographique qui est la quantité intéressante ; puisqu'elle est pratiquement proportionnelle à l'énergie reçue.

Finalement, on voit que la meilleure précision *relative* dans la mesure des *densités* $(\frac{\Delta D}{D})$ est obtenue au voisinage de D = 1, et on a alors $\frac{\Delta D}{D} \simeq 3 \times 10^{-3}$.

Le bruit de la chaîne photométrique introduit donc une limite à la mesure des densités de l'ordre de 0,5 % dans le domaine des densités 0,5 à 2 D.

d) Dérives de la chaîne photométrique

En plus du bruit étudié au § précédent, il existe des fluctuations de la chaîne photométrique qui sont beaucoup plus lentes. Tout d'abord, lorsque l'électronique vient juste d'être mise sous tension, il est nécessaire d'attendre la mise en température de l'ensemble de l'électronique avant toute mesure. Le temps nécessaire à atteindre l'équilibre thermique est de l'ordre de l'heure, et il faut donc éviter pendant cette période d'enregistrer des images si on désire toute la précision.

Malgré cette précaution, il existe à l'équilibre thermique des fluctuations lentes dont le temps caractéristique est une dizaine de minutes.

Nous avons pu mettre en évidence de telles fluctuations en effectuant la soustraction d'une image numérisée à une deuxième image issue du balayage de la même zone de l'objet. L'image obtenue en visualisant la valeur absolue des différences donne une bonne estimation du bruit de l'ensemble du processus d'enregistrement (granularité et chaîne photométrique).

.../...

Nous avons constaté qu'en faisant un troisième balayage identique aux deux précédents et en le soustrayant de la première image, on obtenait en général une valeur moyenne de l'image soustraite plus importante que dans la première soustraction. On met en évidence cet effet en juxtaposant sur l'écran de visualisation une moitié d'image soustraite (n° 1 moins n° 2) avec la deuxième soustraction (n° 1 moins n° 3), les trois balayages étant relatifs à la même image. On met en évidence ces effets de dérive chaque fois qu'on essaie de superposer les deux images de microradiographie lorsque le signal analytique est faible (voir § 3.2). La figure 3.1(5) montre un exemple de détection des dérives de la chaîne photométrique.

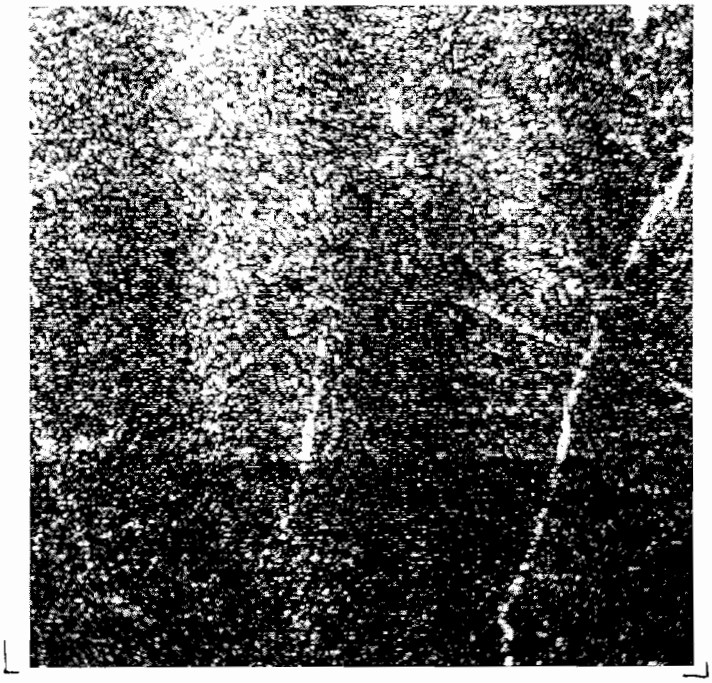


Figure 3.1(5) : *Détection d'une dérive de la chaîne photométrique par comparaison de deux soustractions relatives à une même image.*

3.2. PROCEDURE DE SUPERPOSITION DES IMAGES

3.2.1. Position du problème

Il s'agit d'affecter, aux points homologues des deux images enregistrées de part et d'autre du seuil d'absorption, les mêmes coordonnées. Il y a donc un problème de repérage des origines des coordonnées sur l'objet, afin de pouvoir superposer les deux images avant de les stocker sur bande.

Dans le cas d'une fente d'analyse de 20 x 20 μm^2, il pourrait sembler qu'une superposition des deux images à $\pm$ 10 μm en translation dans chaque direction soit suffisante. L'expérience nous a montré qu'il n'en était rien, et qu'on arrivait à détecter un décalage résiduel de translation de l'ordre de 2 μm dans certains cas. La méthode que nous avons développée est exposée au § 3.2.3.

3.2.2. Repérage des images et stabilité des échantillons

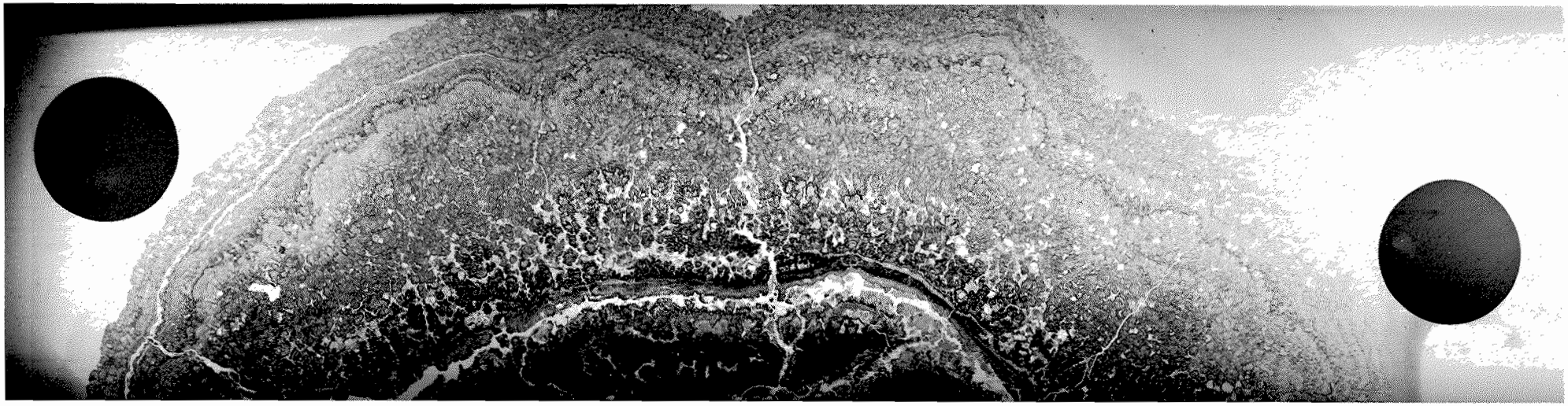
a) Points de repère

Afin de repérer les points homologues, nous fixons sur le même support que l'objet des petits disques en cuivre percés au centre d'un trou de 12 μm de diamètre (ce sont des diaphragmes utilisés en microscopie électronique) (voir fig. 3.2(1)).

On obtient donc sur la plaque après exposition une série de taches sombres sur fond clair, de 10 à 15 μm de diamètre environ, et qui sont solidaires de l'objet. Le repérage s'effectue en affectant à deux points de contrôle, distants de 2 cm environ, le même jeu de coordonnées.

En cadrant la tache à l'aide du dépoli de visée à réticule du microdensitomètre, on peut procéder à un repérage meilleur que la dimension de la tache ($\pm$ 4 μm environ).

.../...



échelle 8

Figure 3.2(1) : Microradiographie d'une section de nodule polymétallique. On remarquera les disques de repérage avec en leur centre le point servant à définir l'origine des coordonnées.

(pl 8 du 7-6-81)

b) Stabilité

L'expérience a montré qu'on pouvait affecter dans la plupart des cas le même jeu de coordonnées aux points de repérage de l'une et l'autre image, avec une précision égale à la précision du pointé. Le décalage en rotation des deux images est faible, de l'ordre de 3×10^{-3} radian (60 μm pour 2 cm). La qualité du parallélisme entre les deux images tient essentiellement à la qualité de la glissière du porte-plaque (voir figure 2.3(3)). Le décalage en rotation est rattrapé à l'aide de la platine porte-plaque du microdensitomètre qui a été spécialement conçue pour notre problème (fig. 3.2(2)).

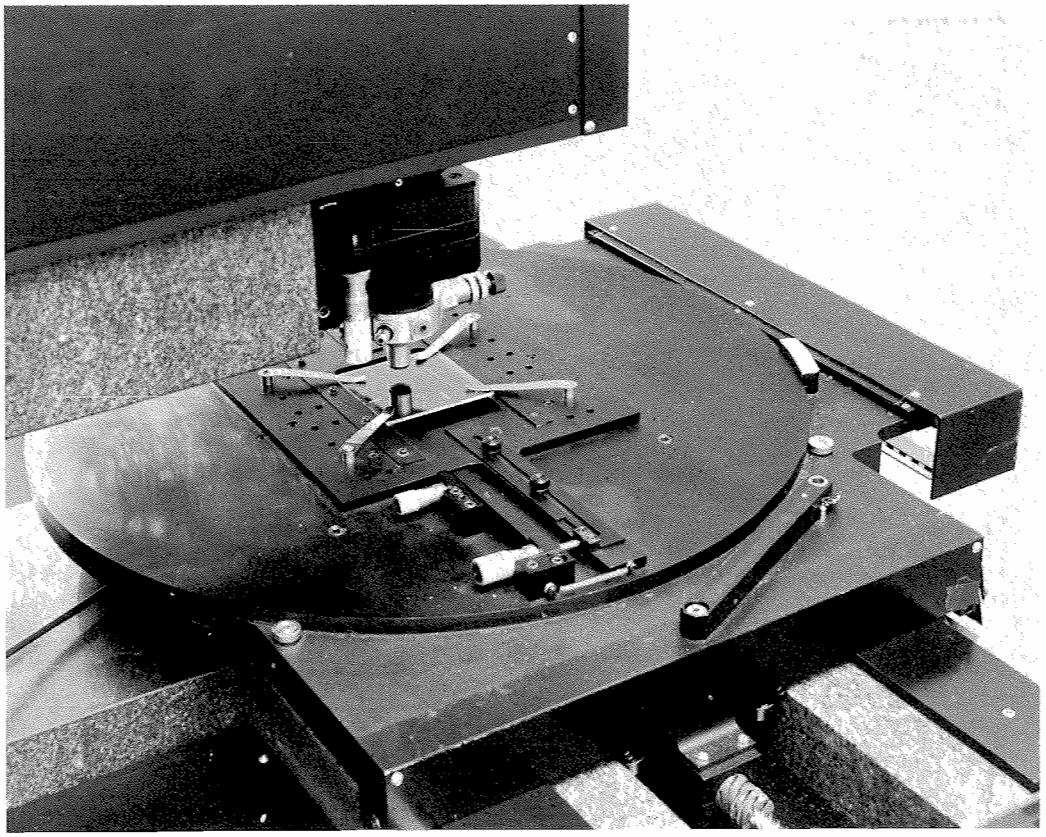


Figure 3.2(2) : *Platine à rotation fine servant à l'analyse des clichés au microdensitomètre.*

.../...

La bonne superposition des deux images indique que l'objet et les disques de repérage sur leur support sont stables à mieux que 6 μm sur 2 cm de distance d'une pose à l'autre. La stabilité dimensionnelle de l'émulsion est donc de l'ordre du micron sur le champ éclairé. Ceci implique en particulier que deux sous-images de 5 mm de côté pourront être ajustées avec une précision bien meilleure que le micron, à condition de rattraper un éventuel décalage en translation. On est donc aux limites de précision mécanique du microdensitomètre.

3.2.3. Procédure de superposition

a) Essai de soustraction pour une même image

Afin de tester la qualité de superposition qu'on peut atteindre, nous avons d'abord étudié la reproductibilité en position du balayage d'une même image. Ce test est illustré par les figures 3.2(3) et 3.2(4).

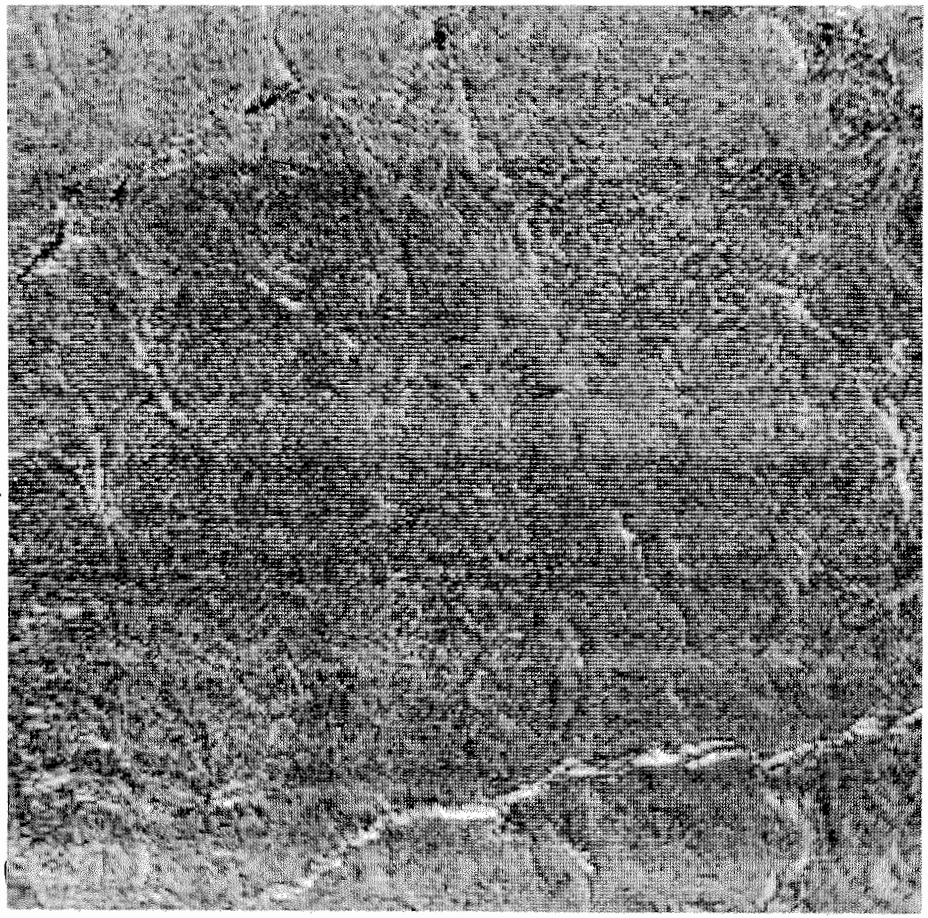
Sur ces images, le noir représente la valeur 0, le blanc les valeurs maximales des densités d'image.

La figure 3.2(3a) est relative à la meilleure soustraction possible pour deux balayages identiques d'une même image analysée avec une fente de 5 x 5 μm^2, avec prise d'échantillon tous les 5 μm en x et y. La figure 3.2 (3b) indique l'allure de l'image soustraite en présence d'un décalage de 1 μm dans le sens de l'axe y.

La figure 3.2(4) est relative à la même étude dans le cas d'une image analysée avec une fente de 20 x 20 μm^2 avec prise d'échantillon tous les 20 μm. La figure 3.2(4a) représente la meilleure soustraction, et la figure 3.2(4b) montre l'influence d'un décalage de 2 μm dans le sens de l'axe des x.

On note sur ces images la présence d'une bande sombre qui correspond à une fissure dans l'objet.

.../...

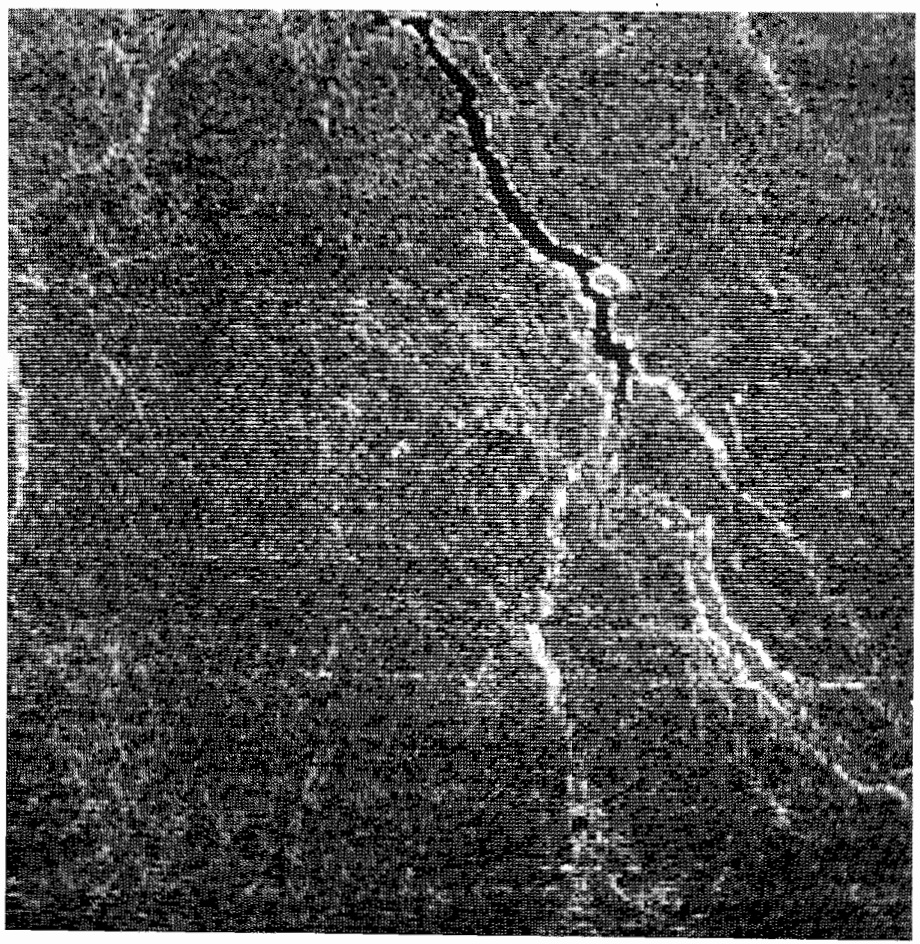


a

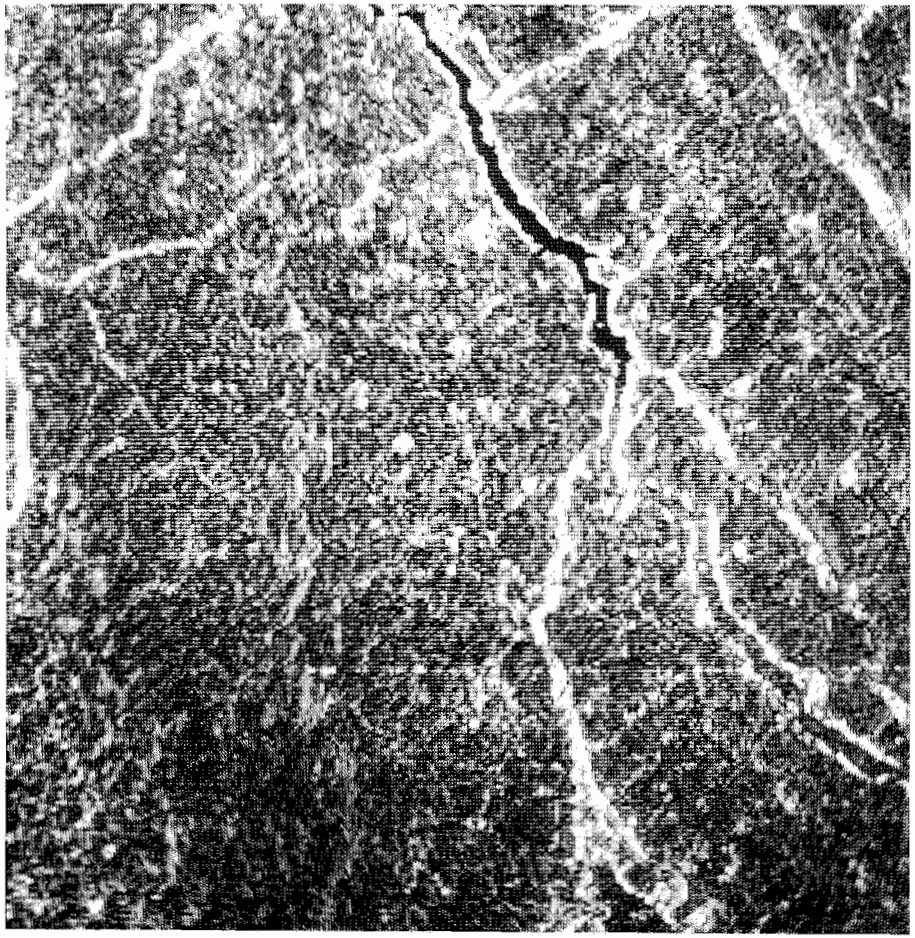


b

Figure 3.2(3) : Test de superposition par soustraction d'images 256 x 256 points de 5 x 5 μm^2;
a) meilleure superposition b) décalage 1 µm suivant l'axe y.



a



b

Figure 3.2(4) : Même test que précédemment, pour des images 256 x 256 points de 20 μm^2.
a) meilleure superposition
b) décalage de 2 μm suivant l'axe x.

Pour cette fissure le signal de soustraction est nul. Ceci tient au fait que, à la numérisation, tous les points de cette fissure ayant une densité beaucoup plus élevée que le reste de l'image, ont été traduits par le maximum du niveau de numérisation. Après soustraction, il reste donc rigoureusement zéro, alors que pour les autres parties de l'image on n'a pas cette saturation. Le signal dans ces régions donne alors une bonne idée du bruit de l'image (effet "damier aléatoire" sur la figure 3.2(4a)).

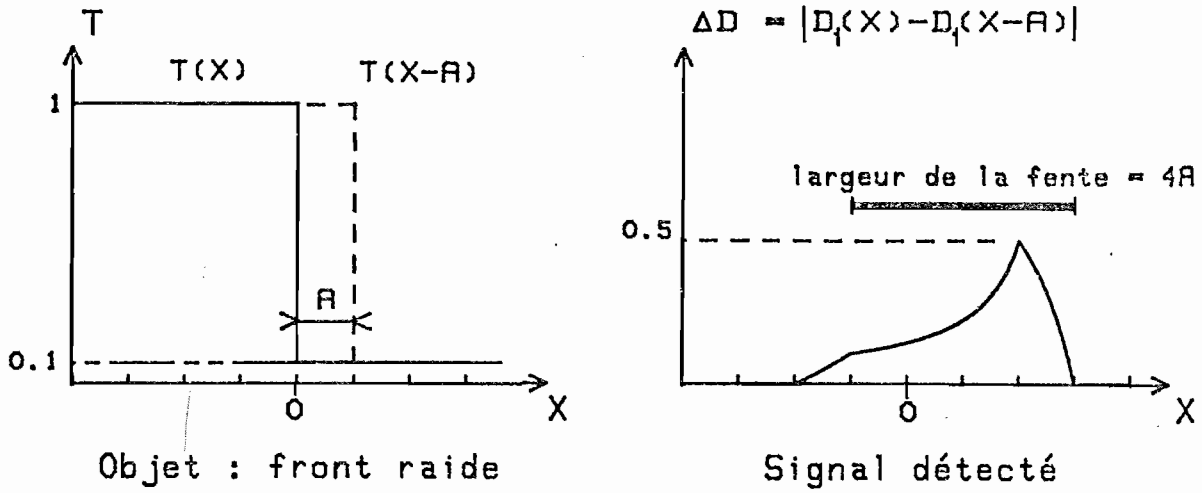
b) Sensibilité de la méthode

On peut être étonné d'être sensible à un déplacement égal à un dixième de la largeur de la fente d'analyse. Il faut tout d'abord remarquer que les effets du décalage sont surtout visibles au voisinage des fronts raides, en particulier là où l'objet a été fracturé (de telles fractures sont inévitables lors de la préparation de l'objet, en particulier pour les nodules qui sont pulvérulents). L'explication de cette sensibilité tient à l'allure du signal de soustraction lors de l'analyse d'un même front raide, décalé de peu d'une image à l'autre (voir Fig. 3.2(3)). (Pour les calculs du signal de soustraction, voir annexe 6).

Si on soustrait l'image d'une marche de densité égale à 1, de la même image, décalée de 1/4 de largeur de fente (Fig. 3.2(5a)), on obtient une image donnée par la figure 3.2(5b). Le signal de soustraction présente un pic de 0,5 D de haut et s'étend sur une largeur égale à celle de la fente d'analyse.

En valeur moyenne, le signal soustrait sera de l'ordre de 0,3 D. On conçoit dès lors que les effets de différentiation des bords seront d'autant plus gênants que le signal de soustraction "vrai" sera plus faible.

.../...



(a) (b)

Figure 3.2(5) : Détection d'un faible décalage

c) Application à la superposition des couples d'images analytiques

Dans le cas des images relatives au fer et au manganèse dans les nodules (concentrations comprises entre 10 et 40 %), l'alignement de départ à $\pm$ 3 μm est suffisant car le signal de différence est pour ces éléments compris en moyenne entre 1/10 et 1/3 de la valeur moyenne de l'image initiale.

Pour les images à fortes différences, les effets de décalage n'apparaissent sur l'image soustraite qu'au voisinage immédiat des fronts raides de densité, lorsque l'alignement de départ est insuffisant.

.../...

Par contre, pour l'analyse d'images relatives à des éléments de moindre concentration comme le nickel, il faut raffiner la superposition avant d'enregistrer les images définitives sur bande magnétique pour la suite du traitement.

Pour cela A. MARION du C.D.S.I. a mis au point un programme de balayage adapté à notre problème.

Une première image, (enregistrée d'un côté du seuil d'absorption) est enregistrée sur bande. Elle est en même temps stockée et visualisée par le système de restitution d'images sur console ; elle sert de référence pour la superposition.

La deuxième image, (prise de l'autre côté du seuil d'absorption) est alors numérisée dans les mêmes conditions que la précédente mais on visualise pendant le balayage une image montrant la valeur absolue de la différence entre deux images. On observe alors sur la console une image très proche de l'image analytique définitive qui résultera du traitement numérique, comme nous le verrons au § 3.3.
Si la superposition est jugée imparfaite, un nouveau balayage est effectué en changeant de quelques microns les paramètres du point de départ.

L'amélioration de la superposition se juge à l'oeil en observant le remplacement progressif de l'ancienne image par la nouvelle. L'oeil étant très sensible à la comparaison en luminance de deux plages voisines, on sait ainsi si la superposition est meilleure ou pas. Par observation visuelle, on peut juger par comparaison la valeur moyenne des gris de l'image et la supression ou l'apparition de liserés dus aux effets de bord.

On réalise ainsi instantanément à l'oeil un test de superposition qui est tout à fait analogue à celui qui peut être réalisé par ordinateur 3.2(1) et 3.2(2).

.../...

En effet, lorsqu'on désire superposer automatiquement deux images, on peut utiliser soit la corrélation {3.1(3)}, {3.2(4)} soit le calcul de la valeur absolue des différences entre les deux images.

Cette dernière méthode s'est avérée tout aussi efficace que la corrélation pour ce qui est de la superposition, avec des temps de calcul souvent inférieurs. Toutes les méthodes de superposition numérique a posteriori ne peuvent donner qu'une superposition définie à un élément image près.
Pour aligner à mieux que l'élément d'image, il faut interpoler les images à superposer ou le pic de corrélation, ce qui est équivalent {3.2(5)}. Une telle procédure d'interpolation pourrait nous être utile, et pourrait permettre de gagner du temps.

Conclusion :

A l'heure actuelle nous disposons d'une méthode de superposition qui donne d'excellents résultats.
Elle permet de superposer les images avec une précision qui n'est limitée que par la précision mécanique. Le seul inconvénient est le côté non automatisé de la méthode et la nécessité du contrôle constant par l'opérateur. Mais cet inconvénient est compensé par le fait que l'on obtient immédiatement une idée du résultat de la microanalyse.
En outre, la méthode permet de contrôler qu'aucun artefact grossier ne va entacher les fichiers destinés au traitement par ordinateur.
Le fait de pouvoir disposer d'une console de visualisation au moment de l'enregistrement des données est fondamental, car lorsque la numérisation se fait "en aveugle", il n'y a aucun moyen de contrôler la validité des résultats transcrits sur bande.

3.3. PROGRAMME DE TRAITEMENT ET DISCUSSION DES RESULTATS

3.3.1. Le programme actuel

Après s'être assuré de la bonne superposition des deux images, on stocke les fichiers correspondants sur bande magnétique. Vu la taille importante de chaque fichier (256 x 256 x 12 octets), le traitement a lieu au CIRCE* . La visualisation du résultat du traitement s'effectue actuellement au C.D.S.I. Comme nous l'avons mentionné plus haut, c'est essentiellement la taille de l'image qu'on peut visualise en une seule fois (256 x 256 points) qui détermine en pratique la taille de nos images.

Le programme consiste donc d'abord à déterminer le nombre de photons reçus par chaque élément d'image.

Ensuite, en calculant la différence des logarithmes (Eq. 2.1(9)) on obtient une image proportionnelle à la masse surfacique de l'élément analysé.

On peut résumer l'ensemble du traitement par l'organigramme suivant (Fig. 3.3.(1)).

3.3.2. Influence des erreurs systématiques non corrigées

Le programme de traitement actuel est encore incomplet :

- il tient compte de façon partielle de la correction de linéarité et des erreurs de temps de pose.
- il ne tient pas compte de l'harmonique et de la fluorescence.

Aucun de ces facteurs ne modifie profondément la structure de l'image.

D'un point de vue quantitatif, les concentrations sont systématiquement sous-évaluées en particulier lorsque la proportion d'harmonique 2 est importante. Montrons-le.

a) Influence de la correction de linéarité de la plaque

Supposons que la courbe de réponse de la plaque s'écrive:

$$D = D_S(1 - e^{-N/N_O}) \qquad \text{(E3.3(1))}$$

où N est le nombre de photons reçus et N_O une constante.

* Centre Interrégional de calcul Electronique

.../...

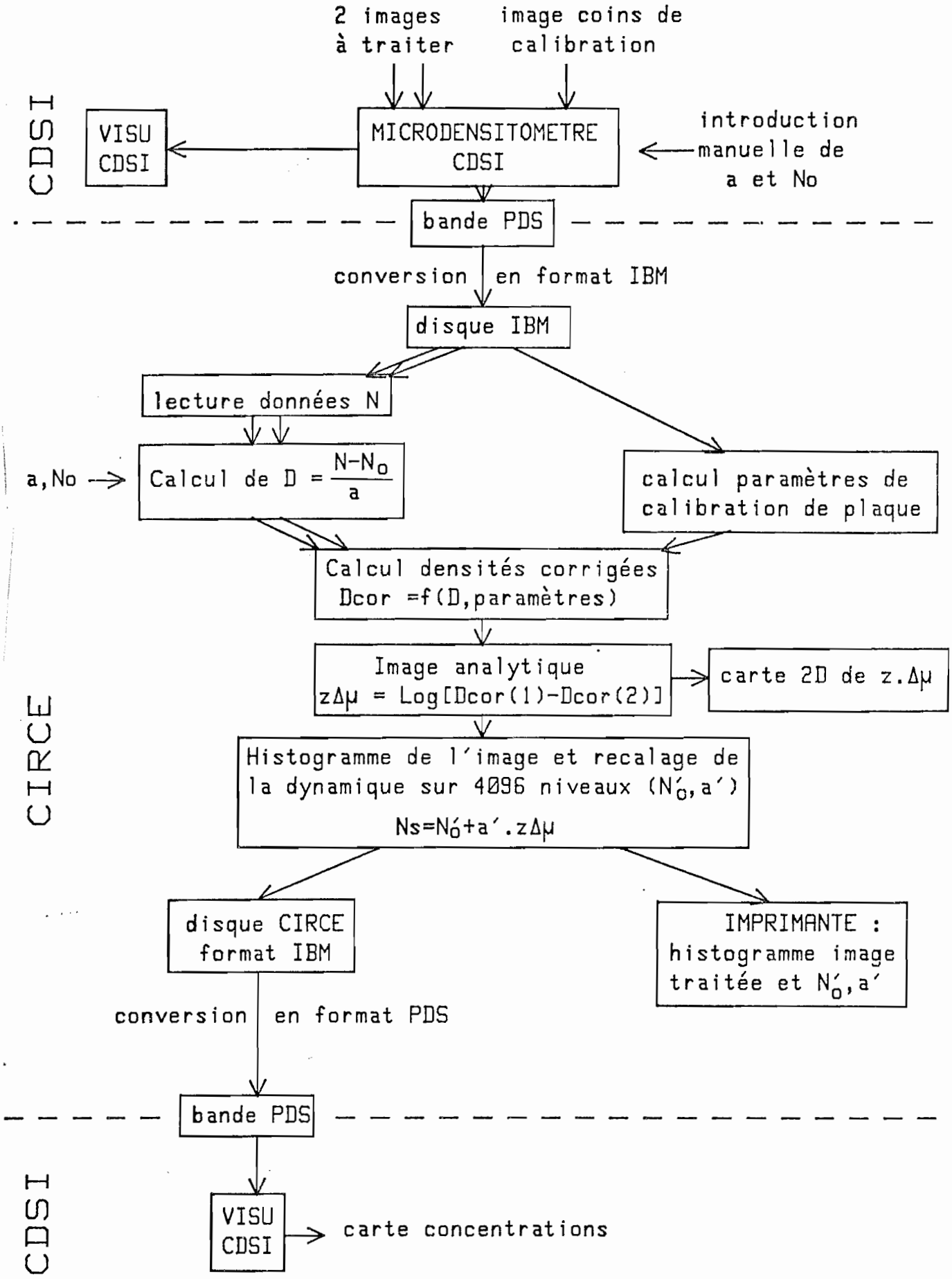


Figure 3.3(1) : Organigramme du traitement

Pour de faibles concentrations, le signal vrai peut s'écrire :

$$S = \frac{N_2 - N_1}{N_1} \qquad \text{(E3.3(2))}$$

La densité de saturation est imparfaitement connue. Une première étude a montré que la densité de saturation de la plaque était de l'ordre de 4. C'est cette valeur que nous avons utilisée lors du traitement des images présentées sur la figure 3(1).

Etudions le cas le plus défavorable où l'on néglige complètement la correction de linéarité.

Le signal non corrigé est :

$$S_{nc} = \frac{D_2 - D_1}{D_1} \qquad \text{(E3.3(4))}$$

En supposant $\frac{\Delta D}{D}$ et $\frac{\Delta N}{N}$ faibles, il vient :

$$S_{nc} = S \frac{N_1}{D_1} \left(\frac{dD}{dN}\right) , \qquad \text{(E3.3(4))}$$

posant $x = \frac{D_1}{D_S}$, on obtient en reportant E3.3(1) dans E3.3(4) :

$$S_{nc} = S \frac{x-1}{x} \text{Log}(1-x) \qquad \text{(E3.3(5))}$$

Cette fonction est représentée sur la figure 3.3.(2).

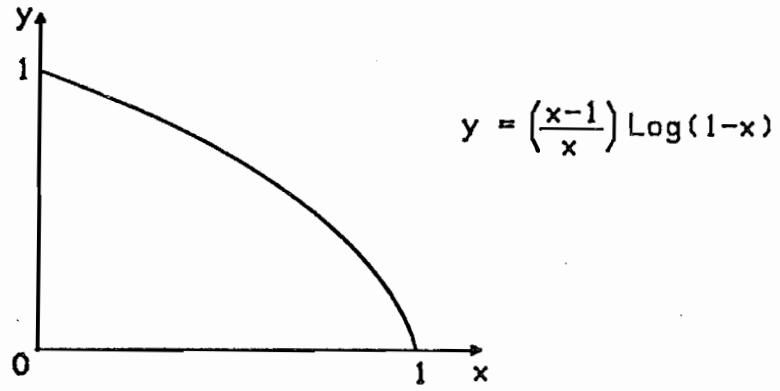


Figure 3.3(2)

.../...

Pour des valeurs de la densité qui ne dépassent pas le tiers de la densité de saturation (c'est à dire de l'ordre de 1,1 à 1,3) la quantité $\frac{S_{nc}}{S}$ est supérieure à 0,8.

Conclusion :

Là encore, la structure de l'image sera peu modifiée, le signal est seulement affaibli uniformément. Nous avons confirmé ceci expérimentalement.

b) Influence d'un écart de lumination

Nous avons vu au § 2.3.4 que le déplacement du faisceau produisait à la fois une translation du fond d'éclairement et une variation de la sensibilité du posemètre, ce qui conduit à des écarts de lumination de quelques pour cent qu'on pourrait corriger. Pour l'instant, notre programme n'intègre pas encore ces corrections et nous examinons ici l'influence d'un faible écart de lumination sur l'allure de l'image.

Si la première image a reçu une lumination N_o, la deuxième a reçu $N_o(1+\xi)$ par suite de la variation de sensibilité du posemètre.

Le terme ξ sera supposé constant sur la totalité d'une image de 5 x 5 mm^2.

Dans ce cas, le signal non corrigé de l'erreur de pose ($S"_{nc}$) s'écrit :

$$S"_{nc} = \text{Log}\left(\frac{(1+\xi)\ e^{-z\mu_2}}{e^{-z\mu_1}} \times \frac{e^{-z_o\mu_o}}{e^{-z_o\mu_o}}\right) \qquad \text{(E3.3(7))}$$

z est l'épaisseur équivalente de métal recherché, $e^{-z_o\mu_o}$ est la contribution de la matrice.

Supposant ξ faible, on aura finalement :

$$S"_{nc} = z\Delta\mu + \xi = S + \xi \qquad \text{(E3.3(8))}$$

Conclusion :

Une erreur de pose se traduit par un décalage de zéro dans l'image traitée, mais ceci ne peut faire apparaître

.../...

dans l'image non corrigée, une structure qui n'existe pas dans l'image idéale.

c) Influence de l'harmonique 2

Elle se traduit comme détaillé au § 2.2.2 par l'addition d'un fond continu, identique de part et d'autre du seuil. les signaux corrigés S et non corrigé S' sont liés par :

$$S' = S \times \frac{1}{1+K}$$

où K est la proportion d'harmonique 2 dans le faisceau.

Si la transmittance moyenne de l'échantillon est supérieure à 5 % avec K = 0,015, les formules établies au § 2.2.2 montrent que :

$$S' \geqslant 0,8\ S$$

donc, un affaiblissement de 20 % sur toute l'image.

d) Fluorescence

La fluorescence de matrice ajoute un fond continu dont l'effet est le même que l'harmonique 2. La fluorescence de l'élément analysé donne une diminution du saut d'absorption à travers le seuil, donc affaiblit l'image de l'élément seul, mais ne peut pas faire apparaître de structure inexistante.

Conclusion :

Les erreurs systématiques de notre méthode, qui ne sont pas encore corrigées, ne peuvent faire apparaître des structures spatiales caractéristiques ; leur effet essentiel est de diminuer le contraste de l'image, donc de minorer les concentrations calculées.

.../...

3.3.3. Les résultats expérimentaux et leur discussion

Nous présentons ici les résultats d'analyse effectués sur des nodules polymétalliques.

Les images relatives à l'analyse de Fe, Mn et Ni sur une même région d'un nodule de la région "CLARION CLIPPERTON" sont montrés sur la figure 3.1 :

- la présence d'un élément se traduit par du "blanc",
- l'absence de l'élément donne du "noir".

Une particularité très intéressante de ces images est qu'on met en évidence sur un grand champ les corrélations spatiales entre les concentrations. On a une corrélation positive Mn/Ni et une corrélation négative Mn/Fe. De telles corrélations sont bien connues des géologues pour ce type de nodules, mais jusqu'à présent on ne connaissait que les corrélations déduites des analyses d'un très grand nombre d'échantillons, soit par dosage chimique après broyage, soit par étude locale à la microsonde électronique.

Par ces méthodes, il aurait été très difficile de mettre en évidence la présence du nickel dans toute la zone circulaire apparaissant sur la figure 3.(1c) .

D'autre part, il semble que la corrélation Mn/Ni ne soit pas systématique. En effet, d'autres régions à forte teneur en manganèse que nous avons analysées n'ont pas révélé la présence de Nickel, du moins dans la limite de la précision expérimentale.

Avant de donner les résultats quantitatifs de l'analyse, nous discutons de la signification des images obtenues.

a) Degré de signification des résultats

Dans le cas du fer et du manganèse, le degré de signification des images traitées est élevé, puisque les différences de densité entre les plaques prises de part et d'autre du seuil sont importantes. En particulier, dans le cas du manganèse les zones de localisation peuvent être déterminées par simple comparaison visuelle.

.../...

Par contre, dans le cas du nickel le degré de signification peut paraître moins élevé, car la comparaison visuelle des deux images prises de part et d'autre du seuil (fig. 3.3(3 a) et 3.3(3 b)) ne montre aucune différence. Cette différence n'apparaît qu'après traitement des images (fig. 3.3(3 c)). Compte tenu de ce fait, nous avons voulu vérifier ce résultat (qui correspond à une concentration de l'ordre de 3 %) par des enregistrements du même objet réalisés dans des conditions expérimentales différentes. En particulier la figure 3(1c) et la figure 3.3(3c) proviennent de plaques enregistrées à plusieurs mois d'intervalle, pour un faisceau d'électrons de 1,72 GeV. On peut comparer sur la figure 3.3(4), l'image de la répartition de Ni enregistré à 1,72 GeV (image a) avec l'image (b) qui a été enregistrée avec un faisceau d'électrons de 1,56 GeV, donc une proportion d'harmoniques beaucoup plus faible dans l'éclairement (pour faciliter la comparaison, le cliché 3.1c a été reproduit en (3.3.(4.1)).

La stabilité de la structure circulaire du nickel pour plusieurs enregistrements indépendants est une confirmation de la présence de cet élément. A titre de comparaison, on peut voir sur la figure 3.3(4 c) une image montrant le résultat négatif (concentrations inférieures à 1 %) de la recherche du cobalt dans la même zone de l'objet.

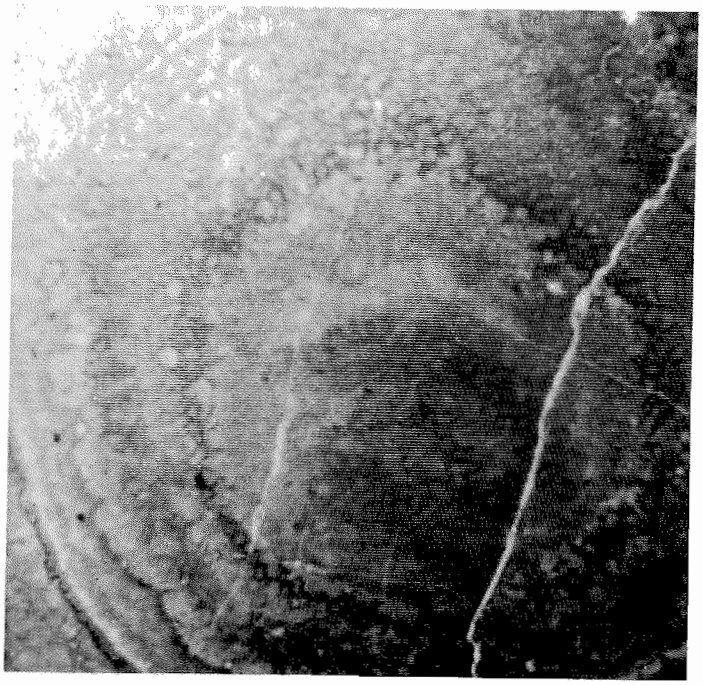
b) Résultats quantitatifs

L'analyse par absorption X au voisinage d'un seuil donne directement un résultat en masses surfaciques de l'élément recherché. Mais les résultats d'analyse s'expriment le plus souvent en concentrations. Dans un cas *idéal*, il suffirait de connaître l'ensemble des masses surfaciques des éléments présents dans l'échantillon pour connaître les concentrations ; or, nous n'avons analysé que quelques éléments.

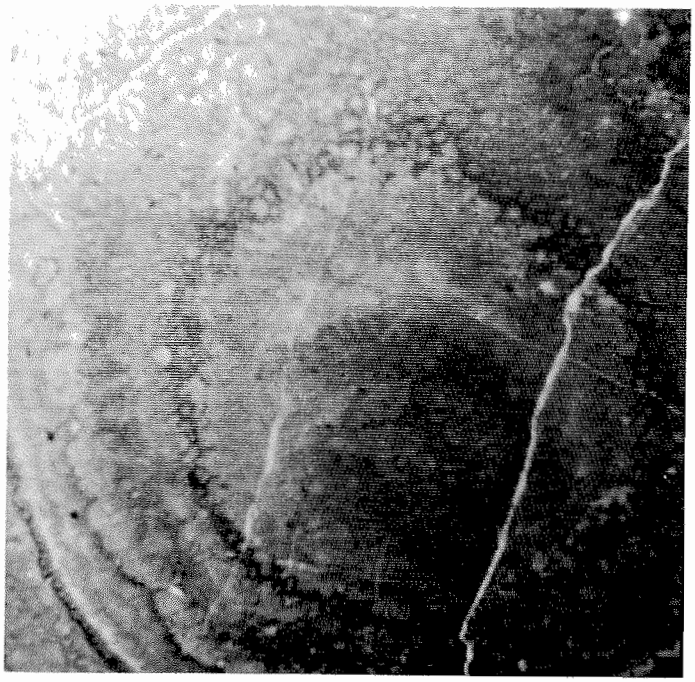
.../...

Figure 3.3(3) :

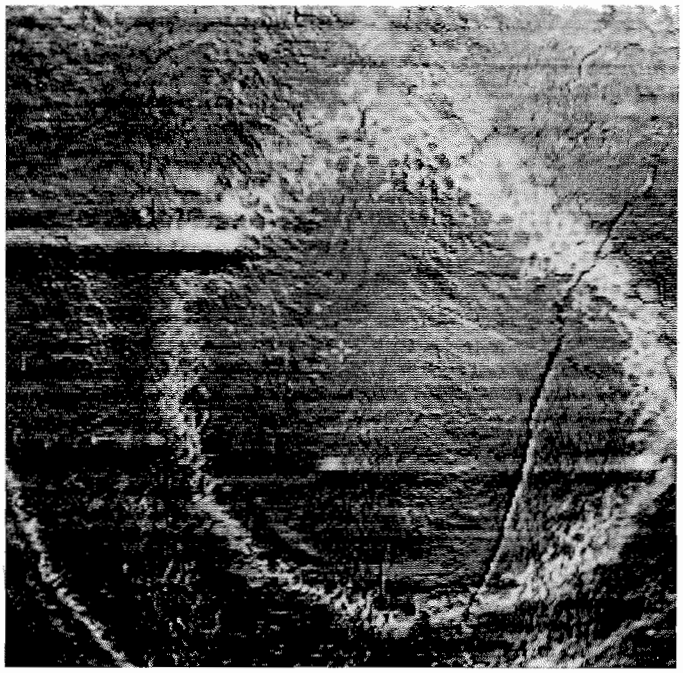
a) et b) : deux images enregistrées de part et d'autre du seuil du nickel



a



b

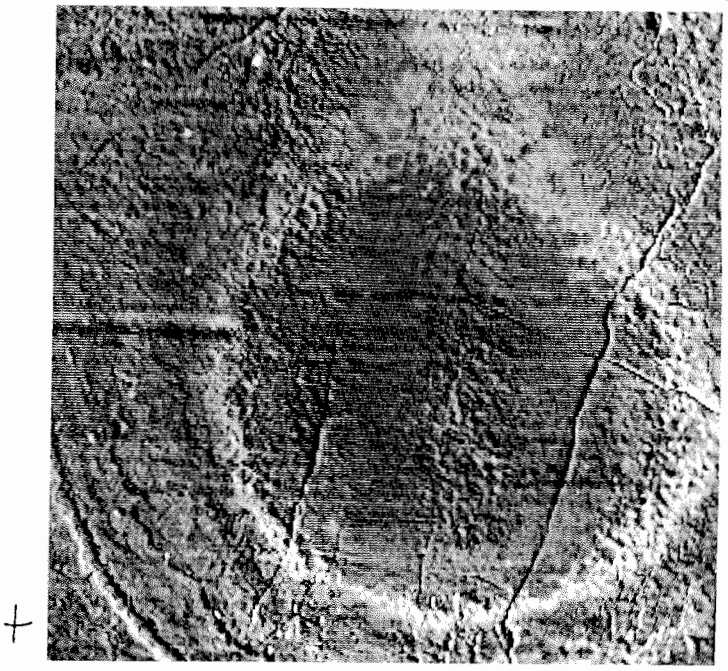


c

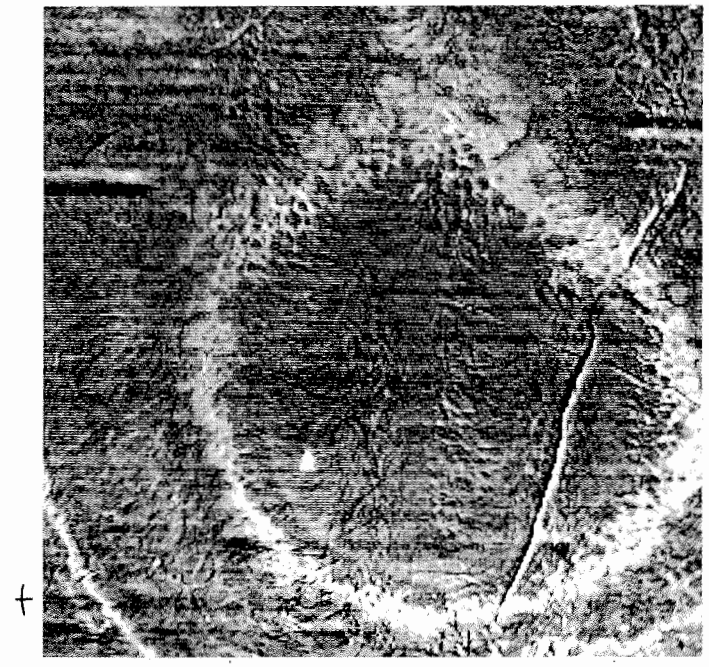
c) : répartition du nickel, obtenue par traitement numérique à partir des images a) et b).

Figure 3.3(4) :

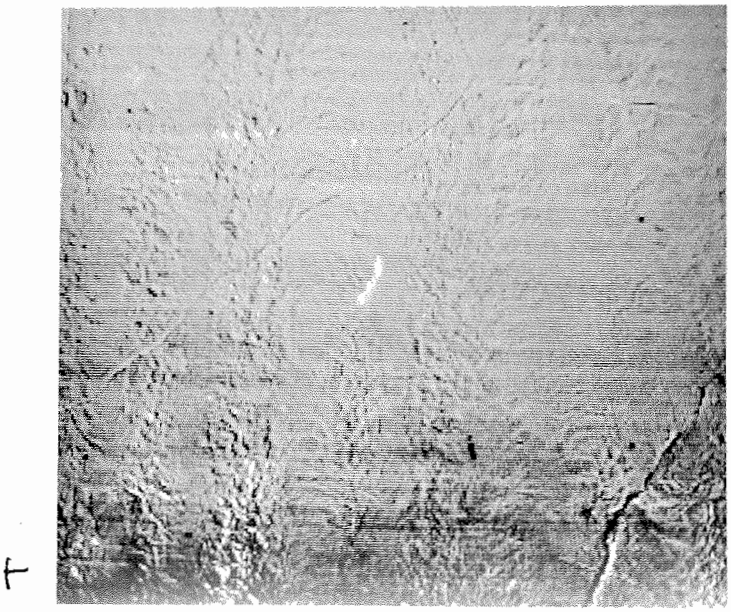
Localisation du nickel et du cobalt.



a) Localisation du nickel, déduite d'enregistrements à 1,72 GeV.



b) Localisation du nickel, enregistrement à 1,56 GeV. L'image obtenue a un meilleur contraste que l'image.



c) Essai négatif de localisation du cobalt : aucune structure n'apparaît. (le cadrage est identique à celui de la figure 3.(1a).

On peut *cependant* remonter à une concentration c que nous donnons dans le tableau ci-dessous, si on sait estimer la masse volumique et l'épaisseur locales de l'échantillon.

	Mn enregistré à 1,72 GeV	Fe enregistré à 1,72 GeV	Ni enregistré à 1,56 GeV	Ni enregistré à 1,72 GeV
zone de prédominance Mn/Ni	28 %	< 1,5 %	3 %	2 %
zone de prédominance Fe	15 %	10 %	< 1 %	< 1 %

Ces valeurs ont été calculées de la façon suivante :

- le traitement numérique donne les masses surfaciques m pour la zone de prédominance Mn/Ni et pour la zone complémentaire ;
- on estime la densité moyenne ρ dans les zones d'intérêt : ici $\rho = 4 g/cm^3$;
- l'épaisseur e de l'échantillon est estimée à 30 µm.

On déduit la concentration par :

$$c = \frac{m}{\rho e}$$

c) Comparaison avec les résultats donnés par d'autres méthodes d'analyse

. *Dosage chimique.*

Il s'agit de l'analyse chimique d'un grand nombre de nodules du même type géologique que le nôtre, après broyage. Les concentrations obtenues sont les suivantes :

	Mn	Fe	Ni
valeur moyenne sur un ensemble de nodules du même type morphologique	22,5 %	8,6 %	1 %

.../...

Il apparait que ces résultats sont systématiquement inférieurs à ceux qu'on obtient par analyse locale de nos échantillons, parce que la zone riche en métaux de transition que nous avons étudiée est située à l'extérieur du nodule (le cortex).

Par broyage, on prend également en compte le noyau du nodul qui n'a pas d'intérêt géochimique.

En outre les échantillons du nodule que nous avons étudiés ont été choisis (parmi les nodules d'un type) pour leur teneur particulièrement élevée en manganèse (30 à 40 %).

. *Fluorescence X au microscope électronique à balayage: analyse en énergie*

Notre échantillon a été découpé et analysé au M.E.B. par le Professeur STEINBERG qui a trouvé les concentrations suivantes

	Mn	Fe	Ni
zone de prédominance Mn/Ni	35 %	1,7 %	3,4 %
zone de prédominance Fe	29 %	16 %	0,3 %

. *Microsonde de CASTAING*

L'état de surface de nos échantillons était trop mauvais pour l'étude à la microsonde.

. *Discussion*

La comparaison de nos résultats avec ceux obtenus au microscope à balayage fait apparaître une sous-évaluation systématique des concentrations obtenues par l'absorption

.../...

sélective X, pour les images enregistrées à 1,72 GeV.

Par contre, pour l'image relative au nickel, enregistrée à 1,56 GeV, l'accord est tout à fait satisfaisant.

On peut constater en comparant la figure 3.3(3a) (1,56 GeV) à la figure 3.3(3b) (1,72 GeV) une différence de contraste des images qu'on peut attribuer à la présence d'harmonique 2 dans le faisceau pour la figure 3.3(3b).

Il est donc certain que la présence d'harmonique 2 à (1,72 GeV) affaiblit le signal et contribue pour une part sans doute importante à la sous-évaluation systématique des concentrations. D'autre part, l'évaluation de la densité moyenne de l'échantillon et de son épaisseur sont délicates et peuvent introduire une erreur supplémentaire dans nos résultats.

D'un autre côté, l'évaluation des concentrations au M.E.B. est également imprécise dans le cas de notre échantillon à cause d'effets de rugosité de surface importants. Nous pouvons souligner à cette occasion le fait que la méthode d'absorption sélective X, basée sur un effet en volume, ne nécessite aucune préparation particulière de la surface de l'échantillon.

Pour raffiner l'analyse, il sera nécessaire de prendre en compte l'influence de la fluorescence et de disposer d'échantillons de calibration fiables.

On peut noter d'ailleurs que dans toute autre méthode de microanalyse, il est nécessaire de faire intervenir de nombreux facteurs correctifs : en particulier dans le cas de la microsonde électronique, les corrections d'absorption et de fluorescence secondaire sont importantes. Une évaluation précise de ces facteurs correctifs nécessite à la fois des calculs théoriques et un grand nombre d'expériences.

Nous avons réalisé un premier échantillon de calibration par collage d'une feuille de Ni sur des feuilles de Fe d'épaisseur croissantes. Nos résultats en cours de dépouillementmontrent que le signal dû au Nickel est affaibli lorsque l'épaisseur de Fer croît. Cet effet reste encore à interpréter compte tenu de tous les effets parasites dont nous avons discuté (harmonique 2 etc...).

.../...

CONCLUSION sur le chapitre 3.

Le détecteur photographique donne des images en rayons X, qui peuvent ensuite être examinées par des méthodes optiques ou numériques.

On peut en particulier relier la "structure chimique" de l'objet à sa structure morphologique, et ceci sur un grand champ

De ce fait, notre méthode constitue pour l'instant une "macrosonde", pour reprendre l'expression du professeur STEINBERG.

On notera également la grande similitude entre les images morphologiques obtenues par microradiographie et par microscopie optique en réflexion sur des objets polis {3.3(1)}.
Cette dernière méthode ne permet cependant pas d'obtenir facilement des informations analytiques quantitatives.

Comparées aux résultats donnés par d'autres méthodes, les valeurs numériques que nous avons obtenues peuvent être considérées comme relativement satisfaisantes compte tenu du grand nombre de facteurs qu'il faut faire intervenir et dont l'étude devra être poursuivie.

Notons que si la comparaison avec le MEB (fluorescence) a pu être faite pour le Nickel, c'est parce que notre méthode grand champ a d'abord permis de déceler parmi les structures très complexes de l'échantillon une zone d'intérêt où un résultat analytique intéressant était à chercher.

CONCLUSION

Nous avons discuté dans ce mémoire des possibilités théoriques de la microanalyse d'absorption X au voisinage d'un seuil, des difficultés expérimentales et des résultats qu'on peut obtenir en utilisant une plaque photographique comme détecteur.

Pour conclure, nous résumons les caractéristiques actuelles de notre méthode et nous envisageons ensuite les améliorations possibles.

LES RESULTATS OBTENUS

. *La résolution* est actuellement limitée à 5 µm par notre système d'analyse.

. *Le champ* n'est limité que par la surface du faisceau synchrotron, c'est-à-dire : 2,5 cm^2.

Cependant, l'importance des fichiers à manipuler nous a conduits à restreindre dans cette étude le champ à des valeurs de l'ordre de 1 cm^2.

. *La limite de détection* peut être estimée à 1,5 % en concentration pour les échantillons que nous avons étudiés. Ceci correspond en masse surfacique à une limite de 2×10^{-4} g/cm^2.

LES PROGRES POSSIBLES

Ils dépendent du mode de détection utilisé : plaques photographiques ou détection photoélectronique.

.../...

Plaque photographique.

. *La résolution* est limitée à 1 µm, mais ne peut être atteinte par notre équipement actuel (précision mécanique du microdensitomètre). Il sera donc nécessaire d'utiliser un dispositif d'analyse entièrement différent, par exemple un faisceau laser et une mécanique de translation précise.

. *La sensibilité* à haute résolution pourra être difficilement améliorée à cause du bruit de granularité photographique.

. *La précision des mesures* pourra être nettement améliorée. En effet, les valeurs de masses surfaciques que nous obtenons actuellement sont systématiquement sous-évaluées. Il faudra affiner l'étude des facteurs correctifs ; leur prise en compte totale s'impose donc, en particulier les effets de la fluorescence X, de l'harmonique 2, les effets topographiques éventuels. La procédure de calibration des plaques devra être améliorée également.

La détection photo-électronique.

Il s'agit du microscope à rayons X étudié par F. POLACK qui permettra sans doute d'obtenir des résolutions de l'ordre de 500 Å sur des champs plus faibles. L'exploitation quantitative sera aisée à cause de la bonne linéarité du système. La sensibilité sera meilleure également. La détection photo-électronique et la détection photographique sont des moyens complémentaires et non pas exclusifs.

CONCLUSION : Notre méthode permet une analyse à moyenne résolution sur un grand champ. Elle reste à améliorer sur le plan de la souplesse d'utilisation, afin de la rendre opérationnelle. Toutefois, dans sa forme actuelle, elle a permis de mettre en évidence dans un nodule polymétallique des zones de sur-concentration du nickel qui n'avaient jamais été détectées sur ce type d'objet par d'autres méthodes.

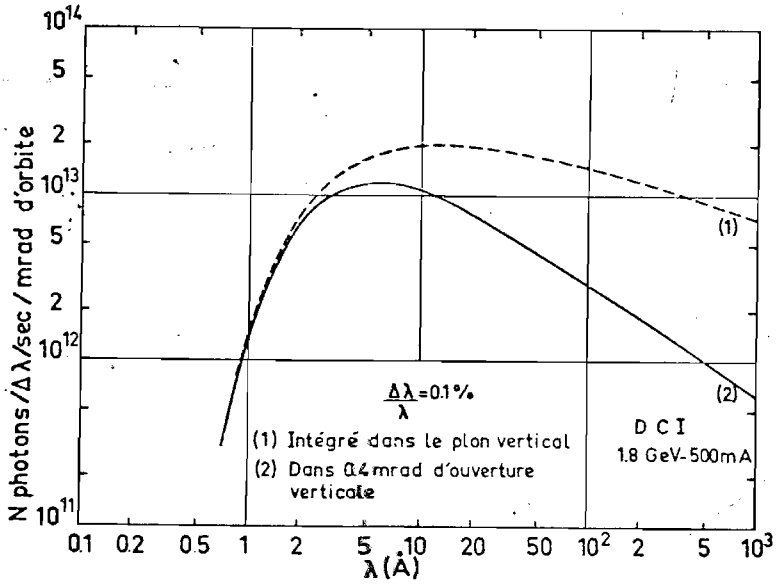
A.1. COMPARAISON DE LA SOURCE SYNCHROTRON AVEC UN TUBE A RAYONS X

Nous nous proposons de comparer les propriétés photométriques de la source synchrotron DCI de LURE avec un tube à anode tournante en cuivre.

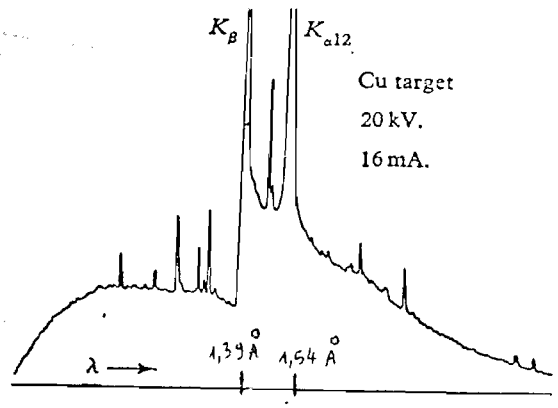
Les données relatives à l'intensité spectrale du rayonnement synchrotron sont extraites de {A(1)} tandis que pour une source classique au cuivre, nous avons utilisé les données de {A(2)}.

A.1.1 Choix de l'intervalle de longueurs d'onde.

Le domaine de longueur d'onde choisi sera le domaine 1 à 2 Å, qui comprend les raies d'émission K_α , K_β du cuivre. Par suite de la différence des spectres d'émission (spectre continu du synchrotron, spectre de raies et fond continu du tube, voir Fig. A(1)), il convient de distinguer deux cas pour les applications de microscopie pure ou de microanalyse d'absorption.



Spectre D C I



Spectre tube X au cuivre

Figure A(1) : Comparaison des spectres d'émission pour le rayonnement synchrotron et pour un tube à anticathode de cuivre.

.../...

a) Cas de la microscopie pure

Dans ce cas, on n'a pas besoin d'une grande pureté spectrale.

Nous choisirons l'intervalle spectral 1,3 Å à 1,6 Å qui contient les deux raies d'émission K_α et K_β du cuivre. Ce choix est en fait plutôt défavorable au rayonnement synchrotron, qui peut émettre dans tout le spectre X de 1 à 1000 Å.

b) Cas de la microanalyse d'absorption

Si on veut faire de la microanalyse d'absorption avec un tube classique, on ne peut utiliser les raies d'émission qui ne sont pas accordables. Il faut donc travailler avec le fond continu et un monochromateur.

Nous choisirons un intervalle spectral pris arbitrairement égal à 0,02 Å (incrément des tables {A(2)}), centré sur la longueur d'onde 1,74 Å qui correspond à l'analyse du fer au voisinage du seuil K d'absorption.

A.1.2 Choix des facteurs géométriques

Pour comparer deux sources, il faut en toute rigueur comparer leurs *luminances spectrales*, c'est à dire l'intensité spectrale (en nombre de photons par seconde, par unité d'angle solide et par intervalle spectral) divisée par la surface apparente de la source.

Mais il faut, pour que la comparaison soit significative, que les deux sources aient à peu près la même surface et que la luminance soit disponible dans le même angle solide.

Nous comparerons donc les *intensités spectrales* après avoir choisi des tailles de sources du même ordre de grandeur.

a) Dimension de la source

La dimension d'une source X peut varier de 0,1 µm (cas des sources utilisées en microscopie par projection)

.../...

jusqu'à plusieurs mm^2 pour les tubes les plus puissants.

La dimension qu'on peut attribuer à la source synchrotron varie entre 1 et 3 mm à DCI.

Nous comparerons donc le rayonnement de DCI à celui d'un tube X dont le foyer a des dimensions de l'ordre du mm (cas des tubes X les plus puissants).

b) Facteurs angulaires

L'intensité émise par la source synchrotron DCI est disponible pour chaque ligne de lumière dans un angle solide $\Omega_{S.S}$

$$\Omega_{S.S} = \varphi \times 2\psi \qquad \text{(E A(1))}$$

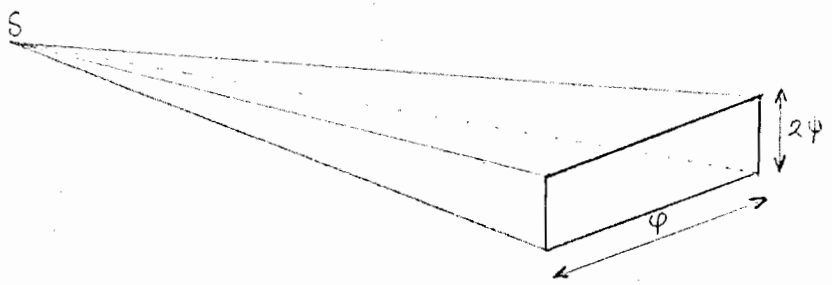


Figure A(2) : Géométrie du faisceau synchrotron

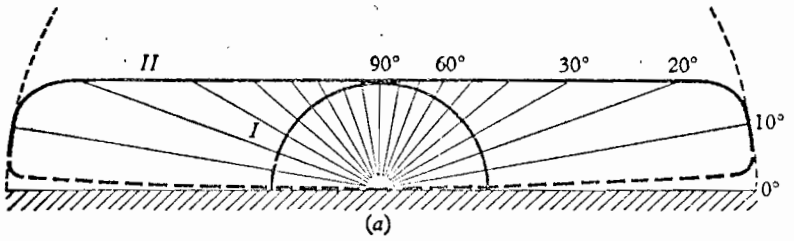
La variation de l'indice d'émission suivant ψ est gaussienne tandis que, horizontalement, l'indicatrice peut être considérée comme constante.

Remarquons à ce sujet que la distinction entre surface de source et surface apparente sont sans objet pour la source synchrotron vu l'ordre de grandeur des angles dans lesquels l'intensité (ou la luminance) sont disponibles.

Par contre un tube X dont l'anticathode est épaisse se comporte comme une source à *intensité* constante en fonction de l'angle entre le faisceau émis et la surface de l'anticathode, parce que l'émission X est un phénomène volumique {A (3)}.

.../...

Cette propriété est vérifiée tant que l'angle d'émission (mesuré par rapport à la surface) est supérieur à 5° (Fig. A(3)). Dans ce cas, nous nous servirons des données de {A(2)} en supposant que l'intensité reste constante dans un cône de demi-angle au sommet inférieur à 10 degrés, puisque l'angle d'émission de référence dans {A(2)} est 20 degrés.



I : émission surfacique = luminance constante
II : émission volumique = intensité constante

Figure A(3) : *Indicatrice de luminance d'une source X classique d'après* {A(3)}.

A.1.3 Comparaison des intensités

Compte tenu des remarques faites aux § A.1.1 et A.1.2, il reste à choisir les paramètres de fonctionnement de l'une et l'autre source.

Pour DCI, nous choisirons une intensité du faisceau d'électrons de 200 mA à une énergie de 1,8 GeV ce qui est très proche des conditions expérimentales courantes à LURE. Les tables de {A(1)} sont calculées pour 500 mA, nous prendrons donc en compte un facteur $\frac{2}{5}$. Pour le tube X, nous prendrons un tube à anode tournante supposé fonctionner à 45 kV (tension de référence dans {A(2)}).

Un tel tube peut fonctionner à une puissance de 4,5 kW {A(4)}, ce qui fait une intensité de 100 mA.

.../...

On peut finalement résumer les intensités dans les deux sources par le tableau suivant (Fig. A(4)).
L'unité utilisée est le nombre de photons par seconde et par stéradian.

Intensités	Dans toute la bande 1,3 à 1,6 Å	pour une largeur de bande $\delta\lambda$ = 0,02 Å centrée sur λ = 1,7 Å
Synchrotron DCI 1,8 GeV - 200 mA (Intensité disponible dans 1,5 x 0,8 mrad = 10^{-7} stéradian).	4,7 x 10^{21} ph/S.Sr	3,8 x 10^{20} ph/S.Sr
Tube à anode tournante en cuivre 45 kV - 100 mA (Intensité disponible dans 0,1 stéradian).	raie K_β : 392 x 10^{11} ph/S.St raie K_α :2154 x 10^{11} ph/S.St fond continu 180 x 10^{11} total 2,7 x 10^{14} ph/S.St	9,3 x 10^{11} ph/S.Sr

Figure A(4) : Comparaison des intensités

A.1.4 Comparaison des éclairements utilisables en pratique

Le tableau de comparaison des intensités peut apparaître irréaliste, en ce sens que l'intensité du rayonnement synchrotron n'est disponible que dans un angle solide très faible correspondant à quelques cm^2 seulement à 24 m. On peut donc imaginer de composer les éclairements moyens reçus par une surface de l'ordre du cm^2 placée soit à 24 m de la source dans le cas du synchrotron (cas du poste d'expériences où nous avons travaillé), soit à 0,5 m du foyer du tube à anode tournante.

.../...

Cette dernière distance semble plus réaliste lorsqu'on utilise un tube . Les résultats sont exprimés en photons par centimètre carré et par seconde.
Le tableau du § A.1.3, devient ainsi (Fig. A(5).

Eclairements moyens	Dans toute la bande 1,3 Å à 1,6 Å	Pour une largeur de bande $\delta\lambda = 0{,}02$ Å centrée sur $\lambda = 1{,}7$ Å
DCI 1,8 GeV, 200 mA éclairement à 24 m	$6{,}5 \times 10^{13}$ ph/cm^2.s	$5{,}2 \times 10^{12}$ ph/cm^2.s
Tube cuivre 45kV, 100 mA éclairement à 0,5 m	$8{,}6 \times 10^{9}$ ph/cm^2.s	3×10^{7} ph/cm^2.s

Figure A(5) : Comparaison des éclairements.

Conclusion

Le gain en éclairement sera de l'ordre de 10^4 dans la bande 1,3 à 1,6 Å et 10^5 en rayonnement monochromatique. Traduits en terme de temps de pose, on obtient les nombres suivants :

* Une expérience de microscopie pure, nécessitant plusieurs heures de pose avec un tube classique, sera réalisée en quelques secondes avec le rayonnement synchrotron.

* Un double enregistrement de microanalyse en faisceau monochromatique tel que ceux que nous réalisons à DCI en 6 minutes avec les plaques haute résolution nécessiterait environ une semaine de pose, même avec les tubes les plus puissants actuellement disponibles.

A.2 . CALCUL DE L'ECLAIREMENT DISPONIBLE A LA SORTIE D'UN MONOCHROMATEUR DE TYPE "CHANNEL CUT" EN SILICIUM UTILISE AVEC LA SOURCE SYNCHROTRON

Nous cherchons à déterminer l'éclairement disponible dans une bande spectrale $d\lambda$ infiniment étroite en un point du champ d'observation à la sortie du monochromateur.

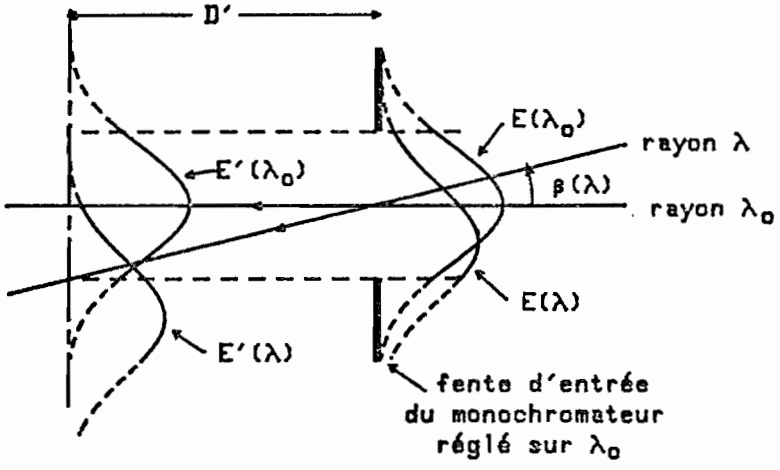
Nous en déduirons ensuite, par intégration :

- soit l'éclairement en chaque point du champ par intégration sur toutes les longueurs d'ondes permises.
- soit la répartition spectrale du flux tombant dans une fente donnée, par intégration sur la surface de la fente.

A.2.1 Considérations préliminaires

a) Effet du monochromateur sur la propagation

On peut schématiser le fonctionnement du monochromateur de la façon suivante (Fig A(6).



E(λ) :contribution à l'éclairement dans le plan de la fente d'entrée des rayons de longueur d'onde λ satisfaisant à la condition de Bragg

E'(λ) :éclairement à une distance D' de la fente d'entrée

Figure A(6) : Transmission des rayons par le monochromateur

Si un photon, de longueur d'onde λ fixée, passe par l'ouverture de la fente d'entrée avec une trajectoire satisfaisant à une certaine condition angulaire liée à

.../...

la relation de BRAGG explicitée plus bas, alors il est réfléchi sur le double plan du monochromateur comme sur un miroir. Tout se passe donc, d'après les propriétés de la symétrie par rapport à deux plans parallèles, comme si ce photon provenait d'un point de la source S', image translatée de S (Fig. 2.2(4)).

Quel va être l'effet de la fente d'entrée du monochromateur ? Pour une longueur d'onde λ donnée, il y a troncature par la fente de la répartition d'éclairement due *aux photons qui satisfont à la condition angulaire* :

$$\beta(\lambda) = \theta_B(\lambda) - \theta_B(\lambda_m) \pm \frac{1}{2} \delta\theta_R(\lambda) \qquad \text{(E A(2))}$$

$\theta_B(\lambda)$ est donné par la relation de BRAGG :

$$2\, d_h \sin\theta_B(\lambda) = \lambda \qquad \text{(E A(3))}$$

$\delta\theta_R(\lambda)$: largeur du profil de réflectivité du cristal à la longueur d'onde λ {A(5)}

d_h : distance réticulaire pour la réflexion h.

$\theta_B(\lambda_m)$: angle de calage du monochromateur pour la longueur d'onde moyenne λ_m.

Après la fente d'entrée du monochromateur, on peut faire abstraction de la présence des plans réflecteurs en raisonnant sur les rayons ainsi "triés", comme s'ils provenaient de la source virtuelle S'. Supposons qu'on veuille calculer l'éclairement à une distance D' de la fente d'entrée. Il suffit de connaître, dans le plan de la fente, l'éclairement monochromatique dû aux photons satisfaisant à la condition angulaire (E A(2)), et de tenir compte de trois effets de "transport d'éclairement" :

* la troncature par la fente d'entrée,
* le déplacement vertical d'une quantité $D'.\beta(\lambda)$,
* l'élargissement de la courbe d'éclairement par la convolution par un rectangle de largeur $D'\delta\theta_R(\lambda)$.

Dans notre expérience, nous travaillons avec D' = 0,5 m ; $\beta(\lambda)$ est inférieur au plus grand des deux angles suivants :

dimension angulaire de la source à 24 m,
dimension angulaire de la fente d'entrée à 24 m

soit 3×10^{-4} rd environ.

.../...

L'effet d'élargissement est négligeable puisque $\delta\theta_R = 6''$ d'arc. D'$\delta\theta_R$ est de l'ordre de 10^{-2} mm, ce qui est très inférieur à la largeur du profil de l'éclairement monochromatique (de l'ordre de 6 mm). L'effet de translation est également très faible puisque D'$\beta(\lambda)$ est au maximum de l'ordre de 0,15 mm.

Nous supposerons donc que, dans nos conditions expérimentales, l'éclairement est le même que celui qu'on aurait virtuellement dans le plan de la fente d'entrée.

Conclusion :Nous allons calculer l'éclairement sans tenir compte de la fente d'entrée autrement que par une fonction rectangle qui vient multiplier le tout après intégration.

b) Modélisation des grandeurs photométriques

Avant d'entamer ce calcul proprement dit, mentionnons qu'en général un tel calcul de photométrie se traduit par le produit et la convolution de plusieurs fonctions. Tout calcul de convolution se simplifie si on peut faire les hypothèses suivantes :

- l'une des fonctions a une longueur beaucoup plus étroite que les autres.
- les fonctions sont des gaussiennes ou des rectangles.

Les largeurs des fonctions qui vont intervenir sont :

- la dimension de la fente d'entrée du monochromateur, représentée par une fonction rectangle.
- la largeur de la source, représentée par une gaussienne.
- la largeur angulaire de l'indicatrice de luminance pour chaque point de la source, représentée par une gaussienne.
- la largeur angulaire du profil de réflectivité des cristaux pour une longueur d'onde donnée, représenté par une fonction rectangle.

La relation entre grandeurs angulaires et grandeurs linéaires dans le plan d'observation est la suivante : (voir Fig. A(7)).

$$y = \mathcal{D}\alpha \qquad \text{(E A(4))}$$

.../...

Les propriétés statistiques de la source peuvent être décrites par une fonction luminance L (x_o, y_o, α, β, λ) qui désigne le nombre de photons émis par l'élément de surface de la source dans la direction définie par les angles α et β à la longueur d'onde λ.

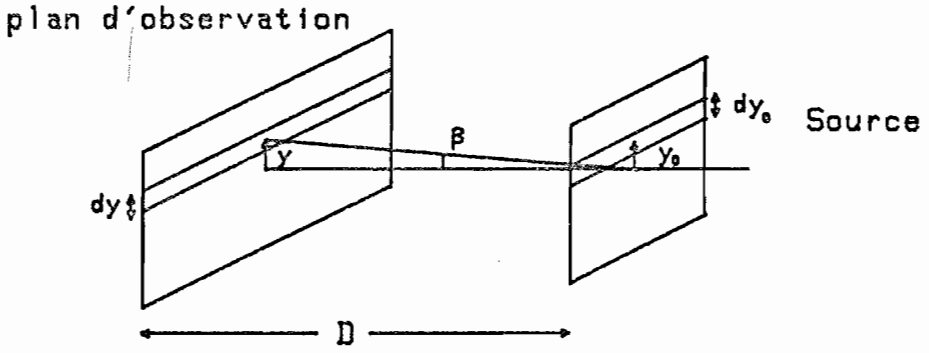


Figure A(7)

L'expérience montre que l'éclairement est pratiquement uniforme suivant l'axe des x dans le plan d'observation. On peut interpréter et modéliser ce fait expérimental de la façon suivante :

* le monochromateur n'impose aucune condition sur l'angle ,

* par addition des contributions des éléments d'orbite voisins, l'éclairement suivant l'axe des x dans le plan d'observation est le même que celui d'une source dont les propriétés statistiques ne dépendraient que de y_o, β et λ.

.../...

En conséquence, nous représenterons la source par une fonction $L(y_o, \beta, \lambda)$. La fonction L n'est pas factorisable en deux fonctions $L_1(y_o,\lambda).L_2(\beta,\lambda)$ par suite de la structure du faisceau d'électrons.

On peut cependant donner le modèle suivant {2.2(4)}: La fonction L peut être représentée par une surface gaussienne

$$L(y_o,\beta) = L_o(\lambda)\ \exp(-\ Q_\lambda(y_o,\beta)) \qquad \text{(E A(5))}$$

où $Q_\lambda(y_o,\beta)$ est une forme quadratique définie positive qui dépend des propriétés du faisceau (focalisation, oscillations betatron) et de la longueur d'onde λ par l'intermédiaire de la largeur naturelle d'émission synchrotron {2.2(4)}.

On a :

$$Q_\lambda(y_o,\beta) = a_\lambda\ y_o^2 + 2b_\lambda\ y_o\beta + c\ \beta^2. \qquad \text{(E A(6))}$$

Puisque Q_λ est définie positive, on a donc

$$a_\lambda > 0,\ c_\lambda > 0 \text{ et } a_\lambda\ c_\lambda - b_\lambda^2 < 0.$$

$Q_\lambda(y_o,\beta) = cte$ est l'équation d'une ellipse qui définit l'étendue de la source dans "l'espace des phases" des coordonnées y_o et β. En photométrie, on est amené à calculer des intégrales de la forme :

$$\frac{dE\ (y,\lambda)}{d\lambda} = \int_{y_o,\beta} f(y,\ y_o,\beta,\lambda)\ L(y_o,\beta,\lambda)\ dy_o\, d\beta \qquad \text{(E A(7))}$$

Réduisons la forme quadratique Q_λ à sa forme canonique par changement de variables :

$$y'_o = y_o + \frac{b_\lambda}{a_\lambda}\beta \ ;\ \beta' = \beta \qquad \text{(E A(8))}$$

dans ce cas, (E A(7)) devient :

$$E(y,\lambda) = \int_{y_o,\beta} f(y,\ y'_o,\beta,\lambda)\ L_o(\lambda)\ e^{-\left(a_\lambda\ y'^2_o\right)} \times \times\ e^{-\left(\frac{d\lambda}{a\lambda}\ \beta^2\right)}\ dy'_o\, d\beta \qquad \text{(E A(9))}$$

avec

$$d_\lambda^2 = a_\lambda\ c_\lambda - b_\lambda^2 \qquad \text{(E A(10))}$$

.../...

Interprétation physique :

Tout se passe comme si c'était une deuxième source S" qui émettait, celle-ci étant décrite par la luminance $L''(y'_o, \beta, \lambda)$:

$$L''(y'_o, \beta, \lambda) = L_o(\lambda)\ e^{-a\ y'^2_o}\ .\ e^{-\frac{d\lambda^2}{a\lambda}\beta^2} \qquad \text{(E A(11))}$$

Cette source S" a donc des propriétés statistiques indépendantes en y'_o et .

Posons :

$$a_\lambda = \frac{1}{2\sigma_\lambda^2} \qquad \text{(E A(12))}$$

$$\frac{d\lambda^2}{a\lambda} = \frac{D^2}{2\ \zeta_\lambda^2}$$

De ce fait, la source peut être décrite par la fonction suivante (nous omettons les "primes" pour la suite) :

$$L(y_o, \beta, \lambda) = K(\lambda)\ \frac{1}{\sigma_\lambda \sqrt{2\pi}}\ \exp\frac{-y_o^2}{2\sigma_\lambda^2}\ \times\ \frac{1}{\zeta_\lambda\sqrt{2\pi}}\ \exp -\frac{(D\beta)^2}{2\ \zeta_\lambda^2} \qquad \text{(E A(13))}$$

Nous supposerons, de plus, pour simplifier :

- σ_λ désigne la largeur de la source et dépend essentiellement de la largeur du faisceau d'électrons, et de ce fait sera supposé indépendant de λ.
- ζ_λ dépend de la largeur angulaire du faisceau d'électrons (ζ) et de la largeur naturelle d'émission synchrotron. Nous écrivons donc :

$$\zeta_\lambda^2 = \zeta^2 + \sigma_n^2 \qquad \text{(E A(14))}$$

où σ_n désigne la largeur naturelle de l'émission synchrotron, exprimée en millimètres dans le plan d'observation à la distance D. Pour évaluer cette grandeur, nous prendrons D = 24 m, ce qui revient à confondre la source synchrotron réelle et la source virtuelle à propriétés statistiques découplées.

Dans ce cas, on peut calculer $\frac{\sigma n}{D}$ en milliradians d'après les tables d'émission de DCI { A(1) } qui supposent un pinceau d'électrons infiniment mince et non divergent.

.../...

On trouve les valeurs suivantes :

$\lambda = 1,6$ Å : $\sigma_n = 2,8$ mm à 24 m

$\lambda = 0,8$ Å : $\sigma_n = 1,9$ mm à 24 m.

Nous poserons pour la suite : $G_\sigma(y) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} E^{-\frac{y^2}{2\sigma^2}}$; (E A(15))

on a : $\int_{-\infty}^{+\infty} G_\sigma(y)\, dy = 1$ (E A(16))

A.2.2 Calcul de l'éclairement

a) Calcul de l'éclairement en un point du champ, en l'absence de monochromateur

Les notations sont celles de la figure A(7) ; on se place à une distance D de la source. Fixons une longueur d'onde λ donnée. Choisissons un point du champ repéré par son ordonnée y.

La contribution à l'éclairement monochromatique en ce point, d'une bande de la source de largeur dy_o, centrée en y_o, peut s'écrire, en reportant (E A(15)) dans (E A(13)):

$$d^2 E_{y_o}(y,\lambda) = K(\lambda)\ G_\sigma(y_o)\ G_\zeta(y-y_o)\ dy_o\ d\lambda \quad \text{(E A(17))}$$

. *Cas d'une source idéale.*

Pour une source ponctuelle et sans divergence autre que la divergence naturelle, on a :

$$G_\sigma(y_o) = \delta(y_o) \quad \text{(E A(18))}$$

où δ est la distribution de Dirac

$$G_\zeta(y-y_o) = G_{\sigma_n}(y-y_o) \quad \text{(E A(19))}$$

On a donc finalement, par intégration sur y_o :

$$d E(y,\lambda) = K(\lambda)\ G_{\sigma_n}(y)\ d\lambda \quad \text{(E A(20))}$$

.../...

Ceci permet de calculer la constante $K(\lambda)$ d'après les tables. En effet, il suffit d'intégrer $dE(y,\lambda)$ sur tout le champ pour trouver le flux total émis dans tout le faisceau verticalement, par centimètre de faisceau horizontal :

$$d\Phi(\lambda) = K(\lambda)\ d\lambda \qquad \text{(E A(21))}$$

Exemple : $\lambda = 1{,}6$ Å, 1,8 GeV, 500 mA $\quad \frac{d\Phi}{d\lambda} = 3{,}04 \times 10^{15}$ ph.mrad^{-1}.s^{-1}.Å^{-1}

(1 mrad = 2,4 cm à 24 m.)

soit $K(\lambda) = \frac{d\Phi}{d\lambda} = 1{,}27 \times 10^{15}$ ph.cm^{-1}.s^{-1}.Å^{-1}

. *Cas d'une source de largeur finie.*

Reprenons E A(17). Par intégration sur y_o, il vient :

$$d\,E(y,\lambda) = K(\lambda)\ G_{\sigma}(y_o) * G_{\gamma}(y)\ d\lambda \qquad \text{(E A(22))}$$

où le signe * désigne la convolution.

Or, d'après les propriétés de convolution des gaussiennes, on a :

$$d\,E(y,\lambda) = K(\lambda)\ G_{\sqrt{\sigma^2+\gamma^2}}(y)\ d\lambda \qquad \text{(E A(23))}$$

b) Calcul de l'éclairement à la sortie du monochromateur

Dans ce paragraphe, *un point d'ordonnée y est fixé* dans le champ, et on veut calculer en ce point la somme des éclairements relatifs à toutes les longueurs d'ondes permises par le monochromateur.

Pour qu'un rayon issu de y_o atteigne y s'il est de longueur d'onde λ, il faut qu'il satisfasse à (E A(2)) avec, cette fois :

$$\beta(\lambda) = \frac{y-y_o}{D} = \theta_B(\lambda) - \theta_B(\lambda_m) \pm \frac{\delta\theta_R(\lambda)}{2} \qquad \text{(E A(2'))}$$

.../...

On peut donc schématiser la transmittance du monochromateur par la fonction suivante :

$$f(y,y_o,\beta,\lambda) = \mathcal{R}^2(\lambda)\ \text{Rect}\ \frac{(y-y_o - \delta y(\lambda)}{D\,\delta\theta_R} \qquad \text{(E A(24))}$$

$\mathcal{R}(\lambda)$ désigne la réflectivité du cristal. $\mathcal{R}^2$ vient du fait qu'il y a deux cristaux. $\delta y(\lambda)$ provient de la différentiation de la relation de Bragg (E A(3))

$$\delta y(\lambda) = \frac{D(\lambda-\lambda_m)}{\lambda_m \cot g\,\theta_B} \qquad \text{(E A(25))}$$

Rappelons que λ_m désigne la longueur d'onde moyenne *(de l'harmonique 1)* transmise par le monochromateur.

Nous allons supposer que la grandeur $\delta\theta_R$ varie très peu au voisinage de la longueur d'onde λ . Simplement, pour les calculs relatifs à l'harmonique 2, il faudra remplacer $\delta\theta_R$ par $\delta\theta_R/4$ environ {2.2(1)}.

On peut donc écrire la contribution de la bande dy_o à l'éclairement de la façon suivante :

$$d^2\,Ey_o(y,\lambda) = K(\lambda)\,\mathcal{R}^2(\lambda)\ G_\sigma(y_o)\ G_\zeta(y-y_o) \times$$
$$\times\ \text{Rect}\ \left(\frac{y-y_o - \delta y(\lambda)}{D\,\delta\theta_R}\right) dy_o\, d\lambda \qquad \text{(E A(26))}$$

et finalement, on obtient :

$$d^2\ E(y,\lambda) = \int_{yo} d^2\,Ey_o(y,\lambda)$$

Ce calcul est un calcul de convolution : pour le simplifier, examinons l'ordre de grandeur des largeurs des fonctions mises en jeu. La demi-largeur de la fonction rectangle définie par (E A(24)) est égale à $\frac{1}{2}\,D\ \delta\theta_R$

avec D = 24 m, $\delta\theta_R$ = 6" d'arc (cas du Si 220 à 1,6 Å)

$\frac{1}{2}\,D\ \delta\theta_R$ = 0,36 mm.

Cette grandeur est à comparer à la largeur naturelle σ_n qui est la plus petite largeur pour la fonction $G_\zeta(y-y_o)$ et on a σ_n = 2,8 mm.

.../...

Or, la convolution d'une gaussienne d'écart-type 2,8 mm par un rectangle de demi-largeur 0,36 mm donne pratiquement une gaussienne de largeur 2,8 mm.

Conclusion :

Nous pourrons modéliser la fonction rectangle dans E A(26) par un pic de Dirac :

$$\text{Rect}\left(\frac{y-y_o - \delta y(\lambda)}{D\,\delta\theta_R}\right) \longrightarrow D\,\delta\theta_R\,\delta\left(\frac{y-y_o - \delta y(\lambda)}{D\,\delta\theta_R}\right) \qquad \text{(E A(27))}$$

Le terme $D\,\delta\theta_R$ vient du fait que :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \text{Rect}\left(\frac{y-y_o - \delta y(\lambda)}{D\,\delta\theta_R}\right) dy_o = D\,\delta\theta_R \qquad \text{(E A(28))}$$

. Reprenant (E A(26)) et tenant compte de (E A(27)), il vient

$$dE(y,\lambda) = K(\lambda)\,\mathcal{R}^2(\lambda)\,G_\sigma(y-\delta y(\lambda)\,G_\zeta(\delta y(\lambda)\,D\,\delta\theta_R\,d\lambda \qquad \text{(E A(29))}$$

L'éclairement s'obtient par intégration sur λ de (E A(29)) Nous supposerons l'intervalle spectral suffisamment faible pour que $K(\lambda)$ et $\mathcal{R}^2(\lambda)$ puissent être remplacés par $K(\lambda_m)$ et $\mathcal{R}^2(\lambda_m)$. On a donc finalement :

$$E(y) = K(\lambda_m)\mathcal{R}^2(\lambda_m)\,D\,\delta\theta_R \int_\lambda G_\sigma(y-\delta y(\lambda)\,G_\zeta(\delta y(\lambda)\,d\lambda \qquad \text{(E A(30))}$$

Posons :

$$u = \delta y(\lambda) \quad ; \quad du = \frac{D\,d\lambda}{\lambda_m \cot g\,\theta_B} \qquad \text{(E A(31))}$$

On fait ainsi apparaître dans (E A(30)) une convolution de gaussiennes:

$$E(y) = K(\lambda_m)\mathcal{R}^2(\lambda_m)\,\delta\theta_R\,\lambda_m \cot g\,\theta_B \int G_\sigma(y-u)\,G_\zeta(u)\,du \qquad \text{(E A(32))}$$

Posant :

$$\delta\lambda_R = \lambda_m \cot g\,\theta_B\,\delta\theta_R \qquad \text{(E A(33))}$$

on obtient finalement le résultat simple suivant :

$$E(y) = K(\lambda_m)\,\mathcal{R}^2(\lambda_m)\,\delta\lambda_R\,G_{\sqrt{\sigma^2+\zeta^2}}(y) \qquad \text{(E A(34))}$$

.../...

Pour calculer l'éclairement à la sortie du monochromateur, il suffit de prendre l'éclairement qu'on obtiendrait sans monochromateur (E A(23)) et de le prendre dans la bande spectrale $\delta\lambda_R$ imposée par la largeur du profil de réflectivité du cristal.

En particulier, la mesure du profil d'éclairement (à l'aide d'une plaque photographique, par exemple) à la sortie du monochromateur donne exactement le profil d'éclairement du faisceau incident. Et ceci reste vrai tant que la largeur du profil de réflectivité du cristal est inférieure à la largeur naturelle de l'émission synchrotron.

Sur nos photographies (par exemple figure 2.2(5)), nous mesurons un écart-type $_{exp}$:

$$\sigma_{exp} = \sqrt{\sigma^2 + \zeta^2} = \sigma_p^2 + \sigma_a^2 + \sigma_n^2 \qquad \text{(E A(35))}$$

avec $\sigma \simeq \sigma_p$ = largeur en position du faisceau d'électrons

σ_a = largeur angulaire du faisceau d'électrons

σ_n = largeur angulaire naturelle de l'émission synchrotron.

Exemple numérique :

On prendra $\mathcal{R}^2 = 0{,}36$ pour $\lambda = 0{,}8$ Å et 1,6 Å {2.2(2)}

$\lambda_m = 1{,}6$ Å $\quad K(\lambda_m) = 1{,}25 \times 10^{15}$ photons.cm^{-1}.s^{-1}.Å^{-1}

$\delta\lambda_R = 10^{-4}$ Å $\quad \sigma_{exp} = 4{,}5$ mm $\quad G_{\sigma_{exp}}(0) = \dfrac{1}{\sigma_{exp}\sqrt{2\pi}}$

$E(1{,}6\ \text{Å}) = 4 \times 10^{10}$ ph/cm^2.s au centre

(valeur donnée au § 2.2.1)

Pour l'harmonique 2, on peut reprendre le même calcul, mais il faut prendre quelques précautions avant d'utiliser (E A(34)) en faisant $\lambda_m \rightarrow \lambda_m/2$.

$K(1{,}6\ \text{Å})$ devient $K(0{,}8\ \text{Å})$ émissivité du synchrotron,

$\mathcal{R}^2(1{,}6\ \text{Å})$ devient $\mathcal{R}^2(0{,}8\ \text{Å})$ mais expérimentalement

$$\mathcal{R}(0{,}8\ \text{Å}) \simeq \mathcal{R}(1{,}6\ \text{Å}) \simeq 0{,}6.$$

.../...

Le terme $\delta\lambda_R$ doit être regardé de plus près.

En effet, il provient du terme $\delta y(\lambda)$ qui dérive de la relation de Bragg (E A(3)). Celle-ci est écrite pour l'harmonique 1. Pour l'harmonique 2, on a donc *le même angle* θ_B, mais λ est voisin de 0,8 Å :

$$2d \sin \theta_B = 2\lambda \qquad \text{(E A(3'))}$$

mais pour l'harmonique 2, on a également :

$$\frac{\delta\lambda}{\lambda} = \text{cotg}\, \theta_B \quad \frac{\delta y}{D}$$

donc, l'expression de $\delta\lambda_R$ est inchangée pour l'harmonique 2.

En particulier dans (E A(33)), il faut faire :

$$\lambda_m \longrightarrow \lambda_m/2$$

et

$$\delta\theta_R \longrightarrow \delta\theta_R/4 \quad \text{(largeur du profil de réflectivité pour l'harmonique 2).}$$

Exemple numérique :

$\lambda_m = 0{,}8$ Å ; $\theta_B = \theta_B(1{,}6$ Å$)$; $\mathcal{R}^2 = 0{,}36$ $\delta\theta_R = 1{,}5$" arc

$$\delta\lambda_R = \frac{1}{8} \times 10^{-4} \text{ Å}$$

$K(0{,}8$ Å$) = 2{,}98 \times 10^{14}$ photons $.cm^{-1}.s^{-1}.Å^{-1}$

$E(0{,}8$ Å$) = 1{,}4 \times 10^{9}$ photons $.cm^{-2}.s^{-1}$ au centre

c) Répartition spectrale du flux tombant dans une fente donnée

Dans ce paragraphe, on choisit une longueur d'onde λ donnée, et on s'intéresse au nombre de photons de longueur d'onde λ à $d\lambda$ près tombant dans une fente de hauteur h, parallèle à l'axe des x centrée à une distance ℓ du centre du faisceau.

Il suffit de reprendre l'équation (E A(29)) et d'intégrer sur y :

$$dE_h(\ell,\lambda) = K(\lambda)\,\mathcal{R}^2(\lambda)\,d\lambda \int_{y=\ell-\frac{h}{2}}^{y=\ell+\frac{h}{2}} G_\sigma(y-\delta y(\lambda))\; G_\Sigma(\delta y(\lambda))\; D\,\delta\theta_R\, dy \qquad \text{(E A(36)}$$

.../...

Or, $\delta y(\lambda)$ ne dépend pas de y : $G_\zeta(\delta y(\lambda))$ sort de l'intégrale ; de même, $\delta\theta_R$ ne dépend que de λ.

En définissant la fente comme une fonction rectangle, on peut encore écrire (E A(36)) sous forme de convolution ; en posant :

$$t = y - \delta y(\lambda) \quad ; \quad dt = dy \qquad \text{(E A(37))}$$

$$\frac{dE_h(\ell,\lambda)}{d\lambda} = K(\lambda)\,\mathcal{R}^2(\lambda)\; G_\zeta(\delta y(\lambda))\; D\,\delta\theta_R \int_t \mathrm{Rect}\left(\frac{\ell+\delta y(\lambda)-t}{h}\right) G_\sigma(t)\,dt \qquad \text{(E A(38))}$$

$$\frac{dE_h(\ell,\lambda)}{d\lambda} = K(\lambda)\,\mathcal{R}^2(\lambda)\; D\,\delta\theta_R\; G_\zeta(\delta y(\lambda))\; \left[\mathrm{Rect}\left(\frac{y}{h}\right) * G_\sigma(y)\right] \quad (y = \ell - \delta y(\lambda)) \qquad \text{(E A(39))}$$

. *Premier cas particulier* : fente fine de largeur h inférieure à la largeur de la source ($h < \sigma$)
Dans ce cas, on a :

$$\frac{dE_h(\ell,\lambda)}{d\lambda} = K(\lambda)\,\mathcal{R}^2(\lambda)\; D\,\delta\theta_R\; G_\zeta(\delta y(\lambda)).h\; G_\sigma(\ell - \delta y(\lambda)) \qquad \text{(E A(39'))}$$

On peut transformer (E A(39')) d'après les propriétés du produit de deux gaussiennes qui est une gaussienne :

$$\frac{dE_h(\ell,\lambda)}{d\lambda} = K(\lambda)\,\mathcal{R}^2(\lambda)\;\; Dh\,\delta\theta_R\;\; g(\ell)\; x\; G_\varepsilon\;(\lambda - \lambda_c) \qquad \text{(E A(40))}$$

G_ε est une gaussienne de largeur ε ,

avec ε : écart-type de la distribution spectrale.

λ_c : centre de la raie transmise.

$$g(\ell) = \exp - \frac{\ell^2\sigma^2}{2\zeta^4} \qquad \text{(E A(41))}$$

$$\varepsilon = \lambda_m \frac{\sqrt{\sigma^2+\zeta^2}}{D}\; x\;\; \mathrm{cotg}\,\theta_B \qquad \text{(E A(42))}$$

$$\lambda_c = \lambda_m + \frac{\ell(\sigma^2+\zeta^2)}{\zeta^2} \cdot \frac{\lambda_m \,\mathrm{cotg}\,\theta_B}{D} \qquad \text{(E A(43))}$$

On voit en particulier que, dans le cas d'une fente plus étroite que la dimension de la source, la largeur spec-

.../...

trale $\mathcal{E}$ en un point du champ est déterminée par la largeur effective de la source $\sqrt{\sigma^2 + \zeta^2}$, et est indépendante de la taille de la fente.

D'autre part, la longueur d'onde moyenne λ_c transmise varie d'un point à l'autre du champ suivant la formule (E A(43)). Les limites de variation en sont fixées par la distance ℓ entre le centre du faisceau et le point d'observation.

. *Deuxième cas particulier* : fente large.

On s'intéresse ici au cas d'une fente plus large que la taille de la source, c'est-à-dire $h > \sigma$. Reprenons E A(39). Dans ce cas, c'est la fonction rectangle qui impose sa largeur, et on a :

$$\frac{dE_h(\ell,\lambda)}{d\lambda} = K(\lambda)\,\mathcal{R}^2(\lambda)\;\; D\,\delta\theta_R\;\; G_\zeta(\delta y(\lambda)).\mathrm{Rect}\left[\frac{\ell-\delta y(\lambda)}{h}\right] \qquad \text{(E A(39"))}$$

Supposons une fente large, centrée, c'est-à-dire $\ell = o$ et $h > \zeta$ (ζ = largeur angulaire de la source). On peut donc assimiler la fonction rectangle à l'unité sur la largeur de la gaussienne G_ζ. Dans ce cas, on peut finalement écrire :

$$\frac{dE_h(O,\lambda)}{d\lambda} = K(\lambda)\,\mathcal{R}^2(\lambda)\;\; D\,\delta\theta_R\;\; G_{\mathcal{E}'}(\lambda-\lambda_m) \qquad \text{(E A(44))}$$

On obtient une distribution spectrale centrée sur λ_m (car $\delta y(\lambda) = 0$ pour $\lambda = \lambda_m$) et dont la largeur spectrale est $\mathcal{E}'$:

$$\mathcal{E}' = \lambda_m \,\mathrm{cotg}\,\theta_B \cdot \frac{\zeta}{D} \qquad \text{(E A(45))}$$

Dans le cas d'une fente très large, la taille de cette dernière n'intervient pas non plus, c'est la largeur angulaire de l'émission synchrotron qui intervient.

.../...

. *Troisième cas particulier* : fente très fine et source infiniment étroite.

On peut se poser la question : dans quels cas la dimension de la fente intervient-elle pour limiter la bande passante du monochromateur ?

Il faudra, par exemple, une source infiniment fine, et une fente plus étroite que la largeur angulaire d'émission. Supposons, de plus, que seule la divergence angulaire naturelle intervient, c'est-à-dire $\sigma = \sigma_n$.

Dans ce cas, il faut reprendre le calcul à partir de la formule la plus générale, (E A(26)) en faisant $y_o = o$, et $\sigma = o$. C'est-à-dire que G_σ devient un pic de Dirac :

$$\frac{dE(y,\lambda)}{d\lambda} = K(\lambda)\,\mathcal{R}^2(\lambda) \int_{y_o} \delta(y_o)\; G_{\sigma_n}(y-y_o)\; \mathrm{Rect}\left(\frac{y-y_o-\delta y(\lambda)}{D\,\delta\theta_r}\right) dy_o \qquad \text{(E A(46))}$$

$$\frac{dE(y,\lambda)}{d\lambda} = K(\lambda)\,\mathcal{R}^2(\lambda)\quad G_{\sigma_n}(y)\quad \mathrm{Rect}\left(\frac{y-\delta y(\lambda)}{D\,\delta\theta_R}\right) \qquad \text{(E A(47))}$$

Intéressons-nous à une fente placée à une distance ℓ du centre, et de largeur h, avec $h < \sigma_n$.

Dans ce cas, par intégration sur y de (E A(47)), et en supposant que $G_{\sigma_n}(y)$ varie peu sur la largeur de la fente, il vient :

$$\frac{dE_h(\ell,\lambda)}{d\lambda} = K(\lambda)\,\mathcal{R}^2(\lambda)\; G_{\sigma_n}(\ell) \int_{\ell-h/2}^{\ell+h/2} \mathrm{Rect}\left(\frac{y-\delta y(\lambda)}{D\,\delta\theta_R}\right) dy \qquad \text{(E A(48))}$$

On peut encore écrire (E A(48)) en faisant apparaître une convolution :

$$\frac{dE_h(\ell,\lambda)}{d\lambda} = K(\lambda)\,\mathcal{R}^2(\lambda)\; G_{\sigma_n}(\ell)\quad \mathrm{Rect}\left(\frac{t}{h}\right) * \mathrm{Rect}\left(\frac{t}{D\,\delta\theta_R}\right)\quad (t=\ell-\delta y(\lambda)) \qquad \text{(E A(49))}$$

Supposons une fente plus étroite que la largeur du profil de réflectivité. On a finalement, en faisant tendre h vers o dans (E A(49))

$$\frac{dE_h(\ell,\lambda)}{d\lambda} = K(\lambda)\,\mathcal{R}^2(\lambda)\; G_{\sigma_n}(\ell)\;.\;h\;.\;\mathrm{Rect}\left(\frac{\ell-\delta y(\lambda)}{D\,\delta\theta_R}\right) \qquad \text{(E A(50))}$$

.../...

qu'on peut encore mettre sous la forme :

$$\frac{dE_h(\ell,\lambda)}{d\lambda} = K(\lambda)\mathcal{R}^2(\lambda)\ G_{\sigma_n}(\ell)\ .\ h\ .\ \mathrm{Rect}\left(\frac{\lambda-\lambda'_c}{\delta\lambda_R}\right) \qquad \text{(E A(51))}$$

$$\text{avec} \quad \delta\lambda_R = \lambda_m \ \mathrm{cotg}\ \theta_B\ \delta\theta_R \qquad \text{(E A(52))}$$

$$\text{et} \quad \lambda'_c = \lambda_m + \frac{\ell}{D}\lambda_m \ \mathrm{cotg}\ \theta_B \qquad \text{(E A(53))}$$

Dans ce cas, c'est la largeur du profil de réflectivité qui limite la pureté spectrale, dès que la fente est inférieure à $D\,\delta\theta_R$.

Conclusions :

1/ Le flux et l'éclairement sont limités par la largeur du profil de réflectivité du cristal. Si on se contente d'une finesse spectrale moins grande, on a donc intérêt, pour gagner en flux, à utiliser un cristal dont le profil de réflectivité soit adapté à la divergence du faisceau synchrotron (par exemple : utiliser une réflexion de Bragg asymétrique {2.2(1)}.

2/ La notion de bande passante du monochromateur n'a de sens que pour une fente donnée. De plus, pour une source de dimension finie, la finesse spectrale est limitée par l'angle sous lequel on voit la source, même pour une fente infiniment fine.

3/ Diminuer la taille de la source ne contribue pas à améliorer la finesse spectrale au-delà d'une limite imposée par la largeur du profil de réflectivité du cristal. En particulier, en travaillant avec un monochromateur de type Si(220) en réflexion symétrique, la quantité $D\,\delta\theta_R$ vaut 0,7 mm à 24 m. Une dimension de source de 1 mm est donc suffisante.

4/ L'effet de la largeur de la source sur l'éclairement est simplement un étalement sur le champ. Diminuer la taille de la source n'augmente pas l'éclairement au centre au-delà de la limite imposée par la divergence angulaire naturelle du faisceau synchrotron.

../...

Le tableau de la Figure A(8) indique les caractéristiques du rayonnement émis par DCI à 1,6 Å et 0,8 Å pour un faisceau d'électrons de 1,8 GeV/500 mA. Les valeurs numériques dans nos calculs sont extraites de ce tableau.

N.B. Nous avons toujours supposé travailler à 24 m de la source, c'est à dire que la conversion des milliradians en centimètres est faite de la façon suivante :

1 mrad = 2,4 cm

Ann. Phys., 1975, t. 9, n° 1

LISTE DES TABLES POUR DCI

Les tables XLIII à LXXIII donnent les caractéristiques du faisceau de photons émis par 1 mrad de l'orbite dans la section du plan vertical par un demi-cône d'angle au sommet ψ. Elles correspondent à des valeurs intégrées jusqu'à ψ.

La table LXXIV donne les caractéristiques d'un mince pinceau de photons, d'ouverture verticale et horizontale 0,1 mrad, émis à un angle donné ψ_0 dans le plan vertical, mesuré par rapport au plan de l'orbite.

Toutes les valeurs indiquées correspondent à un courant d'électrons de 500 mA.

TABLE XLIV

Caractéristiques du rayonnement émis par DCI à 0,8 Å dans la section du plan vertical délimitée par le demi-cône d'angle au sommet ψ.

ψ_{mR} [a]	$N_{//}$ [b]	$N_{\perp}$ [c]	N_{tot} [d]	$P_{\%}$ [e]	$P_{\%}$ [f]	$N_{\%//}$ [g]	Q [i]
0,01	$3,59\times10^{13}$	$1,97\times10^{10}$	$3,59\times10^{13}$	5,0	99,9	99,9	1825
0,02	7,12	$1,17\times10^{11}$	7,13	10,0	99,7	99,8	603
0,03	$1,05\times10^{14}$	3,60	$1,05\times10^{14}$	14,7	99,3	99,7	293
0,04	1,38	7,97	1,39	19,5	98,8	99,4	173
0,05	1,68	$1,46\times10^{12}$	1,69	23,7	98,3	99,1	115
0,06	1,96	2,35	1,98	27,7	97,6	98,8	83,3
0,07	2,21	3,46	2,24	31,4	96,9	98,5	63,9
0,08	2,43	4,75	2,47	34,6	96,2	98,1	51,2
0,09	2,62	6,15	2,68	37,5	95,4	97,7	42,6
0,10	2,78	7,62	2,86	40,0	94,7	97,3	36,5
0,12	3,03	$1,05\times10^{13}$	3,14	44,0	93,3	96,7	28,9
0,14	3,20	1,30	3,33	46,6	92,2	96,1	24,6
0,16	3,29	1,49	3,44	48,2	91,3	95,7	22,1
0,18	3,35	1,62	3,51	49,1	90,8	95,4	20,7
0,20	3,37	1,69	3,54	49,6	90,5	95,2	20,0
0,25	3,39	1,76	3,57	50,0	90,2	95,1	19,3

E = 1,8 GeV I = 500 mA

TABLE XLVII

Caractéristiques du rayonnement émis par DCI à 1,6 Å dans la section du plan vertical délimitée par le demi-cône d'angle au sommet ψ.

ψ_{mR} [a]	$N_{//}$ [b]	$N_{\perp}$ [c]	N_{tot} [d]	$P_{\%}$ [e]	$P_{\%}$ [f]	$N_{\%//}$ [g]	Q [i]
0,01	$1,04\times10^{14}$	$5,21\times10^{10}$	$1,04\times10^{14}$	3,4	100,0	100,0	2000
0,02	2,07	$3,15\times10^{11}$	2,07	6,8	99,7	99,9	657
0,03	3,09	9,77	3,10	10,2	99,4	99,7	316
0,04	4,07	$2,21\times10^{12}$	4,09	13,5	99,0	99,5	184
0,05	5,03	4,15	5,07	16,7	98,4	99,2	121
0,06	5,95	6,87	6,02	19,8	97,7	98,8	86,6
0,07	6,83	$1,04\times10^{13}$	6,93	22,8	97,1	98,5	65,7
0,08	7,65	1,49	7,80	25,7	96,2	98,1	51,3
0,09	8,43	2,01	8,63	28,4	95,4	97,7	41,9
0,10	9,15	2,61	9,41	31,0	94,5	97,2	35,1
0,12	$1,04\times10^{15}$	3,95	$1,08\times10^{15}$	35,5	92,6	96,3	26,3
0,14	1,15	5,41	1,20	39,5	91,7	95,8	21,3
0,16	1,23	6,86	1,30	42,8	89,2	94,6	17,9
0,18	1,29	8,17	1,37	45,1	88,3	94,2	15,8
0,20	1,33	9,25	1,42	46,7	87,3	93,7	14,4
0,25	1,38	$1,09\times10^{14}$	1,50	49,0	86,0	92,1	12,7
0,30	1,40	1,15	1,52	49,7	85,4	92,1	12,2
0,40	1,40	1,17	1,52	50,0	84,9	92,1	12,0

E = 1,8 GeV I = 500 mA

A.3 GRANULARITE ET MODELE DE COURBE DE REPONSE D'UNE PLAQUE PHOTOGRAPHIQUE UTILISEE DANS LE DOMAINE X

A.3.1. Granularité

Une mesure de granularité permet de déterminer l'efficacité quantique de détection (E.Q.D.) connaissant le nombre de photons reçus pour une densité donnée.

La mesure de granularité consiste à tracer le densitogramme d'une plage de densité uniforme avec une surface d'analyse A. On observe alors un tracé aléatoire de valeur moyenne D et de variance σ_A (voir figure 2.2(23)).

Supposant la loi de SELWYN vérifiée, ce qui suppose la dimension du grain très inférieure à la dimension de la fente d'analyse, on a lorsque A varie :

$$A.\ \sigma_A^2 = G = C^{ste} \qquad \text{(EA. (54))}$$

Le fabricant Kodak donne pour ces plaques, avec une exposition dans le visible une valeur σ_A = 1,2 % pour D = 1 et pour A = cercle Ø 6 µm.
Nous avons mesuré la granularité d'une plaque H.R. exposée à $\lambda = 1{,}7$ Å (Fig. 2.2.(23)).
La fente utilisée est une fente de surface A = 5 x 5 μm^2.
La plage mesurée a une densité moyenne de 1,2.
Compte tenu du bruit propre du microdensitomètre on peut évaluer la valeur de σ_A à $1{,}5 \times 10^{-2}$ si on suppose que les bruits s'ajoutent quadratiquement. On peut estimer une valeur de σ_A de l'ordre de $1{,}3 \times 10^{-2}$ pour une densité de 1, en bon accord avec les données du fabricant pour le

.../...

visible, ce qui tend à montrer que la taille des grains d'argent après développement n'est pas influencée notablement par l'énergie des photons incidents.

On déduit également l'E.Q.D. : {A(6)}

$$E\ Q\ D = \frac{N}{\sigma_A^2 . A} \left(\frac{dD}{dN}\right)^2 \qquad \text{(EA.(56))}$$

Pour une densité voisine de 1, on commet une erreur faible en supposant linéaire la réponse de la plaque (voir A3.2). On a donc :

$$E\ Q\ D = \frac{D^2}{N\sigma_A^2 . A} \qquad \text{(EA.(57))}$$

Pour D = 1, on a finalement

$$E\ Q\ D = \frac{1}{N\sigma_A^2 . A} \qquad \text{(EA.(58))}$$

Application numérique :

$T = 5\ min = 300\ s . \frac{N}{T} = 4 \times 10^{10}\ photons/cm^2.s$

$A = 25\ \mu m^2 \qquad \sigma_A = 1,3\ \%$

$$\underline{E\ Q\ D = 0,2\ \%}$$

A.3.2. Modèle de courbe de réponse d'une plaque photographique dans le domaine X .

a) Modèle simplifié

Les hypothèses sont les suivantes (modèle à réponse binaire).

- on suppose une monocouche de grains d'argent tous identiques, de masse m.
- la plaque est assimilée à une mosaïque d'éléments de résolution de surface δS, contenant un grain et un seul.

.../...

. la densité optique de la plaque est proportionnelle à la masse d'argent réduit par unité de surface.
. pour qu'un grain soit rendu développable, il suffit qu'un photon au moins soit tombé dans l'élément de surface S.

Compte tenu de ce modèle très simple, on peut évaluer la probabilité pour qu'un grain soit réduit au cours de l'exposition pour laquelle la lumination moyenne est N photons par unité de surface. La statistique des photons est supposée poissonnienne.

p = Prob (au moins un photon dans δS) = 1 - Prob (zéro photon dans δS).

$$\text{prob (zéro photon dans } \delta S) = \exp(- N \delta S) \qquad \text{(EA.(59))}$$

$$p = 1 - \exp (- N \delta S) \qquad \text{(EA.(60))}$$

On en déduit la masse moyenne d'argent formée dans l'élément δS :

$$\langle M \rangle = m(1-\exp(- N \delta S)) \qquad \text{(EA.(61))}$$

On a finalement la densité optique :

$$D = k \langle M \rangle = km(1-\exp(-N \delta S)) \qquad \text{(EA.(62))}$$

Ce qui peut encore s'écrire :

$$D = D_{sat}(1 - e^{-N/N_o}) \qquad \text{(EA.(63))}$$

b) Influence du libre parcours des photoélectrons .

Le modèle décrit au § A.3.2 a) peut sembler irréaliste, parce que l'expérience montre que la "zone d'influence" du photon s'étend sur des distances de l'ordre de 10 fois la taille d'un grain d'argent.

Nous nous proposons d'introduire la possibilité qu'a un photon de sensibiliser un grain situé à une certaine distance de son point d'impact.

.../...

Les hypothèses sont les suivantes :

. la distribution des grains d'argent dans l'émulsion est supposée stationnaire et descriptible par une fonction f(m) : f(m) représente la probabilité pour qu'un élément de surface δS de l'émulsion contienne un grain de masse m.
La fonction f est normalisée de la manière suivante :

$$\int f(m)\ dm = 1 \qquad \text{(EA. (64))}$$

$$\int m\ f(m)\ dm = M_o \qquad \text{(EA. (65))}$$

où M_o désigne la masse moyenne d'argent dans l'élément de surface δS de l'émulsion. Nous supposerons qu'un grain ne peut présenter que 2 états: soit il a été "réduit" par un photon tombant à proximité (dans ce cas les autres photons n'auront plus d'action sur lui), soit il n'a pas été réduit, et alors il ne contribue pas à former l'image finale.

. Supposons qu'un photon frappe l'émulsion. A une distance r du point d'impact du photon, on aura après développement une distribution de grains d'argent P(m,r), qu'on normalise de la façon suivante :

$$\int_m \int_r m\ P(m,r)\ dm\ \frac{2\pi r dr}{\delta S} = M_\varphi \qquad \text{(EA.(66))}$$

où M_φ est la masse d'argent par unité de surface que le photon réduit. Le nombre moyenne de grains réduits est donc $\frac{M}{M_o}$; il peut être supérieur à 1.
Sous ces hypothèses, on peut évaluer ainsi la probabilité pour qu'un grain de masse m ait été réduit à la distance r du point d'impact du photon :

$$\text{prob(1 grain de masse m réduit à la distance r)} = \frac{P(m,r)}{f(m)} \qquad \text{(E.A.(67)}$$

La probabilité pour qu'un grain de masse m n'ait pas été réduit après une irradiation uniforme de densité ρ s'écrit, pour les photons tombés à une distance r de ce grain:

.../...

$Prob_m$(pas activé par les photons de la couronne $2\pi r dr$)

$$= \exp\left(- \rho . 2\pi r dr \frac{P(m,r)}{f(m)}\right) \qquad \text{(EA.(68))}$$

et finalement la probabilité pour que ce grain ne soit pas activé du tout s'écrit :

$Prob_m$(pas activé) = $Prob_m$(pas activé par la couronne)

$$= \exp\left(- \int_r \left(2\pi r dr \frac{P(m,r)}{f(m)}\right)\right) \qquad \text{(EA.(69))}$$

Il vient :

$Prob_m$(activé) = 1 - $Prob_m$(pas activé =

$$= 1 - \exp\left(-\frac{\rho}{f(m)} \int_r P(m,r)\ 2\pi r dr\right) \qquad \text{(EA.(70))}$$

La masse moyenne d'argent réduite par unité de surface s'écrit donc :

$$\langle M \rangle = \int_m m\, f(m) \left(1-\exp\left(-\frac{\rho}{f(m)} \int_r P(m,r)\ 2\pi r dr\right)\right) dm \qquad \text{(EA.(71))}$$

la calcul peut se poursuivre simplement dans deux cas particuliers

1) les grains sont sensibilisés indépendamment de leur masse, c'est à dire que :

$$P(m,r) = f(m).h(r) \qquad \text{(EA.(72))}$$

Dans ce cas, (EA.(71)) s'écrit :

$$\langle M \rangle = \int_m mf(m) \left(1-\exp\left(-\int_r h(r)\ 2\pi r dr\right)\right) \qquad \text{(EA.(73))}$$

Introduisant S_φ , la surface d'action du photon, il vient :

$$S_\varphi = \int_r h(r)\ 2\pi r dr \qquad \text{(EA.(74))}$$

$$\langle M \rangle = \int_m mf(m)\ (1-\exp(-\rho S_\varphi))\ dm$$

$$\langle M \rangle = M_o(1-\exp-\rho S_\varphi) \qquad \text{(EA.(75))}$$

(EA.(75)) conduit à une courbe de réponse exactement identique à (EA.(63)).

.../...

2) la distribution en masses f(m) est très étroite, et elle est pratiquement nulle dès qu'on s'écarte de la masse moyenne M_o. Dans ce cas, (EA.(71)) s'écrit :

$$\langle M \rangle = M_o \left(1-\exp\left(\frac{-\rho}{f(M_o)}\int_r P(M_o,r)\ 2\pi r dr\right)\right) \qquad \text{(EA.(76))}$$

Posant : $$S'_o = \frac{1}{f(M_o)}\int_r P(M_o,r)\ 2\pi r dr \qquad \text{(EA.(76))}$$

on trouve finalement :

$$\langle M \rangle = M_o(1-\exp(-\rho S'_o)) \qquad \text{(EA.(76))}$$

qui est exactement identique à (EA.(62)) et conduit à une réponse du type de l'équation (EA.(63)).

CONCLUSION

On voit que, sous certaines hypothèses, la courbe exponentielle de l'équation EA.(63) reste un bon modèle de réponse de la plaque photographique, même si on tient compte du fait que, par l'intermédiaire des photoélectrons secondaires, l'influence d'un photon incident peut s'étendre sur plusieurs grains de l'émulsion.

Soulignons que ce modèle s'applique aux émulsions minces (monocouche d'argent) et que le comportement des émulsions épaisses nécessite une étude beaucoup plus complexe.

A.4. ETUDE DE LA REPONSE PERCUSSIONNELLE D'UN OBJECTIF A IMMERSION ELECTROSTATIQUE : ANALYSE AU SENS DE L'ENERGIE ENCERCLEE

A.4.1. Position du problème

Nous avons examiné au paragraphe 1.2.2(c) le problème de la formation d'image dans un objectif électrostatique à immersion. On peut schématiser une telle optique électronique par une photocathode suivie d'une zone de champ électrique uniforme.

L'image d'un point source est une caustique virtuelle analogue à une caustique d'aberration sphérique {1.2(8)}.

En utilisant les variables réduites η et ζ proposées par G. SLODZIAN (voir E1.2(18)), on peut mettre l'équation des rayons dans l'espace image sous la forme suivante :

$$\eta = \sin\alpha(\zeta - \cos\alpha) \qquad \text{(EA(79))}$$

Cette famille de courbes à un paramètre (α = angle d'émission dans l'espace objet) possède une enveloppe, qui est la méridienne de la caustique et dont les équations paramétriques s'écrivent :

$$\zeta = \frac{\cos^2\alpha}{\cos\alpha} \quad ; \quad \eta = \frac{\sin^3\alpha}{\cos\alpha} \qquad \text{(EA(80))}$$

Pour estimer la qualité d'image, il faut connaître pour une source ponctuelle la répartition de l'énergie dans un plan de mise au point donné. On calcule donc l'énergie encerclée, c'est à dire le pourcentage d'électrons émis par la source qui passent(virtuellement) à l'intérieur d'un cercle de rayon ξ, centré sur l'axe, et dans un plan de mise au point donné. En particulier, il est intéressant de considérer le nombre d'électrons qui passent à l'intérieur de la caustique, dont le rayon en un plan de mise au point ζ peut être déterminé à partir de (EA.(80)). En fait, le passage des coordonnées réelles aux coordonnées réduites nécessite d'avoir fixé une énergie donnée pour les électrons (Equation E1.2(18)).

.../...

De ce fait, l'évaluation de la qualité d'image nécessite la succession des étapes de calcul suivantes :

1) Calcul de l'énergie encerclée dans le cas d'électrons mono-énergétiques.
2) Intégration sur les énergies afin d'étendre l'étape 1) au cas réel d'une distribution en énergie de largeur finie ; prise en compte de filtrages en ouverture et en énergie.
3) Dérivation de l'énergie encerclée afin de calculer la réponse percussionnelle.
4) Calcul de la transformée de Fourier de la réponse percussionnelle afin de déduire la fonction de transfert de modulation de l'optique.

Dans ce calcul, il est plus facile d'intégrer l'énergie encerclée, car celle-ci ne présente pas de singularité lors de l'étape 1), contrairement à l'éclairement qui est infini sur l'axe et sur la caustique.

Nous nous proposons ici de donner le calcul relatif à l'étape 1), c'est à dire le calcul de l'énergie encerclée, pour des électrons de même énergie.

A.4.2. Energie encerclée : cas mono-énergétique

Pour ce calcul, nous devons connaître la probabilité d'émission d'un électron dans la direction α dans l'espace objet. (voir fig. A(9).

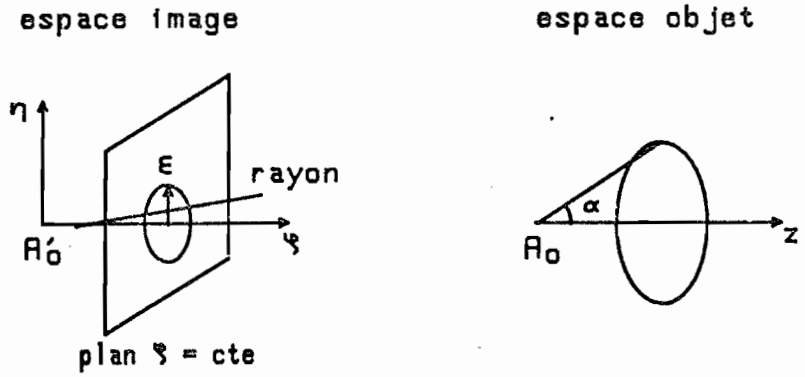


Figure A(9)

Nous supposerons une source obéissant à la loi de LAMBERT, c'est à dire :

$$N(\alpha) = N_o \cos\alpha \qquad \text{(EA(81))}$$

où N_o est une constante. $N(\alpha)\, 2\pi \sin\alpha\, d\alpha$ désigne le nombre d'électrons émis dans l'angle solide infinitésimal voisin de α.

Les électrons passant dans l'image à l'intérieur d'un cercle de rayon $\mathcal{E}$ en coordonnées réduites sont ceux qui vérifient :

$$|\eta(\xi)| \leqslant \mathcal{E} \qquad \text{(EA.(82)}$$

Finalement, l'énergie encerclée pourra s'écrire :

$$\frac{N(\mathcal{E})}{N_o} = \int_{|\eta| \leqslant \mathcal{E}} \cos\alpha . 2\pi \sin\alpha\, d\alpha \qquad \text{(EA(83))}$$

Compte tenu de (EA(79)), on peut calculer les courbes d'énergie encerclée, dont l'allure est indiquée sur la figure 1.2(8).

Nous nous intéresserons plus particulièrement au nombre d'électrons qui traversent un cercle de diamètre égal à celui de la coupe de la caustique par le plan de mise au point.

Le rayon de la caustique d'obtient d'après EA(80).
On détermine graphiquement ou par ordinateur le domaine de variation de α qui permet de calculer l'intégrale (EA(83)).
Pour cela, on étudie la courbe $|\eta(\alpha)|$, tracée pour différents plans de mise au point (Fig A(10)).

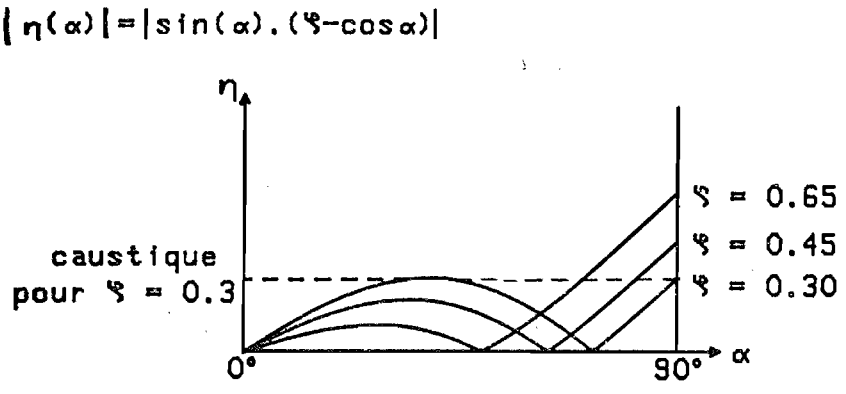


Figure A(10)

.../...

Connaissant les limites de variation de α, on peut alors obtenir le pourcentage d'électrons qui passent "dans" la caustique, pour différents plans de mise au point. En particulier, le plan repéré par le paramètre $\zeta = 0,3$ est celui du cercle de moindre diffusion, qui contient 100 % des électrons "dans" la caustique. (voir tableau de la figure 1.2(9)).

CONCLUSION :

L'objectif à immersion présente une aberration sphérique importante, et de plus la position de l'image paraxiale dépend de l'énergie des électrons (aberration chromatique). Il sera nécessaire de faire un filtrage en ouverture et en énergie pour obtenir des résolutions meilleures que celles données par le cercle de moindre diffusion dans le cas mono-énergétique.

A.5. LISSAGE DES INHOMOGENEITES D'ECLAIREMENT PAR BALAYAGE MECANIQUE SINUSOIDAL LORS DE L'ENREGISTREMENT D'UNE MICRORADIOGRAPHIE.

Nous nous proposons de montrer ici qu'un balayage sinusoidal n'est pas la manière optimale de lisser un éclairement qui présente des inhomogénéités ponctuelles.

Nous utiliserons un balayage unidimensionnel:on peut donc s'intéresser à l'éclairement le long d'une ligne.

Supposons un éclairement E(x) indépendant du temps, qu'on enregistre à l'aide d'une plaque photographique.

Par une translation f(t) suivant l'axe x,on enregistre en fait une image I(x):

$$I(x) = \int_t E(x - f(t))\, dt \qquad \text{(EA(84))}$$

dans le cas d'un balayage sinusoidal, on a :

$$f(t) = a \cos \omega t \qquad \text{(EA(85))}$$

supposons que l'intégration s'effectue sur un très grand nombre de périodes :

$$I(x) = \int_0^{n \cdot \frac{2\pi}{\omega}} E(x - a \cos \omega t)\, dt \qquad \text{(EA(86))}$$

Par suite de la périodicité et la symétrie du cosinus, on peut se ramener à l'intégration sur une demi-période :

$$I(x) = 2n \int_0^{\frac{\pi}{\omega}} E(x - a \cos \omega t)\, dt \qquad \text{(EA(87))}$$

Posant $u = a \cos \omega t$, et $T = \frac{2\pi}{\omega}$, il vient :

$$I(x) = \frac{nT}{\pi} \int_{-a}^{+a} E(x-u) \frac{du}{\sqrt{a^2 - u^2}} \qquad \text{(EA(88))}$$

Ce qui peut encore s'écrire, en faisant apparaître une convolution :

$$I(x) = E(x) * h(x) \qquad \text{(EA(89))}$$

.../...

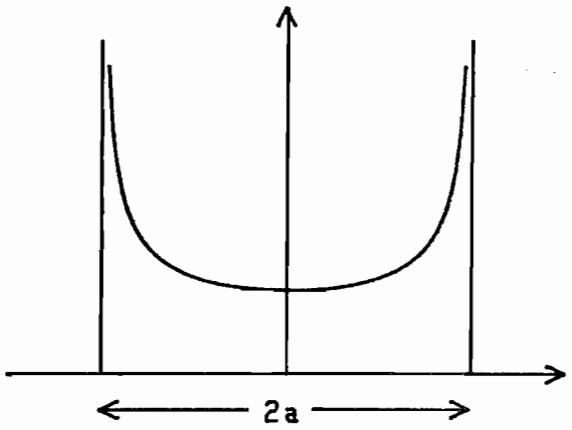
avec :

$$h(x) = \text{Rect}\left(\frac{x}{2a}\right) \quad x \quad \frac{1}{\sqrt{a^2-x^2}} \qquad \text{(EA (90))}$$

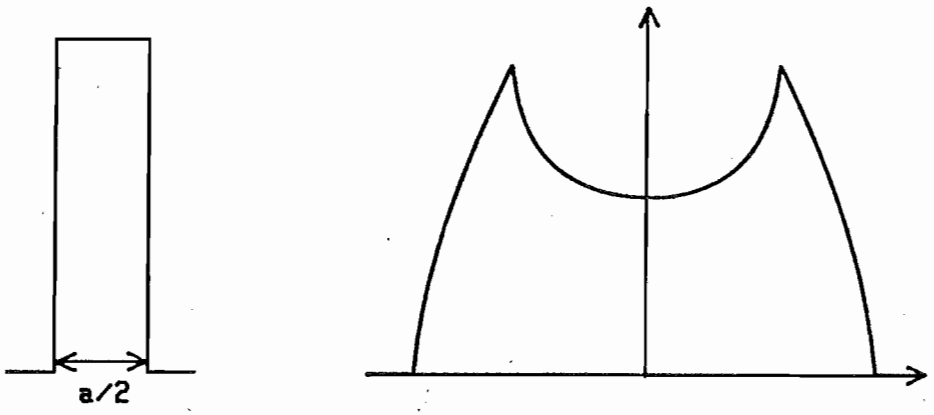
Cette fonction est représentée sur la figure A (11 a). Supposons, comme c'est notre cas, que E(x) est un éclairement homogène entaché d'un défaut ponctuel. L'image I(x) est également un éclairement homogène, auquel s'ajoute l'image du défaut. Supposant par exemple un défaut, représenté par une fonction rectangle de largeur a/2, la contribution de ce défaut à l'image I(x) est donnée sur la figure 11(b).

Figure A(11)

a - $h(x) = \text{Rect}\left(\frac{x}{2a}\right) . \frac{1}{\sqrt{a^2 - x^2}}$



b - défaut = $\text{Rect}\left(\frac{x}{a/2}\right)$ et image du défaut = $h(x) * \text{Rect}\left(\frac{x}{a/2}\right)$



.../...

On peut montrer également que l'image d'un bord de plage est une courbe en arc cosinus qu'on observe très bien expérimentalement sur les densitogrammes.

Conclusion :

Un tel lissage conduit à homogénéiser les variations lentes d'éclairement suivant l'axe x, mais par contre les défauts ponctuels sont mal lissés. En effet, aux extrémités de l'image lissée on voit apparaître un renforcement relatif du défaut par rapport au fond, à cause du bord de la fonction h(x) {EA(90)} qui se comporte comme un pic de Dirac. Pour améliorer le lissage, il faudrait une fonction h(x) rectangulaire, c'est-à-dire un balayage en dents de scie rectilignes. Un tel balayage n'est pas réalisable physiquement, aussi doit-on chercher un compromis :

* soit augmenter l'amplitude de balayage, afin de rejeter les "pics du bord" loin du centre de l'image,
* soit garder un balayage de faible amplitude, mais en s'arrangeant pour que le "poids" du pic de bord soit le plus faible possible, c'est-à-dire réduire le plus possible la zone de rebroussement.

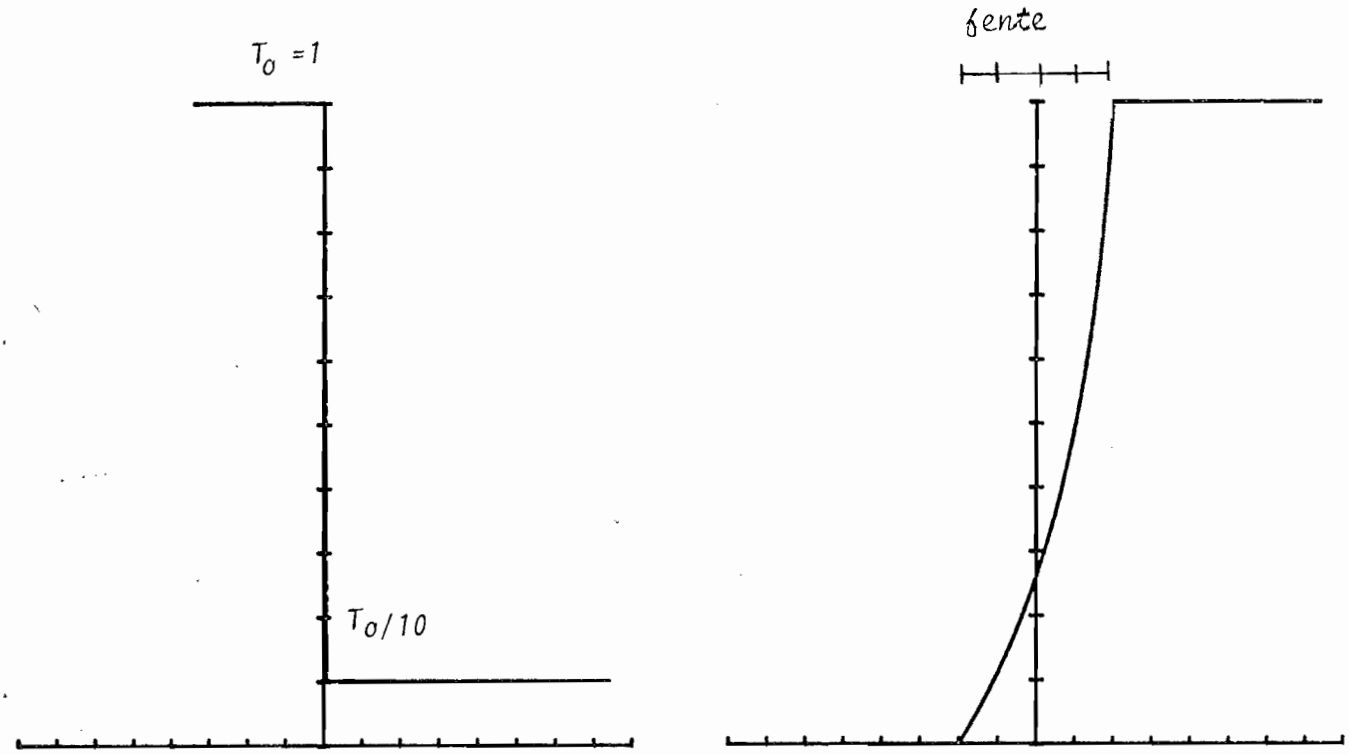
On peut avoir une idée d'une telle fonction de balayage en "arrondissant légèrement les "pointes" d'un balayage en dents de scie.

ANNEXE 6.

A.6. DETECTION D'UN FAIBLE DECALAGE ENTRE DEUX IMAGES PAR VISUALISATION DE L'IMAGE SOUSTRAITE AU VOISINAGE D'UN FRONT DE DENSITE

Nous supposons que nous analysons au microdensitomètre une image en mode densité, à l'aide d'une fente de largeur F, représentée par la fonction $\text{Rect}(\frac{x}{F})$.

Pour simplifier, nous prendrons un objet à une dimension qui sera une marche de transmittance $T(x)$, séparant deux plages de transmittance T_o et T_o/K (voir figure A(12 a)).



a : objet : marche de transmittance

b : analyse au microdensitomètre

Figure A.(12)

.../...

L'image enregistrée en mode "densité" s'écrit :

$$I(x) = -\log_{10}\left(T(x) * \mathrm{Rect}(\frac{x}{F})\right) \qquad \text{(EA (91))}$$

On a d'ailleurs explicitement :

$$-\frac{F}{2} \leqslant x \leqslant +\frac{F}{2} : I(x) = -\log_{10} T_o - \log_{10}\left(1+(\frac{x}{F}+\frac{1}{2})\ (\frac{1}{K}-1)\right) \qquad \text{(EA (92 a)}$$

$$x < -\frac{F}{2} : I(x) = -\log_{10} T_o \qquad \text{(EA (92 b)}$$

$$x > +\frac{F}{2} : I(x) = -\log_{10} T_o + \log K \qquad \text{(EA (92 c)}$$

Pour la suite, nous négligerons le terme constant $-\log_{10} T_o$, ce qui revient à prendre $T_o = 1$.

La fonction I(x) (pour $T_o = 1$) est représentée sur la figure A (12 b).

Supposons maintenant un deuxième balayage du même front de densité, décalé du précédent d'une quantité D ; on enregistrera alors I (x-D) .

Dans ce cas, l'image soustraite après numérisation SN(x) est visualisée sur console sous forme d'une image V(x) :

$$V(x) = SN(x) * \mathrm{Rect}(\frac{x}{e}) \qquad \text{(EA (93))}$$

$$SN(x) = \left|I(x).\mathrm{peigne}(\frac{x}{\Delta x}) - I(x-D).\mathrm{peigne}(\frac{x}{\Delta x})\right| \qquad \text{(EA (94))}$$

V(x) est la représentation de l'image numérique sous forme d'éléments d'image de dimension e.

SN(x) résulte de la soustraction des images après numérisation.

La fonction peigne $(\frac{x}{\Delta x})$ représente un échantillonnage de pas Δx.

Cette dernière fonction étant toujours positive, on peut encore écrire :

$$SN(x) = \left|I(x) - I(x-D)\right| . \mathrm{peigne}\ (\frac{x}{\Delta x}) \qquad \text{(EA(94'))}$$

.../...

On voit que l'image V(x) est la visualisation numérique de l'image S(x) :

$$S(x) = \left| I(x) - I(x-D) \right| \qquad \text{(EA (95))}$$

et c'est cette image que nous allons étudier.

Reprenons la définition de I(x) (EA (92,93,94)), on aura, pour $T_o = 1$ et pour un décalage inférieur à la dimension de la fente, une allure de la fonction S(x) donnée par la figure A(13).

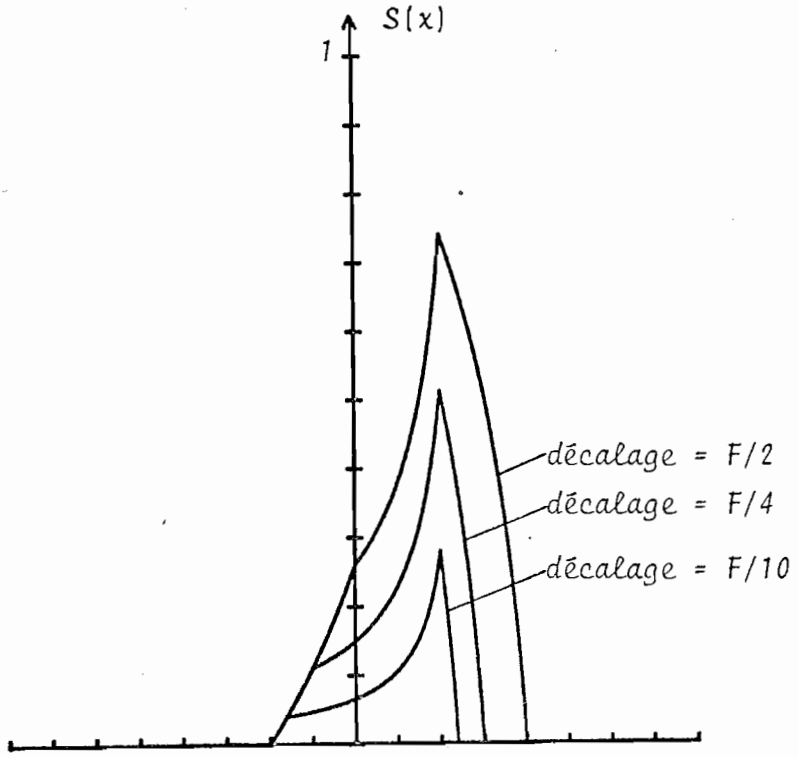


Figure A (13) : *Image soustraite au voisinage d'une marche de transmittance. Analyse avec une fente F.*

S(x) est une combinaison de fonctions du type $\log_{10}(ax + b)$ qui se raccordent (la définition explicite de S(x) est fastidieuse et n'apporte rien à la compréhension).

.../...

Le maximum de la fonction S(x) intervient pour x = F/2, et on peut calculer sa valeur S_{pic} :

$$S_{pic} = \log_{10} (1 + (K-1) \frac{D}{F}) \qquad \text{(EA (96))}$$

Prenons un saut de densité de 1 (K = 10), on aura les valeurs suivantes pour S_{pic} :

D/F	0,05	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	1
S_{pic}	0,16	0,28	0,45	0,66	0,81	0,91	1

Pour un pas d'échantillonnage très inférieur à la dimension de la fente, on reconstitue sur l'image V(x) pratiquement l'intégralité de la fonction S(x), dont l'extension suivant x est pratiquement égale à la largeur de la fente d'analyse.

De ce fait, un décalage de 0,1.largeur de fente sera facilement visualisé, puisque la hauteur maximum du pic est de l'ordre du quart du saut de densité.

Par contre, dans le cas de la plupart de nos images, nous échantillonnons avec un intervalle Δx égal à la largeur de fente ; il y a donc environ un pic d'échantillonnage sur la largeur de la fonction S(x). Le niveau de gris moyen visualisé dans la soustraction sera donc égal à la valeur moyenne de S(x), c'est-à-dire environ $\frac{1}{10}$ de l'amplitude de la marche de densité pour un décalage de 0,1 largeur de fente.

Conclusion :

Dans le cas des images à fortes différences, les effets de bord de plage seront négligeables. Par contre, dans l'image soustraite relative à la recherche d'éléments de faible concentration, les effets de décalage seront sensibles, particulièrement au voisinage des fronts raides de densité.

Il est donc nécessaire d'optimiser la superposition, et c'est la minimisation des effets de bord de plage dans l'image numérisée qui sert de test visuel de superposition.

.../...

ANNEXE 7.

OPT. COMM. 40, n°6 Fév. 1982 (sous presse)

X-RAY MICROANALYSIS NEAR AN ABSORPTION EDGE USING SYNCHROTRON RADIATION : HOW TO OBTAIN QUANTITATIVE RESULTS ?

E. BIGLER*, F. POLACK**, S. LOWENTHAL*

ABSTRACT

X-ray absorption microanalysis by contact microscopy with synchrotron radiation potentially offers the advantages of high resolution and large fields. However, difficulties appear when quantitative results are required, due in particular to the image detectors that are used.

The degree of confidence in quantitative results is examined for photographic detectors. Computer processing is performed taking into account several factors such as the recording process, emulsion response, alignment of image pairs for substraction, presence of harmonics in the synchrotron beam.

As an example we show the analysis of Nickel in 20 µm thick polymetallic nodule section on an area of 5.1 x 5.1 mm^2.

* INSTITUT D'OPTIQUE, Université Paris-Sud, Bâtiment 503, 91406 ORSAY Cedex (France)

** L.U.R.E., Université Paris-Sud, Bâtiment 209 C, 91405 ORSAY Cedex (France) and INSTITUT D'OPTIQUE.

Synchrotron radiation has proved to be an interesting tool for x-ray contact microscopy {1,2,3} and chemical microanalysis near an absorption edge {3,4}. A particularity of these methods is that they offer potentially two advantages : high resolution and large fields. This has effectively been proved in pure x-ray microscopy {1,5,6}. In spatial microanalysis, an additional problem appears : how to get quantitative or semi-quantitative results. The discussion of this question is the scope of this paper.

The two types of detectors that are currently used for contact microscopy bring severe limitations into analytical methods, but are complementary. Photoresists show high resolutions (100 Å in some cases {1,7}), but the non linearity of the final response makes them inadequate for quantitative output and their sensitivity is low for hard X rays. On the other hand, photographic plates can be used over the full X-ray spectrum but their resolution is limited to the micron range. Their response is also non linear, but far less than in the case of photoresists and is better known.

In this paper, we shall try to show how semi-quantitative chemical microanalysis can be obtained on large fields (up to a few cm^2) with photographic plates.

In several cases, the major factor of interest in microanalysis is the large field, a very high resolution being of less importance. This occurs for instance in geology, where a typical example can be found in the study of polymetallic nodules. In this case, an overall chart of the chemical elements could support the theory of the chemical history of the nodules. Other examples can be found in geology and

.../...

biology. We present on Fig. 1c a 5.1 x 5.1 mm^2 chart of Nickel in a polymetallic nodule. The sample was approximately 20 µm thick and the average concentration was between 5 and 10 % in mass of Nickel on this part of the nodule (the main chemical elements in these nodules are Manganese and Iron the concentration of which can reach up to 50 %).

At first, let us briefly recall the principles of X-ray absorption microanalysis {8,9} in order to point out all the factors that are involved in feature extraction. Two contact microradiographies of the sample are recorded with a tunable monochromatic beam (the use of synchrotron radiation is essential for this purpose). The two images are recorded with two different wavelengths chosen on both sides of an absorption edge of the chemical element which is to be localized. We want to extract the two-dimensional chart of the quantity $m(x,y)$ which is the mass per unit area of the element of interest. For simplicity we shall use the equivalent thickness $t(x,y)$:

$m(x,y) = \rho t(x,y)$: where ρ is the mass per unit of volume of the pure element.

Assuming that the intensity of the X-ray beam is the same at each point of the observed field for the two recordings (just the wavelength has slightly changed after crossing the absorption edge), the following response is obtained if the detector is linear :

$$R_{1,2}(x,y) = I_{1,2}(x,y) \cdot K_{1,2}(x,y) \cdot T_{1,2}(x,y) \qquad (1)$$

.../...

Index 1 stands for the wavelength just above the absorption edge of one chemical element and index 2 for the wavelength just under.

x,y are the coordinates of one point of the field.

$I_{1,2}$ is the intensity of the beam at the wavelengths λ_1 or λ_2.

$K_{1,2}$ is the response scale factor of the linear detector.

$T_{1,2}$ is the transmittance of the sample.

A given sample is characterized by the equivalent thicknesses $t^i_{1,2}(x,y)$ of the different chemical elements i. Their absorption coefficients are $\mu^i_{1,2}$:

$$T_{1,2} = \prod_i \exp\{- \mu^i_{1,2} \cdot t^i_{1,2}\}$$

In an ideal case, we may assume that :

i) $I_1 = I_2$

ii) $K_1 = K_2$

iii) For all the elements (number i) except the one which is beeing searched (number k for instance) the absorption discontinuities are far from λ_1 and λ_2, and therefore :

$$\mu^i_1 = \mu^i_2 \quad \text{for all} \quad i \neq k$$

$$\mu^k_1 \neq \mu^k_2 \quad \text{and} \quad \mu^k_1 - \mu^k_2 = \Delta\mu^k$$

The thickness t(x,y) is then obtained by calculation of the quantity :

$$\ell n(R_1(x,y)) - \ell n(R_2(x,y)) = \Delta\mu^k \cdot t^k(x,y) \qquad (2)$$

.../...

where $\Delta\mu^k$ is the edge-jump of the coefficient μ^k and is given by tables.

Let us now review in some detail the above assumptions. The main factors that could limit the obtention of the thickness t are : inequality of exposure for both images, non-monochromaticity of the beam, non-linearity of the detector, difficulties in the registration(i.e. alignement)of the two images for digital processing. We comment here on the problems which have already been solved and on what will be done in the next experiments.

1) Inequality of exposure

The exposure time of each plate is calculated by an automatic exposure meter. It is based on a flowing gas X-ray proportional counter, which measures the radiation scattered by air between the monochromator and the sample (Fig. 2). An electronic digital preselection-counter follows, and stops the exposure when each plate has received the same number of photons.

During the exposure, plate and sample in contact are translated horizontally in a sinusoïdal way in order to average the beam defects due to the monochromator. These defects appear as a double horizontal line on Figure 1c (a black and white one). The images of the defects are not exactly superposed on the two contact images because of the small rotation of the monochromator (necessary to change the wavelength), which causes a vertical shift of the beam of approximately 0.1 mm. For this reason, the defect appears split in two on the processed image obtained after registration of the two original images. These are easily identified as artefacts by their specific shape.

.../...

Let us finally mention that the spectral sensitivity of the detector remains almost the same for the two exposures, because the wavelength shift is small ; an exception would occur in the case of photographic plates for which the sensitivity changes quickly when the wavelength crosses an absorption edge of silver or bromine. Of course, for this reason, a photographic plate would not be the proper detector for analysis of either of these elements.

2) Harmonics and monochromaticity of the beam

The relative bandwith of the channel-cut monochromator is $\simeq 10^{-4}$ that is far better than necessary, but a more severe limitation is due to the presence of the 2^{nd} harmonic $\lambda/_2$ which passes throught any crystal monochromator tuned on the wavelength λ (higher order harmonics can be neglected because of the cutoff in the synchrotron spectrum of DCI (ORSAY storage ring) at energies higher than about 10 keV).

In the beam transmitted by the sample, the ratio $\frac{2^{nd}\text{ harmonic}}{1^{st}\text{ harmonic}}$ grows exponentially with the thickness of the layer ; that could be very troublesome when working with a photographic plate.

In fact, tests on the beam delivered by our monochromator have been made with a discriminating detector and have shown that the ratio of photons $\frac{2^{nd}\text{ harmonic}}{1^{st}\text{ harmonic}}$ was probably less than 10 %. These tests are not easy, as all measurements on high X-ray intensities. Discriminating monochromators have been proposed to solve the 2^{nd} harmonic problem {10,11} ; they are based on a volontary misalignment of the two crystals. Such a monochromator will be used at LURE-DCI in the future.

.../...

However, we can estimate the influence of the 2^{nd} harmonic on a differential absorption measurement. Let us first assume a linear detector.

At the wavelengths $\lambda_{1,2}$, the recorded signal is no more $R = IKT$ (see Eq.(1)) but $R' = R+B$ where B is the background due to the 2^{nd} harmonic.

The difference $R'_2 - R'_1$ eliminates B. (We can assume that $B_1=B_2=B$ since the probability is weak that $\lambda_B = \frac{\lambda_{1,2}}{2}$ corresponds to the absorption edge of another element in the sample).
But this does not yields the quantity of interest i.e. the thickness t^k (see Eq.(2)).

Thus we may use the quantity : $\ell n(\frac{R'_1}{R'_2}) = \ell n(\frac{R_1+B}{R_2+B})$

and investigate the influence of the perturbing term B.

Let us examine :

$y = \ell n(\frac{R'_1}{R'_2})$ function of the variable $x = t\Delta\mu$ for a given B.

a) If $t\Delta\mu \ll 1$, then $$\ell n(\frac{R'_1}{R'_2}) \simeq t\Delta\mu . \frac{R_2}{R_2+B} \qquad (3)$$

b) If $t\Delta\mu \gg 1$, then $$\ell n(\frac{R'_1}{R'_2}) \simeq t\Delta\mu - \ell n(1- \frac{B}{R_2}) \qquad (4)$$

The relative error on t is approximately $\frac{B}{S_2}$ in the worst case, i.e. for small values of t. A correction is possible for this systematic error : we plot the curve $Ln(\frac{R_1}{R_2})$ for different values of t obtained with a known reference sample, and then fit the curve to get the parameter B/S.

.../...

3) Non linearity of the detector

The previous analysis is related to beam and exposure problems. Let us now see how quantitative results can be obtained from our detector. First, let us discuss briefly why quantitative results are difficult to obtain from photoresists {6}.

After chemical processing, the resist presents micro-reliefs which are related to the X-ray dose received, in a strongly non linear way ; the response is more or less binary : each point having received a dose above a certain threshold will present the same height. In addition the resist must be examined with a SEM (Scanning Electron Microscope) and the electronic image depends more on the slopes of the resist relief than on its heights. Thus, the signal coming out of the SEM is not related in a simple way to the initial X-ray exposure.

A photographic plate is more likely to give quantitative results. The output of this detector is the optical density which is measured with a microdensitometer.

A large amount of work has been done on photographic plates in the field of *soft X rays* {9,12,13,14}. Especially for contact microradiographies, we may refer to {15} and {16}. Kodak H-R plates have been used for this purpose {16}. In our case we use *hard X rays*, with a monochromatic beam. It is important to point out that a density of 2 is obtained on these plates after a 3 hours exposure with a classical polychromatic X-ray apparatus. We get the same result with a 6 minutes exposure in spite of the loss of photons due to the monochromator : although the sensitivity of these plates is low, exposure times are reasonable.

.../...

These plates offer some advantages in comparison with classical X-ray films. The maximum resolution is about 1 μm (limited only by the mean free path of photoelectrons). The glass support gives very high dimensionnal stability, which is important for the microdensitometer scanning and the ensuing registration.

The H.R. emulsions present several advantages for quantitative analysis :

i) the film grain noise is low.

ii) the influence of Callier effect is low {17}.

iii) the aperture of the analysing microscope is large ; thus with the thin H.R. emulsion a better resolution is obtained compared to thick emulsions : for example the use of nuclear emulsions (fine grain but thick layer) would give an improvement of sensitivity, but simultaneously a loss of resolution (see Fig. 3).

We just need a relative calibration of the plates, as we calculate a ratio of two responses of the detector on homologous points. For this purpose, we record on the same plate and with the same exposure the two images and a calibration scale.

It is well known that, in the X-ray region, the plates obey the reciprocity and intermittency law {12,15}; then just one density curve $D(I,\tau)$ gives us the response of the plate, where I is the irradiance and τ the exposure time. The curves $D(I,\tau)$ on Fig. 4 are obtained by exposing one plate covered with aluminum layers of increasing thickness. They show a parabolic shape crossing the origin of axes because the densities are measured with reference to the fog. A reasonable fitting with our experimental points is given by :

$$E = A_0.D\ (1 + A_1 D) \quad \text{where } E = I\tau \text{ is the exposure.}$$

.../...

The factor A_0 eliminates in Eq.(2). The factor A_1 results from the measurements (see Fig. 4).

Further experiments with better calibration samples will improve the model.

4) Problems of Image Registration for digital processing

The images are digitized with a microdensitometer that offers a minimum aperture of 5 x 5 μm^2 and an accuracy of 1 μm for the position. Usually, we work with a 20 x 20 μm^2 aperture and record a 256 x 256 pixels image that covers a 5 x 5 mm^2 field. For each image, the same region of interest is scanned successively. The problem is to make sure that the two digitized images represent exactly the same part of the sample. For this purpose, we use control points that are visually selected on the sample and to which the same set of coordinates are given.

We have found that two control points separated on the sample by a distance of approximately 2 cm could be registered with an accuracy better than 2 μm . It shows that the stability is very good, and that the sample itself which is mounted on a thin mylar support remains stable between the two exposures

The quality of image registration can be optimized by a visual inspection of an image showing the absolute values of differences between the two original images, which is displayed on a TV monitor. If necessary, a new scanning is made to minimize differentiation effects on the sharp edges of the images.

With this technique, we are able to register our images precisely. Usually, a first scan directly gives us an alignment of $\pm$ 4 μm which is sufficient for elements like Fe or Mn, because the "true" difference signal is strong in that case.

.../...

With elements of lesser concentration like Ni, the artefacts due to the differentiation of sharp edges already stand above the difference signal with a misalignment of ± 4 µm. Cancelling these artefacts by a new scanning slightly different yields a ± 2 µm final registration, even if the aperture size is 20 x 20 μm^2. It may seem paradoxical that 0.2 pixel can be visualized and that this fraction of pixel introduces artefacts, since one pixel is the smallest image element.

The explanation of this phenomenon lies in the fact that our images present very sharp edges in some places ; the differentiation of a sharp edge with a density jump of 1 causes a density peak of 0.5 in the absolute value of the difference when the misregistration is 1/4 of aperture size (Fig. 5). For this reason, we cannot estimate the presence of the searched chemical element very near to the sharp edges of the image. (On our images these edges occur where the sample has been fractured during the sectionning and lapping operations). But the low spatial frequencies of the concentration image remain meaningful.

This manual registration technique needs a certain number of successive testings, but it is precise and thus will be a good preliminary test for when we shall turn on to automatic registration techniques that are used for example in digital processing of satellite images {18, 19, 20, 21} .

The specificity of our problem is :

i) That we have the possibility of direct resampling which is not the case with satellite data, and

ii) That we need sub pixel accuracy {22}.

.../...

There is no problem of rotation, scale or skew matching but just residual translation to cancel. We think that an a posteriori resampling and correlation algorithm could help us and save time, but this is not at present the most important.

Discussion of first results

Fig. 1 c shows an example of a processed image, not yet corrected for the non linearity of the response curve of the plate.

The object was a polymetallic nodule section of approximately 20 µm thick.

Fig. 1 a and b show the two images recorded at the wavelengths λ_1 and λ_2 on each side of the k-edge of nickel at 8,33 Kev.

By a simple visual inspection, no difference can be seen between the two images, due to the low concentration of nickel (5 to 10 % in mass, in opposition to Iron and especially Manganese, the concentration of which can reach up to 50 % and yields a clear visual difference {3}.

Each image is digitized on 12 bits. Digital processing consists then in calculating the quantity

$$Ln(D_{min}) - Ln(D_{max})$$

where D_{min} is the density image recorded at the minimum of absorption of the element (i.e. maximum densities of the image) and D_{max} is recorded at the maximum of absorption.

The image of Fig. 1 c shows the result. The field covered is 5.1 x 5.1 mm^2.

If there were no noise, the processed image would be positive ; the noise introduces a few pixels for which the quantity $Ln(D_{min} - D_{max})$ is negative.

.../...

The histogram of Fig. 6 shows that less than 5 % of the pixels have a negative value in the processed image : that is reasonably good when compared to the fact that the average value of the processed image corresponds to an initial and low density ratio of 1.07/1 of the two initial images.

In conclusion, we can say that with the use of photographic plates it is now possible to get semiquantitative charts of elements in concentrations down to a few percent in mass $\simeq 10^{-4} g/cm^2$ as in the case of Fig. 1c on fields from 100 x 100 μm^2 up to a few cm^2.

The possibility of covering a large field is a highly interesting feature for geologists ; especially the comparison of large field charts of different elements in the same area is decisive on the case of poly-metallic nodules.

In the future with detectors such as array detector (CCD) or an x-ray microscope based on photoelectrons {23} , the contact x-ray absorption microanalysis technique would gain in versatility. For large field and moderate resolutions, investigations could be covered with photographic plates or with array detectors ; for small fields high resolution analysis would be achieved with a photoelectron x-ray microscope.

We are especially grateful to Prof. M. STEINBERG* and co-workers for the selection and preparation of the nodule specimens, helpful assistance during the experiments and fruitful discussion. We would also like to thank Mr. MARION and Mr. EQUILBEY for the help in image digitization with the microdensitometer of CDSI. * *

* *Laboratoire de Géochimie et Sédimentologie - ORSAY -*

** *Centre de dépouillement et de synthèse des Images - ORSAY*

BIBLIOGRAPHY

1. E. SPILLER, R. FEDER, J. TOPALIAN, D. EASTMANN, W. GUDAT and D. SAYRE, Science, 191, 1172 (1976).

2. R. FEDER, D. SAYRE, E. SPILLER, J. TOPALIAN, J. KIRZ
J. Appl. Phys., 47, 1192 (1976).

3. F. POLACK, S. LOWENTHAL, Y. PETROFF, Y. FARGE, Appl. Phys. Letters, 31, 785 (1977).

4. J. KIRZ - Annals of the New-York Academy of Sciences, 342, 273 (1980).

5. W. GUDAT - Nucl. Instr. Methods, 152, 279 (1978).

6. J. Wm. Mc GOWAN and M.J. MALACHOWSKI
Annals of the NY Ac. of Sciences, 342, 288 (1980).

7. E. SPILLER and R. FEDER - "X-ray Litography", in : X-ray optics, edited by H.I. QUEISSER, Topics in Appl. Phys. Vol. 22, p. 35 (Springer Verlag, Berlin, 1977).

8. A. ENGSTRÖM - Acta Radiol. Suppl. 63 (1946).

9. V.E. COSSLETT and W.C. NIXON - "X-ray absorption microanalysis", in : X-ray microscopy, p. 139 (Cambridge University Press, Cambridge, 1960).

10. G. MATERLIK, V.O. KOSTROUN - Rev. Sci. Instrum., 51(1), 86 (1980).

11. D. MILLS and V. POLLOCK - Rev. Sci. Instrum., 51, 1664 (1980).

12. "Photographic effects of X rays and gamma rays". G.M. CORNEY in : Theory of the photographic process, 3rd edition, p. 185. Edited by C.E. KENNETH MEES and T.H. JAMES (The Mac Millan Company, New-York, 1966).

13. L.S. BIRKS "Film the versatile X-ray detector" - SPIE. X-ray imaging 106, 19 (1977).

.../...

14. B. NIEMAN, Annals of the NY Ac. of Sciences, 342, 230 (1980).

15. V.E. COSSLETT and W.C. NIXON, ibid. p. 160.

16. A. ENGSTRÖM, R. GREULICH, B.L. HENKE, B. LUNDBERG, "High resolution contact microscopy with ultrasoft polychromatic X rays" in : X-ray microscopy and microradiography, Proceedings of Symposium Cavendish Laboratory, 1956 (Academic Press, New-York, 1957).

17. P. CHAVEL and S. LOWENTHAL, J. Opt. Soc. Am., 68, 559 (1978).

18. D.J. BARNEA and H.F. SILVERMANN, IEEE Trans. Comput., C21, 179 (1972).

19. K.Y.K. NG, Comput. & Elect. Engng, 4, 71 (Pergamon Press 1977).

20. M. SVELDOW, C.D. Mc GILLEM, P.E. ANUTA, IEEE Trans. Aerospace and Electronic Systems, AES-14, 141 (1978).

21. R. JEANSOULIN, A. BRUEL, J.Y. COLLOT, G. SAINT, M. TRAIZET, Annales des Mines, 186, 62 (1980).

22. R. VOLES, IEEE Proc., 127-F, 401 (1980).

23. F. POLACK and S. LOWENTHAL, Rev. Sci. Instrum., 52(2), 207 (1981).

FIGURE CAPTIONS

Fig. 1 - Contact images of a polymetallic nodule sample with synchrotron X-ray illumination. Analysis of Nickel.

a) Wavelength $\lambda = \lambda_1$ on the minimum absorption side of the Nickel K-edge (8,33 KeV) ;

b) Wavelength $\lambda = \lambda_2$ on the maximum absorption side of the K-edge : by visual inspection the difference with image 1 a is hardly noticeable ;

c) Processed image showing concentration zones of Nickel (e.g. the white circular zone).

Fig. 2 - Schematic diagram of the recording experiment.

Fig. 3 - Microdensitometer analysis : resolution limitation due to geometrical diffusion. The dimension of the spot is proportionnal to emulsion thickness for a given aperture of the analysing beam. Diffraction effects and emulsion diffusion modify of course this geometrical model.

Fig. 4 - Density versus exposure curve for a Kodak H.R. plate type 1 A at $\lambda = 1{,}7$ Å. Exposure is in arbitrary units. Experimentally the exposure time was 6 minutes through aluminum layers with transmittance increasing from 0,071 to 1.

Fig. 5 - How a misalignment smaller than one pixel is detected :

a) Solid curve : step object. Dashed curve : object shifted by A = 1/4 of slit width ;

b) Difference of the densities D_i measured over the microdensitometer slit for the two objects of fig. 5 a :

$$D_i = -\log_{10} \left[\int_{\text{slit}} \text{Transmittance} \right].$$

Fig. 6 - Physical meaning of the processing : in the cumulated histogram of the substracted image ΔI (see fig. 1 c) only 5 % of image points show a negative value, due to noise and residual misalignment of images. The quantity of interest for chemical analysis is $\Delta I = \ell n(D_1) - \ell n(D_2)$ where D is a density.

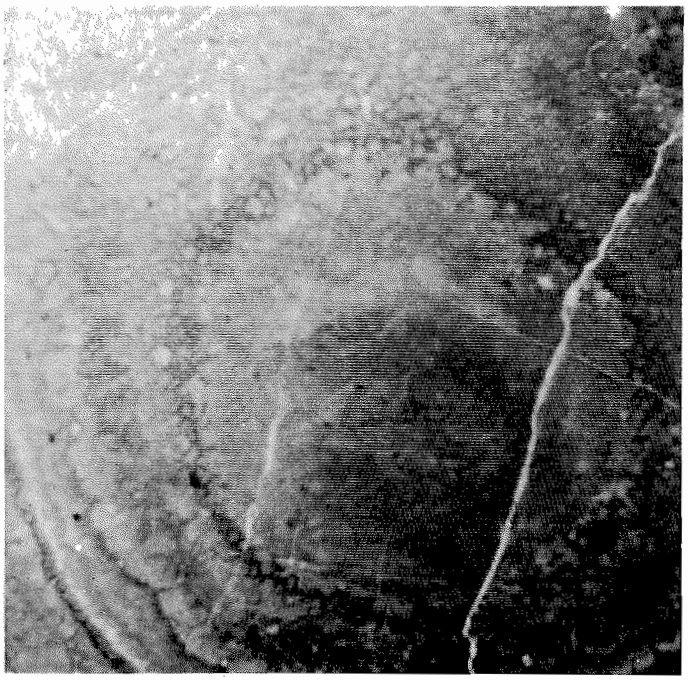


Figure 1.a

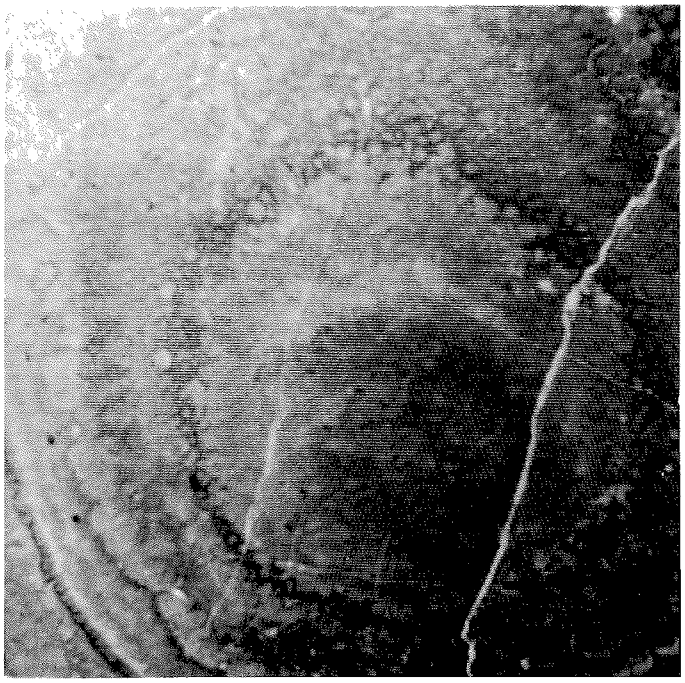


Figure 1.b

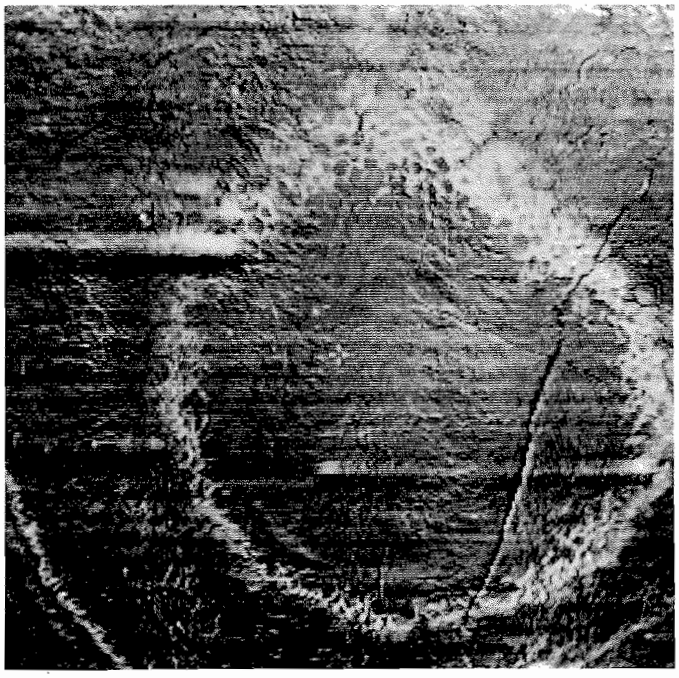


Figure 1.c

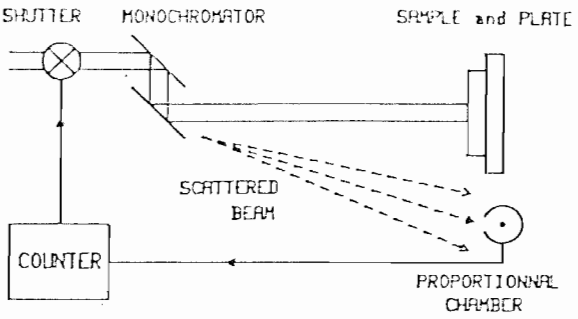


Fig. 2

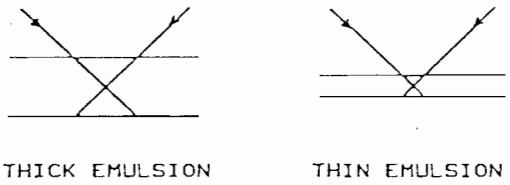


Fig. 3

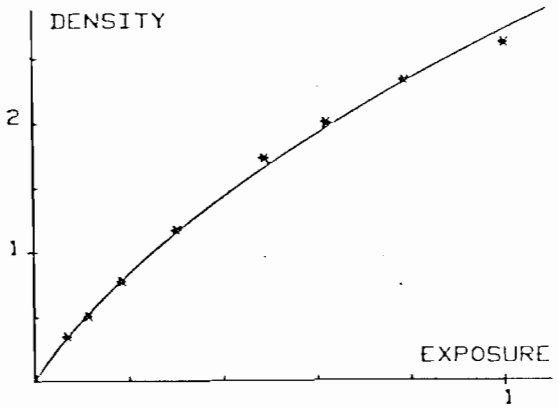


Fig. 4

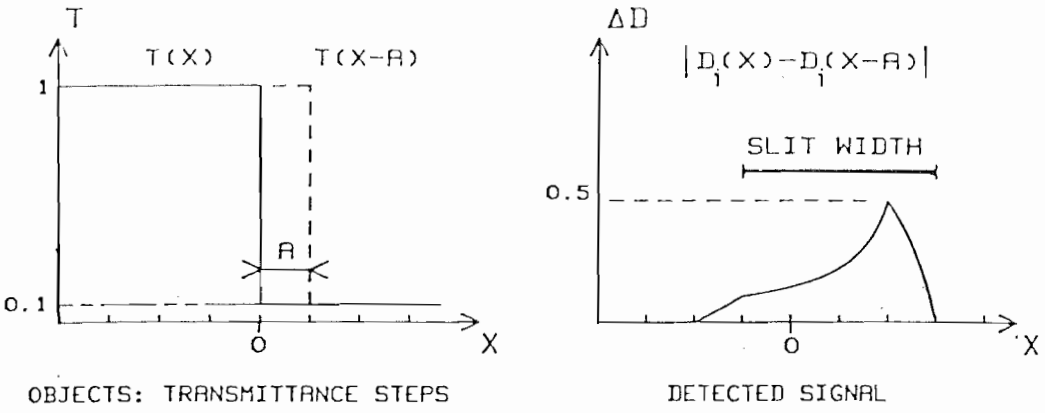

T
T(X)
T(X-A)
1
A
0.1
0
X
OBJECTS: TRANSMITTANCE STEPS
ΔD
|D1(X)-D1(X-A)|
SLIT WIDTH
0.5
0
X
DETECTED SIGNAL

Fig. 5

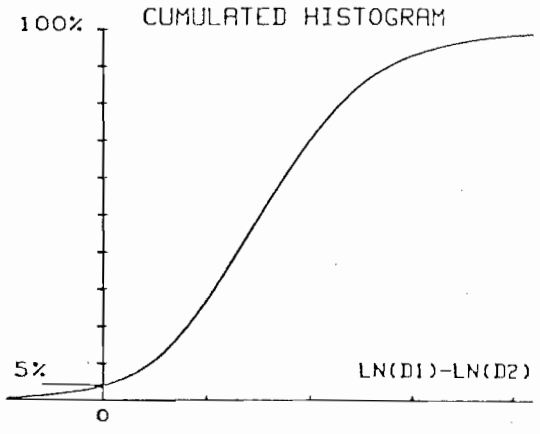

100%
CUMULATED HISTOGRAM
5%
LN(D1)-LN(D2)
0

Fig. 6

REFERENCES

Dans le § 1.1

{1} V.E. COSSLETT and W.C. NIXON - "X-ray Absorption Micoranalysis", dans : X-ray Microscopy, p. 53 (Cambridge University Press, Cambridge, 1960).

{2} COSSLETT et NIXON - X-ray Micr., op. cit., p.70.

{3} COSSLETT et NIXON - X-ray Micr., op. cit., p.4.

{4} R.P. HAELBICH - "A Scanning Ultrasoft X-ray Microscope with Multilayer Coated Reflection Optics : First Test with Synchrotro: Radiation Around 60 eV Photon Energy", dans : Scanned Image Microscopy, p. 413, edited by E.A. ASH (Academic Press, 1980).

{5} G. SCHMAHL, D. RUDOLPH, B. NIEMANN and O. CHRIST - " X-ray Microscopy of Biological Specimen with a Zone Plate Microscope" dans : Ultrasoft X-ray Microscopy, its Applications to Biological and Physical Sciences, p. 269, edited by Donald F. Parsons (Annals of the New York Academy of Sciences, vol.342, 1980).

{6} H. WOLTER, Ann. Phys. Leipzig, 10 : 94 et 10 : 268 (1952).

{7} J.K. SILK - "Grazing Incidence Microscope for X-ray Imaging Applications", dans : Ultr. X-ray Micr., (Ann. N.Y. Acad. Sci.), op. cit., p.116.

{8} D. RUDOLPH and G. SCHMAHL - "High Power Zones Plates for a Soft X-ray Microscope", dans : Ultr. X-ray Micr. (Ann. N.Y. Acad. Sci.), op. cit., p.94.

.../...

{9} N.M. CEGLIO, "X-ray and particle Microscopy Using Fresnel Zones Plates", dans Scan. Im. Micr., op. cit., p.443.

{10} J. BRUNOL, R. SAUNEUF et J.P. GEX, Optics Communications, 31(2), 129 (1979).

{11} J. BRUNOL, J. FONROGET, Opt. Comm. 22, 301 (1977).

Dans le § 1.2

{1} E. SPILLER, R. FEDER, J. TOPALIAN, D. EASTMANN, W. GUDAT and D. SAYRE, Science, 191, 1172 (1976).

{2} E. SPILLER and R. FEDER - "X-ray Lithography" dans, X-ray Optics, edited by H.I. QUEISSER, Topics in Appl. Phys. Vol. 22, p. 35 (Springer Verlag, Berlin 1977).

{3} G. MOLLENSTEDT et L.Y. HUANG dans : X-ray Microscopy and Microradiography, p. 392 (Academic Press, New-York 1957).

{4} F. POLACK and S. LOWENTHAL, Rev. Sci. Instrum., 52(2), 207(1981).

{5} COSSLETT et NIXON, X-ray Micr., op. cit., p. 164.

{6} A. ENGSTROM, R. GREULICH, B.L. HENKE, B. LUNDBERG - "High Resolution Contact Microscopy with Ultrasoft Polychromati X ray " dans : X-ray Microscopy and microradiography, Proceedings of Symposium Cavendish Laboratory, 1956 (Academic Press, New-York, 1957).

{7} T.E. EVERHART et P.H. HOFF, Journal of Appl. Phys., 42(13), 5837(1971).

.../...

{8} G. SLODZIAN - "Microanalyser Using Secondary Ion Emission", dans : Applied Charged Particles Optics, partie B, p.1, edited by A. Septier (Academic Press, 1980).

{9} B.L. HENKE et J.A. SMITH, Jounal of Appl. Phys., 48(5), 1852 (1977).

Dans le § 2.1

{1} A. ENGSTRÖM - Acta Radiol., Stokh. Suppl. 63 (1946).

{2} COSSLETT et NIXON, X-ray Micr., Op. cit;, Chapitre 6.

{3} W.J. VEIGELE - "Mass Attenuation and Absorption Cross Sections for 94 Elements ; 0,1 KeV to 1 MeV", in Handbook of Spectroscopy 2nd edition, 1 , 28 (CRC Press, 1979).

{4} "X-ray Fluorescence Analysis of Minimum Traces of Elements : Principles of Application", in European Synchrotron Facility, suppl. 1, p. 78 (European Science Foundation, Strasbourg 1979).

{5} J. KIRTZ - "Mapping the Distribution of Particular Atomic Species", in Ultra X-ray Micr., (Ann. N.Y. Acad. Sci.), op. cit., p. 273.

{6} L.S. BIRKS, in : Electron Probe Microanalysis, 2nd Edition, p.4 (Wiley - Interscience, New-York 1971).

Dans le § 2.2

{1} G. MATERLIK, V.O. KOSTROUN , Rev. Sci. Instrum., 51(1), 86 (1980).

{2} M. TAVERNIER, Thèse (Paris, 1982).

.../...

{3} TOSHIO MASUOKA et collaborateurs, Nucl. Instr. Methods, 152, 219 (1978).

{4} P. PIANETTA et I. LINDAU, Nucl. Instr. Methods, 152, 155 (1978).

{5} D. MILLS and V. POLLOCK, Rev. Sci. Instrum., 51, 1664 (1980).

{6} J.C. DAINTY et R. SHAW - "Micro-image Properties" in : Image Science, p. 53 (Academic press, Londres 1974).

{7} E. SPILLER et R. FEDER - "X-ray Lithography" dans : X-ray optics,op. cit., p. 59.

{8} COSSLETT et NIXON, X-ray Micr., op. cit., p.166.

{9} A. ENGSTRÖM, R. GREULICH, B.L. HENKE, B. LUNDBERG - "High Resolution Contact Microscopy with Ultrasoft Polychormatic x-ray" , dans : X-ray Microscopy and microradiography, Proceedings of Symposium Cavendish Laboratory, 1956 (Academic Press, new-York, 1957).

{10} G.M. CORNEY - "Photographic Effects of X-rays and Gamma Rays, dans : Theory of the Photographic Process, 3 rd edition, p. 190, edited by C.E. Kenneth Mees and T.H. James (the Mac Millan Company, New-York, 1966).

{11} G.M. CORNEY - "Photographic Effects of X-rays and Gamma Rays, dans : Theory of the Photographic Process, 3rd edition, p. 190, edited by C.E. Kenneth Mees and T.H. James (the Mac Millan Company, New-York, 1966).

{12} Remarque de A. ENGSTRÖM dans la discussion sur 2.2 {14}.

{13} J. Wm. Mc. GOWAN and M.J. MALACHOWSKI - " Soft X-ray Replicatior of Biological material X-ray Microscopy and Microchemical analysis of Cells", dans Ultr. X-ray Micr. (Ann. N.Y. Acad. Sci.), op. cit., p. 288.

.../...

{14} R. FEDER et D. SAYRE - "Recent Developments in X-ray Microscopy", dans : Ultr; X-ray Micr. (Ann. N.Y. Acad. Sci.), opt. cit.,, p. 213.

{15} identique à {2.2.10} , op. cit., page 188.

{16}

Dans le § 2.3

Paragraphe 2.3.1

{1} F. POLACK, S. LOWENTHAL, Y. PETROFF, Y. FARGE : Applied Physics letters, 31(11), 785, (1977).

Dans le § 3

Référence 3(1) : P. CHAVEL ,Thèse (Orsay, 1979)

Paragraphe 3.1

{1} P. CHAVEL et S. LOWENTHAL, J. Opt. Soc. Am., 68, 559 (1978).

{2} A. MARION et A. EQUILBEY - "La nouvelle chaîne photométrique", dans:Bulletin d'information du CDSI, n° 3 (Orsay, avril 1980).

Paragraphe 3.2

{1} M. SVELDOW, C.D. Mc. Gillem, P.E. ANUTA, IEEE Trans. Aerospace and Electronic Systems, AES-14, 141 (1978).

{2} R.Y. WONG, IEEE Trans. Aerosp. Syst, AES 14(1), 128 (1978).

{3} D.J. BARNEA and H.F. SILVERMANN, IEEE Trans. Comp., C21, 179 (1972).

{4} K.Y.K. NG, Compt. and Elect. Engng, 4 , 71 (Pergamon Press 1977)

{5} R. VOLES, IEEE Proc., 127-F , 401 (1980).

Paragraphe 3.3

{1} P. HALBACH, G. SCHERHAG, U. HEBISCH, V.MARCHIG : Mineral Deposita, 16, 59 (1981).

Dans les annexes

{1} P. DAGNEAUX et collaborateurs - " L'utilisation du rayonnement synchrotron et France ", Ann. Phys., 9 , 46 (1975).

{2} J.V. GILFRICH - "Spectral Distribution of X-ray Tubes", dans: Handbook of Spectroscopy, op. cit., p. 232.

{3} COSSLETT et NIXON, X-ray Micr., op. cit., p. 232.

{4} M. YOSHIMATSU and S. KOZAKI - "High Brillance X-ray Sources", dans : X-ray Optics, op. Cit., p. 9.

{5} identique à {2.2(1)}.

{6} B. NIEMANN - "Detective Quantum Efficiency of some Film Materials in the Soft X-ray Region", dans : Ultr. X-ray Micr. (Ann. N.Y. Acad. Sci.), op. cit., p. 230.