Capteurs, détecteurs et instrumentation scientifique



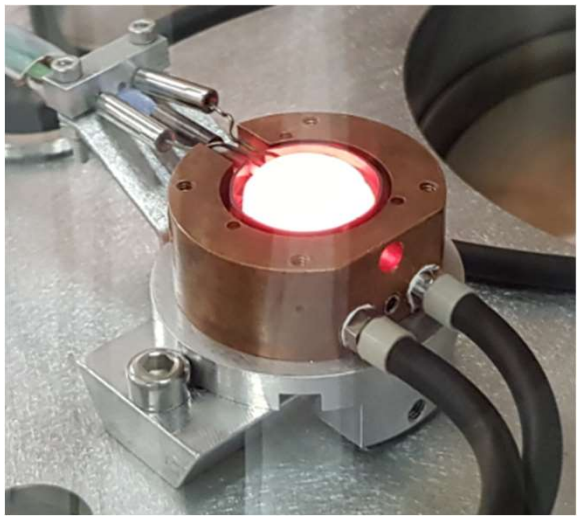
Renaud PODOR

1. Introduction

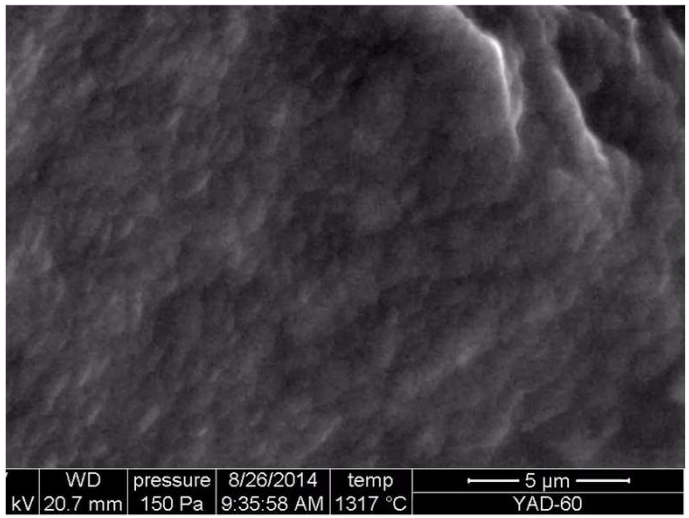
- Ingénieur d'Etudes au Service Commun de Microanalyses (Nancy) – 1996-1999
  - Microsonde électronique de Castaing, MEB
- Ingénieur de Recherches affecté au LCSM (Nancy) – 2000-2008
  - Oxydation et corrosion à haute température (instrumentation & mesures pour la haute température)
- Ingénieur de Recherches CNRS affecté à l'ICSM depuis 2008
  - En charge de la microscopie électronique
  - Développements instrumentaux
  - Développements méthodologiques



Microscope électronique à balayage



Micro four FurnaSEM



Frittage d'une céramique à 1300°C

1. Introduction – Plan du cours

- Généralités
- Microscopie électronique à balayage (MEB)
- Microscopie électronique à transmission (MET)
- Analyseurs EDX et WDS
- Microscopie à Force Atomique (AFM)
- Diffraction des rayons X (DRX)
- Analyses de solutions (ICP-OES, ICP-MS)
  Analyses thermiques (Calorimétrie, DSC, ATD-ATG)
- Spectroscopies vibrationnelles (IR, Raman)
- Spectrométrie UV-Visible
- Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)



1. Introduction – Règles du cours

- 10h CM
- 2 x 1h30 TD avec chaque option (Syn, ACQE, MPF)
- Un examen final de 1h30
  - Questions de cours = 8 points
  - Exercices = 12 points



2. Généralités

Les capteurs numériques d'image sont omniprésents dans notre vie de tous les jours. Téléphones portables, appareils photographiques, caméras scientifiques haute sensibilité, caméras rapides, le marché des capteurs a littéralement explosé ces dernières années. Face aux applications toujours plus poussées et à la grande diversité de produits sur le marché, il est important de revenir à l'essentiel et d'identifier les questions à se poser pour choisir la technologie et donc le capteur adapté au besoin de chacun. Cet article a donc pour vocation de rappeler le fonctionnement et les caractéristiques propres des deux grandes familles de capteurs : CCD et CMOS.

- Qu'est-ce qu'un capteur ? Un détecteur ?
- Quel est son fonctionnement ? Quelles sont ses propriétés ? Ses limites?

2.1. Capteurs… et détecteurs

Capteurs


CAPTEUR DE FLAMME


PRESSION/ALTITUDE


CAPTEUR DE SON


THERMOMÈTRE INFRAROUGE


CAPTEUR LUMIÈRE RGB


CELLULE PHOTOÉLECTRIQUE


CAPTEUR D'HUMIDITÉ DES SOLS


CAPTEUR UV


CAPTEURS DE GAZ


THERMISTOR


CAPTEUR DE PLUIE


COMPTEUR GEGER

Détecteurs



2.1.a - Définitions

Capteurs



CAPTEUR DE FLAMME



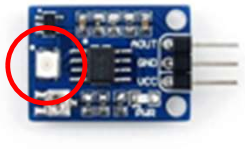
PRESSION/ALTITUDE



CAPTEUR DE SON



CAPTEUR D'HUMIDITÉ DES SOLS



CAPTEUR UV



CAPTEURS DE GAZ



THERMOMÈTRE INFRAROUGE



CAPTEUR LUMIÈRE RGB



CELLULE PHOTOÉLECTRIQUE



THERMISTOR



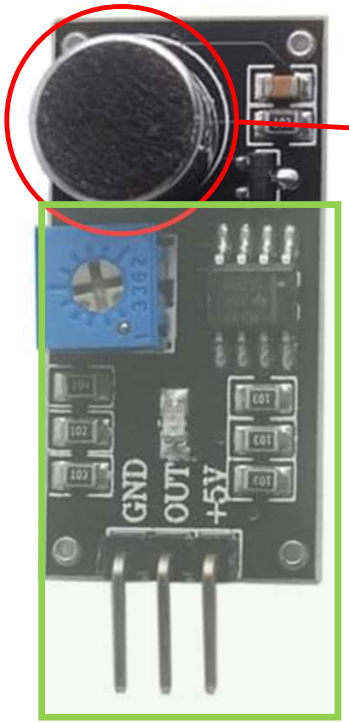
CAPTEUR DE PLUIE

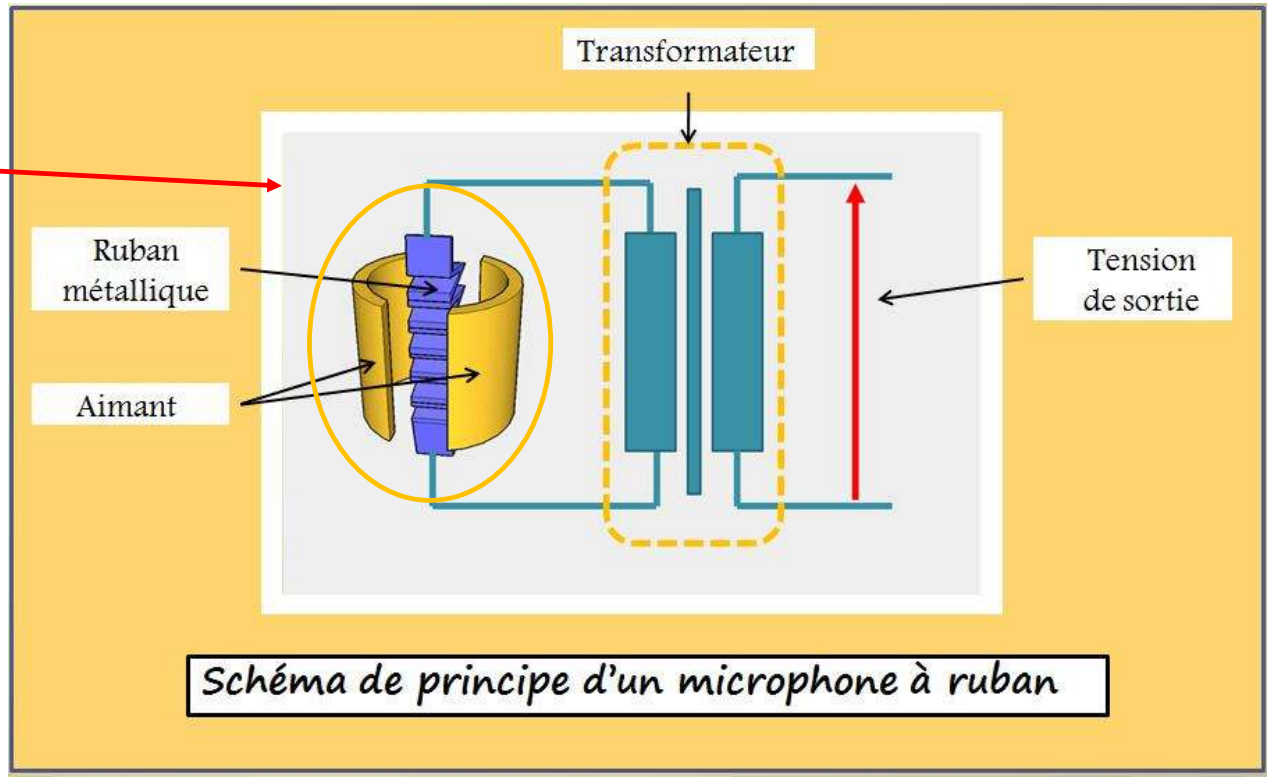


COMPTEUR GEGER

2.1.a - Définitions

Exemple d'un capteur de son

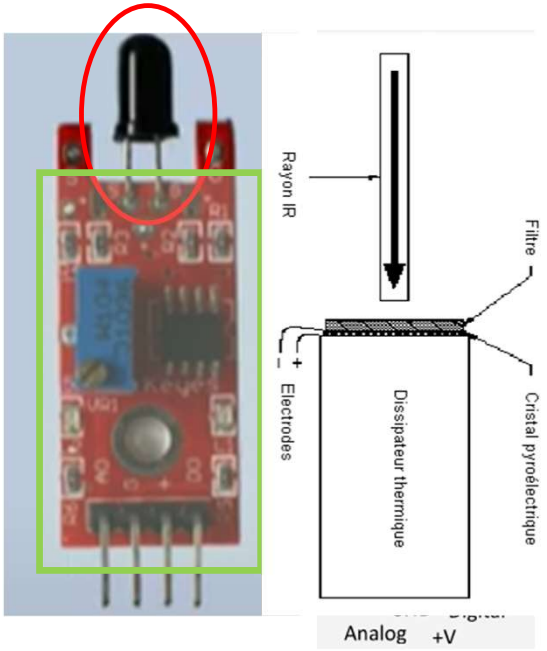




- ✓ Capteur
- ✓ Corps d'épreuve + transducteur
- ✓ Conditionneur

2.1.a - Définitions

Exemple d'un capteur de flamme

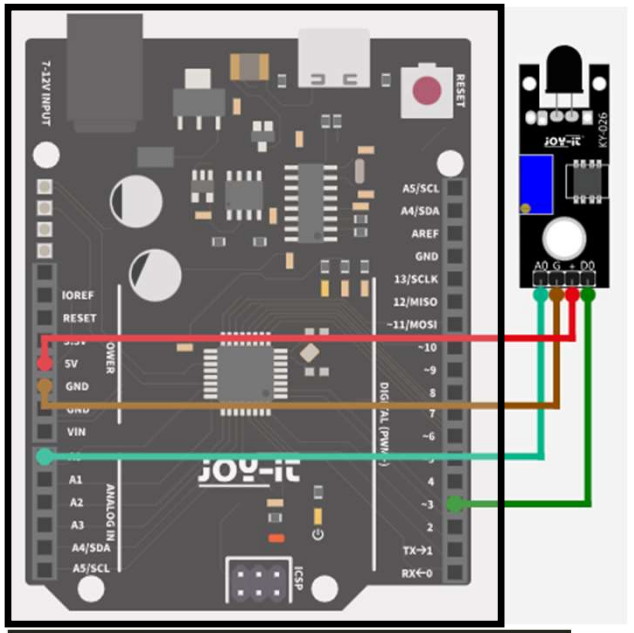


e KY-026 est un capteur utilisé pour détecter la présence de flammes ou d'une ource de lumière infrarouge spécifique.

ype de mesure : Présence de flamme ou de lumière infrarouge.
ension d'alimentation : 3.3V à 5V.
orties :
- **Signal analogique :** Proportionnel à l'intensité lumineuse détectée.
- **Signal numérique :** Détecte si une flamme est présente en dépassant un seuil réglable via le potentiomètre intégré.

lage de fonctionnement : Fonctionne efficacement pour détecter des flammes ou es sources infrarouges dans un angle de 60° et à des distances modérées.

roches du KY-026 :
CC : Alimentation (3.3V ou 5V).
ND : Masse.
0 : Signal analogique, à connecter à une entrée analogique de la carte Arduino.
0 : Signal numérique, à connecter à une entrée numérique de la carte Arduino.




```ino
// Déclaration et initialisation des broches d'entrée
int analog_input = A0; // Sortie analogique du capteur
int digital_input = 3; // Sortie numérique du capteur

void setup () {
  pinMode(analog_input, INPUT);
  pinMode(digital_input, INPUT);
  Serial.begin(9600); // Sortie série à 9600 bps
  Serial.println("KY-026 Détection de flamme");
}

// Le programme lit les valeurs actuelles des broches d'entrée
// et les affiche sur la sortie sérielle
void loop () {
  float analog_value;
  int digital_value;

  //Les valeurs actuelles sont lues, converties en valeur de tension...
  analog_value = analogRead(analog_input) * (5.0 / 1023.0);
  digital_value = digitalRead(digital_input);
```

- ✓ Capteur : photodiode sensible au spectre lumineux généré par les flammes nues (ici, le rayonnement infrarouge)
- ✓ Transducteur
- ✓ Conditionneur
- ✓ Transmetteur « intelligent » : carte Arduino par exemple

2.1.a - Définitions

- Capteur : Dispositif de **métrologie** chargé de traduire les **variations** d'un procédé **physico-chimique** en une **grandeur exploitable**

- Détecteur : Dispositif technique qui change d'état en présence de l'élément ou de la situation pour lequel il a été spécifiquement conçu. Des fonctions supplémentaires peuvent apporter des précisions qualitatives ou quantitatives sur le phénomène observé.

Procédés physico-chimique, mécanique, électrique, …

→ **CAPTEUR** →

Grandeur quantitative exploitable

Exemples: Pression, niveau, débit, vitesse, déplacement, température, flux lumineux, etc



Indication analogique
Indication numérique

Signal électrique
Signal numérique

2.1.a - Définitions

- Capteur : Un capteur est un dispositif de prélèvement d'informations qui élabore, à partir d'une grandeur physique, une autre grandeur physique de nature différente (généralement électrique) image de la grandeur prélevée, et utilisable à des fins d'indication de mesure.

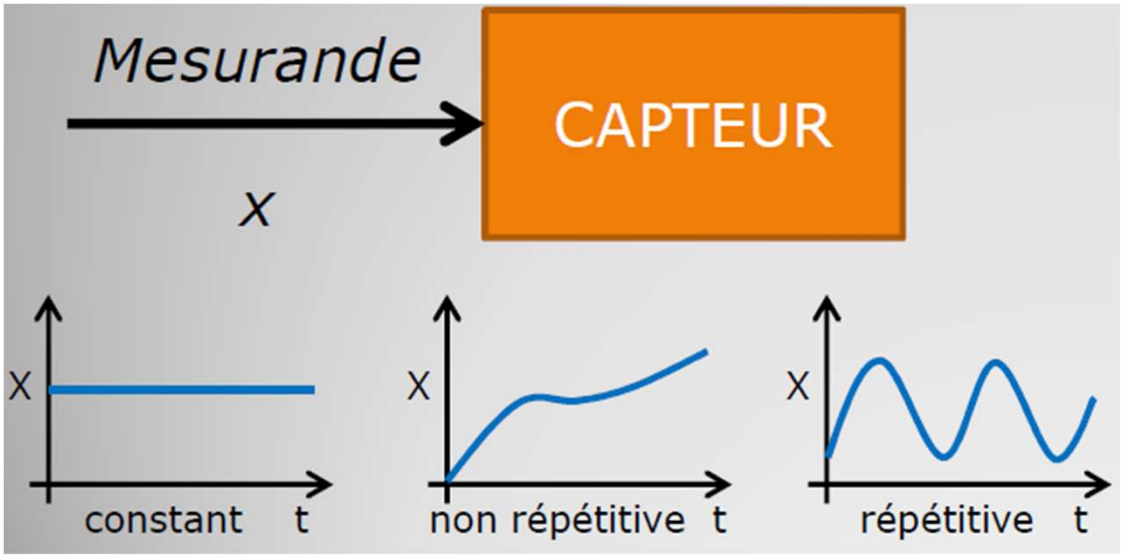
- Le capteur se distingue de l'instrument de mesure par le fait qu'il ne s'agit que d'une **interface** entre un **processus physique** et une **information manipulable**. Par opposition, l'instrument de mesure est un appareil se suffisant à lui-même, disposant d'un affichage ou d'un système de stockage des données. Le capteur, lui, en est dépourvu.

- C'est à partir du moment ou l'on a su capter une grandeur physique et exploiter ses caractéristiques, que l'on a pu réaliser des systèmes automatiques et intelligents qui s'autocontrôlent sans l'intervention de l'homme.

2.1.a - Définitions

L'entrée du capteur : le mesurande

- Le **mesurande** est la **grandeur physico-chimique à mesurer**, on la note X ou E pour se référer à l'entrée du capteur.
- Exemple: pression, température, débit, niveau, flux de rayonnement, accélération, position, déplacement, tension, densité, viscosité, conductivité, pH, …

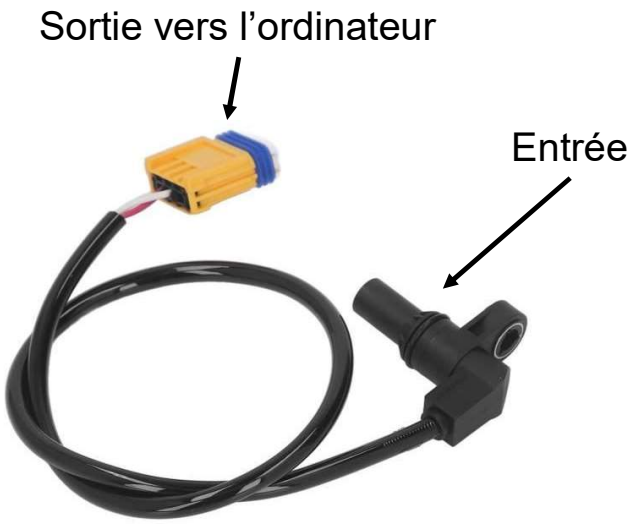


- On peut distinguer plusieurs types de mesurandes:
  - Mesurande constant
  - Mesurande à évolution temporelle
  - Non répétitive
  - Répétitive (périodique)

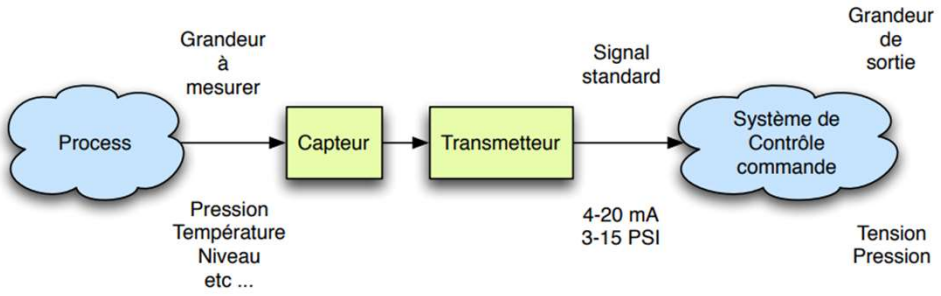
2.1.a - Définitions

- **Entrée : grandeur physique.** C'est la grandeur d'entrée du capteur (position, pression, température, niveau, déplacement, ...) qui fournit par son état ou ses variations, une information utile à l'unité d'acquisition et de traitement.

- **Sortie : grandeur électrique**. C'est la grandeur de sortie du capteur, précisément de la **chaîne de mesure**. Ce signal de sortie électrique, dit **exploitable**, peut être de nature :
  - **Analogique** (continu dans le temps)
  - **Logique** (binaire 0 ou 1, ou TOR : tout ou rien)
  - **Numérique** (valeur > à deux états)

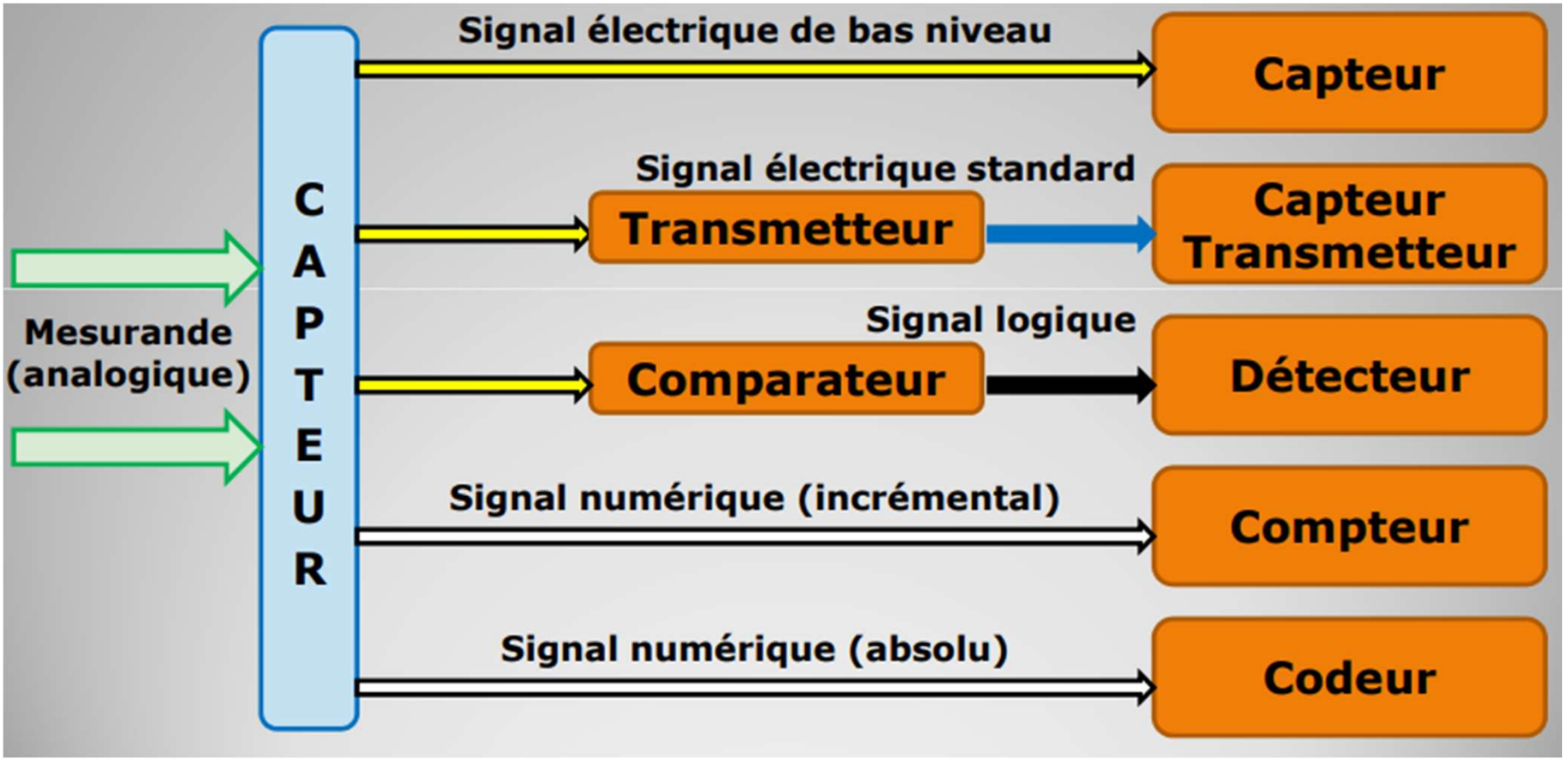


Capteur de vitesse



2.1.a - Définitions

Classification - Terminologie



2.1.b - Classifications

Capteur - Transmetteur → *Langage technique*

- Le langage technique usuel simplifiant souvent les dénominations, l'association d'un capteur et de son transmetteur devient couramment, par raccourci, **capteur** au lieu du terme capteur-transmetteur.

- On admet que :
  - Le mot **capteur** définit un **instrument de mesure** de procédé industriel.
  - Le mot **transmetteur**, intégré ou déporté, correspond à un **convertisseur** d'un signal de mesure en un signal normalisé.

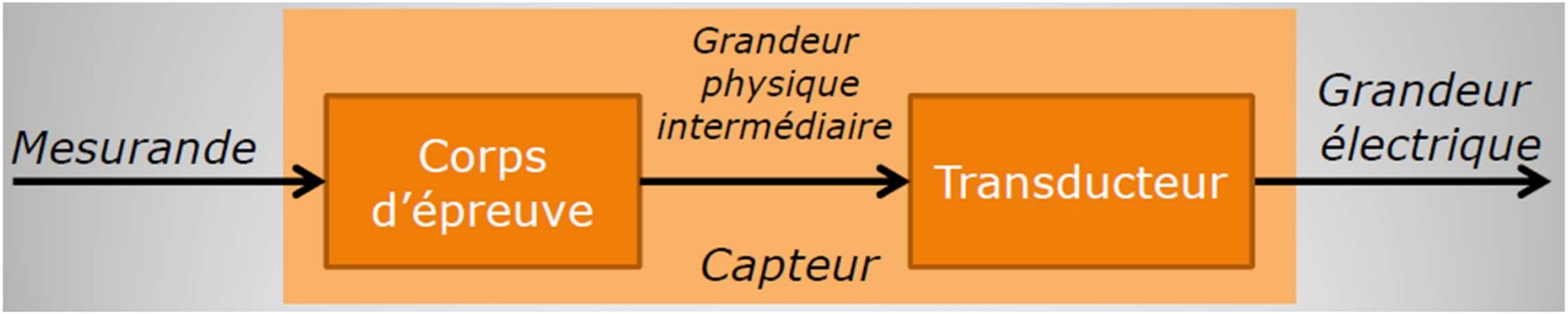


Capteur de pression avec cellule métallique entièrement soudée pour mesurer la pression relative dans les gaz ou les liquides.

2.1.b - Classifications

Constitution d'un capteur

- Lorsque le capteur est constitué de plusieurs éléments, le **corps d'épreuve** est celui en contact direct avec le mesurande.
- Il génère une grandeur physique intermédiaire (déplacement, déformation, force …) traduite en une grandeur électrique (tension, capacité, induction …) par le transducteur.

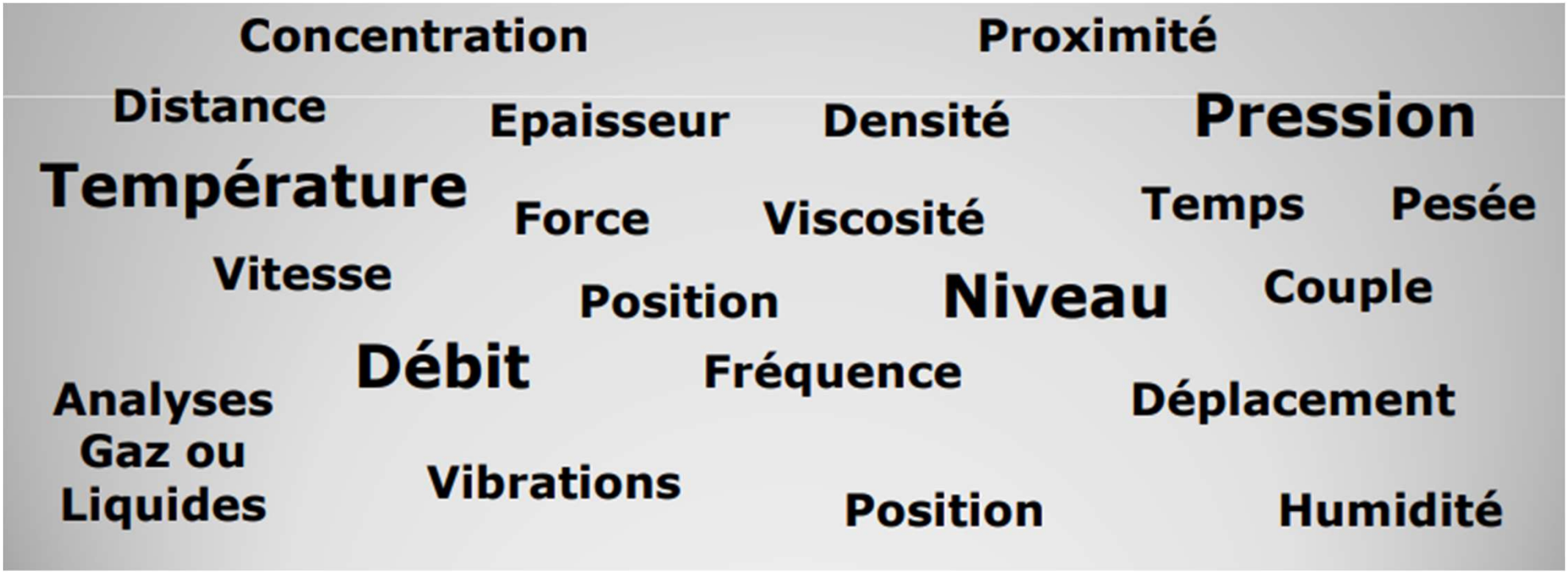


- En pratique, les termes capteur et transducteur désignent le même constituant, traduit en anglais par les mots *sensor* et *transducer*.

2.1.b - Classifications

Grandeurs physiques

- Une des façons de distinguer les capteurs, est de classer les **grandeurs physiques** auxquelles les corps d'épreuve des capteurs sont soumis.



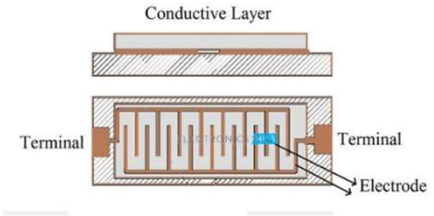
2.1.c – Capteurs passifs / actifs

Capteurs passifs *versus* actifs

- Une autre façon de distinguer les capteurs repose sur l'**effet** mis en œuvre pour **générer le signal de mesure**. On peut en distinguer deux types :

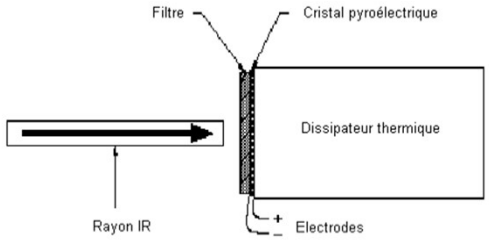
- Les capteurs **passifs** :
  - **Impédance** dont l'un des **paramètres déterminants** est **sensible** au **mesurande**.





- Les capteurs **actifs** :
  - Fonctionnent en **générateurs**.
  - **Principe** fondé sur un **effet physique** qui assure la **conversion** en **énergie électrique** de la forme propre au **mesurande**.

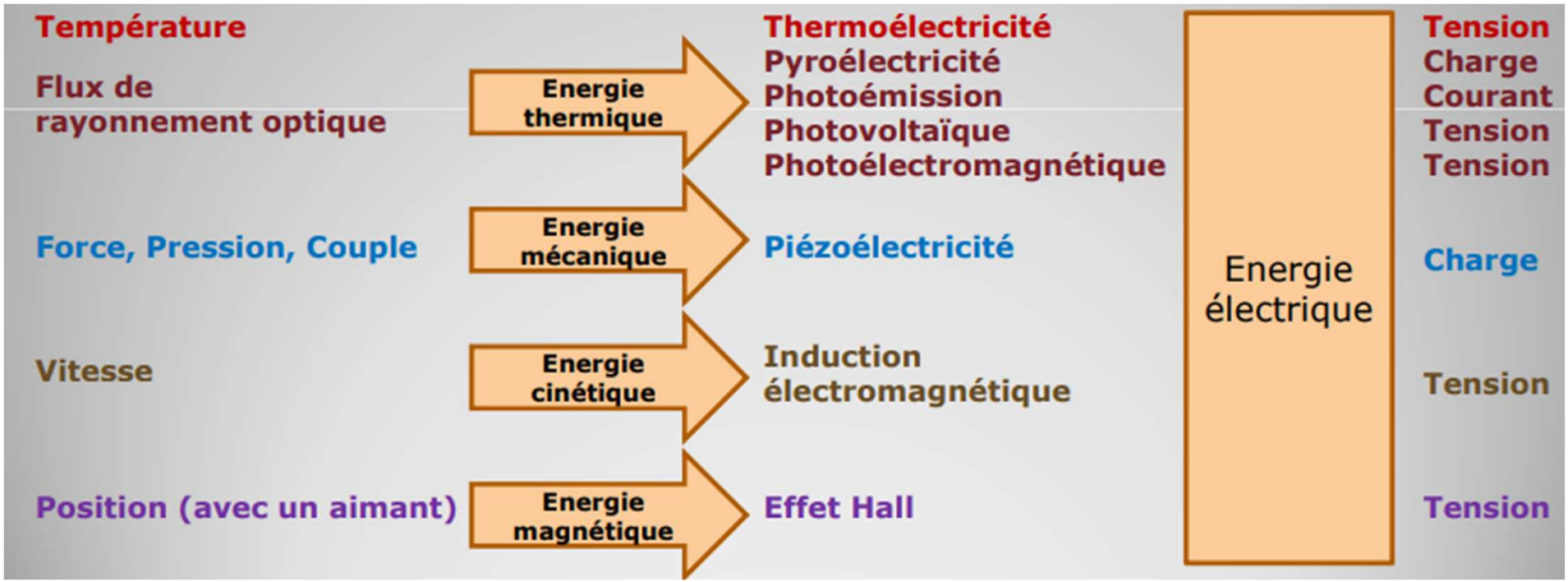




2.1.c - Capteurs actifs

Définition

- Fonctionnant en **générateur**, un capteur **actif** est généralement fondé dans son principe sur un **effet physique** qui assure la conversion en **énergie électrique** la forme d'énergie propre au **mesurande** : énergie thermique, mécanique, cinétique ou magnétique.

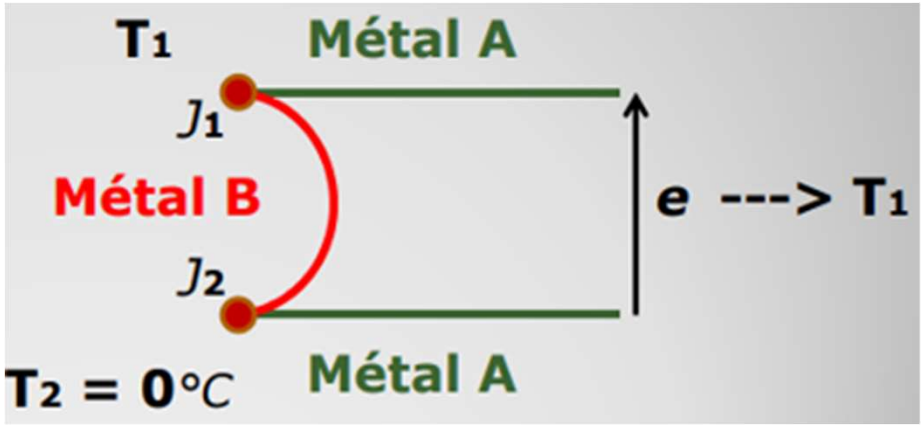


2.1.c - Capteurs actifs

Effet thermoélectrique

- Un circuit formé de deux conducteurs de nature chimique différente dont les **jonctions J_1 et J_2** sont à des températures différentes **T_1** et **T_2**, est le siège d'une force électromotrice : **$e(T_1,T_2)$ proportionnelle** à la **différence de température**.
- C'est le principe des thermocouples.
- Application : détermination à partir de la mesure de **e** d'une température inconnue **T_1**, lorsque **T_2** (0°C par exemple) est connue.

- J_1 : Jonction de soudure chaude
- J_2 : Jonction de soudure froide



2.1.c - Capteurs actifs

Différents types de thermocouples

Symbole	Métaux		Domaine de Température (°C)
R	Pt-13%Rh	(+)	0 à +1600
	Pt	(–)	
S	Pt-10%Rh	(+)	0 à +1500
	Pt	(–)	
B	Pt-30%Rh	(+)	+100 à +1600
	Pt-6%Rh	(–)	

Tableau 3.1: *(ci dessus) Thermocouples à base de platine.*

Symbole	Métaux		Domaine de Température (°C)
K	Ni-Cr	(+)	0 à +1100
	Ni-Al	(–)	
T	Cu	(+)	-185 à +300
	Cu-Ni	(–)	
J	Fe	(+)	+20 à +700
	Cu-Ni	(–)	
E	Ni-Cr	(+)	0 à +800
	Cu-Ni	(–)	
N	Ni-Cr-Si	(+)	0 à +1250
	Ni-Si	(–)	

Tableau 3.1: *Thermocouples à base de métaux courants.*



Table de référence du thermocouple de type K

REOTEMP INSTRUMENTS

ITS-90 Table for Type K Thermocouple (Ref Junction 0°C) http://reotemp.com

K

°C	0	-1	-2	-3	-4	-5	-6	-7	-8	-9	-10
					Thermoelectric Voltage in mV						
-270	-6.458										
-260	-6.441	-6.444	-6.446	-6.448	-6.450	-6.452	-6.453	-6.455	-6.456	-6.457	-6.458
-250	-6.404	-6.408	-6.413	-6.417	-6.421	-6.425	-6.429	-6.432	-6.435	-6.438	-6.441
-240	-6.344	-6.351	-6.358	-6.364	-6.370	-6.377	-6.382	-6.388	-6.393	-6.399	-6.404
-230	-6.262	-6.271	-6.280	-6.289	-6.297	-6.306	-6.314	-6.322	-6.329	-6.337	-6.344
-220	-6.158	-6.170	-6.181	-6.192	-6.202	-6.213	-6.223	-6.233	-6.243	-6.252	-6.262
-210	-6.035	-6.048	-6.061	-6.074	-6.087	-6.099	-6.111	-6.123	-6.135	-6.147	-6.158
-200	-5.891	-5.907	-5.922	-5.936	-5.951	-5.965	-5.980	-5.994	-6.007	-6.021	-6.035
-190	-5.730	-5.747	-5.763	-5.780	-5.797	-5.813	-5.829	-5.845	-5.861	-5.876	-5.891
-180	-5.550	-5.569	-5.588	-5.606	-5.624	-5.642	-5.660	-5.678	-5.695	-5.713	-5.730
-170	-5.354	-5.374	-5.395	-5.415	-5.435	-5.454	-5.474	-5.493	-5.512	-5.531	-5.550
-160	-5.141	-5.163	-5.185	-5.207	-5.228	-5.250	-5.271	-5.292	-5.313	-5.333	-5.354
-150	-4.913	-4.936	-4.960	-4.983	-5.006	-5.029	-5.052	-5.074	-5.097	-5.119	-5.141
1150	46.995	47.033	47.070	47.107	47.144	47.181	47.218	47.256	47.293	47.330	47.367
1160	47.367	47.404	47.441	47.478	47.515	47.552	47.589	47.626	47.663	47.700	47.737
1170	47.737	47.774	47.811	47.848	47.884	47.921	47.958	47.995	48.032	48.069	48.105
1180	48.105	48.142	48.179	48.216	48.252	48.289	48.326	48.363	48.399	48.436	48.473
1190	48.473	48.509	48.546	48.582	48.619	48.656	48.692	48.729	48.765	48.802	48.838
1200	48.838	48.875	48.911	48.948	48.984	49.021	49.057	49.093	49.130	49.166	49.202
1210	49.202	49.239	49.275	49.311	49.348	49.384	49.420	49.456	49.493	49.529	49.565
1220	49.565	49.601	49.637	49.674	49.710	49.746	49.782	49.818	49.854	49.890	49.926
1230	49.926	49.962	49.998	50.034	50.070	50.106	50.142	50.178	50.214	50.250	50.286
1240	50.286	50.322	50.358	50.393	50.429	50.465	50.501	50.537	50.572	50.608	50.644
1250	50.644	50.680	50.715	50.751	50.787	50.822	50.858	50.894	50.929	50.965	51.000
1260	51.000	51.036	51.071	51.107	51.142	51.178	51.213	51.249	51.284	51.320	51.355
1270	51.355	51.391	51.426	51.461	51.497	51.532	51.567	51.603	51.638	51.673	51.708
1280	51.708	51.744	51.779	51.814	51.849	51.885	51.920	51.955	51.990	52.025	52.060
1290	52.060	52.095	52.130	52.165	52.200	52.235	52.270	52.305	52.340	52.375	52.410
1300	52.410	52.445	52.480	52.515	52.550	52.585	52.620	52.654	52.689	52.724	52.759
1310	52.759	52.794	52.828	52.863	52.898	52.932	52.967	53.002	53.037	53.071	53.106
1320	53.106	53.140	53.175	53.210	53.244	53.279	53.313	53.348	53.382	53.417	53.451
1330	53.451	53.486	53.520	53.555	53.589	53.623	53.658	53.692	53.727	53.761	53.795
1340	53.795	53.830	53.864	53.898	53.932	53.967	54.001	54.035	54.069	54.104	54.138
1350	54.138	54.172	54.206	54.240	54.274	54.308	54.343	54.377	54.411	54.445	54.479
1360	54.479	54.513	54.547	54.581	54.615	54.649	54.683	54.717	54.751	54.785	54.819
1370	54.819	54.852	54.886								
°C	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10

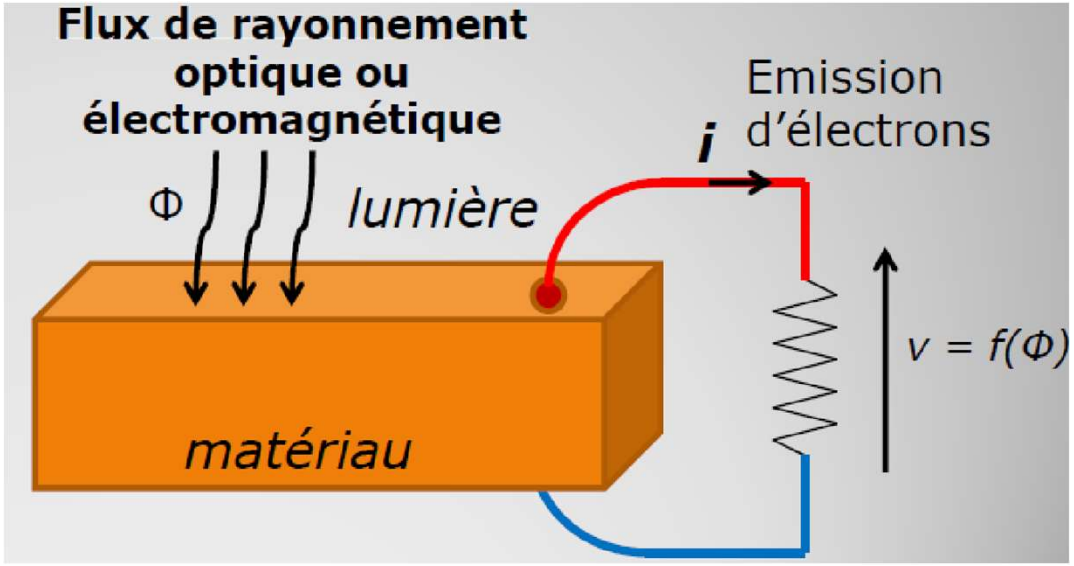
K

2.1.c - Capteurs actifs

Effet photoélectrique

- On en distingue plusieurs, qui diffèrent par leurs manifestations, mais qui ont pour origine commune la **libération de charges électriques** dans la matière sous l'**influence d'un rayonnement lumineux**, ou plus généralement électromagnétique, dont la longueur d'onde est inférieure à une valeur seuil, caractéristique du matériau.

- Ce phénomène peut prendre plusieurs formes:
  - Effet photoémissif
  - Effet photovoltaïque
  - Effet photo électromagnétique

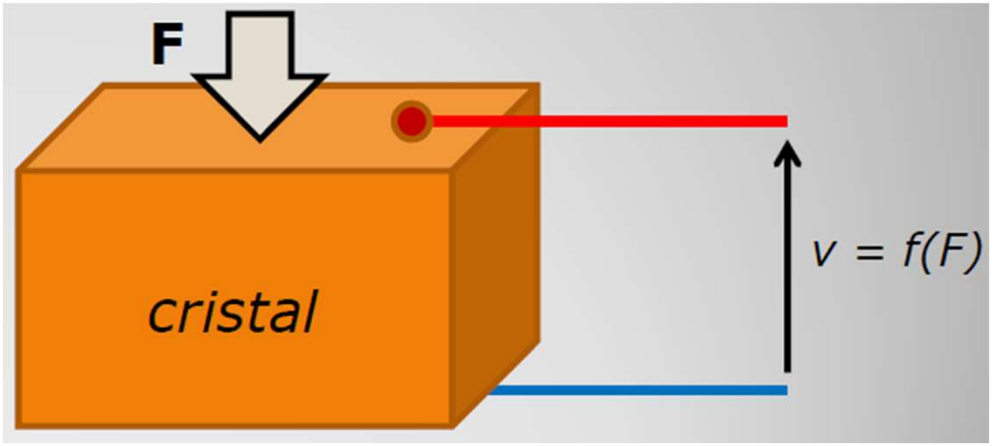


2.1.c - Capteurs actifs

Effet piézoélectrique

- L'application d'une force et plus généralement d'une contrainte mécanique à certains matériaux dits piézoélectriques, le quartz par exemple, entraîne une déformation qui créent des charges électriques égales, et de signes contraires sur les faces sous contraintes.
- Application: mesure de forces ou de grandeurs s'y ramenant (pression, force, accélération) à partir de la tension que provoquent aux bornes d'un condensateur associé à l'élément piézoélectrique, les variations de sa charge.

- F = force de compression
- v = variation de tension aux bornes d'un condensateur associé



2.1.c - Capteurs passifs

Définition

- Un **capteur passif** est généralement une **impédance** dont l'un des paramètres déterminants est **sensible à la grandeur mesurée**. La variation d'impédance résulte :
  - Soit d'une variation de dimension du capteur, c'est le principe de fonctionnement d'un grand nombre de capteurs de position…
  - Soit d'une déformation résultant de force ou de grandeur s'y ramenant, pression, accélération

Tableau : Capteurs passifs

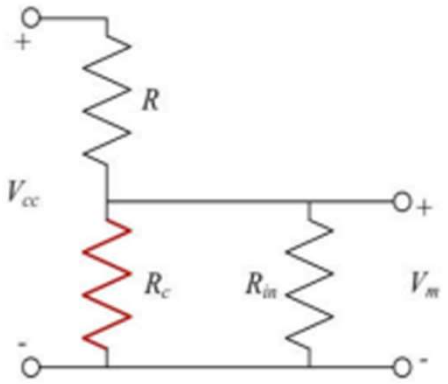
Grandeur physique à mesurer	Caractéristique sensible	Matériaux utilisé
Température	Température	Métaux : platine, nickel, cuivre ...
Très basse température	Constante diélectrique	Verre
Flux de rayonnement optique	Résistivité	Semi-conducteur
Déformation	Résistivité	Alliage de Nickel, silicium dopé
Déformation	Perméabilité magnétique	Alliage ferromagnétique
Position (aimant)	Résistivité	Matériaux magnéto résistants
Humidité	Résistivité	Chlorure de lithium

2.1.c - Capteurs passifs

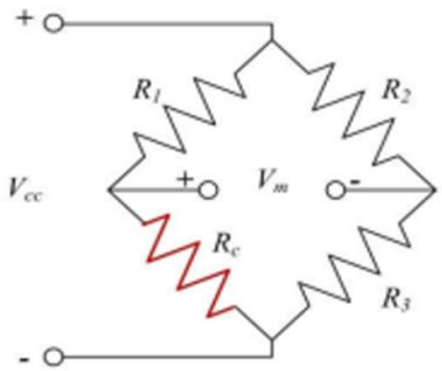
Fonctionnement

- L'impédance d'un capteur passif et ses variations ne sont mesurables qu'en **intégrant le capteur dans un circuit électrique**, par ailleurs alimenté et qui est son **conditionneur**.
- Il faut leur **appliquer une tension pour obtenir un signal de sortie**, par exemple dans le cas d'un changement de résistivité, les montages électroniques les plus couramment utilisés sont :

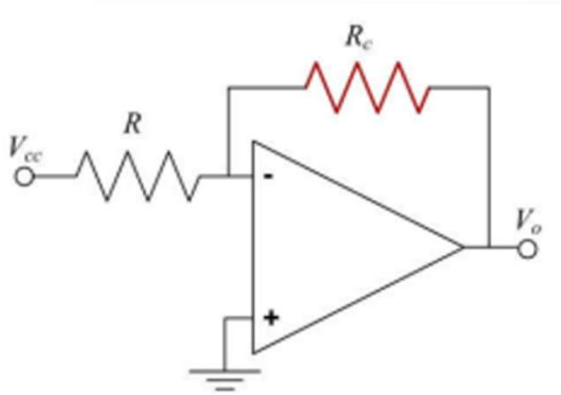
Potentiométrique



Pont de Wheatstone



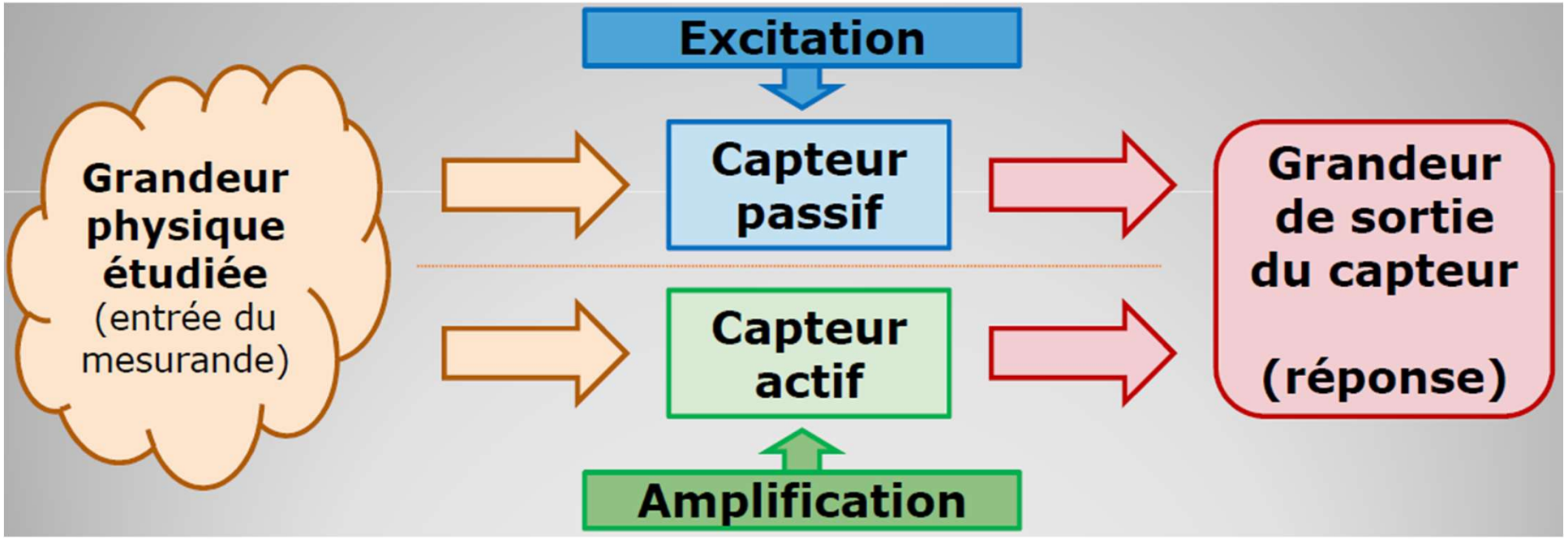
Amplificateur inverseur



2.1.c - Capteurs passifs

En résumé

- Les **capteurs passifs** ont besoin d'une source d'excitation pour fournir un signal électrique de mesure, certains ont besoin d'un circuit complexe.

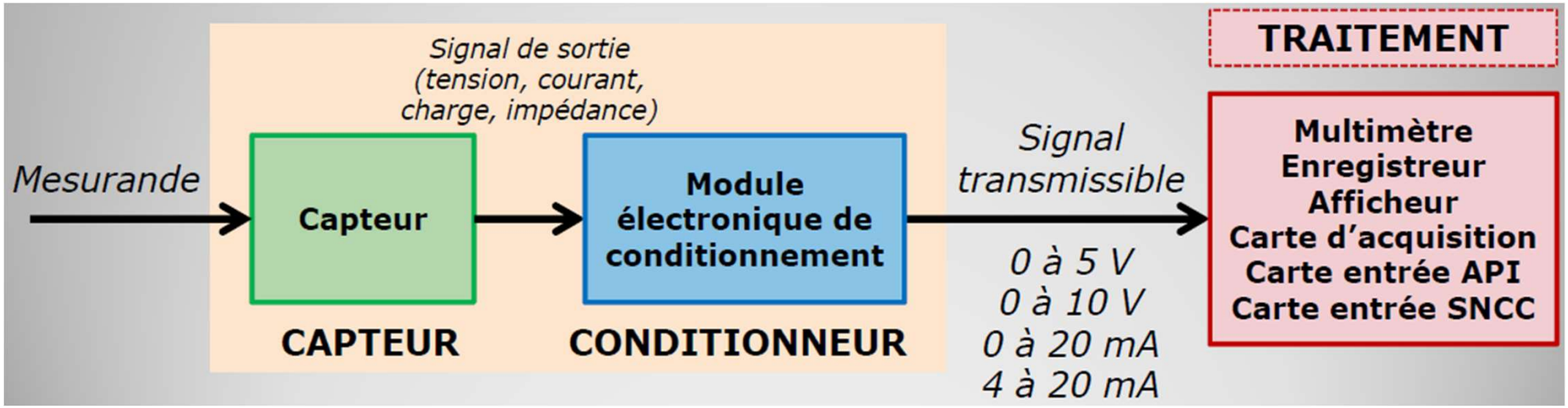


- Les **capteurs actifs** ont besoin d'un circuit d'adaptation pour fournir un signal électrique de mesure utilisable.

2.1.d - Conditionneurs

Définition

- C'est un **dispositif** qui assure la **conversion** de la grandeur électrique de sortie du capteur en une grandeur électrique exploitable par l'**organe de traitement**.
- Cette définition nécessite la **connaissance** des capteurs.
- Le conditionneur est un **montage électronique** qui d'une manière plus générale englobe toute la chaîne instrumentale.



2.1.d - Conditionneurs

Rôle du conditionneur

- Dans la réalisation d'un ensemble de mesure, l'association **capteur + conditionneur** détermine le signal électrique.
- Les capteurs **passifs** ont besoin d'une **alimentation**, et les capteurs **actifs** ont besoin d'un **circuit d'adaptation** pour délivrer un signal transmissible.
- De la constitution du conditionneur dépend un certain nombre de performances de l'ensemble de la mesure:
  - **sa sensibilité**
  - **sa linéarité**
  - **son insensibilité aux grandeurs d'influence**
- En plus de fournir si nécessaire une **alimentation** au transducteur, le conditionneur permet d'obtenir la meilleure **sensibilité** globale possible, en ayant un comportement quasi **linéaire** au moins dans une plage limitée de fonctionnement, et en **compensant** au maximum les grandeurs d'influence.

2.1.d - Conditionneurs

Conditionneurs du signal

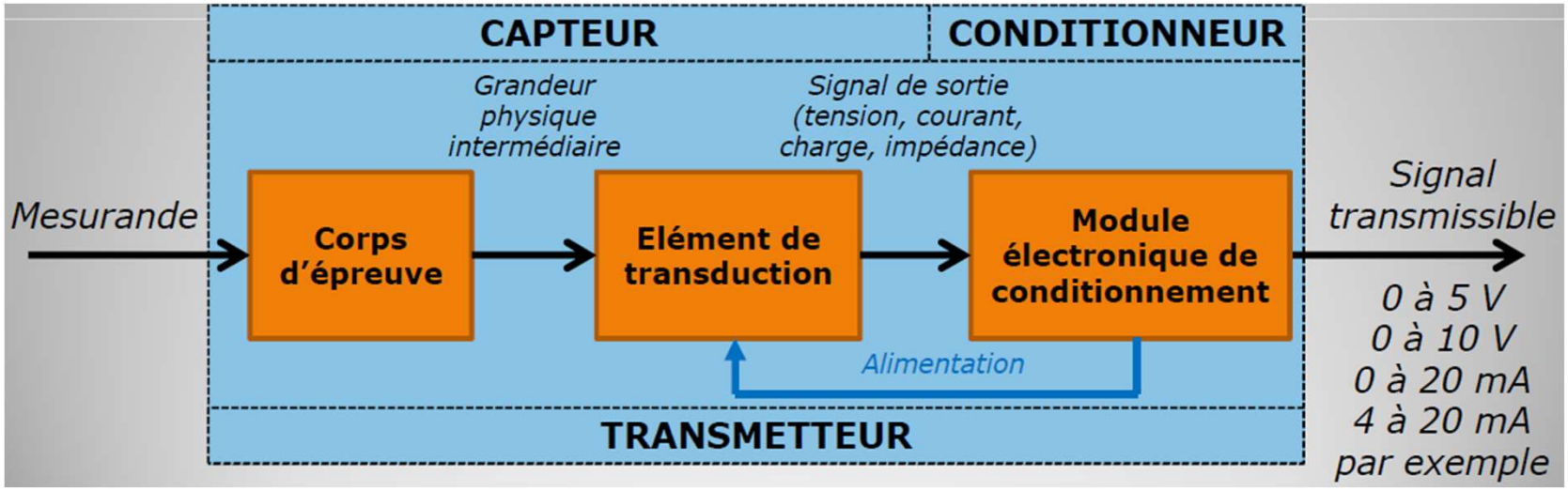
- Les **conditionneurs du signal** sont des dispositifs de traitement dont la fonction est en rapport direct avec les conditions de mesure et avec la nature du signal.
- Objectifs recherchés :
  - **Alimentation** d'un capteur passif
  - **Adaptation** de la source de signal délivrée par un capteur actif grâce au type d'interface adéquat entre la source du signal et le reste de la chaîne de mesure, selon que cette source est une tension, un courant ou une charge.
  - **Filtration** du signal primaire
  - **Linéarisation** du signal analogique
  - **Amplification** du signal analogique
  - **Isolation galvanique**
  - **Extraction de l'information** relative au mesurande
- Et pour certains transmetteurs, d'autres fonctions comme :
  - **Multiplexage**
  - **Conversion** du signal sous forme **numérique**



2.1.e - Transmetteurs

Définition (simple) d'un transmetteur

- D'après la norme NFC 46-303, un transmetteur est un appareil qui, recevant une **vraie variable mesurée**, produit un **signal de sortie normalisé** pouvant être transmis et ayant une **relation continue et définie avec la valeur de la variable mesurée**.
- Le transmetteur est constitué d'un **capteur** associé à son **conditionneur**.
- Il permet ainsi la transmission de **signaux exploitables** pour la plupart des appareils de contrôle commande industriels.

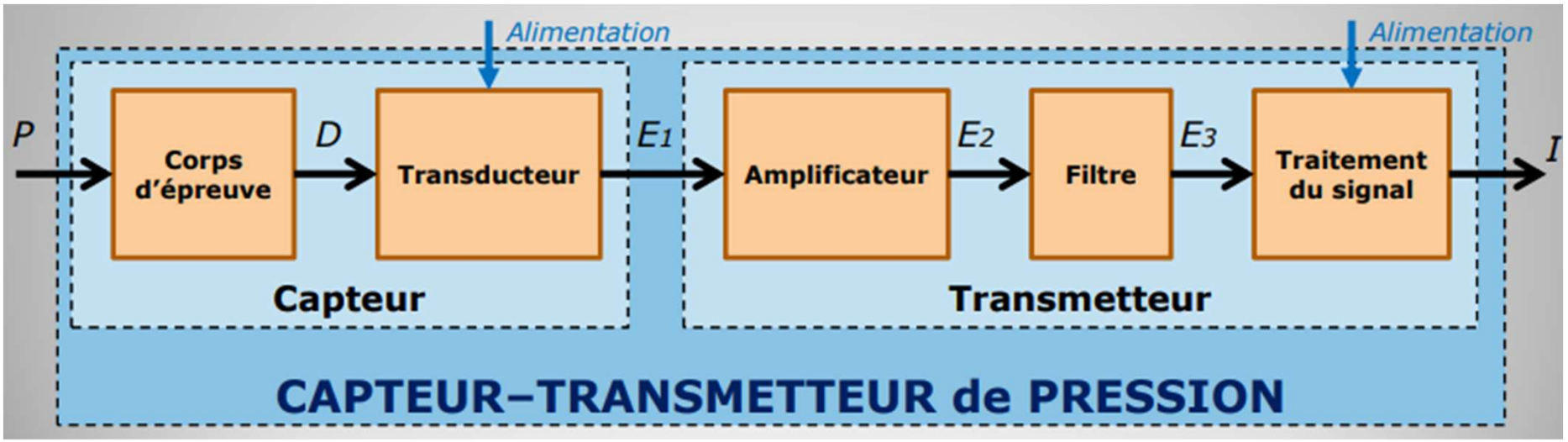


2.1.e - Transmetteurs

Constitution d'un transmetteur

- Pour élaborer un signal normalisé à partir du signal généré par le capteur, le **transmetteur** comprend globalement un **amplificateur**, un **filtre**, et un **traitement du signal**.
- Il complète ainsi la chaîne de mesurage du capteur.

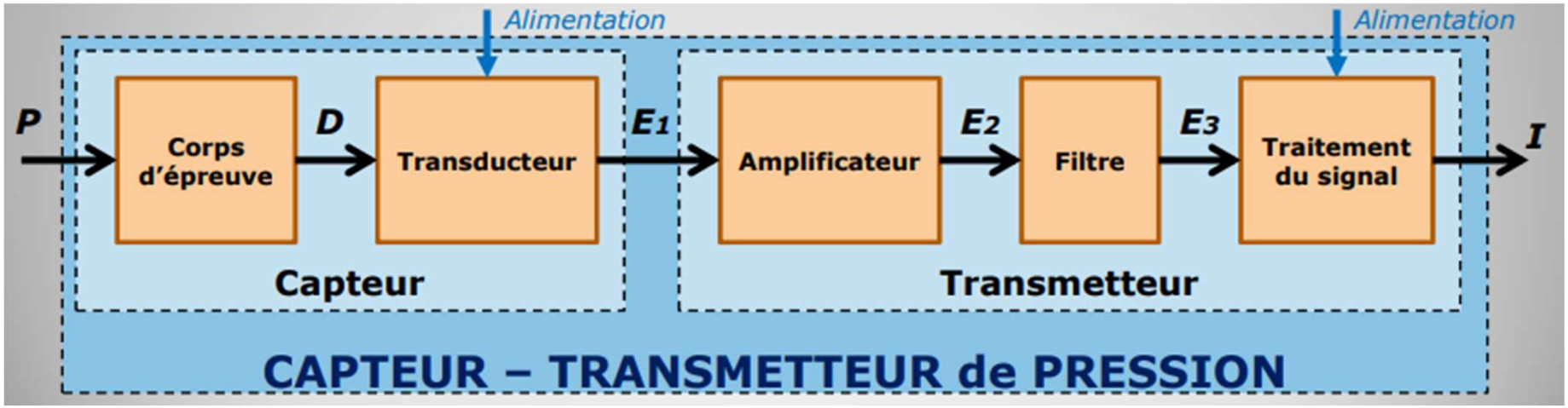
• Prenons l'exemple d'un transmetteur de pression délivrant un signal de sortie 4-20 mA :



2.1.e - Transmetteurs

Constitution d'un transmetteur

- **L'amplificateur**, en augmentant le niveau du signal électrique $\mathbf{E_1}$ délivré par le capteur, et en réduisant le rapport « bruit de fond / signal », améliore la qualité du signal $\mathbf{E_2}$ transmis.
- Le **filtre** élimine ou atténue les signaux parasites dans la limite de certaines fréquences pour garantir un signal de mesure $\mathbf{E_3}$ convenable.
- Le **traitement du signal** réalise la fonction finale désirée, généralement linéaire, entre le mesurande **P** et la mesure **I**, et détermine la nature (tension ou courant), et l'intensité du signal de mesure.
  - Dans le cas du capteur-transmetteur de pression de notre exemple, le signal délivré est un courant I tel que : **I = a . P + b** avec a et b dépendants du réglage effectué.



2.1.e - Transmetteurs

Différences entre conditionneur et transmetteur

	Conditionneur	Transmetteur
Fonction principale	Adapter et traiter le signal du capteur	Fournir un signal exploitable et transmissible
Entrée	Signal brut du capteur	Signal du capteur, souvent déjà conditionné
Actions	Amplification, filtrage, linéarisation, adaptation…	Conditionnement + conversion/normalisation du signal
Sortie typique	mV, V, signal adapté	4–20 mA, 0–10 V, signal numérique…
Objectif	Rendre le signal exploitable	Transmettre la mesure vers l'acquisition ou la commande

2.1.e - Transmetteurs

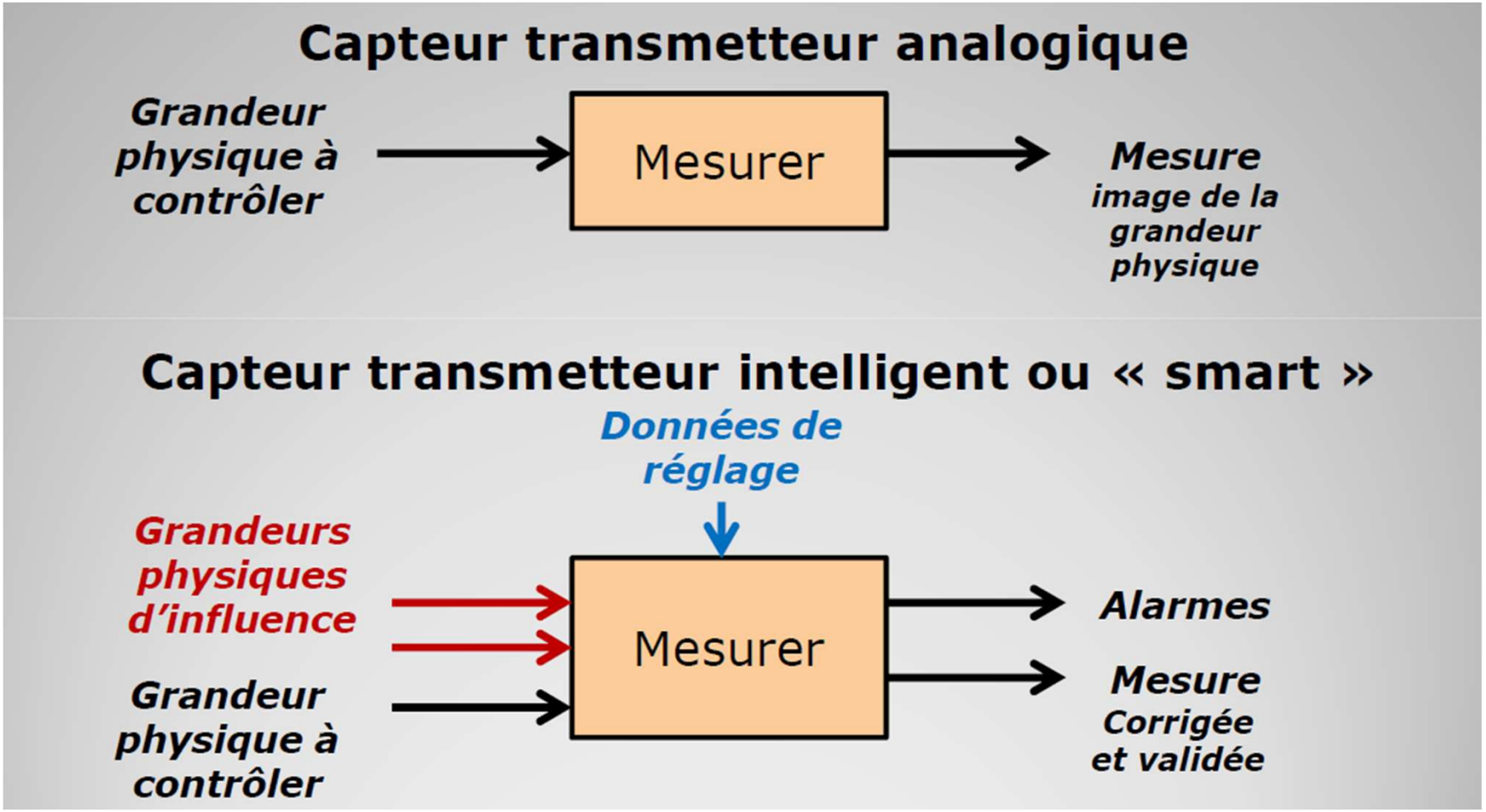
Transmetteur universel intégré ou déporté

- Le capteur est fixé sur le procédé et il délivre un signal de mesure de faible intensité, qui ne peut être transmis sur de grandes longueurs.
- La solution consiste à faire appel à un **transmetteur universel**, soit **intégré** dans le boitier de raccordement du capteur, soit **déporté** dans un boitier ou monté sur rail dans un **coffret d'instrumentation** distant jusqu'à quelques dizaines de mètres du capteur.



2.1.e - Transmetteurs

Schéma fonctionnel d'un transmetteur



2.1.e - Transmetteurs

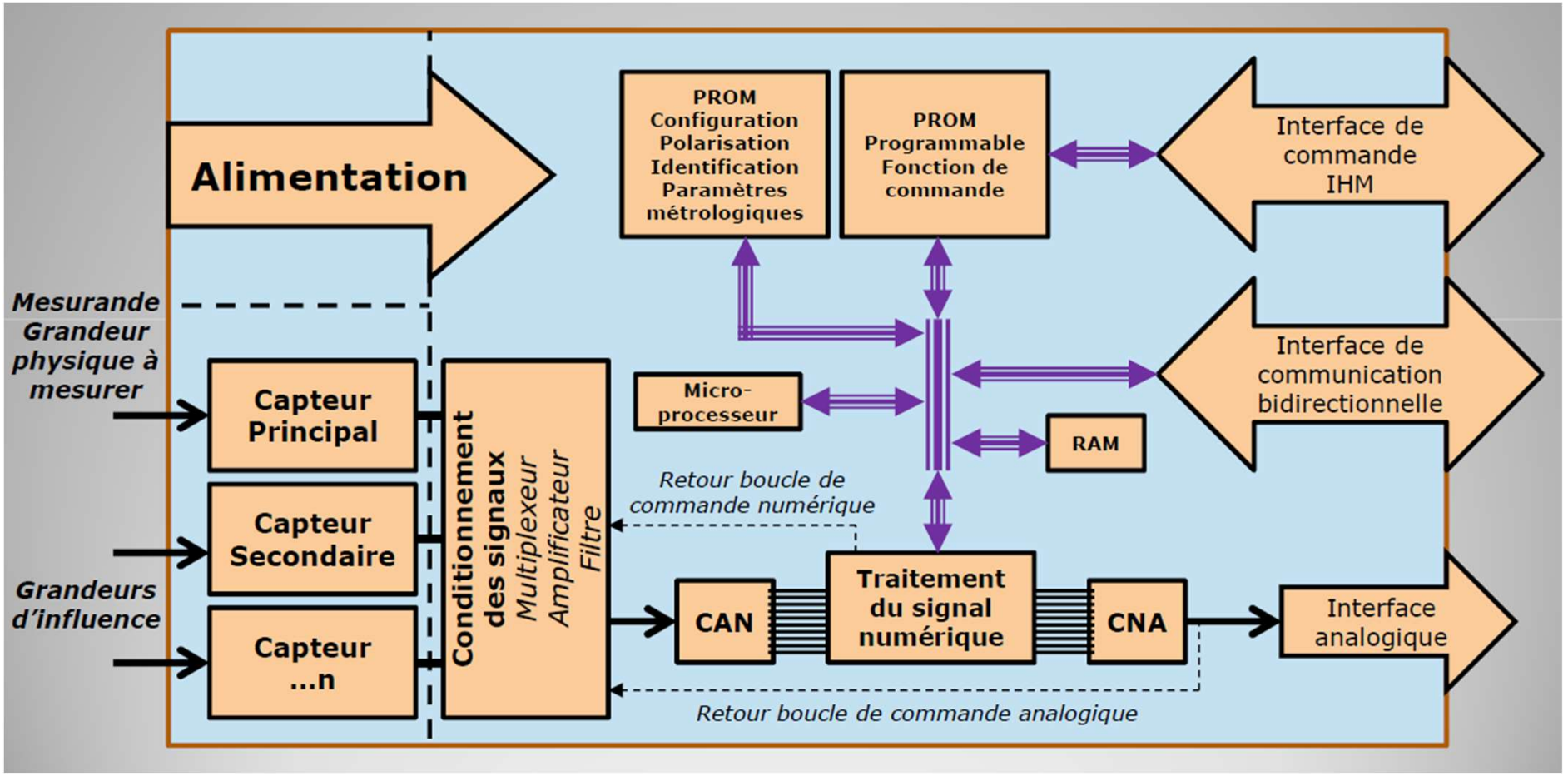
Structure interne d'un transmetteur intelligent

- On désigne par transmetteur intelligent un instrument de mesure constitué de :
  - **une chaîne de mesure pilotée par microprocesseur**
  - **une interface de communication bidirectionnelle**
- **La chaîne de mesure** comporte :
  - Le capteur principal (spécifique au mesurande) et identifiable.
  - Les capteurs secondaires propres aux grandeurs d'influence.
- Les dispositifs classiques de numérisation de la réponse de chaque capteur :
  - Conditionneur, multiplexeur, amplificateur, filtre, échantillonneur bloqueur, convertisseur analogique/numérique.
  - Un microprocesseur pour la gestion de l'acquisition, la correction des effets des grandeurs d'influence au moyen de paramètres stockés en PROM et des données fournies par les capteurs secondaires, la linéarisation, le paramétrage, le diagnostique.

 L'interface de communication bidirectionnelle assure la liaison du capteur à un calculateur central (unité de supervision, ordinateur PC, console de communication, …) via un bus qui peut être partagé entre plusieurs transmetteurs intelligents.
 Les avantages : configuration à distance, diagnostique, maintenance (alarmes).

2.1.e - Transmetteurs

Structure interne d'un transmetteur intelligent



2.2. Grandeurs physiques

Nom de la grandeur	Notation de la grandeur	Unité	Symbole de l'unité
Distance	d	Mètre	m
Temps	t	Seconde	s
Température	T	Degré Celcius	°C
Masse	m	Kilogramme	kg
Volume	V	litre	L ou l
Vitesse	v	Mètre par seconde	m/s



2.2.a - Grandeurs physiques - Mesure

Vocabulaire international

- La norme NF X 02-001 est à la base des définitions suivantes :

- **Grandeur physique :** On appelle grandeur physique tout attribut d'un phénomène, d'un corps ou d'une substance susceptible d'être distingué qualitativement et mesuré quantitativement.
  - Les grandeurs qui peuvent se comparer mutuellement forment des ensembles.
  - Les niveaux, les hauteurs, les diamètres, les épaisseurs, les longueurs d'ondes par exemple font partie d'un même ensemble.
  - Le symbole d'une telle grandeur est écrit en italique, par exemple, une hauteur ***h***.

2.2.a - Grandeurs physiques - Mesure

Vocabulaire international

- La norme NF X 02-001 est à la base des définitions suivantes :

- **Unité de mesure**
  - Dans un ensemble de grandeurs, on appelle unité de mesure une grandeur particulière choisie comme unité de référence.
  - Le symbole d'une unité est écrit en caractère droit, par exemple : pour le mètre m.
- **Grandeurs de base ou fondamentales**
  - Les grandeurs physiques sont liées entre elles par des équations exprimant des lois physiques.
  - Certaines grandeurs sont considérées comme indépendantes les unes des autres, ce sont les grandeurs de base ou fondamentales à partir desquelles on peut écrire d'autres grandeurs au moyen d'équations.
  - La norme précise qu'il existe 7 grandeurs de base

Longueur **Masse** **Temps** **Courant électrique**

Température **Quantité de matière** **Intensité lumineuse**

2.2.a - Grandeurs physiques - Mesure

Vocabulaire international

- La norme NF X 02-001 est à la base des définitions suivantes :

- **Grandeur dérivée**
  - Une grandeur dérivée est une grandeur définie, dans un système de grandeurs, par une équation en fonction des grandeurs de base.

- Exemple
  - Le débit-volume Q_v est une grandeur dérivée définie comme le quotient du volume par le temps.
  - Le volume v est aussi une grandeur dérivée puisqu'il s'exprime en m^3.
  - L'unité de débit-volume Q_v est donc des m^3/s.

2.2.a - Grandeurs physiques - Mesure

Système international d'unités

- Les hommes ont montré, notamment au travers de leurs échanges commerciaux, leur volonté d'**harmoniser** leurs **références dimensionnelles** pour que leurs transactions n'aient aucune ambiguïté.
- Le ***S I*** est un système cohérent d'unités, adopté par la 11ème Conférence Générale des Poids et Mesures (CGPM) en 1960.
- Le ***S I*** comprend des unités de base et des unités dérivées, y compris les unités supplémentaires.
- La loi du 4 juillet 1837 rend obligatoire le système métrique en France, et le décret du 3 mai 1961 modifié définit comme unités légales les unités du Système International.
- Lien entre unités SI et celles employées dans d'autres pays (UK et USA)
  - Les unités anglo-saxonnes sont interdites en France, mais il est souvent utile de les connaitre car elles sont encore présentes dans de nombreux pays.
  - Exemple : psi (pound-force per square inch), 1 psi = 0,0689 bar

2.2.a - Grandeurs physiques - Mesure

Définition du mètre

→ La définition originale du mètre de **1983** indique que « le mètre est la longueur du trajet parcouru dans le vide par la lumière pendant une durée de 1/299 792 458 de seconde ».

→ La nouvelle définition de **2018** indique simplement que le mètre « est défini en prenant la valeur numérique fixée de la vitesse de la lumière dans le vide, c, égale à 299 792 458 lorsqu'elle est exprimée en m/s, la seconde étant définie en fonction de ΔvCs, la fréquence de la transition hyperfine de l'état fondamental de l'atome de Césium 133 (133Cs).»

→ On est ainsi passé d'une « définition à unité explicite » à une « définition à constante explicite »

2.2.a - Grandeurs physiques - Mesure

Système international d'unités

- Tableau des 7 grandeurs de base ou fondamentales

Grandeur Physique	Unité de base	Symbole de l'unité	Dimension de base
Longueur	mètre	m	L
Masse	kilogramme	kg	M
Temps	seconde	s	T
Courant électrique	ampère	A	I
Température thermodynamique	kelvin	K	θ
Quantité de matière	mole	mol	N
Intensité lumineuse	candela	cd	J

2.2.b - Grandeurs physiques - Chaine de mesurage

Métrologie

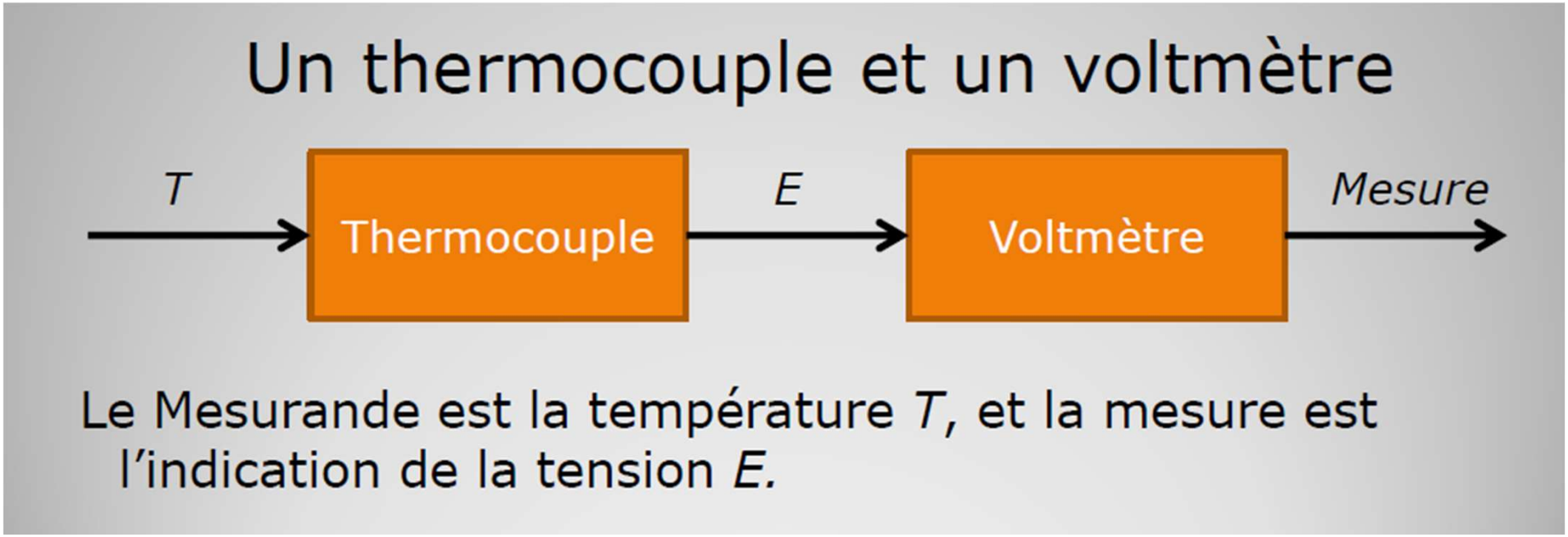
- La **métrologie**, science des mesures, est l'ensemble des techniques et des savoir-faire qui permettent d'effectuer des mesures et d'avoir une confiance suffisante dans leurs résultats.

- La **mesure** est nécessaire à toute **connaissance**, à toute **prise de décision** et à toute **action**.

- **Chaine de mesurage :**
  - La grandeur physique = **MESURANDE** (pression, température, niveau)
  - MESURAGE : ensemble des opérations expérimentales pour connaitre la valeur numérique du MESURANDE.
  - Chaine de mesurage = ensemble des dispositifs, y compris le capteur permettant d'obtenir la valeur du MESURANDE.

Chaine de mesurage

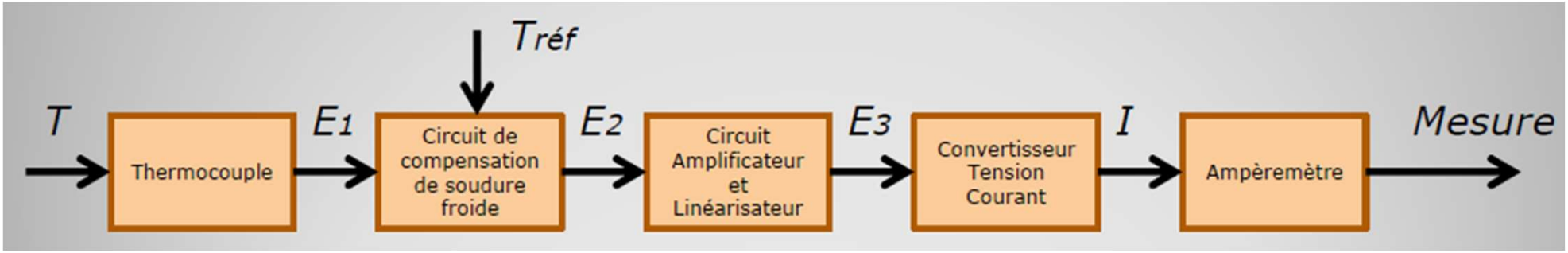
- Exemple d'une chaine de mesurage simple



2.2.b - Grandeurs physiques - Chaine de mesurage

Chaine de mesurage

- Exemple d'une chaine de mesurage plus complète
  - Un thermocouple
  - Un circuit de compensation de soudure froide
  - Un circuit amplificateur et linéarisateur du signal,
  - Un convertisseur tension-courant et un ampèremètre



- Le Mesurande est la température T
- Les grandeurs intermédiaires sont les tensions E1, E2 et E3,
- La mesure est l'indication du courant I.

2.2.c - Grandeurs physiques - Erreurs de mesure

Erreur de mesure

- La valeur d'un mesurande ne peut être évaluée que par la chaine de mesurage

- **L'erreur de la mesure** est l'écart entre la valeur mesurée et la valeur de référence.

- La valeur vraie du mesurande détermine l'excitation du capteur, mais l'expert **n'a accès qu'à la réponse globale de la chaine de mesure**

- L'**écart** entre la **valeur vraie** et la **valeur mesurée** sera **toujours inconnu** et il y aura toujours une **incertitude** sur la valeur vraie du mesurande.

- **Cette erreur de mesure ne peut être qu'estimée**, elle est la somme de **l'erreur systématique et de l'erreur aléatoire**.

2.2.c - Grandeurs physiques - Erreurs de mesure

Erreurs systématiques

- Des mesurages répétés, pour une même valeur du mesurande, peuvent entrainer un décalage constant entre la valeur de référence et la valeur mesurée.

- Ce décalage constant ou à variation prévisible est **l'erreur systématique**.

- Les erreurs systématiques ont généralement pour cause une connaissance erronée ou incomplète de l'installation de mesure ou une mauvaise utilisation.

- Elles peuvent souvent être réduites ou annulées par une correction.

  - *Exemples : Fausse température de référence, décalage d'une mesure de résistance ohmique, temps de réponse trop lent…*

2.2.c - Grandeurs physiques - Erreurs de mesure

Erreurs aléatoires

- Des mesurages répétés, pour une même valeur du mesurande, conduisent à des écarts entre la valeur de référence et la valeur mesurée.

- Ces écarts sont considérés comme des **erreurs aléatoires** car variant de façon imprévisible.

- Certaines des causes peuvent être connues, mais les valeurs des erreurs qu'elles entrainent au moment de l'expérience sont inconnues.

  - *Exemples : Erreur de quantification, erreur due au bruit de fond produit par agitation thermique ou inductions parasites dues aux rayonnements électromagnétiques, erreurs dues à la variation de la célérité du son liée à la température ambiante…*

2.2.c - Grandeurs physiques - Erreurs de mesure

Erreur aberrante

- Au cours d'un étalonnage, il arrive qu'une mesure s'écarte notablement de la valeur de référence et conduise à une **erreur aberrante**.

- Cette erreur aberrante peut provenir d'une erreur de lecture ou de manipulation, dans ce cas, il est tout à fait normal de l'éliminer.

  - *Exemple : Dans la notice d'un multimètre de haute précision, il est recommandé de ne commencer les mesures qu'après un temps de stabilisation en température de tous les composants électroniques. Si ce temps n'est pas respecté, cela peut conduire à l'obtention d'une ou plusieurs valeurs aberrantes, notamment en début d'étalonnage. L'appareil étalonné peut alors être déclaré non conforme à ces caractéristiques métrologiques, alors qu'il est conforme !*

2.2.c - Grandeurs physiques - Erreurs de mesure

Erreurs dues aux grandeurs d'influence

- La **température** : modifie les caractéristiques électriques, mécaniques, géométriques de matériaux.
- **Pression, accélérations, vibrations, forces**, etc : créent des déformations du corps d'épreuve qui altèrent la réponse.
- **Humidité** : la constante diélectrique ε et la résistivité ρ y sont sensibles. Dégradation de l'isolation électrique.
- **Champs magnétiques** : modifications électriques (résistivité) pour les champs statiques, ou création de f.é.m. d'induction pour les champs variables.
- **Tension d'alimentation** : fluctuation de l'amplitude ou de la fréquence peuvent altérer la grandeur de sortie du capteur lorsqu'elle dépend de celle-ci.
- La **lumière ambiante** : peut s'ajouter à un flux lumineux à mesurer

2.2.c - Grandeurs physiques - Erreurs de mesure

Réduction des erreurs accidentelles

- Les erreurs systématiques peuvent être éliminées.

- **Les erreurs accidentelles** sont aléatoires et imprévisibles.

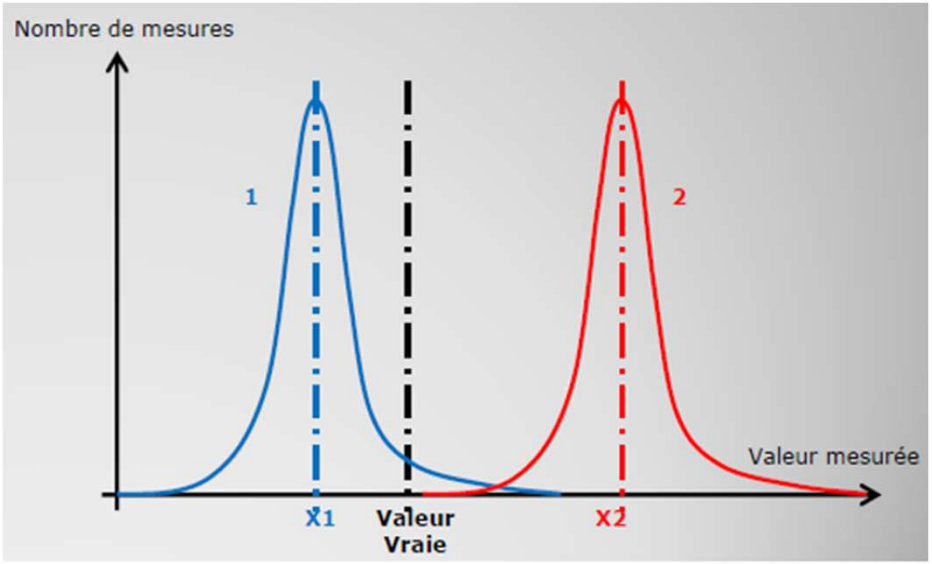
- **Protection de la chaine de mesure** :
  - Isolation thermique, hygrométrique, vibratoire
  - Régulation de la tension d'alimentation
  - Elimination des dérives d'amplificateurs
  - Blindage des cables et mise à la terre
  - Filtrage des signaux parasites
  - Résolution suffisante des convertisseurs analogiques / numériques
  - Correction numérique par processeur intégré

2.2.d – Qualité d'une chaine de mesurage

Qualité d'une chaine de mesurage

- La qualité est évaluée par :
  - La **précision** regroupant la **fidélité** et la **justesse**.
- Pour déterminer cette précision, un grand nombre de mesures d'une même valeur d'un mesurande, dite **valeur vraie**, est effectué.

- La **justesse de mesure** :
  - C'est la qualité d'une chaine de mesurage dont les **erreurs systématiques sont faibles**.
  - Plus la valeur moyenne est proche de la valeur vraie, meilleure est la justesse.
  - La moyenne X_1 est plus proche de la valeur vraie que la moyenne X_2, donc l'instrument 1 est plus juste que l'instrument 2.

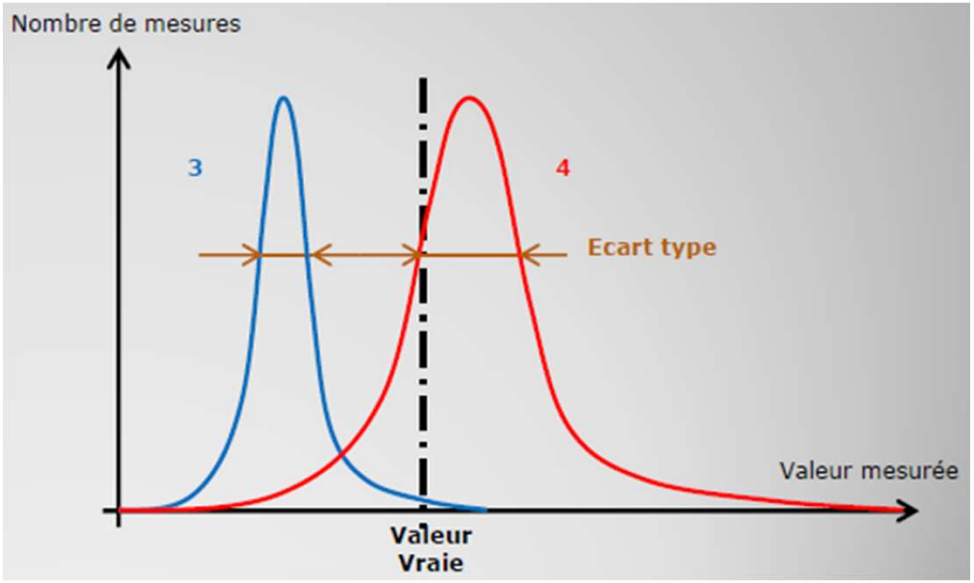


2.2.d – Qualité d'une chaine de mesurage

Qualité d'une chaine de mesurage

- La qualité est évaluée par :
  - La **précision** regroupant la **fidélité** et la **justesse**.
- Pour déterminer cette précision, un grand nombre de mesures d'une même valeur d'un mesurande, dite **valeur vraie**, est effectué.

- La **fidélité de mesure** :
  - C'est la qualité d'une chaine de mesurage dont les **erreurs aléatoires sont faibles**.
  - L'écart type expérimental des résultats permet de chiffrer cette erreur de fidélité.
  - L'instrument 3 est plus fidèle que l'instrument 4.

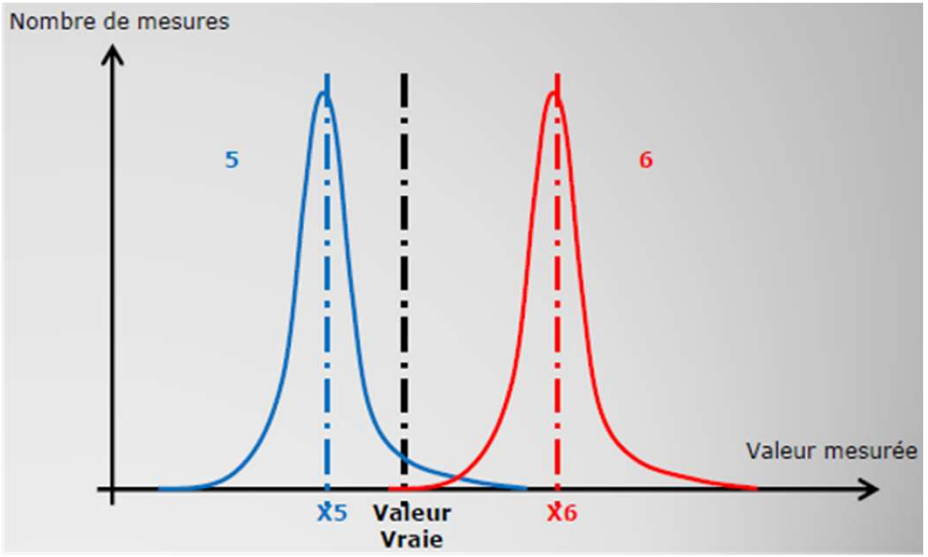


2.2.d – Qualité d'une chaine de mesurage

Qualité d'une chaine de mesurage

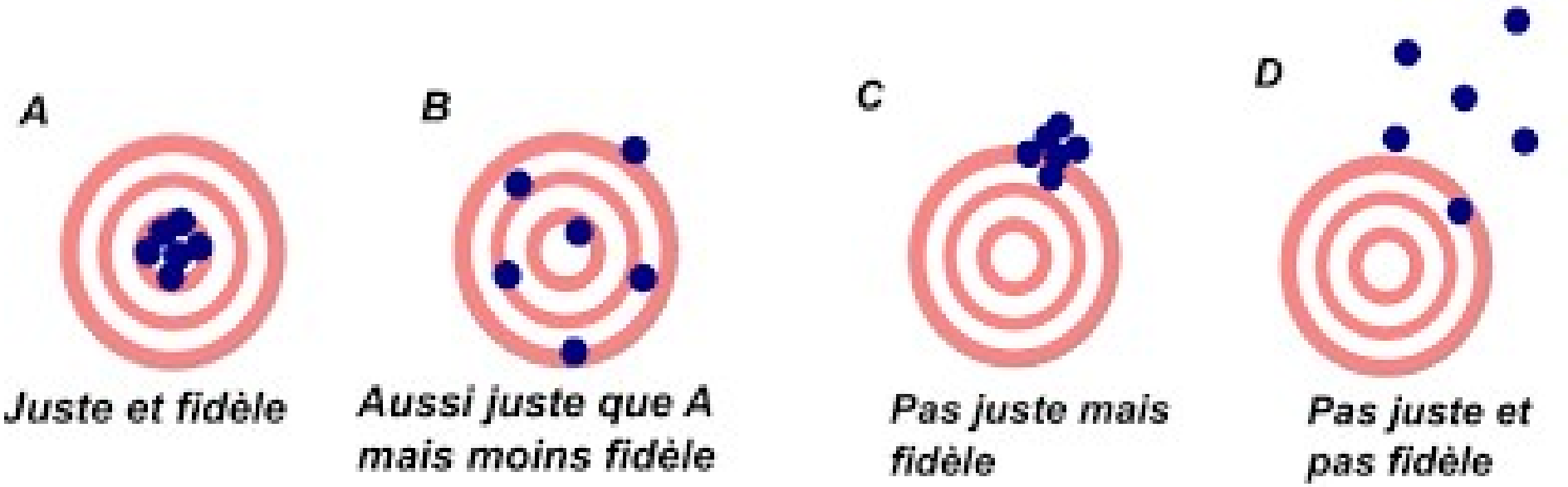
- La qualité est évaluée par :
  - La **précision** regroupant la **fidélité** et la **justesse**.
- Pour déterminer cette précision, un grand nombre de mesures d'une même valeur d'un mesurande, dite **valeur vraie**, est effectué.

- La **précision de mesure** :
  - Elle est donnée par l'erreur de précision qui délimite l'intervalle autour de la valeur mesurée dans lequel on est assuré d'avoir la valeur vraie.
  - Une chaine de mesurage précise est à la fois juste et fidèle.
  - L'instrument 5 est plus précis que l'instrument 6 puisqu'à fidélité égale, il a une meilleure justesse.



2.2.d - Qualité d'une chaine de mesurage

Qualité d'une chaine de mesurage



2.2.e – Etalonnage d'un instrument

Etalonnage d'un instrument

- Cette opération consiste à mesurer la même grandeur avec l'équipement à étalonner et l'équipement étalon, et à comparer les indications des deux instruments, puis à exploiter les résultats de cette comparaison.
- Exemple : étalonnage d'un thermomètre simplifié
  - Dans un milieu homogène, à une température stabilisée (four ou bain thermostaté) nous plongeons un instrument à étalonner (thermomètre) et un étalon (thermomètre de référence, accompagné d'un certificat d'étalonnage), et nous mesurons la température du milieu (bain ou four).
  - Le thermomètre étalon (ajusté) indique 25,30°, le thermomètre à étalonner indique 24,10°C. Nous avons alors T(thermomètre) = T(étalon) – 1,20°C
  - La seconde étape consiste à exploiter les résultats de la première.
  - Il peut s'agir de trois actions :
    - La correction « manuelle » du résultat lu,
    - La vérification du matériel,
    - L'ajustage du matériel

2.2.e – Etalonnage d'un instrument

Etalonnage d'un instrument

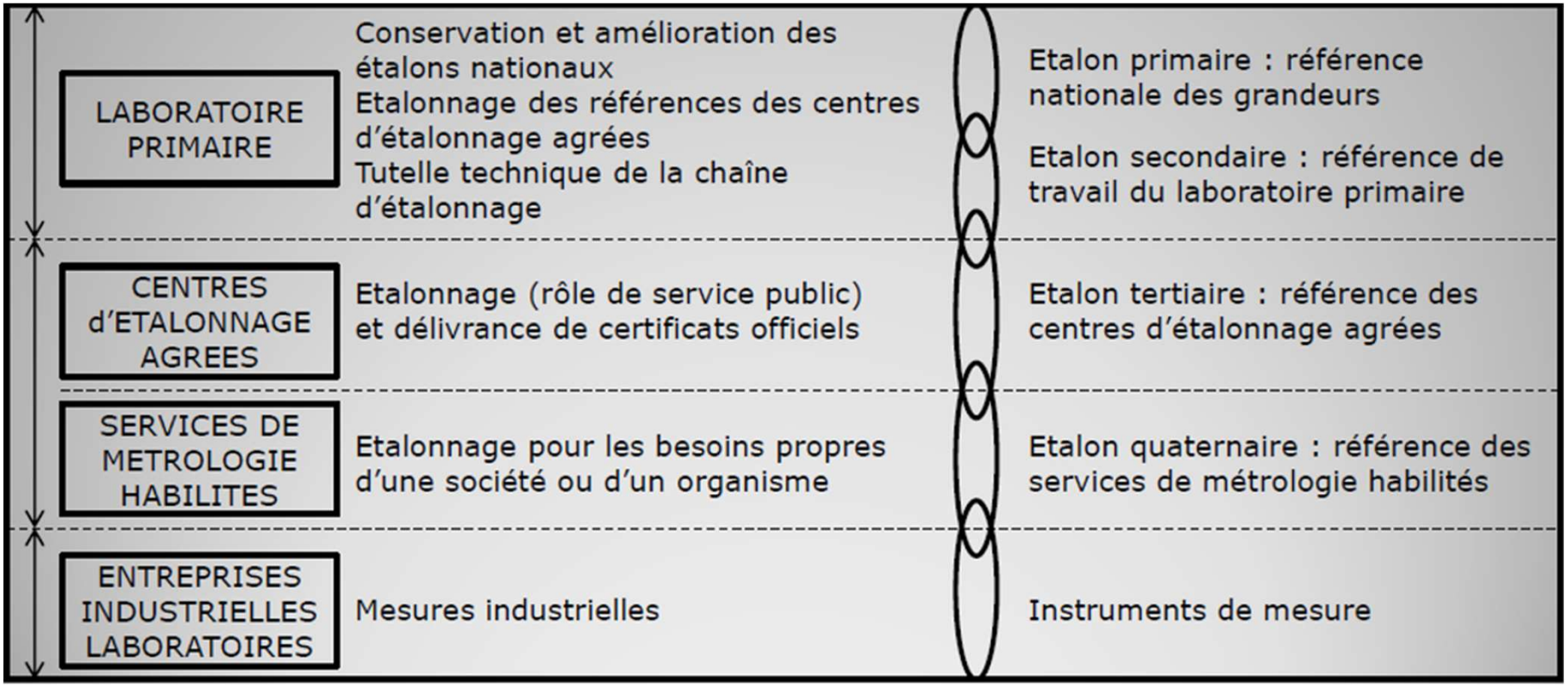
- La **correction « manuelle »** consiste à modifier la valeur lue.
  - Dans l'exemple précédent, si le thermomètre indique 20,6°C, alors la température à prendre en compte est 20,6 + 1,20 = 21,8°C.
- La **vérification métrologique** consiste à apporter la preuve à partir de mesures (étalonnage) que les exigences spécifiées, c'est-à-dire les **erreurs maximales tolérées** (EMT), sont satisfaites.
  - Le résultat d'une vérification se traduit par une décision de conformité (suivie d'une remise en service) ou d'une décision de non-conformité (suivie d'un ajustage, d'une réparation, d'un déclassement ou d'une réforme de l'appareil).
- L'**ajustage** est un ensemble d'opérations réalisées sur un système de mesure pour qu'il fournisse des indications prescrites correspondant à des valeurs données des grandeurs à mesurer.

➢ *En clair, cela signifie que si le résultat d'une vérification métrologique est non conforme (aux EMT), et dans le cas où l'on dispose encore d'une marge de manœuvre, on agit sur l'équipement de mesure de façon à ramener son erreur d'indication à l'intérieur des EMT.*

2.2.e – Etalonnage d'un instrument

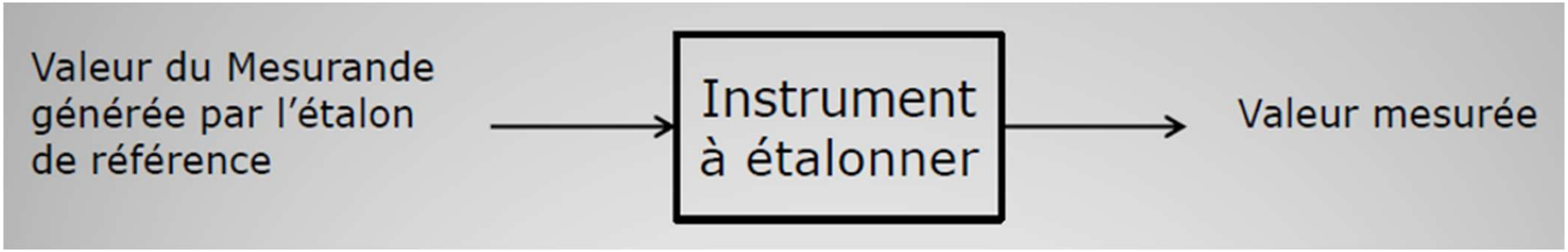
La métrologie en France

- Chaine d'étalonnage dont la gestion et la coordination sont assurées par le secrétariat permanent du Bureau National de Métrologie.



2.2.e – Etalonnage d'un instrument

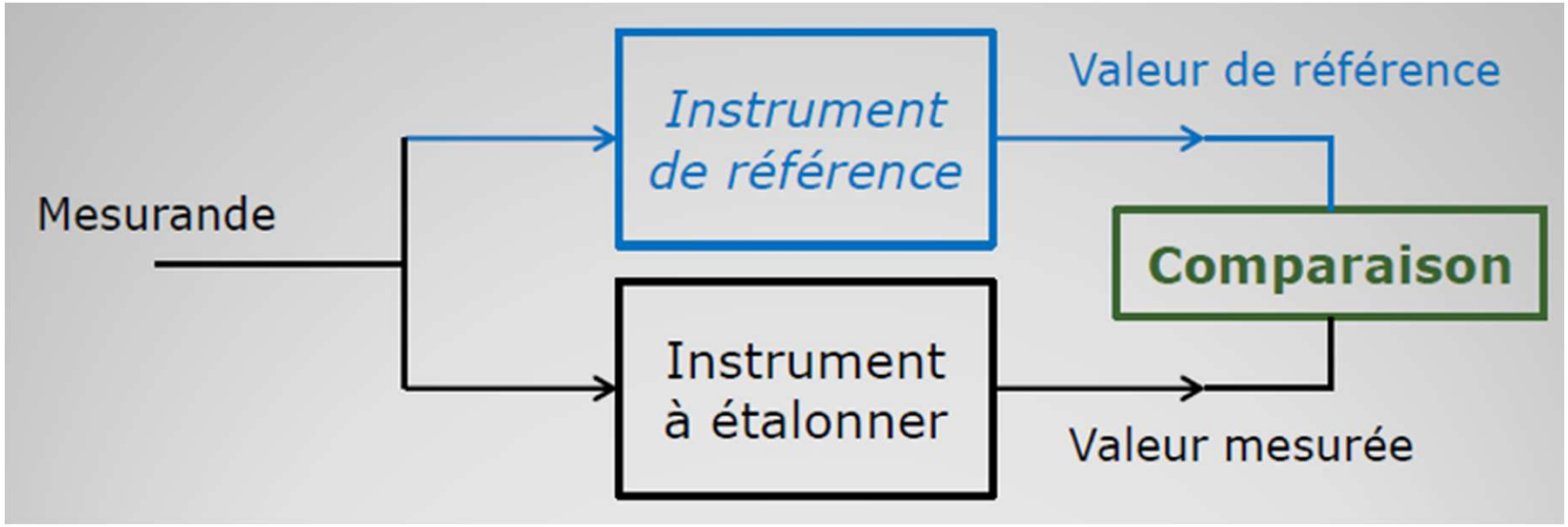
Etalonnage direct ou absolu



- Exemples d'éléments de référence :
  - Cales étalons pour les capteurs de déplacement
  - Masses marquées pour les balances et pesons
  - Températures de points fixes primaires ou secondaires pour les capteurs de température définies par EIT90 (Echelle Internationale de Température 1990)
  - Solutions tampons pour les sondes de pH
  - Gaz étalons (2% ou 8% O_2) pour les sondes « taux d'oxygène des fumées »

2.2.e – Etalonnage d'un instrument

Etalonnage indirect ou par comparaison

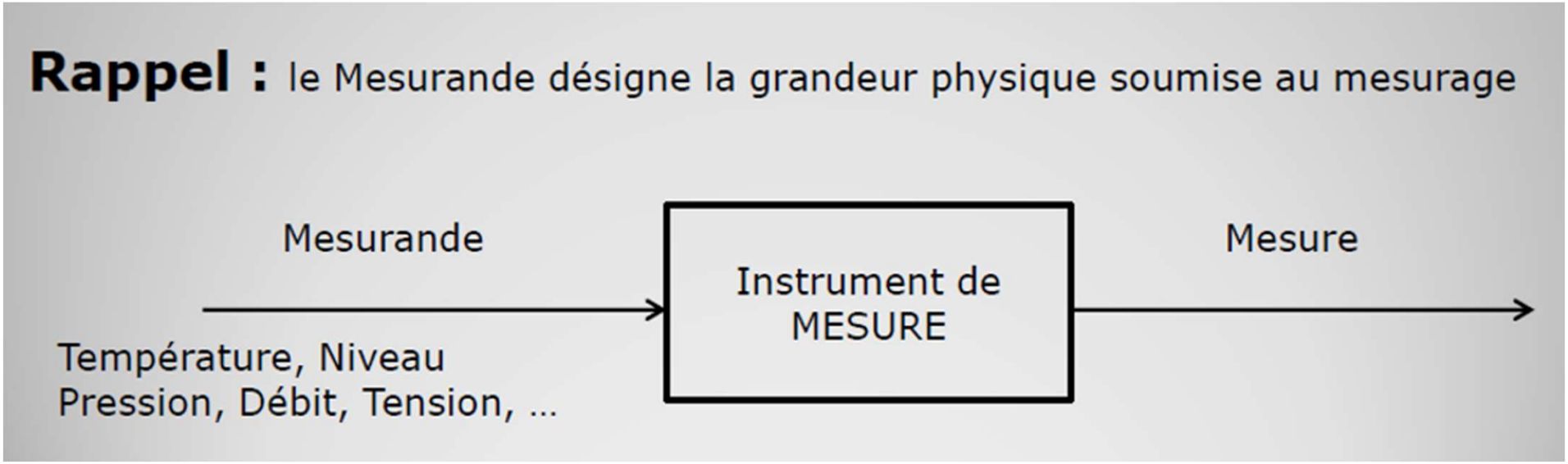


- Exemples d'instruments de référence :
  - Thermomètres, manomètres, baromètre, mètre, sonomètre, anémomètre…
  - Certains appareils permettent la génération du Mesurande et assurent la fonction instrument de référence : four d'étalonnage, calibrateur de pression.

2.2.f – Caractéristiques métrologiques

Caractéristiques métrologiques des instruments de mesure

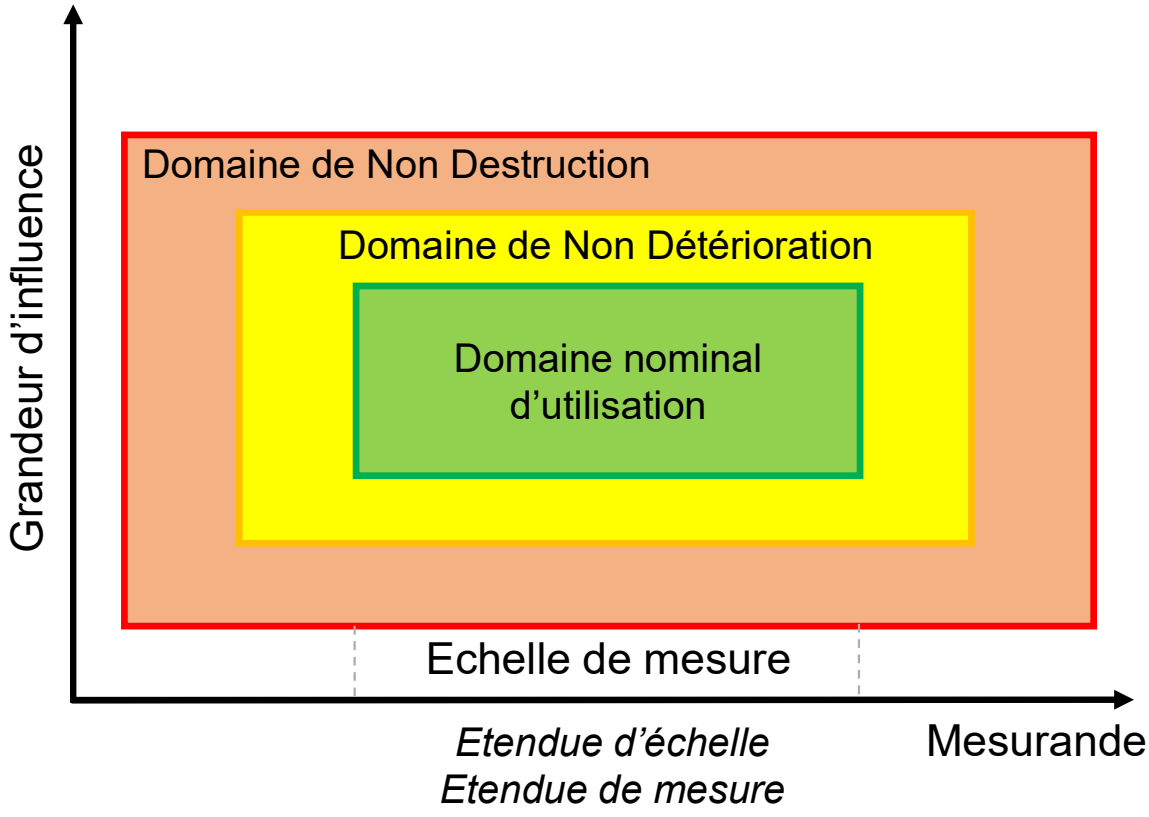
- La connaissance des caractéristiques métrologiques (CM) est indispensable au technicien pour choisir et exploiter avec pertinence les instruments de mesure.



2.2.f – Caractéristiques métrologiques

Caractéristiques métrologiques des instruments de mesure

- Domaine de fonctionnement d'un instrument



DNU :
La zone de travail normale du capteur. Elle est définie pour la grandeur physique à mesurer

DND1 :
Altération de la mesure mais réversible si retour dans la zone de travail DNU

DND2 :
Altération irréversible de la mesure, réparation ou étalonnage nécessaire

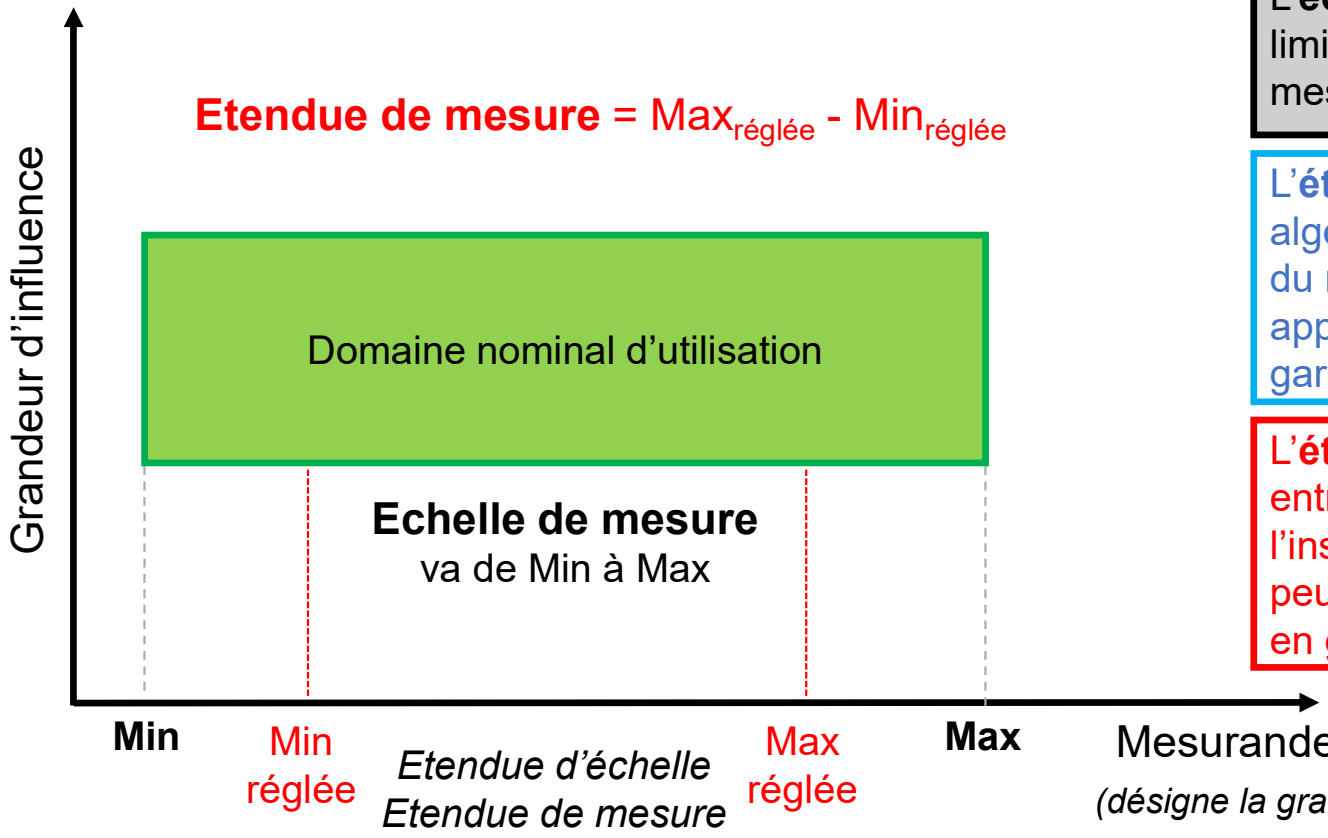
Au-delà :
Destruction du capteur. Il faut étudier les causes avant de reproduire la mesure

2.2.f – Caractéristiques métrologiques

Etendue d'échelle, étendue de mesure

Etendue d'échelle = *Max - Min*

Etendue de mesure = $Max_{réglée}$ - $Min_{réglée}$



L'**échelle de mesure** est donnée par la limite inférieure et supérieure de mesure de l'instrument.

L'**étendue d'échelle** est la différence algébrique entre les valeurs extrêmes du mesurande qui peuvent être appliquées à l'instrument, en garantissant ses C.M.

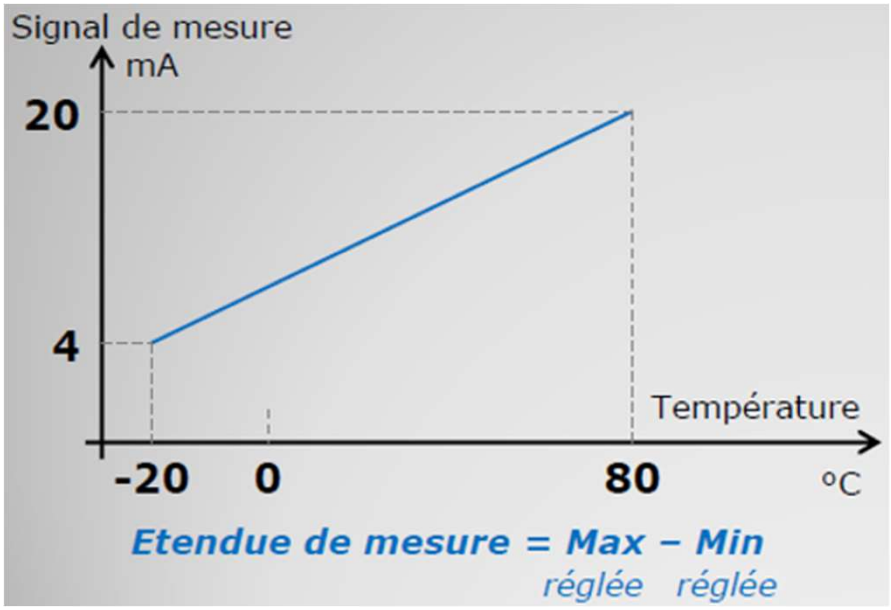
L'**étendue de mesure** est la différence entre les valeurs limites réglées par l'instrumentiste du mesurande, qui peuvent être appliquées à l'instrument, en garantissant ses C.M.

2.2.f – Caractéristiques métrologiques

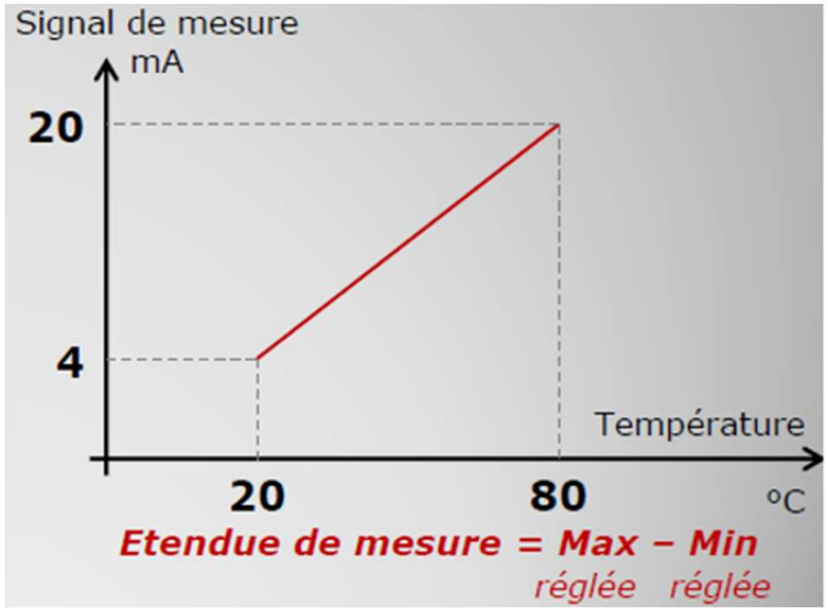
Zéro de mesure

Le **zéro de mesure** est la valeur prise comme origine de l'information délivrée par l'instrument, le zéro des transmetteurs industriels est réglable ou paramétrable.

Le décalage de zéro est dit positif si la valeur de l'étendue de mesure est supérieure à la valeur maximale.



Le décalage de zéro est dit négatif si la valeur de l'étendue de mesure est inférieure à la valeur maximale.



2.2.f – Caractéristiques métrologiques

Rangeabilité

- **La rangeabilité R** d'un instrument s'exprime comme le quotient de l'étendue de mesure maximale réglable par l'étendue de mesure minimale réglable. Cette définition implique que le réglage d'étendue soit prévu par le fabricant.

- Elle se note R:1

$$R = \frac{\textbf{EM}\ \text{maxi}}{\textbf{EM}\ \text{mini}}$$

- Elle chiffre la capacité de réglage de l'instrument.
- Une rangeabilité de 3:1 est médiocre, il est classique d'avoir 10:1.
- Une rangeabilité de 100:1 est gage d'une très grande souplesse d'adaptabilité d'un instrument au problème de mesure.
- Exemple :
  - La notice d'un transmetteur de niveau annonce un réglage d'une étendue de mesure de 0,6 m à 30 m.
  - Rangeabilité est R = 30 / 0,6 = 50, et elle est notée 50:1, ce qui correspond à une excellente capacité de réglage.

2.2.f – Caractéristiques métrologiques

Linéarité

- Un instrument est dit linéaire dans une plage déterminée du mesurande si sa sensibilité y est indépendante de la valeur du mesurande.

- **L'écart à la linéarité** est la spécification qui permet d'apprécier la plus ou moins bonne linéarité d'une courbe d'étalonnage.

- Il est défini à partir de l'écart maximal entre la courbe d'étalonnage et la meilleure droite, et il est exprimé en pourcentage de la valeur maximale de la grandeur de sortie dans l'étendue de mesure considérée.

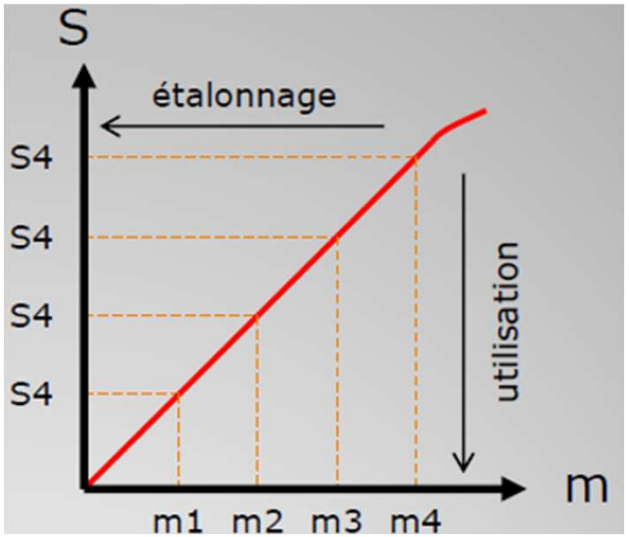
- La courbe d'étalonnage est tracée à partir de points expérimentaux.

- L'équation de la droite, appelée meilleure droite, est déterminée par la méthode des moindres carrés.

2.2.f – Caractéristiques métrologiques

Linéarité - sensibilité

- **Linéarité** : Pour des raisons de facilité d'exploitation, on essaye généralement d'obtenir pour une fonction f une relation linéaire.



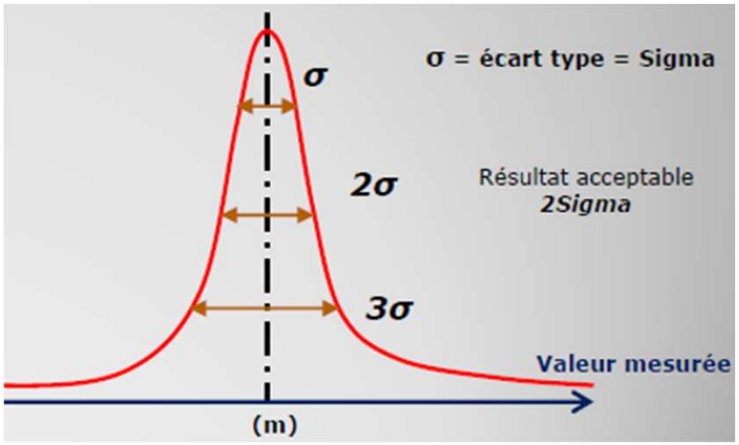
- **Sensibilité** : La sensibilité Se est le quotient de l'accroissement du signal de sortie S de l'instrument par l'accroissement de signal d'entrée m correspondant, et obtenu en régime permanent.
- Lorsqu'un instrument est linéaire, la sensibilité indiquée est la pente de la droite qui est la meilleure approximation de la courbe d'étalonnage.

$$Se = \frac{dS}{dm}$$

2.2.f – Caractéristiques métrologiques

Précision des valeurs mesurées

- Les erreurs accidentelles entrainant une dispersion des résultats, il est nécessaire d'introduire le traitement statistique pour obtenir :
  - **La valeur la plus probable,**
  - **Fixer les limites de l'incertitude.**
- Lorsque le mesurage d'une même valeur de mesurande est répété « n » fois, on définit alors :
  - **La valeur moyenne arithmétique (valeur la plus probable)**
  - **L'écart-type « σ » (dispersion des résultats).**
- Loi de gauss : la probabilité d'apparition d'un résultat de mesurage dans les limites indiquées est :
  - (m ± σ) dans 68,3% des cas,
  - **(m ± 2σ) dans 95,5% des cas**
  - (m ± 3σ) dans 99,7% des cas



2.2.f – Caractéristiques métrologiques

Précision d'instrument

- **Exactitude et précision** :
  - Selon la norme NF X 07-100, l'emploi du terme précision doit être évité au profit du terme exactitude.

- L'**exactitude** exprime la concordance entre la valeur mesurée par l'ensemble de l'instrument et la valeur conventionnellement vraie de la grandeur mesurée.

- Cependant, le terme **précision** englobe :
  - Les erreurs intrinsèques de l'instrument (hystérésis, non-linéarité, répétabilité)
  - L'effet des grandeurs d'influence (température, pression…)
  - La fidélité de l'instrument,
  - L'exactitude de la chaine de transmission, d'acquisition et de traitement.

2.2.f – Caractéristiques métrologiques

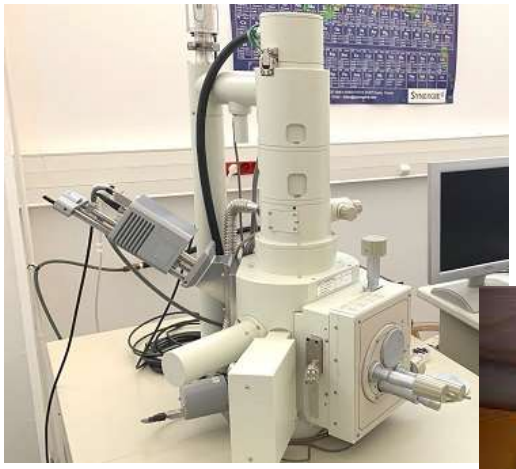
Précision d'instrument

- **Incertitude absolue annoncée par le fabricant** :
  - Pour un instrument de mesure, le fabricant annonce la manière dont on peut calculer l'erreur maximale ou **incertitude absolue**.
  - Exemple d'une notice constructeur :

Précision de mesure	
Ecart de mesure pour paramétrage de valeur seuil, hystérésis et reproductibilité incluses	• typique : 0,25 % de la valeur finale • maximal : 0,5 % de la valeur finale
Temps de réponse T_{99}	< 5 ms
Stabilité à long terme	
• Début et étendue de mesure	0,25 % de val. de fin d'échelle/an
Influence de la température ambiante	
• Début et étendue de mesure	0,25 %/10 K de la valeur finale
• Influence énergie auxiliaire	0,005 %/V

2.3 – Déclinaison dans la suite du cours

- Objectif = Décrire les détecteurs associés à différentes techniques d'analyses
- Comprendre le fonctionnement des détecteurs
- Comprendre ce qui est important pour le choix de matériels











2.4 - Bibliographie

- Les documents principaux utilisés pour préparer cette partie du cours sont les suivants :
  - Instrumentation CIRA, Chapitre 2 : Capteurs et transmetteurs (2006-2007)
  - G. Anneca « Capteurs : Conditionnement des signaux – Instrumentation industrielle, Capteurs », niveau L3 (http://dptgeii.iutsd.univ-lorraine.fr/cours/lpsarii/IM/Cours/Capteurs.pdf)
  - G. Anneca « Capteurs : Conditionnement des signaux – Instrumentation industrielle, Généralités », niveau L3


Institut
de Chimie Séparative
CEA - CNRS - UM2 - ENSCM

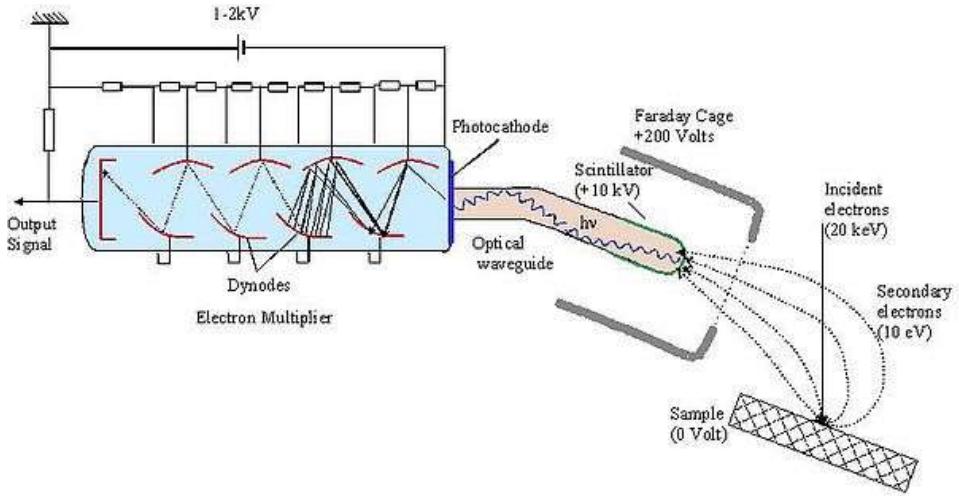
Capteurs, détecteurs et instrumentation scientifique

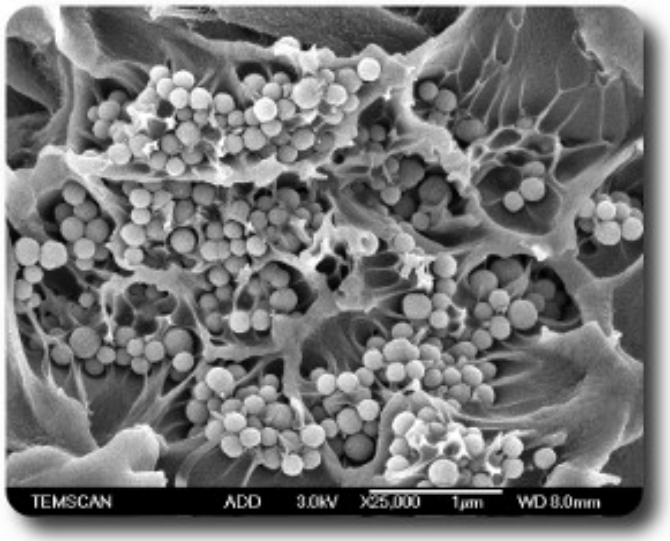


Renaud PODOR

3. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

3.1. Principe de la microscopie électronique à balayage
3.2. Architecture du MEB
3.3. Signaux à détecter
3.4. Détecteurs spécifiques associés (SE, BSE, cathodoluminescence, STEM-in-SEM)





3.1.a - Principe de la microscopie électronique à balayage

MEB 100 – 1000k€



JSM-7610F (Société Jeol)

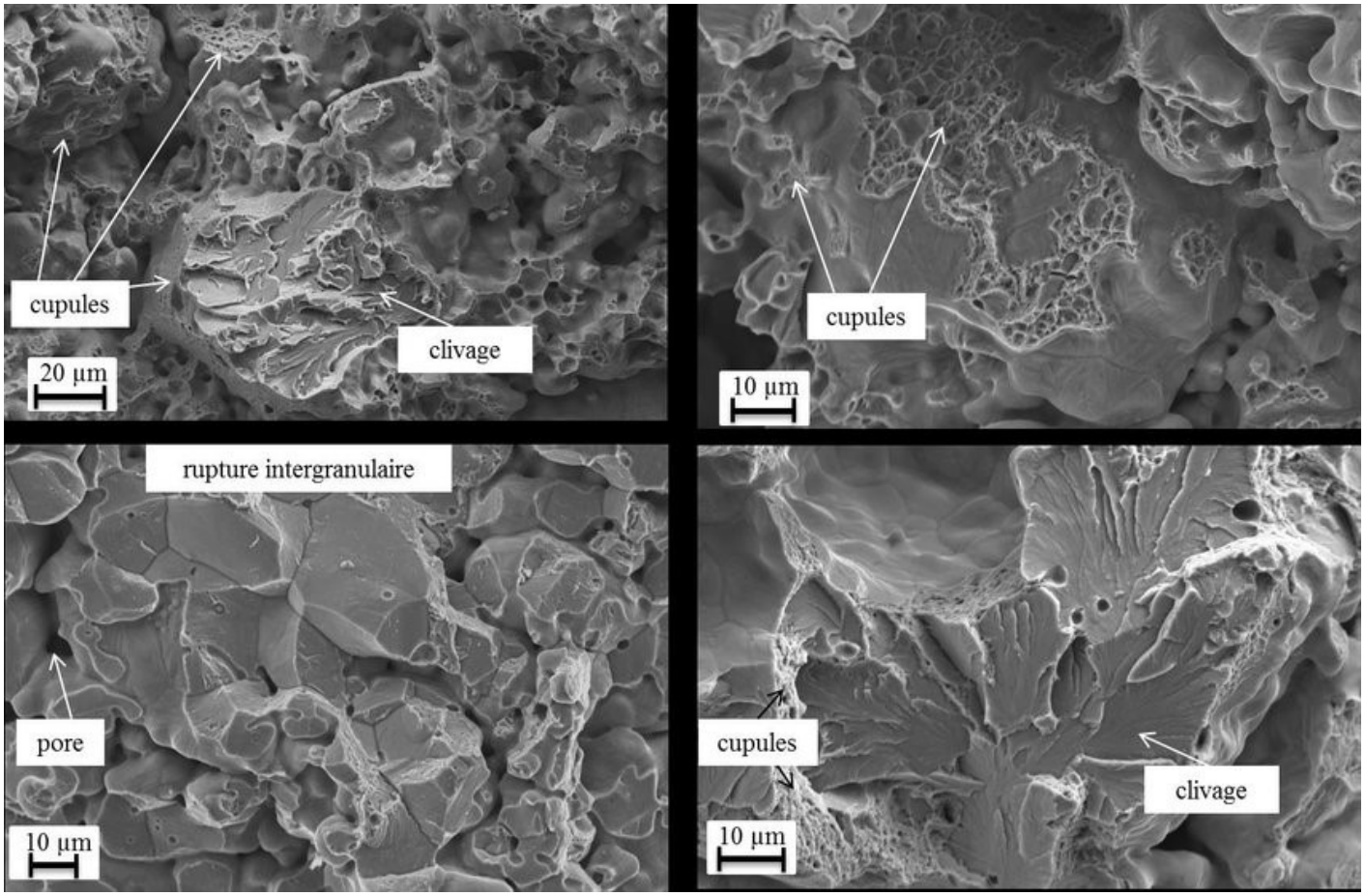
- La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de microscopie électronique capable de produire des **images en haute résolution** de la **surface** d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matière.

- Premiers microscopes commercialisés en 1960

- **Principe** : Un faisceau fin d'électrons balaye la surface d'un échantillon. Les émissions résultant des interactions entre les électrons et la matière sont collectées et mises en forme pour former des images « électroniques ».

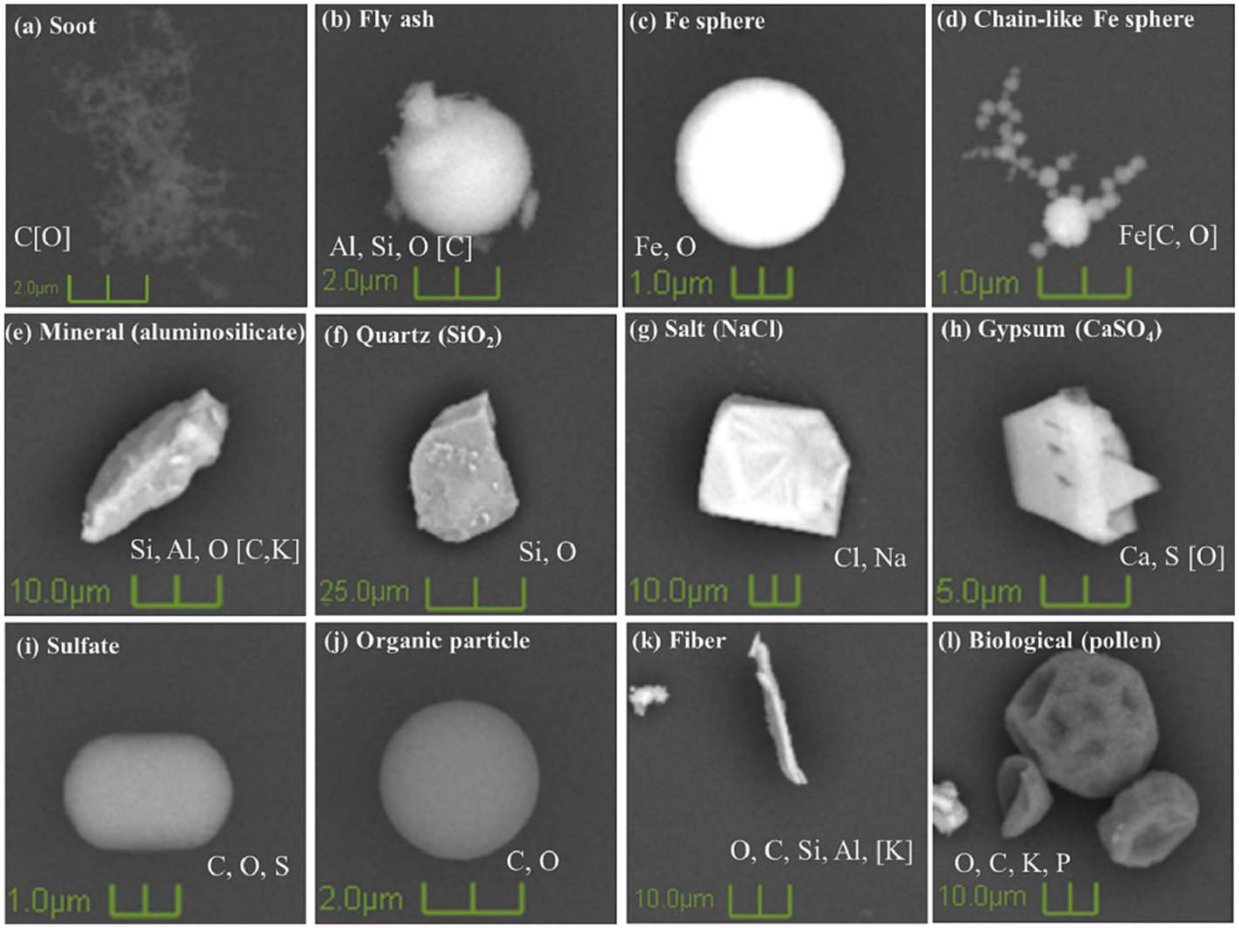
3.1.b – Exemples d'utilisation du MEB

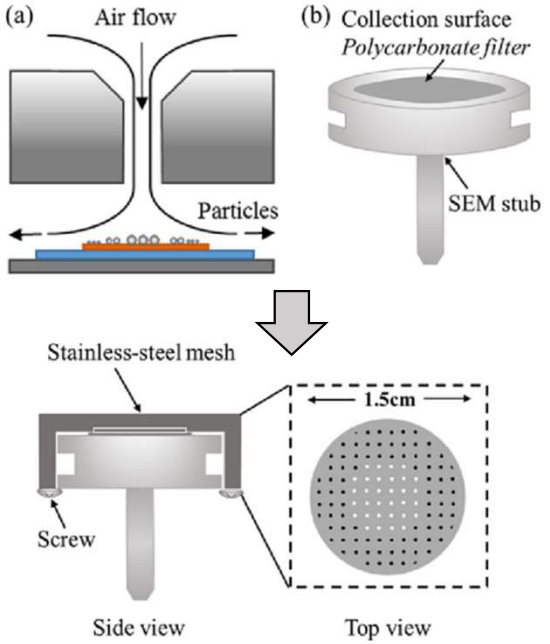
→ Analyse des faciès de rupture des matériaux

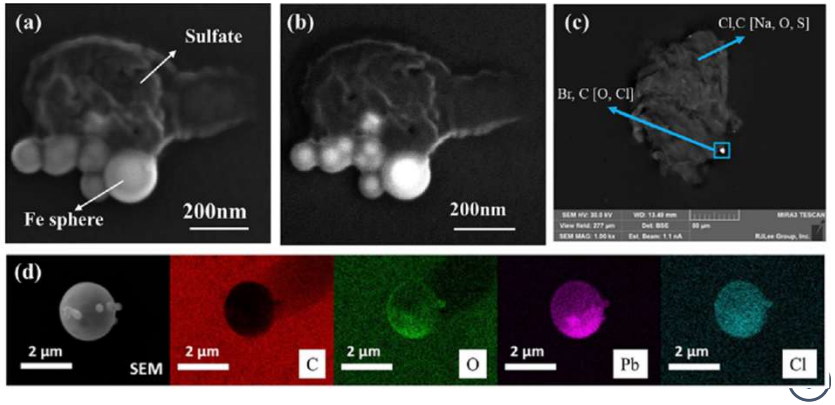


3.1.b – Exemples d'utilisation du MEB

→ Analyse des particules présentes dans les nuages







3.1.b – Exemples d'utilisation du MEB

→ Analyse médico-légale des résidus de tir (police scientifique)

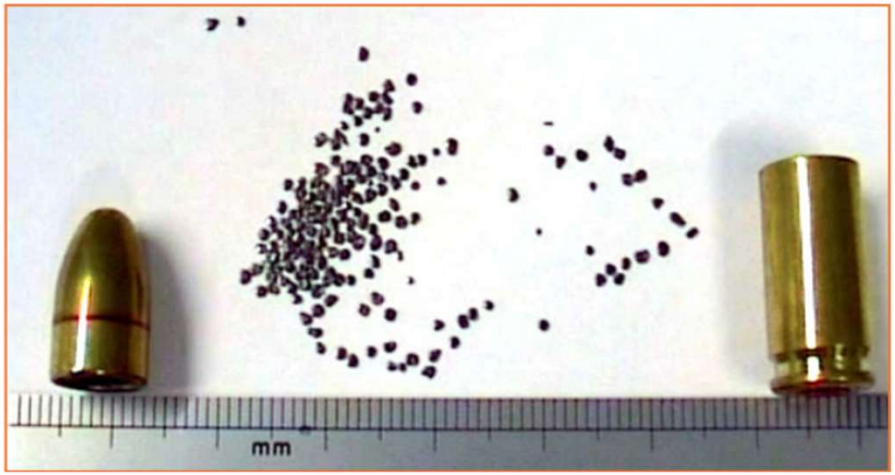


Figure 1 - Éléments constitutifs d'une munition.

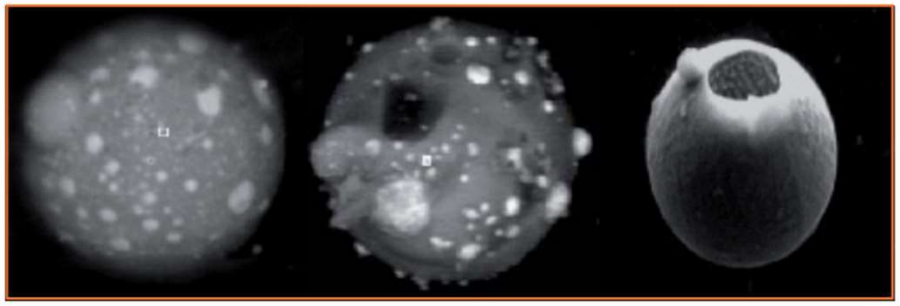
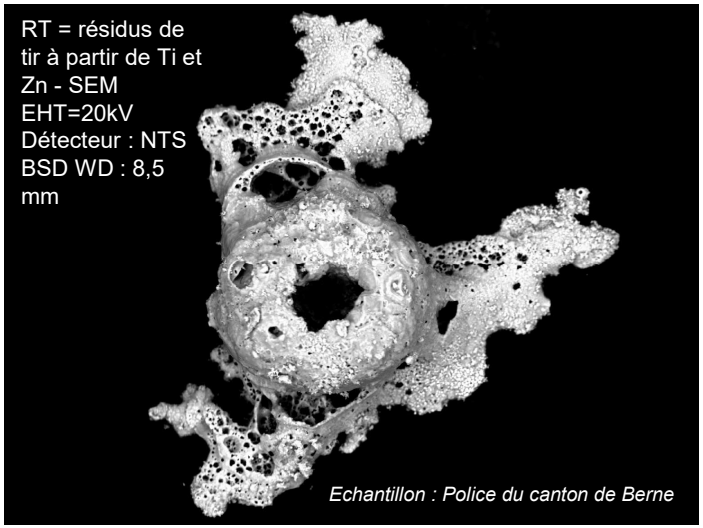


Figure 2 - Quelques exemples de particules de résidus de tir.



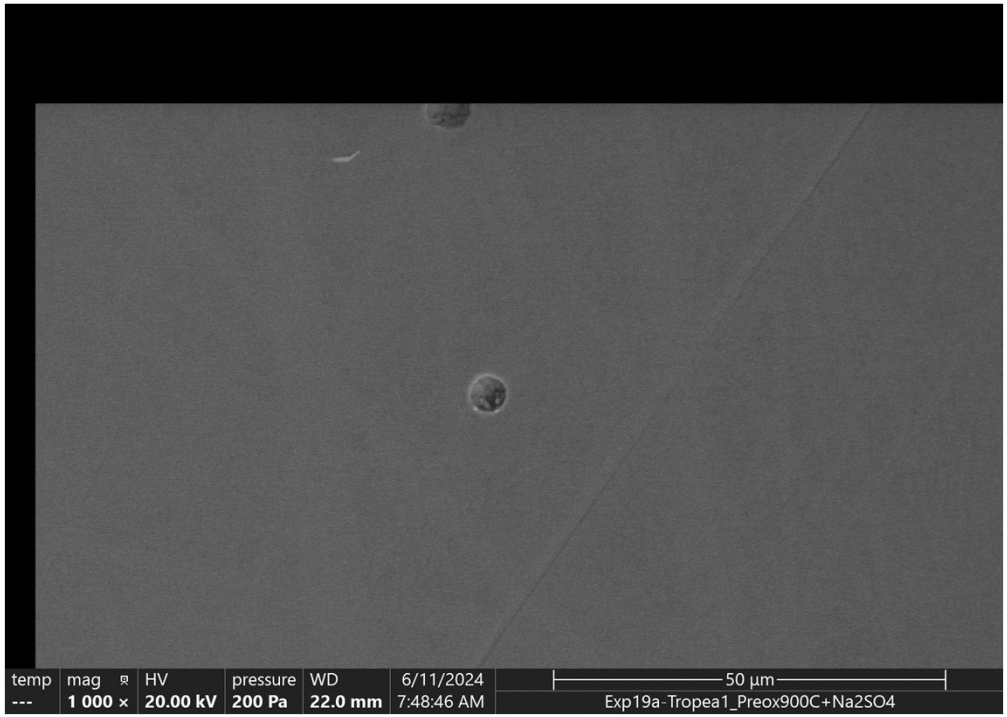
→ Les particules de RT uniques présentent une signature chimique spécifique ; plus communément la combinaison de plomb, baryum et antimoine.

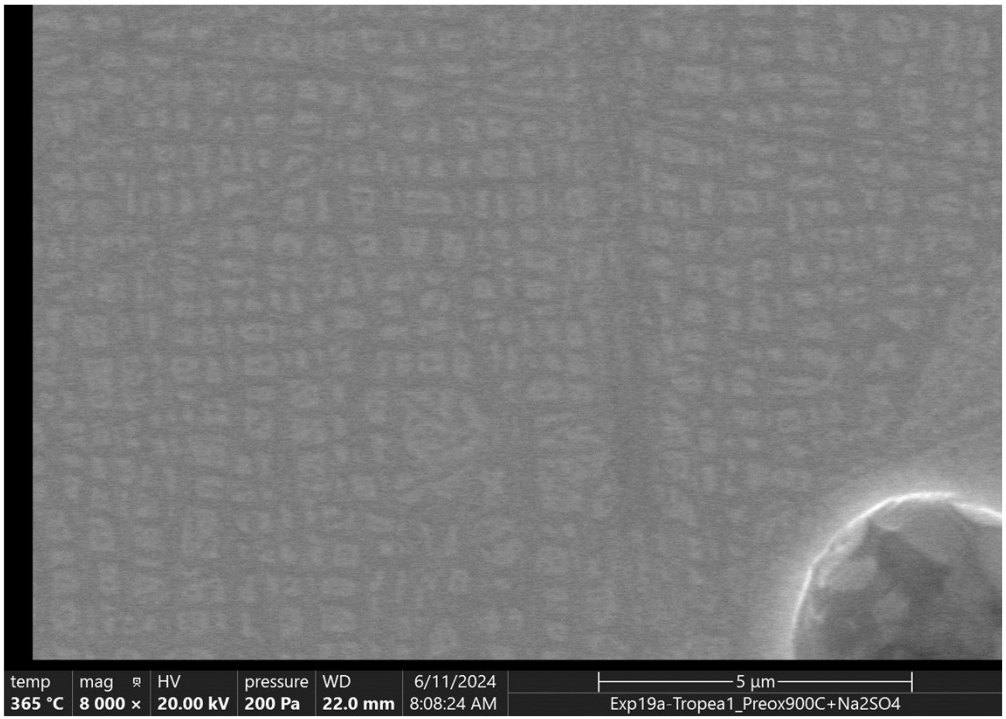
→ Les particules de RT provenant de munitions de type sans plomb (Sintox) peuvent être examinées.

→ Utilisation d'un MEB avec spectromètre à rayons X à dispersion d'énergie → identification de très petites quantités de particules de RT et analyse ultérieure de la morphologie de surface et de la composition des particules individuelles avec une grande précision

3.1.b – Exemples d'utilisation du MEB

→ Etude du comportement des matériaux (en température)

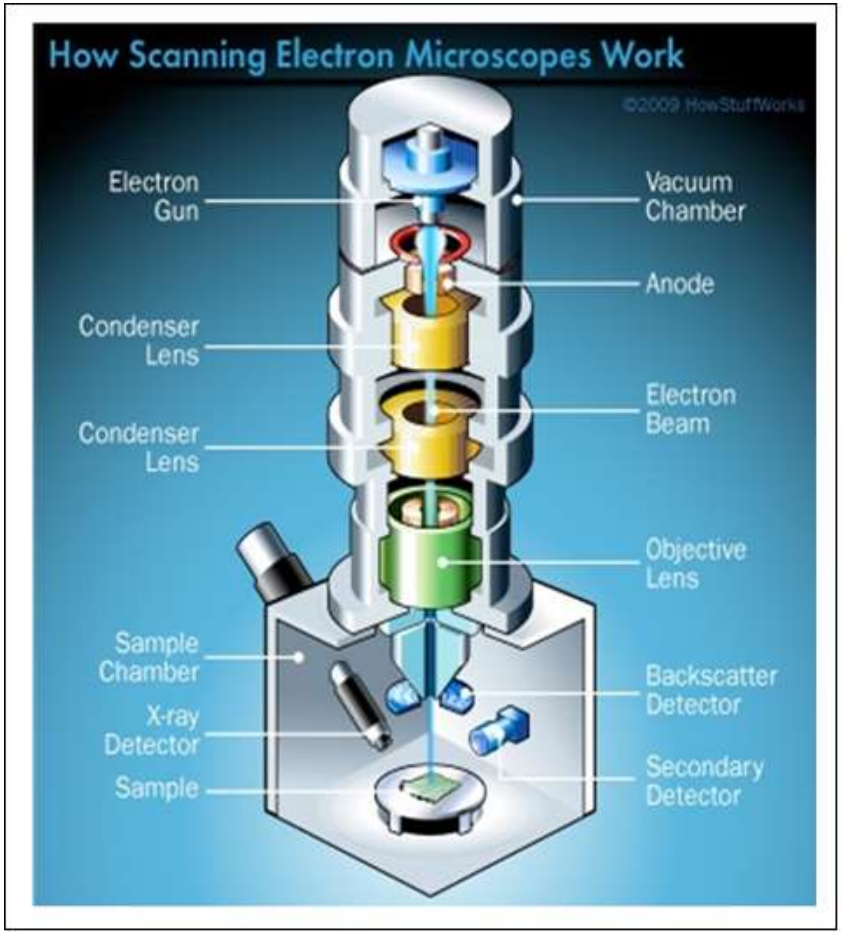


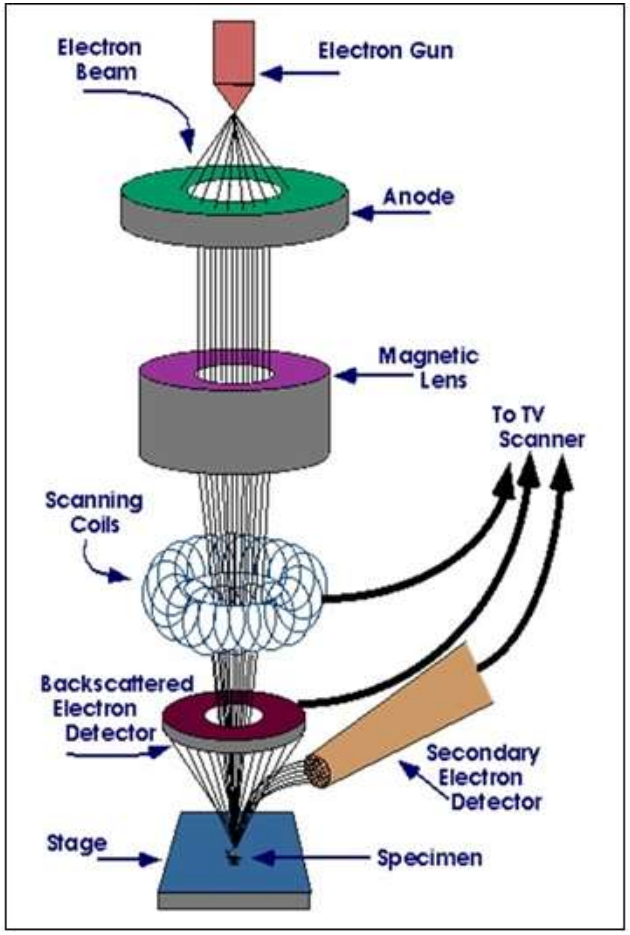


Observation directe de l'oxydation d'un superalliage γ / γ' de la température ambiante à 900°C

3.2 – Architecture du MEB

- Enceinte placée sous vide poussé (10^{-2} – 10^{-8} Pa)

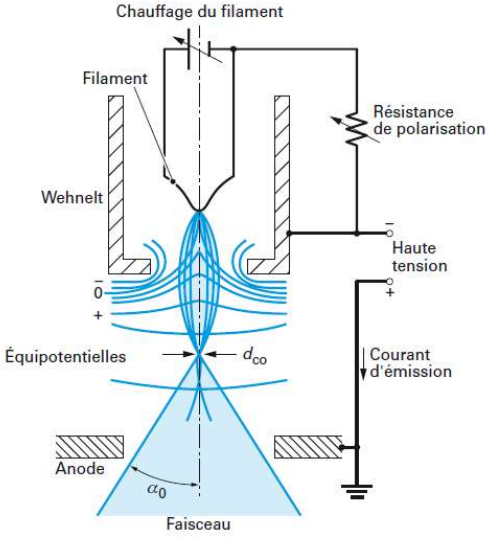




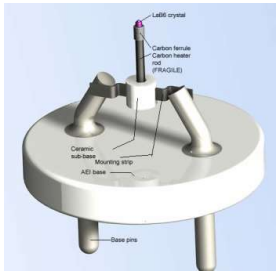
3.2 – Architecture du MEB

Production des électrons - Canons à électrons

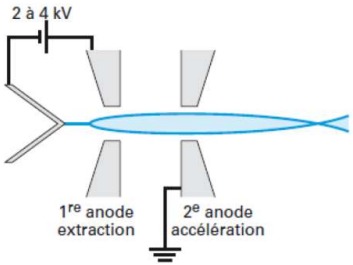
- Canon à filament de tungstène (ou LaB6)

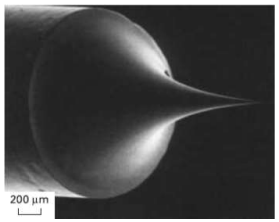






- Canon à effet de champ





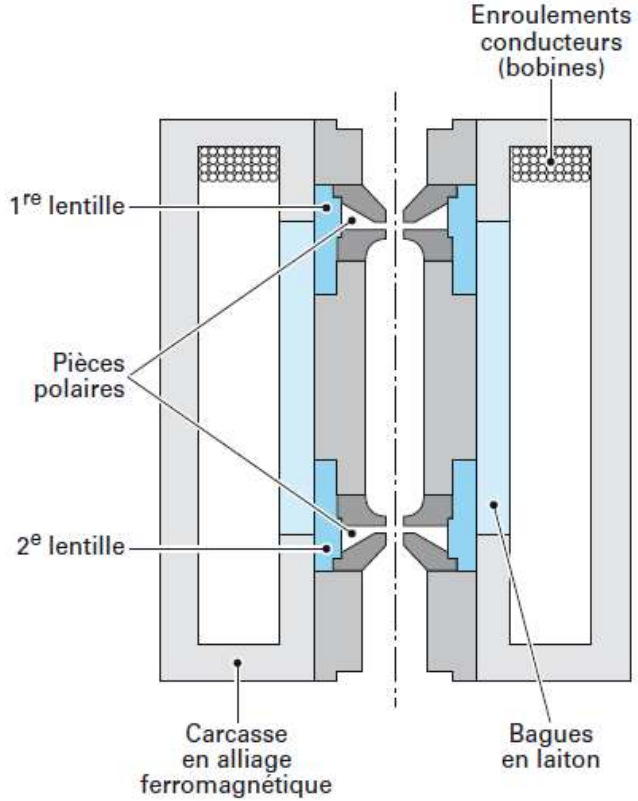
- Caractéristiques principales des différentes sources électroniques

Source	Effet thermoélectronique		Émission de champ	
			Schottky	Cathode froide
Nature de la cathode	W	LaB_6	W/ZrO	W
Vide..... (Pa)	10^{-4}	10^{-6}	10^{-6}	10^{-8}
Température de service..... (K)	2 700	1 900	1 800	273
Rayon de courbure..... (µm)	100	1 à 10	0,5 à 1	0,1
Brillance à 30 kV..... ($A/cm^2/sr$)	2 à 10×10^4	$2,5 \times 10^6$	10^7 à 10^8	10^8 à 10^9
d_{co} (*cross-over*) (µm)	20 à 50	5	0,02	0,005
Résolution latérale..... (nm)	5 à 10	5	1	1
Intensité électronique typique maximale ..... (nA)	1 000	1 000	200	10
Durée de vie..... (h)	40 à 100	500 à 1 000	> 2 000	> 2 000

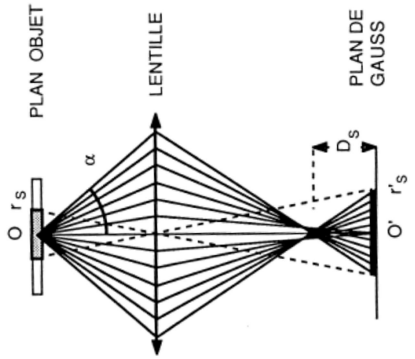
3.2 – Architecture du MEB

Lentilles électromagnétiques

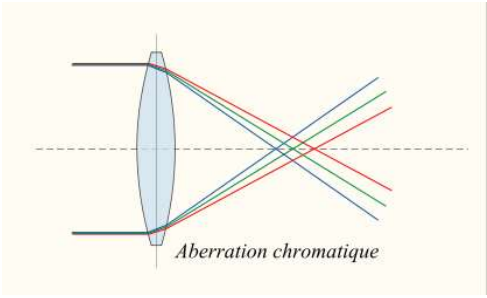
- **Objectif** = produire un faisceau fin et mis en forme pour réaliser des images



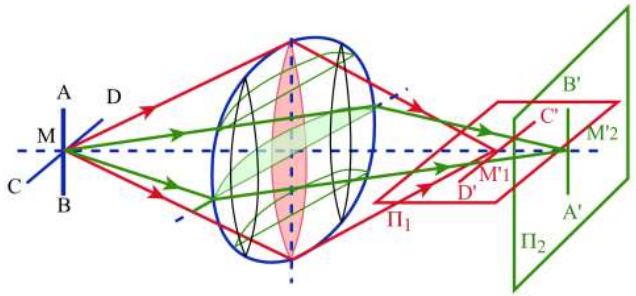
- Lentille convergente à distance focale variable



Aberration sphérique



Aberration chromatique

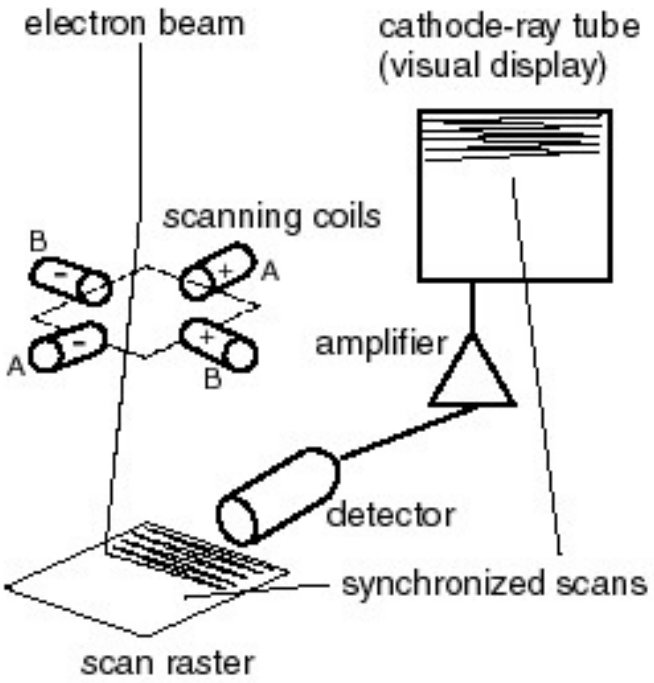


Astigmatisme axial

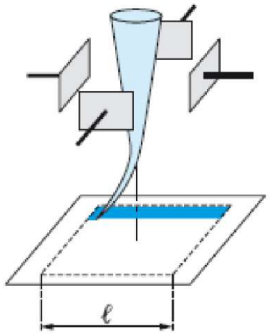
- Principales aberrations des lentilles électromagnétiques

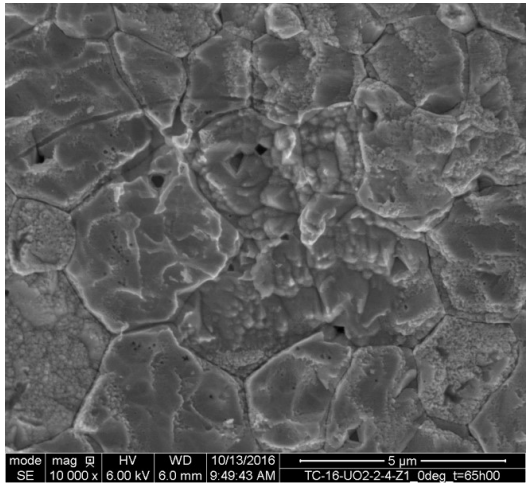
3.2 – Architecture du MEB

Système de balayage et formation des images



- Bobines de balayage et Asservissement balayage / Détection des signaux / Formation image







$G = \frac{5 \cdot 10^{-4}}{5}$

G = 10000

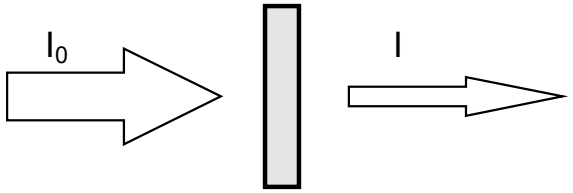
Attention : Cette valeur n'est valable que pour l'image visualisée sur un support particulier !

3.2 – Architecture du MEB

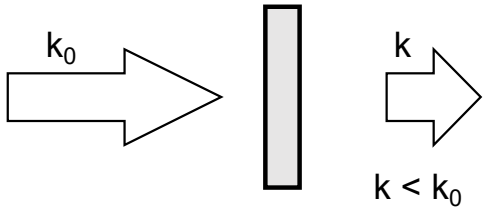
Scanning
Electron
Microscope

3.3 – Origine des signaux à collecter

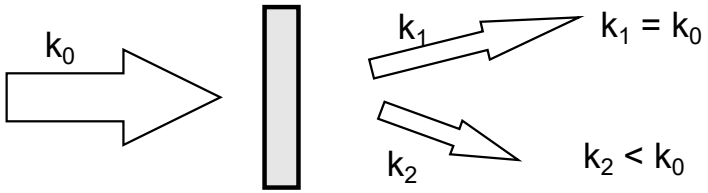
Modifications possibles d'un rayonnement lors d'une interaction



Absorption = I_0 diminue



Perte d'énergie = $k < k_0$ (MET)

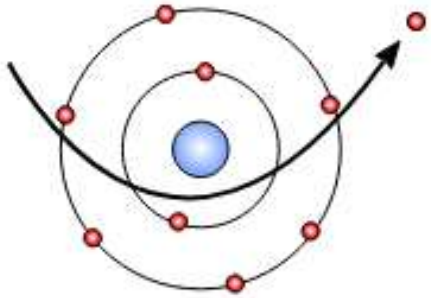


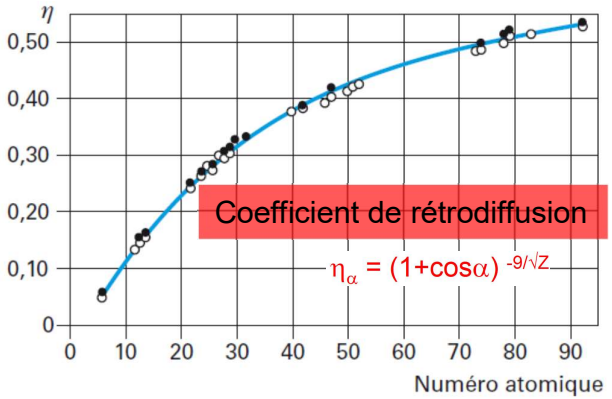
Diffusion élastique

Diffusion inélastique

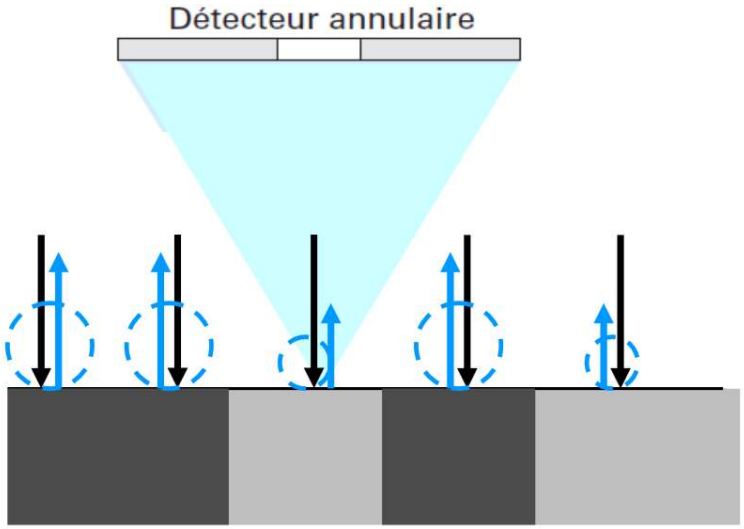
3.3 – Origine des signaux à collecter

Interactions électrons-matière – élastiques (BSE)





- Emission d'un **électron rétrodiffusé** de **forte énergie**



- Emission sensible au **contraste de composition chimique locale**

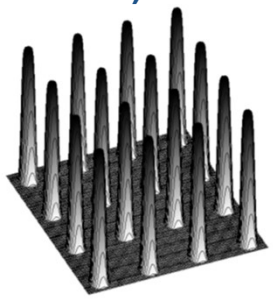


3.3 – Origine des signaux à collecter

Interactions électrons-matière – élastiques cohérente (diffraction)

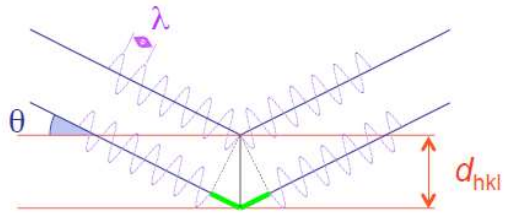
- Les électrons voient le potentiel cristallin
- Le cristal se comporte comme un réseau

→ Possibilité d'observer une diffraction du faisceau électronique par le réseau



La condition de diffraction par des plans de la famille de plans (hkl) peut être décrite :

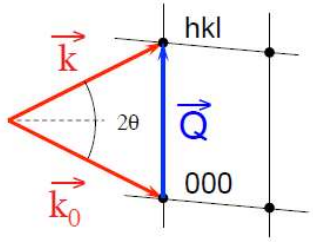
Espace direct



Interférences constructives si la différence de chemin optique = n λ

$$2\, d_{hkl} \sin\theta = n\, \lambda$$

Espace réciproque



Interférences constructives si le vecteur de diffusion est égal à un vecteur du réseau réciproque

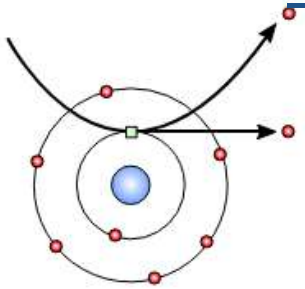
$$\vec{Q} = \vec{k} - \vec{k}_0 = \vec{G}^*_{hkl}$$

$$\left|\vec{G}^*_{hkl}\right| = \left|\vec{k} - \vec{k}_0\right| = 2\sin\theta \times \left|\vec{k}_0\right|$$

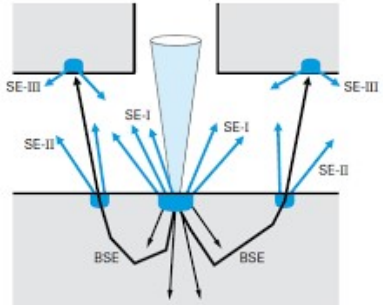
$$\Leftrightarrow \frac{1}{d_{hkl}} = 2\sin\theta \times \frac{1}{\lambda}$$

3.3 – Origine des signaux à collecter

Interactions électrons-matière inélastiques (SE)

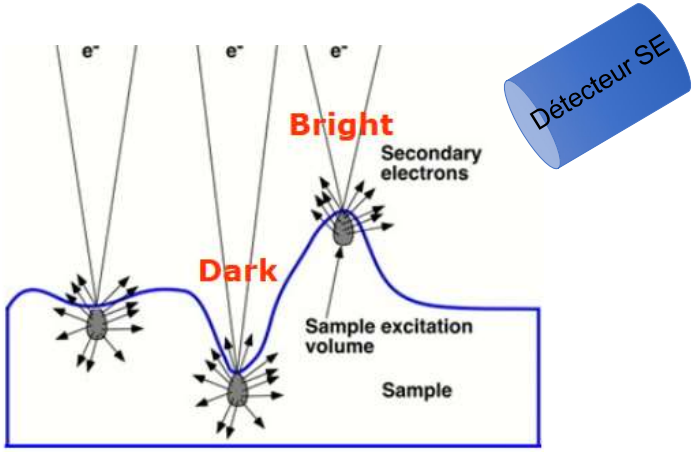


- Emission d'un **électron secondaire** de **faible énergie**

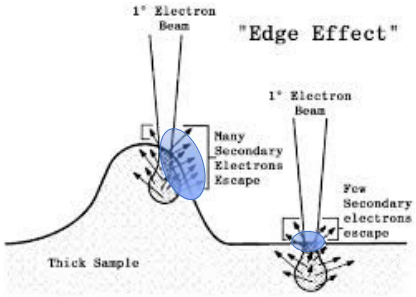


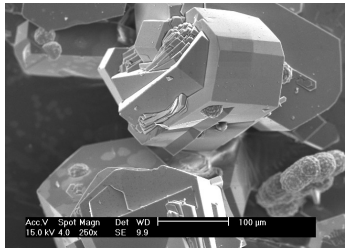
BSE électrons rétrodiffusés
SE électrons secondaires

- Emission **centrée** sur le faisceau électronique primaire et **localisée** dans les premiers nanomètres du matériau



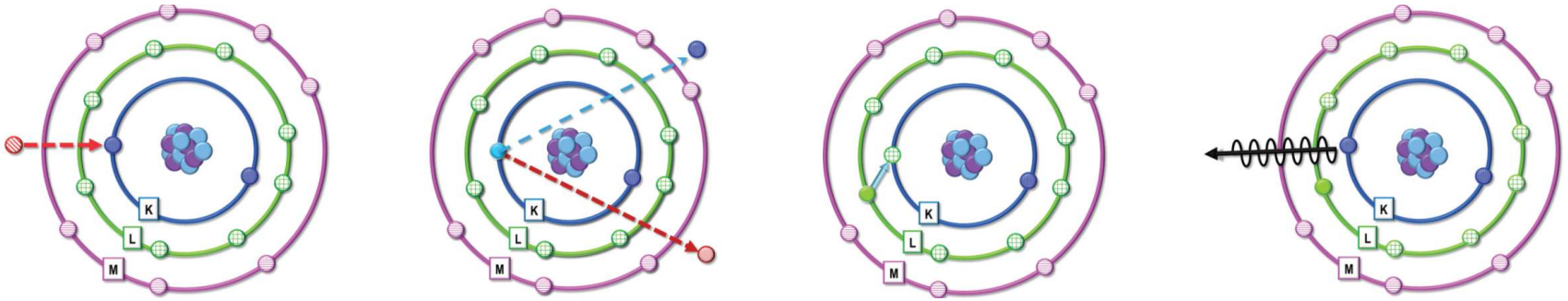
- Emission sensible au **contraste de topographie**



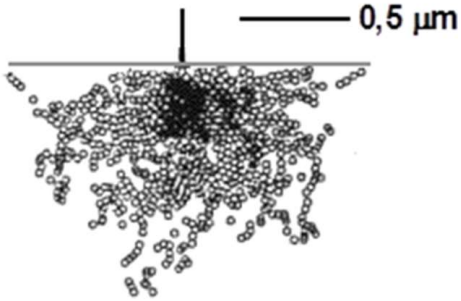


3.3 – Origine des signaux à collecter

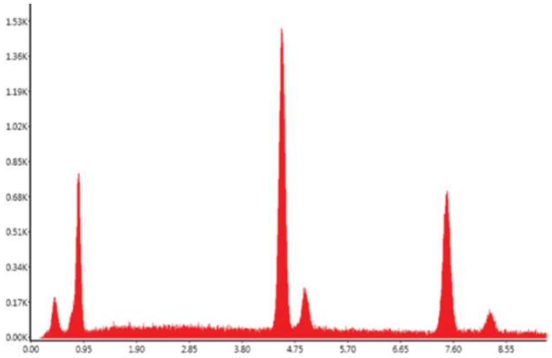
Interactions électrons-matière inélastiques → Emission X



➢ Production de photons X **caractéristiques de l'élément excité**



➢ Volume d'émission de l'**ordre du µm³**



➢ Spectre de raies **caractéristiques et fond continu (Bremsstrahlung)**

Composants	% pds	M_{ox}	Proportions molaires
TiO_2	53,80	79,90	0,6733
MgO	2,72	40,32	0,0675
FeO	38,70	71,85	0,5386
MnO	4,77	70,93	0,0672
Total	99,99		

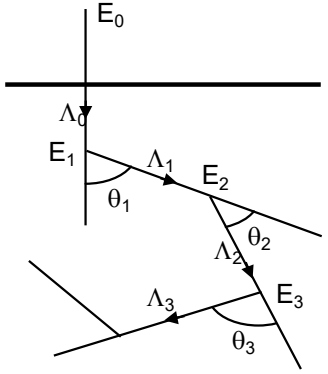
➢ **Analyse chimique locale** qualitative et quantitative

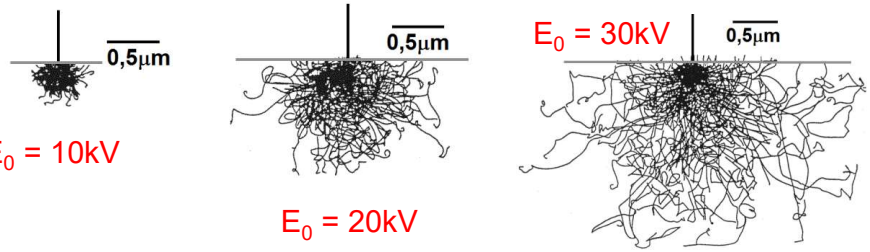
3.3 – Origine des signaux à collecter

Trajectoires électroniques et Volume des émissions

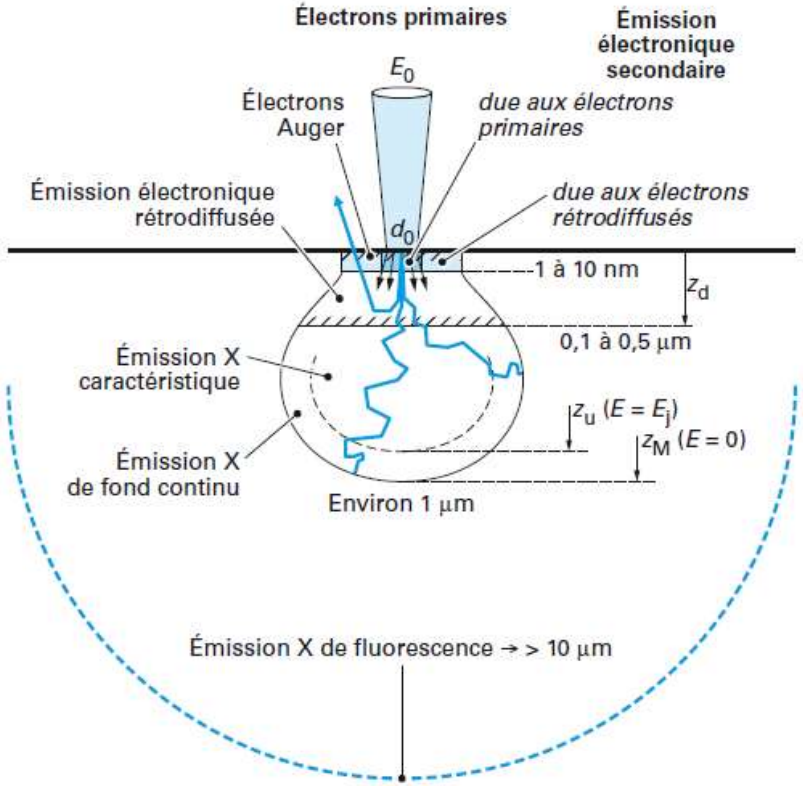
La trajectoire électronique est définie par i étapes telles qu'après chaque étape, on connaisse :

- la position spatiale de l'électron
- son énergie E_i
- le libre parcours Λ_i
- la probabilité pi de chaque interaction
- l'angle θ_i de diffusion
- les pertes d'énergie





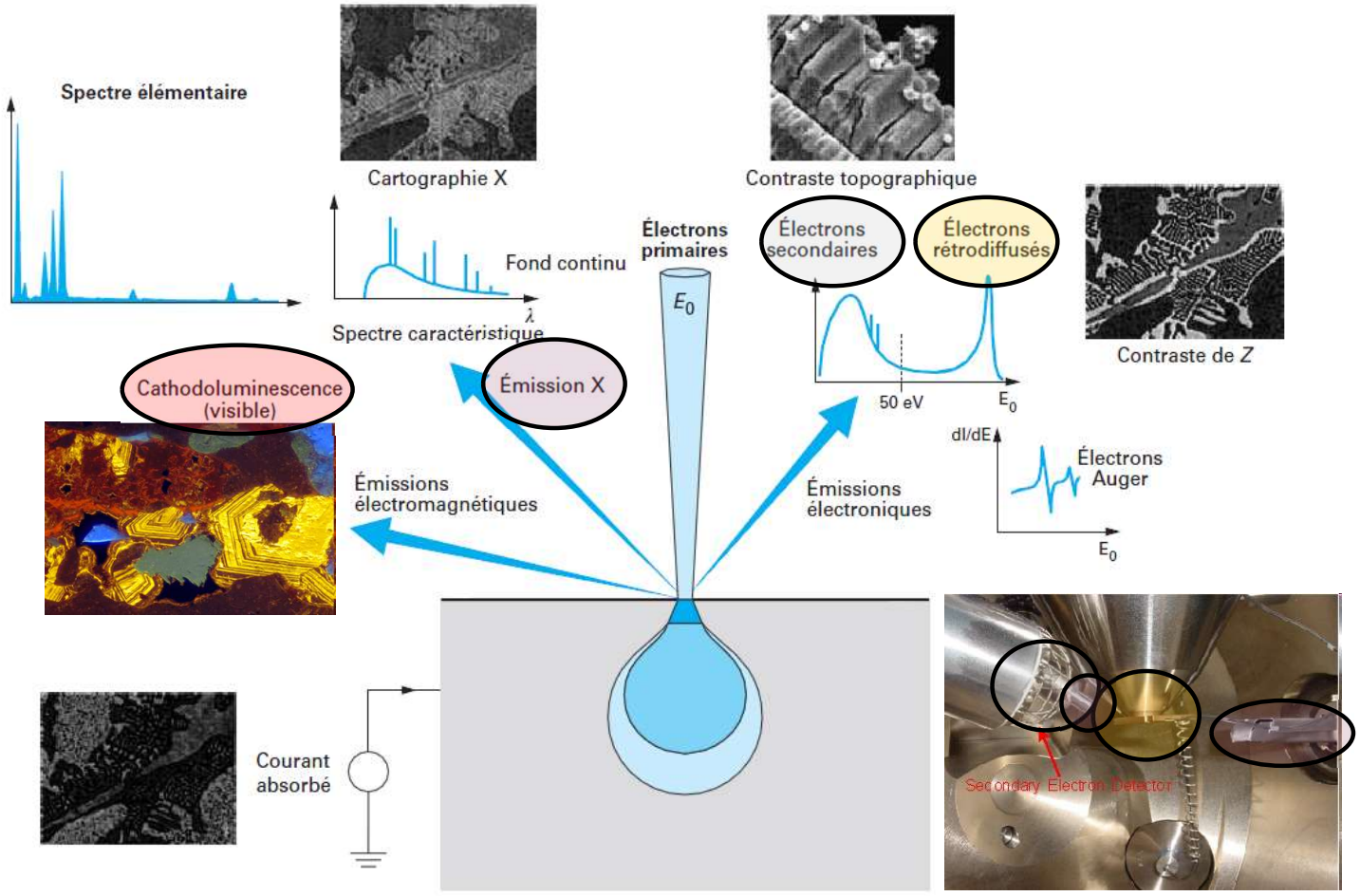
➢ Influence de E_0 sur le volume d'interaction (cible Fe)



d_0 diamètre du faisceau électronique incident
E_j énergie d'ionisation du niveau électronique j
z_d profondeur de « complète diffusion » (profondeur limite de l'émission rétrodiffusée)
z_u profondeur de pénétration utile (définie par $E = E_j$)
z_M profondeur de pénétration totale (définie par $E = 0$)

3.3 – Origine des signaux à collecter

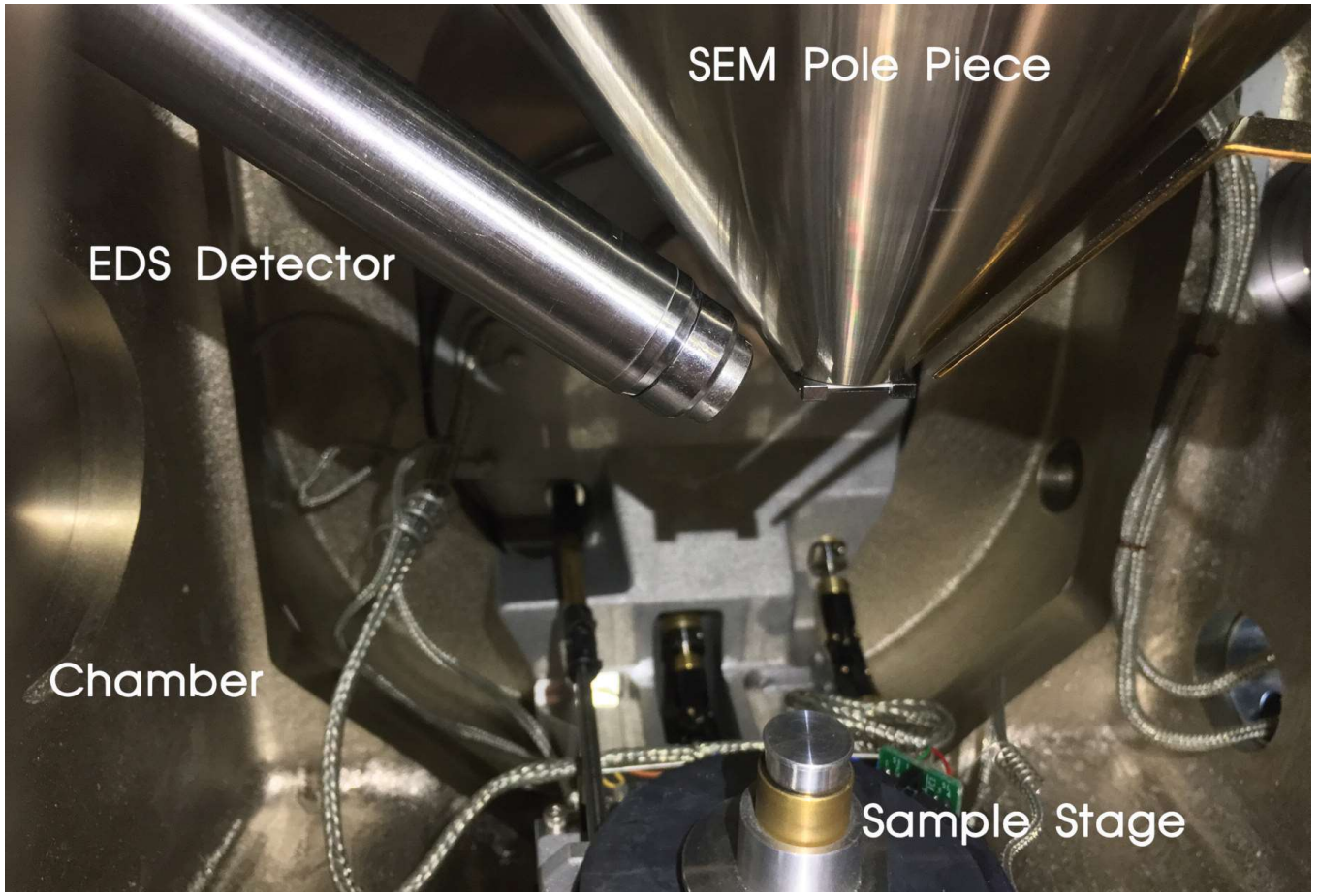
Modes d'imageries associés



- Chaque émission résultante est associée à un **contraste** (= information) **spécifique**
- Chaque émission résultante est collectée par un **détecteur spécifique** qui devra satisfaire certaines spécifications pour être spécialisé, rejeter l'information qui n' est pas d'intérêt, etc

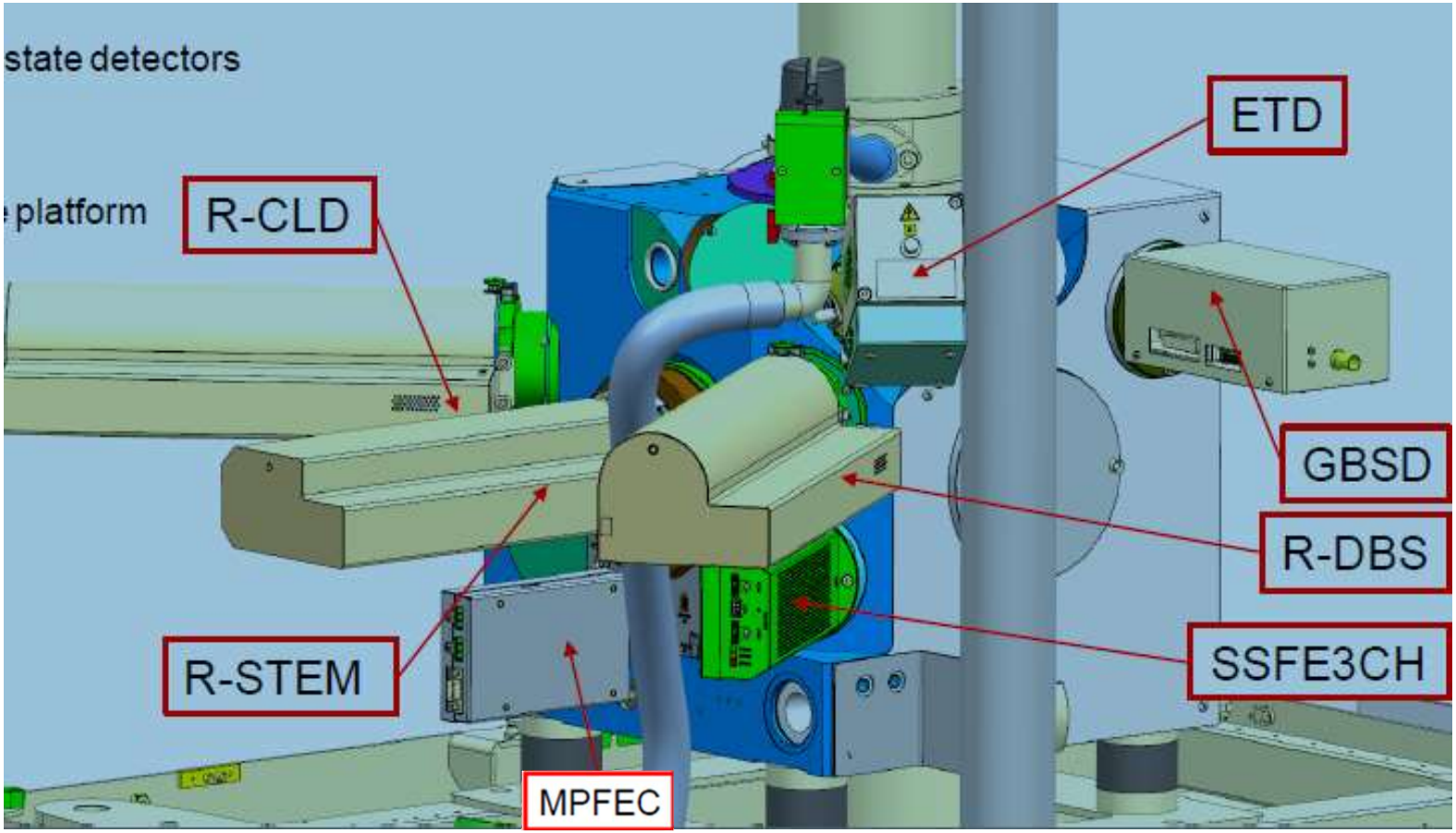
3.4 – Détecteurs associés aux MEB

Vue de l'intérieur de la chambre d'un MEB



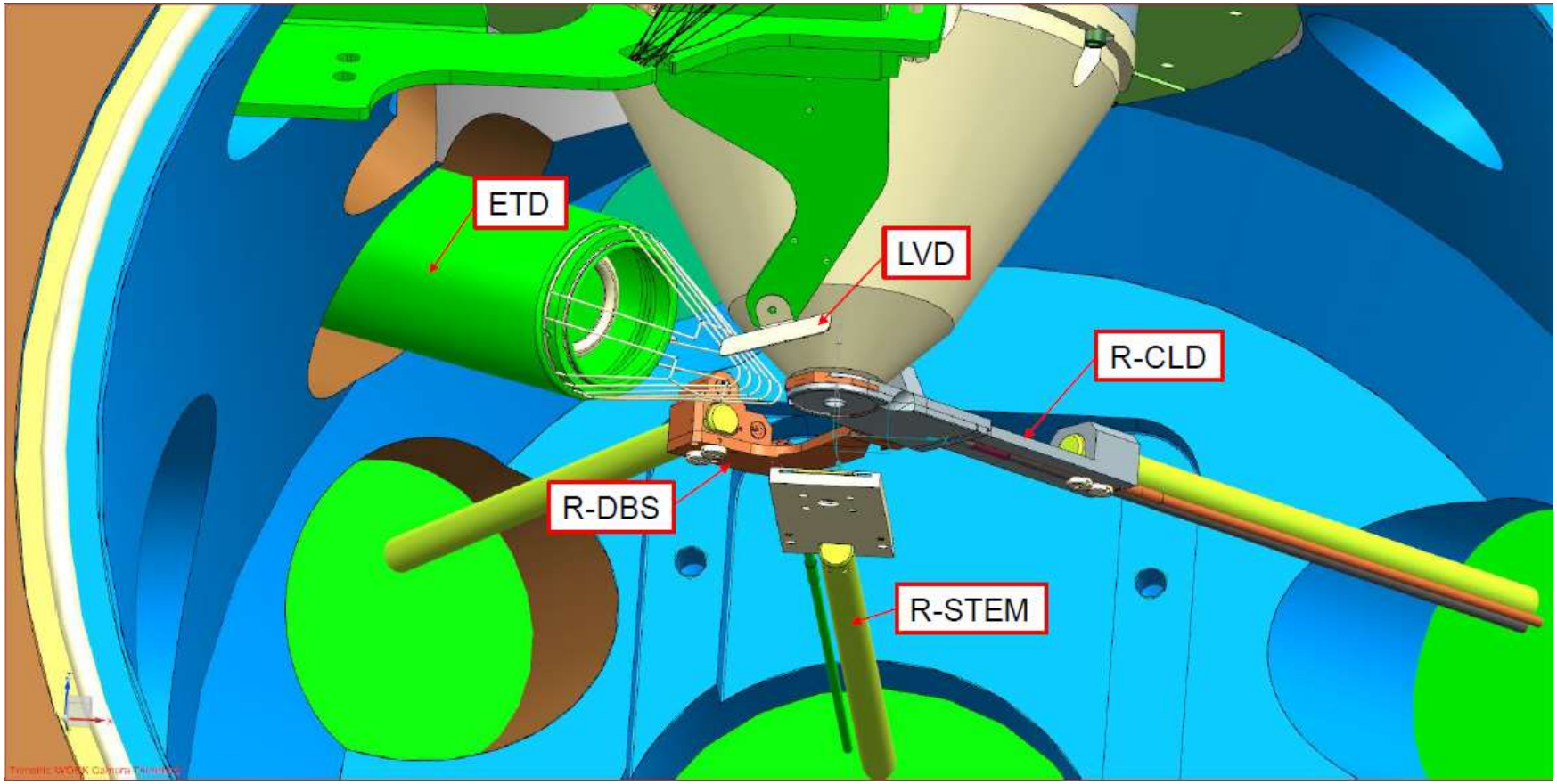
3.4 – Détecteurs associés aux MEB

Vue de l'extérieur de la chambre d'un MEB

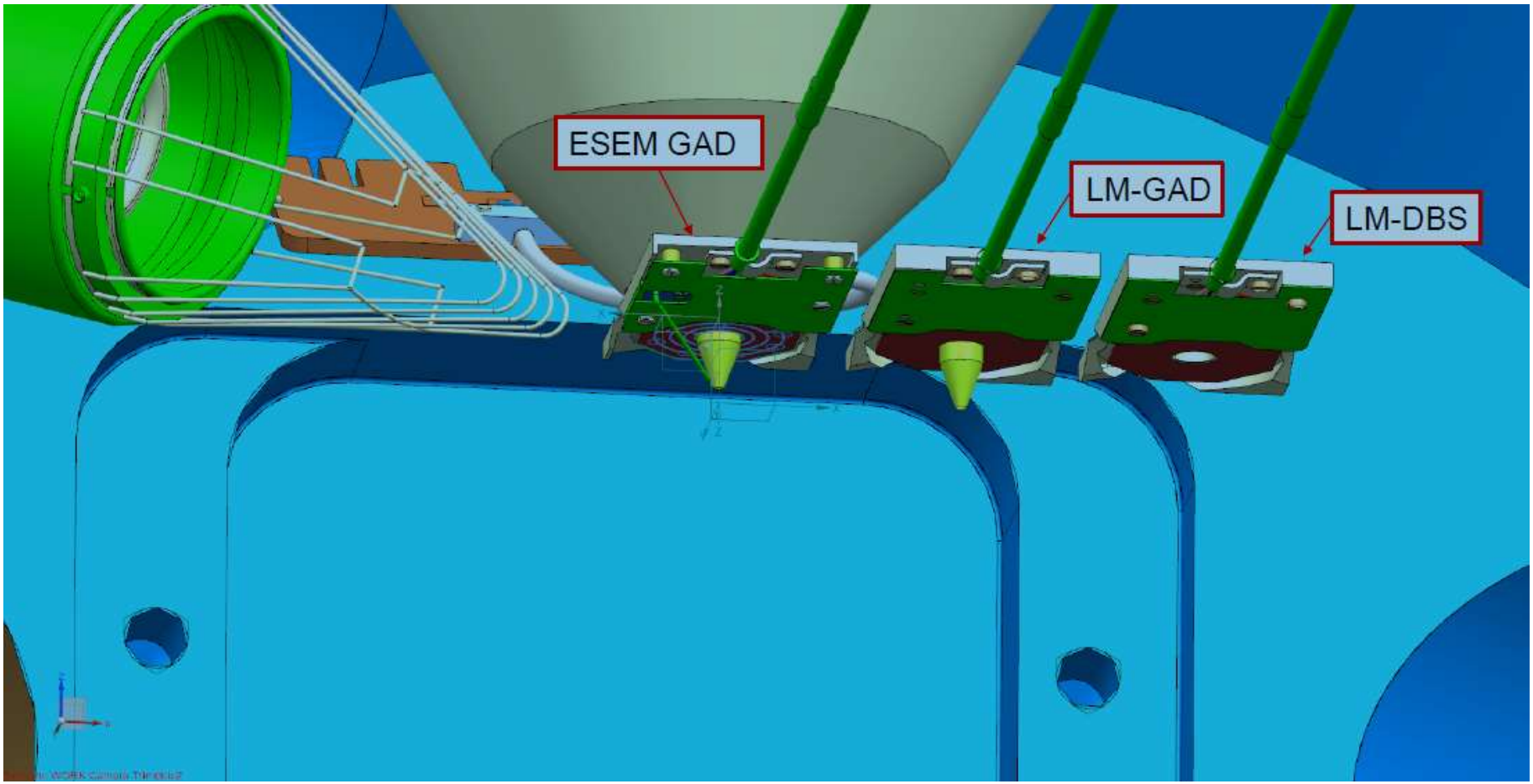


3.4 – Détecteurs associés aux MEB

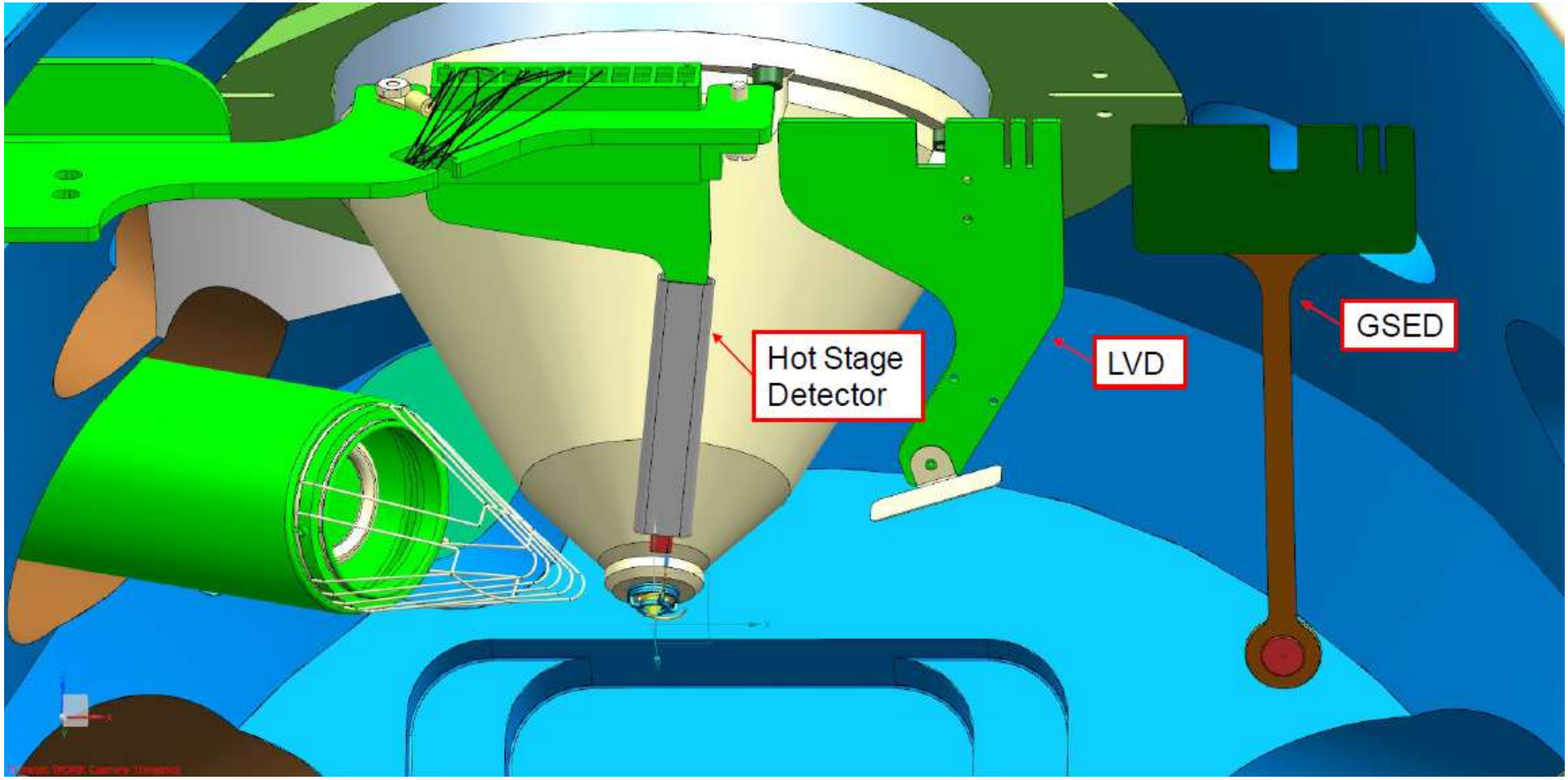
Vue de l’intérieur de la chambre



3.4 – Détecteurs associés aux MEB

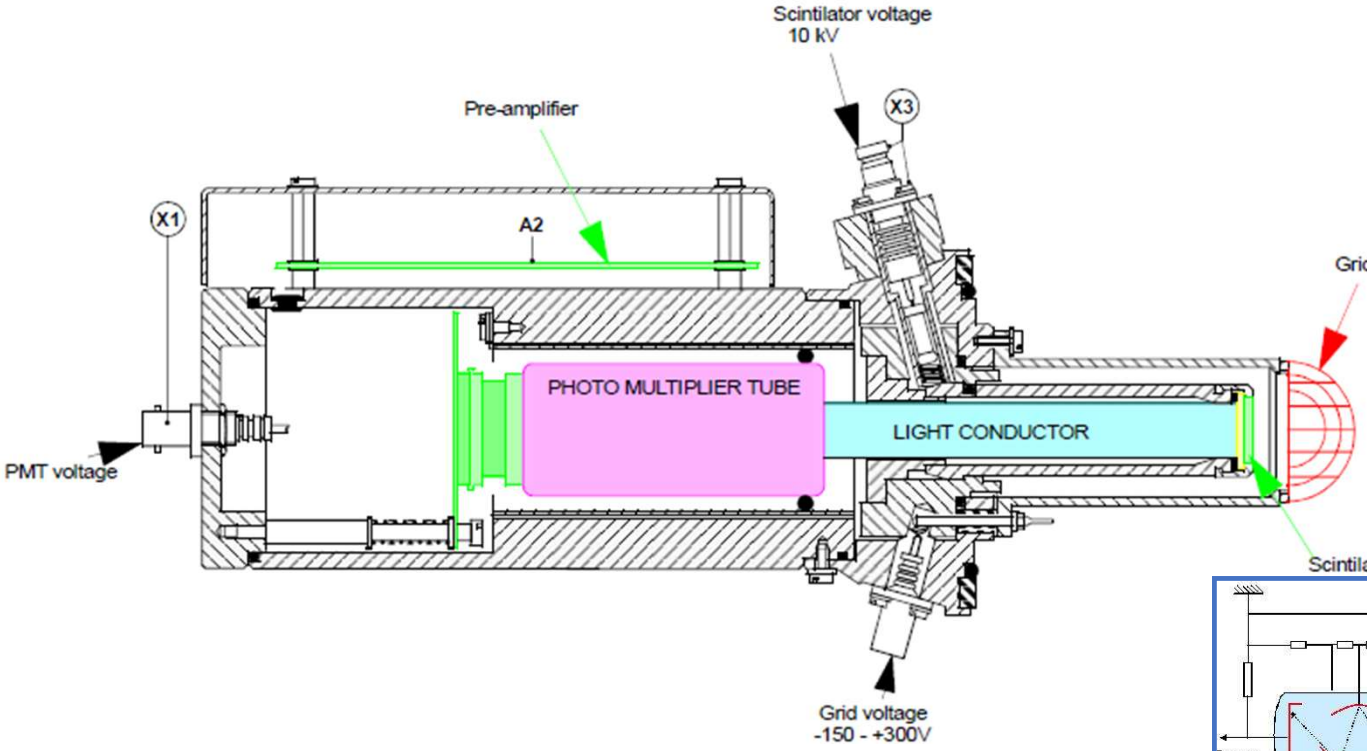


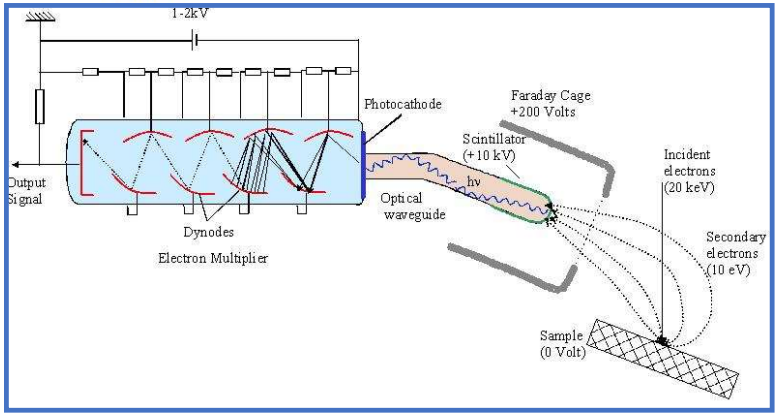
3.4 – Détecteurs associés aux MEB



3.4.a – Détecteurs d'électrons secondaires

Détecteur de SE conventionnel (Everhart-Thornley)

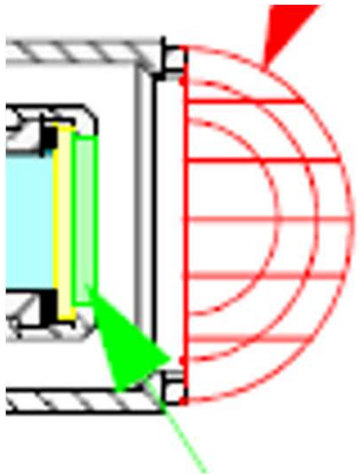


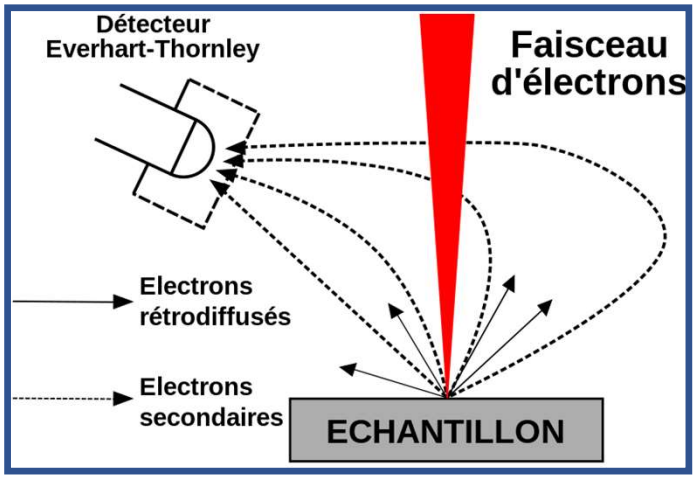


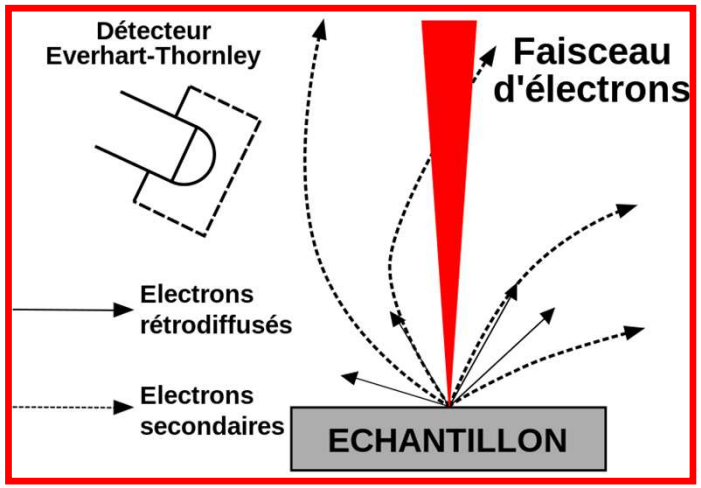
3.4.a – Détecteurs d'électrons secondaires

Détecteur de SE conventionnel (Everhart-Thornley)

- Principe : Le détecteur Thornley-Everhart est un détecteur d'électrons secondaires. Il capte les électrons secondaires de faible énergie (0-50 eV) émis par l'échantillon dans un MEB sous l'impact des électrons incidents et convertit chaque électron secondaire en plusieurs millions de charges électroniques disponibles en sortie du détecteur.
  - Les électrons de faible énergie sont attirés par une grille située devant le détecteur.
  - Cette grille est maintenue à un potentiel variable de -150 à +300 volts. Si la **tension de la grille** est **positive**, les électrons sont attirés. Si elle est **négative**, les électrons sont repoussés du détecteur et seuls les électrons de haute énergie (électrons rétrodiffusés) sont attirés par la grille et peuvent entrer dans le détecteur.



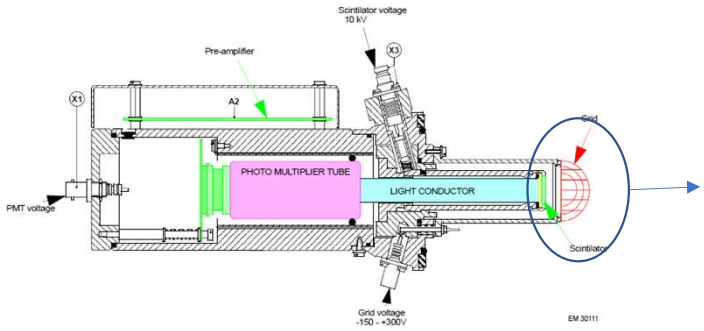


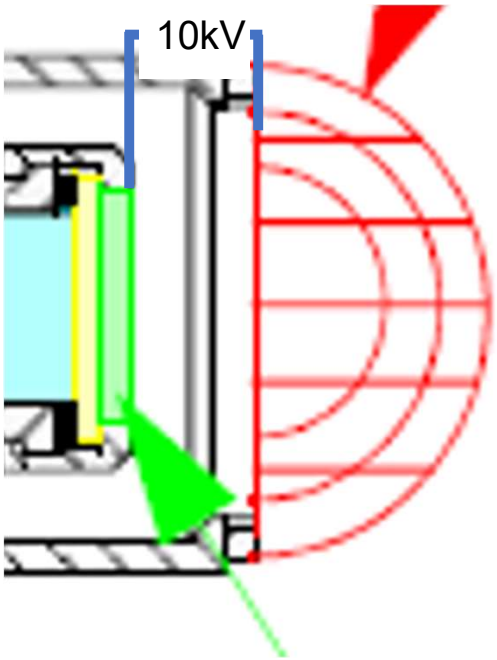


3.4.a – Détecteurs d’électrons secondaires

Détecteur de SE conventionnel (Everhart-Thornley)

- Derrière la grille, les électrons arrivent à la surface d'un scintillateur qui convertit l'énergie des électrons en quanta de lumière. Pour ce faire, les électrons doivent avoir une énergie relativement élevée, Ils sont donc accélérés par un potentiel élevé (+10 kV) appliqué au scintillateur.



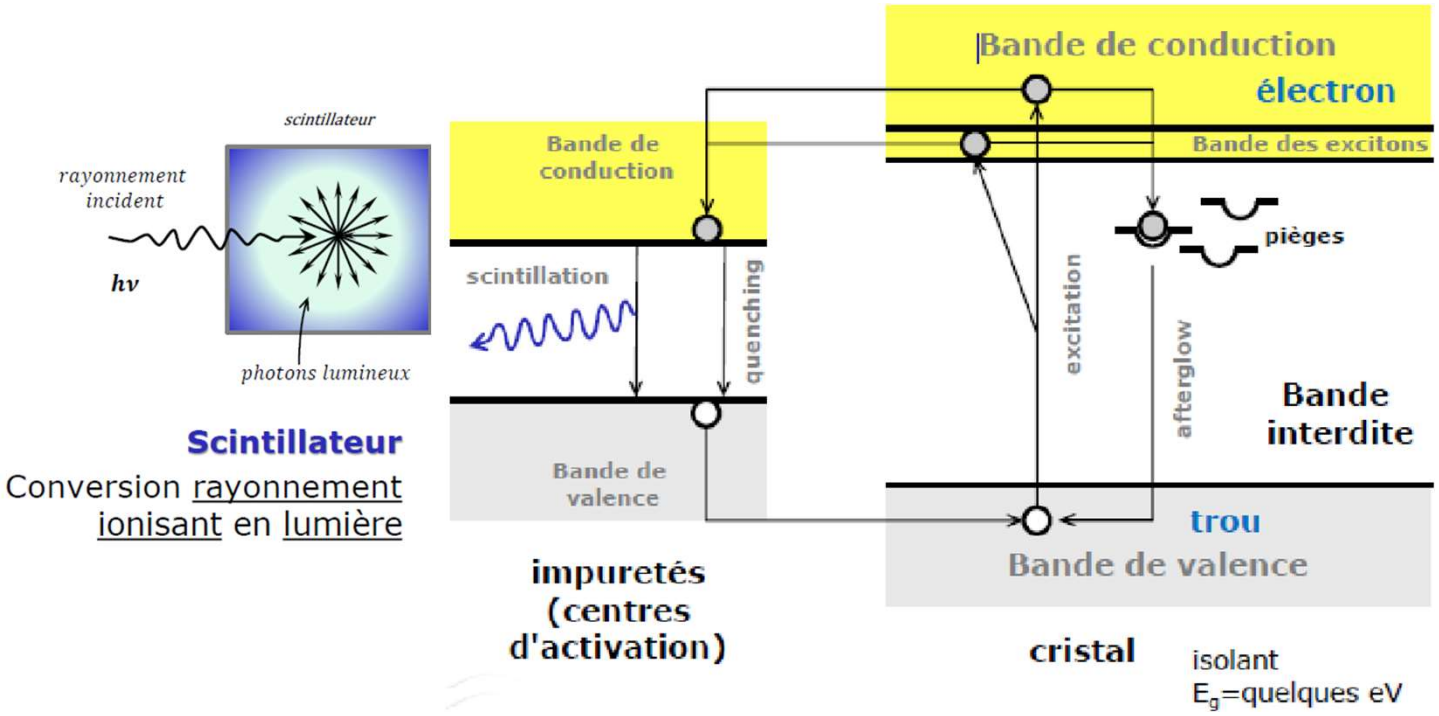


- Scintillateur = silicate d’yttrium
- Recouvert par une couche nanométrique d’aluminium
- Un potentiel de 10 kV est appliqué entre la grille et le revêtement d’Al pour accélérer les électrons secondaires.
- Ils pénètrent et interagissent avec le scintillateur (en vert)
- Emission de lumière

3.4.a – Détecteurs d'électrons secondaires

Détecteur Everhart-Thornley – Fonctionnement du scintillateur

- Scintillateurs organiques et **inorganiques**
- Ce sont des cristaux de Z et densité élevés, émission de beaucoup de lumière, faible rapidité
- Ici, le cristal est un silicate d'yttrium
- Le mécanisme de scintillation est déterminé par la structure électronique en bande du réseau cristallin

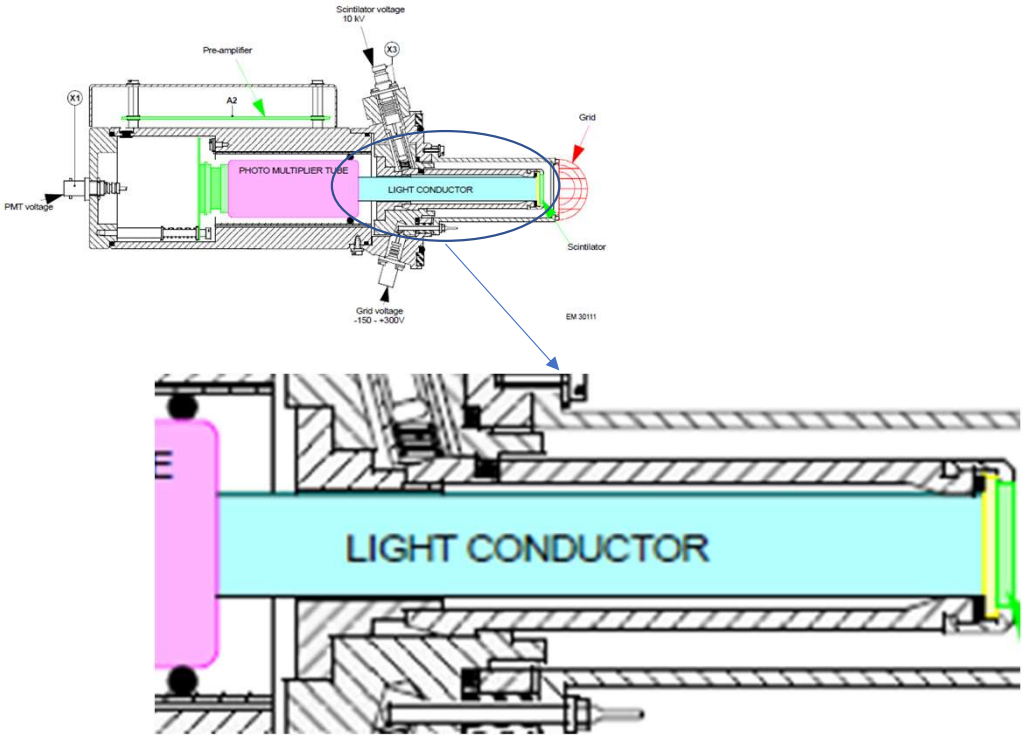


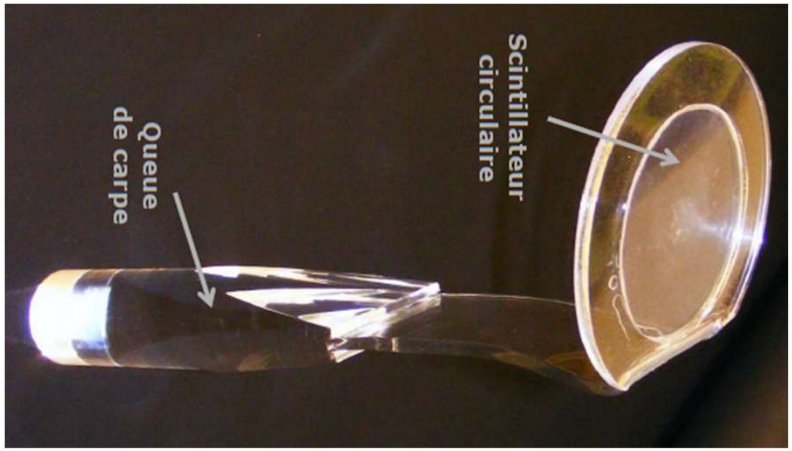
1/ Excitation créée par une particule ionisante permet de faire passer un é dans la bande de conduction,
2/ Outre la formation de paires é-trous libres, des paires faiblement liées appelées excitons sont également créées.
3/ Les paires é-trous libres et les excitons peuvent migrer librement dans le cristal et être capturés par des impuretés (ionisation d'un atome d'impureté)
4/ Recombinaison: émission de lumière ou transformation en chaleur
5/ Piégeage possible ("afterglow")

3.4.a – Détecteurs d'électrons secondaires

Détecteur Everhart-Thornley – Guide de lumière

- La lumière est conduite par un conducteur de lumière jusqu'à un tube photomultiplicateur (PMT ou PM),
- A l'entrée du photomultiplicateur, une photocathode reconvertit la lumière en un courant électrique.



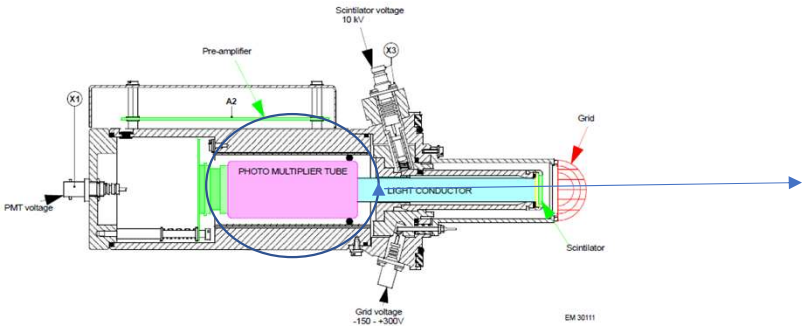


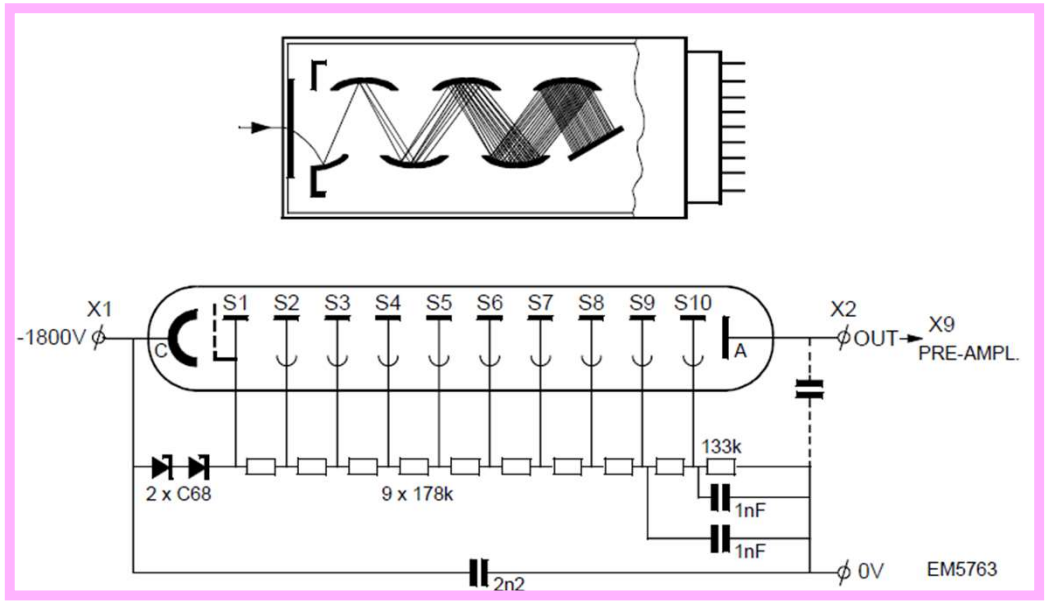
- Fonction de conduire la lumière entre le scintillateur et le photomultiplicateur

3.4.a – Détecteurs d'électrons secondaires

Détecteur Everhart-Thornley - Photomultiplicateur

- Une tension variable (contraste) entre -400 et -1800 volts est appliquée à la cathode du PMT et aux dynodes par l'intermédiaire d'un diviseur de résistance. La **photocathode** du PMT émet des électrons lorsqu'elle est frappée par un quantum de lumière. Les électrons sont attirés par la première **dynode**. En raison de la tension entre chaque dynode, le nombre d'électrons est multiplié par la dynode suivante, et ainsi de suite. Le courant total dépend donc du nombre de dynodes et du rapport d'émission (= nombre d'électrons émis par quantum entrant qui dépend également de la tension totale de contraste). Par exemple, si le rapport d'émission est de 3 et que le nombre de dynodes est de 10, le gain est de 3^{10} (=59049x).

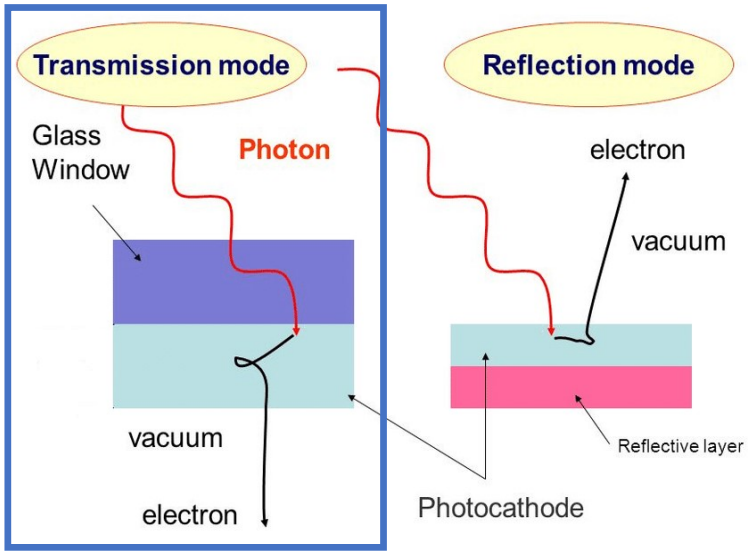


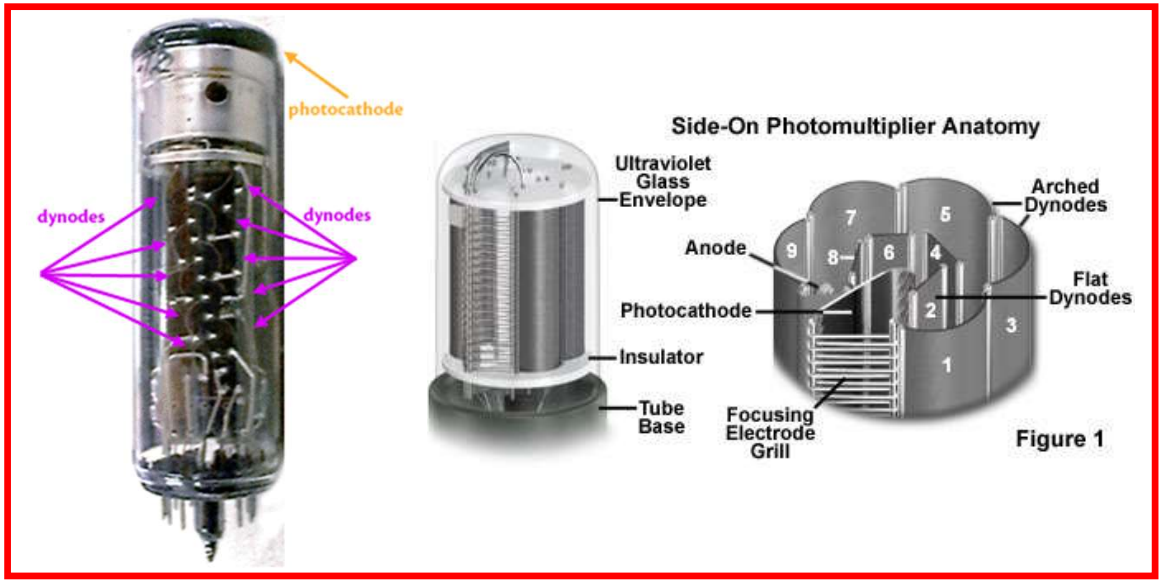


3.4.a – Détecteurs d'électrons secondaires

Détecteur Everhart-Thornley – Photocathode & dynodes

- Une **photocathode** est une électrode à charge négative recouverte d'un matériau capable de libérer des électrons par émission secondaire lorsqu'il est soumis à un rayonnement de photons. Elle est généralement utilisée pour la détection de lumière.
- Une **dynode** consiste en une électrode servant de substrat à un film de matériau sélectionné pour ses capacités d'émission secondaire : l'électron incident transfère son énergie à d'autres électrons du film émissif, qui est en contact avec le vide. Ces électrons secondaires sont éjectés, et, généralement, focalisés et accélérés par un champ électrique vers une autre dynode.

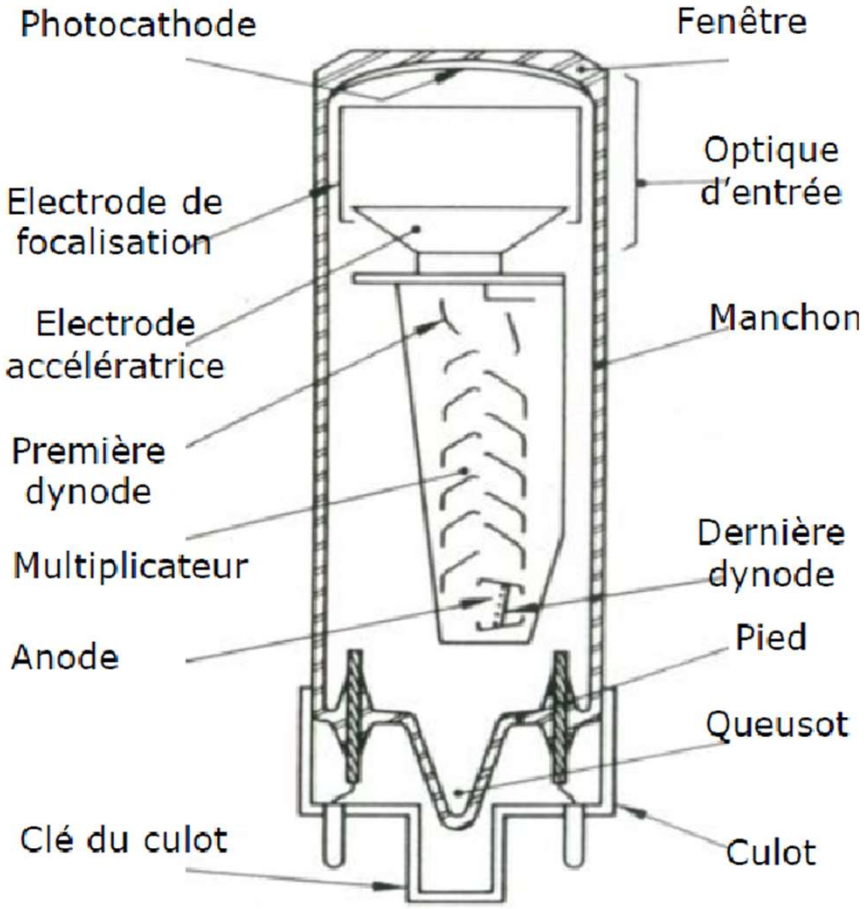




3.4.a – Détecteurs d'électrons secondaires

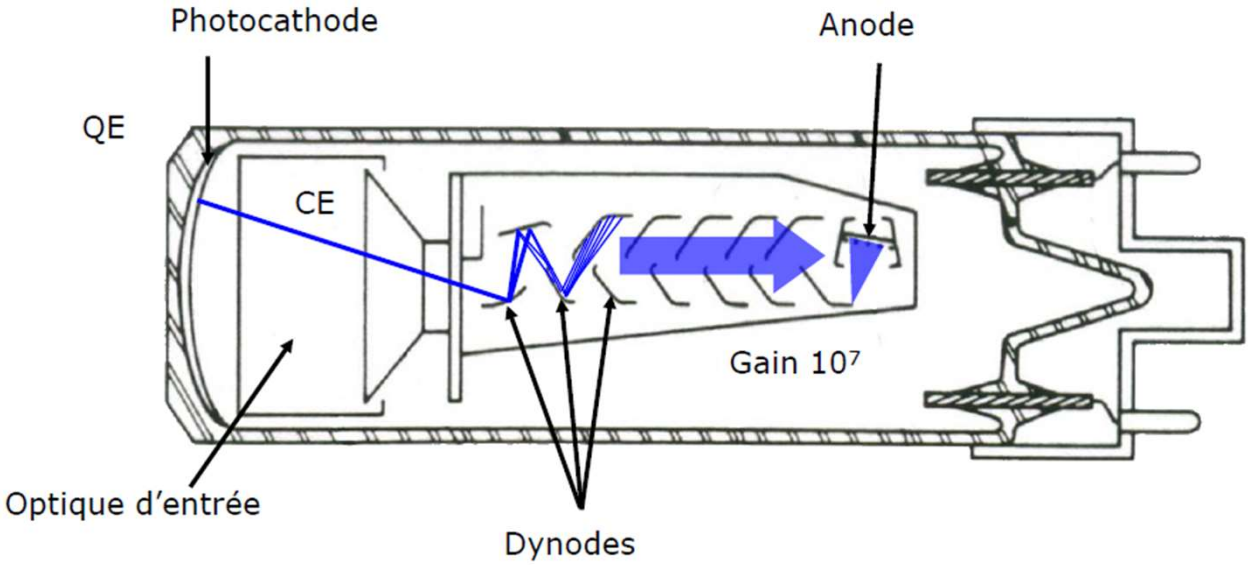
Détecteur Everhart-Thornley - Photomultiplicateur

- Le Photomultiplicateur (PM) est composé de:
  - d'une photocathode qui effectue la **conversion du flux de photons incidents en un flux d'électrons** par effet photoélectrique.
  - d'une optique d'entrée constituée d'une ou de plusieurs électrodes de focalisation et d'une électrode accélératrice. L'optique d'entrée est destinée à **concentrer tous les électrons issus de la photocathode sur la première électrode** du photomultiplicateur.
  - d'un **multiplicateur d'électrons** formé d'une succession d'électrodes appelées dynodes, lesquelles multiplient en cascade le nombre des électrons pénétrant dans le photomultiplicateur.
  - enfin, d'une **anode chargée de recueillir le flux d'électrons** issu de la dernière dynode du photomultiplicateur et sur laquelle est prélevé le signal de sortie.



3.4.a – Détecteurs d'électrons secondaires

Détecteur Everhart-Thornley - Photomultiplicateur





- **G** Gain: M dynodes, g_1~10, g_2..g_M~2 à 3 Gain ↑ 10^7

$$G = \prod_{i=1}^{M} g_i$$

- **QE**: efficacité quantique (20 à 40%@400nm)
- **CE**: efficacité de collection 1ere dynode > 80%
- **$N_{photons}$** : nb de photons arrivant sur la photocathode

- **q_e**: 1,6 x 10^{-19} C

Charge en sortie de photomultiplicateur:

$$Q_{tot} = N_{photons}.QE.CE.G.q_e$$

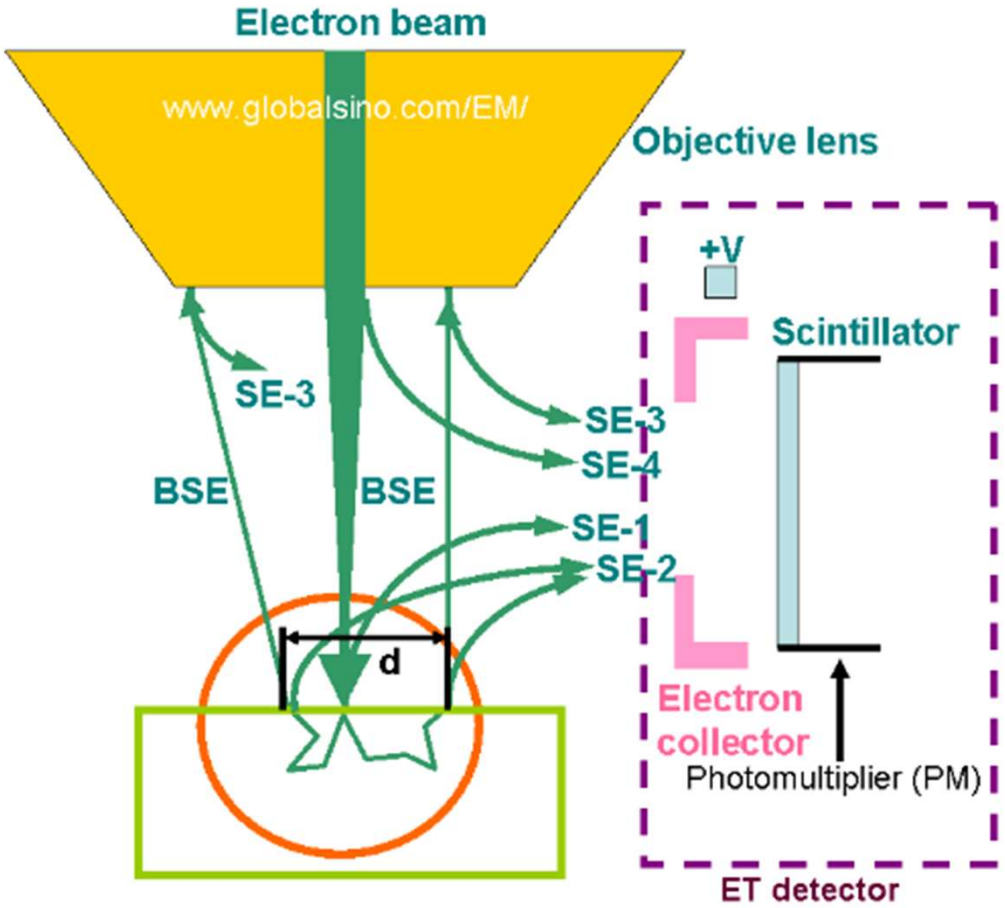


- Les photomultiplicateurs sont sensibles au champ magnétique,

même au champ magnétique terrestre (qques Gauss) -> blindage

3.4.a – Détecteurs d'électrons secondaires

Détecteur Everhart-Thornley – sensibilité aux électrons

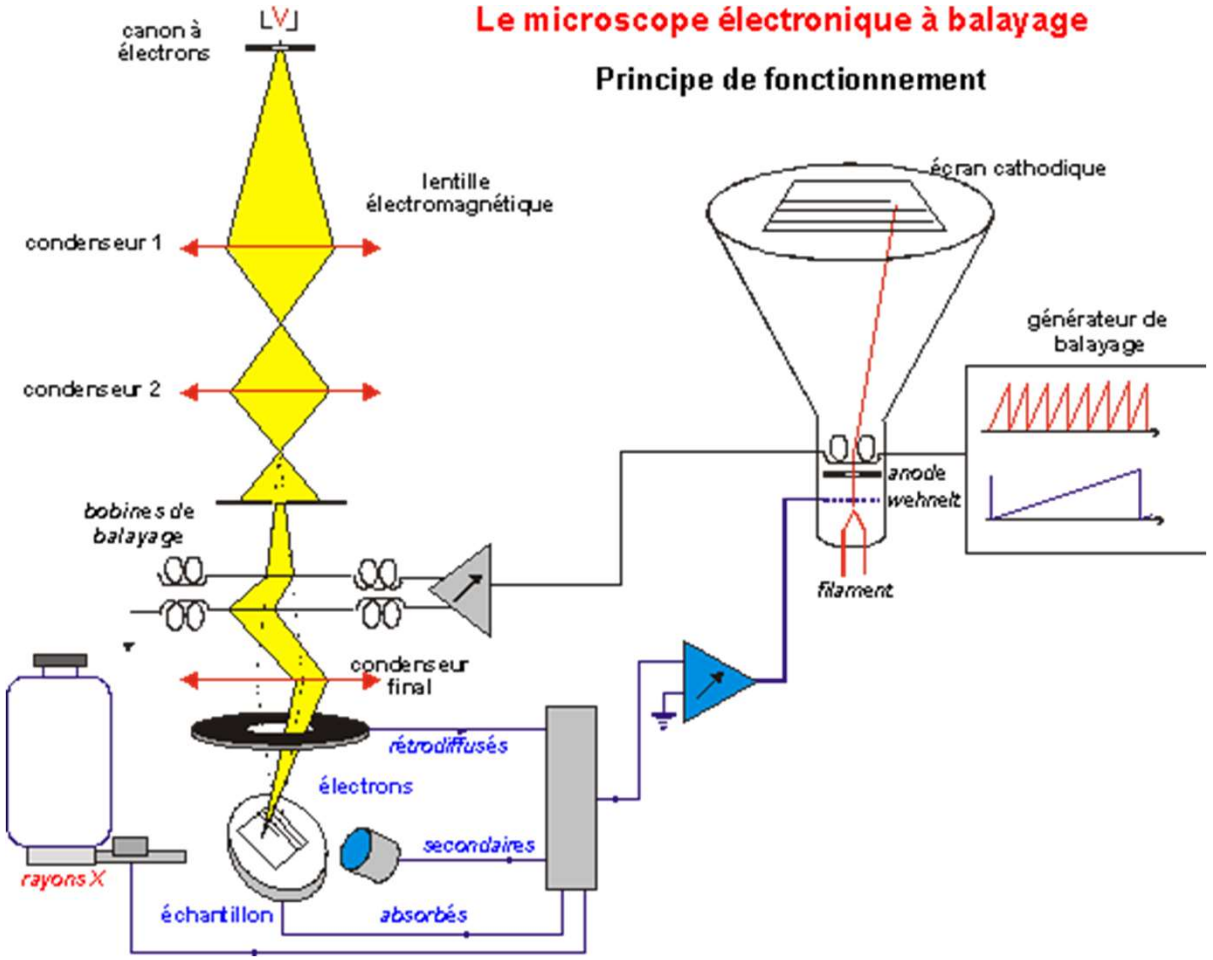


- Nature des électrons collectés par le détecteur Everhart-Thornley

- SE-1 = électrons secondaires purs
- SE-2 = électrons secondaires issus de l'interaction des électrons rétrodiffusés avec les atomes localisés à la surface du matériau >> SE-1
- SE-3 = Electrons secondaires issus de l'interaction des électrons rétrodiffusés avec des éléments du MEB >> SE-1
- SE-4 = électrons primaires déviés de leur trajectoire initiale >> SE-2

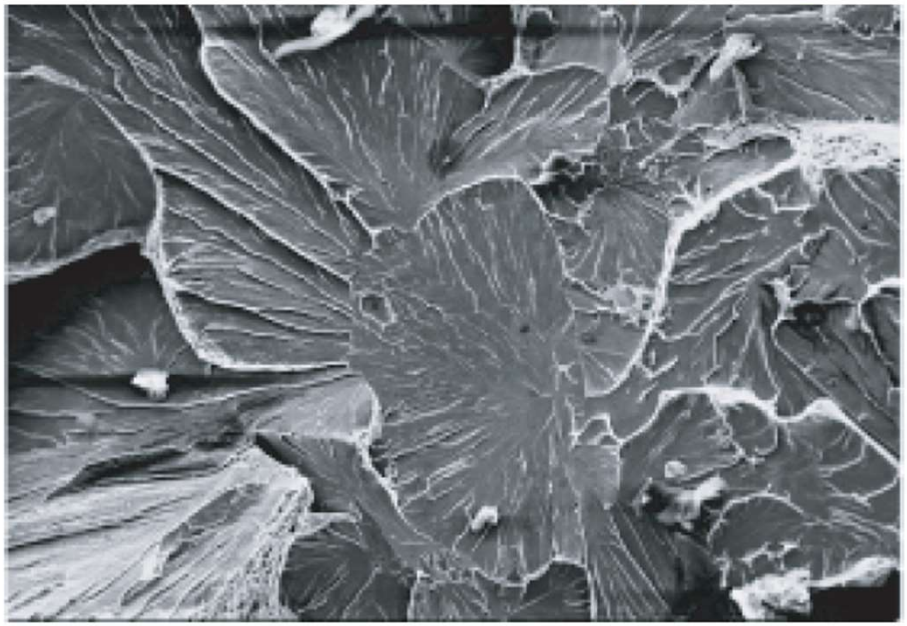
3.4.a – Détecteurs d'électrons secondaires

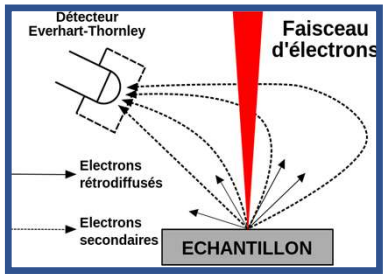
Détecteur Everhart-Thornley & imageries



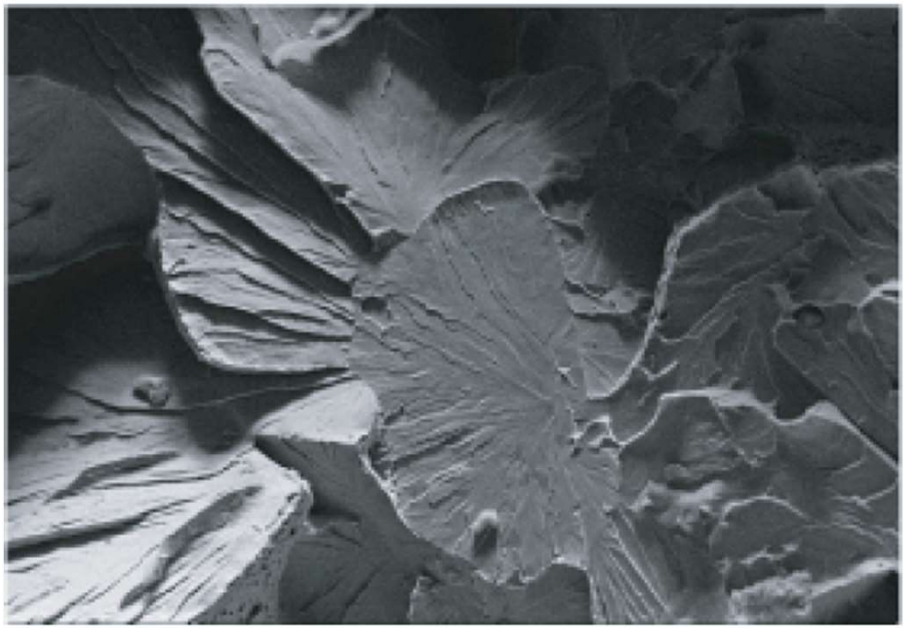
3.4.a – Détecteurs d'électrons secondaires

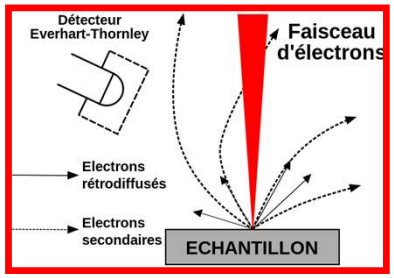
Détecteur Everhart-Thornley - Images





Polarisation positive : électrons secondaires

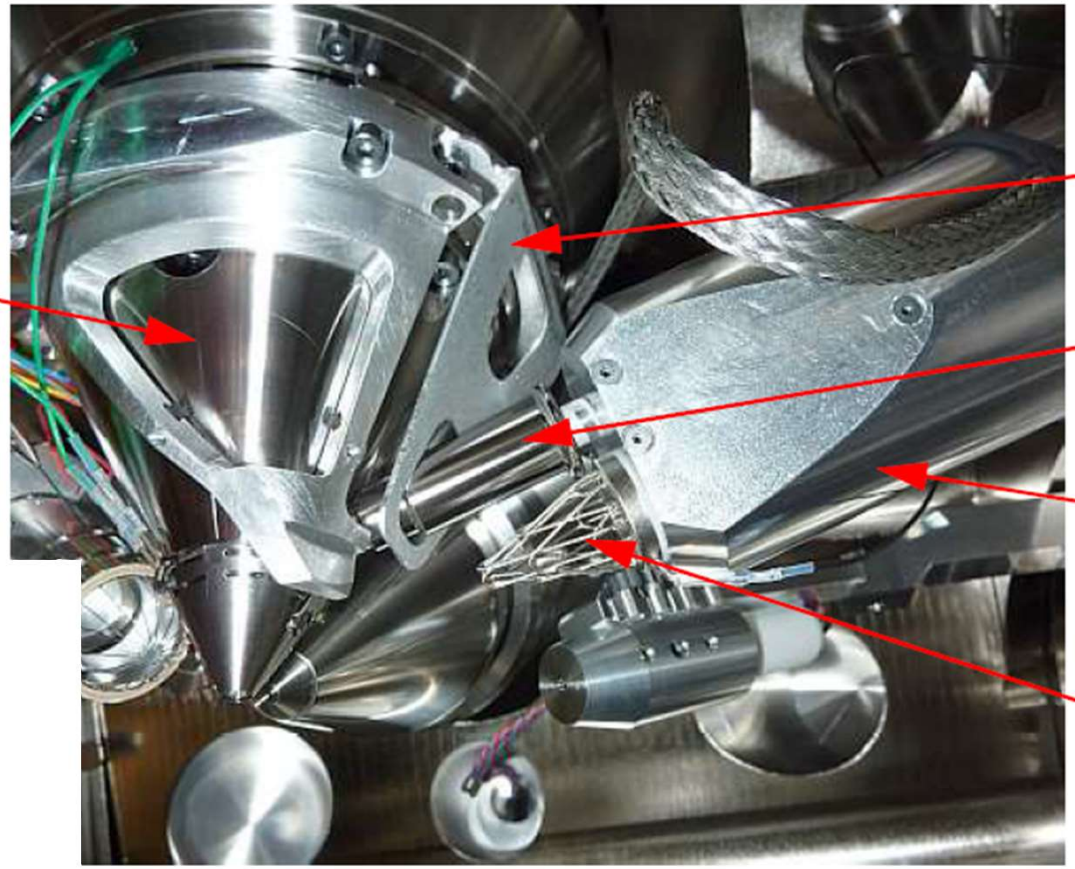


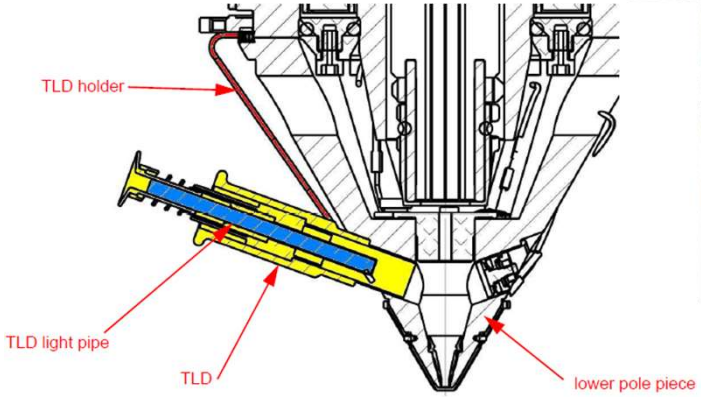


Polarisation négative : électrons rétrodiffusés

3.4.a – Détecteurs d'électrons secondaires

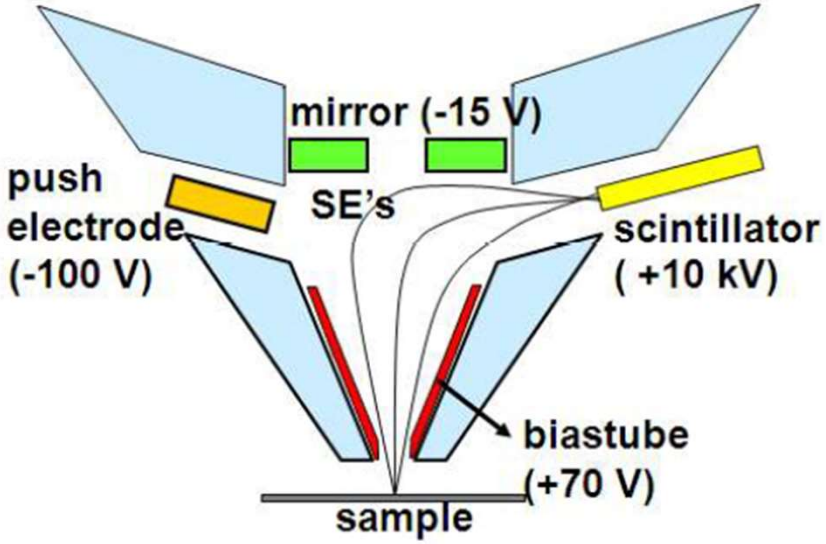
Détecteur Everhart-Thornley – Position(s) dans le MEB



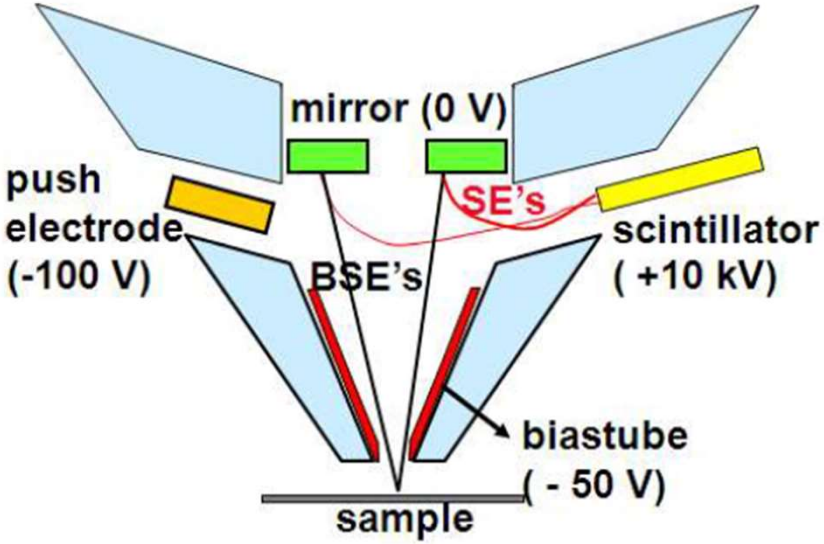


3.4.a – Détecteurs d'électrons secondaires

Détecteur Everhart-Thornley – Position(s) dans le MEB



Collection des électrons secondaires
(mode in lense)

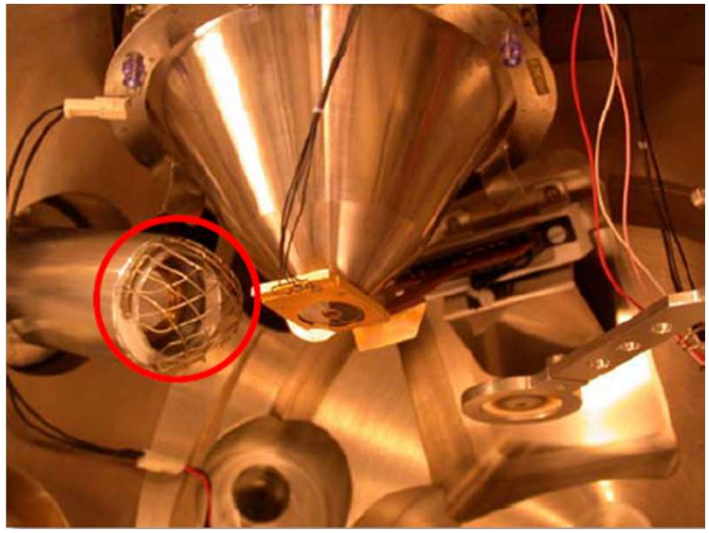


Collection des électrons rétrodiffusés
(mode in lense)

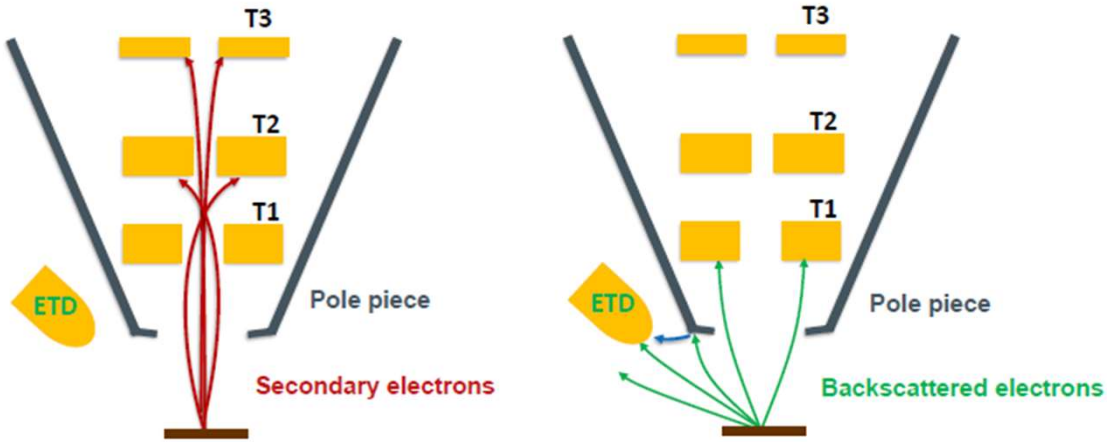
3.4.a – Détecteurs d'électrons secondaires

Détecteur Everhart-Thornley – Position(s) dans le MEB

Position classique



Détecteurs dits « in lense »



ETD: Backscattered electrons (low angles) - topography

T1: Backscattered electrons – high angle – compositional contrast

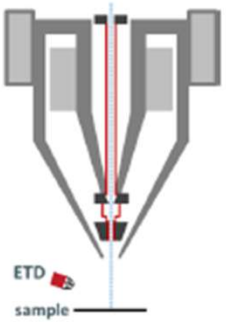
T2: Secondary electrons (middle angles and energies) - surface

T3: Secondary electrons (high angles and low energies) - top surface

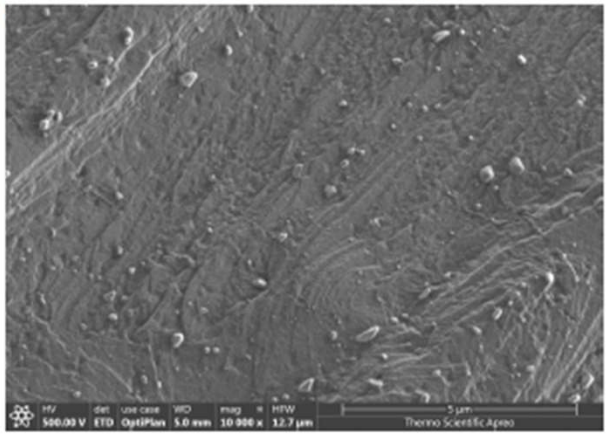
3.4.a – Détecteurs d'électrons secondaires

Détecteur Everhart-Thornley - Images

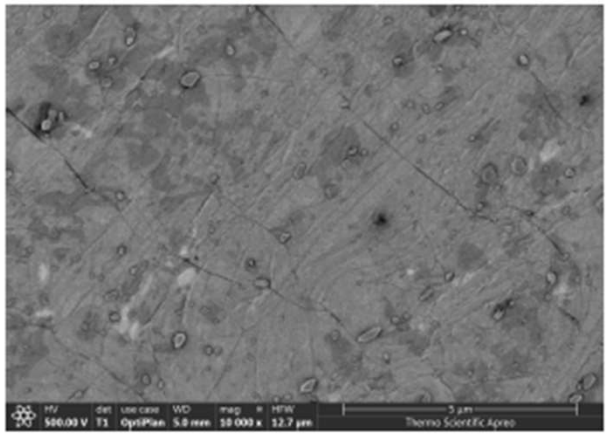
Topography



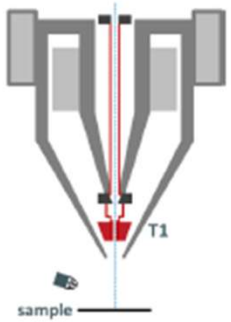
ETD, 500 eV Landing Energy



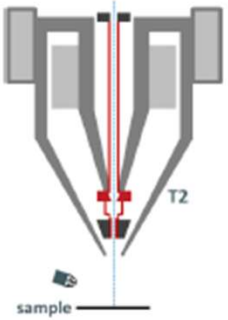
T1, 500 eV Landing Energy



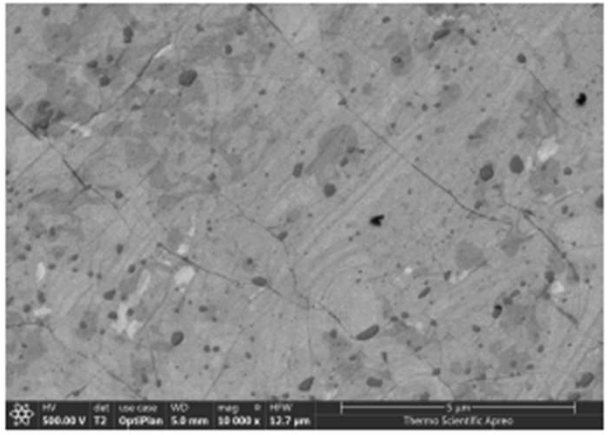
Material Contrast



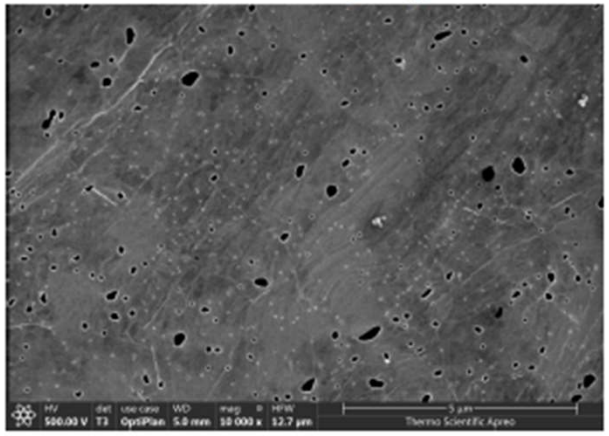
Enhanced Material Contrast



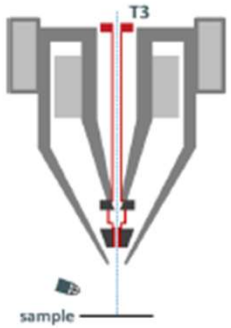
T2, 500 eV Landing Energy



T3, 500 eV Landing Energy

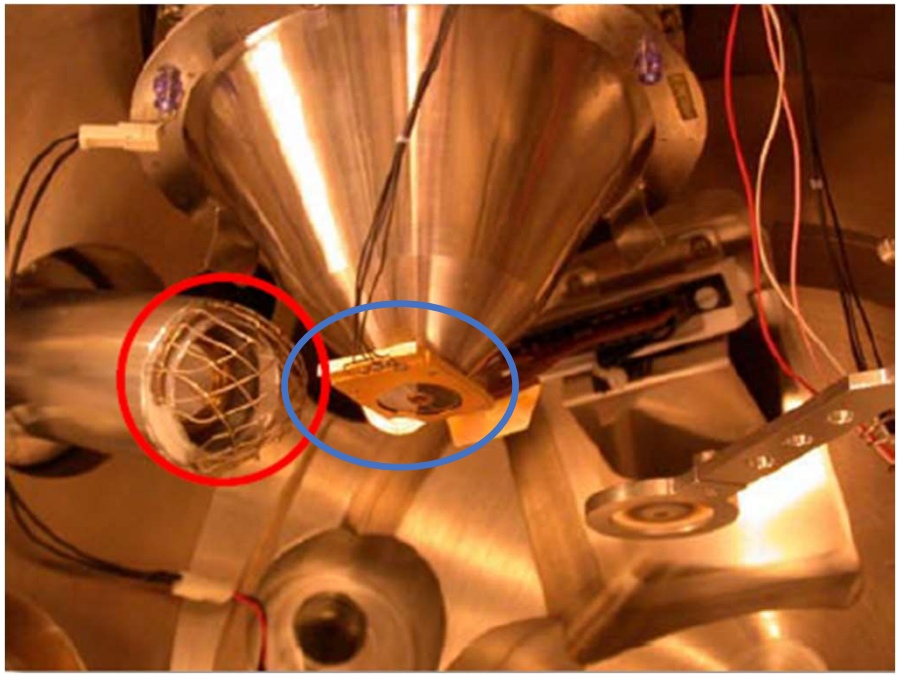


Uppermost Surface



3.4.b – Détecteurs d'électrons rétrodiffusés

Détecteur de BSE de type « diode silicium » - Physique



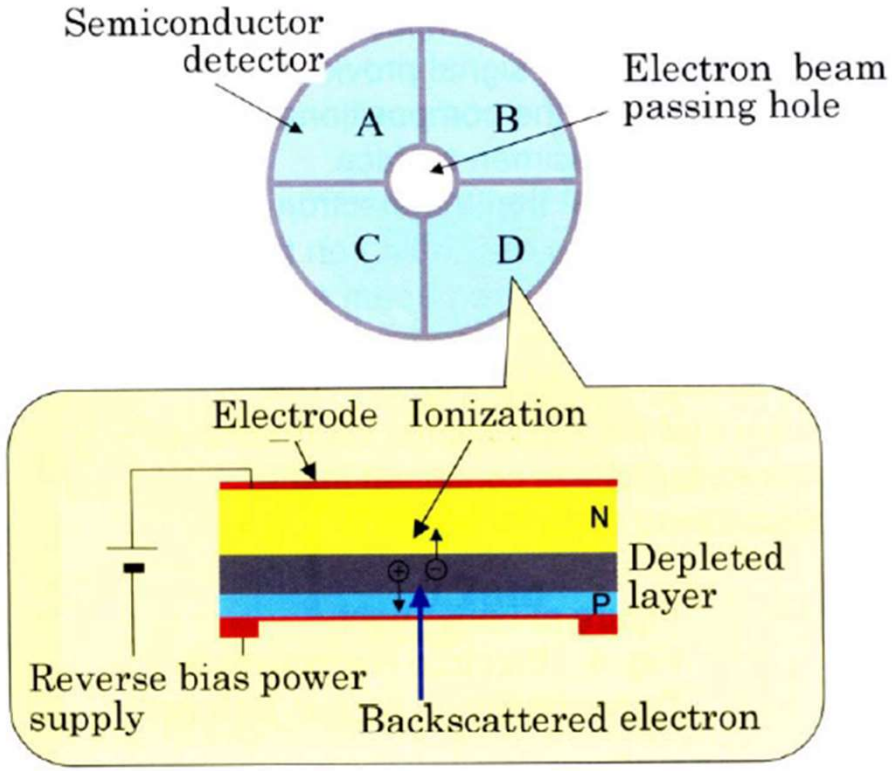


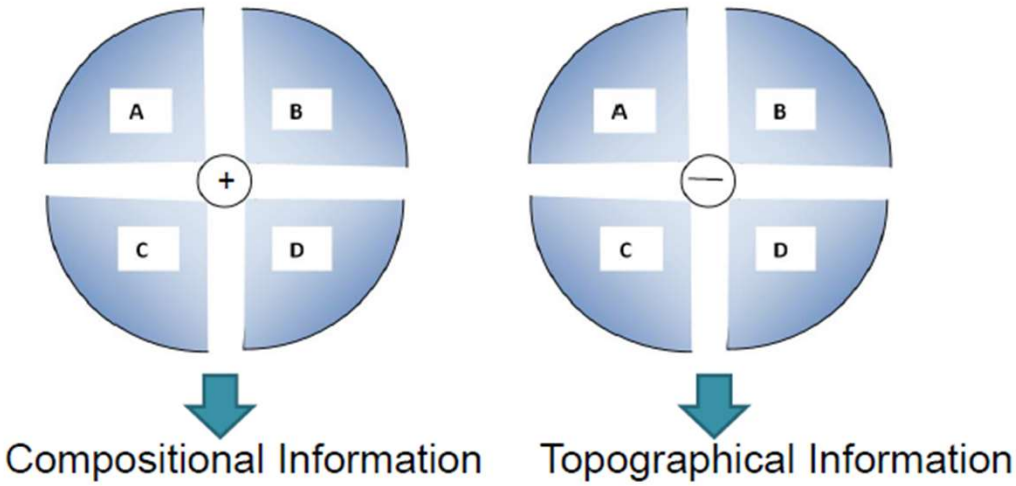
- Composé de quadrants ou de secteurs ou concentriques
- Spécifique pour les électrons rétrodiffusés = particules chargées de « haute » énergie (~1 à 30 KV)
- Contraste de composition chimique locale (interactions élastiques de électrons primaires avec les noyaux de atomes)

3.4.b – Détecteurs d'électrons rétrodiffusés

Détecteur BSE de type « diode silicium » - 2 ou 4 quadrants

- Détecteur à semi-conducteur

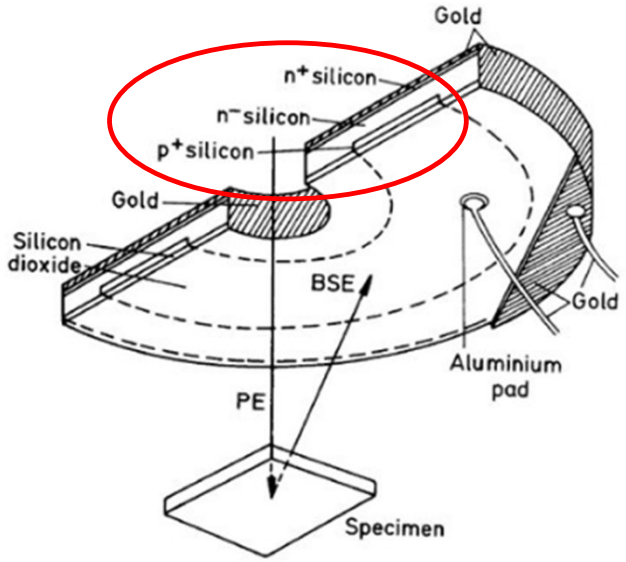




3.4.b – Détecteurs d'électrons rétrodiffusés

Détecteur BSE de type « diode silicium » - 2 ou 4 quadrants

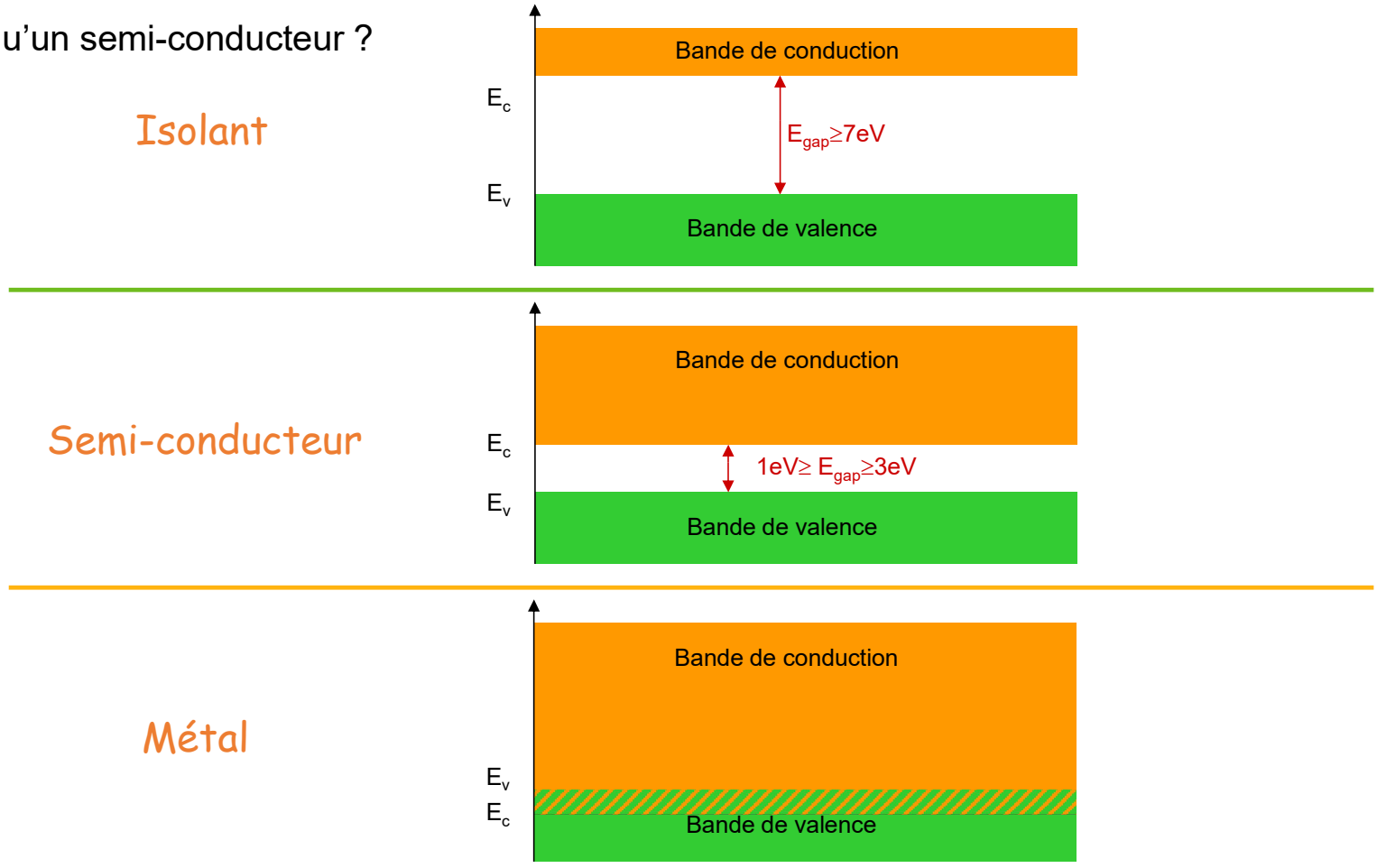
- Ils sont constitués d'un matériau semi-conducteur dopé (généralement du silicium)
- Le principe des détecteurs à semi-conducteur repose sur la génération de paires électron-trou dans un semi-conducteur par les électrons BSE incidents.
- En d'autres termes : Les électrons BSE qui atteignent le détecteur excitent les électrons du silicium, créant ainsi une paire électron-trou.
- Pour former une paire électron-trou dans le silicium, il faut une énergie de 3,6 eV et le nombre de paires électron-trou générées est proportionnel à l'énergie des électrons incidents.
- En outre, les détecteurs à semi-conducteurs ne sont sensibles qu'aux électrons de haute énergie, raison pour laquelle ils ne sont utilisés que pour la détection d'électrons rétrodiffusés.



3.4.b – Détecteurs d'électrons rétrodiffusés

Détecteur BSE de type « diode silicium » - Effets du dopage n ou p

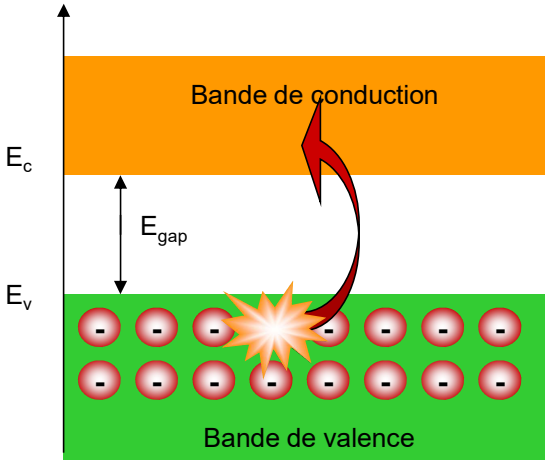
- Qu'est-ce qu'un semi-conducteur ?

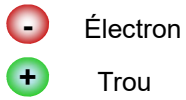


3.4.b – Détecteurs d'électrons rétrodiffusés

Détecteur BSE de type « diode silicium » - Effets du dopage n ou p

- Principe de fonctionnement





$$Q = n\frac{E.e}{\overline{W}.C}$$

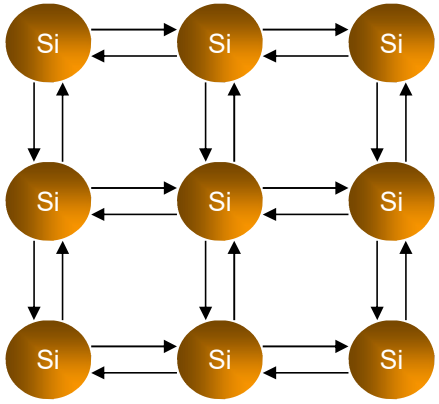
n : efficacité de collection
E : énergie cédée du milieu
e : charge de l'électron
$\overline{W}$: énergie moyenne de création d'une paire électron-trou
C : capacité du détecteur
Q : quantité d'électrons collectés

3.4.b – Détecteurs d'électrons rétrodiffusés

Détecteur BSE de type « diode silicium » - Effets du dopage n ou p

- Différents types de semi-conducteurs

Cristal intrinsèque



Semi-conducteur de type n

Champ électrique :
Les électrons de la bande de conduction se déplacent vers le pôle positif
Conduction par les électrons

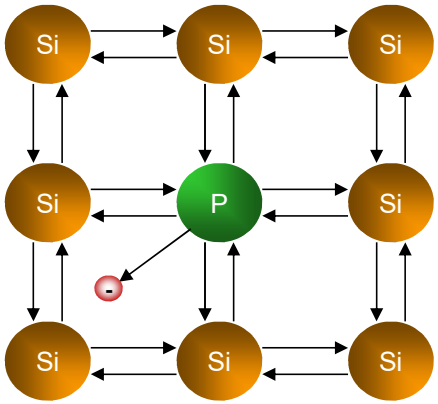
Semi-conducteur de type p

Champ électrique :
Les "trous" de la bande de valence se déplacent vers le pôle négatif
Conduction par les "trous"

3.4.b – Détecteurs d'électrons rétrodiffusés

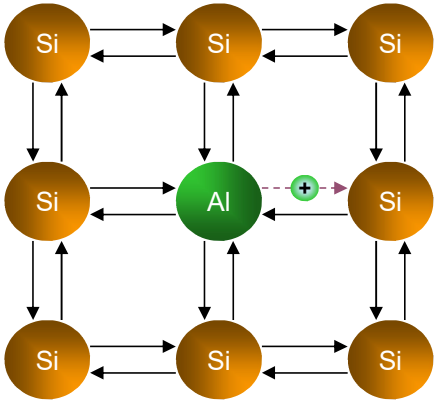
Détecteur BSE de type « diode silicium » - Effets du dopage n ou p

- Semi-conducteurs extrinsèques



Type n
Porteurs majoritaires : électrons

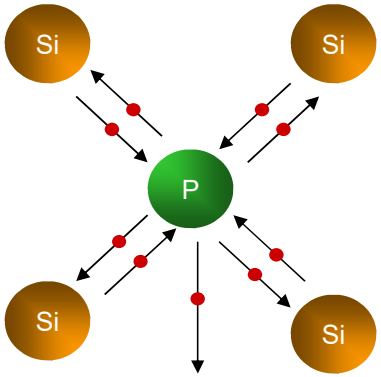
Type p
Porteurs majoritaires : trous

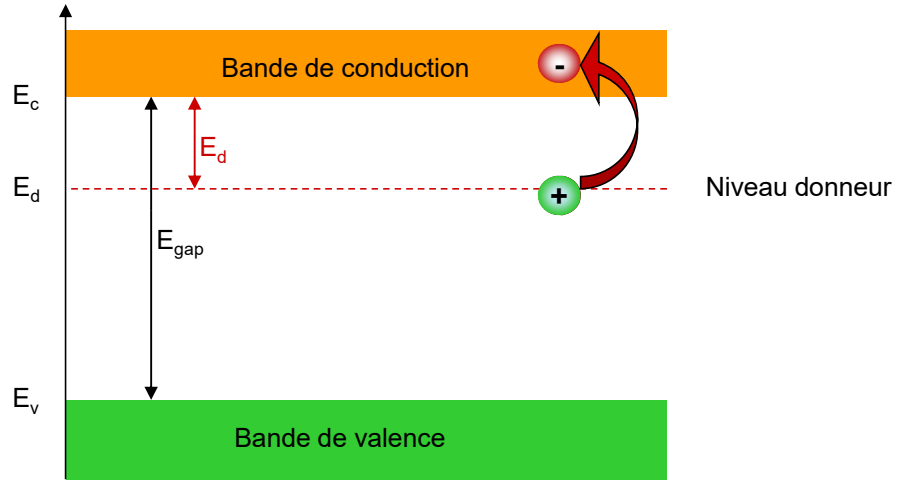


3.4.b – Détecteurs d'électrons rétrodiffusés

Détecteur BSE de type « diode silicium » - Effets du dopage n ou p

- Semi-conducteurs extrinsèques de type n





Dans le Silicium (T = 300°)

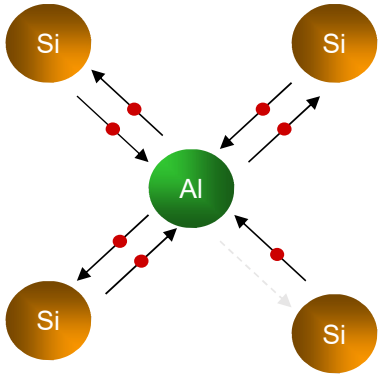
	Porteurs intrinsèques	=	10^{10} cm^{-3}		
	Sites donneurs	=	10^{17} cm^{-3}	(2 ppm)	Fixes
($n \cdot p = n_i \cdot p_i$)	Electrons de conduction	=	10^{17} cm^{-3}		Majoritaires
	Trous	=	10^{3} cm^{-3}		Minoritaires

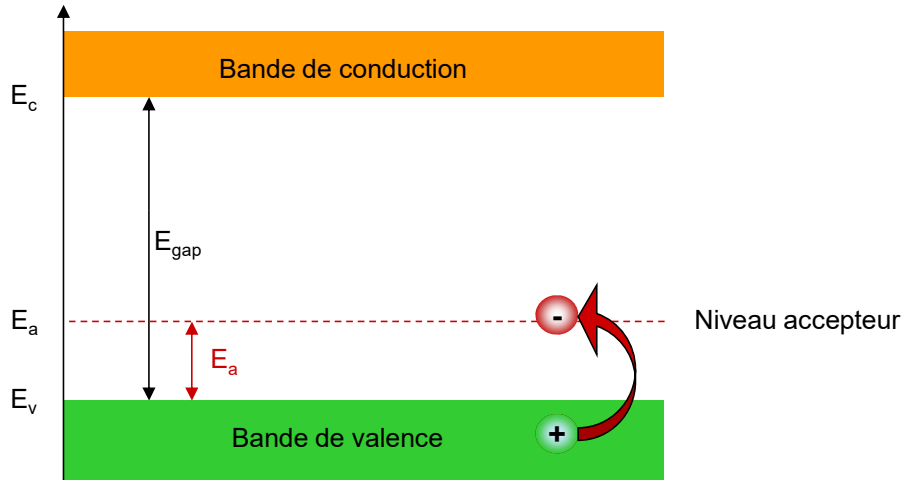
Type n
Porteurs majoritaires : électrons

3.4.b – Détecteurs d'électrons rétrodiffusés

Détecteur BSE de type « diode silicium » - Effets du dopage n ou p

- Semi-conducteurs extrinsèques de type p





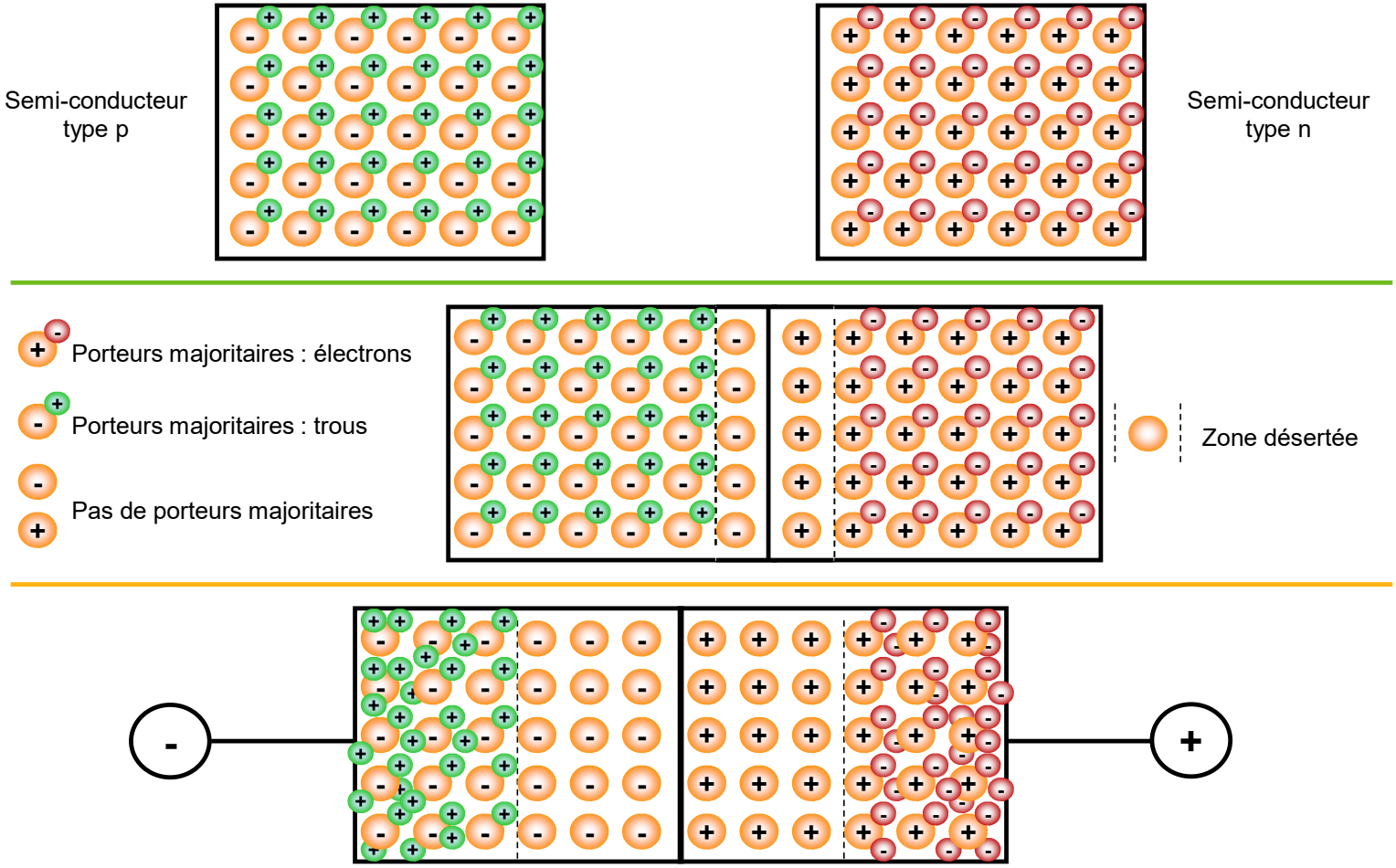
Dans le Silicium (T = 300°)

	Porteurs intrinsèques	=	10^{10} cm^{-3}		
	Sites accepteurs	=	10^{17} cm^{-3}	(2 ppm)	Fixes
($n \cdot p = n_i \cdot p_i$)	Trous	=	10^{17} cm^{-3}		Majoritaires
	Electrons de valence	=	10^{3} cm^{-3}		Minoritaires

Type p
Porteurs majoritaires : trous

3.4.b – Détecteurs d'électrons rétrodiffusés

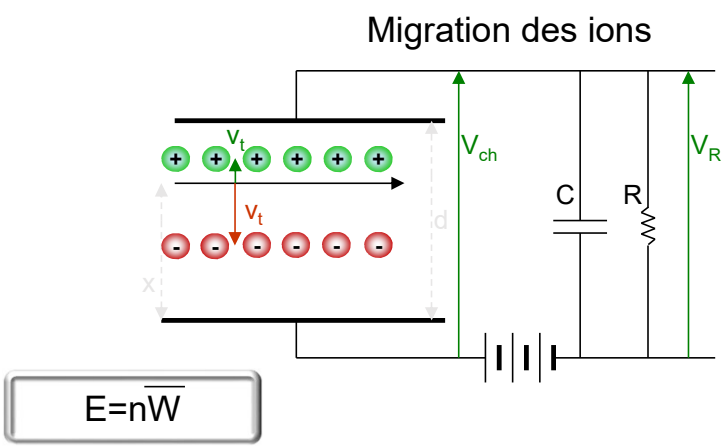
Détecteur BSE de type « diode silicium » - Jonction & polarisation

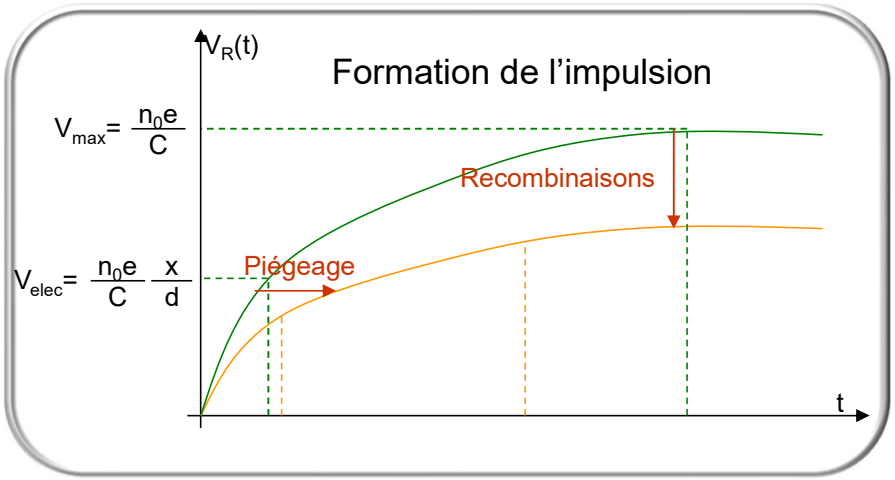


3.4.b – Détecteurs d'électrons rétrodiffusés

Détecteur BSE de type « diode silicium » - Jonction & polarisation

- Le détecteur utilise la migration des charges

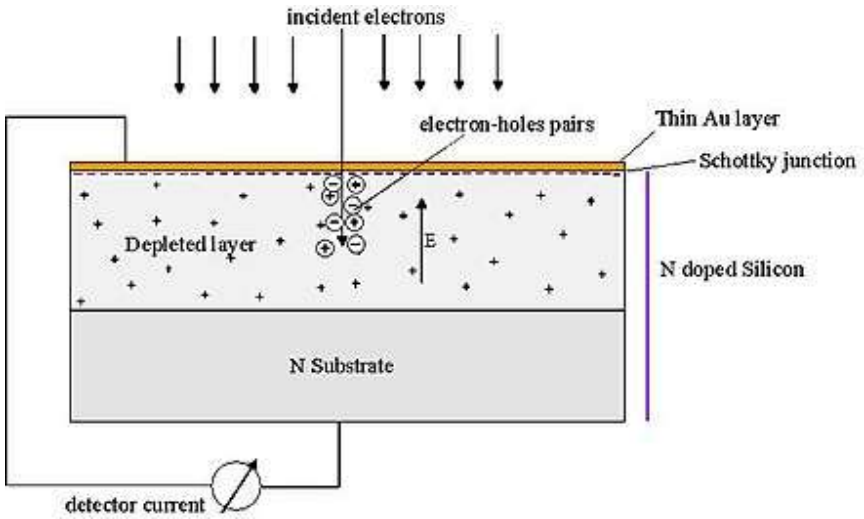




Gaz	Densité ($g.cm^{-3}$)	$\overline{W}$ (eV)	E 1e ionisation (eV)	Mobilité ⊖ (cm^2/V_{-s})	Mobilité ⊕ (cm^2/V_{-s})
Ar	0.00178	27 (300°K)	16 (300°K)	1000 (300°K)	1 (300°K)
Si	2.32	3.76 (77°K)	1.15 (300°K) 1.165 (0°K)	1350 (300°K) 2.1e4 (77°K)	480 (300°K) 3.6e4 (77°K)
Ge	5.34	2.96 (77°K)	0.665 (300°K) 0.746 (0°K)	3900 (300°K) 3.6e4 (77°K)	1900 (300°K) 4.2e4 (77°K)

3.4.b – Détecteurs d'électrons rétrodiffusés

Détecteur BSE de type « diode silicium »



Le gain du détecteur est donné par

$$G = \frac{E}{e_i}(1 - k\,\eta)$$

avec

E est l'énergie des électrons incidents sur le détecteur

e_i est l'énergie nécessaire pour créer une paire électron-trou (3.6 eV pour le silicium)

η est la fraction d'électrons retrodiffusés à partir du détecteur (0.164 pour Si)

k est un coefficient tel que kE est l'énergie moyenne des électrons retrodiffusés (typ 0.5)

Gain du détecteur

Énergie des électrons E(eV)	Gain
20	5100
15	2800
9	2300

3.4.b – Détecteurs d'électrons rétrodiffusés

Détecteur BSE de type « diode silicium » - 2 ou 4 quadrants - images

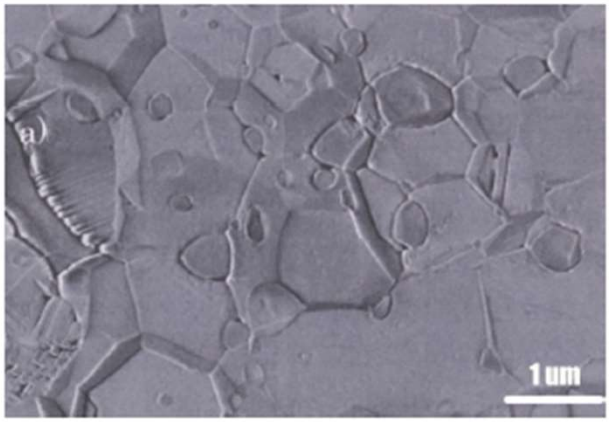


Fig: SE image of Ceramic

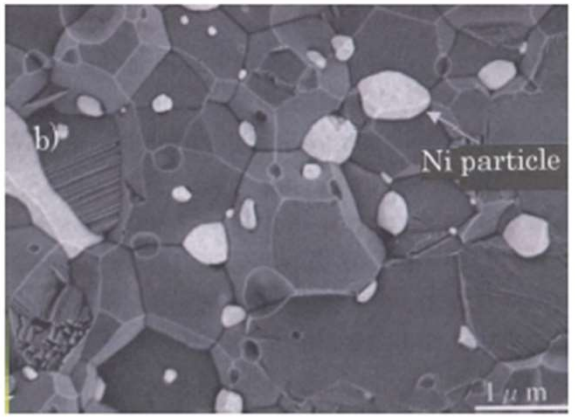
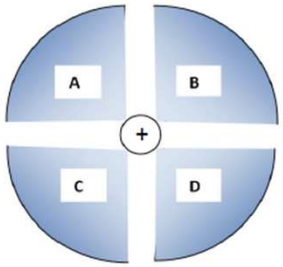
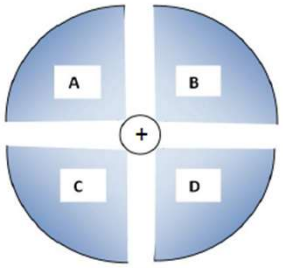


Fig: BSE image of Ceramic



Compositional Information



Compositional Information

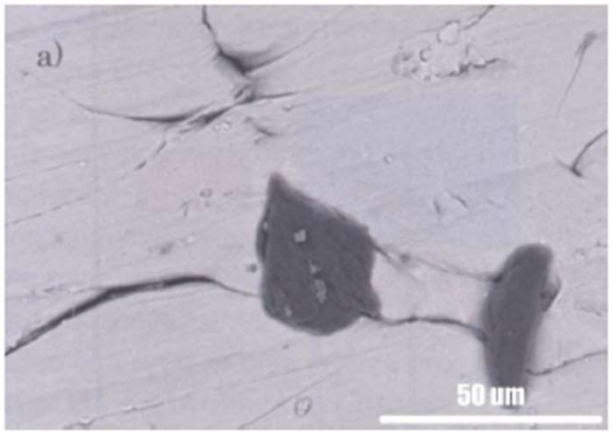


Fig: Signal added image (GMR)

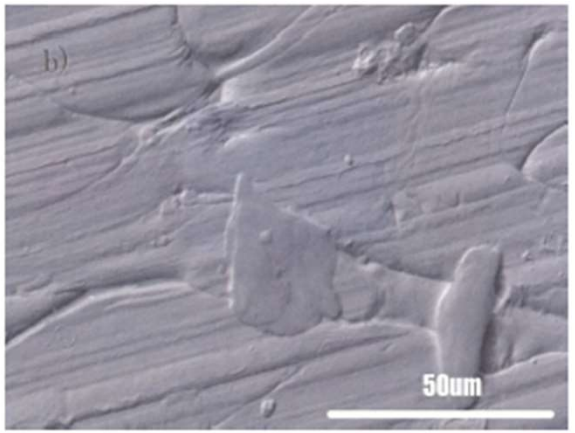
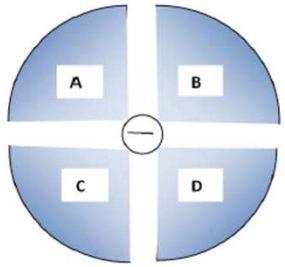


Fig: Signal subtracted image (GMR)

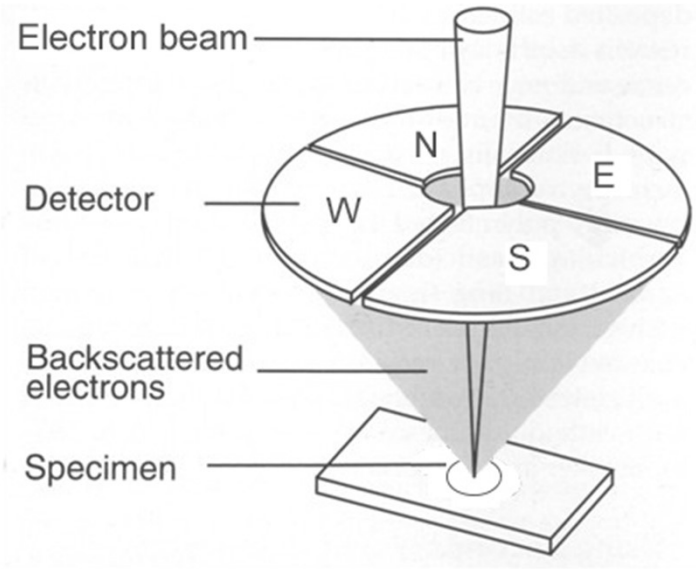


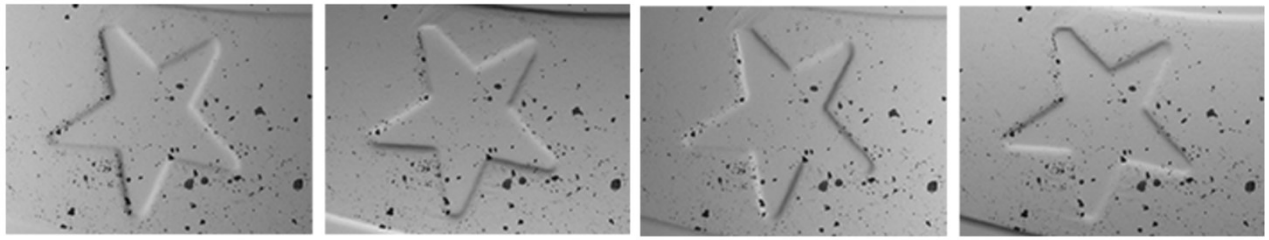
Topographical Information

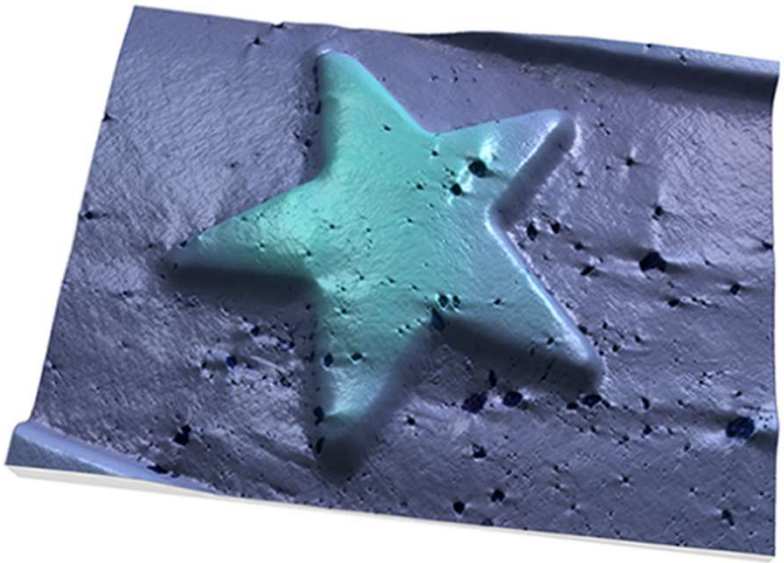
3.4.b – Détecteurs d'électrons rétrodiffusés

Détecteur BSE de type « diode silicium » - 2 ou 4 quadrants – images 3D

- Chaque quadrant « voit » l'échantillon avec un angle différent

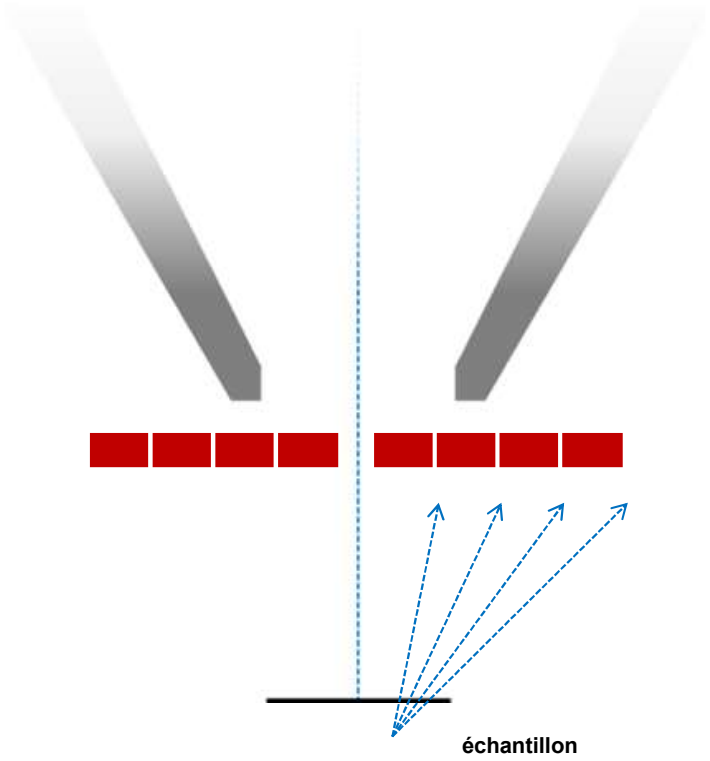




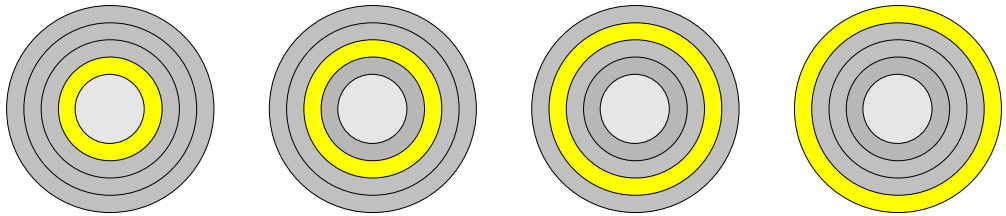


3.4.b – Détecteurs d'électrons rétrodiffusés

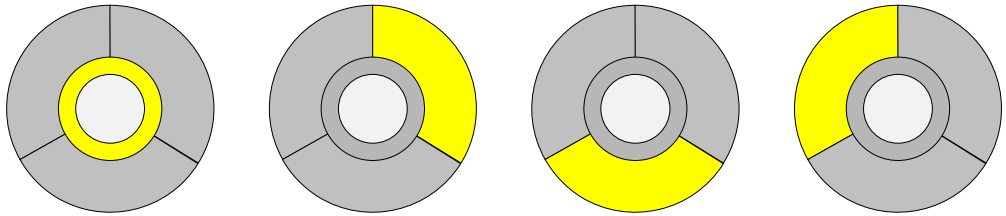
Détecteur BSE de type Directional Backscattered Détecteur (DBS)



- Contraste réglable pour chaque secteur
- Détection simultanée
- Sensibilité basse tension (100eV w/BD*)
- Sélection des segments par le logiciel*
  - Concentric Backscattered Détecteur (CBS)

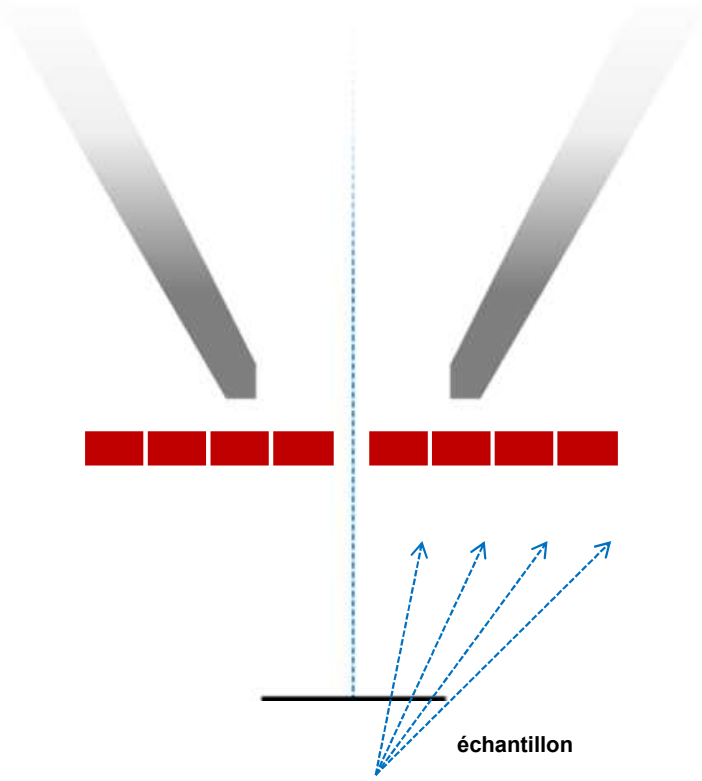


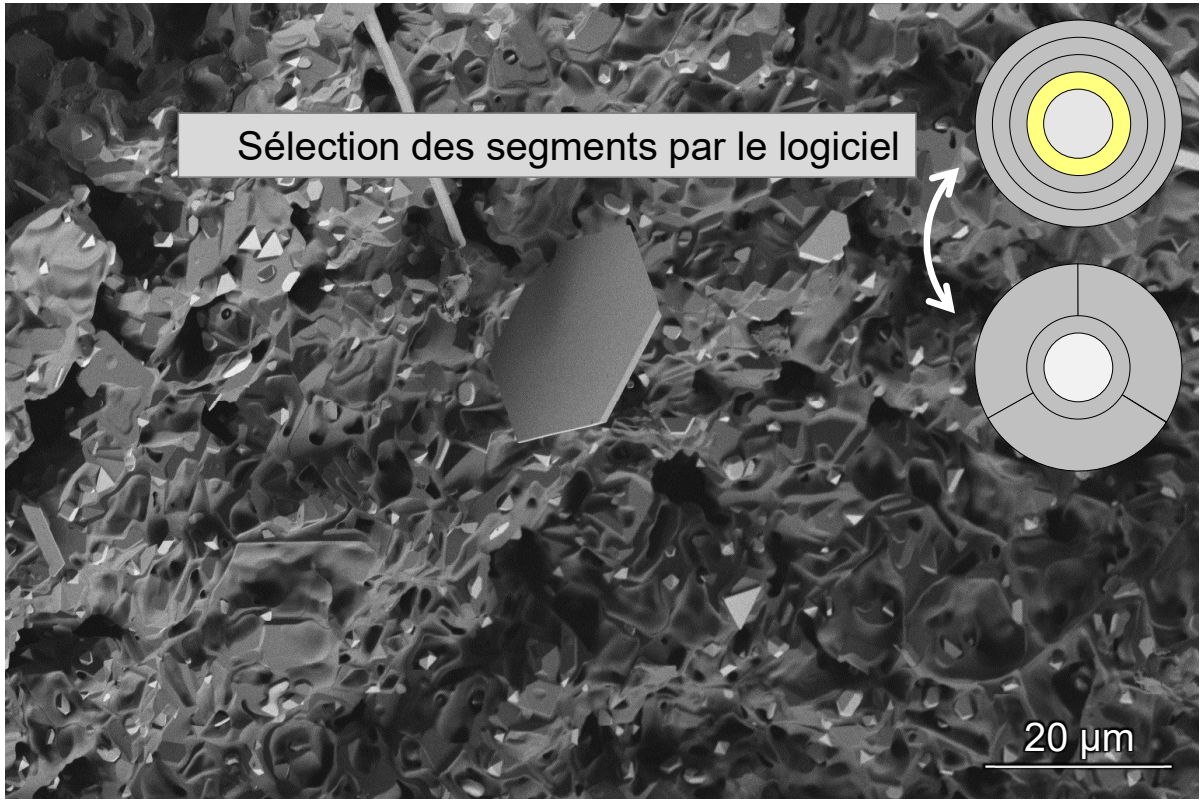
  - Angular Backscattered Détecteur (ABS)
    - segmentation ABS peut être utilisée pour la reconstruction 3D



3.4.b – Détecteurs d'électrons rétrodiffusés

Détecteur BSE de type Directional Backscattered Détecteur (DBS)

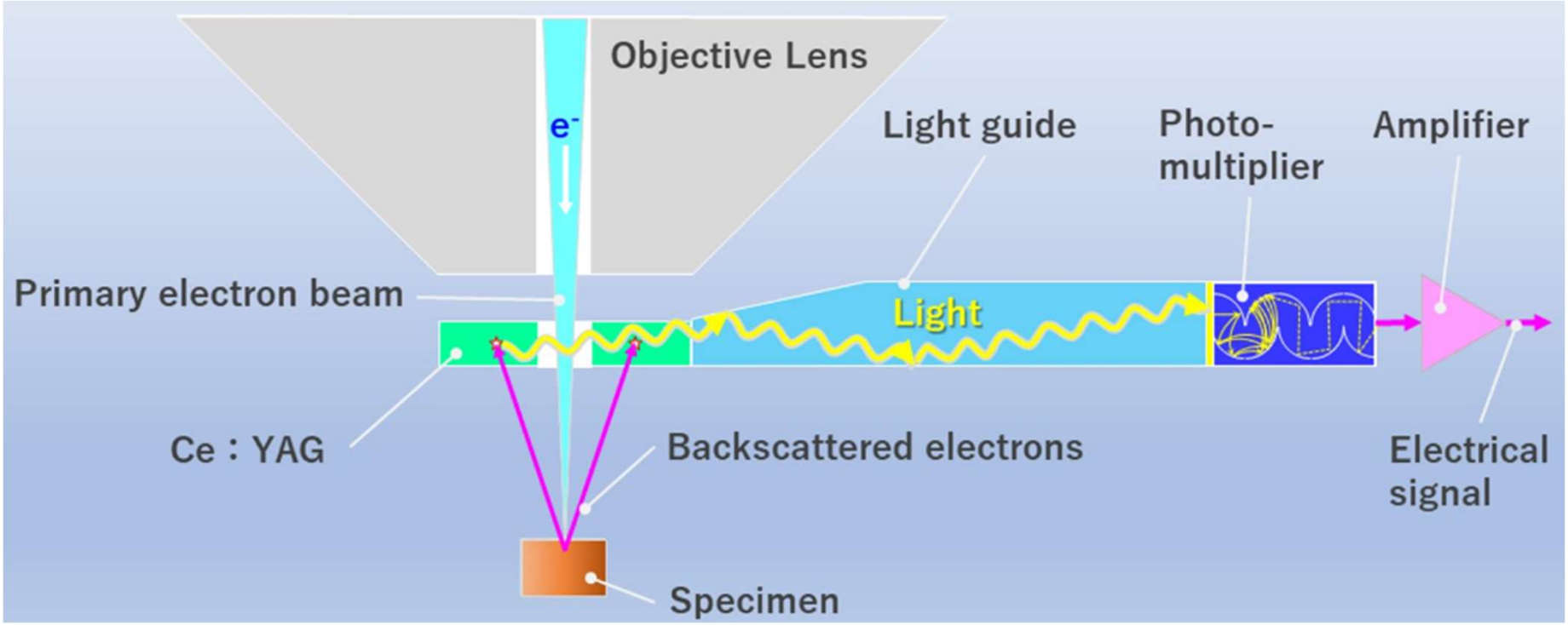




Sample: Ceramic with Pt particles (part of a failed heating stage). Images: Adrian Sandu

3.4.b – Détecteurs d'électrons rétrodiffusés

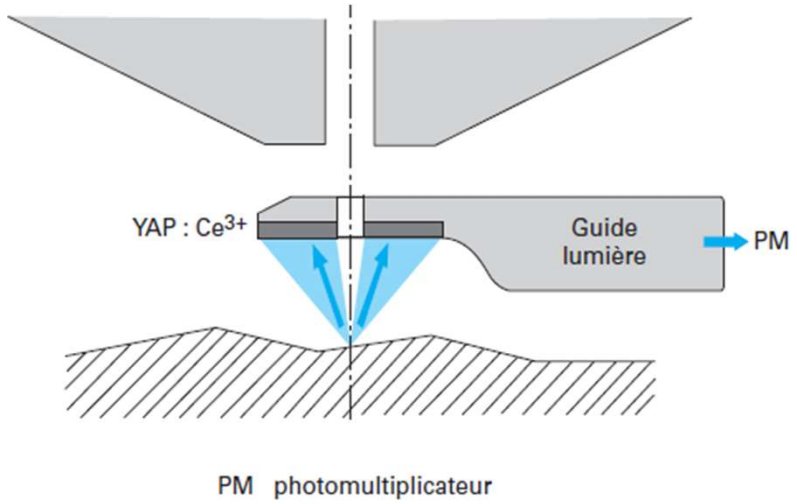
Détecteur de BSE de type scintillateur (YAG)



3.4.b – Détecteurs d'électrons rétrodiffusés

Détecteur de BSE de type scintillateur (YAG)

- Détecteur d'électrons rétrodiffusés (BSE) utilisant un cristal de grenat d'yttrium et d'aluminium ($Y_3Al_5O_{12}$), abrégé en YAG, auquel on a ajouté du cérium (Ce) en tant que matériau actif fluorescent (on parle ici de "Ce : YAG").
- **Principe** : Les électrons rétrodiffusés se dirigent vers le détecteur "Ce : YAG" placé juste au-dessus de l'échantillon. Ensuite, la lumière générée par fluorescence atteint un tube photomultiplicateur via un guide de lumière. La lumière est convertie en électrons à la photocathode et les électrons sont multipliés. Les électrons multipliés atteignent l'anode et deviennent un signal électrique. Le signal électrique est ensuite amplifié. Étant donné que le "Ce : YAG" a un temps d'atténuation court (environ 70 ns) de la fluorescence, le temps de réponse du détecteur d'ESB YAG est plus d'un ordre de grandeur plus court que celui du détecteur d'ESB à semi-conducteur.

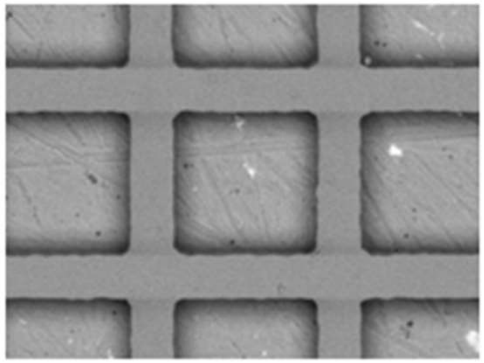
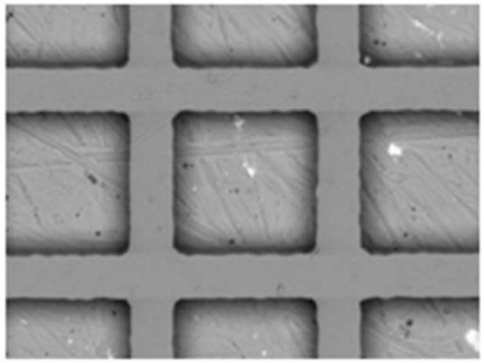
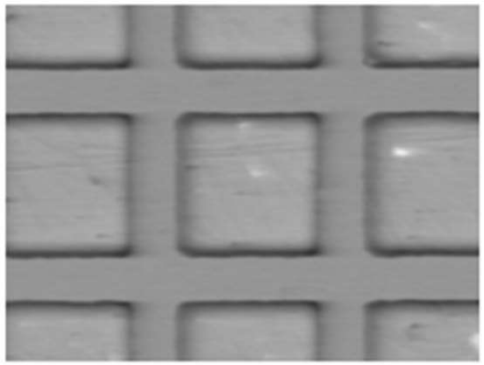
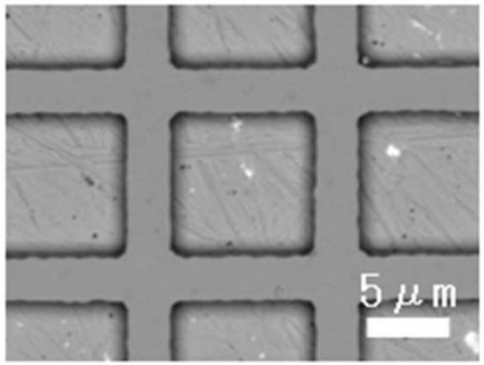


PM photomultiplicateur

- **Avantage principal** : Comme le détecteur à semi-conducteur a un long temps de réponse (vitesse de réponse lente), l'image de l'échantillon est floue à une vitesse de balayage rapide. Le détecteur BSE YAG est utilisé pour éviter ce phénomène.

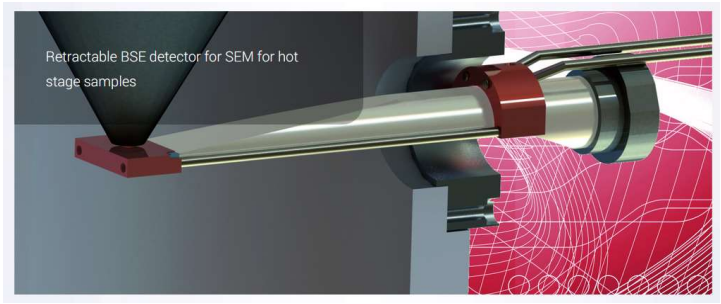
3.4.b – Détecteurs d'électrons rétrodiffusés

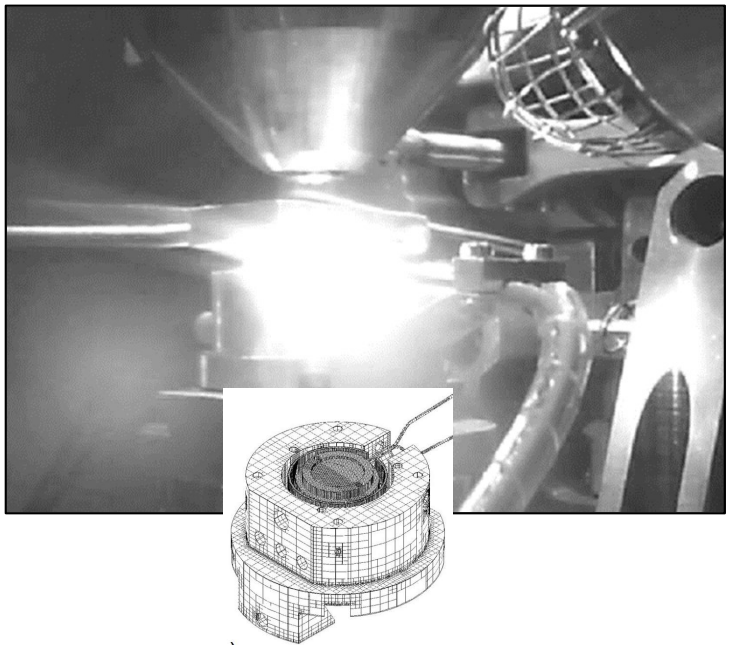
Détecteur de BSE de type scintillateur (YAG) - images

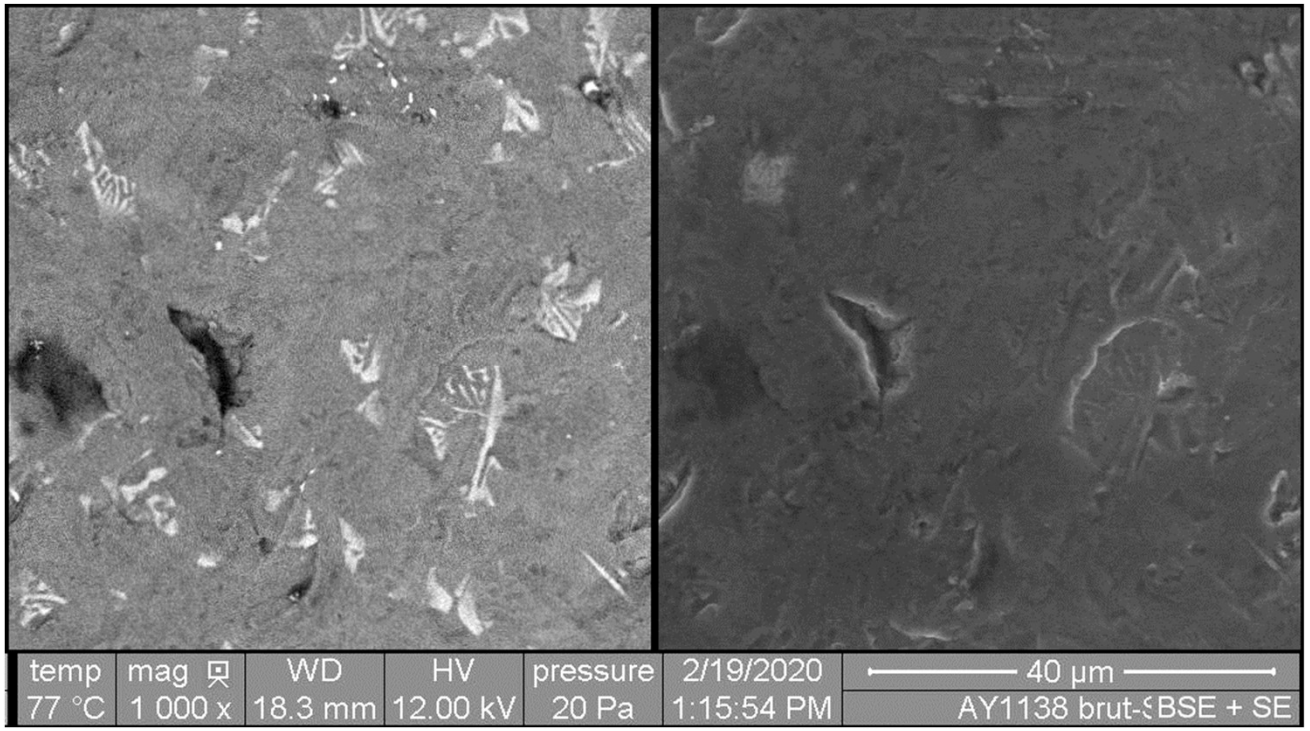
BSE Detector	Scanning speed (Dwell time/pixel)	
	Fast (0.2 μs)	Slow (3 μs)
YAG		
Semiconductor		

3.4.b – Détecteurs d'électrons rétrodiffusés

Détecteur de BSE de type scintillateur (YAG) – images à haute température





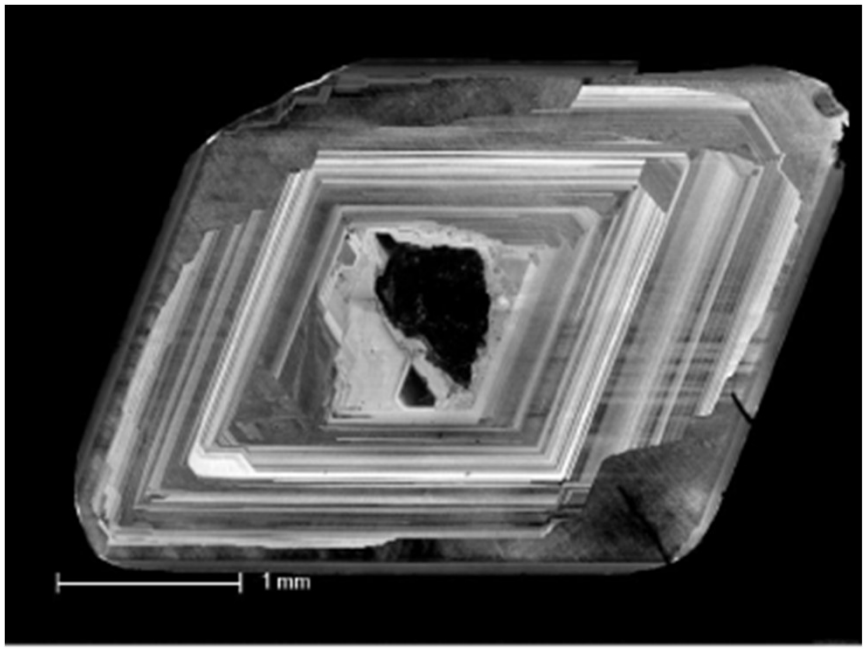


- Imageries SE et BSE en parallèle
- Réactivité avec des gaz
- Vitesse d'acquisition rapide (25 images/s – 1024 pxls avec un bon rapport signal/bruit)

3.4.c – Détecteurs de cathodoluminescence

Détecteur de cathodoluminescence (CLD) – Origine et collection du signal

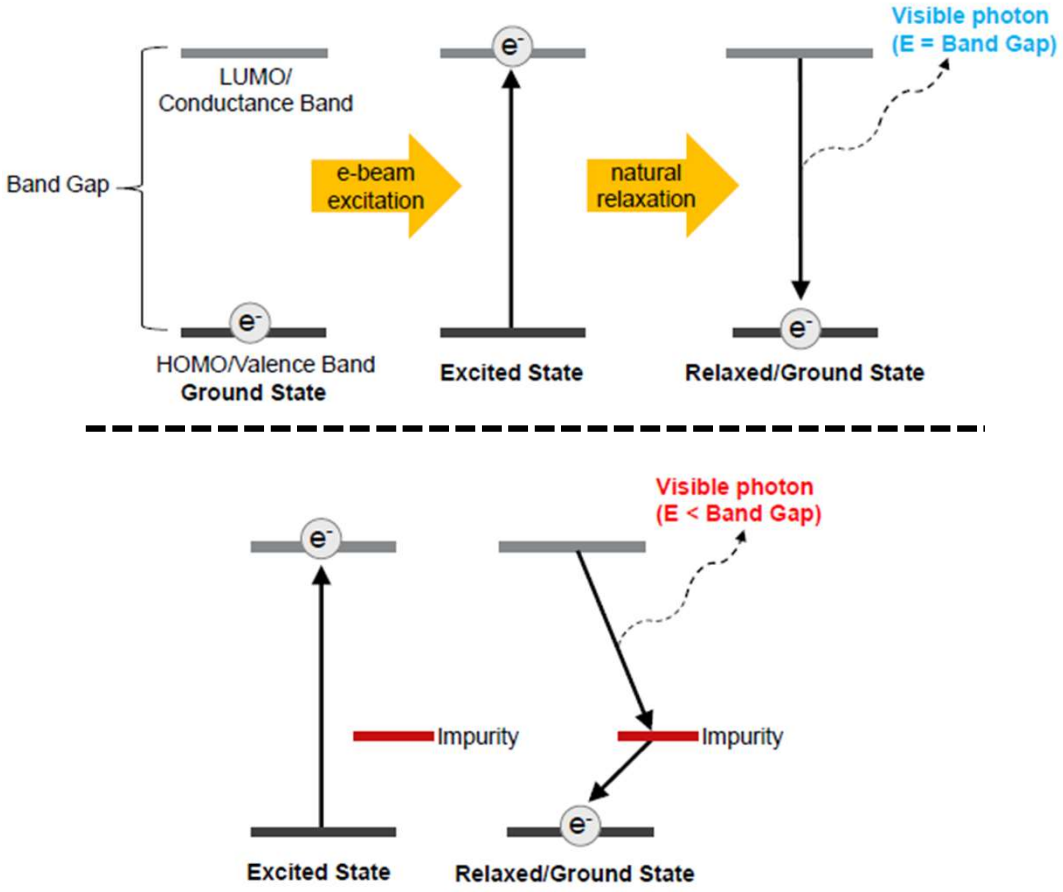


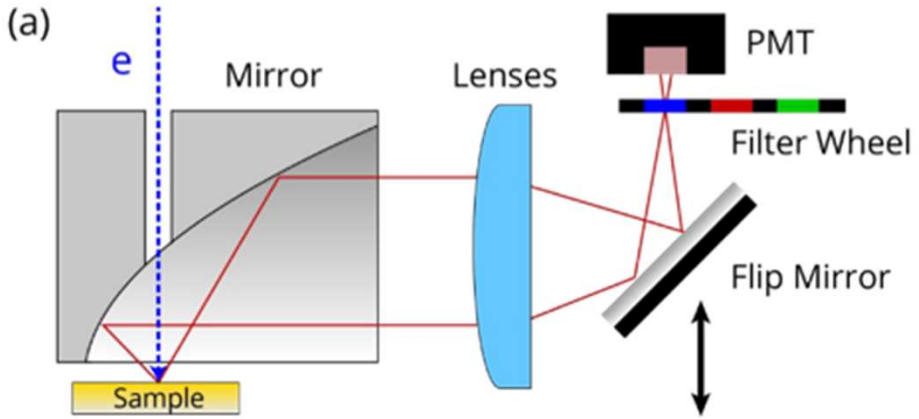


Cross section of the cathodoluminescence of a diamond. Surrounding the core the 'growth rings' are clearly visible. The rings are different in color due to the varying conditions in which the diamond is formed.

3.4.c – Détecteurs de cathodoluminescence

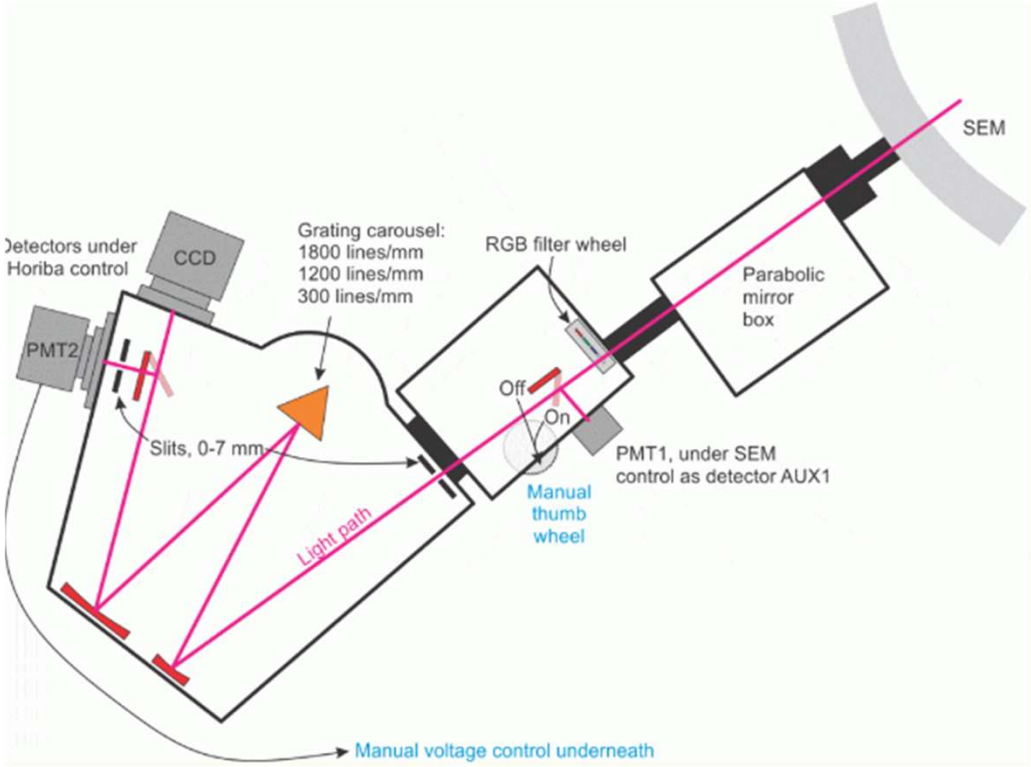
Détecteur de cathodoluminescence (CLD) – Origine et collection du signal



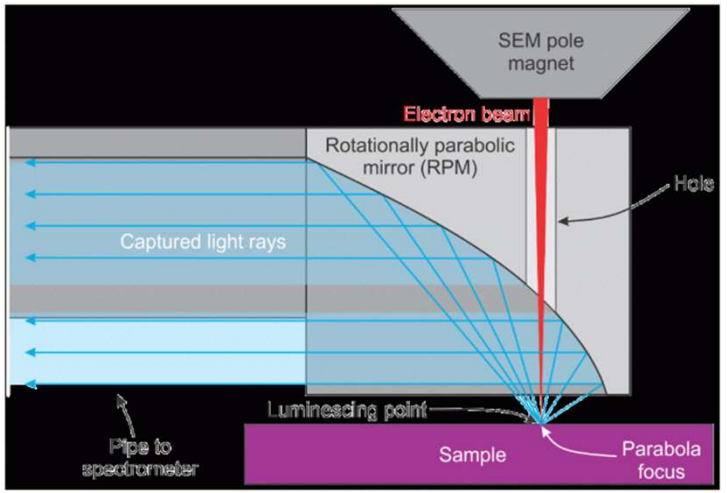


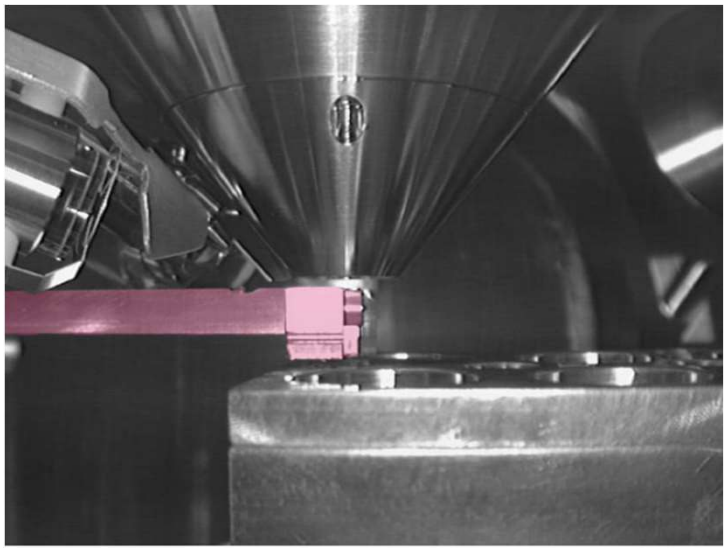
3.4.c – Détecteurs de cathodoluminescence

Détecteur de cathodoluminescence (CLD)



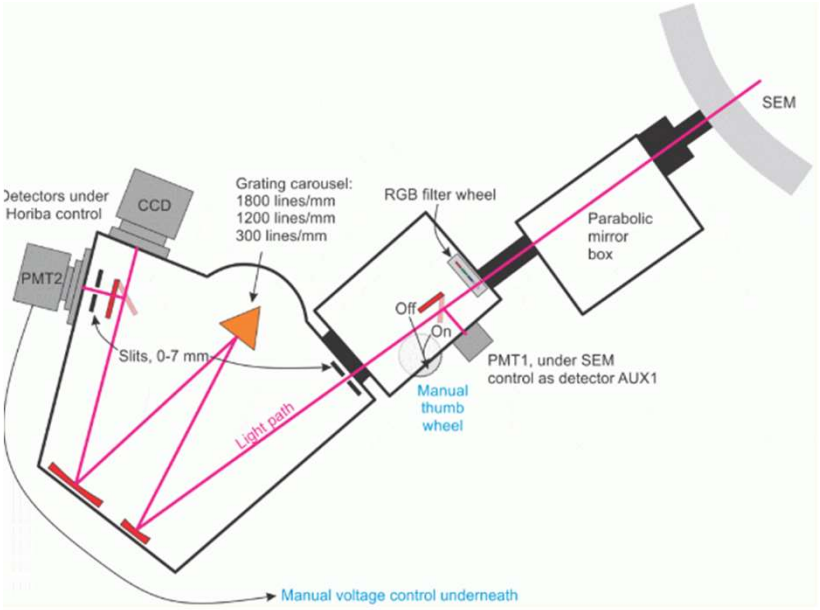
(Détecteur Horiba)





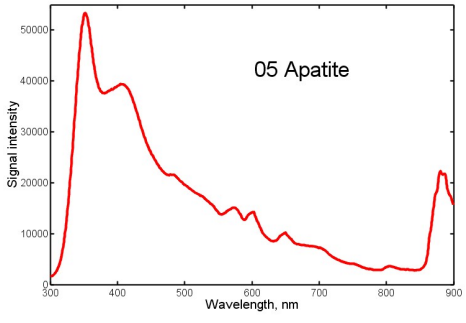
3.4.c – Détecteurs de cathodoluminescence

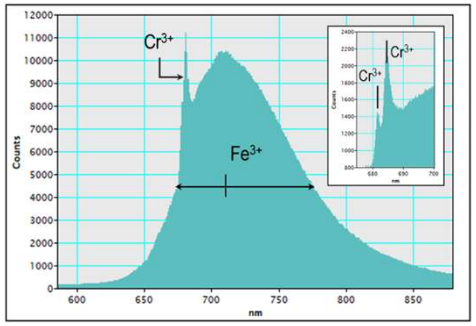
Détecteur de cathodoluminescence (CLD)



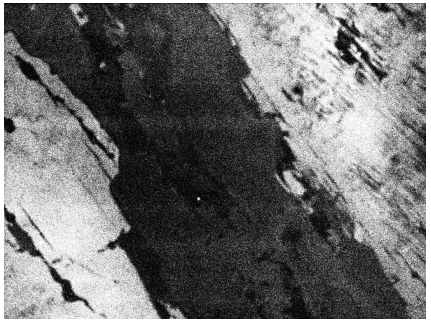
- PMT1 = images en niveaux de gris directement depuis le MEB
- PMT2 = photomultiplicateur qui permet de faire des images en utilisant des longueurs d'onde spécifiques
- La camera CCD refroidie est utilisée pour centrer le miroir et enregistrer le spectre

Spectre

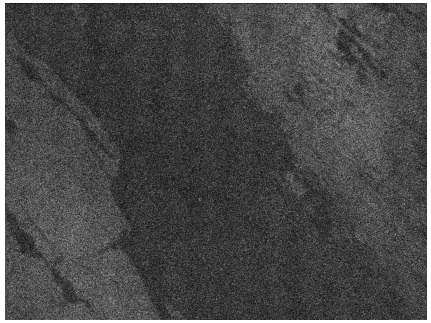




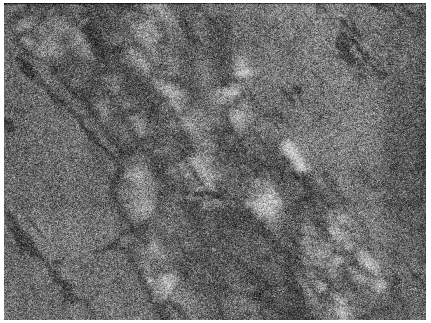
Bleu



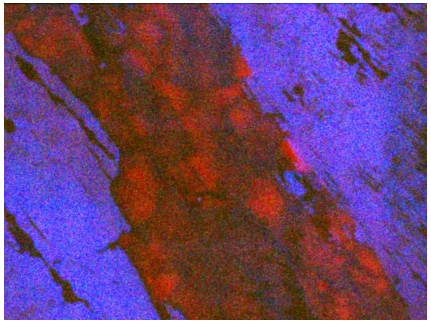
Vert



Rouge

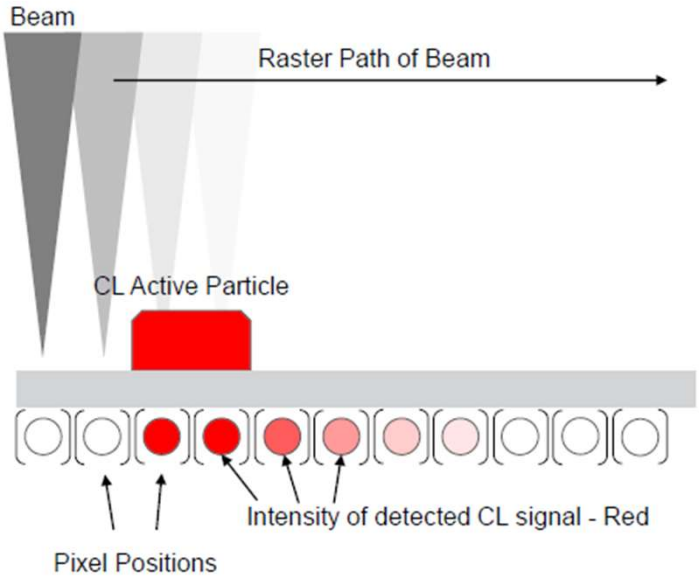


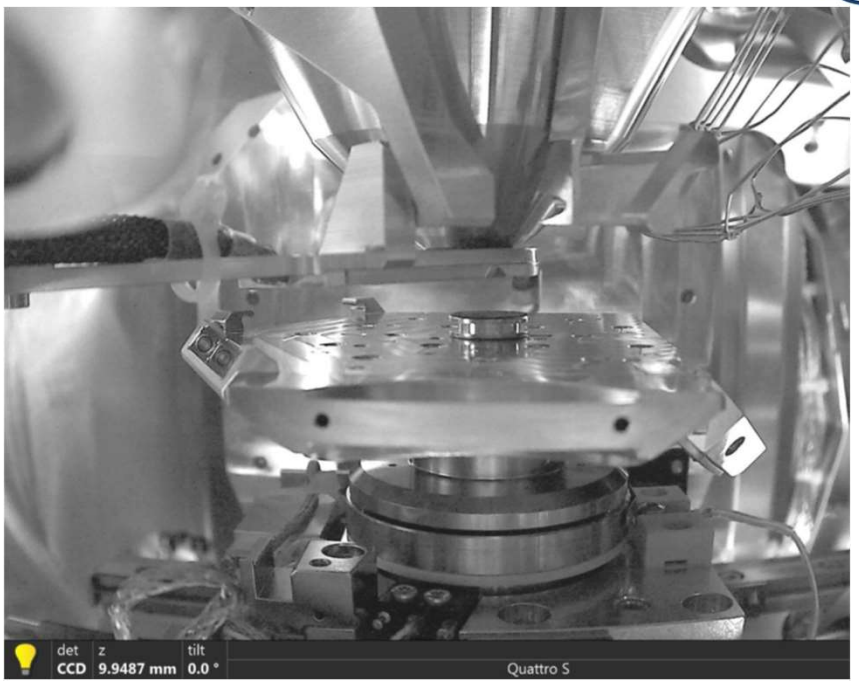
Combiné

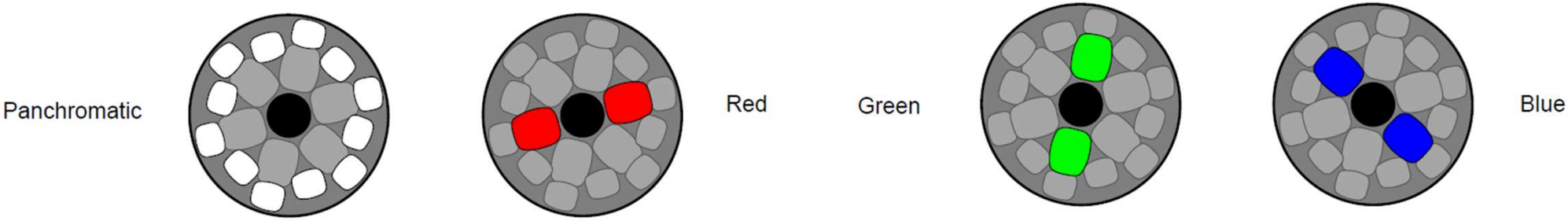


3.4.c – Détecteurs de cathodoluminescence

Détecteur de cathodoluminescence (CLD)



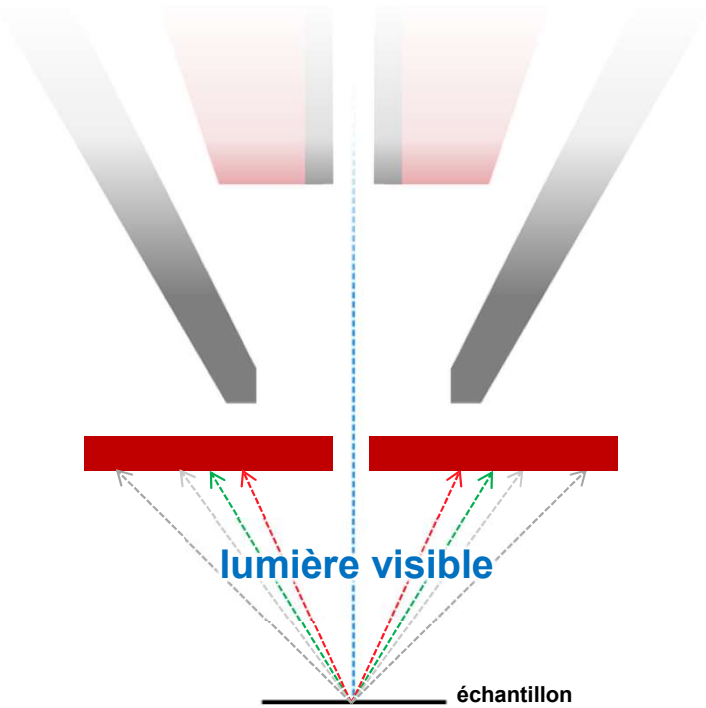




(Détecteur ThermoFisher)

3.4.c – Détecteurs de cathodoluminescence

Détecteur de cathodoluminescence (CLD)



Sensibilité: λ = 350-900 nm

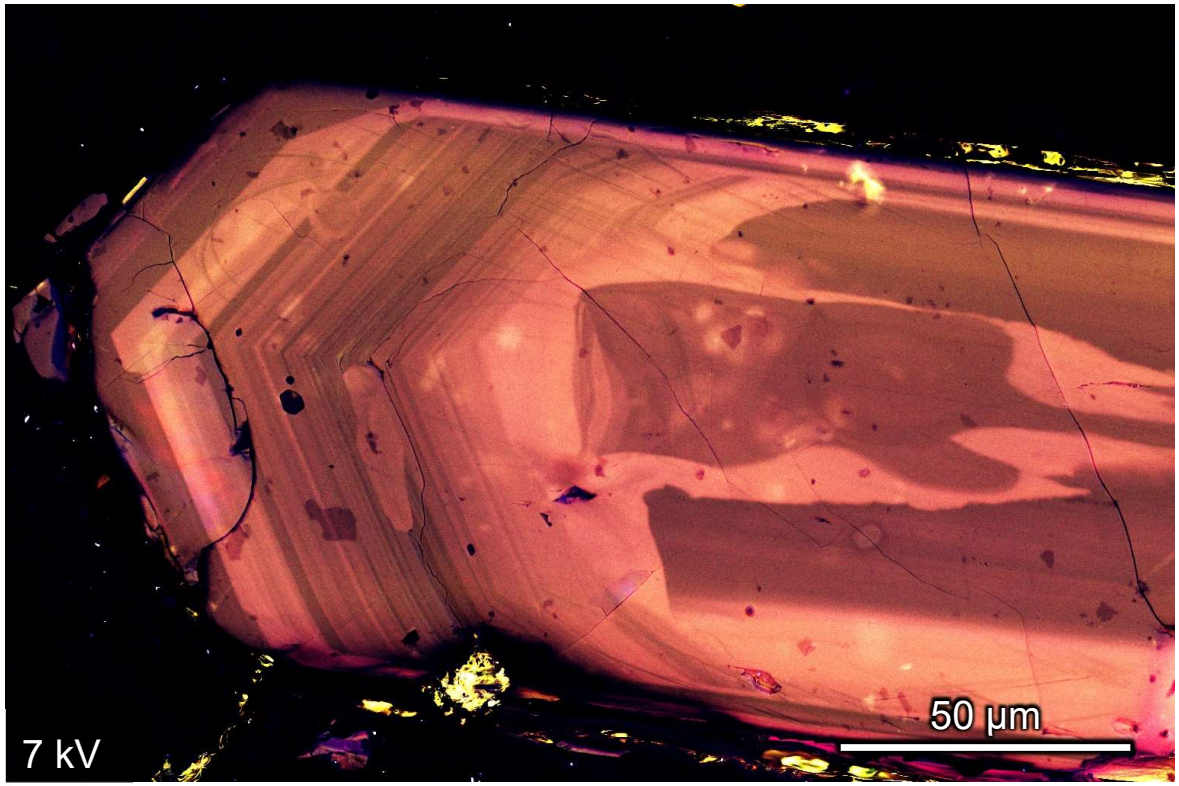
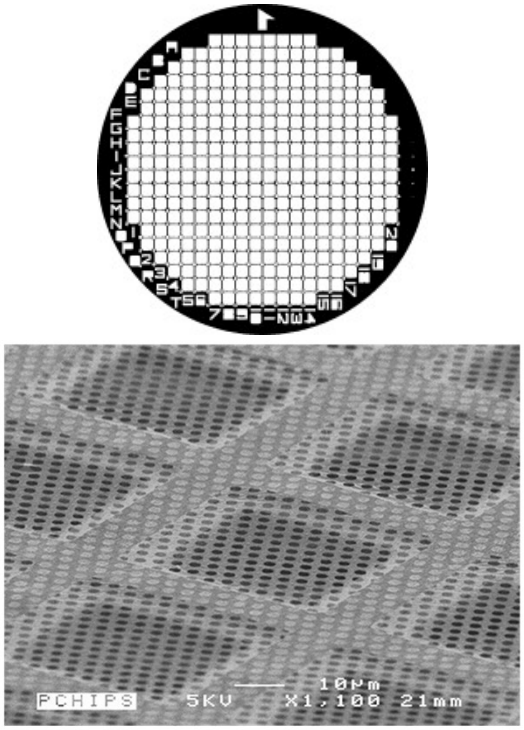


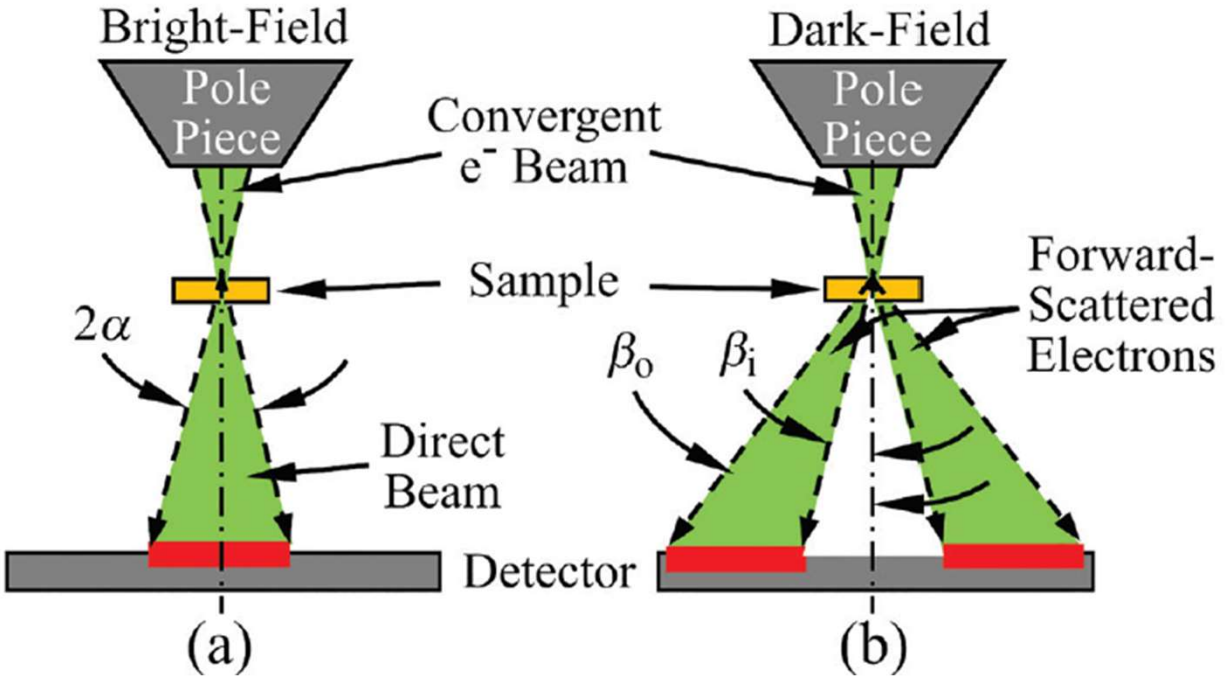
Image courtesy: UC Santa Cruz

3.4.d – Mode STEM in SEM

Détecteur BSE de type Directional Backscattered Detector (DBS) inversé

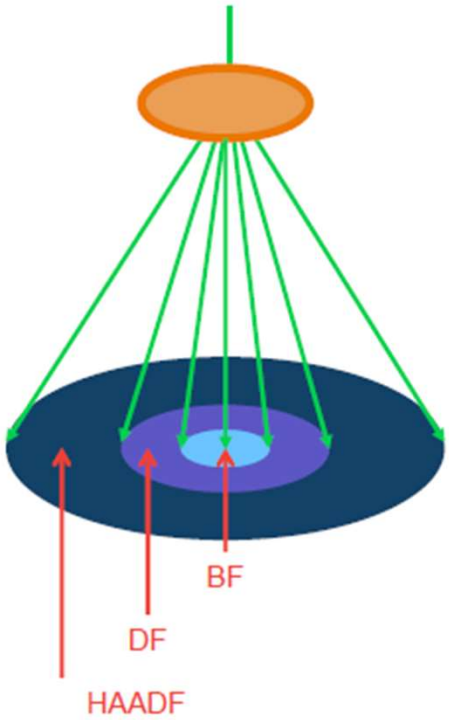
- Principe = réaliser des images d'échantillons ultrafins (100 nm maxi) en collectant les électrons transmis au travers des objets étudiés.
  - L'échantillon est déposé sur une grille de MET
  - Le détecteur utilisé est un détecteur DBS inversé





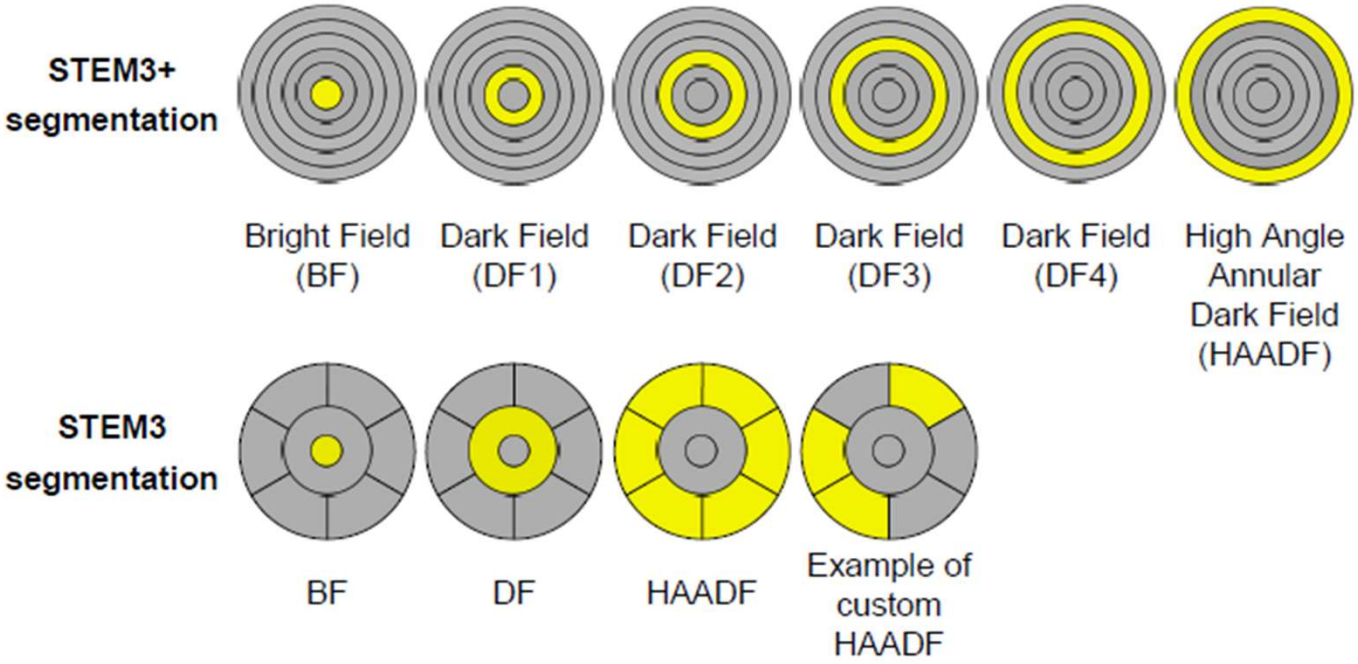
3.4.d – Mode STEM in SEM

Détecteur BSE de type Directional Backscattered Detector (DBS) inversé



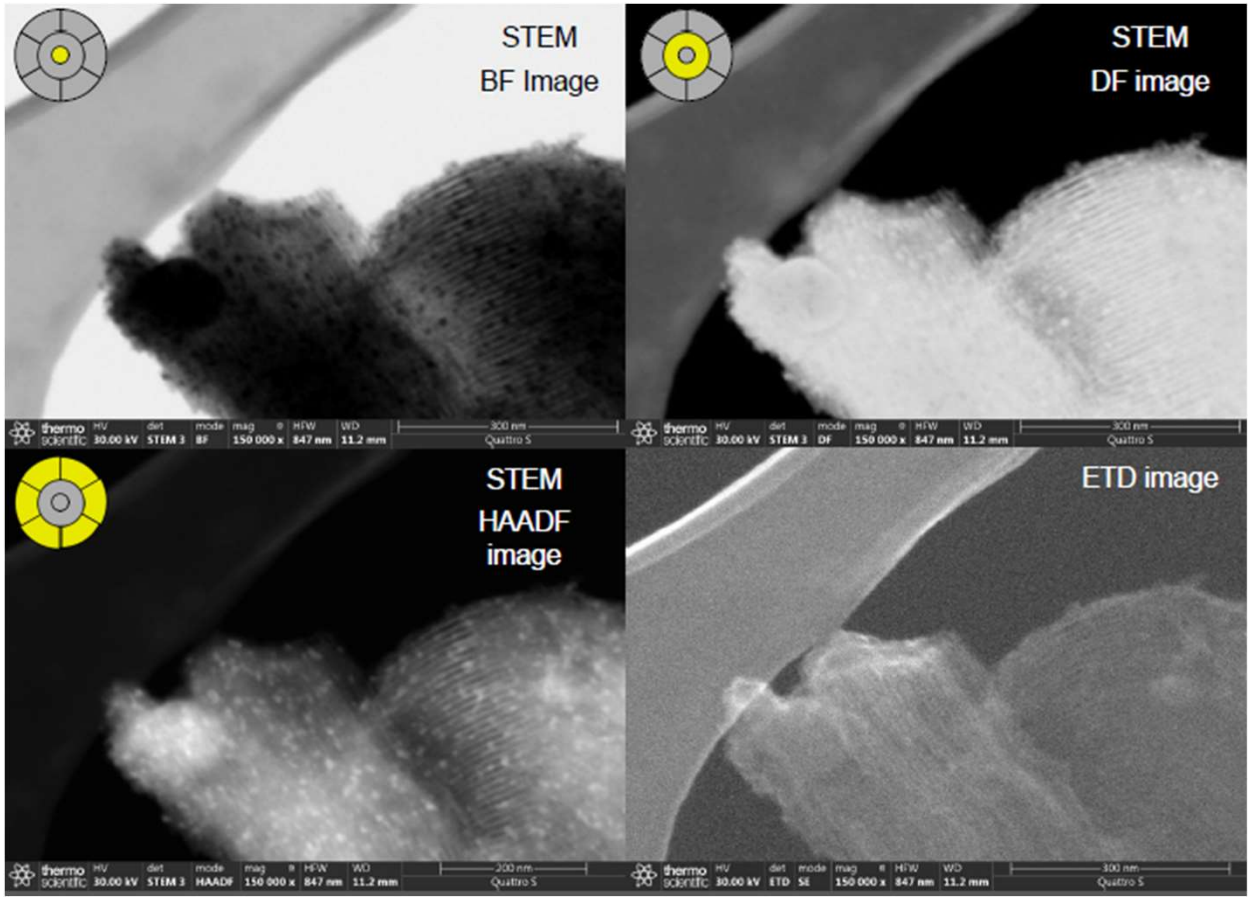
Retractable STEM3/3+ Detector

- Tunable contrast
- Simultaneous detection
- Software-based segmentation



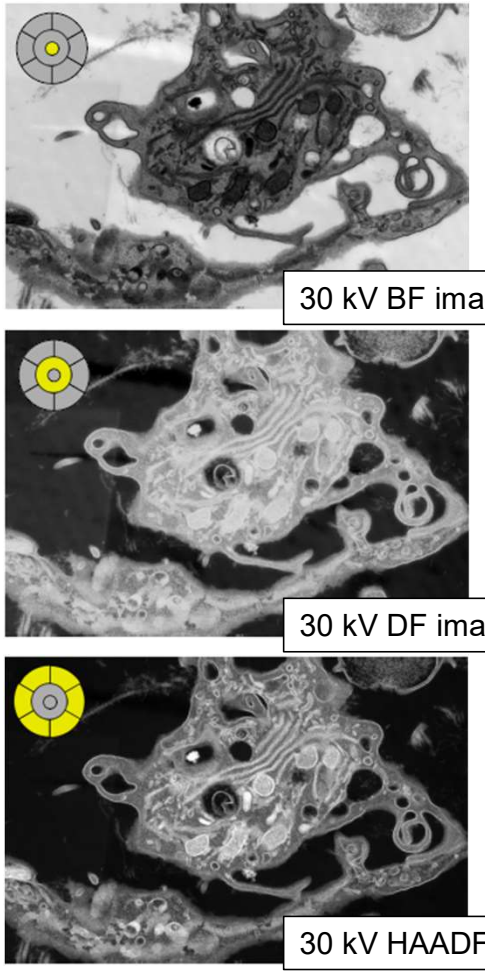
3.4.d – Mode STEM in SEM

Détecteur BSE de type Directional Backscattered Detector (DBS) inversé



Silice organisée SBA15

Echantillon biologique



3.5 – MEB - Bibliographie

- Les documents principaux utilisés pour préparer cette partie du cours sont les suivants :
  - Jean Peyré « Scintillateurs et détecteurs de lumière, Ecole Technique de base des détecteurs » Cargèse (2019)
  - Page Wikipedia https://fr.wikipedia.org/wiki/Microscopie_%C3%A9lectronique_%C3%A0_balayage
  - Page Jeol https://www.jeol.com/words/semterms/20121024.070858.php#gsc.tab=0
  - Page Jeol https://www.jeol.com/words/semterms/20230816.php#gsc.tab=0
  - Michel Trentin (ingénieur Applications ThermoFisher) Documents techniques et présentations diverses internes (2023)
  - Jacky Ruste « Microscopie électronique à balayage – Principe et équipement » Techniques de l'ingénieur, P865 V3 (2017)
  - Jacky Ruste « Microscopie électronique à balayage – Images, applications et développements » Techniques de l'ingénieur, P866 V2 (2017)
  - Sylvain Vaubaillon « Session d'études « détection des rayonnements » INSTN (documents personnels)
  - Mandira Das « Backscattered electron detector », Université de Victoria (Canada)
  - Page DigitalSurf https://www.digitalsurf.com/blog/using-a-four-quadrant-detector-in-3d-reconstruction/
  - Page Thermofisher https://www.thermofisher.com/fr/fr/home/global/forms/industrial/backscattered-electrons-sem.html
  - J. D. Holm & B. W. Caplins "STEM-in-SEM : introduction to STEM for microelectronics failure analysis" (2020)

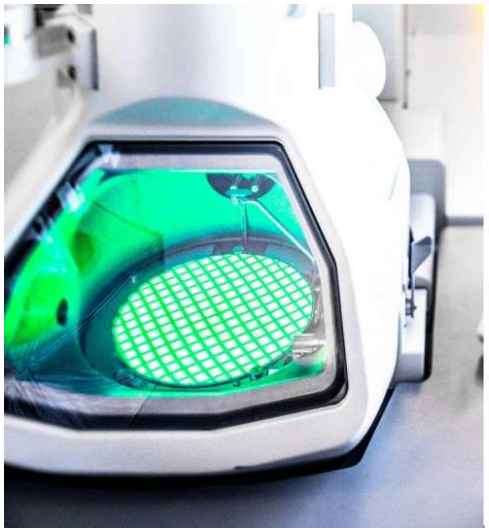
Capteurs, détecteurs et instrumentation scientifique



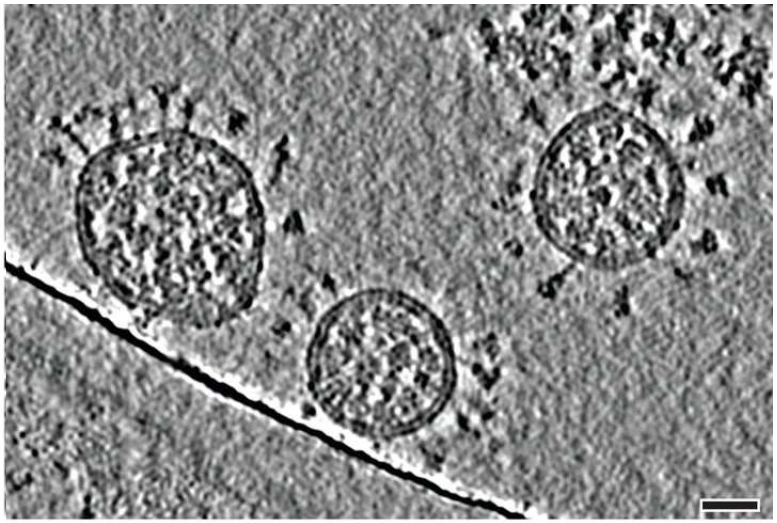
Renaud PODOR

4. Microscopie Electronique en Transmission (MET)

4.1. Principe de la microscopie électronique en transmission
4.2. Architecture du MET
4.3. Principe de fonctionnement
4.4. Détecteurs associés







4.1 - Principe de la microscopie électronique en transmission

MET **600 – 5000k€**

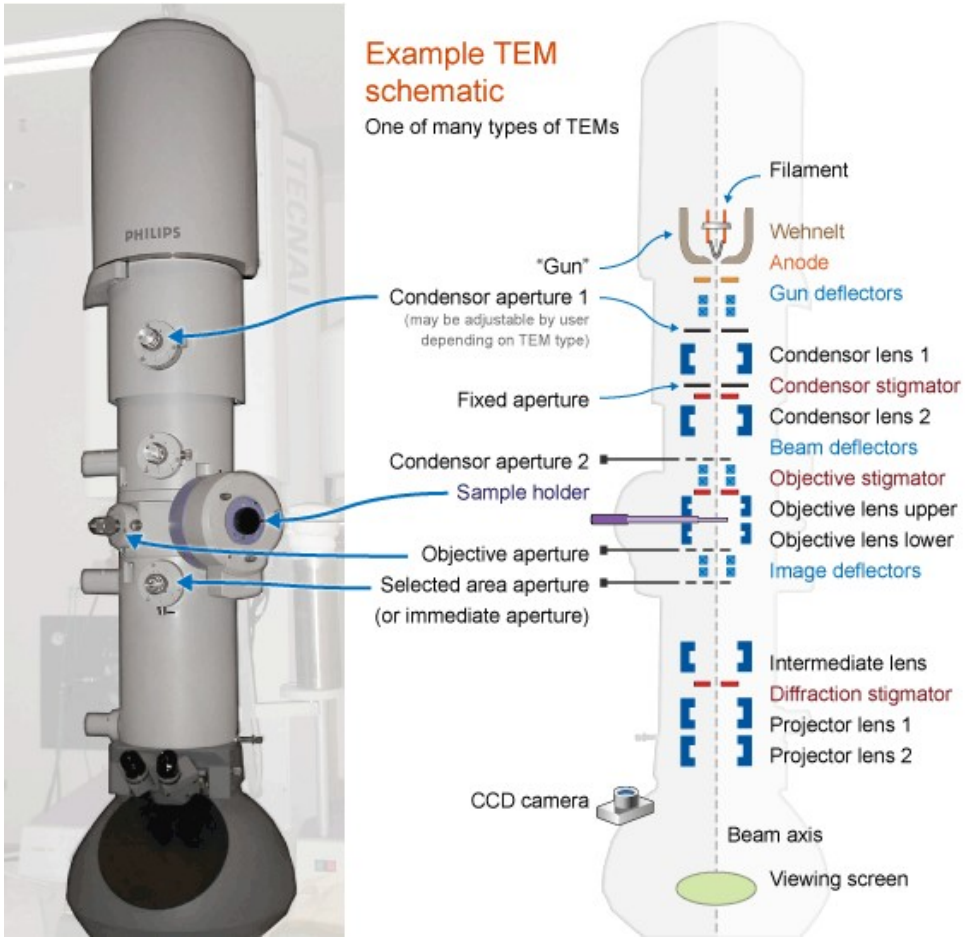


ARM 200 (Société Jeol)

- La microscopie électronique en transmission (MET) est une technique de microscopie électronique où un faisceau d'électrons est « transmis » à travers un échantillon très mince (de l'ordre de 100 nm)
- Premier microscope en 1931 (Prix Nobel 1986)
- **Principe** : Placer un échantillon suffisamment mince sous un faisceau d'électrons, et à utiliser un système de lentilles magnétiques pour projeter l'image électronique de l'échantillon sur un écran phosphorescent qui la transforme en image optique.
- Informations morphologiques, structurales, chimiques, physiques, etc

4.2 – Architecture du MET

Architecture d'un MET



- Enceinte placée sous vide poussé (10^{-2} – 10^{-8} Pa)
- Nombreuses lentilles électromagnétiques
- Echantillon mince (50 à 200nm)
- Nombreux modes de fonctionnements → Techniques en plein développement

- Applications multiples avec des architectures spécifiques
  - Science des matériaux (200-300kV)
  - Sciences du Vivant (80-120kV)
  - Analyse d'amiante (120kV + analyseur EDS)
  - Spectroscopie de Perte d'Energie (HR-STEM)
  - Electronique, …
- Equipement couteux
- Haute technicité
- **Adapté aux nanoparticules, couches minces, propriétés physiques des matériaux, cellules biologiques…**

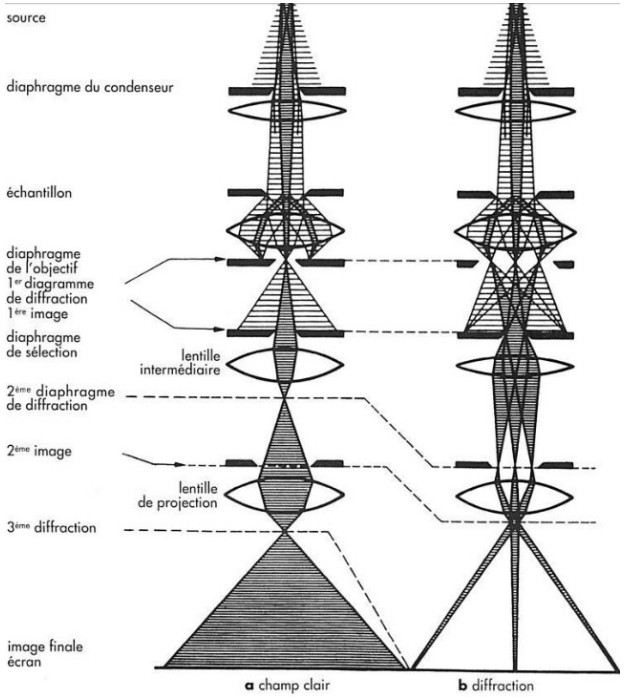
Microscope électronique à transmission

4.3 - Principe de fonctionnement et applications

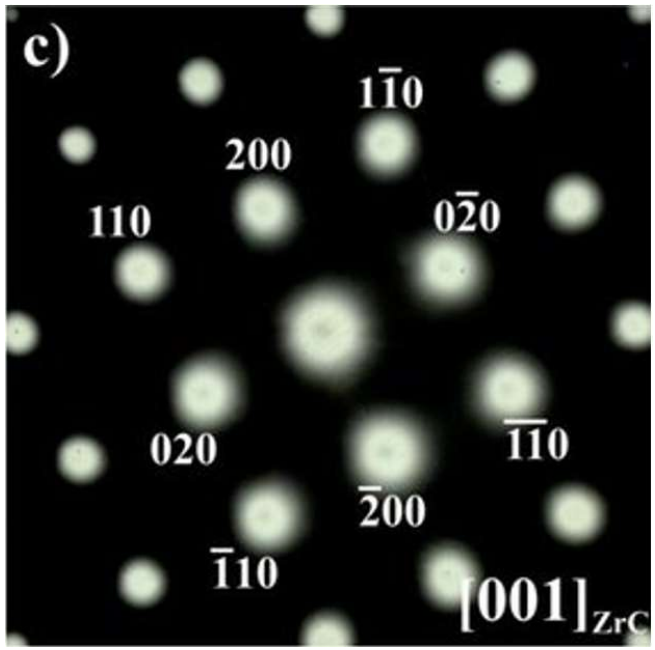
Imagerie champ clair et diffraction

Champ clair / Bright Field





Diffraction électronique



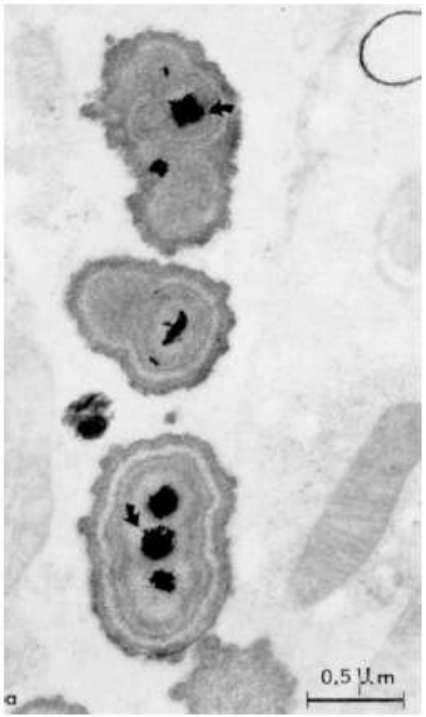
- Problématiques différentes de la détection des électrons dans le MEB
  - Electrons de haute énergie (80 à 300 kV)
  - Collection simultanée de tous les électrons sur une large surface (plusieurs cm²)

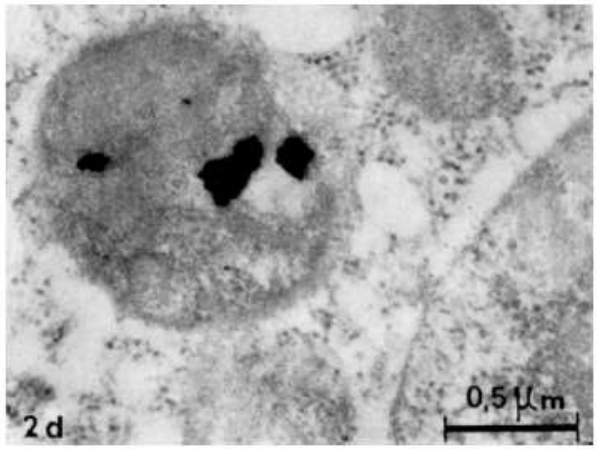
4.3 - Principe de fonctionnement et applications

- **Matériaux biologiques**

- contraste d'absorption (matériaux amorphes)

certaines zones plus épaisses ou plus absorbantes seront moins transparentes aux électrons





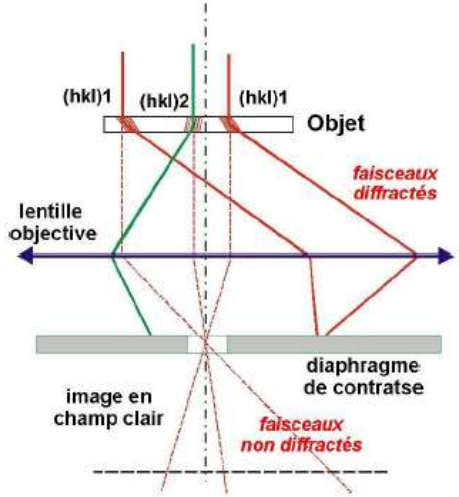
observations de concrétions minérales dans des lysosomes

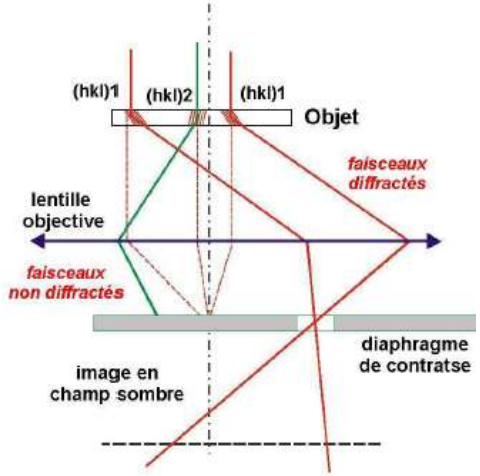
-contraste de Z : ***la diffusion électronique sera plus forte dans les régions à Z élevé***

4.3 - Principe de fonctionnement et applications

- **Métallurgie (1)**

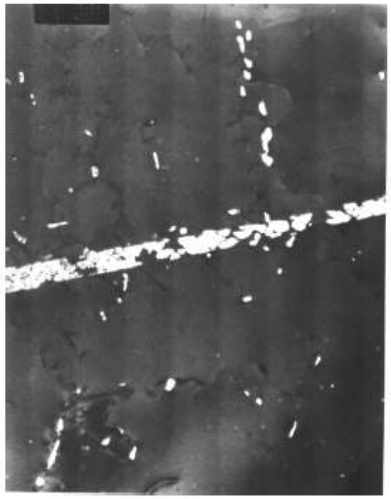
- matériaux cristallins : contraste lié à la diffusion élastique (diffraction)





champ clair





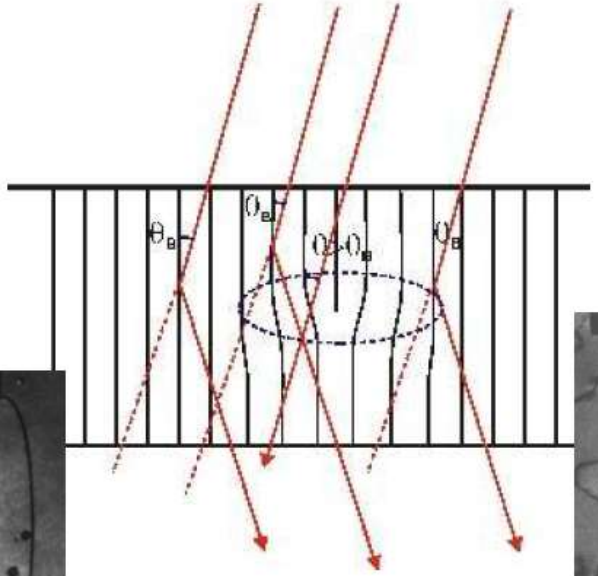
champ sombre

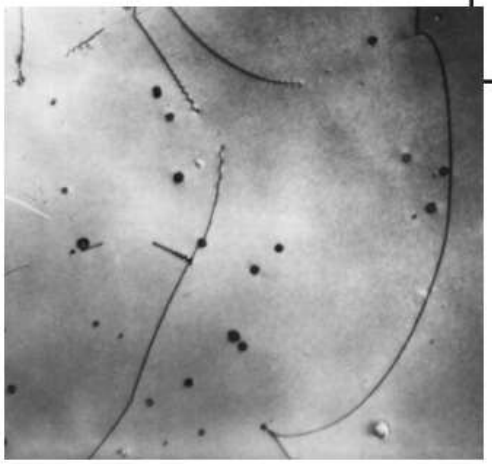
4.3 - Principe de fonctionnement et applications

- **Métallurgie (2)**

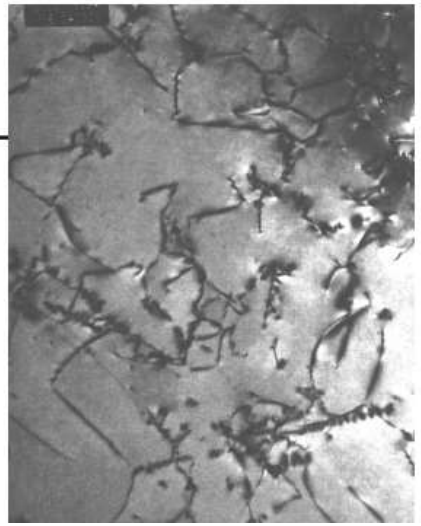
Observations de défauts cristallins (dislocations, faute d'empilement, boucles…)

un défaut cristallin représente une perturbation locale de la périodicité cristalline et donc entraîne une variation locale de l'angle de Bragg que l'on pourra observer



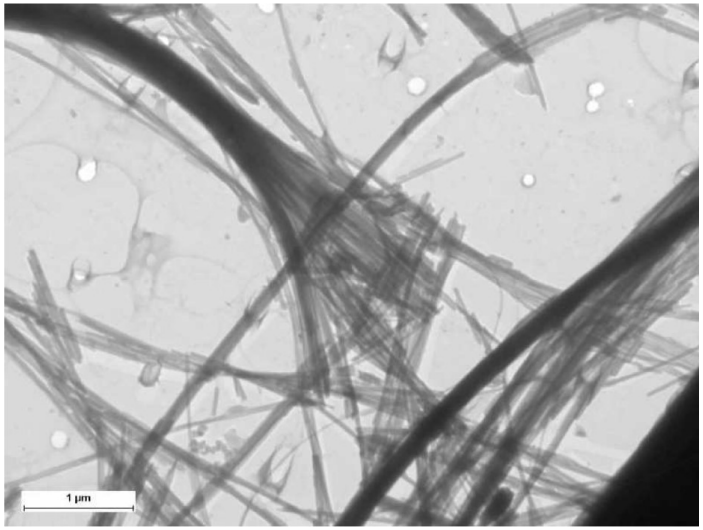


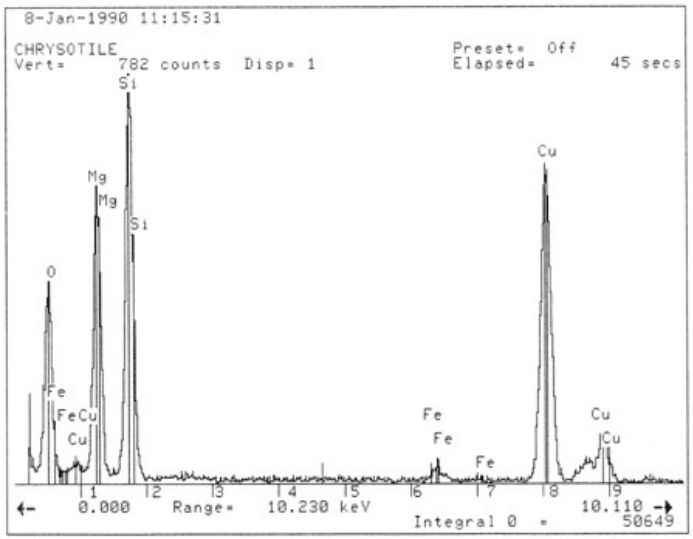
lignes de dislocations

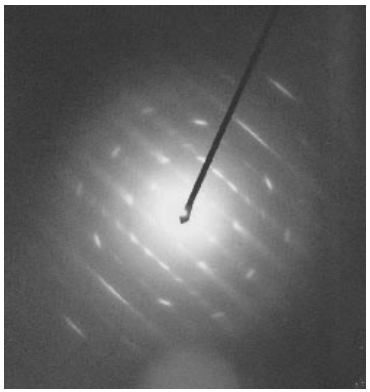


4.3 - Principe de fonctionnement et applications

- **Analyse de particules d'amiante (asbestos)**



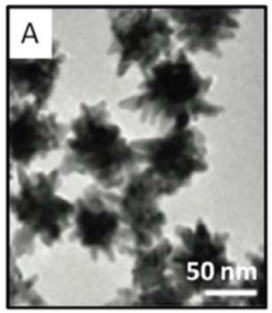




- Norme NF X43-050 impose l'utilisation d'un MET pour caractériser la présence d'amiante dans un prélèvement
  - Imagerie = morphologie
  - Analyse = composition chimique locale
  - Diffraction électronique = Structure

4.3 - Principe de fonctionnement et applications

- **Caractérisations de nanoparticules**



(A) Gold nanostars

(B) Core–shell Au@Ag nanoparticle

(C) CdS–Cu_2S binary nanorods

(D) Nanoscaled mesoporous carbon

(E) Al_2O_3@ZnO nanowires that encapsulate a gold nanoparticle

(F) CdS–CdSe octapods

(G) Needle-shaped pillar from a porous layer of $La_2Zr_2O_7$

(H) Core–shell gold–silver nanopyramid.

→ **Nouveaux porte-échantillons**
→ **Nouveaux détecteurs**
→ **Nouvelles configurations**

4.3 - Principe de fonctionnement et applications

- **Tomographie électronique (1)**

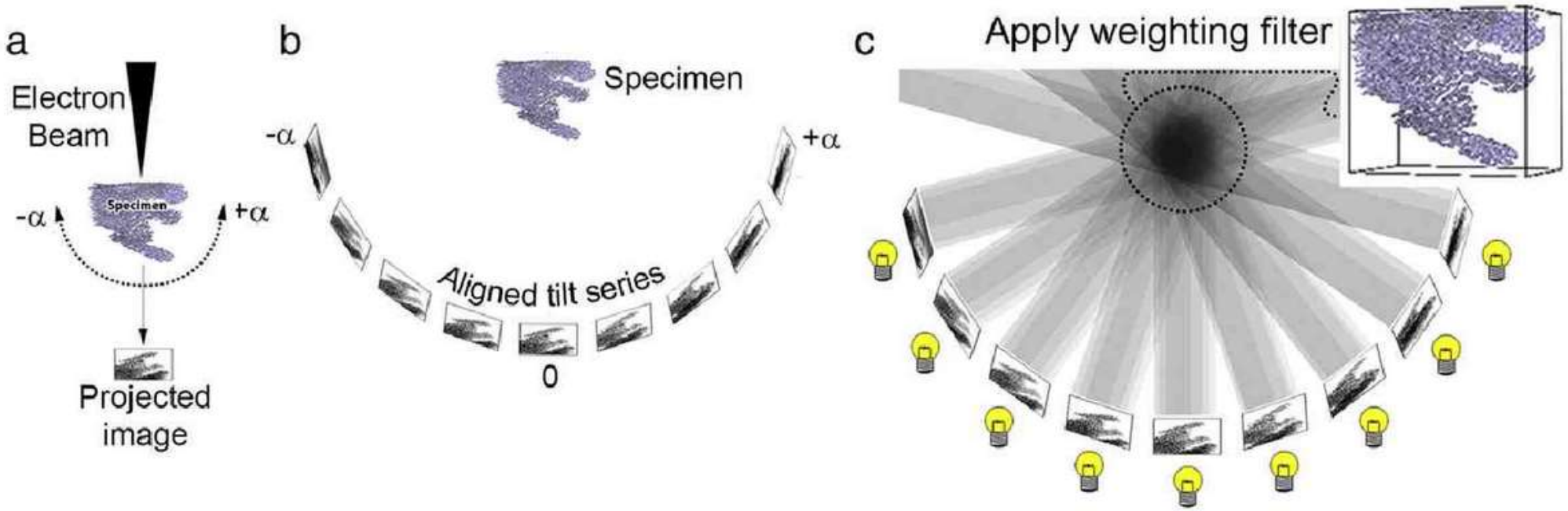
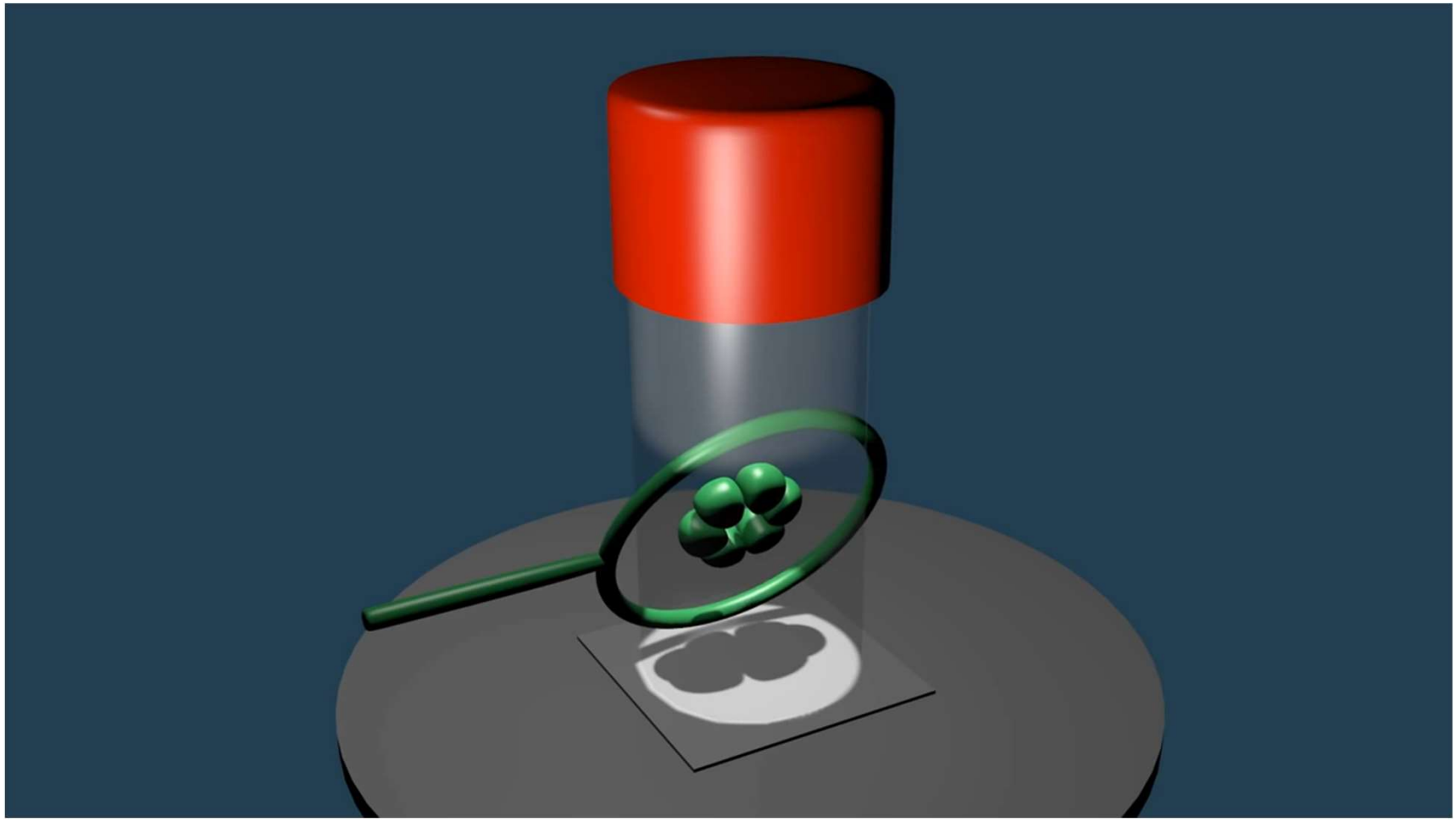


Figure 2 from Liu et al. (Mater. Charact., 2014) : Weighted back projection electron tomography technique.

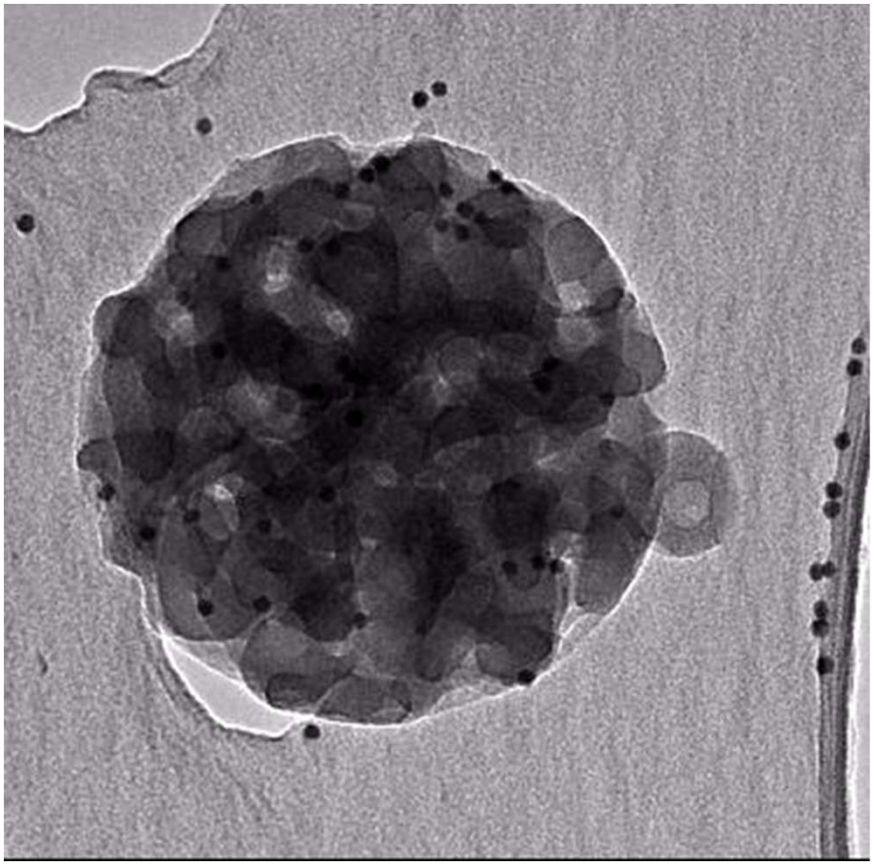
4.3 - Principe de fonctionnement et applications

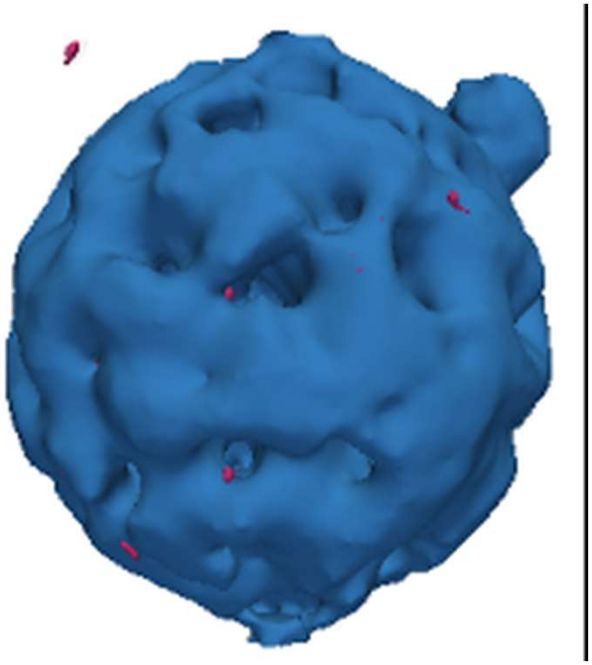
- **Tomographie électronique (2)**



4.3 - Principe de fonctionnement et applications

- **Tomographie électronique (4)**



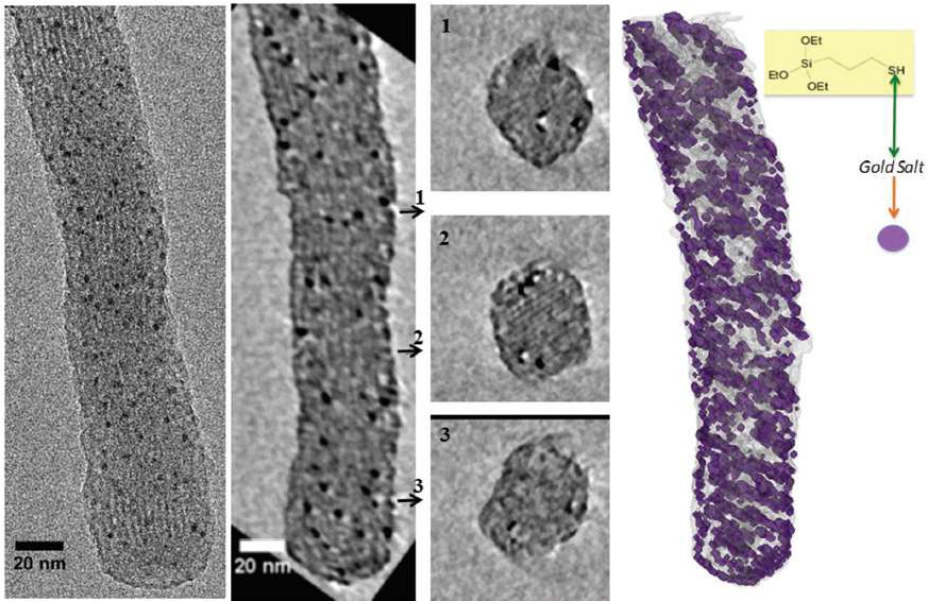


Sphères de silice recouvertes avec des nanoparticules de Ni
Taille des sphères = 300nm
Taille de NPs =

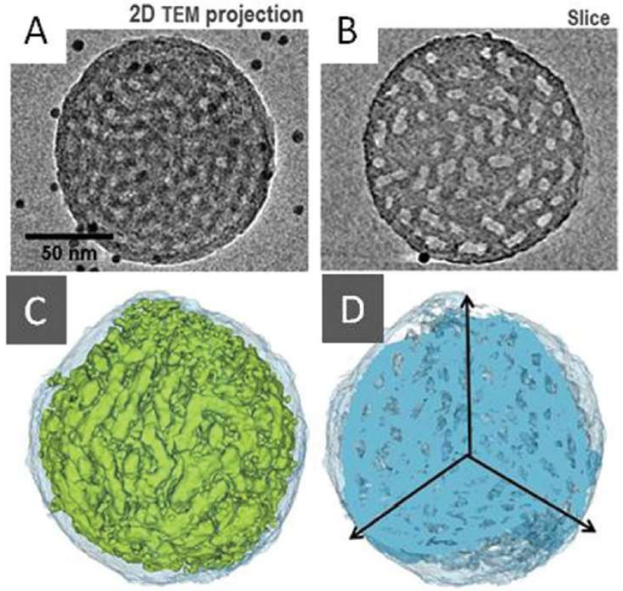
4.3 - Principe de fonctionnement et applications

- **Tomographie électronique (5)**

Fibre de silice mésoporeuse avec des NPs d'or



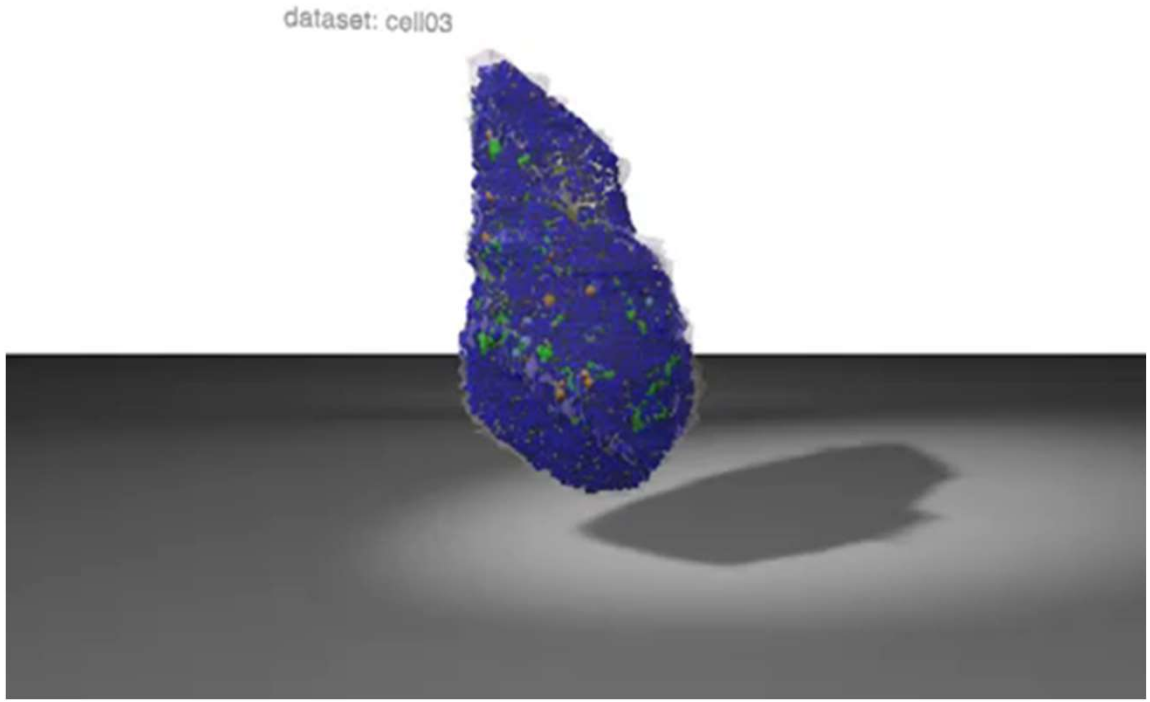
NP mésoporeuse de SiO_2–ZrO_2



→ Description précise de la distribution en volume des positions de NPs ou de porosités inaccessibles par l'imagerie classique

4.3 - Principe de fonctionnement et applications

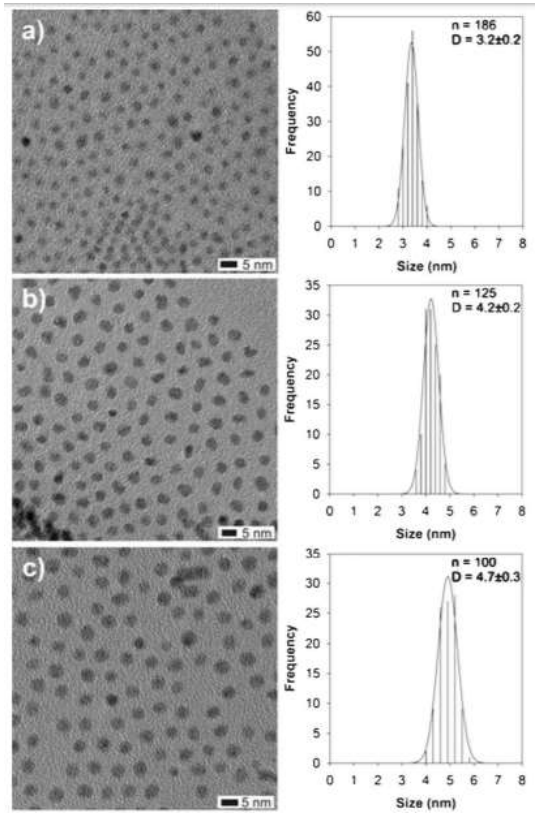
- **Tomographie électronique (6)**



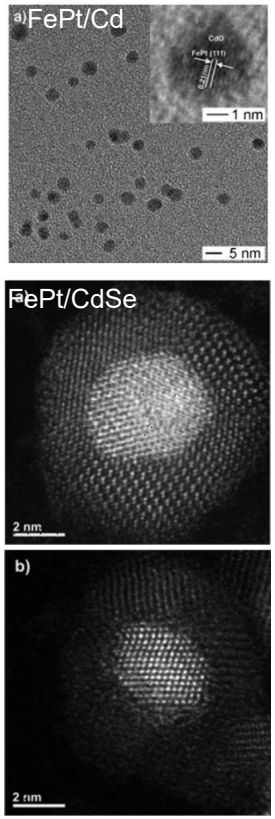
***Whole pancreatic beta cell**: the **mature granules** (containing insulin ready for release), **immature granules**, **multi-vesicular bodies** , the **mitochondria**, the **Nucleus** and **the Golgi**. When it zooms in the Golgi cristea are in different colors, you can see **ribosomes** and **microtubules**.*

4.3 - Principe de fonctionnement et applications

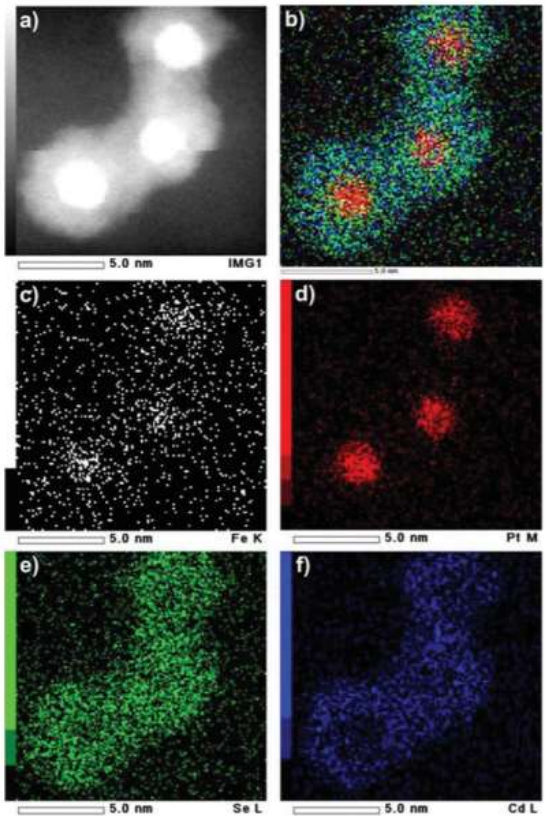
- **Analyse chimique (1)**



➢ Images et distributions de taille des NPs FePt



➢ Structures cœur / coquille

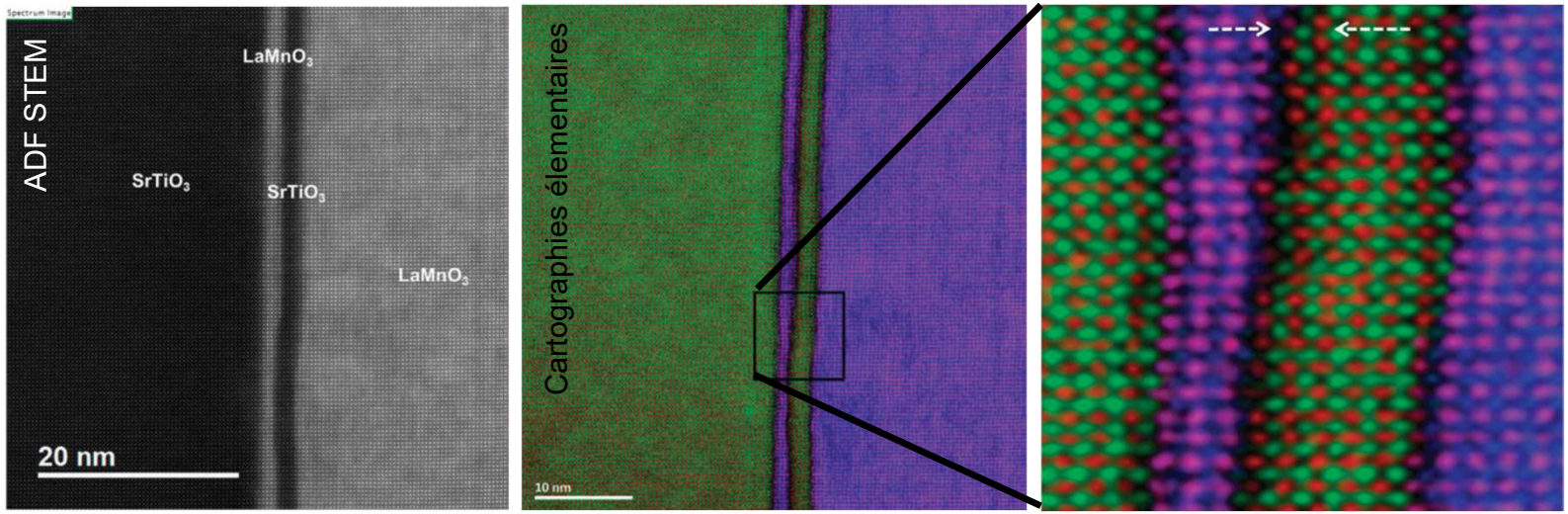


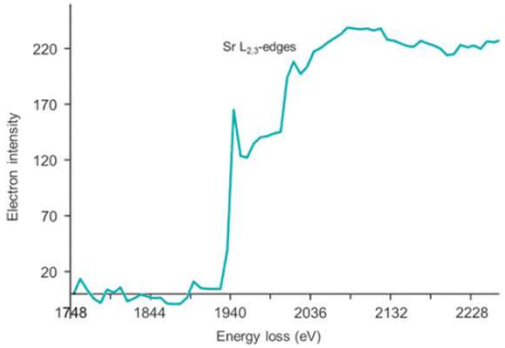
➢ Cartographies élémentaires par EELS

4.3 - Principe de fonctionnement et applications

- **Analyse chimique (2)**

→ Caractérisation des interfaces dans des composes multicouches $SrTiO_3$ / $LaMnO_3$





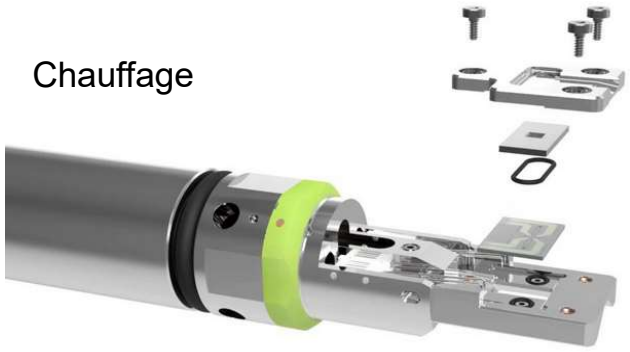
- Sr
- Ti
- Mn
- La

- GATAN (http://www.gatan.com/techniques/edsedx)
- Longo et al. MicroscopyToday Juillet 2015 44-53

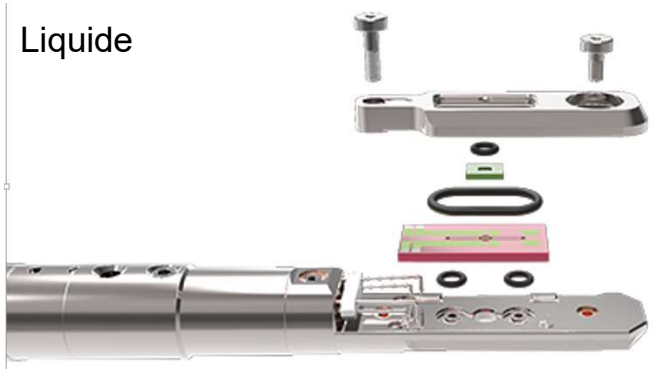
4.3 - Principe de fonctionnement et applications

- **Microscopie in situ – des outils pour le MET**

Chauffage



Liquide

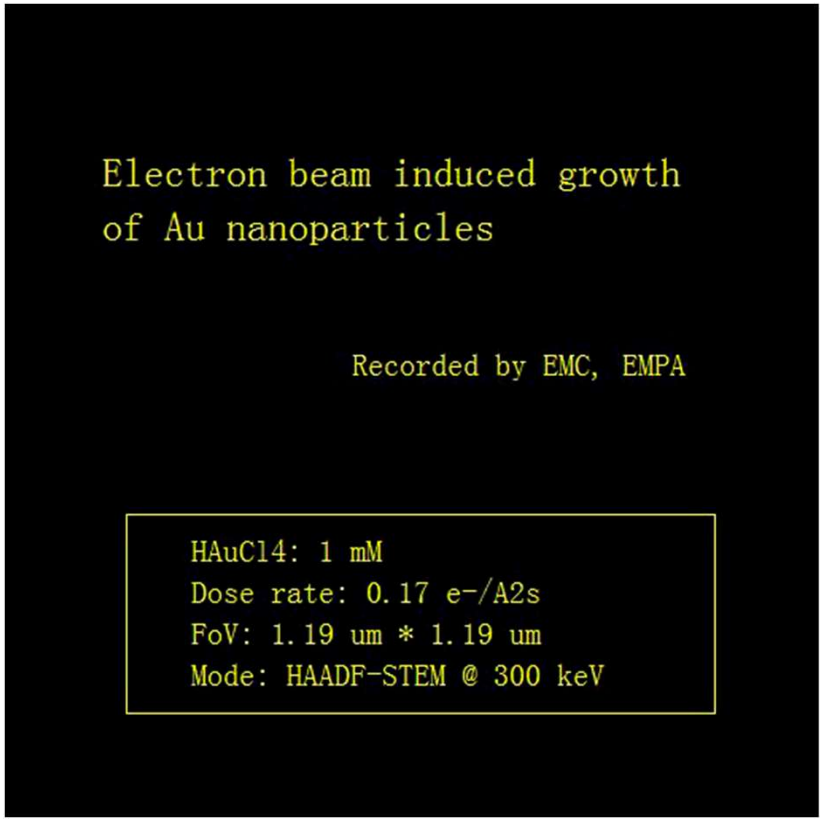


Tomographie

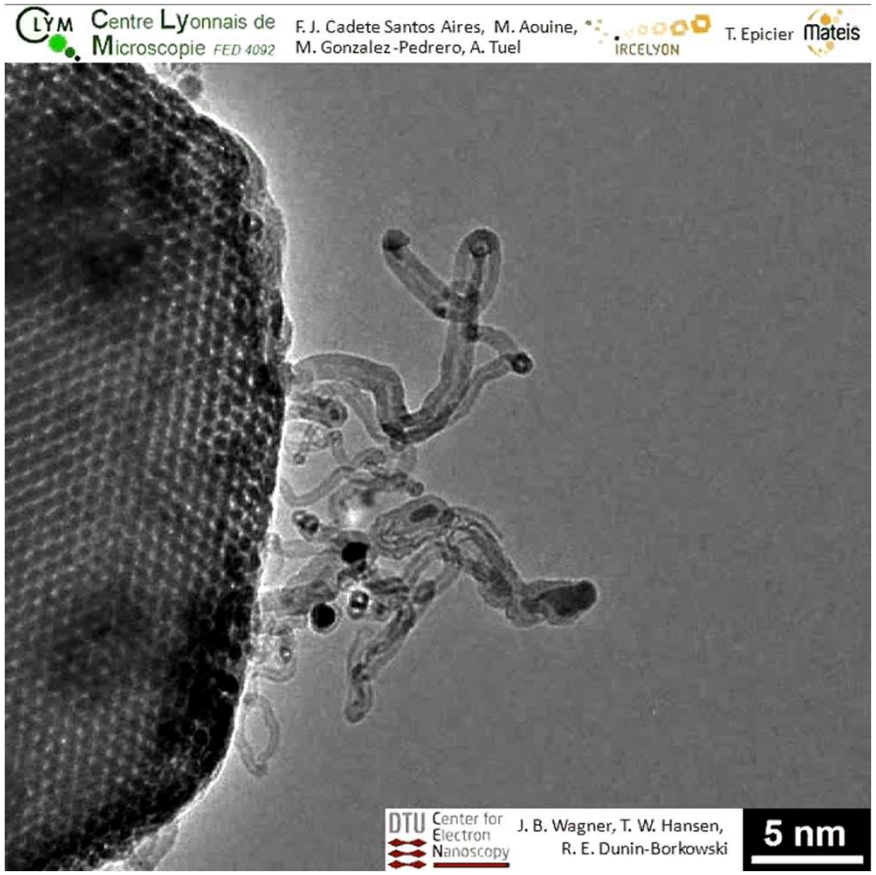


4.3 - Principe de fonctionnement et applications

- **Microscopie in situ – applications**



Croissance de NPs d'or

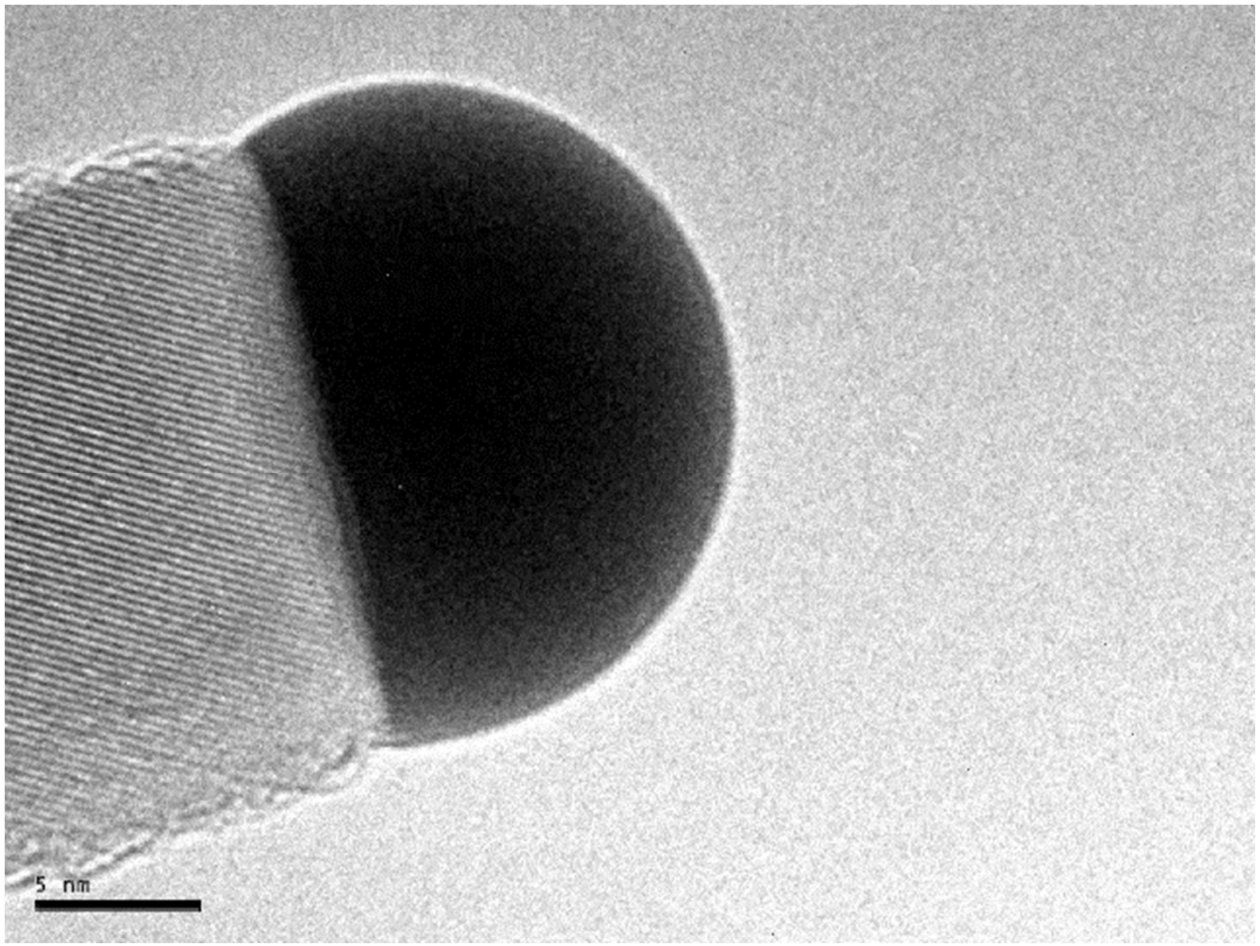


Croissance de NTC

- Chem.Mater. 2017, 29, 10518−10525
- Nano Lett. 2016, 16, 4, 2283-2288

4.3 - Principe de fonctionnement et applications

- **Microscopie in situ – applications**

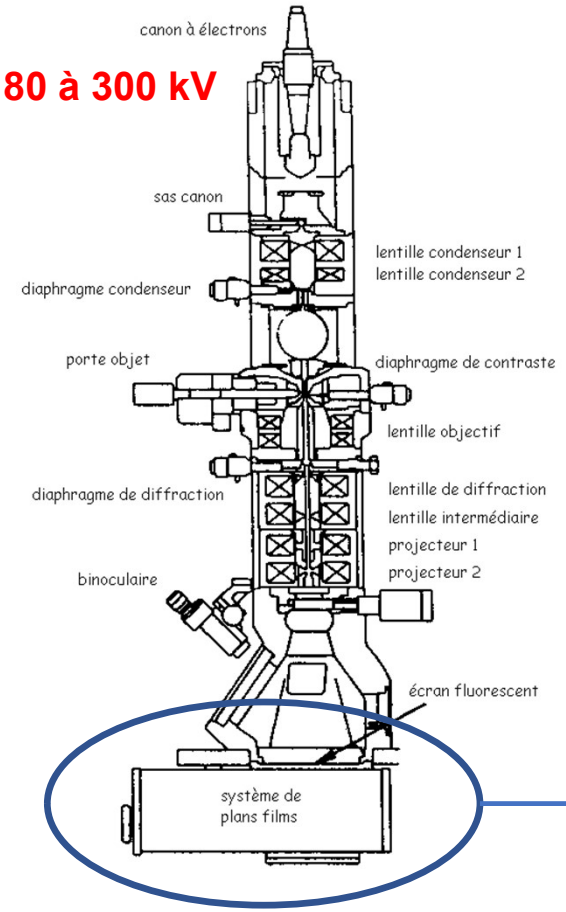


https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/acsnano.1c10666

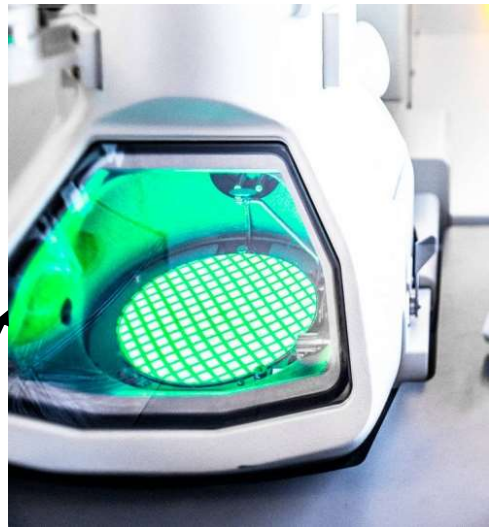
Croissance d'un nanofil de GaAs (G. Patriarche)

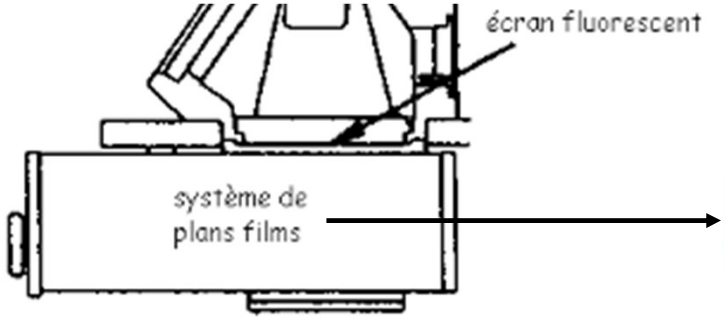
4.4 – Détecteurs associés

Méthodes classiques d'enregistrement des images



- **Contrôle :** Un écran phosphorescent permet de visualiser directement l'image obtenue (repérage, mise au point, etc)
- **Enregistrement** : Un second système (placé en dessous) permet d'enregistrer les images (plan film ou caméra numérique)

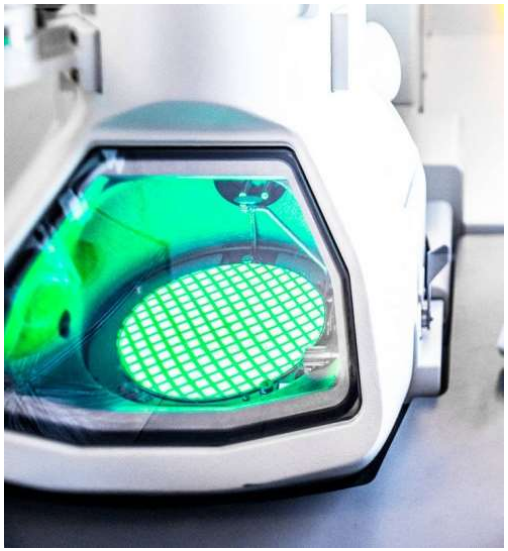






4.4.a – Plans films

Ecrans de contrôle

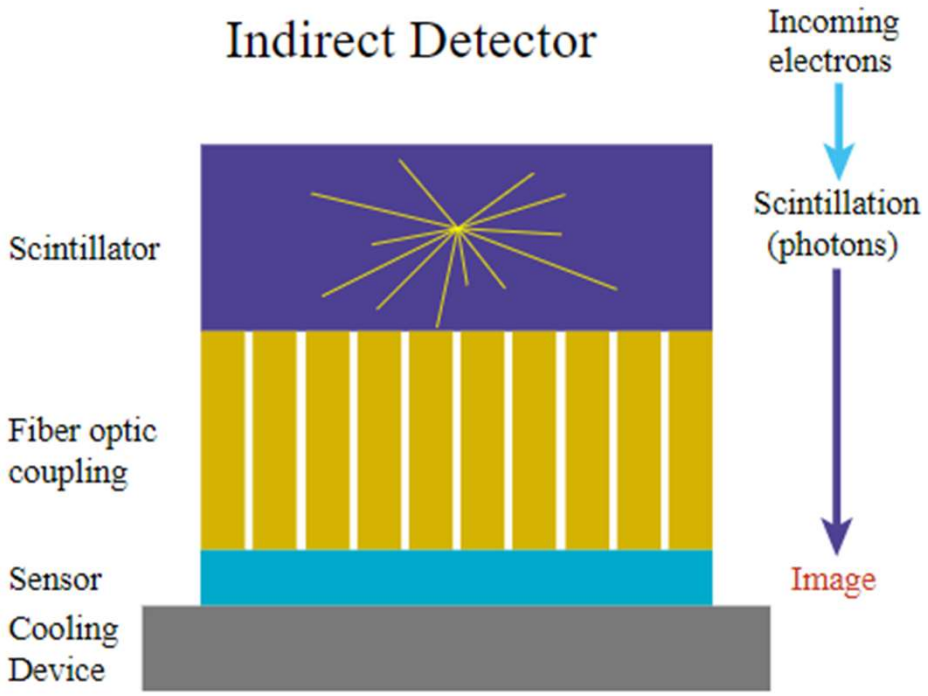




- Les images MET sont formées sur un écran de controle phosphorescent consistant en une poudre dispersée de ZnS ou ZnS/CdS, qui est excitée par les électrons et émet de la lumière par cathodoluminescence.
- Quand le microscopiste estime que l'image projetée est de bonne qualité, les images peuvent être enregistrées sur un plan film.
- Traditionnellement, pour les MET, les films sont constitués d'une émulsion de gélatine et d'un halogénure d'argent déposé sur un support plastique. L'halogénure d'argent se réduit en argent sous l'effet du faisceau d'électrons et le film peut alors être développé pour obtenir les images.
- Dans les MET modernes, les plans films sont remplacés par des caméras numériques.

4.4.b – Systèmes de détection indirecte des électrons

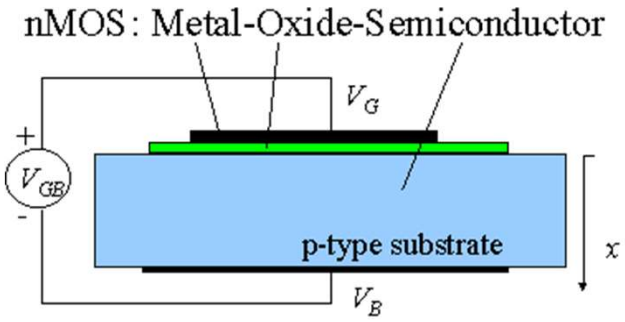
Principe de fonctionnement

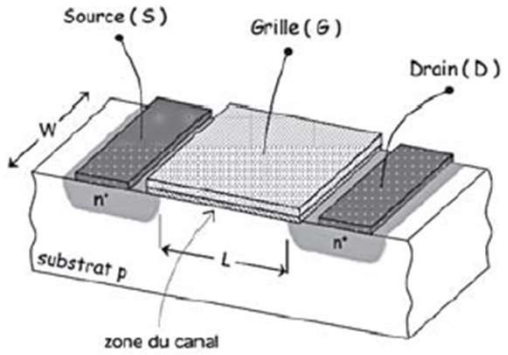


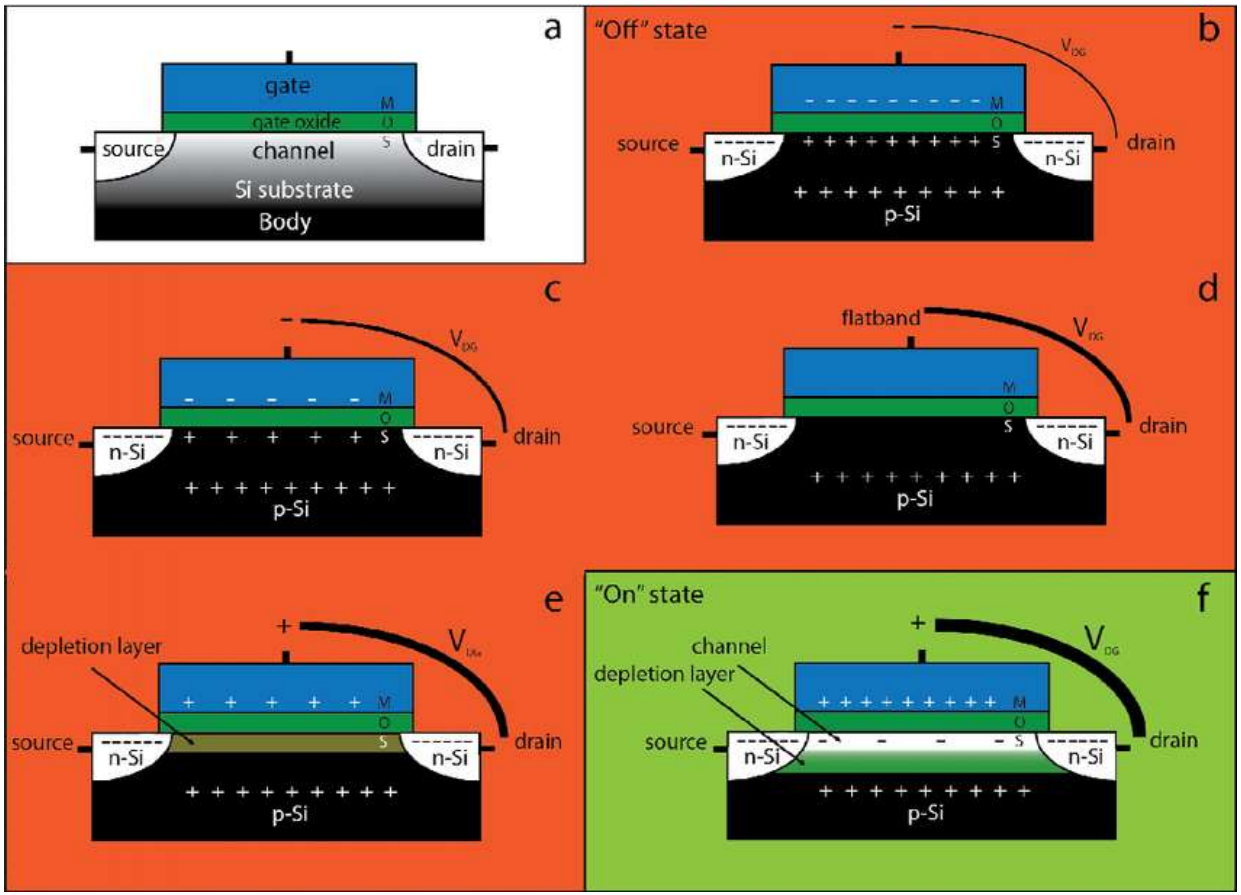
- Ces systèmes sont couplés à un scintillateur tel que le grenat d'yttrium-aluminium monocristallin (YAG), dans lequel les électrons du faisceau d'électrons sont convertis en photons, qui sont ensuite transférés au capteur via une plaque de fibre optique principalement parce que l'exposition directe au faisceau d'électrons à haute énergie risque d'endommager le capteur CCD ou CMOS.
- Pour la MET, un capteur CCD typique comprendra également un dispositif de refroidissement Peltier pour réduire la température du capteur à environ -30 °C, ce qui réduit le courant de fond et améliore le rapport signal/bruit.
  - Depuis 1980 → capteur CCD
  - Depuis 2006 → capteur CMOS

4.4.b – Systèmes de détection indirecte des électrons

Caméras CCD et CMOS – Principe du capteur de base MOS

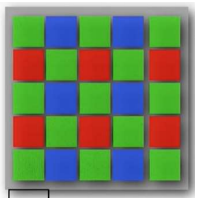




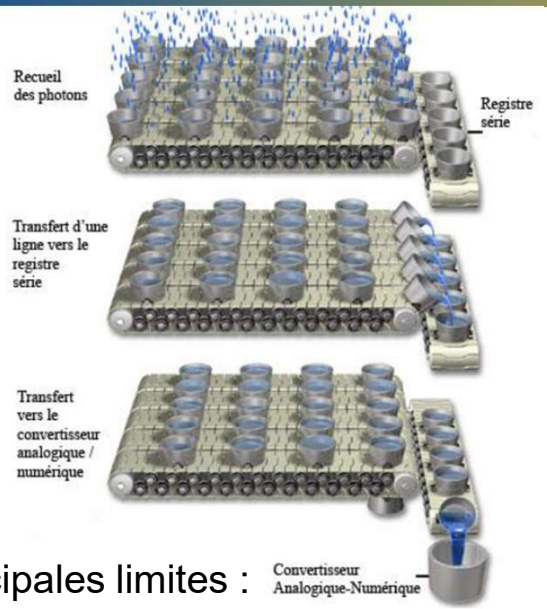


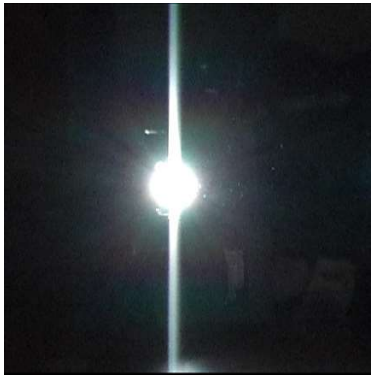
4.4.b – Systèmes de détection indirecte des électrons

Caméras CCD



- Le CCD (*charge coupled device*) consiste en une juxtaposition matricielle de capacités MOS.





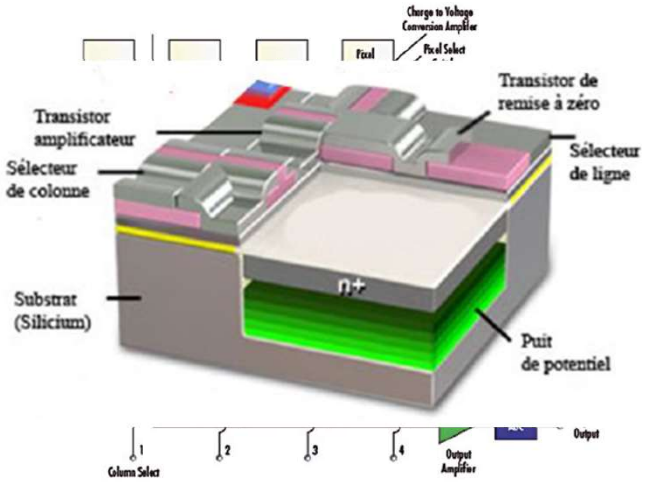
- Pour obtenir l'image de la scène, il faut compter le nombre d'électrons piégés dans chaque puits, qui est proportionnel au nombre de photons incidents sur chaque pixel. Pour ce faire, on commande séquentiellement la tension des grilles de chaque capacité MOS au rythme d'une horloge, ce qui va permettre de transférer les électrons d'une capacité vers sa voisine : on parle de registre à décalage.
- Apres *n* transferts, les charges sont converties en tension dans un condensateur puis amplifiées. Elles sont ensuite codées numériquement a l'aide d'un convertisseur analogique/numérique a l'extérieur de la matrice CCD.

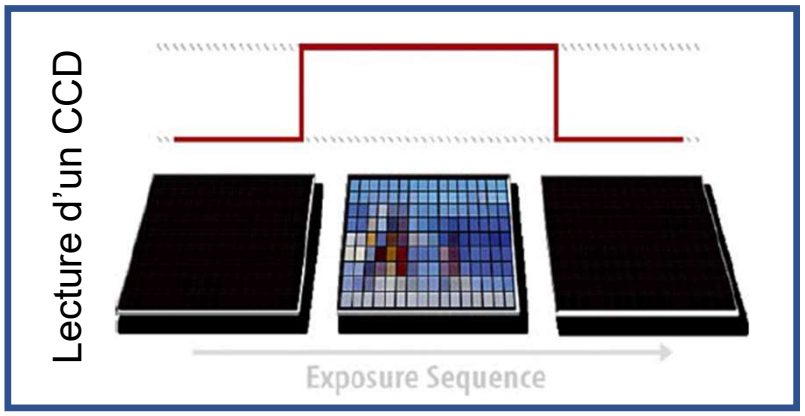
- Principales limites :
  - « *Blooming* »: lorsqu'un pixel reçoit une quantité trop importante de photons (qui dépasse sa capacité), il sature et déborde sur ses voisins.
  - « *Smearing »:* lorsqu'un pixel est saturé, il va lors de sa lecture par le registre à décalage saturer toute la colonne qui lui est associée
  - Il est impossible d'adresser la valeur d'un pixel individuel en sélectionnant une région d'intérêt → Limite des cadences accessibles par cette technologie

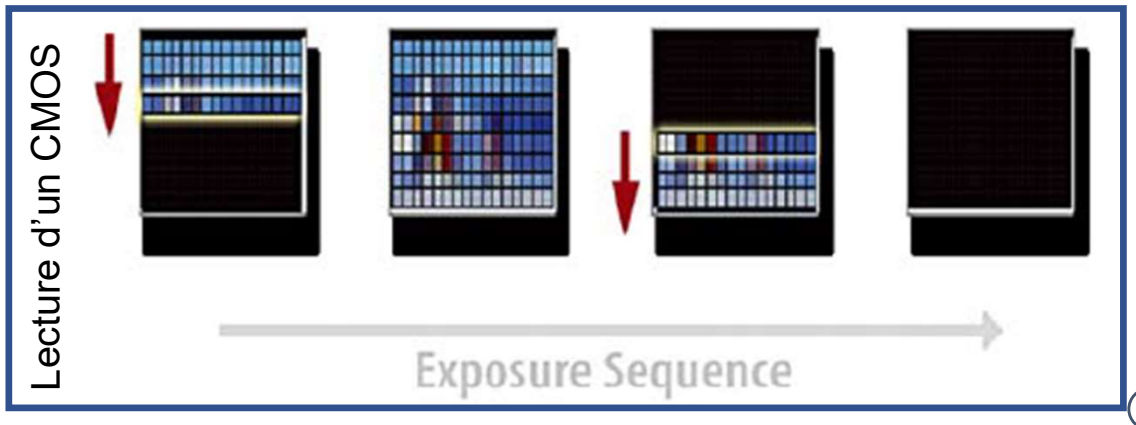
4.4.b – Systèmes de détection indirecte des électrons

Caméras CMOS

- Les capteurs CMOS (*complementary metal oxyde semiconductor*) sont basés sur le même principe d'absorption de photons et de génération de courant proportionnel au flux incident sur chaque pixel. La différence provient de la façon dont les charges sont lues.
- Contrairement aux capteurs CCD, les charges sont directement converties au niveau du photosite de génération par le biais d'un amplificateur sur chaque pixel → Suppression d'un grand nombre de transferts et augmentation de la cadence de lecture.
- Inconvénient : Taille de pixel individuel plus grande (= perte de résolution)





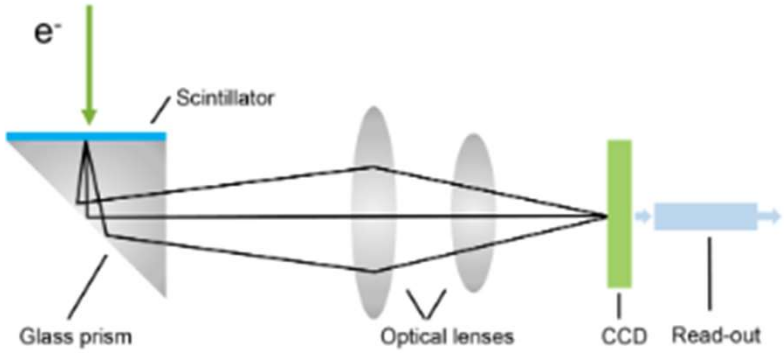


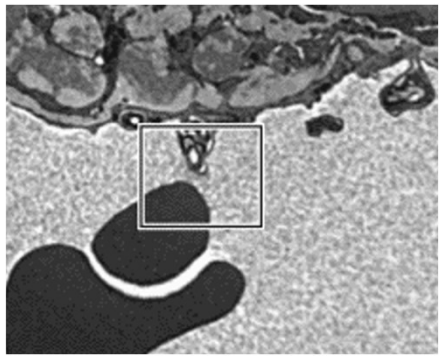
4.4.b – Systèmes de détection indirecte des électrons

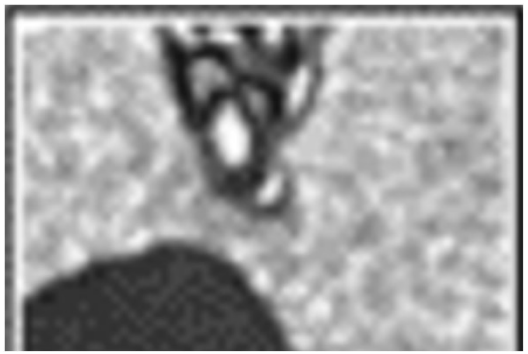
Architecture d'une caméra moderne (CDD ou CMOS)

- 2 technologies de transfert de la lumière (après le scintillateur)

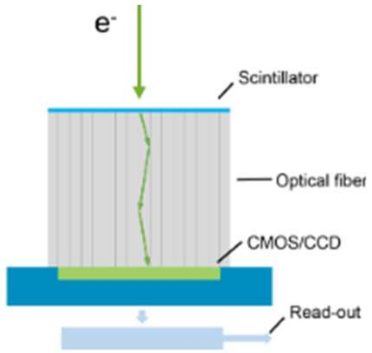
• « Lens-coupled »

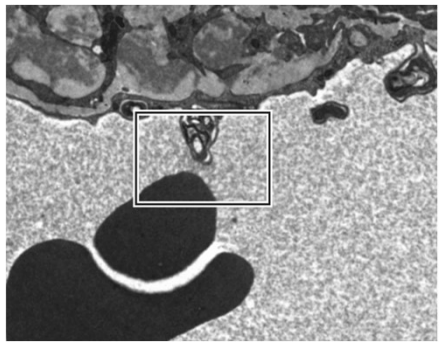


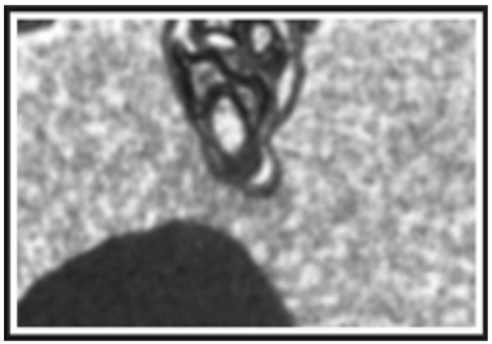




• « Fiber-coupled »







4.4.b – Systèmes de détection indirecte des électrons

Architecture d'une caméra moderne (CDD ou CMOS)

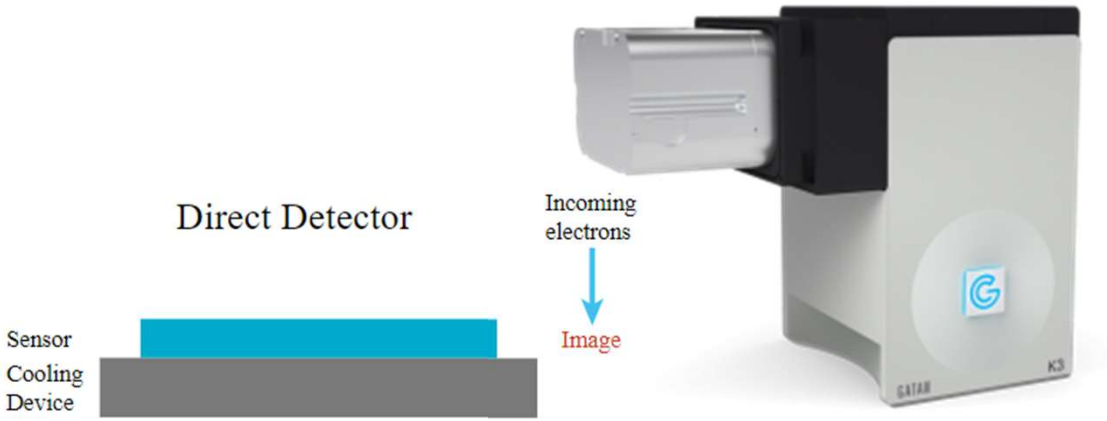
- Depuis 2006, des caméras couplées à un scintillateur et à une fibre optique basées sur des semi-conducteurs à oxyde métallique complémentaire (CMOS) sont disponibles dans le commerce pour la MET.
- Avantages :
  - Les caméras CMOS sont moins sujettes que les caméras CCD au blooming,
  - Les caméras CMOS peuvent avoir des vitesses de lecture plus rapides
- Coût de 30 k€ à 250 k€





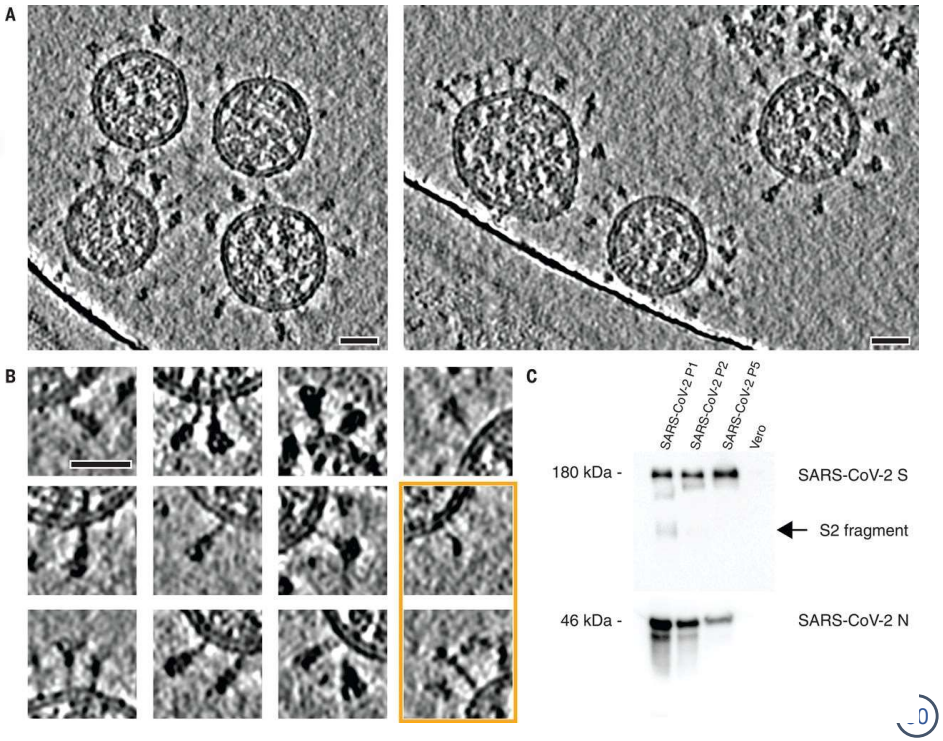
4.4.c - Systèmes de détection directe des électrons

Architecture d'une caméra « vue directe »



- Optimisation pour les applications de microscopie électronique (ME) à faible dose dans le domaine de la recherche en sciences de la vie que dans celui de la recherche en sciences des matériaux.
- Traitement du signal en ligne
- Comptage d'électrons en temps réel
- La correction de mouvement en ligne
- 1 500 images complètes par seconde –
- 24 mégapixels

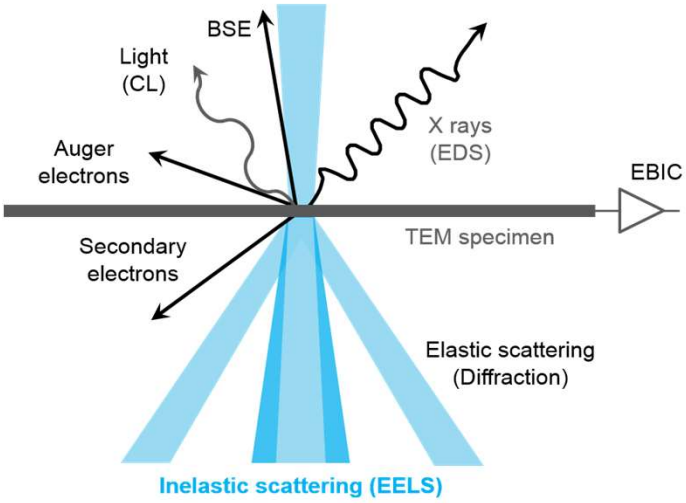
- **Applications**
  - Très faibles doses (électron unique)
  - Cryomicroscopie
  - In situ
- **Coût : env. 1 M€ !**

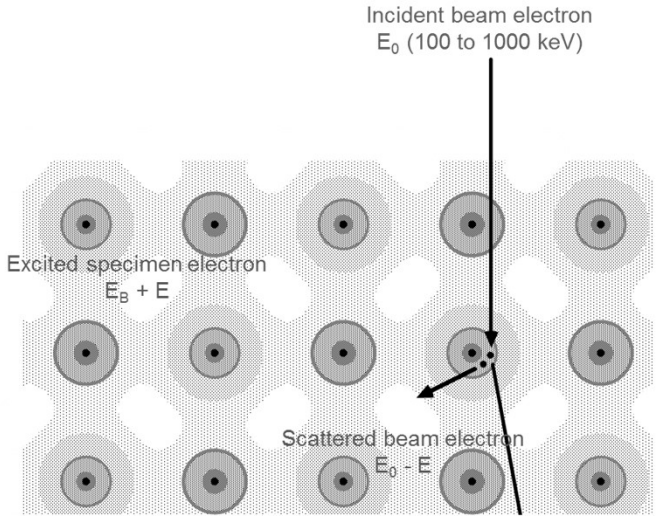


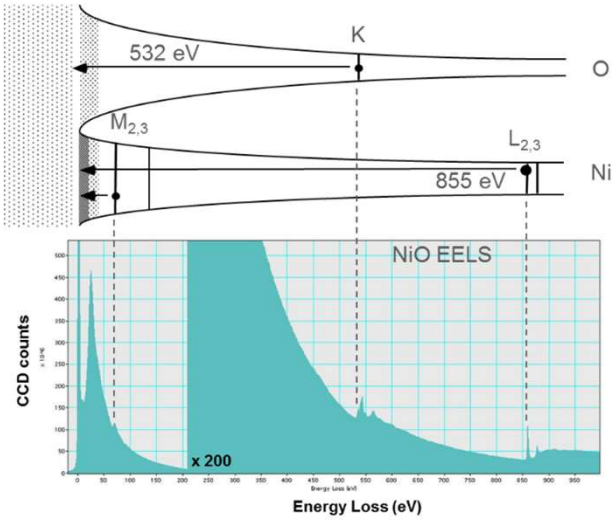
4.4.d - Détection de l'énergie des électrons

Mode EELS et EFTEM

- EELS = Electron Energy Loss Spectroscopy
- EFTEM = Energy Filtered Transmission Electron Microscopy
- Origine des pertes d'énergie de électrons primaires







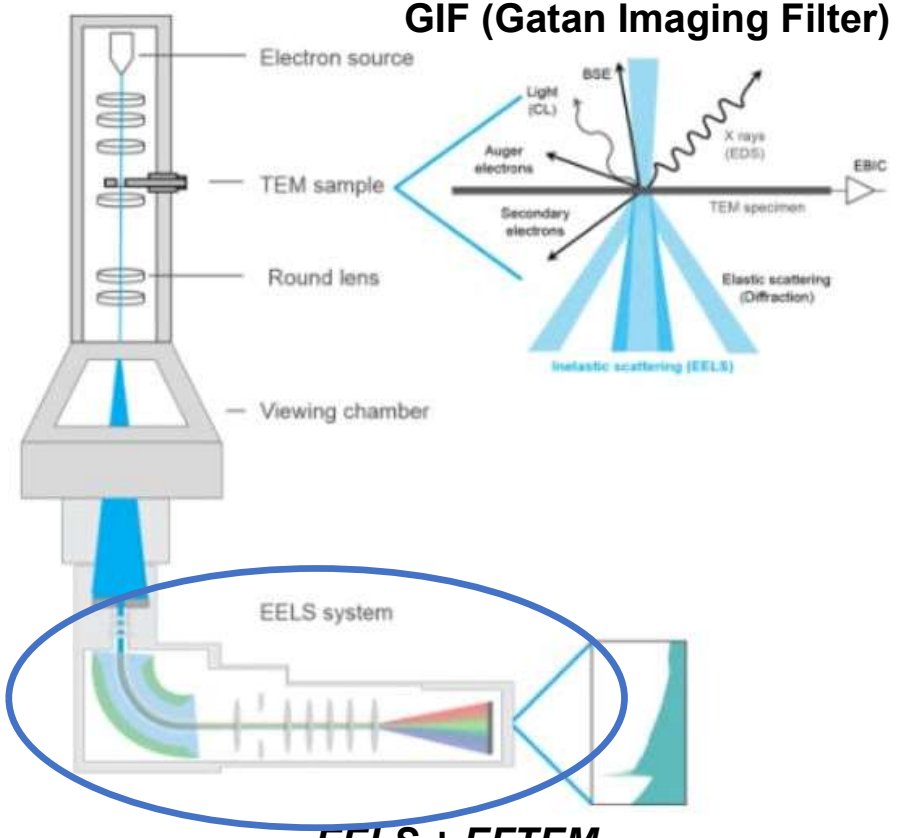
- Information chimique et physico-chimique (nature de la liaison) à l'échelle atomique / nanométrique
- Technique associée au mode STEM (faisceau focalisé) pour obtenir la résolution spatiale requise
- Problème : Les caméras décrites précédemment ne sont pas sensibles à l'énergie portée par l'électron incident

4.4.d - Détection de l'énergie des électrons

Sélection des électrons en énergie

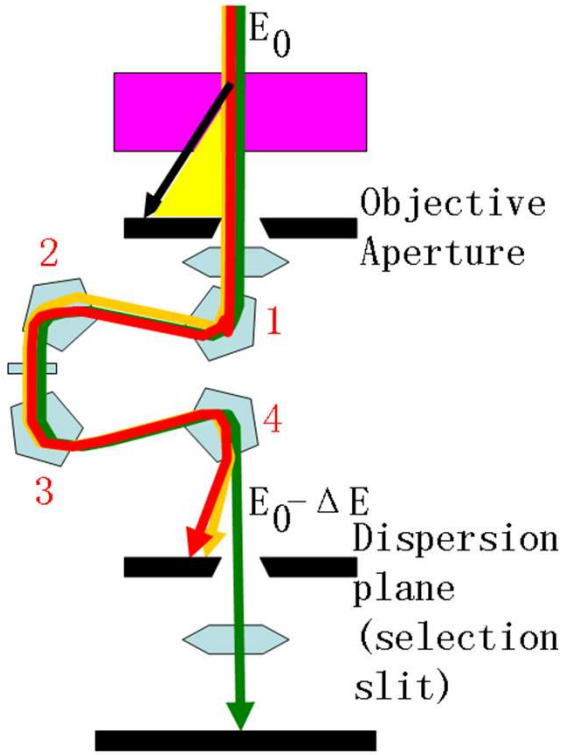
- La sélection peut être obtenue de 2 manières différentes

GIF (Gatan Imaging Filter)



EELS + EFTEM

Filtre Omega (filtre Mandoline)





\+

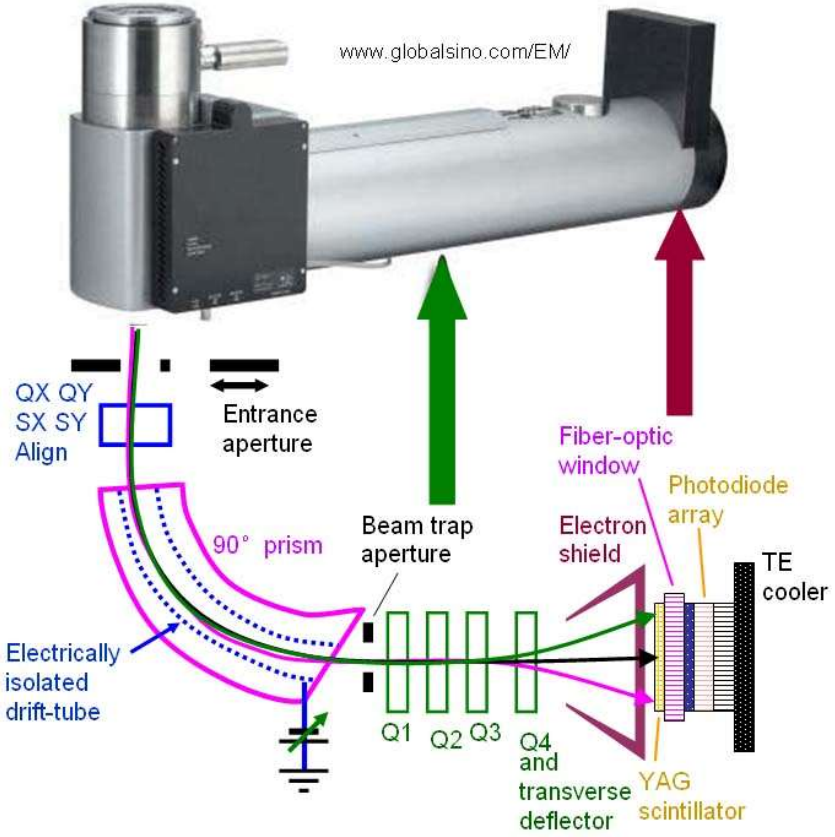
Caméra classique

EFTEM

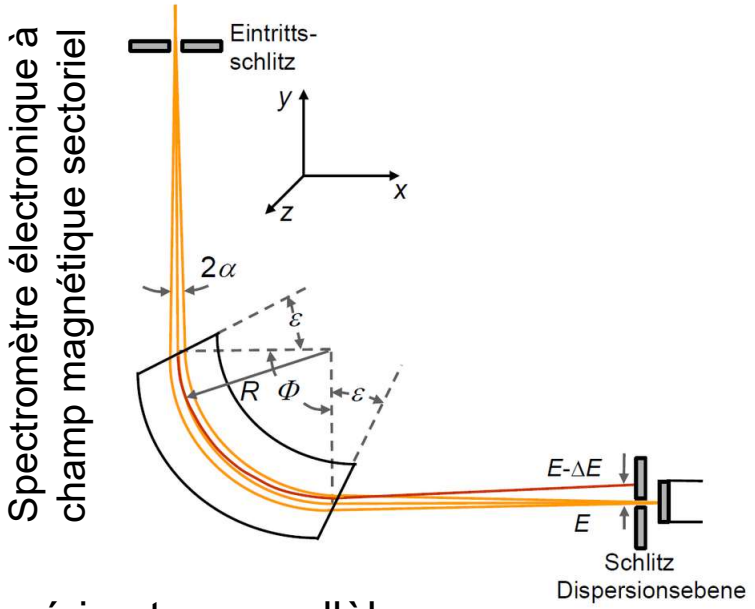
4.4.d - Détection de l'énergie des électrons

Détecteur EELS

- Séparation en énergie des électrons transmis
  Collection des électrons filtrés



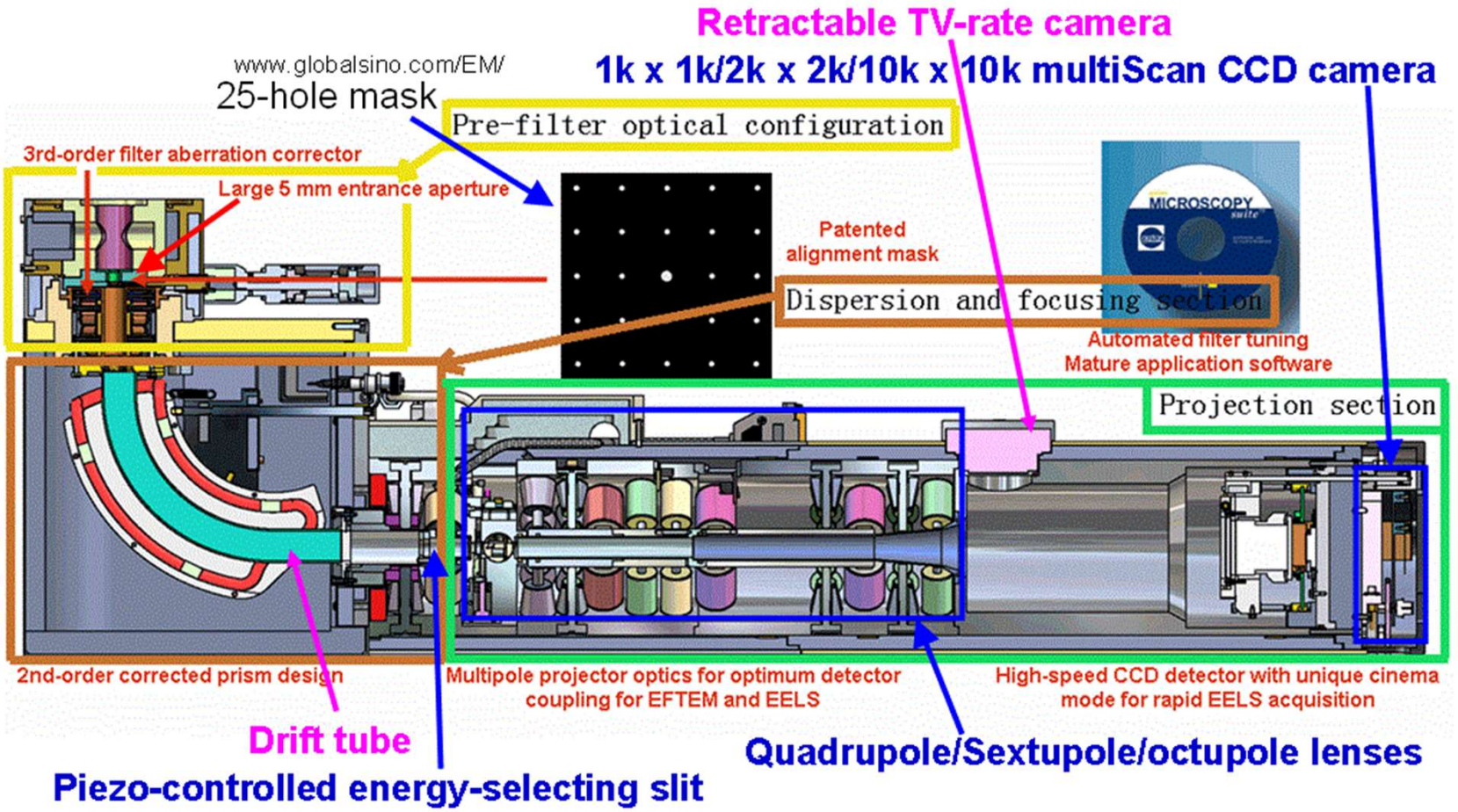
+



- Détection en série et en parallèle.
  - En série = spectre balayé à travers une ouverture devant un scintillateur ou un détecteur à semi-conducteur (longue durée d'enregistrement)
  - En parallèle = détection simultanée de l'ensemble du spectre sur une matrice de photodiodes unidimensionnelle ou une caméra CCD bidimensionnelle.

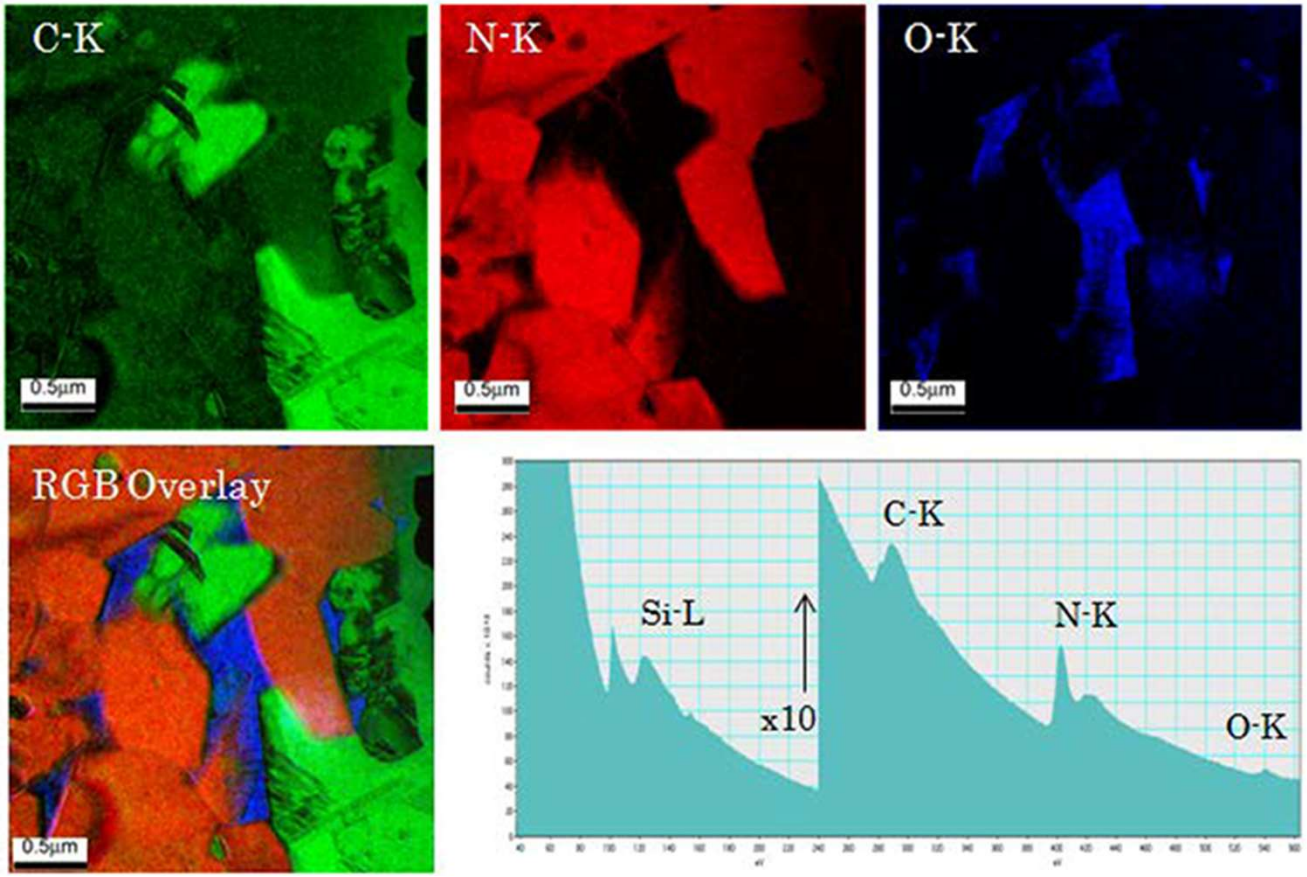
4.4.d - Détection de l'énergie des électrons

Schema du GIF (Gatan Imaging Filter) camera Tridiem



4.4.d - Détection de l'énergie des électrons

EELS – Cartographies de répartitions élémentaires

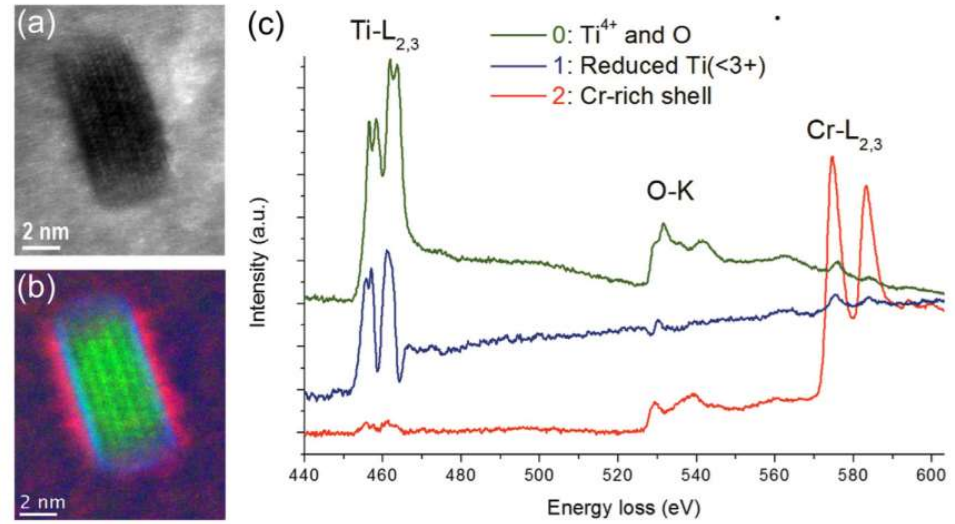


- Cartes de répartition élémentaires acquises par TEM-EELS en utilisant un filtre Omega.
- Échantillon : SiC/Si3N4, tension d'accélération : 1250 kV.
- Les intensités de perte d'énergie de C-K, N-K ou O-K sont choisies à l'aide de la fente de sélection d'énergie. La carte RVB est la superposition de chaque carte élémentaire.

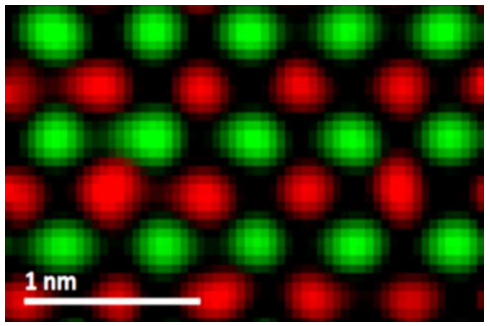
→ La cartographie élémentaire à l'aide de TEM-EELS permet d'acquérir des cartes de répartitions élémentaires à faible grossissement et à grand champ (quelques µm)

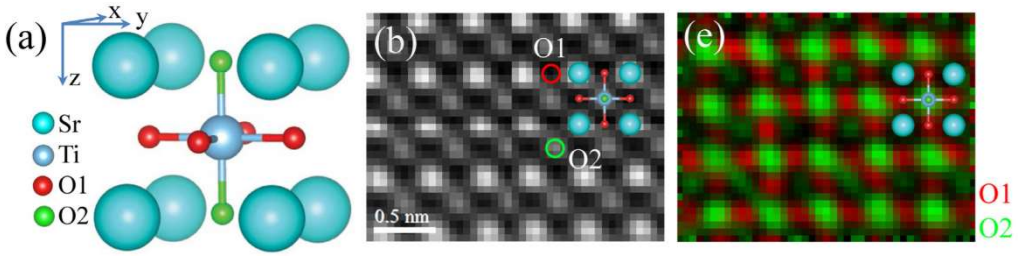
4.4.d - Détection de l'énergie des électrons

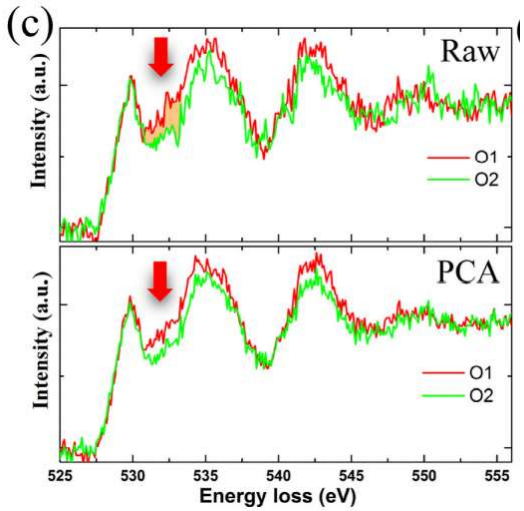
EELS sur des nanoparticules



- Précipité de $Y_2Ti_2O_7$ dans une matrice FeCr. Ti^{4+}, Ti réduit et coquille riche en Cr (Gloter et al.)







- Gloter et al., Materials Science in Semiconductor Processing 65 (2017) 2–17 / Wang et al., Ultramicroscopy 184 (2018) 98–105

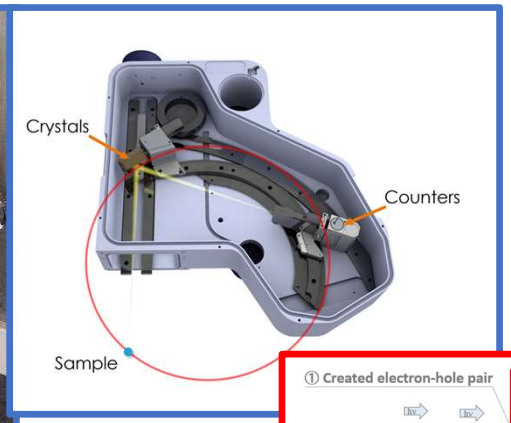
4.5 – MET - Bibliographie

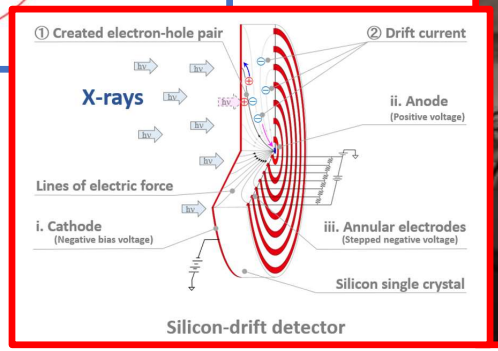
- Les documents principaux utilisés pour préparer cette partie du cours sont les suivants :
  - Site Gatan : https://www.gatan.com/techniques/imaging
  - T. Estruch « Comment fonctionnent les capteurs CDD et CMOS », DOI: https://doi.org/10.1051/photon/20157939
  - B. Turonova « In situ structural analysis of SARS-CoV-2 spike reveals flexibility mediated by three hinges », Science (2020) https://www.science.org/doi/10.1126/science.abd5223
  - https://physik.uni-paderborn.de/en/lindner/research/eels
  - https://www.globalsino.com/EM/page4883.html

5. Analyseurs EDS et WDS

5.1. Détection des photons X en énergie
5.2. Spectrométrie de RX en dispersion d'énergie (EDS)
5.3. Spectrométrie en sélection de longueurs d'onde (WDS)
5.4. Techniques associées aux détecteurs (MEB, MET, Fluo X)



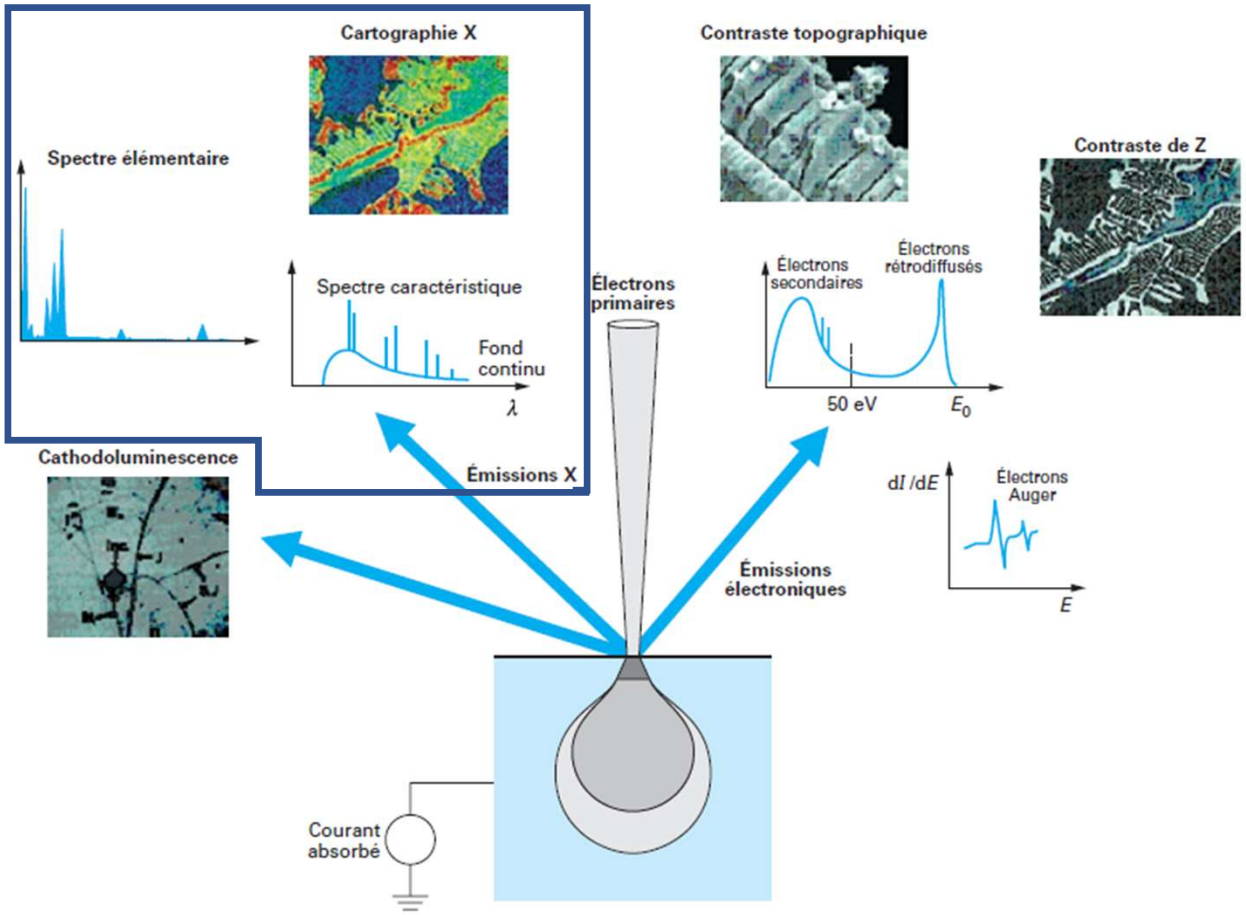


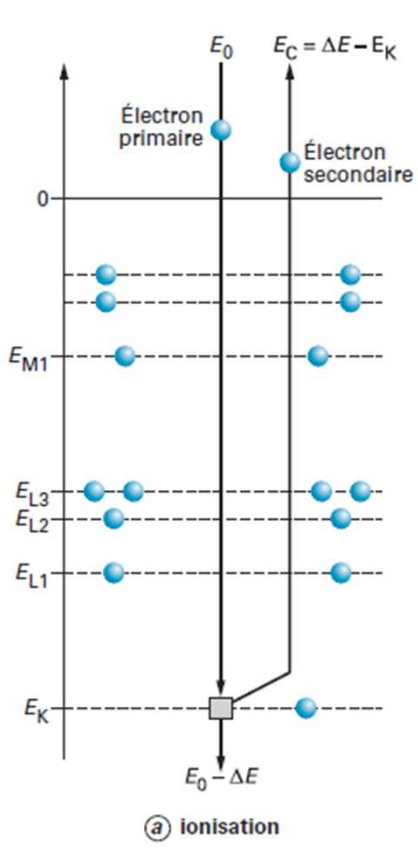


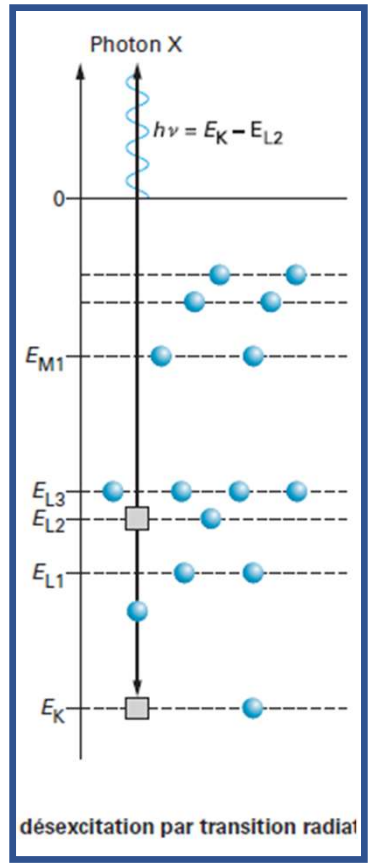


5.1 – Détection des photons X en énergie

Origine de l'émission de photons X (dans les microscopes électroniques)

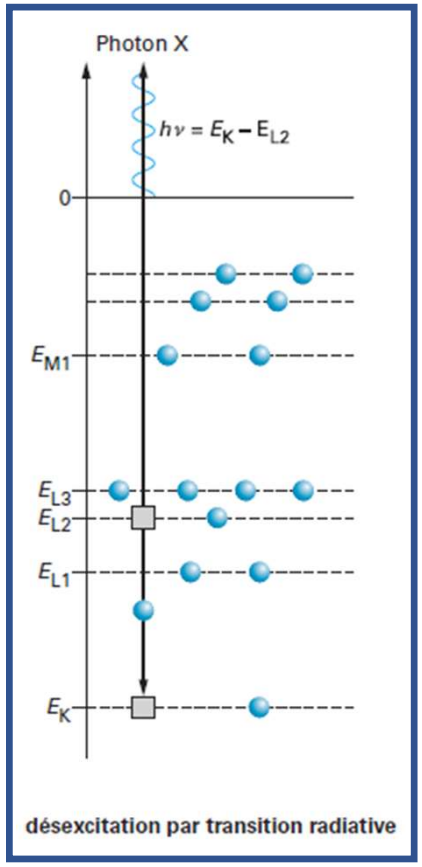






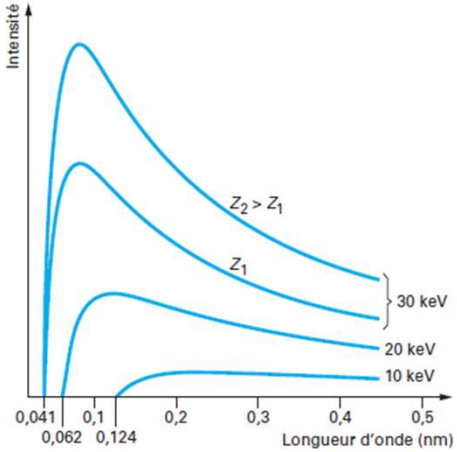
5.1 – Détection des photons X en énergie

Origine de l'émission de photons X (dans les microscopes électroniques)

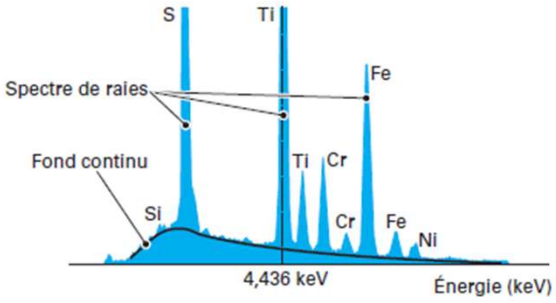


désexcitation par transition radiative

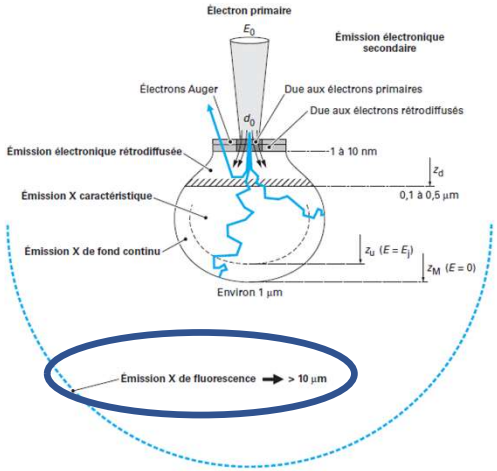
- 3 contributions distinctes:
  - Fond continu = rayonnement de freinage (*Bremsstrahlung*)
  - Emission caractéristique
  - Fluorescence X



ⓐ spectre continu engendré dans la cible



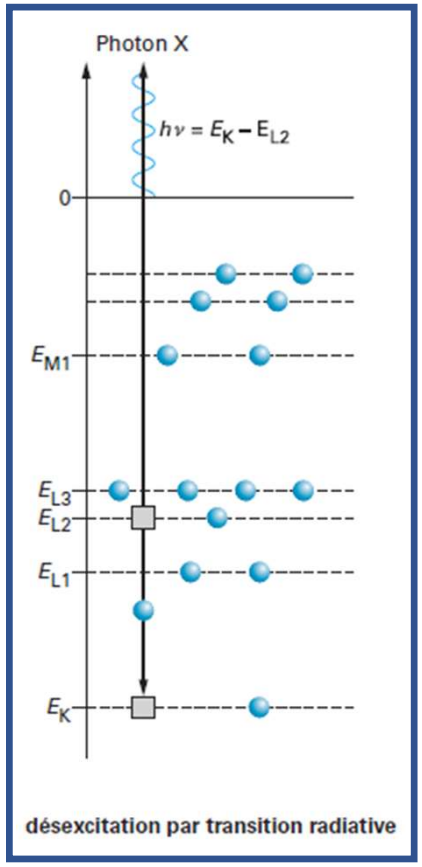
ⓑ spectre de rayons X détecté en EDS



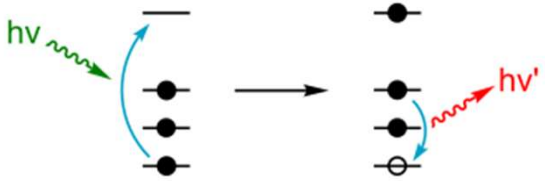
- Microanalyse qualitative (MEB-EDS, MET-EDS, Fluorescence X)
- Microanalyse (semi) quantitative (MEB-EDS, MEB-WDS, MET-EDS, microsonde de Castaing, Fluorescence X)

5.1 – Détection des photons X en énergie

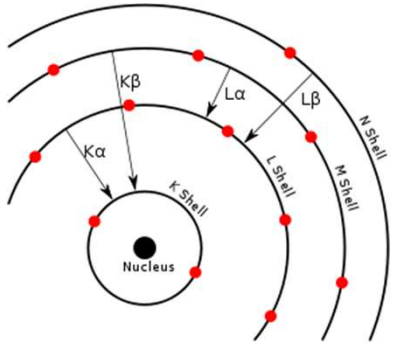
Origine de l'émission de photons X (Fluorescence X)

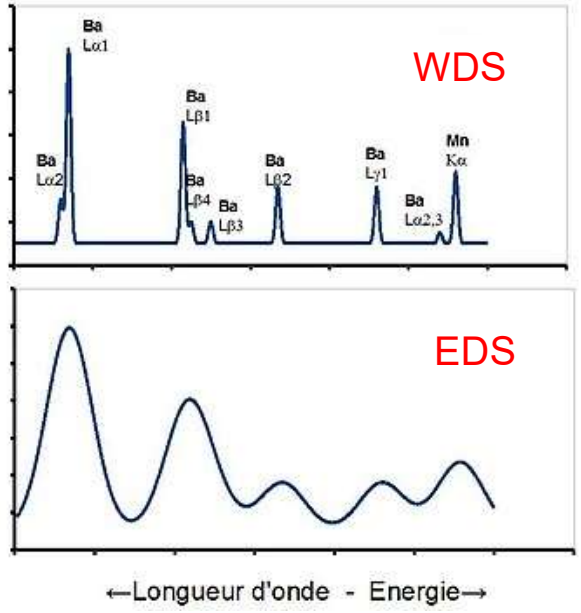


- Spectrométrie d'émission de rayons X – Fluorescence X
  - Effet photoélectrique
    - Excitation de la cible par une source monochromatique de photons X
    - Ionisation de l'atome
    - Relaxation par émission d'un photon caractéristique



- Raies caractéristiques et spectres associés





5.2 – Spectrométrie de RX en dispersion d'énergie (EDS)

Définition

- La spectrométrie de RX en dispersion d'énergie est une spectroscopie des rayons X « dans laquelle l'énergie des photons individuels est mesurée par un détecteur parallèle et utilisée pour établir un histogramme représentant la distribution des rayons X en fonction de l'énergie »
- **EDS** = Energy Dispersive Spectrometry (parfois EDX ou plus rarement EDXS)
- Les photons X sont captés par un détecteur à l'état solide, un semi-conducteur de silicium dopé au lithium (on parle de **détecteur Si(Li)**) ou un détecteur à dérive en silicium (drift silicon detector, **SDD**), refroidi à l'azote liquide ou par effet Peltier.

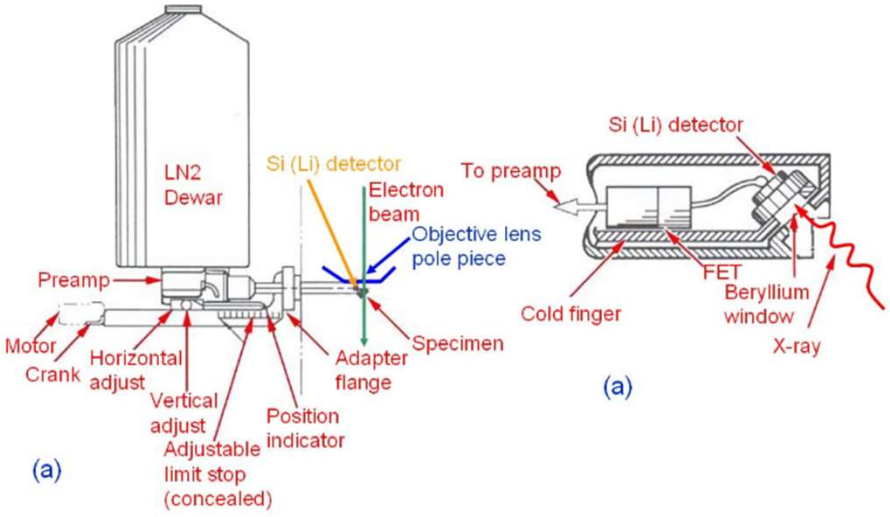


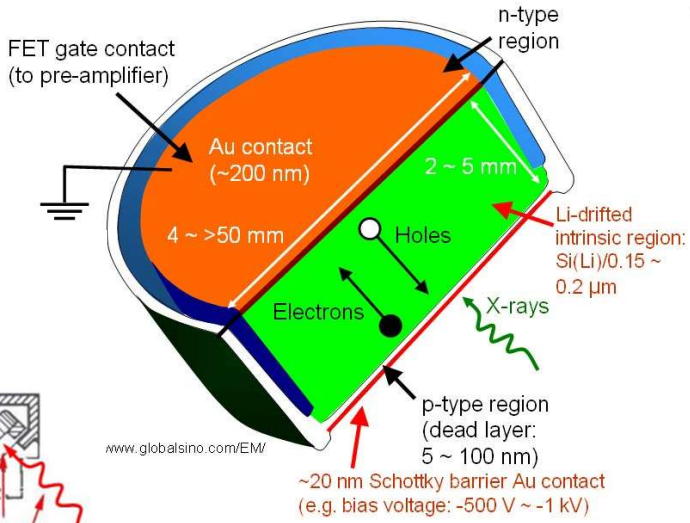


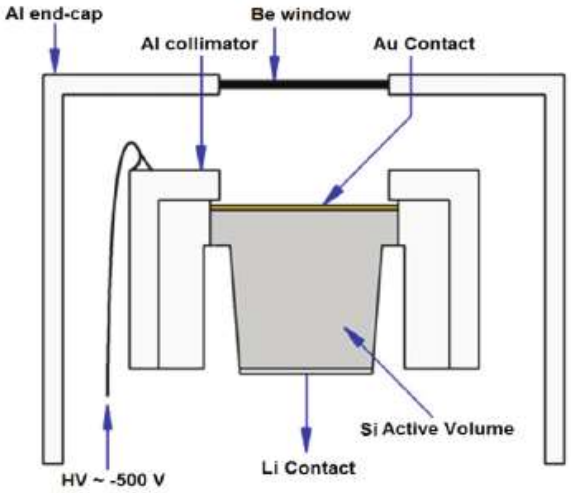
5.2 – Spectrométrie de RX en dispersion d'énergie (EDS)

Détecteur EDS – Type Si(Li)

- Schéma général d'un détecteur Si(Li)
- Principe de fonctionnement du capteur de RX
- Discrimination des RX en fonction de leur énergie



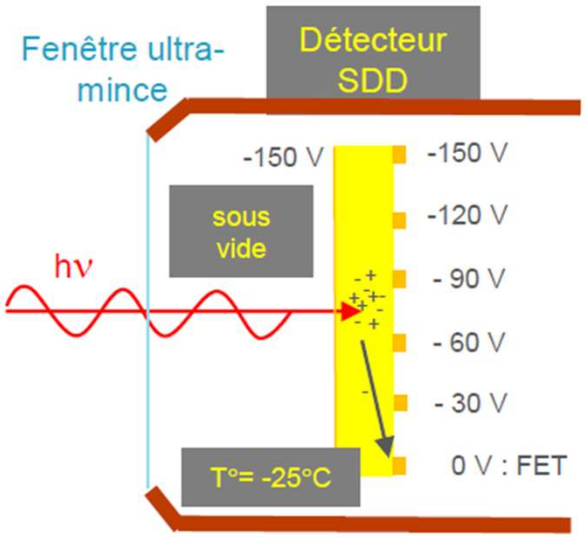


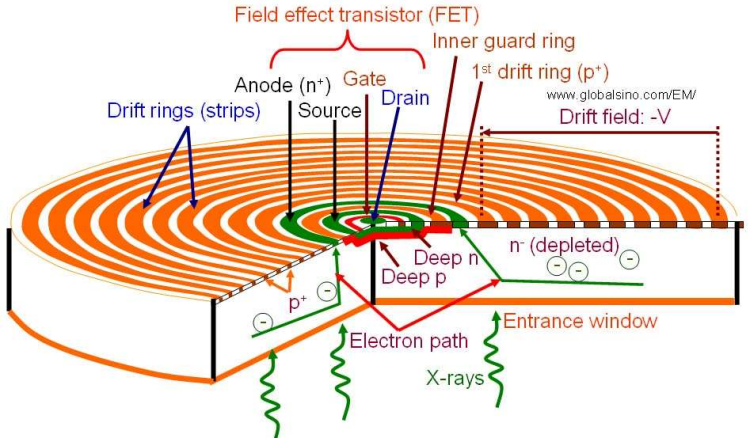


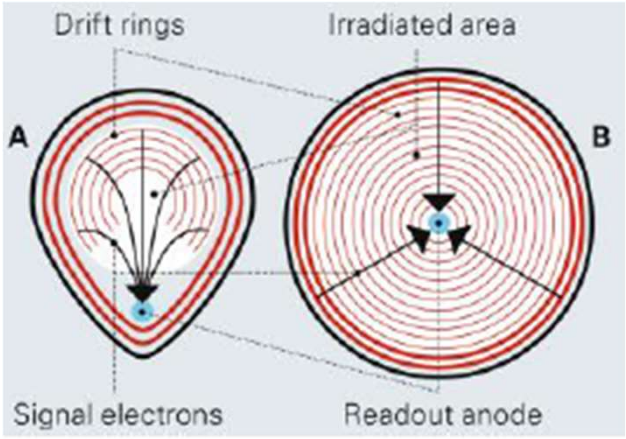
5.2 – Spectrométrie de RX en dispersion d'énergie (EDS)

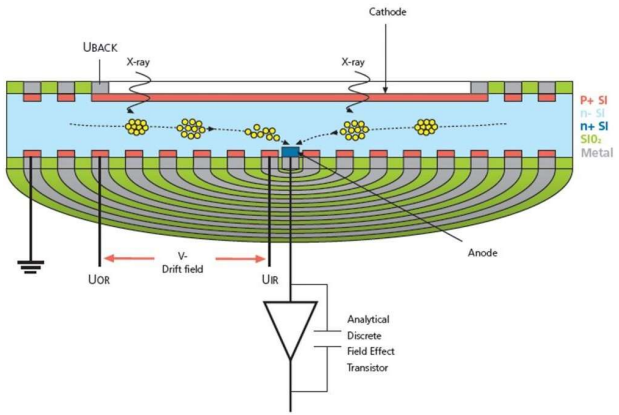
Détecteur EDS – Type SDD (Silicon Drift Detector)

- Principe de fonctionnement du capteur de RX
- ➢ Discrimination des RX en fonction de leur énergie







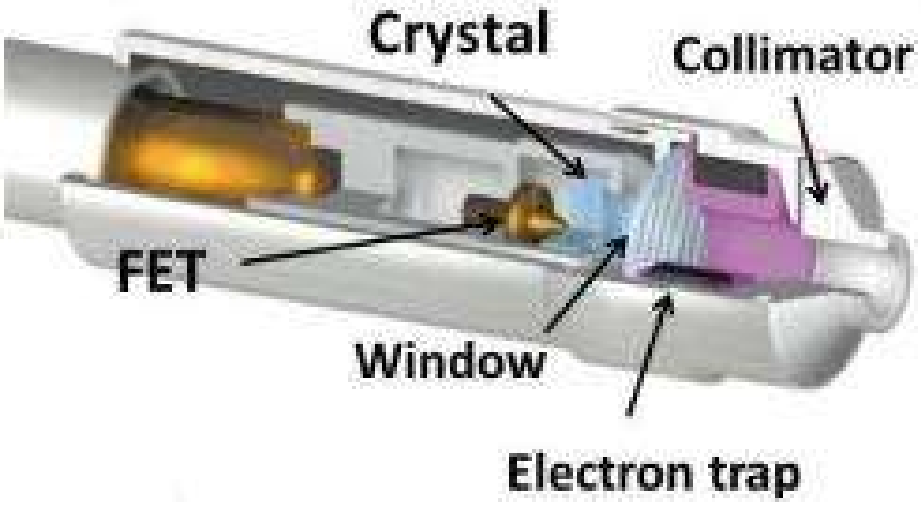


5.2 – Spectrométrie de RX en dispersion d'énergie (EDS)

Détecteur EDS – Type SDD (Silicon Drift Detector)

- Schéma général d'un détecteur SDD
- Discrimination des RX en fonction de leur énergie

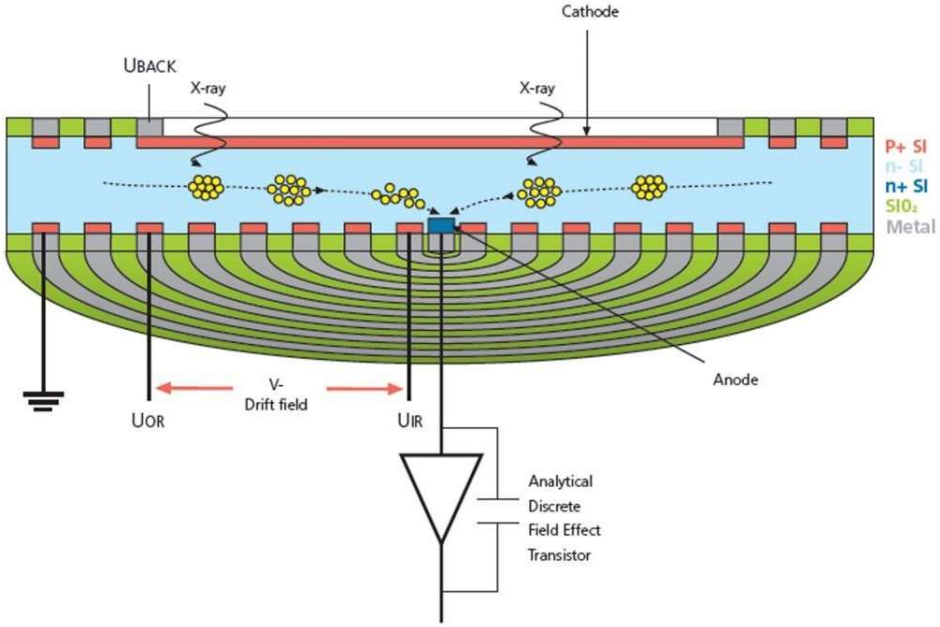




5.2 – Spectrométrie de RX en dispersion d'énergie (EDS)

Détecteur EDS – Collection des photons X et comptage

- Discrimination des RX en fonction de leur énergie
- Comptage, formation des spectres EDS
- Largeur à mi-hauteur des pics



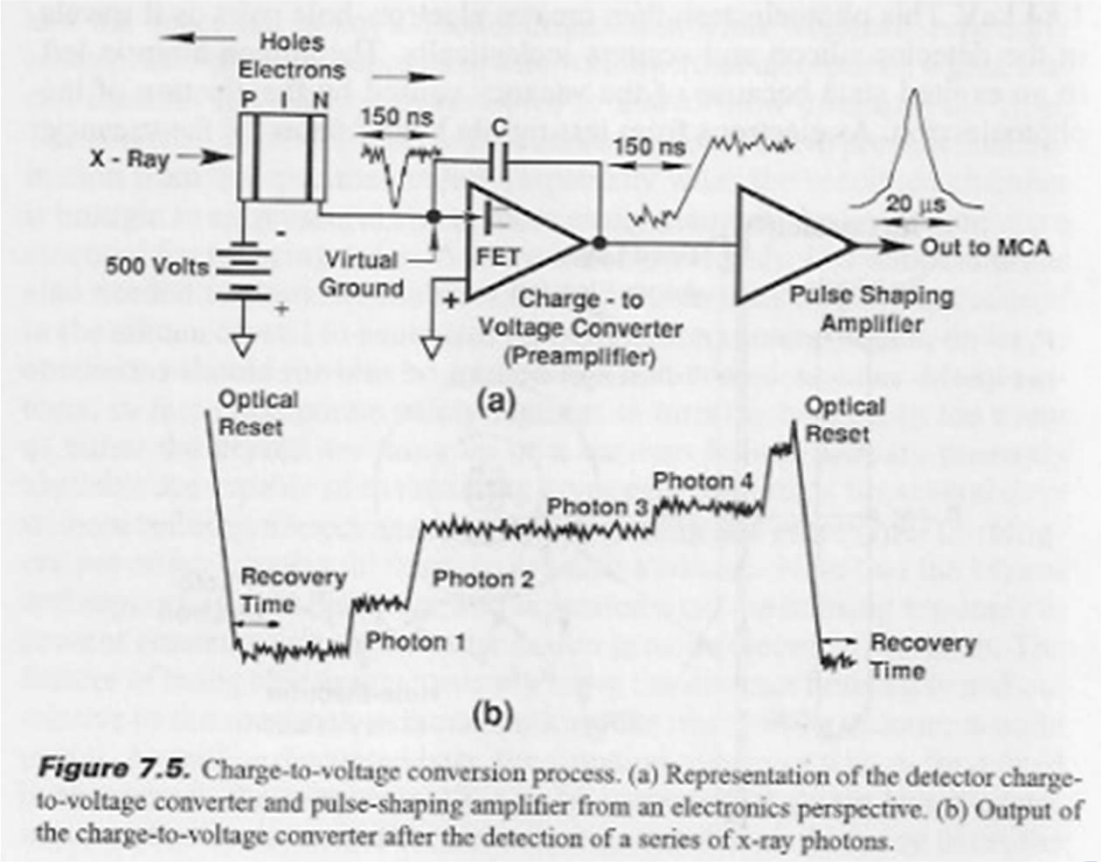
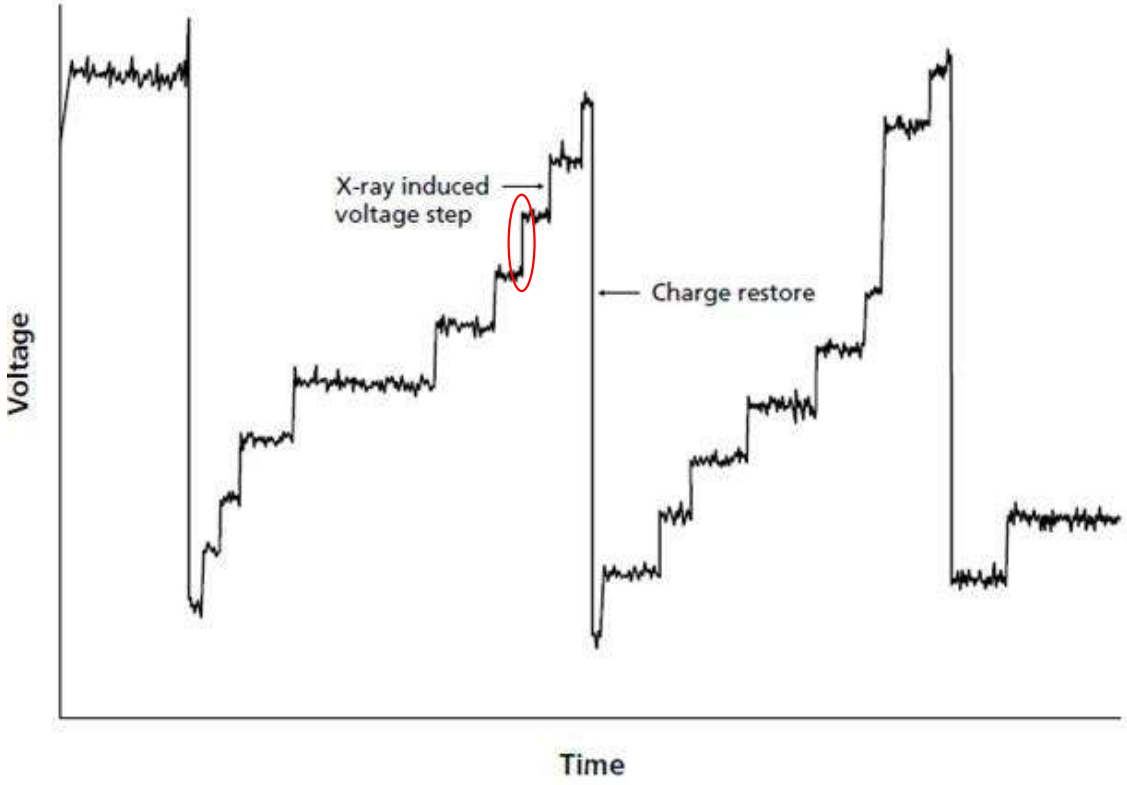


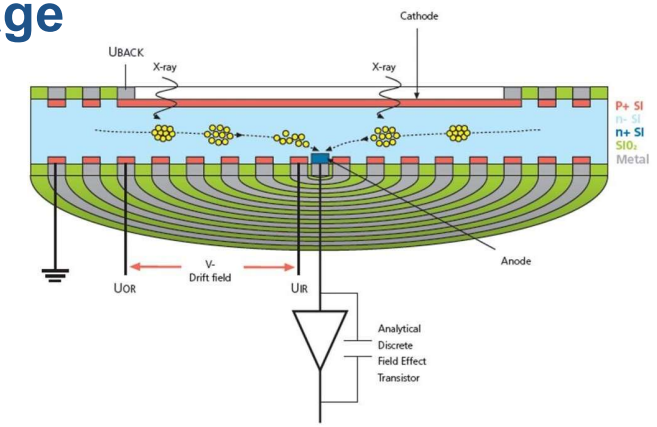
Figure 7.5. Charge-to-voltage conversion process. (a) Representation of the detector charge-to-voltage converter and pulse-shaping amplifier from an electronics perspective. (b) Output of the charge-to-voltage converter after the detection of a series of x-ray photons.

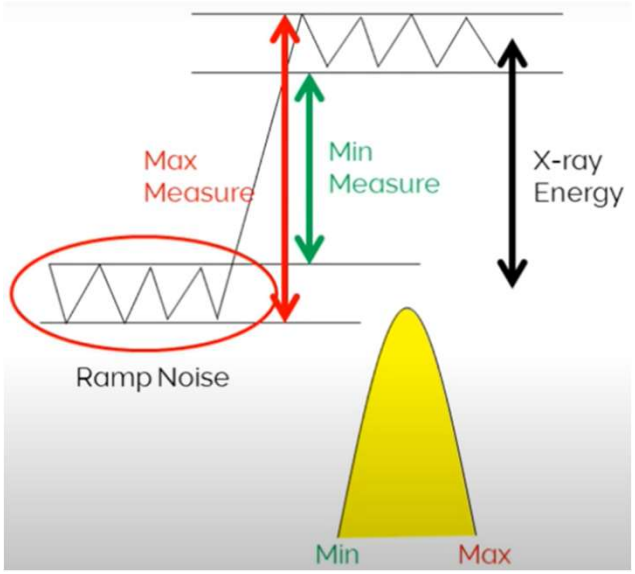
5.2 – Spectrométrie de RX en dispersion d'énergie (EDS)

Détecteur EDS – Collection des photons X et comptage

- Discrimination des RX en fonction de leur énergie
- Comptage, formation des spectres EDS
- Largeur à mi-hauteur des pics



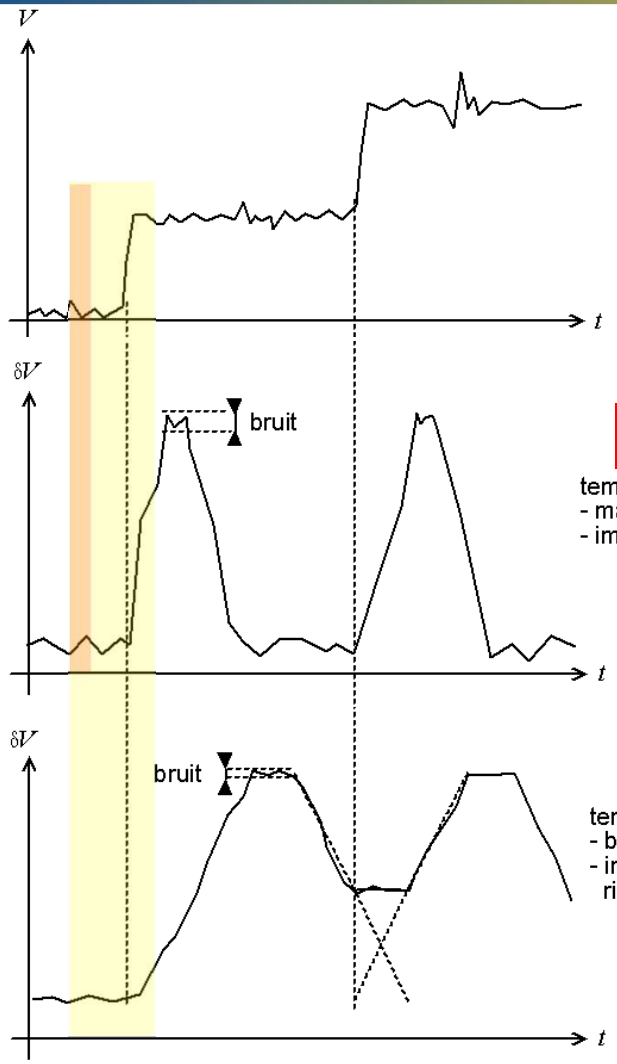




5.2 – Spectrométrie de RX en dispersion d'énergie (EDS)

Détecteur EDS –Traitement par dérivation

- **Constante δt faible (courte)**
  - Discrimination des pics
  - Taux de comptage élevé
  - Détermination imprécise de l'énergie du photons
  - Temps mort faible
- **Constante δt élevée (longue)**
  - Discrimination des pics limitée
  - Taux de comptage « faible »
  - Détermination précise de l'énergie du photons
  - Temps mort élevé
  - Résolution spectrale élevée
- **Temps mort**
  - Pourcentage de temps pendant lequel le processeur d'impulsions n'est pas disponible pour un comptage supplémentaire



$\delta V = (V(t)-V(t-\delta t))/\delta t$

Court

temps de montée court
- mauvais filtrage
- impulsions étroites

Long

temps de montée élevé
- bon filtrage
- impulsions larges, risque d'empilement

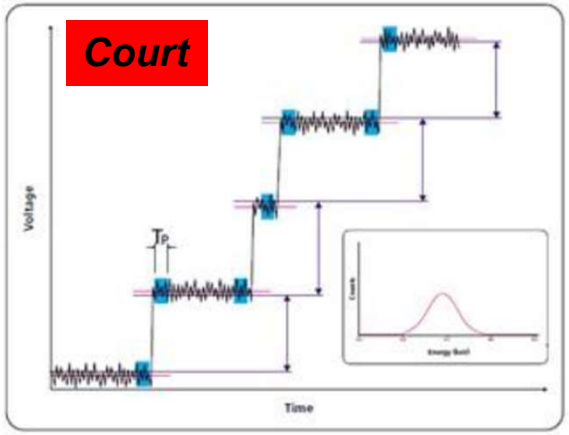
Diapositive 48

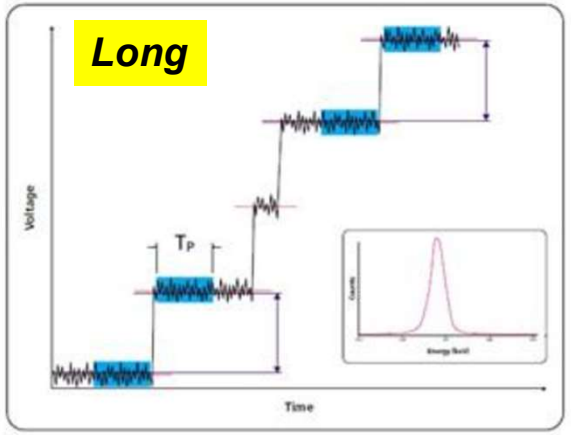
PR1 PODOR Renaud; 08/01/2024

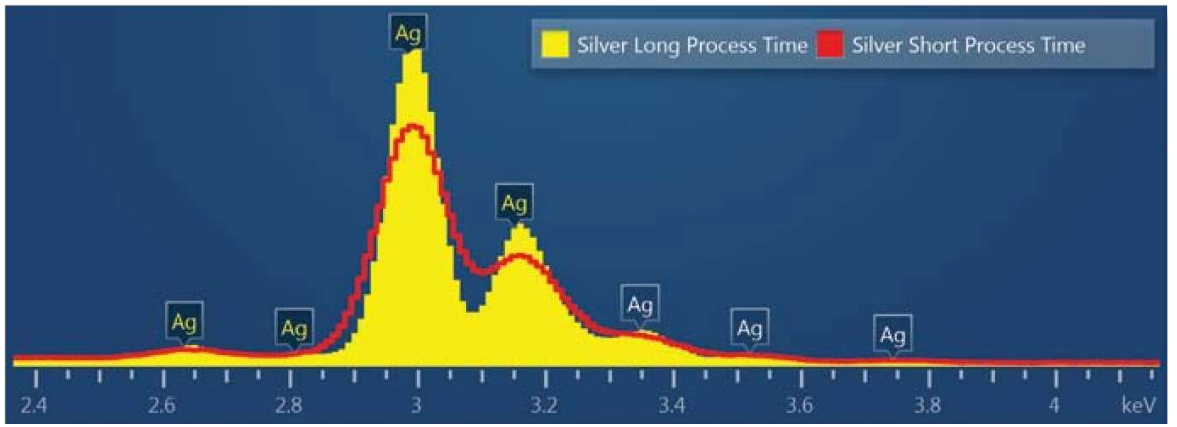
5.2 – Spectrométrie de RX en dispersion d'énergie (EDS)

Détecteur EDS – Traitement par constante de temps (process time)

- **Constante de temps courte**
  - Taux de comptage élevé
  - Temps de comptage faible
  - Résolution spectrale dégradée
  - Cartographies de répartition élémentaire rapides
  - Temps mort faible
- **Constante de temps longue**
  - Taux de comptage « faible »
  - Temps de comptage élevé
  - Temps mort élevé
  - Bonne résolution spectrale
  - Analyses quantitatives
  - Optimisé pour l'analyse aux basses énergies
- **Temps mort**
  - Pourcentage de temps pendant lequel le processeur d'impulsions n'est pas disponible pour un comptage supplémentaire



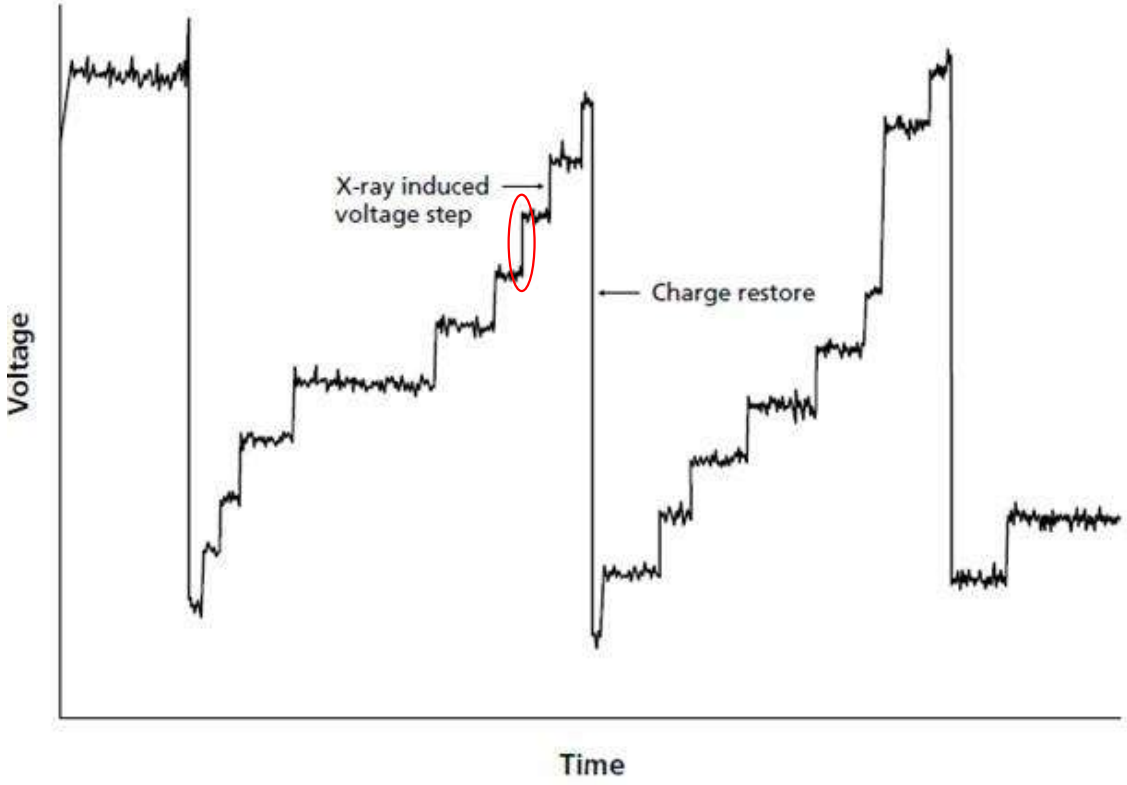


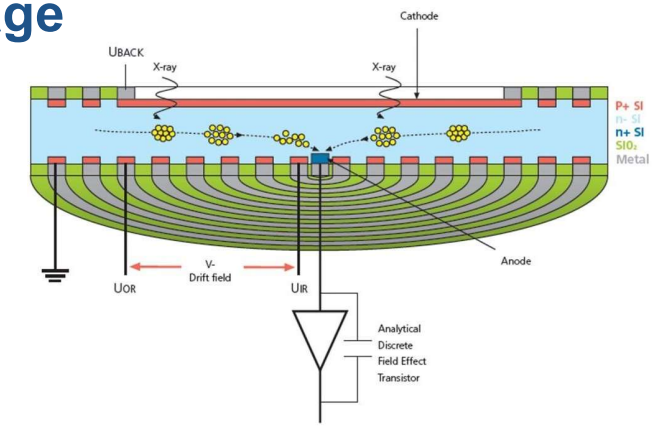


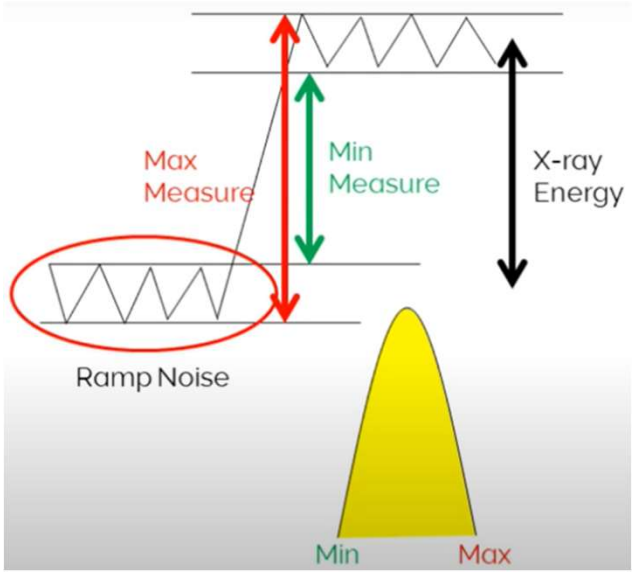
5.2 – Spectrométrie de RX en dispersion d'énergie (EDS)

Détecteur EDS – Collection des photons X et comptage

- Discrimination des RX en fonction de leur énergie
- Comptage, formation des spectres EDS
- Largeur à mi-hauteur des pics





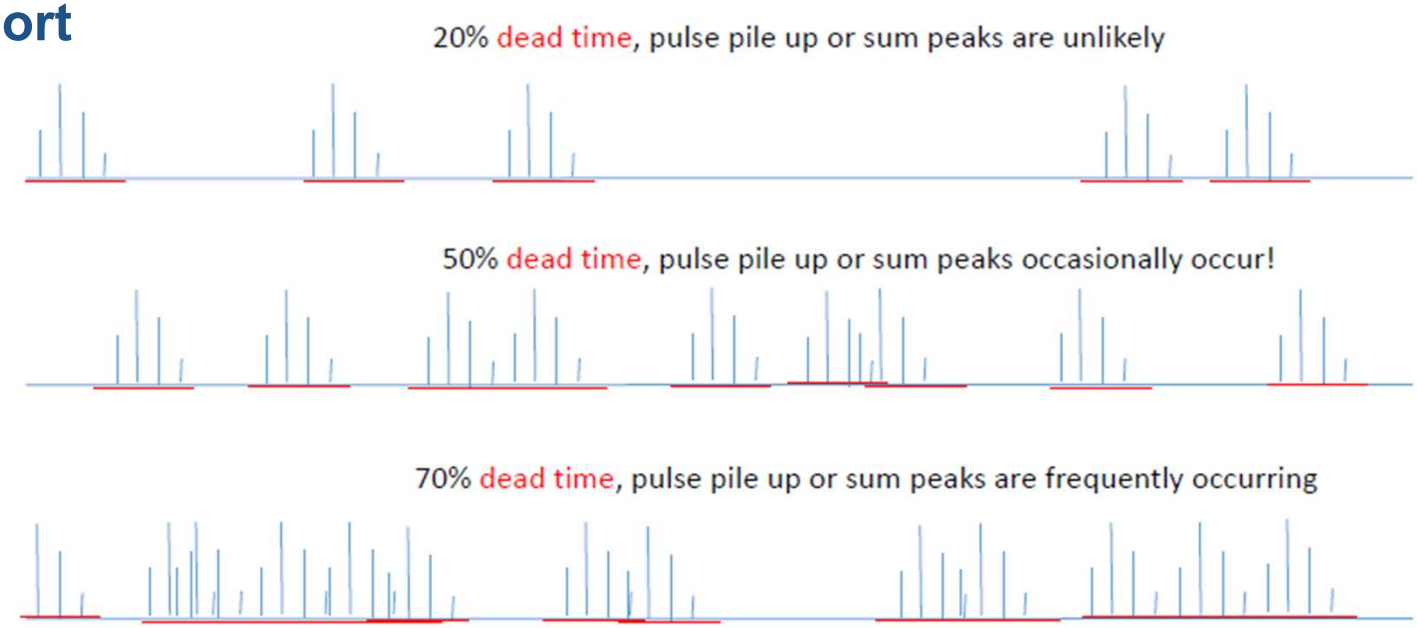


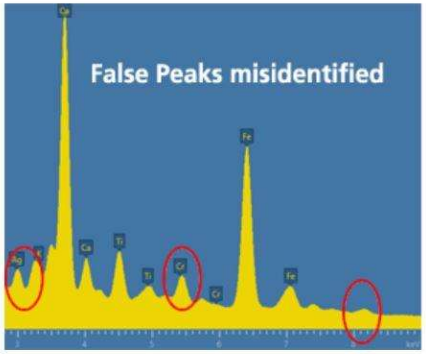
5.2 – Spectrométrie de RX en dispersion d'énergie (EDS)

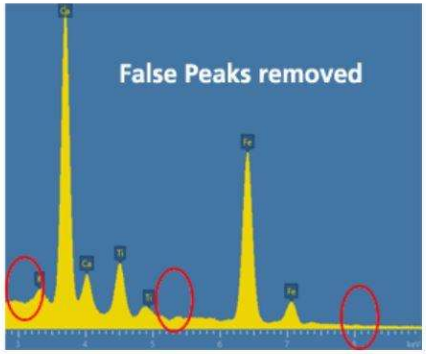
Détecteur EDS – Temps mort

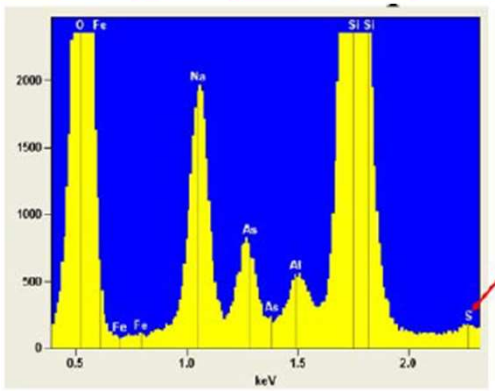
- Pics d'empilement
- Pics somme

- Traitement automatique par les logiciels de quantification





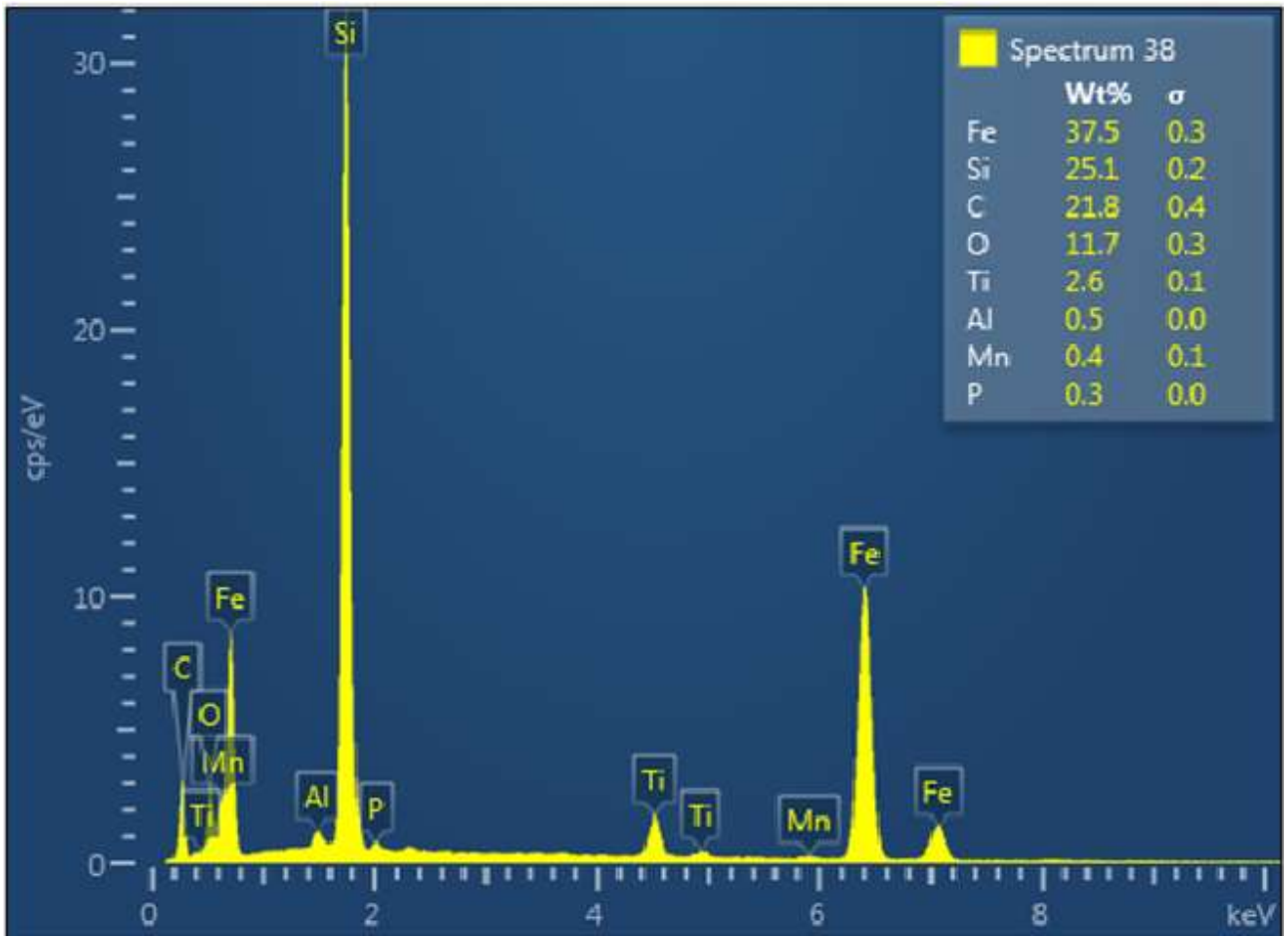




Pic de soufre = pic somme de O @ 0.63 KeV et Si @ 1.74 KeV

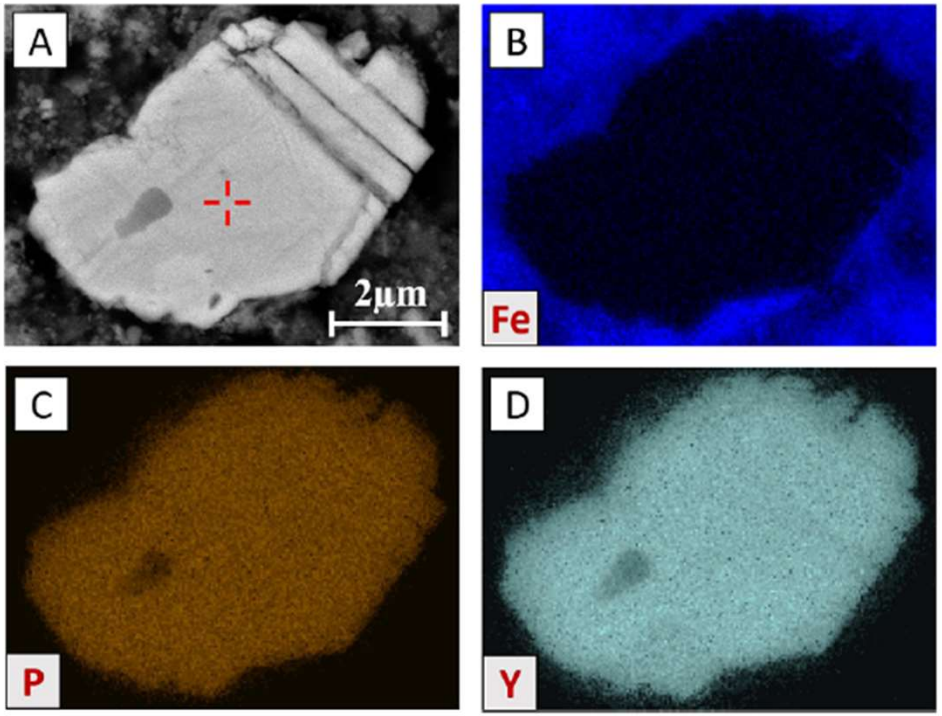
5.2 – Spectrométrie de RX en dispersion d'énergie (EDS)

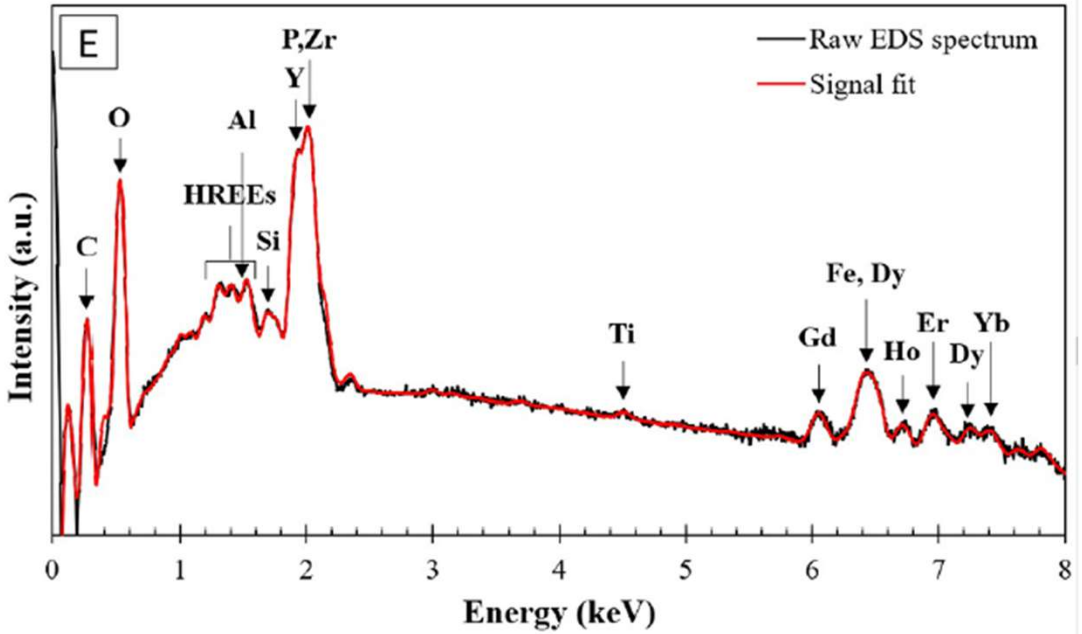
Spectres EDS caractéristiques



5.2 – Spectrométrie de RX en dispersion d'énergie (EDS)

Spectres EDS caractéristiques



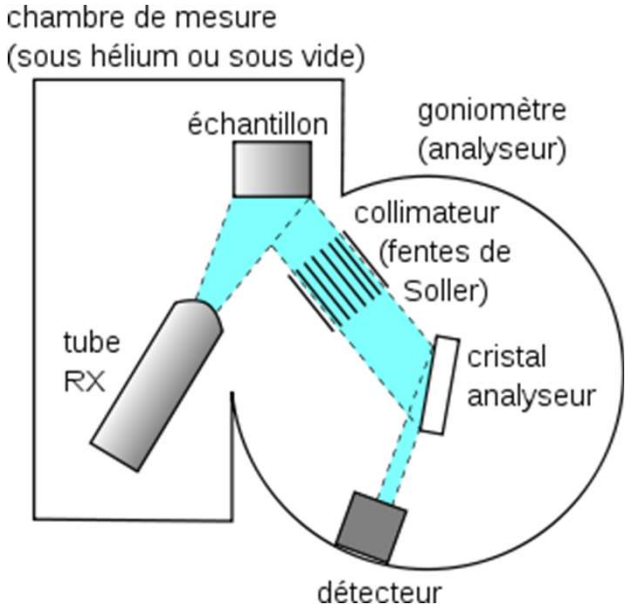


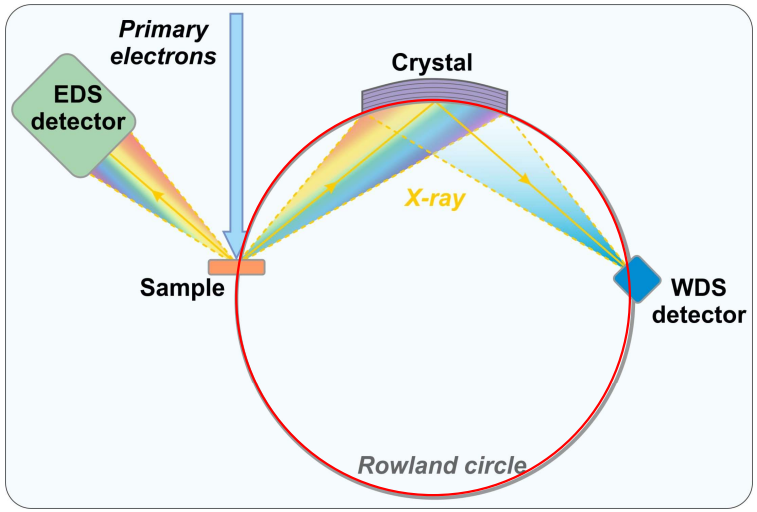
- Cartographies de répartitions élémentaires et analyses EDS associées d'un cristal micrométrique de YPO_4
- Analyses d'éléments mineurs (terres rares)
- Interférences ({Zr, Y, P} et {Fe, Dy})

5.3 – Spectrométrie en sélection de longueur d'onde (WDS)

Principe de la technique

- WDS = Wavelength Dispersive Spectrometry
- Fonctionnement en 2 temps :
  - Sélection d'un photon X de longueur d'onde donnée (faisceau X polychromatique → monochromatique)
  - Comptage du nombre de photons X sélectionnés



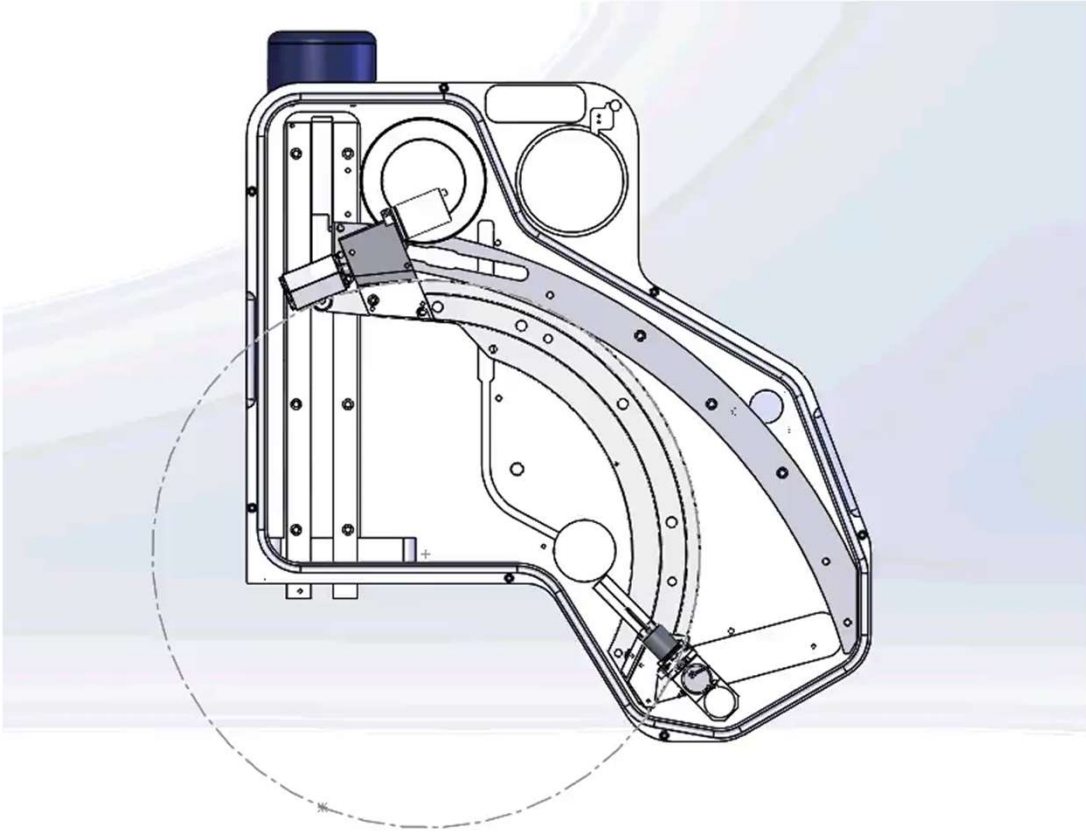


- Condition géométrique à remplir : la source de rayons X, le cristal sélecteur et le compteur sont positionnés sur un cercle, le **cercle de Rowland** (représenté en rouge ci-contre)

5.3 – Spectrométrie en sélection de longueur d'onde (WDS)

Principe de la technique

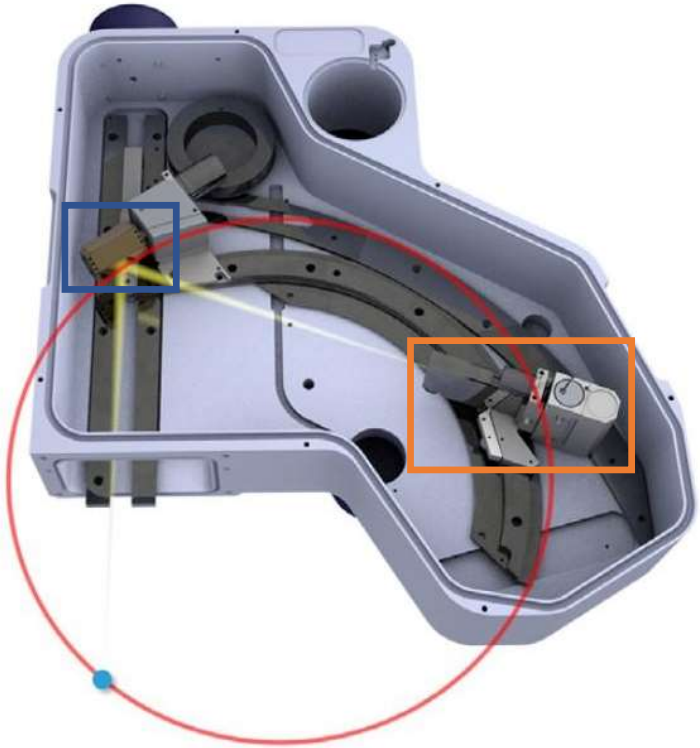
- Cercle de Rowland
- Dispositif motorisé et asservi de sorte que le compteur, le cristal et l'échantillon respectent les conditions géométriques (positions sur un cercle)
  - L'échantillon ne bouge pas.
  - La diminution de l'angle entre l'échantillon et le cristal analyseur permet de moduler la longueur d'onde sélectionnée
  - La position du compteur proportionnelle est ajustée pour rester sur le cercle de Rowland

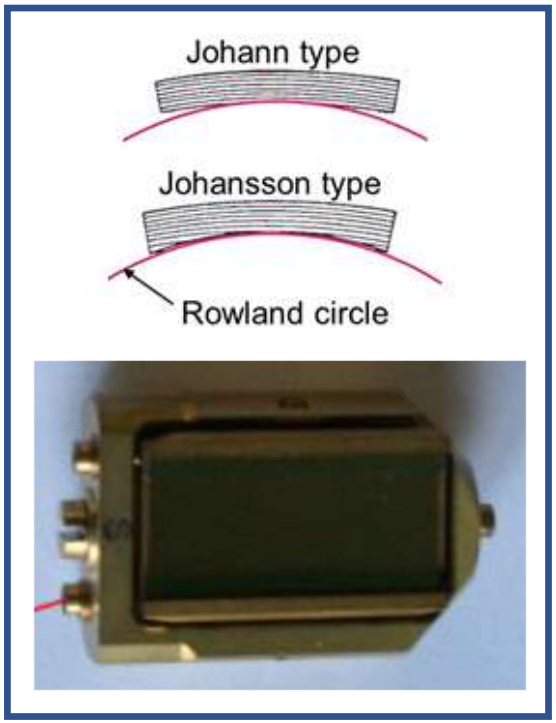


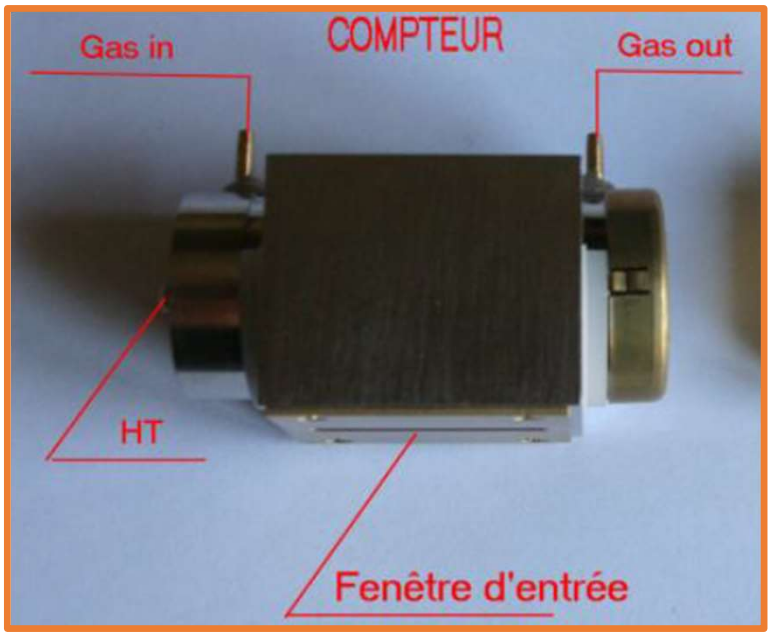
5.3 – Spectrométrie en sélection de longueur d'onde (WDS)

Principe de la technique

- Vue de l'intérieur d'un détecteur WDS
  - Sélection de longueur d'onde = **cristal analyseur**
  - Comptage du nombre de photons X = **compteur proportionnel à gaz**



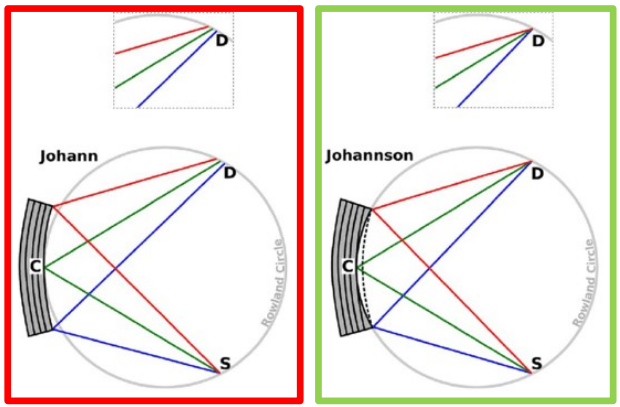


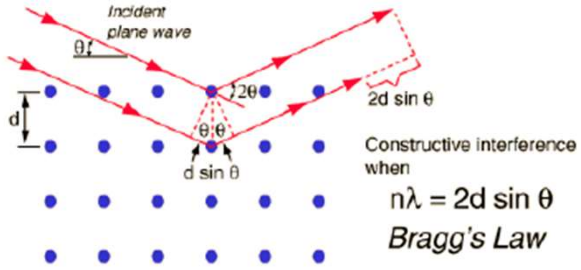


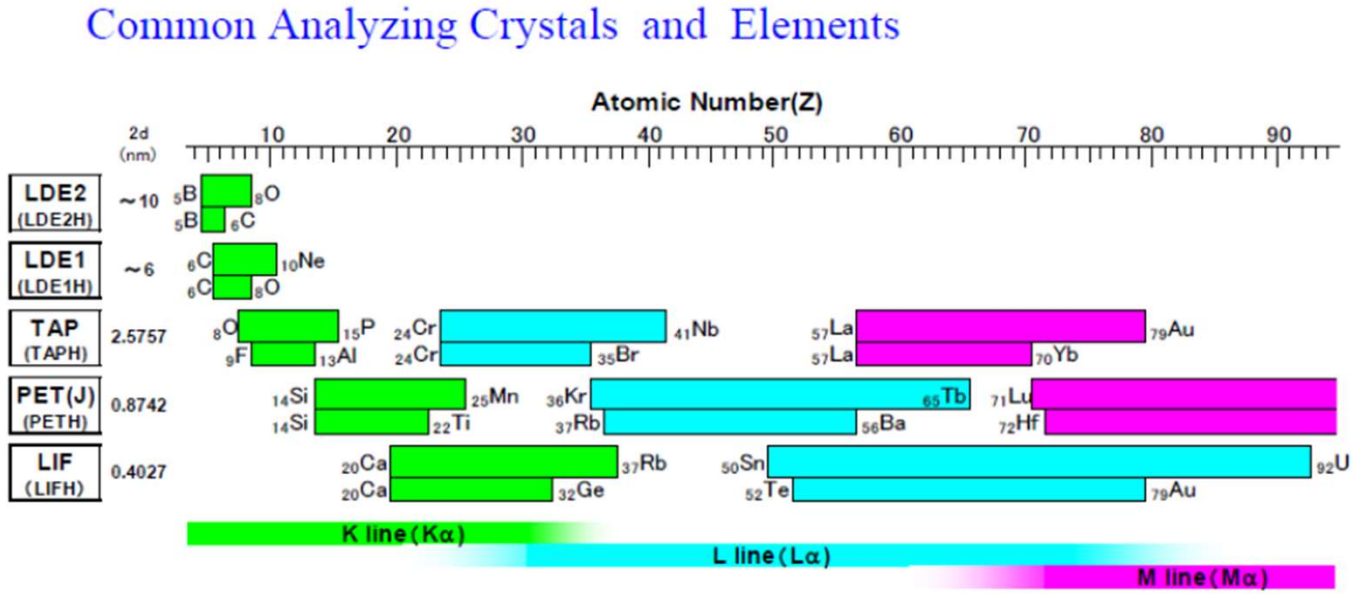
5.3 – Spectrométrie en sélection de longueur d'onde (WDS)

WDS – Cristaux analyseurs

- Géométrie la plus proche du cercle de Rowland (Johannson)
- Principe de fonctionnement = loi de Bragg
- Différents types de cristaux analyseurs pour couvrir toute la gamme de longueurs d'ondes





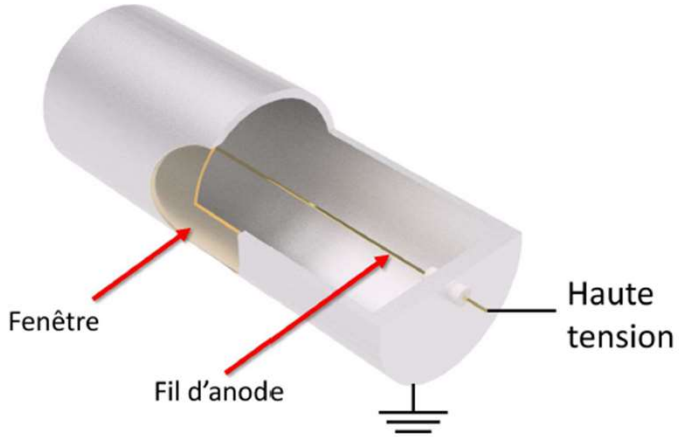


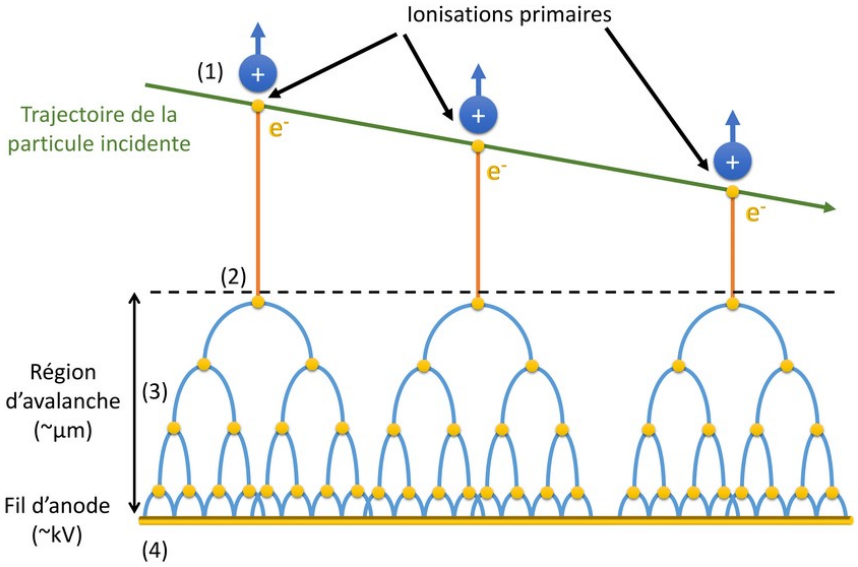
4 or 5 Analyzing Crystals are needed to cover the X-ray wavelength range of interest (i.e almost all element range)

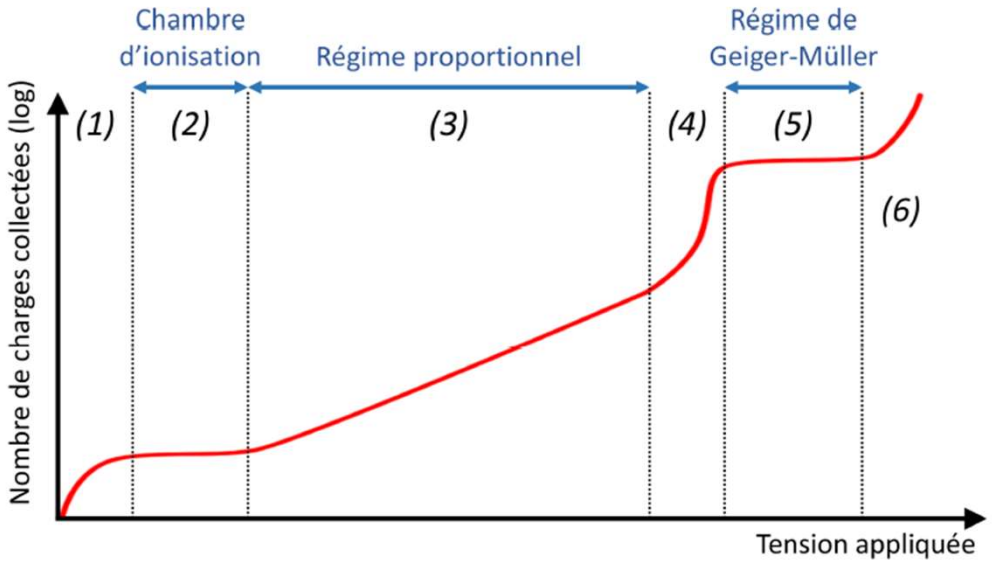
5.3 – Spectrométrie en sélection de longueur d'onde (WDS)

WDS – Compteur proportionnel

- Compteur proportionnel à gaz (Ar + 5% CH_4)
- Principe de l'avalanche de Townsend
- Durée du processus est de l'ordre de quelques microsecondes
- Temps mort = temps durant lequel le détecteur est dans l'incapacité de distinguer plusieurs événements
- Travail en **régime proportionnel**

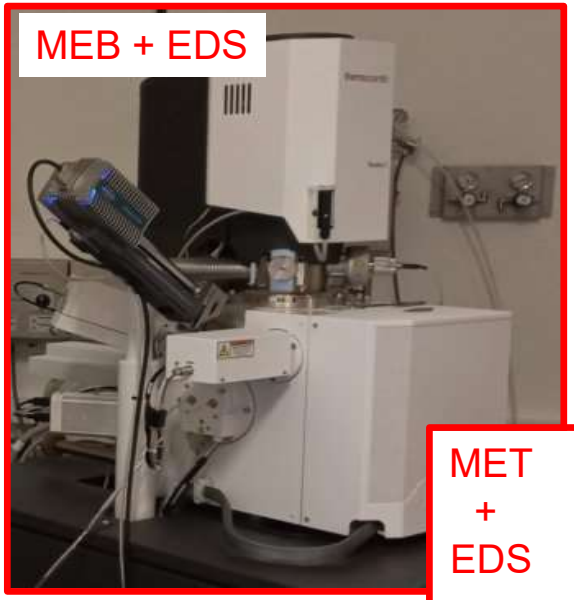




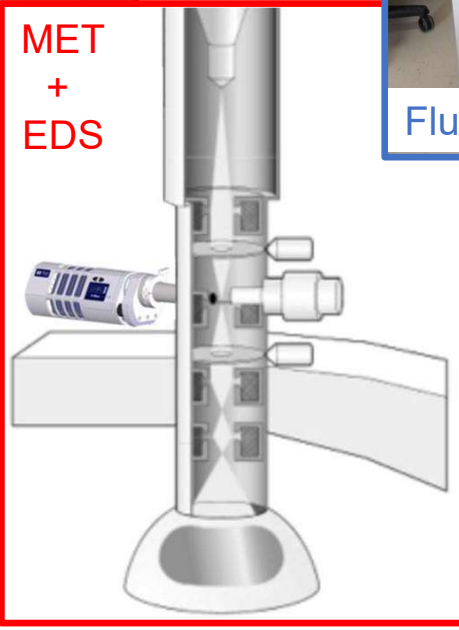


5.4 – Techniques associées aux détecteurs

MEB + EDS



MET
+
EDS

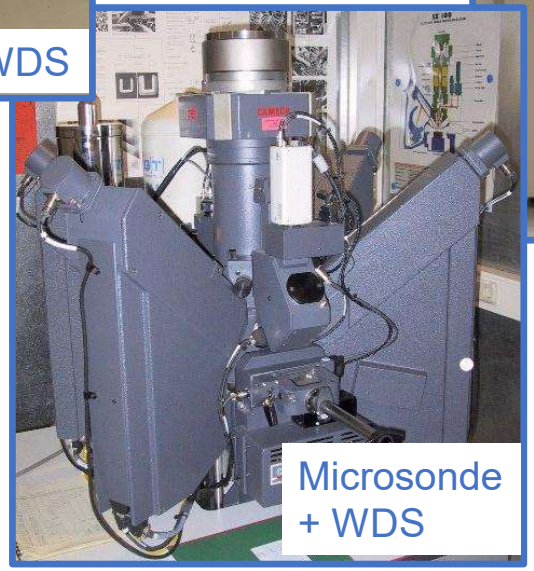




Fluorescence X + WDS

MEB
+
WDS



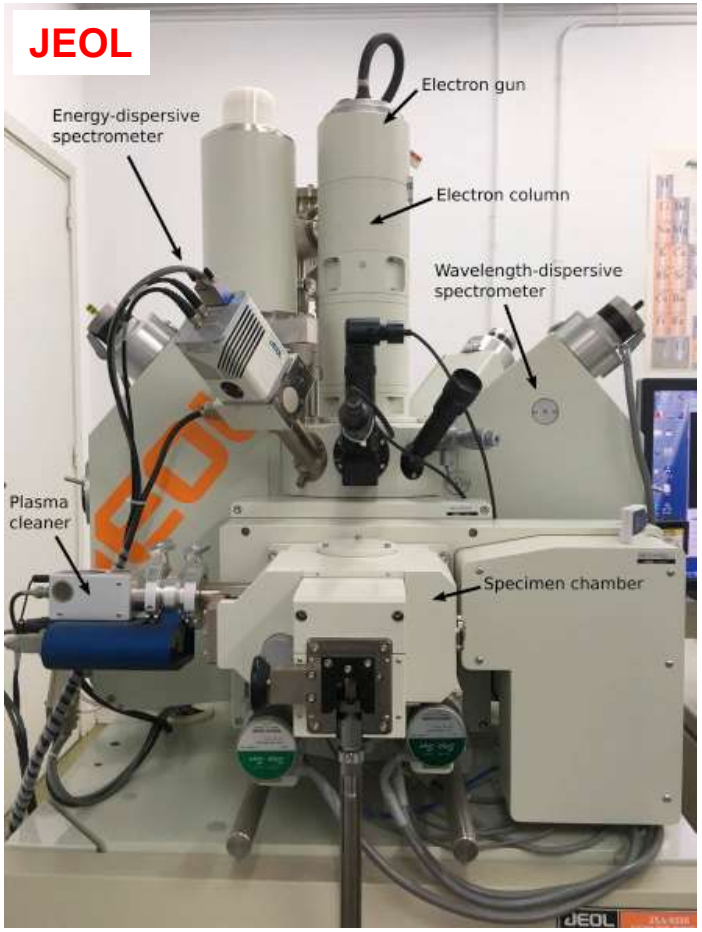


Microsonde
+ WDS

5.4.a – Microsonde Electronique de Castaing (WDS)

Dispositifs instrumentaux





5.4.a – Microsconde Electronique de Castaing (WDS)

Dispositifs instrumentaux



- De 3 à 5 spectromètres WDS associant des cristaux de différentes natures
- Couplage EDS – WDS possible (EDS = majeurs / WDS = mineurs + traces)
- Courant de sonde mesuré et régulé

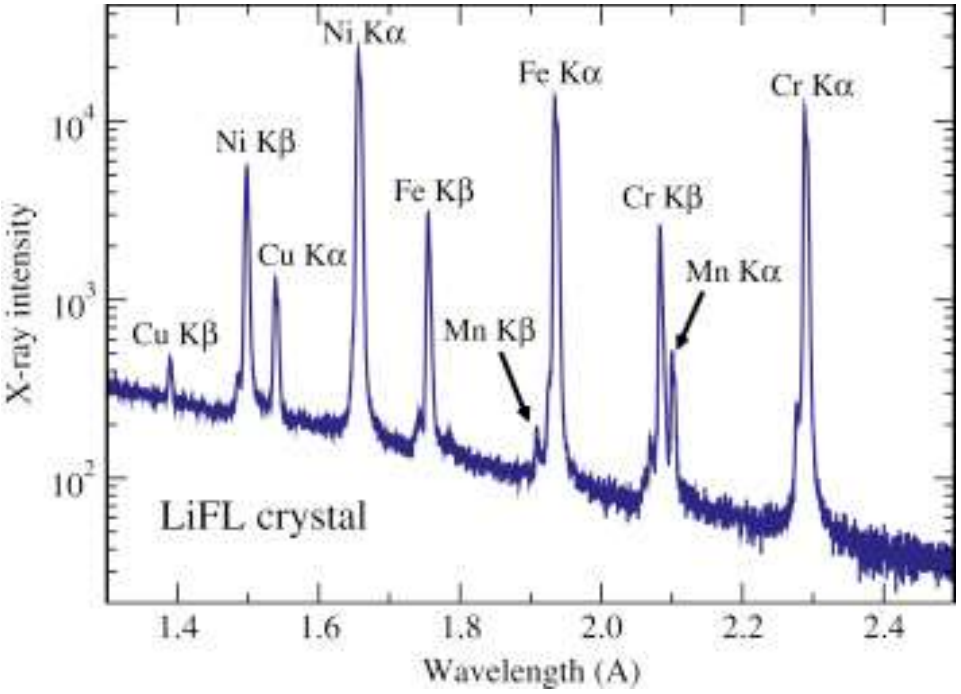
- Cout : 1 M€
- Accessible dans des centres d'analyses spécialisés
- Ingénieur dédié

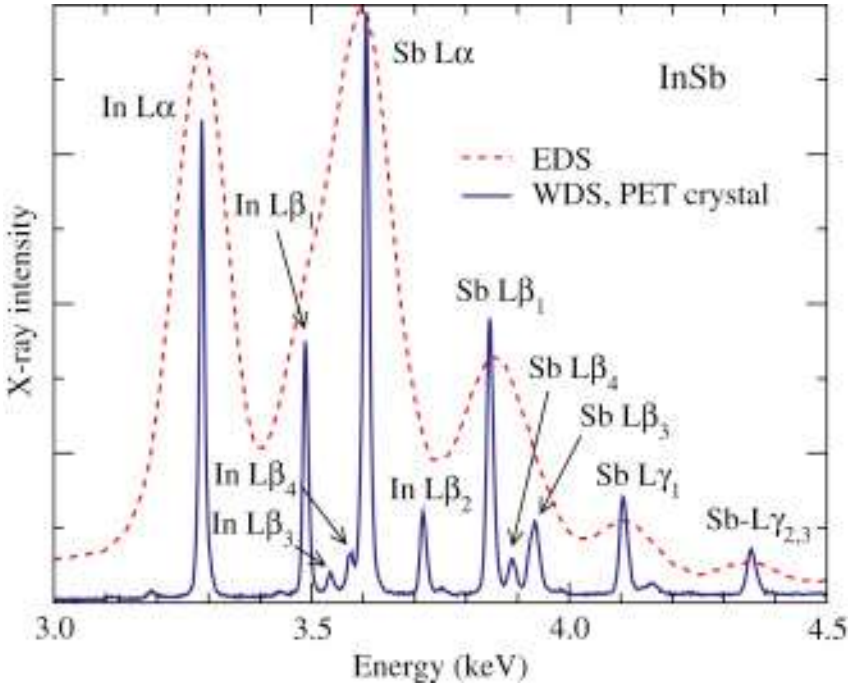
- Domaines d'applications:
  - Sciences des Matériaux (physique, chimie)
  - Géologie

5.4.a – Microsconde Electronique de Castaing (WDS)

Spectres de photons X associés

- Spectre complet collecté sur un cristal
- **Excellente capacité à séparer les différents pics caractéristiques des éléments (pouvoir séparateur)**

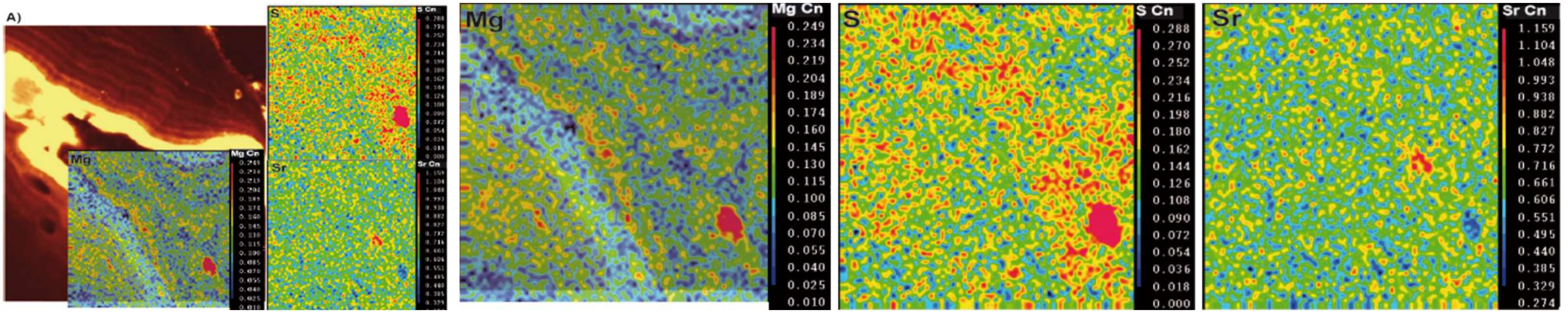




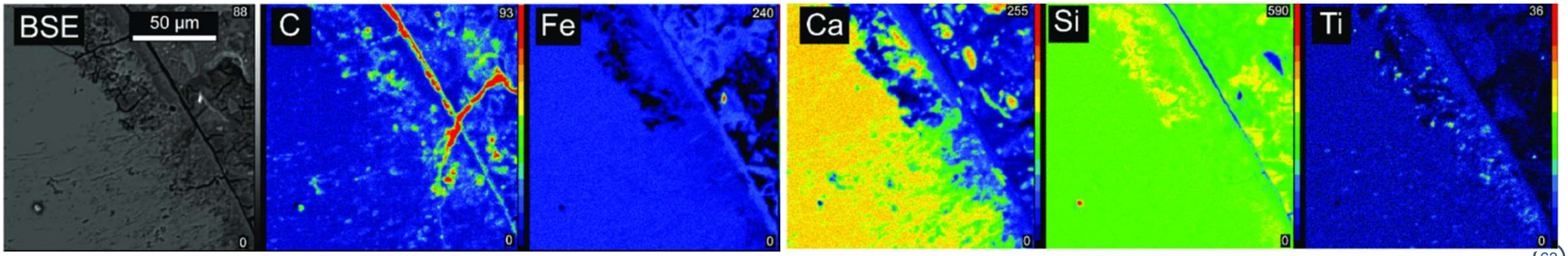
5.4.a – Microsconde Electronique de Castaing (WDS)

Cartographies de répartition élémentaires (mineurs et majeurs)

- Mg distribution of the mapped area is superimposed on the respective fluorescence intensity distribution map derived from Raman mapping. Trace element maps of S and Sr are displayed (50 X 50 µm²)



- Electron microprobe BSE image and element maps showing the distribution of C, Fe, Ca, Si, and Ti



5.4.a – Microsonde Electronique de Castaing (WDS)

Analyses élémentaires – Majeurs et mineurs

- Analyses réalisées avec des standards externes → grande précision (de 0,5% à 5% de la valeur déterminée)
- Validation de l'analyse par le bouclage
- Ajustement des conditions d'analyse (temps de comptage, haute tension, courant de sonde, etc)
- Analyse d'éléments traces → jusqu'à 30 ppm

Composition théorique

$Pb_5Bi_6Se_{14}$

Eléments	% massique
Pb	30,2
Bi	37,1
Se	32,5
total	99,8
composé	$Pb_{4,96}Bi_{6,03}Se_{14,01}$

➢ Analyse WDS (microsonde de Castaing)

Elemental compositions of γ and γ' phase measured by EMPA, together with partitioning coefficients, k.

Alloy	Phase composition	Element								
		Al	Cr	Ni	Ru	Ta	W	Re	Ir	Pt
D19	C_γ	10.5	6.4	75.2	1.4	0.9	2.3	2.1	0	1.4
	$C_{\gamma'}$ (SD)	17.0 (±0.3)	4.4 (±0.6)	71.1 (±1.0)	0.8 (±0.1)	2.5 (±0.1)	0.4 (±0.1)	0.5 (±0.1)		3.0 (±0.2)
	k ($C_\gamma/C_{\gamma'}$)	*0.6*	*1.5*	*1.0*	*1.7*	*0.4*	*5.5*	*4.1*		*0.5*
D22	C_γ	9.3	8.4	71.6	3.0	0.1	4.1	2.2	0	1.3
	$C_{\gamma'}$ (SD)	17.4 (±0.5)	3.6 (±0.8)	69.9 (±0.6)	1.6 (±0.1)	2.8 (±0.3)	1.1 (±0.3)	0.5 (±0.2)		3.0 (±0.4)
	k ($C_\gamma/C_{\gamma'}$)	*0.5*	*2.4*	*1.0*	*1.9*	*0.1*	*3.7*	*4.6*		*0.4*
D23	C_γ	12.4	7.4	71.4	1.3	0.5	1.6	1.6	2.1	1.7
	$C_{\gamma'}$ (SD)	16.6 (±0.6)	3.6 (±0.7)	69.0 (±0.3)	0.9 (±0.1)	2.9 (±0.5)	0.6 (±0.1)	0.6 (±0.2)	2.7 (±0.2)	3.0 (±0.3)
	k ($C_\gamma/C_{\gamma'}$)	*0.8*	*2.0*	*1.0*	*1.5*	*0.2*	*2.6*	*2.6*	*0.8*	*0.6*
D26	C_γ	11.9	6.8	68.4	2.5	1.1	2.8	1.5	2.7	2.3
	$C_{\gamma'}$ (SD)	17.1 (±0.5)	3.8 (±0.7)	67.6 (±0.4)	1.7 (±0.3)	2.6 (±0.5)	1.4 (±0.2)	0.6 (±0.2)	2.4 (±0.1)	2.7 (±0.2)
	k ($C_\gamma/C_{\gamma'}$)	*0.7*	*1.8*	*1.0*	*1.5*	*0.4*	*2.0*	*2.4*	*1.1*	*0.8*
D27	C_γ	12.0	7.5	71.3	1.3	0.9	1.7	1.6	0	3.7
	$C_{\gamma'}$ (SD)	16.7 (±0.9)	3.6 (±0.8)	69.1 (±0.5)	0.8 (±0.1)	2.6 (±0.4)	0.6 (±0.1)	0.7 (±0.2)		5.7 (±0.4)
	k ($C_\gamma/C_{\gamma'}$)	*0.7*	*2.1*	*1.0*	*1.6*	*0.3*	*2.7*	*2.5*		*0.7*
D30	C_γ	11.5	8.7	67.4	2.7	0.7	3.4	2.0	0	3.5
	$C_{\gamma'}$ (SD)	16.8 (±1.0)	3.1 (±0.9)	68.2 (±0.2)	1.6 (±0.2)	2.7 (±0.4)	1.3 (±0.3)	0.5 (±0.3)		5.8 (±0.4)
	k ($C_\gamma/C_{\gamma'}$)	*0.7*	*2.8*	*1.0*	*1.7*	*0.3*	*2.6*	*4.4*		*0.6*

5.4.a – Microsonde Electronique de Castaing (WDS)

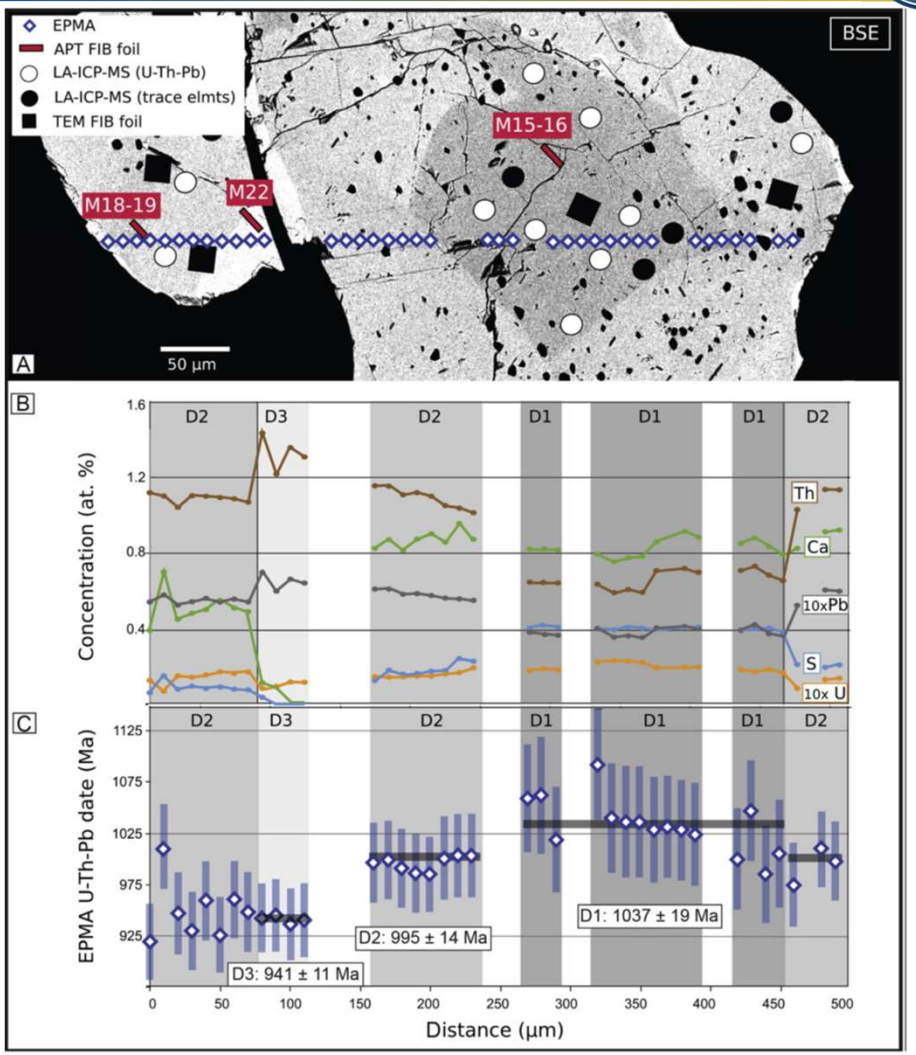
Analyses élémentaires - Traces

- Exemple : détermination de l'âge d'une roche à partir des teneurs en U, Th et Pb dans les monazites

Domain	Concentration (at.%) from EPMA (this study)				
	Ca	S	Th	U	Pb
D1 (M15-16)	1.043	0.439	0.707	0.022	0.041
D2 (M18-19)	0.793	0.097	1.200	0.017	0.063
D3 (M22)	0.259	<0.03	1.489	0.013	0.073

Isotopic ratios	(LA-ICP-MS)[a]	LA-ICP-MS
$^{208}Pb/^{206}Pb$	±1σ	U-Pb age[a] (±2σ)
10.23	0.2	1034 ± 6
26.67	0.4	1005 ± 7
26.35	0.3	935 ± 7

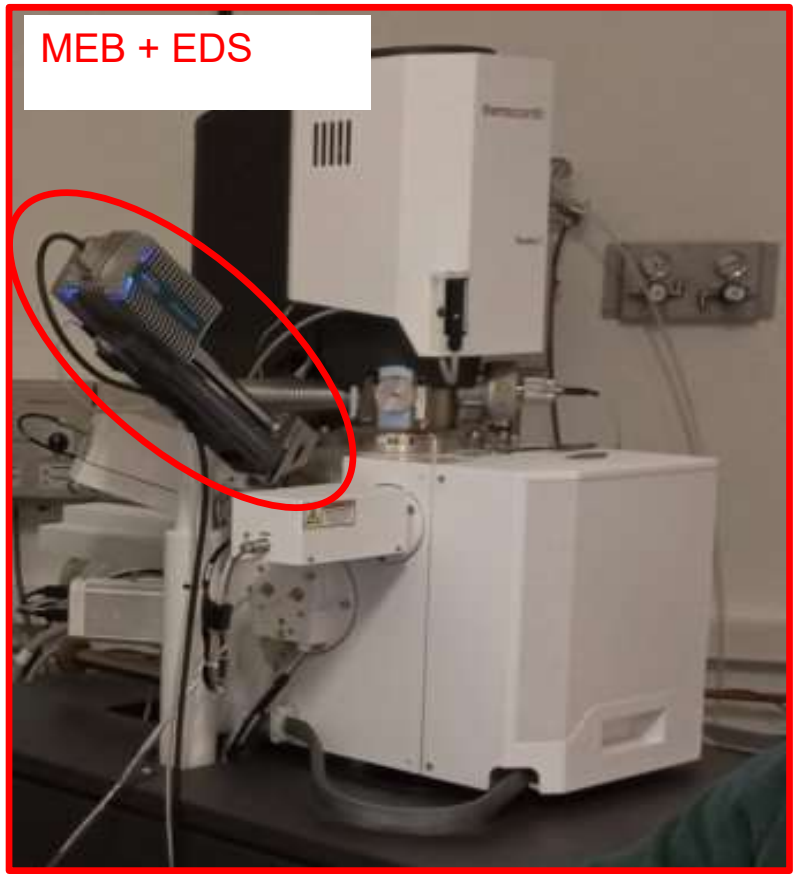
EPMA U-Th-Pb	U-Th-Pb
date[a] (±2σ)	date (this study)
1028 ± 8	1037 ± 19
998 ± 6	995 ± 14
952 ± 6	941 ± 11



5.4.b – MEB + EDS

Dispositifs instrumentaux

- Les MEB sont généralement équipés avec des détecteurs EDS, plus rarement avec des systèmes WDS

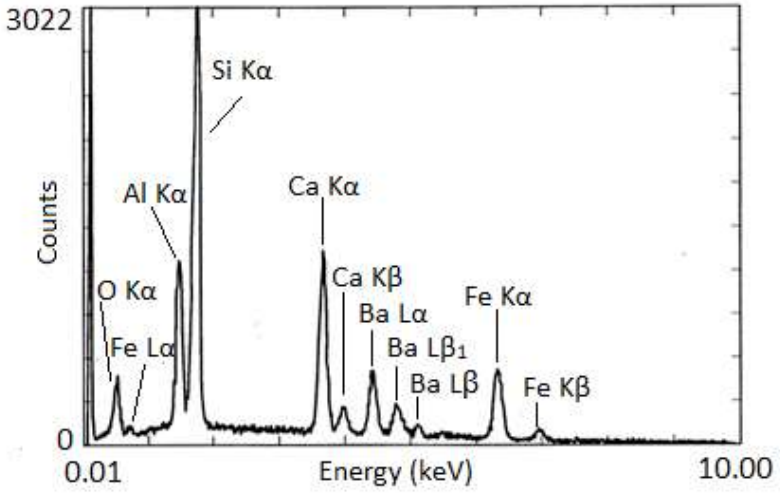


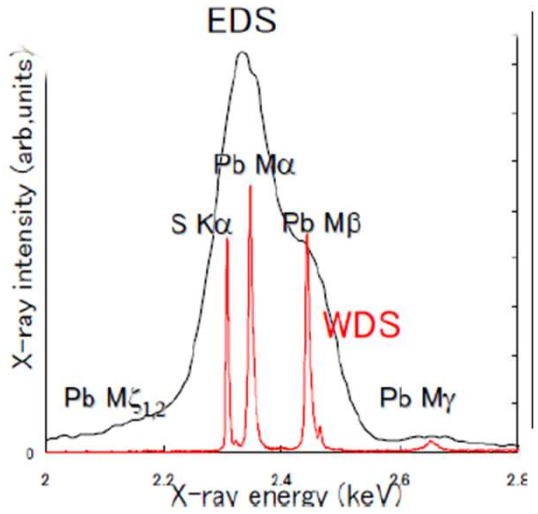


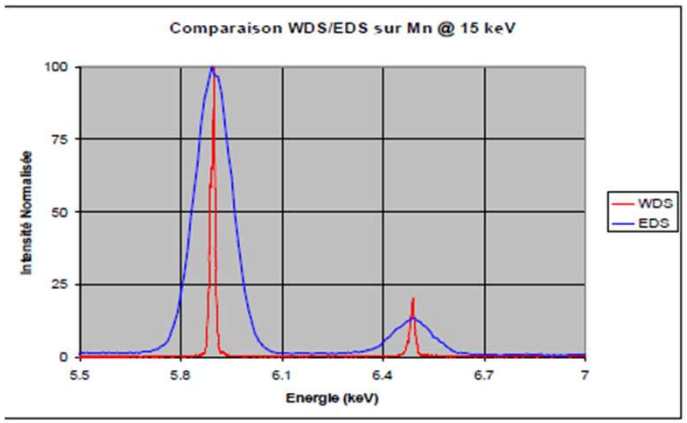
5.4.b – MEB + EDS

Spectres de photons X associés

- Spectre complet collecté avec un détecteur unique
- Acquisition rapide (quelques secondes à quelques minutes)
- **Analyse qualitative**, semi-quantitative et *quantitative* (avec des standards)
- Comparaison spectres EDS / WDS



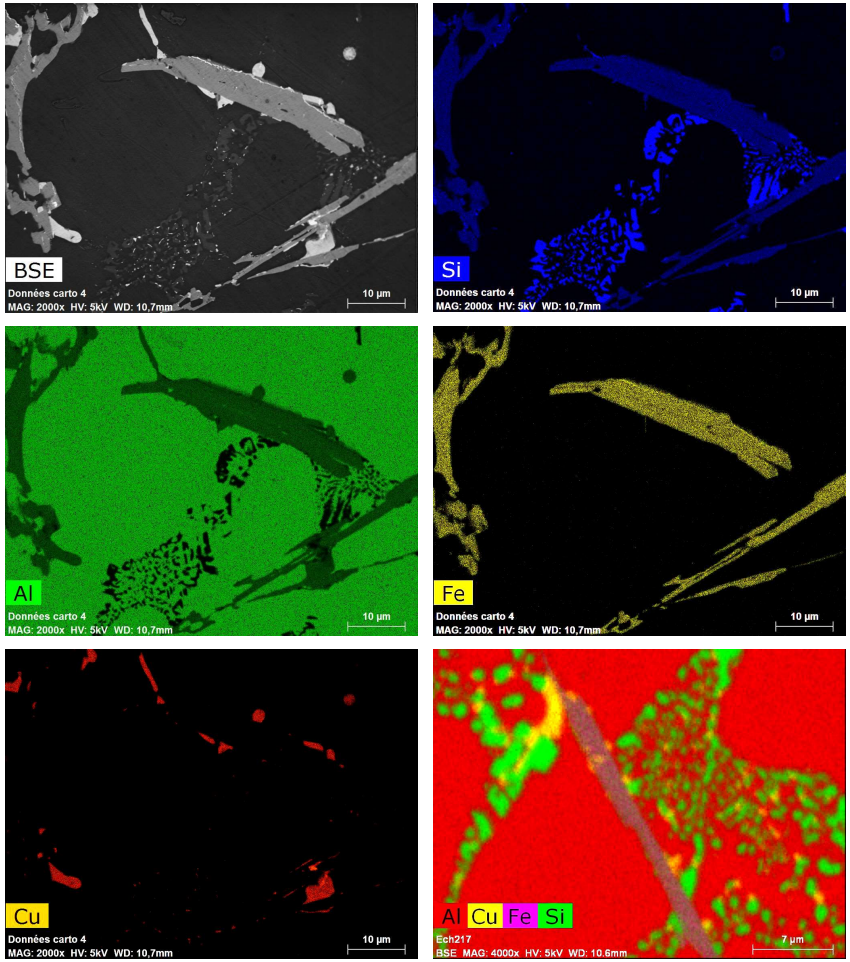


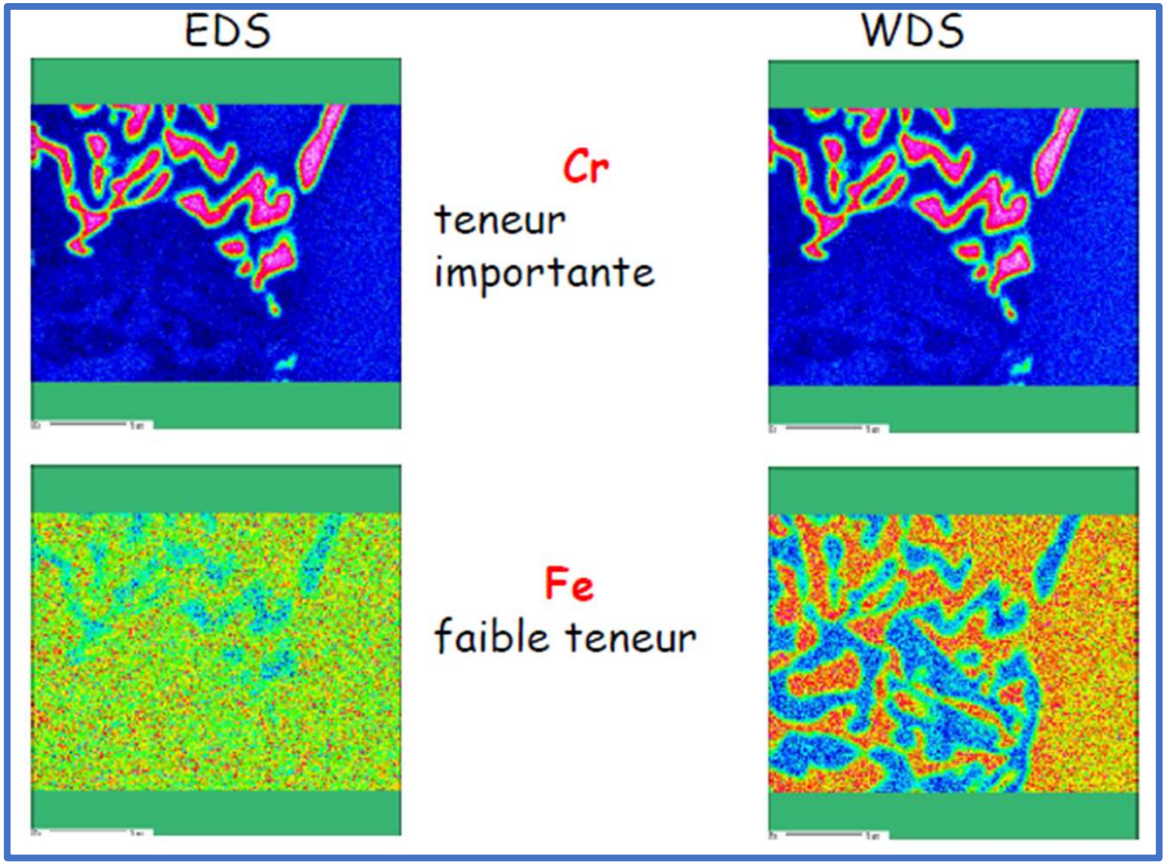


Mn-K_α = 5,898 keV
Mn-K_β = 6,490 keV

5.4.b – MEB + EDS

Cartographies de répartition élémentaires (majeurs et mineurs)

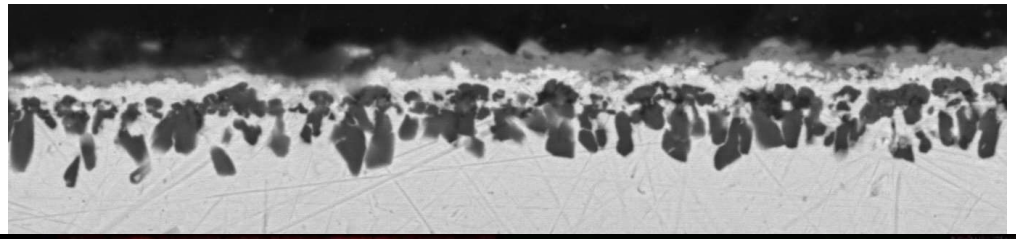


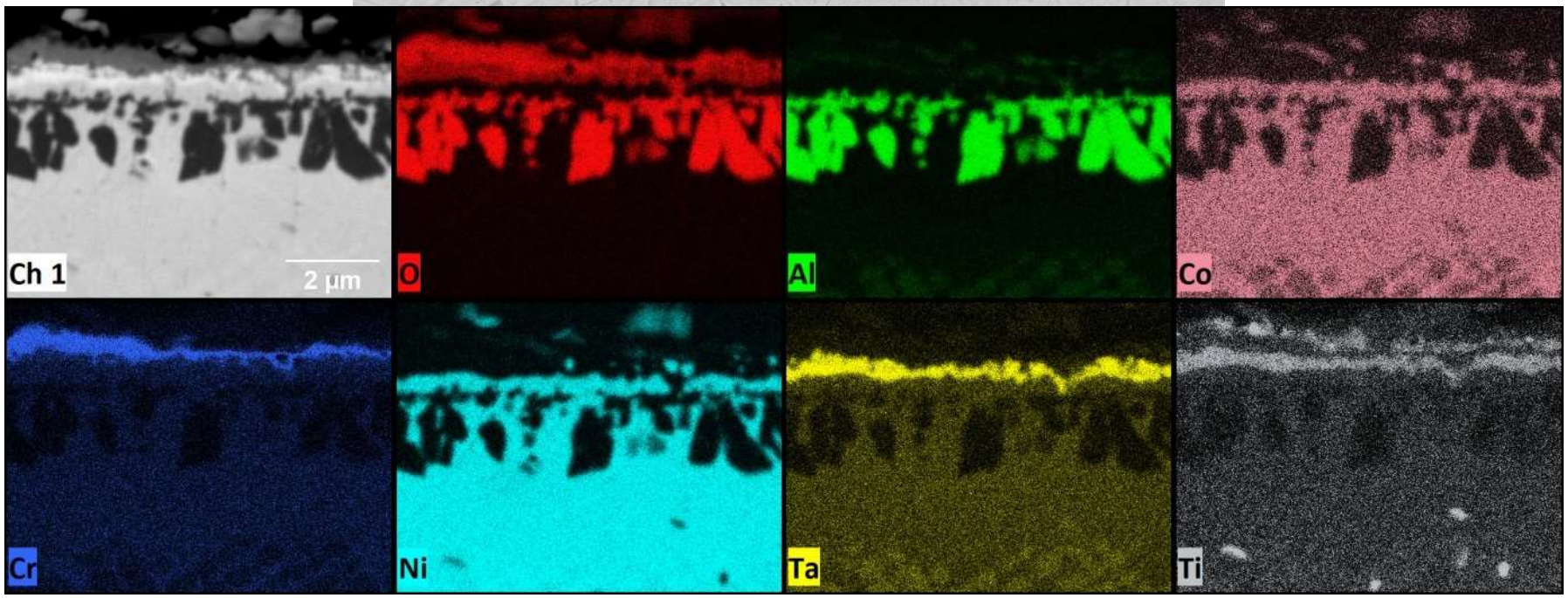


5.4.b – MEB + EDS

Cartographies de répartitions élémentaires (mineurs et **majeurs)**

- Cas d'un superalliage base Ni oxydé 84 h à 910°C (MEB-EDS)

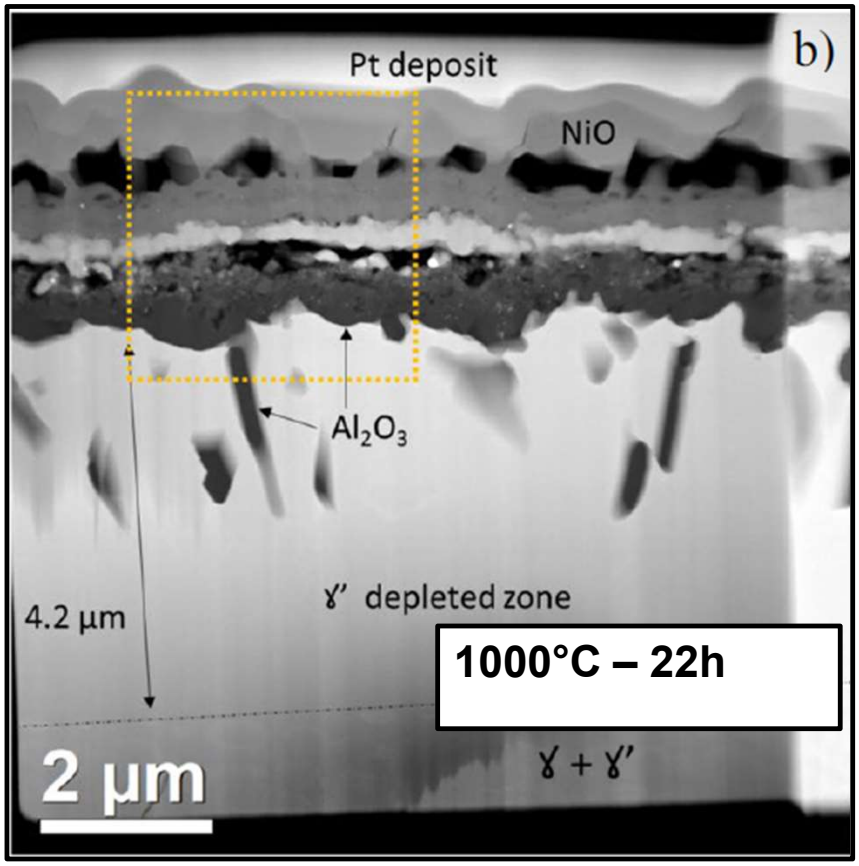


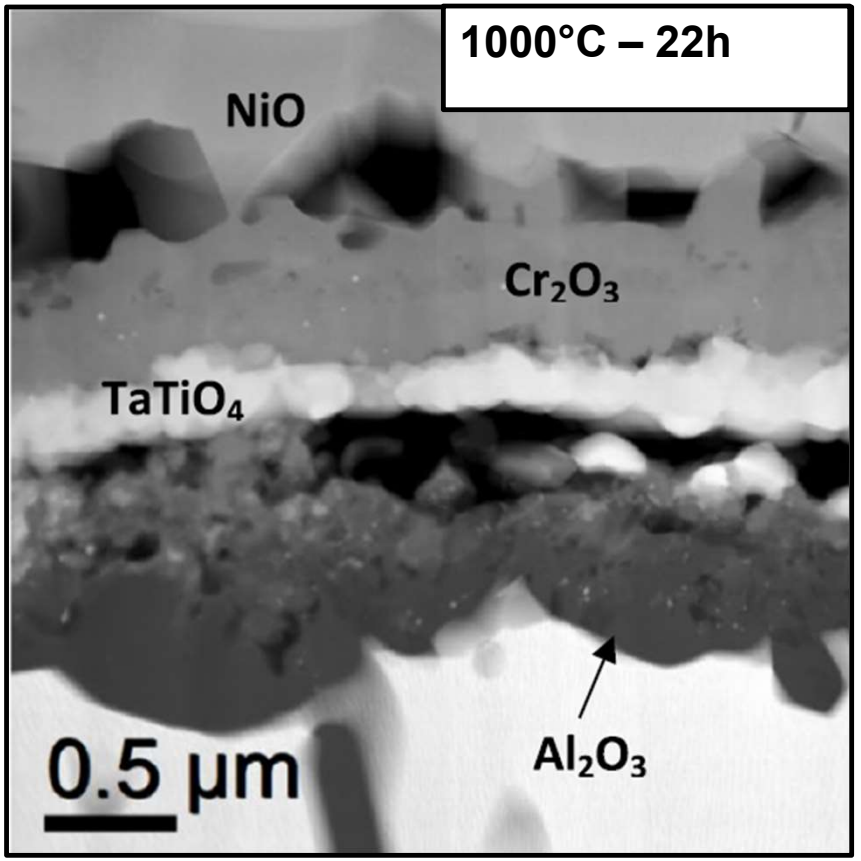


5.4.b – MET + EDS

Cartographies de répartitions élémentaires (mineurs et **majeurs)**

- Cas d'un superalliage base Ni oxydé 22 h à 1000°C (MET-EDS)

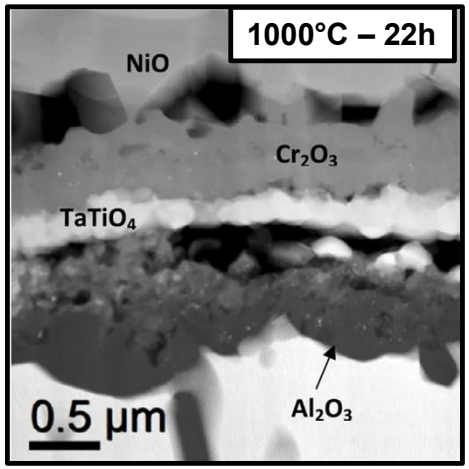


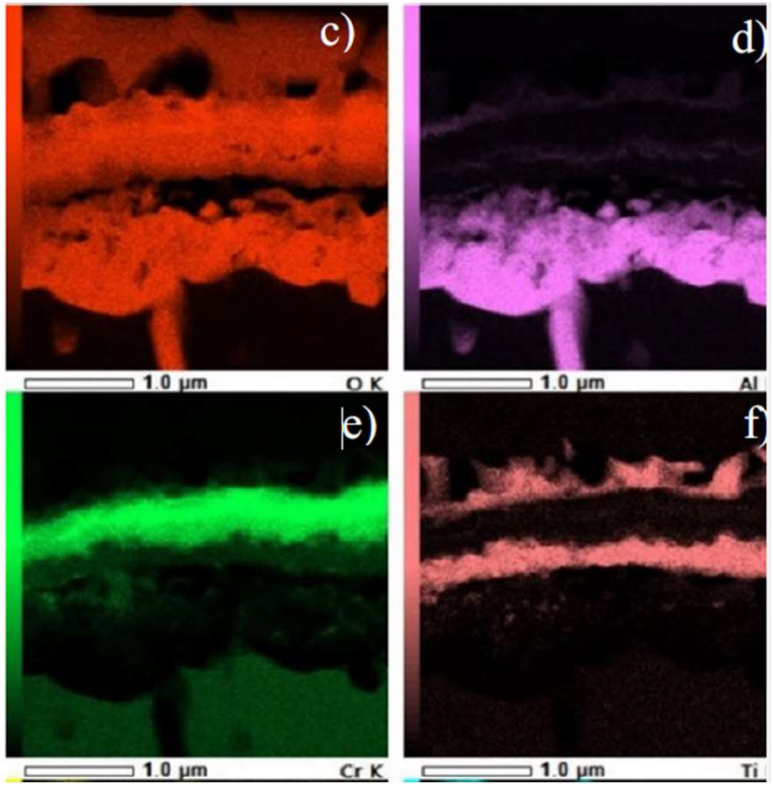


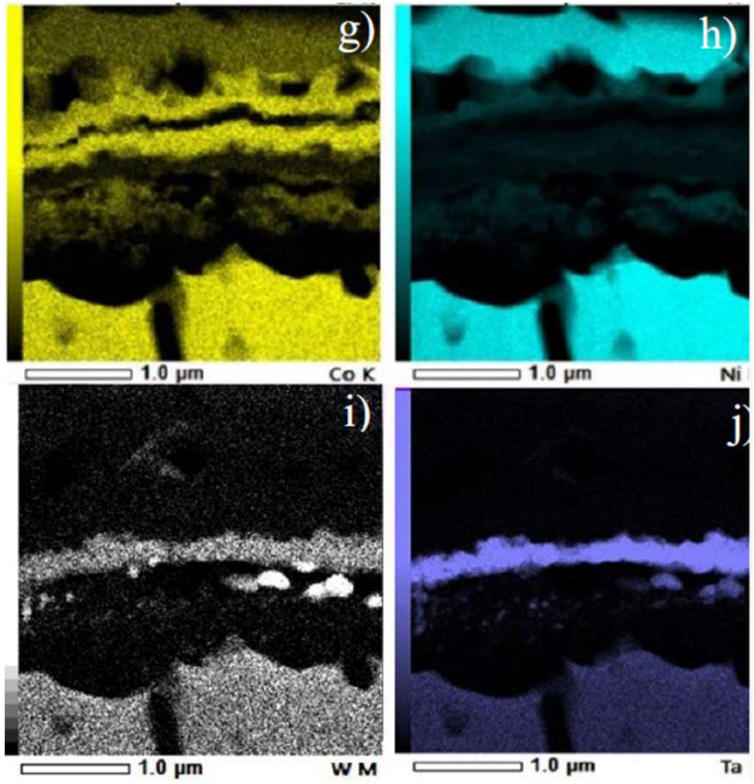
5.4.b – MET + EDS

Cartographies de répartitions élémentaires (mineurs et **majeurs)**

- Cas d'un superalliage base Ni oxydé 22 h à 1000°C (MET-EDS)







5.4.c – Spectrométrie de fluorescence X

Dispositifs instrumentaux

- Différentes géométries mettant en œuvre des détecteurs WDS existent

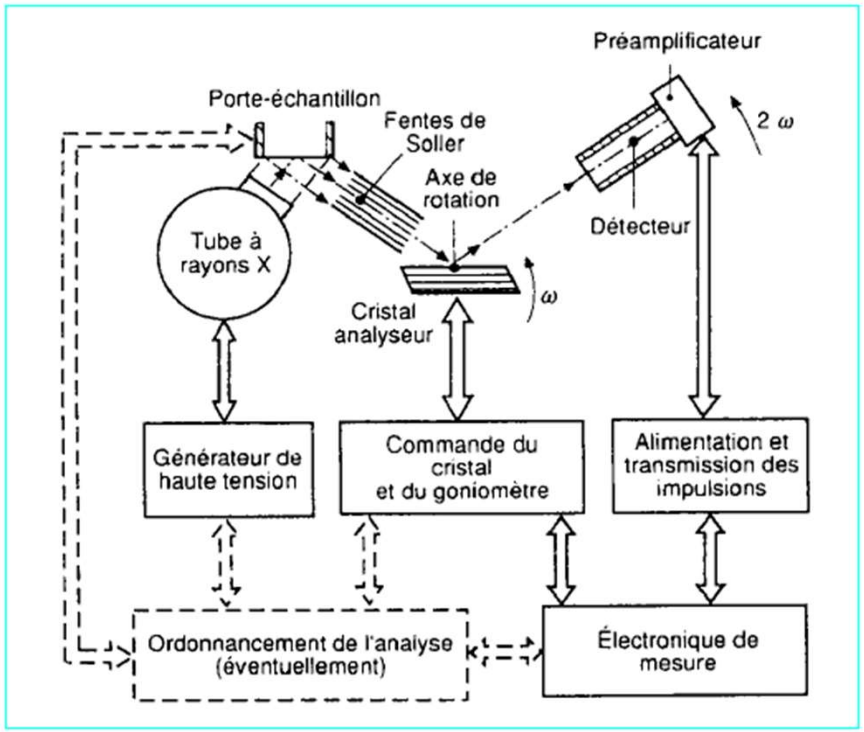


Figure 7 – Constitution d'un spectromètre de fluorescence X séquentiel à dispersion en longueur d'onde

- Proche WDS décrit pour la microsonde de Castaing

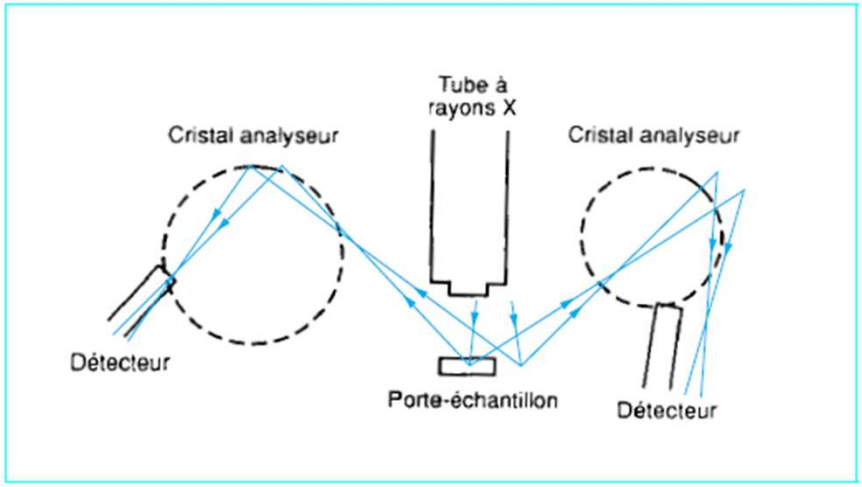


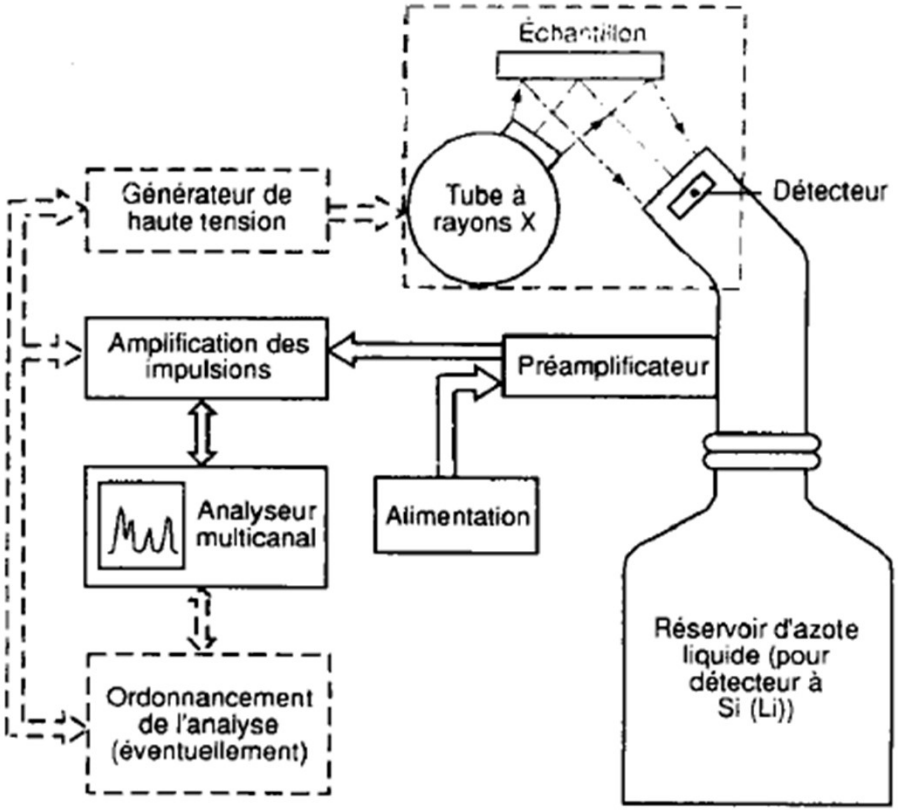
Figure 8 – Principe d'un spectromètre de fluorescence X simultané à dispersion en longueur d'onde ; seuls deux canaux sont représentés

- Système spécifique au spectromètre de fluo X
- Des canaux sont préréglés sur des longueurs d'onde correspondant aux éléments à analyser
- Un ou plusieurs canaux sont mobiles (montés sur des goniomètres), ils permettent l'analyse des éléments ne correspondant pas aux canaux préréglés.

5.4.c – Spectrométrie de fluorescence X

Dispositifs instrumentaux

- Les spectromètres peuvent être associés à des détecteurs EDS (Si(Li) ou **SDD**)





- Analyseur de ciments par fluorescence X équipé d'un détecteur SDD à purge He et d'un passeur d'échantillons automatique



- Analyseur XRF portable

5.4.c – Spectrométrie de fluorescence X

Dispositifs instrumentaux







➢ Appareil destiné à l'analyse des polymères



➢ Appareil portatif destiné à la détection des polluants dans les sols (Cd, Hg, As)

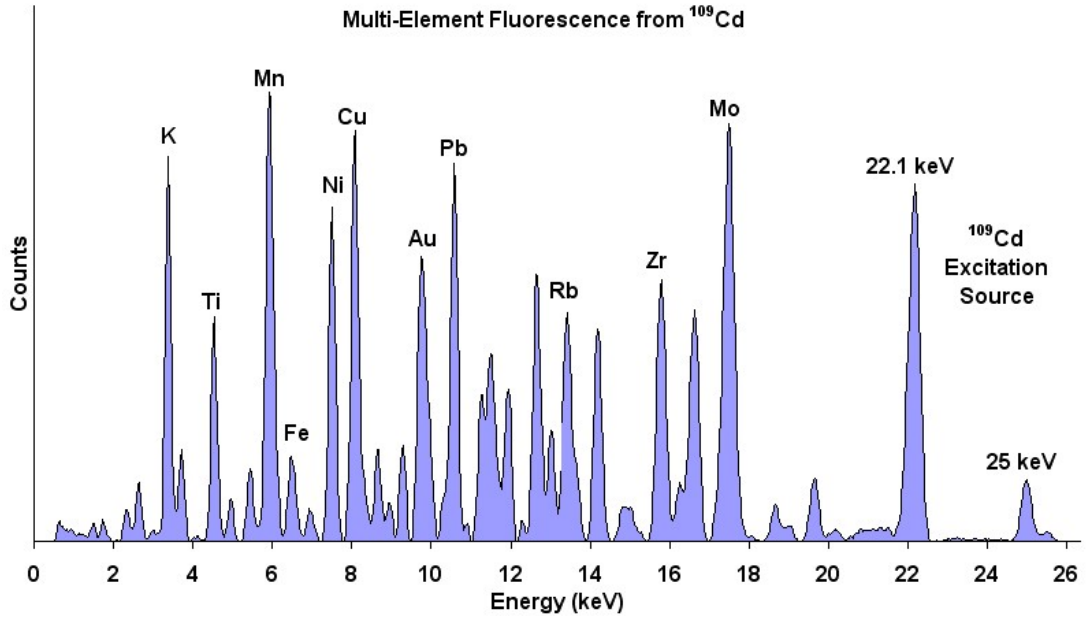


➢ Appareil portatif destiné à la détection du plomb dans les peintures

5.4.c – Spectrométrie de fluorescence X

Résultats d'analyses

- Analyses qualitative, semi-quantitative et quantitative (avec témoins)



Source Américium												
Temps (min)				10						20		
Echantillon	**La**	**Ba**	**Cs**	**Sb**	**Cd**	**Ag**	**La**	**Ba**	**Cs**	**Sb**	**Cd**	**Ag**
2709	27,2	969,6	50,5	25,6	< LD	< LD	20,4	977,6	36,4	22,3	< LD	< LD
	18,8	957,6	37,9	25,7	< LD	< LD	18,8	1009,6	43,3	24,1	< LD	< LD
	17,6	970,4	44,5	22,5	< LD	< LD	17,7	987,2	37,6	24,1	< LD	< LD
	20,1	945,6	48,9	24,2	< LD	< LD	24,9	1000,0	36,5	23,4	< LD	< LD
	21,1	955,2	57,3	23,8	< LD	< LD	21,2	960,8	32,6	23,1	< LD	< LD
Moyenne	**21,0**	**959,7**	**47,8**	**24,4**			**20,6**	**987,0**	**37,3**	**23,4**		
E.T. mg kg^{-1}	3,7	10,4	7,2	1,3			2,8	19,1	3,9	0,8		
E.T. %	17,8	1,1	15,1	5,5			13,4	1,9	10,4	3,2		
Valeur certifiée	**23,0**	**968,0**	**5,3**	**7,9**	**0,4**	**0,4**	**23,0**	**968,0**	**5,3**	**7,9**	**0,4**	**0,4**
2711	42,2	720,8	57,0	29,2	34,9	< LD	36,1	744,4	34,3	38,6	46,5	89,2
	42,5	701,2	45,4	28,5	41,0	< LD	37,6	748,4	38,3	35,5	57,7	61,7
	30,9	729,2	37,0	43,4	49,2	< LD	40,8	748,4	24,7	35,2	46,2	77,1
	44,6	739,6	41,4	39,4	34,0	< LD	34,5	771,6	30,1	39,5	50,5	50,2
	43,7	796,8	30,8	40,2	53,1	< LD	43,1	764,8	26,5	37,2	51,2	< LD
Moyenne	**40,8**	**737,5**	**42,3**	**40,1**	**42,4**		**38,4**	**755,5**	**30,8**	**37,2**	**50,4**	**69,6**
E.T. mg kg^{-1}	5,6	36,0	9,8	1,9	8,5		3,5	11,9	5,6	1,9	4,7	17,1
E.T. %	13,7	4,9	23,2	4,8	20,0		9,1	1,6	18,1	5,1	9,2	24,6
Valeur certifiée	**40,0**	**726,0**	**6,1**	**19,4**	**41,7**	**4,6**	**40,0**	**726,0**	**6,1**	**19,4**	**41,7**	**4,6**
2710	28,8	712,4	140,1	52,9	27,2	< LD	25,4	682,0	128,1	52,0	21,7	< LD
	24,3	676,0	144,9	49,2	35,2	< LD	25,4	691,6	126,0	50,6	24,7	49,0
	27,7	697,2	141,3	44,6	23,0	< LD	26,3	708,0	131,9	46,4	23,0	46,9
	25,7	710,0	125,4	49,0	25,1	< LD	29,7	694,8	134,9	51,6	19,1	59,7
	21,0	745,2	138,6	49,9	26,4	< LD	29,0	677,6	139,3	51,2	23,3	< LD
Moyenne	**25,5**	**708,2**	**138,1**	**49,1**	**27,4**		**27,2**	**690,8**	**132,0**	**50,4**	**22,4**	**51,9**
E.T. mg kg^{-1}	3,1	25,2	7,5	3,0	4,7		2,0	11,9	5,3	2,3	2,1	6,9
E.T. %	12,0	3,6	5,4	6,1	17,0		7,5	1,7	4,0	4,5	9,4	13,2
Valeur certifiée	**34,0**	**707,0**	**107,0**	**38,4**	**21,8**	**35,3**	**34,0**	**707,0**	**107,0**	**38,4**	**21,8**	**35,3**

Illustration 9 - Test de répétabilité sur les 3 échantillons de référence (teneurs en mg kg^{-1}, E.T. : écart type des 5 mesures, < LD : inférieure à la limite de détection).

5.5 – Analyseurs EDS & WDS - Bibliographie

- Les documents principaux utilisés pour préparer cette partie du cours sont les suivants :
  - J. Ruste « Microanalyse X par sonde électronique – Principe et instrumentation » Techniques de l'ingénieur P885-V3 (2009)
  - J. Despujols « Spectrométrie d'émission des rayons X. Fluorescence X » Techniques de l'ingénieur P2695-V4 (2000)
  - Page Wikipedia https://fr.wikipedia.org/wiki/Spectrom%C3%A9trie_de_fluorescence_des_rayons_X
  - Oxford instruments https://twitter.com/OxInst/status/1513439227656167428
  - F. Appert « Conception et réalisation de détecteurs dédiés à l'analyse de couches minces par
  - spectrométrie Mossbauer : application à l'étude des propriétés magnétiques de films d'oxydes multiferroïques » Thèse Normandie Université (2017)
  - C. Gendarme « La microsonde électronique de Castaing à l'Institut Jean Lamour » Communication interne (2018) https://docplayer.fr/123003898-La-microsonde-electronique-de-castaing-a-l-institut-jean-lamour.html
  - M. Wall and G. Nehrke « Identification of two organic bands showing different chemical composition within the skeleton of Porites lutea: a confocal Raman microscopy study », Biogeosciences Discuss., 9, 8273–8306, 2012 www.biogeosciences-discuss.net/9/8273/2012/
  - M. R. M. Izawa et al. « Organic matter preservation and incipient mineralization of microtubules in 120 Ma basaltic glass » Front. Earth Sci. 7:149 (2019) doi:10.3389/feart.2019.00149
  - Page GlobalCasino https://www.globalsino.com/EM/page4655.html
  - https://www.youtube.com/watch?app=desktop&v=XxrGunKAL0o

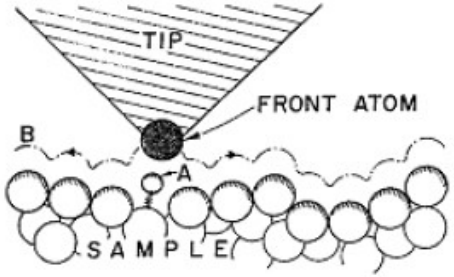
Capteurs, détecteurs et instrumentation scientifique

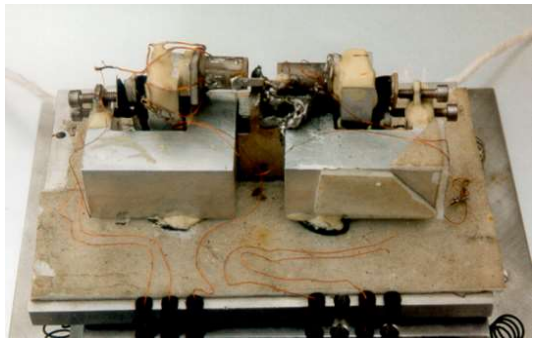


Renaud PODOR

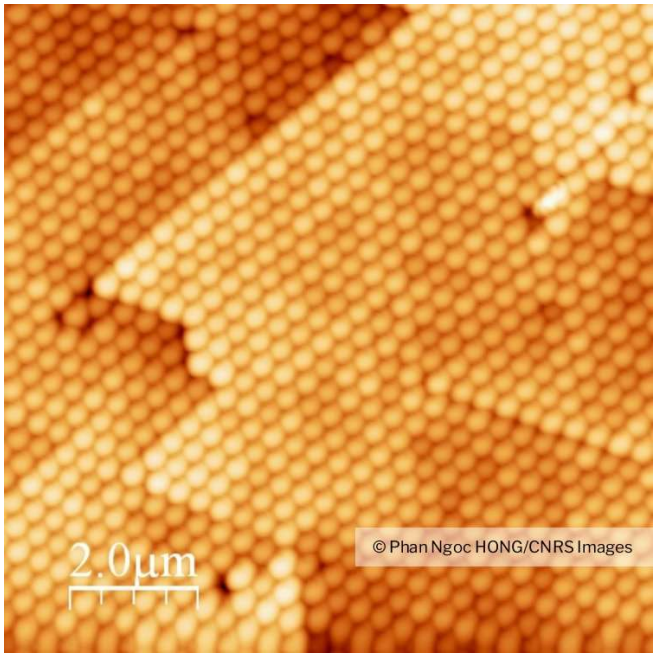
6. Microscopie à Force Atomique (AFM)

6.1. Principe de la Microscopie à Force Atomique
6.2. Principe de fonctionnement d'un AFM
6.3. Architecture de l'AFM
6.4. Images et mesures associées



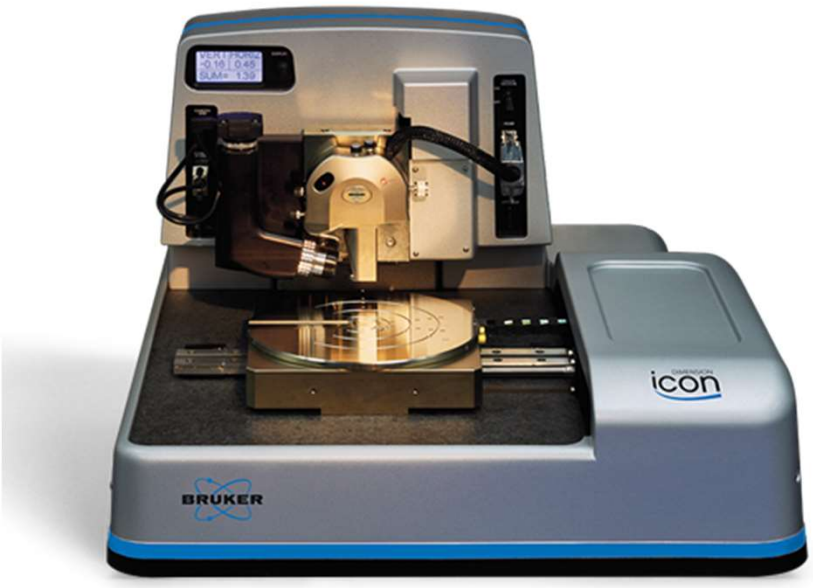






6.1. Principe de la Microscopie à Force Atomique

AFM **150 – 500 K€**



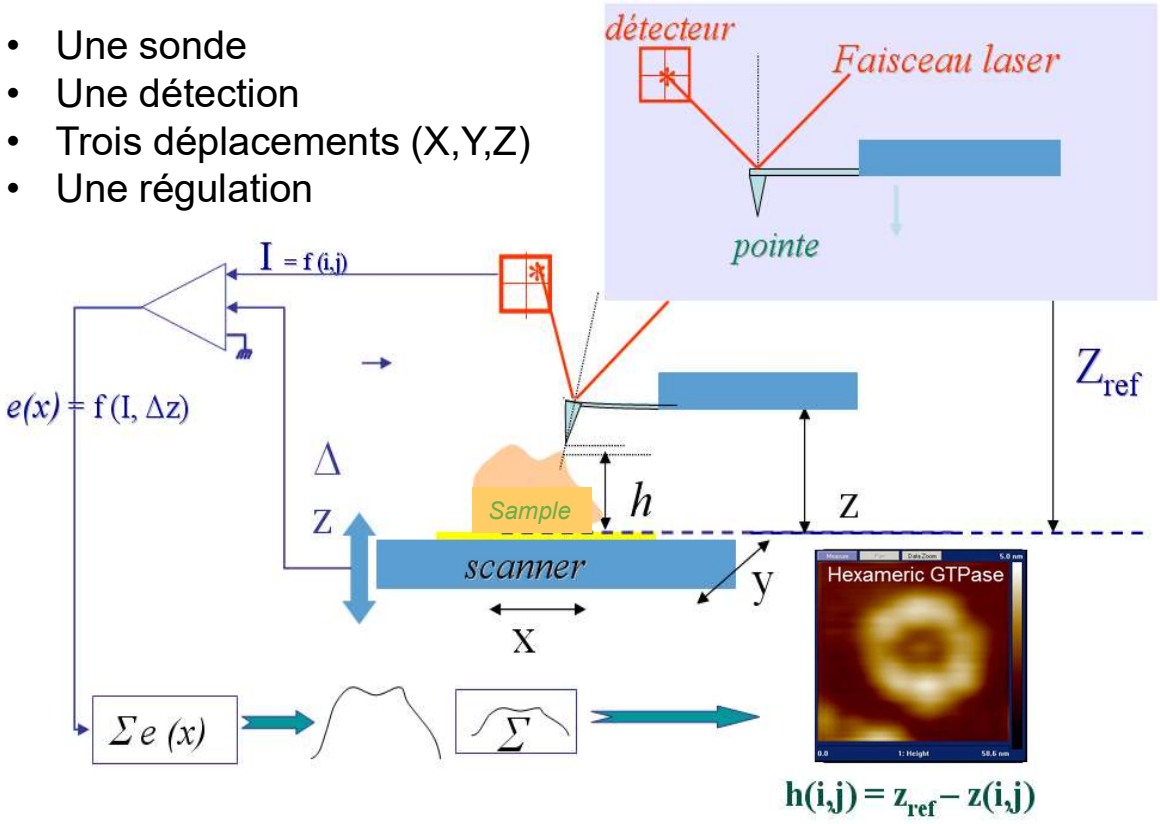
Dimension Icon (Société Bruker)

- Le microscope à force atomique est un microscope à **sonde locale** permettant de visualiser la **topographie** de la surface d'un échantillon.
- Premier microscope en 1985 (Prix Nobel 1986)
- **Principe** : La technique AFM exploite l'interaction (attraction/répulsion) entre les atomes de l'apex nanométrique d'une pointe et les atomes surfaciques d'un échantillon.
- Informations morphologiques, structurales, chimiques, physiques, etc

6.2. Principe de fonctionnement d'un AFM

Principe général

- Une sonde
- Une détection
- Trois déplacements (X,Y,Z)
- Une régulation



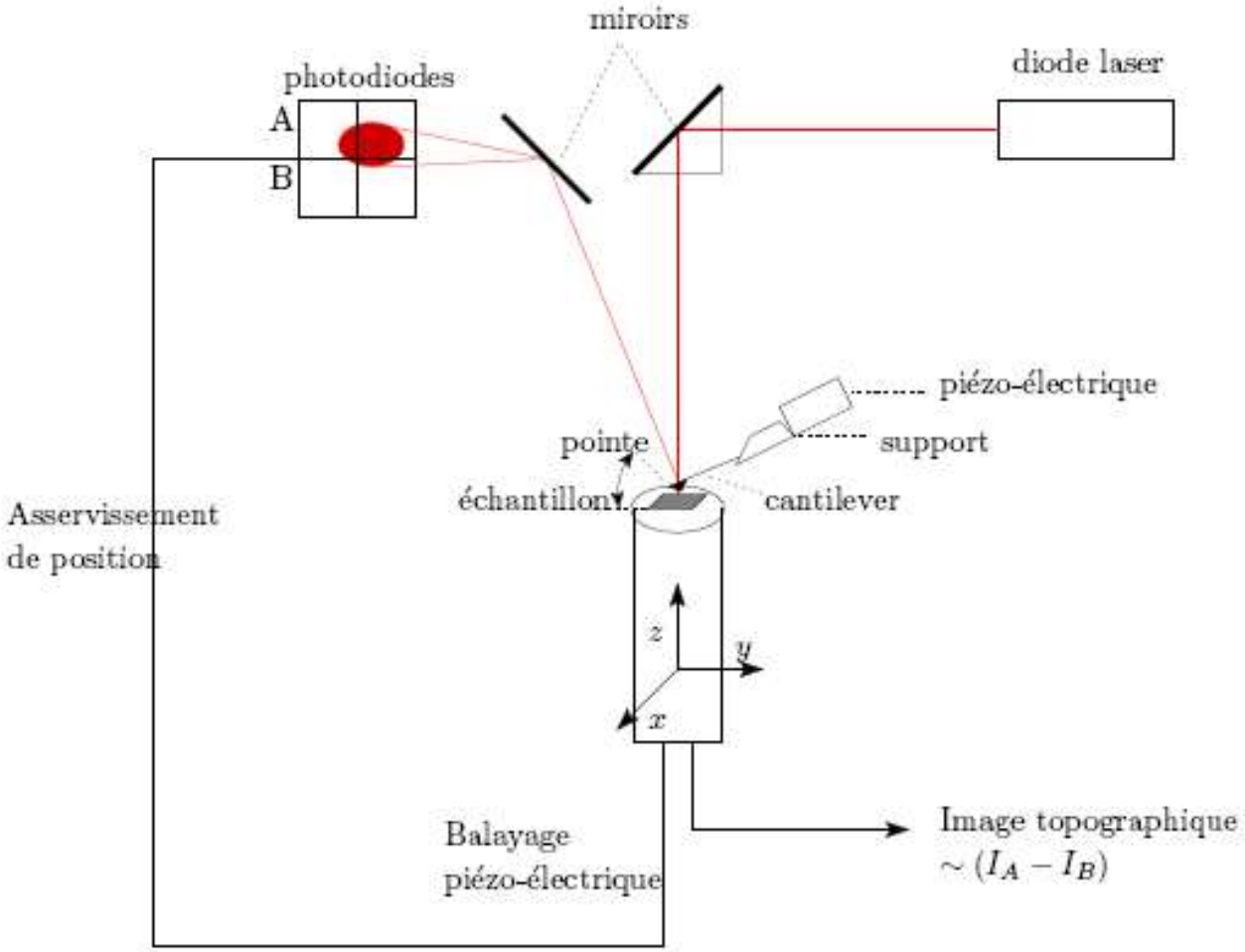
6.2. Principe de fonctionnement d'un AFM



6.3 – Détection du signal

Les différents éléments du détecteur

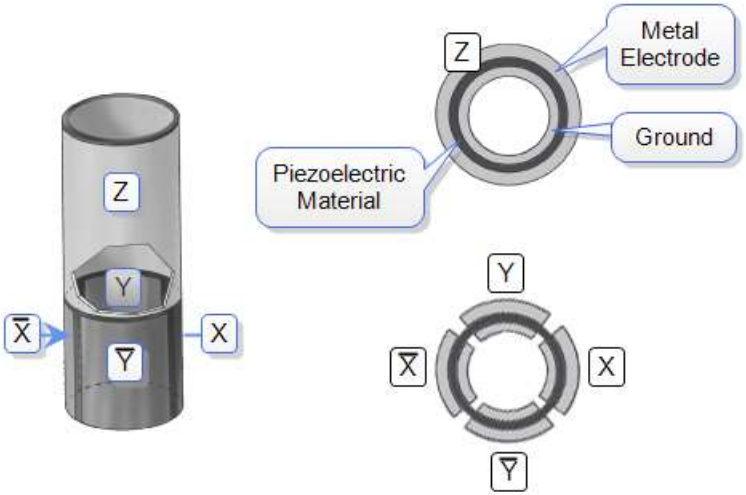
- Contact avec l'échantillon : pointe + support + piézoélectrique
- Echantillon + support
- Optique et asservissement

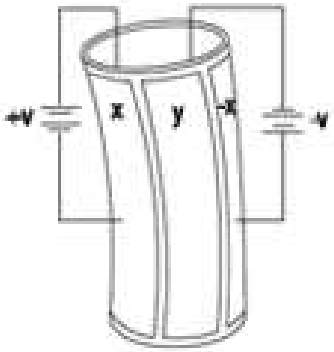


6.3 – Détection du signal

Contrôle des déplacements

- Le déplacement en **{x, y}** de l'**échantillon** est asservi par un tube piézoélectrique* comprenant 4 secteurs (généralement ± 0,5 µm à ± 100 µm)
- Le déplacement en **z** de la **pointe** est assuré par un tube piézoélectrique
- Déplacement point par point et mesure en chaque point du déplacement en z





Piezo tube


Background curvature

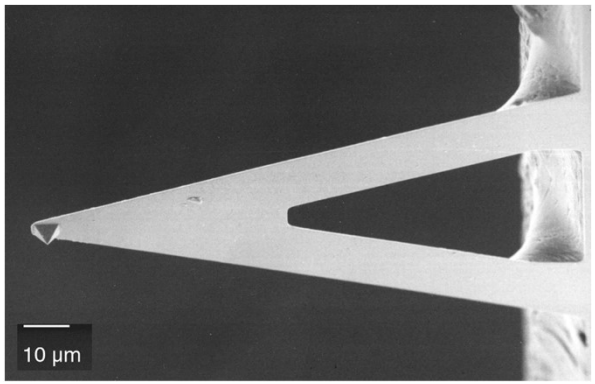
*(*Piézoélectricité = propriété de certains matériaux de se déformer mécaniquement sous l'effet d'un champ électrique)*

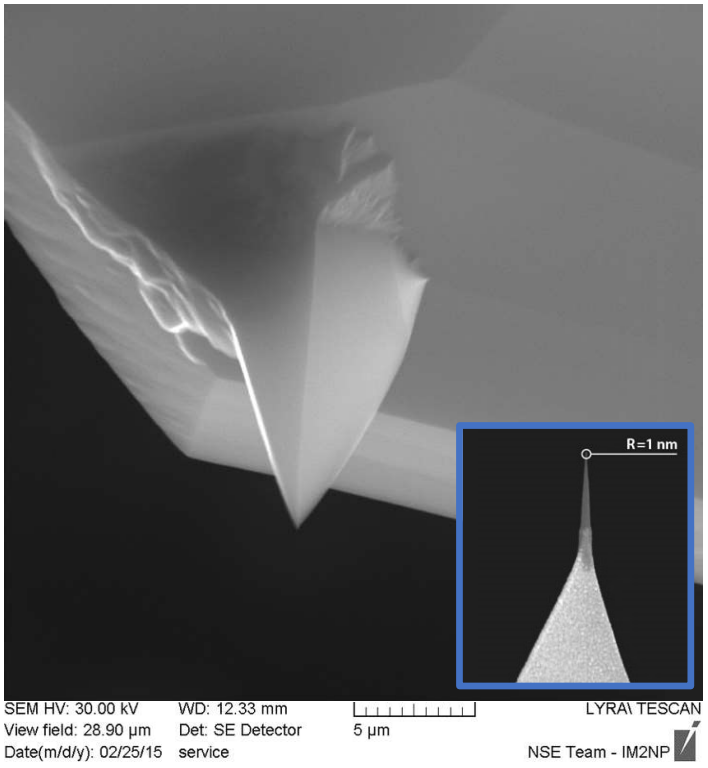
6.3 – Détection du signal

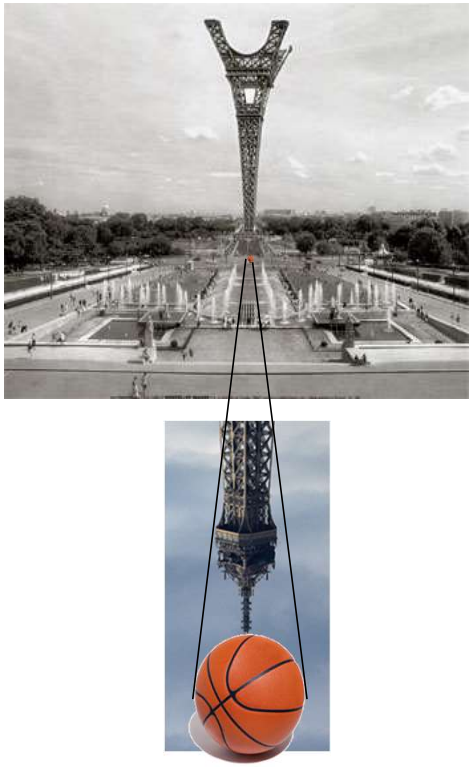
Pointes AFM

- Disposée sur un support réfléchissant
- Quelques µm de hauteur
- Apex de 1 à 100 nm





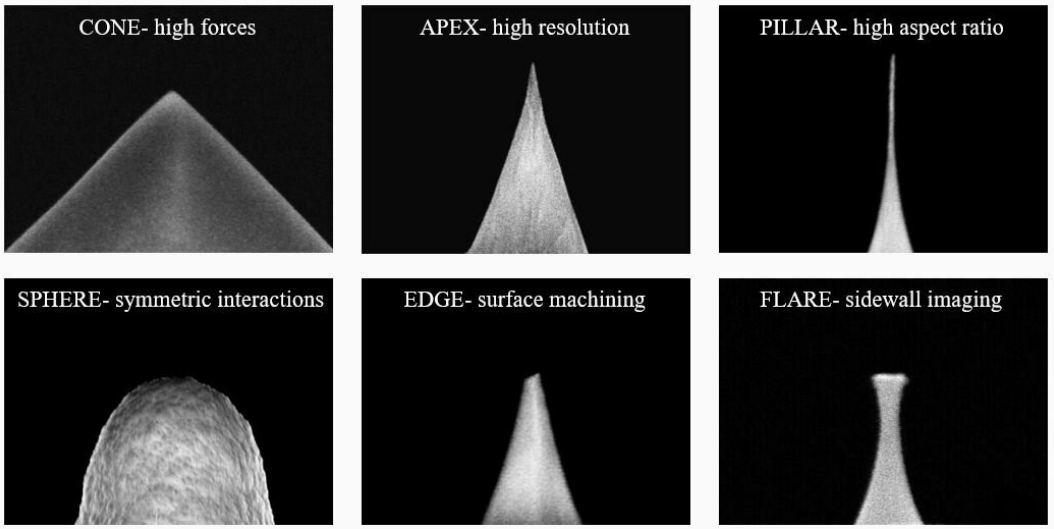


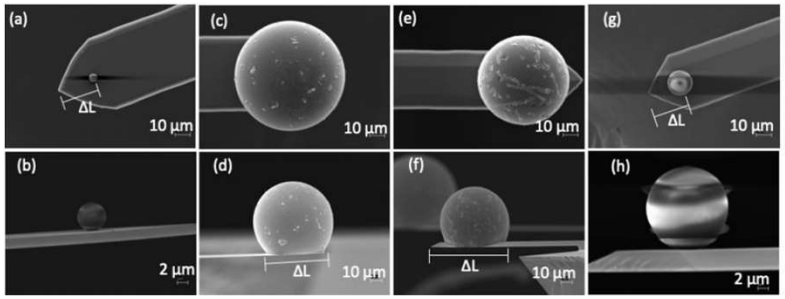


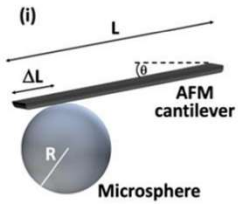
6.3 – Détection du signal

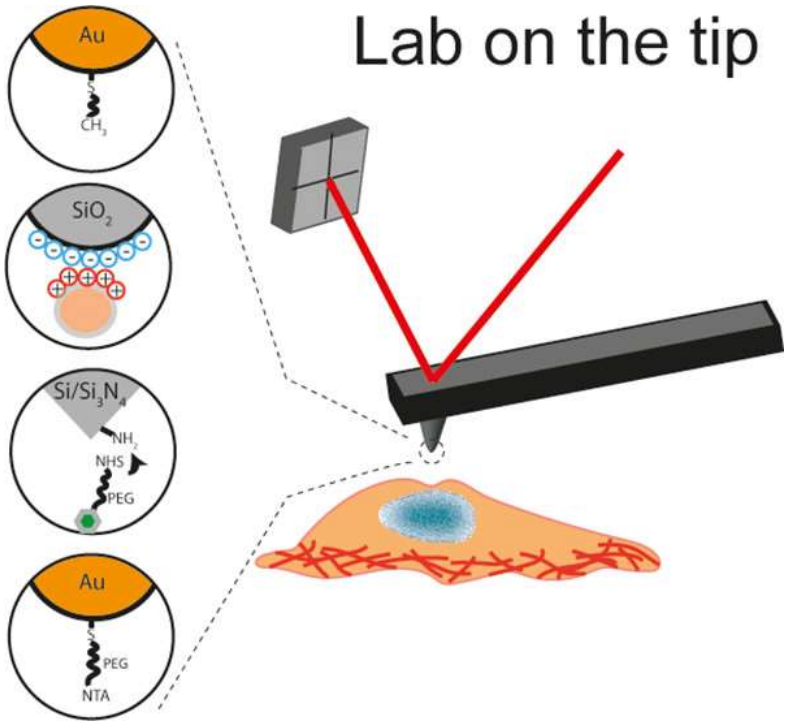
Pointes AFM

- Forme et fonctionnalisation en fonction du besoin de l'étude





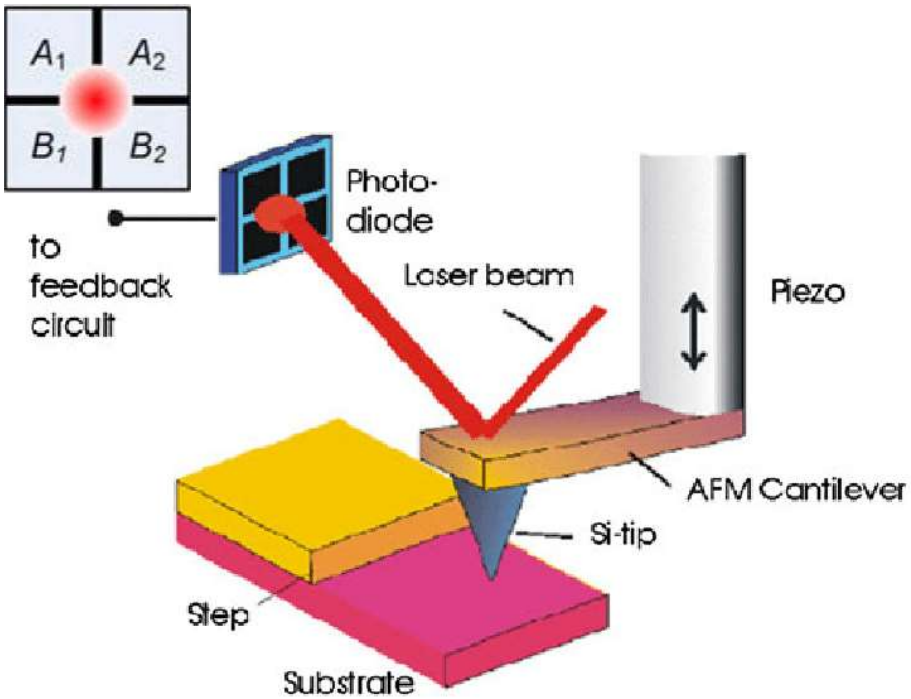


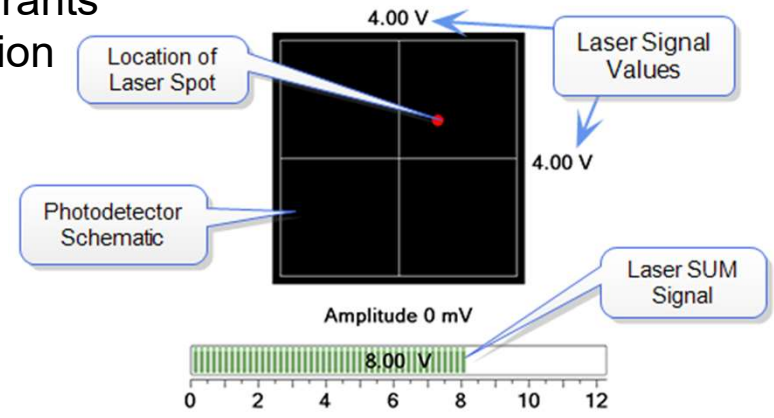


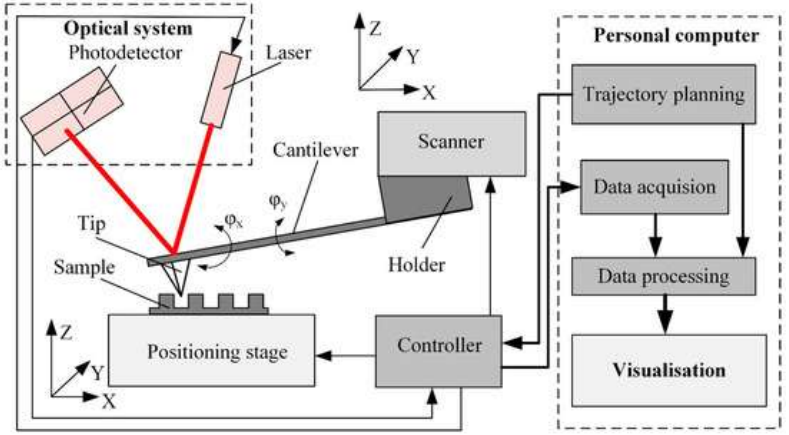
6.3 – Détection du signal

Détection du LASER

- Détection déplacement pointe avec déflection du LASER
- Position du LASER mesurée avec une photodiode 4 quadrants
- Boucle d'asservissement du tube piézoélectrique de position du levier (lecture de la valeur de z)



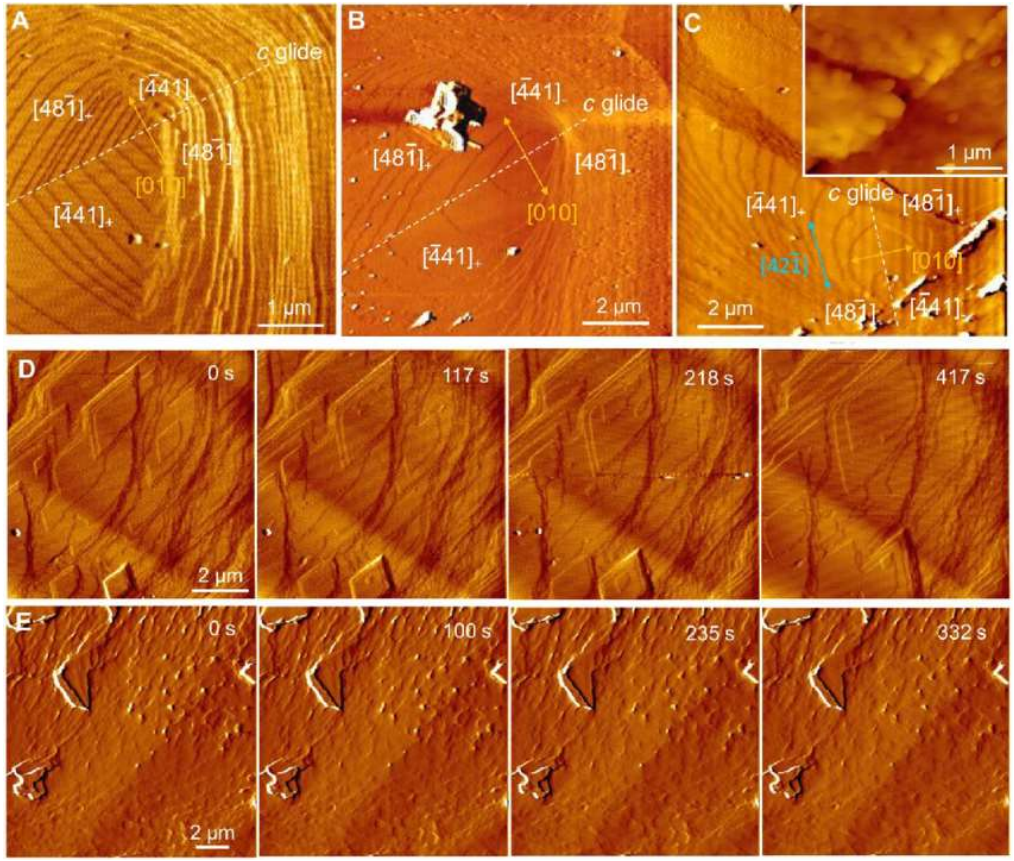




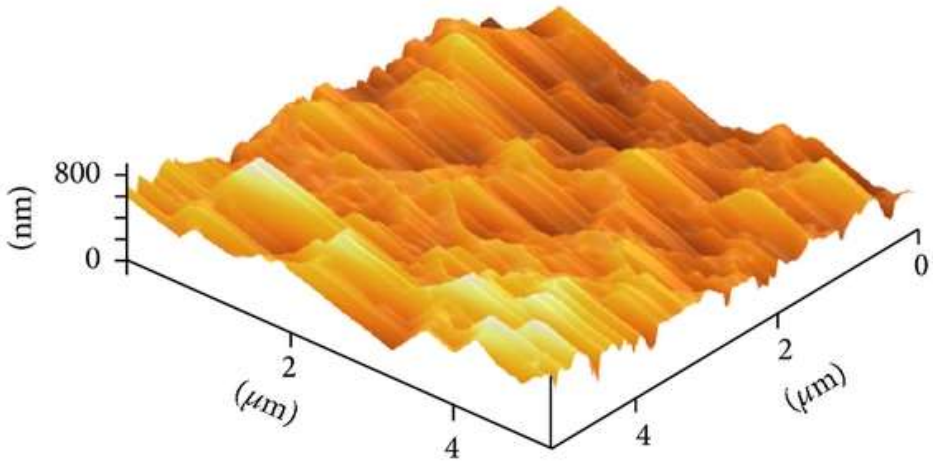
6.4 – Images AFM

Images en « 3D »

- X, y et z sont des grandeurs mesurées



Suivi de la dissolution de cristaux de calcite

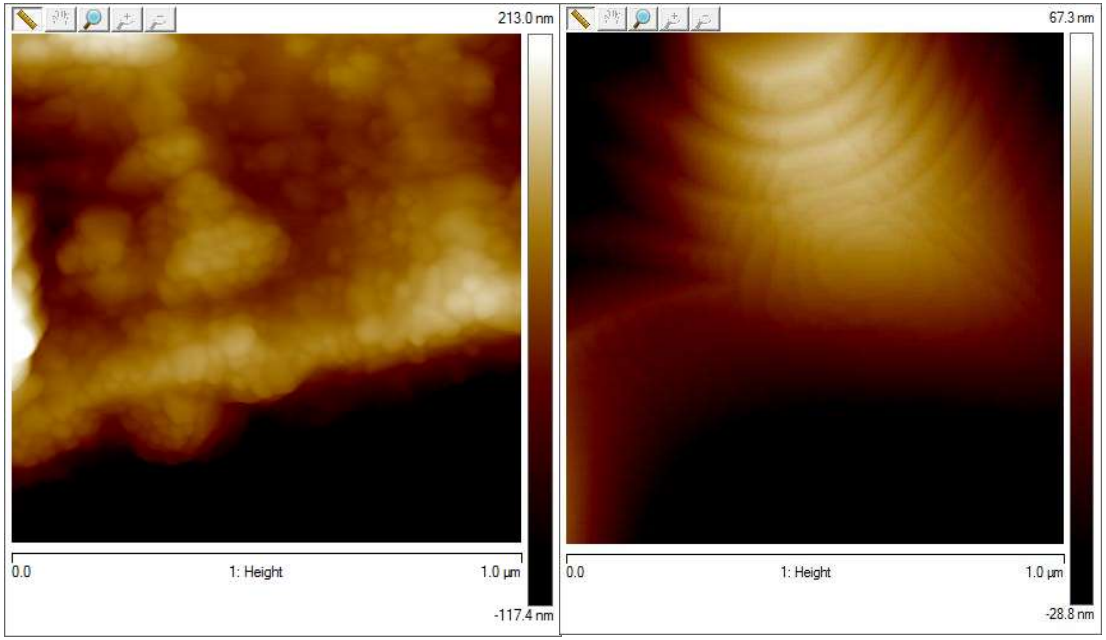


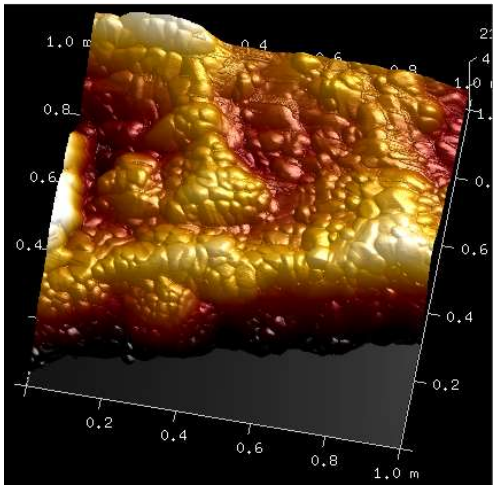
Visualisation 3D d'une surface minérale

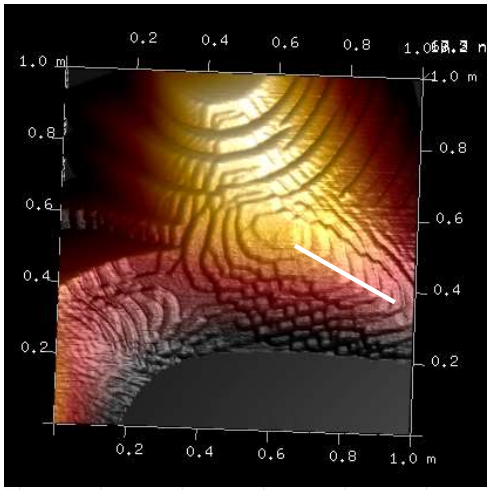
6.4 – Images AFM

Images en « 3D »

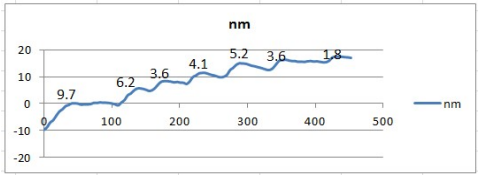
- X, y et z sont des grandeurs mesurées









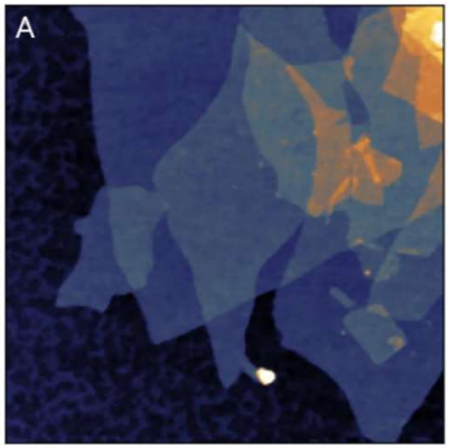


Céramique CeO_2 recuit à 800 et 1200°C

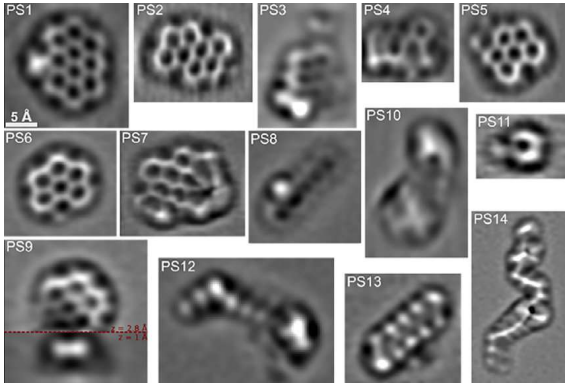
6.4 – Images AFM

Images en « 3D »

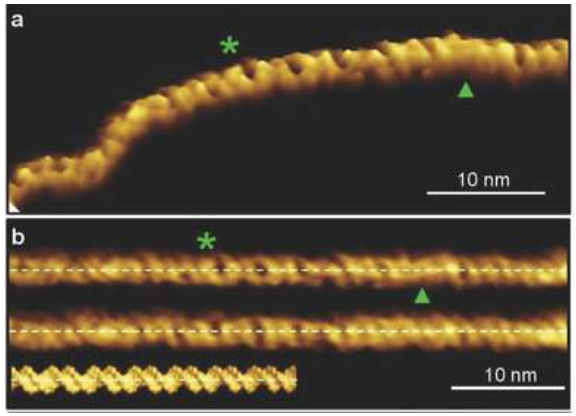
- X, y et z sont des grandeurs mesurées



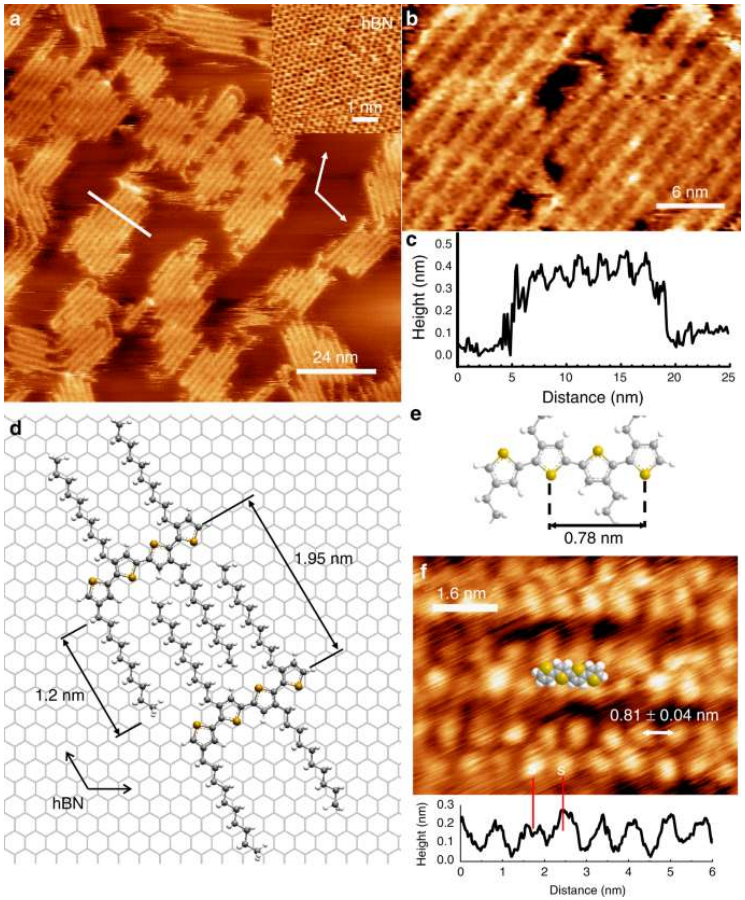
Mesure de la hauteur de couches de graphène



Molécules organiques



Molécule d'ADN

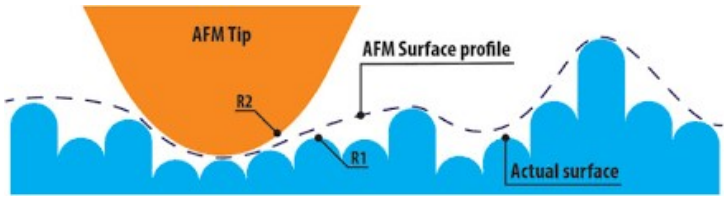


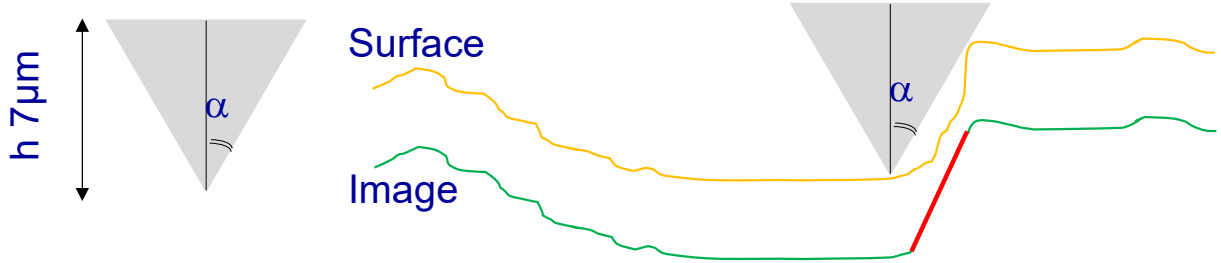
Ultra-high resolution imaging of thin films and single strands of polythiophene using AFM

6.4 – Images AFM

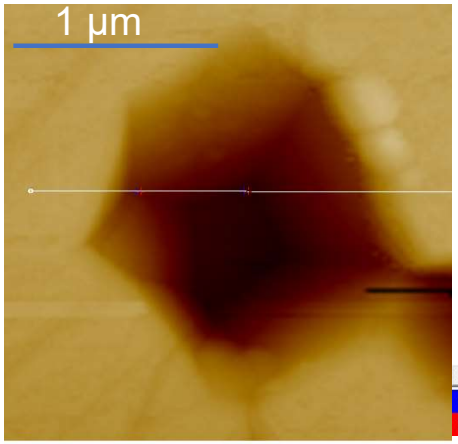
Capacité et résolution de l'AFM

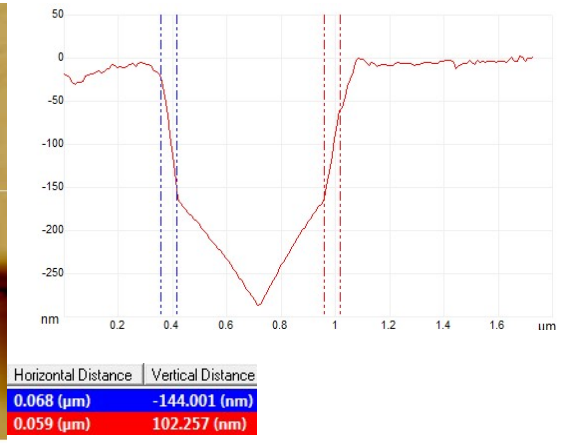
- Géométrie de la pointe non adaptée
- Lissage de l'image de la surface
- Image de la pointe





Chaque fois que la surface présentera une pente supérieur à l'angle de la sonde on imagera le profil de la sonde



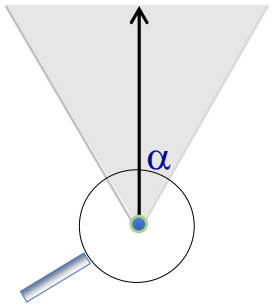


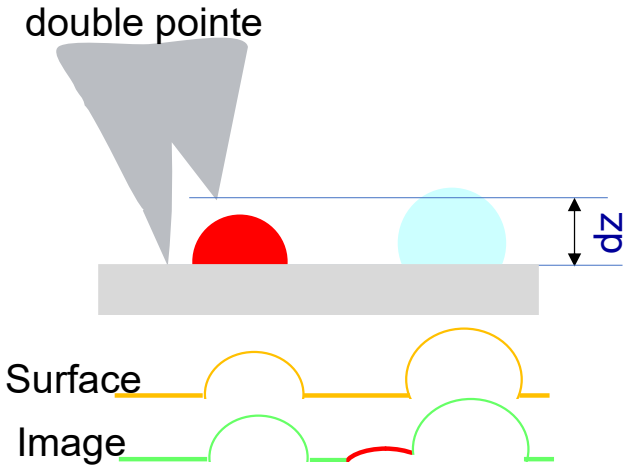
α =23°
Tg α = 0,42
Pente = 0,47
Pente = 0,58

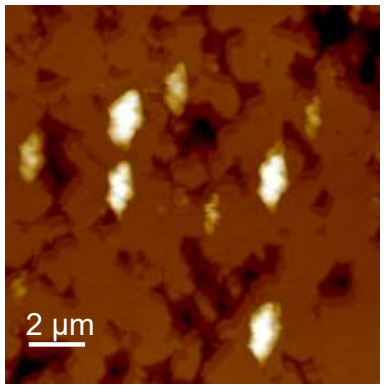
6.4 – Images AFM

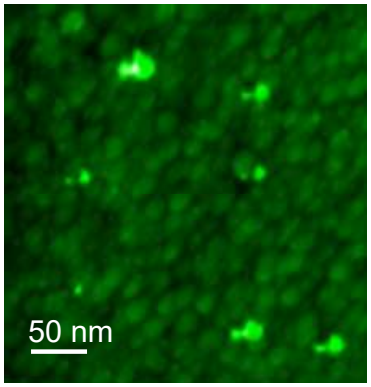
Capacité et résolution de l'AFM

- Effet de « pointe double »







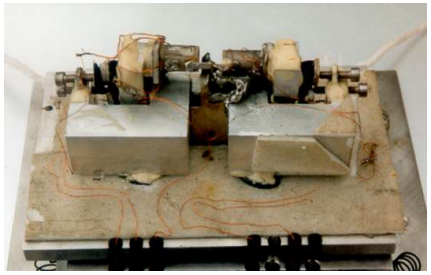


6.5. Développements (en cours et) futurs de l'AFM

Une technique en plein essor

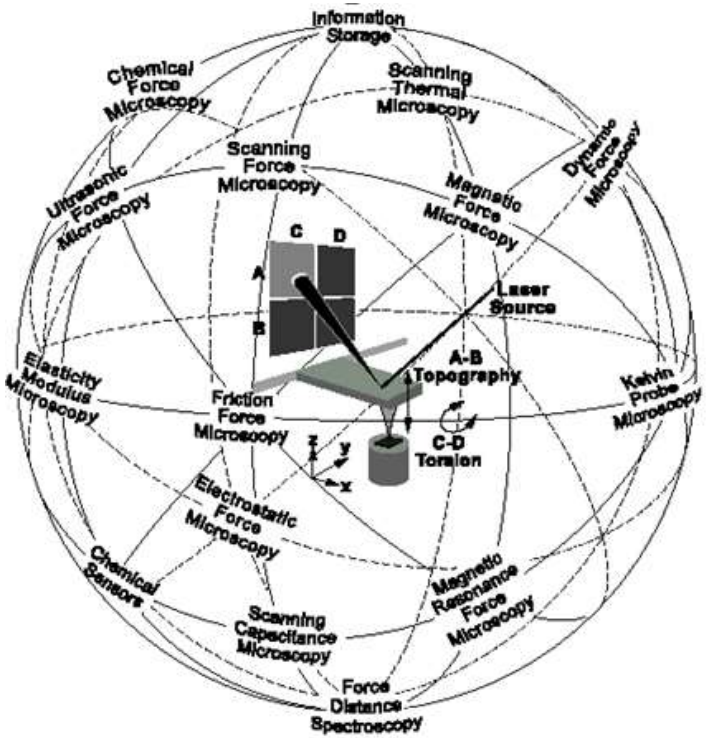
1985 → *2023*

Naissance d'un monde de techniques basées sur L'AFM et les effets de proximités





LCM -Université de Montréal



- Mesures AFM
  - Imagerie
    - Topologie, phase, erreur, friction, module élastique
  - Force
  - Mécanique
    - Topologie, rugosité, Friction, Dureté, Module élastique, Phase, Force de liaison (DFS),
  - Electricité
    - Charge de surface
    - Potentiel de surface
  - Magnétisme
  - Thermique
  - Etc.…

6.6. Bibliographie

- Les principaux documents utilisés pour préparer cette partie du cours sont les suivants :
  - M. Odorico « Microscope à Force Atomique : AFM », Ecole thématique Surface et Nucléaire (2013)
  - Page wikipedia https://fr.wikipedia.org/wiki/Microscope_%C3%A0_force_atomique
  - A. Pyne et al. « Single-Molecule Reconstruction of Oligonucleotide Secondary Structure by Atomic Force Microscopy » Small (2014) https://doi.org/10.1002/smll.201400265
  - D.J. Muller et al. « Atomic Force Microscopy-Based Force Spectroscopy and Multiparametric Imaging of Biomolecular and Cellular Systems » *Chem. Rev.* 2021, 121, 19, 11701–11725 https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.chemrev.0c00617

Capteurs, détecteurs et instrumentation scientifique

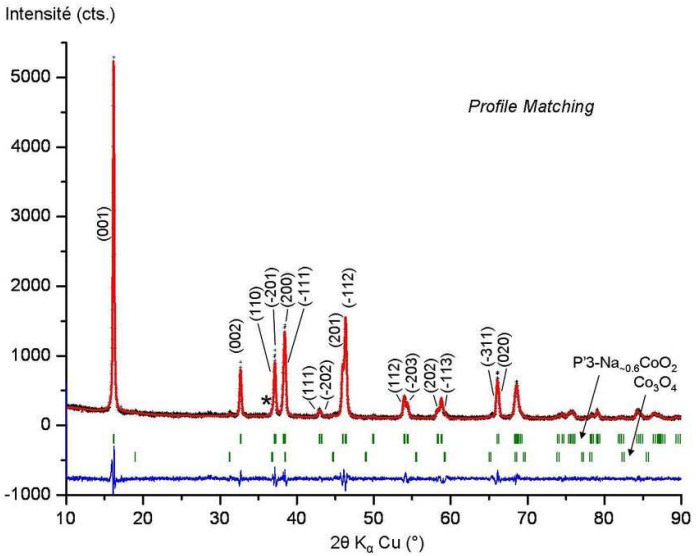


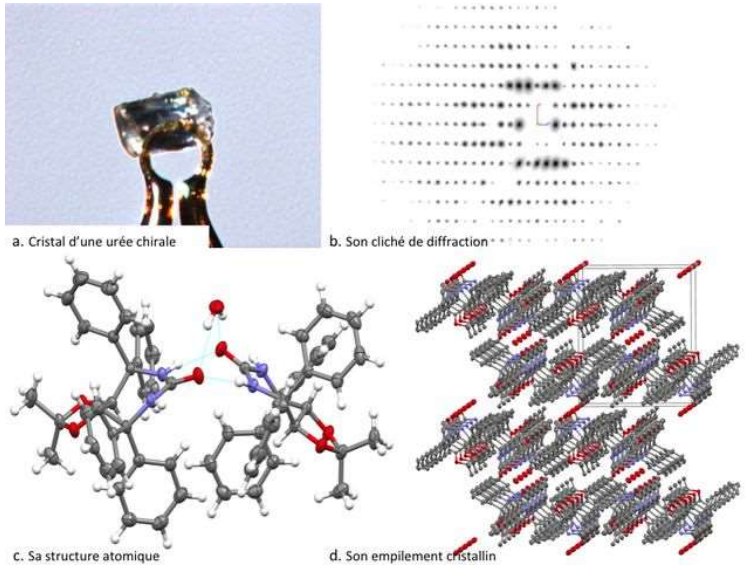
Renaud PODOR

7. Diffraction des rayons X (DRX)

7.1. Principe de la Diffraction des Rayons X
7.2. Différents types de diffractomètres et applications
7.3. Détecteurs associés
7.4. Mesures réalisées







7.1 - Principe de la Diffraction des Rayons X

Diffractomètre **100 – 1000k€**



D8 (Société Bruker)

- La diffraction des rayons X est une diffusion élastique, sans perte d'énergie des photons, qui donne lieu à des interférences d'autant plus marquées que la **matière** est **ordonnée**.

- **Principe** : Cette méthode utilise un faisceau de rayons X qui, rencontrant un cristal, est renvoyé dans des directions spécifiques déterminées par la longueur d'onde des rayons X et par les dimensions et l'orientation du réseau cristallin.

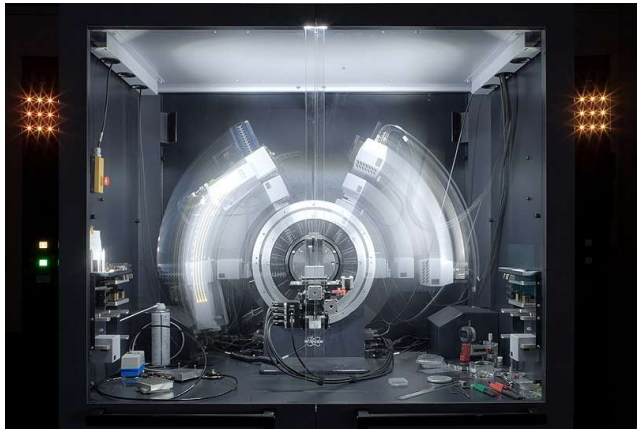
- **Informations collectées** : Mesure des angles et de l'intensité des rayons diffractés → Dimensions de la maille cristalline, symétries de la structure cristalline (groupe d'espace) et image tridimensionnelle de la densité électronique dans la maille → Position moyenne des atomes du cristal formant le motif cristallin et nature des atomes (liaisons chimiques, agitation thermique et autres informations structurales).

- **Domaines d'applications** : recherche, suivi de production, industrie mécanique, industrie pharmaceutique…

7.2 – Différents types de diffractomètres et applications

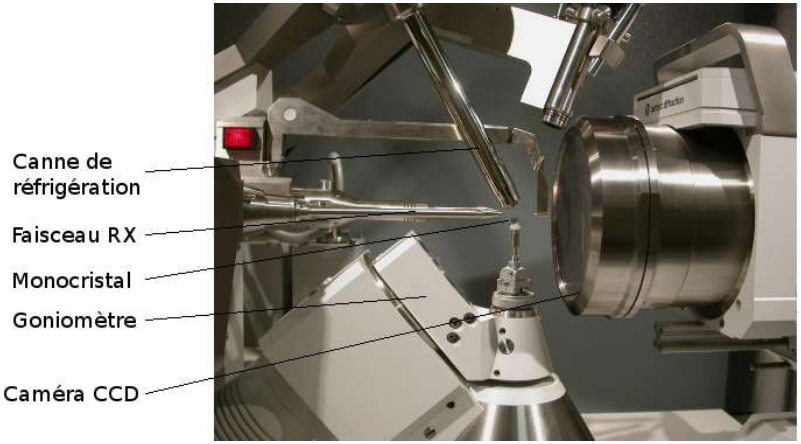
DRX - Poudres

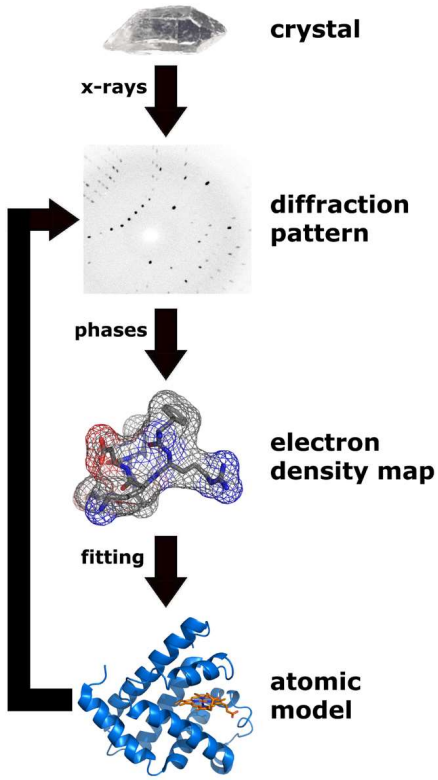
- Reconnaissance de phases
- Analyses qualitative et semi-quantitative de mélanges de poudres
- Mesures de contraintes, de texture
- Détermination structurale



DRX - Monocristal

- Détermination structurale
- Propriétés physiques des solides

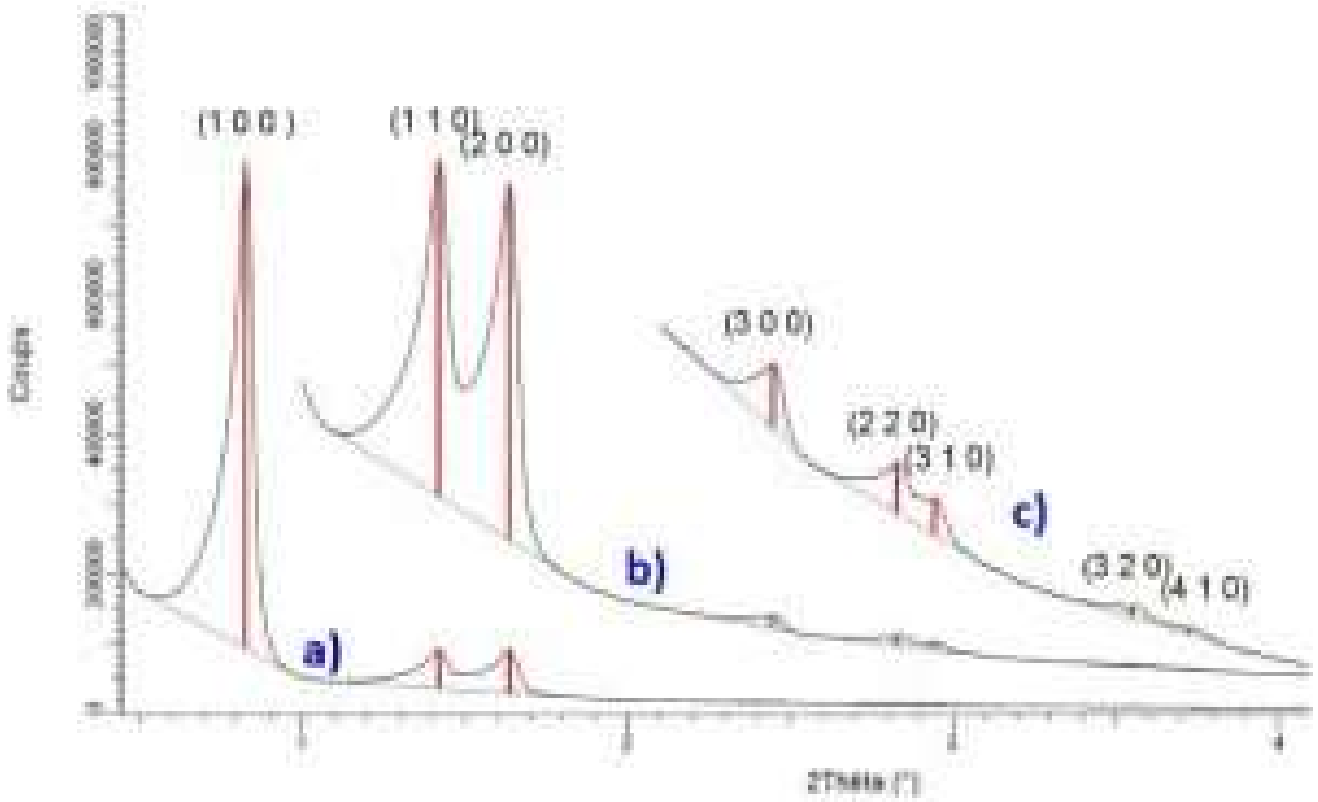




- **Loi de Bragg** : $2d \sin\theta = n \cdot \lambda$
  - d = distance interréticulaire, c'est-à-dire distance entre deux plans cristallographiques ;
  - θ = demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur) ;
  - n = ordre de réflexion (nombre entier) ;
  - λ = longueur d'onde des rayons X.

7.2 – Différents types de diffractomètres et applications

Analyse de matériaux mésoporeux



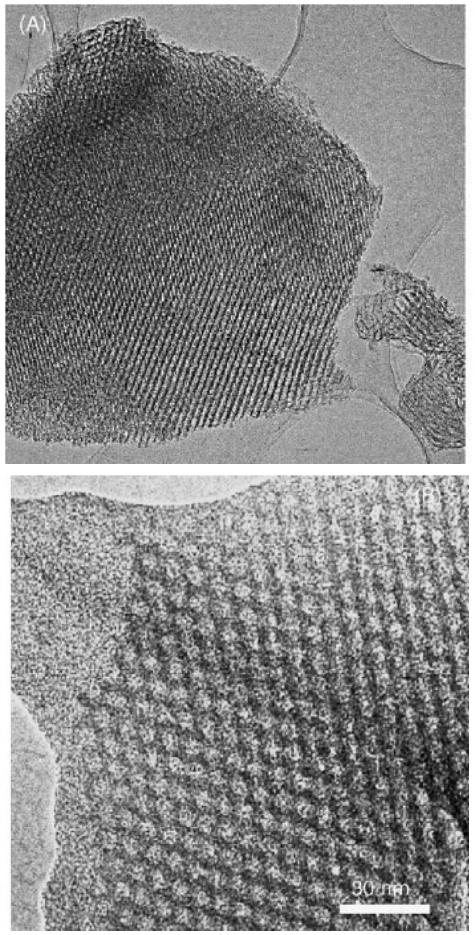
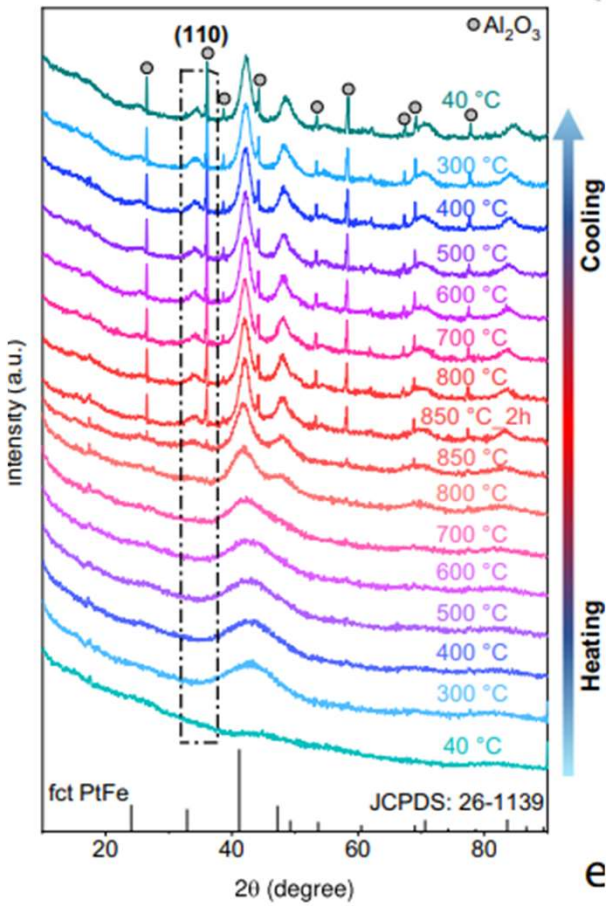


Diagramme de diffraction et image MET d'une silice de type SBA-15

https://www.ircelyon.univ-lyon1.fr/facility/rx/

7.2 – Différents types de diffractomètres et applications

Analyse *in situ* en chambre chauffante



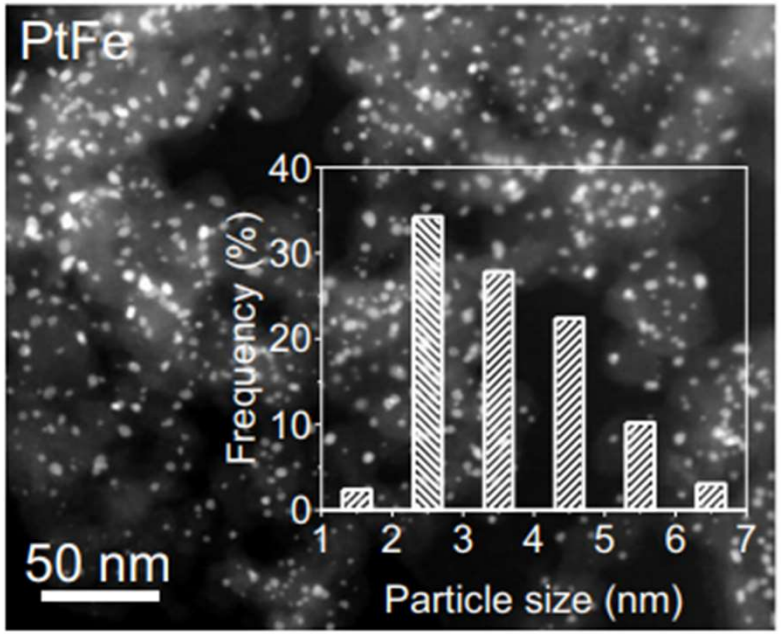
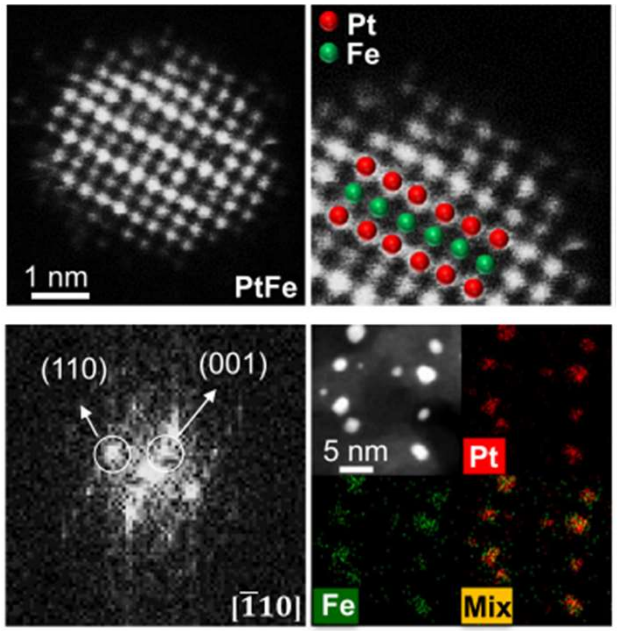


Image HAADF de PtFe recuit 6h @ 900°C



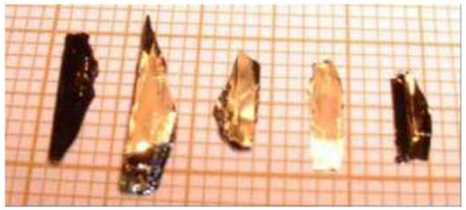
Caractérisation HAADF-STEM à l'échelle atomique de PtFe

Evolution structurale de PtFe en température (XRD et TEM @ HT)

https://www.nature.com/articles/s41467-022-35457-1

7.2 – Différents types de diffractomètres et applications

Relation structure / propriétés – Supraconductivité de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

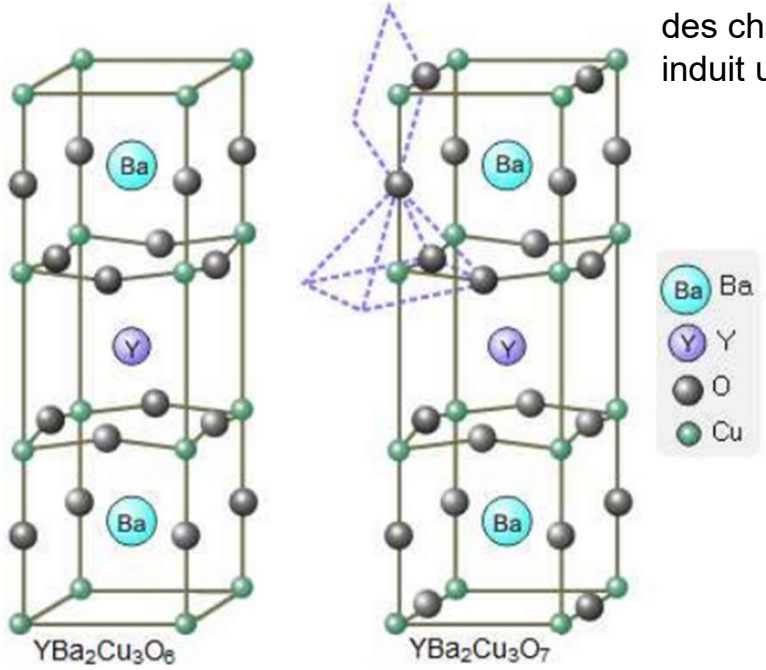


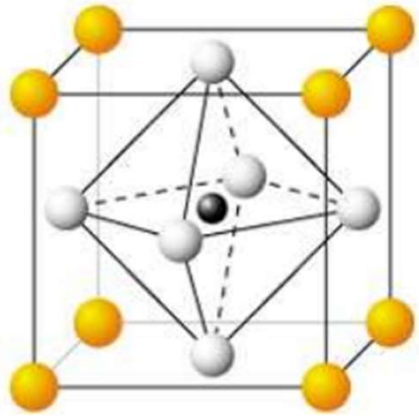
Monocristaux de YBaCuO

La teneur en oxygène joue un rôle prépondérant sur la **structure** et les **propriétés physiques** du composé $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.

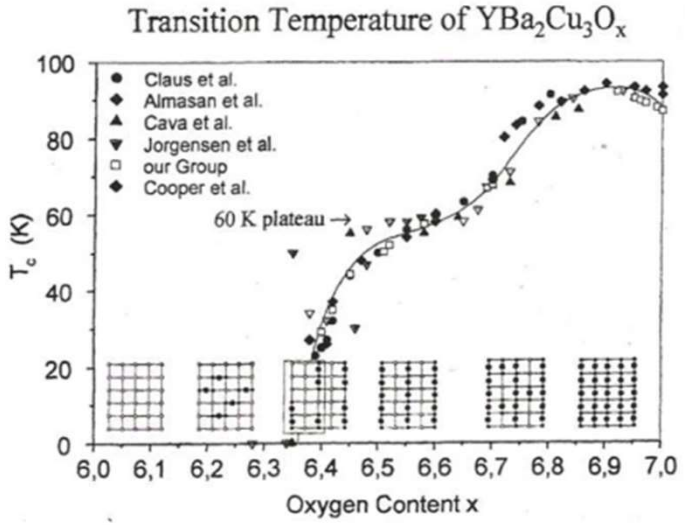
- Pour $\delta \leq 0.65$ (à droite) le composé a une structure orthorhombique et devient supraconducteur.
- Pour $\delta > 0.65$ le composé a une structure quadratique et devient semi-conducteur (gauche).

→ Lorsque δ décroît, des atomes d'oxygène s'insèrent le long de l'axe b et forment des chaînes CuO. La formation de ces chaînes entraîne une distorsion de la maille et induit un dopage en trous dans les plans CuO_2 et en électrons dans les chaînes CuO.





Structure dérivée de la structure perovskite



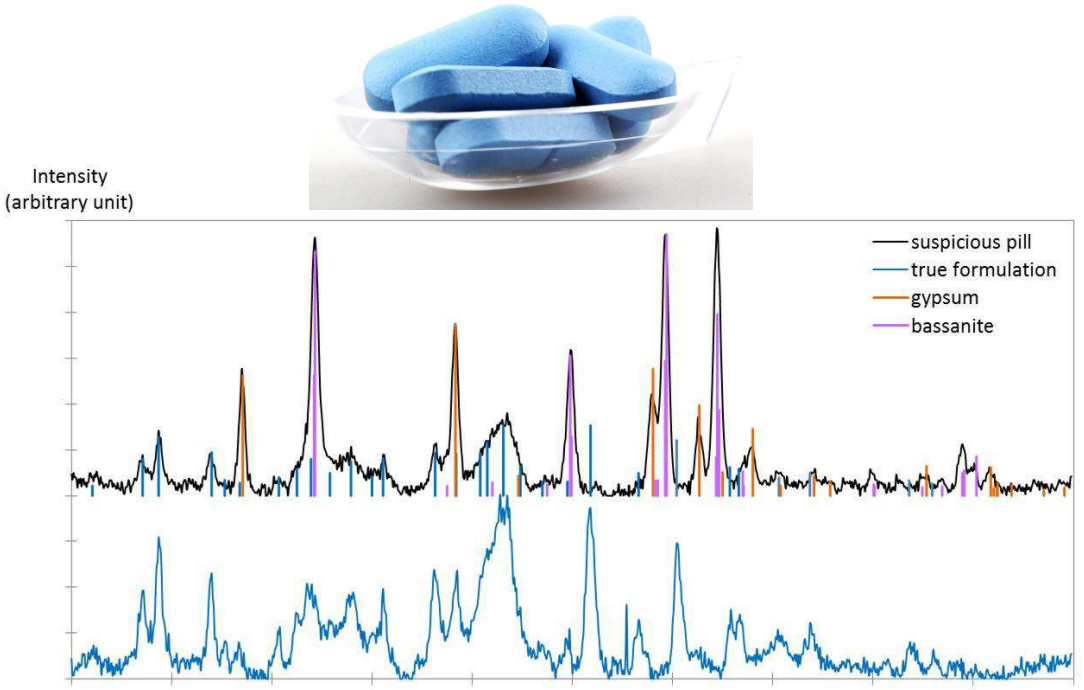
7.2 – Différents types de diffractomètres et applications

Industrie pharmaceutique : Détection de médicaments contrefaits

- Médicaments contrefaits
  - Cela nuit à la réputation et aux bénéfices des sociétés
  - Cela fait courir aux patients le risque d'être exposés à des substances nocives ou à des formulations inefficaces

- **Les médicaments pharmaceutiques présentent des empreintes XRD spécifiques qui peuvent être utilisées pour l'identification des médicaments contrefaits**

- Identification rapide des médicaments pharmaceutiques contrefaits
- Détection de la présence d'ingrédients actifs et inactifs, ainsi que de matières étrangères et de substitution
- Contribution à garantir la sécurité des patients et à préserver l'image de marque des fabricants de produits pharmaceutiques.



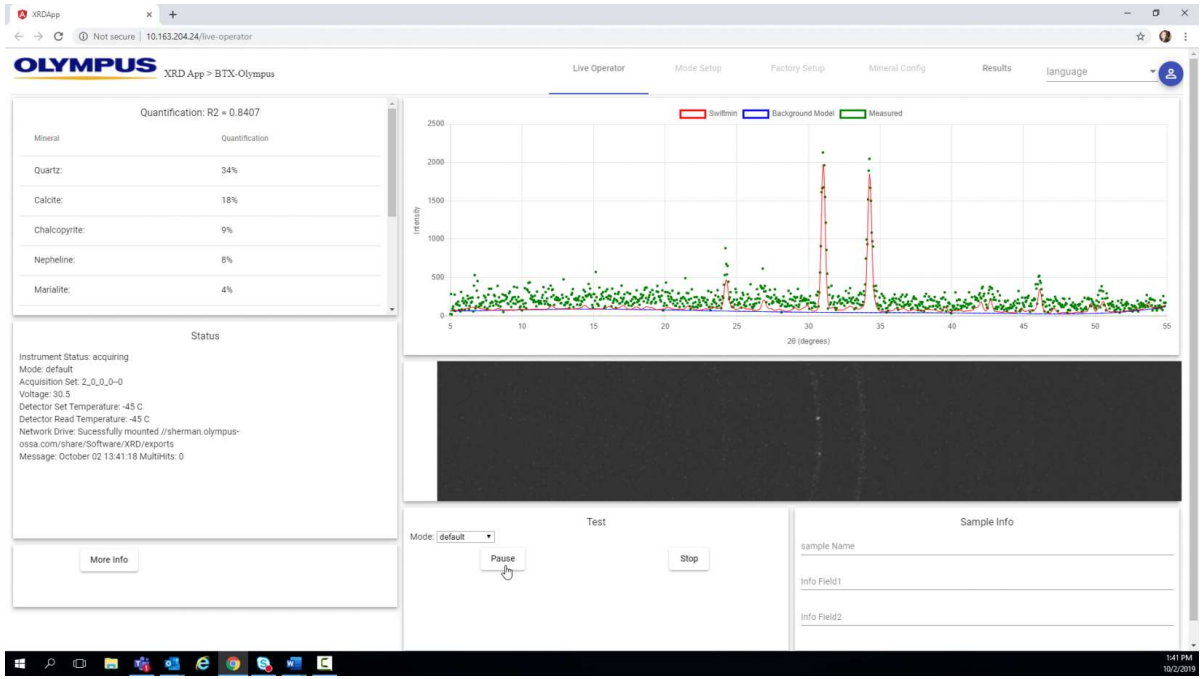
L'analyse des données XRD révèle la présence de minéraux de remplissage (gypse et bassanite) dans un comprimé bleu qui devrait contenir un médicament de marque populaire.

https://www.olympus-ims.com/fr/applications

7.2 – Différents types de diffractomètres et applications

Analyseur XRD portable





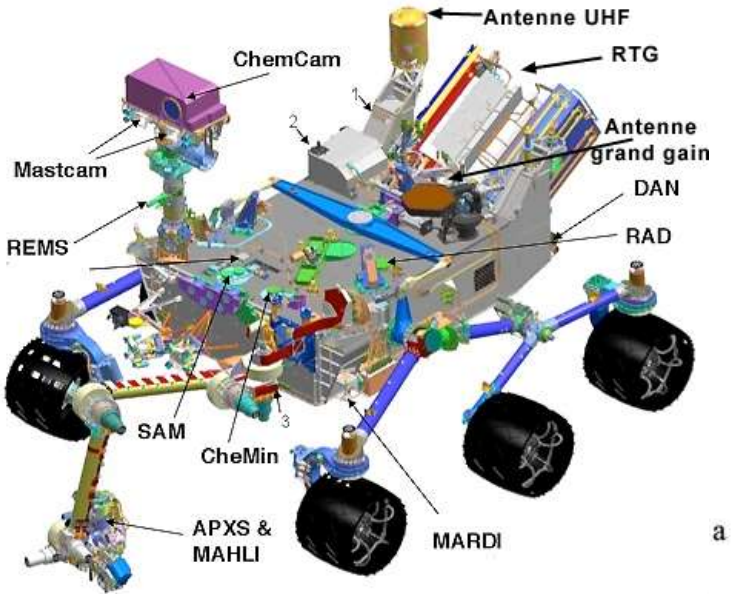
- Analyseur XRD portable à batterie
- Analyse rapide de composants minéraux mineurs et majeurs directement sur le terrain
- Petit porte-échantillon qui ne nécessite que 15 mg d’échantillon

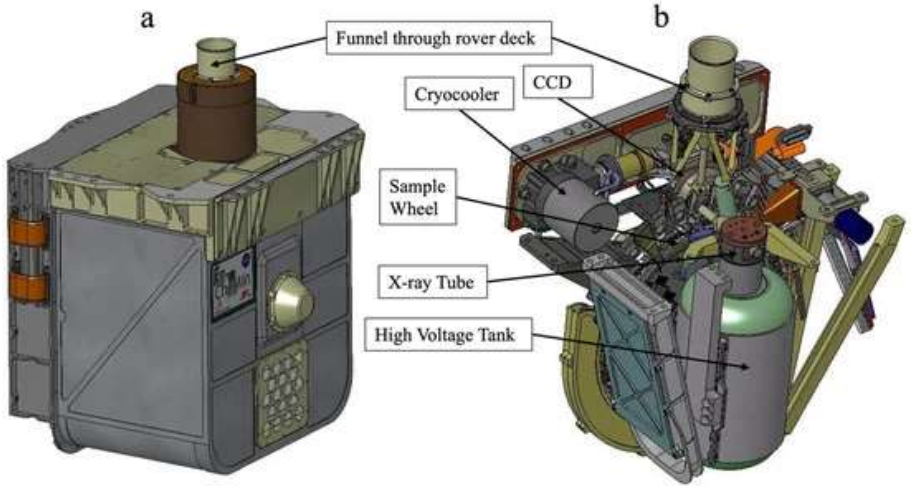
https://www.olympus-ims.com/fr/applications

7.2 – Différents types de diffractomètres et applications

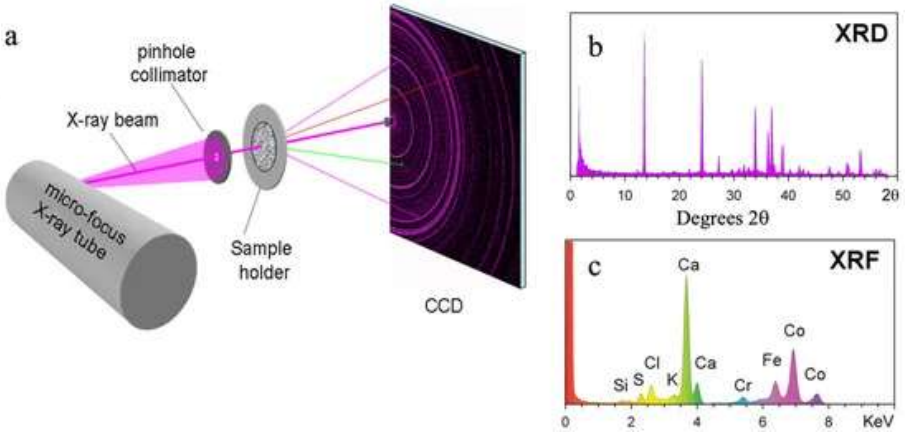
La XRD / XRF sur Mars







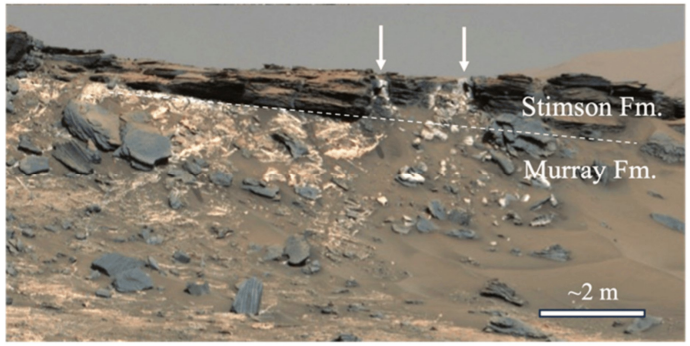
- Analyseur XRD **CheMin** embarqué sur le **Rover Curiosity**
- Analyses de la structure des minéraux
- Analyses de la composition des roches



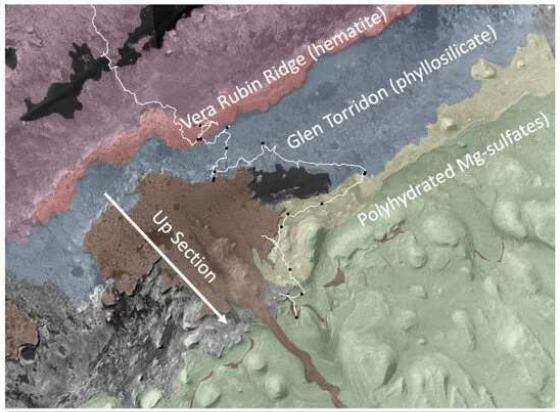
file:///C:/Users/rp221114/Downloads/minerals-14-00568.pdf

7.2 – Différents types de diffractomètres et applications

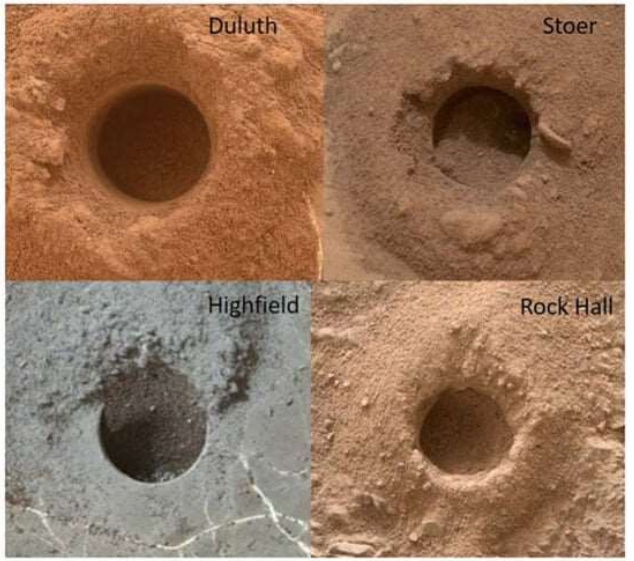
La XRD / XRF sur Mars

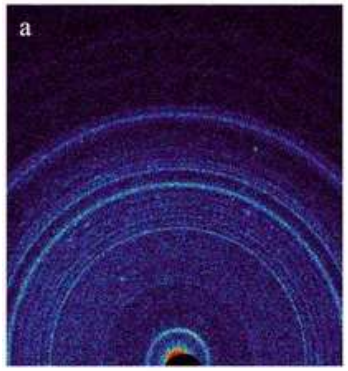


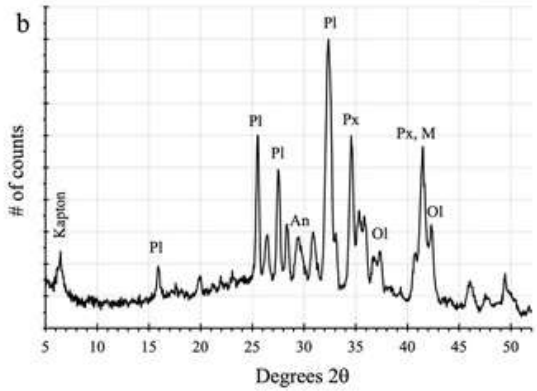




CRISM color key:
Red = Hematite (BD860)
Blue = Fe/Mg phyllosilicates (BD2300)
Green = Mg sulfate (SINDEX)
(Figure from A. Fraeman, LPSC 2023, abs #1502)





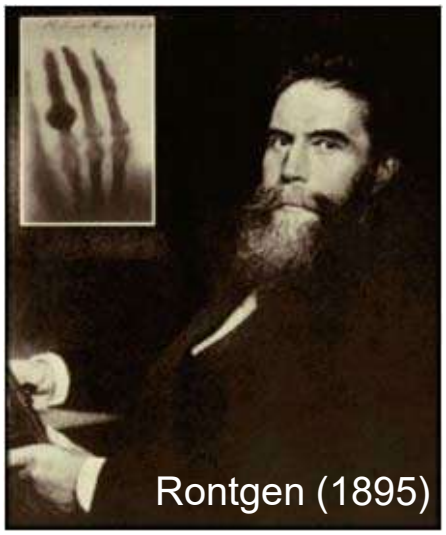


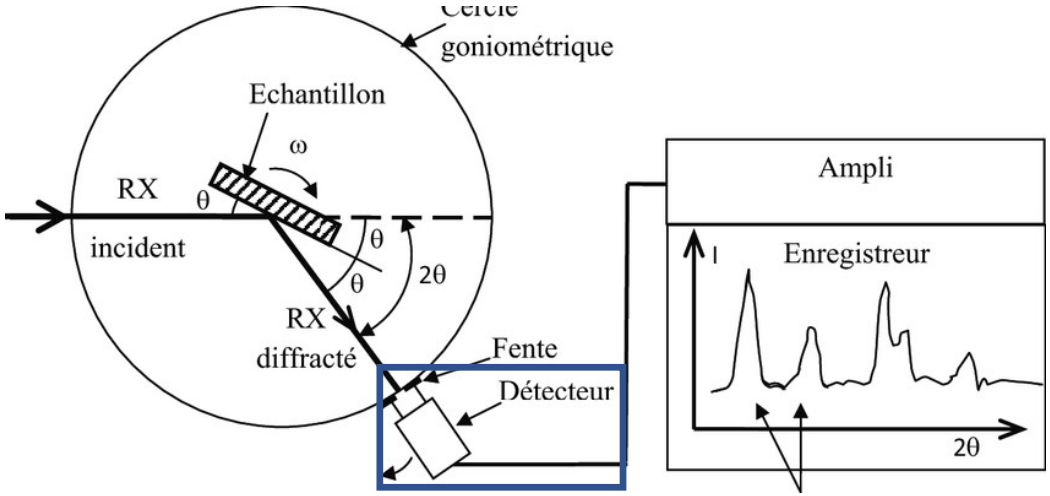
- Analyseur XRD **CheMin** embarqué sur le Rover Curiosity
- Analyses des roches
- Première figure de diffraction des rayons X renvoyée de Mars

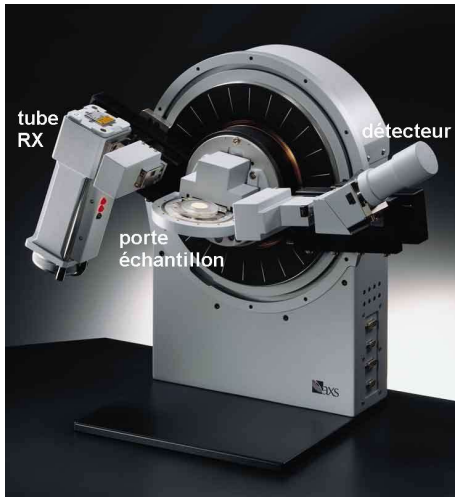
https://www.mdpi.com/2075-163X/14/6/568

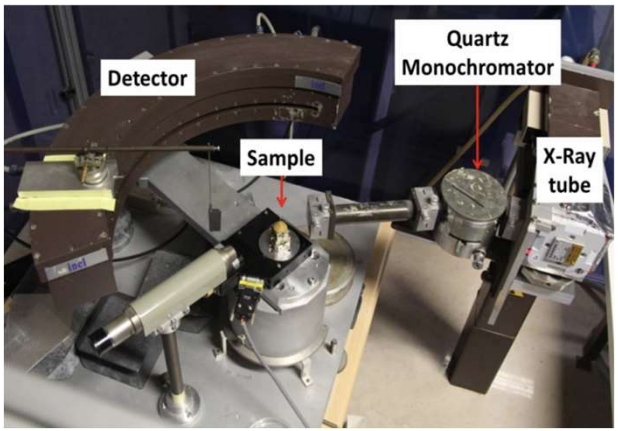
7.3. Détecteurs associés

DRX - Poudres













7.3. Détecteurs associés

Historique

- 0D = ponctuel
- 1D = linéaire ou courbe (banane ou strip)
- 2D = bidimentionnels (plats ou cylindriques)

- « 3D » = sphère (idéal, mais n'existe pas…)

Détecteur	Géométrie			Détection directe	Détection indirecte	Intégration analogique + conversion analogique numérique	Comptage de photons
	0D	1D	2D				
Plaque Photo			×		× **(chimique)**	×	
Image Plate			×		× **(chimique)**	×	
Chambre d'ionisation	×	×		×			×
Ponctuel	×				×		×
CCD			×		×	×	
CMOS			×		×	×	
Strip		×		×			×
Pixels hybrides			×	×			×

1914-1990 1980-1990 2000-2020

Tableau 1.1 : Classification des détecteurs de rayons X

7.3. Détecteurs associés

Image plate (2D)

- Années 1980
- Film polyester recouvert d'une couche photoluminescente
- Réalisation d'une **image latente** par exposition directe aux **rayons X**.
- **Révélation** par un procédé de lecture basé sur le phénomène d'émission luminescente photo-stimulée (**par LASER**)
- Emission d'un rayonnement dans le visible détecté par un photomultiplicateur
- Emission photolumineuse proportionnelle à la quantité de photons X reçue
- Relativement lent

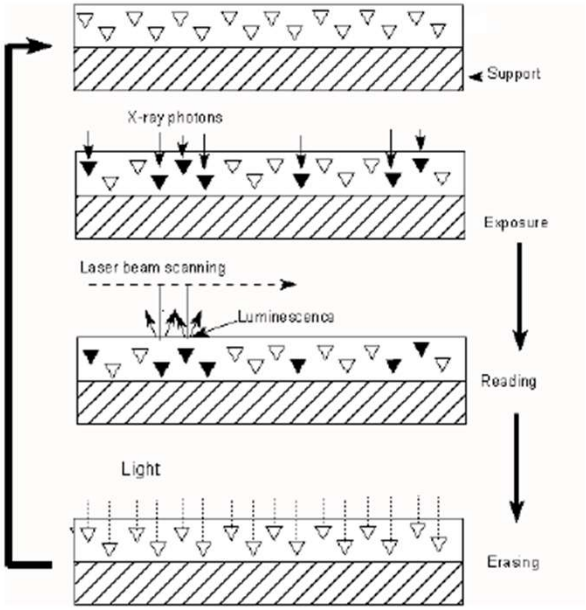
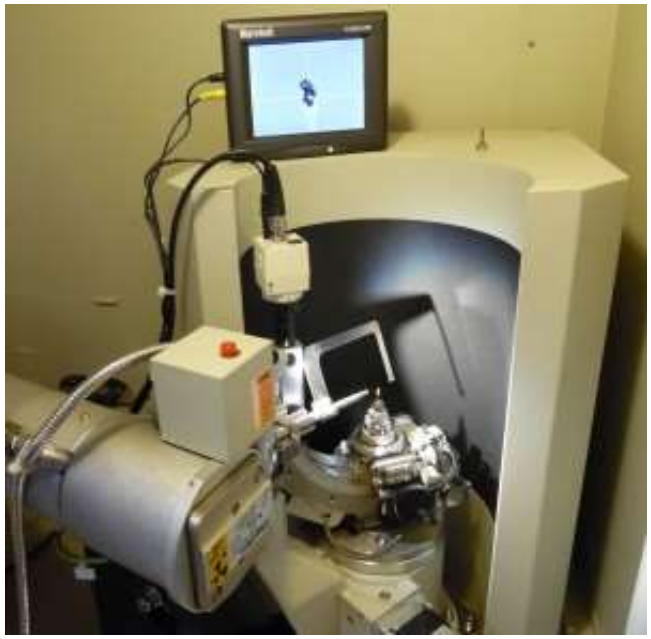


Figure 1.4 : Principe de l'exposition, de la lecture et de l'effacement d'un détecteur de type 'plaques images'. *Source : Nonius DIP2030b*



Diffractomètre Rigaku R-AXIS Rapid à détecteur image plate courbe

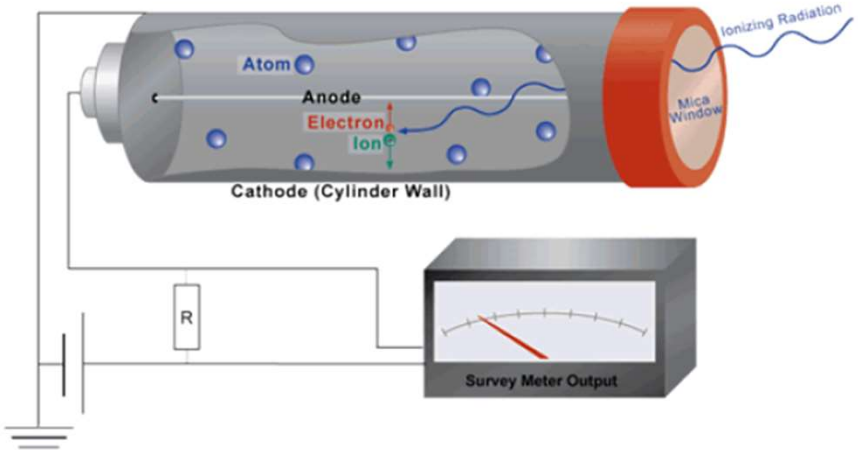
RX **LASER**

Fluorobromure de baryum dopé Eu^{2+} → Eu^{3+} → Eu^{2+} + hv

7.3. Détecteurs associés

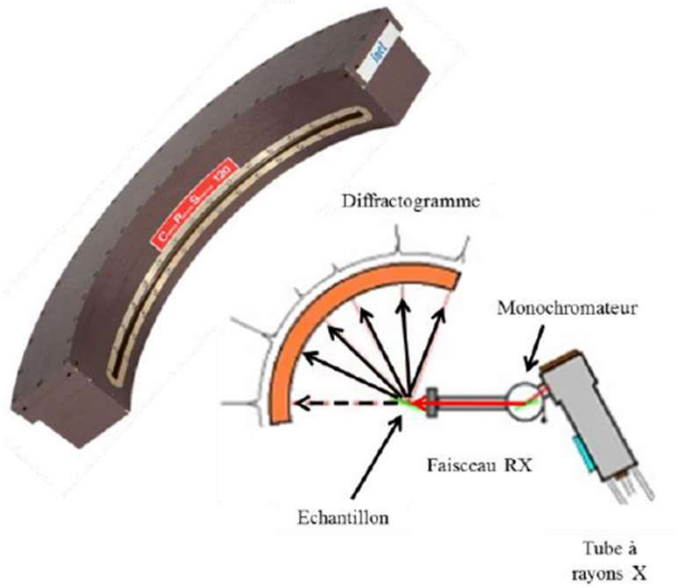
Compteurs proportionnels à gaz : ponctuels et ‘bananes’

- Ponctuels (0D) ou linéaires (1D) et à détection directe des photons X.
- Détecteur à ionisation de gaz fonctionnant dans son régime linéaire (cf WDS)



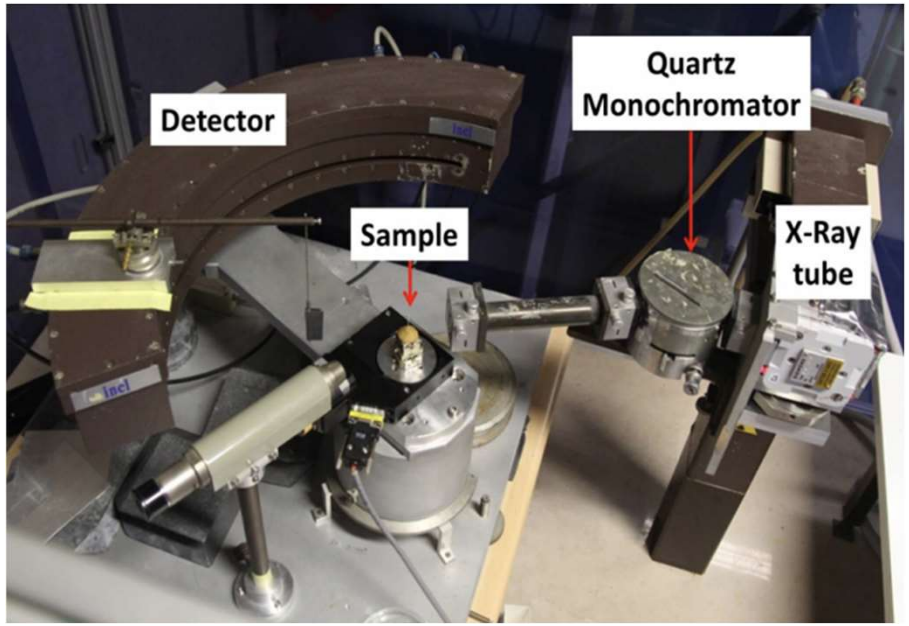
- Le nombre de coups est proportionnel au nombre de photons X incidents

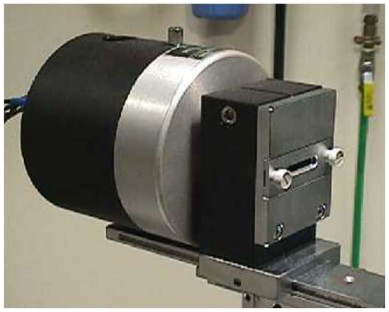
- Détecteurs courbes (1D) = compteurs à gaz, étendus suivant une dimension, avec la possibilité de localiser la position des photons X détectés.
- La mesure du décalage temporel entre l’arrivée du signal aux deux extrémités du détecteur permet de localiser la position du photon X sur la banane.
- Détecteurs courbes pour être à la même distance de l’échantillon en tout point du détecteur

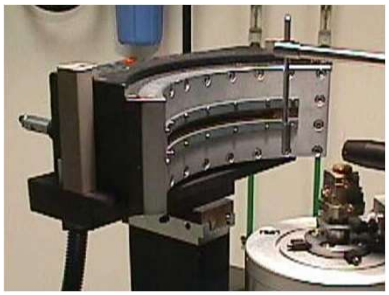


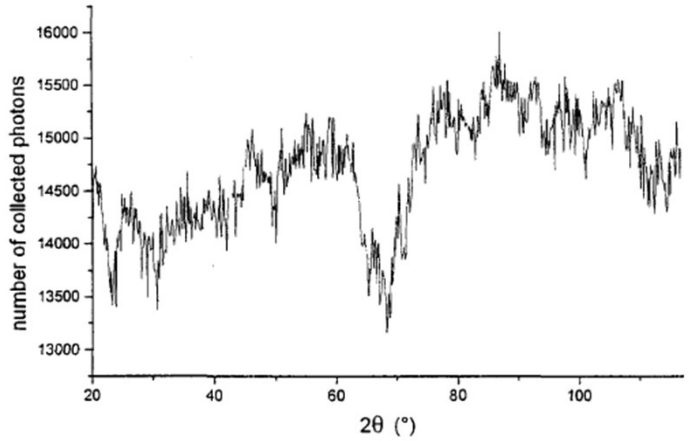
7.3. Détecteurs associés

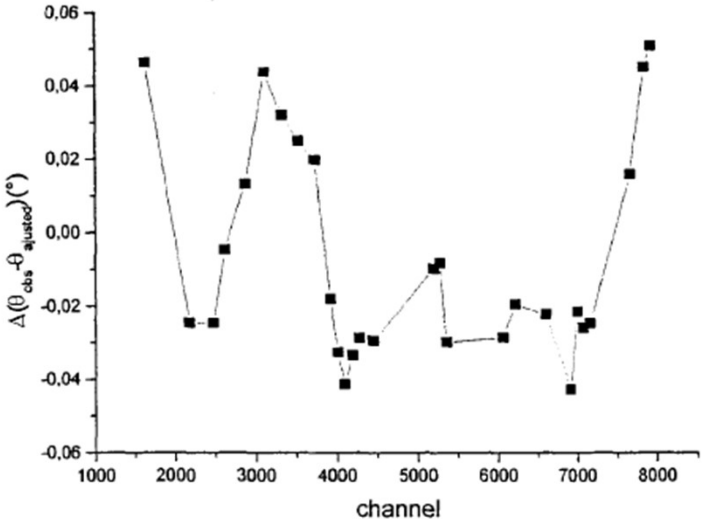
Détecteur courbe dit ‘bananes’









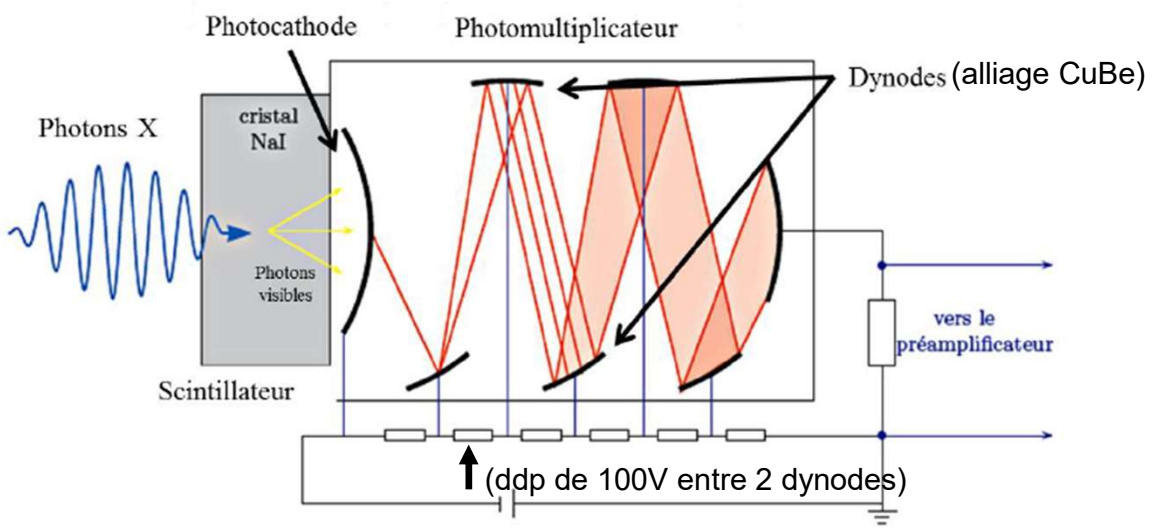


- Avantage : acquisition rapide sur la totalité du domaine angulaire (quelques minutes)
- Inconvénients : calibrations difficiles
  - Calibration angulaire en 2θ avec un composé cristallisé (Si par exemple)
  - Calibration en intensité du détecteur avec du Fe amorphe

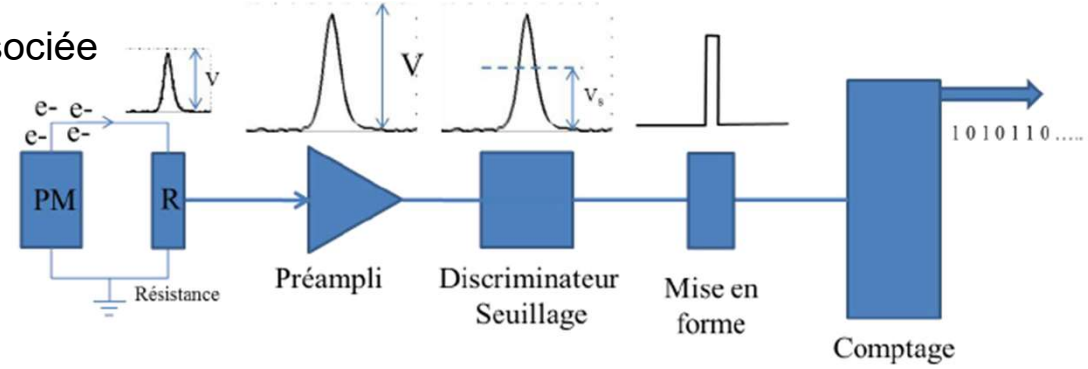
7.3. Détecteurs associés

Détecteurs ponctuels à scintillation

- Principe de fonctionnement (similaire détecteur Everhart-Thornley pour les électrons secondaires)



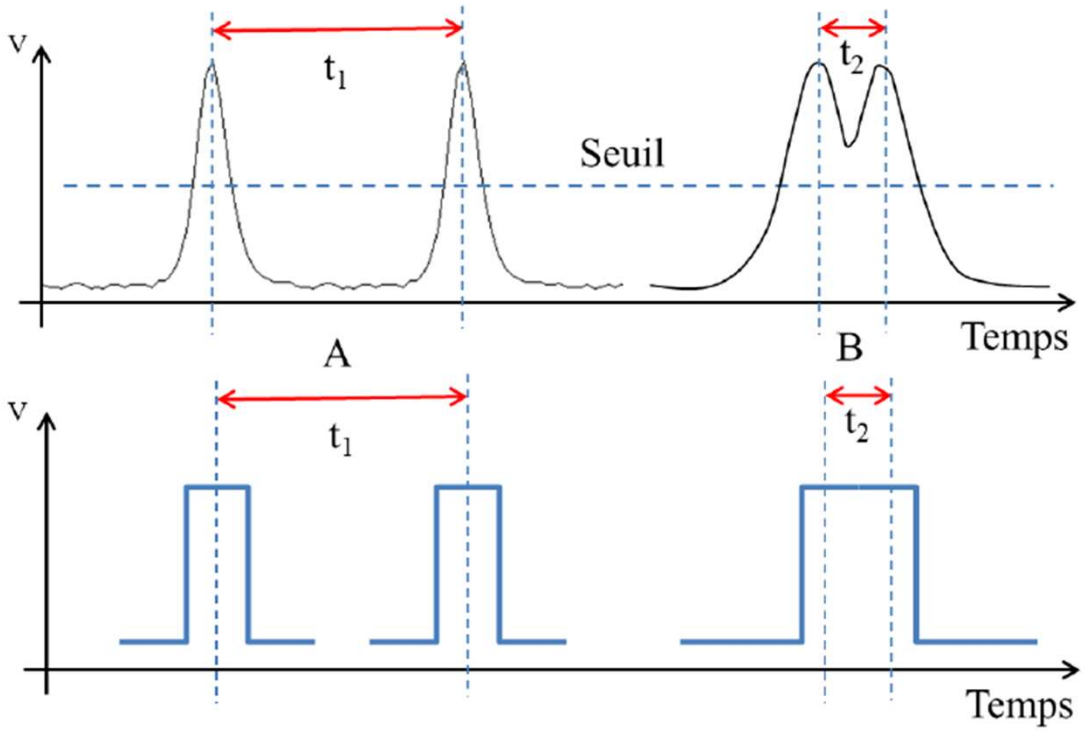
- Chaine de comptage associée

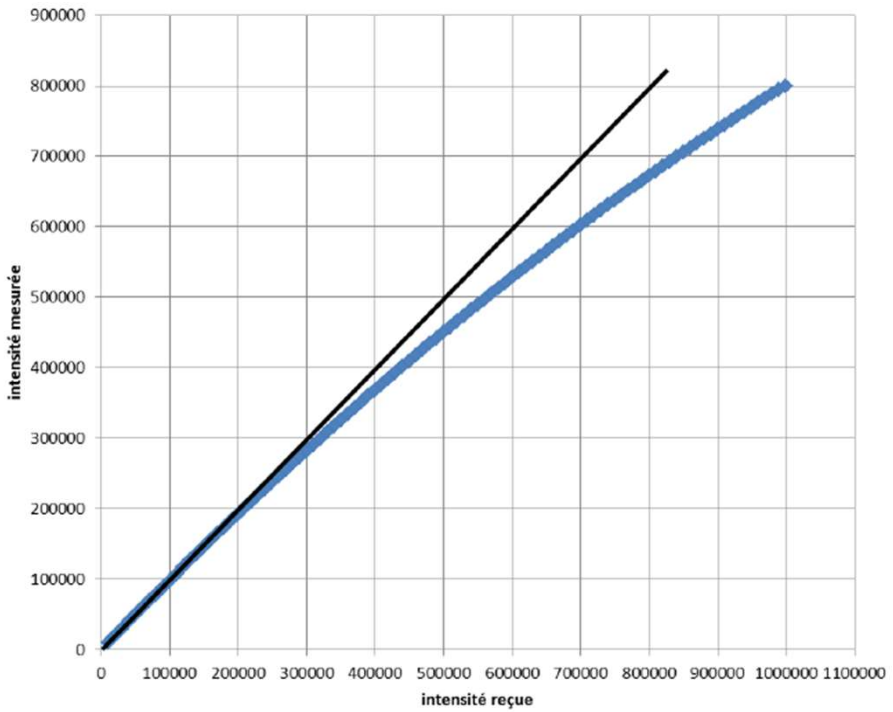


7.3. Détecteurs associés

Détecteurs ponctuels à scintillation

- Le **temps mort** est défini comme le temps pendant lequel le **détecteur est aveugle**, juste après avoir détecté un photon, c'est-à-dire le temps minimum pour pouvoir **séparer deux impulsions**. Il est généralement de l'ordre de quelques centaines de nanosecondes.
- A fort taux de comptage, le système voit moins d'impulsions qu'il y a de photons X entrants → corrections possibles

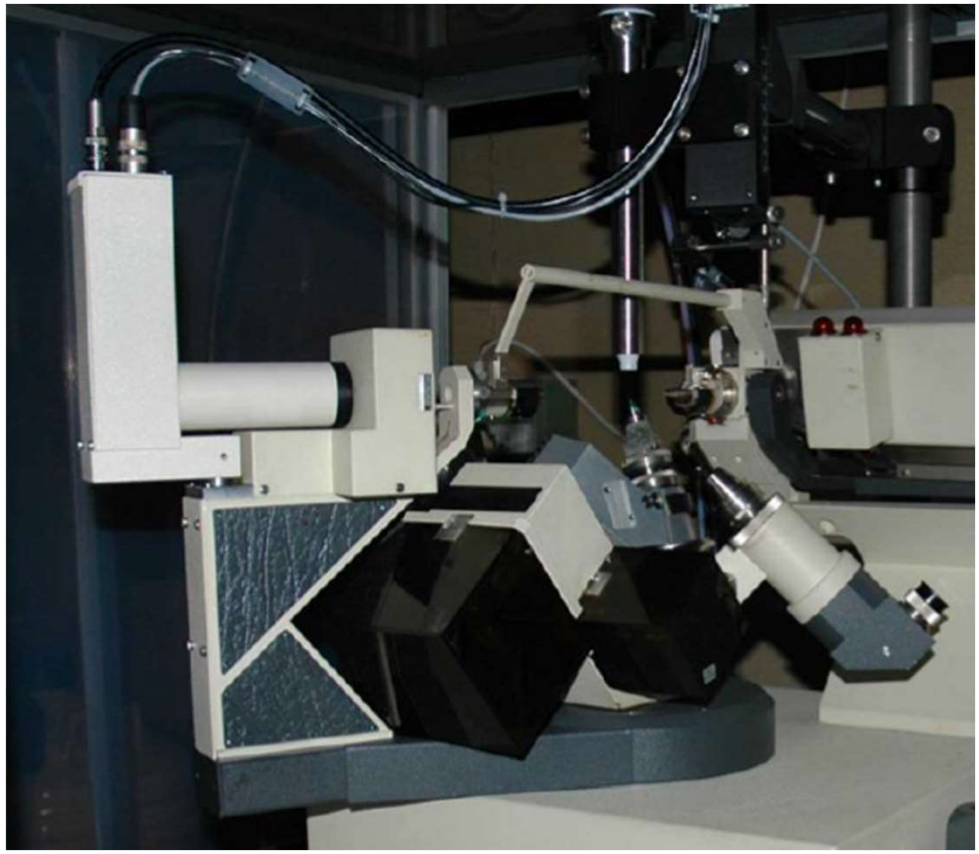




7.3. Détecteurs associés

Détecteurs ponctuels à scintillation

- Diffractomètre sur monocristal Enraf Nonius CAD4
- Détecteur ponctuel à scintillation du diffractomètre Bruker-Nonius Mach3





7.3. Détecteurs associés

Détecteurs bidimensionnels (2D) de type CCD ou APS (CMOS)

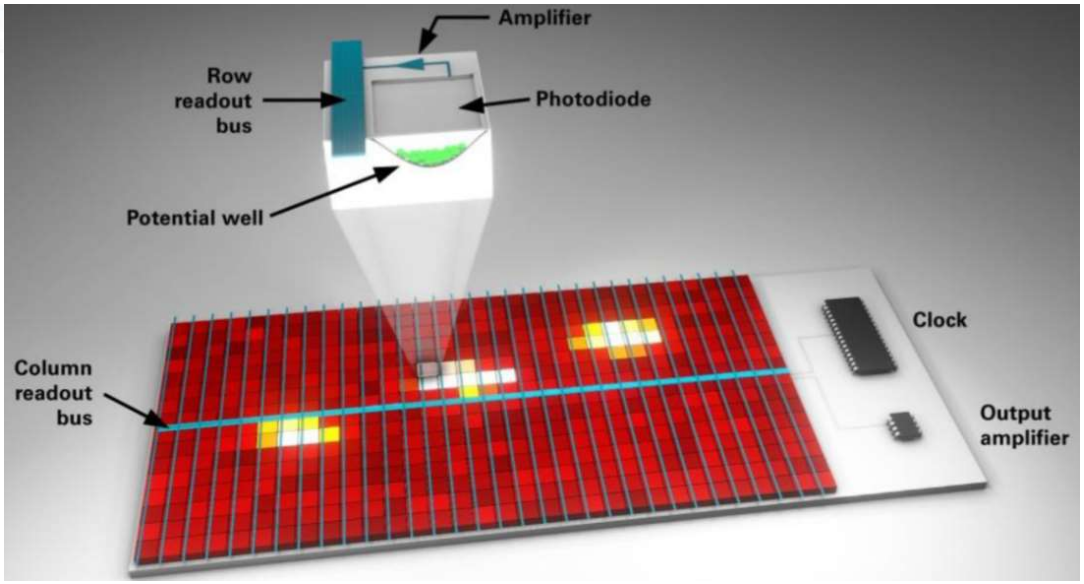
→ ***Cf détecteurs pour MET***

- Capteurs de type CCD (Charge Coupled Device) depuis ~ 1995,
- Capteurs de type APS-CMOS (Active Pixels Sensor) depuis ~ 2010 (détecteur Bruker-AXS PHOTON100).



- Large 100 cm² sensor for fast and efficient data collection
- Low-power consumption sensor for high-reliability
- Air-cooled for low maintenance
- High sensitivity
- No glass fiber taper for superior spatial accuracy
- Optimized pixel size and point spread function for superior signal
- Large pixel volumes for best light conversion



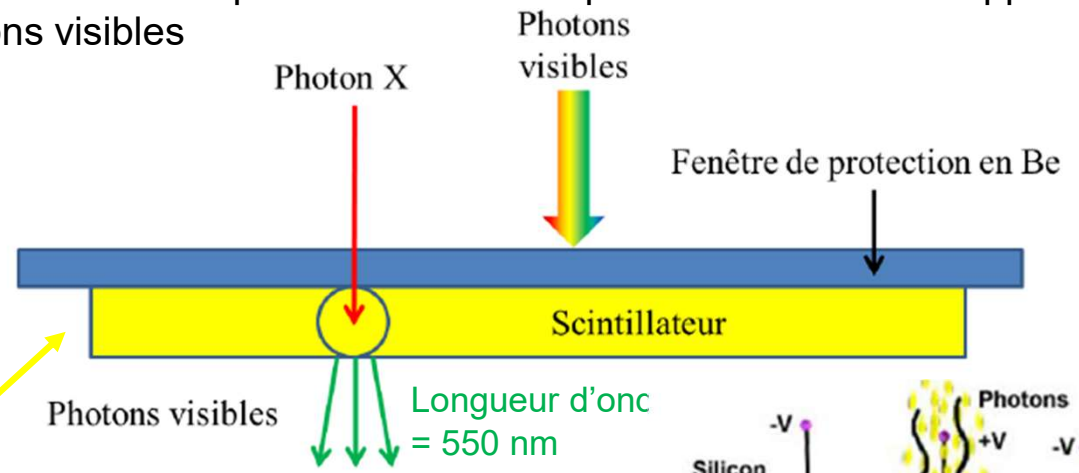


➢ Le cœur de ces capteurs est basé sur des composants électroniques photosensibles, matrices bidimensionnelles de photodiodes, servant à convertir un rayonnement électromagnétique (UV, visible ou IR) en signal électrique analogique

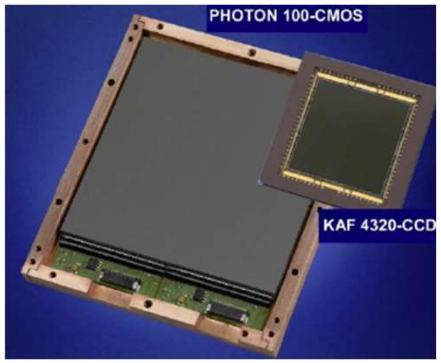
7.3. Détecteurs associés

Détecteurs bidimensionnels (2D) de type CCD ou APS (CMOS)

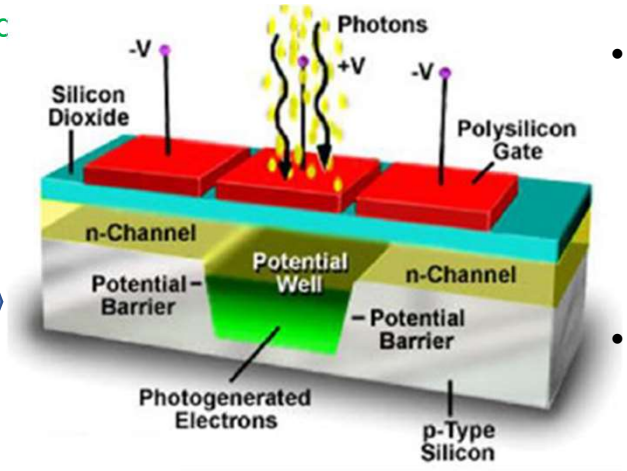
- Les capteurs des CCD ou APS-CMOS sont constitués de photodiodes → détection de photons dans le visible et le proche infra-rouge (et pas les photons X)
- Ajout devant la surface photosensible du capteur d'un film mince appelé scintillateur qui va convertir les photons X en photons visibles



100 nm de CsI ou en GOS (Gd_2O_2S)



Couplage scintillateur / CMOS par fibres



- Quelques 100aines d'électrons par photon
- La capacité des puits de potentiel → quantité maximale d'électrons qui pourront y être accumulés sans saturation
- Effet de *dark current* → dépend directement de la température du détecteur (refroidi à -20°C) + soustraction image sans échantillon.
- Avantage = Lecture ligne par ligne (0,5 ms) sans arrêter le goniomètre

7.3. Détecteurs associés

Détecteurs bidimensionnels (2D) de type APS (CMOS) - avantages

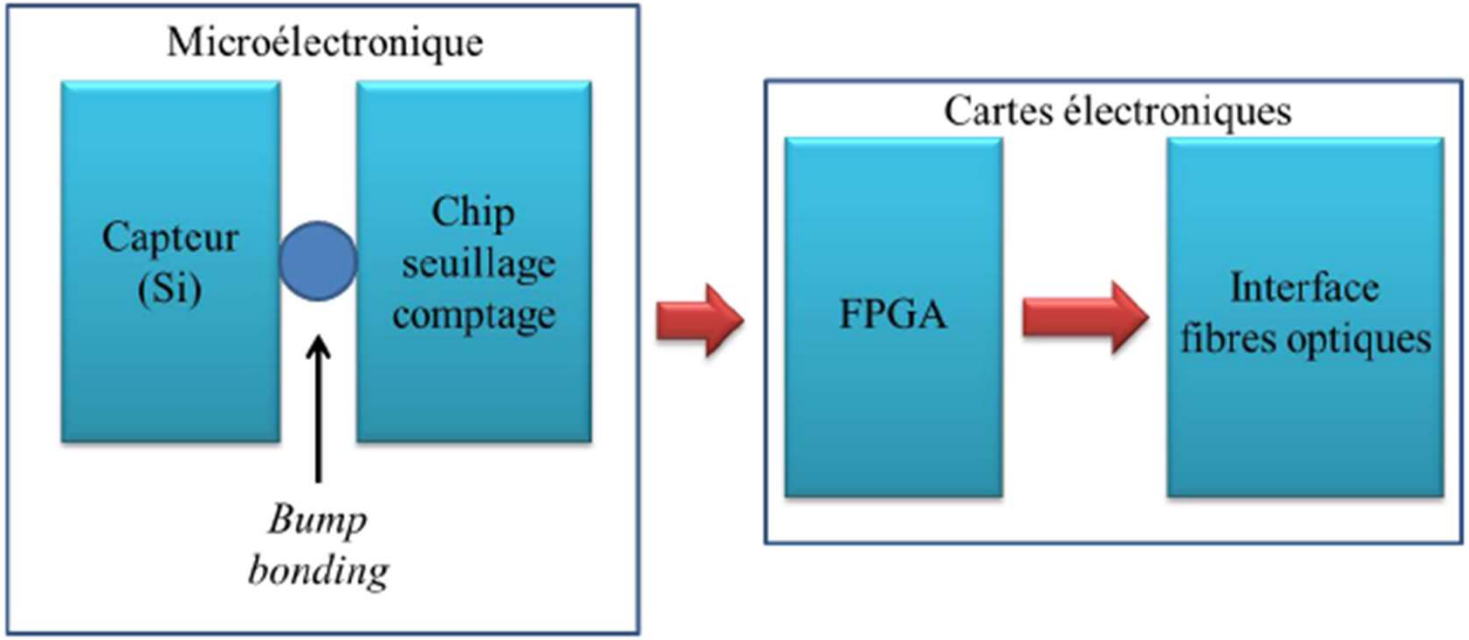
- **Pas d'effet de blooming** → capteur (APS) avec un anneau de garde autour de chaque pixel qui permet d'évacuer les charges qui « débordent ». La saturation du pixel est possible, mais n'entraîne pas de pollution des pixels voisins.
- Réseau de fibres optiques entre le capteur et le scintillateur mais le rapport de grandissement est de 1:1. **Pas de distorsion**, pas de pertes d'intensité.
- Le fait d'amplifier directement le signal au niveau du pixel permet d'améliorer très sensiblement le rapport signal sur bruit (refroidissement à -20°C au lieu de -60°C sur les CCD) → pas de circuit de refroidissement, **entretien facilité**



7.3. Détecteurs associés

Détecteurs à pixels hybrides

- Technologie dérivée des détecteurs de particules (Atlas , CMS ou ALICE, développés au LHC du CERN dans les années 1990)
- Application à la collection des RX envisagée en 2001
- Ces détecteurs sont constitués de deux parties :
  - une première en microélectronique hybridée qui contient l'essentiel de l'innovation
  - une deuxième en cartes électroniques, plus classique, mais très performante

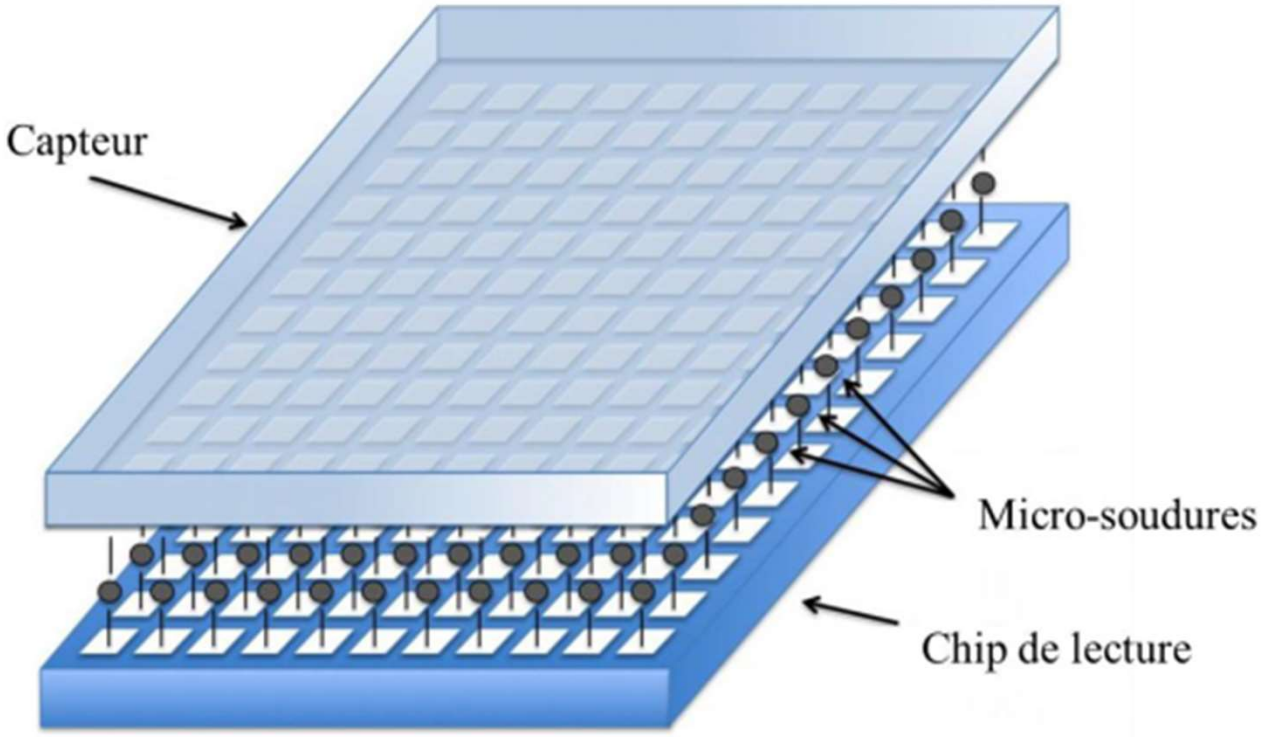


7.3. Détecteurs associés

Détecteurs à pixels hybrides

- La première partie est constituée de deux *chips* de silicium. Un ***chip* capteur** polarisé en diode qui constitue le **volume de détection** et un ***chip* électronique** dans lequel est gravée **l'électronique numérique**. Ces deux *chips* sont hybridés (micro-soudées entre eux) par *bump bonding* au niveau de chaque pixel avec un pas d'une centaine de microns.

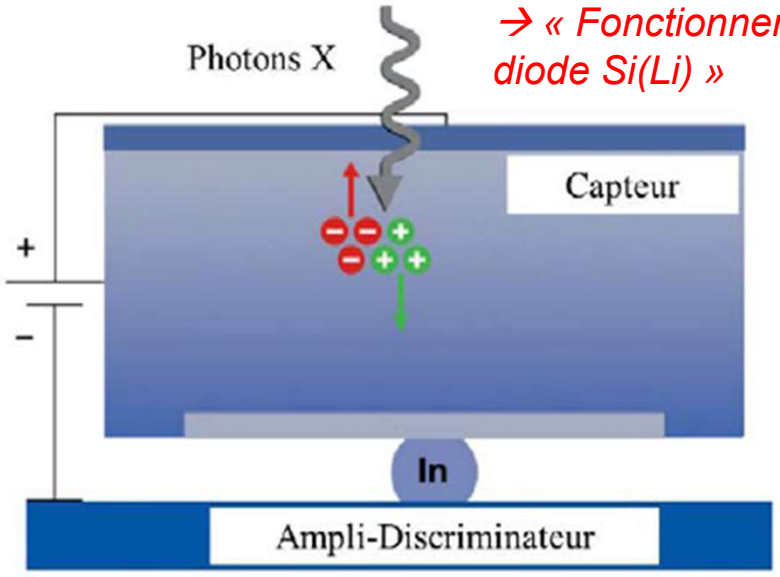
- Chaque **pixel** fonctionne comme un **détecteur ponctuel** possédant sa propre chaîne de comptage. Les détecteurs à pixels hybrides peuvent donc être considérés comme une **matrice de plusieurs centaines de milliers de détecteurs ponctuels** fonctionnant en parallèle et de manière indépendante.
- **Détecteur 2D**



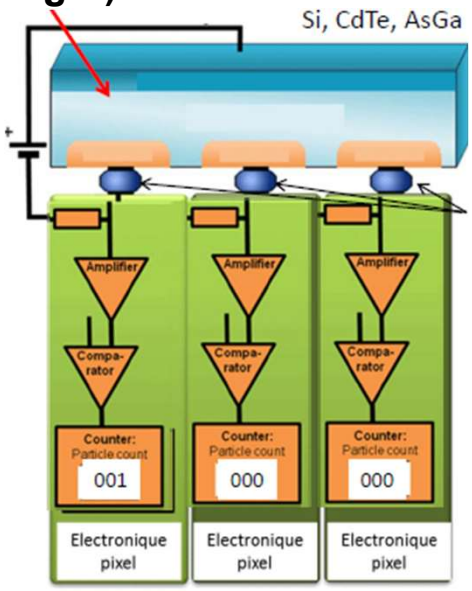
7.3. Détecteurs associés

Détecteurs à pixels hybrides

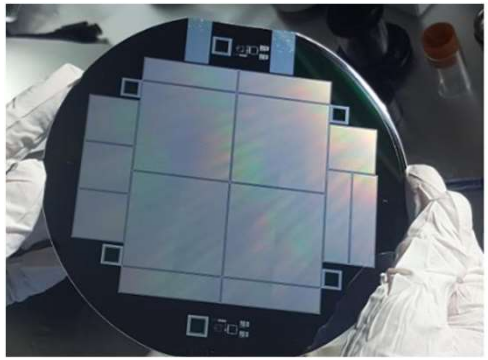
- Le capteur, première partie du détecteur, est exposé aux rayons X issus de l'échantillon et a pour rôle de convertir directement le photon X en électrons
- Les paquets d'électrons ainsi générés sont ensuite collectés par l'électronique du pixel au niveau du *bump* pour être amplifiés, discriminés, comptés puis mémorisés par l'électronique associée à chaque pixel dans le *chip*.
- **Un détecteur à pixels hybrides fonctionne en mode binaire en détectant des événements (absorption des photons X) qu'il compte (intègre).**

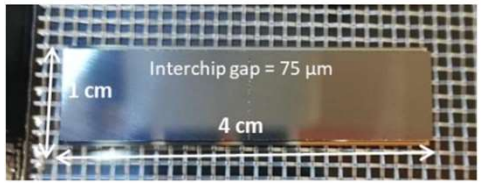


→ « Fonctionnement diode Si(Li) »



Concept de pixel hybride

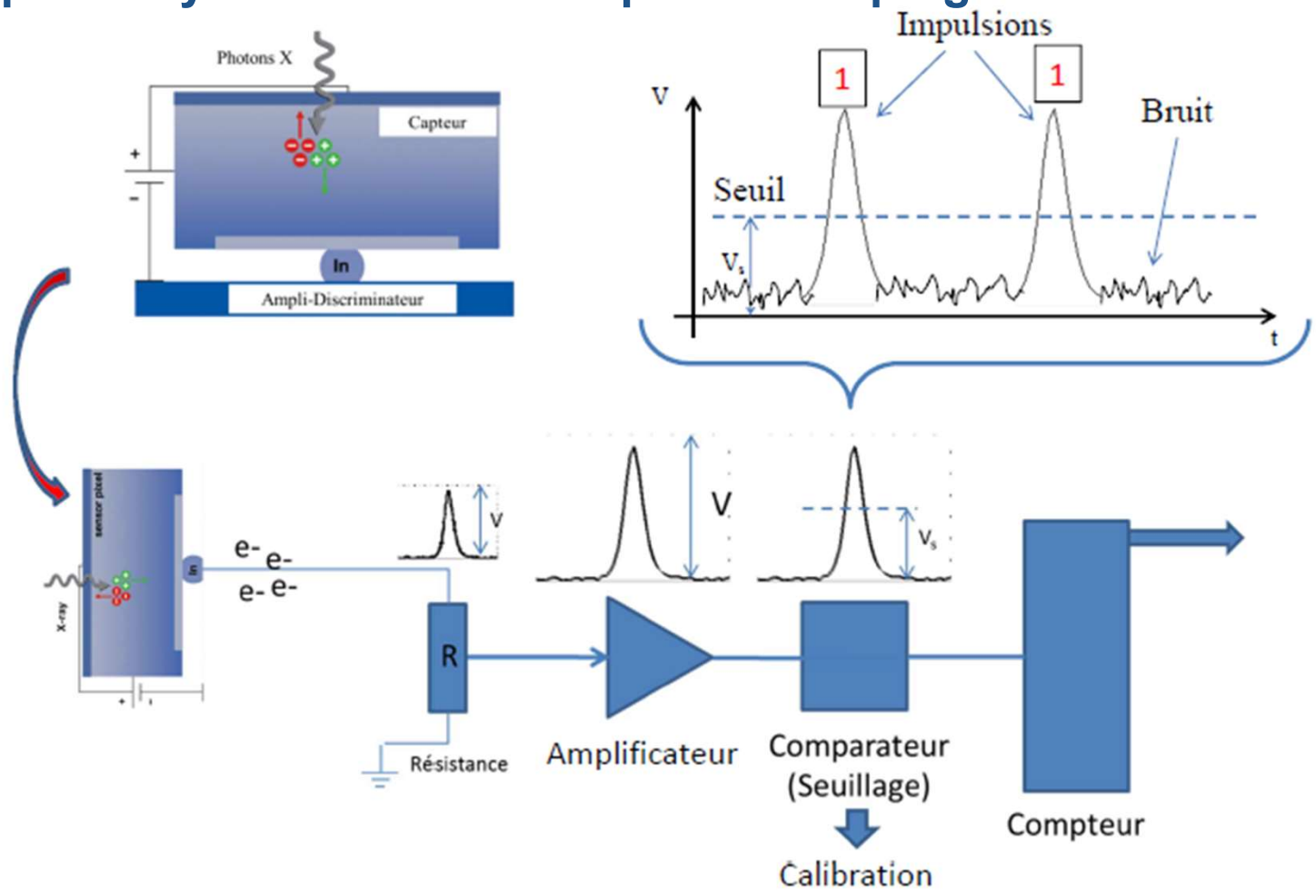




Module rectangulaire de pixels hybrides après connexion par la technique de « bump-bonding »

7.3. Détecteurs associés

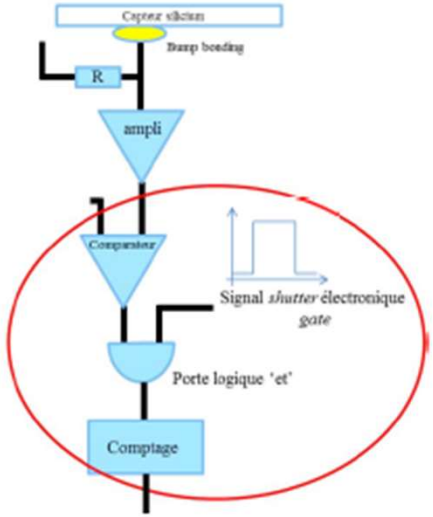
Détecteurs à pixels hybrides – électronique de comptage



7.3. Détecteurs associés

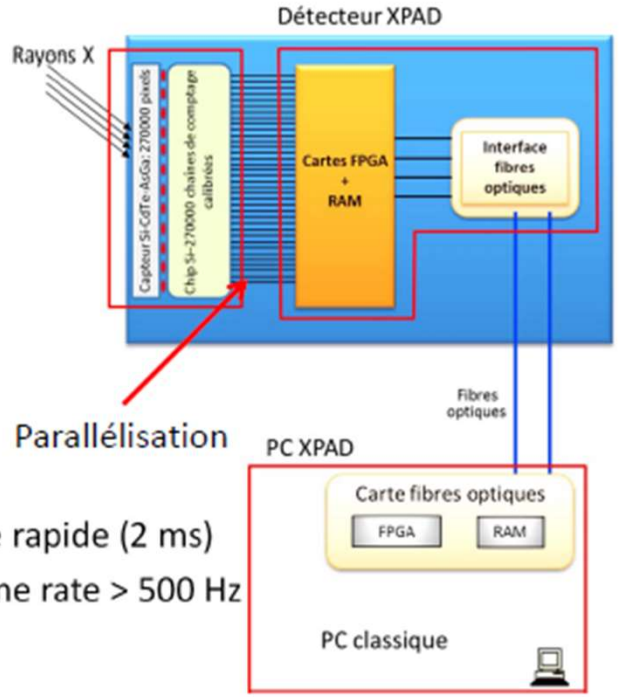
Détecteurs à pixels hybrides – Shutter / lecture

Shutter électronique



- Très rapide : ~150 ns donc très précis sur les temps de poses de quelques secondes
- Synchronisation facile avec les contraintes appliquée sur l'échantillon

Lecture rapide



Lecture rapide (2 ms)

=> Frame rate > 500 Hz

Temps résolu

7.3. Détecteurs associés

Détecteurs à pixels hybrides – Performances

Bruit ~ 10^{-5} photon/pixel/s

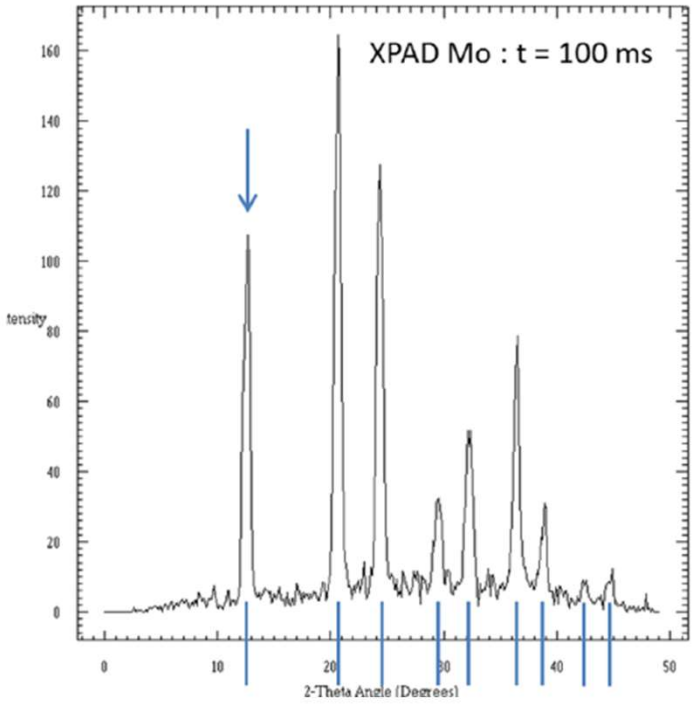


Image sans RX, 10 secondes

Comptage de photon unique
1 pixel blanc = 1 coup



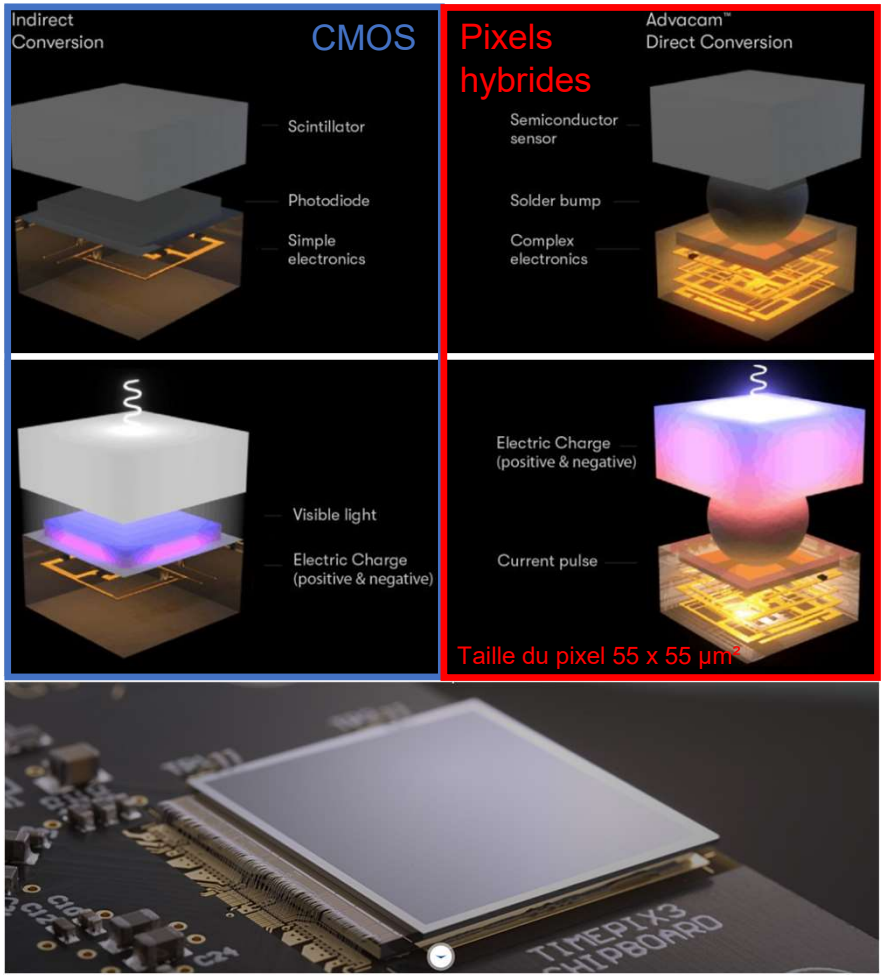
Poudre de silicium 10 ms

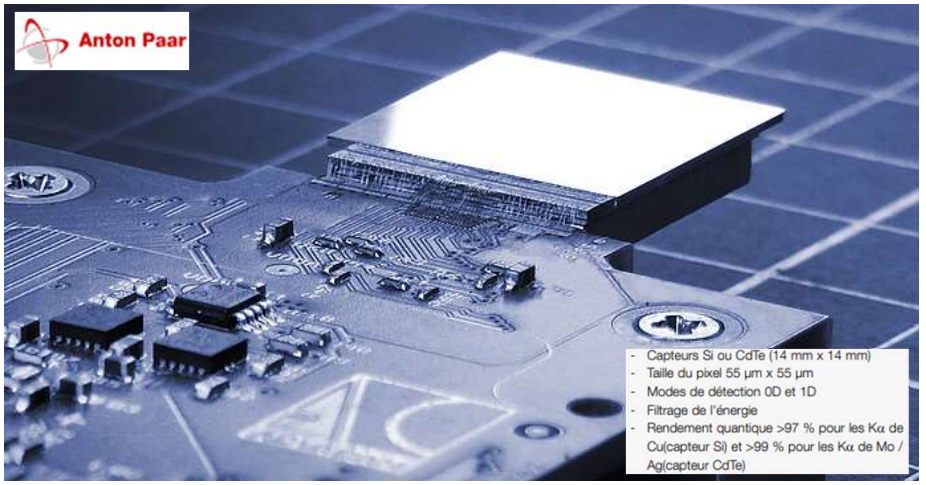


Intégration des anneaux FIT2D

7.3. Détecteurs associés

Détecteurs à pixels hybrides – Détecteurs commerciaux



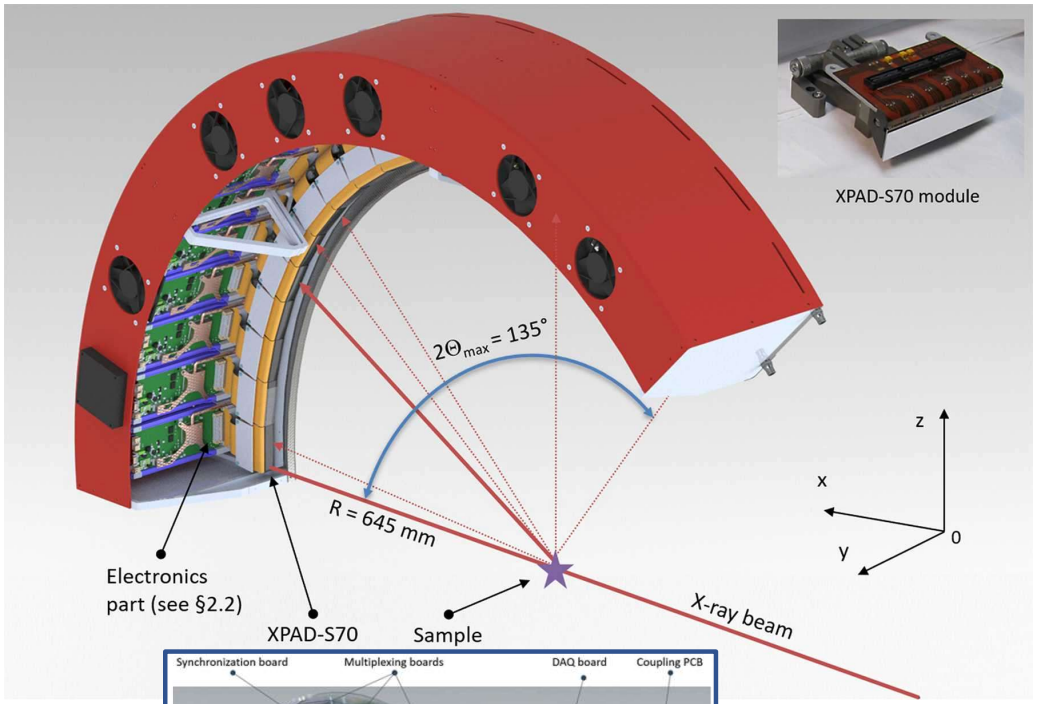


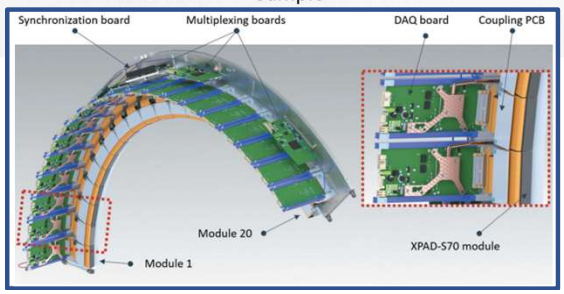


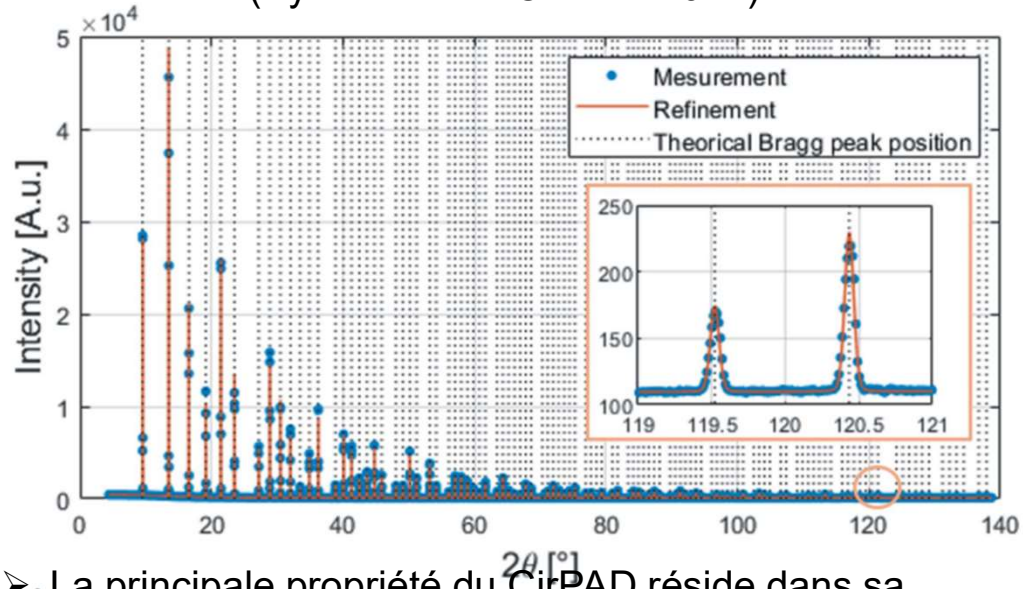
7.3. Détecteurs associés

Développements futurs ?

- Intégration de 20 modules à pixels hybrides dans un détecteur courbe (Synchrotron SOLEIL - 2022)





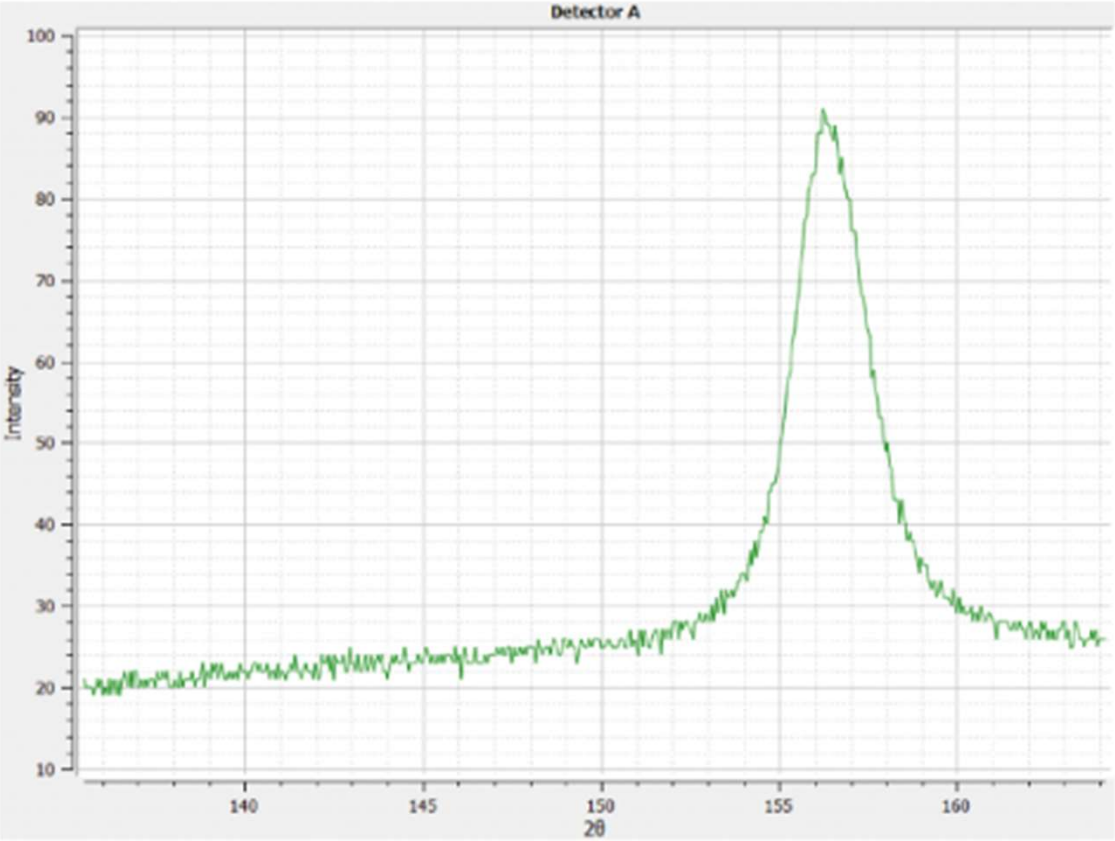


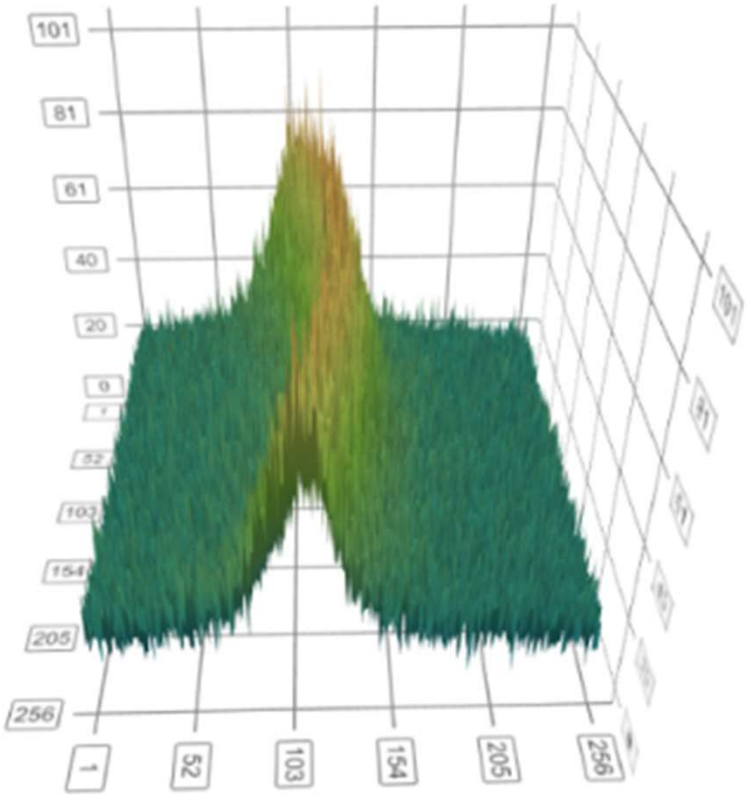
- La principale propriété du CirPAD réside dans sa capacité à **réduire considérablement le temps d'acquisition**.
- En mode de fonctionnement standard, l'exposition peut être réduite à **quelques ms**,
- En mode d'acquisition synchrone, il permet des expositions (portes) aussi courtes que **100 ns**, en mode d'accumulation d'images stroboscopiques.

7.4. Mesures réalisées

Comparaison détecteurs 1D et 2D

- Technologies des détecteurs 1D et technologie des détecteurs 2D. L'axe Z correspond à l'intensité et les autres axes au nombre de pixels.

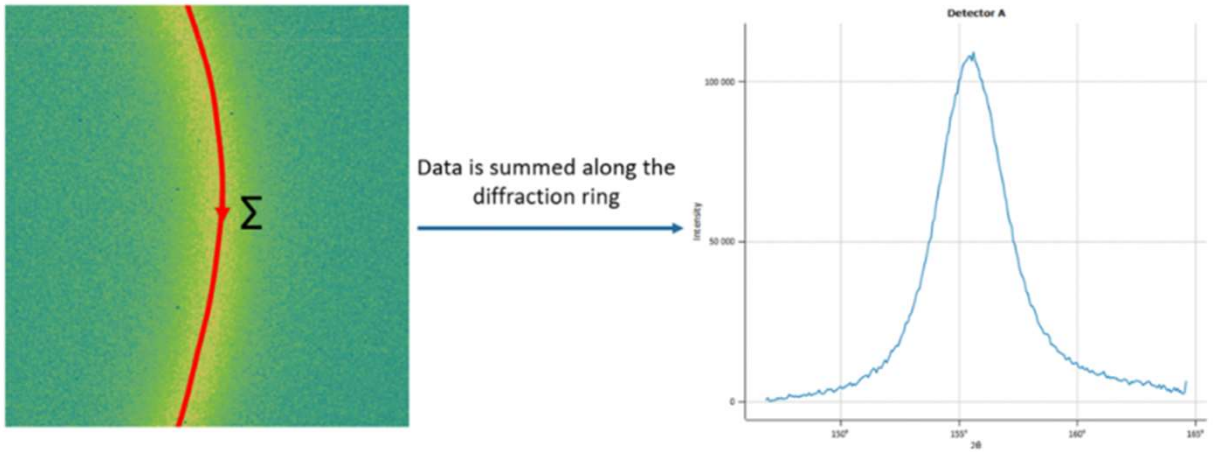




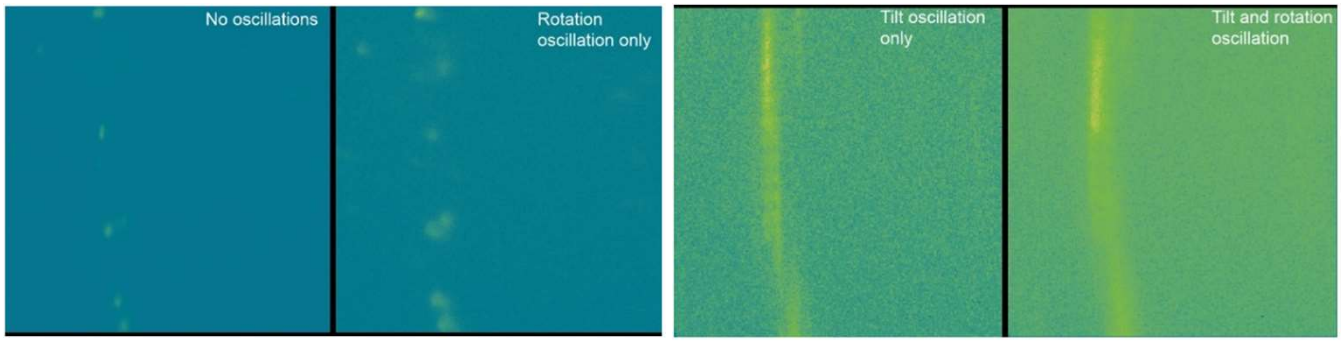
7.4. Mesures réalisées

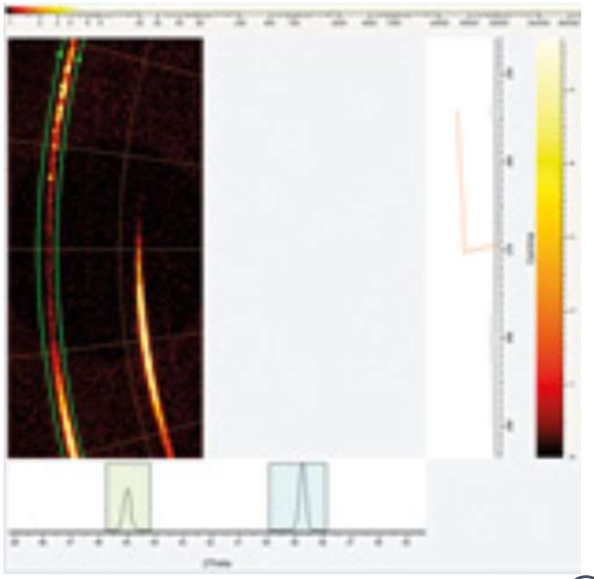
Comparaison détecteurs 1D et 2D

- À partir des données 2D, un seul pic de diffraction est intégré pour une analyse plus poussée des données en 1D.



- Si l'échantillon est texturé, cela est directement observable sur l'acquisition 2D





7.4. DRX - Bibliographie

- Les principaux documents utilisés pour réaliser cette partie du cours sont les suivants :
  - Page wikipedia https://en.wikipedia.org/wiki/X-ray_crystallography
  - D. Simeone et al. « Utilisation de la DRX en incidence rasante pour l'étude des solides irradiés. Application à la zircone » Rapport CEA-R-5975 (2001) https://www.osti.gov/etdeweb/servlets/purl/20232027
  - E. Wenger « Installation et mise en oeuvre d'un détecteur de rayons X à pixels hybrides sur un diffractomètre de laboratoire. » Thèse Université Lorraine (2015) https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01751625/document
  - https://www.synchrotron-soleil.fr/fr/actualites/premiers-modules-de-pixels-hybrides-made-soleil
  - K. Desjardins et al. « The CirPAD, a circular 1.4 M hybrid pixel detector dedicated to X-ray diffraction measurements at Synchrotron SOLEIL » J. Synchrotron Rad. (2022) 29, 180–193 https://journals.iucr.org/s/issues/2022/01/00/gy5028
  - E. Wenger « Détecteurs de rayons X à capteurs CCD, CMOS et pixels hybrides pour la cristallographie sur monocristaux » Présentation réseau Reciprocs (2016) https://cdifx.univ-rennes1.fr/RECIPROCS/ANF2016_Frejus/pdf/RECIPROCS2016_E_Wenger_CCD_CMOS_vs_HPAD.pdf

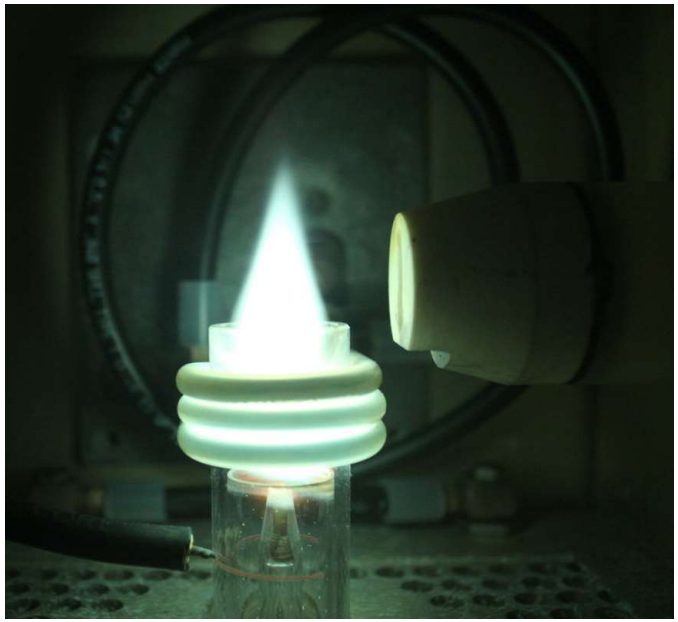
Capteurs, détecteurs et instrumentation scientifique

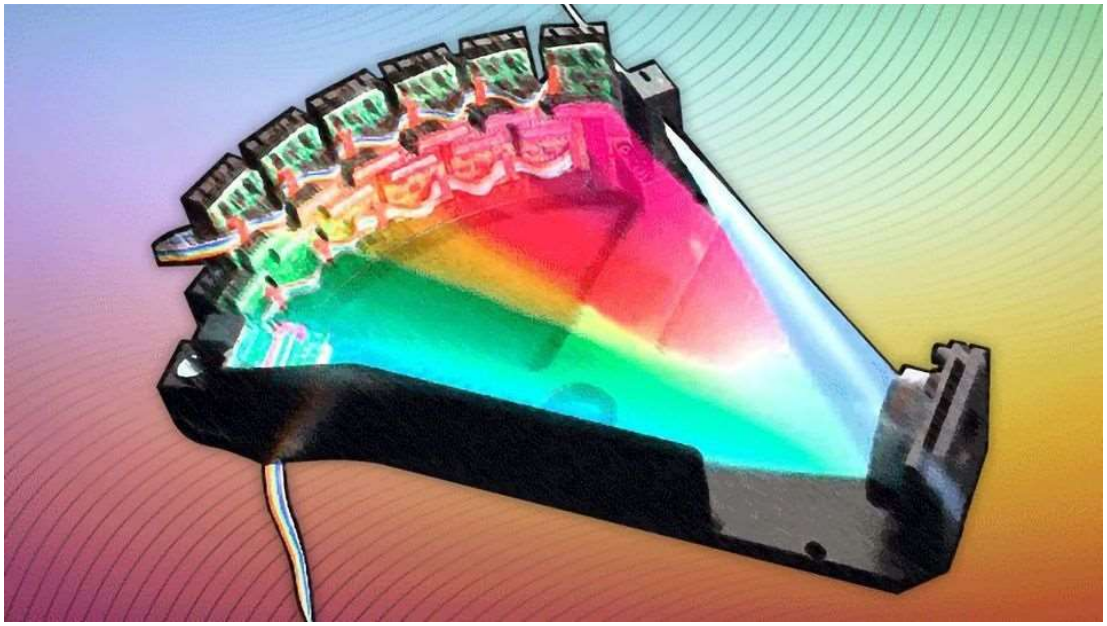


Renaud PODOR

11. Analyses de solutions (ICP-OES, ICP-AES, ICP-MS)

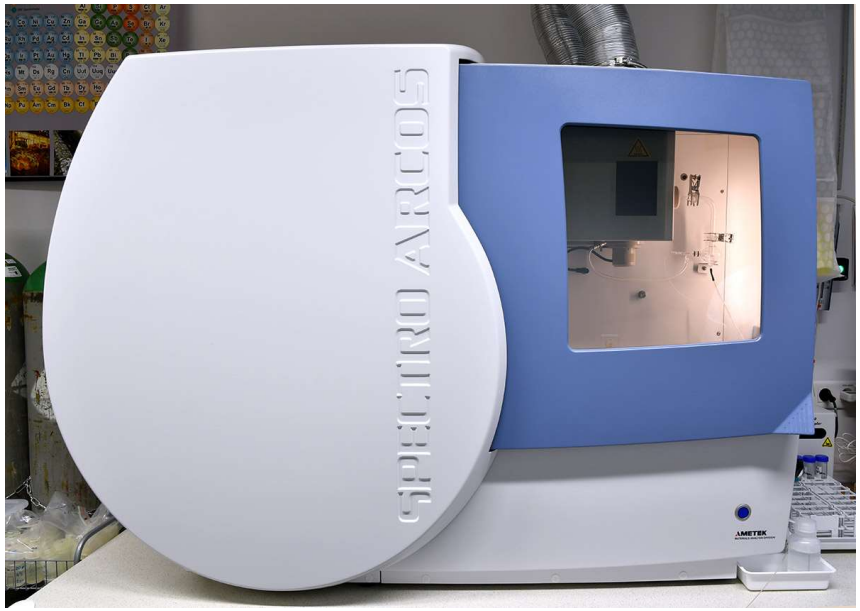
11.1. Principe général
11.2. Analyse des solutions par ICP-OES
11.3. Analyse des solutions par ICP-MS
11.4. Analyses réalisées
11.5. Bibliographie





11.1. Principe de l'analyse des solutions par ICP

ICP **70 – 250 K€**



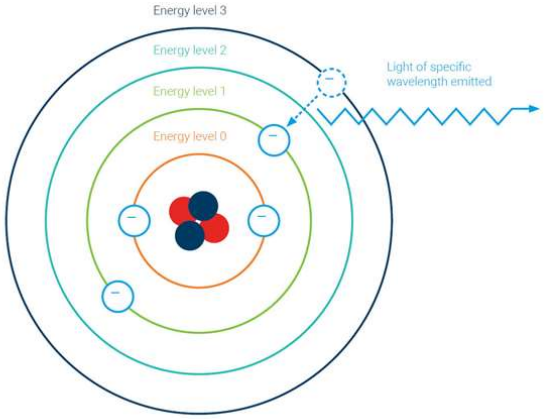
Model Arcos Multiview (AMETEK)

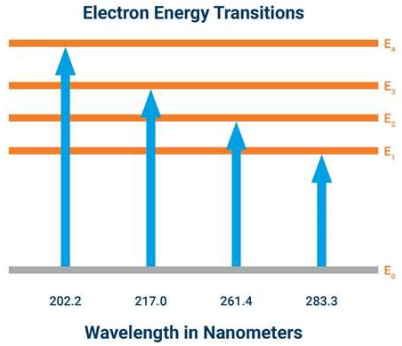
- La spectrométrie à plasma à couplage inductif (ICP) est une méthode physique d'analyse chimique permettant de **doser** la quasi-totalité des **éléments simultanément**.
- **Principe** : un échantillon liquide est ionisé en l'injectant dans un plasma. Les atomes sont ensuite injectés dans l'analyseur, puis détectés. Les deux principales techniques utilisées sont la spectrométrie d'émission atomique et la spectrométrie de masse.
- OES=AES, MS = type de détecteur associé

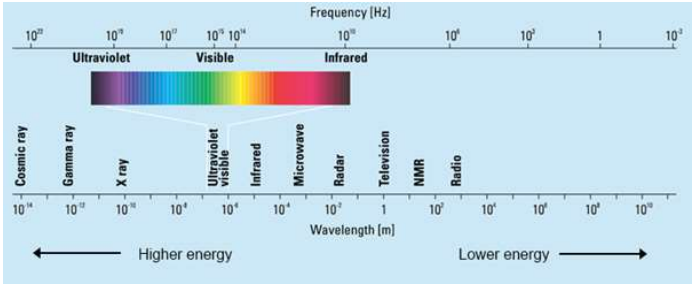
11.2. Analyses des solutions par ICP-OES

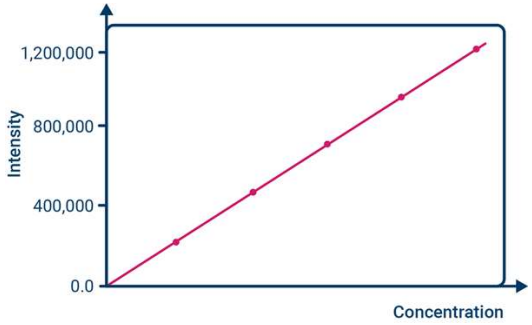
Principe général

- Lorsque les électrons des atomes excités (ionisés) retournent à l'état fondamental, ils émettent un **photon dont l'énergie** (donc la longueur d'onde) est **caractéristique de l'élément**.
- La **lumière** émise par le plasma est **analysée** par un ou plusieurs **monochromateurs**, par un réseau polychromateur, ou encore une combinaison des deux.
- La **lumière émise** par l'élément recherché est **détectée et mesurée**. Son **intensité** est **comparée** à celle émise par le même élément contenu dans un échantillon de concentration connue (étalon, standard en anglais), analysé dans les mêmes conditions.





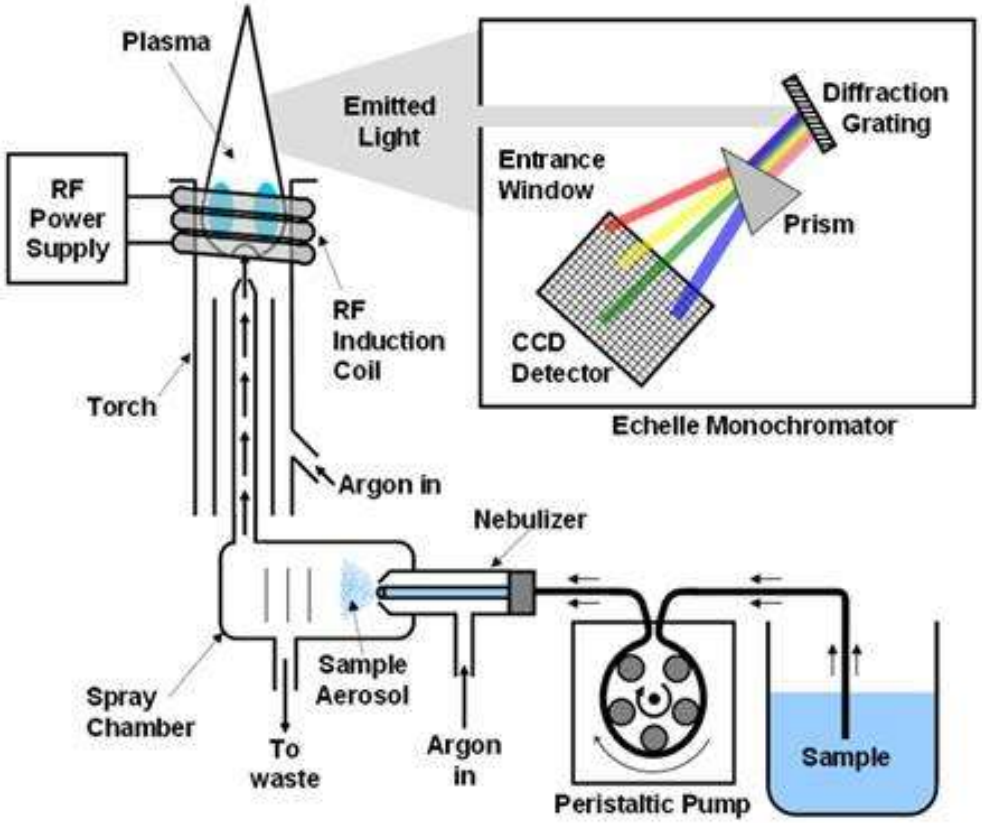


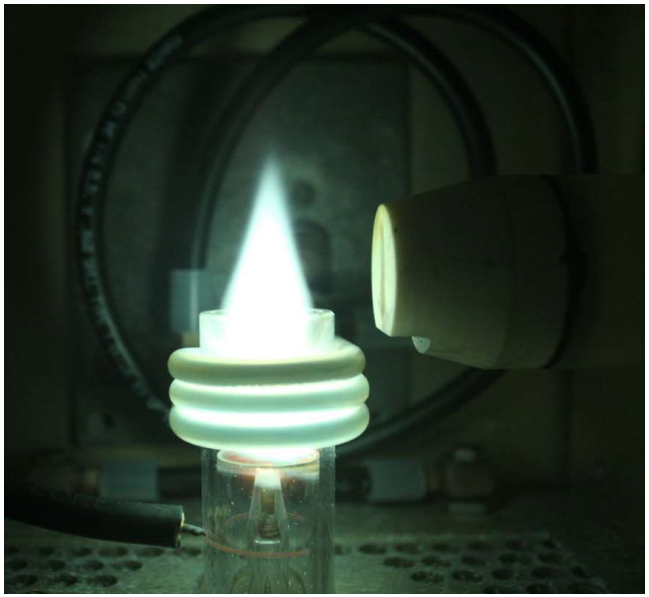


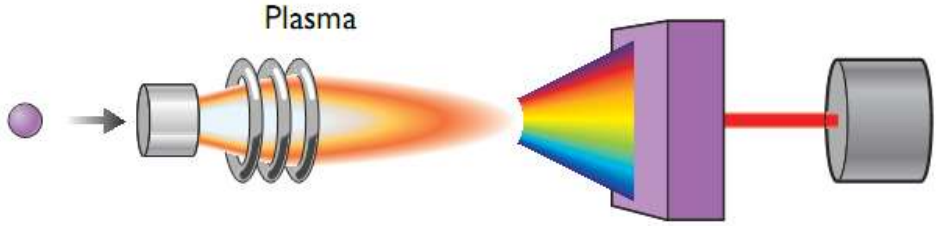
11.2. Analyses des solutions par ICP-OES

Principe général

- Spectrométrie d'émission atomique = **ICP-optique**, d'**ICP-AES** (*ICP atomic emission spectrometry*) ou d'**ICP-OES** (*ICP optical emission spectrometry*).

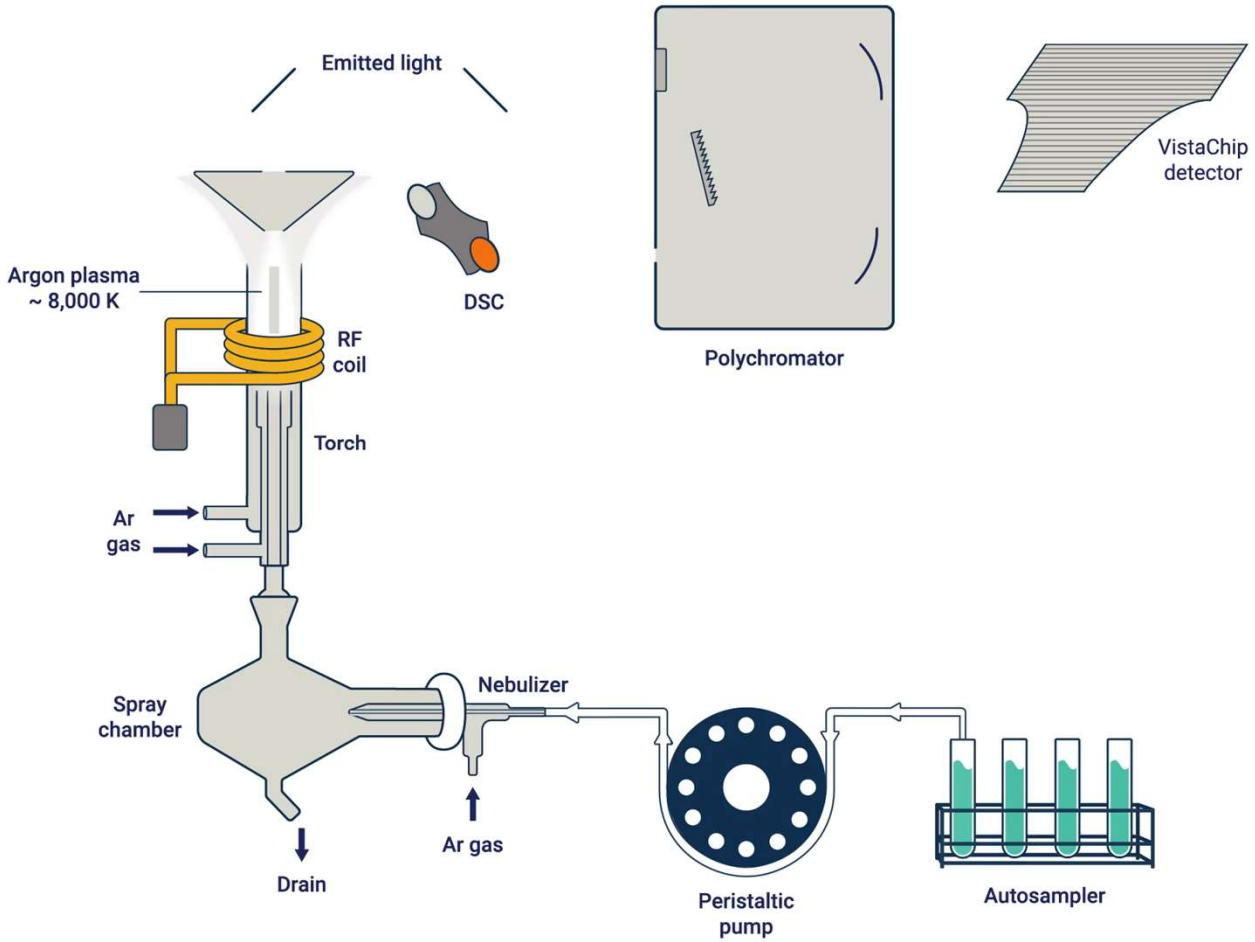






11.2. Analyses des solutions par ICP-OES

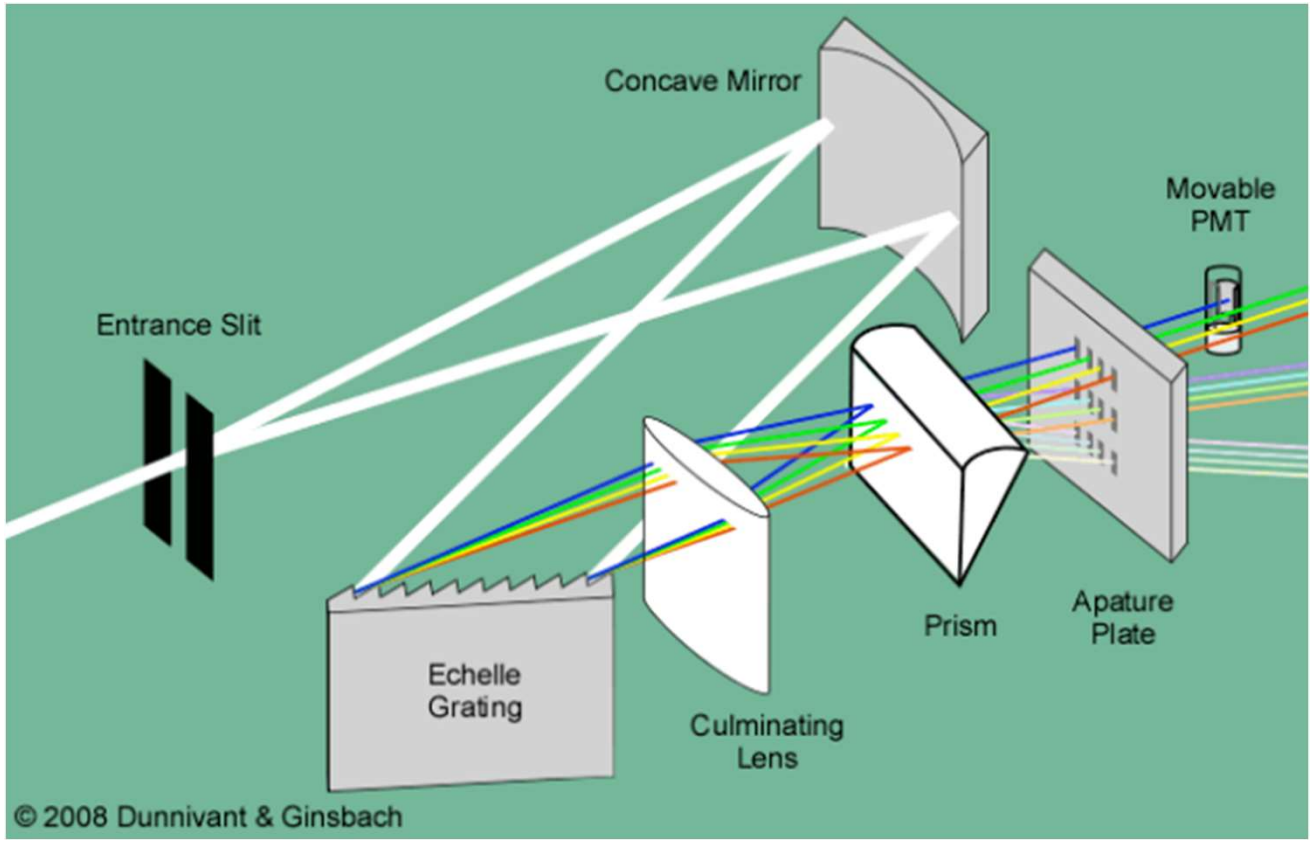
Principe général



11.2. Analyses des solutions par ICP-OES

Détecteur monoélémentaire

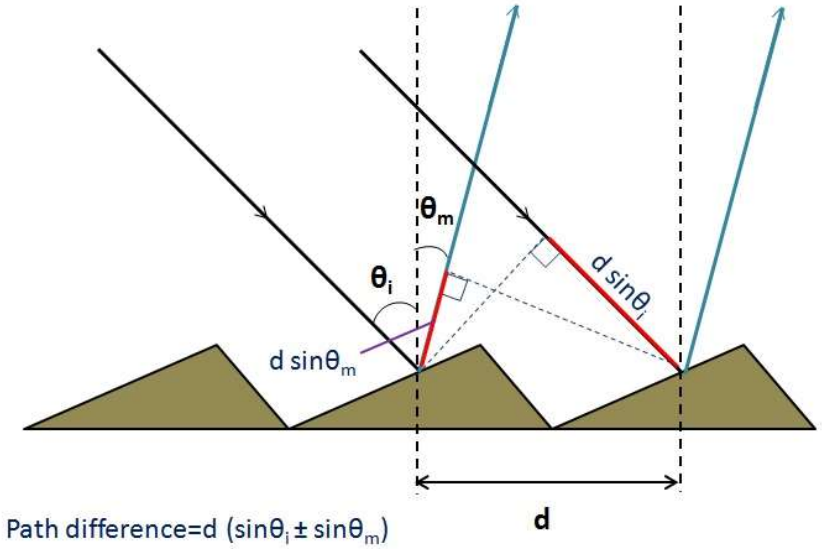
- Utilisation de mirroirs, d'un prisme et mesure de l'intensité de la lumière par un photomultiplicateur qui est déplacé à la position caractéristique d'un élément donné.

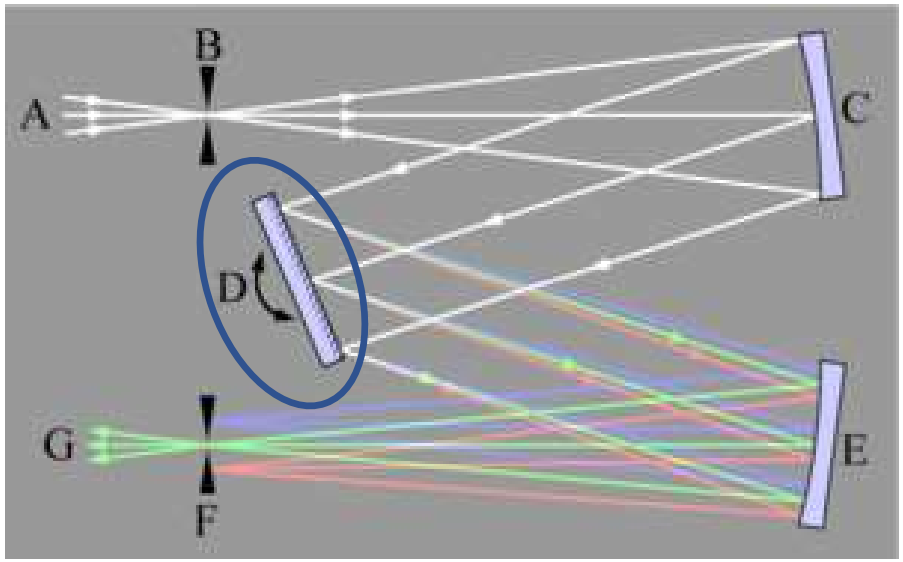


11.2. Analyses des solutions par ICP-OES

Réseau de diffraction

- Dispositif optique composé d'une série de fentes parallèles (réseau en transmission), ou de rayures réfléchissantes (réseau en réflexion).
- Les traits sont espacés de manière régulière, et l'espacement est appelé le « pas » du réseau. Si la distance entre plusieurs traits est de l'ordre de grandeur de la longueur de cohérence spatiale de la lumière incidente, le réseau permet d'obtenir des figures de diffraction particulières influencées par la répétition.

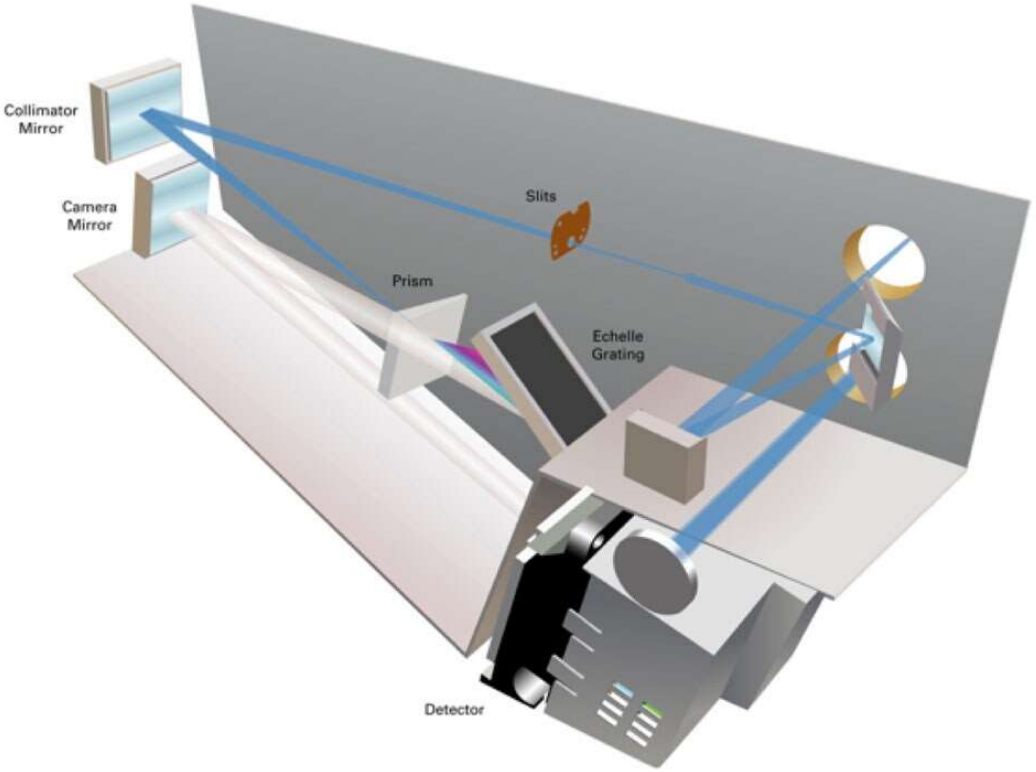




11.2. Analyses des solutions par ICP-OES

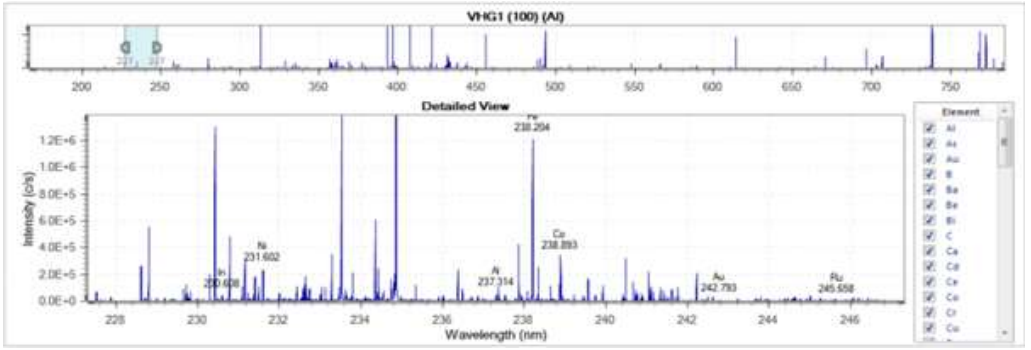
Détecteurs multiélémentaires

- Couplage de miroirs avec un prisme pour mesurer la lumière sur une caméra CCD



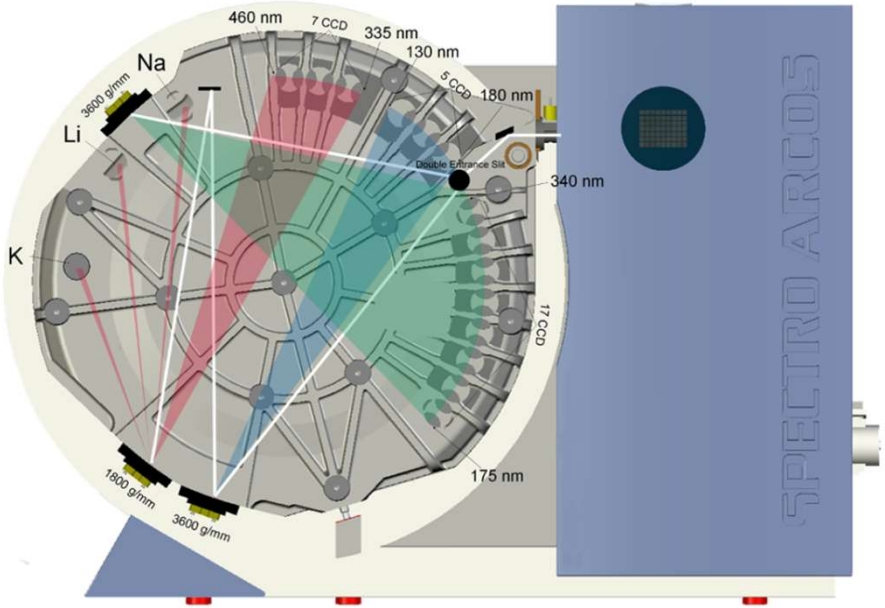


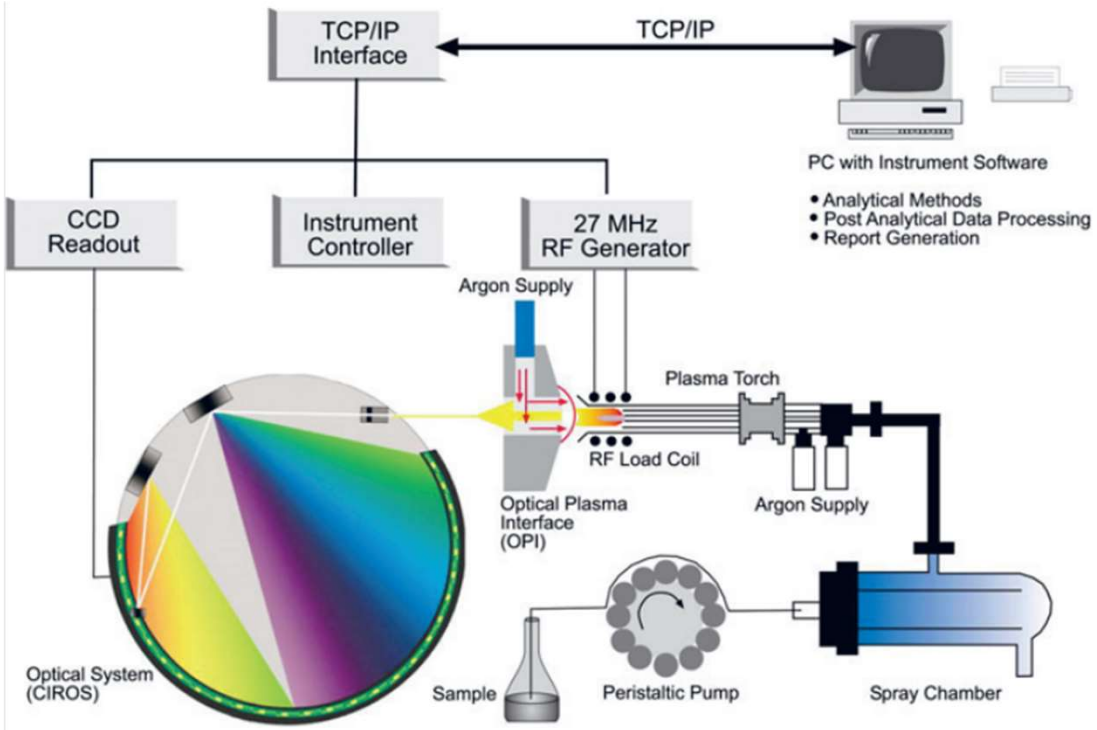
- L'intensité de la lumière de chaque longueur d'onde (167 - 785 nm) est mesurée en même temps.
- La lumière peut être mesurée à des intervalles de 0,001 nm. Cette conception permet de mesurer des lignes analytiques proches les unes des autres



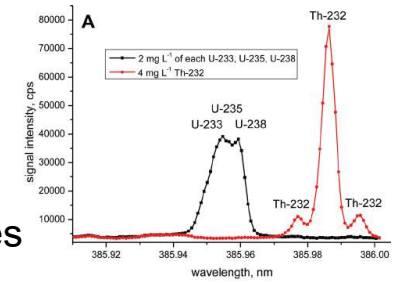
11.2. Analyses des solutions par ICP-OES

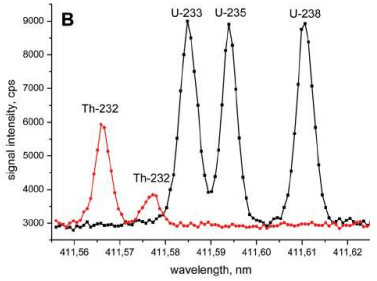
Détecteurs multiélémentaires

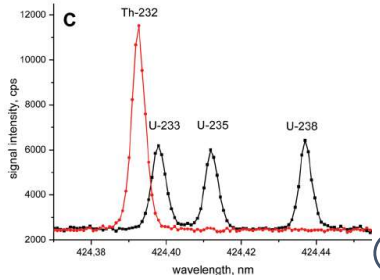




- Géométrie = point entrée, réseau, détecteur positionnés sur un cercle de Rowland
- Sélection de longueur d'onde
- Rapidité d'acquisition
- Résolution et limite de détection améliorées



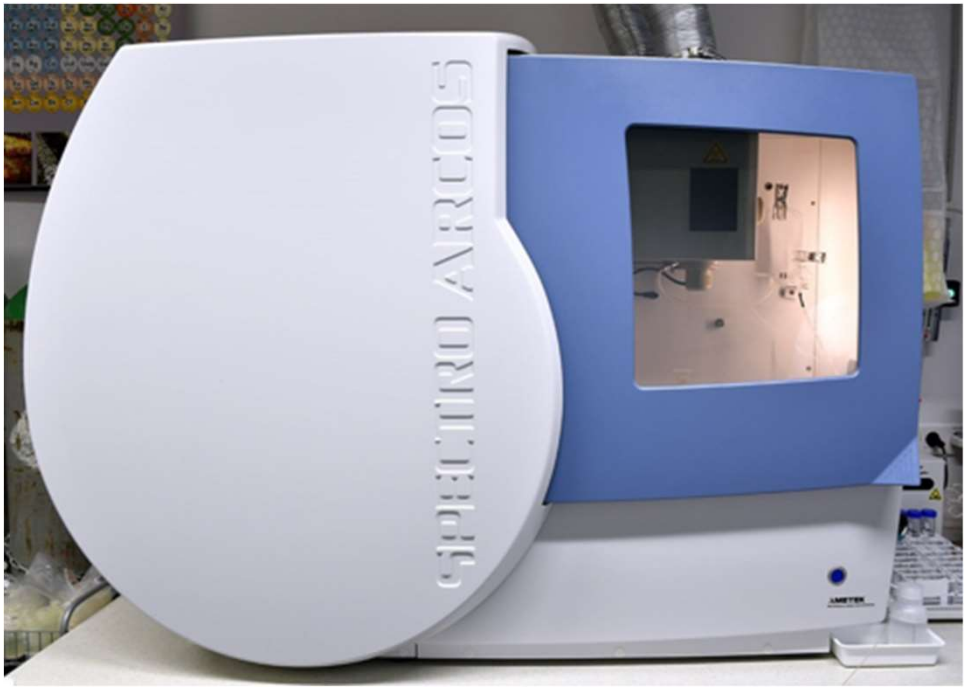




11.2. Analyses des solutions par ICP-OES

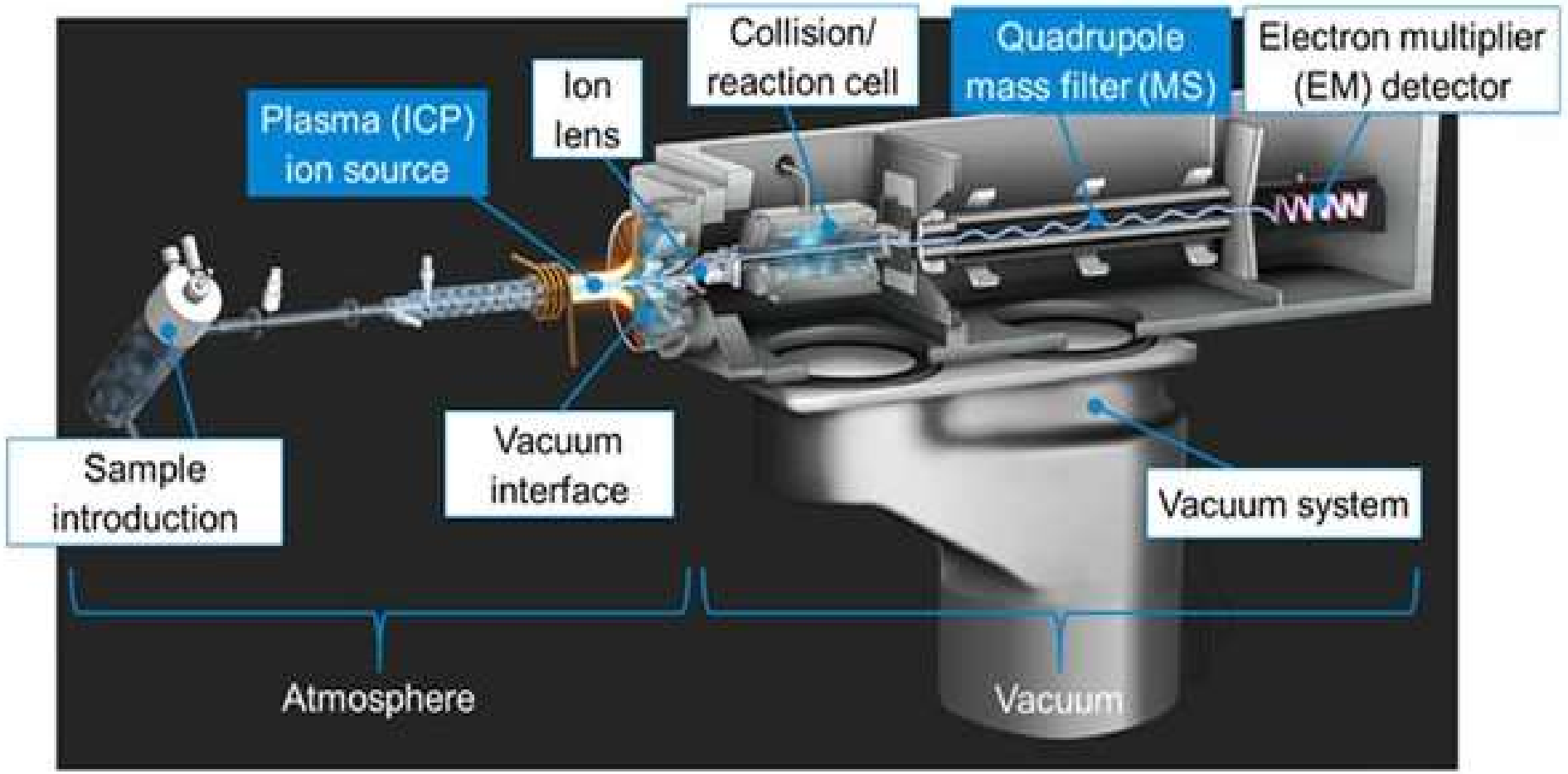
Différents types d'appareils





11.2. Analyses des solutions par ICP-MS

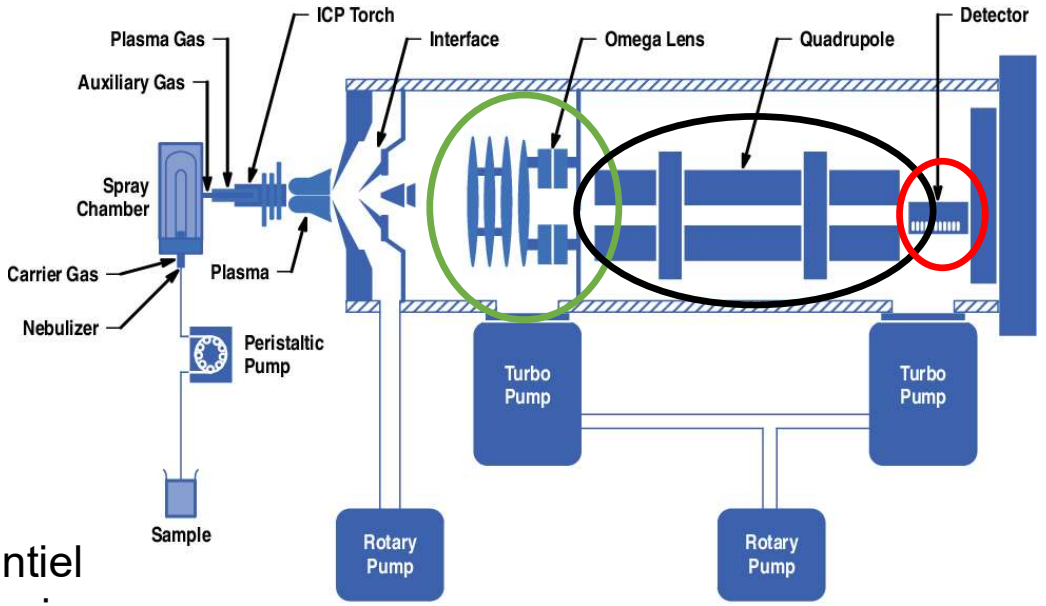
Principe général



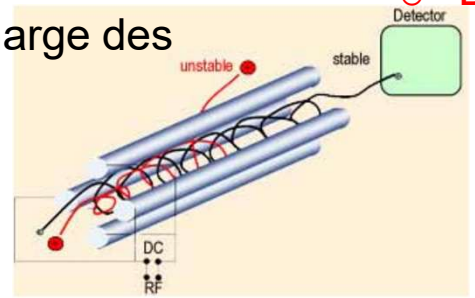
11.2. Analyses des solutions par ICP-MS

Spectromètre de masse

- « Lentilles ioniques électrostatiques » positionnées entre l'interface et le spectromètre de masse :
  - Refocaliser les ions sur l'axe d'entrée du spectromètre de masse,
  - Réhomogénéiser leurs énergies,
  - Arrêter les espèces neutres et les photons



- Filtre quadripolaire
  - les barres opposées ont toujours un potentiel identique et les barres adjacentes des tensions de signes opposés.
  - Sélectionner les rapports masse/charge des ions envoyés vers le détecteur

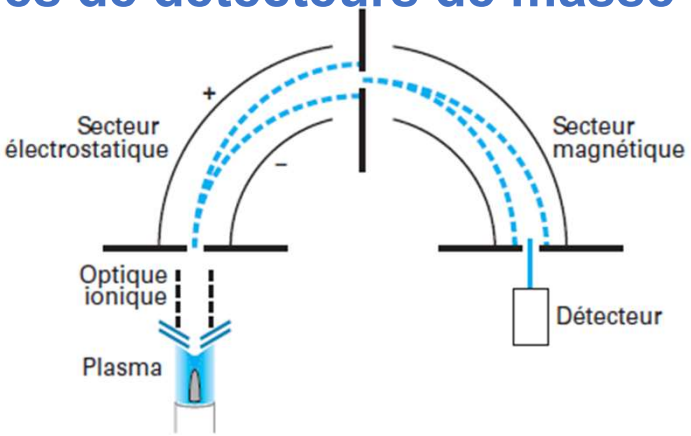


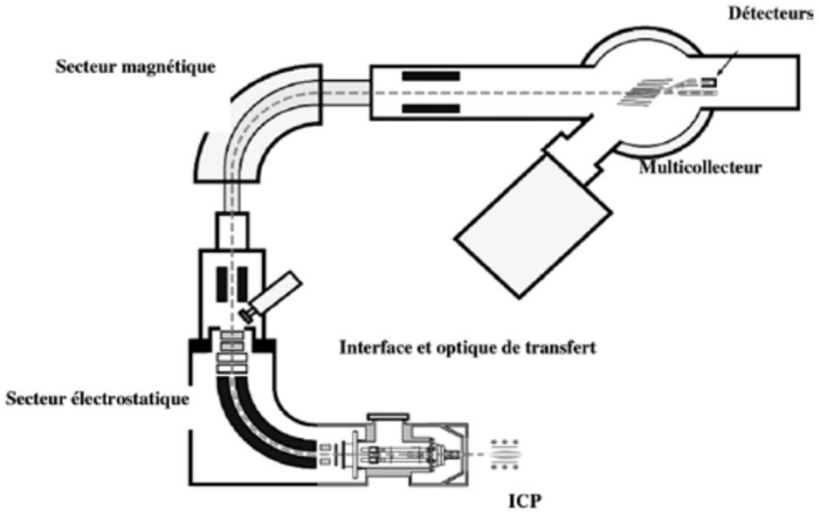
- Détecteur
  - Multiplicateurs d'électrons basés sur l'implantation directe des ions dans une dynode qui transforme le flux cationique en un flux électronique

11.2. Analyses des solutions par ICP-MS

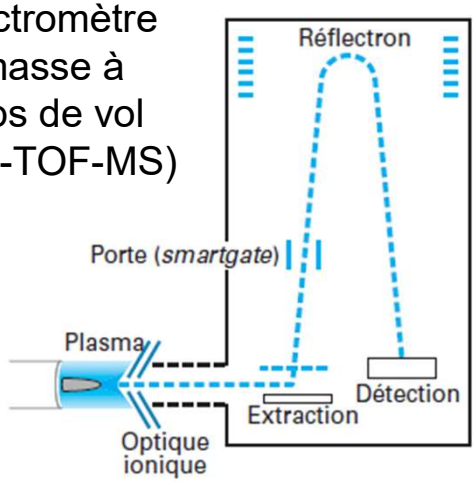
Autres géométries de détecteurs de masse

- Spectromètre de masse à secteurs magnétique et électrostatique

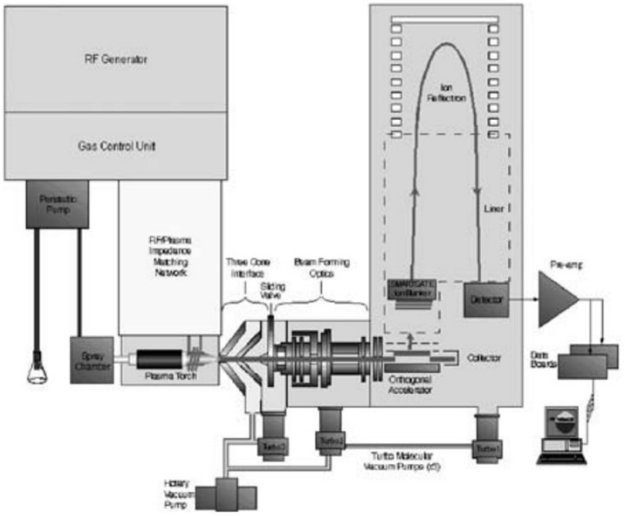




- Spectromètre de masse à temps de vol (ICP-TOF-MS)



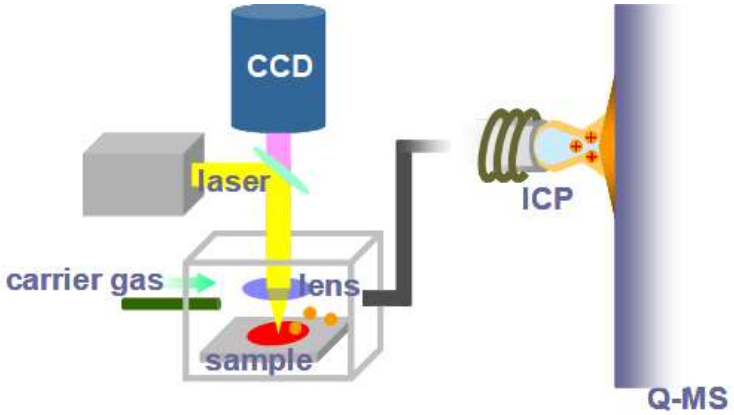


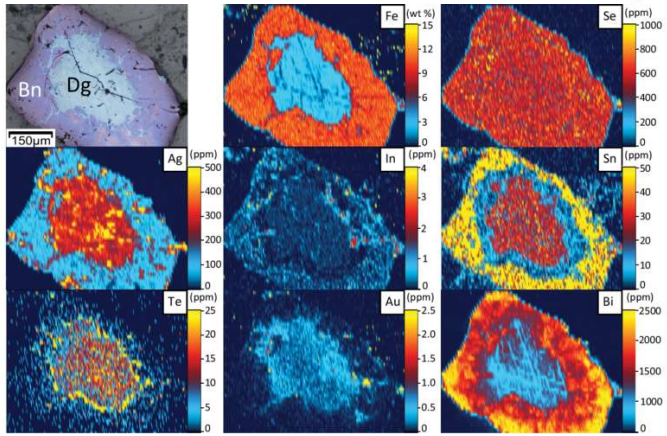


11.2. Analyses des solutions par ICP-MS

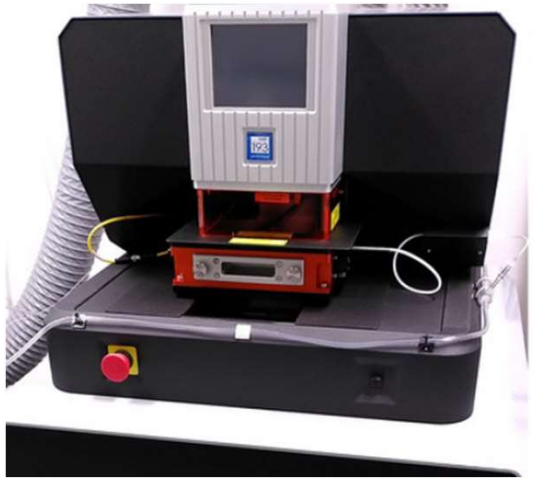
Techniques dérivées

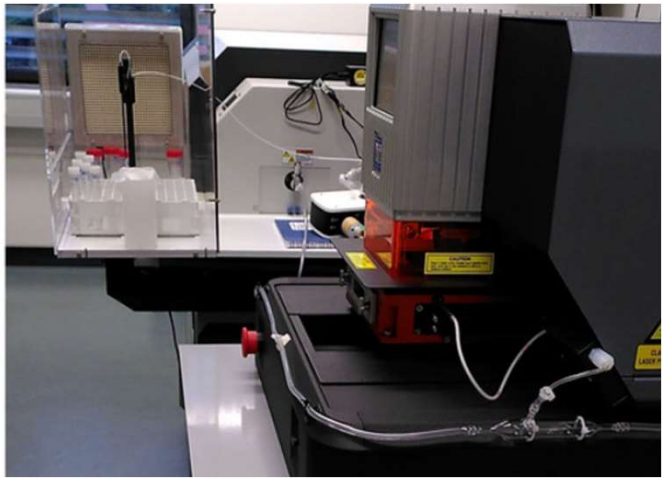
- LA-ICP-MS = LASER Ablation ICP-MS

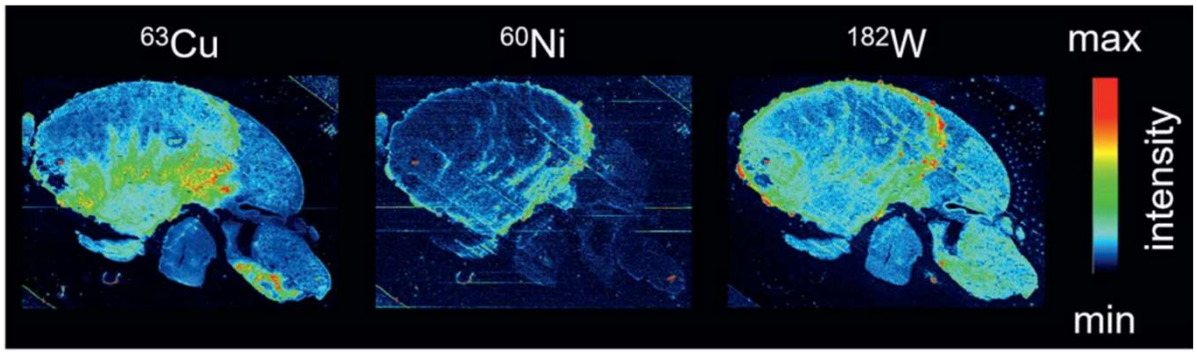




➢ LA-ICP-MS element distribution maps of a composite bornite (Bn)-digenite (Dg) crystal



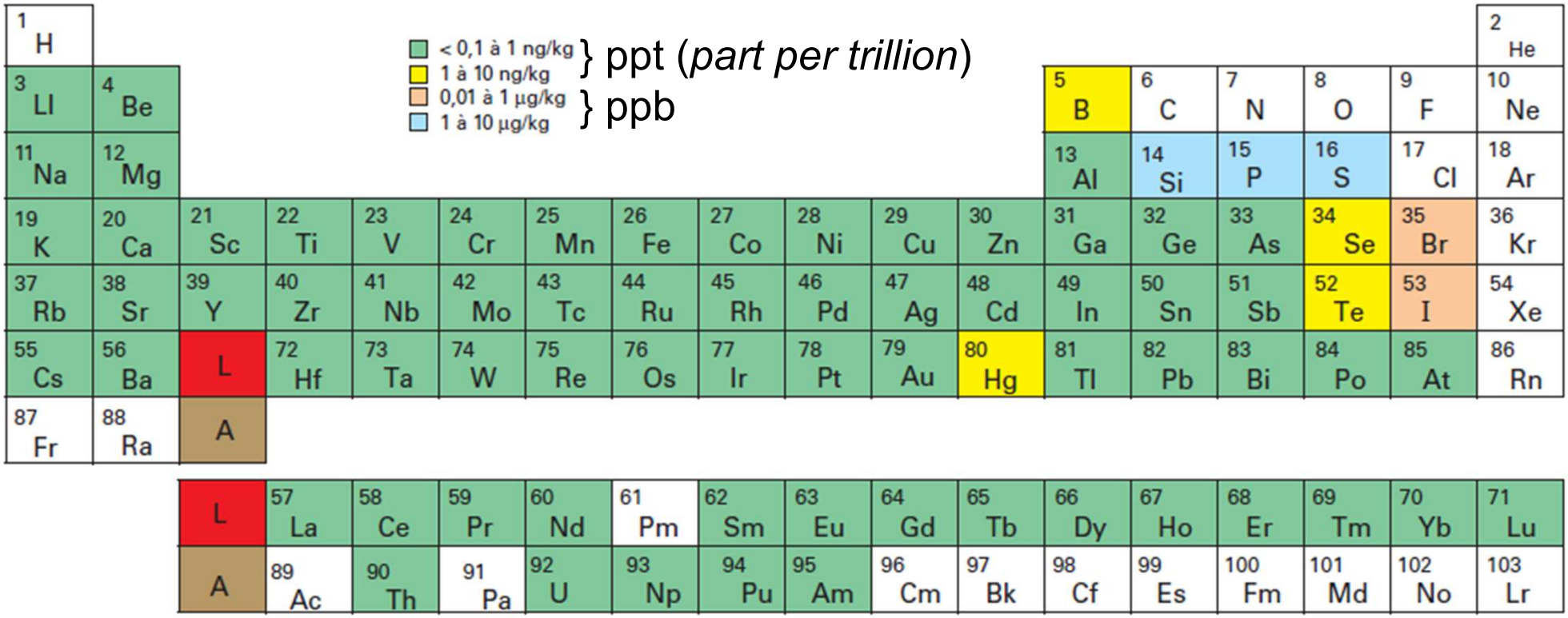




➢ Distributions élémentaires du Cu, Ni et W dans les tissus rénaux de rats obtenues par analyse par LA-ICP-TOF-MS. Les intensités des signaux sont indiquées par une échelle de couleurs.

11.2. Analyses des solutions par ICP-MS

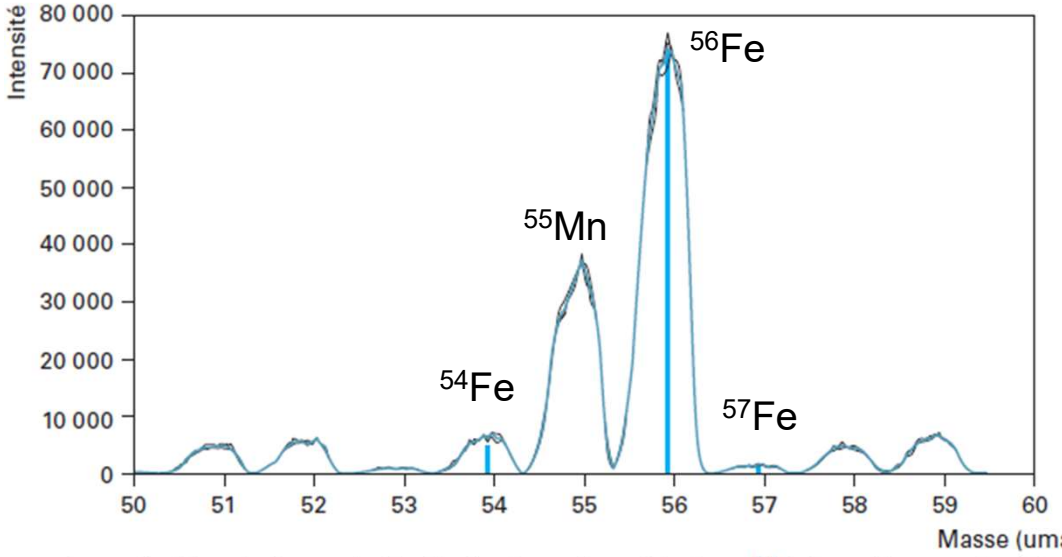
Liste des éléments analysables



11.2. Analyses des solutions par ICP-MS

Spectres caractéristiques

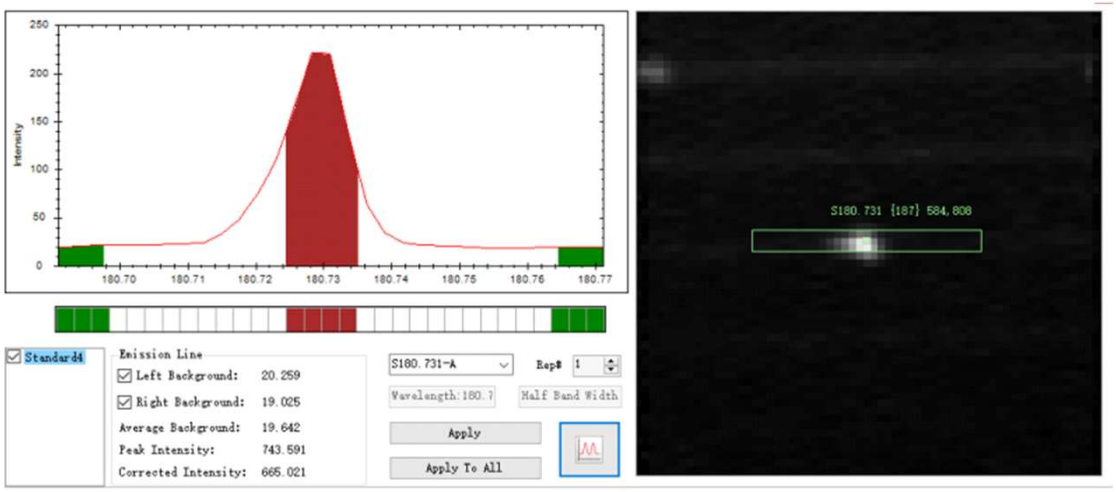
- Les spectres obtenus sont (en théorie) relativement simples puisqu'ils ne reflètent que les **distributions isotopiques** des éléments présents, soit approximativement 210 masses unitaires différentes.
- Dans la majorité des cas, les isotopes sont mono-ionisés dans le plasma ; le rapport masse sur charge analysé est alors assimilable à la masse de l'isotope. D'autre part, en première approximation, la sensibilité des différents isotopes d'un même élément est uniquement proportionnelle à l'abondance isotopique.



Les traits bleus indiquent la distribution isotopique théorique, ^{56}Fe étant l'isotope de référence. Noter la présence de Mn à la masse 55.

11.4. Analyses réalisées

Analyses types et analyses par ICP-OES



Calibration d'un appareil d'ICP-OES

Element	Ag	As	Cu	Fe	Mg	Mn
Unit	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
FA02	0.28	3.3	1064	54,713	18,067	590
FA04	0.35	2.2	7417	25,591	5304	910
FA09	0.23	4.9	8869	10,113	434	52
FA12	0.32	17	31740	53,029	1246	130
FA14	0.44	8.2	12574	18,815	557	1005
FA21	0.26	5.3	4202	14,426	514	621
FA22	0.28	10.6	5445	11,394	615	266
FA27	4.1	3.5	35463	59,104	18,651	822
FA29	0.34	8.6	17560	27,226	1698	570
FA30	1.6	4.5	21,996	47,796	23,742	1231

ICP-OES analysis results.

Résultats d'analyses par ICP-OES d'éléments traces présents dans des roches

11.4. Analyses réalisées

Analyses types par ICP-MS

Sample	Concentration[a] ($\mu g\ g^{-1}$)				
	Cu	Zn	Sr	Ag	Pb
N1	4.1 ± 0.0	102 ± 1	0.37 ± 0.01	0.020 ± 0.003	0.50 ± 0.01
N2	5.3 ± 0.0	83 ± 3	0.12 ± 0.00[b]	2.913 ± 0.071	4.89 ± 0.07
N3	4.3 ± 0.0	99 ± 1	0.08 ± 0.01	0.030 ± 0.004	2.01 ± 0.01
N4	4.7 ± 0.0	158 ± 1	0.60 ± 0.01	0.161 ± 0.002	0.31 ± 0.01
N5	4.7 ± 0.0	122 ± 2	0.53 ± 0.01	0.076 ± 0.004	1.18 ± 0.02
N6	7.2 ± 0.0	116 ± 1	0.09 ± 0.05	0.111 ± 0.009	0.59 ± 0.03
N7	6.8 ± 0.1	95 ± 1	0.34 ± 0.01	0.187 ± 0.005	3.33 ± 0.05
N8	4.5 ± 0.1	97 ± 1	—[c]	0.026 ± 0.001	0.74 ± 0.01
N9	6.8 ± 0.1	143 ± 1	0.24 ± 0.01	0.159 ± 0.003	4.03 ± 0.04
N10	8.0 ± 0.1	106 ± 1	0.24 ± 0.01	0.471 ± 0.010	2.63 ± 0.03
N11	4.6 ± 0.0	105 ± 3	0.09 ± 0.01[b]	0.210 ± 0.054	0.54 ± 0.16
N12	3.9 ± 0.0	97 ± 1	0.60 ± 0.01	0.057 ± 0.004	0.14 ± 0.00
N13	4.9 ± 0.0	115 ± 1	0.68 ± 0.01	0.016 ± 0.001	0.28 ± 0.01
N14	4.9 ± 0.0	92 ± 1	0.15 ± 0.01	0.849 ± 0.008	0.36 ± 0.01
N15	4.6 ± 0.0	94 ± 1	0.37 ± 0.01	0.057 ± 0.003	0.64 ± 0.01
N16	4.7 ± 0.0	99 ± 1	—[c]	0.011 ± 0.002	0.16 ± 0.01
N17	3.8 ± 0.0	145 ± 1	0.14 ± 0.01	0.106 ± 0.004	0.41 ± 0.01
N18	3.3 ± 0.0	87 ± 1	0.27 ± 0.01	0.081 ± 0.003	1.37 ± 0.02

[a] Mean ± SD (n = 5). [b] Mean ± SD (n = 4). [c] Under detection limit.

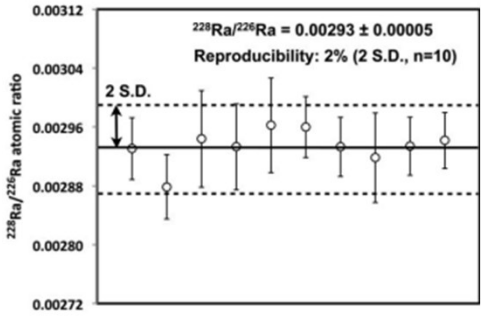
➢ Résultats d'analyses d'ongles par ICP-MS

Element	Unit	Detection limit	Concentration of elements around Tallinn**						
			1	2	3	4	5	6	7
B	$\mu g\ L^{-1}$	<1	880	850	890	810	780	850	765
Be	$\mu g\ L^{-1}$	<0.01	0.08	0.38	0.12	0.05	<0.05	0.08	<0.05
Na	$mg\ L^{-1}$	<0.01	1620	1580	1620	1520	1460	1600	1599
Mg	$mg\ L^{-1}$	<0.001	220	220	220	200	190	220	203
Al	$\mu g\ L^{-1}$	<0.2	46	27	110	45	45	63	7.5
K	$mg\ L^{-1}$	<0.1	66	65	69	61	58	65	65.5
Ca	$mg\ L^{-1}$	<0.03	85	85	90	81	75	81	83.5
V	$\mu g\ L^{-1}$	<0.02	0.28	0.24	0.43	0.35	0.22	0.25	0.5
Cr	$\mu g\ L^{-1}$	<0.1	1.4	2.7	0.71	1.5	2.1	<0.5	<0.05
Fe	$\mu g\ L^{-1}$	<10	280	180	230	200	150	110	54.5
Mn	$\mu g\ L^{-1}$	<0.02	27	11	39	14	9.4	8.8	1.1
Co	$\mu g\ L^{-1}$	<0.01	0.26	0.26	0.36	0.19	0.19	0.23	0.1
Ni	$\mu g\ L^{-1}$	<0.1	2.5	2.5	2.6	2.1	2.6	2	1
Cu	$\mu g\ L^{-1}$	<0.1	13	49	16	5.7	5.7	3.6	1.6
Zn	$\mu g\ L^{-1}$	<0.2	8.9	40	14	5	5	4.2	3.8
As	$\mu g\ L^{-1}$	<0.1	1.5	0.93	1.8	1.1	1.1	0.82	1.75
Se	$\mu g\ L^{-1}$	<0.4	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2
Sr	$\mu g\ L^{-1}$	<0.02	1360	1330	1430	1270	1220	1350	1360
Mo	$\mu g\ L^{-1}$	<0.01	1.2	1.2	1.6	1.2	1.1	1.1	1.45
Cd	$\mu g\ L^{-1}$	<0.01	0.05	0.05	0.05	<0.05	<0.05	0.25	–
Sb	$\mu g\ L^{-1}$	<0.01	0.24	0.25	0.96	0.24	0.14	0.21	0.45
Ba	$\mu g\ L^{-1}$	<0.03	25	21	31	22	22	22	23
Tl	$\mu g\ L^{-1}$	<0.01	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	–
Pb	$\mu g\ L^{-1}$	<0.02	0.53	1.3	2.2	0.59	0.13	0.38	0.15
Th	$\mu g\ L^{-1}$	<0.02	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.15
U	$\mu g\ L^{-1}$	<0.01	0.62	0.63	0.61	0.61	0.54	0.58	0.5

* Results of 1 : 5 diluted natural water analysis ($n = 3$). Sodium was determined by diluting 1 : 10.
** In characteristic sites from Suurupi to Tsitre.

➢ Résultats d'analyses d'eau de mer par ICP-MS

➢ Rapports isotopiques de Ra dans l'eau de mer par ICP-MS



11.4. Analyses réalisées

Comparaison ICP-OES / ICP-MS

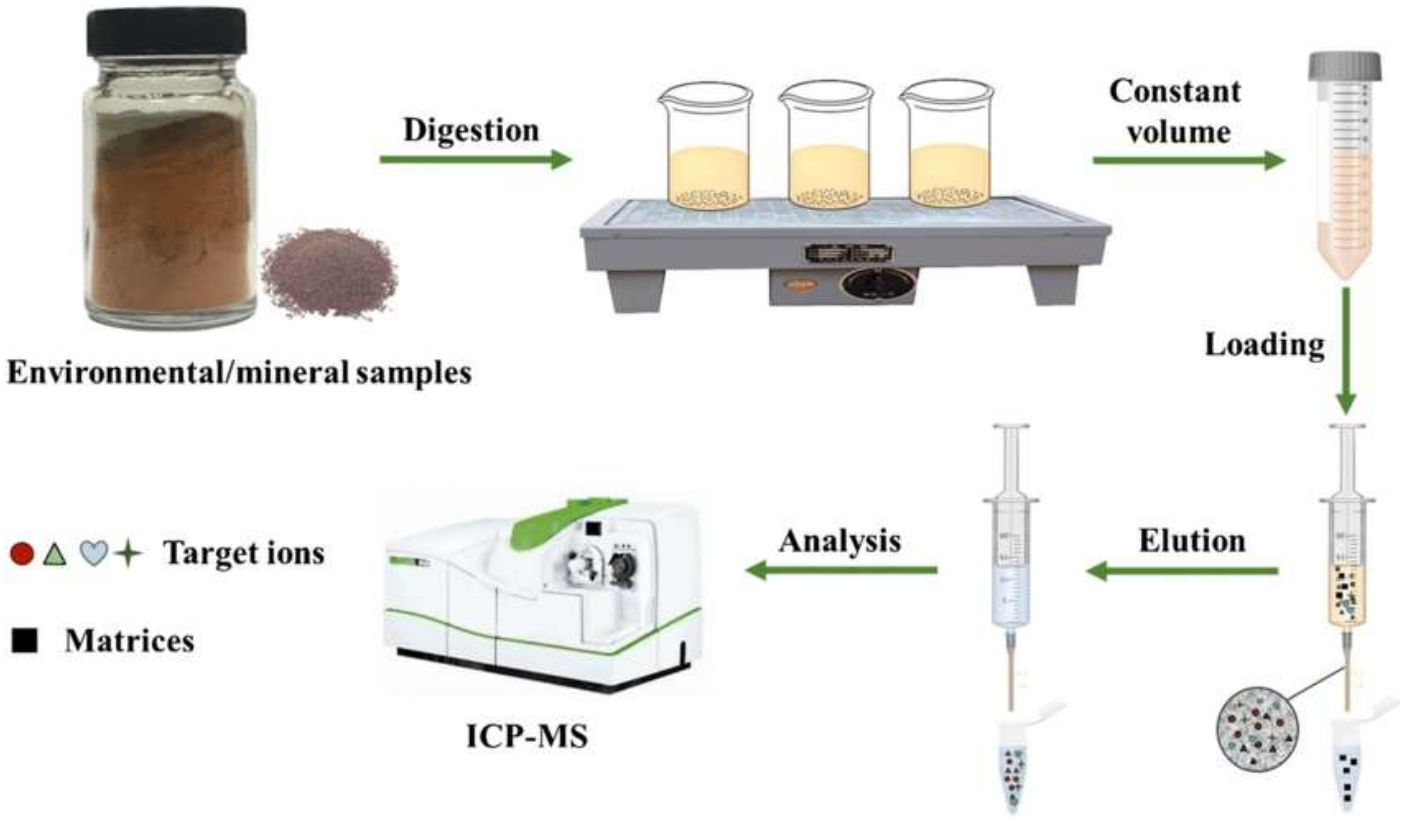




Technology	ICP-OES	ICP-MS
Detection Limit	(<1ppb) (= 10^{-9})	(<1ppt) (= 10^{-12})
Linear Dynamic Range	10^6	10^9
Isotope Ratio Analysis	No	Yes
Matrix tolerance	high	lower
Coupling for Speciation	Yes	Yes
Speciation	No	No
Sample recovery	No	No

11.4. Analyses réalisées

Préparation d'échantillons pour analyses par ICP



- Routine de préparation des échantillons pour ICP-OES et ICP-MS
- Etape cruciale et incontournable pour analyser des échantillons solides
- L'appareil ne supporte pas des particules de taille > 1µm

11.5. Bibliographie

- Les principaux documents utilisés pour préparer cette partie du cours sont les suivants :
  - https://www.whitman.edu/chemistry/edusolns_software/FAAS_ICP_2017/CH4_ICP-AES_2017.pdf
  - B. Kollander « ICP-AES, Exploring the limits of different sample preparation strategies » (2011) https://www.diva-portal.org/smash/get/diva2:409033/FULLTEXT01.pdf
  - https://www.agilent.com/en/support/atomic-spectroscopy/inductively-coupled-plasma-optical-emission-spectroscopy-icp-oes/icp-oes-faq
  - Réseau de diffraction https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/1/13/Czerny-turner_monochromator.png
  - H. Paucot « ICP-MS state of the art and last development » Annales de Toxicologie Analytique, vol. XIX, n° 1, (2007) https://www.ata-journal.org/articles/ata/pdf/2007/01/ata2007101.pdf
  - M. Brodbeck et al. « Metal(loid) Deportment in Sulfides from the High-Grade Core of the Bingham Canyon Porphyry Cu-Mo-Au Deposit, Utah » Economic Geology, v. 117, no. 7, pp. 1521–1542 (2022) http://pubs.geoscienceworld.org/segweb/economicgeology/article-pdf/117/7/1521/5699090/4954_brodbeck_et_al.pdf
  - K. Truus et al. « Comparative determination of microelements in Baltic seawater and brown algae samples by atomic absorption spectrometric and inductively coupled plasma methods » Proc. Estonian Acad. Sci. Chem., 56, 3, 122–133 (2007)
  - Y.-T. Hsieh & G. M. Hendersona « Precise measurement of $^{228}Ra/^{226}Ra$ ratios and Ra concentrations in seawater samples by multi-collector ICP mass spectrometry » J. Anal. At. Spectrom., 26, 1338-1346 (2011)