

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



WIPO | PCT



(10) Numéro de publication internationale
WO 2014/044982 A2

(43) Date de la publication internationale
27 mars 2014 (27.03.2014)

(51) Classification internationale des brevets :
G01N 23/20 (2006.01) G01N 23/201 (2006.01)
G01V 5/00 (2006.01) G01T 1/24 (2006.01)
G01N 23/207 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2013/052173

(22) Date de dépôt international :
19 septembre 2013 (19.09.2013)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1258851 20 septembre 2012 (20.09.2012) FR

(71) Déposant : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES [FR/FR]; Bâtiment "Le Ponant D", 25 rue Leblanc, F-75015 Paris (FR).

(72) Inventeurs : GHAMMRAOUI, Bahaa; Chez Monsieur Zakaria Gamraoui, Jabal Al-Badawi - rue Al-Mazar, Bnayet YARA CENTER, Etage 7, Nord Du Liban (LB). PAULUS, Caroline; 4 rue Simon Nora, F-38000 Grenoble

(FR). TABARY, Joachim; 109C Avenue Jean Perrot, F-38100 Grenoble (FR).

(74) Mandataire : SANTARELLI; Immeuble Innopolis A - 2ème étage, 1149 La Pyrénéenne, CS 77697, F-31676 Labège Cedex (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : DIFFRACTOMETRY-BASED ANALYSIS METHOD AND ASSOCIATED DIFFRACTOMETER, PARTICULARLY SUITABLE FOR SAMPLES COMPRISING MULTIPLE LAYERS OF MATERIALS

(54) Titre : PROCEDE D'ANALYSE PAR DIFFRACTOMETRIE ET DIFFRACTOMETRE ASSOCIE, PARTICULIEREMENT ADAPTES A DES ECHANTILLONS COMPORTANT PLUSIEURS COUCHES DE MATERIAUX

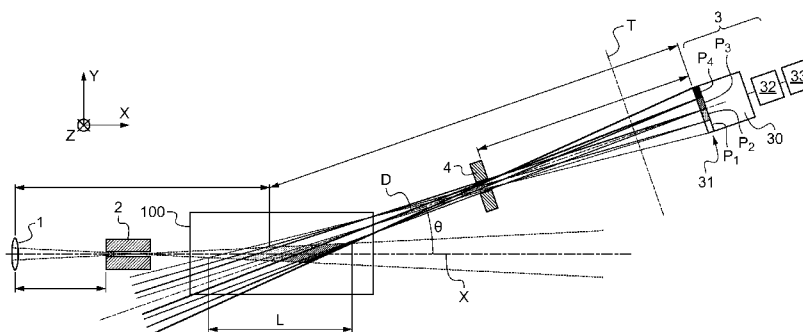


Fig.1

(57) Abstract : The invention relates to a method and device for the analysis of a sample of materials (100) by means of diffractometry, in which: a diffractometer is used, said diffractometer including a collimated source (1), a spectrometric detector (3) and a detection collimator (4); and the sample (100) is irradiated with the incident beam. The invention is characterised in that: the detector (3) is a pixelated detector, the detection plane (31) comprising multiple physical or virtual pixels; a measured energy spectrum is established for each pixel (Pi); each measured energy spectrum Si(E) is readjusted, said spectrum being expressed as a function of a variable taking account of the energy of the scattered radiation and the angle of diffraction θ ; the fulfillment of at least one criterion, known as the multiple material criterion, is verified, said criterion being representative of the presence of multiple layers of materials; groups of pixels are formed using the results from the preceding verification step, each group corresponding to a layer of material and different groups corresponding to different layers of material; and the spectra are combined by group, during which, for each group, the readjusted spectra obtained for the pixels (Pi) of the group are combined.

(57) Abrégé :

[Suite sur la page suivante]



WO 2014/044982 A2

MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, **Publiée :**
SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, — *sans rapport de recherche internationale, sera republiée*
GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG). *dès réception de ce rapport (règle 48.2.g)*

Procédé d'analyse par diffractométrie et diffractomètre associé, particulièrement adaptés à des échantillons comportant plusieurs couches de matériaux L'invention concerne un procédé et un dispositif d'analyse d'un échantillon de matériaux (100) par diffractométrie, dans lequel : on utilise un diffractomètre comprenant une source (1) collimatée, un détecteur (3) spectrométrique, un colli-mateur de détection (4), on irradie l'échantillon (100) avec le faisceau incident, caractérisé en ce que : le détecteur (3) est un détec-teur pixellisé, le plan de détection (31) comprenant plusieurs pixels physiques ou virtuels; on établit un spectre en énergie mesuré pour chaque pixel (Pi), on effectue un recalage de chaque spectre en énergie Si(E) mesuré, en exprimant ledit spectre en fonction d'une variable prenant en compte l'énergie du rayonnement diffusé et l'angle de diffraction θ ; on vérifie la réalisation d'un au moins un critère, dit critère multimatériau, représentatif de la présence de plusieurs couches de matériaux, on forme des groupes de pixels en utilisant des résultats de l'étape de vérification précédente, chaque groupe correspondant à une couche de matériau, des groupes différents correspondant à des couches de matériau différentes, on effectue une étape de combinaison de spectres par groupe, dans laquelle, pour chaque groupe, on combine les spectres recalés obtenus pour les pixels (Pi) dudit groupe.

**Procédé d'analyse par diffractométrie et diffractomètre associé,
particulièrement adaptés à des échantillons comportant plusieurs couches
de matériaux**

La présente invention concerne un procédé d'analyse d'un matériau par diffractométrie, et un diffractomètre associé.

Il est connu d'utiliser la diffractométrie pour détecter certaines substances cristallines telles que la plupart des explosifs ou de nombreuses autres structures dangereuses ou illégales. Dans un cristal, qui est un agencement d'atomes, les ondes électromagnétiques diffusées de façon élastique interfèrent entre elles pour donner une diffusion cohérente à l'échelle du cristal. Lorsque ces interférences sont constructives, elles peuvent être repérées par la mesure d'un rayonnement diffracté et par l'identification des pics de diffraction. Ainsi, les interférences constructives sont repérées par une apparition de pics de diffraction (ou pics de Bragg) dans le rayonnement diffusé par un matériau.

Pour savoir si une substance cristalline donnée est contenue dans un matériau, il est donc connu de :

- ✓ irradier un échantillon du matériau à l'aide d'un faisceau incident d'axe central X, émis par une source,
- ✓ étudier le rayonnement diffracté à l'aide d'un dispositif de détection comprenant

- ◆ un détecteur, dit détecteur spectrométrique, apte à établir un spectre en énergie du rayonnement diffusé selon un angle de diffusion donné, c'est-à-dire un détecteur comprenant

- un matériau détecteur, qui présente, du côté de l'échantillon de matériau, un plan dit plan de détection,
- des moyens, dits moyens de mesure spectrométrique, aptes à mesurer une énergie libérée par chaque interaction d'un photon avec le matériau détecteur et à établir au moins un spectre en énergie, noté S(E).

- ◆ un collimateur, dit collimateur de détection, associé au détecteur, le détecteur et le collimateur de détection étant agencés de façon à présenter un axe de détection D, l'axe de détection D formant avec l'axe central X du faisceau incident un angle de diffraction θ .

Il est à noter qu'un spectre en énergie illustre la distribution de l'énergie d'un rayonnement sous la forme d'un histogramme représentant le nombre

d'interactions de photon dans le matériau (en ordonnée) en fonction de l'énergie libérée (en abscisse). Généralement, l'axe des énergies est discrétisé en canaux de largeur $2\delta E$, un canal C_i correspondant aux énergies comprises entre $E_i - \delta E$ et $E_i + \delta E$.

Les divers pics obtenus sur un spectre en énergie d'un rayonnement diffusé, selon un angle θ , sont caractéristiques du matériau analysé, car le rayonnement diffusé participant aux interférences constructives vérifie l'équation suivante,

$$E_{hkl} = n \frac{hc}{2d_{hkl} \sin(\theta/2)}$$

avec :

d_{hkl} : distance inter-réticulaire entre les plans cristallographiques du cristal irradié ;

θ : angle de diffusion, c'est-à-dire l'angle formé entre le rayonnement diffusé analysé et le faisceau incident au cristal irradié

h : constante de Planck,

c : vitesse de la lumière

n : l'ordre de l'interférence:

Cette propriété est exploitée dans des méthodes bien connues, désignées par l'acronyme EDXRD ou "Energie Dispersive X-Ray Diffraction".

WO2008/142446 décrit un procédé de détermination de la composition d'un objet par la détection spectrométrique d'un objet irradié par un rayonnement X. Il est fait référence, dans la description de l'art antérieur de WO2008/142446, à des contrôles de bagages. Le procédé décrit comprend les étapes suivantes :

- ✓ irradiation de l'objet, notamment à l'aide d'un rayonnement X,
- ✓ détection de l'intensité transmise à travers l'objet à l'aide d'un détecteur spectrométrique. Il est à noter que le rayonnement étudié ici est le rayonnement transmis par l'échantillon de matériau et non diffracté ; en d'autres termes, l'axe de détection D est confondu avec l'axe X du faisceau incident,
- ✓ sélection de bandes d'énergies dans le spectre transmis, et établissement de grandeurs de transmission dans chacune de ces bandes,
- ✓ comparaison d'au moins deux desdites grandeurs obtenues.

Selon un premier mode de réalisation, on cherche à identifier le matériau en détectant la signature d'une diffraction de Bragg. Pour cela, on met en évidence une discontinuité de l'intensité transmise, à une énergie donnée, ou du

moins dans une bande d'énergie étroite. Cette discontinuité est supposée correspondre à une baisse localisée de l'amplitude du signal transmis sous l'effet d'une diffusion élastique (diffraction de Bragg) dans le réseau cristallin du matériau analysé. Cette diffusion n'a lieu que pour certaines énergies incidentes E_i discrètes et on considère qu'au voisinage de cette énergie, le signal transmis décroît. Ainsi, en comparant l'intensité du signal transmis à cette énergie dans une bande étroite d'énergie centrée sur E_i avec le signal transmis à une autre énergie, on détecte la présence de tel ou tel matériau. Autrement dit, dans cette demande, on analyse le rayonnement transmis par l'objet, et en particulier les discontinuités dans son spectre en énergie du fait de la diffraction de Bragg.

En diffractométrie, deux paramètres sont essentiels pour disposer d'un système de détection fiable et efficace : la sensibilité et la résolution en énergie. Comme toujours, ces deux paramètres varient inversement : l'amélioration de l'un s'accompagne d'une dégradation de l'autre. Les inventeurs ont proposé dans une précédente demande FR11/62497, un procédé et un dispositif d'analyse d'un échantillon de matériau par diffractométrie, dont la résolution en énergie est améliorée, afin d'obtenir une séparation plus nette des pics de diffraction pour une meilleure identification des matériaux. Dans ce procédé antérieur :

- ✓ on utilise un diffractomètre comprenant
 - ◆ une source apte à émettre un faisceau incident d'axe central X,
 - ◆ un détecteur comprenant
 - un matériau détecteur, qui présente, du côté de l'échantillon de matériau, un plan dit plan de détection,
 - et des moyens de mesure spectrométrique, apte à mesurer une énergie libérée par chaque interaction de photon avec le matériau détecteur et à établir au moins un spectre en énergie, noté $S(E)$, le détecteur étant de ce fait qualifié de détecteur spectrométrique ;
 - des moyens de localisation d'une interaction d'un photon avec le matériau détecteur, permettant d'une part de définir une partition du détecteur en pixels physiques ou virtuels, et d'autre part d'associer l'un desdits pixels à chaque interaction de photon ; le détecteur utilisé étant de ce fait qualifié de détecteur pixellisé ;
 - ◆ un collimateur, dit collimateur de détection,

associé au détecteur, le détecteur et le collimateur de détection étant agencés de façon à présenter un axe de détection D formant avec l'axe central X du faisceau incident un angle de diffraction θ ,

- ✓ on irradie l'échantillon avec le faisceau incident,
- ✓ on établit un spectre en énergie $S_i(E)$ pour chaque pixel du détecteur,
- ✓ on combine les spectres en énergie précédemment obtenus.

Le gain en résolution énergétique obtenu grâce au procédé et au dispositif de FR11/62497 permet d'envisager d'augmenter la sensibilité, tout en conservant une résolution énergétique très satisfaisante. Pour améliorer la sensibilité, il suffit d'augmenter l'ouverture du collimateur de détection afin de collecter davantage de signal. Mais le champ observé (ou volume d'inspection, défini comme étant le volume, dans l'échantillon de matériau, délimité d'une part par le faisceau incident et d'autre part par l'angle solide sous lequel le détecteur voit l'échantillon de matériau – c'est –à-dire angle solide délimité par l'ouverture du collimateur de détection et le plan de détection du détecteur-) est alors plus grand, avec un risque accru de superposition de matériaux, ce qui peut compliquer l'interprétation des spectres obtenus.

L'invention vise à résoudre ce problème en proposant un procédé et un dispositif particulièrement adaptés à l'analyse d'échantillons comprenant plusieurs couches de matériaux. De la sorte, il devient possible d'utiliser un collimateur de détection ouvert pour obtenir un dispositif à la fois sensible, grâce à cette ouverture, et bénéficiant d'une bonne résolution énergétique grâce son détecteur pixellisé.

Un autre objectif de l'invention est d'atteindre ce but sans augmentation significative des coûts de fabrication du dispositif ni de son encombrement.

A cette fin, l'invention propose un procédé d'analyse d'un échantillon de matériaux dans lequel :

- ✓ on utilise un diffractomètre comprenant
 - ♦ une source apte à émettre un faisceau incident d'axe central X,
 - ♦ un détecteur spectrométrique pixellisé tel que précédemment défini,
 - ♦ un collimateur de détection, associé au détecteur, le détecteur et le collimateur de détection étant agencés de façon à

présenter un axe de détection D formant avec l'axe central X du faisceau incident un angle de diffraction θ ,

- ✓ on irradie l'échantillon avec le faisceau incident,
- ✓ on établit un spectre en énergie $S_i(E)$, dit spectre mesuré, pour chaque pixel du détecteur,
- ✓ on effectue un recalage de chaque spectre en énergie mesuré, en exprimant ledit spectre en énergie en fonction d'une variable prenant en compte l'énergie du rayonnement diffusé et l'angle de diffraction θ_i , on obtient alors un spectre dit spectre recalé pour chaque spectre mesuré,
- ✓ on vérifie la réalisation d'un au moins un critère, dit critère multimatériau, représentatif de la présence de plusieurs couches de matériau,
- ✓ on forme des groupes de pixels en utilisant des résultats de l'étape de vérification précédente, chaque groupe correspondant à une couche de matériau, des groupes différents correspondant à des couches de matériau différentes,
- ✓ on effectue une étape de combinaison de spectres par groupe, dans laquelle pour chaque groupe, on combine les spectres recalés obtenus pour les pixels dudit groupe.

Avantageusement et selon l'invention, les spectres recalés établis sont des spectres en transfert de quantité de mouvement $S_i(x)$, le changement de variable étant effectué en utilisant la formule suivante :

$$x = \frac{\sin(\theta_i / 2)}{\lambda} = \frac{E \sin(\theta_i / 2)}{hc} \quad , \quad \text{où } \theta_i \text{ désigne l'angle de diffraction}$$

correspondant au pixel P_i c'est-à-dire l'angle entre l'axe X du faisceau incident et l'axe D_i passant par le centre du pixel P_i et le centre du collimateur de détection, et λ est la longueur d'onde correspondant à l'énergie E.

Le changement de variable effectué dans l'étape de recalage des spectres permet ensuite, lors de l'étape de combinaison de spectres, de combiner de façon arithmétique (par exemple de sommer, lorsque la variable utilisée est le transfert de quantité de mouvement) directement des spectres recalés correspondant à différents pixels. Il offre donc une méthode de combinaison de spectres extrêmement simple, qui peut être mise en œuvre à l'aide de moyens de calcul peu gourmands en énergie et en mémoire.

Dans toute la suite, on entend par :

- « plan de diffraction », un plan (X,D) défini par l'axe X du faisceau incident et par l'axe de détection D,

- « direction transversale », une direction orthogonale à l'axe D et contenue dans le plan de diffraction,

- « position latérale d'un pixel P_i du détecteur », une coordonnée du pixel P_i suivant la direction transversale,

- « position dans un spectre d'un pic énergétique ou d'un maximum local », le canal ou l'énergie ou le transfert de quantité de mouvement x (s'il s'agit d'un spectre recalé) correspondant audit pic.

Avantageusement et selon l'invention, chaque critère multimatériau est choisi parmi :

- ✓ une variation significative, par exemple supérieure à 10 %, de la position d'un premier maximum local, défini comme étant le premier pic détecté selon l'axe des abscisses dans les spectres recalés, entre deux pixels adjacents selon la direction transversale ; ce critère est appelé par la suite critère multimatériau du premier maximum local,
- ✓ une variation significative, par exemple supérieure à 10 %, de la position d'un second maximum local, défini comme étant le deuxième pic détecté selon l'axe des abscisses dans les spectres recalés, entre deux pixels adjacents selon la direction transversale ; ce critère est appelé par la suite critère multimatériau du second maximum local.
- ✓ une variation significative, par exemple supérieure à 10%, de la somme des canaux du spectre recalé (autrement dit de l'intégrale du spectre recalé, c'est-à-dire de l'aire délimitée par la courbe du spectre décalé et l'axe des abscisses) de chaque pixel, entre deux pixels adjacents selon la direction transversale.

De préférence, pour vérifier la réalisation du critère multimatériau du premier (respectivement, second) maximum local défini ci-avant, on construit une courbe représentant, en ordonnées, la position dans le spectre du premier (respectivement, second) maximum local, en fonction, en abscisses, de la position latérale Y_i du pixel P_i ou de son angle de diffraction θ_i . Si cette courbe présente au moins un « saut », c'est-à-dire une augmentation ou une diminution de plus de 10% en ordonnées entre deux pixels adjacents, et donc sur une variation en abscisses inférieure à une dimension maximale des pixels selon la direction

transversale.

Chaque valeur Y_i de la position latérale où intervient un tel saut est utilisée pour la formation des groupes de pixels. Tous les pixels dont la position latérale Y_i (ou l'angle de diffraction θ_i) est comprise entre deux sauts consécutifs sont considérés comme appartenant à un même groupe.

De préférence, le procédé d'analyse selon l'invention comprend la vérification de la réalisation de deux critères multimatériau.

L'invention s'étend à un diffractomètre apte à mettre en œuvre le procédé selon l'invention. En particulier, l'invention propose un diffractomètre comprenant :

- ♦ une source apte à émettre un faisceau incident d'axe central X,
- ♦ un détecteur spectrométrique pixellisé tel que précédemment défini,
- ♦ un collimateur de détection, associé au détecteur, le détecteur et le collimateur de détection étant agencés de façon à présenter un axe de détection D formant avec l'axe central X du faisceau incident un angle de diffraction θ .

Le diffractomètre selon l'invention est caractérisé en ce que :

- ✓ le détecteur est pixellisé en ce sens qu'il comprend des moyens de localisation d'une interaction d'un photon avec le matériau détecteur (30), permettant d'une part de définir une partition du détecteur en pixels physiques ou virtuels, et d'autre part d'associer l'un desdits pixels à chaque interaction de photon ;
- ✓ les moyens de mesure spectrométrique sont aptes à établir un spectre en énergie mesuré $S_i(E)$ pour chaque pixel du détecteur,
- ✓ le diffractomètre comprend de plus :
 - des moyens de calcul, dits moyens de recalage, aptes à établir, pour chaque spectre en énergie mesuré, un spectre dit spectre recalé exprimé en fonction d'une variable prenant en compte l'énergie du rayonnement diffusé et l'angle de diffraction θ_i ,
 - des moyens de vérification de la réalisation d'au moins un critère, dit critère multimatériau, représentatif de la présence de plusieurs couches de matériaux,

- des moyens de formation de groupes de pixels, chaque groupe correspondant à une couche de matériau, des groupes différents correspondant à des couches de matériau différentes,
- des moyens de combinaison de spectres par groupe, aptes, pour chaque groupe, à ne combiner sélectivement que les spectres recalés obtenus pour les pixels dudit groupe.

De préférence, les moyens de recalage sont aptes à établir, pour chaque spectre en énergie mesuré, un spectre en transfert de quantité de mouvement $S_i(x)$, par changement de variable en utilisant la formule indiquée supra. Les moyens de combinaison sont alors aptes à sommer des spectres recalés.

Avantageusement et selon l'invention, les moyens de vérification d'au moins un critère multimatériau sont aptes à vérifier le critère multimatériau du premier maximum local. Dans ce cas, ils sont de préférence aptes à établir une courbe représentant, en ordonnées, la position dans le spectre d'un premier maximum local, en fonction, en abscisses, d'un angle de diffraction θ_i du pixel P_i ou d'une position latérale Y_i de celui-ci, définie comme étant une coordonnée du pixel P_i selon une direction transversale (T), orthogonale à l'axe de détection D et contenue dans un plan de détection (X,D). Les moyens de formation de groupes de pixels sont alors adaptés pour regrouper dans un même groupe deux pixels P_i et P_{i+1} adjacents selon la direction transversale si et seulement si la différence entre la position du premier maximum local dans le spectre recalé du pixel P_i et la position du premier maximum local dans le spectre recalé du pixel P_{i+1} ne varie pas de plus de 10%.

Avantageusement et selon l'invention, les moyens de vérification d'au moins un critère multimatériau sont, en variante ou de plus, aptes à vérifier le critère multimatériau du second maximum local. Dans ce cas, ils sont de préférence aptes à établir une courbe représentant, en ordonnées, la position dans le spectre recalé (du pixel P_i) d'un second maximum local, en fonction, en abscisses, de l'angle de diffraction θ_i du pixel P_i ou de la position latérale Y_i de celui-ci. Les moyens de formation de groupes de pixels sont alors adaptés pour regrouper dans un même groupe deux pixels P_i et P_{i+1} adjacents selon la direction transversale si et seulement si la différence entre la position du second maximum local dans le spectre recalé du pixel P_i et la position du second maximum local

dans le spectre recalé du pixel P_{i+1} ne varient pas de plus de 10%.

Avantageusement, le procédé et le diffractomètre selon l'invention présentent l'une ou plusieurs des caractéristiques suivantes, toutes les combinaisons possibles étant conformes à l'invention :

- ✓ le détecteur est du type détecteur à matériau détecteur semi-conducteur, ce qui n'exclut pas la possibilité d'utiliser un détecteur du type détecteur à scintillateur. Les détecteurs à semi-conducteur sont généralement préférés pour leur meilleure résolution en énergie et pour leur plus faible encombrement.
- ✓ la source est une source polychromatique ;
- ✓ la source délivre un rayonnement dont l'énergie maximale est comprise entre 10 et 1000 keV, de préférence entre 10 et 200 keV ;
- ✓ le diffractomètre comprend un collimateur, dit collimateur de source, associé à la source de rayonnement ;
- ✓ le collimateur de source délimite le faisceau d'irradiation selon un axe Y du plan de diffraction orthogonal à l'axe X du faisceau incident ainsi que selon un axe Z orthogonal au plan de diffraction ;
- ✓ le collimateur de source est un collimateur à fente rectangulaire unique ;
- ✓ le collimateur de source présente une épaisseur (dimension selon l'axe X du faisceau incident) de 100mm et une hauteur de fente (dimension selon l'axe Y) de 0,10mm ;
- ✓ l'angle θ de diffraction est faible ; il est préférentiellement compris entre 2° et 10° . L'observation du phénomène de diffraction est plus claire à petit angle, car la diffusion cohérente prédomine pour un moment de transfert petit (le moment de transfert étant proportionnel à $\sin(\theta/2)$).
- ✓ le collimateur de détection utilisé est un collimateur à fente rectangulaire (voire carrée) unique ;
- ✓ le collimateur de détection est un collimateur qualifié de détecteur ouvert : il délimite le faisceau détecté de manière large selon la direction transversale ; pour ce faire, il présente une fente de hauteur supérieure à 1mm, de préférence supérieure à 2mm, par exemple de l'ordre de 2,5mm. La grande hauteur de fente du collimateur de détection dans le plan de diffraction (X,D) confère une grande sensibilité au dispositif d'analyse mais tend à dégrader ses résolutions angulaire et énergétique ; ce défaut est compensé, grâce à l'invention, par l'utilisation d'un détecteur pixellisé et par la combinaison par groupe des différents spectres

obtenus.

✓ le collimateur de détection présente une fente de longueur supérieure à 2mm. L'ouverture du collimateur de détection suivant l'axe Z (longueur de fente du collimateur de détection) est intéressante pour augmenter le signal sans perdre en résolution angulaire, car l'angle de diffraction varie peu suivant l'axe Z en fonction du matériau.

✓ le collimateur de détection présente une épaisseur (dimension selon l'axe de détection D) de 100mm.

D'autres détails et avantages de la présente invention apparaîtront à la lecture de la description suivante, qui se réfère aux dessins schématiques annexés et porte sur des modes de réalisation préférentiels, fournis à titre d'exemples non limitatifs. Sur ces dessins :

La figure 1 est une vue schématique en coupe dans un plan de diffraction d'un diffractomètre selon l'invention.

La figure 2 reprend la vue schématique de la figure 1 en y précisant quelques détails.

La figure 3 représente une simulation de deux spectres de diffraction recalés qui seraient obtenus pour un échantillon d'aluminium par un diffractomètre à détecteur pixellisé selon l'invention, en mettant en œuvre un collimateur délimitant le faisceau détecté respectivement de manière étroite (on parle alors de collimateur étroit) et large (on parle alors de collimateur ouvert) selon l'axe transversal précédemment défini.

La figure 4 représente une simulation de spectres bi-paramétriques en position latérale qui seraient obtenus pour un échantillon d'aluminium par un diffractomètre à détecteur pixellisé selon l'invention avec un collimateur de détection ouvert. La figure 4a représente le spectre bi-paramétrique énergétique mesuré (avant recalage) ; la figure 4b représente le spectre bi-paramétrique recalé.

La figure 5 illustre, d'un part une courbe représentant la position du premier maximum local en fonction de la position latérale, et d'autre part une courbe représentant la position du deuxième maximum local en fonction de la position latérale des spectres recalés de la figure 4b.

La figure 6 illustre un échantillon de matériau 100 constitué de deux couches de matériaux, à savoir une couche de graphite et une couche de sel. Les

volumes d'inspection observés, respectivement, par un détecteur à collimateur ouvert, et par un détecteur à collimateur étroit sont représentés sur la figure.

La figure 7 représente une simulation de spectres bi-paramétriques en position latérale qui seraient obtenus pour l'échantillon sel/graphite de la figure 6 par un diffractomètre à détecteur pixellisé selon l'invention avec un collimateur de détection ouvert. La figure 7a représente le spectre bi-paramétrique énergétique mesuré (avant recalage) ; la figure 7b représente le spectre bi-paramétrique recalé.

La figure 8 illustre, d'un part une courbe représentant la position du premier maximum local en fonction de la position latérale, et d'autre part une courbe représentant la position du deuxième maximum local en fonction de la position latérale, des spectres recalés de la figure 7b.

La figure 9 représente une simulation de spectres de diffraction recalés qui seraient obtenus pour l'échantillon sel/graphite de la figure 6 par un diffractomètre à détecteur pixellisé selon l'invention à collimateur de détection ouvert. Un premier spectre correspond au spectre obtenu par combinaison de l'ensemble des spectres des pixels du détecteur ; un deuxième spectre correspond au spectre obtenu par combinaison des spectres des pixels du détecteur ayant une position latérale comprise entre 0 et 1mm ; le troisième spectre correspond au spectre obtenu par combinaison des spectres des pixels du détecteur ayant une position latérale comprise entre 1mm et 2,5mm.

La figure 1 illustre un diffractomètre selon l'invention. Celui-ci comprend tout d'abord une source 1 polychromatique d'énergie comprise entre quelques dizaines de keV et quelques centaines de keV, par exemple entre 10 keV et 200 keV. Cette source 1 émet un rayonnement qui est collimaté à l'aide d'un collimateur de source 2, ce dernier pouvant être réalisé en tungstène ou alliage de tungstène. En l'exemple non limitatif illustré, ce collimateur de source 2 possède une unique fente rectangulaire et a une épaisseur de 100 mm et une hauteur de fente inférieure à 0,5mm ; par exemple égale à 0,1mm. Il est disposé à une distance de la source 1 égale à 140mm. La source polychromatique 1 et le collimateur de source 2 génèrent un faisceau incident d'axe X. Le diffractomètre selon l'invention présente ensuite un logement d'accueil d'un échantillon de matériau 100, ce logement étant formé de façon à ce que l'échantillon de matériau soit irradié par le faisceau incident généré par la source 1 et le collimateur de

source 2. Le diffractomètre selon l'invention comprend de plus un collimateur de détecteur 4 et un détecteur 3, alignés selon un axe de détection D formant avec l'axe X du faisceau incident un angle θ égal ici à 4° (l'échelle n'étant pas respectée dans les figures annexées).

Ce détecteur 3 comprend d'une part un matériau détecteur 30, qui présente, en regard du collimateur de détecteur 4, un plan de détection 31, et d'autre part des moyens électroniques et informatiques de traitement 32 et 33. De préférence, le matériau détecteur 30 utilisé ici est un matériau semi-conducteur tel qu'un matériau à base de CdTe, CdZnTe (CZT), silicium (Si) ou HgI₂, susceptible d'être polarisé par une cathode et une anode, disposées sur deux faces opposées du matériau semi-conducteur. On peut également mettre en œuvre un détecteur au Germanium, en dépit des contraintes précédemment décrites. Lorsqu'un photon pénètre dans le matériau semi-conducteur 30 et interagit avec celui-ci, tout ou partie de son énergie est transférée à des porteurs de charges (couples électron/trou) dans le matériau semi-conducteur. Le détecteur étant polarisé, les porteurs de charges migrent vers les électrodes (dont l'anode). Ils produisent alors un signal électrique aux bornes des électrodes. Ce signal électrique, dont l'amplitude est proportionnelle à l'énergie déposée par le photon lors de l'interaction, est collecté puis traité par des moyens informatiques 32 et 33. Le signal est de préférence collecté uniquement à l'anode ; il peut en variante être collecté uniquement à la cathode, ou aux deux électrodes. Un détecteur à matériau semi-conducteur comprend usuellement une pluralité de pixels physiques, chaque pixel physique correspondant à un circuit de collecte de charges par une électrode. Dans les diffractomètres connus, les détecteurs utilisés présentent un plan de détection recevant le faisceau diffracté qui correspond à un unique pixel, dit pixel complet Pc.

Selon une première caractéristique importante de l'invention, le détecteur 3 est un détecteur pixellisé, ce qui implique que le plan de détection 31 du matériau semi-conducteur 30 comporte plusieurs pixels Pi.

En l'exemple illustré, le plan de détection 31 comporte une colonne de pixels Pi qui se succèdent selon la direction transversale T (orthogonale à l'axe de détection D). Quatre pixels P1 à P4 sont ici représentés (par souci de clarté, un petit nombre de pixels est représenté, mais il peut bien sûr y en avoir plus). Chacun de ces quatre pixels observe un volume de matériau de longueur (selon

l'axe X) égale à 17,5mm et détecte le rayonnement diffracté selon un angle moyen θ_i que l'on peut observer plus aisément à la figure 2, c'est-à-dire le rayonnement diffracté entre les angles $\theta_i - \delta\theta/2$, et $\theta_i + \delta\theta/2$ avec $\delta\theta$ de l'ordre de $0,2^\circ$. Un pixel complet P_c correspondant aux quatre pixels P_1 à P_4 du détecteur du diffractomètre selon l'invention détecterait le rayonnement diffracté autour de 4° sur une plage d'angles de diffraction trois fois plus large que celle affectée à chaque pixel P_i .

Il en résulte que la résolution angulaire du détecteur du diffractomètre à détecteur pixellisé selon l'invention est bien meilleure que celle d'un diffractomètre connu dont le détecteur serait doté du pixel complet P_c . Ceci se traduit directement par un gain en résolution énergétique du détecteur.

La pixellisation du plan de détection 31 peut être obtenue de façon physique en utilisant des pixels plus petits. La diminution de la taille des pixels pose cependant divers problèmes. En particulier, les coûts de fabrication sont considérablement augmentés ; la multiplication des voies électroniques de traitement grève aussi les coûts de fabrication et conduit à l'obtention d'un dispositif encombrant. La pixellisation du plan de détection 31 est de préférence obtenue de façon virtuelle, en utilisant une information de localisation, au sein de chaque pixel physique, d'une interaction de photon ayant lieu en regard de ce pixel. Comme l'enseigne la publication "*An approach to sub-pixel spatial resolution in room temperature X-ray detector arrays with good energy resolution*" (W.K. Warburton), il est possible de déterminer les coordonnées (x, y) du barycentre du nuage de charges produit par une interaction, à partir de signaux électriques simultanément générés par cette interaction sur une pluralité d'anodes adjacentes. On considère alors que l'interaction a été détectée uniquement par le pixel virtuel correspondant aux coordonnées du barycentre. Sans une telle méthode, seules les coordonnées du pixel physique ayant collecté le signal maximal sont utilisées. Cette approche, connue en tant que telle, permet de diviser chaque pixel physique en une pluralité de pixels virtuels dans le plan de détection.

Le diffractomètre selon l'invention illustré aux figures 1 et 2 permet d'observer, dans l'échantillon de matériau 100, un volume d'inspection de longueur L qui dépend de l'ouverture du collimateur de détecteur 4. Si le collimateur de détecteur 4 est un collimateur étroit, présentant par exemple une hauteur de fente de 0,4mm, ce qui correspond à une plage de diffraction $\Delta\theta$ de $0,3^\circ$, le volume

d'inspection est de 63,5mm³ et la longueur d'inspection (selon l'axe X) de 43mm. Si le collimateur de détecteur 4 est un collimateur ouvert, présentant par exemple une hauteur de fente de 2,5mm, ce qui correspond à une plage de diffraction $\Delta\theta$ de 1,6°, le volume d'inspection est de 210mm³ et la longueur d'inspection de 139mm. L'utilisation d'un tel détecteur ouvert peut ici être envisagée grâce au gain en résolution obtenu par l'utilisation d'un détecteur pixellisé.

La figure 3 représente une simulation de deux spectres de diffraction. Un premier spectre 302 est obtenu pour un échantillon d'aluminium par le diffractomètre des figures 1 et 2, en utilisant un collimateur étroit (h=0,4mm). Un deuxième spectre 301 est obtenu sur le même échantillon, en utilisant un collimateur ouvert (h=2,5mm). Afin de ne pas dégrader la résolution énergétique, ces spectres sont recalés.

Ce recalage consiste de préférence en un changement de variable permettant de passer, pour chaque pixel P_i de rang i constituant le détecteur, d'un spectre en énergie à un spectre en transfert de quantité de mouvement par exemple (l'utilisation d'une autre variable est toutefois possible). On rappelle qu'un spectre en énergie est un diagramme représentant le nombre d'interactions de photon constatées en fonction de l'énergie E , exprimée en keV, libérée par l'interaction ; tandis qu'un spectre en transfert de quantité de mouvement est un diagramme représentant le nombre d'interactions constatées en fonction du transfert de quantité de mouvement x , exprimée en nm⁻¹, de l'interaction. La nouvelle variable x est obtenue en fonction de l'énergie E et de l'angle de diffraction θ_i correspondant au pixel P_i de rang i . Par exemple, ce changement de variable est régi par l'équation suivante :

$$x = \frac{\sin(\theta_i / 2)}{\lambda} = \frac{E \sin(\theta_i / 2)}{hc}$$

Du fait du changement de variable, chaque spectre $S_i(E)$ correspondant au pixel P_i de rang i est transformé en un spectre $S_i(x)$.

Comme on peut le constater à l'examen de cette figure, les pics de diffraction obtenus avec le collimateur de détection ouvert sont bien plus grands et plus lisibles que ceux obtenus avec le collimateur de détection étroit. Cette figure illustre le gain en sensibilité obtenu en passant d'un collimateur étroit à un collimateur ouvert, et ce sans perte en résolution énergétique. L'utilisation d'un

détecteur pixellisé permet donc d'envisager l'ouverture de la collimation afin d'améliorer la sensibilité du dispositif, car elle compense la perte en résolution énergétique des pics de diffraction qui s'en suit.

Cependant, l'ouverture du collimateur de détection s'accompagne d'un élargissement du volume inspecté, le risque est alors grand que le volume d'inspection comporte plusieurs couches de matériaux, comme l'illustre la figure 6. Cette figure 6 représente un échantillon de matériau 100 comprenant une couche 101 de graphite et une couche 102 de sel. Le volume d'inspection 201 est celui observé par le collimateur étroit ($h=0,4\text{mm}$) ; il ne comprend que du sel. Le volume d'inspection 200 correspond à celui observé par le collimateur ouvert ($h=2,5\text{mm}$), il comprend du graphite et du sel.

Une deuxième caractéristique importante de l'invention est la combinaison des spectres par groupe qui permet de contourner le problème de la confusion des matériaux dans les spectres obtenus.

Préalablement à cette combinaison, il est avantageux d'effectuer un recalage des spectres énergétiques mesurés.

La figure 4a représente des spectres en énergie mesurés pour un échantillon monomatériau entièrement constitué d'aluminium. La figure 4b représente les spectres recalés correspondants. Il s'agit ici de représentations qualifiées de bi-paramétriques. L'axe des abscisses de la figure 4a représente, de façon usuelle en spectrométrie, l'énergie E libérée par les interactions de photon détectées. L'axe des abscisses de la figure 4b représente le transfert de quantité de mouvement x . Mais, de façon originale, l'intensité énergétique (c'est-à-dire le nombre d'interactions détectées pour chaque énergie ou pour chaque transfert de quantité de mouvement) n'est pas représentée sur l'axe des ordonnées mais à l'aide de nuances de gris. Les zones claires du graphique traduisent une faible intensité, à l'inverse des foncées qui correspondent aux pics de diffraction. L'axe des ordonnées peut alors être utilisé pour un autre paramètre, à savoir la position latérale Y_i du pixel P_i dans le détecteur (position selon la direction transversale T). Il est ainsi représenté, sur une même figure l'ensemble des spectres énergétiques mesurés (figure 4a) ou recalés (figure 4b) obtenus pour tous les pixels du détecteur : à chaque ordonnée correspond le spectre d'un pixel. Balayer visuellement l'axe des ordonnées revient à se déplacer dans le détecteur selon la direction T . Pour mieux comprendre la représentation adoptée, il suffit de

l'imaginer en trois dimensions. Une « coupe » du graphique à une position latérale Y donnée correspond à un spectre en énergie « 2D classique » tel ceux de la figure 3.

La figure 4 illustre les spectres mesurés et recalés obtenus pour un échantillon monomatériau constitué intégralement d'aluminium. La figure 7 illustre les spectres mesurés et recalés obtenus pour un échantillon multimatériau comprenant une couche de graphite et une couche de sel ; il s'agit de l'échantillon 100 illustré à la figure 6.

La combinaison des spectres recalés s'effectuant, selon l'invention, par groupe, il convient alors de former des groupes de pixels en fonction des couches de matériaux présentes dans l'échantillon.

Pour cela, il y a lieu, tout d'abord, de déterminer si l'échantillon comporte plusieurs couches de matériaux différents. À cette fin, on vérifie la réalisation d'un ou de plusieurs critères multimatériau représentatifs de la présence de plusieurs couches de matériaux. L'un de ses critères peut être la variation dans les spectres recalés de la position du premier maximum local.

Dans les spectres bi-paramétriques des figures 4 et 7, le premier maximum local peut être repéré par les nuances de gris utilisées : le gris le plus foncé correspond au pic de diffraction de plus grande intensité. Le premier maximum local pour un pixel donné correspond donc à la première zone de gris foncé entourée de gris plus clair que l'on rencontre en balayant le spectre selon l'axe des abscisses à ordonnée constante.

Dans les spectres de la figure 4 qui correspondent à un échantillon monomatériau, on constate que la position du premier maximum local ne varie pas ou varie peu en fonction de la position latérale : les zones de gris le plus intense sont alignées verticalement ; elles correspondent à un même transfert de quantité de mouvement pour tous les pixels.

Dans les spectres de la figure 7 qui correspondent à un échantillon multimatériau graphite/sel, on constate que la position du premier maximum local varie selon les pixels. On observe que, pour les pixels dont la position latérale est comprise entre 0 et environ 1mm (partie supérieure de la figure), le premier maximum local est obtenu pour un transfert de quantité de mouvement x de l'ordre de 2nm^{-1} , alors que pour les pixels dont la position latérale est supérieure à 1mm (partie basse de la figure), le premier maximum local est obtenu pour un transfert

de quantité de mouvement x de l'ordre de $2,3\text{nm}^{-1}$.

Pour déterminer avec plus de certitude et de précision si un changement de position du premier maximum local a lieu et, le cas échéant, à quelle position latérale Y_i (c'est-à-dire à quel pixel P_i) il a lieu, on construit une courbe représentant la position du premier maximum local en fonction de la position latérale.

Cette courbe 501 est reportée à la figure 5 pour l'échantillon monomatériau en aluminium ; elle confirme que la position du premier maximum local varie peu en fonction des pixels : la courbe 501 obtenue est relativement plate.

La courbe est visible à la figure 8 pour l'échantillon multimatériau graphite/sel. La courbe 801 obtenue présente une pente importante pour une position latérale proche de 1mm (de l'ordre de 0,9) : la position du premier maximum local varie (baisse) alors de plus de 10% en moins de 0,2mm.

Pour confirmer ou éventuellement affiner ces résultats, il est avantageux de vérifier la réalisation d'un deuxième critère multimatériau, par exemple d'étudier aussi la variation de la position du second maximum local. Les courbes correspondantes sont obtenues et représentées respectivement à la figure 5 (courbe (502) et à la figure 8 (courbe 802) de façon similaire à celles relatives au premier maximum local. Dans le cas de l'échantillon monomatériau (figure 5), on retrouve une courbe s'approchant d'une droite de pente nulle. Dans le cas de l'échantillon multimatériau graphite/sel (figure 8), on observe à nouveau un saut significatif pour une position latérale Y_i égale à 1mm.

Les positions latérales autour desquelles une variation significative (saut des courbes 801, 802) de la position du premier et/ou du second maximum local est observée, sont enregistrées comme constituant les bornes des groupes de pixels. Ainsi, dans l'exemple de l'échantillon multimatériau graphite/sel de la figure 6, tous les pixels dont la position latérale est comprise entre 0 et 1mm sont considérés comme appartenant à premier groupe représentatif d'un premier matériau (en l'occurrence, le graphite) ; les pixels dont la position latérale est supérieure à 1mm sont considérés comme appartenant à un deuxième groupe représentatif d'un deuxième matériau (en l'occurrence, le sel). Dans l'exemple de l'échantillon monomatériau en aluminium, les critères multimatériau n'étant pas vérifiés (ce qui signifie qu'un seul matériau a été décelé), un seul groupe

contenant tous les pixels du détecteur est formé.

Les spectres recalés sont ensuite sommés par groupe.

La figure 9 illustre trois combinaisons de spectres en transfert de quantité de mouvement obtenues pour l'échantillon multimatériau graphite/sel de la figure 6 : le spectre 901 correspond à la somme des spectres recalés de tous les pixels du détecteur ; le spectre 902 correspond à la somme des spectres recalés des pixels du premier groupe défini ci-avant (groupe correspondant au graphite) ; le spectre 903 correspond à la somme des spectres recalés des pixels du deuxième groupe défini ci avant (groupe correspondant au sel).

Comme on peut l'observer sur cette figure 9, la combinaison (somme) par groupe, associée à la pixellisation du détecteur (qui augmente la quantité de signaux générés), permet, par rapport au spectre 901 obtenu pour le détecteur entier :

- de séparer les pics en groupes, ce qui permet de faciliter l'interprétation des spectres : on évite ainsi de considérer que deux pics qui sont en réalité dus à deux matériaux distincts, correspondent à un seul matériau, et donc de se tromper dans l'identification du ou des matériaux en présence.

- d'obtenir des pics de diffraction plus intenses et plus étroits, avec des vallées plus profondes, ce qui facilite l'identification des raies caractéristiques. En d'autres termes, la résolution en énergie est nettement améliorée.

On remarquera également que, s'agissant ici de simulations, aucun bruit de fond n'apparaît sur les spectres illustrés. L'homme du métier comprendra aisément que dans le cas de spectres réellement mesurés, avec un bruit de fond, l'invention permet même de gagner simultanément en sensibilité (du fait d'une limite de détection diminuée) et en résolution énergétique, et qu'elle permet de plus de déceler la présence de plusieurs matériaux et d'en définir avec fiabilité la nature.

L'invention peut faire l'objet de nombreuses variantes par rapport au mode de réalisation illustré, dès lors que ces variantes entrent dans le cadre délimité par les revendications. En particulier, le détecteur peut être constitué de pixels répartis selon plusieurs directions, par exemple selon deux directions dans le plan de détection, plus éventuellement la direction de l'épaisseur. La diffraction selon un angle θ donné ayant lieu dans toutes les directions autour de l'axe X du faisceau incident suivant un cône (d'angle θ), la pixellisation du plan de détection

selon deux directions orthogonales permet d'affiner la résolution angulaire sur l'ensemble de la portion de ce cône captée par le détecteur et d'augmenter plus encore la quantité de signal disponible et traité. D'une façon générale, le rang i du pixel P_i varie donc entre 1 et I_{\max} , I_{\max} étant le nombre de pixels, virtuels ou physiques, que comporte le plan de détection.

Dans l'exemple décrit ci-avant, le critère multimatériau est établi en déterminant la position des premiers ou seconds pics sur les spectres recalés. D'autres types de critères peuvent être mis en œuvre. Par exemple, on peut déterminer l'intégrale I_i , c'est-à-dire la somme des canaux, de chaque spectre S_i obtenu et conclure à la présence de plusieurs matériaux lorsque cette intégrale varie significativement, par exemple de plus de 10%, entre deux pixels adjacents.

En outre, la géométrie du diffractomètre n'est pas limitée aux valeurs numériques fournies ci-avant. Par ailleurs, d'autres méthodes de combinaison de spectres, portant sur des spectres recalés en fonction d'une variable (qui dépend de l'énergie E ou de la longueur d'onde λ , ainsi que de l'angle de diffraction) autre que le transfert de quantité de mouvement, peuvent être utilisées.

REVENDEICATIONS

1. Procédé d'analyse d'un échantillon de matériaux (100) par diffractométrie, dans lequel :

- ✓ on utilise un diffractomètre comprenant
 - ◆ une source (1) apte à émettre un faisceau incident d'axe central X,
 - ◆ un détecteur (3) comprenant
 - un matériau détecteur (30), qui présente, du côté de l'échantillon de matériau, un plan (31) dit plan de détection,
 - des moyens (32), dits moyens de mesure spectrométrique, apte à mesurer une énergie libérée par chaque interaction de photon avec le matériau détecteur et à établir au moins un spectre en énergie, dit spectre mesuré et noté S(E) ;
 - ◆ un collimateur (4), dit collimateur de détection, associé au détecteur (3), le détecteur et le collimateur de détection étant agencés de façon à présenter un axe de détection D formant avec l'axe central X du faisceau incident un angle de diffraction θ ,
- ✓ on irradie l'échantillon (100) avec le faisceau incident, le procédé étant caractérisé en ce que :
 - ✓ le détecteur (3) utilisé est un détecteur pixellisé, comprenant des moyens de localisation d'une interaction d'un photon avec le matériau détecteur (30), permettant d'une part de définir une partition du détecteur en pixels physiques ou virtuels (Pi), et d'autre part d'associer l'un desdits pixels à chaque interaction de photon ;
 - ✓ on établit un spectre en énergie Si(E) pour chaque pixel (Pi) du détecteur,
 - ✓ on effectue un recalage de chaque spectre en énergie Si(E) mesuré, en exprimant ledit spectre en fonction d'une variable prenant en compte l'énergie du rayonnement diffusé et l'angle de diffraction θ_i , on obtient alors un spectre dit spectre recalé, pour chaque spectre mesuré ;
 - ✓ on vérifie la réalisation d'un au moins un critère, dit critère multimatériau, représentatif de la présence de plusieurs couches de matériaux,
 - ✓ on forme des groupes de pixels en utilisant des résultats de l'étape de vérification précédente, chaque groupe correspondant à une couche de matériau,

des groupes différents correspondant à des couches de matériau différentes,

✓ on effectue une étape de combinaison de spectres par groupe, dans laquelle, pour chaque groupe, on combine les spectres recalés obtenus pour les pixels (Pi) dudit groupe.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que

✓ dans l'étape de recalage, les spectres recalés établis sont des spectres $S_i(x)$ en transfert de quantité de mouvement, le changement de variable étant effectué en utilisant la formule suivante :

$$x = \frac{\sin(\theta_i / 2)}{\lambda} = \frac{E \sin(\theta_i / 2)}{hc} \quad , \quad \text{où } \theta_i \text{ désigne l'angle de diffraction}$$

correspondant au pixel i c'est-à-dire l'angle entre l'axe X du faisceau incident et l'axe Di passant par le centre du pixel Pi et le centre du collimateur de détection, et λ est la longueur d'onde correspondant à l'énergie E ;

✓ dans l'étape de combinaison de spectres par groupe, pour chaque groupe, on somme les spectres recalés $S_i(x)$ des pixels du groupe.

3. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le critère multimatériau est choisi parmi :

- ✓ une variation supérieure à 10 % de la position dans les spectres recalés d'un premier maximum local, entre deux pixels adjacents selon une direction transversale (T), orthogonale à la direction (D) de détection
- ✓ une variation supérieure à 10 %, de la position dans les spectres recalés d'un second maximum local, entre deux pixels adjacents selon la direction transversale.
- ✓ une variation supérieure à 10% de la somme des canaux du spectre recalé de chaque pixel, entre deux pixels adjacents selon la direction transversale.

4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce qu'on construit une courbe représentant, en ordonnées, la position dans le spectre du premier ou du second maximum local, en fonction, en abscisses, de la position latérale (Yi) du pixel (Pi) ou de son l'angle de diffraction θ_i .

5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le détecteur (3) utilisé est pixellisé dans le plan détection.

6. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le détecteur (3) utilisé est du type détecteur à matériau (30) semi-conducteur.

7. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la source (1) utilisée est une source polychromatique, produisant un rayonnement dont l'énergie maximale est comprise entre 10 et 200 keV.

8. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'angle θ de diffraction est compris entre 2° et 10° .

9. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le collimateur de détection est un collimateur à fente (4) ouvert, dont la fente présente une hauteur supérieure à 1mm.

10. Diffractomètre, pour l'analyse d'un échantillon de matériau (100) par diffractométrie, comprenant :

- ♦ une source (1) apte à émettre un faisceau incident d'axe central X,

- ♦ un détecteur (3) comprenant

- un matériau détecteur (30), qui présente, du côté de l'échantillon de matériau, un plan (31) dit plan de détection,
- des moyens (32), dits moyens de mesure spectrométrique, apte à mesurer une énergie libérée par chaque interaction de photon avec le matériau détecteur et à établir au moins un spectre en énergie, noté S(E) et dit spectre mesuré ;

- ♦ un collimateur (4), dit collimateur de détection, associé au détecteur (3), le détecteur et le collimateur de détection étant agencés de façon à présenter un axe de détection D formant avec l'axe central X du faisceau incident un angle de diffraction θ ,

caractérisé en ce que :

- ✓ le détecteur est pixellisé en ce sens qu'il comprend des moyens de localisation d'une interaction d'un photon avec le matériau détecteur (30), permettant d'une part de définir une partition du détecteur en pixels physiques ou virtuels, et d'autre part d'associer l'un desdits pixels à chaque interaction de

photon ;

- ✓ les moyens de mesure spectrométrique (32) sont aptes à établir un spectre en énergie mesuré $S_i(E)$ pour chaque pixel (P_i) du détecteur,
- ✓ le diffractomètre comprend de plus
 - des moyens de calcul (32), dits moyens de recalage, aptes à établir, pour chaque spectre en énergie mesuré, un spectre recalé exprimé en fonction d'une variable prenant en compte l'énergie du rayonnement diffusé et l'angle de diffraction θ_i ,
 - des moyens (33) de vérification de la réalisation d'un au moins un critère, dit critère multimatériau, représentatif de la présence de plusieurs couches de matériaux,
 - des moyens (33) de formation de groupes de pixels, chaque groupe correspondant à une couche de matériau, des groupes différents correspondant à des couches de matériau différentes,
 - des moyens de combinaison (33) de spectres par groupe, aptes à combiner, pour chaque groupe, les spectres recalés obtenus pour les pixels dudit groupe.

11. Diffractomètre selon la revendication précédente, caractérisé en ce que :

- ✓ les moyens de recalage (32) sont aptes à établir, pour chaque pixel (P_i), un spectre en transfert de quantité de mouvement $S_i(x)$, à partir du spectre mesuré $S_i(E)$ par changement de variable en utilisant la formule :

$$x = \frac{\sin(\theta_i / 2)}{\lambda} = \frac{E \sin(\theta_i / 2)}{hc} \quad \text{où } \theta_i \text{ désigne l'angle de diffraction correspondant au pixel } (P_i) \text{ et } \lambda \text{ est la longueur d'onde correspondant à l'énergie } E,$$

- ✓ les moyens (33) de combinaison de spectres par groupe sont adaptés pour calculer la somme des spectres recalés $S_i(x)$ des pixels d'un même groupe.

12. Diffractomètre selon l'une des revendications de dispositif précédentes, caractérisé en ce que :

- ✓ les moyens (33) de vérification d'au moins un critère multimatériau sont aptes à établir une courbe représentant, en ordonnées, la position d'un premier maximum local dans le spectre recalé d'un pixel P_i , en fonction, en abscisses,

d'un angle de diffraction θ_i du pixel P_i ou d'une position latérale Y_i de celui-ci, définie comme étant une coordonnée du pixel P_i selon une direction transversale (T), orthogonale à l'axe de détection D et contenue dans un plan de détection (X,D).

✓ les moyens (33) de formation de groupes de pixels sont adaptés pour regrouper dans un même groupe deux pixels P_i et P_{i+1} adjacents selon la direction transversale si et seulement si la différence entre la position du premier maximum local dans le spectre du pixel P_i et la position du premier maximum local dans le spectre du pixel P_{i+1} ne varient pas de plus de 10%.

13. Diffractomètre selon l'une des revendications de dispositif précédentes, caractérisé en ce que le matériau détecteur (30) du détecteur (3) est un matériau semi-conducteur.

14. Diffractomètre selon l'une des revendications de dispositif précédentes, caractérisé en ce que l'angle θ de diffraction est compris entre 2° et 10° .

15. Diffractomètre selon l'une des revendications de dispositif précédentes, caractérisé en ce que le collimateur de détection (4) est un collimateur à fente ouvert, dont la fente présente une hauteur (h) supérieure à 1mm.

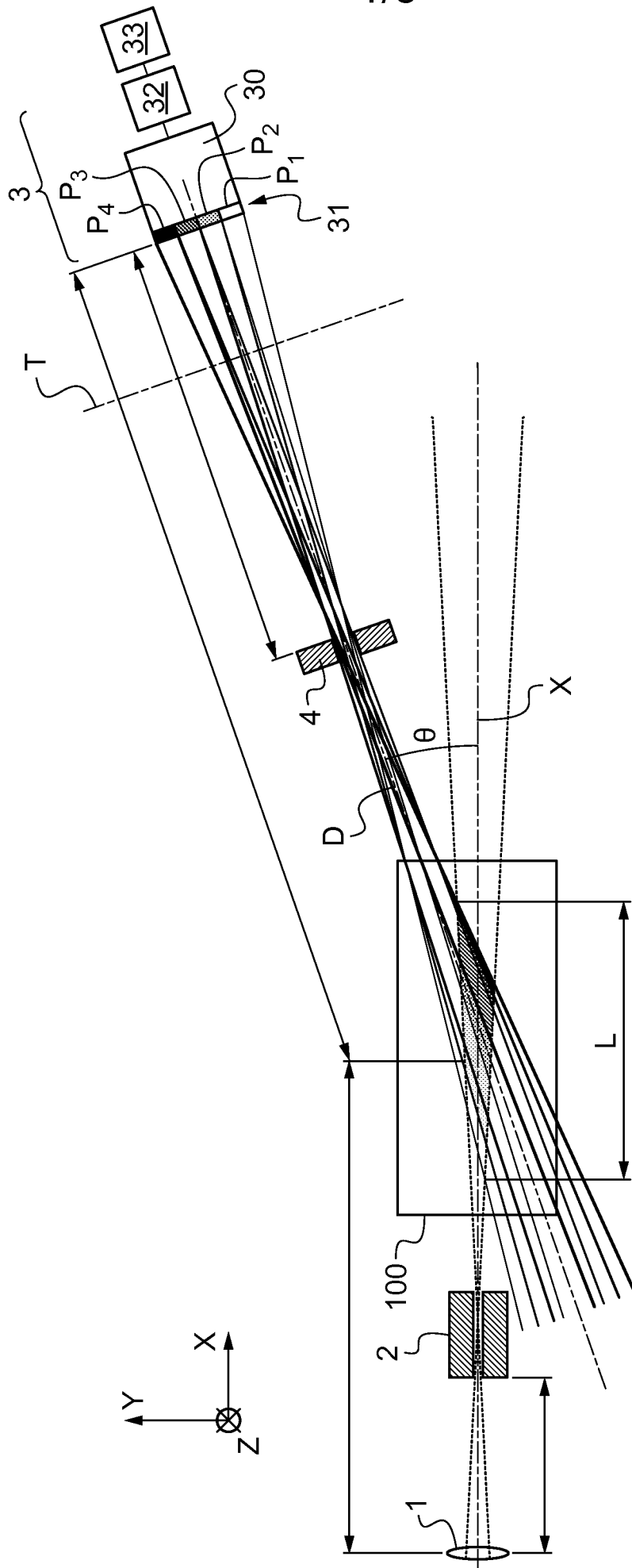


Fig.1

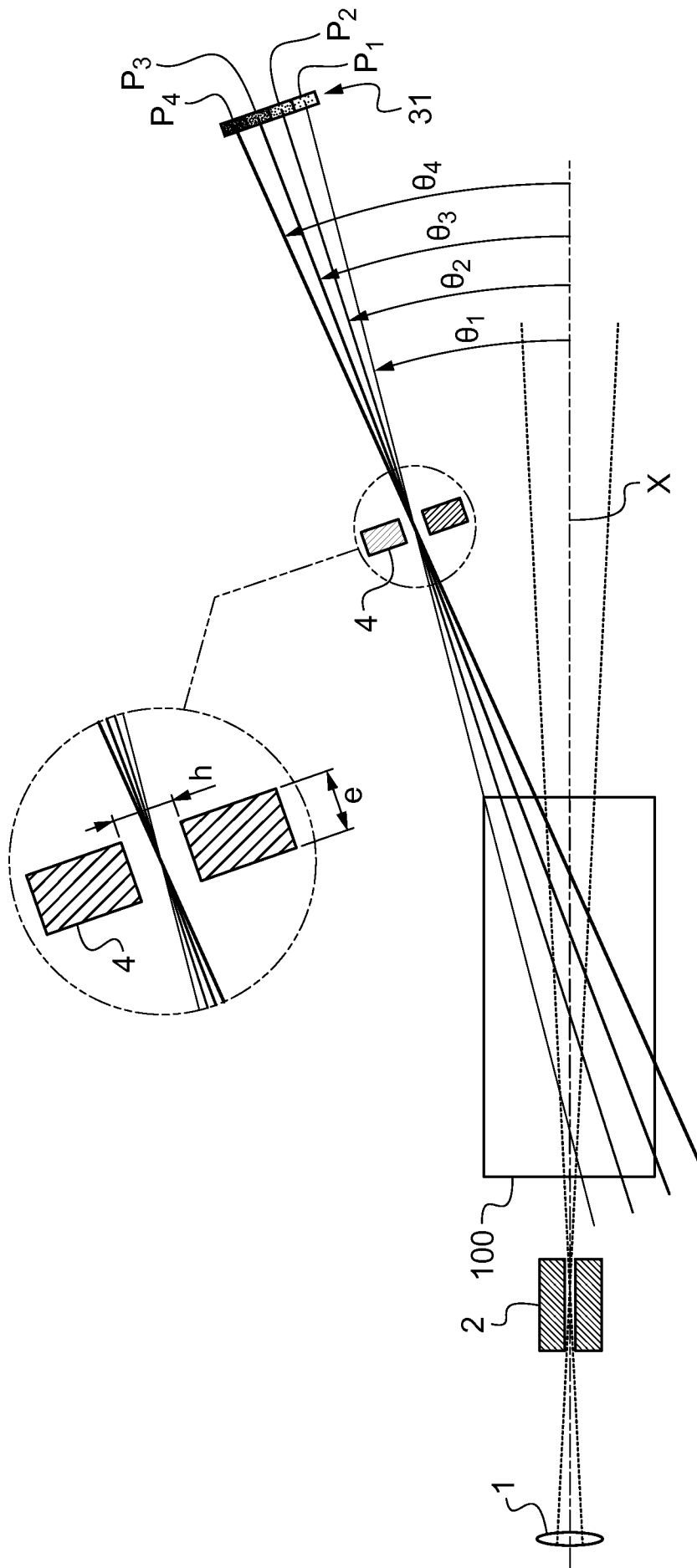


Fig.2

3/5

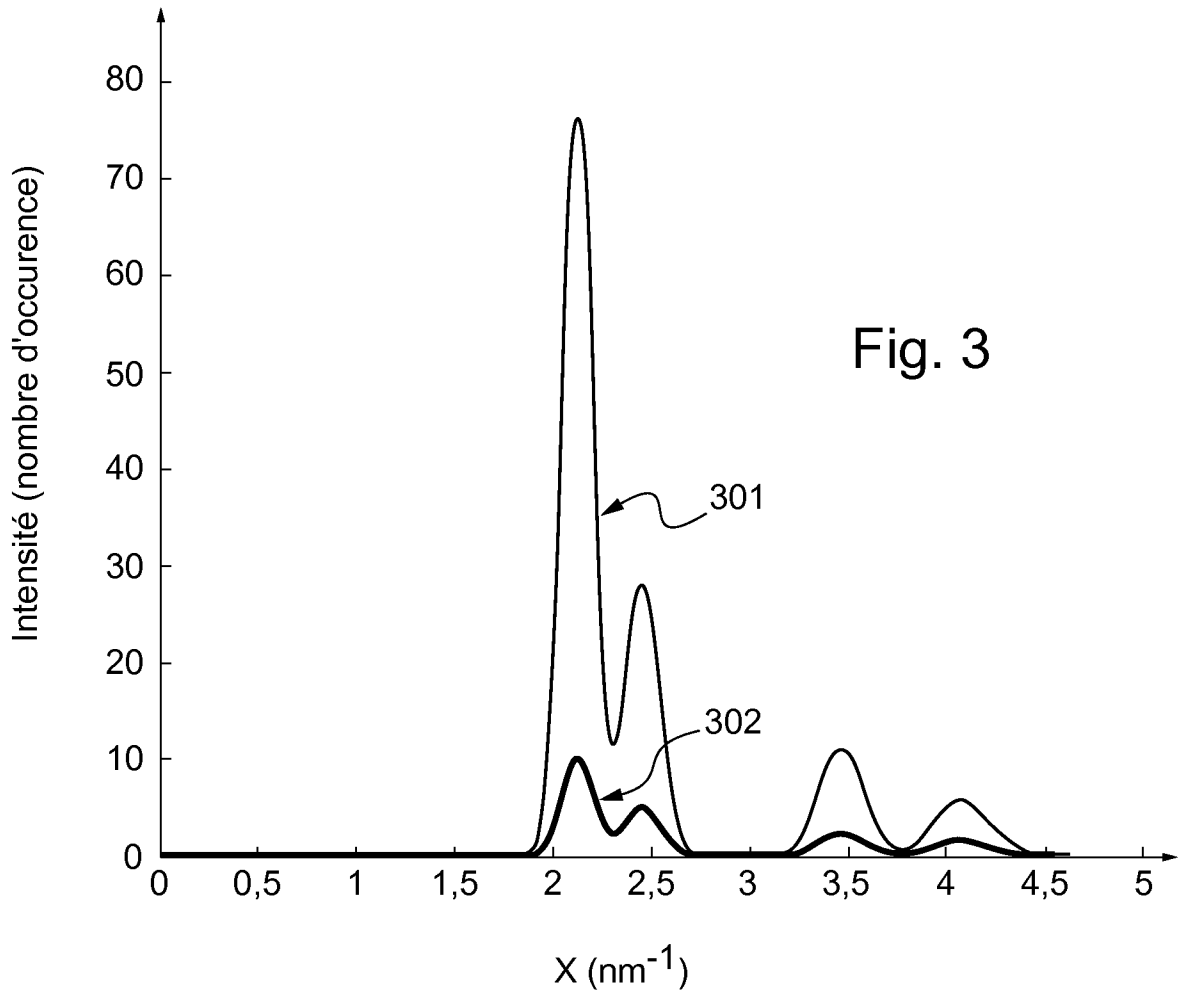


Fig. 3

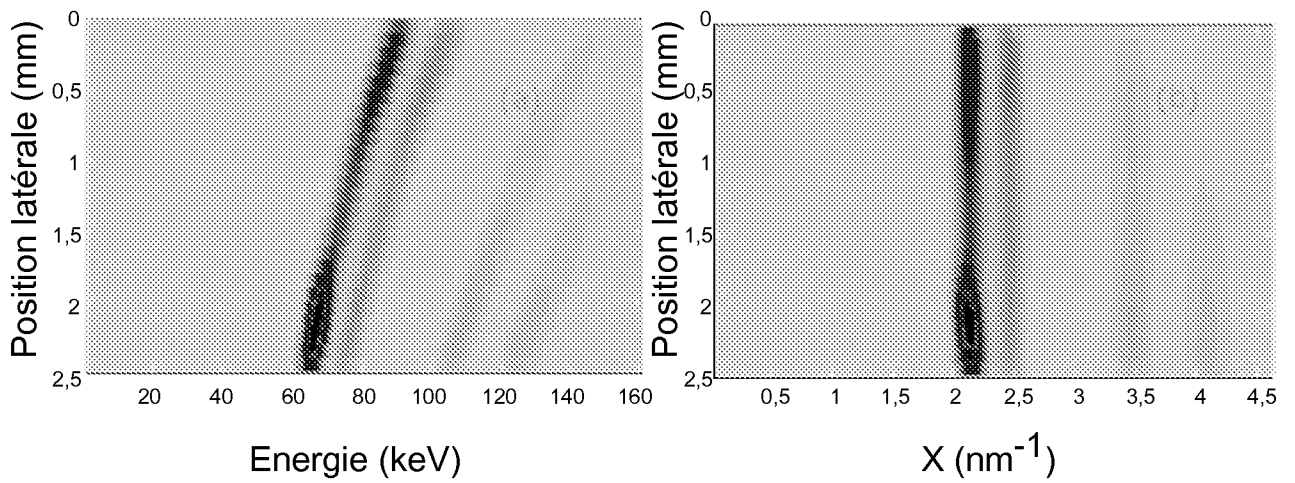


Fig. 4a

Fig. 4b

Fig. 4

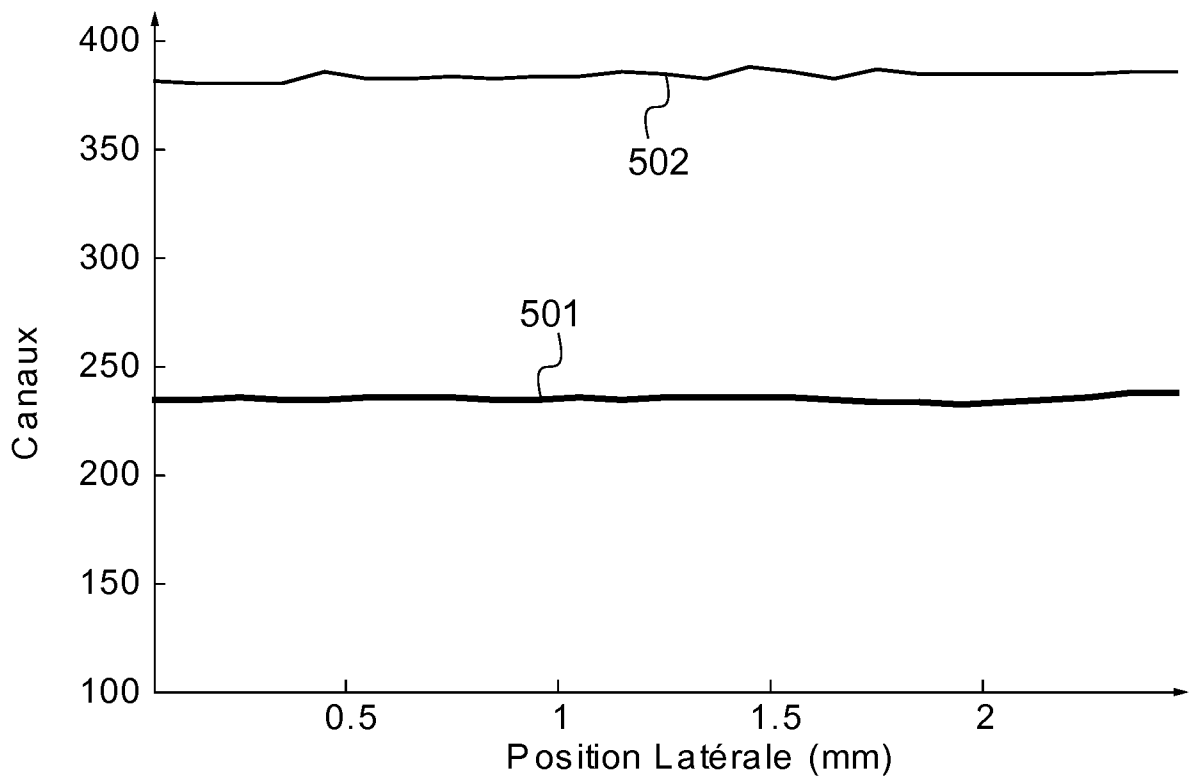


Fig. 5

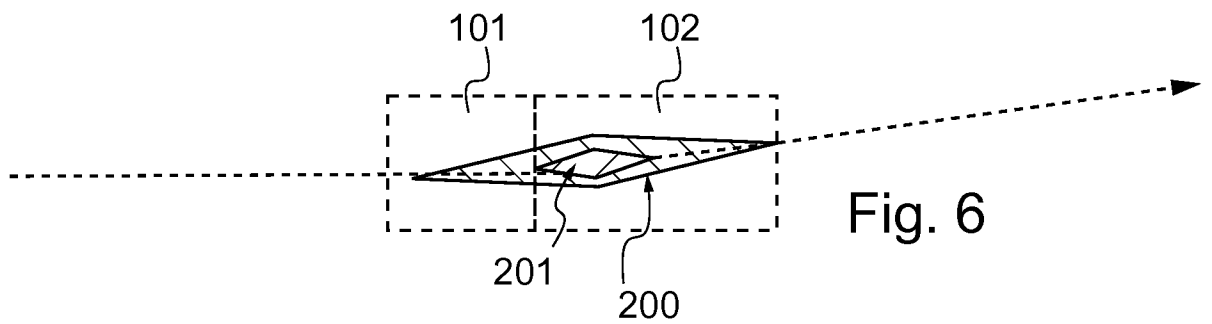
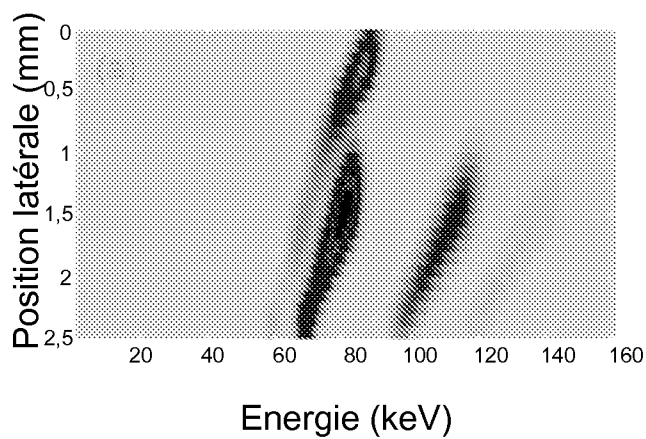
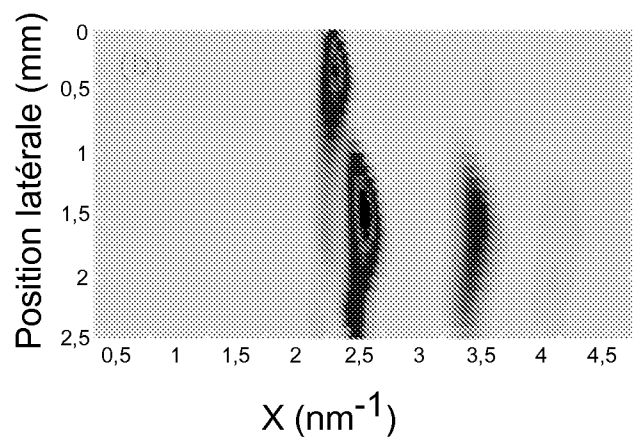


Fig. 6



Energie (keV)

Fig. 7a



X (nm⁻¹)

Fig. 7b

Fig. 7

