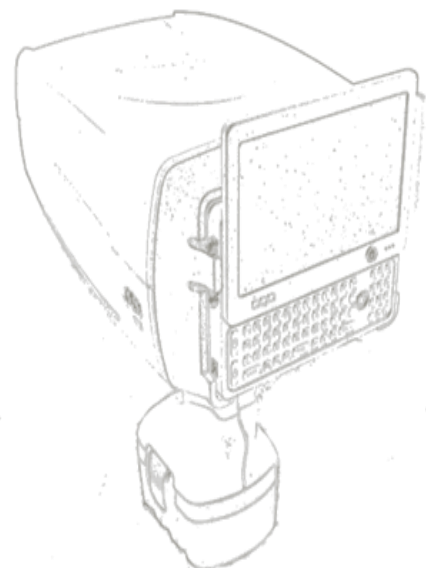
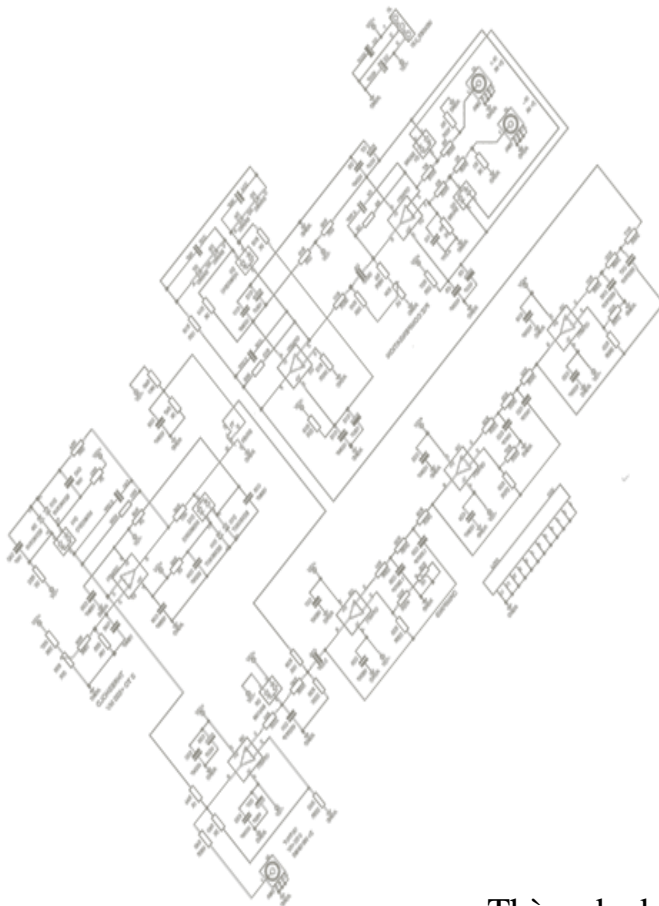


Réalisation d'un spectromètre à fluorescence X portable



*Je tiens à remercier David Strivay d'avoir accepté de diriger ce travail.
De même, mes remerciements vont également aux membres du comité de thèse:
Pierre Rochus et Serge Habraken pour avoir consacré une partie de leur temps
à ce travail.*

*Je tiens aussi à exprimer ma reconnaissance à toutes les personnes qui
m'ont aidé et spécialement aux membres du personnel du Centre Spatial de
Liège et de l'Institut de Physique Nucléaire, Atomique et de Spectroscopie qui
ont collaboré de près ou de loin à ce travail*

*A titre posthume, je remercie le Professeur Garnir qui fut le promoteur
original de ce travail et qui nous a quitté trop tôt.*

TABLE DES MATIERES

1	INTRODUCTION	9
1.1	PHILOSOPHIE DE DEVELOPPEMENT	9
1.2	TRAVAUX PRECEDENTS SOURCES D'INSPIRATION	10
2	PRINCIPES PHYSIQUE DE BASE	13
2.1	INTERACTIONS RAYONS X – MATIERE	13
2.2	POSITION DES PICS DE FLUORESCENCE X	17
2.3	INTENSITÉ DES PICS DE FLUORESCENCE X	18
2.4	PHÉNOMÈNES PARTICULIERS	20
2.4.1	EFFETS DE MATRICE	21
2.4.2	SENSIBILITÉ À BASSE ÉNERGIE	21
2.4.3	SENSIBILITE A HAUTE ENERGIE	22
2.4.4	PILE-UP ET TEMPS MORT	22
2.4.5	GÉOMÉTRIE D'ÉMISSION	24
3	CONTRAINTES ET CHOIX DES ÉLÉMENTS POUR LA RÉALISATION DE L'APPAREIL	26
3.1	SPECTROSCOPIE A DISPERSION D'ENERGIE OU A DISPERSION DE LONGUEUR D'ONDE	26
3.2	SOURCE D'EXCITATION	27
3.3	FONCTIONNEMENT D'UN TUBE À RAYONS X	30
3.4	DÉTECTEURS DE RAYONS X	33
3.4.1	ABSORPTION DANS L'AIR ET DANS LA FENÊTRE DU DÉTECTEUR	33
3.4.2	PRINCIPES PHYSIQUES DE DÉTECTION	36
3.4.3	CARACTÉRISTIQUES DU DÉTECTEUR SDD	45
3.5	CHAÎNE D'ACQUISITION ÉLECTRONIQUE	52
3.5.1	LA CONVERSION COURANT – TENSION EN SORTIE DE DÉTECTEUR	53
3.5.2	LE PRÉ-AMPLI	56
3.5.3	L'AMPLIFICATEUR DE MISE EN FORME	58
3.5.4	L'ANALYSEUR MULTI CANAL	72
3.5.5	LES CIRCUITS ANNEXES : ALIMENTATION ET CONTRÔLE DU TUBE	73
3.5.6	LA BATTERIE	74
3.6	RÉALISATION PRATIQUE	75
3.7	RÉSUMÉ DES CARACTÉRISTIQUES DU SPECTROMÈTRE	79
4	MESURES EXPÉRIMENTALES	83
4.1	PEINTURES AU PLOMB	83
4.1.1	POSITION DU PROBLÈME	83
4.1.2	APPAREILS DE MESURES	84

Thèse de doctorat présentée par Alain Carapelle

4.1.3	LE GAIN AMENÉ PAR NOTRE APPAREIL	87
4.2	MESURE DU TITRE DES ALLIAGES D'OR	89
4.3	VÉRIFICATION DE L'INVAR	92
4.4	MESURES D'ÉPAISSEURS DES DÉPÔTS EN COUCHES MINCES (COATING)	93
4.4.1	ÉTAT DES CHOSES	93
4.4.2	NOUVEL ALGORITHME DE CHOIX DE LA RÉGION D'INTÉRÊT	97
4.4.3	RÉSULTATS DES MESURES	102
4.5	AUTRES UTILISATIONS DE LA XRF	104
4.5.1	MESURE POUR LES DÉPÔTS LIFT	104
4.5.2	CLASSIFICATION DES ALLIAGES MÉTALLIQUES	107
4.5.3	PROBLÉMATIQUE ROHS DANS LE SPATIAL	109
4.6	COMPARAISONS SPECTROMÉTRIQUES	112
5	<u>PISTES D'AMÉLIORATIONS POSSIBLE</u>	115
5.1	REPRODUCTIBILITÉ DES MESURES	115
5.2	AMÉLIORATION DE LA CHAÎNE ÉLECTRONIQUE	120
5.3	UTILISATION D'UN PROCESSEUR DE SIGNAL NUMÉRIQUE	121
5.4	UTILISATION D'UN TUBE X HAUTE ÉNERGIE	122
6	<u>CONCLUSIONS</u>	123
7	<u>ANNEXE : MODE D'EMPLOI DU LOGICIEL DE MESURE DE COATINGS</u>	124
8	<u>ANNEXES : CODES SOURCES DES LOGICIELS DÉVELOPPÉS</u>	132
8.1	MESURE DE PLOMB DANS LES PEINTURES	132
8.1.1	LOGICIEL DE DÉPART (LEADPAINTCHECKERGENERICACQUISITION):	132
8.1.2	LOGICIEL D'ACQUISITION(MCA_X_LEADPAINT):	134
8.1.3	LOGICIEL DE TRAITEMENT (LEADANALYSE):	140
8.2	MESURE DU TITRE DE L'OR	144
8.2.1	LOGICIEL DE DÉPART (GENERICACQUISITION):	144
8.2.2	LOGICIEL D'ACQUISITION(MCA_X_GOLD):	145
8.2.3	LOGICIEL DE TRAITEMENT (GOLDANALYSE):	152
8.3	DÉTECTION DE L'INVAR	154
8.3.1	LOGICIEL DE DÉPART (ISINVARMAC_X):	155
8.3.2	LOGICIEL DE DÉPART (ISINVARANALYZE):	162
8.4	MESURE D'ÉPAISSEUR DES COATINGS	164

LISTE DES FIGURES

Figure 1 – Schéma du spectromètre APXS (source : site web du JPL).....	11
Figure 2 - APXS sur le Rover Sojourner (source : site web de la NASA)	11
Figure 3 - Evolution du coefficient d'absorption massique avec l'énergie du photon incident	16
Figure 4 - Intensité de fluorescence en fonction du numéro atomique.....	19
Figure 5 - Influence du temps mort sur la fréquence mesurée.....	23
Figure 6 - Intensité de fluorescence en fonction de l'angle.....	24
Figure 7 - Versions successives de l'appareil.....	26
Figure 8 - Spectre X produite le COOL-X d'Amptek	28
Figure 9 - Photo du COOL-X Amptek.....	29
Figure 10 - Spectre typique d'un tube à rayons X.....	31
Figure 11 - Coefficient d'absorption massique de l'Argon et de l'Helium en fonction de l'énergie	34
Figure 12 - Transmission de la fenêtre d'entrée du détecteur	35
Figure 13 - Film photographique comme détecteur de rayons X: la première radiographie.....	36
Figure 14 - Courbe de réponse en énergie d'une diode Si-PIN.....	40
Figure 15 - SDD linéaire	42
Figure 16 - SDD circulaire	43
Figure 17 - Principe de fonctionnement du SDD.....	45
Figure 18 - Efficacité quantique de conversion des photons jusqu'à 10 keV pour une zone de déplétion de 300 microns d'un SDD.....	46
Figure 19 - Efficacités quantique pour une zone de déplétion de 450 et 900 microns dans un SDD.....	47
Figure 20 - Influence de la température sur la résolution en énergie d'un SDD.	48
Figure 21 - Influence du shaping time sur le bruit.....	50
Figure 22 - Influence du flux incident sur la résolution d'un SDD.....	51
Figure 23 - Principe général de la chaîne d'acquisition électronique.....	53
Figure 24 - Principe du convertisseur courant - tension	53
Figure 25 - Convertisseur courant – tension utilisé dans le détecteur SDD	54
Figure 26 - Signal à la sortie de l'étage de conversion charge tension.....	55
Figure 27 - Détection du photon dans la zone de déplétion.....	56
Figure 28 - Schéma de principe du « pré-ampli ».....	57
Figure 29 - Signal de type "infinite cusp"	58
Figure 30 - Circuit différentiateur classique	60
Figure 31 - Undershoot de l'amplificateur	60
Figure 32 - Signal à la sortie de l'étage CR de l'amplificateur de mise en forme	61

Figure 33 - Influence du réseau de mise en forme CR-RC sur le rapport signal sur bruit.....	63
Figure 34 - Condensateur en sortie du montage CR-RC6	64
Figure 35 - Illustration de la dérive de la ligne de base sur un signal carré.....	64
Figure 36 - Problème de la restauration de la ligne de base avec un signal gaussien	65
Figure 37 - Dérive de la ligne de base pour un signal réel.....	66
Figure 38 - Correction de la dérive de la ligne de base.....	67
Figure 39 - Détails de la correction de la dérive de la ligne de base	67
Figure 40 - Mesure de la dérive de la ligne de base pour différentes fréquences et amplitudes.....	69
Figure 41 - Schéma de principe de l'amplificateur de mise en forme, première partie	70
Figure 42 - Schéma de principe de l'amplificateur de mise en forme, deuxième partie	71
Figure 43 - Différents éléments avant leur montage.....	75
Figure 44 - Support interne et batterie poignée.....	76
Figure 45 - Modèle CAO utilisé pour l'optimisation géométrique et la réalisation en prototypage rapide	77
Figure 46 - Modèle CAO: partie poignée	77
Figure 47 - Boîtier complet terminé.....	78
Figure 48 - Schéma général de l'appareil	79
Figure 49 - Spectre de XRF d'un échantillon de peinture avec 1mg/cm ² de Pb .	86
Figure 50 - Calibration avec un polynôme du second degré pour la Pb dans les peintures	88
Figure 51 - Couleur de l'or en fonction sa composition.....	90
Figure 52 - Interface utilisateur du logiciel GoldTester.....	91
Figure 53 - Interface utilisateur du logiciel IsInvar	93
Figure 54 - Intensité de fluorescence en fonction de l'épaisseur du coating.....	94
Figure 55 - Intensité de fluorescence calculée en "Net area"	95
Figure 56 - Intensité théorique de fluorescence en fonction de l'épaisseur du dépôt	97
Figure 57 - Définition des paramètres pour le choix automatique de le ROI...	100
Figure 58 - Algorithme de recherche de la ROI.....	101
Figure 59 - Raie du Ti à 4.511 keV pour des dépôts minces	103
Figure 60 - Principe des dépôts LIFT	104
Figure 61 - Mesure XRF de dépôts LIFT.....	105
Figure 62 - Image par microscopie électronique à balayage des dépôts LIFT .	107
Figure 63 - Algorithme de classification des 13 alliages métalliques	108
Figure 64 - Phénomène de "Whiskers" vu au microscope électronique	110

Figure 65 - Spectre XRF des connecteurs SWAP.....	111
Figure 66 - Comparaison spectrométrique pour l'échantillon NIST SRM 2573	112
Figure 67 - Comparaison spectrométrique pour une feuille d'or pur de 50 microns	113
Figure 68 - Comparaison spectrométrique pour un dépôt de Ti de ~3nm sur un substrat de Si	114
Figure 69 - Setup de mesure pour le monitoring du tube.....	117
Figure 70 - Spectre XRF pour l'étude de re-normalisation	118
Figure 71 - Effet de la période de re-normalisation	119
Figure 72 - ASIC Arquimea configuré en spectromètre de radiation	120

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 - Comparaison radio-isotope / tube X	30
Tableau 2 - Comparaison des principaux détecteurs X.....	44
Tableau 3 - Mesure de la BLR sur flux constant	80
Tableau 4 - Stabilité temporelle sur une longue période	81
Tableau 5 - Principales raies K et L du plomb.....	85
Tableau 6 - Résultats affichés par le logiciel GoldTester.....	92
Tableau 7 - Epaisseurs des dépôts LIFT par ajout de couches successives.....	106

1 Introduction

Le but de ce travail est la réalisation d'un spectromètre à fluorescence X portable. La fluorescence X (ou XRF pour X-Ray Fluorescence) est une technique de spectroscopie qui remonte à la première partie du XX^{ème} siècle, son étude détaillée fut notamment entreprise par Hevesy[1] dès 1932 afin de l'utiliser comme méthode d'analyse qualitative et quantitative.

Les appareils de XRF portables (Field Portable XRF ou FPXRF) sont commercialement disponibles depuis les années 90, les premiers modèles utilisaient des sources d'excitation à radio-isotopes, puis plus tard des tubes à rayons X miniature.

Récemment, une série d'avancées technologiques (développement de détecteurs X à semi-conducteur à haute résolution ne nécessitant pas de refroidissement à l'azote liquide, disponibilité de tube à rayons X miniature fiables, augmentation de la vitesse des convertisseurs analogique-numérique, possibilité d'embarquer une puissance de calcul importante) ont permis le développement rapide et l'amélioration de performances des FPXRF.

Ces derniers peuvent, dans bien des cas, remplacer les appareils de laboratoire et permettent donc d'envisager de nouvelles applications sur le terrain. Ce travail décrit la réalisation d'un de ces appareils.

1.1 Philosophie de développement

Ce projet a été développé de la manière suivante : un seul matériel est accompagné de plusieurs logiciels. L'idée est que le logiciel puisse permettre d'utiliser l'appareil pour différentes applications : mesures d'épaisseur de coatings, détection de dépassement du seuil légal de plomb dans les peintures...

Notre appareil n'est donc pas universel, il doit être adapté (en changeant de logiciel) à l'application voulue. Néanmoins, notre appareil peut-être utilisé en tant que spectromètre sans aucun logiciel particulier. L'utilisateur devra alors lui-même

interpréter le spectre obtenu. Pour faciliter cette tâche, on pourra utiliser un logiciel spécialisé de traitement de spectre XRF comme WinAxil[2]. Le Pr. Van Espen, l'auteur WinAxil, a montré[3] que notre appareil était compatible, pour le traitement des spectres, avec son logiciel.

1.2 Travaux précédents sources d'inspiration

Bien que la XRF ait été utilisée dans le spatial précédemment, ce n'est pas ce domaine qui fut la source d'inspiration principale de ce travail. Citons quand même l'instrument APXS (Alpha Proton X-Ray Spectrometer) utilisé sur les Rovers Martien Sojourner (Mission Mars Pathfinder), Spirit et Opportunity. Cet instrument est le successeur de ceux utilisés sur les sondes russes Vega et Phobos. L'instrument APXS utilise plusieurs sources radioactives de ^{244}Cm pour une activité totale de 30 mCi. L'instrument mesure les alphas rétrodiffusés et la XRF induite. La figure suivante montre le schéma de cet instrument.

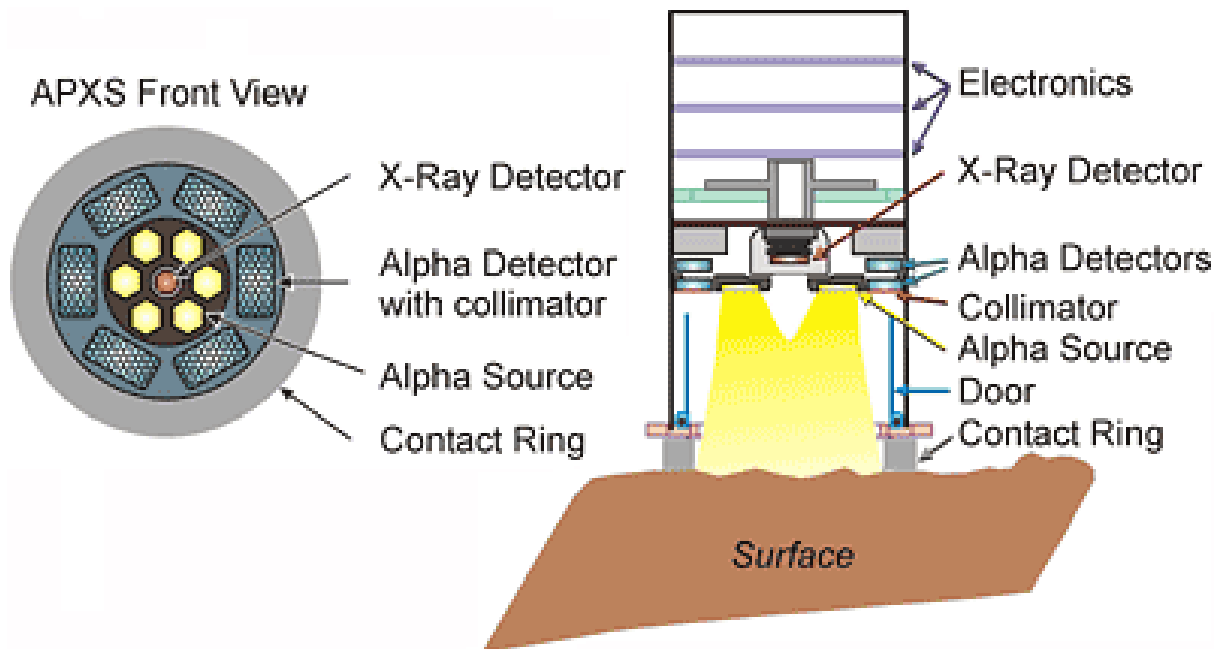


Figure 1 – Schéma du spectromètre APXS (source : site web du JPL)

L'image suivante montre l'APXS sur le Rover Sojourner pendant une mesure sur le rocher « Yogi » (image Nasa).



Figure 2 - APXS sur le Rover Sojourner (source : site web de la NASA)

L'idée de départ de ce projet était d'utiliser une source radio-isotope alpha pur (le ^{210}Po) comme source d'excitation pour obtenir des spectres PIXE (Proton Induced X-Ray Emission). Ce principe a été démontré par Pappalardo[4] en utilisant un détecteur Si(Li). Les détecteurs Si(Li) nécessitent un refroidissement à l'azote liquide, ce qui rend le système peu portable (nécessité d'utiliser un Dewar pour stocker l'azote liquide) et peu autonome (en fonction de la consommation d'azote liquide). Notre idée fut donc de remplacer le détecteur Si(Li) par un détecteur à semi-conducteur intégrant un refroidisseur Peltier afin de gagner en portabilité et en autonomie. Cette dernière étant uniquement limitée par la capacité de la batterie. Les travaux de Pappalardo se basaient sur l'utilisation d'une source de ^{210}Po . Le gros avantage du ^{210}Po est qu'il n'émet que des alpha d'une énergie de 5,407 MeV,

ce qui limite les contraintes de blindage, même en cas d'utilisation d'une source très active. De plus sa demi-vie de 138,4 jours permet une utilisation raisonnable de l'appareil. Enfin, bien que les mesures ne soient pas réalisées sous vide, nous espérons pouvoir obtenir des informations par Rutherford Back Scattering (RBS) en utilisant un détecteur PIPS. Les travaux de Doyle[5] ont montré que les mesures RBS à pression atmosphérique étaient possibles. De plus, il est courant de réaliser des mesures RBS à l'air avec un faisceau de particules qui sort d'un accélérateur, dans le cas par exemple d'échantillon de grande taille (par ex. en archéométrie[6]) L'extrême toxicité chimique et radiologique du ^{210}Po font que la source utilisée doit être scellée afin d'éviter toute contamination. La méthode d'encapsulation de la source doit néanmoins laisser passer les alphas. Ce problème a été résolu par le Commissariat à l'Energie Atomique (CEA) français à Saclay et à fait l'objet d'un brevet[7]. La source utilisée par Pappalardo est de ce type.

Nous nous sommes donc procuré une source de ce type, mais en raison de la législation en matière de radioprotection, nous avons dû nous limiter à une source de faible activité (20 μCi). Dès lors les temps de mesure pour obtenir un signal acceptable étaient de plusieurs dizaines de minutes.

De plus, dans la pratique, l'acquisition et le transport de sources de ^{210}Po nécessitent des démarches administratives assez lourdes. Dès lors ces trois éléments (temps de mesure long, fournisseur unique de la source à cause du brevet et lourdeurs administratives) nous ont fait rechercher d'autres sources d'excitations pour la XRF. L'apparition commerciale de tube à rayons X miniature a résolu notre problème. Les bases de notre projet étaient donc établies : tube à rayons X miniature et détecteur haute résolution à semi-conducteur refroidi par Peltier.

2 Principes physique de base

Ce chapitre va rappeler quelques points de théorie de la fluorescence X et détailler les choix de design utilisés pour notre instrument.

2.1 Interactions rayons X – matière

Comme le système développé dans le cadre de ce travail se base sur la mesure de l'énergie des rayons X par un détecteur fixe de petite taille, nous passerons sous silence la cristallographie qui se base sur la diffraction et qui a donc besoin d'un détecteur de type imageur ou de système de déplacement du détecteur.

De même comme notre travail se concentre sur la partie rayons X du spectre électromagnétique, nous ne nous intéresserons pas aux nombreuses possibilités de spectroscopie utilisant des rayonnements électromagnétiques autres que les rayons X.

Dans le cas des rayons X, lorsque des photons interagissent avec la matière, les principaux phénomènes qui se produisent sont :

- Diffusion de Rayleigh (ou diffusion élastique) : le rayonnement incident est dévié sans perdre d'énergie. On peut schématiser ce phénomène comme suit : le champ électrique oscillant que constitue le rayonnement électromagnétique va déformer le nuage électronique des atomes, le centre de masse des charges négatives va donc osciller par rapport au noyau positif, ce dipôle oscillant sera donc la source d'un rayonnement électromagnétique dit de Rayleigh.
- Diffusion Compton (ou diffusion inélastique) : le rayonnement incident cède une partie de son énergie à un électron faiblement lié.

Dans ce cas, le rayonnement voit sa longueur d'onde augmenter (perte d'énergie).

Ces deux phénomènes (Compton et Rayleigh) ne provoquent pas l'absorption du rayonnement incident. A basse énergie, la diffusion de Rayleigh domine, l'effet Compton devient prépondérant quand l'énergie augmente. Par exemple, pour le plomb, la diffusion de Rayleigh domine pour des énergies inférieures à 10^5 eV[8].

- Si l'énergie du rayonnement incident n'est pas trop grande (c.-à-d. inférieur à l'énergie nécessaire pour extraire un électron, typiquement quelques eV), il peut amener un ou des électrons de l'atome cible dans un (des) état(s) d'énergie(s) supérieur(s), l'atome est alors excité.
- Si l'énergie est suffisante, on aura une ionisation, appelée effet photoélectrique dans le cas d'un rayonnement incident électromagnétique. Dans ce cas un électron est éjecté

Dans les deux phénomènes précédents le rayonnement incident est absorbé par la cible. Notons aussi que d'autres phénomènes peuvent intervenir lorsque des rayons X ou gamma interagissent avec la matière : effet Auger, création de paires ..., mais comme ces phénomènes sortent du domaine de la XRF ils ne seront pas détaillés ici

D'une manière générale, on notera que l'absorption des rayons X par la matière est gouvernée par la loi[9] (cas d'un faisceau incident mono-énergétique non divergent traversant une cible mince) :

$$I = I_0 e^{-\mu^* x} \quad (1)$$

Avec I_0 et I respectivement l'intensité du faisceau incident et du faisceau atténué après passage dans la cible mince d'épaisseur x . μ^* est le coefficient d'atténuation linéaire (en cm^{-1}), il est donné par l'équation suivante :

$$\mu^* = \sigma_{tot} \rho \frac{N_0}{A} \quad (2)$$

Avec σ_{tot} (cm²/atome) la section efficace totale d'interaction d'un photon avec la cible, ρ (g/cm³) la densité du matériau composant la cible. N_0/A est le nombre d'atomes/g avec N_0 le nombre d'Avogadro (6.023×10^{23}) et A le poids atomique. σ_{tot} est donné par l'équation suivante :

$$\sigma_{tot} = \tau + \sigma_R + \sigma_C + \dots \quad (3)$$

Avec σ_R et σ_C les sections efficaces de diffusion Rayleigh et de diffusion de Compton. τ est la section efficace totale d'absorption photoélectrique, donnée par :

$$\tau = \tau_K + \tau_L + \dots \quad (4)$$

Avec τ_K la section efficace d'absorption photoélectrique pour les électrons de la couche K, τ_L la section efficace d'absorption photoélectrique pour les électrons de la couche L,

La Figure 3 montre [10] la variation de la section efficace du coefficient d'absorption massique μ avec l'énergie dans le cas de quelques atomes. Le coefficient d'absorption massique est lié au coefficient d'absorption linéaire par la formule suivante :

$$\mu^* = \mu \rho \quad (5)$$

On voit donc grâce aux équations 5 et 2 que la section efficace totale d'interaction est proportionnelle au coefficient d'absorption massique.

Les variations brusques correspondent aux énergies de liaison des électrons des différentes couches.

Lorsqu'un des électrons des couches internes est éjecté, sa place laissée vacante peut-être comblée par un électron venant d'une couche supérieure, la transition se fait avec émission d'un photon dont l'énergie correspond à la différence d'énergie entre les deux couches électroniques impliquées. C'est ce photon émis qui sera étudié en XRF.

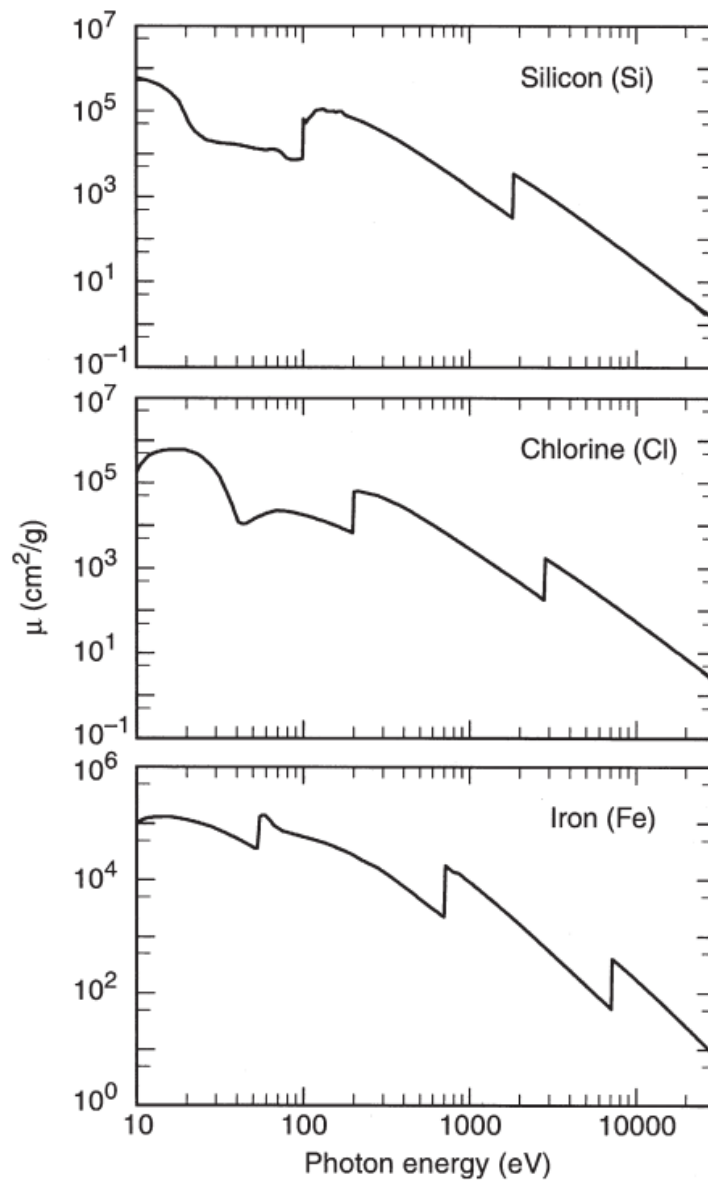


Figure 3 - Evolution du coefficient d'absorption massique avec l'énergie du photon incident

2.2 Position des pics de fluorescence X

Les niveaux d'énergies des électrons étant quantifiés, l'énergie du photon XRF émis est donnée par la différence d'énergie entre les deux niveaux impliqués dans la transition. L'énergie de chacun des niveaux est donnée par la formule suivante[9,p9] :

$$\frac{E}{Rh} = \frac{(Z - S_{n,l})^2}{n^2} + \alpha^2 \frac{(Z - d_{n,l,j})^2}{n^3} \left(\frac{1}{l + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4n} \right) - \alpha^2 \frac{(Z - d_{n,l,j})^4}{n^3} \frac{j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)}{2l(l + \frac{1}{2})(l+1)} \quad (6)$$

Avec h la constante de Planck, n le nombre quantique principale, l le nombre quantique azimutal, s le nombre quantique de spin, j le nombre quantique du moment angulaire total ($\mathbf{j}=\mathbf{l}+\mathbf{s}$). $S_{n,l}$ et $d_{n,l,j}$ des constantes d'écrans qui doivent être introduites pour tenir compte des autres électrons. R est la constante de Rydberg (valable pour les éléments de $Z>5$) et α la constante de structure fine donnée par

$$\alpha = \frac{2\pi e^2}{hc} \quad (7)$$

avec e la charge de l'électron et c la vitesse de la lumière.

Les modèles théoriques sont basés sur la mécanique quantique et notamment sur les règles de transitions interdites et autorisées ($\Delta l = \pm 1, \Delta j = 0$ ou ± 1). Il existe des raies qui ne répondent pas à ces règles, mais leurs intensités sont très faibles et elles sont donc peu utilisées en XRF.

Terminons en signalant que l'énergie de fluorescence des atomes est très peu affectée par leur environnement moléculaire. En effet, les électrons impliqués dans la XRF sont des électrons des couches internes et non les électrons de valence, qui

eux interviennent dans les liaisons chimiques. Ceci n'est pas tout à fait vrai pour les électrons des couches K des éléments légers et des couches L et M des éléments plus lourds. Les effets peuvent être de trois types : changement d'énergie de la fluorescence, changement de l'intensité et distorsion de la forme du pic dans le spectre. Les changements d'énergie sont de l'ordre de quelques eV[9,p9] , donc largement inférieur à la résolution en énergie de notre appareil (~136 eV), de même la distorsion de la forme du pic sera trop faible pour être vue avec notre appareil. La diminution d'intensité sera « noyée » dans les effets de matrice.

2.3 Intensité des pics de fluorescence X

En raison des transitions non radiatives (principalement les émissions d'électrons Auger, des électrons émis grâce à l'énergie qu'ils ont acquis lors de la désexcitation de l'atome), toutes les désexcitations ne produisent pas un photon X. Il existe des modèles théoriques qui permettent de calculer les intensités de fluorescence X, mais dans la pratique, ce sont des données mesurées expérimentalement qui sont le plus souvent utilisées[9,p14]. La figure suivante[11] montre l'évolution de l'intensité des séries K, L et M en fonction du numéro atomique.

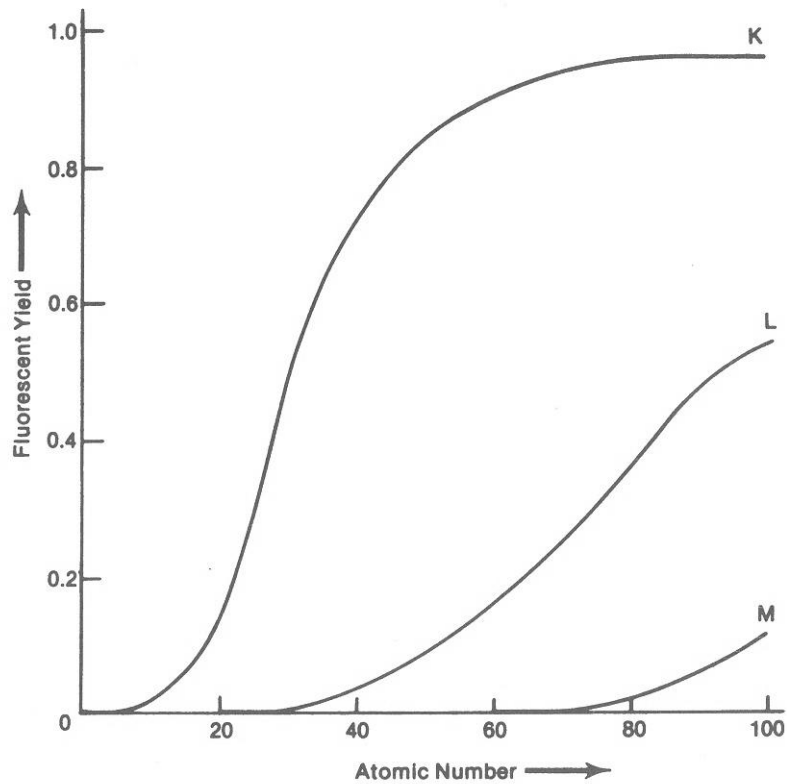


Figure 4 - Intensité de fluorescence en fonction du numéro atomique

On peut aussi utiliser des expressions analytiques empiriques tel que[12] :

$$\omega_K = 3.3704 \times 10^{-1} - 6.0047 \times 10^{-2} \times Z + 3.3133 \times 10^{-3} \times Z^2 - 3.92154 \times 10^{-5} \times Z^3 \quad (8)$$

Pour la couche K avec ω_K défini comme suit

$$\omega_K = \frac{I_k}{n_k} \quad (9)$$

Avec I_k le nombre total de photons de fluorescence émis par l'échantillon et n_k le nombre de vacances dans la couche k.

La Figure 4 permet de voir une des principales limitations de la fluorescence X, les éléments légers ont des faibles intensités de fluorescence. La XRF n'est donc pas la méthode de choix pour la détection d'atomes très légers.

Ce problème pour les éléments légers est encore accentué par deux autres phénomènes :

- les fluorescences des éléments légers se passent à basse énergie, là où les raies sont les plus nombreuses (voir par ex. [10,table 1-2]). Il est donc difficile de les distinguer parmi le nombre important des autres raies (autres atomes de la cible mesurée, composants de l'appareil, gaz atmosphériques)
- la fluorescence à basse énergie des atomes légers est aussi difficile à mesurer à cause de l'absorption par l'Ar de l'air, de la fenêtre du détecteur, du fait que le détecteur n'est pas sensible aux très basses énergies (principalement à cause du bruit thermique/électronique)

D'une manière générale, plus l'élément est lourd, plus la XRF pourra le détecter (et le quantifier) facilement. Le problème pratique est pour les éléments lourds, avec des raies de XRF bien espacées à hautes énergies, de disposer d'une source d'excitation assez énergétique et d'un détecteur capable de mesurer, avec une précision suffisante, l'énergie élevée des ces photons X de fluorescence.

2.4 Phénomènes particuliers

La spectrométrie XRF est sujette à beaucoup de phénomènes particuliers. Sans être exhaustif, citons en quelque uns qui ont influencé la réalisation de l'appareil présenté dans ce travail.

2.4.1 Effets de matrice

La quantité de photons d'excitation qui va atteindre l'atome que l'on souhaite étudier va dépendre de la matrice dans laquelle il se trouve. Si l'atome étudié ne se trouve pas en surface, les atomes de la matrice présents entre lui et la source d'excitation vont absorber une partie du faisceau incident. Le nombre de photons X sera donc moindre. De plus les atomes de la matrice vont, eux-aussi, produire de la XRF qui va, à son tour, servir de source de photons pour exciter l'atome étudié. Il recevra donc moins de photons d'excitation que si il était seul présent (ou présent en surface) et il recevra, en plus d'autres photons X dont l'énergie ne sera pas la même (l'énergie sera celle des différentes fluorescences induites dans le matrice) que ceux de la source.

De la même manière, les photons de fluorescence produits par l'atome étudié pourront, totalement ou en partie, être réabsorbés par la matrice si il ne se trouve pas en surface.

Pour toutes ces raisons, il est difficile de réaliser des mesures quantitatives précises d'un atome donné lorsque la matrice qui le contient est variable (par contre, si la matrice est fixe, une calibration initiale permet des mesures très précises). C'est une des raisons qui fait que la XRF n'est pas une méthode « magique » que certains voudraient pour quantifier avec une grande précision n'importe quel atome dans n'importe quelle matrice.

2.4.2 Sensibilité à basse énergie

Comme expliqué au paragraphe 2.3, c'est à basse énergie que le nombre de raies de fluorescence est le plus nombreux. Ceci ajouté au fait que les raies ont une largeur naturelle et que le spectromètre a une résolution en énergie donnée, fait qu'à basse énergie, les très nombreuses raies de fluorescence se recouvrent parfois. De plus, la génération thermique d'électrons dans le détecteur contribue à un bruit à très basse énergie.

Le bruit (ou les raies nombreuses mais peu intéressantes) à basse énergie peut être ignoré lors de la numérisation du signal grâce au seuil de l'analyseur multi canal.

2.4.3 Sensibilité à haute énergie

En plus de pouvoir disposer d'une source d'excitation assez énergétique pour exciter les raies de fluorescence à hautes énergies, il faut disposer d'un détecteur capable de mesurer l'énergie des photons. Ce n'est pas toujours possible car pour que l'on puisse mesurer l'énergie d'un photon X avec précision, il faut qu'il dépose toute son énergie dans le détecteur. On doit donc disposer d'un détecteur d'assez grande taille pour arrêter le photon X.

2.4.4 Pile-up et temps mort

Comme pour la spectrométrie gamma, le détecteur utilisé en XRF est sujet au phénomène de temps mort, c'est le temps pendant lequel l'ensemble du spectromètre n'est pas à même de traiter correctement l'arrivée d'un photon, soit à cause du pile-up, soit pour une autre raison (par exemple la saturation d'un ampli). Le pile-up peut se schématiser comme suit : lorsqu'un deuxième photon arrive dans le détecteur avant que le traitement du premier ne soit complètement terminé, leur signaux vont se superposer et provoquer un signal double (ou triple si trois photons se suivent rapidement), ce signal sera inexploitable. Ce phénomène est dû au fait que les signaux analogiques de l'amplificateur de mise en forme (voir chapitre 3.5.3) ont une certaine durée, de même le temps de collection des charges dans le détecteur n'est pas nul.

Comme la XRF est un phénomène qui suit la statistique de Poisson, le moment d'émission du photon de XRF est aléatoire et il est donc toujours possible qu'un deuxième photon arrive dans le détecteur avant que le premier ne soit complètement traité ou pendant un temps mort.

Si on considère que les temps morts (ou pile-up) sont cumulatifs (extendable dead time), on peut montrer[13] que le taux de comptage mesuré en fonction du taux de comptage réel suit la courbe suivante :

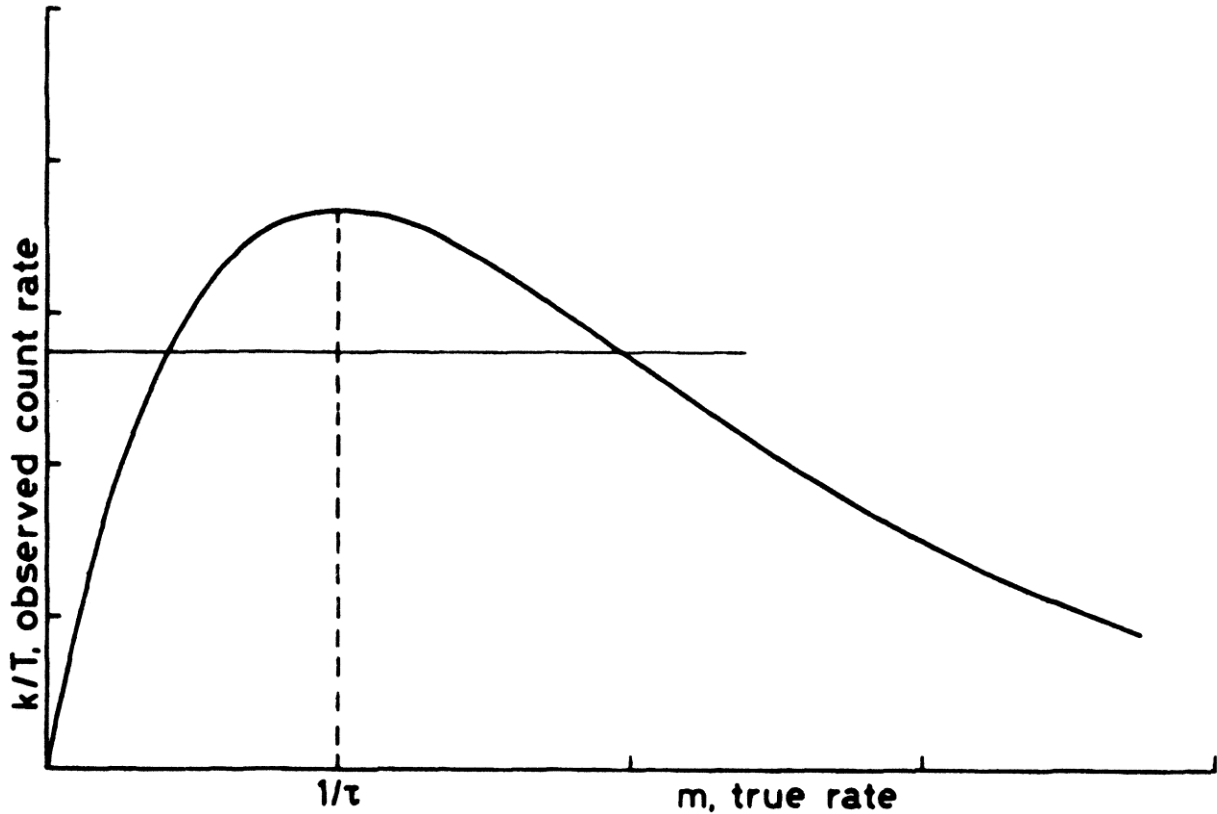


Figure 5 - Influence du temps mort sur la fréquence mesurée

avec τ le temps mort qui suit le traitement d'un évènement, k le nombre d'évènements mesurés par le système, T la durée de la mesure (donc k/T est la fréquence des évènements mesurés) et m la fréquence réelle des évènements. On voit que pour que la fréquence mesurée augmente lorsque la fréquence réelle augmente, on doit se trouver dans la partie gauche du graphique, c.-à-d. satisfaire à

$$m < \frac{1}{\tau} \quad (10)$$

Pour cela on doit avoir le τ le plus petit possible, dans notre cas il s'agit du shaping time (voir chapitre 3.5.3.1) et du temps de conversion du convertisseur analogique-numérique de l'analyseur multi-canal. Pour une valeur de τ donnée, on peut aussi satisfaire à l'inéquation précédente en diminuant le flux de photons (donc la valeur de m) qui atteint le détecteur. Il y a deux moyens simples d'y arriver en XRF:

- Éloigner le détecteur de l'échantillon à analyser (diminution du flux proportionnelle à l'inverse du carré de la distance).
- Diminuer l'intensité de la fluorescence X en diminuant l'intensité de la source d'excitation, dans notre cas l'intensité du tube X c.-à-d. son courant.

2.4.5 Géométrie d'émission

L'émission de photons dans la XRF n'est pas isotrope, il faut donc en tenir compte pour la position du détecteur afin d'obtenir le meilleur signal en tenant compte des contraintes géométriques inhérentes à un appareil portable. La figure suivante [9,p7]. montre l'intensité d'émission en fonction de l'angle pour différentes épaisseurs de la cible (de l'aluminium).

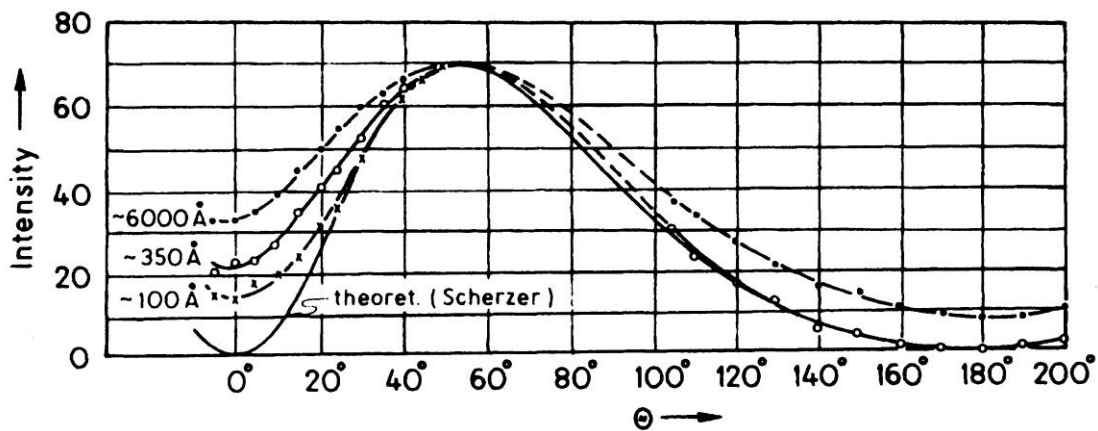


Figure 6 - Intensité de fluorescence en fonction de l'angle

Nous avons choisi de positionner notre détecteur à 45° par rapport au faisceau incident. Nous sommes ainsi très proche du maximum d'intensité, surtout pour des cibles épaisses, ce qui sera la principale utilisation de notre appareil.

3 Contraintes et choix des éléments pour la réalisation de l'appareil

Dans ce chapitre nous décrivons les contraintes et justifions le choix des différents éléments pour la réalisation pratique de l'appareil de XRF. Ce processus n'a pas été direct et des essais erreurs ont permis d'améliorer les choses. A titre d'illustration, la figure suivante montre trois réalisations successives de l'appareil.



Figure 7 - Versions successives de l'appareil

3.1 Spectroscopie à dispersion d'énergie ou à dispersion de longueur d'onde

Il existe deux possibilités pour faire une mesure d'énergie des rayons X en XRF : la dispersion en énergie (Energy Dispersive X-Ray Fluorescence ou EDXRF) ou la dispersion en longueur d'onde (Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence ou WDXRF). La première se base sur la perte d'énergie du photon X dans un détecteur (Si(Li), Si-PIN, SDD ...) et l'analyse du signal de ce dernier pour obtenir un spectre en énergie. La seconde utilise le principe de diffraction des ondes par un réseau (comme en lumière visible) pour mesurer l'énergie grâce à un détecteur mobile (ou plus souvent, le réseau pourra effectuer une rotation autour d'un axe et

le détecteur sera fixe), la position angulaire du faisceau diffracté permettant de calculer son énergie. Dans la pratique, on utilisera un cristal à la place du réseau car la distance entre les plans (ou mailles) du cristal sont de l'ordre de grandeur nécessaire à la diffraction des rayons X.

En matière de résolution, l'avantage va à la WDXRF. Pour peu que les déplacements mécaniques soit précis, on peut atteindre une résolution de $\sim 5\text{eV}$ voir moins pour les meilleurs appareils de laboratoire. En EDXRF, les bons détecteurs permettent d'atteindre typiquement 130 eV.

Du point de vue intensité de la fluorescence mesurée, l'avantage va à l'EDXRF car dans le cas de la WDXRF, le cristal de diffraction n'a un rendement que de l'ordre du pourcent.

Dans le cas d'un appareil portable, il serait assez difficile de pouvoir utiliser des mécanismes de déplacement très précis de petite taille qui résisterait aux manipulations de l'appareil sans atteindre un coût très important.

Donc malgré l'avantage indéniable de la WDXRF en ce qui concerne la résolution spectrale, nous avons choisi d'utiliser le principe d'EDXRF pour notre appareil. De plus l'avantage de la WDXRF de pouvoir mesurer des photons de plus hautes énergies ne nous concerne pas car nous utilisons un tube X de 35 kV comme source d'excitation, ce qui limite l'énergie de la XRF que nous pourront induire.

3.2 Source d'excitation

Dans le cadre de la réalisation d'un appareil portable, nous ne pouvons bien sur pas utiliser des sources fixes comme un accélérateur de particules (en utilisation directe du faisceau comme en PIXE par exemple, ou en utilisation indirecte du rayonnement X produit par effet synchrotron). Bien qu'il soit en théorie possible d'utiliser un faisceau d'électrons, ce type d'excitation n'est pas utilisable dans le cadre de test non destructif (Non Destructive Testing ou NDT). Nous souhaitons pouvoir utiliser notre appareil pour les mesures d'épaisseur de coatings, utilisés notamment en optique, et le test doit donc être non destructif.

Citons aussi pour mémoire les étincelles comme source d'excitation (par exemple le Metal Scan « A » de chez Angström Inc.). Ces dernières ne permettent évidemment pas des tests non destructifs et les spectres émis se situent principalement dans le visible et vu la brièveté du phénomène, si il y a des photons X produits, leur nombre est trop faible pour donner un signal suffisant dans un détecteur de petit dimension.

Il existe une possibilité[14] d'utiliser des cycles de réchauffements refroidissements dans un cristal pyroélectrique (un matériau pyroélectrique est un matériau dans lequel un changement de température entraine une variation de polarisation électrique) pour créer des champs électrique localement intenses capable d'accélérer des électrons. Lorsque ceux-ci sont arrêtés, des rayons X sont produits (comme dans un tube à rayons X, voir chapitre suivant).

La figure suivante montre le spectre, cumulé sur 90 cycles de réchauffements refroidissements, des photons X produits avec ce type de dispositif (source Amptek).

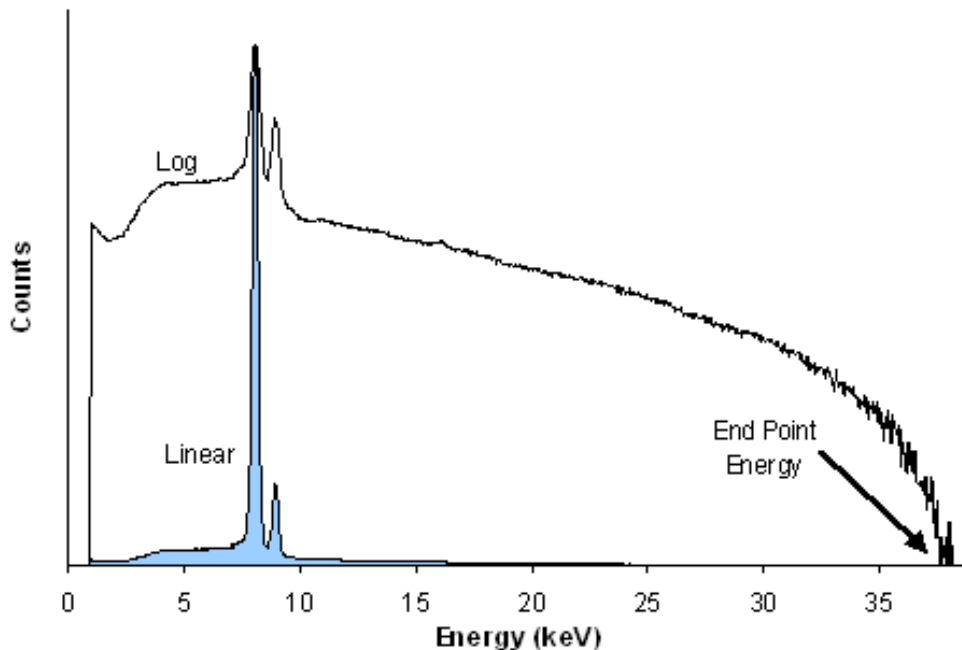


Figure 8 - Spectre X produite le COOL-X d'Amptek

Ce type de dispositif est très compact (de la taille d'un composant électronique de boîtier TO-8, voir figure suivante) et consomme très peu d'électricité (moins de 300 mW). Ce type de dispositif est disponible commercialement (COOL-X d'Amptek).



Figure 9 - Photo du COOL-X Amptek

Il est possible d'utiliser ce dispositif pour la réalisation d'un spectromètre[15]. Le fait qu'il faille attendre plusieurs cycles pour obtenir suffisamment de rayons X pour avoir un signal XRF satisfaisant est néanmoins un problème car les cycles font de 2 à 5 minutes. Il est plus simple avec un tube à rayons X, d'augmenter le courant (dans la limite du courant maximum acceptable pour le tube). Ceci étant dit, l'utilisation de plusieurs composants COOL-X assemblés dans une géométrie appropriée pourrait être une bonne piste pour la XRF portable.

Dans la pratique les deux seules sources d'excitation facilement utilisables pour un appareil portable sont les radio-isotopes et les tubes X miniatures. Il y a quelques années (avant 2001) les appareils portables utilisaient uniquement des sources d'excitation à radio-isotopes, bien que ce type d'appareils soit toujours disponibles (série Niton XLi par exemple), ils sont en perte de vitesse par rapport aux appareils à tube à rayons X pour des raisons évidentes de gestions des sources radioactives (contraintes légales, blindage, accréditation et formation du personnel, stockage de

l'appareil, recyclage en fin de vie...). On peut résumer les avantages et inconvénients des sources à radio-isotopes par rapport aux tubes X de la manière suivante.

	Source radio-isotope	Tube X
Autonomie	Plus importante car pas d'alimentation électrique	Moins importante car alimentation du tube X
Sécurité en fonctionnement	Blindage nécessaire (rayonnement gamma)	Peu de blindage car X de faible énergie
Sécurité à l'arrêt	Problème de la présence de source radioactive	Pas de problème
Intensité de la source	Peut être très intense mais tenir compte de la législation et de la disponibilité	Limitée par les tubes X portables existants
Temps de mesure	Long si source peu active	Dépend de l'intensité du tube
Sensibilité fonction du numéro atomique	Fixe, dépend du spectre d'émission de la source choisie	Peut être ajustée avec la tension du tube
Usure de la source	Indépendante de l'utilisation	Pas d'usure si on ne l'utilise pas

Tableau 1 - Comparaison radio-isotope / tube X

Pour notre appareil, nous avons choisi d'utiliser un tube X.

3.3 Fonctionnement d'un tube à rayons X

Le principe de fonctionnement du tube X est le suivant: une cathode est chauffée et des électrons sont thermo émis. Ceux-ci sont accélérés par une différence de potentiel et viennent s'arrêter brutalement sur une anode. La décélération des

électrons produit un rayonnement de freinage (Bremsstrahlung) qui sert de source de rayons X. L'anode produira aussi des rayons X (sous formes de raies mono énergétiques) produites par le même type de phénomène que la XRF, à cause de l'excitation provoquée par l'impact du faisceau d'électrons, on les appelle raies caractéristiques de l'anode.

Les paramètres importants sont donc la tension d'accélération entre l'anode et la cathode, c'est elle qui fixera l'énergie des rayons X produits et l'intensité du courant d'électrons accélérés. L'intensité du flux de rayons X produit sera proportionnelle à ce courant. Le spectre des rayons X à la sortie du tube sera semblable à celui illustré sur la figure suivante [16].

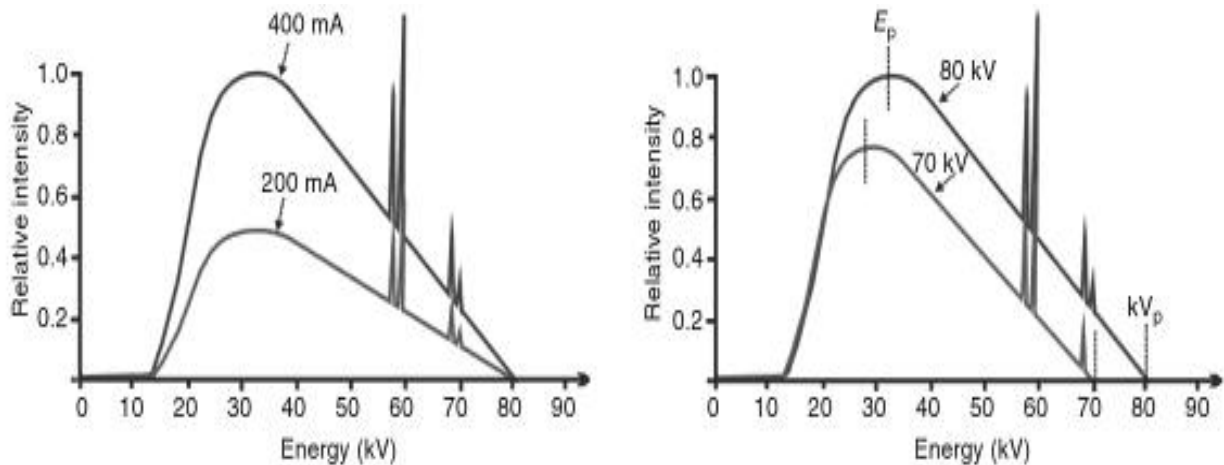


Figure 10 - Spectre typique d'un tube à rayons X

Sur la figure précédente, la partie gauche montre l'influence du courant du tube sur le spectre émis et la partie droite montre l'influence de la tension du tube sur le spectre émis. Sur la partie gauche de la figure, la tension d'accélération est de 80 kV. En vertu du principe de conservation de l'énergie, il est normal que les photons produits aient une énergie inférieure ou égale à 80 keV. Notons que le maximum d'intensité du spectre se situe approximativement à la moitié de la tension d'accélération. D'où la règle empirique en XRF: si l'on veut exciter une raie de

fluorescence à l'énergie E (en keV), on réglera la tension d'accélération du tube X à $2.E$ kVolts.

Il sera de toute façon impossible d'exciter des raies de fluorescence dont l'énergie est supérieure à la tension d'accélération du tube, dans notre cas 35 kV (tube Moxtek Miniature Bullet). L'avantage de l'utilisation d'un tube X miniature est que vu son faible courant (100 μ A maximum dans notre cas) et la faible tension d'accélération (35 kV maximum dans notre cas), il n'y a pas besoin de tous les « raffinements » (anode tournante, bain d'huile, fenêtre latérale, filtres ...) présents sur les modèles plus gros.

Il existe aussi d'autres modèles de tubes X miniatures disponibles commercialement, par exemple :

- Amptek Mini-X avec une tension maximum de 50 kV et un courant de 5 μ A à 200 μ A, une anode en Ag ou en Au et un poids (haute tension comprise) de 360 g.
- Moxtek MAGNUM avec une tension maximum de 50 kV et un courant maximum de 200 μ A, une anode en Ag, W, Au, Pd, Ta ou Rh et un poids (haute tension comprise) de 350 g.
- Amptek Eclipse-III avec une tension maximum de 30 kV et un courant maximum de 100 μ A, une anode en Ag et un poids (haute tension comprise) de 300 g.
- Oxford instrument Optima 98017 avec tension maximum de 45 kV et un courant maximum de 45 μ A, une anode en Rh et un poids (haute tension comprise) de 350 g.

Notons que la disponibilité commerciale de tubes X « transportable » de très haute énergie permet d'envisager (moyennant l'utilisation d'un détecteur adéquat), la détection des raies jusqu'à 160 keV (par ex. GemX-160 de X-RIS, 14 kg batterie incluse).

3.4 Détecteurs de rayons X

Pour réaliser un spectromètre EDXRF il faut bien sûr un détecteur capable de mesurer l'énergie des photons X de fluorescence. Ce chapitre va expliquer le choix du détecteur et les paramètres importants à prendre en compte.

3.4.1 Absorption dans l'air et dans la fenêtre du détecteur

Les photons de XRF doivent traverser l'atmosphère ambiante et la fenêtre d'entrée du détecteur avant d'atteindre la zone sensible de celui-ci. L'air ambiant contient de l'Ar (0.934% en volume[17]) or celui-ci absorbe les photons X de basse énergie.

Si on souhaite observer des fluorescences à basse énergie, on remplacera l'Ar atmosphérique en injectant un balayage par flux (flushing) d'He entre le spectromètre et l'échantillon.

La figure suivante montre le coefficient d'absorption massique (en cm^2/g) de l'Ar et de l'He en fonction de l'énergie[18], on peut voir que l'He est 100 à 1000 fois plus « transparent » aux rayons X que l'Ar pour les rayons X de basse énergie (entre 1 et 10 keV).

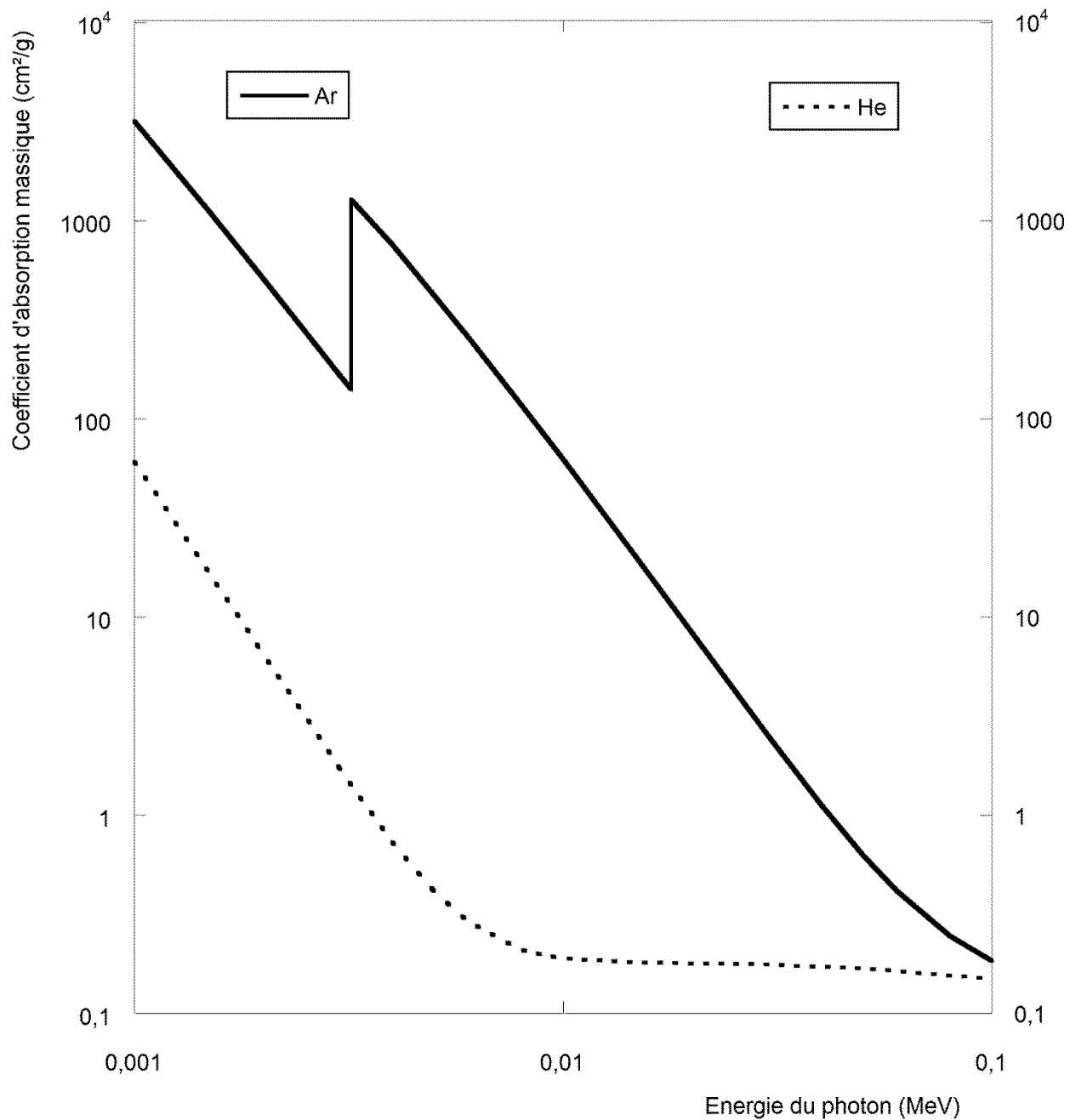


Figure 11 - Coefficient d'absorption massique de l'Argon et de l'Helium en fonction de l'énergie

Le détecteur de rayons X utilisé est refroidi par un Peltier. Pour éviter la condensation de l'humidité de l'air, il est scellé dans un boîtier rempli d'une atmosphère neutre (azote sec). Le passage des photons se fait via un collimateur en Zr avec une fenêtre en DuraBerylium[®] de 8 μm d'épaisseur. La figure suivante [19] donne la courbe de transmission de cette fenêtre.

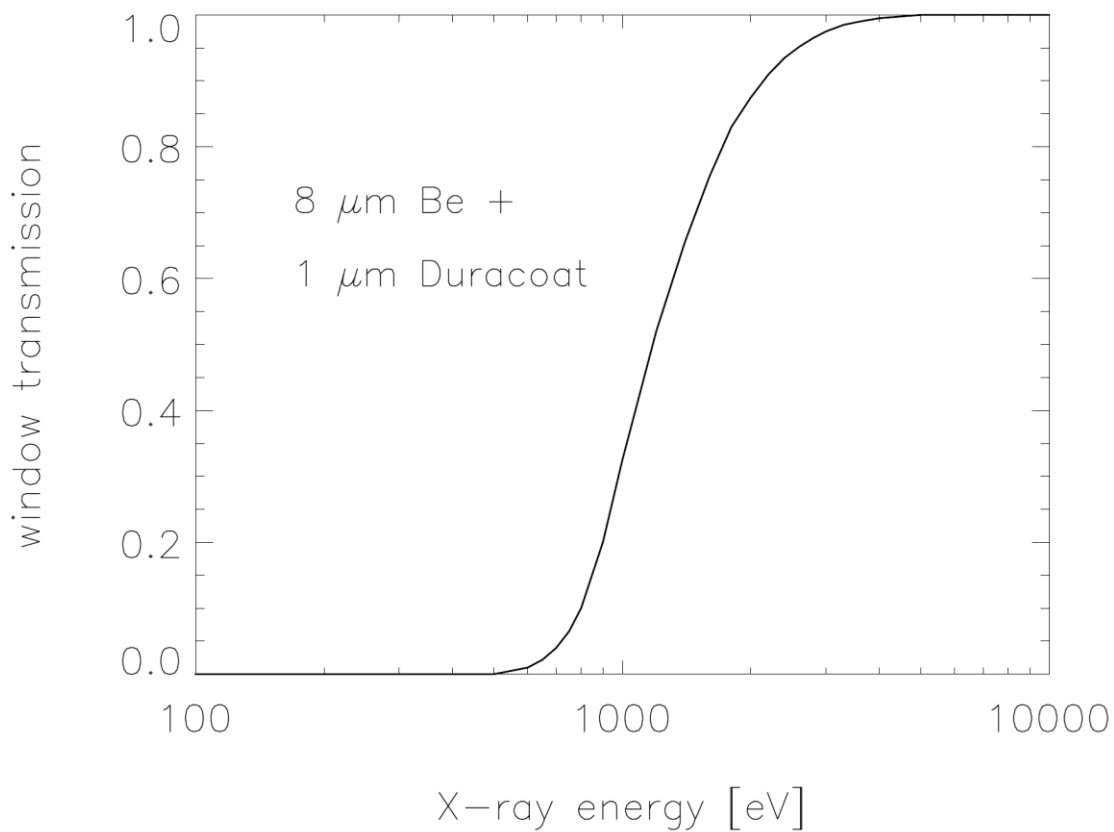


Figure 12 - Transmission de la fenêtre d'entrée du détecteur

Cela montre une fois de plus que la réponse en énergie du spectromètre est mauvaise à basse énergie (même si elle est un peu améliorée par le flushing à l'He).

3.4.2 Principes physiques de détection

Dans ce chapitre nous allons donner les principes physiques de fonctionnement des principaux détecteurs de rayons X. Le but est de montrer la pertinence du choix de notre détecteur sans rentrer dans le détail de la physique de tous les détecteurs.

3.4.2.1 Films photographiques

Historiquement les films photographiques furent les premiers à être utilisés comme détecteur de rayons X. Wilhelm Röntgen qui « découvrit » les rayons X (en réalité, il ne les a pas découverts mais fut le premier à les étudier en détails) en 1895 utilisa d'ailleurs déjà un film photo la même année pour réaliser une radiographie [20] de la main de sa femme (voir figure suivante).



Figure 13 - Film photographique comme détecteur de rayons X: la première radiographie

Il est remarquable que plus d'un siècle plus tard les films photographiques soient encore parfois utilisés en radiographie. Les films sont évidemment des imageurs et ne peuvent donc pas être utilisés pour mesurer directement l'énergie des rayons X. Il serait néanmoins possible de les utiliser en WDXRF mais l'étape chimique de développement photographique ne permet pas une utilisation pratique.

3.4.2.2 Dispositif à transfert de charge

Mieux connu sous leur abréviation CCD (Charge-Coupled Device), ce type de capteur d'image est devenu l'un plus répandu actuellement. Bien qu'il existe des CCD sensibles aux rayons X (par détection directe ou indirecte via un écran phosphorescent), le problème est le même que pour les films photographiques, on devrait les utiliser dans un spectromètre de WDXRF pour pouvoir les utiliser.

3.4.2.3 Microcalorimètre

En 1996, Irwin[21] a développé un microcalorimètre pour mesurer l'énergie des rayons X. Le principe de fonctionnement se base sur la mesure de l'énergie déposée par le photon X dans un film mince supraconducteur se trouvant au seuil de la transition supraconductrice (à ~ 100 mK). Les très faibles variations de température induites par les rayons X provoquent une variation de la résistance, laquelle est mesurée, via la variation de courant, par un dispositif SQUIDS (par mesure du champ magnétique induit par le courant). Les derniers développements permettent d'obtenir des détecteurs de rayons X avec une résolution de 2.4 eV (mesurée à 5.9 keV[22]). Pour atteindre les températures de fonctionnement on doit utiliser de l'hélium liquide, ce qui rend ce type de détecteur difficilement utilisable dans un appareil portable. De plus, vu la petite taille du détecteur, la gamme d'énergie se limite à quelques keV. Notons aussi que ce type de détecteur a aussi été développé pour une utilisation dans le spatial avec un imageur/spectromètre avec une résolution de 2.5 eV[23].

Thèse de doctorat présentée par Alain Carapelle

3.4.2.4 Détecteur à scintillation

Les détecteurs à scintillation sont généralement utilisés en spectrométrie gamma. Le principe de fonctionnement se base sur le fait que certains matériaux émettent un flash lumineux lorsqu'ils sont frappés par un rayonnement ionisant ou une particule. Le scintillateur est connecté à tube photomultiplicateur (PM) dont la photocathode (couplée optiquement via un joint optique au scintillateur) produit des électrons. Ceux-ci seront multipliés par les dynodes successives du PM, fournissant en sortie un signal (une charge électrique) qui sera proportionnelle à l'énergie déposée dans le détecteur par l'évènement ionisant (le nombre de photons de scintillations étant proportionnel à l'énergie déposée, le nombre d'électrons produits par la photocathode et le signal en sortie du PM garderont la proportionnalité). Leur encombrement, leur poids et leur mauvaise résolution en énergie ne les rendent pas intéressants pour un appareil EDXRF portable haute résolution.

3.4.2.5 Détecteurs à semi-conducteur ultra-pur

Dans un semi-conducteur, l'épaisseur de la zone de déplétion est donnée [24,p415] par :

$$d = \sqrt{\left(\frac{2\varepsilon V}{eN}\right)} \quad (11)$$

Avec V la tension de polarisation, ε la constante diélectrique du matériau, e la charge de l'électron et N la concentration en impureté. On voit donc que pour que la zone de déplétion d'un semi-conducteur soit importante (et puisse arrêter complètement un photon X pour en mesurer l'énergie), sa pureté doit l'être aussi. Depuis le début des années 80, il est possible d'obtenir du Ge d'une grande pureté

et de fabriquer ainsi des détecteurs appelé HPGe (High-Purity Germanium). Les concentrations en impureté atteintes sont de l'ordre de 10^{10} atomes/cm³, ce qui correspond à une concentration inférieure à une part pour 10^{12} . Dans ce cas, avec une polarisation de moins de 1000 V, on obtiendra une zone de déplétion de 1 cm [24].

Ce type de détecteur a une résolution de 20 à 30 fois meilleure que celle d'un détecteur scintillation de type NaI(Tl)[25]. Les HPGe avec la meilleure résolution pour la XRF obtiennent une FWHM de 145 eV à 5.9 keV (Canberra Low Energy Germanium Detector GL055)

Les HPGE nécessitent un refroidissement à l'azote liquide pendant leur fonctionnement, ce qui les rends peu utilisable pour un spectromètre portable.

3.4.2.6 Photodiode à avalanches

Les diodes à avalanches (Avalanche Photodiodes ou APD) sont le seul type de semi-conducteur qui produit un phénomène d'amplification directement dans sa structure interne. Les paires électrons-trous créées dans la jonction par un photon X incident sont multipliées par un phénomène d'avalanche, analogue à ce qui se passe dans un détecteur à gaz, si une tension de polarisation suffisante (457.5V pour un gain de 40 pour la diode Hamamatsu APD SPL2407) est appliquée, l'accélération des porteurs de charge dans le champ électrique va permettre de créer de nouvelles paires électrons-trous. Dans ce cas, le signal produit sera supérieur au bruit électronique. Pour avoir un signal de bonne qualité, ce type de diode doit être légèrement refroidi (jusqu'à $\sim -20^{\circ}\text{C}$, ce qui est facilement réalisable avec un Peltier).

Les APD de grandes tailles permettent de mesurer des photons X jusqu'à une énergie de ~ 20 keV[26]. Ce type de détecteur a un temps mort très court (4.5 ns par pulse) mais sa résolution n'est pas excellente (377 eV à 5.9 keV)[27] et ne suffit donc pas pour réaliser un spectromètre EDXRF haute résolution. Il peut par contre être utilisé, en combinant plusieurs, pour réaliser un détecteur sensible à la position (Position Sensitive Device ou PSD)[28]

3.4.2.7 Diode Si-PIN

Une diode constituée d'une zone non dopée comprise entre une zone dopée P et une zone dopée N est appelée intrinsèque (Positive Intrinsic Negative ou PIN diode). Si elle est constituée en Si, elle sera appelée Si-PIN diode. Lorsqu'un photon X traverse la zone active de cette diode quand elle est polarisée, il y crée des paires électrons-trous qui feront apparaître une charge électrique aux bornes de la diode. Ce type de construction permet d'obtenir une diode qui, lorsqu'elle est polarisée en inverse avec une tension de l'ordre de 180 V présente une très faible capacité. Ce type de détecteur a donc beaucoup d'avantages : faible capacité (donc décroissance rapide du signal et un signal important, voir chapitre 3.4.3.1, et un faible bruit, voir chapitre 3.4.3.4), grande zone active (la zone non dopée) qui peut donc arrêter des photons X de grande énergie. La figure suivante donne la courbe de réponse en énergie d'une diode Si-PIN.

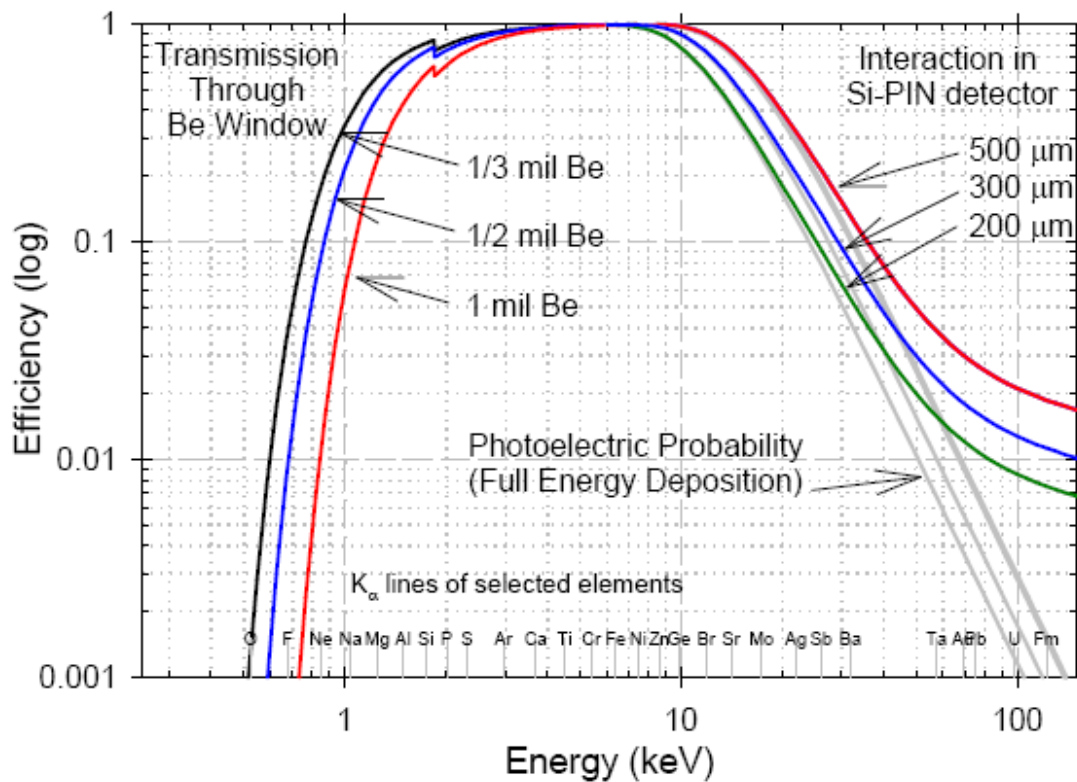


Figure 14 - Courbe de réponse en énergie d'une diode Si-PIN

Ce type de détecteur est refroidi par un Peltier intégré pour améliorer sa résolution en énergie. Grâce à tous ces avantages ce type de détecteur est un candidat idéal, il a d'ailleurs été utilisé sur mars par le Rover de la mission Pathfinder.

Mais les détecteurs Si-PIN sont maintenant dépassée en termes de résolution énergétique par les détecteurs SDD présentés au paragraphe 3.4.2.9 : la FWHM à 5.9 keV pour un détecteur Si-PIN est de 145 eV contre 123 eV pour les meilleurs SDD actuels (Bruker XFlash 5010).

3.4.2.8 Détecteurs Si(Li)

Les détecteurs Si(Li) fonctionnent sur le même principe que les Si-PIN[13,p235]. La différence vient de la méthode de fabrication : la zone intrinsèque est obtenue par la diffusion de Li dans le semi-conducteur. Ce type de technologie permet d'obtenir des détecteurs avec une zone active plus grande (jusqu'à 15mm[13,p235]) que les Si-PIN.

La FWHM à 5.9 keV d'un Si(Li) est de l'ordre de 145 eV (Canberra SSL12145). En utilisation les Si(Li) doivent travailler à basse température (typiquement celle de l'azote liquide) pour compenser le bruit thermique important (dû à la grande taille de leur zone active), cette contrainte thermique ne permettent pas de les utiliser dans un spectromètre EDXRF portable.

3.4.2.9 Les détecteurs SDD

En 1984, Gatti[29] propose un nouveau design de détecteur X qui sera connu plus tard sous le nom de Silicon Drift Detector (SDD). Dans son travail, Gatti propose un détecteur qui permet d'obtenir une information sur la position du photon incident. Pour cela il utilise un semi conducteur avec une configuration des zones p et n comme illustrées [13, p238] à la Figure 15.

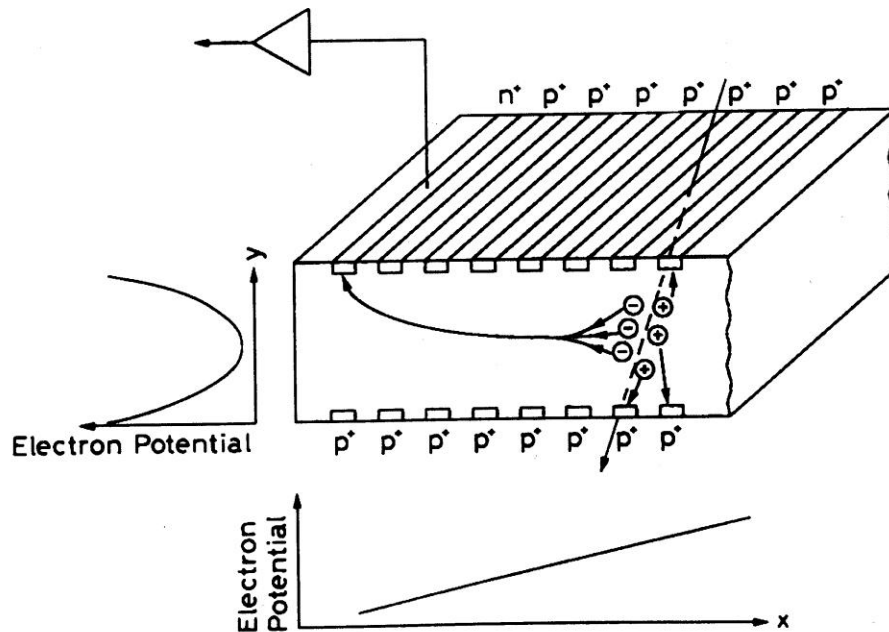


Figure 15 - SDD linéaire

Dans cette configuration, le potentiel électrique (donné sur la même figure) oblige les charges créées par le photon X dans la diode polarisée à être collectées sur la première zone n supérieure qui sert d'électrode collectrice (dans la pratique, les électrodes sont une zone d'oxyde de silicium réalisées sur chaque zone dopée). Le temps de « dérive » (drift en anglais) et proportionnel à la position du photon incident. La résolution spatiale obtenue peut atteindre $4 \mu\text{m}$ sur une zone de dérive de plusieurs millimètres[30]. Pour notre spectromètre, nous souhaitons une mesure de l'énergie. Dans ce cas, nous utiliserons un SDD dans sa configuration cylindrique comme illustrée sur la Figure 16[24,p506].

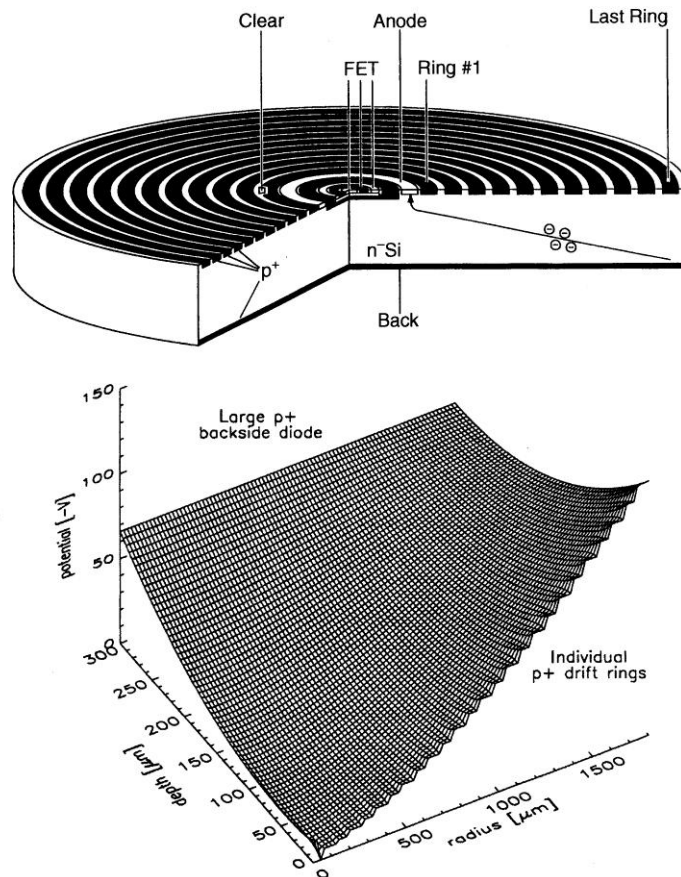


Figure 16 - SDD circulaire

Dans cette configuration, l'anode collectrice est le centre du détecteur et les anneaux concentriques servent à générer le champ électrique adéquat. Toutes les charges générées par le passage du photon X dans la diode polarisée sont donc collectées par l'anode centrale. La charge collectée est proportionnelle à l'énergie perdue par le photon X.

Dans la pratique les anneaux concentriques doivent être polarisés avec une tension adéquate afin d'obtenir le potentiel comme illustré à la Figure 16. Ces polarisations sont réalisées par de simples ponts diviseurs réalisés avec des résistances (voir chapitre 3.5.5.1). La résolution en énergie du SDD utilisé est de 136 eV à 5.9 keV (source de calibration de ^{55}Fe).

Comme le détecteur doit être refroidi, il est conditionné dans un boîtier scellé sous une atmosphère neutre (azote sec) pour éviter la condensation de l'humidité de l'air ambiant.

Le tableau [10] suivant reprend une comparaison des principaux détecteurs.

Detector	Energy range (keV)	$\Delta E/E$ at 5.9 keV (%)	Dead time/event (μs)	Maximum count rate (s^{-1})^a
Gas ionization (current mode)	0.2–50	n/a	n/a	10^{11a}
Gas proportional	0.2–50	15	0.2	10^6
Multiwire and microstrip proportional	3–50	20	0.2	$10^6/\text{mm}^2$
Scintillation [NaI(Tl)]	3–10,000	40	0.25	2×10^6
Energy-resolving semiconductor	1–10,000	2.1	0.5–30	5×10^5
Surface-barrier (current mode)	0.1–20	n/a	n/a	10^8
Avalanche photodiode	0.1–50	20	0.001	10^8
CCD	0.1–70	n/a	n/a	n/a
Superconducting	0.1–4	< 0.5	100	5×10^3
Image plate	4–80	n/a	n/a	n/a

^a Maximum count rate is limited by space-charge effects to around 10^{11} photons/s per cm^2 .

Tableau 2 - Comparaison des principaux détecteurs X

3.4.3 Caractéristiques du détecteur SDD

3.4.3.1 Capacité

L'anode centrale du détecteur SDD est la plus petite possible afin de diminuer sa capacité. Un transistor à effet de champ (FET) est aussi intégré lors de la réalisation du semi-conducteur afin d'éviter d'ajouter une capacité parasite lors de la connexion à un préamplificateur externe.

Il est important d'avoir la capacité la plus petite possible pour deux raisons principales:

- Le « shaping time » optimum pour la minimisation du bruit électronique de l'amplificateur de mise en forme diminue avec la capacité [24, p507] et un shaping time petit permet d'avoir un taux de comptage plus élevé (pour une valeur de pile-up donnée, voir chapitre 2.4.4).
- Les charges produites dans le détecteur vont produire un signal en tension égale à Q/C avec Q la quantité de charges produites et C la capacité du détecteur, comme sur la Figure 17 [31].

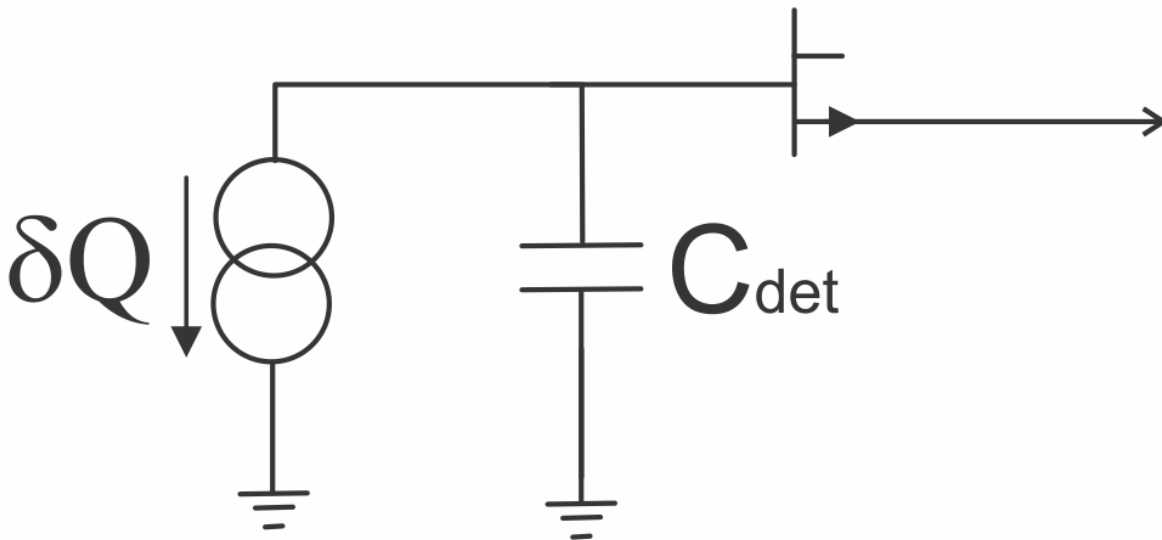


Figure 17 - Principe de fonctionnement du SDD

3.4.3.2 Réponse en énergie

Etant donné la taille de la zone de déplétion et la courbe de transmission en énergie de la fenêtre du détecteur, la réponse en énergie est limitée. La limitation à basse énergie est donnée par la transmission de la fenêtre d'entrée comme illustré sur la Figure 12 et la limitation à haute énergie est due à la taille de la zone active du détecteur (la zone de déplétion). Pour une zone de déplétion de 300 μm comme celle présente dans le détecteur que nous utilisons, l'efficacité est de 90% pour des photons 10 keV et elle tombe à 50% pour des photons de 15 keV[32]. La figure suivante montre l'efficacité quantique de conversion des photons jusqu'à 10 keV pour une zone de déplétion de 300 μm d'un SDD[32, p227].

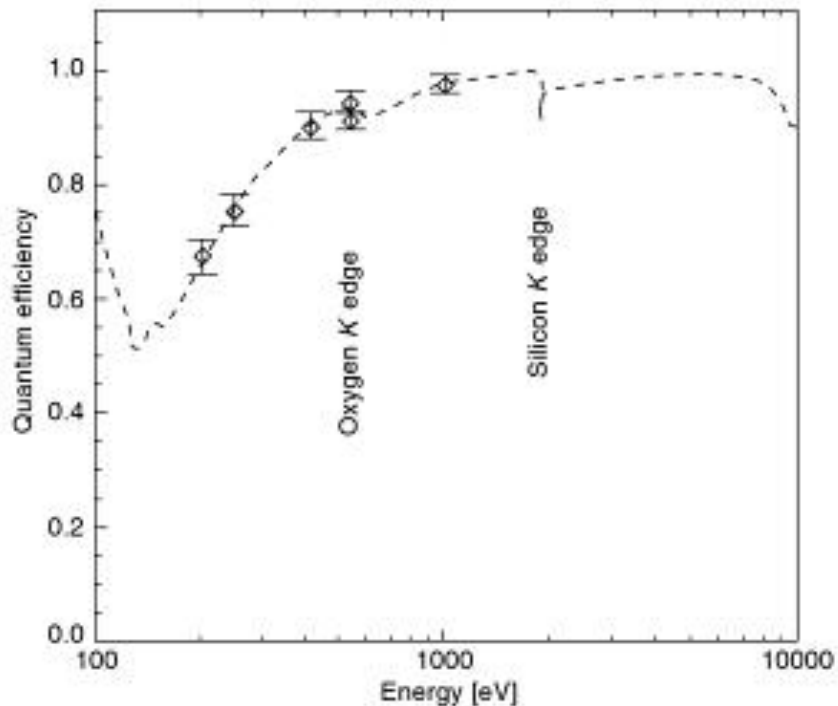


Figure 18 - Efficacité quantique de conversion des photons jusqu'à 10 keV pour une zone de déplétion de 300 microns d'un SDD

Ce type de détecteur permet donc de mesurer valablement, dans le meilleur des cas (avec balayage à l'hélium), l'énergie de photons entre 1 et 15 keV.

A l'avenir, il sera possible d'augmenter l'énergie maximale mesurable avec un détecteur SDD car en 2010, Schlosser[33] a proposé un SDD avec une zone active de 900 μm d'épaisseur réalisée en empilant deux SDD de 450 μm . La figure suivante montre le gain en passant d'une zone de déplétion de 450 μm (courbe en pointillée) à une zone de déplétion de 900 μm (courbe en trait continu).

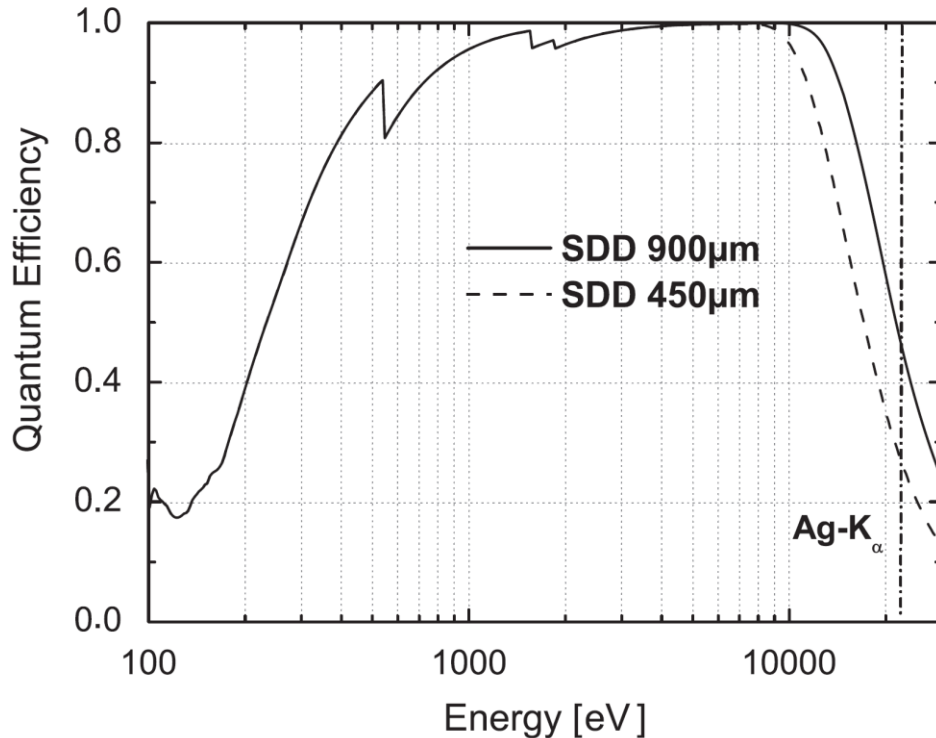


Figure 19 - Efficacités quantique pour une zone de déplétion de 450 et 900 microns dans un SDD

3.4.3.3 Effet de la température

Dans un cas idéal, la charge créée aux bornes de la zone de déplétion polarisée lors du passage d'un photon X serait le reflet exact de l'énergie déposée par le photon. Dans la réalité, les électrons suivent la statistique de Maxwell-Boltzmann : leur dispersion en énergie augmente donc avec la température. Ce phénomène peut théoriquement être annulé en se plaçant près du zéro absolu, ce qui est possible en

utilisant de l'hélium liquide. Dans la pratique, pour des raisons de coût, les détecteurs sont refroidis à l'azote liquide (cas des détecteurs Si(Li)) ou utilisent des refroidisseurs Peltier (cas des détecteurs Si-PIN ou SDD). Ce bruit thermique est donc toujours présent. De plus la génération thermique d'électrons dans la zone active donnera aussi lieu à une faible charge aux bornes de la diode polarisée.

L'effet de la température est donc double :

- La quantité de charge produite présente une dispersion en énergie, ce qui amène à un élargissement des pics du spectre de XRF mesuré. La figure suivante[34] montre l'évolution de la largeur à mi-hauteur (FWHM) mesurée sur le pic Mn-K $_{\alpha}$ à 5.895 keV d'une source radioactive de ^{55}Fe en fonction de la température (le chiffre à côté de chaque point étant le shaping time)

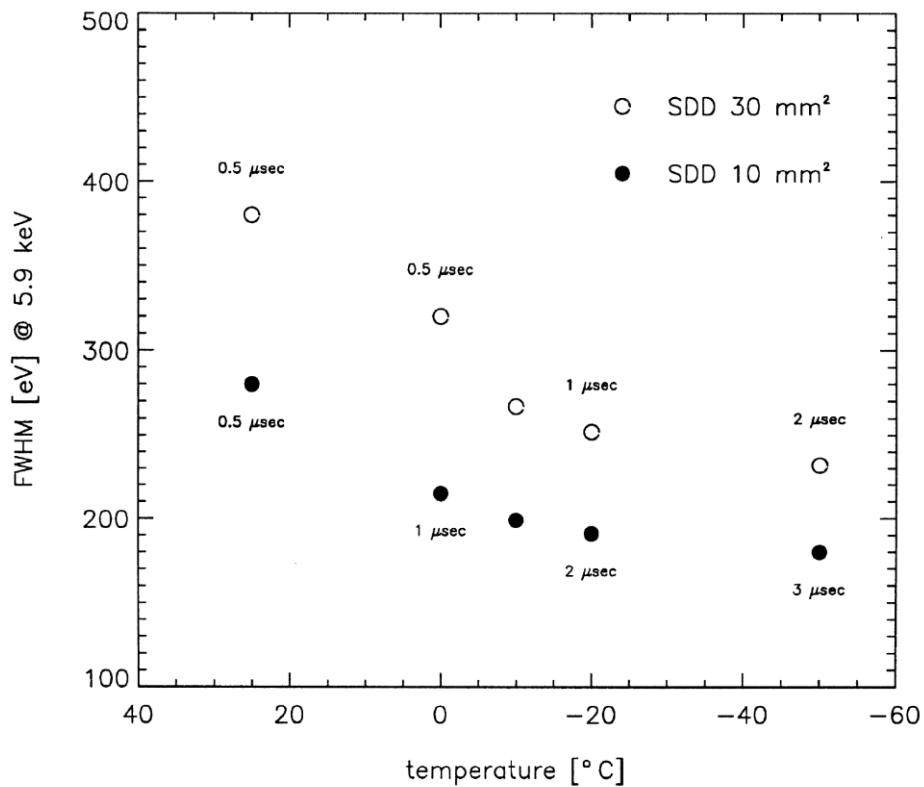


Figure 20 - Influence de la température sur la résolution en énergie d'un SDD

- Un signal de très faible amplitude sera présent aux bornes de la diode à cause de la génération thermique d'électrons, il donnera lieu à un bruit très important à basse énergie sur le spectre XRF. Il convient de le minimiser en diminuant la température du SDD afin de diminuer le temps mort total et le pile-up de la chaîne d'acquisition (pendant le traitement d'un pulse de faible amplitude du bruit thermique, la chaîne électronique ne traite pas les pulses « utiles » et le retour à la ligne de base sera aussi moins bon, voir chapitre 3.5.3.2).

Pour minimiser ces problèmes, un module Peltier est directement intégré au chip détecteur. La face froide du Peltier est en contact avec le SDD lui-même et la face chaude est couplée thermiquement avec un pas de vis pour permettre un montage qui évacuera la chaleur. Une sonde de température est montée sur le chip SDD afin de pouvoir vérifier son bon refroidissement. Dans le cas du SDD utilisé, le Peltier est capable de créer une différence de température de $\sim 30^\circ \text{C}$ entre sa face chaude et sa face froide. Pour cela on doit s'assurer de pouvoir évacuer une puissance thermique de 2 W. On voit donc que la résolution en énergie va se dégrader si le spectromètre est utilisé dans un environnement chaud ou si le dimensionnement thermique de l'évacuation n'est pas suffisant (pendant de longues séries de mesures, la température du SDD finira par augmenter).

3.4.3.4 Autres sources de bruit

Le rapport signal sur bruit va dépendre de l'électronique de mise en forme du signal (ce point est discuté au chapitre 3.5.3.1.), de la capacité du détecteur (voir chapitre 3.4.3.1) mais aussi du shaping time que l'on peut définir[35] comme 2.4 fois la largeur à mi-hauteur de la Gaussienne à la sortie de l'amplificateur de mise en forme (voir chapitre 3.5.3.1). Comme expliqué au chapitre 2.4.4, plus les signaux mis en forme sont courts, plus leur fréquence pourra être élevée (pour être rigoureux, il faut noter quand dans le cas de la XRF, la statistique suivie par

l'émission des photons est celle de Poisson et que l'on devrait parler du paramètre λ plutôt que de fréquence).

On devrait donc essayer d'avoir le shaping time le plus petit possible pour éviter « l'empilement » de deux (ou plusieurs) signaux (phénomène de pile-up).

Mais la réduction du shaping time augmente aussi le bruit à cause du bruit série du préamplificateur[36] (typiquement provoqué par le bruit thermique dans le FET du détecteur). D'un autre côté, si le shaping time augmente, en plus du problème de pile-up, le bruit parallèle augmentera. Ce bruit parallèle provient des sources en parallèles avec le détecteur (courant de fuite du détecteur, courant de fuite de la gate du FET, bruit thermique de la résistance de contre réaction du préampli).

Il existe aussi un bruit indépendant du shaping time (qui diminue quand la fréquence augmente) et qui est proportionnel à la capacité du détecteur[37][38][39], d'où l'intérêt (en plus de ce qui est expliqué au chapitre 3.4.3.1) d'avoir une faible capacité pour le détecteur. Ce bruit est appelé en $1/f$ (ou bruit rose) provient par exemple des captures/relâches de charges à l'entrée du FET[24, p654].

La figure suivante[24, p654] illustre l'influence du shaping time sur les bruits parallèles, séries et en $1/f$.

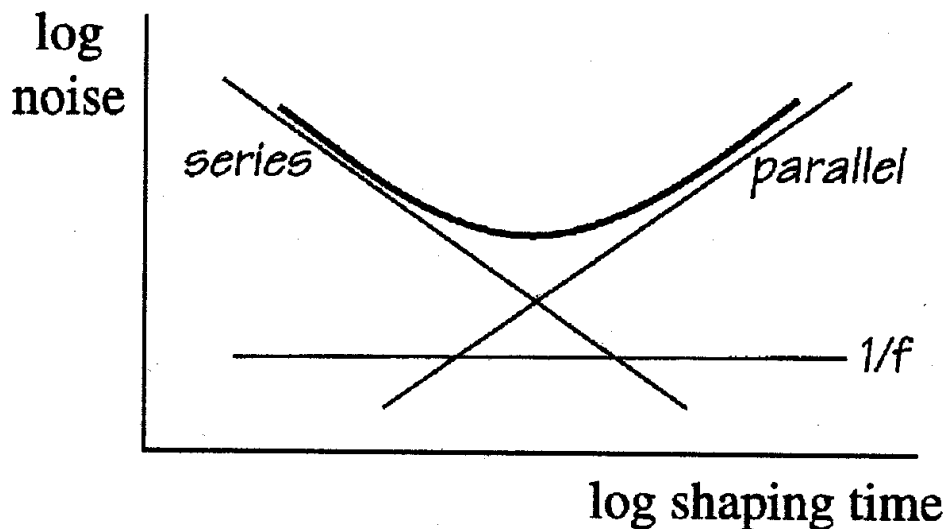


Figure 21 - Influence du shaping time sur le bruit

3.4.3.5 Taux de comptage

Les détecteurs SDD sont capables de mesurer un flux de photons X très important : jusqu'à 10^6 photons/seconde. Dans ce cas, la résolution est de 250 eV (mesurée à 5.9 keV), ce qui correspond à un $\Delta E/E$ de 4.2%. On voit dans le Tableau 2 que les autres détecteurs capables de recevoir un flux égal ou supérieur à 10^6 photons/seconde ont une moins bonne résolution.

Lorsqu'on utilise un SDD avec un flux très important, il faut tenir compte de la baisse de résolution. La figure suivante donne l'évolution de la largeur à mi-hauteur mesurée sur le pic à 5.9 keV sur un spectre X d'une source de ^{55}Fe , pour différents shaping time (il faut évidemment que celui-ci diminue lorsque le flux augmente pour éviter le pile-up), en fonction du flux incident [40].

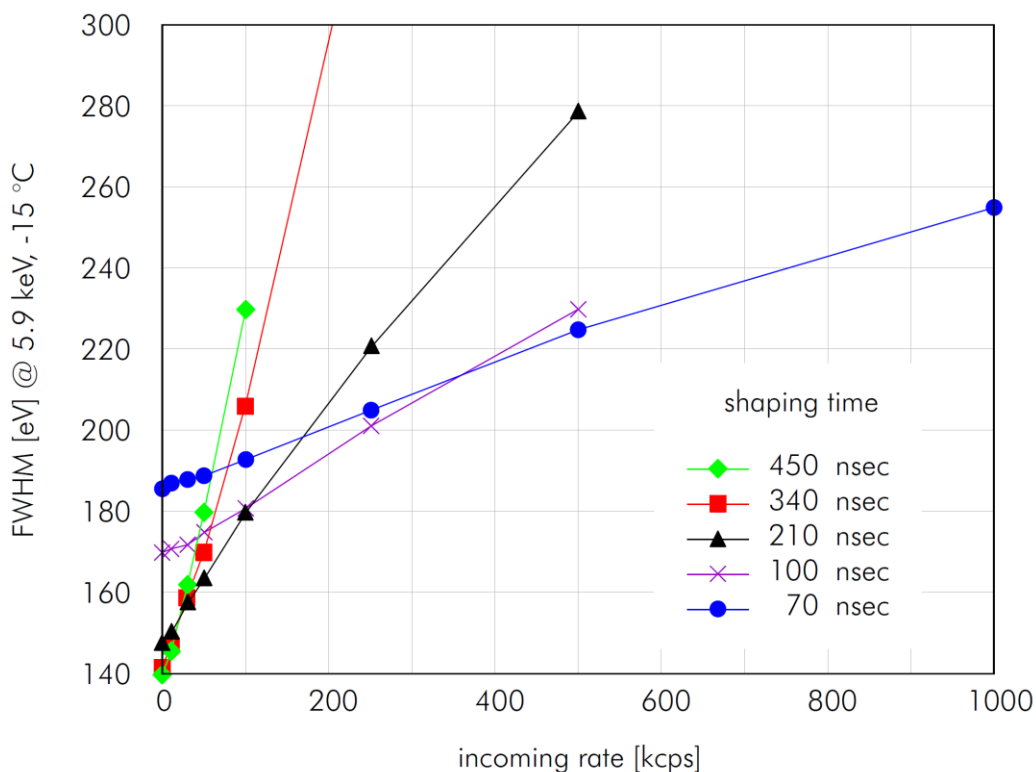


Figure 22 - Influence du flux incident sur la résolution d'un SDD

3.4.3.6 Dégradation sous irradiation

Lorsqu'un détecteur SDD est soumis à des radiations ionisantes (par exemple de très haut flux de rayons X), il apparaît des dommages dans les oxydes le constituant et à l'interface oxyde/silicium, ce qui cause une augmentation du courant de fuite du détecteur et donc du bruit parallèle (voir chapitre 3.4.3.4) et donc une dégradation de la résolution en énergie de tout le spectromètre.

3.4.3.7 Caractéristique particulière du signal

La réponse instrumentale (en énergie) du détecteur[9, p.242] (et de son électronique) est une Gaussienne, mais le processus de XRF produit des pics de forme Lorentzienne (dont la largeur est liée [9,p11] à la durée de vie des états excités qui provoquent la fluorescence). Le pic observé sur le spectre en énergie est donc la convolution d'une Lorentzienne et d'une Gaussienne, c'est donc une fonction de Voigt[41]. Lors de l'évaluation du spectre, il faut donc que le logiciel de traitement tienne correctement compte de la forme du pic (cas de WinAxil) ou qu'il s'en affranchise (logiciel de mesure d'épaisseur de coating présenté dans ce travail).

3.5 Chaîne d'acquisition électronique

Comme en spectroscopie alpha ou gamma, la chaîne d'acquisition électronique sera composée, du détecteur, d'un préamplificateur, d'un amplificateur de mise en forme, d'un analyseur multicanal (Multichannel Analyzer ou MCA) et d'une unité de traitement (typiquement un ordinateur ou un processeur). Schématiquement la chaîne d'acquisition électronique sera donc la suivante :

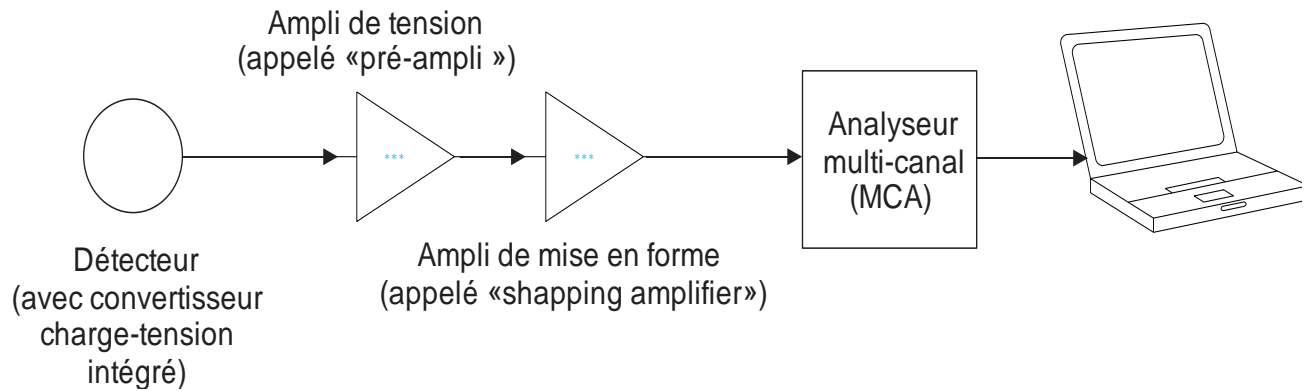


Figure 23 - Principe général de la chaîne d'acquisition électronique

3.5.1 La conversion courant - tension en sortie de détecteur

D'un point de vue électronique, le détecteur de rayons X peut être vu comme une diode aux bornes de laquelle apparaissent des charges lorsqu'un photon X traverse sa partie sensible (la zone de déplétion lorsque la diode est polarisée). Le but du convertisseur courant-tension est de convertir en tension ces charges qui sont apparues aux bornes de la diode. Pour cela on peut utiliser un montage (convertisseur courant - tension) comme celui-ci :

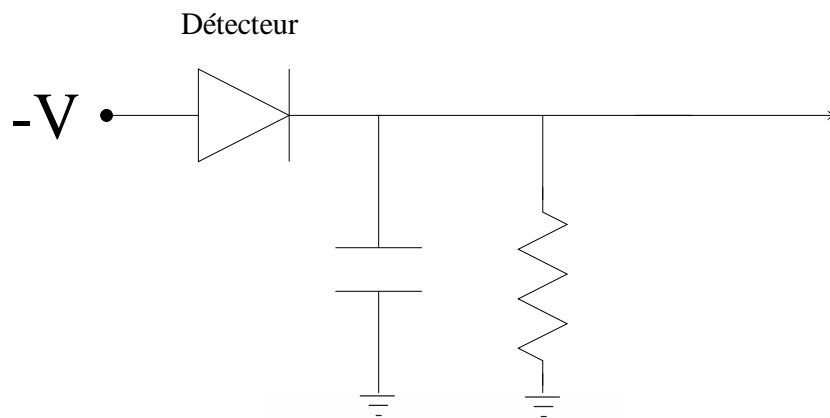


Figure 24 - Principe du convertisseur courant - tension

Les charges vont s'accumuler aux bornes du condensateur et celui-ci va se décharger à travers la résistance. La constante de temps de l'ensemble RC est typiquement de 50 μs dans les électroniques de détections «de type nucléaires ». Dans notre cas (détecteur SDD Ketek/PNSensor), elle est de 300 μs . Pour notre montage, le principe suivant est utilisé[42] :

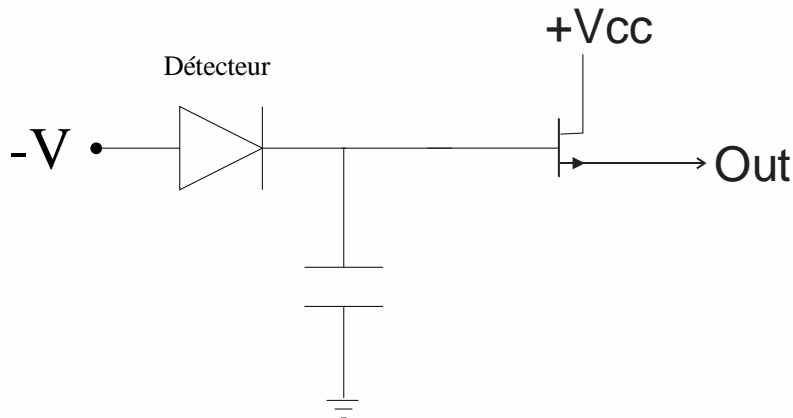


Figure 25 - Convertisseur courant – tension utilisé dans le détecteur SDD

Les très faibles courants de fuites (vers n'importe quel potentiel fixe) du transistor à effet de champ (Field Effect Transistor ou FET) remplacent la résistance de décharge du convertisseur courant – tension classique. Le FET a une haute impédance, ce qui permet d'éviter qu'il perturbe le circuit en amont (dans notre cas le détecteur). Dans la pratique, le FET et le condensateur se trouvent dans le boîtier du détecteur SDD.

A la sortie de cet étage de conversion courant – tension on aura donc un signal (tension en fonction du temps) qui ressemblera à ceci :

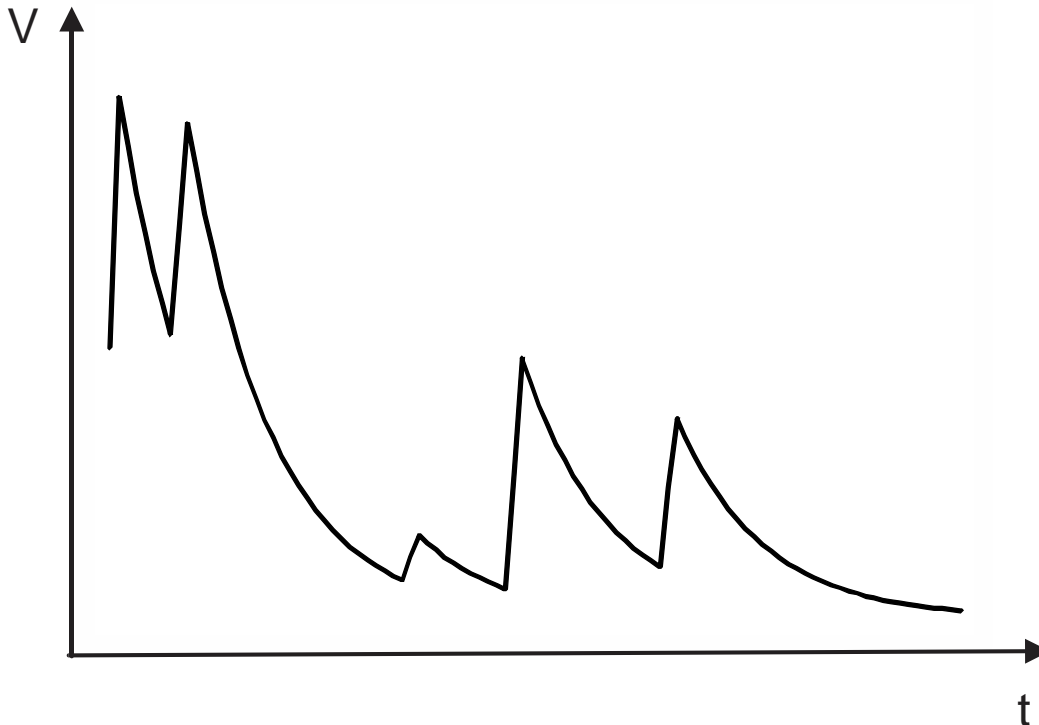


Figure 26 - Signal à la sortie de l'étage de conversion charge tension

L'amplitude de chaque montée abrupte du signal (typiquement quelques mV) est proportionnelle au nombre de charges qui apparaissent aux bornes du détecteur lors du passage d'un photon X. Comme celui-ci est proportionnel à la quantité de paires électrons-trous (e^-/h^+) créées dans la zone de déplétion lors du passage d'un photon X, et que le nombre de paires e^-/h^+ est proportionnel à l'énergie déposée par le photon X dans la zone de déplétion, l'amplitude de chaque montée du signal en sortie du circuit de conversion courant-tension est donc proportionnelle à l'énergie du photon X.

Ceci n'est bien sûr valable que si le photon X a perdu toute son énergie dans la zone de déplétion. Pour que ce soit le cas, il faut que celle-ci soit assez grande pour arrêter complètement le photon (typiquement $300\ \mu\text{m}$ pour des photons jusqu'à 10 keV[42]). De même, lorsque la géométrie du détecteur et de la source X est telle que le photon X ne traverse pas la totalité de la zone de déplétion, (par exemple le photon traverse le coin du détecteur), comme illustré à la figure suivante,

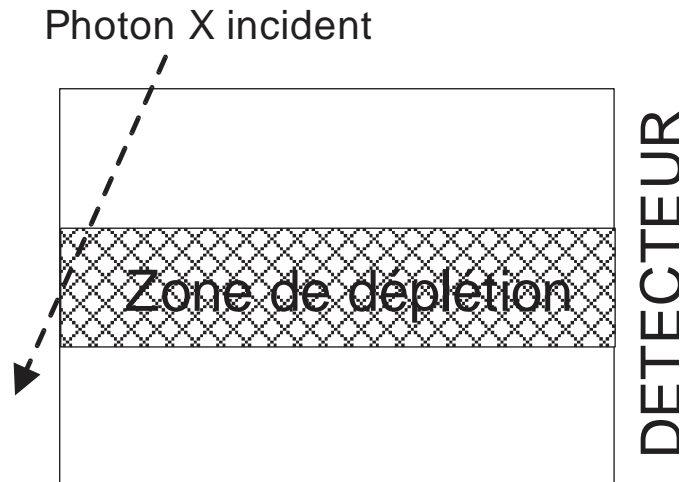


Figure 27 - Détection du photon dans la zone de déplétion

le photon ne déposera pas toute son énergie et le nombre de charges produites sera beaucoup plus faible que l'énergie réelle du photon, créant un signal parasite qui contribue à augmenter le « bruit » à basse énergie présent dans toute mesure d'énergie de rayons X réalisée avec ce type de détecteur.

3.5.2 Le pré-ampli

Le module suivant (appelé pré-ampli par les fabricants) est en réalité un ampli de tension. La forme du signal reste donc la même à sa sortie, elle est juste amplifiée. La figure suivante donne le schéma du pré-ampli.

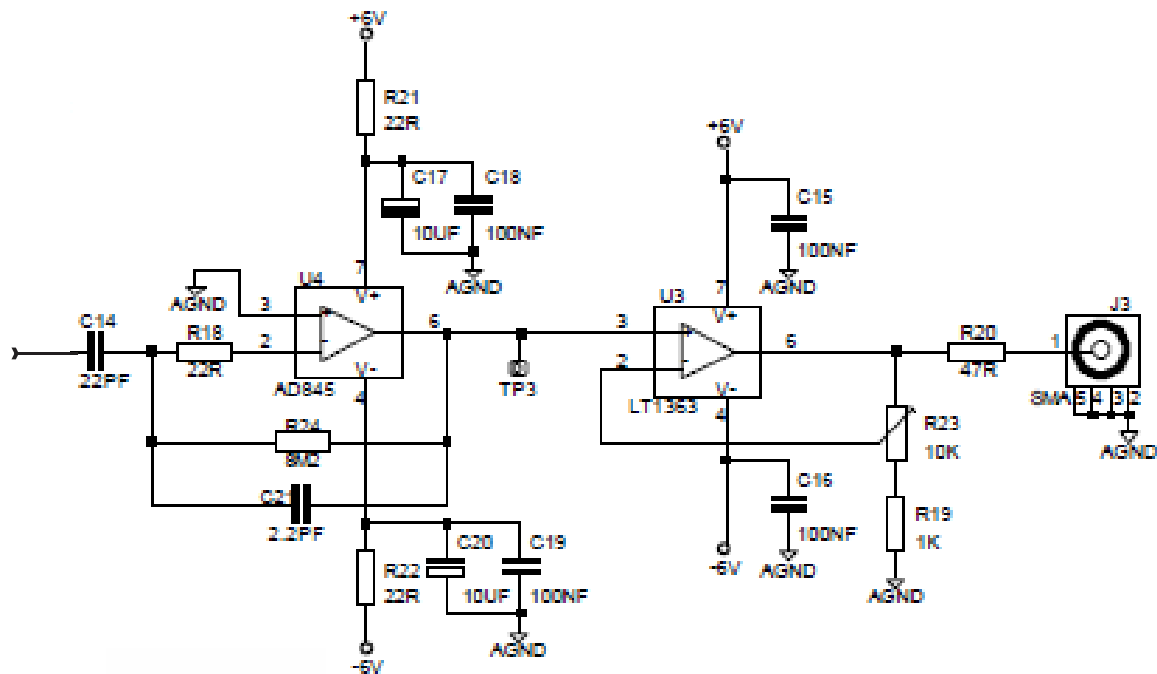


Figure 28 - Schéma de principe du « pré-ampli »

Le condensateur d'entrée de cet étage permet de s'affranchir du fait que l'on ne connaît pas exactement le « zéro » du signal, l'information importante est l'amplitude de la montée abrupte du signal à chaque photon X détecté. Cette variation passe au travers du condensateur.

Le premier amplificateur différentiel (AD 845) est utilisé comme amplificateur simple avec un gain de 10. La résistance R24 permet de diminuer la constante de temps de décroissance en passant de 300 μ s à \sim 22 μ s.

Le deuxième amplificateur différentiel (LT1363) est utilisé comme driver de ligne (avec un gain ajustable de 1 à 11 en fonction de la valeur de R23) pour permettre de transmettre le signal via un câble vers le module suivant (l'amplificateur de mise en forme).

Dans la pratique la carte du pré-ampli est aussi utilisée pour fournir les différentes tensions de polarisations des anneaux du SDD via de simples diviseurs de tension

réalisés avec des résistances. La carte comporte aussi les composants nécessaires à la lecture de la sonde de température intégrée au SDD.

3.5.3 L'amplificateur de mise en forme

3.5.3.1 Principe général

En théorie[24,p652], le signal idéal que l'on devrait mesurer pour avoir le meilleur rapport sur bruit est un signal appelé « infinite cusp », c'est un signal théorique de largeur infinie qui croît exponentiellement pour arriver à un point de dérivée infinie puis qui décroît exponentiellement. L'équation de ce signal est donnée[43] par

$$A. e^{-\frac{|t|}{\tau}} \quad (12)$$

avec A l'amplitude du signal à mesurer et τ la constante de temps de l'étage différentiateur CR (voir plus loin).

Ce type de signal est illustré à la figure suivante avec $\tau = 1$ et $A=1$

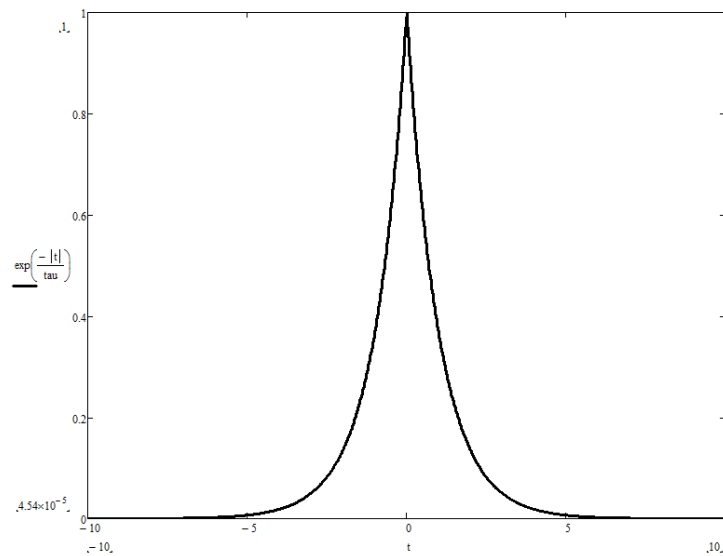


Figure 29 - Signal de type "infinite cusp"

Dans la pratique, ce signal n'est pas utilisable pour deux raisons principales :

- Ce signal est « infiniment pointu » (dérivée infinie en un point) ce qui ne permet pas de mesurer son amplitude (et donc l'énergie du photon X) sans utiliser des méthodes complexes d'élargissement de pulses (pulse stretching)
- Le temps de retour à zéro est infini en théorie (ou très long en pratique) ce qui pose un énorme problème de pile-up.

Le signal utilisé dans la pratique pour la majorité des électroniques de type nucléaires (modules NIM par exemple) est une Gaussienne dont la hauteur est proportionnelle au signal issu du préampli. On utilise aussi parfois des signaux bipolaires pour des mesures de timing précis au passage par zéro.

L'élément suivant est donc un amplificateur de mise en forme (shaping amplifier), son but est de transformer un signal comme illustré sur la Figure 26 en Gaussienne dont la hauteur sera proportionnelle à l'énergie perdue par le photon X dans la zone de déplétion du détecteur.

Pour cela, on utilisera la succession d'un circuit CR (différentiateur) suivi et d'un ou plusieurs circuits RC (intégrateur). Ce type de montage est appelé CR-(RC)ⁿ avec n le nombre d'étages d'intégrations. Dans la pratique, les circuits CR et RC utilisés sont bien sûr des versions utilisant des amplificateurs différentiels. Le circuit CR va transformer le signal comme illustré sur la Figure 26 en exponentielle décroissante avec une constante de temps beaucoup plus courte (300 ns dans notre cas). Dans le cas d'un circuit CR différentiateur classique (comme illustré à la figure suivante), la résistance est connectée à la masse et la tension mesurée en sortie est la dérivée du signal d'entrée.

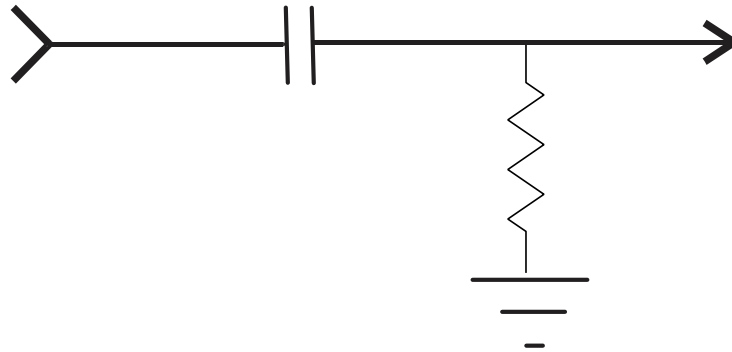


Figure 30 - Circuit différentiateur classique

La tension de sortie est donc proportionnelle au courant traversant la résistance. Dans notre cas, le courant traversant la résistance R11 (voir Figure 41) est transformé en tension avec l'amplificateur U2. Le condensateur de cet étage de différentiation étant le condensateur C9.

Ce circuit CR amène hélas un phénomène parasite : l'apparition d'un dépassement inférieur (plus communément appelé « undershoot ») comme illustré ci-après.

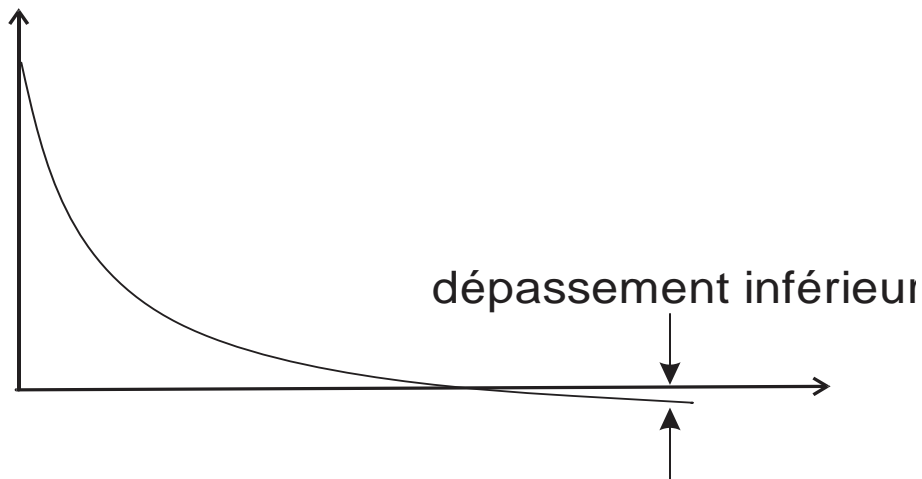


Figure 31 - Undershoot de l'amplificateur

Ce phénomène peut être expliqué par l'étude détaillée de la fonction de transfert du différentiateur [24,p633], cette étude montre que l'ajout d'une résistance de valeur

adéquate en parallèle avec le condensateur permet de compenser l'undershoot.

Cette compensation est généralement appelée « pole/zero cancelation ».

Dans la pratique, on utilisera un pont diviseur (R34 & R9, voir Figure 41) en sortie d'un ampli différentiel pour simuler une résistance variable pouvant aller de 33kohms (valeur de R10) à l'infini, le réglage se faisant en ajustant le potentiomètre R34 qui fixe la valeur du diviseur.

Ce phénomène de pôle/zéro, si il n'est pas compensé, peut conduire à haut taux de comptage à la sous estimation de l'amplitude du signal de sortie de l'amplificateur de mise en forme et, in fine, conduire à une erreur sur la mesure de l'énergie du photon X amenant ainsi une dégradation de la résolution de tout le spectromètre. La valeur de la résistance variable R34 sera ajustée, une fois pour toute grâce à la visualisation sur un oscilloscope du signal de sortie de l'amplificateur de mise en forme. L'ajustement dépend de la constante de temps du convertisseur courant-tension.

A la sortie de l'étage CR le signal de la Figure 26 sera donc transformé en signal du type :

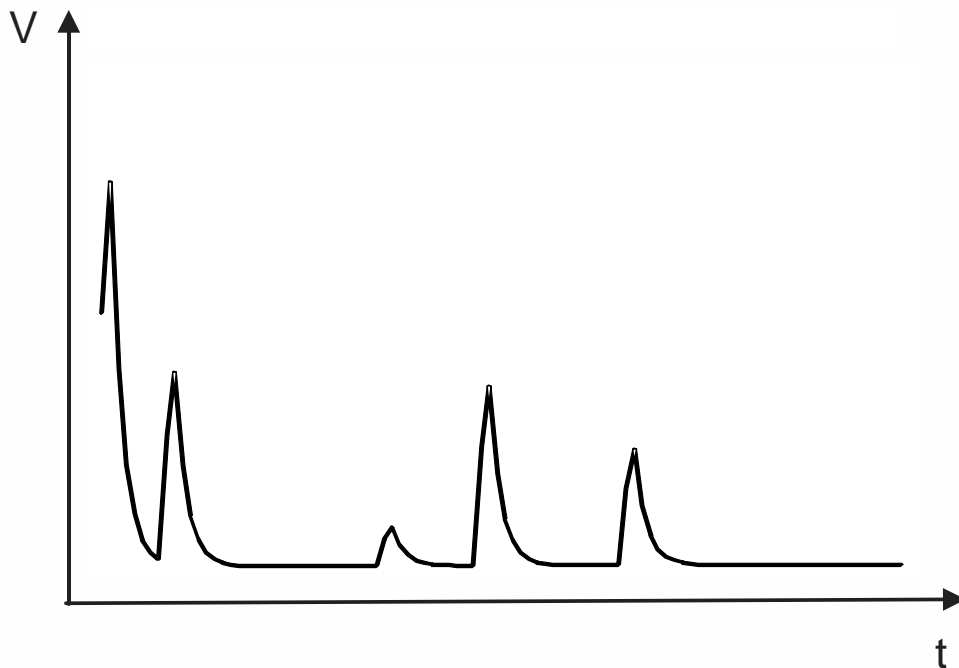


Figure 32 - Signal à la sortie de l'étage CR de l'amplificateur de mise en forme

Cet étage CR a donc supprimé la composante décroissance exponentielle 'lente'. Pour être complet signalons aussi que nous avons ajouté les diodes D6 et D7 pour écrêter le signal en court-circuitant (quand le signal dépasse un certain seuil, ce qui peut arriver avec un signal d'entrée de grande amplitude et/ou si la fréquence des signaux d'entrée augmente trop) la résistance de contre réaction de l'ampli différentiel U2 utilisé pour le circuit CR, ce qui permet de faire retomber son gain à 1 et d'éviter d'arriver à un état de saturation de l'ampli. La saturation de l'ampli est à éviter car on devrait attendre un temps de récupération (recovery time) après la fin de la saturation avant que l'ampli soit de nouveau utilisable. De manière symétrique, les diodes D4 et D5 font le même effet en cas de signal de trop grande amplitude négative.

Le circuit (RC)ⁿ utilisé comportera 3 étages (n=6, car à chaque étage on intègre deux fois grâce à la présence de deux ensembles RC), il utilisera aussi des amplificateurs différentiels (U3, U4 et U5. Tous du type OPA671, voir Figure 41), montés dans trois filtres successifs du type Sallen et Key qui se comportent chacun comme intégrateur à deux pôles. On considère généralement que l'utilisation de 4 intégrations est suffisante pour obtenir une Gaussienne [24,p631].

Si on utilise trop peu d'étages d'intégrations, le rapport signal sur bruit de l'ensemble du spectromètre se dégrade. La figure [24,p652] suivante montre l'évolution de ce rapport pour plusieurs configurations de type CR-RC (DL signifie Delay Line ou ligne à retard).

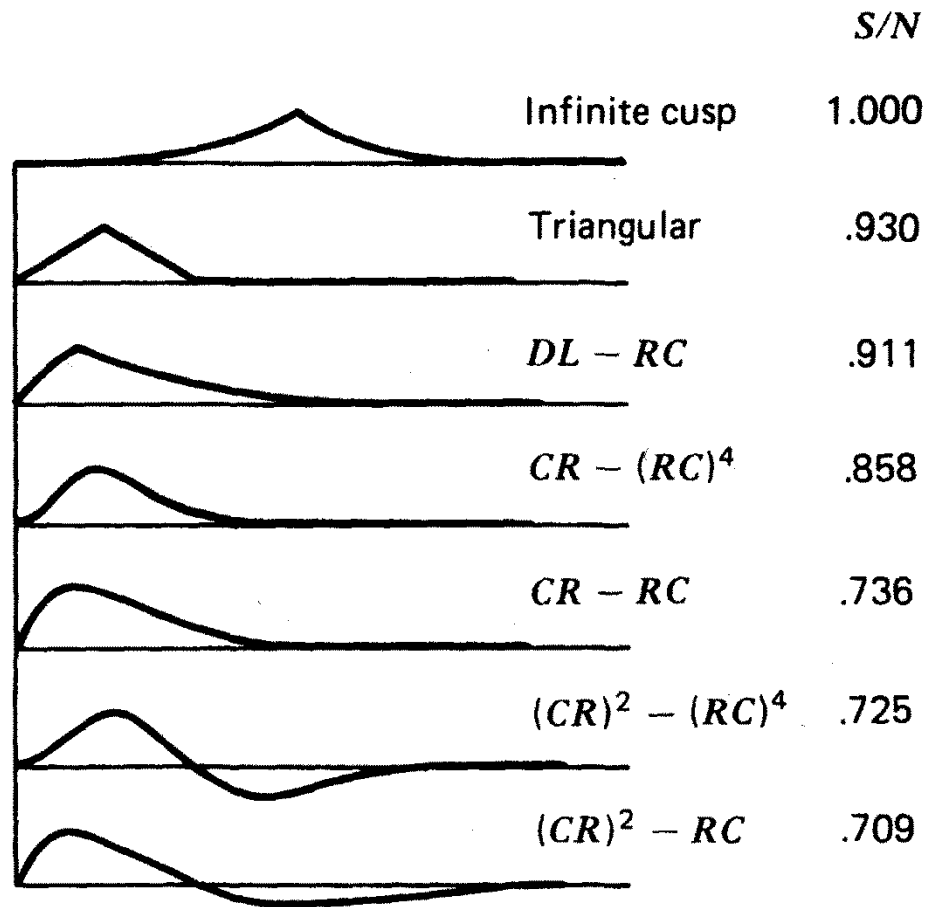


Figure 33 - Influence du réseau de mise en forme CR-RC sur le rapport signal sur bruit

3.5.3.2 La restauration de la ligne de base

Afin de supprimer toute composante continue, on utilise un condensateur (C30 sur la Figure 42) en sortie du circuit $CR-(RC)^6$, le montage type est illustré à la figure suivant.

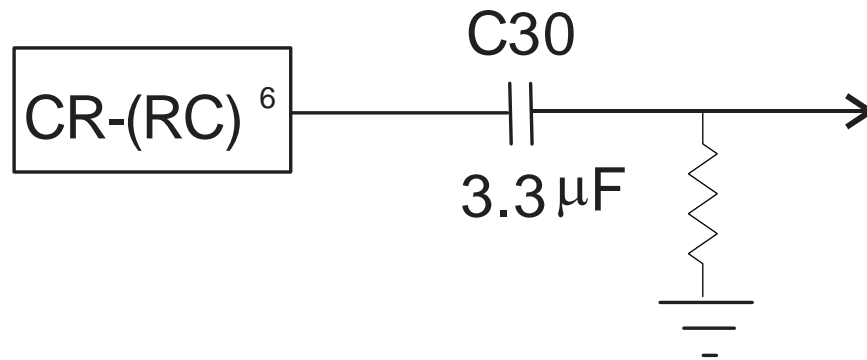


Figure 34 - Condensateur en sortie du montage CR-RC6

A cause de cela, en aval du condensateur, la moyenne de toute tension continue doit être nulle. Si ce n'était pas le cas, un courant continu fini passerait par la résistance du circuit (dans le circuit réel, il s'agit de R39 voir Figure 42), cette résistance est nécessaire pour permettre au condensateur de se charger/décharger, si elle n'était pas présente on aurait un potentiel inconnu. Ce courant continu devrait donc obligatoirement traverser le condensateur, ce qui est physiquement impossible. Ceci explique donc que la valeur moyenne de la tension en aval de C30 (voir Figure 42) doit être nulle. On peut schématiser en disant que l'air sous la courbe de la partie négative du signal doit être égal à l'air sous la courbe de la partie positive du signal, ce qui implique un décalage de la ligne de base. La figure suivante [24,p652] montre ce principe pour des signaux carrés.

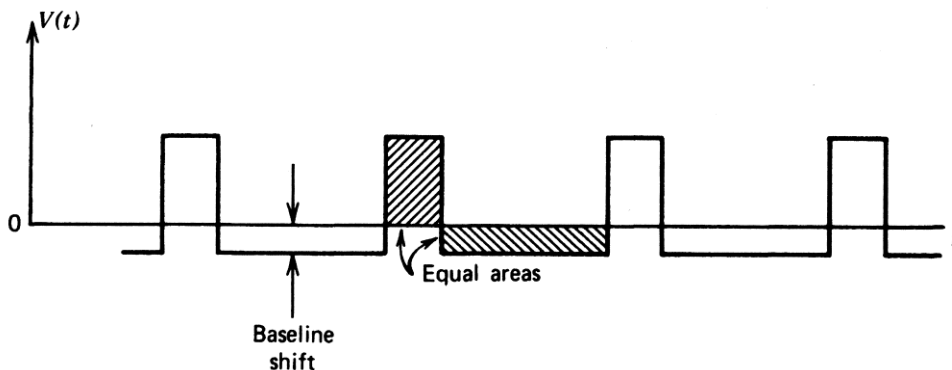


Figure 35 - Illustration de la dérive de la ligne de base sur un signal carré

Ce décalage de la ligne de base (baseline shift) n'est pas constant et dépendra donc de la hauteur et de la fréquence des impulsions.

Pour un signal gaussien, on aura donc le cas illustré sur la figure suivante :

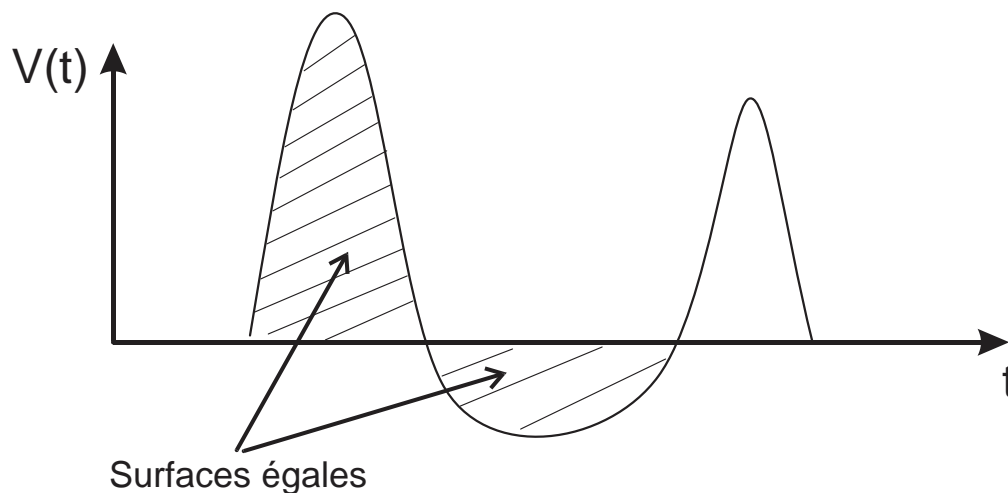


Figure 36 - Problème de la restauration de la ligne de base avec un signal gaussien

Cela amènera donc une erreur aléatoire. Pour un signal réel, si on regarde un grand nombre de pulses, on aura un signal ressemblant à la figure suivante [13,p282].

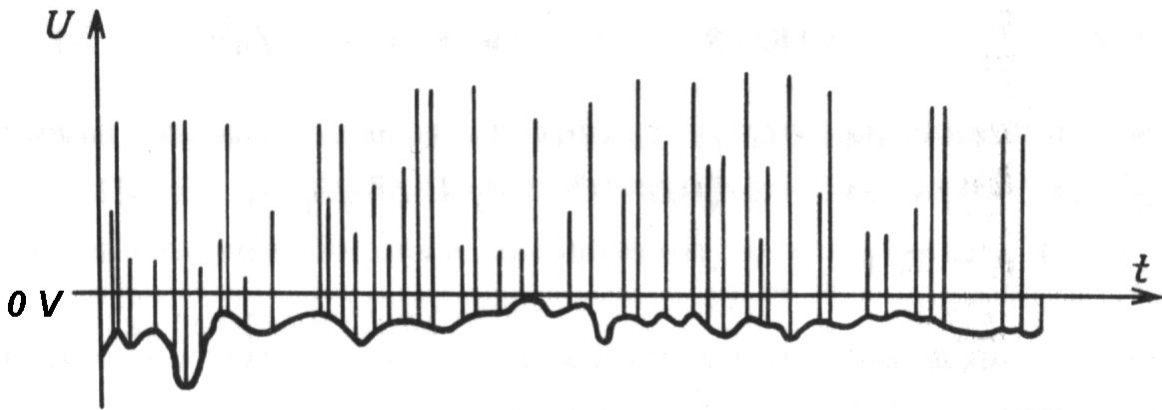


Figure 37 - Dérive de la ligne de base pour un signal réel

La hauteur mesurée des signaux par l'analyseur multicanal à la sortie de l'amplificateur de mise en forme sera donc entachée d'une erreur et, in fine, la mesure d'énergie du spectromètre se fera avec une moins bonne précision. Nous devons donc ajouter à notre circuit un dispositif pour atténuer, autant que faire ce peut, ce phénomène.

Pour cela on utilisera un interrupteur (switch) qui déconnectera la résistance de la Figure 34 pendant la majeure partie du pulse gaussien. Ce switch se déclenchera au delà d'un certain seuil (supérieur au bruit), quand le switch est ouvert, il ne peut y avoir de courant au travers de la résistance et la tension moyenne ne doit pas être nulle (annulant ainsi le problème de base line restoration). Le principe est illustré dans la figure suivante.

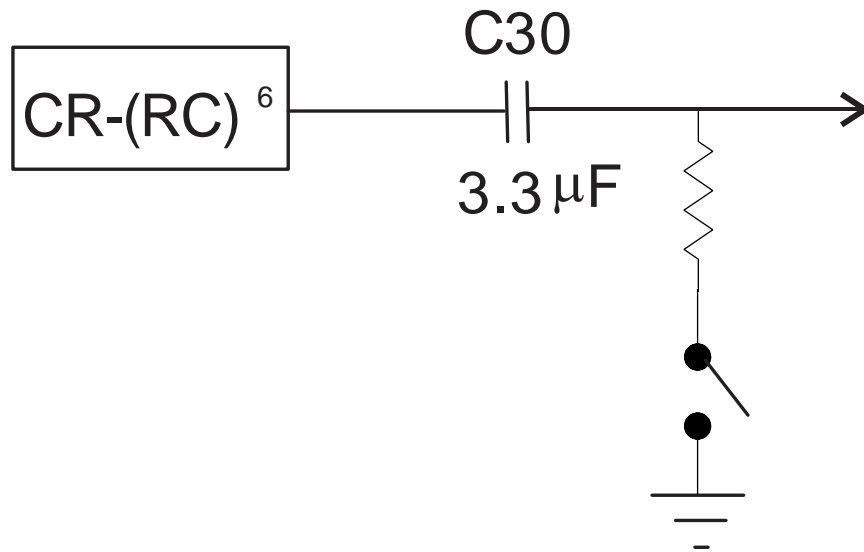


Figure 38 - Correction de la dérive de la ligne de base

De cette manière l'air sous la courbe qui sera considérée ne sera comptée que lorsque le signal sera inférieur à ce seuil, le baseline drift sera donc plus petit. Cette situation est illustrée sur la figure suivante.

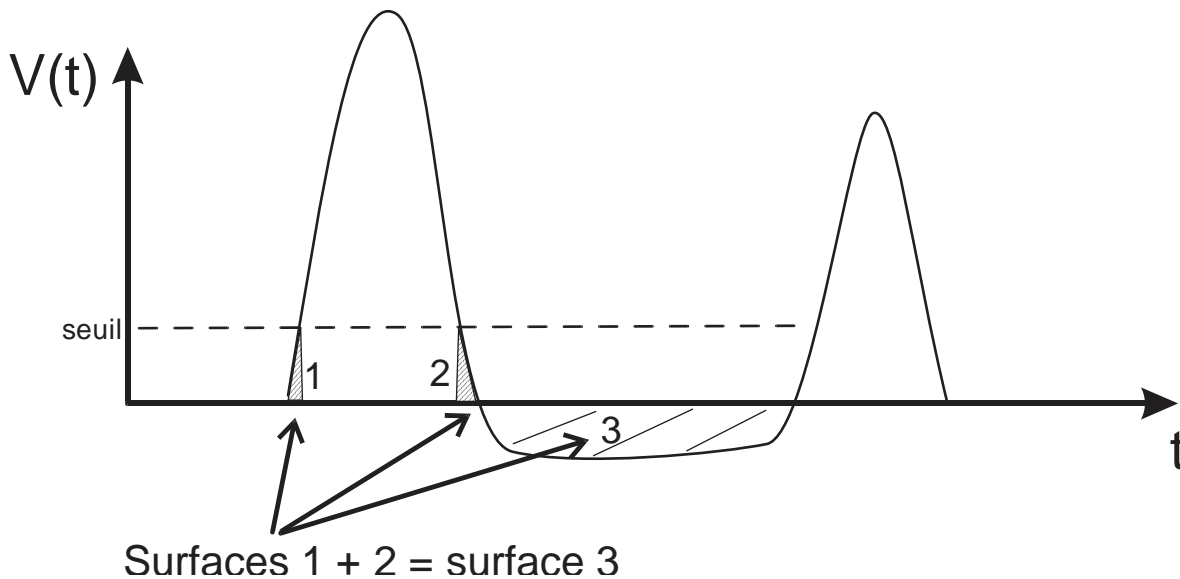


Figure 39 - Détails de la correction de la dérive de la ligne de base

Dans la pratique, pour obtenir cela on utilisera un transistor (Q1 sur la Figure 42) à la place du switch. Le transistor cessera d'être conducteur quand un comparateur (U7) vérifiera que l'on a bien dépassé le seuil voulu, celui-ci étant réglé par une résistance variable (R58).

De la même manière que pour l'étage CR, nous utilisons les diodes D9 à D11 pour éviter d'avoir une saturation (et un recovery time associé) de l'ampli U7 qui sert de comparateur.

Notons aussi la présence de R38 en parallèle avec la résistance « switchée » R39. Son rôle est d'éviter qu'à cause de très faible courant de fuite, on se retrouve, à un moment, à un faible potentiel positif qui serait au dessus du seuil de déclenchement du switch. Ce qui amènerait tout le système à un état bloqué.

La figure suivante montre les valeurs mesurées de la dérive de la ligne de base pour des signaux de différentes hauteurs en sortie de l'amplificateur de mise en forme et ce à différentes fréquences. Cette mesure est réalisée avec un générateur de fréquence qui fournit un signal périodique (donc on simule un flux constant dont la statistique n'est pas celle de Poisson). Il est intéressant de voir qu'il faut monter à une fréquence de 18 kHz (quelque soit la hauteur du signal) pour commencer à mesurer une dérive de la ligne de base. Cela signifie donc que le phénomène de BLR perturbera peu des mesures où le nombre de photons est de l'ordre de 18000 par seconde, soit ~ 1 millions de photons par minute.

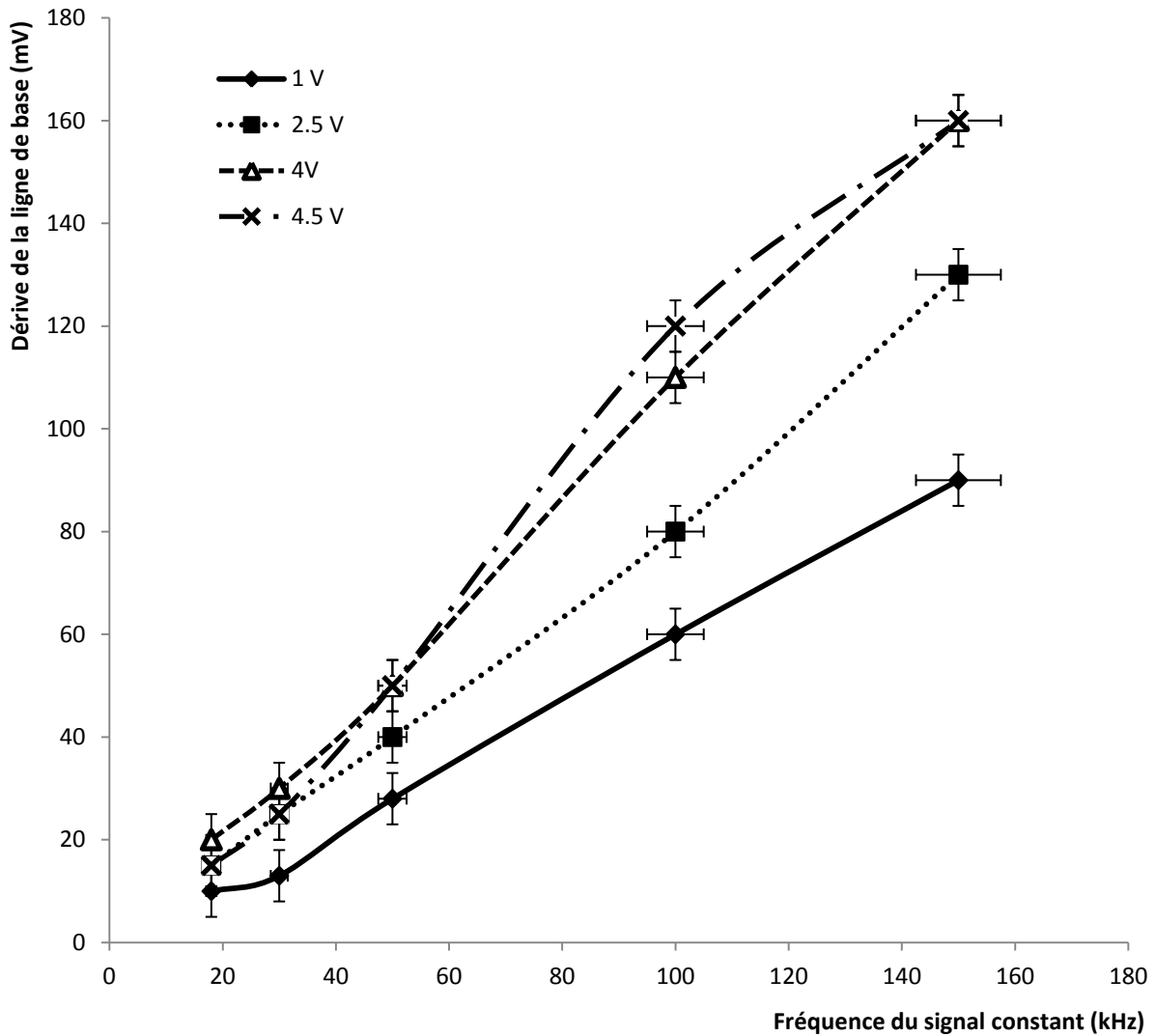


Figure 40 - Mesure de la dérive de la ligne de base pour différentes fréquences et amplitudes

Après ce circuit de restauration de la ligne de base se trouve un ampli de gain 10 (U5) et le signal est présenté à la sortie de l'amplificateur de mise en forme. Les 2 figures suivantes donnent le schéma complet de notre amplificateur de mise en forme.

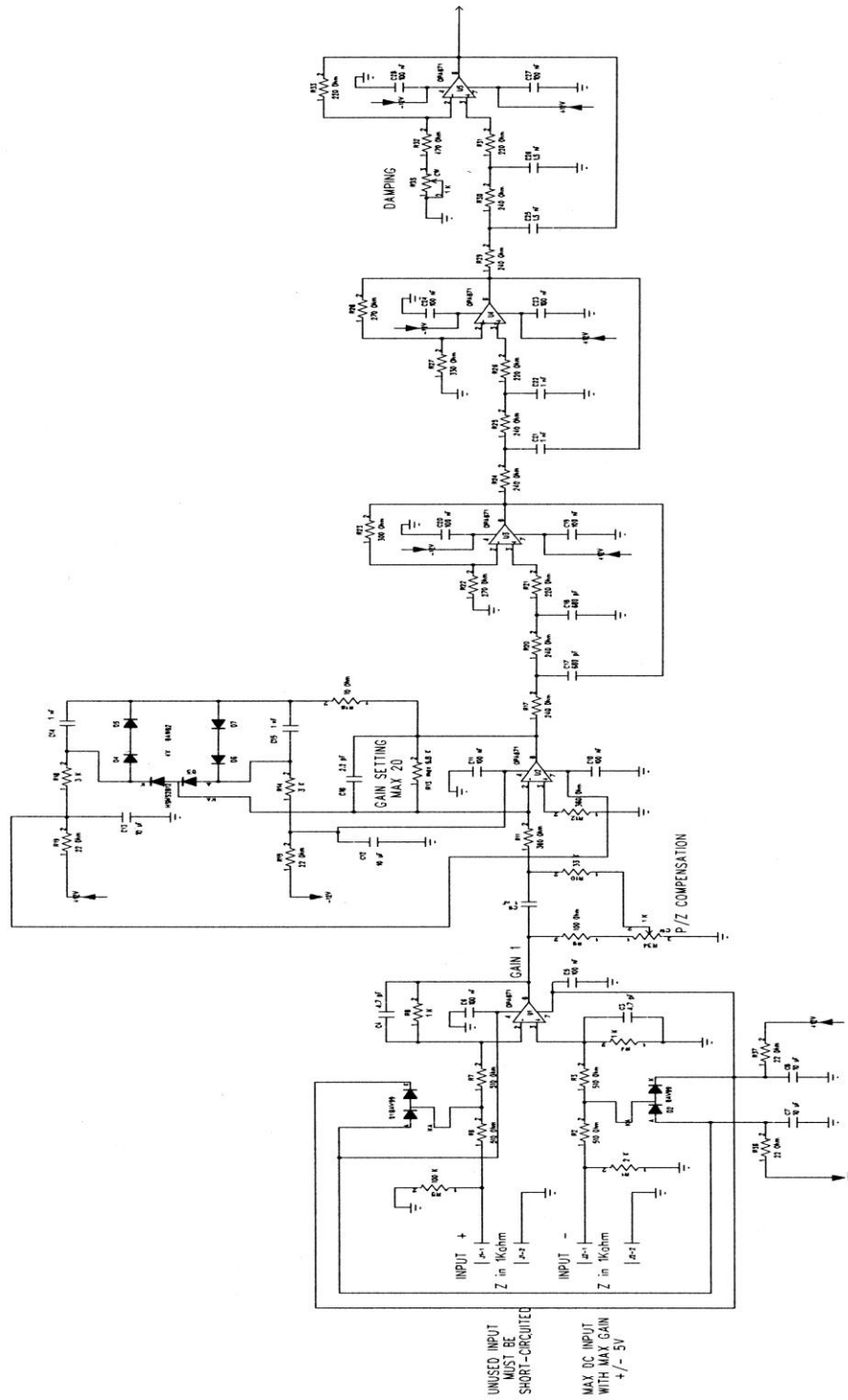


Figure 41 - Schéma de principe de l'amplificateur de mise en forme, première partie

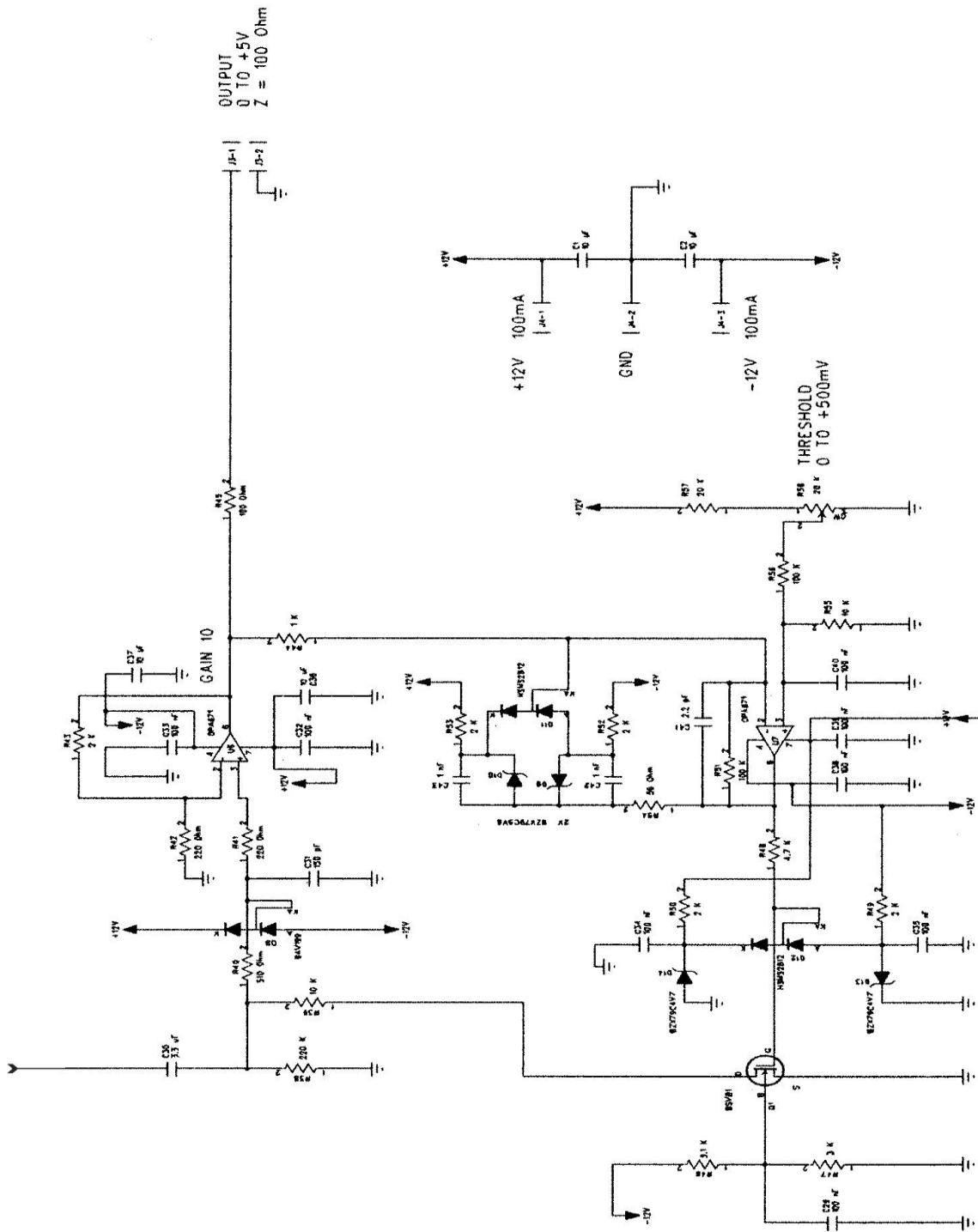


Figure 42 - Schéma de principe de l'amplificateur de mise en forme, deuxième partie

Le design utilisé pour notre amplificateur de mise en forme n'est pas le seul possible. D'autres améliorations peuvent aussi être apportées (un étage RC supplémentaire, une détection automatique du seuil dans la restauration de la ligne de base ...). Le circuit utilisé permet de réaliser un appareil XRF de petite taille (portable) avec un coût de composants de la chaîne d'acquisition électronique assez faible.

3.5.4 L'analyseur multi canal

Le signal de sortie de l'amplificateur de mise en forme est directement envoyé dans un analyseur multi canal (Multichannel Analyzer ou MCA). Son rôle est de numériser l'amplitude du signal gaussien de sortie de l'amplificateur de mise, produit à chaque détection d'un photon X. Pour cela, un circuit du maintien du maximum de l'amplitude (Peak & Hold) est connecté à un convertisseur analogique-numérique (ADC) qui fournira une numérisation de l'amplitude. Un MCA contient aussi une mémoire, une logique de contrôle (pour par ex. réinitialiser le Peak & Hold à la fin de la conversion de l'ADC) et un système de communication avec un ordinateur extérieur.

Dans notre cas, nous avons utilisé un MCA commercial Amptek MCA8000A, sa petite taille permettait de l'intégrer facilement dans notre appareil.

Comme tout MCA, le problème de temps mort lors de la numérisation (dead time) est présent, mais il peut être facilement réduit en diminuant l'intensité du tube X et par conséquent l'intensité du signal XRF et donc la fréquence des photons X détectés. Cette diminution d'intensité étant compensée par une augmentation du temps de mesure. Cela permet aussi de diminuer le problème de pile up.

3.5.5 Les circuits annexes : alimentation et contrôle du tube

3.5.5.1 Les alimentations

Notre appareil comporte aussi une série de circuits annexes d'alimentation. Les alimentations fournissent les tensions suivantes :

- +12V, -12V et 0V régulés en tension pour l'amplificateur et le pré-ampli
- 2 V régulé en courant (0.6A) pour le Peltier refroidisseur intégré au boîtier du détecteur
- -160V régulé en tension pour l'alimentation des ponts diviseurs qui fournissent les tensions de polarisations des anneaux du SDD

3.5.5.2 Le contrôle du tube X

Le tube à rayons X est alimenté par une haute tension (HT) ajustable qui fournit une tension entre 10 et 35 kV avec un courant de 0 à 100 μ A. Cette HT est fournie avec le tube par le fabricant de ce dernier (Moxtek). Les paramètres de cette HT sont fixés par deux signaux de commandes (I_{control} pour le courant et V_{control} pour la tension), il faut aussi fournir la puissance à cette HT. En résumé les tensions à fournir à cette HT sont :

- 12 V DC pour la puissance
- I_{control} : 0 à 4 VDC comme signal de commande pour fixer le courant de la HT (0 V correspondant à 0 μ A et 4 V correspondant à 100 μ A, la relation de correspondance est linéaire)
- V_{control} : 1 à 3.5 VDC comme signal de commande pour fixer la tension de la HT (1 V correspondant à 10 kV et 3.5 V correspondant à 35 kV, la relation de correspondance est linéaire)

La HT renvoie des signaux de monitoring (I_{monitor} & V_{monitor}): qui permettent de vérifier le point de fonctionnement exact (I_{monitor} va de 0 à 4 VDC : 0 V correspondant à 0 μA et 4 V correspondant à 100 μA , V_{monitor} va de 1 à 3.5 VDC : 1 V correspondant à 10 kV et 3.5 V correspondant à 35 kV).

Le circuit de contrôle de tube X va donc générer les signaux de contrôle et récupérer les signaux de monitoring. Les tensions sont générées par de simples régulateurs de tension (de type LM324). Les valeurs des signaux de contrôle sont fixées par des résistances variables.

3.5.6 La batterie

Tout l'appareil fonctionne sur batterie, celle-ci fournit une tension continue aux circuits d'alimentation. La tension acceptable par les circuits d'alimentation est comprise entre 8 et 15V. Nous avons utilisé des batteries rechargeables Ni-Cd prévues pour l'outillage électroportatif (14.4V, 2.4 Ah). Nos tests ont montré que ce type de batterie (Ni-Cd) permet de supporter le pic de courant lors du déclenchement du tube X. L'autonomie est de plusieurs heures en utilisation standard et le remplacement de ce type de batterie (par une batterie chargée) ne prend que quelques secondes. Un témoin LED sur le boîtier de l'appareil renseigne sur l'état de charge de la batterie.

3.6 Réalisation pratique

Comme on désire réaliser un appareil portatif, on doit assembler les différents éléments de la manière la plus compacte possible. Pour cela un modèle CAO 3D des différents éléments a été réalisé. On peut ainsi essayer différentes combinaisons et voir l'effet avant réalisation. Il faut néanmoins tenir compte de la contrainte de géométrie entre le tube X et le détecteur définie au chapitre 2.4.5 afin d'optimiser le signal de XRF. La photo suivante montre les éléments avant leur montage (en haut à gauche : le pré-ampli et le détecteur, au milieu à gauche : la haute-tension et le tube X, à droite le circuit d'alimentation, l'ampli, le MCA et une batterie (non définitive)).

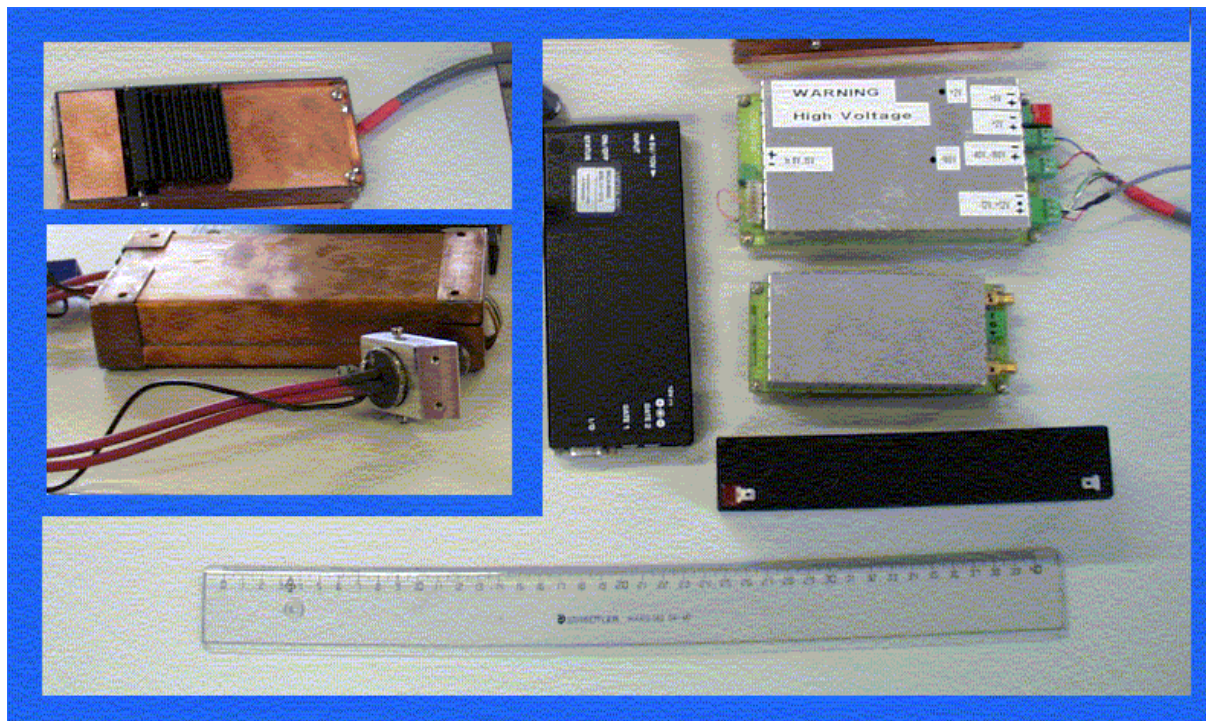


Figure 43 - Différents éléments avant leur montage

L'utilisation d'un logiciel de CAO permet aussi la réalisation d'un support pour les différents éléments et d'un boîtier sur mesure en polymère fritté par un moyen de prototypage rapide.

La photo suivante montre le support intérieur (à gauche) réalisé par prototypage rapide et les éléments montés sur le support intérieur (à droite) et la partie « poignée » de l'appareil qui contient la batterie définitive.

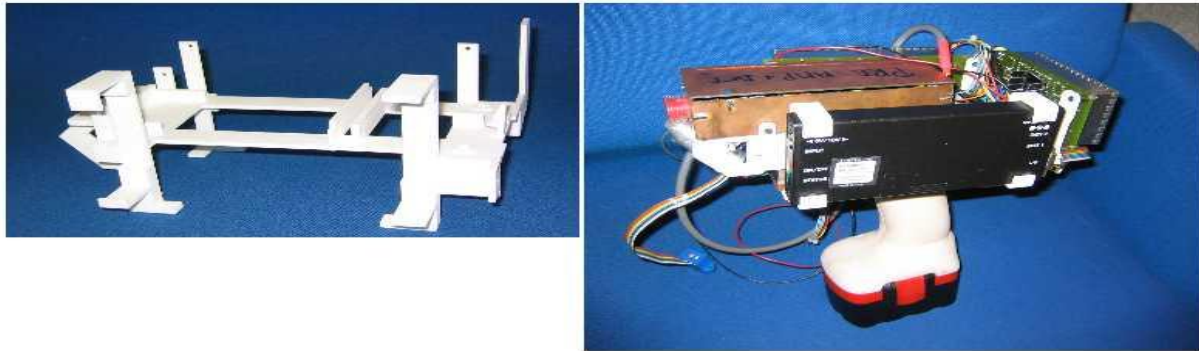


Figure 44 - Support interne et batterie poignée

La figure suivante montre le modèle 3D CAO utilisé pour la fabrication du support interne, une modélisation des différents sous-ensembles a permis une optimisation géométrique avant la fabrication.

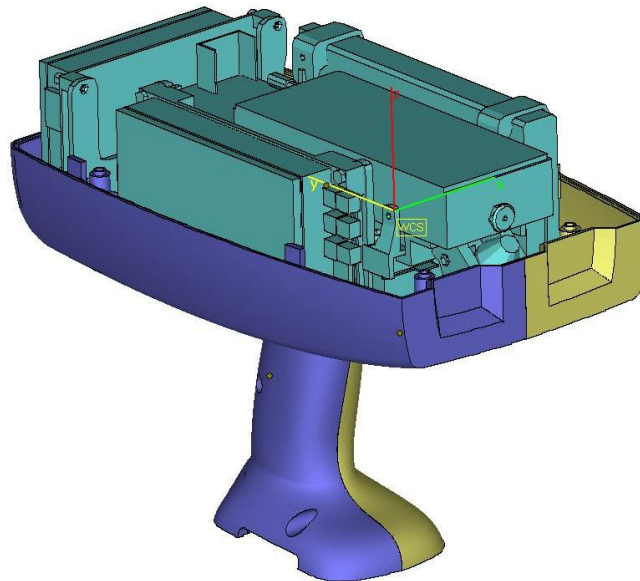


Figure 45 - Modèle CAO utilisé pour l'optimisation géométrique et la réalisation en prototypage rapide

L'intégration de la batterie et le passage des fils d'alimentation est aussi réalisé en CAO avant fabrication. La figure suivante montre le modèle CAO pour la partie poignée.

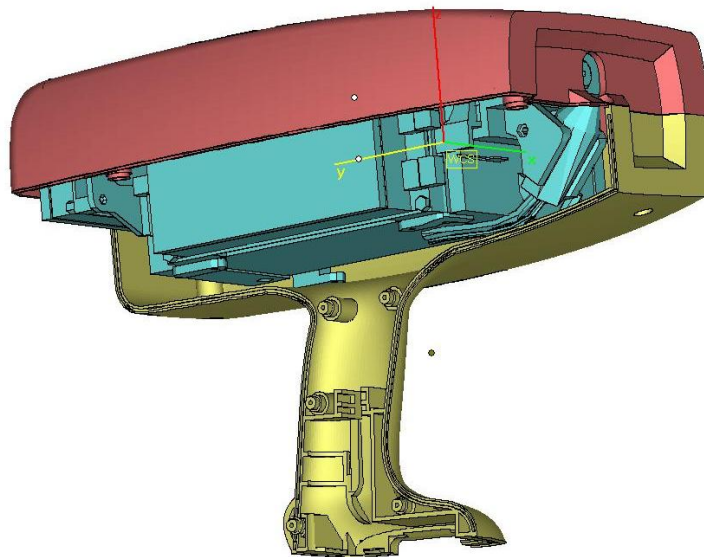


Figure 46 - Modèle CAO: partie poignée

Pour la réalisation pratique, on doit aussi tenir compte des contraintes thermiques imposées par le refroidisseur Peltier du détecteur si on veut éviter une dégradation de la résolution du spectromètre (voir chapitre 3.4.3.3).

Une fois ces contraintes intégrées, le système est monté mais ne fonctionne pas correctement. Il apparaît que les parasites électromagnétiques générés par la haute-tension (35 kV) d'alimentation du tube X perturbent complètement les signaux issus du détecteur (les signaux à la sortie du détecteur ont des amplitudes de l'ordre du mV). La solution consiste à blinder complètement le boîtier de la haute tension et du pré-ampli avec du cuivre. Le blindage en cuivre du préampli servant également pour évacuer la chaleur produite à la face chaude du Peltier auquel il est couplé thermiquement.

La photo suivante montre le boîtier complètement terminé avec les éléments à l'intérieur (à gauche) et l'appareil complet fermé (à droite).

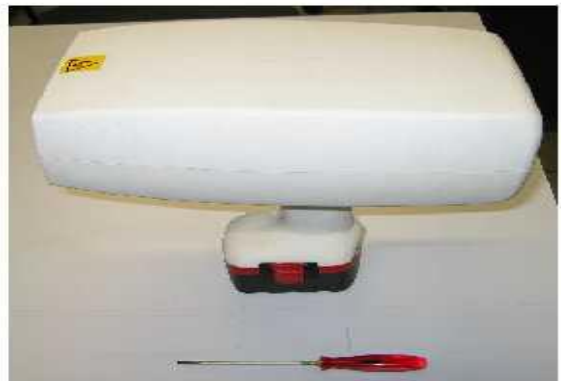


Figure 47 - Boîtier complet terminé

Les différents logiciels sont réalisés sur un simple PC portable afin d'avoir une interface utilisateur largement compréhensible.

La figure suivante montre un schéma général de l'appareil.

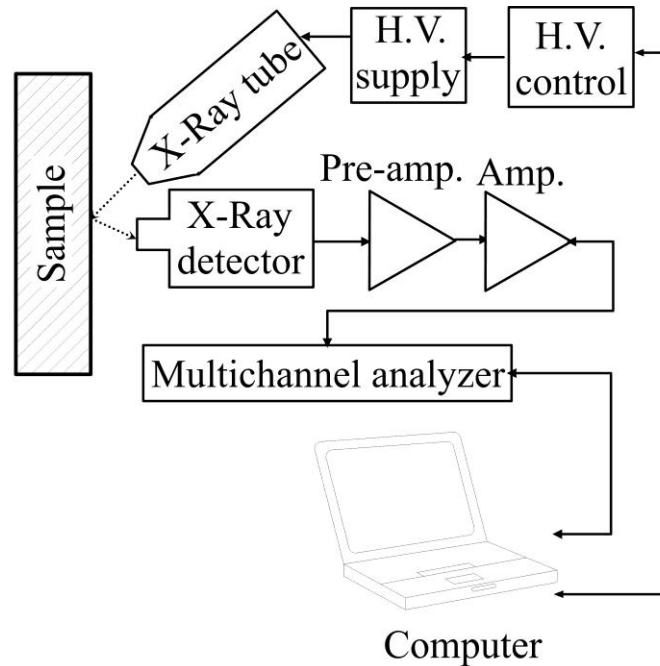


Figure 48 - Schéma général de l'appareil

3.7 Résumé des caractéristiques du spectromètre

- Source d'excitation : tube à rayons X miniature avec alimentation HT¹

Moxtek Miniature Bullet X-Ray tube S/N 431

Fenêtre en Be

Anode en Ag

U de 10 à 35 kV

I de 0 à 100 μ A

Taille du spot $\sim 0.4 \times 0.9$ mm ; spot off center 0.6 mm (35 kV @ 40 μ A)

Stabilité de l'intensité $\sim 3\%$

- Détecteur à rayons X de type Silicon Drift Detector¹

Ketek Silicon Drift Detector (ID : s31-06-06.02) serial number 01996

¹ Données fabricant

Boitier TO8

Surface active 5 mm²

Fenêtre d'entrée en DuraBeryllium de 8 µm

Collimateur en Zr de 2.4 mm de diamètre

FWHM mesurée à 5.895 keV sur une source de ⁵⁵Fe en fonction de la température (mesuré avec un taux de comptage de 1500 coups/s et une température ambiante de 22°C)

173 eV à 20°C (shaping time de 0.25 µs)

143 eV à 0°C (shaping time de 1 µs)

140 eV à -10°C (shaping time de 1 µs)

136 eV au refroidissement maximum (shaping time de 1 µs)

Rapport signal sur bruit : 400 à 600

- Amplificateur de mise en forme (shaping amplifier)

Mise en forme par un circuit par CR-(RC)⁶

Compensation du pôle zéro ajustable (P/Z cancelation)

Circuit de restauration de la ligne de base (BLR restoration) avec une dérive mesurée en sortie de l'amplificateur donnée par la tableau suivant pour différentes fréquences d'un flux constant et des signaux de différentes hauteurs

	18 kHz	30 kHz	50 kHz	100 kHz	150 kHz
Signal de 1 V	(10±5) mV	(13±5) mV	(28±5) mV	(60±5) mV	(90±5) mV
Signal de 2.5 V	(15±5) mV	(25±5) mV	(40±5) mV	(80±5) mV	(130±5) mV
Signal de 4 V	(20±5) mV	(30±5) mV	(50±5) mV	(110±5) mV	(160±5) mV
Signal de 4.5 V	(15±5) mV	(25±5) mV	(50±5) mV	(120±5) mV	(160±5) mV

Tableau 3 - Mesure de la BLR sur flux constant

- Analyseur multi canal²

Conversion analogique-numérique par approximation successives

Temps de conversion < 5 µs (>200000 coups)

Linéarisation à échelle glissante

Non linéarité différentielle <±0.6%

² Données fabricant

Entrée acceptée : signaux avec des shapping time minimum de 100 ns

Taille maximum des spectres : 16384 canaux

Acquisition autonome

Communication avec ordinateur: RS-232 haute vitesse (jusqu'à 115.2 kbps)

Dimensions: 165 x 71 x 20 mm, poids < 300 g

Poids : <300 g.

- Caractéristiques spectrométriques

Stabilité en énergie lors de mesures succesives:

Sur une courte période de temps (10 mesures successives sur échantillon NIST 2573), position (en canal sur une gamme de 1024 canaux) de la raie L_{α} à 10.55 keV du Pb (position calculée par ajustement d'une Gaussienne) :201, 202, 201, 201, 201, 201, 201, 200, 200, 200

Sur une longue période de temps, position (en canal sur 8192) des pics du Cu et de l'Ar :

Date de la mesure	Ar K_{α} à 2.95 keV	Cu K_{α} à 8.04 keV	Cu K_{β} à 8.905 keV
9/1/2008	431	1220	1362
6/3/2008	423	1226	1366
13/8/2008	419	1224	1360

Tableau 4 - Stabilité temporelle sur une longue période

Stabilité en intensité des 10 mesures successives sur échantillon NIST 2573 de la raie L_{α} à 10.55 keV du Pb (intensité de fluorescence en nombre de coups): 37312, 40533, 38679, 39633, 41331, 39522, 39062,38419, 39550, 38101

Variation (σ /moyenne) de 3 %

- Répétabilité des mesures d'épaisseur des coatings (pire cas) :

Avec balayage à l'He, courbe de calibration sur 7 échantillons de 0 à 27 mg/m², r^2 de la calibration avec algorithme de recherche automatique de la ROI : 0.999. Dix mesures successives d'épaisseur de l'échantillon le moins épais (8 mg/m² de Zr), épaisseurs mesurées (mg/m²) : 9.382,9.41, 8.881, 9.164, 9.193, 9.121, 9.712, 8.323, 9.76, 10.37

Thèse de doctorat présentée par Alain Carapelle

Variation (σ /moyenne) de 5.8 %

- Autres caractéristiques du spectromètre

Aération forcée par ventilateur incorporé

Signal de commande du tube en TTL (pas de rayons X en l'absence d'un niveau haut TTL)

Poids machine batterie incluse 3,840 kg (hors ordinateur)

Batterie rechargeable Ni-Cd 14.4 V 2.4 Ah

4 Mesures expérimentales

Comme expliqué au chapitre 1.1, notre appareil va utiliser différents logiciels pour différentes applications. Dans ce chapitre nous allons détailler les principales applications testées et les résultats expérimentaux obtenus.

Les codes sources des différents logiciels développés sont donnés dans les annexes.

4.1 Peintures au plomb

4.1.1 Position du problème

Le plomb a été largement utilisé[44] comme composant dans les peintures à la céruse (hydrocarbonate de plomb) dans les habitats jusqu'en 1949.

L'hydrocarbonate de plomb, dont la formule chimique est[45] $(\text{PbCO}_3)_2 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ présente l'avantage de résister à l'humidité et aux moisissures.

En cas de dégradation, les écailles et/ou poussières résultantes peuvent être ingérées par les jeunes enfants avec un risque d'intoxication au Pb appelée aussi saturnisme. En France, on estime[46] qu'aux alentours de 0,11% des enfants de 1 à 6 ans ont une plombémie supérieure à 100 $\mu\text{g}/\text{l}$ (seuil de l'intoxication) soit environ 4400 enfants. Des dispositions légales ont été prises afin de réduire ce problème de santé publique et « la prévalence nationale du saturnisme infantile, chez les moins de 6 ans, est passée de 84 000 en 1995 à 4 400 en 2008. Cette diminution considérable montre l'efficacité des actions de prévention menées depuis 15 ans en particulier l'interdiction du plomb dans les peintures et l'essence. »[46].

La législation impose[47] lors de la vente ou de la location d'un bien, l'établissement d'un Constat de Risque d'Exposition au Plomb (CREP). Ce constat doit-être établi en mesurant que les concentrations en plomb dans les peintures sont inférieures ou supérieures à la norme de 1 mg/cm^2 .

4.1.2 Appareils de mesures

Les mesures de concentration en plomb dans les peintures sont réalisées avec des appareils de XRF portables à source à radio-isotope. Lors de l'apparition d'appareil utilisant de tubes X, la DGNSR (autorité française responsable pour la radioprotection) a marqué sa préférence pour ces derniers pour des raisons évidentes de radioprotection (pas de rayonnement à l'arrêt, pas de recyclage de la source, pas risque de contamination). Dans ce cadre le Laboratoire National d'Essai (LNE) a été mandaté pour vérifier si les appareils à tube X pouvaient être aussi performants que les appareils à radio-isotopes pour la mesure du plomb dans les peintures.

L'étude[48] détaillée montre deux faiblesses des appareils à tube X :

- Les appareils testés montrent un phénomène de non linéarité, puis de saturation, le rapport dit « Peintures à fortes concentrations en plomb : les appareils à tube montrent assez rapidement un phénomène de non-linéarité puis de saturation » [48,p16].
- Les mesures de peintures au plomb recouvertes par un couche épaisse d'une autre peinture ne contenant pas de plomb ne sont pas satisfaisantes, le rapport précise « Couches de peinture au plomb masquées par un revêtement épais : les essais avec revêtement crépi sont particulièrement révélateurs de l'inadéquation des appareils à tube dans cette situation : les rayonnements sont totalement absorbés et conduisent à l'expression systématique de faux-négatifs à toutes concentrations de plomb » [48,p16] et la solution proposée pour ce deuxième point : « En revanche, la détection des raies K, plus énergétiques, permet de renseigner correctement la plupart des situations courantes, sous réserve d'un bon fonctionnement des appareils et du respect de critères de performances. En l'état actuel du marché, les appareils utilisant une source radioactive (appareils à source) peuvent exciter les couches L et K du plomb alors que les appareils utilisant un tube à rayons X (appareils à tube), ne peuvent exciter que la couche L. »

Les énergies des principales raies L et K de XRF du Pb sont données dans le tableau[49] suivant :

Dénomination	Energies (keV)	Intensité (U.A.)
L_{α_1}	10.55	100
L_{β_1}	12.612	50
L_{β_2}	12.621	20
K_{α_2}	72.792	50
$K_{\alpha_{1,2}}$	74.221	150
K_{α_1}	74.956	100
K_{β_3}	84.436	13
K_{β_1}	84.922	88
$K_{\beta_{2''}}$	87.222	11
$K_{\beta_{2'}}$	87.351	11

Tableau 5 - Principales raies K et L du plomb

Les autres raies K et L ont des intensités inférieures ou égales à 10 et on peut donc considérer qu'elles ne sont pas assez intenses, comparées aux 10 raies données dans le tableau précédent, pour être utiles en XRF.

Nous ne nous intéressons pas aux raies M du plomb à 2.34 keV pour deux raisons :

- Le tube que nous utilisons ne peut fonctionner qu'à des tensions comprises entre 10 et 35 kV et comme expliqué au chapitre 3.3 , l'idéal est d'étudier des raies dont l'énergie est la moitié de la tension du tube. Nous choisissons donc les raies les plus intenses dont l'énergie est comprise entre 5 et 17.5 keV.
- Comme expliqué au chapitre 2.3, plus l'énergie augmente moins il y a de raies présentes. Il est donc plus intéressant, pour un atome donné, de regarder dans la mesure du possible ses raies à hautes énergies.

Vu leurs énergies, seules les trois premières raies du Tableau 5 pourront être excitées par un tube X de 35 kV comme celui que nous utilisons. De plus vu le

faible écart en énergies des raies L_{β_1} et L_{β_2} , la résolution d'un détecteur portable ne permet pas de les séparer. Dans la pratique, avec notre appareil nous obtenons le spectre présenté sur la figure suivante avec les paramètres de mesure suivants :

- Tension du tube X : 35 kV
- Courant du tube X : 13 μ A
- Temps de mesure : 60 s
- Echantillon de peinture avec (1.040 ± 0.064) mg/cm² de Pb (échantillon National Institute of Standards and Technology SRM 2573)
- MCA avec 1024 canaux
- Seuil du MCA : canal 10
- Mesure réalisée sans balayage à l'He

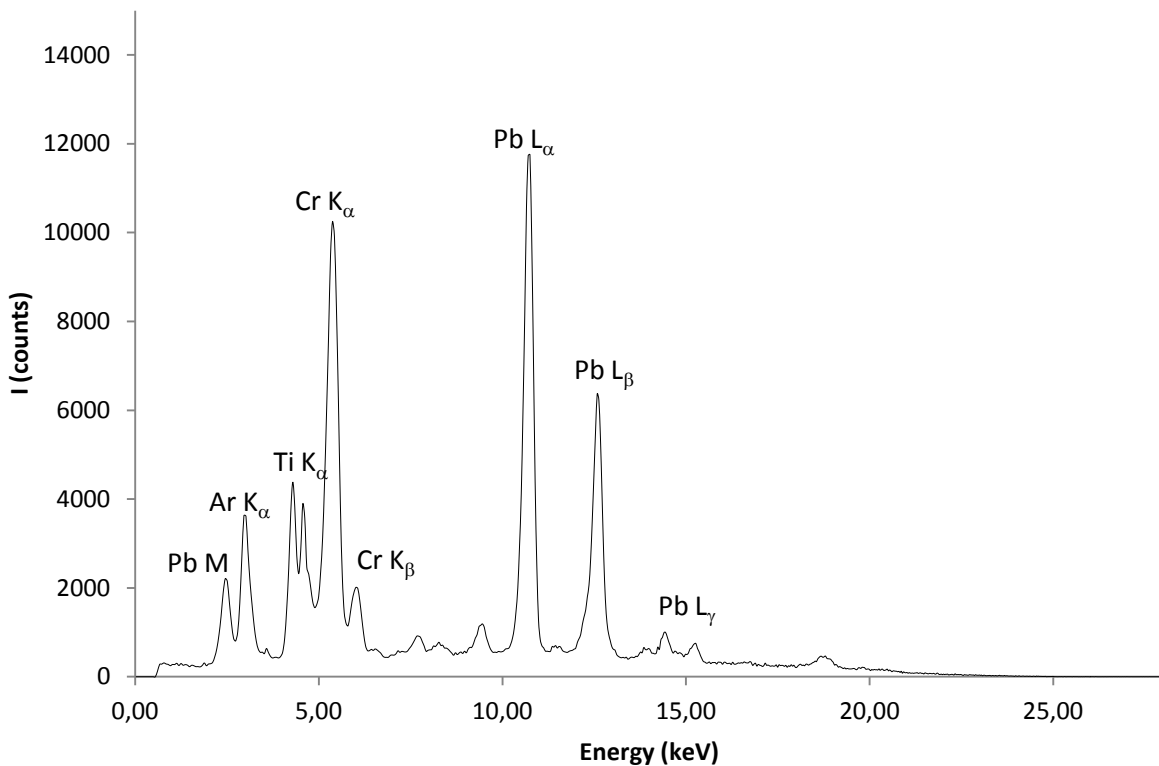


Figure 49 - Spectre de XRF d'un échantillon de peinture avec 1mg/cm² de Pb

Cette figure permet notamment de voir la raie L_{α_1} du plomb à 10.55 keV et la raie résultante de la superposition de L_{β_1} et L_{β_2} du plomb à ~ 12.61 keV.

D'après le certificat officiel du National Institute of Standards and Technology fourni avec l'échantillon SRM 2573, celui-ci est préparé par l'ajout d'une quantité connue de chromate de plomb ($PbCrO_4$) dans un process de production industriel de peinture. Il est donc normal d'observer les raies K_{α} et K_{β} à 5.415 et 5.947 keV du chrome. Comme le process original utilisé est un process industriel réel, il est normal de voir la présence de titane (via ses raies K_{α} à ~ 4.5 keV) car les peintures moderne utilisent le dioxyde de titane (TiO_2) comme pigment en remplacement du plomb. Le pic K_{α} de l'argon atmosphérique est aussi présent.

Ce spectre permet aussi de voir l'effet du seuil du MCA à ~ 0.6 keV. Il est intéressant de voir que le rapport d'intensité $L_{\alpha_1} / (L_{\beta_1} + L_{\beta_2})$ est de ~ 0.67 (ROI des canaux 191 à 210 et 230 à 255) alors que le rapport théorique (voir tableau précédent) est de 0.7. Cette différence s'explique principalement par le spectre d'émission du tube X. Si on voulait être exhaustif, il faudrait aussi tenir compte de l'absorption de l'Ar de l'air (voir Figure 11), de l'absorption de la fenêtre du détecteur et de la réponse en énergie de celui-ci, mais dans le cas des raies à 10 et 12 keV ces paramètres interviennent peu.

Dans le cas des appareils à radio-isotopes, les raies K peuvent aussi être excitées. Ce qui permet, vu leurs énergies (entre 74 et 87 keV), que les photons de XRF ne soient pas absorbés pas une couche de peinture neuve recouvrant celle au plomb. D'où la conclusion du LNE qui ne recommande pas les appareils à tube X disponible actuellement. Il est évidemment possible qu'à l'avenir des tubes assez énergétiques et assez légers permettent de revenir sur cet état de fait.

4.1.3 Le gain amené par notre appareil

L'utilisation des appareils testés lors de l'évaluation du LNE montre que la calibration qui donne l'intensité de XRF en fonction de la concentration de plomb est une fonction linéaire, cela peut-être déduit de la phase de calibration qui se réalise sur deux échantillons seulement. Cette calibration n'est pas idéale car le

plomb, vu son Z élevé a des intensités de fluorescence très élevées (voir Figure 4), ce qui amène à une saturation due au pile-up (comme expliqué au chapitre 2.4.4). Ceci est bien confirmé par nos propres mesures : le nombre de coups pour les canaux du pile-up est de l'ordre de $1.5E9$ pour des intensités de fluorescence de l'ordre de 12000 et ce bien que nous ayons utilisé une intensité proche du minimum pour la source d'excitation (courant du tube de $13 \mu A$) avec des échantillons de seulement 1 mg/cm^2 de plomb, c.-à-.d le minimum légal.

Pour résoudre ce problème nous avons donc utilisé un polynôme du second degré (une parabole) comme courbe de calibration (ce qui est une bonne approximation de la partie gauche de la Figure 5). Nous avons testé notre logiciel avec des échantillons du National Institute of Standard and Technologies (NIST) allant de 0 à 5.6 mg/cm^2 de plomb[50]. Notre logiciel n'a pas montré de saturation, la Figure 50 montre notre courbe de calibration parabolique, le r^2 obtenu est de 0.9996.

L'intensité de XRF utilisée est la somme des intensités des L_{α_1} et $L_{\beta_1} + L_{\beta_2}$.

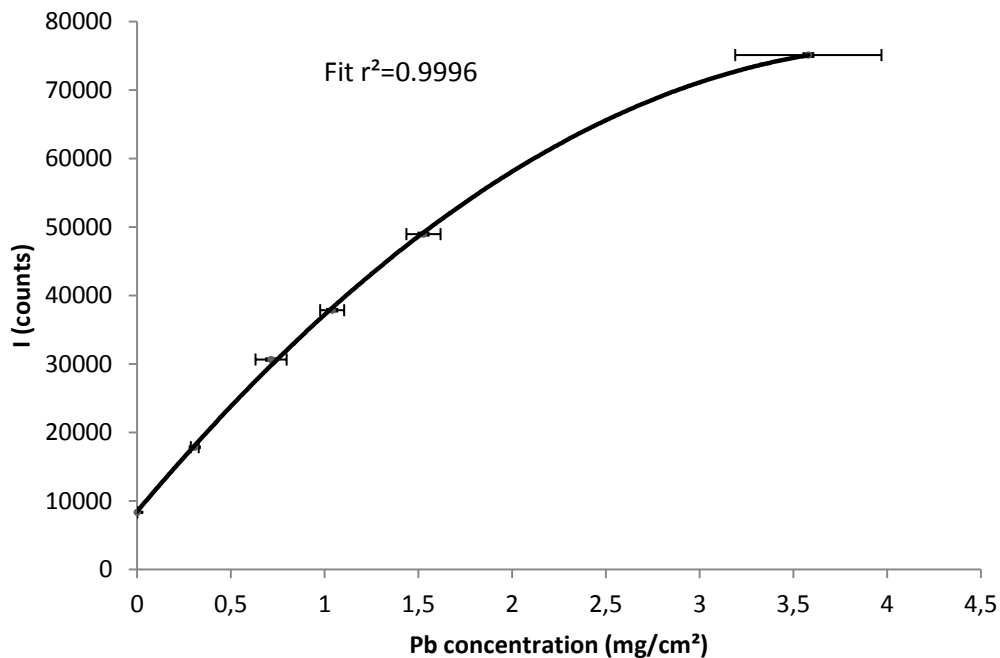


Figure 50 - Calibration avec un polynôme du second degré pour la Pb dans les peintures

Lors d'une visite au LNE en janvier 2004, il a été confirmé[51] que notre appareil permettait de résoudre le problème de saturation. Néanmoins, les tests des appareils disponibles commercialement ont été effectués fin 2003, notre appareil est donc arrivé trop tard pour cette série de tests et de plus, n'étant qu'un prototype non disponible commercialement, il n'entrait pas dans les critères pour être testé. De plus il ne résout pas le problème de mesure de peinture au plomb sous une couche de peinture neuve sans plomb. En février 2004, le LNE a publié les circulaires DGS/2004/55 et 2004-10/UHC/QC/6 qui déconseillent l'utilisation des appareils à tube X actuellement disponibles pour les mesures officielles de peintures au plomb. Nous nous sommes concentrés sur le cas de la France, mais des législations similaires existent dans d'autres pays.

Le logiciel que nous avons développé est donné à l'annexe 8.1 (LeadPaintCheckerGenericAcquisition et LeadAnalyze).

4.2 Mesure du titre des alliages d'or

Une utilisation possible de la XRF est la mesure du titre de l'or. Le titre est un système de mesure de la pureté. Pour l'or on utilise le carat qui désigne la fraction de la masse en $1/24^{\text{ème}}$ d'or dans l'échantillon. L'or pur est donc de l'or 24 carats, un alliage dont $X/24^{\text{ème}}$ de la masse est composé d'or est appelé or X carats (par exemple 1g d'or 18 carats, contient 0.75 g d'or). L'or pur (donc 24 carats) est un métal noble très malléable et ductile, il est plus souvent utilisé en alliage pour augmenter sa solidité. Les métaux ajoutés à l'or pur pour obtenir les différents alliages sont le plus souvent l'argent et le cuivre. Par exemple l'or jaune est constitué[52] de 75 % d'or, de 12,5 % d'argent et de 12,5 % de cuivre ; l'or rose est composé de 75 % d'or, de 20 % de cuivre et de 5 % d'argent. Un œil exercé pourra reconnaître à peu près la composition de l'alliage à sa couleur. La figure suivante[53] donne une estimation de la couleur en fonction de la composition.

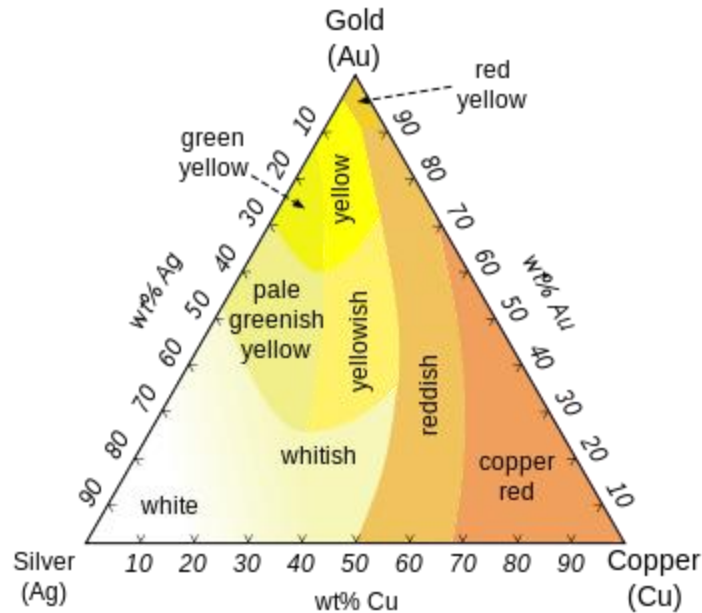


Figure 51 - Couleur de l'or en fonction sa composition

Historiquement, le problème de mesure de pureté de l'or aurait été à la base de la découverte de la poussée d'Archimède lorsque le roi Hiéron II lui demanda[54] de vérifier la pureté de l'or d'une couronne de forme irrégulière.

Il est intéressant de constater que plus de 2200 ans plus tard, certains appareils de mesure se basent sur le même principe pour mesurer la pureté de l'or (par ex. GOLD KARAT TESTER GK-300). En dehors des tests destructifs (réaction chimique), Il existe des appareils simples basés sur la mesure de la résistance électrique pour mesurer la pureté de l'or (par ex. RS Mizar M24 Electronic Gold Tester). Mais les mesures précises de pureté de l'or en test non destructif sont très souvent réalisées par XRF et une série impressionnante de machines sont disponibles pour cela (Quickshot XRF QSX-79T Gold Tester, Skyray XRF EDX-600, Napco Precision Instrument Gold Tester NAP7800, Thermo Scientific Niton DXL Desktop, MAXSELL XRF GOLD TESTER, Bruker S1 Titan, Innov-X Delta, SQINDUSTRY XRF Gold Analyzer SQ-8800, Olympus Delta Inspector XRF SST-7077 ...). Notre appareil n'amène donc pas de réelle nouveauté mais la mesure du titre de l'or était un bon test de faisabilité pour prouver le concept d'un seul appareil dont l'utilisation est choisie par l'utilisation d'un logiciel spécifique pour

chaque application. Les fluorescences principales de l'or sont L_{α} à 9.713 keV et L_{β} à 11.44 keV, celles du cuivre sont K_{α} à 8.048 keV et K_{β} à 8.905 keV et celles de l'argent sont L_{α} à 2.984 keV, L_{β} à 3.151 keV, K_{α} à 22.196 keV et K_{β} à 24.94 keV. Vu la résolution de notre détecteur, les raies de l'or sont donc bien distinctes de celles de l'argent et du cuivre. Le seuil de l'analyseur multi canal est choisi pour supprimer les fluorescences moins énergétiques de l'or et du cuivre.

Nous avons donc réalisé le logiciel GoldTester qui donne directement le titre en carat de l'or. Le temps de mesure est de 60 secondes. Le code du logiciel est donné à l'annexe 8.2.3, le logiciel calcule la concentration en or se basant sur la somme des intensités des raies L_{α} et L_{β} de l'or, il va aussi vérifier que le rapport des intensités de ces deux raies correspond bien à celui de l'or. La figure suivante montre l'interface utilisateur de ce logiciel

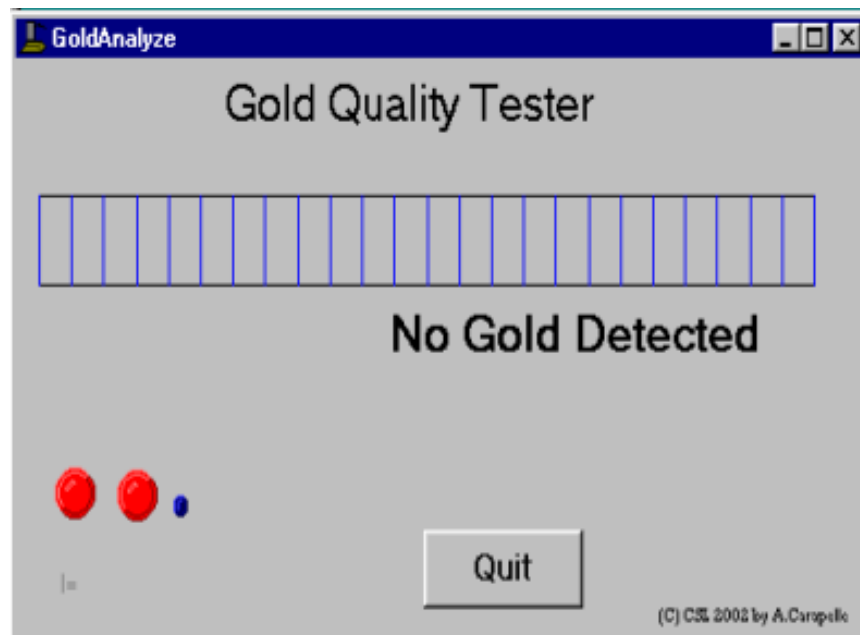


Figure 52 - Interface utilisateur du logiciel GoldTester

Le tableau suivant montre l'influence du temps de mesure sur les résultats affichés par le logiciel

Échantillon	Temps de mesure (s)	Résultat
24 carats	60	24
24 carats	10	24
18 carats	60	19
18 carats	10	18
14 carats	60	15
14 carats	10	14

Tableau 6 - Résultats affichés par le logiciel GoldTester

4.3 Vérification de l'InVar

Un autre logiciel simple a été développé pour vérifier qu'un échantillon est bien constitué d'Invar. L'Invar est un alliage de fer (64%) et de nickel (36%) qui a la particularité d'avoir un coefficient de dilatation très faible[55] : 1.4×10^{-6} m/m.K. Le logiciel vérifie simplement la présence des raies les plus intenses du fer et du nickel. Les trois fluorescences les plus intenses[49] du fer sont K_{α_2} à 6.39 keV, $K_{\alpha_{1,2}}$ à 6.398 keV et K_{α_1} à 6.403 keV. Vu la résolution de notre détecteur, ces trois raies sont confondues sur le spectre. Les trois fluorescences les plus intenses du nickel sont K_{α_2} à 7.46 keV, $K_{\alpha_{1,2}}$ à 7.471 keV et K_{α_1} à 7.477 keV. Vu la résolution de notre détecteur, ces trois raies sont aussi confondues sur le spectre. Le logiciel calcule que le rapport des concentrations de fer et nickel correspond bien à de l'Invar et affiche le résultat. Ce logiciel ne répond pas à une demande particulière, il est, une fois de plus, une preuve de faisabilité de concept d'un seul appareil dont l'utilisation est choisie par l'utilisation d'un logiciel spécifique. La figure suivante montre l'interface utilisateur de ce logiciel

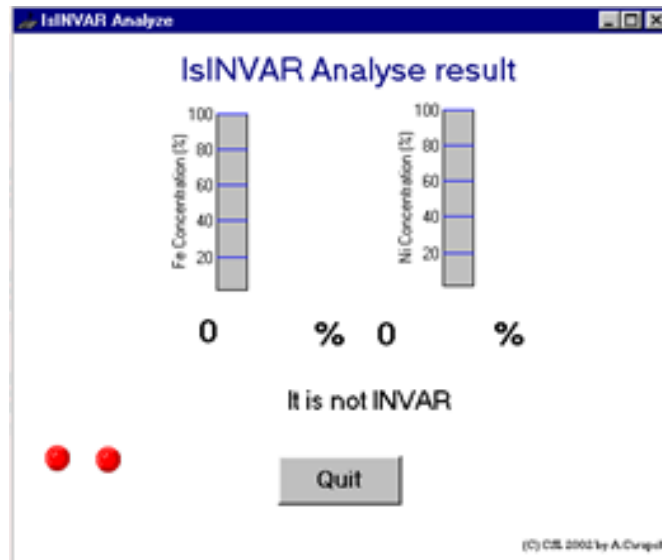


Figure 53 - Interface utilisateur du logiciel IsInvar

4.4 Mesures d'épaisseurs des dépôts en couches minces (coating)

4.4.1 Etat des choses

Le Centre Spatial de Liège dispose d'un département de dépôt en couche mince (plus communément appelé coating), ce qui nous a permis de disposer facilement de coating de différentes épaisseurs. L'idée était de vérifier que notre spectromètre XRF permet de mesurer précisément, moyennant une phase de calibration, l'épaisseur d'un coating donné[56]. Nous avons donc mesuré l'intensité de fluorescence d'un dépôt de cuivre sur un substrat de silicium monocristallins (Si wafer). La figure suivante donne l'intensité de fluorescence de la raie résultante de la superposition des raies[49] K_{α_2} à 8.026 keV, $K_{\alpha_{1,2}}$ à 8.040 keV et K_{α_1} à 8.046 keV du cuivre en fonction de l'épaisseur du coating pour 13 échantillons (entre 3 et 1500 nm).

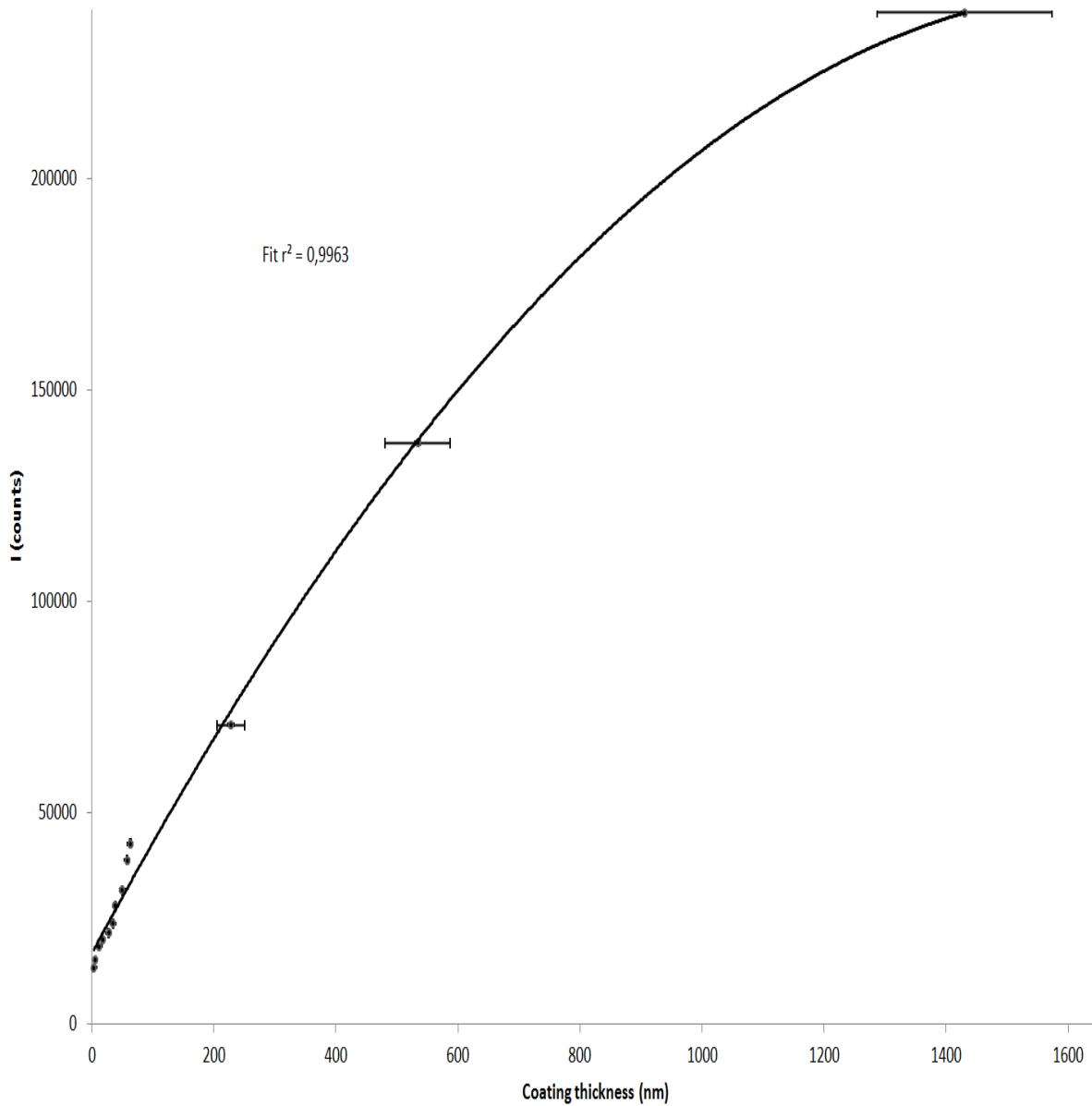


Figure 54 - Intensité de fluorescence en fonction de l'épaisseur du coating

Les épaisseurs des coatings ont été mesurées par élipsométrie pour les épaisseurs inférieures à 100 nm la précision de la mesure est de 2%. Pour les épaisseurs supérieures à 100 nm, les mesures ont été faites par profilométrie optique avec une erreur de 10%.

Thèse de doctorat présentée par Alain Carapelle

L'analyseur multi-canal avait son seuil au canal 600 soit ~4 keV de manière à éviter la fluorescence de l'argon de l'air. Le temps mort du convertisseur analogique-numérique de l'analyseur multi canal était < 10 %.

La mesure de l'intensité du pic de fluorescence a été faite en soustrayant le bruit de fond, que l'on considère de forme trapézoïdale (net area). La figure suivante illustre ce principe de calcul de l'intensité :

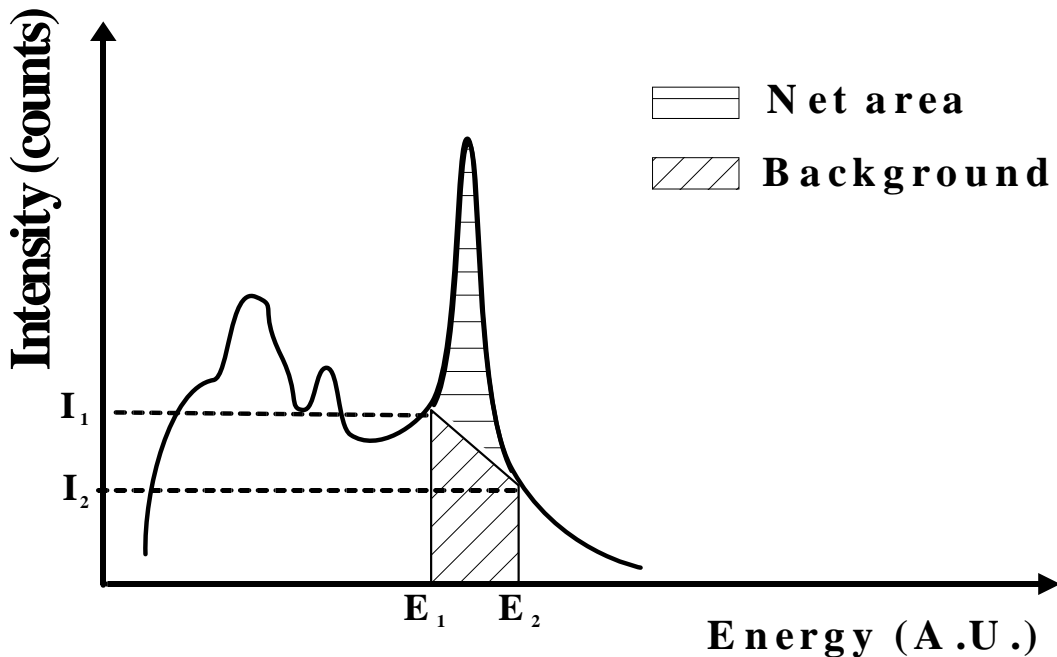


Figure 55 - Intensité de fluorescence calculée en "Net area"

Comme le spectre est en pratique composé par l'histogramme constitué des différents canaux de l'analyseur multi canal, l'axe x d'un spectre est un nombre fini de colonnes (4096 si on utilise une conversion analogique numérique sur 12 bits) contenant chacune un nombre entier représentant le nombre de photons de cette énergie particulière. La net area pourra donc se calculer avec la formule suivante :

$$I = \sum_{E=E_1}^{E_2} I(E) - \left(\frac{I_1 + I_2}{2} \right) \cdot (E_2 - E_1) \quad (13)$$

Avec $I(E)$ l'intensité dans la colonne à l'énergie E .

La forme de la courbe de la Figure 54 s'explique, comme dans le cas de la peinture au plomb, par le fait que plus la fluorescence est intense (donc plus le coating est épais), plus on est confronté au problème de pile up et donc à un phénomène similaire à celui illustré à la Figure 5 (partie gauche).

De plus, l'intensité de fluorescence théorique en fonction de l'épaisseur d'un dépôt est donnée[57] par

$$I(d) = \frac{kI_0}{\rho} \left(\frac{\sin(\varphi_p)}{\mu_{Ep}} + \frac{\sin(\varphi_s)}{\mu_{Es}} \right) \left(1 - e^{-\rho d \left(\frac{\mu_{Ep}}{\sin(\varphi_p)} + \frac{\mu_{Es}}{\sin(\varphi_s)} \right)} \right) \quad (14)$$

avec I l'intensité de la fluorescence, k la concentration de l'atome étudié dans le dépôt, I_0 l'intensité du faisceau d'excitation d'énergie E_p , φ_p l'angle d'incidence du faisceau d'excitation (par rapport au plan de l'échantillon), μ_{Ep} le coefficient d'atténuation massique à l'énergie E_p , φ_s l'angle de détection du faisceau de photons X de fluorescence (par rapport au plan de l'échantillon), μ_{Es} le coefficient d'atténuation massique à l'énergie E_s (énergie des photons de fluorescence étudiés), ρ la densité de l'échantillon et d l'épaisseur de l'échantillon.

L'intensité de fluorescence en fonction de l'épaisseur se résume donc à une courbe de la forme

$$I(d) = A(1 - e^{-Bd}) \quad (15)$$

illustrée à la figure suivante

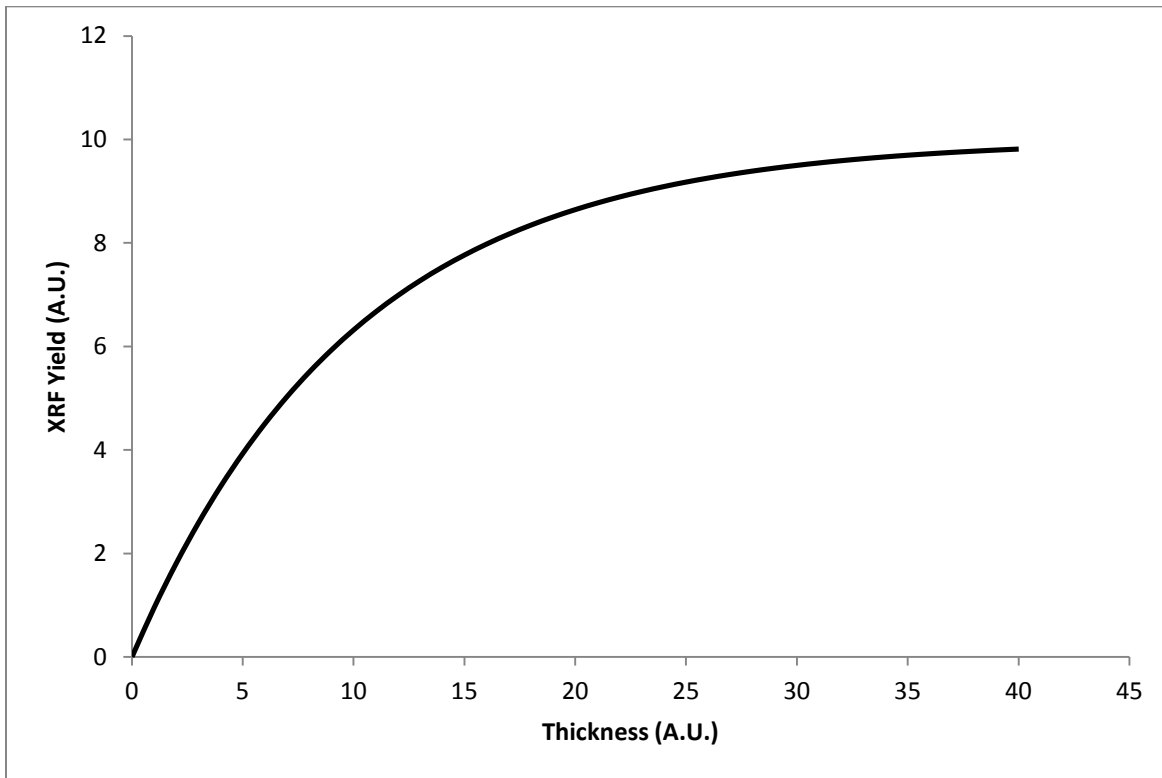


Figure 56 - Intensité théorique de fluorescence en fonction de l'épaisseur du dépôt

L'effet combiné de l'intensité théorique de la figure précédente et du pile-up illustré à la Figure 5 (partie gauche) est modélisé par une parabole (voir Figure 54).

4.4.2 Nouvel algorithme de choix de la région d'intérêt

Lorsque que l'on se base sur l'intensité de XRF d'une raie, l'un des problèmes est la définition précise de la position de la raie c.-à-d. le choix des valeurs E_1 et E_2 dans la figure précédente. Le choix de cette région d'intérêt (ROI ou Region Of Interest) est critique car il influence directement la valeur de l'intensité calculée par l'équation précédente. Dans la pratique, un certain nombre de phénomènes peuvent affecter la position et la largeur de la raie étudiée, en voici quelques-uns :

- Si la raie choisie est bien isolée, il n'y aura pas de trop de difficulté pour choisir E_1 et E_2 . C'est hélas assez rarement le cas, il y a souvent d'autres

raies de la matrice ou même du spectromètre lui-même qui peuvent apparaître. Ces raies parasites, si elles sont trop proches (par rapport à la résolution du détecteur) de la raie étudiée, vont élargir celle-ci. On risque donc de choisir une ROI qui ne reflète pas uniquement le coating étudié.

- La largeur de la raie étudiée dépendra de la résolution du détecteur, qui dépend de la température (voir chapitre 3.4.3.3) et donc de la température ambiante (ou du temps d'utilisation si la puissance thermique générée par le Peltier n'est pas correctement évacuée).
- Un autre point problématique est la conversion analogique-numérique dans l'analyseur multi canal, celle-ci n'est jamais parfaite. En effet la conversion entre le signal analogique d'entrée de l'analyseur multi canal et sa version numérisée transmise à l'ordinateur, il y aura toujours une petite non linéarité, au moins égale à 1 LSB (Least Significant Bit c.-à-d. l'erreur absolue théorique minimum pour n'importe quelle conversion analogique-numérique), dans la pratique elle sera supérieure. Par exemple la non linéarité maximum de l'analyseur multi canal utilisé (MCA8000A Amptek) est de +/- 0.6% (donnée constructeur). Comme cette non linéarité n'est pas constante mais dépend de plusieurs facteurs (amplitude du signal à numériser, fréquence des signaux, température ...), elle est difficile à estimer précisément.
- La mesure de l'énergie d'un photon X étant faite par la numérisation d'un signal analogique, si celui-ci varie, la mesure variera aussi. Donc toutes les causes de variations non désirées de l'amplitude du signal analogique vont amener à des problèmes de choix de la ROI. Pour la partie analogique, elles sont nombreuses : restauration de la ligne de base (voir chapitre 3.5.3.2), correction du pôle zéro (voir Figure 31), différents bruits électroniques (voir chapitre 3.4.3.4), variation de gain des amplificateurs Les contributions des ces sources dans la possible variation de la mesure de l'énergie des photons X sont difficile à estimer avec précision.

Pour toutes ces raisons, il est difficile de choisir une ROI de manière univoque et précise. Nous proposons[58] donc d'utiliser la puissance de calcul des ordinateurs actuels pour tester toutes les possibilités, dans un interbal donné, pour le choix de la ROI et de ne retenir que celle qui donne la meilleur courbe de calibration (du type de celle illustré à la Figure 54). Pour cela, l'utilisateur devra définir une zone sur le spectre où il est certain d'observer la raie étudiée et l'ordinateur essaiera toutes les possibilités de ROI dans cette zone. Cette zone sera définie par quatre paramètres :

- E_{left} : la plus basse énergie à laquelle la ROI peut commencer
- E_{right} : la plus haute énergie à laquelle la ROI peut se terminer
- Δ_{left} : l'écart par rapport à E_{left} qui définit la zone de début de la ROI, l'utilisateur est certain que le début du pic ne peut donc être à une plus grand énergie que $E_{\text{left}} + \Delta_{\text{left}}$
- Δ_{right} : l'écart par rapport à E_{right} qui définit la zone de fin de la ROI, l'utilisateur est certain que la fin du pic ne peut donc être à une plus petite énergie que $E_{\text{right}} - \Delta_{\text{right}}$
-

La figure suivante détaille ces quatre paramètres.

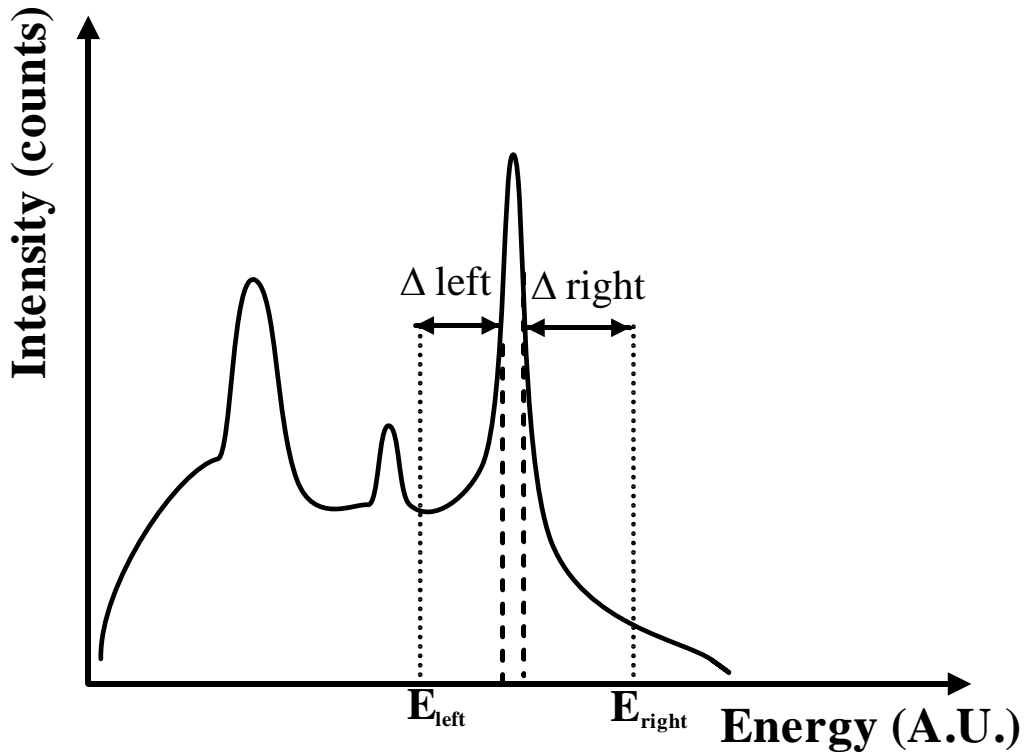


Figure 57 - Définition des paramètres pour le choix automatique de le ROI

Lors de la réalisation de la courbe de calibration, l'ordinateur va donc essayer toutes les ROI possibles dont les bornes inférieures sont comprises entre E_{left} et $E_{\text{left}} + \Delta_{\text{left}}$ et les bornes supérieures sont comprises entre $E_{\text{right}} - \Delta_{\text{right}}$ et E_{right} . Pour chacune de ces ROI, l'ordinateur va calculer un ajustement de courbe (fitting) parabolique, et il choisira la ROI dont le fitting donne le meilleur r^2 . La figure suivante donne l'algorithme utilisé.

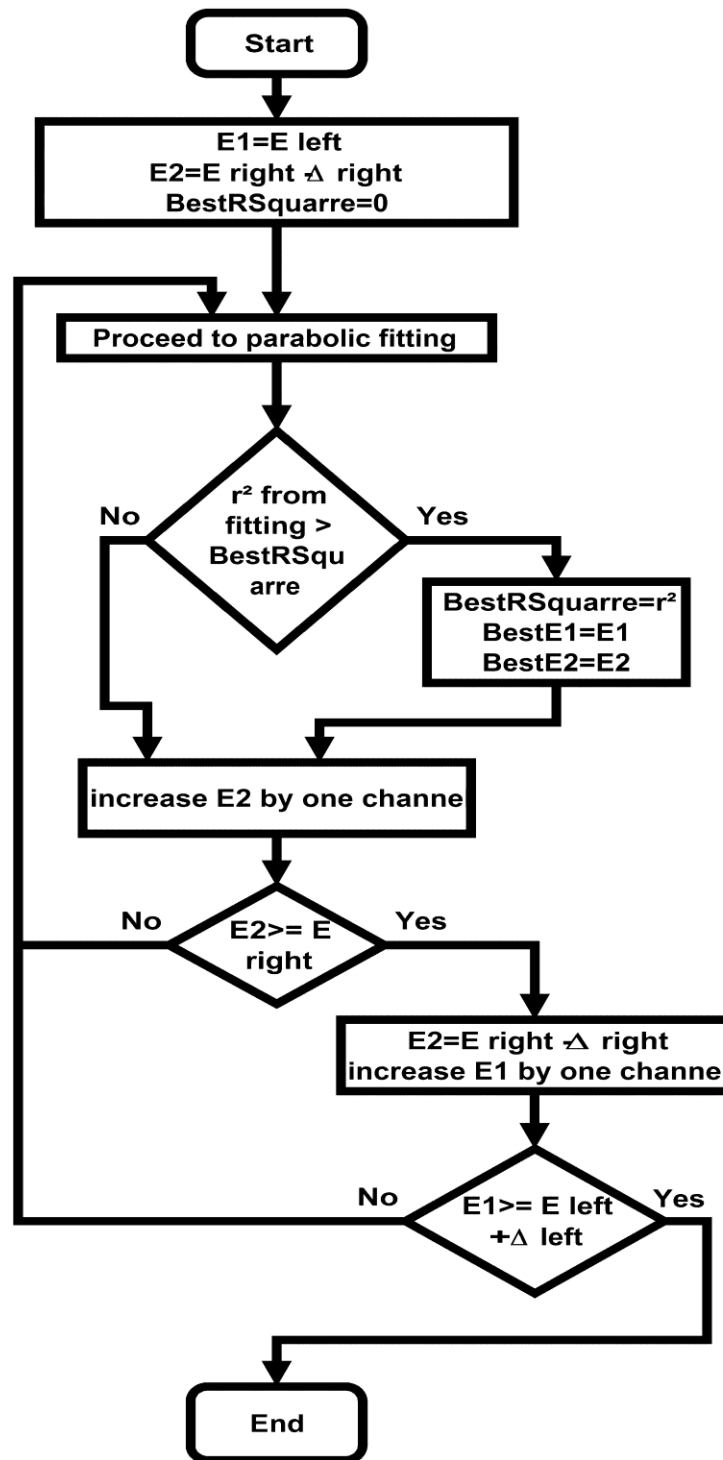


Figure 58 - Algorithme de recherche de la ROI

Ce type de procédure implique de réaliser plusieurs centaines de fitting de paraboles sur une dizaine de points. Bien que le nombre de calculs soit énorme, le temps de calcul sur un ordinateur actuel (processeur 1 GHz) est inférieur à une seconde. Le code source du programme est donné en annexe

4.4.3 Résultats des mesures

L'utilisation de l'algorithme donné au chapitre précédent a permis de mesurer[59] une série de coatings réalisés au CSL, chez Arcelor, chez Aleris ... Les coatings testés sont : Cu, Al, Mg, Ti, Cr, S, Ru, Zr dans une gamme d'épaisseur allant de 1 à 2000 nm. Pour les éléments légers (Mg, Zr, Al et S), les mesures ont été faites sous balayages d'hélium car les fluorescences de ces éléments sont situées à basses énergies.

La reproductibilité des mesures a été testée en réalisant dix mesures successives du même coating. Pour une couche de 1200 nm de Ti sur un alliage de fer, la déviation standard sur l'ensemble des dix mesures est de 3.3 % de l'épaisseur. Ce chiffre est à comparer à la stabilité du flux de rayons X issu du tube, celle-ci est de ~3% (donnée du fabricant et confirmée par nos mesures, voir chapitre 5.1). On voit donc que la stabilité de notre système vient principalement des fluctuations de la source d'excitation et que le reste du spectromètre n'introduit que très peu de nouvelles fluctuations. Nous avons aussi mesuré la reproductibilité dans l'un des pires cas que nous avons pu tester : une mesure d'un coating de Zr d'une épaisseur de 1.2 nm (8 mg/m²). Comme la fluorescence du Zr est à ~2keV nous avons dû travailler sous balayage d'hélium. Même dans ces conditions, une série de 10 mesures donne une déviation standard de 5.8 %. On peut supposer que la légère diminution de la répétabilité vient en grande partie de la stabilité du balayage à l'hélium, nous avons simplement laissé débiter faiblement de l'hélium venant d'une bouteille sous pression à 200 bars via un simple détendeur. La stabilité du débit d'un tel détendeur est de l'ordre de 2 à 3%[60].

L'algorithme de recherche de la meilleure ROI montre ici toute son utilité pour des dépôts très minces, à titre d'illustration, la figure suivante montre un zoom sur la raie XRF K_{α} du Ti à 4.511 keV pour différentes épaisseurs :

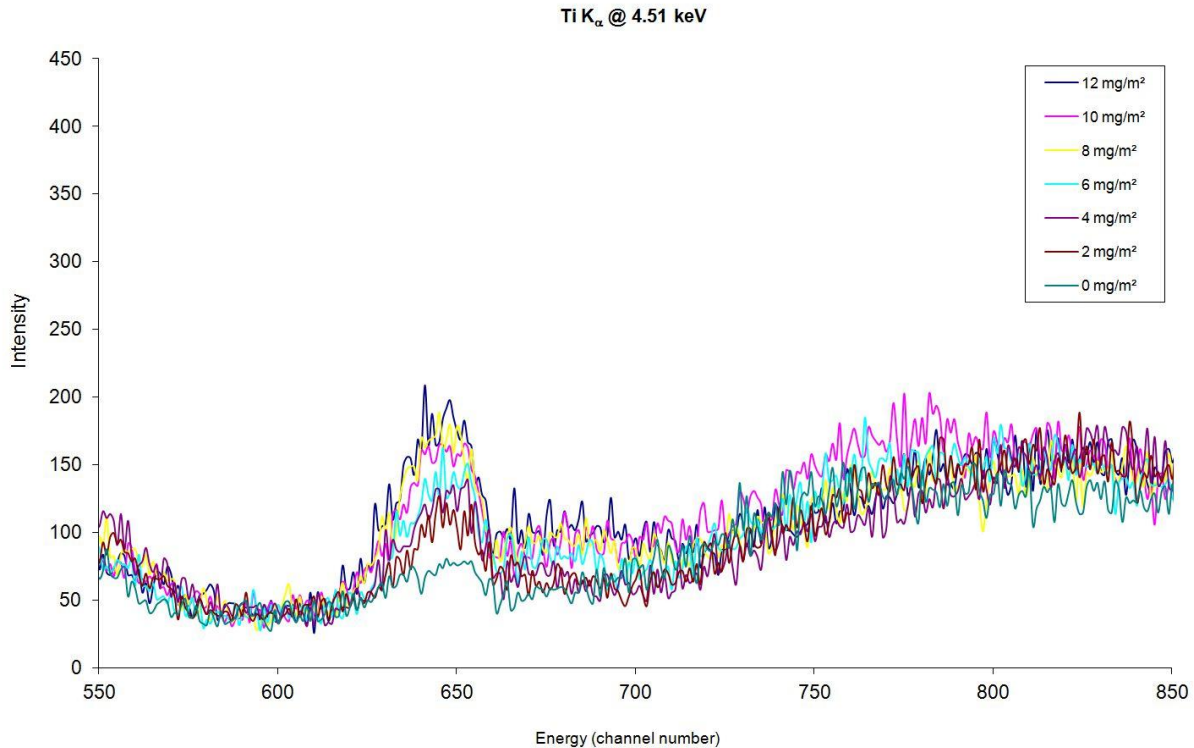


Figure 59 - Raie du Ti à 4.511 keV pour des dépôts minces

Il est très difficile de dire « à l'œil » quel est le meilleur choix de ROI, l'ordinateur choisira la meilleure en les testant toutes.

Nous avons pu mesurer des dépôts de 2 mg/m² de Ti ce qui correspond à une épaisseur de 0.44 nm. Le rayon atomique du Ti étant est de 0.146 nm[61], le dépôt mesuré avait donc une épaisseur de 3 atomes ! On peut donc estimer que notre appareil est capable de mesurer des dépôts de quelques atomes d'épaisseur. Nous ne tenons pas compte de la cristallisation ou non lors du dépôt (il faudra alors tenir compte de la taille de la maille cristalline). Notons quand même que notre appareil mesure la XRF d'une zone de quelques mm², l'épaisseur mesurée est donc

l'épaisseur moyenne de cette zone et nous ne comptons donc pas les atomes individuellement.

Le détail de l'interface utilisateur, le mode d'emploi du logiciel et les procédures d'utilisation du logiciel de mesure d'épaisseurs sont donnés en annexe.

4.5 Autres utilisations de la XRF

Nous avons aussi testé notre appareil pour d'autres utilisations possibles, bien qu'aucun logiciel spécifique n'ait été écrit, les résultats des tests montrent les capacités de notre appareil.

4.5.1 Mesure pour les dépôts LIFT

Le CSL a participé[62] à un projet de dépôt par laser de type laser-induced forward transfer[63] (LIFT). Ce type de procédé utilise un laser pulsé focalisé sur un substrat donneur en film mince, une partie de la matière de ce dernier est transférée sur un substrat receveur. Ce principe est illustré sur la figure suivante.

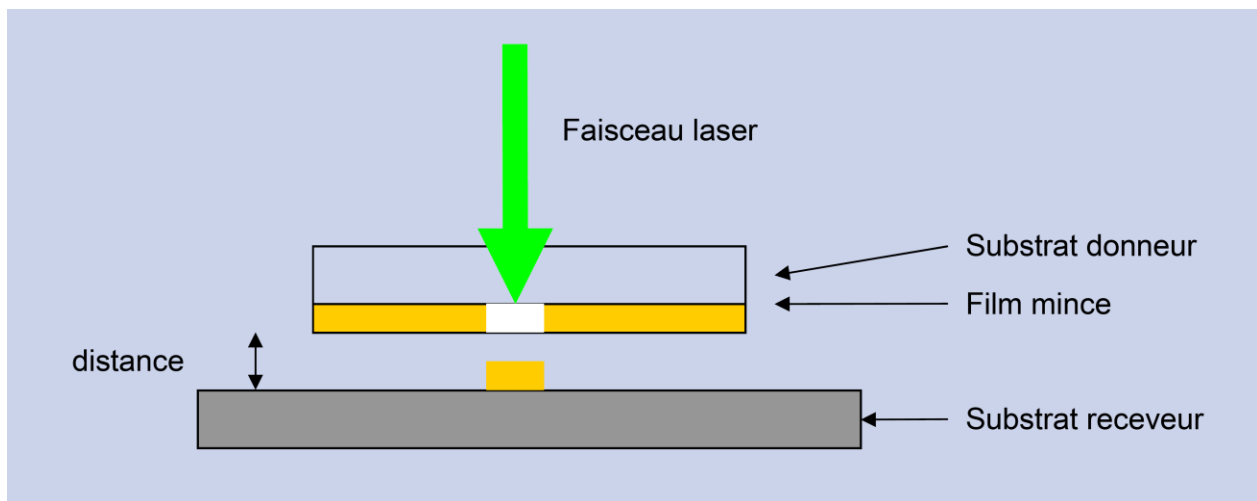


Figure 60 - Principe des dépôts LIFT

Dans le cas mesuré en XRF, il s'agissait d'un dépôt d'or (substrat donneur) sur une feuille de nickel (substrat receveur). Les dépôts réalisés de cette manière variaient de 0,2 à 1 μm . La figure suivante montre les mesures XRF réalisées.

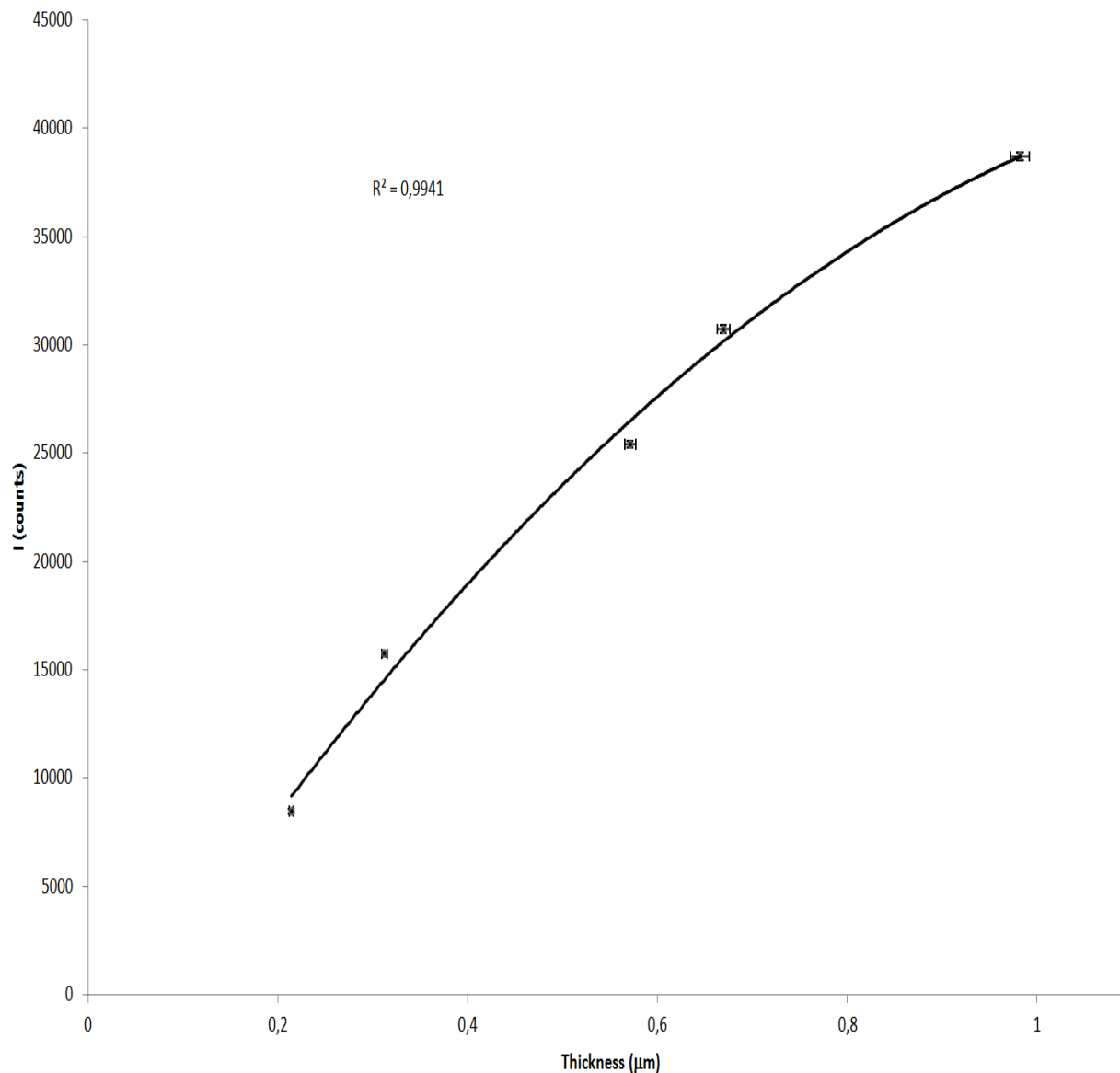


Figure 61 - Mesure XRF de dépôts LIFT

La courbe utilisée pour le fitting est une parabole pour les mêmes raisons que précédemment. La raie XRF utilisée est la raie L_{α} à 9.713 keV de l'or, le choix de la ROI a été réalisé grâce à l'algorithme présenté à la Figure 58.

Les dépôts ont été réalisés en tirant à plusieurs reprises pour déposer sur le substrat receveur plusieurs couches d'or. L'épaisseur totale de chaque point de mesure résulte donc de l'ajout successif de plusieurs couches de dépôts.

Nombre de couches	Épaisseur totale (μm)
1	0.21
2	0.31
3	0.57
4	0.67
5	0.98

Tableau 7 - Epaisseurs des dépôts LIFT par ajout de couches successives

La figure suivante montre les images prises par microscopie électronique à balayage des dépôts composés de une ou plusieurs couches.

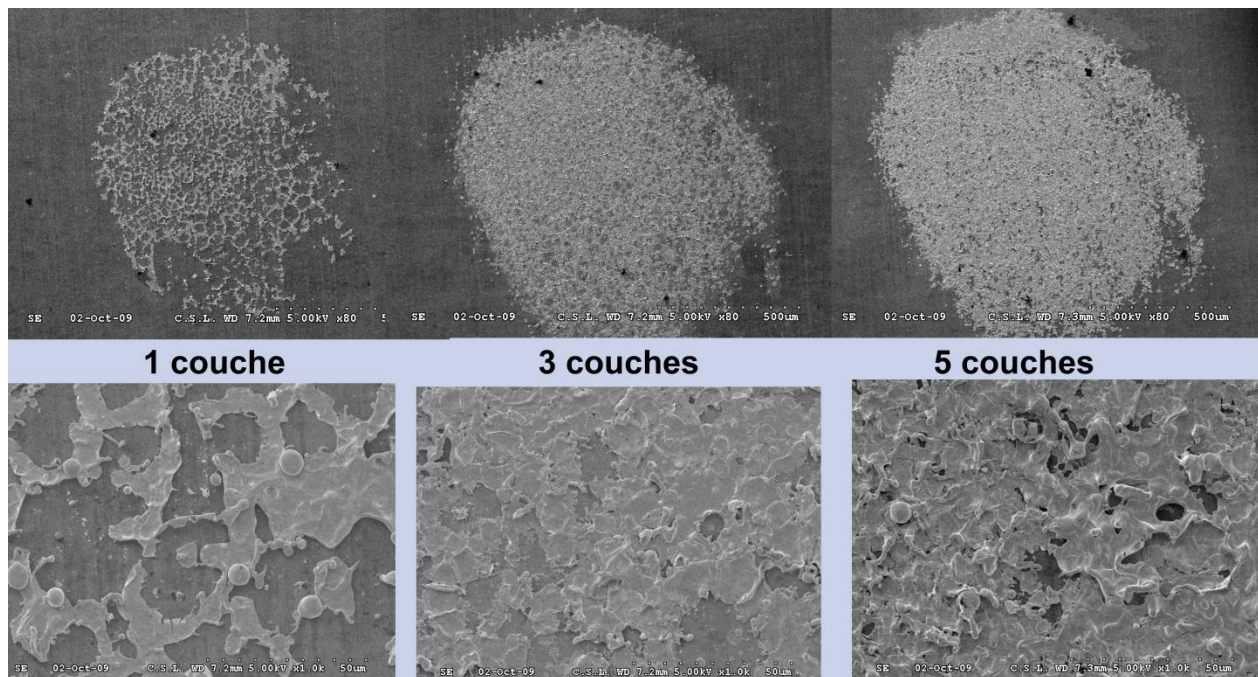


Figure 62 - Image par microscopie électronique à balayage des dépôts LIFT

4.5.2 Classification des alliages métalliques

La XRF est régulièrement utilisée pour la classification d'alliages métalliques (Niton XL3t par ex.). Nous avons donc réalisé un algorithme[64] de classification pour un jeu de 13 échantillons. Ce type d'algorithme se base sur la détection des raies de différents éléments (Ni, Cr, Mo) et sur les intensités de ces dernières[9, p161], la figure suivante reprend cet algorithme dans sa totalité, non pas pour en donner tous les détails mais pour montrer sa complexité.

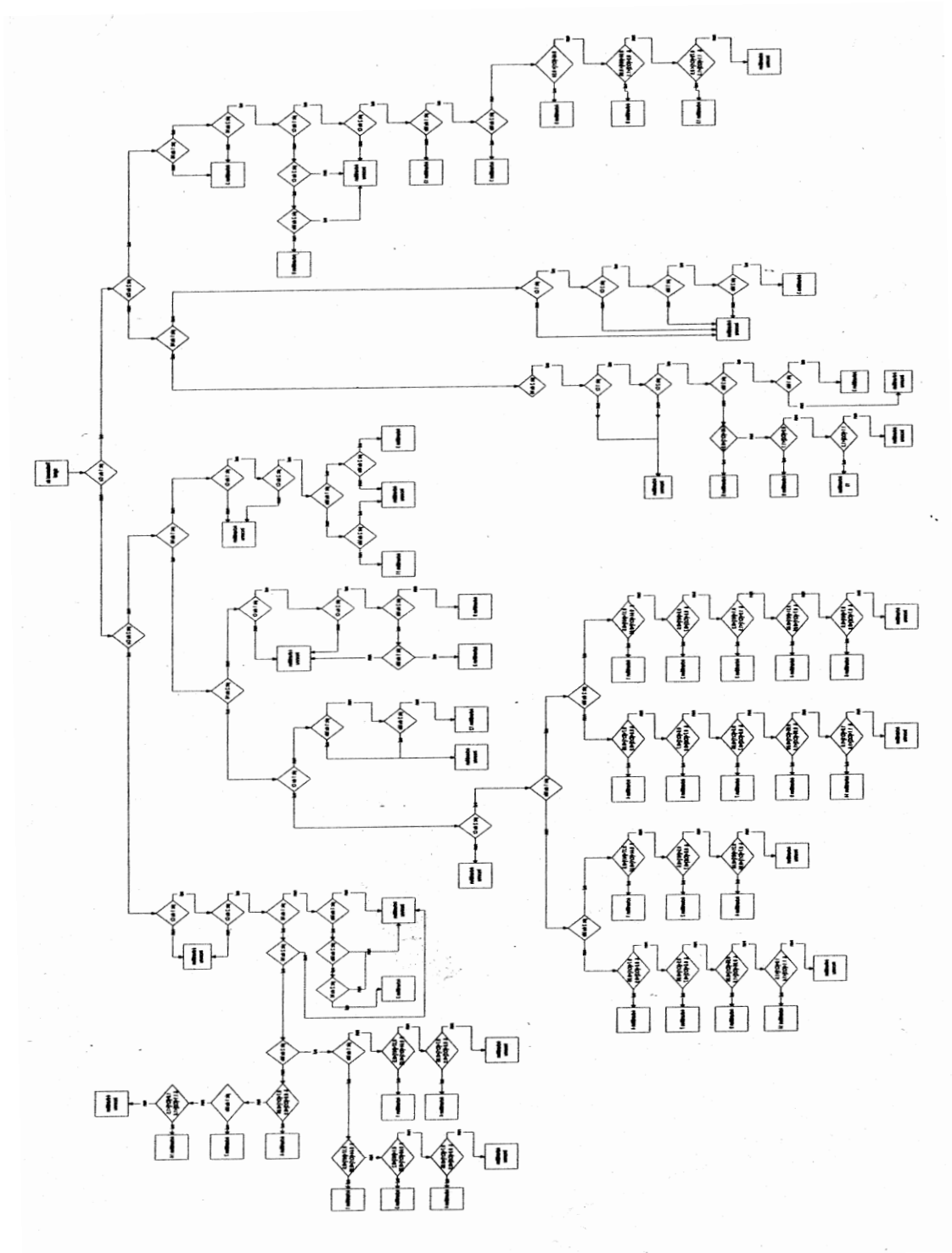


Figure 63 - Algorithme de classification des 13 alliages métalliques

Notre appareil est donc capable de classifier différents alliages. Il semble par contre plus efficace d'utiliser les apprentissages par réseaux de neurones[9,p162] pour trouver un algorithme optimal.

4.5.3 Problématique RoHS dans le spatial

Afin de diminuer la pollution et de responsabiliser les producteurs, la directive européenne RoHS (2002/95/CE) complétée par la directive sur les déchets de 2008 (2008/98/EC) limite l'utilisation de six substances dangereuses : le plomb, le mercure, le cadmium, le chrome hexavalent, les polybromobiphényles et les polybromodiphényléthers. Les concentrations maximales de ces substances sont de 0,1 % par unité de poids de matériau homogène, sauf pour le cadmium où la limite est de 0,01 % [65]. Les fabricants de composants se conformant à cette réglementation il est maintenant très difficile de trouver des composants ne respectant pas celle-ci. Cela pose un problème pour le spatial en particulier en ce qui concerne le plomb à cause du problème des « whiskers » [66]. Les « whiskers » (moustaches en français) sont un phénomène métallurgique qui va par exemple amener à la croissance de filaments d'étain qui peuvent causer des dysfonctionnements. La figure suivante montre une image de ce phénomène.

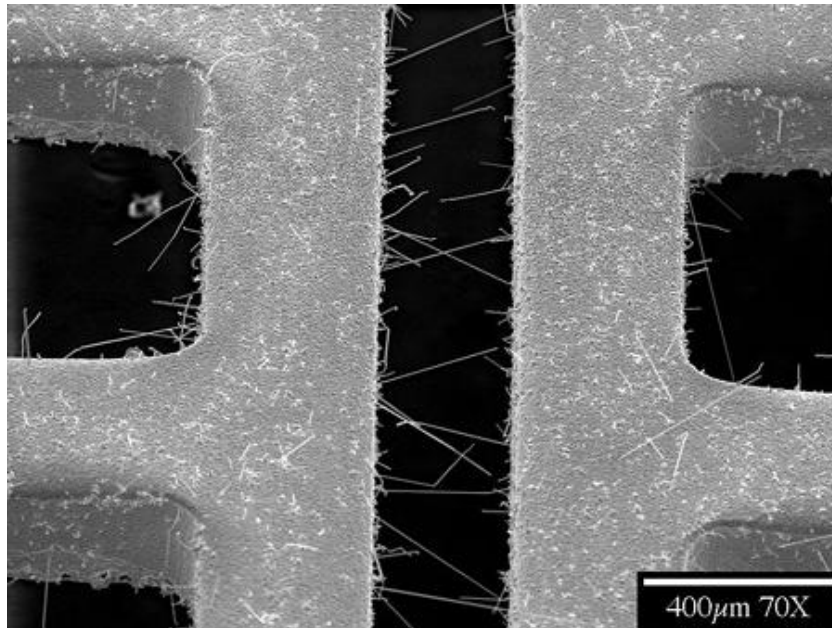


Figure 64 - Phénomène de "Whiskers" vu au microscope électronique

La présence de plomb permet de diminuer ce phénomène. Les normes de l'Agence Spatiale Européenne (ESA) (ECSS-Q-60, ECSS-Q-70B, ECSS-Q-70-08B, ECSS-Q-70-71, ECSS-23500) interdisent donc l'utilisation d'étain pur (sans plomb). Nous avons donc utilisé notre appareil pour nous assurer de la présence de plomb dans le connecteur de l'instrument SWAP[67] embarqué sur le satellite belge Proba 2. La figure suivante montre les spectres de XRF obtenus

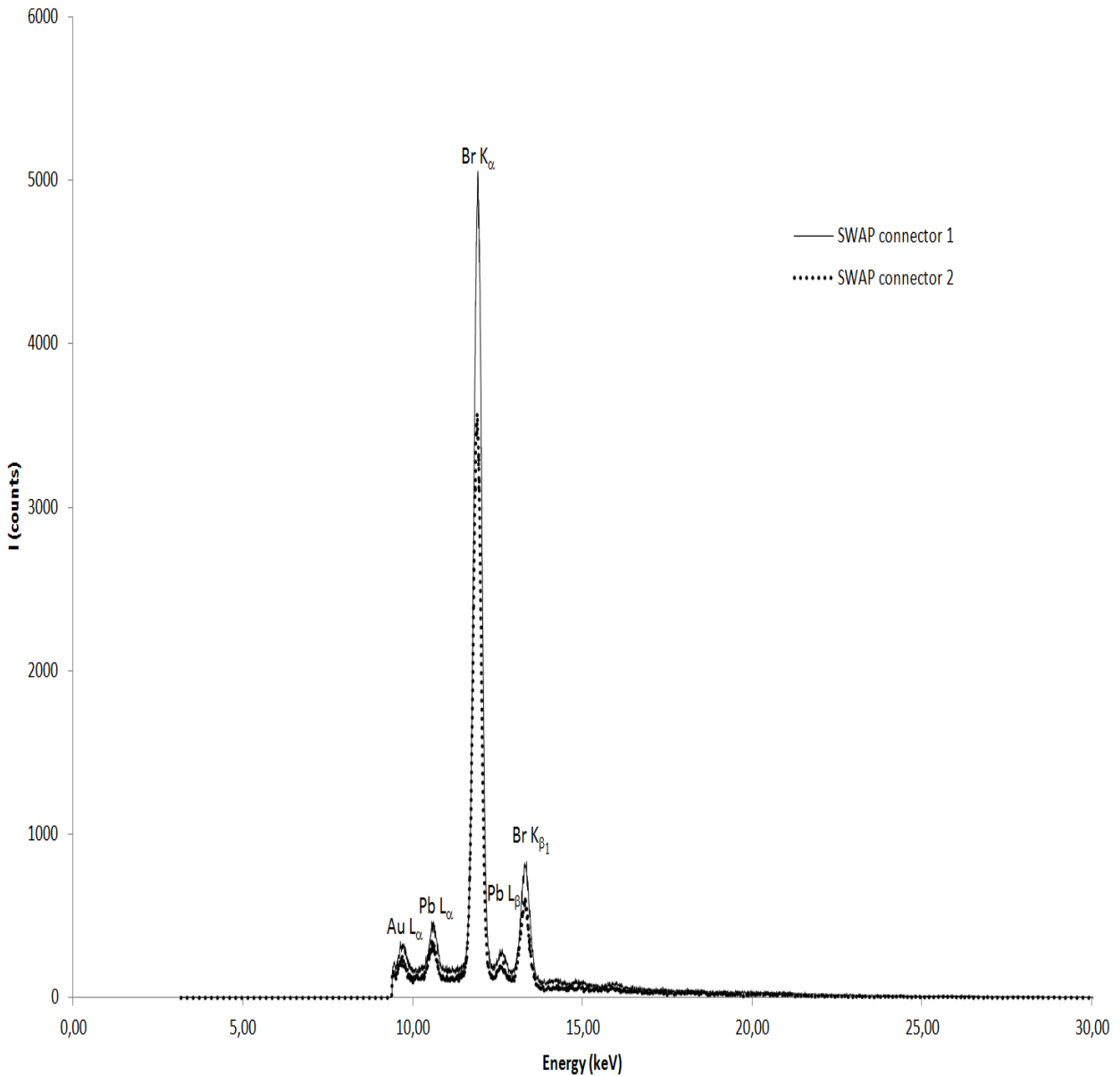


Figure 65 - Spectre XRF des connecteurs SWAP

La présence des raies L_{α} et L_{β} du plomb confirme bien la présence de ce dernier. La raie L_{α} l'or est aussi présente car ce type de connecteur (CP2-SA110-G1-TG30 de chez 3M) possède des contacts sur lesquels une couche d'or de 30 μm a été déposée.

Thèse de doctorat présentée par Alain Carapelle

4.6 Comparaisons spectrométriques

Afin de comparer notre appareil d'un point de vue purement spectrométrique, nous avons pris les spectres des mêmes échantillons avec notre appareil et un autre appareil du même type[68]. Les résultats sont donnés sous forme de spectres bruts (pas de traitement par un logiciel), notre appareil est noté CSL dans les figures suivantes et l'autre appareil est noté CEA.

La figure suivante montre le résultat pour l'échantillon NIST SRM 2573 de peinture avec (1.040 ± 0.064) mg/cm² de plomb.

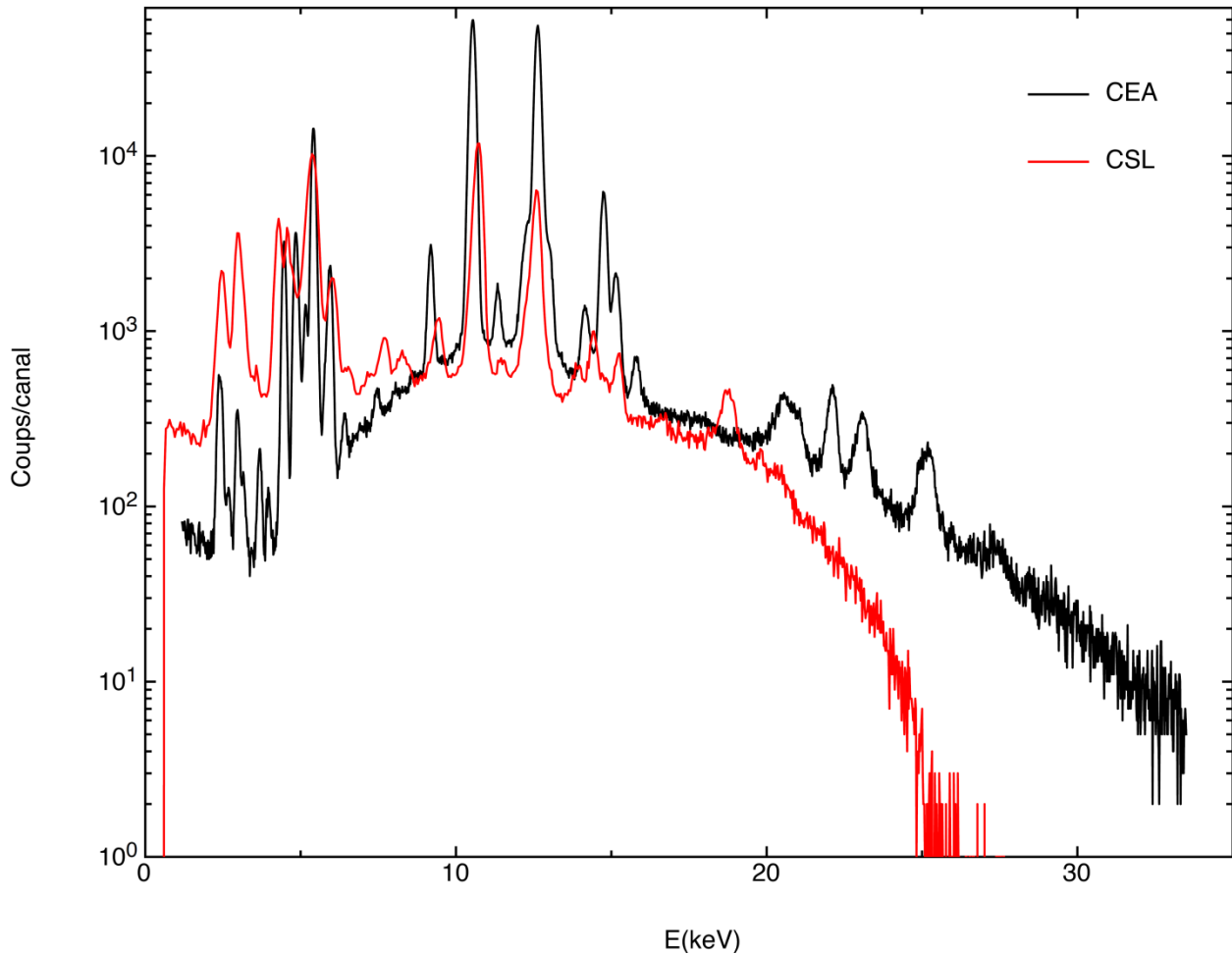
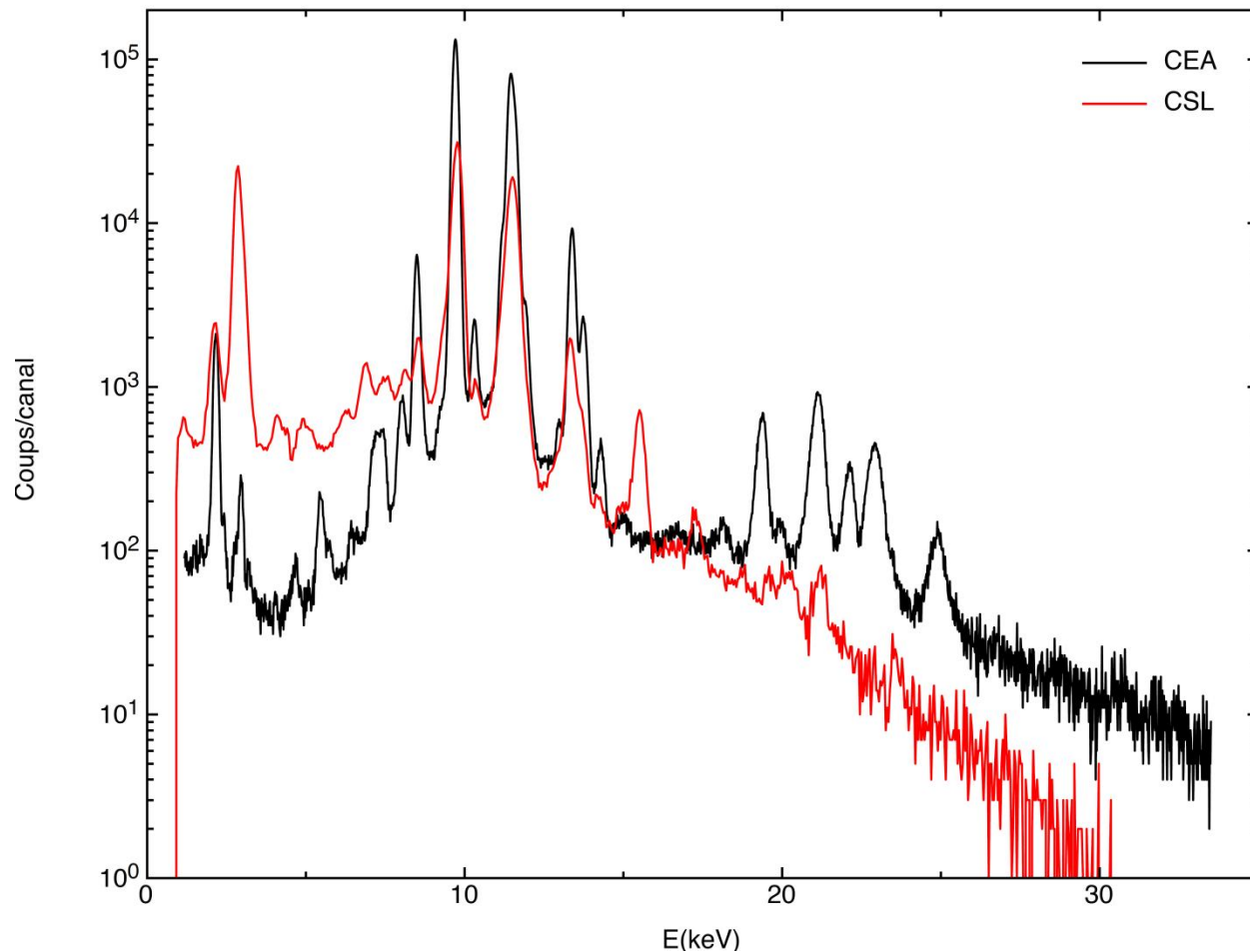


Figure 66 - Comparaison spectrométrique pour l'échantillon NIST SRM 2573

La figure suivante montre le résultat pour une feuille d'or pur de 50 μm d'épaisseur.



La figure suivante montre le résultat pour un dépôt de Ti de $\sim 3\text{nm}$ d'épaisseur sur un substrat de silicium monocristallins (Si wafer).

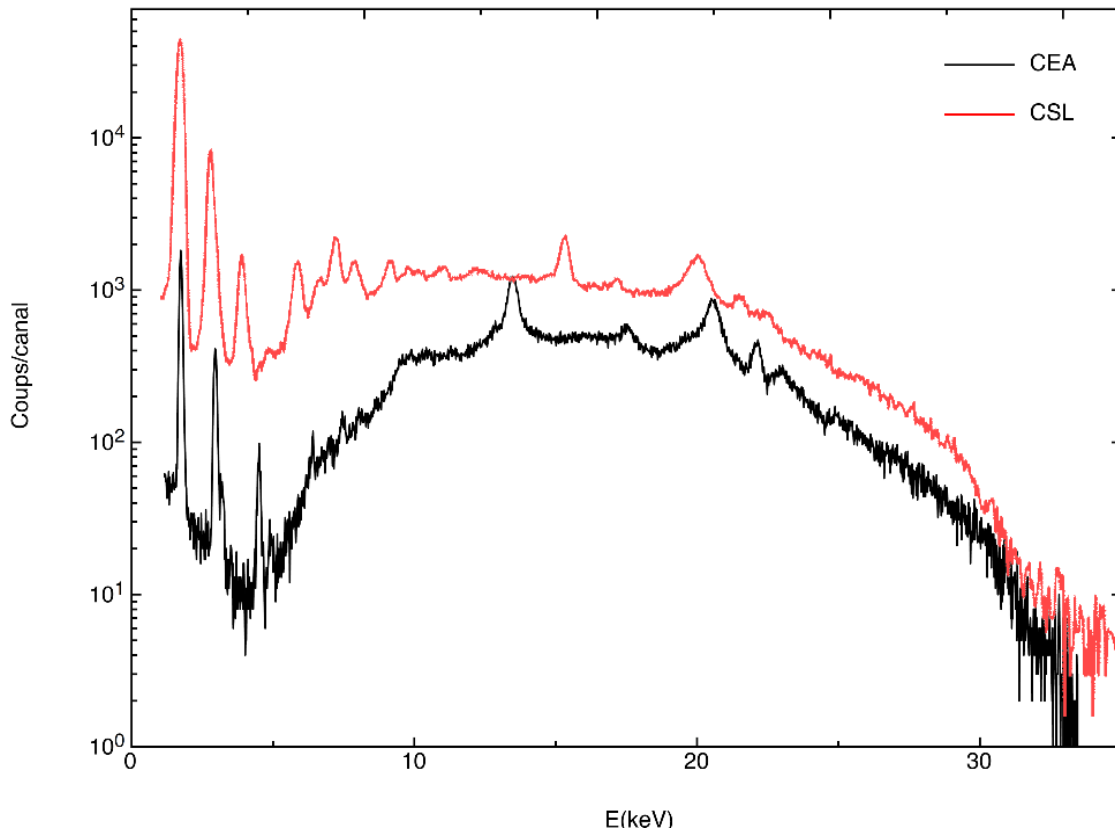


Figure 68 - Comparaison spectrométrique pour un dépôt de Ti de ~3nm sur un substrat de Si

On peut voir sur les trois figures précédentes que le « fond » du spectre (partie continue hors pics) provenant du tube, décroît plus rapidement pour les hautes énergies (au dessus de 20 keV) pour notre appareil. Cela provient de la taille de la zone active du détecteur: 300 μm pour notre appareil contre 500 μm pour l'appareil CEA. L'efficacité de détection à haute énergie est donc meilleure pour l'appareil CEA (voir par exemple Figure 14). On voit aussi que la résolution à basse énergie est moins bonne pour notre appareil, cela vient de la restauration de la ligne de base qui est moins efficace, à seuil constant, pour des pulses de faible amplitude. Pour la Figure 68, le spectre de notre appareil a été pris avec une intensité de la source plus importante que celle de l'appareil CEA.

5 Pistes d'améliorations possible

Nous allons évoquer quelques pistes d'amélioration de notre appareil en nous basant soit sur des résultats de mesures soit sur des pistes prometteuses mais non encore explorées expérimentalement dans le cadre de ce travail.

5.1 Reproductibilité des mesures

Comme expliqué au chapitre 4.4.3, la reproductibilité des mesures est de $\sim 3\%$. Cette variation provient essentiellement de la variation d'intensité de la source d'excitation (le tube X). Une idée serait donc de monitorer ces fluctuations de la source pour renormaliser les mesures de XRF. Pour cela, nous proposons de placer dans le champ de vue de l'instrument un étalon dont nous allons mesurer, en permanence, la fluorescence. La variation de cette fluorescence de l'étalon sera donc le reflet des fluctuations d'intensité du tube X. Nous devons choisir un étalon dont l'énergie de XRF est proche de celle de l'échantillon étudié pour éviter d'être influencé par les variations du spectre d'émission du tube X (qui proviennent des variations de la haute tension qui alimente celui-ci). Nous avons choisi de tester notre idée sur la raie L_{α} à 10.55 keV du plomb d'un échantillon NIST2573 de peinture au plomb à 1.04 mg/m². L'étalon choisi est la raie K_{α} à 8.04 keV du cuivre. Dans la pratique, nous avons simplement placé un fin fil de cuivre dans le champ de vue de l'instrument. Le principe de la mesure est donc :

1. Mesurer simultanément la fluorescence du plomb et du cuivre.
2. Toutes les X secondes, calculer le nombre de photons de XRF du cuivre détectés pendant cette période.
3. Pour chacune de ces périodes de X secondes, calculer un facteur de renormalisation qui sera le rapport du nombre de photons de XRF du

cuivre pendant cette période divisé par le nombre de photons de XRF du cuivre pendant la 1^{ère} période

4. Pour chacune des périodes, calculer un nombre de photons de XRF renormalisé pour le plomb en divisant le nombre de photons de XRF du plomb pendant cette période par le facteur de renormalisation pour cette période calculé au point 2.
5. Additionner le nombre de photons de XRF renormalisé pour le plomb pour toutes les périodes de la mesure. Ce qui donne une intensité de XRF renormalisée pour toute la mesure.

D'un point de vue expérimental, un problème apparaît pour la régularité des périodes. En effet, dans un premier temps, nous avons réalisé nos mesures en interrogeant l'analyseur multi canal à la fin de chaque période pour qu'il renvoie les données. Mais pendant cette interrogation, l'analyseur multi canal doit continuer à traiter les pulses qu'il continue à recevoir et de ce fait, il ne répond pas immédiatement à notre demande pour transmettre les données antérieures. Nous avons mesuré des délais de réponse qui pouvaient varier de plusieurs dixièmes de secondes, c.-à-d. beaucoup trop pour réaliser des mesures précises. Nous avons contourné le problème en insérant dans les signaux reçus par l'analyseur multi canal une base de temps stable. C'est cette dernière qui permettra de connaître exactement la longueur de chaque période pour en tenir compte dans notre calcul de renormalisation. Cette base de temps est un générateur de pulse Canberra Pulser 807 qui était connecté sur l'entrée négative de l'amplificateur de mise en forme comme illustré sur la figure suivante. Cette base de temps va produire un pulse d'amplitude connue à une fréquence stable (stabilité meilleure que 0.01%). La mesure de la hauteur du pic produit par ce pulser dans le spectre XRF pendant une période donnée nous permet donc de calculer exactement la durée de cette période. La figure suivante donne le schéma de l'expérience réalisée.

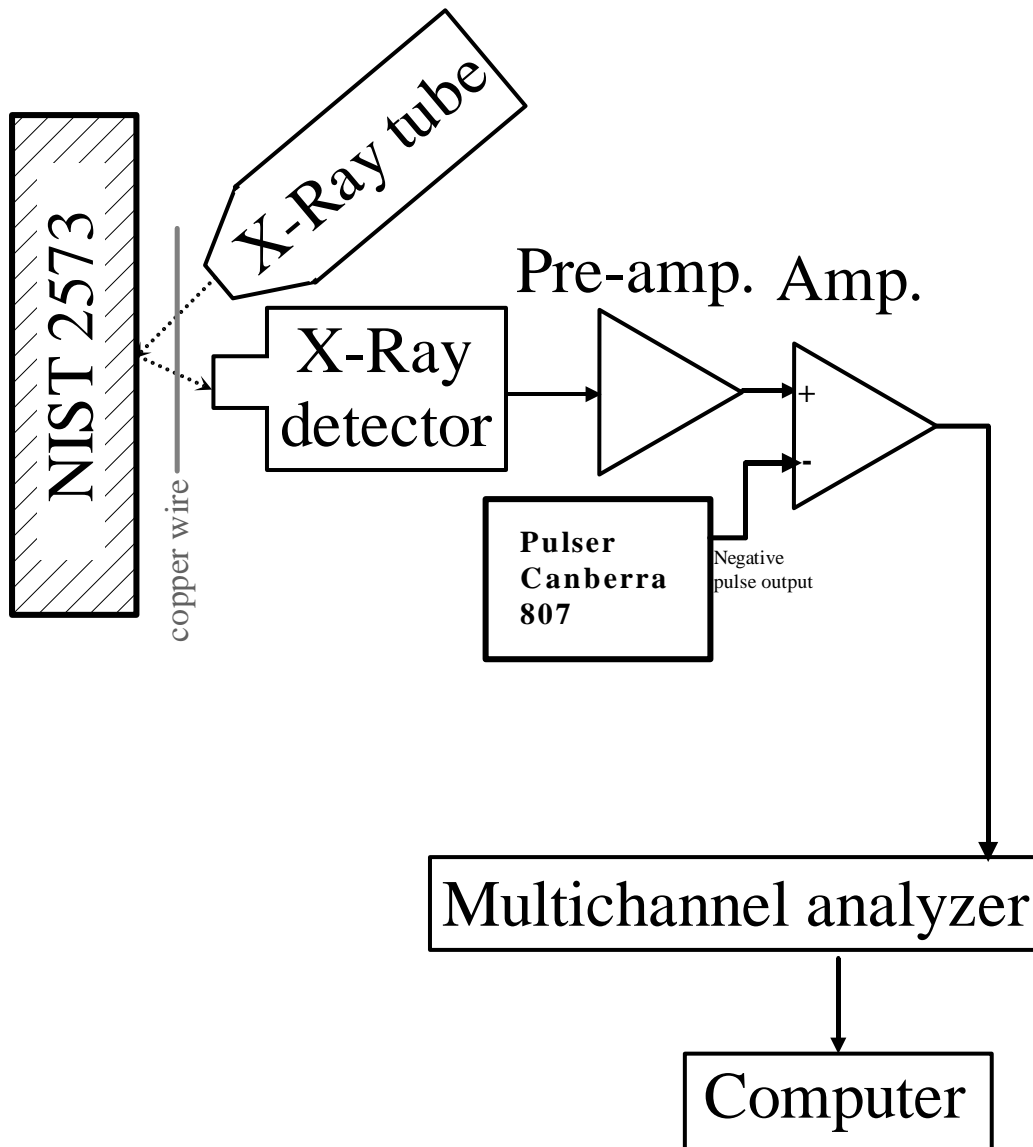


Figure 69 - Setup de mesure pour le monitoring du tube

Le spectre obtenu pendant ce type de mesure est donné à la figure suivante, on peut y voir la raie L_{α} à 10.55 keV du plomb, la raie K_{α} à 8.04 keV du cuivre qui sert d'étalon et le pic du pulser qui sert de base de temps.

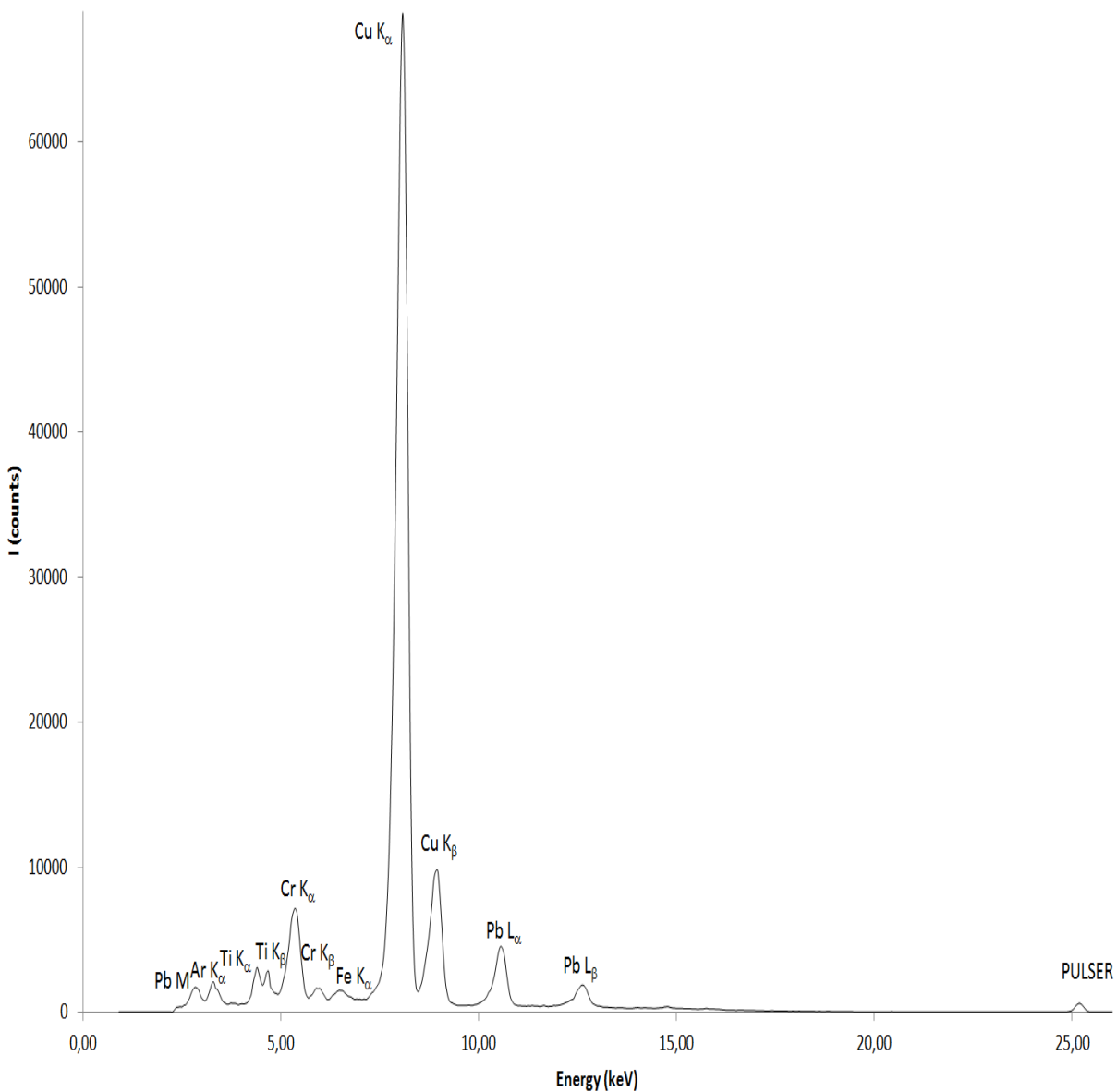


Figure 70 - Spectre XRF pour l'étude de re-normalisation

Afin de vérifier l'effet de cette renormalisation, nous avons refait la même expérience dix fois de suite et nous avons étudié l'influence du paramètre X (la durée de chaque période en secondes) sur la reproductibilité des mesures. La figure

suivante montre l'évolution de la déviation standard (en %) pour des séries de dix mesures pour différentes valeurs de X.

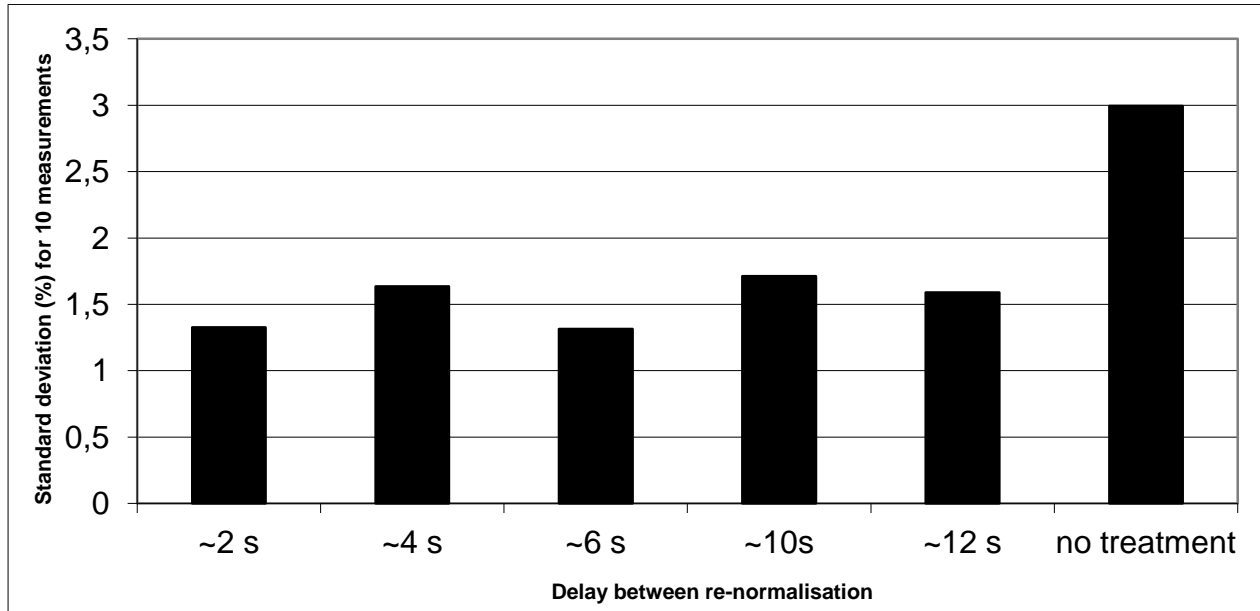


Figure 71 - Effet de la période de re-normalisation

On voit que la renormalisation permet de passer d'une répétabilité de 3% à 1.31 % (renormalisation toutes les 6 secondes) dans le meilleur des cas. Il n'y a pas de tendance claire dans nos mesures pour fixer la valeur de la renormalisation. Il serait utile d'améliorer ces mesures pour trouver une valeur optimum pour ce paramètre, via par exemple un setup qui fera un essai exhaustif de toutes les valeurs par pas de 0.1seconde.

On voit néanmoins que cette piste est prometteuse car elle permet d'améliorer la répétabilité d'un facteur au moins 2 (passage de 3 à 1.3 %).

5.2 Amélioration de la chaîne électronique

Il est possible d'intégrer toute la chaîne d'acquisition électronique se situant après le préamplificateur dans un circuit intégré dédié (Application-Specific Integrated Circuit ou ASIC). Dans son programme Cosmic Vision, l'ESA a demandé à la firme Arquimea[69] de développer un ASIC configurable résistant aux radiations (300 kRad) qui pourrait être configuré pour différentes charges utiles: CCD, détecteur de radiation, spectromètre de radiation, ADC, DAC, amplificateur bas bruit, filtre. La configuration spectromètre de radiation devrait théoriquement convenir pour notre appareil. Elle est illustrée à la figure suivante :

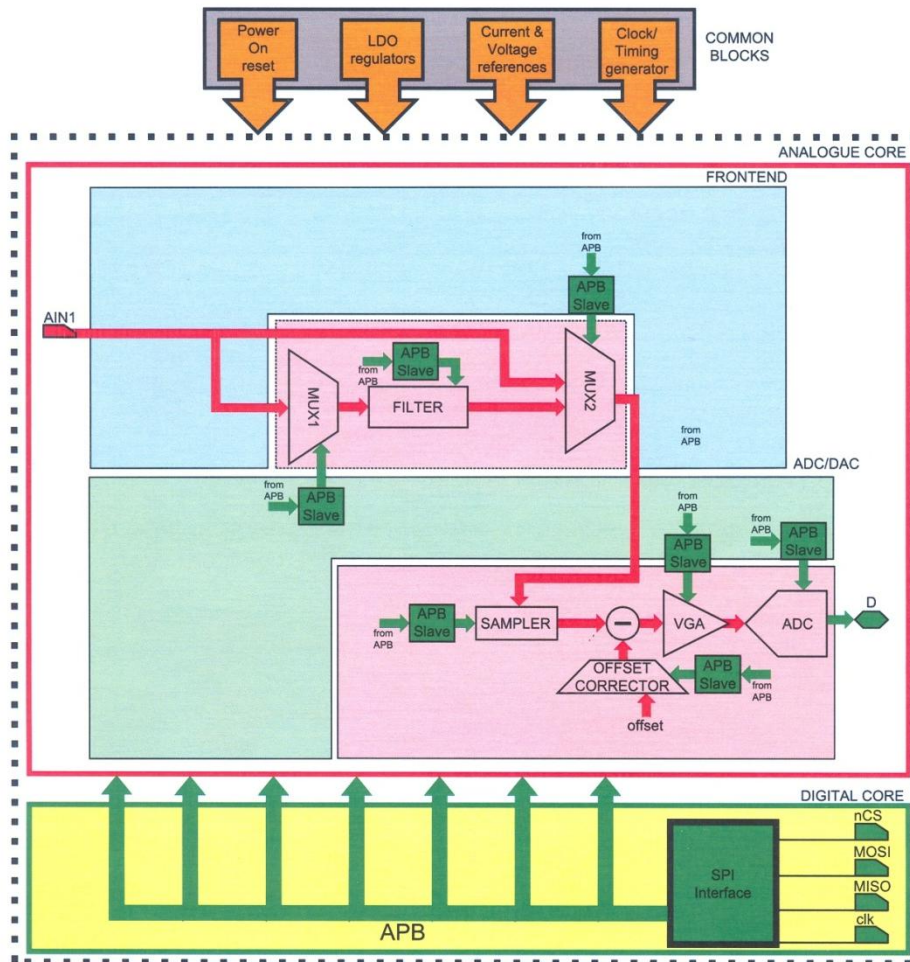


Figure 72 - ASIC Arquimea configuré en spectromètre de radiation

Il existe même des ASIC spécialement optimisés pour les détecteurs SSD[70]. L'intérêt principal de l'utilisation des ASICs est de réduire le coût de production pour la fabrication en grande série mais ils n'amènent pas de gains des caractéristiques par rapport à une électronique réalisée en composants classiques. Les principaux gains sont le poids, la taille et une légère diminution de la consommation électrique, ce qui dans notre cas n'est pas critique car la majorité de la consommation provient du tube X.

5.3 Utilisation d'un processeur de signal numérique

L'augmentation rapide de la puissance des processeurs spécialisés en traitement numérique du signal (Digital Signal Processor ou DSP) permet d'envisager de traiter directement le signal de sortie du préamplificateur pour obtenir l'énergie déposée par les photons X dans le détecteur. Ce type de processeur est disponible commercialement pour la spectrométrie depuis quelques années (par ex : Canberra Lynx Digital Signal Analyzer, séries ORTEC DPSEC ou Amptek DP5).

L'utilisation d'un DSP permet de développer des algorithmes de traitement intelligent pour par exemple réduire le problème de pile-up[71]. Des DSP sont aussi utilisés avec des systèmes utilisant des détecteur SDD (XGLAB EDX-8100). Nous avons réalisé des essais avec le DSP Amptek de génération précédente (DP4), mais le nombre important des paramètres qu'utilise l'algorithme ne rend pas son utilisation facile et il n'a pas apporté de gain significatif par rapport à notre électronique analogique. L'avantage de l'utilisation des DSP est la possibilité de les programmer avec des logiciels complexes... ce qui en fait aussi leur principal inconvénient: il faut parfaitement maîtriser les différents paramètres et algorithmes pour que les DSP montrent leur pleine puissance. Les électroniques analogiques utilisées en spectrométrie sont étudiées en détails depuis presque soixante ans[72] et l'influence des différents paramètres et du design est bien connue tandis que les systèmes à DSP sont développés depuis seulement une quinzaine d'années, les différents algorithmes utilisés sont encore en plein développement. Dans certains

cas[73] les systèmes analogiques se montrent encore supérieurs, même si à l'avenir les systèmes de types DSP prendront certainement l'avantage. Ils ne nous semblent pas encore assez « mature » à l'heure actuelle, cette opinion est partagée[74] par certains industriels du milieu du nucléaire. On peut donc penser que dans quelques années un appareil comme le nôtre comportera un DSP mais à l'heure actuelle cela nous semble encore un peu trop tôt.

5.4 Utilisation d'un tube X haute énergie

Une autre possibilité d'amélioration est d'utiliser un tube X de plus haute énergie, sans aller jusqu'à un tube 14 kg et 160 kV (voir chapitre 3.3), il existe maintenant des tubes miniatures de 50 kV (Amptek Mini-X, Moxtek Magnum 50 kV), qui associés à un détecteur SDD avec une zone active de 900 μm (voir chapitre 3.4.3.2) permettraient de mesurer facilement des raies de XRF jusqu'à ~ 25 keV.

6 Conclusions

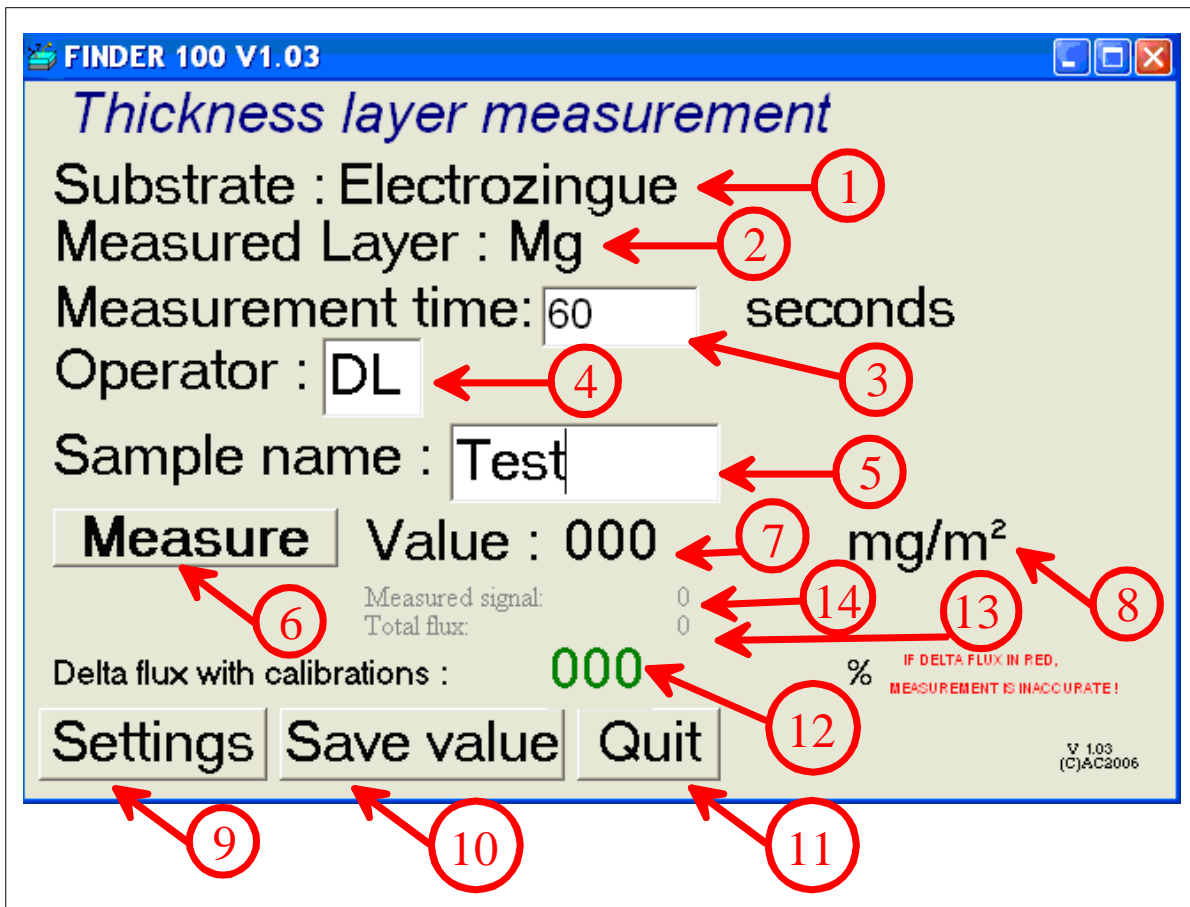
Nous avons réalisé un spectromètre XRF portable à haute résolution en utilisant un détecteur de type SDD et en réalisant des électroniques adaptées, ce qui au début de ce travail n'avait pas encore été réalisé par d'autres. Nous avons montré que notre appareil permettait de répondre à un certain nombre de besoins en adaptant le logiciel. L'utilisation d'un ordinateur standard a permis de programmer les logiciels en utilisant des bibliothèques déjà disponibles (ajustement de courbe, contrôle du MCA et du tube X ...) et d'avoir une interface utilisateur simple utilisable par un non spécialiste. Nous avons implémenté un algorithme original de recherche automatique de la meilleure ROI et le résultat le plus remarquable est la possibilité de mesurer des épaisseurs de coatings jusqu'à une épaisseur de quelques atomes. La répétabilité des mesures est limitée par les fluctuations de l'intensité de la source d'excitation (le tube X) mais nous avons montré qu'on peut l'améliorer d'un facteur au moins égal à deux (en passant de 3% à ~1.3 %) en monitorant la XRF d'un étalon et en renormalisation le spectre de l'échantillon étudié. Il y a des pistes d'améliorations pour notre système : DSP, automatisation de la renormalisation ... mais en l'état actuel notre appareil répond déjà à la demande de certains utilisateurs (RDCS par ex.) et permet de démontrer sur plusieurs applications les performances obtenues.

7 Annexe : mode d'emploi du logiciel de mesure de coatings

Introduction

The purpose of the present user's manual is to describe the use of the FINDER 100. Dedicated software is available for each application. The user interface is the same for all the applications.

Main Window



1 - Name of the substrate for a specific application

2 - Name of the layer to be measured

Tips: 1 & 2 are the indicators to identify which application software is applicable. Each set "Substrate" and "Measured layer" is unique.

3 - Measurement time ! Use the same measurement time for calibration and measurement otherwise, the calibration will be false.

4 - Operator identification: name initials will be written in the "Saved values" report. The supervisor initials are needed to access the settings window.

5 - Name of the current sample. This name is only written in the "Saved values" report.

6 - Click this button to start a measurement. The following window will then appear:



In case of emergency, it is possible to stop the measurement by clicking the "EMERGENCY STOP !!" button. In that case the X-Ray flux will be interrupted and the measurement will be canceled (no spectrum is saved).

7 - Result of the measurement according to the calibration

8 - Measure unit; the unit can be changed by the supervisor in the settings window

9 - Settings window: only the supervisor is allowed to display the settings window.

10 - Save the value in the "Saved values" report. Any new action on "save value" button will append the new value to the report. The report is a file text named "Finder100Report.txt" and located in the same directory as the specific application executable. Each executable application program is stored in a specific directory. Here is an example of the text report:

FINDER100 Measurement Report

Date: 26/10/2005
Time: 15:51:11
Operator: AC
Sample Name: test
Calibration parameters:
A= 0
B= 0
C= 0
r²= 1
% delta flux with calibration = 5.2
Measured Value = 0
Unit: mg/m²
!!! LOW SIGNAL !!!
!!! Measurement out of calibration range !!!

The Calibration parameters are the result of the data fitting procedure during the calibration.

The % delta flux gives information on the fluorescence flux for advanced user.

The last message gives information on the measurement condition: in this case, a low signal has been detected and measurement is outside calibration range.

11 - Quit the application

12 - Difference between the current flux value and the flux value reached during the calibration (fitted with a linear regression). If this indication is in **red**, it means that the delta flux is more than 10 %. In that case, the measurement could be inaccurate.

13 - Flux of the measurement

14 - Direct signal count

Others indication in the main window:

Two other indications can appear in the main window:

- **!! LOW SIGNAL !!** : This indication is displayed if the direct signal count is less than 100.

- **!! Measurement out of calibrated range !!** : This indication is displayed when the measurement obtained is not in the range of the calibration samples. It's up to the operator (or

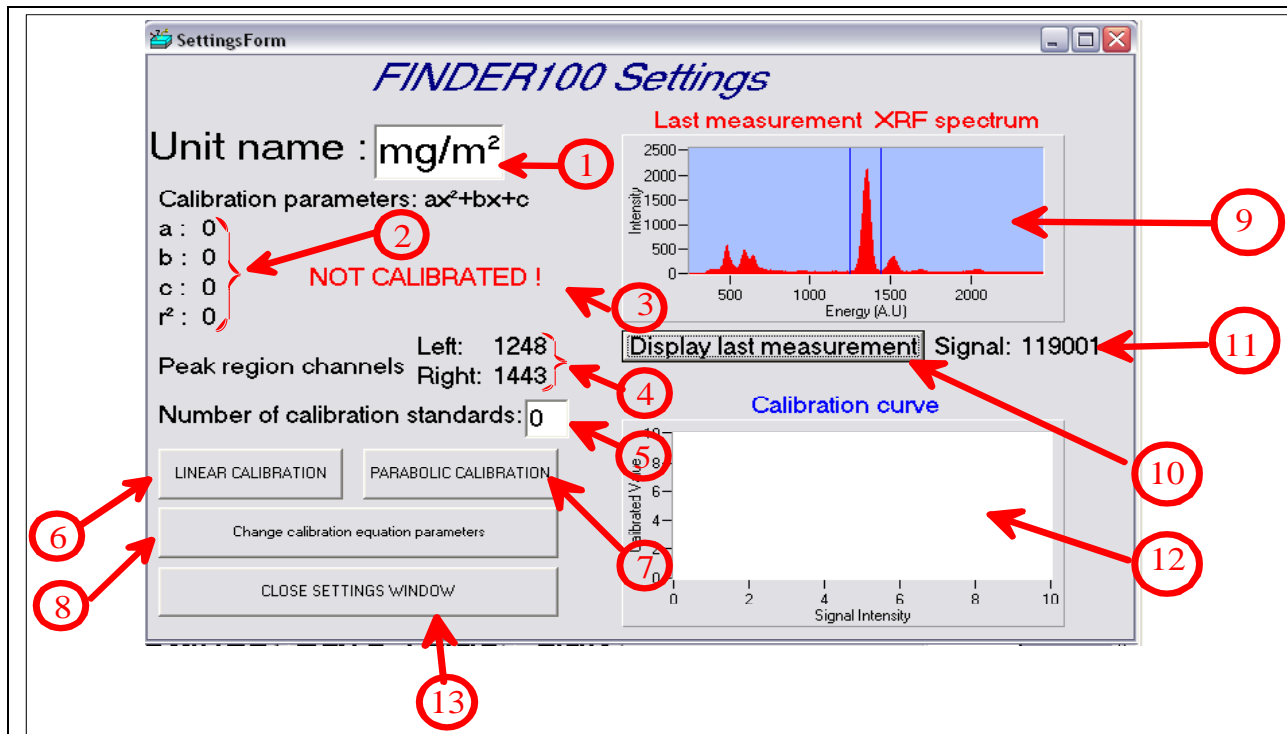
the supervisor) to decide about the validity of the measurement. In that case the calibration is obtained by an extrapolation of the calibration curve. Therefore, the calibration could not be valid. The measurement should be examined with common sense. For example, if the calibration has been made between 10 and 20 mg/m², a measurement of 21 mg/m² is probably accurate but a measurement of 0.001 mg/m² or 20000 mg/m² with the same calibration should not be considered accurate.

Remark about the flux:

The flux gives information on the fluorescence flux. During the calibration, the software makes a linear fitting of the flux in the calibration range. If, within the calibration range, the flux of a particular measurement is very different from the linear fitting, this means that the whole fluorescence flux has changed a lot. This can come from a change of the matrix composition and/or the presence of a contaminant. A rule of the thumb to remember is: **"If, within the calibration range, the dead time changes a lot (indication 12 in red), there could be a matrix composition variation and/or a contaminant. Further laboratory investigations are suggested"**.

Settings window

The settings window is only accessible by the Supervisor, through a password.



1 - The Supervisor can specify another measurement unit; this unit will be used in the main window.

2 - Results of the fitting after calibration, according to the equation ax^2+bx+c where r^2 is the correlation coefficient

3 - The indication **NOT CALIBRATED !** is shown before calibration. After calibration, the indication will be: **CALIBRATION OK**. If the indication **! OLD CALIBRATION !** is shown, this means that no calibration has been done since the application has been launched. It is recommended to do a new calibration each time the application is launched, use old calibration at your own risks!

4 - Position of the measured peak. The Left value is the X-axis position of the beginning of the peak and the Right value is the X-axis position of the end of the peak.

5 - The Supervisor has to specify the number of calibration measurements: at least two measurements are needed for a linear calibration and at least three are needed for a parabolic calibration.

6 - Perform a linear calibration; the "a" parameter of the ax^2+bx+c equation will always be zero in that case

7 - Perform a parabolic calibration.

8 - The Supervisor can manually change the calibration equation parameters. **In that case the calibration validity is no more insured by the software. The supervisor is responsible for the calibration validity.**

9 - The spectrum of the last measurement can be displayed in that area. The two vertical blue lines are surrounding the peak (according to Left and Right value given in **4**).

10 - To activate last spectrum display in area **9**.

11 - Direct signal count of the last measurement.

12 - After a calibration (linear or parabolic) this area shows the calibration curve (blue line —) and the different calibration points (red cross **X**).

13 - Close the settings windows.


Typical measurement sequence

- Start the FINDER 100 program related to the desired application
- Choose the measurement time (**3** in Main Window)
- Enter the supervisor initial (**4** in Main Window) and password
- Enter a sample name (**5** in Main Window)
- Click on settings (**9** in Main Window)
- The Settings Window appears
- Change the measurement unit if needed (**1** in Settings Window)
- Type the number of samples for calibration (**5** in Settings Window)
- Click on linear calibration (**6** in Settings Window) or parabolic calibration (**7** in Settings Window)
- Follow the indications:
 - o place the sample N and press Ok, enter calibrated value for sample 1, press Ok
 - o place the sample N+1 and press Ok, enter calibrated value for sample 2,


press Ok ...

- To see the spectrum, click on **10** in Settings Window
- Click on Close settings window (**13** in Settings Window)
- Click on Measure (**6** in Main Window)
- Click on Save value if needed (**10** in Main Window)
- Repeat last two steps for another measurement
- Click on Quit (**11** in Main Window)

Error Messages

 *DLL error: COM Port not available or already used*


Verify the COM Port configuration of the computer.

 *DLL error: COM Device not connected on COM Port*


The COM Port configuration is correct but the hardware is not connected

 *DLL error: Measure refused by hardware*

Hardware problem – contact your FINDER 100 distributor

 *DLL error: clean-up failed, non-initialize*

Software problem – contact your seller

 *Only supervisor allowed to access advanced settings !*

The initials of the supervisor and password must be used to allow access to change settings and calibration

 *For linear calibration, at least 2 calibration points needed*

You should specify at least two calibration points to do a linear calibration

 *!!! Same measurement twice !!!, Calibration will be false !!*

Two consecutive measurements are identical; start again the calibration and do not

forget to change the sample between the calibration measurements.

This message can also **appear** in case of hardware problem.

✚ *For parabolic calibration, at least 3 calibration points needed*

You should specify at least three calibration points to do a parabolic calibration

✚ **!!! Change calibration parameters at your own risk, calibration no more valid !!!**

Only a reminder.

Maintenance

Low Battery signal

When red indicator **blinks**, it means that the battery level is low and that it can cause bad measurement. Change the battery. (Do not forget to switch off the Finder 100 unit before changing the battery)

Before changing the battery, you must turn-off the attached mini computer by clicking on Start -> Turn Off your Computer and click on the Turn off button. Wait for a complete shut down of the computer. Turn off the Finder 100 unit, replace the battery, turn on the Finder 100 unit, and switch on the mini computer.

Measurement with He flux in special stand configuration

For some specific measurements, it can be necessary to use a He flux to avoid fluorescence X-ray absorption in the air. In this case, the calibration sequence and the measurements should be made exactly under the same flux conditions. For this, place the FINDER 100 on the special stand and connect it to a He bottle (not supplied). **The flux is to be gently adjusted to avoid a too high pressure of He on the detector window (very fragile).** Once the flux has been adjusted, it shall not be changed for the whole sequence of measurement, as a variable partial pressure could mislead the operator.

8 Annexes : codes sources des logiciels développés

D'une manière générale, le contrôle de l'analyseur multi canal se fait par l'utilisation d'une librairie de type Application Programming Interface (API) fournie par le fabricant (Amptek). Tous les détails et les commandes de cette API sont disponibles sur le site d'Amptek à l'adresse :

<http://www.amptek.com/mcasoft.html>

Le contrôle du tube X se fait par l'envoi d'un signal TTL généré par une carte d'entrée/sortie numérique National Instrument DAQCard-DIO-24. Les commandes logicielles sont simplement :

Pour démarrer le tube X:

```
CWDIO1.Ports.Item(0).SingleWrite (1);
```

Pour arrêter le tube X :

```
CWDIO1.Ports.Item(0).SingleWrite (0);
```

8.1 Mesure de plomb dans les peintures

Le premier programme (LeadPaintCheckerGenericAcquisition) crée un fichier de configuration (ParametresX) et lance le programme de contrôle du spectromètre et d'acquisition du spectre (MCA_X_LeadPaint), à la fin de l'acquisition, le logiciel d'analyse (LeadAnalyse) est lancé automatiquement. Du point de vue de l'utilisateur, il suffit de cliquer sur LeadPaintCheckerGenericAcquisition.exe et tout se déroule automatiquement.

8.1.1 Logiciel de départ (LeadPaintCheckerGenericAcquisition):

```
unit GenericAcquisitionLeadPaintChecker;
```

```
interface
```

Thèse de doctorat présentée par Alain Carapelle

Réalisation d'un spectromètre à fluorescence X portable

```
uses
  Windows, Messages, SysUtils, Classes, Graphics, Controls, Forms, Dialogs,
  StdCtrls;

type
  TForm1 = class(TForm)
    Label1: TLabel;
    Button1: TButton;
    Button2: TButton;
    Label8: TLabel;
    Label10: TLabel;
    Label2: TLabel;
    Edit1: TEdit;
    Label3: TLabel;
    procedure Button2Click(Sender: TObject);
    procedure Button1Click(Sender: TObject);
  private
    { Private declarations }
  public
    { Public declarations }
  end;

var
  Form1: TForm1;

implementation

{$R *.DFM}

procedure TForm1.Button2Click(Sender: TObject);
begin
  Application.Terminate;
end;

procedure TForm1.Button1Click(Sender: TObject);
var ParametresX,ParametresAlpha:textfile;
i:integer;
begin
  refresh;
  application.ProcessMessages;
  //---- création du fichier ParametresX.csl ----
  Assignfile (ParametresX,'ParametresX.csl');
  Rewrite (ParametresX);
  Writeln (ParametresX,'LeadPaintSpectrum'); // Nom du spectre X
  Writeln (ParametresX,Edit1.text); // Temps de mesure
  Writeln (ParametresX,'1'); // Comm port canal X
  Writeln (ParametresX,'2500'); // Seuil Spectre X
  // Fermeture du fichier ParametresX.csl
  Closefile (ParametresX);
  refresh;
  application.ProcessMessages;
  //---- Lancement de MCA_x
  refresh;
  application.ProcessMessages;
  i:=gettickcount;
```

Thèse de doctorat présentée par Alain Carapelle

```
repeat
if gettickcount>i+2500 then application.processMessages;
until gettickcount>i+5000;
beep;
application.ProcessMessages;
WinExec ('MCA_x_LeadPaint',SW_SHOWNORMAL);
application.ProcessMessages;
Application.Terminate;
end;

end.
```

8.1.2 Logiciel d'acquisition(MCA_X_LeadPaint):

```
unit Unit1;
interface
uses
  Windows, Messages, SysUtils, Classes, Graphics, Controls, Forms, Dialogs,
  StdCtrls, OleCtrls, CWUIControlsLib_TLB, CWDAQControlsLib_TLB;
var TickCount:Longint;
type PmcaDeviceType = (PMCA_AUTO_DETECT, PMCA_8000, PMCA_8000A);
type
  TForm1 = class(TForm)
    StaticText1: TStaticText;
    StaticText2: TStaticText;
    Label1: TLabel;
    Label2: TLabel;
    Label3: TLabel;
    Button2: TButton;
    Label4: TLabel;
    StaticText3: TStaticText;
    CWGraph1: TCWGraph;
    StaticText4: TStaticText;
    StaticText5: TStaticText;
    Label6: TLabel;
    Label8: TLabel;
    Label9: TLabel;
    Label10: TLabel;
    StaticText6: TStaticText;
    Label11: TLabel;
    StaticText7: TStaticText;
    StaticText8: TStaticText;
    Label7: TLabel;
    StaticText9: TStaticText;
    StaticText10: TStaticText;
    Label12: TLabel;
    StaticText11: TStaticText;
    StaticText12: TStaticText;
    Label13: TLabel;
    XRayTube: TCWButton;
    CWDIO1: TCWDIO;
    Button1: TButton;
    Label5: TLabel;
```

Réalisation d'un spectromètre à fluorescence X portable

```
procedure Button2Click(Sender: TObject);
procedure Button3Click(Sender: TObject);
procedure FormActivate(Sender: TObject);
procedure Button1Click(Sender: TObject);
private
  { Private declarations }
public
  { Public declarations }
end;
//-----Appel des fonctions extérieures de la DLL-----
type
  SpectreType = array [0..8191] of longword;
  PSpectreType = ^SpectreType;
  Plongword = ^LongWord;
  PInteger = ^Integer;
Function PmcaConnect (port,baudRate:integer;device:PmcaDeviceType):integer;stdcall;external 'PmcaDll.dll';
Function PmcaPowerUp (port:integer):integer;stdcall;external 'PmcaDll.dll';
Function PmcaGetDeviceType:PmcaDeviceType;stdcall;external 'PmcaDll.dll';
Function PmcaGetSerialNumber:integer;stdcall;external 'PmcaDll.dll';
Function PmcaGetData (result:PSpectreType;channel,count:integer):integer;stdcall;external 'PmcaDll.dll';
Function PmcaClearData:integer;stdcall;external 'PmcaDll.dll';
Function PmcaClearTime:integer;stdcall;external 'PmcaDll.dll';
Function PmcaClearDataAndTime:integer;stdcall;external 'PmcaDll.dll';
Function PmcaAsyncClearDataAndTime (result:PInteger):integer;stdcall;external 'PmcaDll.dll';
Function PmcaSelectLiveTimer:integer;stdcall;external 'PmcaDll.dll';
Function PmcaSetAcquisitionTime (time:integer):integer;stdcall;external 'PmcaDll.dll';
Function PmcaSetPriority (port:integer):integer;stdcall;external 'PmcaDll.dll';
Function PmcaAsyncSetAcquisitionTime (result:PInteger;time:integer):integer;stdcall;external 'PmcaDll.dll';
Function PmcaWait (id:integer):integer;stdcall;external 'PmcaDll.dll';
Function PmcaSetGroup (group:integer):integer;stdcall;external 'PmcaDll.dll';
Function PmcaSetGain (gain:integer):integer;stdcall;external 'PmcaDll.dll';
Function PmcaDisconnect:integer;stdcall;external 'PmcaDll.dll';
Function PmcaTerminateCom:integer;stdcall;external 'PmcaDll.dll';
Function PmcaStartAcquisition (setStamp:integer):integer;stdcall;external 'PmcaDll.dll';
Function PmcaStopAcquisition:integer;stdcall;external 'PmcaDll.dll';
Function PmcaAsyncGetLiveTime (result:PInteger):integer;stdcall;external 'PmcaDll.dll';
Function PmcaAsyncSetThreshold (result:PInteger;threshold:integer):integer;stdcall;external 'PmcaDll.dll';
Function PmcaAsyncStopAcquisition (result:PInteger):integer;stdcall;external 'PmcaDll.dll';

//-----Fin de l'appel des fonctions de la DLL-----

var
  Form1: TForm1;

implementation

{$R *.DFM}

//-----Disconnect and Quit-----
procedure TForm1.Button2Click(Sender: TObject);
var DisconnetResult,TerminateResult:integer;
begin
  DisconnetResult:=PmcaDisconnect;
  If DisconnetResult<0 then showmessage ('PmcaDisconnect error number'+IntToStr(DisconnetResult));
```

Thèse de doctorat présentée par Alain Carapelle

Réalisation d'un spectromètre à fluorescence X portable

```
TerminateResult:=PmcaTerminateCom;
If TerminateResult<0 then showmessage ('PmcaTerminateCom error number'+IntToStr(TerminateResult));
Application.ProcessMessages;
Application.Terminate;
end;

// get spectrum
procedure TForm1.Button3Click(Sender: TObject);
var
spectre : SpectreType;
GraphData:variant;
startchannel,numberofchannel,getdataresult,SelectGroupResult,i:integer;
begin
SelectGroupResult:=PmcaSetGroup(1);
If SelectGroupResult<0 then showmessage ('PmcaSetGroup error number'+IntToStr(SelectGroupResult));
getdataresult:= PmcaGetData(@spectre,0,8191);
beep;
GraphData:=vararraycreate([0,8191],varSingle); //Affichage de l'histogram
for i:=0 to 8191 do GraphData[i]:=spectre[i];
CWGraph1.PlotY (GraphData);
CWGraph1.refresh;
end;

//-----Actions à l'ouverture de la Form-----

procedure TForm1.FormActivate(Sender: TObject);
var
device:PmcaDeviceType;
connectres,powerupres,serialnumber,TempsMesure:integer;
comportnum:longint;
SpectreXName,comportnumString, TempsMesureString, ThresholdString:string;
ParametresX,SpectreX:textfile;
ClearResult,SetAcquisitionTimeResult,SetGainResult,SetThresholdResult,StartAcquisitionResult:integer;
SelectLiveTimerResult,MaxAcquisitionTime,SetPriorityResult,PSetThresholdResult,PGetStatusResult,PSetAcquisitionTimeResult:integer;
WaitResult,StopResult,PASyncStop,SelectGroupResult,PClearDataAndTime,CurrentLiveTimeResult,GetStatusResult:integer;
spectre : SpectreType;
GraphData:variant;
startchannel,numberofchannel,getdataresult,ymax,yi,i,CurrentLiveTime,Threshold:integer;
fini:boolean;
XRaySpectrum:textfile;
begin
refresh;
application.ProcessMessages;
refresh;
Assignfile(ParametresX,'C:\RBS PIXE\Latest proto spet 2003\Lead Paint Checker\ParametresX.csl');
Reset(ParametresX);
readln(ParametresX,SpectreXName);
readln(ParametresX, TempsMesureString);
readln(ParametresX,comportnumString);
readln(ParametresX,ThresholdString);
closefile(ParametresX);
comportnum:=StrToInt(comportnumString);
TempsMesure:=StrToInt(TempsMesureString);
```

Thèse de doctorat présentée par Alain Carapelle

Réalisation d'un spectromètre à fluorescence X portable

```
Threshold:=StrToInt (ThresholdString);
device:=PMCA_AUTO_DETECT;
powerupres:= PmcaPowerUp (comportnum);
//affichage du resultat de PmcaPowerup
If powerupres>=0 then
begin
StaticText1.Font.Color:=clGreen;
StaticText1.Caption:='OK';
End
else
Begin
StaticText1.Font.Color:=clRed;
StaticText1.Caption:= 'Problem : error code ('+IntToStr(powerupres)+)';
End;
refresh;
//affichage du resultat de PmcaConnect
connectres:=PmcaConnect (comportnum,115200,PMCA_AUTO_DETECT);
If connectres>=0 then
begin
StaticText2.Font.Color:=clGreen;
StaticText2.Caption:='OK';
End
else
Begin
StaticText2.Font.Color:=clRed;
StaticText2.Caption:= 'Problem : error code ('+IntToStr(connectres)+)';
End;
refresh;
//affichage du numéro de série du MCA
serialnumber:=PmcaGetSerialNumber;
If serialnumber>=0 then
begin
StaticText3.Font.Color:=clGreen;
StaticText3.Caption:=IntToStr(serialnumber);
End
else
Begin
StaticText3.Font.Color:=clRed;
StaticText3.Caption:= 'Problem : error code ('+IntToStr(connectres)+)';
End;
refresh;
// set group to 1
SelectGroupResult:=PmcaSetGroup(1);
If SelectGroupResult<0 then showmessage ('PmcaSetGroup error number'+IntToStr(SelectGroupResult));
// set gain to 8192
SetGainResult:=PmcaSetGain(8190);
If SetGainResult<0 then showmessage ('PmcaSetGain error number'+IntToStr(SetGainResult));
//Async Clear Data and Time;
PClearDataAndTime:=1;
ClearResult:=PmcaAsyncClearDataAndTime(@PClearDataAndTime);
WaitResult:=1;
repeat
Begin
WaitResult:=PmcaWait(ClearResult);
application.ProcessMessages;
end;
```

Thèse de doctorat présentée par Alain Carapelle

Réalisation d'un spectromètre à fluorescence X portable

```
until WaitResult=0;
beep;
If waitresult=0 then
    Begin
        StaticText5.Font.Color:=clGreen;
        StaticText5.Caption:='Cleared';
    End;
refresh;
If ClearResult<0 then showmessage ('PmcaClearDataAndTime error number'+IntToStr(ClearResult));
//Select PLiveTimer
SelectLiveTimerResult:=PmcaSelectLiveTimer;
If SelectLiveTimerResult<0 then showmessage ('PmcaSelectLiveTimer error number'+IntToStr(SelectLiveTimerResult));
//Async Set Acquisition Time in second
MaxAcquisitionTime:=0;
PSetAcquisitionTimeResult:=1;
WaitResult:=1;
SetAcquisitionTimeResult:=PmcaAsyncSetAcquisitionTime (@PSetAcquisitionTimeResult,MaxAcquisitionTime);
repeat
    Begin
        WaitResult:=PmcaWait(SetAcquisitionTimeResult);
        application.ProcessMessages;
    end;
until WaitResult=0;
If waitresult=0 then
    Begin
        StaticText6.Font.Color:=clGreen;
        StaticText6.Caption:='Reset (preset: '+IntToStr(TempsMesure)+' s)';
    End;
refresh;
//Async set threshold
PSetThresholdResult:=1;
WaitResult:=1;
SetThresholdResult:=PmcaAsyncSetThreshold (@PSetThresholdResult,Threshold);
repeat
    Begin
        WaitResult:=PmcaWait(SetThresholdResult);
        application.ProcessMessages;
    end;
until WaitResult=0;
If waitresult=0 then
    Begin
        StaticText12.Font.Color:=clGreen;
        StaticText12.Caption:='Set to '+IntToStr(Threshold);
    End;
refresh;

//lancement du tube X

//----ouverture shutters
CWDIO1.Ports.Item(0).SingleWrite (1); //X-Ray tube On
XRayTube.value:=True;
TickCount:=GetTickCount;
While GetTickCount - TickCount < 3000 do Application.ProcessMessages;

//Start Acquisition
StartAcquisitionResult:=PmcaStartAcquisition(1);
```

Thèse de doctorat présentée par Alain Carapelle

Réalisation d'un spectromètre à fluorescence X portable

```
If StartAcquisitionResult<0 then showmessage ('PmcaStartAcquisition error number'+IntToStr(StartAcquisitionResult));
StaticText7.Font.Color:=clGreen;
StaticText7.Caption:='Started';
refresh;
fini:=false;
CurrentLiveTime:=0;
i:=0;
TickCount:=GetTickCount;
While GetTickCount - TickCount < 1000 do Application.ProcessMessages;
repeat
    Begin
        Application.ProcessMessages;
        if (GetTickCount - TickCount) > (TempsMesure*1000) then fini:=true;
        end;
until fini;
PAsyncStop:=1;
StopResult:=PmcaAsyncStopAcquisition(@PAsyncStop);
WaitResult:=1;
repeat
    Begin
        WaitResult:=PmcaWait(StopResult);
        application.ProcessMessages;
        end;
until WaitResult=0;
beep;
CurrentLiveTimeResult:=PmcaAsyncGetLiveTime(@CurrentLiveTime);
repeat
    Begin
        WaitResult:=PmcaWait(CurrentLiveTimeResult);
        application.ProcessMessages;
        end;
until WaitResult>=0;
StaticText8.Caption:=IntToStr(CurrentLiveTime);
refresh;
CWDIO1.Ports.Item(0).SingleWrite (0); //Stop tube X
XRayTube.value:=False;
getdataresult:= PmcaGetData(@spectre,0,8191);
GraphData:=vararraycreate([0,8191],varSingle); //Affichage de l'histogram
for i:=0 to 8191 do GraphData[i]:=spectre[i];
CWGraph1.PlotY (GraphData);
CWGraph1.refresh;
ymax:=10;           // axe y avec y max=10
for yi:=1100 to 7500 do // recherche du + haut pt entre canal 1100 et 7500
    Begin
        if spectre[yi]>ymax then ymax:=spectre[yi];
    end;
CWGraph1.Axes.Item(2).Maximum:=Ymax; // re-scale axe y avec + haut pt entre canal 1100 et 2500
CWGraph1.Refresh;
StaticText9.Font.Color:=clGreen;
StaticText9.Caption:='Done';
//Sauvegarde du spectre
Assignfile(XRaySpectrum,SpectreXName);
Rewrite (XRaySpectrum,SpectreXName);
Writeln (XRaySpectrum,'X-Ray Spectrum by A.Carapelle (C) CSL 2002');
for i:=0 to 8191 do Writeln (XRaySpectrum,IntToStr(spectre[i]));
Closefile (XRaySpectrum);
```

Thèse de doctorat présentée par Alain Carapelle

Réalisation d'un spectromètre à fluorescence X portable

```
StaticText10.Font.Color:=clGreen;
StaticText10.Caption:='Done';
beep;
//lancement du logiciel de traitement
application.ProcessMessages;
WinExec ('LeadAnalysePr',SW_SHOWNORMAL);
application.ProcessMessages;
TickCount:=GetTickCount;
While GetTickCount - TickCount < 2000 do Application.ProcessMessages;
end;

procedure TForm1.Button1Click(Sender: TObject); // emergency stop
var StopResult,DisconnetResult,TerminateResult:integer;
begin
StopResult:=PmcaStopAcquisition; // Stop acquisition
If StopResult<0 then showmessage ('PmcaStopAcquisition error number'+IntToStr(StopResult));
DisconnetResult:=PmcaDisconnect;
If DisconnetResult<0 then showmessage ('PmcaDisconnect error number'+IntToStr(DisconnetResult));
TerminateResult:=PmcaTerminateCom;
If TerminateResult<0 then showmessage ('PmcaTerminateCom error number'+IntToStr(TerminateResult));
CWDIO1.Ports.Item(0).SingleWrite (0); //Stop tube X
XRayTube.value:=False;
While GetTickCount - TickCount < 1000 do Application.ProcessMessages;
Application.ProcessMessages;
end;

end.
```

8.1.3 Logiciel de traitement (LeadAnalyse):

```
unit LeadAnalyse;

interface

uses
  Windows, Messages, SysUtils, Classes, Graphics, Controls, Forms, Dialogs,
  StdCtrls, OleCtrls, CWUIControlsLib_TLB;

type
  TForm1 = class(TForm)
    Button1: TButton;
    Label1: TLabel;
    Label2: TLabel;
    Label4: TLabel;
    L1: TCWButton;
    L2: TCWButton;
    StaticText3: TStaticText;
    Label7: TLabel;
    Label8: TLabel;
    StaticText4: TStaticText;
    Label12: TLabel;
  end;
```

```
Label13: TLabel;
Label11: TLabel;
Label14: TLabel;
Label15: TLabel;
StaticText5: TStaticText;
StaticText6: TStaticText;
Label3: TLabel;
StaticText1: TStaticText;
procedure Button1Click(Sender: TObject);
procedure FormCreate(Sender: TObject);
private
  { Private declarations }
public
  { Public declarations }
end;

var
  Form1: TForm1;
  testi:integer;
  Lead,Lead1,Lead2,Lead3,fini,reducebckg:Boolean;
implementation

{$R *.DFM}

procedure TForm1.Button1Click(Sender: TObject);
begin
  Application.Terminate;
end;

procedure TForm1.FormCreate(Sender: TObject);
var
  ParametresX,SpectreX:textfile;
  SpectreXName,comportnumString, TempsMesureString, astring, bstring, cstring, bruitstring, ThresholdString, plouf, tmp:string;
  TempsMesure,i,j,k,pic1left,pic1right,pic2left,bruit,pic2right,concint,tmpint:integer;
  tmpintext:extended;
  pic1leftstring,pic1rightstring,pic2leftstring,pic2rightstring,minusbckg,dstring,estring:string;
  Normalisation,rapportpics,tmpreal,concreal,a,b,c,d,e,valexp,error,moy,test,moybckg:real;

  Spectre: array [0..8191] of integer;
  Som1,Som2,Somme:longint;
begin
  application.ProcessMessages;
  refresh;
  reducebckg:=False;
  // Lecture des paramètres de la mesure
  application.ProcessMessages;
  refresh;
  Assignfile(ParametresX,'C:\RBS PIXE\Latest proto spet 2003\LeadPaintChecker V2.0\ParametresX.csl');
  Reset(ParametresX);
  readln(ParametresX,SpectreXName);
  readln(ParametresX, TempsMesureString);
  readln(ParametresX,comportnumString);
  readln(ParametresX, ThresholdString);
  readln(ParametresX,astring);
```

Réalisation d'un spectromètre à fluorescence X portable

```
readln(ParametresX,bstring);
readln(ParametresX,cstring);
readln(ParametresX,dstring);
readln(ParametresX,estring);
readln(ParametresX,bruitstring);
readln(ParametresX,pic1leftstring);
readln(ParametresX,pic1rightstring);
readln(ParametresX,pic2leftstring);
readln(ParametresX,pic2rightstring);
readln(ParametresX,minusbckg);
closefile(ParametresX);
TempsMesure:=StrToInt(TempsMesureString);
a:=StrToFloat(astring);
b:=StrToFloat(bstring);
c:=StrToFloat(cstring);
d:=StrToFloat(dstring);
e:=StrToFloat(estring);
bruit:=StrToInt(bruitstring);
pic1left:=StrToInt(pic1leftstring);
pic1right:=StrToInt(pic1rightstring);
pic2left:=StrToInt(pic2leftstring);
pic2right:=StrToInt(pic2rightstring);
If minusbckg='Y' then reducebckg:=True;
// Lecture du spectre
application.ProcessMessages;
refresh;
Assignfile(SpectreX,'C:\RBS PIXE\Latest proto spet 2003\LeadPaintChecker V2.0\LeadPaintSpectrum');
Reset(SpectreX);
readln(SpectreX,plouf); // première ligne pas intéressante
for i:=0 to 8191 do
  Begin
    readln (SpectreX,tmp);
    Spectre[i]:=StrToInt(tmp);
  End;
Closefile (SpectreX);
// Traitement des données //

//Normalisation si tps mesure <> 5s
Normalisation:=5/TempsMesure;
for i:=0 to 8191 do
  Begin
    tmpint:=Spectre[i];
    tmpreal:=tmpint*Normalisation;
    Spectre[i]:=Round(tmpreal);
  end;
//Soustraction du background entre les 2 Pics
If reducebckg then
  Begin
    moybckg:=0;
    for i:=pic1right to pic2left do moybckg:=moybckg+Spectre[i];
    moybckg:=moybckg/(pic2left-pic1right);
    for i:=0 to 8191 do Spectre[i]:=Spectre[i]-Round(moybckg);
  end;

//Is it Lead?
```

Thèse de doctorat présentée par Alain Carapelle

```
testi:=3;
Lead:=False;
Lead1:=False;
Lead2:=False;
Lead3:=False;
concreal:=0;
Som1:=0;
Som2:=0;
for i:=pic1left to pic1right do Som1:=Som1+Spectre[i];
for i:=pic2left to pic2right do Som2:=Som2+Spectre[i];
fini:=False;
moy:=0;
test:=Som1/(pic1right-pic1left);
if (Som1/(pic1right-pic1left)) > bruit then Lead1:=True;
if (Som2/(pic2right-pic2left)) > bruit then Lead2:=True;
Lead3:=True;
moy:=0;
for i:=pic1right to pic2left do moy:=moy+Spectre[i];
moy:=moy/(pic2left-pic1right);
if moy>bruit then Lead3:=False;
L1.Value:=False;
L2.Value:=False;
L1.Value:=Lead1;
L2.Value:=Lead2;
L1.Update;
L2.Update;
if Lead1 and Lead2 and Lead3 then Lead:=True Else Lead:=False;
// Quality test
Somme:=Som1+Som2;
concreal:=(a*Somme*Somme)+(b*Somme)+c;
valexp:=d*exp(e*Somme);
//If concreal<0 then Lead:=False;
error:=(sqrt(Som1)/Som1)+(sqrt(Som2)/Som2); //statistical error
error:=100*error;
error:=error+11.62; //error on value use for calib
if Lead=False then
  Begin
  Label7.Visible:=False;
  Label8.Visible:=False;
  StaticText3.Visible:=False;
  StaticText3.caption:=FloatToStrF (error,ffGeneral,5,2);
  StaticText4.caption:=FloatToStrF (valexp,ffGeneral,5,2);
  StaticText5.Caption:=IntToStr (Som1);
  StaticText6.Caption:=IntToStr (Som2);
  StaticText1.Caption:=IntToStr (Som1+Som2);
  end
  else
  Begin
  StaticText3.caption:=FloatToStrF (error,ffGeneral,5,2);
  StaticText4.caption:=FloatToStrF (valexp,ffGeneral,5,2);
  StaticText5.Caption:=IntToStr (Som1);
  StaticText6.Caption:=IntToStr (Som2);
  StaticText1.Caption:=IntToStr (Som1+Som2);
  end;
end;
```

end.

8.2 Mesure du titre de l'or

Le premier programme (GenericAcquisition) crée un fichier de configuration (ParametresX) et lance le programme de contrôle du spectromètre et d'acquisition du spectre (MCA_X_Gold), à la fin de l'acquisition, le logiciel d'analyse (GoldAnalyse) est lancé automatiquement. Du point de vue de l'utilisateur, il suffit de cliquer sur GenericAcquisition.exe et tout se déroule automatiquement.

8.2.1 Logiciel de départ (GenericAcquisition):

```
unit GenericAcquisition;

interface

uses
  Windows, Messages, SysUtils, Classes, Graphics, Controls, Forms, Dialogs,
  StdCtrls;

type
  TForm1 = class(TForm)
    Label1: TLabel;
    Button1: TButton;
    Button2: TButton;
    Label8: TLabel;
    Label10: TLabel;
    Label2: TLabel;
    Edit1: TEdit;
    Label3: TLabel;
    procedure Button2Click(Sender: TObject);
    procedure Button1Click(Sender: TObject);
  private
    { Private declarations }
  public
    { Public declarations }
  end;

var
  Form1: TForm1;

implementation

{$R *.DFM}

procedure TForm1.Button2Click(Sender: TObject);
begin
  Application.Terminate;
end;
```

Thèse de doctorat présentée par Alain Carapelle


```
end;

procedure TForm1.Button1Click(Sender: TObject);
var ParametresX,ParametresAlpha:textfile;
i:integer;
begin
refresh;
application.ProcessMessages;
//---- création du fichier ParametresX.csl ----
Assignfile (ParametresX,'ParametresX.csl');
Rewrite (ParametresX);
Writeln (ParametresX,'GoldSpectrum'); // Nom du spectre X
Writeln (ParametresX,Edit1.text); // Temps de mesure
Writeln (ParametresX,'1'); // Comm port canal X
Writeln (ParametresX,'2500'); // Seuil Spectre X
// Fermeture du fichier ParametresX.csl
Closefile (ParametresX);
refresh;
application.ProcessMessages;
//---- Lancement de MCA_x
refresh;
application.ProcessMessages;
i:=gettickcount;
repeat
if gettickcount>i+2500 then application.processMessages;
until gettickcount>i+5000;
beep;
application.ProcessMessages;
WinExec ('MCA_x_Gold',SW_SHOWNORMAL);
application.ProcessMessages;
Application.Terminate;
end;

end.
```

8.2.2 Logiciel d'acquisition(MCA_X_Gold):

```
unit Unit1;
interface
uses
  Windows, Messages, SysUtils, Classes, Graphics, Controls, Forms, Dialogs,
  StdCtrls, OleCtrls, CWUIControlsLib_TLB, CWDAQControlsLib_TLB;
var TickCount:Longint;
type PmcaDeviceType = (PMCA_AUTO_DETECT, PMCA_8000, PMCA_8000A);
type
  TForm1 = class(TForm)
    StaticText1: TStaticText;
    StaticText2: TStaticText;
    Label1: TLabel;
    Label2: TLabel;
    Label3: TLabel;
    Button2: TButton;
    Label4: TLabel;
  end;
```

```
StaticText3: TStaticText;
CWGraph1: TCWGraph;
StaticText4: TStaticText;
StaticText5: TStaticText;
Label6: TLabel;
Label8: TLabel;
Label9: TLabel;
Label10: TLabel;
StaticText6: TStaticText;
Label11: TLabel;
StaticText7: TStaticText;
StaticText8: TStaticText;
Label7: TLabel;
StaticText9: TStaticText;
StaticText10: TStaticText;
Label12: TLabel;
StaticText11: TStaticText;
StaticText12: TStaticText;
Label13: TLabel;
LedVerte: TCWButton;
Label14: TLabel;
LedRouge: TCWButton;
Label15: TLabel;
XRayTube: TCWButton;
CWDIO1: TCWDIO;
Button1: TButton;
procedure Button2Click(Sender: TObject);
procedure Button3Click(Sender: TObject);
procedure FormActivate(Sender: TObject);
procedure Button1Click(Sender: TObject);
private
  { Private declarations }
public
  { Public declarations }
end;
//-----Appel des fonctions extérieures de la DLL-----
type
  SpectreType = array [0..8191] of longword;
  PSpectreType = ^SpectreType;
  Plongword = ^LongWord;
  PInteger = ^Integer;
Function PmcaConnect (port,baudRate:integer;device:PmcaDeviceType):integer;stdcall;external 'PmcaDll.dll';
Function PmcaPowerUp (port:integer):integer;stdcall;external 'PmcaDll.dll';
Function PmcaGetDeviceType:PmcaDeviceType;stdcall;external 'PmcaDll.dll';
Function PmcaGetSerialNumber:integer;stdcall;external 'PmcaDll.dll';
Function PmcaGetData (result:PSpectreType;channel,count:integer):integer;stdcall;external 'PmcaDll.dll';
Function PmcaClearData:integer;stdcall;external 'PmcaDll.dll';
Function PmcaClearTime:integer;stdcall;external 'PmcaDll.dll';
Function PmcaClearDataAndTime:integer;stdcall;external 'PmcaDll.dll';
Function PmcaAsyncClearDataAndTime (result:PInteger):integer;stdcall;external 'PmcaDll.dll';
Function PmcaSelectLiveTimer:integer;stdcall;external 'PmcaDll.dll';
Function PmcaSetAcquisitionTime (time:integer):integer;stdcall;external 'PmcaDll.dll';
Function PmcaSetPriority (port:integer):integer;stdcall;external 'PmcaDll.dll';
Function PmcaAsyncSetAcquisitionTime (result:PInteger;time:integer):integer;stdcall;external 'PmcaDll.dll';
Function PmcaWait (id:integer):integer;stdcall;external 'PmcaDll.dll';
Function PmcaSetGroup (group:integer):integer;stdcall;external 'PmcaDll.dll';
```

Réalisation d'un spectromètre à fluorescence X portable

```
Function PmcaSetGain (gain:integer):integer;stdcall;external 'PmcaDll.dll';
Function PmcaDisconnect:integer;stdcall;external 'PmcaDll.dll';
Function PmcaTerminateCom:integer;stdcall;external 'PmcaDll.dll';
Function PmcaStartAcquisition (setStamp:integer):integer;stdcall;external 'PmcaDll.dll';
Function PmcaStopAcquisition:integer;stdcall;external 'PmcaDll.dll';
Function PmcaAsyncGetLiveTime (result:PInteger):integer;stdcall;external 'PmcaDll.dll';
Function PmcaAsyncSetThreshold (result:PInteger;threshold:integer):integer;stdcall;external 'PmcaDll.dll';
Function PmcaAsyncStopAcquisition (result:PInteger):integer;stdcall;external 'PmcaDll.dll';
```

```
//-----Fin de l'appel des fonctions de la DLL-----
```

```
var
  Form1: TForm1;
```

```
implementation
```

```
{ $R *.DFM }
```

```
//-----Disconnect and Quit-----
```

```
procedure TForm1.Button2Click(Sender: TObject);
var DisconnetResult, TerminateResult: integer;
begin
  DisconnetResult:=PmcaDisconnect;
  If DisconnetResult<0 then showmessage ('PmcaDisconnect error number'+IntToStr(DisconnetResult));
  TerminateResult:=PmcaTerminateCom;
  If TerminateResult<0 then showmessage ('PmcaTerminateCom error number'+IntToStr(TerminateResult));
  Application.ProcessMessages;
  Application.Terminate;
end;
```

```
// get spectrum
```

```
procedure TForm1.Button3Click(Sender: TObject);
var
  spectre : SpectreType;
  GraphData: variant;
  startchannel, numberofchannel, getdataresult, SelectGroupResult, i: integer;
begin
  SelectGroupResult:=PmcaSetGroup(1);
  If SelectGroupResult<0 then showmessage ('PmcaSetGroup error number'+IntToStr(SelectGroupResult));
  getdataresult:= PmcaGetData(@spectre,0,8191);
  beep;
  GraphData:=vararraycreate([0,8191],varSingle); //Affichage de l'histogram
  for i:=0 to 8191 do GraphData[i]:=spectre[i];
  CWGraph1.PlotY (GraphData);
  CWGraph1.refresh;
end;
```

```
//-----Actions à l'ouverture de la Form-----
```

```
procedure TForm1.FormActivate(Sender: TObject);
var
  device:PmcaDeviceType;
  connectres,powerupres,serialnumber, TempsMesure: integer;
  comportnum: longint;
  SpectreXName, comportnumString, TempsMesureString, ThresholdString: string;
  ParametresX, SpectreX: textfile;
```

Thèse de doctorat présentée par Alain Carapelle

Réalisation d'un spectromètre à fluorescence X portable

```
ClearResult,SetAcquisitionTimeResult,SetGainResult,SetThresholdResult,StartAcquisitionResult:integer;
SelectLiveTimerResult,MaxAcquisitionTime,SetPriorityResult,PSetThresholdResult,PGetStatusResult,PSetAcquisitionTimeResult:integer;
WaitResult,StopResult,PAsyncStop,SelectGroupResult,PClearDataAndTime,CurrentLiveTimeResult,GetStatusResult:integer;
spectre : SpectreType;
GraphData:variant;
startchannel,numberofchannel,getdataresult,ymax,yi,i,CurrentLiveTime,Threshold:integer;
fini:boolean;
XRaySpectrum:textfile;
begin
refresh;
application.ProcessMessages;
refresh;
Assignfile(ParametresX,'C:\RBS PIXE\Programmation\GoldTester\ParametresX.csl');
Reset(ParametresX);
readln(ParametresX,SpectreXName);
readln(ParametresX,TempsMesureString);
readln(ParametresX,comportnumString);
readln(ParametresX,ThresholdString);
closefile(ParametresX);
comportnum:=StrToInt(comportnumString);
TempsMesure:=StrToInt(TempsMesureString);
Threshold:=StrToInt (ThresholdString);
device:=PMCA_AUTO_DETECT;
powerupres:= PmcaPowerUp (comportnum);
//affichage du resultat de PmcaPowerup
If powerupres>=0 then
begin
StaticText1.Font.Color:=clGreen;
StaticText1.Caption:='OK';
End
else
Begin
StaticText1.Font.Color:=clRed;
StaticText1.Caption:= 'Problem : error code ('+IntToStr(powerupres)+)';
End;
refresh;
//affichage du resultat de PmcaConnect
connectres:=PmcaConnect (comportnum,115200,PMCA_AUTO_DETECT);
If connectres>=0 then
begin
StaticText2.Font.Color:=clGreen;
StaticText2.Caption:='OK';
End
else
Begin
StaticText2.Font.Color:=clRed;
StaticText2.Caption:= 'Problem : error code ('+IntToStr(connectres)+)';
End;
refresh;
//affichage du numéro de série du MCA
serialnumber:=PmcaGetSerialNumber;
If serialnumber>=0 then
begin
StaticText3.Font.Color:=clGreen;
StaticText3.Caption:=IntToStr(serialnumber);
End
```

Thèse de doctorat présentée par Alain Carapelle

Réalisation d'un spectromètre à fluorescence X portable

```
else
Begin
StaticText3.Font.Color:=clRed;
StaticText3.Caption:= 'Problem : error code ('+IntToStr(connectres)+)';
End;
refresh;
// set group to 1
SelectGroupResult:=PmcaSetGroup(1);
If SelectGroupResult<0 then showmessage ('PmcaSetGroup error number'+IntToStr(SelectGroupResult));
// set gain to 8192
SetGainResult:=PmcaSetGain(8190);
If SetGainResult<0 then showmessage ('PmcaSetGain error number'+IntToStr(SetGainResult));
//Async Clear Data and Time;
PClearDataAndTime:=1;
ClearResult:=PmcaAsyncClearDataAndTime(@PClearDataAndTime);
WaitResult:=1;
repeat
    Begin
        WaitResult:=PmcaWait(ClearResult);
        application.ProcessMessages;
    end;
until WaitResult=0;
beep;
If waitresult=0 then
    Begin
        StaticText5.Font.Color:=clGreen;
        StaticText5.Caption:='Cleared';
    End;
refresh;
If ClearResult<0 then showmessage ('PmcaClearDataAndTime error number'+IntToStr(ClearResult));
//Select PLiveTimer
SelectLiveTimerResult:=PmcaSelectLiveTimer;
If SelectLiveTimerResult<0 then showmessage ('PmcaSelectLiveTimer error number'+IntToStr(SelectLiveTimerResult));
//Async Set Acquisition Time in second
MaxAcquisitionTime:=0;
PSetAcquisitionTimeResult:=1;
WaitResult:=1;
SetAcquisitionTimeResult:=PmcaAsyncSetAcquisitionTime (@PSetAcquisitionTimeResult,MaxAcquisitionTime);
repeat
    Begin
        WaitResult:=PmcaWait(SetAcquisitionTimeResult);
        application.ProcessMessages;
    end;
until WaitResult=0;
If waitresult=0 then
    Begin
        StaticText6.Font.Color:=clGreen;
        StaticText6.Caption:='Reset (preset: '+IntToStr(TempsMesure)+' s)';
    End;
refresh;
//Async set threshold
PSetThresholdResult:=1;
WaitResult:=1;
SetThresholdResult:=PmcaAsyncSetThreshold (@PSetThresholdResult,Threshold);
repeat
    Begin
```

Thèse de doctorat présentée par Alain Carapelle

Réalisation d'un spectromètre à fluorescence X portable

```
    WaitResult:=PmcaWait(SetThresholdResult);
    application.ProcessMessages;
end;
until WaitResult=0;
If waitresult=0 then
    Begin
        StaticText12.Font.Color:=clGreen;
        StaticText12.Caption:='Set to '+IntToStr(Threshold);;
    End;
refresh;

//ouverture des shutters et lancement du tube X

//----ouverture shutters
CWDIO1.Ports.Item(0).SingleWrite (1); //linear solenoid open
LedVerte.Value:=True;
TickCount:=GetTickCount;
While GetTickCount - TickCount < 2000 do Application.ProcessMessages;
CWDIO1.Ports.Item(0).SingleWrite (3); //rotary solenoid open
LedRouge.value:=True;
TickCount:=GetTickCount;
While GetTickCount - TickCount < 2000 do Application.ProcessMessages;
//----fermeture shutters
CWDIO1.Ports.Item(0).SingleWrite (1); // fermeture rotary solenoid
LedRouge.value:=False;
TickCount:=GetTickCount;
While GetTickCount - TickCount < 2000 do Application.ProcessMessages;
CWDIO1.Ports.Item(0).SingleWrite (0); // fermeture linear solenoid
LedVerte.value:=False;
TickCount:=GetTickCount;
While GetTickCount - TickCount < 2000 do Application.ProcessMessages;
//----ouverture shutters
CWDIO1.Ports.Item(0).SingleWrite (1); //linear solenoid open
LedVerte.Value:=True;
TickCount:=GetTickCount;
While GetTickCount - TickCount < 1000 do Application.ProcessMessages;
CWDIO1.Ports.Item(0).SingleWrite (3); //rotary solenoid open
LedRouge.value:=True;
TickCount:=GetTickCount;
While GetTickCount - TickCount < 1000 do Application.ProcessMessages;
CWDIO1.Ports.Item(0).SingleWrite (7); // X-ray tube On
XRayTube.value:=True;
TickCount:=GetTickCount;
While GetTickCount - TickCount < 5000 do Application.ProcessMessages;

//Start Acquisition
StartAcquisitionResult:=PmcaStartAcquisition(1);
If StartAcquisitionResult<0 then showmessage ('PmcaStartAcquisition error number'+IntToStr(StartAcquisitionResult));
StaticText7.Font.Color:=clGreen;
StaticText7.Caption:='Started';
refresh;
fini:=false;
CurrentLiveTime:=0;
i:=0;
TickCount:=GetTickCount;
While GetTickCount - TickCount < 1000 do Application.ProcessMessages;
```

Thèse de doctorat présentée par Alain Carapelle

Réalisation d'un spectromètre à fluorescence X portable

```
repeat
  Begin
  //Lecture du Livetime pour voir si acquisition finie

  Application.ProcessMessages;
  if (GetTickCount - TickCount) > (TempsMesure*1000) then fini:=true;
  end;
until fini;

PAsyncStop:=1;
StopResult:=PmcaAsyncStopAcquisition(@PAsyncStop);
WaitResult:=1;
repeat
  Begin
  WaitResult:=PmcaWait(StopResult);
  application.ProcessMessages;
  end;
until WaitResult=0;
beep;
CurrentLiveTimeResult:=PmcaAsyncGetLiveTime(@CurrentLiveTime);
repeat
  Begin
  WaitResult:=PmcaWait(CurrentLiveTimeResult);
  application.ProcessMessages;
  end;
until WaitResult>=0;
StaticText8.Caption:=IntToStr(CurrentLiveTime);
refresh;
CWDIO1.Ports.Item(0).SingleWrite (3); //Stop tube X
XRayTube.value:=False;
CWDIO1.Ports.Item(0).SingleWrite (1); // fermeture rotary solenoid
LedRouge.value:=False;
TickCount:=GetTickCount;
While GetTickCount - TickCount < 1000 do Application.ProcessMessages;
CWDIO1.Ports.Item(0).SingleWrite (0); // fermeture linear solenoid
LedVerte.value:=False;
getdataresult:= PmcaGetData(@spectre,0,8191);
GraphData:=vararraycreate([0,8191],varSingle); //Affichage de l'histogram
for i:=0 to 8191 do GraphData[i]:=spectre[i];
CWGraph1.PlotY (GraphData);
CWGraph1.refresh;
ymax:=10; // axe y avec y max=10
for yi:=2500 to 7500 do // recherche du + haut pt entre canal 2500 et 8000
  Begin
  if spectre[yi]>ymax then ymax:=spectre[yi];
  end;
CWGraph1.Axes.Item(2).Maximum:=Ymax; // re-scale axe y avec + haut pt entre canal 2500 et 8000
CWGraph1.Refresh;
StaticText9.Font.Color:=clGreen;
StaticText9.Caption:='Done';
//Sauvegarde du spectre
Assignfile(XRaySpectrum,'C:\RBS PIXE\Programmation\GoldTester\'+'SpectreXName);
Rewrite (XRaySpectrum,SpectreXName);
Writeln (XRaySpectrum,'X-Ray Spectrum by A.Carapelle (C) CSL 2002');
for i:=0 to 8191 do Writeln (XRaySpectrum,IntToStr(spectre[i]));
Closefile (XRaySpectrum);
```

Thèse de doctorat présentée par Alain Carapelle

```
StaticText10.Font.Color:=clGreen;
StaticText10.Caption:='Done';
beep;
//lancement du logiciel de traitement
application.ProcessMessages;
WinExec ('GoldAnalyse',SW_SHOWNORMAL);
application.ProcessMessages;
TickCount:=GetTickCount;
While GetTickCount - TickCount < 2000 do Application.ProcessMessages;
end;

procedure TForm1.Button1Click(Sender: TObject); // emergency stop
var StopResult,DisconnetResult,TerminateResult:integer;
begin
StopResult:=PmcaStopAcquisition; // Stop acquisition
If StopResult<0 then showmessage ('PmcaStopAcquisition error number'+IntToStr(StopResult));
DisconnetResult:=PmcaDisconnect;
If DisconnetResult<0 then showmessage ('PmcaDisconnect error number'+IntToStr(DisconnetResult));
TerminateResult:=PmcaTerminateCom;
If TerminateResult<0 then showmessage ('PmcaTerminateCom error number'+IntToStr(TerminateResult));
CWDIO1.Ports.Item(0).SingleWrite (3); //Stop tube X
XRayTube.value:=False;
CWDIO1.Ports.Item(0).SingleWrite (1); // fermeture rotary solenoid
LedRouge.value:=False;
TickCount:=GetTickCount;
While GetTickCount - TickCount < 1000 do Application.ProcessMessages;
CWDIO1.Ports.Item(0).SingleWrite (0); // fermeture linear solenoid
LedVerte.value:=False;
Application.ProcessMessages;
end;

end.
```

8.2.3 Logiciel de traitement (GoldAnalyse):

```
unit GoldAnalyse;

interface

uses
  Windows, Messages, SysUtils, Classes, Graphics, Controls, Forms, Dialogs,
  StdCtrls, OleCtrls, CWUIControlsLib_TLB;

type
  TForm1 = class(TForm)
    Bar: TCWSlide;
    Button1: TButton;
    Label1: TLabel;
    Label2: TLabel;
    procedure Button1Click(Sender: TObject);
    procedure FormCreate(Sender: TObject);
  private
    { Private declarations }
  end;
```


Réalisation d'un spectromètre à fluorescence X portable

```
public
  { Public declarations }
end;

var
  Form1: TForm1;

implementation

{$R *.DFM}

procedure TForm1.Button1Click(Sender: TObject);
begin
  Application.Terminate;
end;

procedure TForm1.FormCreate(Sender: TObject);
var
  ParametresX,SpectreX:textfile;
  SpectreXName,comportnumString, TempsMesureString,ThresholdString,plouf,tmp:string;
  TempsMesure,i,pic1left,pic1right,pic2left,pic2right,carats,tmpint:integer;
  tmpintext:extended;
  Normalisation,rapportpics,tmpreal:real;
  IsGold:Boolean;
  Spectre: array [0..8191] of integer;
  Som1,Som2,Somme:longint;
begin
  application.ProcessMessages;
  refresh;
  Bar.Value:=0;
  Bar.Refresh;
  // Lecture des paramètres de la mesure
  application.ProcessMessages;
  refresh;
  Assignfile(ParametresX,'C:\RBS PIXE\Programmation\GoldTester\ParametresX.csl');
  Reset(ParametresX);
  readln(ParametresX,SpectreXName);
  readln(ParametresX, TempsMesureString);
  readln(ParametresX,comportnumString);
  readln(ParametresX,ThresholdString);
  closefile(ParametresX);
  TempsMesure:=StrToInt(TempsMesureString);
  // Lecture du spectre
  application.ProcessMessages;
  refresh;
  Assignfile(SpectreX,'C:\RBS PIXE\Programmation\GoldTester\GoldSpectrum');
  Reset(SpectreX);
  readln(SpectreX,plouf);
  for i:=0 to 8191 do
    Begin
      readln (SpectreX,tmp);
      Spectre[i]:=StrToInt(tmp);
    End;
  Closefile (SpectreX);
  // Traitement des données //
```

Thèse de doctorat présentée par Alain Carapelle

```
//Normalisation si tps mesure <> 120s
Normalisation:=60/TempsMesure;
for i:=0 to 8191 do
  Begin
    tmpint:=Spectre[i];
    tmpreal:=tmpint*Normalisation*1.98;
    Spectre[i]:=Round(tmpreal);
  end;
//Is it Gold
Som1:=0;
Som2:=0;
pic1left:=4900;
pic1right:=5800;
pic2left:=5800;
pic2right:=6800;
for i:=pic1left to pic1right do Som1:=Som1+Spectre[i];
for i:=pic2left to pic2right do Som2:=Som2+Spectre[i];
rapportpics:=Som1/Som2;
if rapportpics < 1.01 then
  Begin
    showmessage ('It may not be Gold');
    Application.terminate;
  end;
if rapportpics > 1.4 then
  Begin
    showmessage ('It may not be Gold');
    Application.terminate;
  end;
// Quality test
Somme:=Som1+Som2;
carats:=Round (24*(Somme/1022397));
Bar.Value:=carats;
Bar.Refresh;
end;

end.
```

8.3 Détection de l'Invar

Le premier programme (IsInvarMAC_X) lance le programme de contrôle du spectromètre et d'acquisition du spectre, à la fin de l'acquisition, le logiciel d'analyse (IsInvarAnalyse) est lancé automatiquement. Du point de vue de

l'utilisateur, il suffit de cliquer sur IsInvarMAC_X.exe et tout se déroule automatiquement.

8.3.1 Logiciel de départ (IsInvarMAC_X):

```
unit IsInvarMAC_X;
interface
uses
  Windows, Messages, SysUtils, Classes, Graphics, Controls, Forms, Dialogs,
  StdCtrls, OleCtrls, CWUIControlsLib_TLB, CWDAQControlsLib_TLB;
var TickCount: Longint;
type PmcaDeviceType = (PMCA_AUTO_DETECT, PMCA_8000, PMCA_8000A);
type
  TForm1 = class(TForm)
    StaticText1: TStaticText;
    StaticText2: TStaticText;
    Label1: TLabel;
    Label2: TLabel;
    Label3: TLabel;
    Button2: TButton;
    Label4: TLabel;
    StaticText3: TStaticText;
    CWGraph1: TCWGraph;
    StaticText4: TStaticText;
    StaticText5: TStaticText;
    Label6: TLabel;
    Label8: TLabel;
    Label9: TLabel;
    Label10: TLabel;
    StaticText6: TStaticText;
    Label11: TLabel;
    StaticText7: TStaticText;
    StaticText8: TStaticText;
    Label7: TLabel;
    StaticText9: TStaticText;
    StaticText10: TStaticText;
    Label12: TLabel;
    StaticText11: TStaticText;
    StaticText12: TStaticText;
    Label13: TLabel;
    LedVerte: TCWButton;
    Label14: TLabel;
    LedRouge: TCWButton;
    Label15: TLabel;
    XRayTube: TCWButton;
    CWDIO1: TCWDIO;
    Button1: TButton;
  procedure Button2Click(Sender: TObject);
  procedure Button3Click(Sender: TObject);
  procedure FormActivate(Sender: TObject);
  procedure Button1Click(Sender: TObject);
  private
    { Private declarations }
  end;
end;
```

Réalisation d'un spectromètre à fluorescence X portable

```
public
  { Public declarations }
end;
//-----Appel des fonctions extérieures de la DLL-----
type
  SpectreType = array [0..8191] of longword;
  PSpectreType = ^SpectreType;
  Plongword = ^LongWord;
  PInteger = ^Integer;
Function PmcaConnect (port,baudRate:integer;device:PmcaDeviceType):integer;stdcall;external 'PmcaDll.dll';
Function PmcaPowerUp (port:integer):integer;stdcall;external 'PmcaDll.dll';
Function PmcaGetDeviceType:PmcaDeviceType;stdcall;external 'PmcaDll.dll';
Function PmcaGetSerialNumber:integer;stdcall;external 'PmcaDll.dll';
Function PmcaGetData (result:PSpectreType;channel,count:integer):integer;stdcall;external 'PmcaDll.dll';
Function PmcaClearData:integer;stdcall;external 'PmcaDll.dll';
Function PmcaClearTime:integer;stdcall;external 'PmcaDll.dll';
Function PmcaClearDataAndTime:integer;stdcall;external 'PmcaDll.dll';
Function PmcaAsyncClearDataAndTime (result:PInteger):integer;stdcall;external 'PmcaDll.dll';
Function PmcaSelectLiveTimer:integer;stdcall;external 'PmcaDll.dll';
Function PmcaSetAcquisitionTime (time:integer):integer;stdcall;external 'PmcaDll.dll';
Function PmcaSetPriority (port:integer):integer;stdcall;external 'PmcaDll.dll';
Function PmcaAsyncSetAcquisitionTime (result:PInteger;time:integer):integer;stdcall;external 'PmcaDll.dll';
Function PmcaWait (id:integer):integer;stdcall;external 'PmcaDll.dll';
Function PmcaSetGroup (group:integer):integer;stdcall;external 'PmcaDll.dll';
Function PmcaSetGain (gain:integer):integer;stdcall;external 'PmcaDll.dll';
Function PmcaDisconnect:integer;stdcall;external 'PmcaDll.dll';
Function PmcaTerminateCom:integer;stdcall;external 'PmcaDll.dll';
Function PmcaStartAcquisition (setStamp:integer):integer;stdcall;external 'PmcaDll.dll';
Function PmcaStopAcquisition:integer;stdcall;external 'PmcaDll.dll';
Function PmcaAsyncGetLiveTime (result:PInteger):integer;stdcall;external 'PmcaDll.dll';
Function PmcaAsyncSetThreshold (result:PInteger;threshold:integer):integer;stdcall;external 'PmcaDll.dll';
Function PmcaAsyncStopAcquisition (result:PInteger):integer;stdcall;external 'PmcaDll.dll';

//-----Fin de l'appel des fonctions de la DLL-----

var
  Form1: TForm1;

implementation

{$R *.DFM}

//-----Disconnect and Quit-----
procedure TForm1.Button2Click(Sender: TObject);
var DisconnetResult,TerminateResult:integer;
begin
  DisconnetResult:=PmcaDisconnect;
  If DisconnetResult<0 then showmessage ('PmcaDisconnect error number'+IntToStr(DisconnetResult));
  TerminateResult:=PmcaTerminateCom;
  If TerminateResult<0 then showmessage ('PmcaTerminateCom error number'+IntToStr(TerminateResult));
  Application.ProcessMessages;
  Application.Terminate;
end;
```

Thèse de doctorat présentée par Alain Carapelle

Réalisation d'un spectromètre à fluorescence X portable

```
// get spectrum
procedure TForm1.Button3Click(Sender: TObject);
var
spectre : SpectreType;
GraphData:variant;
startchannel,numberofchannel,getdataresult,SelectGroupResult,i:integer;
begin
SelectGroupResult:=PmcaSetGroup(1);
If SelectGroupResult<0 then showmessage ('PmcaSetGroup error number'+IntToStr(SelectGroupResult));
getdataresult:= PmcaGetData(@spectre,0,8191);
beep;
GraphData:=vararraycreate([0,8191],varSingle); //Affichage de l'histogram
for i:=0 to 8191 do GraphData[i]:=spectre[i];
CWGraph1.PlotY (GraphData);
CWGraph1.refresh;
end;

//-----Actions à l'ouverture de la Form-----

procedure TForm1.FormActivate(Sender: TObject);
var
device:PmcaDeviceType;
connectres,powerupres,serialnumber,TempsMesure:integer;
comportnum:longint;
SpectreXName,comportnumString,TempsMesureString,ThresholdString:string;
ParametresX,SpectreX:textfile;
ClearResult,SetAcquisitionTimeResult,SetGainResult,SetThresholdResult,StartAcquisitionResult:integer;
SelectLiveTimerResult,MaxAcquisitionTime,SetPriorityResult,PSetThresholdResult,PGetStatusResult,PSetAcquisitionTimeResult:integer;
WaitResult,StopResult,PAsyncStop,SelectGroupResult,PClearDataAndTime,CurrentLiveTimeResult,GetStatusResult:integer;
spectre : SpectreType;
GraphData:variant;
startchannel,numberofchannel,getdataresult,ymax,yi,i,CurrentLiveTime,Threshold:integer;
fini:boolean;
XRaySpectrum:textfile;
begin
refresh;
application.ProcessMessages;
refresh;
Assignfile(ParametresX,'C:\RBS PIXE\Programmation\IsInvar\ParametresX.csl');
Reset(ParametresX);
readln(ParametresX,SpectreXName);
readln(ParametresX,TempsMesureString);
readln(ParametresX,comportnumString);
readln(ParametresX,ThresholdString);
closefile(ParametresX);
comportnum:=StrToInt(comportnumString);
TempsMesure:=StrToInt(TempsMesureString);
Threshold:=StrToInt (ThresholdString);
device:=PMCA_AUTO_DETECT;
powerupres:= PmcaPowerUp (comportnum);
//affichage du resultat de PmcaPowerup
If powerupres>=0 then
begin
```

Thèse de doctorat présentée par Alain Carapelle

Réalisation d'un spectromètre à fluorescence X portable

```
StaticText1.Font.Color:=clGreen;
StaticText1.Caption:='OK';
End
else
Begin
StaticText1.Font.Color:=clRed;
StaticText1.Caption:= 'Problem : error code ('+IntToStr(powerupres)+)';
End;
refresh;
//affichage du resultat de PmcaConnect
connectres:=PmcaConnect (comportnum,115200,PMCA_AUTO_DETECT);
If connectres>=0 then
begin
StaticText2.Font.Color:=clGreen;
StaticText2.Caption:='OK';
End
else
Begin
StaticText2.Font.Color:=clRed;
StaticText2.Caption:= 'Problem : error code ('+IntToStr(connectres)+)';
End;
refresh;
//affichage du numéro de série du MCA
serialnumber:=PmcaGetSerialNumber;
If serialnumber>=0 then
begin
StaticText3.Font.Color:=clGreen;
StaticText3.Caption:=IntToStr(serialnumber);
End
else
Begin
StaticText3.Font.Color:=clRed;
StaticText3.Caption:= 'Problem : error code ('+IntToStr(connectres)+)';
End;
refresh;
// set group to 1
SelectGroupResult:=PmcaSetGroup(1);
If SelectGroupResult<0 then showmessage ('PmcaSetGroup error number'+IntToStr(SelectGroupResult));
// set gain to 8192
SetGainResult:=PmcaSetGain(8190);
If SetGainResult<0 then showmessage ('PmcaSetGain error number'+IntToStr(SetGainResult));
//Async Clear Data and Time;
PClearDataAndTime:=1;
ClearResult:=PmcaAsyncClearDataAndTime(@PClearDataAndTime);
WaitResult:=1;
repeat
Begin
WaitResult:=PmcaWait(ClearResult);
application.ProcessMessages;
end;
until WaitResult=0;
beep;
If waitresult=0 then
Begin
StaticText5.Font.Color:=clGreen;
StaticText5.Caption:='Cleared';
```

Thèse de doctorat présentée par Alain Carapelle

Réalisation d'un spectromètre à fluorescence X portable

```
End;
refresh;
If ClearResult<0 then showmessage ('PmcaClearDataAndTime error number'+IntToStr(ClearResult));
//Select PLiveTimer
SelectLiveTimerResult:=PmcaSelectLiveTimer;
If SelectLiveTimerResult<0 then showmessage ('PmcaSelectLiveTimer error number'+IntToStr(SelectLiveTimerResult));
//Async Set Acquisition Time in second
MaxAcquisitionTime:=0;
PSetAcquisitionTimeResult:=1;
WaitResult:=1;
SetAcquisitionTimeResult:=PmcaAsyncSetAcquisitionTime (@PSetAcquisitionTimeResult,MaxAcquisitionTime);
repeat
  Begin
    WaitResult:=PmcaWait(SetAcquisitionTimeResult);
    application.ProcessMessages;
  end;
until WaitResult=0;
If waitresult=0 then
  Begin
    StaticText6.Font.Color:=clGreen;
    StaticText6.Caption:='Reset (preset: '+IntToStr(TempsMesure)+' s)';
  End;
refresh;
//Async set threshold
PSetThresholdResult:=1;
WaitResult:=1;
SetThresholdResult:=PmcaAsyncSetThreshold (@PSetThresholdResult,Threshold);
repeat
  Begin
    WaitResult:=PmcaWait(SetThresholdResult);
    application.ProcessMessages;
  end;
until WaitResult=0;
If waitresult=0 then
  Begin
    StaticText12.Font.Color:=clGreen;
    StaticText12.Caption:='Set to '+IntToStr(Threshold);
  End;
refresh;

//ouverture des shutters et lancement du tube X

//---ouverture shutters
CWDIO1.Ports.Item(0).SingleWrite (1); //linear solenoid open
LedVerte.Value:=True;
TickCount:=GetTickCount;
While GetTickCount - TickCount < 2000 do Application.ProcessMessages;
CWDIO1.Ports.Item(0).SingleWrite (3); //rotary solenoid open
LedRouge.value:=True;
TickCount:=GetTickCount;
While GetTickCount - TickCount < 2000 do Application.ProcessMessages;
//---fermeture shutters
CWDIO1.Ports.Item(0).SingleWrite (1); // fermeture rotary solenoid
LedRouge.value:=False;
TickCount:=GetTickCount;
While GetTickCount - TickCount < 2000 do Application.ProcessMessages;
```

Thèse de doctorat présentée par Alain Carapelle

Réalisation d'un spectromètre à fluorescence X portable

```
CWDIO1.Ports.Item(0).SingleWrite (0); // fermeture linear solenoid
LedVerte.value:=False;
TickCount:=GetTickCount;
While GetTickCount - TickCount < 2000 do Application.ProcessMessages;
//---ouverture shutters
CWDIO1.Ports.Item(0).SingleWrite (1); //linear solenoid open
LedVerte.Value:=True;
TickCount:=GetTickCount;
While GetTickCount - TickCount < 1000 do Application.ProcessMessages;
CWDIO1.Ports.Item(0).SingleWrite (3); //rotary solenoid open
LedRouge.value:=True;
TickCount:=GetTickCount;
While GetTickCount - TickCount < 1000 do Application.ProcessMessages;
CWDIO1.Ports.Item(0).SingleWrite (7); // X-ray tube On
XRayTube.value:=True;
TickCount:=GetTickCount;
While GetTickCount - TickCount < 5000 do Application.ProcessMessages;

//Start Acquisition
StartAcquisitionResult:=PmcaStartAcquisition(1);
If StartAcquisitionResult<0 then showmessage ('PmcaStartAcquisition error number'+IntToStr(StartAcquisitionResult));
StaticText7.Font.Color:=clGreen;
StaticText7.Caption:='Started';
refresh;
fini:=false;
CurrentLiveTime:=0;
i:=0;
TickCount:=GetTickCount;
While GetTickCount - TickCount < 1000 do Application.ProcessMessages;
repeat
    Begin
        Application.ProcessMessages;
        if (GetTickCount - TickCount) > (TempsMesure*1000) then fini:=true;
        End;
    end;
until fini;

PAsyncStop:=1;
StopResult:=PmcaAsyncStopAcquisition(@PAsyncStop);
WaitResult:=1;
repeat
    Begin
        WaitResult:=PmcaWait(StopResult);
        application.ProcessMessages;
    end;
until WaitResult=0;
beep;
CurrentLiveTimeResult:=PmcaAsyncGetLiveTime(@CurrentLiveTime);
repeat
    Begin
        WaitResult:=PmcaWait(CurrentLiveTimeResult);
        application.ProcessMessages;
    end;
until WaitResult>=0;
StaticText8.Caption:=IntToStr(CurrentLiveTime);
```

Thèse de doctorat présentée par Alain Carapelle

Réalisation d'un spectromètre à fluorescence X portable

```
refresh;
CWDIO1.Ports.Item(0).SingleWrite (3); //Stop tube X
XRayTube.value:=False;
CWDIO1.Ports.Item(0).SingleWrite (1); // fermeture rotary solenoid
LedRouge.value:=False;
TickCount:=GetTickCount;
While GetTickCount - TickCount < 1000 do Application.ProcessMessages;
CWDIO1.Ports.Item(0).SingleWrite (0); // fermeture linear solenoid
LedVerte.value:=False;
getdataresult:= PmcaGetData(@spectre,0,8191);
GraphData:=vararraycreate([0,8191],varSingle); //Affichage de l'histogram
for i:=0 to 8191 do GraphData[i]:=spectre[i];
CWGraph1.PlotY (GraphData);
CWGraph1.refresh;
ymax:=10; // axe y avec y max=10
for yi:=2500 to 7500 do // recherche du + haut pt entre canal 2500 et 8000
    Begin
        if spectre[yi]>ymax then ymax:=spectre[yi];
    end;
CWGraph1.Axes.Item(2).Maximum:=Ymax; // re-scale axe y avec + haut pt entre canal 2500 et 8000
CWGraph1.Refresh;
StaticText9.Font.Color:=clGreen;
StaticText9.Caption:='Done';
//Sauvegarde du spectre
Assignfile(XRaySpectrum,SpectreXName);
Rewrite (XRaySpectrum,SpectreXName);
Writeln (XRaySpectrum,'X-Ray Spectrum by A.Carapelle (C) CSL 2002');
for i:=0 to 8191 do Writeln (XRaySpectrum,IntToStr(spectre[i]));
Closefile (XRaySpectrum);
StaticText10.Font.Color:=clGreen;
StaticText10.Caption:='Done';
beep;
//lancement du logiciel de traitement
application.ProcessMessages;
WinExec ('Isinvaranalyse',SW_SHOWNORMAL);
application.ProcessMessages;
TickCount:=GetTickCount;
While GetTickCount - TickCount < 2000 do Application.ProcessMessages;
end;

procedure TForm1.Button1Click(Sender: TObject); // emergency stop
var StopResult,DisconnetResult,TerminateResult:integer;
begin
StopResult:=PmcaStopAcquisition; // Stop acquisition
If StopResult<0 then showmessage ('PmcaStopAcquisition error number'+IntToStr(StopResult));
DisconnetResult:=PmcaDisconnect;
If DisconnetResult<0 then showmessage ('PmcaDisconnect error number'+IntToStr(DisconnetResult));
TerminateResult:=PmcaTerminateCom;
If TerminateResult<0 then showmessage ('PmcaTerminateCom error number'+IntToStr(TerminateResult));
CWDIO1.Ports.Item(0).SingleWrite (3); //Stop tube X
XRayTube.value:=False;
CWDIO1.Ports.Item(0).SingleWrite (1); // fermeture rotary solenoid
LedRouge.value:=False;
TickCount:=GetTickCount;
While GetTickCount - TickCount < 1000 do Application.ProcessMessages;
```

Thèse de doctorat présentée par Alain Carapelle

```
CWDIO1.Ports.Item(0).SingleWrite (0); // fermeture linear solenoid
LedVerte.value:=False;
Application.ProcessMessages;
end;

end.
```

8.3.2 Logiciel de départ (IsInvarAnalyze):

```
unit IsInvarAnalyse;

interface

uses
  Windows, Messages, SysUtils, Classes, Graphics, Controls, Forms, Dialogs,
  StdCtrls, OleCtrls, CWUIControlsLib_TLB;

type
  TForm1 = class(TForm)
    BarFe: TCWSlide;
    Button1: TButton;
    Label2: TLabel;
    StaticText1: TStaticText;
    Label3: TLabel;
    Label4: TLabel;
    Label1: TLabel;
    BarNi: TCWSlide;
    StaticText2: TStaticText;
    StaticText3: TStaticText;
    procedure Button1Click(Sender: TObject);
    procedure FormCreate(Sender: TObject);
  private
    { Private declarations }
  public
    { Public declarations }
  end;

var
  Form1: TForm1;

implementation

{$R *.DFM}

procedure TForm1.Button1Click(Sender: TObject);
begin
  Application.Terminate;
end;

procedure TForm1.FormCreate(Sender: TObject);
var
```

Réalisation d'un spectromètre à fluorescence X portable

```
ParametresX,SpectreX:textfile;
SpectreXName,comportnumString,TempsMesureString,ThresholdString,plouf,tmp:string;
TempsMesure,i,picFeleft,picFeright,picNileft,picNiright,concint,tmpint:integer;
tmpintext:extended;
Normalisation,rapportpics,tmpreal,concreal,concf,conconi:real;
NoINVAR:Boolean;
Spectre: array [0..8191] of integer;
SomFe,SomNi,Somme,concfaint,conconiint:longint;
begin
application.ProcessMessages;
refresh;
BarFe.Value:=0;
BarFe.Refresh;
BarNi.Value:=0;
BarNi.Refresh;
// Lecture des paramètres de la mesure
application.ProcessMessages;
refresh;
Assignfile(ParametresX,'C:\RBS PIXE\Programmation\IsInvar\ParametresX.csl');
Reset(ParametresX);
readln(ParametresX,SpectreXName);
readln(ParametresX,TempsMesureString);
readln(ParametresX,comportnumString);
readln(ParametresX,ThresholdString);
closefile(ParametresX);
TempsMesure:=StrToInt(TempsMesureString);
// Lecture du spectre
application.ProcessMessages;
refresh;
Assignfile(SpectreX,'C:\RBS PIXE\Programmation\IsINVAR\IsINVARspectrum');
Reset(SpectreX);
readln(SpectreX,plouf); // première ligne pas intéressante
for i:=0 to 8191 do
  Begin
  readln (SpectreX,tmp);
  Spectre[i]:=StrToInt(tmp);
  End;
Closefile (SpectreX);
// Traitement des données //

//Normalisation si tps mesure <> 120s
Normalisation:=60/TempsMesure;
for i:=0 to 8191 do
  Begin
  tmpint:=Spectre[i];
  tmpreal:=tmpint*Normalisation;
  Spectre[i]:=Round(tmpreal);
  end;
//Fe et Ni concentration
concreal:=0;
SomFe:=0;
SomNi:=0;
picFeleft:=3182;
picFeright:=3782;
picNileft:=3700;
picNiright:=4300;
```

Thèse de doctorat présentée par Alain Carapelle

```
for i:=picFeleft to picFeright do SomFe:=SomFe+Spectre[i];
for i:=picNileft to picNiright do SomNi:=SomNi+Spectre[i];
rapportpics:=SomFe/SomNi;
if (rapportpics > 2) AND (rapportpics < 3) then NoINVAR:=False Else NoINVAR:=True;
// Quality test
concf:=100*(SomFe/2647488);
concn:=100*(SomNi/3188599);
conci:=Round(concfe);
StaticText1.Caption:= FloatToStrF (concf,ffGeneral,5,2);
concf:=round(concf);
BarFe.Value:=concf;
BarFe.Refresh;
StaticText2.Caption:= FloatToStrF (concn,ffGeneral,5,2);
concn:=Round(concn);
BarNi.Value:=concn;
BarNi.Refresh;
If NoINVAR=True then StaticText3.Caption:='It is not INVAR' else StaticText3.Caption:='It is INVAR';
end;

end.
```

8.4 Mesure d'épaisseur des coatings

```
unit MainUnit;

interface

uses
  Windows, Messages, SysUtils, Classes, Graphics, Controls, Forms, Dialogs,
  StdCtrls, OleCtrls, CWDAQControlsLib_TLB, CWUIControlsLib_TLB;
//-----Définition de type
Type
  ExtendedSpectrum = array [1..8194] of Integer; //spectre+tpsmort+seuil
  StandardSpectrum = array [1..8192] of Integer; //spectre seul
  Spectrum = array [1..8191] of longint; //spectre seul
type
  SpectreType = array [0..8191] of longword;
  PSpectreType = ^SpectreType;
  Plongword = ^LongWord;
  PInteger = ^Integer;
type PmcaDeviceType = (PMCA_AUTO_DETECT, PMCA_8000, PMCA_8000A);
type
  TMainForm = class(TForm)
    Label1: TLabel;
    Label2: TLabel;
    Button1: TButton;
    Label3: TLabel;
    StaticText1: TStaticText;
    StaticText2: TStaticText;
    Button2: TButton;
```

```
Button3: TButton;
Label4: TLabel;
StaticText3: TStaticText;
StaticText4: TStaticText;
Button4: TButton;
Label5: TLabel;
Label6: TLabel;
Edit1: TEdit;
Label14: TLabel;
Label7: TLabel;
StaticText5: TStaticText;
StaticText6: TStaticText;
SaveDialog1: TSaveDialog;
StaticText7: TStaticText;
Label9: TLabel;
Label8: TLabel;
Edit2: TEdit;
StaticText8: TStaticText;
Label10: TLabel;
StaticText9: TStaticText;
Label11: TLabel;
Label12: TLabel;
Label13: TLabel;
Label15: TLabel;
CWDIO1: TCWDIO;
Edit3: TEdit;
StaticText10: TStaticText;
Label16: TLabel;
StaticText11: TStaticText;
Label17: TLabel;
StaticText12: TStaticText;
Label18: TLabel;
function NetArea(A: StandardSpectrum; Left: Integer; Right: integer): Integer;
function GrossArea(A: StandardSpectrum; Left: Integer; Right: integer): Integer;
function ReadSpectrum : ExtendedSpectrum;
function DoMeasure:integer;
function EmergencyStop:integer;
procedure Button2Click(Sender: TObject);
procedure Button4Click(Sender: TObject);
procedure FormCreate(Sender: TObject);
procedure Button1Click(Sender: TObject);
procedure Button3Click(Sender: TObject);
private
  { Private declarations }
public
  { Public declarations }
end;

//-----Appel des fonctions extérieurs de la DLL
Function HMD_Init (nCom:integer):integer;stdcall;external 'HmdFunc.dll';
Function HMD_Status:integer;stdcall;external 'HmdFunc.dll';
Function HMD_Start_Measure (nTime:integer;nSeuil:integer):integer;stdcall;external 'HmdFunc.dll';
Function HMD_Emergency_Stop:integer;stdcall;external 'HmdFunc.dll';
Function HMD_Cleanup:integer;stdcall;external 'HmdFunc.dll';
//-----Appel DLL Amptek
Function PmcaConnect (port,baudRate:integer;device:PmcaDeviceType):integer;stdcall;external 'PmcaDll.dll';
```

Réalisation d'un spectromètre à fluorescence X portable

```
Function PmcaPowerUp (port:integer):integer;stdcall;external 'PmcaDll.dll';
Function PmcaGetDeviceType:PmcaDeviceType;stdcall;external 'PmcaDll.dll';
Function PmcaGetSerialNumber:integer;stdcall;external 'PmcaDll.dll';
Function PmcaGetData (result:PSpectreType;channel,count:integer):integer;stdcall;external 'PmcaDll.dll';
Function PmcaClearData:integer;stdcall;external 'PmcaDll.dll';
Function PmcaClearTime:integer;stdcall;external 'PmcaDll.dll';
Function PmcaClearDataAndTime:integer;stdcall;external 'PmcaDll.dll';
Function PmcaAsyncClearDataAndTime (result:PInteger):integer;stdcall;external 'PmcaDll.dll';
Function PmcaSelectLiveTimer:integer;stdcall;external 'PmcaDll.dll';
Function PmcaSetAcquisitionTime (time:integer):integer;stdcall;external 'PmcaDll.dll';
Function PmcaSetPriority (port:integer):integer;stdcall;external 'PmcaDll.dll';
Function PmcaAsyncSetAcquisitionTime (result:PInteger;time:integer):integer;stdcall;external 'PmcaDll.dll';
Function PmcaWait (id:integer):integer;stdcall;external 'PmcaDll.dll';
Function PmcaSetGroup (group:integer):integer;stdcall;external 'PmcaDll.dll';
Function PmcaSetGain (gain:integer):integer;stdcall;external 'PmcaDll.dll';
Function PmcaDisconnect:integer;stdcall;external 'PmcaDll.dll';
Function PmcaTerminateCom:integer;stdcall;external 'PmcaDll.dll';
Function PmcaStartAcquisition (setStamp:integer):integer;stdcall;external 'PmcaDll.dll';
Function PmcaStopAcquisition:integer;stdcall;external 'PmcaDll.dll';
Function PmcaAsyncGetLiveTime (result:PInteger):integer;stdcall;external 'PmcaDll.dll';
Function PmcaAsyncSetThreshold (result:PInteger;threshold:integer):integer;stdcall;external 'PmcaDll.dll';
Function PmcaAsyncStopAcquisition (result:PInteger):integer;stdcall;external 'PmcaDll.dll';
```

```
//-----Variables globales-----
```

```
var
```

```
  MainForm: TMainForm;
```

```
  CalibA,CalibB,CalibC,RCarre,PercentDeadTime,FitDeadTimeA,FitDeadTimeB,FitDeadTimeRCarre: double;
```

```
Intensity,ComPort,ComPort1,ComPort2,PicLeft,PicRight,i,seuil,CurrentLiveTimeResult,DeadTime,PAsyncStop,MeasurementTime,PSetThresholdResult,CurrentLiveTime,SetThresholdResult,CurrentNetArea,NumberOfCalib,DLL_Error,dummy,MaxAcquisitionTime,PSetAcquisitionTimeResult: integer;
```

```
  OperatorName,AllowedAdvancedUser,ConnectionType,UnitName,ErrorAmptek,tmpstr:String;
```

```
  IsCalibrated,MeasureFinished,LowSignal,OutOfCalib,IsNetArea,IsLogSpec:boolean;
```

```
  CurrentSpectrum,CurrentStandardSpectrum:StandardSpectrum;
```

```
  CurrentExtendedSpectrum:ExtendedSpectrum;
```

```
  SpectrumFilePosition:string;
```

```
  MeasuredThickness,MaxOfCalibRange,MinOfCalibRange:real;
```

```
  CalibValue:array [1..100] of real;
```

```
  MeasuredValue:array [1..100] of real;
```

```
  DeadTimeCalib:array [1..100] of real;
```

```
  MinCalibValue,MaxCalibValue,RangeCalibValue,DeltaDeadTime: real;
```

```
  XRaySpectrum,XRaySpectrumLog:textfile;
```

```
  CalibrationParameter:textfile;
```

```
  NumberOfSpectrum,IdealRoiLeft,IdealRoiRight,DeltaRoiLeft,DeltaRoiRight,BestRoiLeft,BestRoiRight:integer;
```

```
  BestLinRsquarre,BestParaRsquarre:real;
```

```
  j,NumberOfRoiTested:integer;
```

```
  AllSpec: array [1..20, 1..8192] of longint;
```

```
  NetAreaArray: array [1..20] of longint;
```

```
  BestNetAreaArray: array [1..20] of longint;
```

```
  FitA,FitB,FitC,FitRCarre:double;
```

```
  Spec:spectrum;
```

```
implementation
```

```
uses SettingsUnit, MeasurementUnit;
```

Thèse de doctorat présentée par Alain Carapelle

Réalisation d'un spectromètre à fluorescence X portable

```
{SR *.DFM}

//--- Fonction DoMeasure;
Function TMainForm.DoMeasure:integer;
var ErrorResult,PClearDataAndTime,TempsMesure,ClearResult,WaitResult,Threshold,TickCount,SetAcquisitionTimeResult:integer;
var spectre:SpectreType;
Begin
ErrorResult:=0;
ErrorResult:=PmcaPowerUp (ComPort1);
If ErrorResult<0 then showmessage ('PmcaPowerUp error code:'+inttostr(ErrorResult));
ErrorResult:=0;
ErrorResult:=PmcaConnect (ComPort1,115200,PMCA_AUTO_DETECT);
If ErrorResult<0 then showmessage ('PmcaConnect error code:'+inttostr(ErrorResult));
ErrorResult:=0;
ErrorResult:=PmcaGetSerialNumber;
If ErrorResult<0 then showmessage ('PmcaGetSerialNumber error code:'+inttostr(ErrorResult));
ErrorResult:=0;
ErrorResult:=PmcaSetGroup(1);
If ErrorResult<0 then showmessage ('PmcaSetGroup error code:'+inttostr(ErrorResult));
ErrorResult:=0;
ErrorResult:=PmcaSetGain(8190);
If ErrorResult<0 then showmessage ('PmcaSetGain error code:'+inttostr(ErrorResult));
ErrorResult:=0;
PClearDataAndTime:=1;
ClearResult:=PmcaAsyncClearDataAndTime(@PClearDataAndTime);
WaitResult:=1;
repeat
  Begin
    WaitResult:=PmcaWait(ClearResult);
    application.ProcessMessages;
  end;
until WaitResult=0;
beep;
If waitresult<0 then showmessage ('PmcaAsyncClearDataAndTime waitresult error code:'+inttostr(WaitResult));
refresh;
If ClearResult<0 then showmessage ('PmcaClearDataAndTime error number'+IntToStr(ClearResult));
ErrorResult:=0;
ErrorResult:=PmcaSelectLiveTimer;
If ErrorResult<0 then showmessage ('PmcaSelectLiveTimer error number'+IntToStr(ErrorResult));
MaxAcquisitionTime:=0;
PSetAcquisitionTimeResult:=1;
WaitResult:=1;
SetAcquisitionTimeResult:=PmcaAsyncSetAcquisitionTime (@PSetAcquisitionTimeResult,MaxAcquisitionTime);
repeat
  Begin
    WaitResult:=PmcaWait(SetAcquisitionTimeResult);
    application.ProcessMessages;
  end;
until WaitResult=0;
PSetThresholdResult:=1;
WaitResult:=1;
Threshold:=seuil;
SetThresholdResult:=PmcaAsyncSetThreshold (@PSetThresholdResult,Threshold);
repeat
  Begin
```

Thèse de doctorat présentée par Alain Carapelle

Réalisation d'un spectromètre à fluorescence X portable

```
    WaitResult:=PmcaWait(SetThresholdResult);
    application.ProcessMessages;
end;
until WaitResult=0;
TickCount:=GetTickCount;
While GetTickCount - TickCount < 1000 do Application.ProcessMessages;
MainForm.CWDIO1.Ports.Item(0).SingleWrite (7); // X-ray tube On
TickCount:=GetTickCount;
While GetTickCount - TickCount < 1000 do Application.ProcessMessages;
ErrorResult:=PmcaStartAcquisition(1);
If ErrorResult<0 then showmessage ('PmcaStartAcquisition error number'+IntToStr(ErrorResult));
MeasureFinished:=false;
CurrentLiveTime:=0;
i:=0;
TickCount:=GetTickCount;
TempsMesure:=MeasurementTime;
While GetTickCount - TickCount < 1000 do Application.ProcessMessages;
repeat
    Begin
    Application.ProcessMessages;
    MeasurementForm.Visible:=True;
    if (GetTickCount - TickCount) > (TempsMesure*1000) then MeasureFinished:=true;
    end;
until MeasureFinished;
MeasurementForm.Visible:=False;
PAsyncStop:=1;
ErrorResult:=PmcaAsyncStopAcquisition(@PAsyncStop);
WaitResult:=1;
repeat
    Begin
    WaitResult:=PmcaWait(ErrorResult);
    application.ProcessMessages;
    end;
until WaitResult=0;
beep;
CurrentLiveTimeResult:=PmcaAsyncGetLiveTime(@CurrentLiveTime);
repeat
    Begin
    WaitResult:=PmcaWait(CurrentLiveTimeResult);
    application.ProcessMessages;
    end;
until WaitResult>=0;
deadtime:=(TempsMesure*1000)-CurrentLiveTimeResult;
MainForm.CWDIO1.Ports.Item(0).SingleWrite (0); //Stop tube X
TickCount:=GetTickCount;
While GetTickCount - TickCount < 1000 do Application.ProcessMessages;
ErrorResult:= PmcaGetData(@spectre,0,8191);
Assignfile(XRaySpectrum,'c:\HMD_SPEC.txt');
Rewrite (XRaySpectrum,'c:\HMD_SPEC.txt');
Writeln (XRaySpectrum,IntToStr(TempsMesure));
Writeln (XRaySpectrum,IntToStr(Round(((deadtime/TempsMesure)*100))););
for i:=0 to 8191 do Writeln (XRaySpectrum,IntToStr(spectre[i]));
Closefile (XRaySpectrum);
MeasureFinished:=true;
if IsLogSpec then //log de tout les spectres
    Begin
```

Thèse de doctorat présentée par Alain Carapelle

Réalisation d'un spectromètre à fluorescence X portable

```
tmpstr := 'c:\LogSpec'+FormatDateTime("SP_" dddd_mmmm_d_yyyy',Date)+' at '+FormatDateTime('hh_nn_ss',Time);
Assignfile(XRaySpectrumLog,tmpstr);
Rewrite (XRaySpectrumLog);
Writeln (XRaySpectrumLog,IntToStr(TempsMesure));
Writeln (XRaySpectrumLog,IntToStr(Round(((deadtime/TempsMesure)*100))));
for i:=0 to 8191 do Writeln (XRaySpectrumLog,IntToStr(spectre[i]));
Closefile (XRaySpectrumLog);
end;
end;

//---- Fonction stop;
Function TMainForm.EmergencyStop:integer;
var ErrorResult:integer;
Begin
ErrorResult:=0;
MainForm.CWDIO1.Ports.Item(0).SingleWrite (0); //Stop tube X
MeasureFinished:=true;
end;

//Fonction ReadSpectrum
//---Début du code de la fonction MainForm.ReadSpectrum----
function TMainForm.ReadSpectrum : ExtendedSpectrum;
Var
    SpecFile:TextFile;
    TempS:string;
    i:integer;
    TempSpectrum: ExtendedSpectrum;
Begin
AssignFile(SpecFile,SpectrumFilePosition);
Reset(SpecFile);
For i:=1 to 8194 do
    Begin
        Readln(SpecFile,TempS);
        TempSpectrum[i]:=StrToInt(TempS);
    end;
CloseFile(SpecFile);
Result:=TempSpectrum;
end;
//---Fin du code de la ReadSpectrum---

//---Fonction NetArea---
//---Début du code de la fonction MainForm.NetArea----
function TMainForm.NetArea(A: StandardSpectrum; Left: Integer; Right: integer): Integer;
Var
    i,NetArea,N:integer;
    GrossArea:longint;
Begin
GrossArea:=0;
N:=Right-Left;
Right:=Right-1; //pour faire comme soft Amptek
Left:=Left+1;
For i:=Left to Right do GrossArea:=GrossArea+(A[i]);
NetArea:=Round(GrossArea-((A[Left-1]+A[Right+1])*(N-1)*0.5));
Result:=NetArea;
end;
//---Fin du code de la NetArea---
```

Thèse de doctorat présentée par Alain Carapelle

Réalisation d'un spectromètre à fluorescence X portable

```
//---Fonction grossArea---
//---Début du code de la fonction MainForm.grossArea----
function TMainForm.GrossArea(A: StandardSpectrum; Left: Integer; Right: integer): Integer;
Var
    i,NetArea,N:integer;
    Gross:longint;
Begin
    Gross:=0;
    N:=Right-Left;
    Right:=Right-1; //pour faire comme soft Amptek
    Left:=Left+1;
    For i:=Left to Right do Gross:=Gross+(A[i]);
    Result:=Gross;
end;
//---Fin du code de la GrossArea---

procedure TMainForm.Button2Click(Sender: TObject);
begin
    dummy:=HMD_Cleanup;
    Application.Terminate;
end;

//---Action quand on clique sur le bouton settings---
procedure TMainForm.Button4Click(Sender: TObject);
begin
    //Vérification si advanced user
    If Edit1.Text <> AllowedAdvancedUser then
        Begin
            Beep;
            Showmessage ('Only supervisor allowed to access advanced settings !');
            Exit;
        end;
    MeasurementTime:=StrToInt(Edit3.Text);
    SettingsForm.visible:=True;
end;

//---Action qa l'ouverture de la mainform---
procedure TMainForm.FormCreate(Sender: TObject);
var
    config:TextFile;
    S:string;
begin
    ComPort:=0;
    ComPort1:=0;
    ComPort2:=0;
    CalibA:=0;
    CalibB:=0;
    CalibC:=0;
    RCarre:=0;
    PercentDeadTime:=0;
    Intensity:=0;
    MeasuredThickness:=0;
    DecimalSeparator:=',';
    UnitName:='mg/m²';
    OperatorName:='???';
```

Thèse de doctorat présentée par Alain Carapelle

Réalisation d'un spectromètre à fluorescence X portable

```
IsCalibrated:=False;
LowSignal:=False;
OutOfCalib:=False;
ConnectionType:='NotChooosed';
/--Lecture du fichier de configuration: fichier cfg dans le répertoire courant
AssignFile(config,'cfg');
Reset(config);
Readln(config,S);
StaticText3.Caption := S;    //Matrice name
Readln(config,S);
StaticText4.Caption := S;    // dépôt name
Readln(config,S);
seuil:=StrToInt(S);        // MCA seuil
Readln(config,S);
PicLeft:=StrToInt(S);
IdealRoiLeft:=PicLeft;     // ROI left
Readln(config,S);
PicRight:=StrToInt(S);
IdealRoiRight:=PicRight;   // ROI Right
Readln(config,S);
DeltaRoiLeft:=StrToInt(S); // delta left
Readln(config,S);
DeltaRoiRight:=StrToInt(S); // Delta right
Readln(config,S);
AllowedAdvancedUser:=S;    // Allowed advanced user
Readln(config,S);
MeasurementTime:=StrToInt(S); // measurement time
Readln(config,S);
SpectrumFilePosition:=S;   // Position du fichier spectres
Readln(config,S);
ComPort1:=StrToInt(S);     // ComPort1: port com USB
Readln(config,S);
ComPort2:=StrToInt(S);     // ComPort2: port com Bluetooth
Readln(config,S);
StaticText11.Caption:=S;
If S='N' then IsNetArea:=true; //Netarea
if S='G' then IsNetArea:=False; //or gross area
Readln(config,S);
StaticText12.Caption:=S;
If S='Y' then IsLogSpec:=true; //log spectrum
if S='N' then IsLogSpec:=False; //do not log spectrum
CloseFile(config);
/-- lecture de la calibration précédente
Assignfile (CalibrationParameter,'CalibrationParameter');
Reset(CalibrationParameter);
Readln(CalibrationParameter,S);
CalibA:=StrToFloat(S);
Readln(CalibrationParameter,S);
CalibB:=StrToFloat(S);
Readln(CalibrationParameter,S);
CalibC:=StrToFloat(S);
Readln(CalibrationParameter,S);
RCarre:=StrToFloat(S);
Readln(CalibrationParameter,S);
BestRoiLeft:=StrToInt(S);
Readln(CalibrationParameter,S);
```

Thèse de doctorat présentée par Alain Carapelle

Réalisation d'un spectromètre à fluorescence X portable

```
BestRoiRight:=StrToInt(S);
CloseFile(CalibrationParameter);
end;

//-----
//----Mesure en elle-même c-à-d action quand on clique sur mesure-----
//-----
procedure TMainForm.Button1Click(Sender: TObject);
var
    spectrum:ExtendedSpectrum;
    StandardSpectre:StandardSpectrum;
    i:integer;
begin
    //temps de mesure
    MeasurementTime:=StrToInt(Edit3.Text);
    //---début de la mesure
    showmessage('Place sample');
    DLLError:=DoMeasure;
    StaticText6.Visible:=False;
    MeasureFinished:=False;
    spectrum:=ReadSpectrum;
    PercentDeadTime:=spectrum[2]/100;
    StaticText7.Caption:=FloatToStr(PercentDeadTime);
    For i:=1 to 8192 do StandardSpectre[i]:=spectrum[i+2];
    if IsNetArea then Intensity:=NetArea(StandardSpectre,BestRoiLeft,BestRoiRight) else
    Intensity:=GrossArea(StandardSpectre,BestRoiLeft,BestRoiRight);
    MeasuredThickness:=(CalibA*Sqr(Intensity)+(CalibB*Intensity)+CalibC;
    StaticText1.Caption:=FloatToStrF(MeasuredThickness,ffExponent,4,2); //affichage du résultat de la mesure
    StaticText5.Caption:=IntToStr(Intensity); //affichage de l'intensité (Isgnal) de la mesure
    // warning low signal
    If Intensity < 100 then
        Begin
            StaticText6.Visible:=True;
            LowSignal:=True;
        end;
    // warning measurement out of calibration range
    If (MeasuredThickness>MaxOfCalibRange) or (MeasuredThickness<MinOfCalibRange) then
        Begin
            StaticText8.Visible:=True;
            OutOfCalib:=True;
        end;
    // warning dead time> 110% dead time lors de la calibe !!!!a corriger!!!!
    DeltaDeadTime:=ABS(Spectrum[2]-(FitDeadTimeA*MeasuredThickness+FitDeadTimeB ));
    StaticText9.Caption:=FloatToStr(DeltaDeadTime);
    If DeltaDeadTime/(FitDeadTimeA*MeasuredThickness+FitDeadTimeB+0.00001 ) > 0.1 then StaticText9.Font.Color:=clRed;
end;

//---Action quand on clique sur le bouton save value---
procedure TMainForm.Button3Click(Sender: TObject);
var
    spectrum:ExtendedSpectrum;
    StandardSpectre:StandardSpectrum;
    i:integer;
    SaveFile:TextFile;
begin
```

Thèse de doctorat présentée par Alain Carapelle

Réalisation d'un spectromètre à fluorescence X portable

```
spectrum:=ReadSpectrum;
For i:=1 to 8192 do StandardSpectre[i]:=spectrum[i+2];
Intensity:=NetArea(StandardSpectre,PicLeft,PicRight);
MeasuredThickness:=(CalibA*Sqr(Intensity))+(CalibB*Intensity)+CalibC;
AssignFile(SaveFile, 'Finder100Report.txt');
Append(SaveFile);
Writeln(SaveFile,'Date: ',DateToStr(Now));
Writeln(SaveFile,'Time: ',TimeToStr(Time));
Writeln(SaveFile,'Operator: ',Edit1.Text);
Writeln(SaveFile,'Sample Name: ',Edit2.Text);
Writeln(SaveFile,'Calibration parameters:');
Writeln(SaveFile,' A= ',FloatToStr(CalibA));
Writeln(SaveFile,' B= ',FloatToStr(CalibB));
Writeln(SaveFile,' C= ',FloatToStr(CalibC));
Writeln(SaveFile,' r²= ',FloatToStr(RCarre));
Writeln(SaveFile,'% dead time= ',FloatToStr(PercentDeadTime));
Writeln(SaveFile,'Measured Value = ',FloatToStr(MeasuredThickness));
Writeln(SaveFile,'Unit: ',UnitName);
if LowSignal Then Writeln (SaveFile,'!!! LOW SIGNAL !!!') else Writeln(SaveFile,'Signal intensity normal');
if OutOfCalib Then Writeln (SaveFile,'!!! Measurement out of calibration range !!!') else Writeln(SaveFile,'Measurement inside calibration
range');
Writeln(SaveFile,'-----');
Writeln(SaveFile,' ');
CloseFile(SaveFile);
ShowMessage ('File Saved');
end;

end.

unit SettingsUnit;

interface

uses
  Windows, Messages, SysUtils, Classes, Graphics, Controls, Forms, Dialogs,
  StdCtrls, OleCtrls, CWUIControlsLib_TLB, math2, CWDAQControlsLib_TLB;
Type
  ExtendedSpectrum = array [1..4098] of Integer; //spectre+tpsmort+seuil
  StandardSpectrum = array [1..4096] of Integer; //spectre seul
type
  TSettingsForm = class(TForm)
    Label2: TLabel;
    Edit1: TEdit;
    Button1: TButton;
    Button2: TButton;
    Button3: TButton;
    Label3: TLabel;
    Label4: TLabel;
    Label5: TLabel;
    Label6: TLabel;
    Label7: TLabel;
    Button5: TButton;
    StaticText1: TStaticText;
    StaticText2: TStaticText;
    StaticText3: TStaticText;
    StaticText4: TStaticText;
```

Thèse de doctorat présentée par Alain Carapelle

```
CWGraph1: TCWGraph;
Label8: TLabel;
Label9: TLabel;
Edit2: TEdit;
CWGraph2: TCWGraph;
Label10: TLabel;
CurveFit1: TCurveFit;
Label11: TLabel;
Label12: TLabel;
Label13: TLabel;
StaticText5: TStaticText;
StaticText6: TStaticText;
StaticText7: TStaticText;
Button4: TButton;
Label14: TLabel;
StaticText8: TStaticText;
Label15: TLabel;
procedure Button5Click(Sender: TObject);
procedure Button1Click(Sender: TObject);
procedure Button2Click(Sender: TObject);
procedure FormCreate(Sender: TObject);
procedure Button3Click(Sender: TObject);
procedure Button4Click(Sender: TObject);
private
  { Private declarations }
public
  { Public declarations }
end;
var
  GraphData,GraphDataX,GraphDataY:variant;
var
  SettingsForm: TSettingsForm;
implementation

uses MainUnit, MeasurementUnit;

{$R *.DFM}

procedure TSettingsForm.Button5Click(Sender: TObject);
var i:integer;
begin
  //A la fermeture de la settingform on fit %deadTime=f([])

  If IsCalibrated then
    Begin
    end;
  SettingsForm.visible:=False;
  UnitName:=Edit1.Text;
  MainForm.StaticText2.Caption:=UnitName;
  MainForm.Refresh;
end;
  /---Calibration linéaire---
procedure TSettingsForm.Button1Click(Sender: TObject);
var i,j,currentleft,currentright: integer;
tempval:string;
begin
```

Réalisation d'un spectromètre à fluorescence X portable

```
NumberOfCalib:=StrToInt(Edit2.Text);
If NumberOfCalib<2 then
  Begin
    showmessage ('For linear calibration, at least 2 calibration points needed');
  Exit;
  end;
for i:=1 to NumberOfCalib do
  Begin
    tempval:=InputBox('Calibration sample number '+IntToStr(i), 'Value for sample '+IntToStr(i), '???');
    If tempval='???' Then exit;
    CalibValue[i]:=StrToFloat(tempval)+0.000000001;
    Showmessage ('Place the sample '+IntToStr(i)+' and press OK');
    //MESURE
    DLLError:=MainForm.DoMeasure;
    MeasureFinished:=False;
    CurrentExtendedSpectrum:=MainForm.ReadSpectrum;
    DeadTimeCalib[i]:=CurrentExtendedSpectrum[2];
    For j:=1 to 8192 do
      Begin
        CurrentStandardSpectrum[j]:=CurrentExtendedSpectrum[j+2];
        AllSpec[i,j]:=CurrentStandardSpectrum[j]; //remplissage tableau allspec
      end;
    end;
    //----debut Auto-ROI
    NumberOfSpectrum:=NumberOfCalib;
    BestRoiLeft:=0;
    BestRoiRight:=0;
    BestLinRsquarre:=0;
    NumberOfRoiTested:=0;
    for currentleft:=IdealRoiLeft to (IdealRoiLeft+DeltaRoiLeft) do
      Begin
        for currentright:=(IdealRoiRight-DeltaRoiRight) to IdealRoiRight do
          Begin
            For i:=1 to NumberOfSpectrum do
              Begin
                for j:=1 to 8192 do CurrentStandardSpectrum [j]:= AllSpec[i,j];
                if IsNetArea then NetAreaArray[i]:=MainForm.NetArea(CurrentStandardSpectrum,currentleft,currentright) else
NetAreaArray[i]:=MainForm.GrossArea(CurrentStandardSpectrum,currentleft,currentright);
              end;
              FitA:=0;
              FitB:=0;
              FitRCarre:=0;
              NumberOfRoiTested:=NumberOfRoiTested+1;
              CurveFit1.Init;
              for i:=1 to NumberOfSpectrum do CurveFit1.EnterStatValue (NetAreaArray[i],CalibValue[i]);
              CurveFit1.CalcLinFit (FitA,FitB,FitRCarre);
              If (FitRCarre>BestLinRsquarre) and (FitA>0) then //si fit meilleur que précédent et droite croissante
                Begin
                  BestLinRsquarre:=FitRCarre;
                  BestRoiLeft:=currentleft;
                  BestRoiRight:=currentright;
                  CalibB:=FitA;
                  CalibC:=FitB;
                  RCarre:=BestLinRsquarre;
                  For i:=1 to NumberOfSpectrum do BestNetAreaArray[i]:=NetAreaArray[i];
                end;
              end;
            end;
          end;
        end;
      end;
    end;
  end;
end;
```

Thèse de doctorat présentée par Alain Carapelle

Réalisation d'un spectromètre à fluorescence X portable

```
end;
end;
//----fin auto-ROI
//Affichzge résultats
beep;
CalibA:=0;
StaticText1.Caption:=FloatToStrF(CalibA,ffExponent,4,2); //Affichage des résultats
StaticText2.Caption:=FloatToStrF(CalibB,ffExponent,4,2);
StaticText3.Caption:=FloatToStrF(CalibC,ffExponent,4,2);
StaticText4.Caption:=FloatToStrF(RCarre,ffExponent,4,2);
StaticText5.Caption:=IntToStr(BestRoiLeft);
StaticText6.Caption:=IntToStr(BestRoiRight);
IsCalibrated:=True;
StaticText7.Font.Color:=clGreen;
StaticText7.Caption:='CALIBRATION OK';

//---- sauvegarde de la calibration
Assignfile (CalibrationParameter,'CalibrationParameter');
Rewrite (CalibrationParameter);
Writeln (CalibrationParameter,CalibA);
Writeln (CalibrationParameter,CalibB);
Writeln (CalibrationParameter,CalibC);
Writeln (CalibrationParameter,RCarre);
Writeln (CalibrationParameter,BestRoiLeft);
Writeln (CalibrationParameter,BestRoiRight);
Closefile (CalibrationParameter);
refresh;

//-----Affichage double graphe
GraphDataX:=vararraycreate([1,NumberOfCalib],varSingle);
GraphDataY:=vararraycreate([1,NumberOfCalib],varSingle);
MaxCalibValue:=0;
MaxOfCalibRange:=0;
MinOfCalibRange:=0;
for i:=1 to NumberOfCalib do
  Begin
    If BestNetAreaArray[i]>MaxCalibValue Then MaxCalibValue:=BestNetAreaArray[i];
    If CalibValue[i]>MaxOfCalibRange Then MaxOfCalibRange:=CalibValue[i];
    GraphDataX[i]:=BestNetAreaArray[i];
    GraphDataY[i]:=CalibValue[i];
  end;
MinCalibValue:=MaxCalibValue;
MinOfCalibRange:=MaxOfCalibRange;
for i:=1 to NumberOfCalib do If BestNetAreaArray[i]<MinCalibValue Then MinCalibValue:=BestNetAreaArray[i];
for i:=1 to NumberOfCalib do If CalibValue[i]<MinOfCalibRange Then MinOfCalibRange:=CalibValue[i];
//--- début graph
CWGraph2.Plots.Item(1).PlotXvsY (GraphDataX,GraphDataY);
MaxCalibValue:=MaxCalibValue*1.1;
MinCalibValue:=MinCalibValue*0.9;
RangeCalibValue:=MaxCalibValue-MinCalibValue;
GraphDataX:=vararraycreate([1,100],varSingle);
GraphDataY:=vararraycreate([1,100],varSingle);
For i:=1 to 100 do
  Begin
    GraphDataX[i]:=MinCalibValue+((i-1)*(RangeCalibValue/99));
```

Thèse de doctorat présentée par Alain Carapelle

Réalisation d'un spectromètre à fluorescence X portable

```
GraphDataY[i]:=GraphDataX[i]*CalibB+CalibC;
end;
CWGraph2.Plots.Item(2).PlotXvsY (GraphDataX,GraphData Y);

end;
/--Calibration parabolique---
procedure TSettingsForm.Button2Click(Sender: TObject);
var NumberOfCalib,i,j,currentleft,currentright: integer;
var CalibValue:array [1..100] of real;
var MeasuredValue:array [1..100] of real;
var MinCalibValue,MaxCalibValue,RangeCalibValue,MaxOffI: real;
var tempval:string;
begin
NumberOfCalib:=StrToInt(Edit2.Text);
If NumberOfCalib<3 then
  Begin
  showmessage ('For parabolic calibration, at least 3 calibration points needed');
  Exit;
  end;
for i:=1 to NumberOfCalib do
  Begin
  tempval:=InputBox('Calibration sample number '+IntToStr(i), 'Value for sample '+IntToStr(i), '???');
  If tempval='???' Then exit;
  CalibValue[i]:=StrToFloat(tempval)+0.000000001;

  Showmessage ('Place the sample '+IntToStr(i)+' and press OK');
  //MESURE
  DLLError:=MainForm.DoMeasure;
  MeasureFinished:=False;
  CurrentExtendedSpectrum:=MainForm.ReadSpectrum;
  DeadTimeCalib[i]:=CurrentExtendedSpectrum[2];
  For j:=1 to 8192 do
    Begin
    CurrentStandardSpectrum[j]:=CurrentExtendedSpectrum[j+2];
    AllSpec[i,j]:=CurrentStandardSpectrum[j]; //remplissage tableau allspec
    end;
  end;
  /--début auto ROI
  NumberOfSpectrum:=NumberOfCalib;
  BestRoiLeft:=0;
  BestRoiRight:=0;
  BestParaRsquarre:=0;
  NumberOfRoiTested:=0;
  for currentleft:=IdealRoiLeft to (IdealRoiLeft+DeltaRoiLeft) do
  Begin
  for currentright:=(IdealRoiRight-DeltaRoiRight) to IdealRoiRight do
  Begin
  For i:=1 to NumberOfSpectrum do
  Begin
  for j:=1 to 8192 do CurrentStandardSpectrum [j]:= AllSpec[i,j];
  if IsNetArea then NetAreaArray[i]:=MainForm.NetArea(CurrentStandardSpectrum,currentleft,currentright) else
NetAreaArray[i]:=MainForm.GrossArea(CurrentStandardSpectrum,currentleft,currentright);
  end;
  FitA:=0;
  FitB:=0;
  FitC:=0;
```

Thèse de doctorat présentée par Alain Carapelle

Réalisation d'un spectromètre à fluorescence X portable

```
FitRCarre:=0;
NumberOfRoiTested:=NumberOfRoiTested+1;
CurveFit1.Init;
for i:=1 to NumberOfSpectrum do CurveFit1.EnterStatValue (NetAreaArray[i],CalibValue[i]);
CurveFit1.CalcParabolFit (FitA,FitB,FitC,FitRCarre);
MaxOfI:=0;
for i:=1 to NumberOfSpectrum do if NetAreaArray[i]>MaxOfI then MaxOfI :=NetAreaArray[i];
If (FitRCarre>BestParaRsquarre) then //si fit meilleur que précédent
  Begin
    BestParaRsquarre:=FitRCarre;
    BestRoiLeft:=currentleft;
    BestRoiRight:=currentright;
    CalibA:=FitC;
    CalibB:=FitB;
    CalibC:=FitA;
    RCarre:=BestParaRsquarre;
    For i:=1 to NumberOfSpectrum do BestNetAreaArray[i]:=NetAreaArray[i];
  end;
end;
end;
//---fin auto-ROI
//Affichzge résultats
beep;
if BestParaRsquarre=0 then showmessage('Parabolic curvature or increase error,linear calibration recommended !');
StaticText1.Caption:=FloatToStrF(CalibA,ffExponent,4,2); //Affichage des résultats
StaticText2.Caption:=FloatToStrF(CalibB,ffExponent,4,2);
StaticText3.Caption:=FloatToStrF(CalibC,ffExponent,4,2);
StaticText4.Caption:=FloatToStrF(RCarre,ffExponent,4,2);
StaticText5.Caption:=IntToStr(BestRoiLeft);
StaticText6.Caption:=IntToStr(BestRoiRight);
IsCalibrated:=True;
StaticText7.Font.Color:=clGreen;
StaticText7.Caption:='CALIBRATION OK';

//---- sauvegarde de la calibration
Assignfile (CalibrationParameter,'CalibrationParameter');
Rewrite (CalibrationParameter);
Writeln (CalibrationParameter,CalibA);
Writeln (CalibrationParameter,CalibB);
Writeln (CalibrationParameter,CalibC);
Writeln (CalibrationParameter,RCarre);
Writeln (CalibrationParameter,BestRoiLeft);
Writeln (CalibrationParameter,BestRoiRight);
Closefile (CalibrationParameter);
refresh;

//-----Affichage double graphe
GraphDataX:=vararraycreate([1,NumberOfCalib],varSingle);
GraphDataY:=vararraycreate([1,NumberOfCalib],varSingle);
MaxCalibValue:=0;
MaxOfCalibRange:=0;
MinOfCalibRange:=0;
for i:=1 to NumberOfCalib do
  Begin
    If BestNetAreaArray[i]>MaxCalibValue Then MaxCalibValue:=BestNetAreaArray[i];
```

Thèse de doctorat présentée par Alain Carapelle

Réalisation d'un spectromètre à fluorescence X portable

```
If CalibValue[i]>MaxOfCalibRange Then MaxOfCalibRange:=CalibValue[i];
GraphDataX[i]:=BestNetAreaArray[i];
GraphDataY[i]:=CalibValue[i];
end;
MinCalibValue:=MaxCalibValue;
MinOfCalibRange:=MaxOfCalibRange;
for i:=1 to NumberOfCalib do If BestNetAreaArray[i]<MinCalibValue Then MinCalibValue:=BestNetAreaArray[i];
for i:=1 to NumberOfCalib do If CalibValue[i]<MinOfCalibRange Then MinOfCalibRange:=CalibValue[i];
/-- début graph

/--graph
CWGraph2.Plots.Item(1).PlotXvsY (GraphDataX,GraphDataY);
MaxCalibValue:=MaxCalibValue*1.1;
MinCalibValue:=MinCalibValue*0.9;
RangeCalibValue:=MaxCalibValue-MinCalibValue;
GraphDataX:=vararraycreate([1,100],varSingle);
GraphDataY:=vararraycreate([1,100],varSingle);
For i:=1 to 100 do
  Begin
    GraphDataX[i]:=MinCalibValue+((i-1)*(RangeCalibValue/99));
    GraphDataY[i]:=GraphDataX[i]*GraphDataX[i]*CalibA+GraphDataX[i]*CalibB+CalibC;
  end;
CWGraph2.Plots.Item(2).PlotXvsY (GraphDataX,GraphDataY);

end;
//Actions à faire à l'ouverture de la settings form
procedure TSettingsForm.FormCreate(Sender: TObject);
begin
  StaticText5.Caption:=IntToStr(IdealRoiLeft);
  StaticText6.Caption:=IntToStr(IdealRoiRight);
  StaticText1.caption:=FloatToStrF(CalibA,ffExponent,4,2);
  StaticText2.Caption:=FloatToStrF(CalibB,ffExponent,4,2);
  StaticText3.Caption:=FloatToStrF(CalibC,ffExponent,4,2);
  StaticText4.Caption:=FloatToStrF(RCarre,ffExponent,4,2);
  StaticText7.Caption:='! OLD CALIBRATION !';

end;
/--Procedure change calibration prameters
procedure TSettingsForm.Button3Click(Sender: TObject);
begin
  beep;
  showmessage('!!! Change calibration parameters at your own risk, calibration no more valid !!!');
  CalibA:=StrToFloat(InputBox('Calibration parameter A ', 'New parameter A',FloatToStr(CalibA)));
  CalibB:=StrToFloat(InputBox('Calibration parameter B ', 'New parameter B',FloatToStr(CalibB)));
  CalibC:=StrToFloat(InputBox('Calibration parameter C ', 'New parameter C',FloatToStr(CalibC)));
  StaticText1.Caption:=FloatToStrF(CalibA,ffExponent,4,2);
  StaticText2.Caption:=FloatToStrF(CalibB,ffExponent,4,2);
  StaticText3.Caption:=FloatToStrF(CalibC,ffExponent,4,2);
  StaticText4.Caption:='Not applicable';
  refresh;
end;
/--Procedure affichage dernier spectre
procedure TSettingsForm.Button4Click(Sender: TObject);
var i,max:integer;
begin
```

Thèse de doctorat présentée par Alain Carapelle

Réalisation d'un spectromètre à fluorescence X portable

```
CurrentExtendedSpectrum:=MainForm.ReadSpectrum;
GraphData:=vararraycreate([1,8192],varSingle);
For i:=1 to 8192 do GraphData[i]:=CurrentExtendedSpectrum[i+2];
max:=0;
For i:=PicLeft-10 to PicRight+10 do
  Begin
    if CurrentExtendedSpectrum[i]>=max then max:=CurrentExtendedSpectrum[i];
  end;
max:=round(1.2*max);
CWGraph1.PlotY (GraphData);
CWGraph1.Axes.Item(1).Minimum := PicLeft-1000;
CWGraph1.Axes.Item(1).Maximum := PicRight+1000;
CWGraph1.Axes.Item(2).Maximum := max;
CWGraph1.Refresh;
CWGraph1.Cursors.Item(1).XPosition:=BestRoiLeft;
CWGraph1.Cursors.Item(2).XPosition:=BestRoiRight;
For i:=1 to 4096 do CurrentStandardSpectrum[i]:=CurrentExtendedSpectrum[i+2];
StaticText8.Caption:=IntToStr(MainForm.NetArea(CurrentStandardSpectrum,PicLeft,PicRight));
end;

end.
```

BIBLIOGRAPHIE

- [1] G.Hevesy, *Chemical Analysis by X-Rays and Its Applications*, Nature (New York: McGraw-Hill Book Co., Inc.; London: McGraw-Hill Publishing Co., Ltd., 1932)
- [2] B.Vekemans, K.Janssens, L.Vincze, F.Adams and P.Van Espen, *X-Ray Spectrometry*, 23 (1994), p. 278.
- [3] P.Van Espen, communication privée, Anvers 2006
- [4] L.Pappalardo, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 150 (1999), 576-580
- [5] B.L. Doyle, *Nuclear Instruments and Methods*, 218 (1983), 29-32
- [6] G.Chene, S.Bols, T.Dupuis, A.Marchal, F.Mathis, H.-P.Garnir and D.Strivay, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 273 (2012) 208-212
- [7] J.de Sanoit, L.Pappalardo and C.Marchate, *Brevet d'invention FR2779865* (1998)
- [8] R.Eisberg and R.Resnick, *Quantum physics of atoms, molecules, solids, nuclei, and particles Second Edition* (John Wiley & Sons, USA, 1985) p.49
- [9] R.E.Van Grieken and A.A.Markowicz, *Handbook of X-Ray Spectrometry Second Edition*, practical spectroscopy series volume 29 (Marcel Dekker, Inc, New-York, 2002) p.19
- [10] A.Thompson et al., *X-Ray data booklet Third Edition*, Octobre 2009, Center for X-Ray optics and advanced light source, LBNL/PUB-490, Lawrence Berkeley National Laboratory, University of California
- [11] R.Jenkins, *X-Ray Fluorescence Spectrometry Second Edition*, A series of monographs on analytical chemistry and its application volume 152 (John Wiley & Sons, Inc, New-York, 1999) p.6
- [12] Hanke W. et al., *X-ray Spectrum* 14(1):43, 1985
- [13] W.R.Leo, *Techniques for nuclear and particles physics experiments A how-to approach, Second Revised Edition* (Springer-Verlag, Berlin 1994), p123
- [14] J.D. Brownridge and S. Raboy, *Journal of Applied Physics*, Vol. 86, No. 1, July 1999
- [15] Hiroyuki Ida and Jun Kawai, *X-Ray Spectrometry*, 34: 225-229, 2005
- [16] P.Cherry and A.Duxbury, *Practical Radiotherapy: Physics and Equipment, 2nd Edition*, (Wiley-Blackwell Hoboken NJ, USA,2009)
- [17] R.D.Weast, *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 67th edition* (CRC Press Inc., Boca Raton Florida, USA 1986)
- [18] XCOM: Photon Cross Sections Database, NIST Standard Reference Database 8 (XGAM),M.J. Berger et al.,NIST, PML, Radiation and Biomolecular Physics Division, <http://www.nist.gov/pml/data/xcom/index.cfm>
- [19] Ketek GmbH, Allemagne, Mode d'emploi du détecteur SDD, version 9905
- [20] http://commons.wikimedia.org/wiki/File:First_medical_X-ray_by_Wilhelm_R%C3%B6ntgen_of_his_wife_Anna_Bertha_Ludwig%27s_hand_-_18951222.gif
- [21] K.D. Irwin et al., *Applied Physics Letters*, 69, 1945 (1996)
- [22] J.N. Ullom et al., *Applied Physics Letters*, 87, 19 (2005)
- [23] S.Lotti et al., *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 686 (2012) 31-37
- [24] Glenn F.Knol, *Radiation Detection and Measurement, Fourth Edition* (John Wiley & Sons, USA, 2010),
- [25] Why High Purity Germanium (HPGe) Radiation Detection Technology is Superior to Other Detector Technologies for Isotope Identification, S. Hitch, et al. ORTEC (May 2006) White Paper
- [26] M.Moszynski et al., *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 442 (2000) 230-237
- [27] Y.Yatsu et al., *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 564 (2006) 134-143

- [28] S.Kishimito et al., *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 513 (2003) 193-196
- [29] E.Gatti et al., *Nuclear Instruments and Methods*, 225 (1984) 608-604
- [30] P.Rehak et al., *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 248 (1986) 367-378
- [31] Silicon Drift Detector Module Setup and operation Rev 2000-09 Ketek GmbH
- [32] Burkhard et al., *Handbook of Practical X-ray Fluorescence Analysis*, (Springer-Verlag, Berlin 2006), p227
- [33] D.M. Scholsser et al., *Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 624 (2010) 270-276
- [34] P. Lechner et al., *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* 458 (2001) 281-287
- [35] CREMAT CR-200 Gaussian shaping amplifier application guide rev 2 April 2008, Cremat, Inc. USA
- [36] Introduction to amplifiers, ORTEC
- [37] D.M. Scholsser et al., *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 624 (2010) 270-276
- [38] V.Osorio, Areva Canberra WinAxil, Octobre 2006, presentation au CSL
- [39] Amptek Silicon Drift Detectors (SDD): Application Note AN-SDD-003, <http://www.amptek.com/ansdd003.html>
- [40] P.Lechner et al., International Centre For Diffraction Data 2004, *Advances in X-ray Analysis*, Volume 47
- [41] http://fr.wikipedia.org/wiki/Fonction_de_Voigt
- [42] P.Lechner et al., *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 377 (1996) 346
- [43] Signal Processing and Electronics for Nuclear Spectroscopy, Proceedings of a Technical Meeting, Vienna, 20-23 November 2007, International Atomic Energy Agency IAEA-TECDOC-1634
- [44] <http://www.developpement-durable.gouv.fr/Plomb-dans-les-peintures,12969.html>
- [45] <http://fr.wikipedia.org/wiki/C%C3%A9ruse>
- [46] Le saturnisme intoxication par le plomb, guide pratique publié par Agence Régionale de Santé du Centre, Direction santé publique et environnementale, France, www.centre.dirreccete.gouv.fr/IMG/pdf/guide_plomb.pdf
- [47] En droit français:Articles L.1334-1 à L.1334-12 et R.1334-1 à R.1334-13 du code de la Santé Publique. Articles L. 271-4 à L. 271-6 et R.271-1 à R.271-5 du code de la Construction et de l'Habitation. Arrêté du 19 août 2011 relatif au constat de risque d'exposition au plomb. Arrêté du 25 avril 2006 relatif aux travaux en parties communes nécessitant l'établissement d'un constat de risque d'exposition au plomb.
- [48] Détection du plomb dans les peintures anciennes, avis de l'afsse, rapport du groupe de travail, juin 2005, http://www.afsset.fr/upload/bibliotheque/030910471281085341763257295499/detection_plomb_peintures.pdf
- [49] J.W. Mayer and E.Rimini, *Ion Beam Handbook for Material Analysis*, Academic Press Inc., New-york, 1977
- [50] https://www-s.nist.gov/srmors/view_cert.cfm?srm=2573
- [51] D.Oster, LNE, Paris 22 janvier 2004, communication privée
- [52] <http://fr.wikipedia.org/wiki/Or>
- [53] Ibid
- [54] http://fr.wikipedia.org/wiki/Pouss%C3%A9e_d'Archim%C3%A8de
- [55] *Metals handbook Desk Edition, 8th Edition*, edited by H.E.Boyeret al, Carnes Publication Services, USA, May 1995
- [56] C.Wyon, D.Delille, J.P.Gonchond, F.Heider, L.Kwakman, S.Marthon, I.Mazor, A.Michallet, D.Muyard, L.Perino-Gallice, J.C.Royer, A.Tokar, *Thin Solid Films*, 450 (2004) 84-89
- [57] L.M. van der Haar, C.Sommer, *Thin Solid Films*, 450 (2004) 90-96
- [58] A.Carapelle, Jean-Marc Defise, David Strivay, Henri-Pierre Garnir, *Computer Physics Communications* 182 (2011) 1304-1306
- [59] A.Carapelle, K.Fleury-Frenette, J.-P.Collette, H.-P.Garnir and P.Harlet, *Review of Scientific Instruments*, Volume 78, Issue 12 (2007)

- [60] P.Jamoton, janvier 2013 communication privée
- [61] H.Stöcker, F.Jundt, G.Guillaume, *Toute la physique*, Dunod, Paris 1999
- [62] K. Fleury-Frenette, P. Gailly, A. Kupisiewicz, M. Denoël, L. Langer, Characteristics of LIFT deposited gold coatings, in: *Proceedings of the European Conference on Nano Films*, Liège, 2010.
- [63] M.Kandyla et al., *Opto-electronics Review* 18(4), 345–351
- [64] A.-M.Barthe, école des mines d'Albi, rapport de stage d'étudiant, août 2005
- [65] http://fr.wikipedia.org/wiki/Directive_RoHS
- [66] B.D. Dunn, *Soldering & Surface Mount Technologies*, 20 (4) (2008) 37
- [67] J.-P. Halain, D. Berghmans, J.-M. Defise, E. Renotte, T. Thibert, E. Mazy, P. Rochus, B. Nicula, A. De Groof, D. Seaton, U. Schühle, Proc. *SPIE* 7732 (24) (2010) 77320P,
- [68] D.Strivay, communication privée, Liège, Juillet 2013
- [69] Arquimea dosument ARQ_10109_AED_001_issue_02
- [70] L. Bombelli, A Multichannel Integrated Readout Circuit for High Throughput X-ray Spectroscopy with Silicon Drift, Detectors *2011 IEEE Nuclear Science Symposium Conference Record*
- [71] Vahid Esmaili-sani et al, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* ,665(2011)11–14
- [72] E. Baldinger et al., *Advances in Electronics and Electron Physics*, Volume 8, 1956, Pages 255–315
- [73] M.Makarewicz et al., *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Vol. 224, No.3 (2000), 649-654
- [74] V.Osorio, Areva Canberra, communication privée, Liège, Octobre 2006