

Les microfaisceaux de rayons X

Un moyen efficace d'étudier la microstructure d'objets anciens

Philippe Sciau et Chantal Brouca-Cabarrecq

Résumé Les rayons X permettent d'analyser la matière et d'en obtenir des informations chimiques et structurales avec une résolution qui est directement liée à la taille du faisceau utilisé. Les microfaisceaux de rayons X disponibles sur les installations synchrotron permettent actuellement de réaliser ces analyses avec des résolutions spatiales de l'ordre du micromètre, voire submicrométrique. Cet article montre, à travers quelques exemples concrets, que ces microfaisceaux sont bien adaptés à l'étude de matériaux complexes et hétérogènes. Ils permettent, avec des temps raisonnables, d'analyser une zone significative de ces matériaux avec une résolution spatiale permettant d'appréhender la complexité et l'hétérogénéité de leur structure.

Mots-clés **Microdiffraction, synchrotron, résolution, céramiques, héritage culturel.**

Abstract **X-ray micro-beams: an efficient method for the study of old materials structure**

The use of X-ray methods in the field of materials analysis allows to obtain chemical and structural information with spatial resolution given by the X-ray beam size. Currently, X-ray micro-beams available at synchrotron facilities allow such analysis with micrometric or even sub-micrometric resolutions. Relying on some actual examples, this paper shows that these X-ray micro-beams are suitable for analysing complex and heterogeneous materials thanks to their ability to investigate significant zones at the micrometre scale within a reasonable time.

Keywords **Micro-diffraction, synchrotron, resolution, pottery, cultural heritage.**

Les matériaux constituant les artefacts archéologiques, ou plus généralement les objets anciens, constituent une source d'information sur les communautés et les sociétés humaines qui les ont façonnés [1]. Leur étude permet d'appréhender certaines des connaissances techniques de ces sociétés, mais également les relations et les apports qu'elles ont eus entre elles. Pour déterminer comment et à partir de quelles matières premières un matériau a été élaboré, il est nécessaire d'identifier les réactions chimiques et physiques mises en œuvre lors du processus d'élaboration, et pour cela, il est souvent indispensable d'en connaître la composition élémentaire et structurale. La plupart des matériaux anciens étant plutôt des composites à structure complexe, la zone analysée doit être suffisamment grande pour être représentative et la résolution spatiale adaptée aux informations recherchées.

Les techniques d'analyses par spectroscopie et diffraction des rayons X sont très performantes pour obtenir des informations de composition élémentaire et structurale. Elles sont faciles à mettre en œuvre et peuvent, souvent, être réalisées directement sans préparation particulière des échantillons. Toutefois, leur résolution spatiale étant directement liée à la taille du faisceau de rayons X incident, les appareils de laboratoire ne permettent pas de travailler à une échelle inférieure à quelques dizaines de micromètres. Utilisant des faisceaux d'électrons, plus facilement focalisables, les microscopes électroniques en transmission permettent d'atteindre des résolutions élevées (inférieures au nanomètre) et de révéler des détails intimes de la structure des objets anciens [2]. Néanmoins, en sus du problème de préparation

des échantillons, qui dans certains cas peut s'avérer difficile, la zone analysée, notamment à très haute résolution, est très petite. Ce qui, dans le cas de matériaux complexes et hétérogènes, pose le problème du choix et de la représentativité de la zone étudiée. En revanche, un bon compromis entre bonne résolution spatiale et grande zone analysée peut être obtenu en ayant recours aux possibilités offertes par les synchrotrons [3]. De plus en plus de lignes permettent d'analyser des surfaces de tailles conséquentes, pouvant aller jusqu'au mm^2 , avec des résolutions spatiales de l'ordre du micromètre, voire de quelques centaines de nanomètres [4]. L'analyse peut être réalisée, comme dans un microscope électronique à balayage, en balayant la surface à analyser par le faisceau de rayons X, sauf qu'ici ce n'est pas le faisceau qui se déplace, mais l'échantillon. La résolution spatiale dépend de la taille du faisceau, du pas du déplacement et de la poire d'interaction entre le rayonnement et la matière.

Depuis quelques années, certaines lignes offrent une autre possibilité d'imagerie, souvent désignée par le terme « full-field » (ou plein champ en français), qui consiste à enregistrer une série de radiographies de la zone d'intérêt à différentes énergies [4-5]. La résolution spatiale dépend de la taille des pixels des images et peut varier de quelques centaines à quelques dizaines de nanomètres. Ce mode d'imagerie permet, en positionnant la série de radiographies autour d'un seuil d'absorption d'un élément donné, d'obtenir les cartographies de sa concentration, de sa valence et de sa spéciation qui peut aller jusqu'à l'identification des phases cristallographiques auxquelles il participe. Ce mode ne permet toutefois pas d'obtenir le diagramme de diffraction de chaque

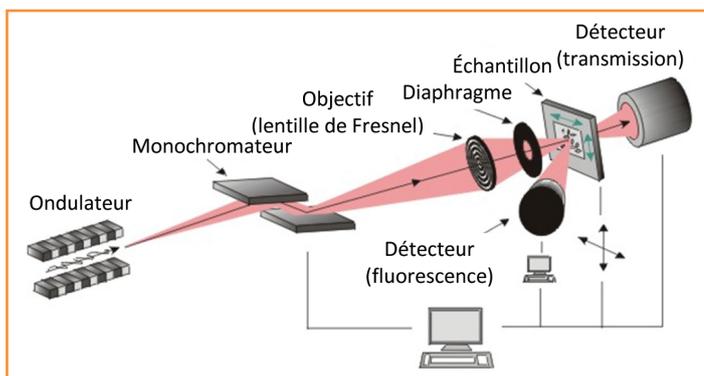


Figure 1 - Représentation schématique du microscope à rayons X de la ligne ID21 de l'ESRF (Grenoble, France).

point de l'image. Seul le mode balayage le permet, mais comme la résolution spatiale de ce mode est directement liée à la taille du faisceau, l'obtention de cartographies haute résolution nécessite l'utilisation de microfaisceaux. Toutefois, comme la diffraction des rayons X est très dépendante des conditions d'orientation, l'obtention de diagrammes de diffraction exploitables à partir d'un microfaisceau n'est pas toujours triviale et peut requérir la mise en place de stratégies adaptées que nous présenterons dans le paragraphe dédié aux techniques utilisant le mode balayage. Nous exposerons ensuite les techniques basées sur le mode plein champ (« full-field ») permettant de remonter aux données élémentaires et chimiques.

Analyse élémentaire et cristallographique en mode balayage

Dans ce mode d'analyse, le faisceau est focalisé afin que le point d'impact sur l'échantillon soit le plus petit possible. Pour cela, différents dispositifs sont utilisés dont les plus fréquents sont les lentilles diffractives de Fresnel qui permettent des focalisations submicrométriques, et les miroirs de Kirkpatrick-Baez (KB), un peu moins focalisants, mais aussi moins dépendants de l'énergie du faisceau et qui peuvent être utilisés pour focaliser des faisceaux blancs ou polychromatiques.

Le schéma du dispositif expérimental présenté sur le site web de la ligne ID21 de l'ESRF est reproduit dans la figure 1. La focalisation est assurée par une lentille diffractive de Fresnel permettant d'obtenir sur l'échantillon un spot compris entre 0,2 et 1 micron en fonction de l'énergie des photons X

sélectionnée par le monochromateur. Des miroirs de KB peuvent également être utilisés [4]. La taille de faisceau au niveau de l'échantillon est légèrement supérieure ($0,35 \times 0,7 \mu\text{m}^2$), mais elle ne dépend pas de l'énergie et le flux est plus important. Des détecteurs permettent de mesurer la transmission et la fluorescence X de la zone irradiée. En déplaçant l'échantillon dans le plan (x,y) perpendiculaire au faisceau, on peut ainsi obtenir pour chaque point la transmission et le spectre de fluorescence X à partir duquel il est possible d'obtenir des données quantitatives et de tracer des cartographies de composition élémentaire (figure 2b). Ces résultats peuvent être complétés par des analyses ponctuelles de la spéciation d'un élément (figure 2c). Par exemple, les spectres XANES, obtenus en mesurant l'intensité de la raie d'émission $K\alpha$ du cobalt en fonction de l'énergie des photons incidents, permettent de préciser l'environnement chimique de cet élément qui joue un rôle essentiel dans la couleur bleue des porcelaines chinoises à décor bleu/blanc. Deux types d'environnement du cobalt ont ainsi pu être mis en évidence [6]. Dans les zones concentrées, la signature XANES est celle de la structure du spinelle CoAl_2O_4 (figure 2c). Dans les zones de faible concentration, le cobalt est aussi en environnement tétraédrique, mais le spectre XANES est différent et correspond à des ions Co^{2+} dispersés dans une matrice vitreuse. En principe, rien n'empêche d'enregistrer le spectre XANES d'un élément en chaque point de l'image avec une résolution spatiale identique à celle utilisée pour les cartographies de composition élémentaire, mais la procédure peut s'avérer très longue. Aussi dans de nombreux cas, on se contentera de cartographier l'état de valence de l'élément en enregistrant point par point la fluorescence pour un nombre restreint (3 à 4) de valeurs d'énergie. Cette méthode a été utilisée par exemple pour déterminer la répartition spatiale de la valence du fer dans des poteries romaines dans le but d'obtenir des informations sur leur mode de cuisson [7].

Dans cette configuration, il est aussi possible d'enregistrer le diagramme de diffraction soit en transmission, avec des échantillons suffisamment minces, soit en réflexion pour des échantillons massifs. En réflexion, le faisceau incident n'est pas normal à la surface de l'échantillon, comme en transmission, mais fait un angle de quelques degrés (incidence rasante) à quelques dizaines de degrés par rapport à la surface. La zone analysée est plus grande, voire bien plus grande que la taille du faisceau. Le diagramme de diffraction est habituellement collecté par une caméra, ou détecteur 2D, de grande taille permettant de sonder une zone importante de l'espace réciproque. Toutefois, comme les conditions de diffraction sont très restrictives, il est nécessaire qu'un très

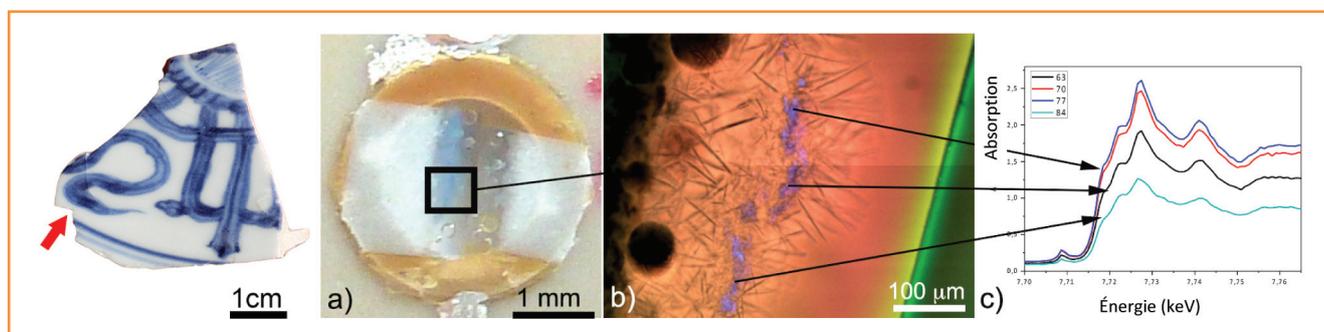


Figure 2 - Étude d'un décor sous glaçure d'une porcelaine chinoise de la période Ming (1368-1644) réalisée à l'ESRF sur la ligne ID21. La flèche rouge indique la zone de prélèvement qui a servi à préparer la lame mince de la coupe transverse (a), les détails de la méthode de préparation et de l'étude sont donnés dans les références [1] et [6]. b) Représentation trichromatique de la distribution en fer (vert), manganèse (rouge) et cobalt (bleu) obtenue à partir des spectres de fluorescence. c) Spectres XANES du seuil K du cobalt de zones de fortes concentrations.

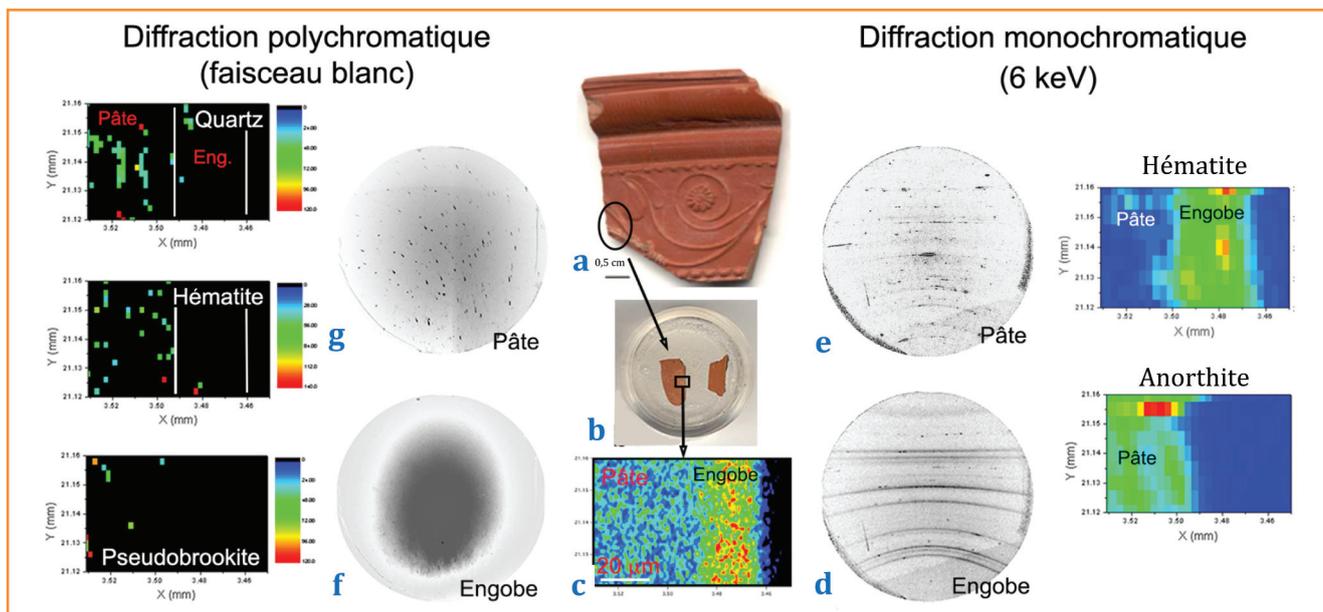


Figure 3 - Étude d'un fragment de sigillée (a) de l'époque romaine (I^{er} s. av. J.-C.) réalisée à l'ALS (Berkeley, E.-U.) sur la ligne de microdiffraction (12.3.2) sur un échantillon (b) préparé en coupe transverse et enrobé dans de la résine. Cet échantillon préparé pour des observations optiques et par microscopie électronique à balayage a été utilisé tel quel pour les études par diffraction des rayons X [8-9]. Dans un premier temps, des cartographies de composition élémentaire ont été enregistrées afin de sélectionner la zone d'étude. La différence de concentration entre l'engobe et la pâte est bien visible sur la cartographie (d) élémentaire du fer (faisceau 1 µm, pas 1 x 1 µm²). Les diagrammes de diffractions de la zone choisie ont ensuite été enregistrés point par point en utilisant un faisceau monochromatique (6 keV), puis un faisceau blanc [5-24 keV]. Des exemples de diagrammes de diffraction monochromatique (d, e) et polychromatique (f, g) provenant d'un même point de l'engobe (d, f) et de la pâte (e, g) sont présentés de part et d'autre de la cartographie (d). Des diagrammes monochromatiques (à droite) ont été extraits des cartographies de répartition de l'hématite, principalement présente dans l'engobe, et de l'anorthite (pâte), tandis que les trois cartographies de gauche montrent la répartition et l'orientation des grains micrométriques de quartz, d'hématite et de pseudobrookite.

grand nombre de cristaux soient présents dans le volume analysé afin d'avoir un diagramme de diffraction permettant l'identification des phases présentes ; ce qui n'est pas toujours le cas avec des petits faisceaux. Par exemple, certaines des cristallites présentes dans les céramiques anciennes ont des tailles de plusieurs micromètres, et avec des faisceaux de l'ordre du micromètre, voire submicrométrique, une seule de ces cristallites sera irradiée. Son diagramme de diffraction dépendra de son orientation par rapport au faisceau incident et pourra être réduit à quelques taches, voire aucune si aucun de ces plans réticulaires n'est en position de diffraction.

L'identification de toutes les phases dans une zone balayée par un microfaisceau monochromatique peut s'avérer difficile et même impossible. La figure 3 illustre une situation de ce type [8]. Les diagrammes de diffraction monochromatique provenant de l'engobe (figure 3d) sont constitués d'anneaux permettant l'identification des phases présentes, à savoir l'hématite, le corindon et le quartz. En revanche, les diagrammes de diffraction monochromatique de la pâte (figure 3e) sont moins bien définis. Ils sont principalement constitués de taches ponctuelles réparties sur des anneaux attribuables à l'hématite et à un plagioclase de type anorthite. Les autres phases identifiées en macrodiffraction comme le quartz et les pyroxènes sont difficilement identifiables sur ces clichés. La situation est inversée pour les clichés enregistrés en utilisant un faisceau polychromatique. La plupart de ceux de l'engobe ne contiennent aucune information (figure 3f), tandis qu'un grand nombre de clichés de la pâte présentent un diagramme de diffraction de Laue parfaitement identifiable, comme celui de la figure 3g. Contrairement au mode monochromatique, les différentes longueurs d'onde du faisceau incident permettent que de nombreux plans réticulaires

d'un même cristal satisfassent simultanément les conditions de diffraction. L'indexation du cliché permet d'identifier la nature du (ou des) cristal (cristaux) et son (leur) orientation par rapport au faisceau incident. Dans l'exemple de la figure 3, la différence de répartition des phases submicrométriques (hématite et anorthite) entre la pâte et l'engobe est bien mise en évidence par la diffraction monochromatique, tandis que la diffraction de Laue permet d'étudier la répartition et l'orientation des cristaux de taille micrométrique même en très faible proportion comme pour les cristaux de pseudobrookite. La sigillée fut une vaisselle de table très prisée de la période romaine et l'apport de la microdiffraction a été déterminant pour mettre en évidence un changement technologique majeur entre les fabrications italiennes de la République (I^{er} s. av. J.-C.) et celles de l'Empire (I^{er} s. ap. J.-C.) [9].

La sensibilité différente à la taille des cristallites des deux modes de diffraction peut également être exploitée [8]. Cela a été utilisé, par exemple, pour étudier l'effet du traitement thermique pratiqué par des communautés du Chasséen (4200-3500 av. J.-C.) du sud de la France (Vaucluse) sur des silex du Barrémo-Bédoulien. Ces silex, relativement purs (SiO₂ = 97-98 % massique), sont essentiellement constitués de calcédoine (grains de quartz de quelques dizaines de nm agencés en fibres) et de cristaux de quartz détritiques de quelques µm à quelques dizaines de µm. Les cristaux de quartz constituant les fibres de calcédoine sont assez petits pour donner des diagrammes de diffraction de poudre en monochromatique (figure 4a). Les fibres de calcédoine sont de direction aléatoire et suffisamment fragmentées dans un silex pour ne pas être gêné par des problèmes d'orientation préférentielle à l'échelle du micromètre. Les paramètres de maille (figure 4c) et la taille des cristallites, ou plus exactement

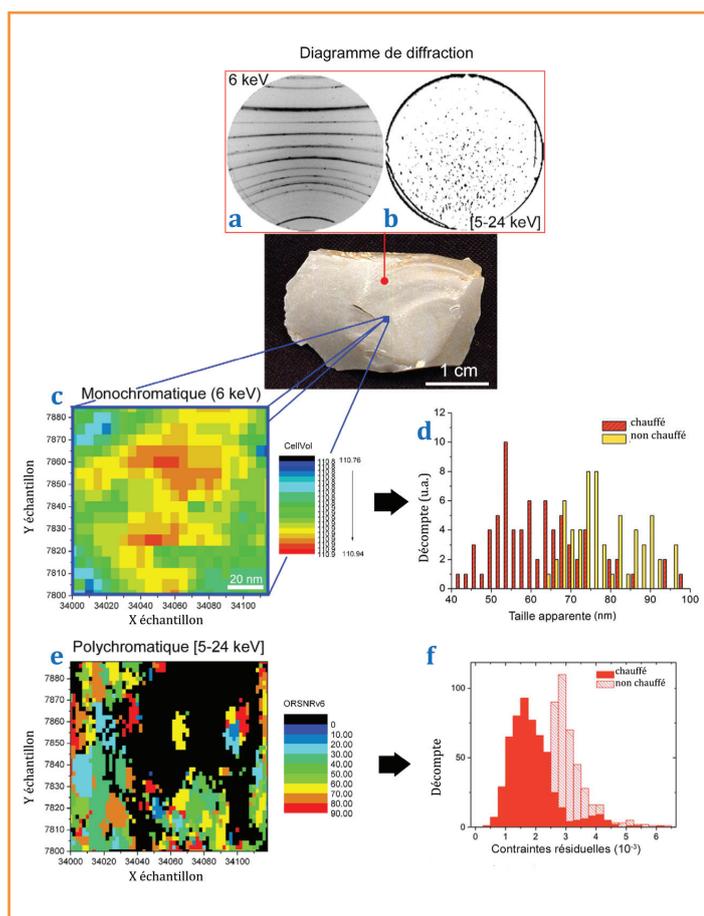


Figure 4 - Étude d'un silex barrémo-bédoulien du Vaucluse réalisée à l'ALS (Berkeley, E.-U.) sur la ligne de microdiffraction (12.3.2). Ce silex est essentiellement constitué de grains de quartz submicrométriques (calcédoine), qui répondent uniquement en diffraction monochromatique (a), et de grains micrométriques de quartz détritiques (micrométriques) qui donnent des diagrammes de Laue (diffraction polychromatique) bien identifiables (b). Cette séparation des deux types de population de quartz permet de suivre séparément leur évolution en température et de montrer ainsi que le traitement thermique augmente la taille des domaines cohérents des petits cristaux (d) et diminue les contraintes résiduelles des gros cristaux (f).

celle des domaines cohérents (figure 4d), ont été déterminés par affinement des diagrammes de diffraction monochromatique par la méthode Rietveld. La comparaison des résultats obtenus entre silex chauffés et non chauffés a mis en évidence une augmentation de la taille des domaines cohérents par le traitement thermique. Les cristaux détritiques quant à eux répondent bien en diffraction de Laue (figure 4b). Leur distribution et leur orientation peuvent être facilement déduites des clichés de diffraction (figure 4e). Les contraintes résiduelles peuvent également être mesurées à partir d'un cliché de Laue. La comparaison entre silex chauffés et non chauffés a révélé une diminution des contraintes résiduelles dans les quartz détritiques des silex chauffés. Le traitement différentiel des deux populations de grains de quartz a permis de montrer que d'un point de vue cristallographique, le traitement thermique – montée en température lente jusqu'à 230 °C environ –, pratiqué par les communautés du Chasséen du sud de la France, avait pour effet de relaxer partiellement les contraintes dans les gros grains de quartz et d'augmenter les domaines cohérents des grains submicrométriques.

Analyse chimique en mode plein champ

Une autre façon d'aborder l'imagerie chimique haute résolution consiste à enregistrer une série de radiographies de l'échantillon autour des seuils d'absorption des éléments que l'on désire étudier [10]. Différents dispositifs d'agrandissement permettent actuellement d'obtenir des radiographies [4, 10] avec une résolution de quelques centaines à quelques dizaines de nanomètres (figure 5). L'expérience consiste à enregistrer pour chaque énergie une image de l'échantillon et une image sans échantillon afin d'obtenir une cartographie de l'absorption de la zone sélectionnée de l'échantillon. La série de cartographies (figure 5b) est ensuite alignée en utilisant des détails caractéristiques de l'échantillon afin de faire coïncider les pixels des images et de pouvoir pour chaque pixel reconstituer son spectre XANES (figure 5c). Différents traitements peuvent être appliqués à ces spectres afin d'obtenir par exemple la répartition de l'état de valence de l'élément étudié, sa spéciation ou, si l'on dispose de références, la répartition des phases cristallines dans lesquelles il est inséré (figure 5d). L'enregistrement des radiographies est très rapide et cette approche permet d'obtenir les spectres XANES d'une zone significative de l'échantillon (1/4 à 1/2 mm²) avec des temps raisonnables, de l'ordre de l'heure, tout en gardant une résolution élevée (0,5 μm). Une résolution de quelques dizaines de nm peut être obtenue, avec des temps d'enregistrement comparables, mais sur des surfaces moins étendues de l'ordre de quelques centaines de μm² (figure 5d). Ce type d'investigation a permis de cartographier la spéciation du fer de zone suffisamment représentative pour mettre en évidence de petites différences de mode de cuisson parmi des céramiques antiques à vernis noir [10]. Ces enregistrements étant réalisés en transmission, il est nécessaire de préparer l'échantillon sous forme d'une lame mince dont l'épaisseur dépend à la fois de l'absorption de l'échantillon dans la gamme d'énergie sélectionnée, mais également de la concentration de l'élément étudié. Le compromis entre une transmission correcte et un saut au seuil exploitable n'est pas toujours facile, et dans de nombreuses situations, cette technique est difficile à mettre en œuvre. Malgré cela, des résultats intéressants peuvent être obtenus, comme cela a été le cas dans l'étude des porcelaines à décors bleu/blanc de la période Ming, où les résultats « full-field » ont permis de visualiser la répartition des cristaux d'aluminate de cobalt (CoAl₂O₄) et de comprendre l'origine des variations de couleur de certains de ces décors [6].

Conclusion

Dans l'étude des matériaux anciens, et plus généralement des matériaux complexes et hétérogènes, les techniques utilisant des microfaisceaux de rayons X proposent un intéressant compromis entre résolution spatiale et taille de la zone analysée. Les sources synchrotron permettent d'obtenir des informations sur la composition chimique et la structure de zones significatives du matériau, de l'ordre du mm², avec des résolutions spatiales submicrométriques, de l'ordre de quelques centaines de nm, soit des résolutions cent mille fois supérieures à celles d'appareils de laboratoire. Ces résolutions restent toutefois bien inférieures à celles que l'on peut obtenir en microscopie électronique, notamment dans les microscopes électroniques en transmission, mais avec comme avantage majeur que les zones analysées sont bien plus grandes et plus représentatives du matériau étudié.

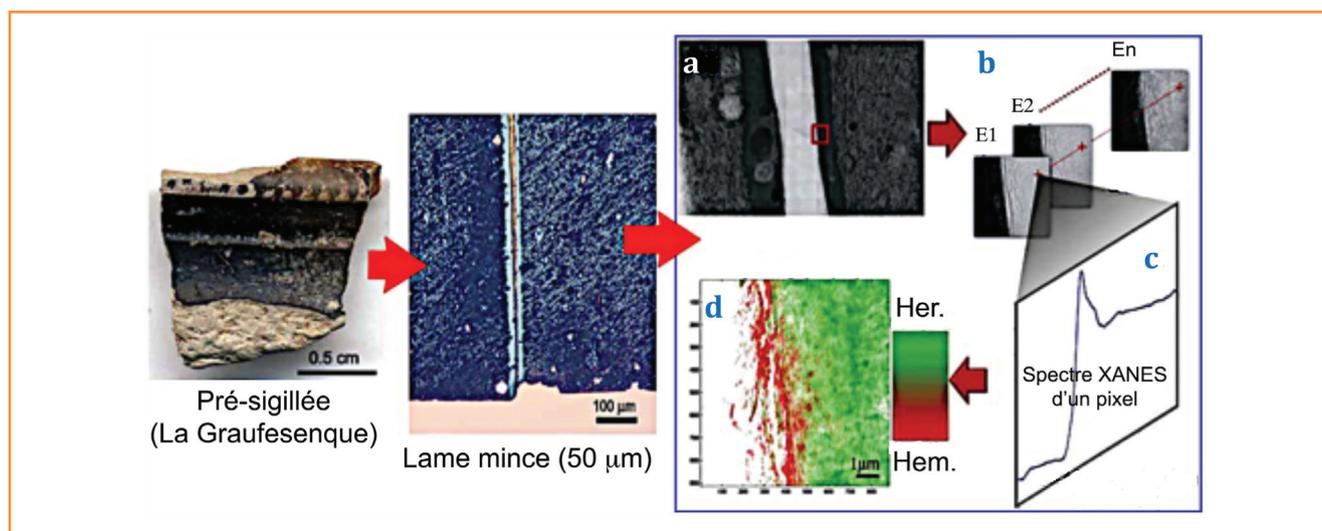


Figure 5 - Étude d'une pré-sigillée de la période romaine (I^{er} s. av. J.-C.) par full-field XANES réalisée au SSRL sur la ligne 6-2C (Stanford, E.-U.). La technique nécessite la préparation d'une lame mince dont l'épaisseur est déterminée en fonction de la composition du matériau et du seuil de l'élément dont on veut étudier la spéciation. Les détails de la méthode de préparation sont donnés dans les références [1], [6] et [10]. L'expérience consiste à enregistrer une série de radiographies (a, b) autour du seuil d'absorption d'un élément (ici le seuil K du fer), afin de reconstituer pour chaque pixel de l'image le spectre XANES (c). Un traitement de l'ensemble des spectres permet ensuite de remonter à la spéciation de l'élément et, si l'on dispose de références, à la répartition des phases cristallines auxquelles il contribue (d). On peut ainsi observer, dans le cas exposé, la présence d'hématite en surface d'un engobe contenant de l'hercynite d'une pré-sigillée de la période romaine [10].

L'utilisation conjointe de rayons X monochromatiques et polychromatiques permet de profiter pleinement des petits faisceaux et ainsi de la résolution spatiale qu'ils apportent. La séparation des cristallites en fonction de leur taille par rapport à celle du faisceau peut, comme dans l'exemple de l'étude de silex, être avantageusement exploitée. Avec la diminution de la taille des faisceaux (inférieure à la centaine de nm) actuellement en cours sur les installations synchrotron, la diffraction de Laue, de par la rapidité d'enregistrement d'un diagramme et la richesse des informations obtenues (nature, orientation et contrainte résiduelle de la cristallite), est bien positionnée pour tirer pleinement partie de l'augmentation de la résolution spatiale qui en résultera.

Références

- [1] Sciau P., Goudeau P., Ceramics in art and archaeology: a review of the materials science aspects, *Eur. Phys. J. B*, **2015**, *88*, p. 132, doi: 10.1140/epjb/e2015-60253-8.
- [2] Sciau P., Transmission electron microscopy: emerging investigations for cultural heritage materials, *Adv. Imag. Electr. Phys.*, **2016**, *198*, p. 43, doi: 10.1016/bs.aiep.2016.09.002.
- [3] Bertrand L. *et al.*, Emerging approaches in synchrotron studies of materials from cultural and natural history collections, *Top. Curr. Chem.*, **2016**, *374(1)*, art. 7, doi: 10.1007/s41061-015-0003-1.
- [4] Cotte M. *et al.*, The ID21 X-ray and infrared microscopy beamline at the ESRF: status and recent applications to artistic materials, *J. Anal. At. Spectrom.*, **2017**, *32*, p. 477, doi: 10.1039/C6JA00356G.
- [5] Meirer F., Cabana J., Liu Y.J., Mehta A., Andrews J.C., Pianetta P., Three-dimensional imaging of chemical phase transformations at the nanoscale with full-field transmission X-ray microscopy, *J. Synchrotron Rad.*, **2011**, *18*, p. 773, doi: 10.1107/S0909049511019364.
- [6] Wang T., Synchrotron radiation-based multi-analytical approach for studying underglaze color: the microstructure of Chinese Qinghua blue decors (Ming dynasty), *Anal. Chim. Acta*, **2016**, *928*, p. 20.

- [7] Sciau P. *et al.*, Reverse engineering the ancient ceramic technology based on X-ray fluorescence spectromicroscopy, *J. Anal. At. Spectrom.*, **2011**, *26*, p. 969, doi:10.1039/C0JA00212G.
- [8] Dejoie C. *et al.*, Complementary use of monochromatic and white-beam X-ray micro-diffraction for the investigation of ancient materials, *J. Appl. Crystallogr.*, **2015**, *48*, p. 1522, doi:10.1107/S1600576715014983.
- [9] Leon Y. *et al.*, Evolution of terra sigillata technology from Italy to Gaul through a multi-technique approach, *J. Anal. At. Spectrom.*, **2015**, *30*, p. 658, doi: 10.1039/C4JA00367E.
- [10] Meirer F. *et al.*, Full-field XANES analysis of Roman ceramics to estimate firing conditions: a novel probe to study hierarchical heterogeneous materials, *J. Anal. At. Spectrom.*, **2013**, *28*, p. 1870, doi: 10.1039/c3ja50226k.



P. Sciau

Philippe Sciau est directeur de recherche au CNRS et **Chantal Brouca-Cabarrecq**, maître de conférences de l'Université Toulouse III, au Centre d'élaboration des matériaux et d'études structurales (CEMES), Toulouse*.



C. Brouca-Cabarrecq

* CEMES, CNRS, Université de Toulouse, 29 rue Jeanne Marvig, F-31055 Toulouse Cedex 4.
Courriel : philippe.sciau@cemes.fr