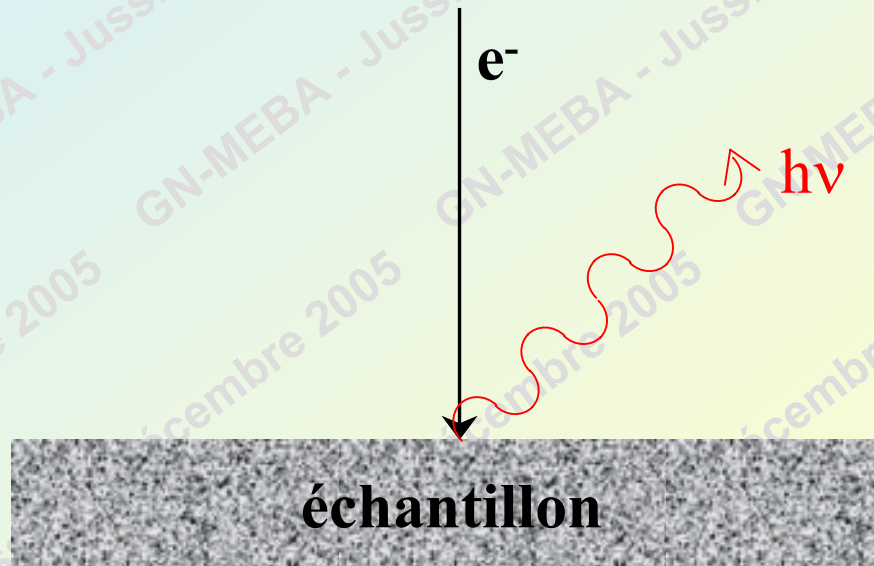


# SPECTROMETRIE X PAR DISPERSION DE LONGUEUR D'ONDE :

## ASPECTS TECHNOLOGIQUES

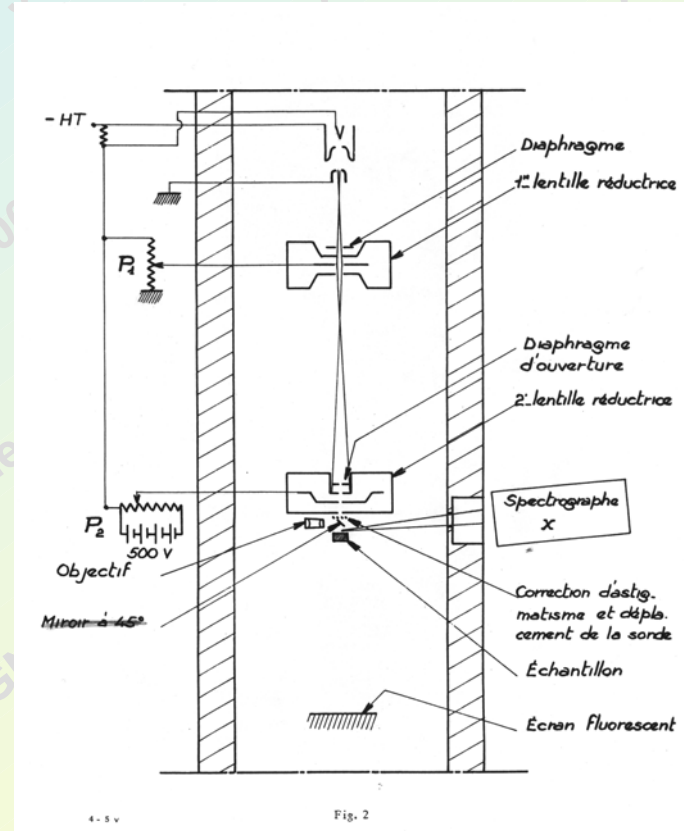
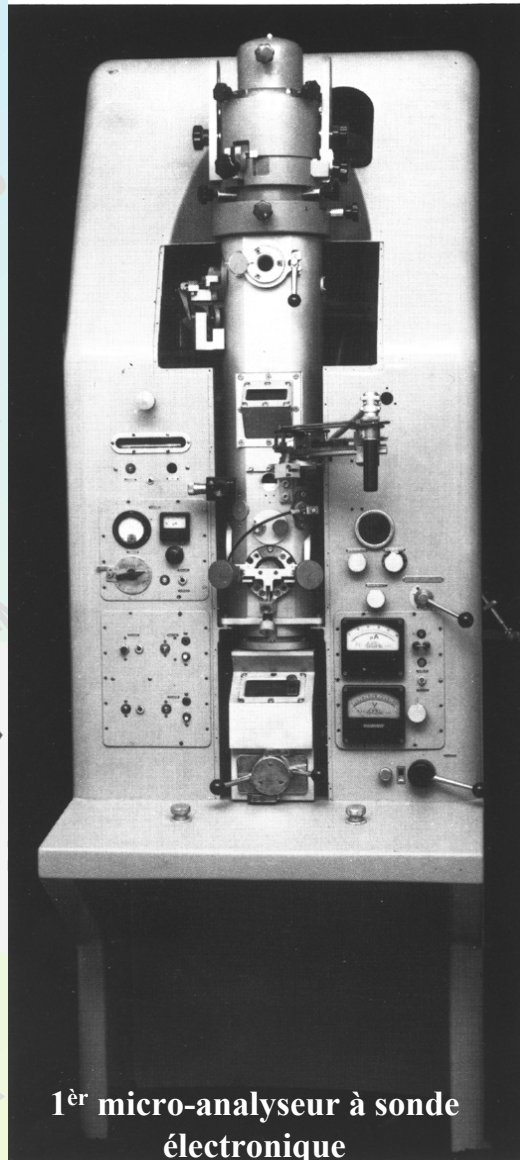
## Deux techniques de microanalyse X :

- Spectrométrie à dispersion de longueur d'onde = WDS
  - sélection d'une bande étroite de ray<sup>t</sup> X
  - sélection et détection : fonctions séparées
- Spectrométrie à sélection d'énergie = EDS
  - recueil de la totalité du spectre X
  - sélection et détection simultanées

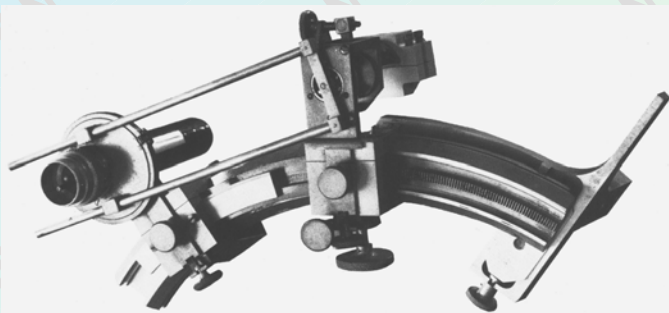


# Développement de la microanalyse X

## la microsonde électronique de Castaing



angle d'émergence 16°



Spectromètre à cristal courbé taillé quartz (1011) –  $R_{\text{Cercle Rowland}} = 250 \text{ mm}$

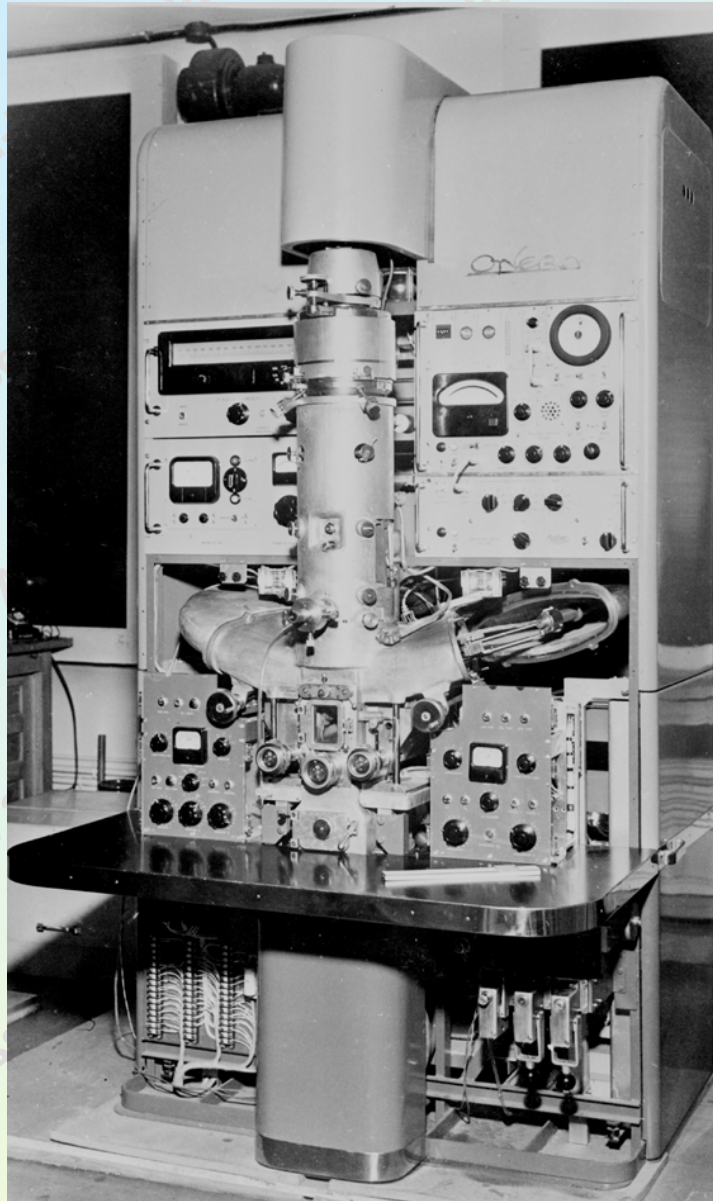
1<sup>er</sup> micro-analyseur à sonde électronique

# Développement de la microanalyse X

## la microsonde électronique de Castaing

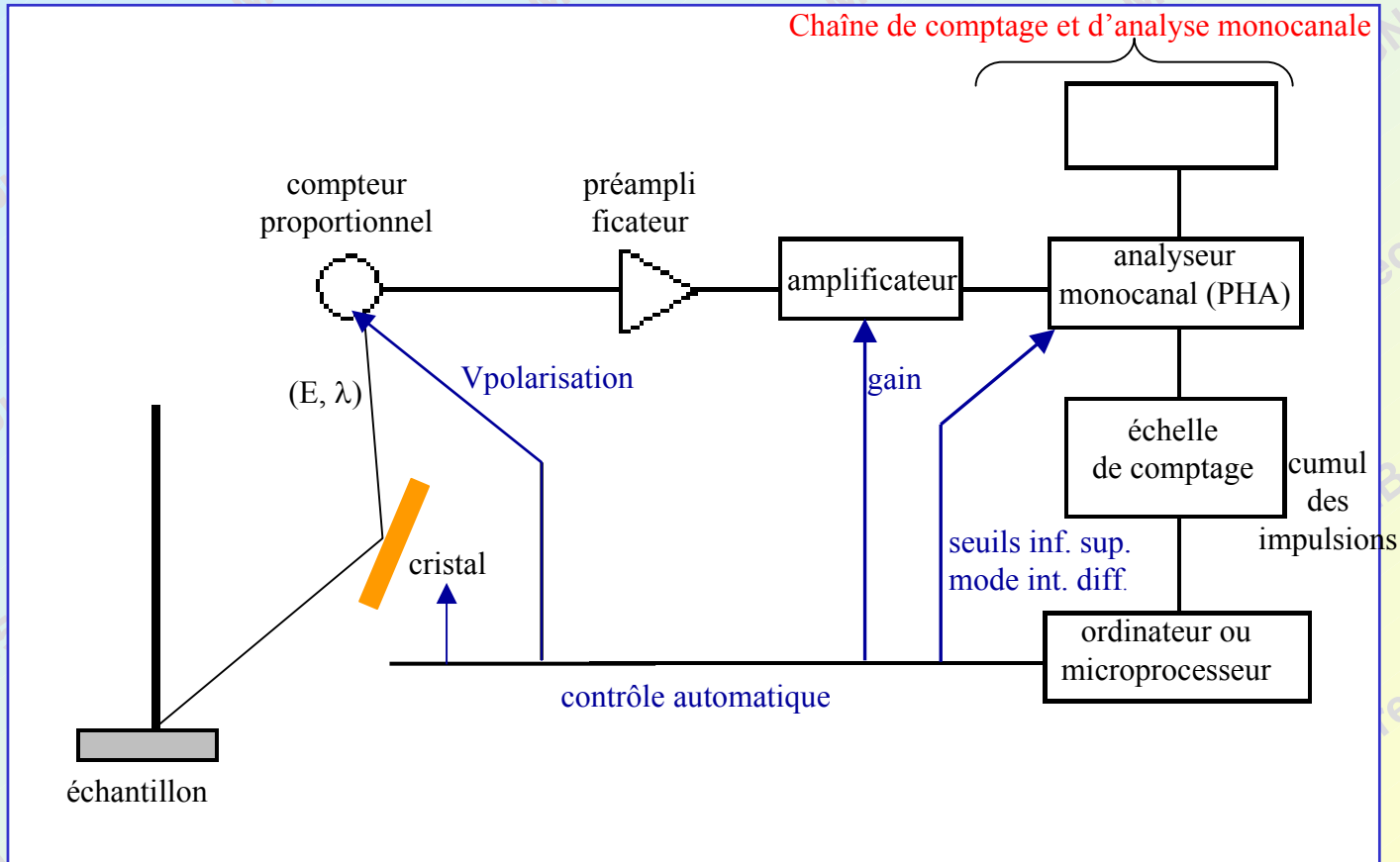
Deux prototypes (1955)

- Onera
- IRSID

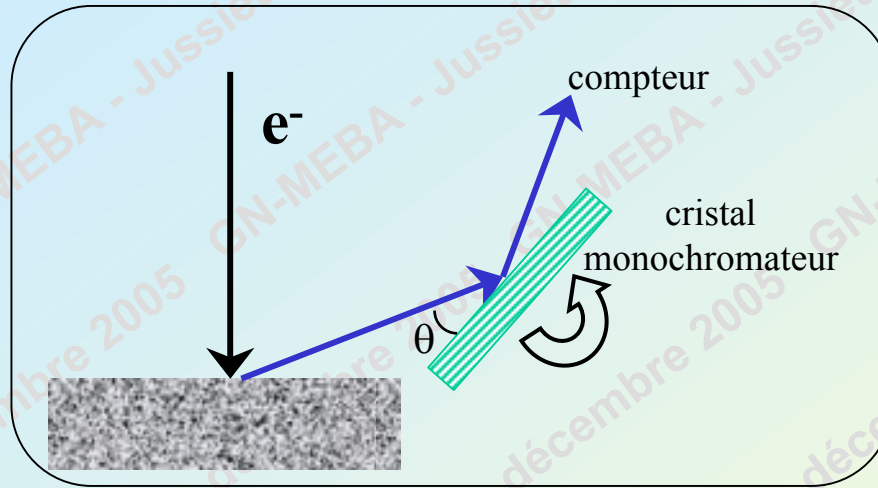


→ 1<sup>ère</sup> microsonde électronique commercialisée  
Cameca MS85 (1958)

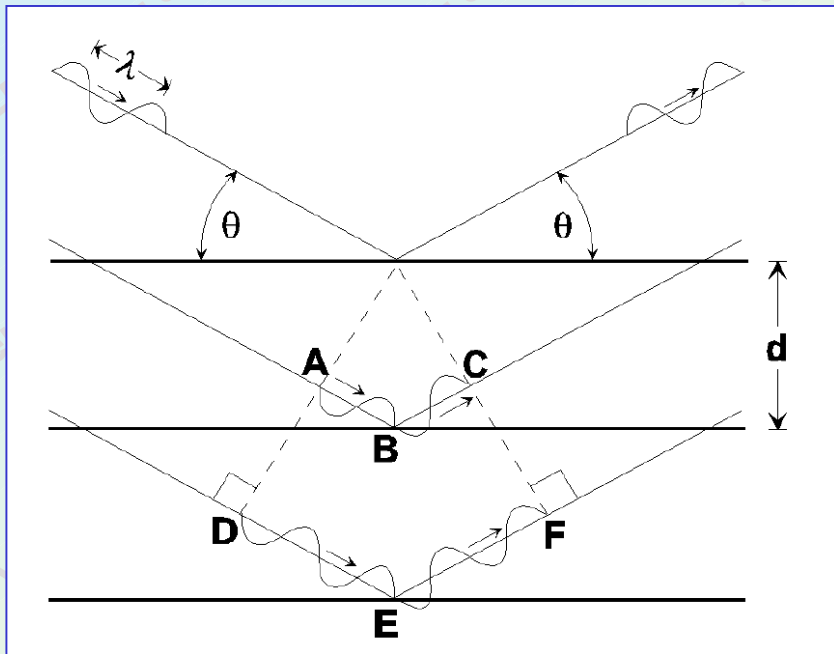
# Spectromètre à dispersion de longueur d'onde WDS



# Le cristal monochromateur



Diffraction : réflexion sélective du ray<sup>t</sup> X par une famille de plans cristallins



Intensité détectable si :  
ray<sup>ts</sup> réfléchis par les plans atomiques successifs sont en phase

$$AB + BC = n \lambda$$

or :  $AB = BC = d \sin \theta$

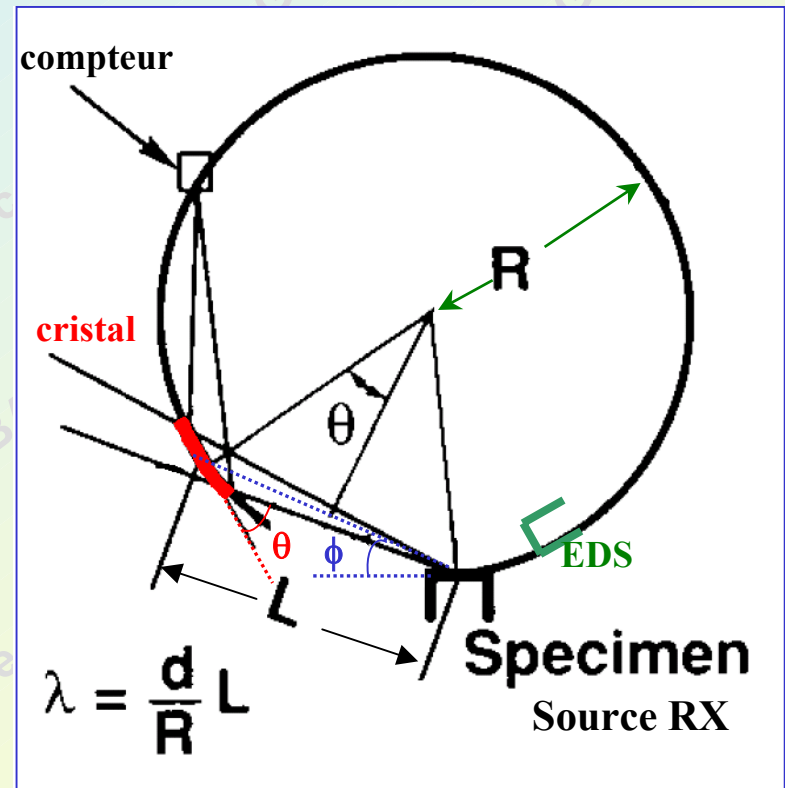
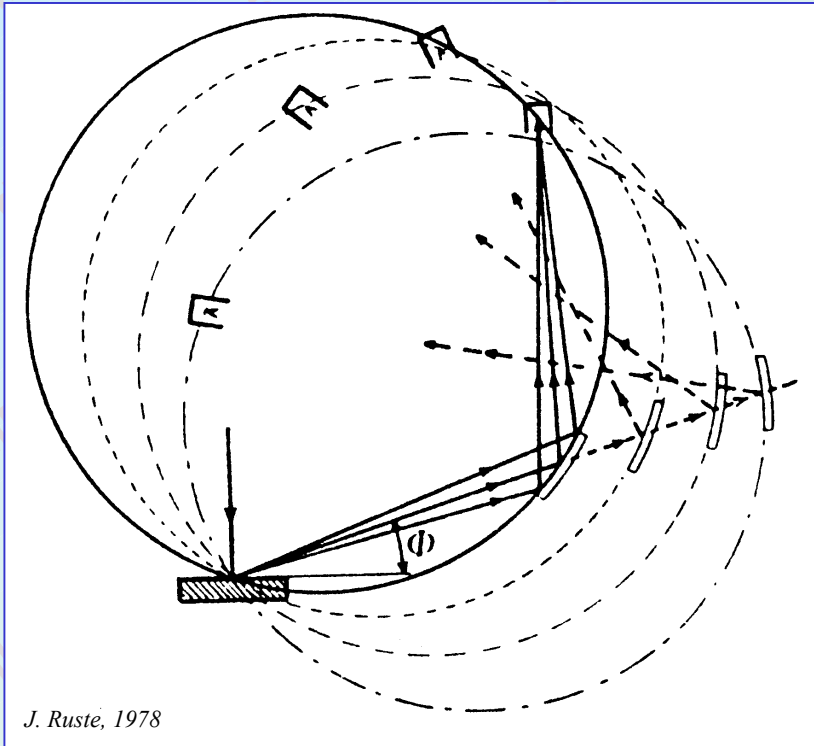
**Loi de Bragg**  
 $2 d \sin \theta = n \lambda$

angle de réflexion = angle d'incidence =  $\theta$

# Géométrie des spectromètres

## Spectromètre focalisant

- $\forall \theta$  : source de ray<sup>t</sup> X , cristal et détecteur sur cercle de focalisation / cercle de Rowland (R)
- cristaux courbés



angle d'émergence  $\phi$  constant  $\sim 40^\circ$   
 $\Rightarrow$  déplacement linéaire du cristal

$$L / 2 = R \sin \theta$$

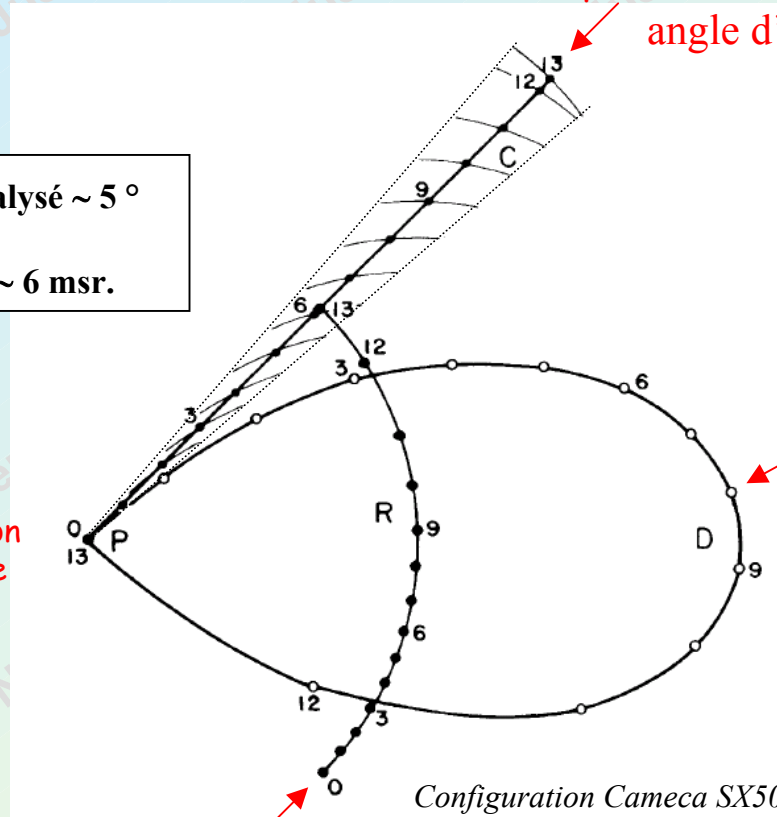
$L$  : distance source-cristal

$\forall \theta$ , ouverture du faisceau analysé cte.  
 angle solide :  $\Omega = \text{Surf.} / L^2 \sim \text{qqes. msr.}$

# Mouvement couplé cristal-compteur

mouvement complexe  
mécanique de grande précision

$\forall \theta$ , ouverture du faisceau analysé  $\sim 5^\circ$   
angle solide :  $\Omega = \text{Surf.} / L^2 \sim 6 \text{ msr.}$



P: échantillon  
Point source

Rayon du cercle de Rowland = 160 mm

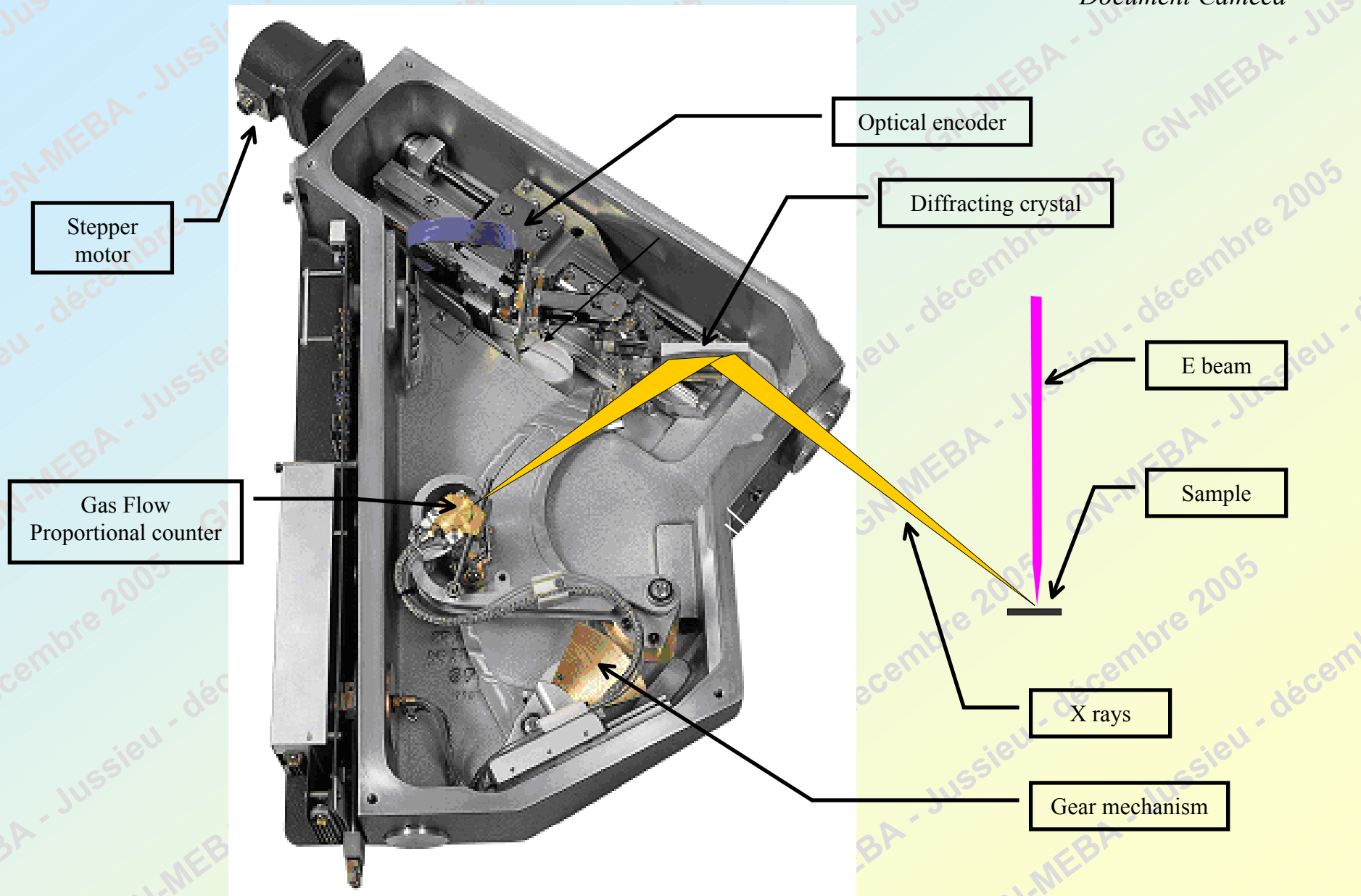
déplacement du centre  
du cercle de Rowland

Contraintes d'encombrement  $\Rightarrow \theta : 13^\circ$  à  $57^\circ$   
 $\sin \theta : 0.22$  à  $0.84$   
 $R=160 \text{ mm,}$   $L : 70 \text{ mm}$  à  $270 \text{ mm}$

$\sin \theta = L / 2R$   
L : distance source-cristal

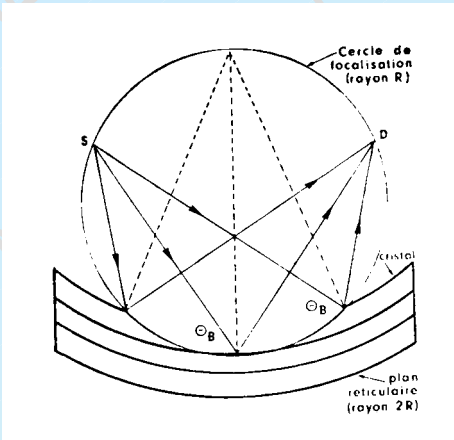
# Le spectromètre WDS

Document Cameca

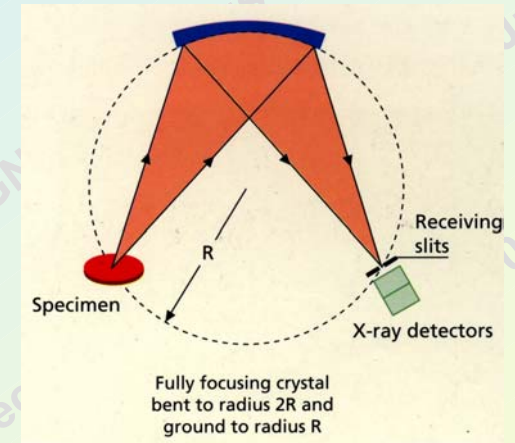


# Géométrie des cristaux monochromateurs

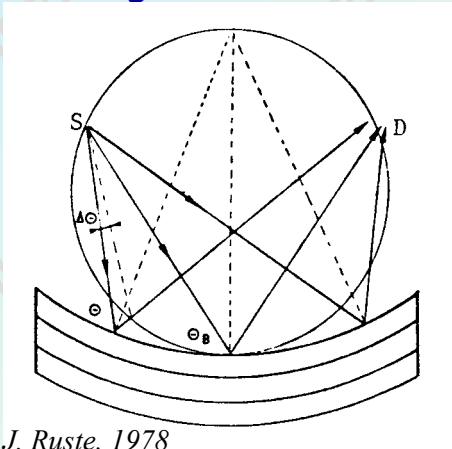
## Montage de JOHANSSON



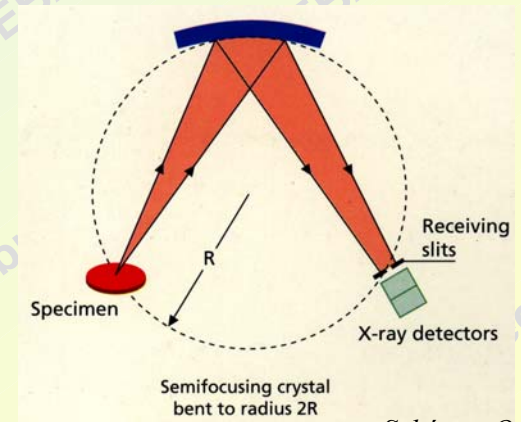
- cristal courbé selon  $2R \rightarrow$   
angle  $\theta_B$  en tout point du cristal
- $\Rightarrow$  bonne résolution spectrale
- cristal taillé selon  $R \rightarrow$  focalisation en D
- taille du cristal délicate



## Montage de JOHANN



- cristal courbé selon  $2R$
- $\Rightarrow$  focalisation imparfaite en D
- $\Rightarrow \Delta\theta_B$
- $\Rightarrow$  dégradation de la résolution spectrale  
minimisée en limitant la zone active du cristal



Schémas Oxford

 montage de JOHANN le courant

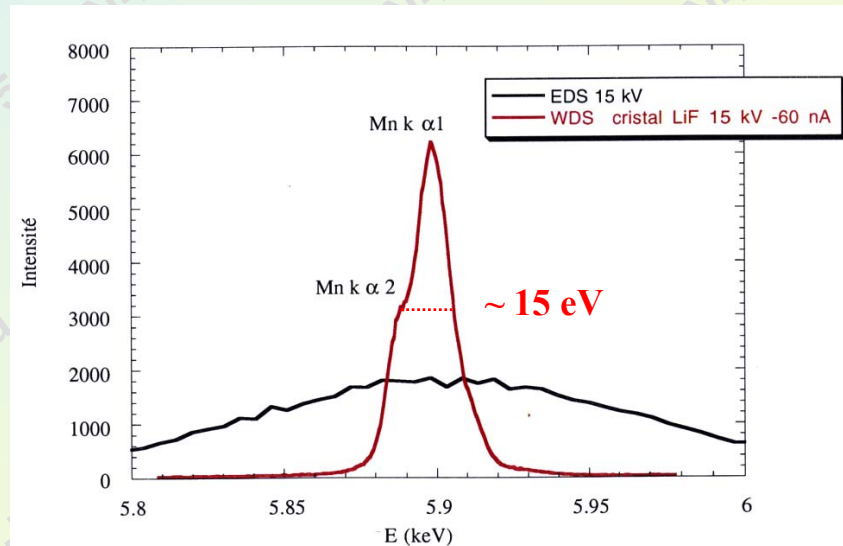
# Caractéristiques des cristaux monochromateurs

Gamme de longueur d'onde en microanalyse X  $\sim 0.1 - 10 \text{ nm}$

Cristal	formule	géométrie	2d (Å)	domaine d'analyse $\lambda$ (Å)	Raie K	Raie L	Raie M
<b>LiF (200)</b>	LiF	Johann Johansson	4.027	0.84 – 3.30	$^{21}\text{Sc} - ^{38}\text{Sr}$	$^{52}\text{Te} - ^{92}\text{U}$	-
<b>PET (002)</b> pentaérythritol	$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_4$	Johann Johansson	8.742	1.82 – 7.16	$^{14}\text{Si} - ^{26}\text{Fe}$	$^{38}\text{Sr} - ^{66}\text{Dy}$	$^{74}\text{W} - ^{94}\text{Pu}$
<b>TAP (1010)</b> phtalate acide de thallium	$\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{Tl}$	Johann Johansson	25.75	5.36 – 21.10	$^9\text{F} - ^{15}\text{P}$	$^{25}\text{Mn} - ^{41}\text{Nb}$	$^{57}\text{La} - ^{80}\text{Hg}$

Domaines d'analyse calculés pour :  $\theta_B [12^\circ; 55^\circ]$

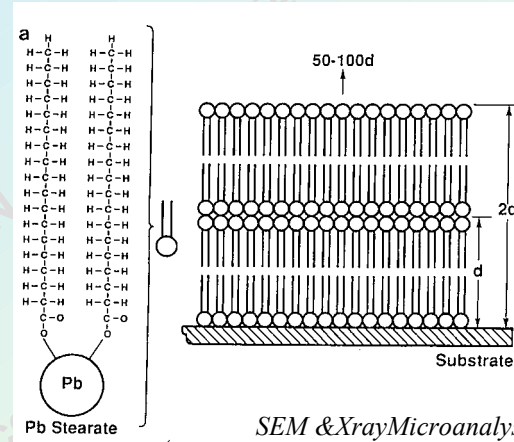
- Résolution
- Pouvoir réflecteur



# Caractéristiques des cristaux monochromateurs – analyse des éléments légers

**Historiquement** : utilisation de l'ODPb (stéarate de plomb)

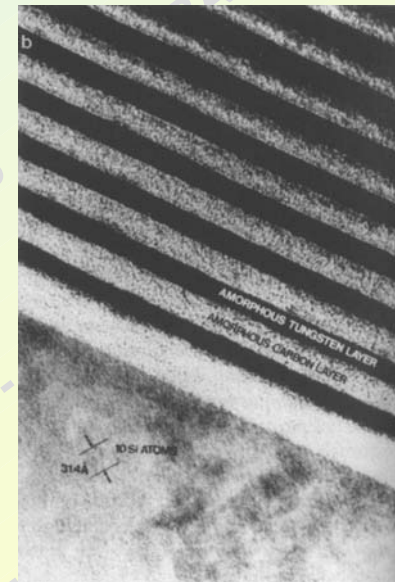
équivalent d'une distance inter-réticulaire ←



## cristaux multi-couches (pseudo-cristaux)

- très haut rendement (pouvoir réflecteur)
- résistants
- très forte atténuation des ordres multiples de diffraction
- résolution spectrale

Cristal	Formule	2d (Å)	Eléments analysables $\lambda$ (Å)
PC0	W / Si	45	${}^7\text{N} - {}^8\text{O} - {}^9\text{F}$ 31.6    18.3
PC1 LDE1 LSM-060	W / Si	60	${}^7\text{N} - {}^8\text{O} - {}^9\text{F}$ 23.6
PC2 LDE2	Ni / C	95	${}^5\text{B} - {}^6\text{C} - {}^7\text{N} - {}^8\text{O}$ 67.6    23.6
PC3 LSM-200	Mo / B <sub>4</sub> C	200.5	${}^4\text{Be} - {}^5\text{B}$ 114    67.6



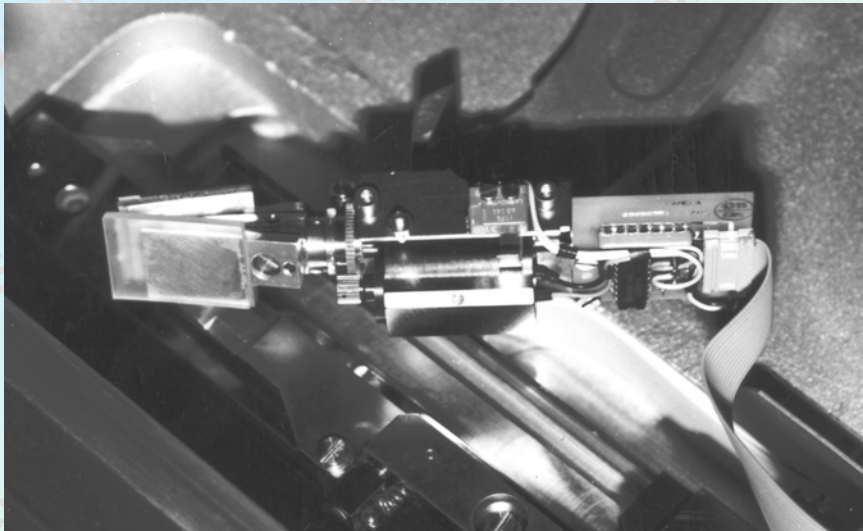
Micrographie MET - Ovonic

# Configuration des spectromètres

## ► Plusieurs cristaux par spectromètre

⇒ Souplesse pour configurer le spectromètre en fonction :

- de  $\lambda$  à sélectionner, de la teneur de l'élément analysé
- de la résolution, du pouvoir réflecteur du cristal



tourelle à 2 cristaux

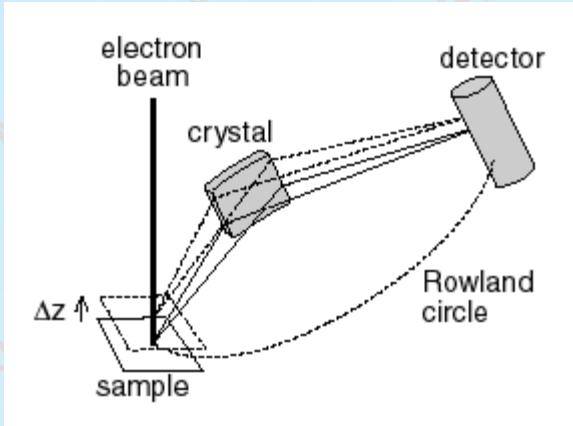


► Microsonde de Castaing : jusqu'à 5 spectromètres ⇒ analyse simultanée de plusieurs éléments

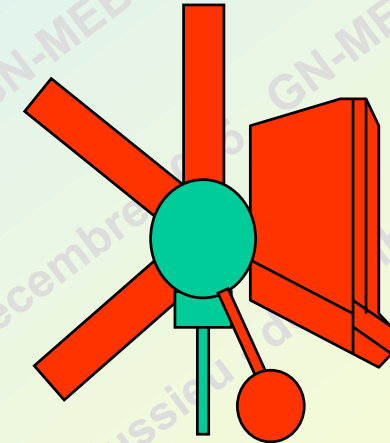
# Disposition des spectromètres

position du cercle de Rowland p.r. au plan de l'échantillon

## Incliné

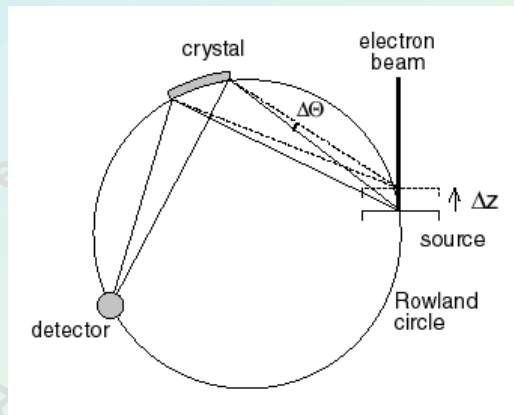


- montage encombrant
- peu sensible aux  $\Delta z$  ( $\Delta\theta_b$  faible)

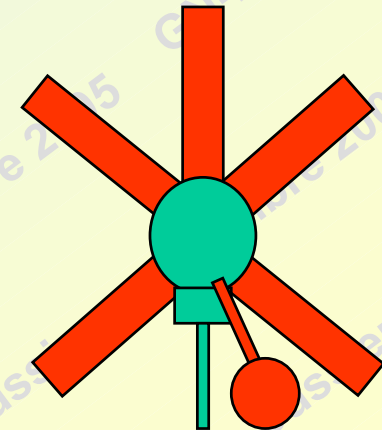


1 WDS incliné + 3 WDS verticaux + 1 EDS

## Vertical



- montage peu encombrant
- forte sensibilité aux  $\Delta z$  ( $\Delta\theta_b$  élevé)



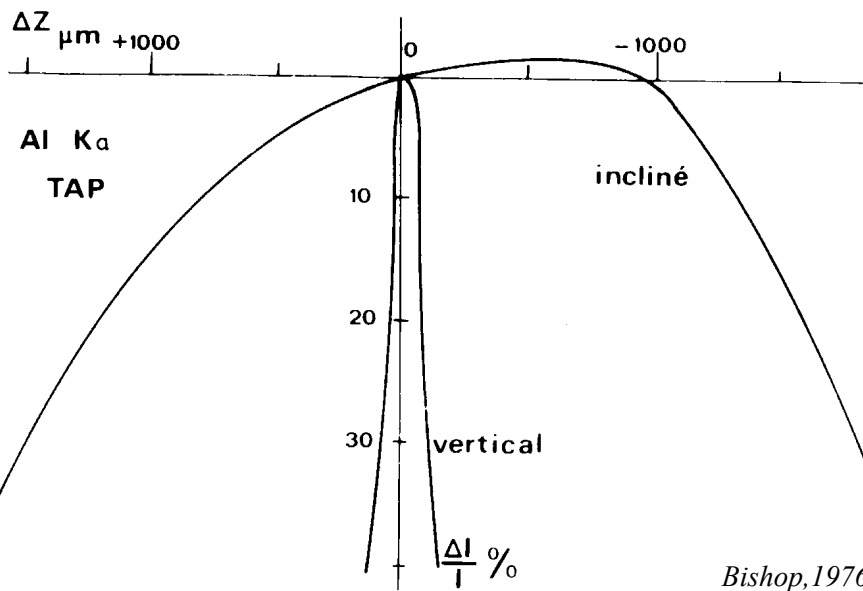
5 WDS verticaux + 1 EDS

schémas J. Ruste, 1978

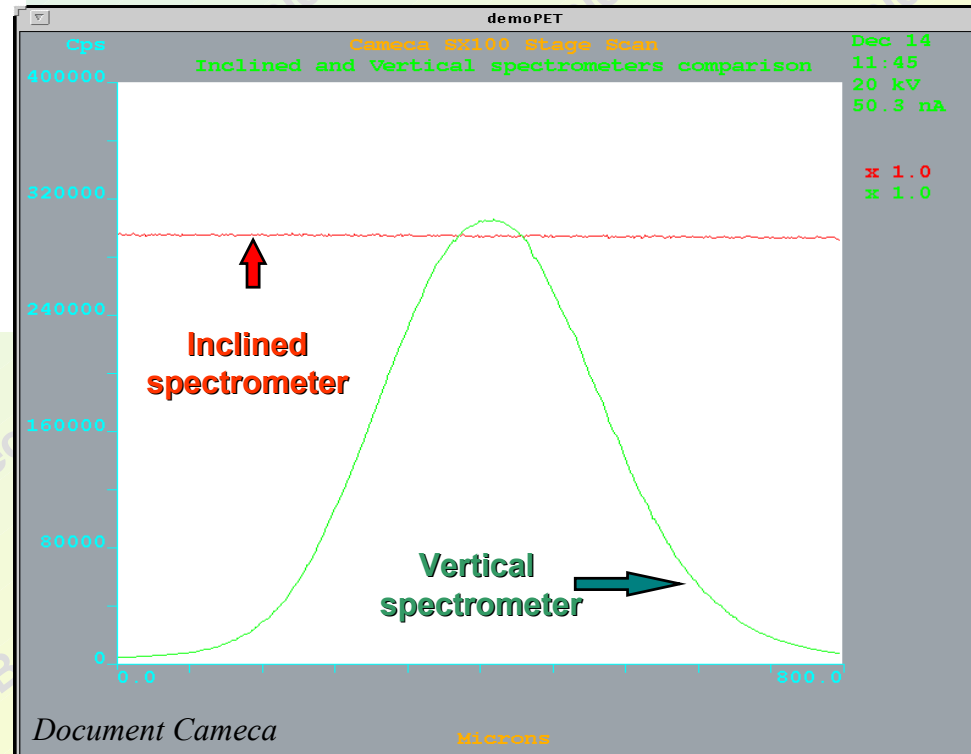
schémas Cameca

# Disposition des spectromètres : sensibilité aux variations de hauteur de l'échantillon

Z=0  
échantillon sur le cercle de Rowland



Bishop, 1976

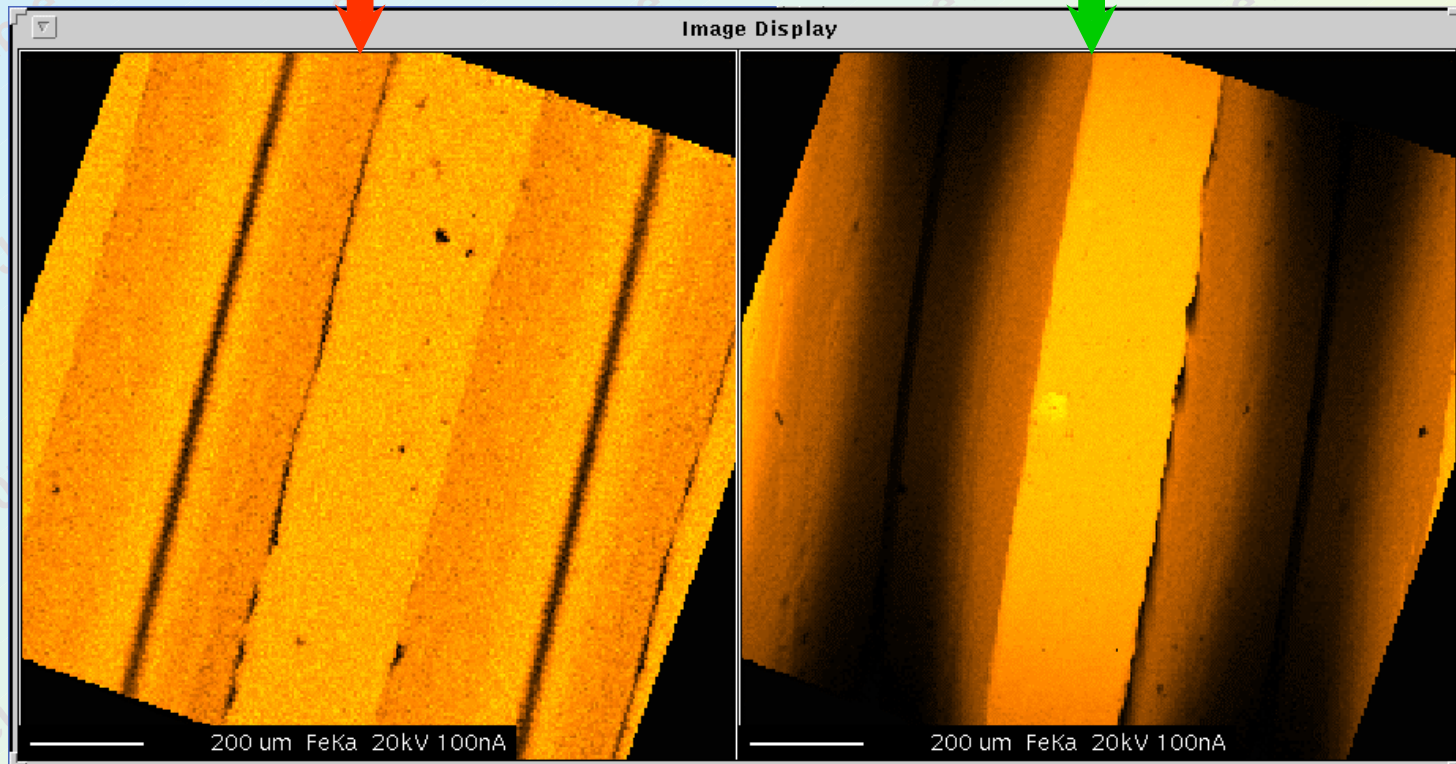


# Disposition des spectromètres : sensibilité aux variations de hauteur de l'échantillon

Cartographie X d'un filet de vis acquise avec :

spectromètre incliné

spectromètre vertical

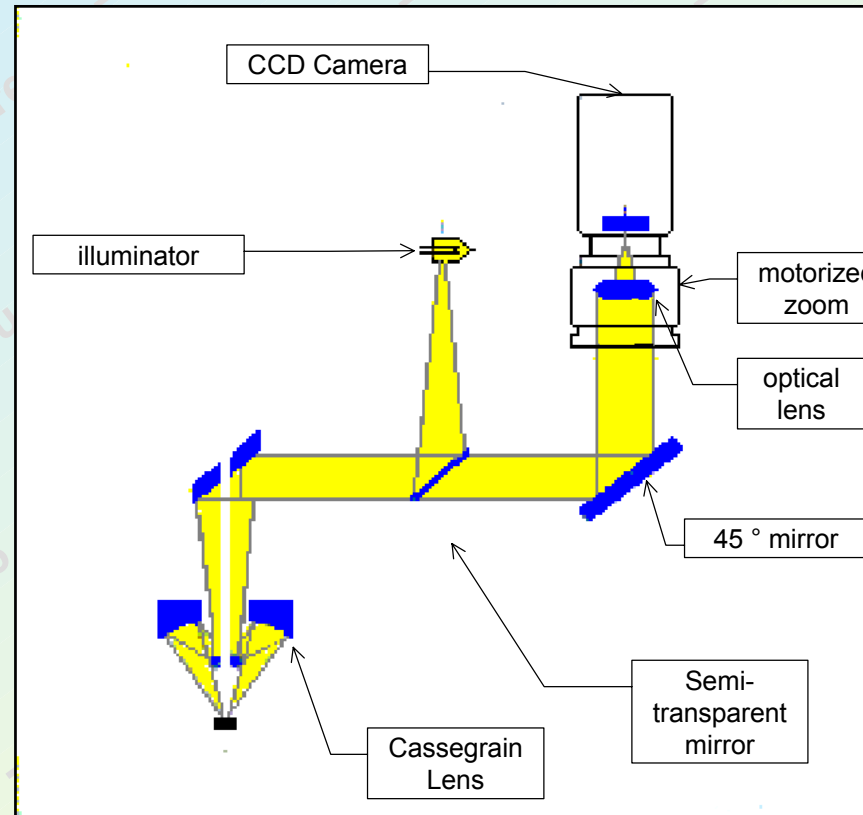


profondeur du filet ~ 0.6 mm

# Réglage précis en $z$ de l'échantillon → point source sur le cercle de focalisation

## Utilisation d'un microscope photonique à faible profondeur de champ

### Image en lumière réfléchie

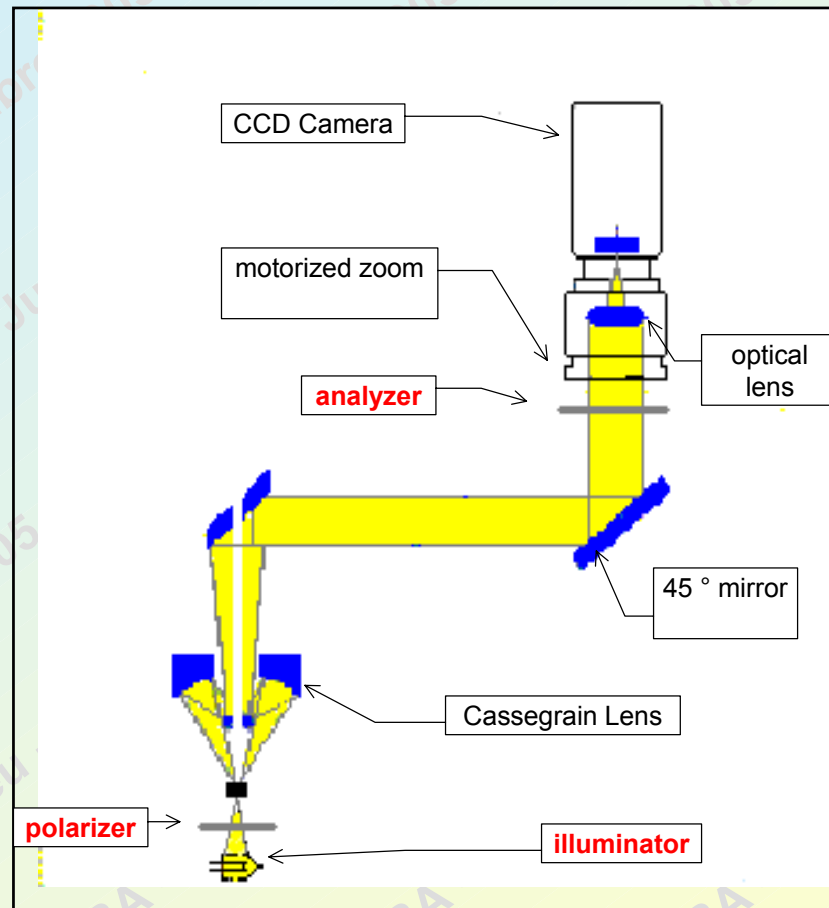


variation continue du grandissement

# Réglage précis en $z$ de l'échantillon → point source sur le cercle de focalisation

## Utilisation d'un microscope photonique à faible profondeur de champ

### Image en lumière transmise



# Le vide dans le spectromètre WDS

- spectromètre

isolé de la chambre  
en vide primaire

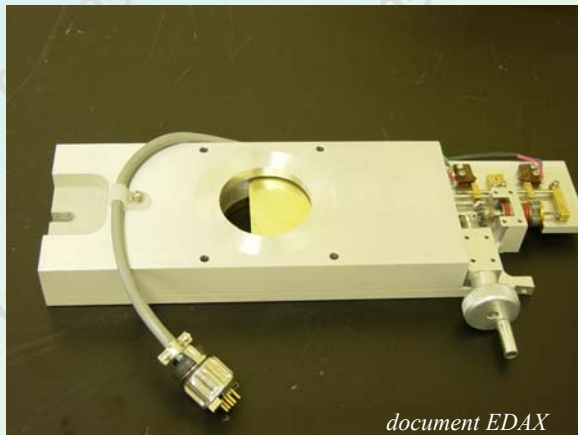
fenêtre spectromètre : basse pression : polypropylène ép. 0,22  $\mu\text{m}$   
haute pression : mylar ép. 6  $\mu\text{m}$

- spectromètre en vide 2<sup>ndaire</sup>, pas de fenêtre de séparation

Limiter l'absorption du ray<sup>t</sup> X

Amener le cristal vers l'intérieur de la chambre

## Vanne d'isolation chambre-spectromètre

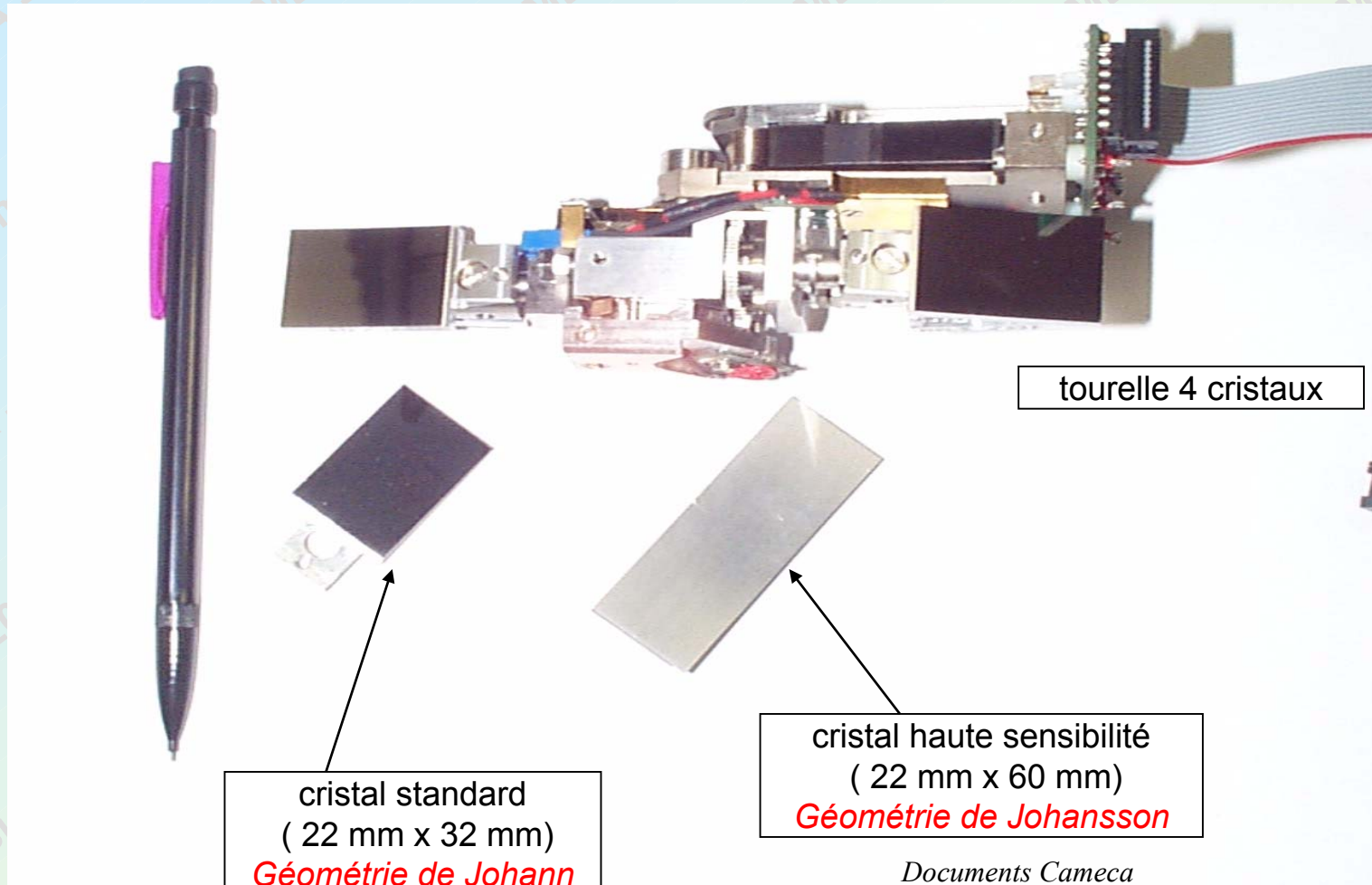


## AUGMENTER LE NOMBRE DE PHOTONS COLLECTES :

- cristaux de grande dimension
- spectromètre avec cercle de Rowland de faible rayon
- optique de collimation des RX

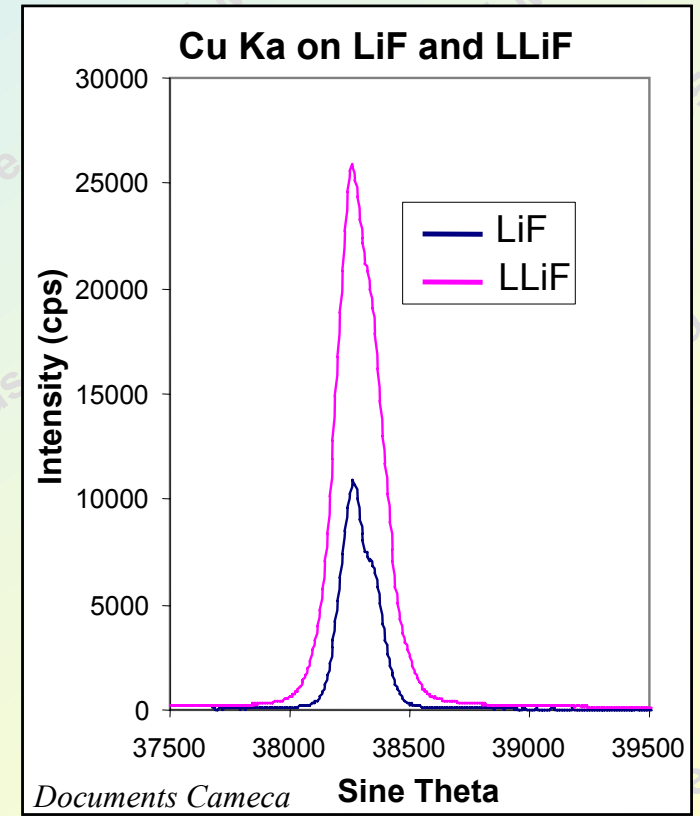
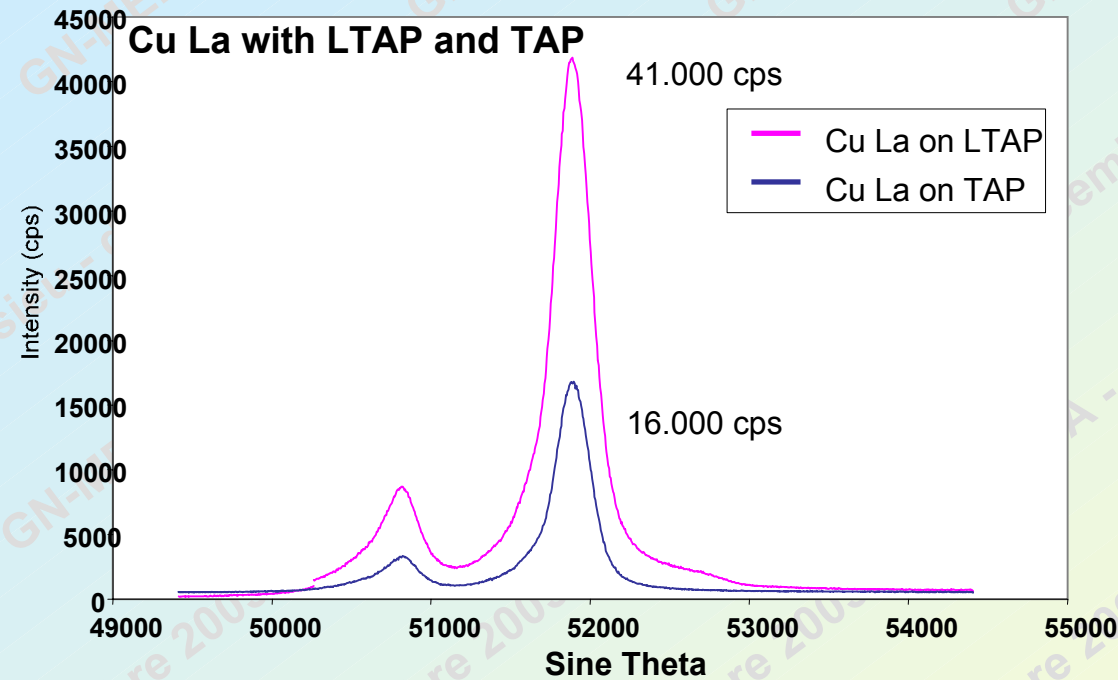
# Spectrométrie WDS : développements technologiques récents

- cristaux de grande dimension (haute sensibilité)



# Spectrométrie WDS : développements technologiques récents

- cristaux de grande dimension (haute sensibilité)



# Spectrométrie WDS : développements technologiques récents

- spectromètre avec cercle de Rowland de faible rayon

spectromètres standard :

R = 210 mm

R = 160 mm

R = 140 mm

spectromètre 'haute sensibilité' : R = 100 mm  $\Rightarrow$   $\uparrow$  angle solide de collection des RX

Spectro. R=100 mm  
cristaux 16mm x 32 mm  
Montage Johansson

Spectro. R=140 mm  
cristaux 12 mm x 25 mm  
Montage Johann

	2d (nm)	6 C	14 Si	22 Ti	30 Zn	38 Sr	46 Pd	54 Xe	62 Sm	70 Yb	78 Pt	86 Rn
<b>TAP</b>	2.576	8O	15P	24Cr	41Nb	46Pd	79Au					
	2.576	9F	13Al	24Cr	35Br	47Ag	70Yb					
<b>PET</b>	0.8742	13Al	25Mn	36Kr	65Tb	70Yb						
	0.8742	14Si	22Ti	37Rb	56Ba	72Hf						
<b>LIF</b>	0.4027	19K	37Rb	48Cd								
	0.4027	20Ca	31Ga	50Sn	79Au							

K $\alpha,\beta$ 
L $\alpha,\beta$ 
M $\alpha,\beta,\gamma$

*Documents Jeol*

SP 'haute sensibilité'  $\rightarrow$  limitations pour les faibles valeurs de  $\theta$  (L trop faible)  
 $\rightarrow$  gamme d'analyse réduite p.r. SP R=140mm

$\sin \theta = L/2R$     $\lambda = d.L/R$   
**L** : distance source-cristal

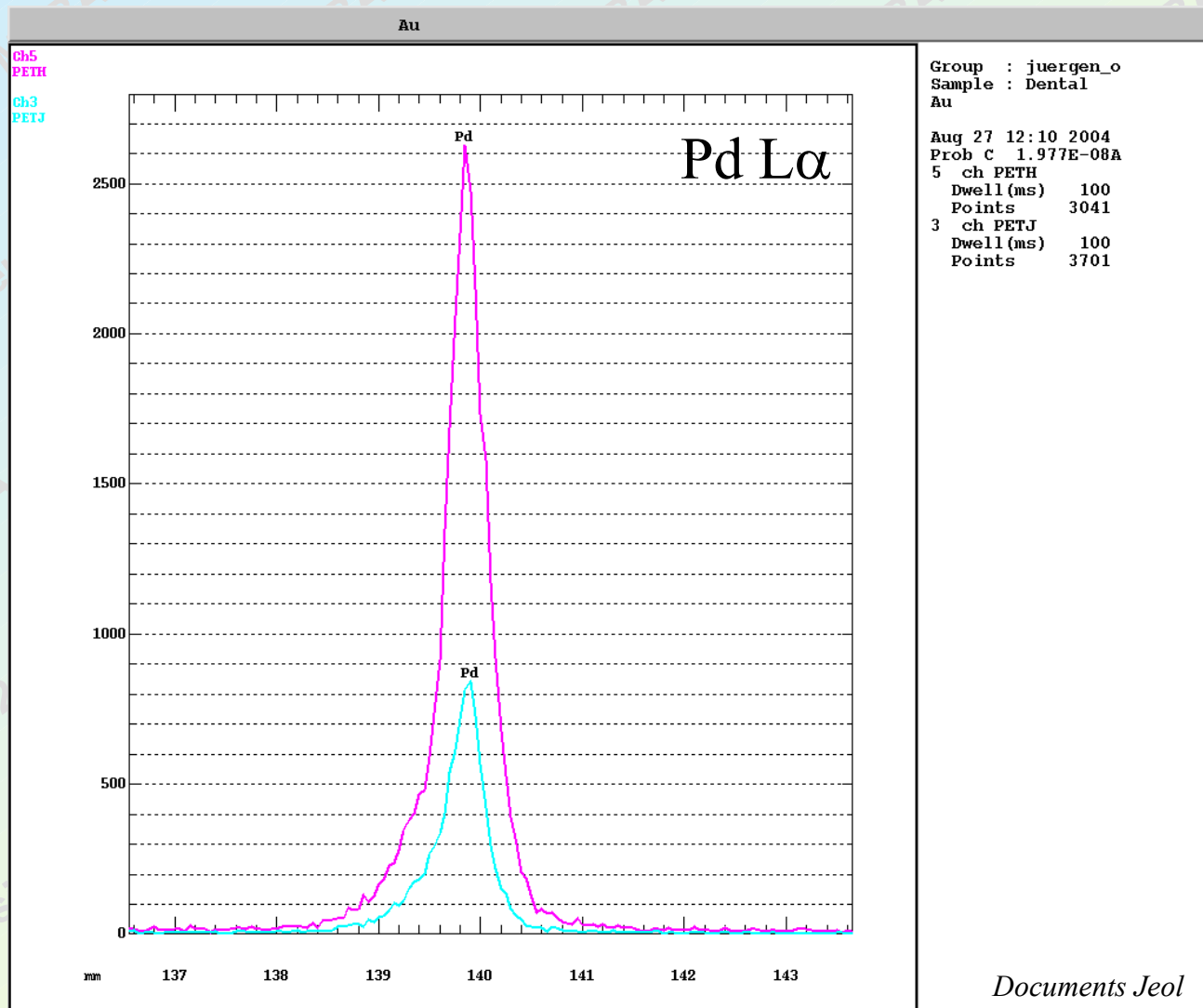
$\Delta \lambda \leftrightarrow \Delta L$  plus faible avec SP 'haute sensibilité'

# Spectrométrie WDS : développements technologiques récents

- spectromètre avec cercle de Rowland de faible rayon

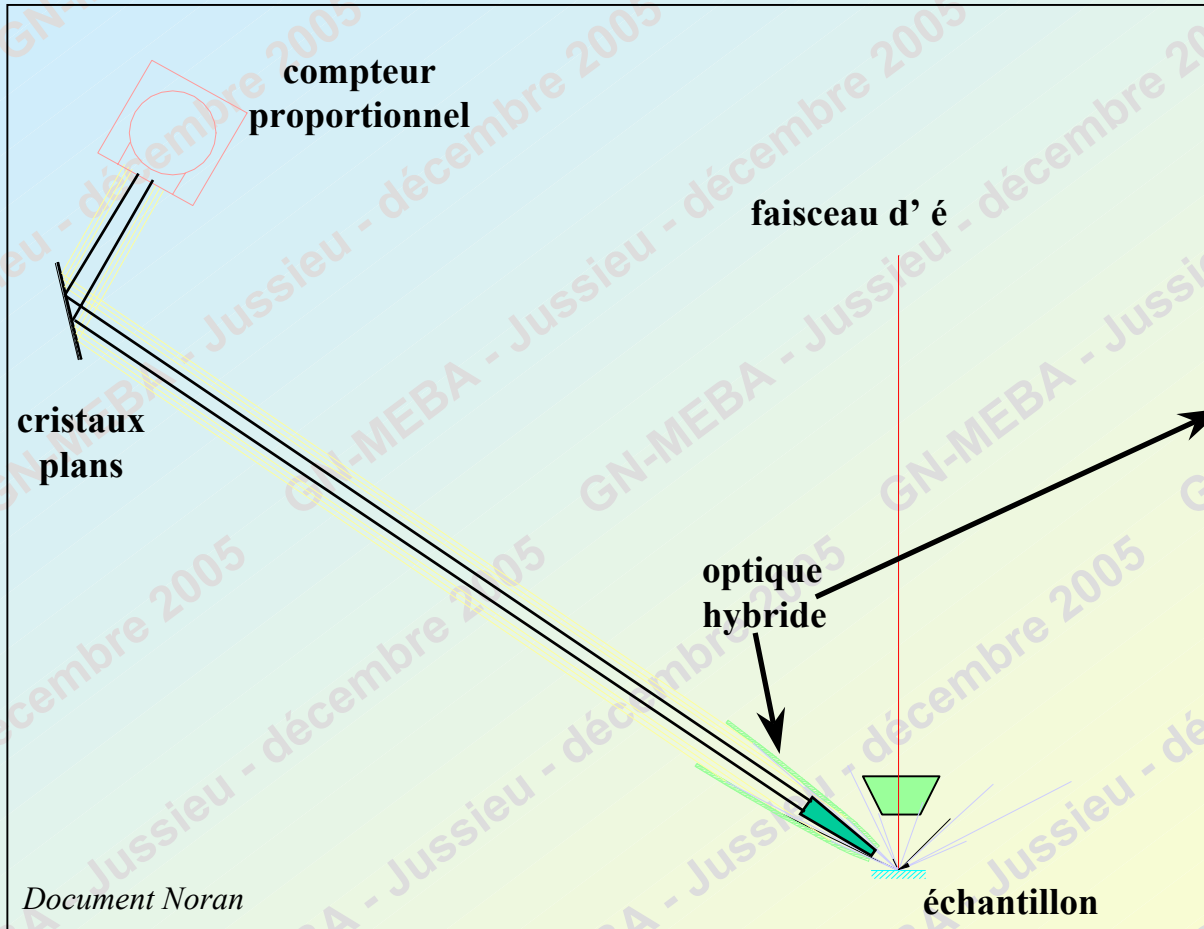
Spectro. R=100 mm  
cristaux 16mm x 32 mm  
Montage Johansson

Spectro. R=140 mm  
cristaux 12 mm x 25 mm  
Montage Johann



# Spectrométrie WDS : développements technologiques récents

- optique de collimation des RX



distance source-cristal : 20 mm

# Spectrométrie WDS : développements technologiques récents

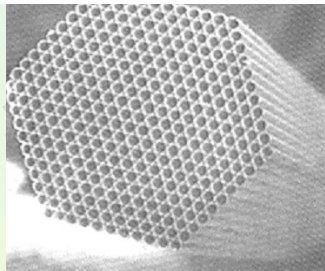
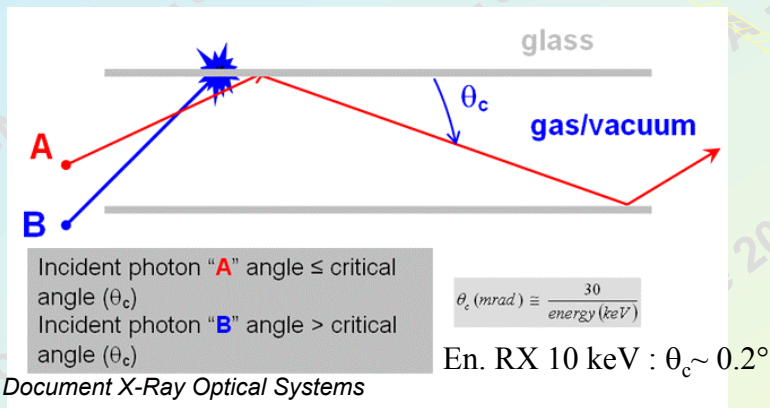
## • optique de collimation des RX



3 cônes co-axiaux emboîtés  
(En. RX : 0.2 à 2 keV)

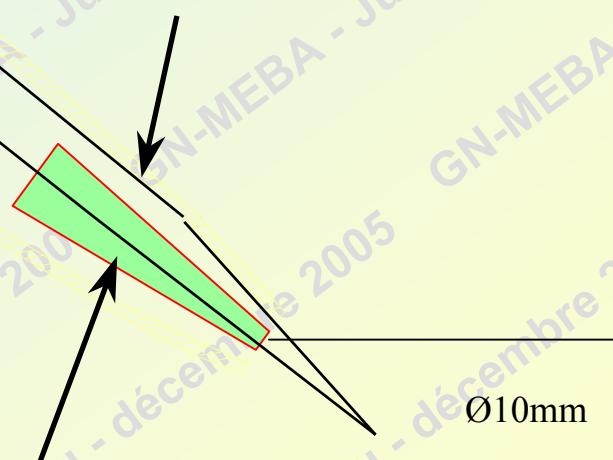
$\theta_c \downarrow$  quand En. RX  $\uparrow$

Données Parallax Research :  
O K $\alpha$  525 eV  $\Omega=160$  msr.  
2400 eV  $\Omega=86$  msr.

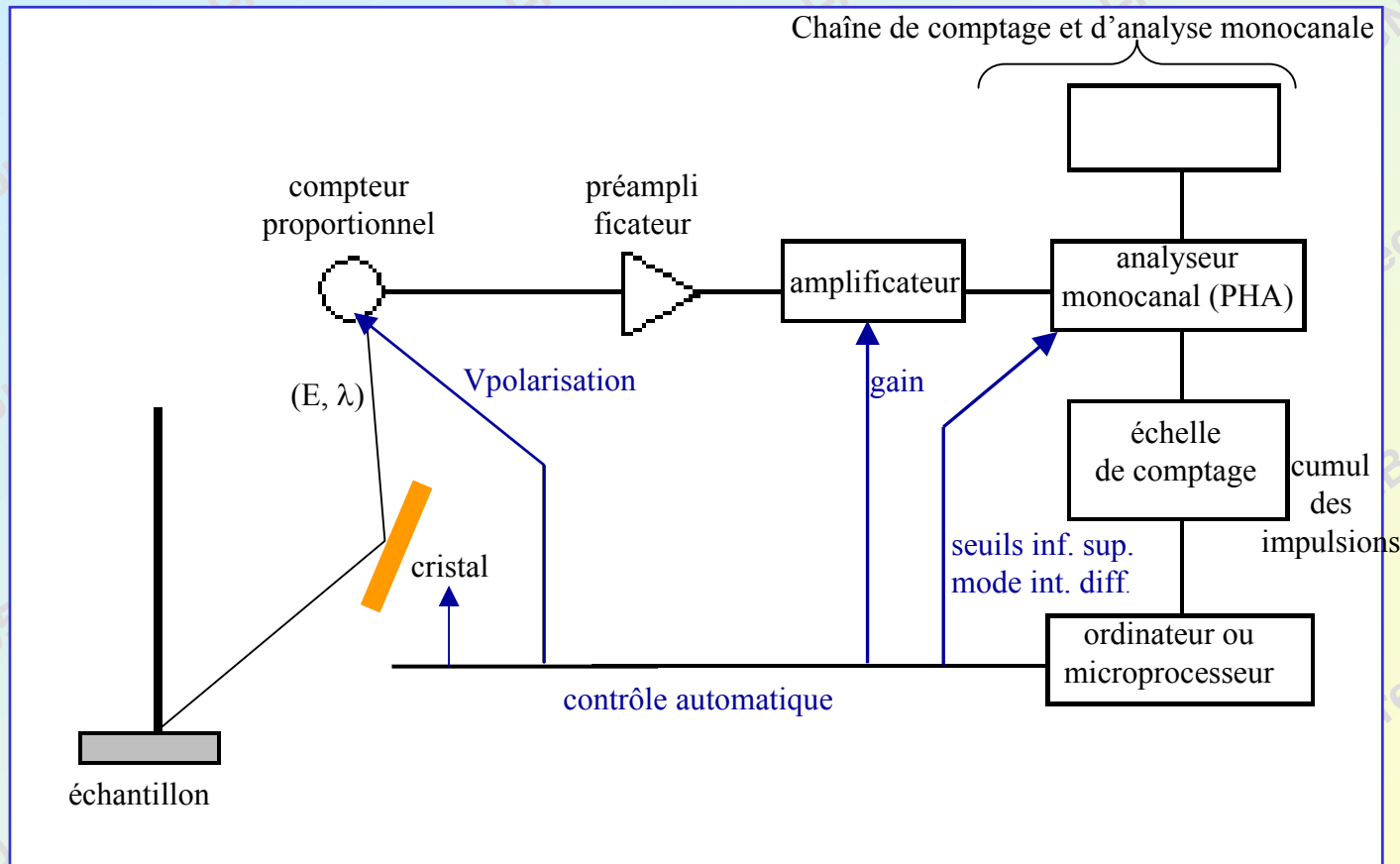


optique polycapillaire en verre  
(En. RX :  $\rightarrow$  12 keV)

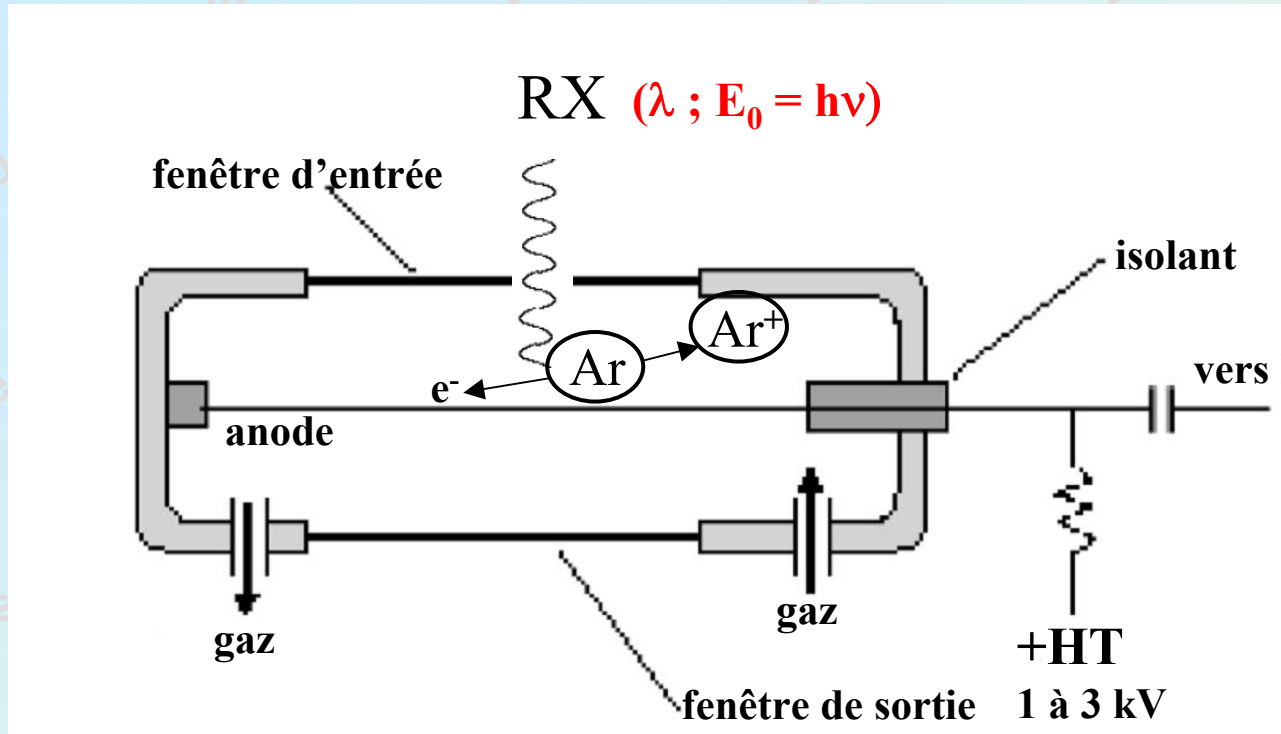
En. RX  $>$  2 keV :  $\Omega \sim 10$  msr.



# Spectromètre à dispersion de longueur d'onde WDS



# Le compteur proportionnel à remplissage gazeux



$$Q_{\text{collectée}} \propto E_0$$



excitation

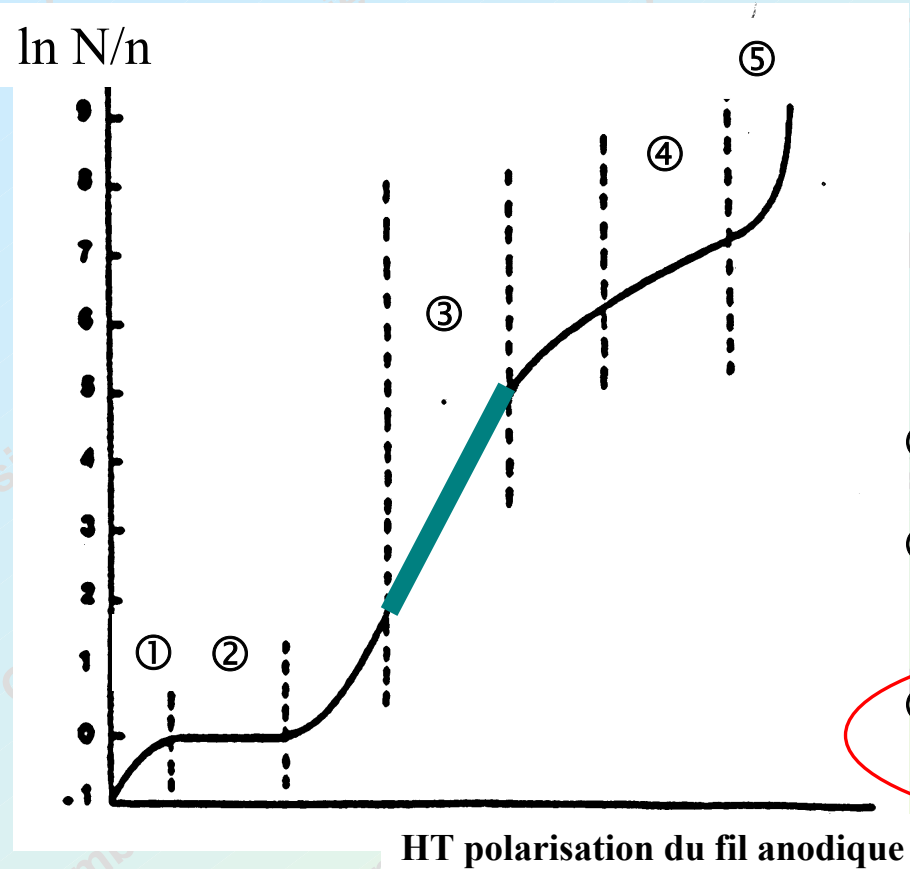
$\varepsilon$  : création ion<sup>+</sup>/e<sup>-</sup> (Argon) = 28 eV

En. libérée dans gaz pour l'ioniser =  $E_0$

Pour un photon X : nbre. moyen de paires ion<sup>+</sup>/e<sup>-</sup> =  $n = E_0/\varepsilon$

Mn K $\alpha$  (E=5.89 keV),  $\varepsilon(\text{Ar}) \Rightarrow N_{e^- \text{ collectés}} = 210$

# Le compteur proportionnel à remplissage gazeux - régimes de fonctionnement



$$Q_{\text{collectée}} = N.e = A.n.e = A.e.E_0/\varepsilon$$

$A$  = coefficient d'amplification du gaz

① : pas de charge collectée (recombinaison des paires  $\text{ion}^+/\text{e}^-$ )

② : totalité des charges collectées

→ Gain = 1

③ : effet d'avalanche

→ REGIME DE PROPORTIONNALITE

→ Gain max. =  $A = 10^4$

④ : amplitude du signal indépendante de  $E_0$

⑤ : décharge permanente

→ destruction du compteur possible

# Impulsions délivrées par le compteur proportionnel à remplissage gazeux

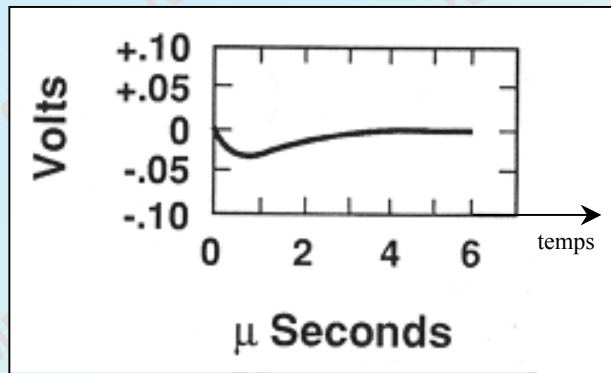
Un photon entrant :

→ chute rapide du potentiel au fil anodique :  $V_{\max} = Q_{\text{collectée}} / C = N \cdot e / C = A \cdot n \cdot e / C = A \cdot e \cdot E_0 / C \cdot \epsilon$   
(impulsion)

A = coefficient d'amplification du gaz, C = capacité du fil anodique

→ collecte rapide des  $e^-$  sur l'anode (200-300 ns)

impulsion à la sortie du préamplificateur

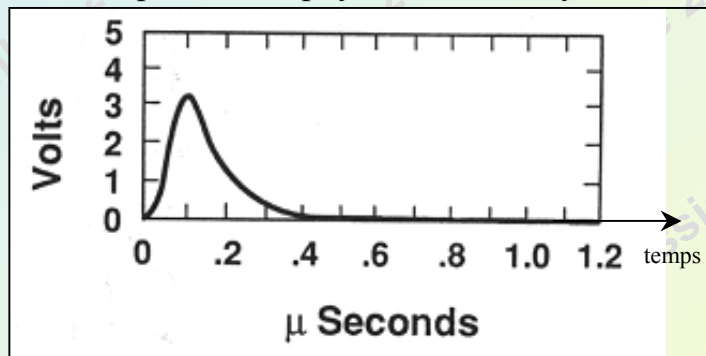


1 photon Mn  $K\alpha \Rightarrow 210$  paires  $Ar^+ / e^-$

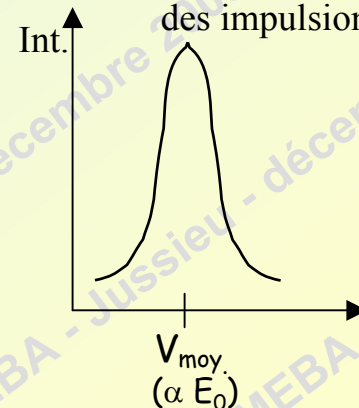
Gain =  $A = 10^4$   
 $e = 1.6 \times 10^{-19}$  C.  
 $C_{\text{détecteur}} = 10^{-10}$  F.

$$V_{\max} = (210 \times 10^4) \times (1.6 \times 10^{-19}) / 10^{-10} = 3.4 \text{ mV}$$

en sortie de l'amplificateur :  
impulsion amplifiée et mise en forme



Photons d'énergie  $E_0$  :  
répartition gaussienne de l'amplitude  
des impulsions



$\text{pos}^\theta$ .  $\theta_B$  du monochromateur fixe

# Types de compteur proportionnel à remplissage gazeux

## Compteur à flux gazeux

gaz : Ar - CH<sub>4</sub>

Basse pression ( 1 atm.)

Haute pression ( 2-3 atm.) → meilleur rendement

- fenêtre d'entrée

Basse pression : polypropylène ép. 0.33 μm + Al ép. 10 nm.

Haute pression : beryllium ép. 25 μm

## Compteur scellé

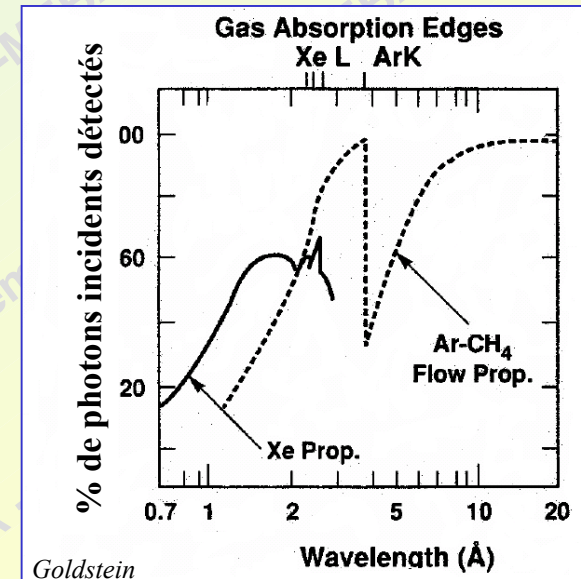
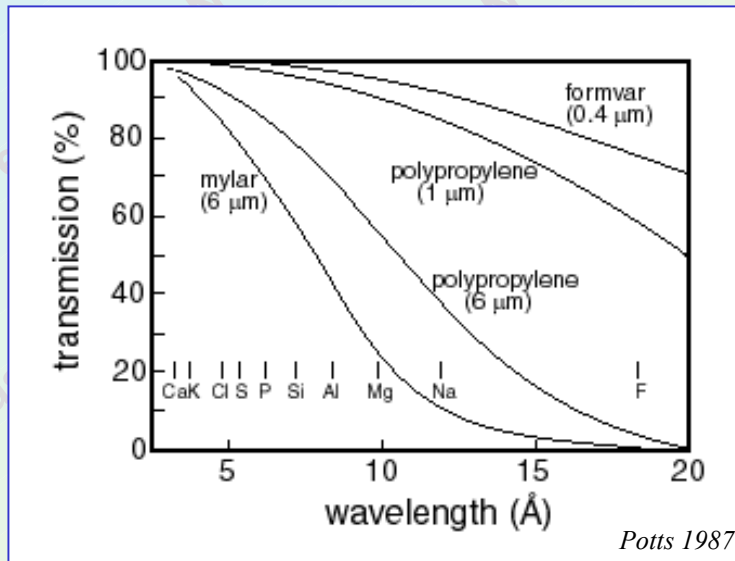
gaz : Xe

P = 1 atm.

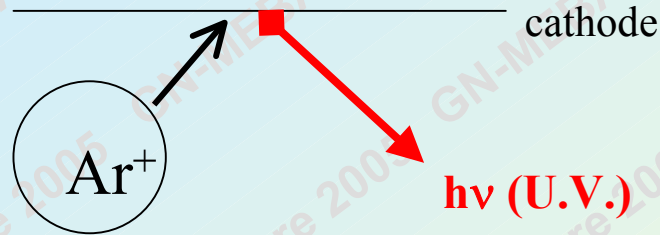
- fenêtre d'entrée  
beryllium

- ray<sup>†</sup> X de plus forte énergie

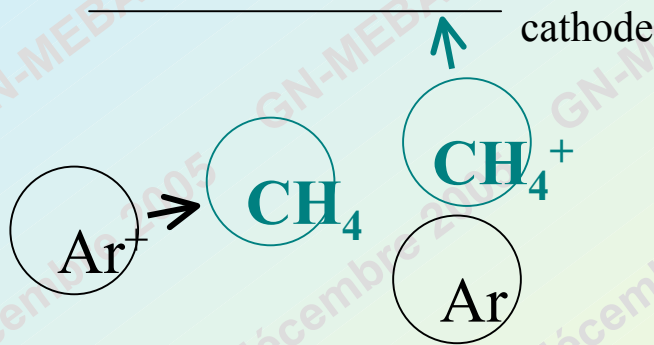
Fenêtre compteur → étanche au vide (isoler les enceintes de P ≠)  
→ transparente au ray<sup>†</sup> X  
→ conductibilité électrique dans le compteur



# Régime de fonctionnement proportionnel : limiter l'avalanche dans l'espace et le temps



**Entretien de la décharge !**



**Solution :**  
gaz = Ar + CH<sub>4</sub>

Transfert de la charge  $\oplus$  des ions Ar<sup>+</sup> vers CH<sub>4</sub>

Neutralisation de CH<sub>4</sub> à la cathode  
Excès d'énergie : dissociation de la molécule

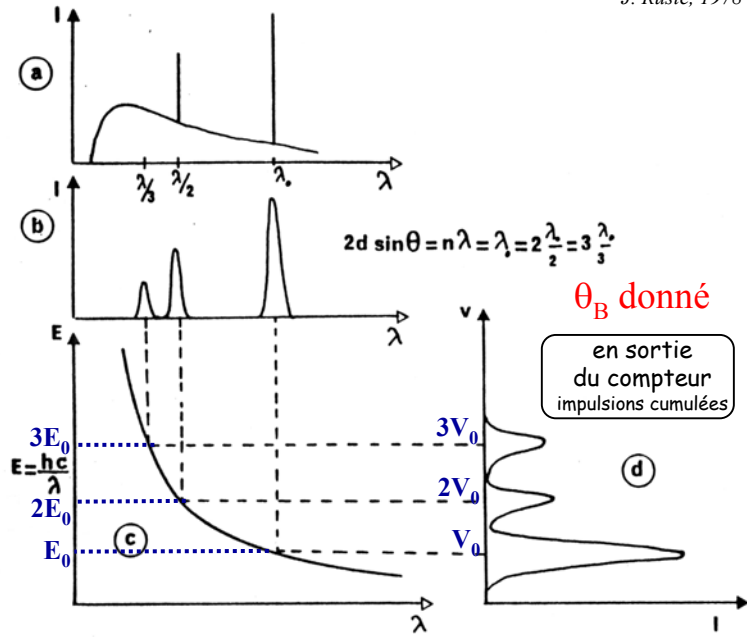
↓  
pas d'émission radiative

Pot. d'ionisation (CH<sub>4</sub>) < Pot. d'ionisation (Ar)

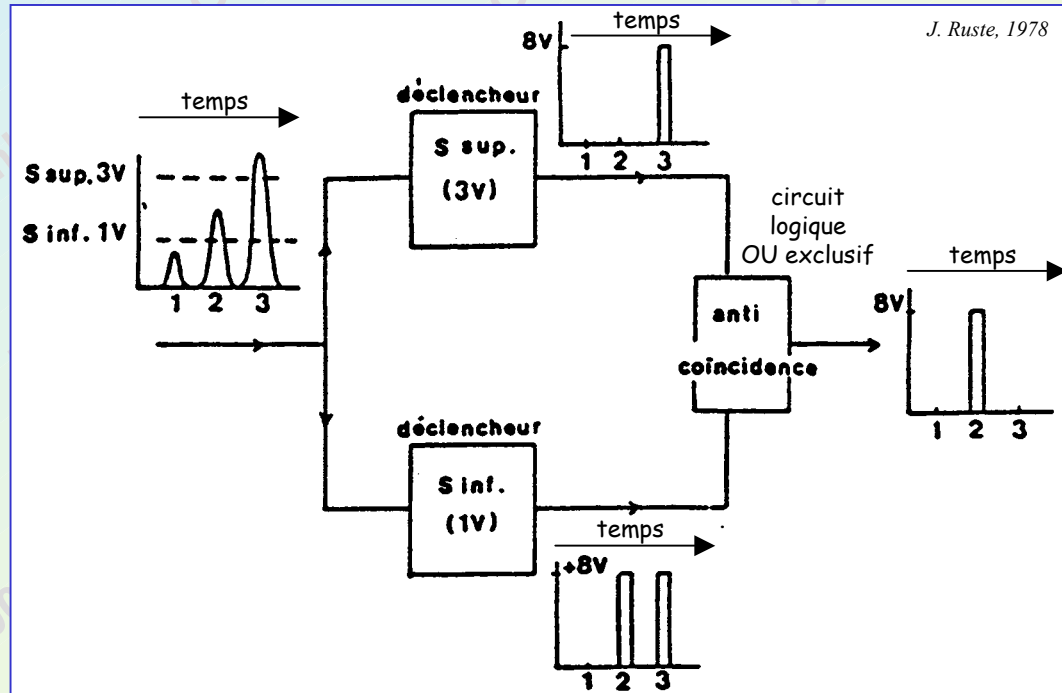
# L'analyseur monocanal (Pulse Height Analyseur)

Eliminer les signaux parasites (bruit électronique, réflexions d'ordre multiple)  
par une sélection d'amplitude des impulsions

J. Ruste, 1978



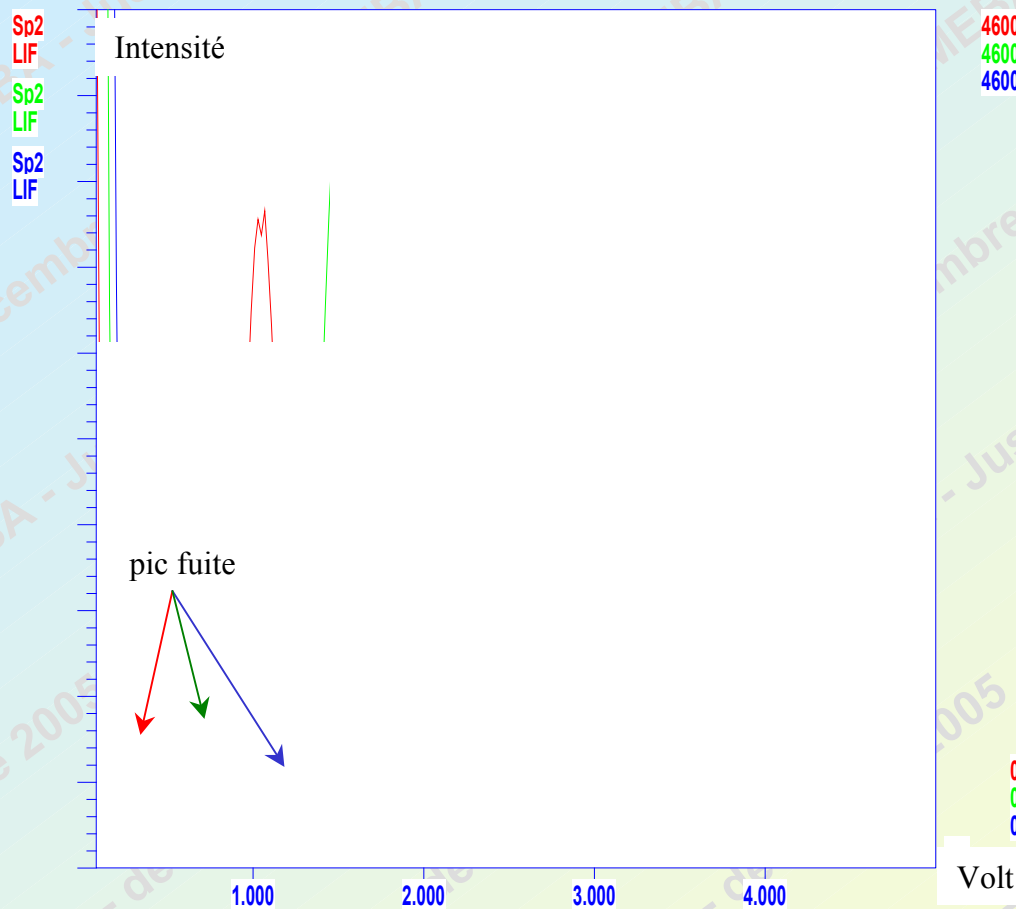
J. Ruste, 1978



régime différentiel : seuil inférieur - seuil supérieur  
(largeur de fenêtre de discrimination)

régime intégral : seuil inférieur

# Visualisation de la répartition énergétique des impulsions



Intensité ( $\theta_B$ ) : signal cumulé entre seuil inférieur et seuil supérieur

# Le pic de fuite

absorption du photon ( $\lambda, E_0$ )  $\Rightarrow$  ionisation du gaz

Désexcitation du gaz par émission Auger :

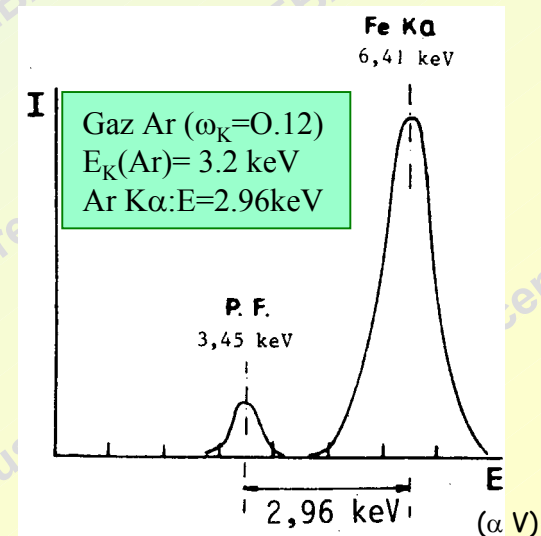
- $\rightarrow$  e<sup>-</sup> Auger créent d'autres paires ion<sup>+</sup>/e<sup>-</sup>
- $\rightarrow$  énergie  $E_0$  intégralement récupérée pour la formation des paires ion<sup>+</sup>/e<sup>-</sup>

absorption du photon ( $\lambda, E_0$ )  $\Rightarrow$  ionisation du gaz

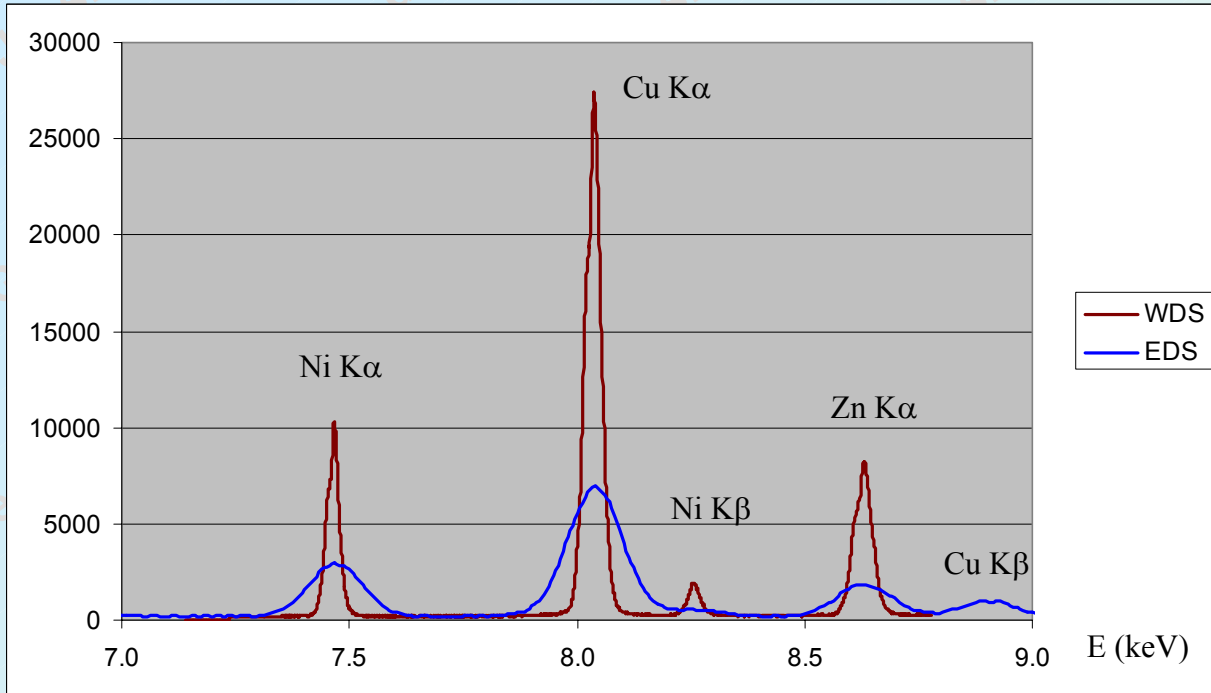
Désexcitation par émission d'une raie caract. du gaz  $E_\alpha$  :

- $\rightarrow$  faible probabilité de réabsorption de la raie qui s'échappe du compteur
- $\rightarrow$  énergie récupérée :  $(E_0 - E_\alpha)$
- $\rightarrow$  pic de fuite

Répartition en amplitude des impulsions  
(pos<sup>o</sup>.  $\theta_B$  du monochromateur fixe)



# Conclusion



échantillon Maillechort

20 keV

EDS : Dét. Ge,  $t=200s$ .

WDS : LiF Sp. HP,  $t=1s./pas$ , 100 nA

## WDS

- Courant de sonde qqs. nA à 1  $\mu m$
- Taux de comptage 50.000 cps/s sur raie
- Resolution fonction du cristal  
LiF Mn K $\alpha$  (15 eV)  
PC2 C K $\alpha$  (15 eV)
- Rapport Pic/Fond continu très bon
- Limite de détection < 100 ppm (0.01 poids %)