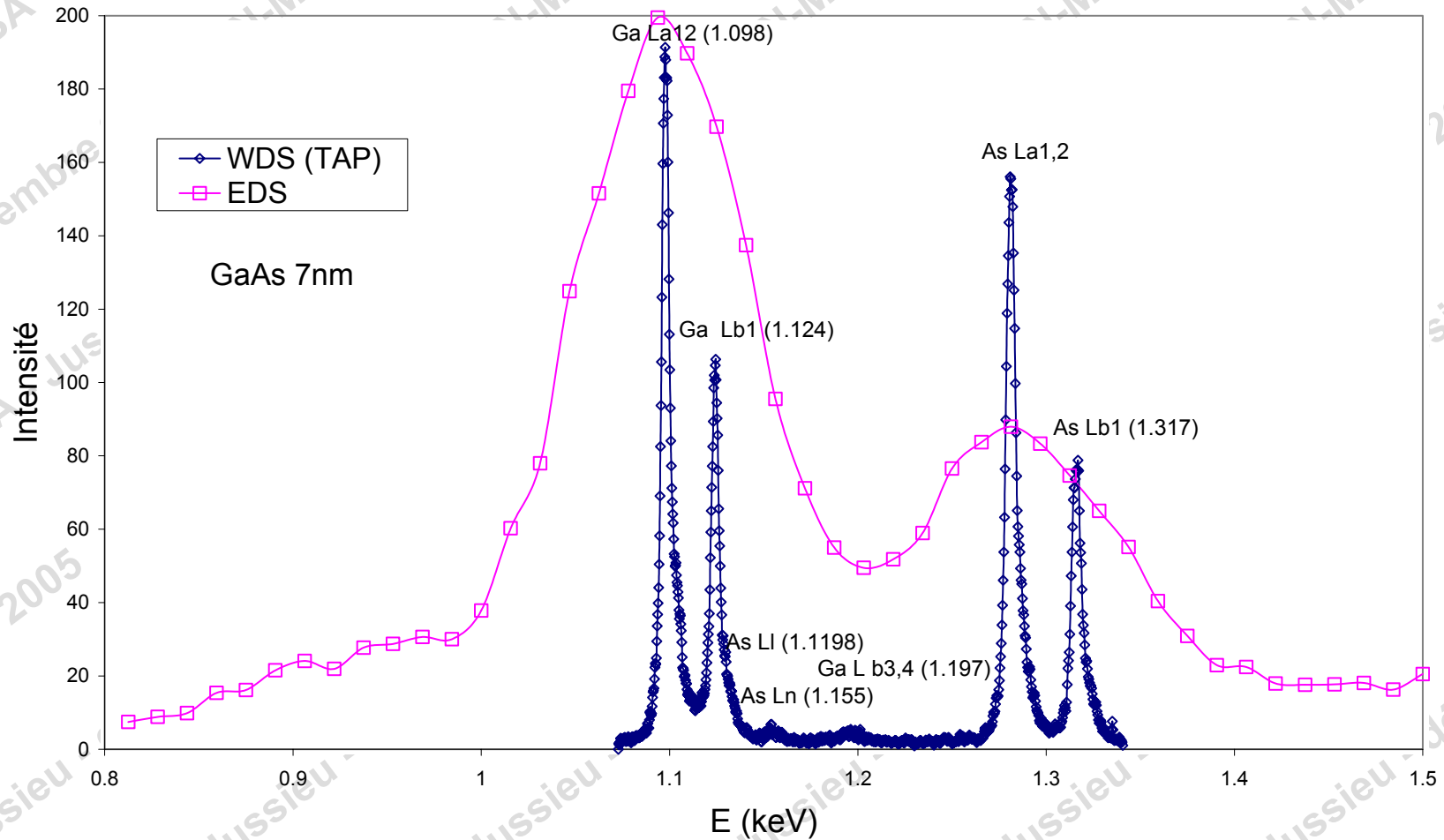
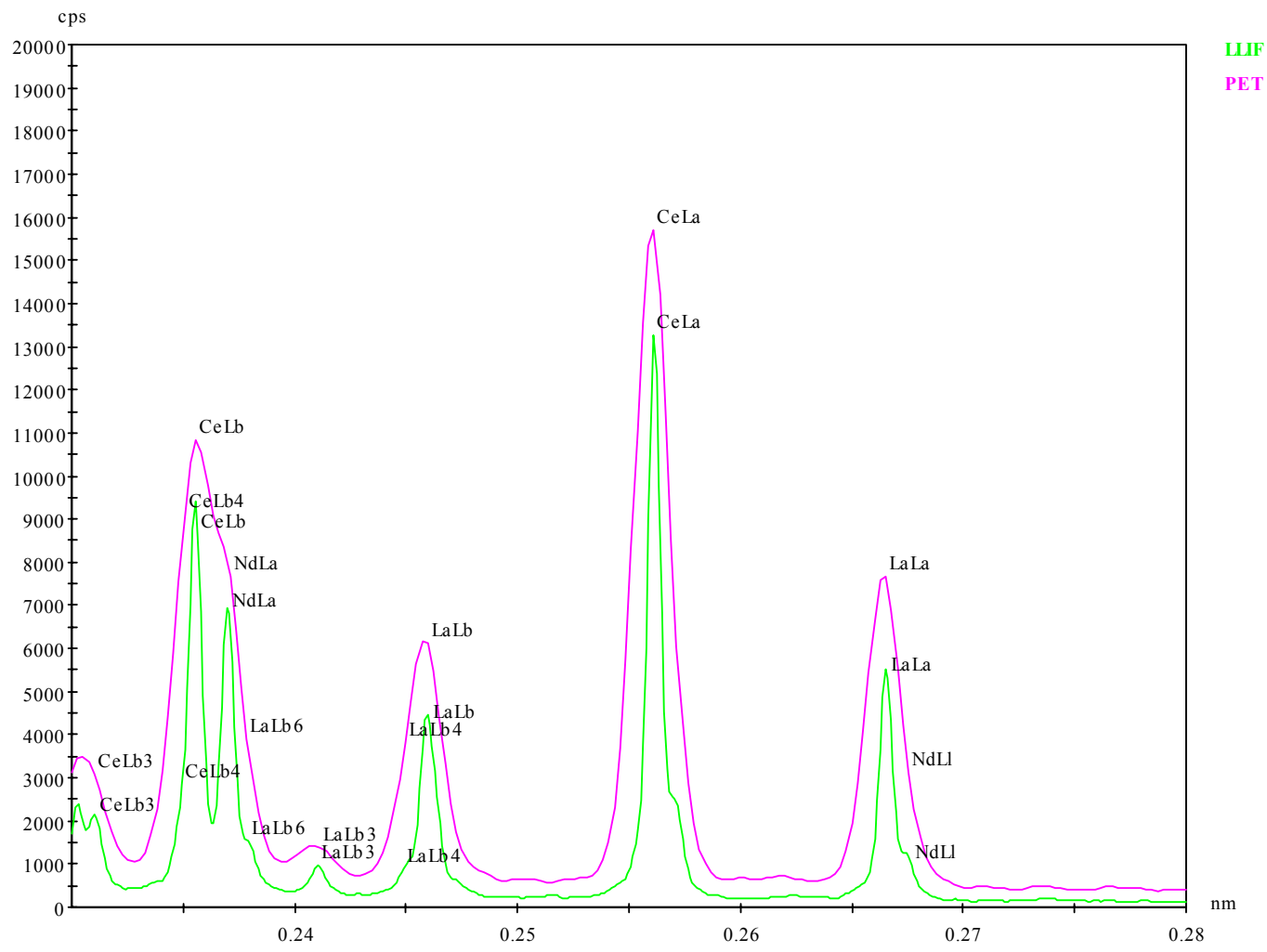


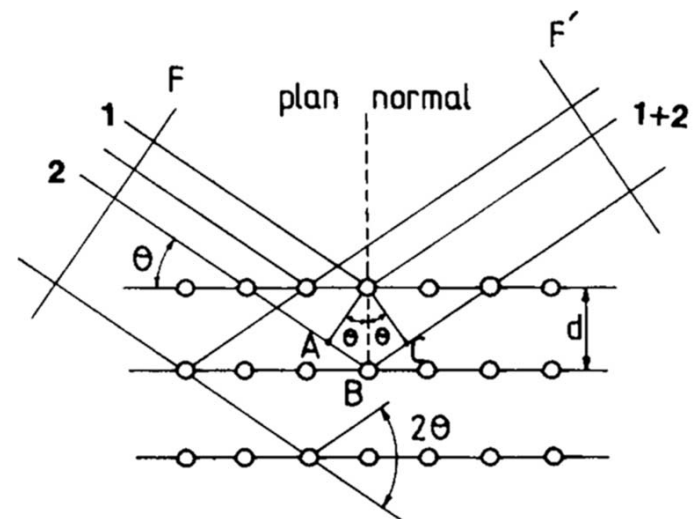
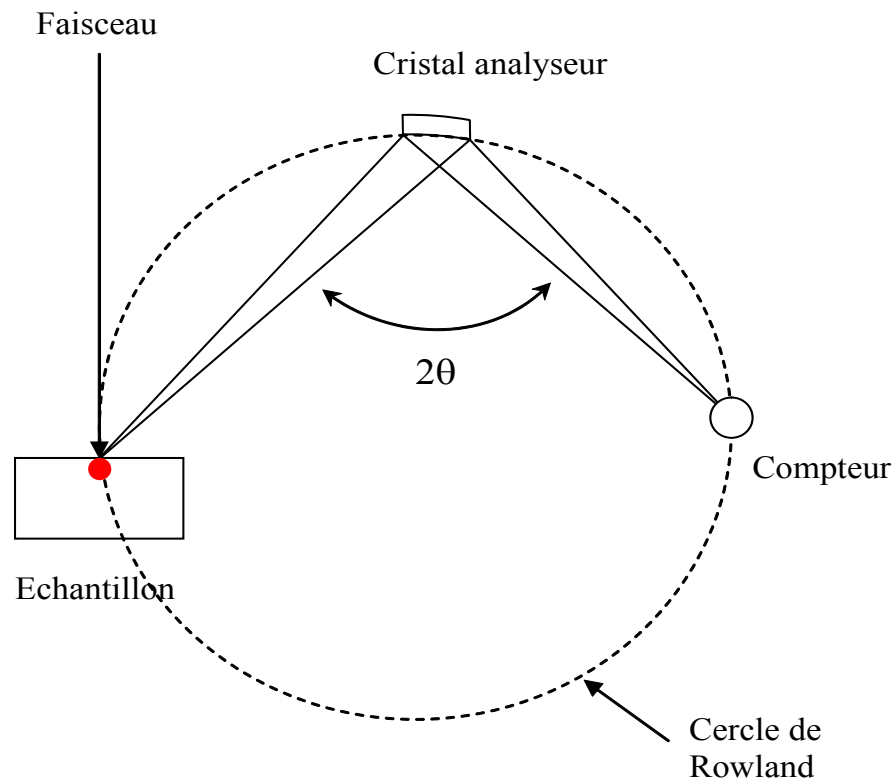
Le Traitement des Spectres WDS en Microanalyse X par Sonde Electronique



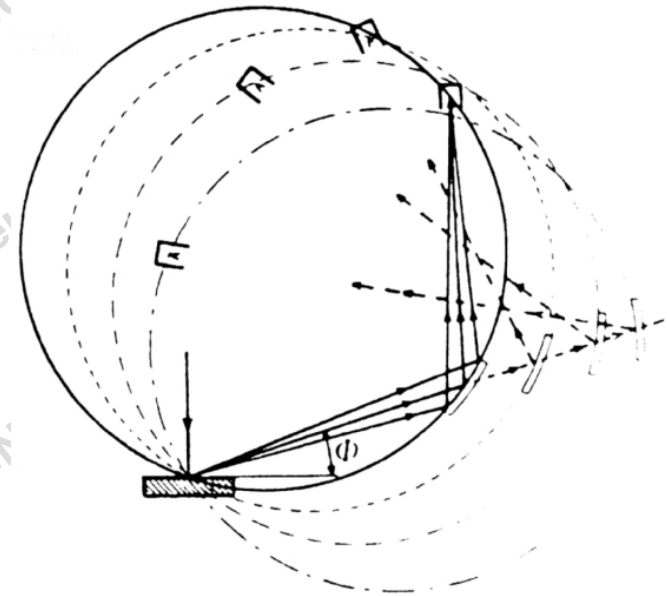
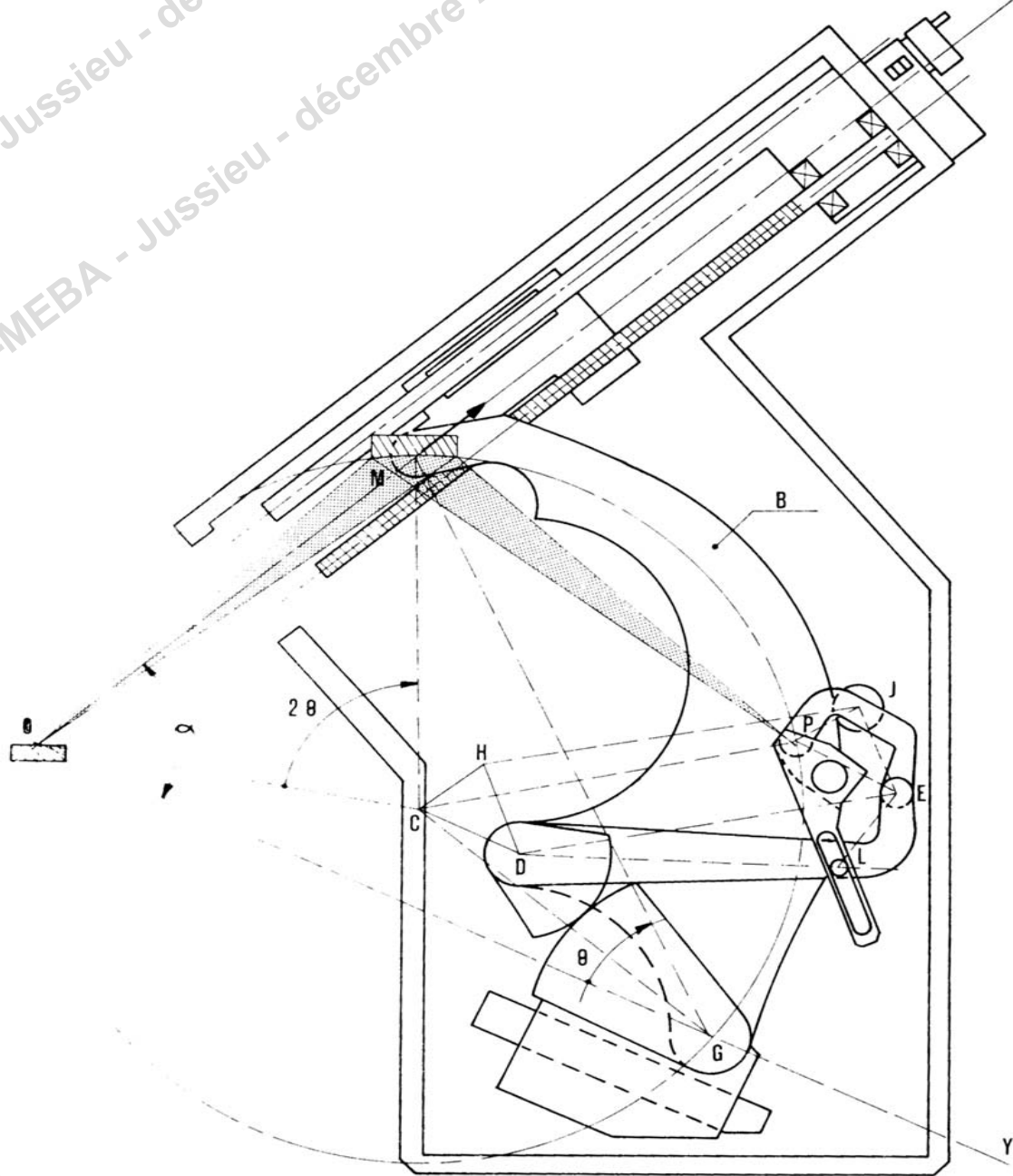


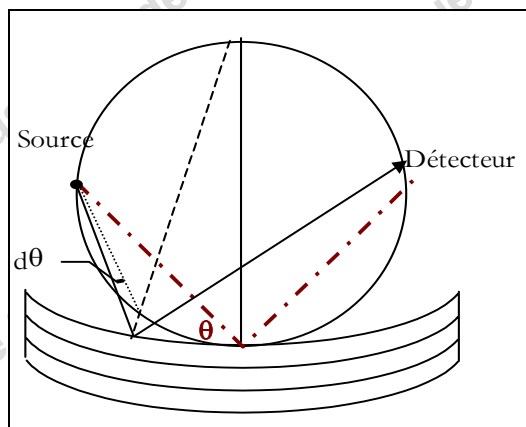
Le Traitement des Spectres WDS en Microanalyse X par Sonde Electronique

- Rappel de la Technique WDS
- Acquisition des Spectres WDS
- Exemples Concrets de la Spectrométrie WDS
- Traitements des Spectres WDS
- Simulation de Spectres WDS.

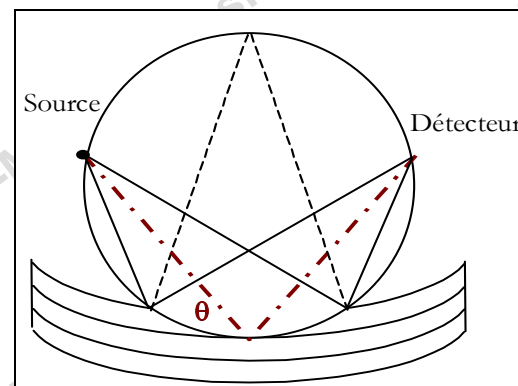


$$n\lambda = 2d \sin(\theta)$$





montage de Johann

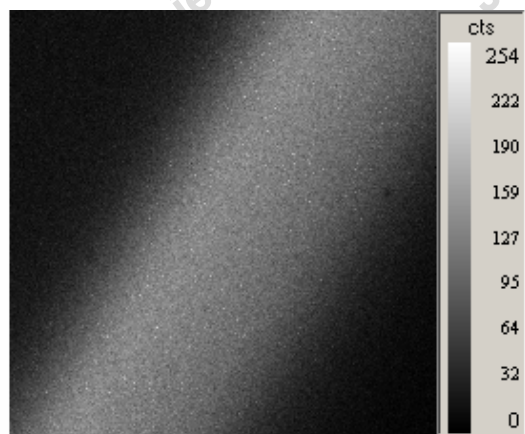


montage de Johansson

Cristaux utilisés en WDS en fonction des raies α et β des éléments à analyser. ⁽¹⁾Fluorure de Lithium, ⁽²⁾Pentaérythriol $C_5H_{12}O_4$, ⁽³⁾Phtalate Acide de Thallium $C_8H_5O_4Tl$, ⁽⁴⁾domaine d'analyse calculé pour un angle de Bragg compris entre 13° et 55° .

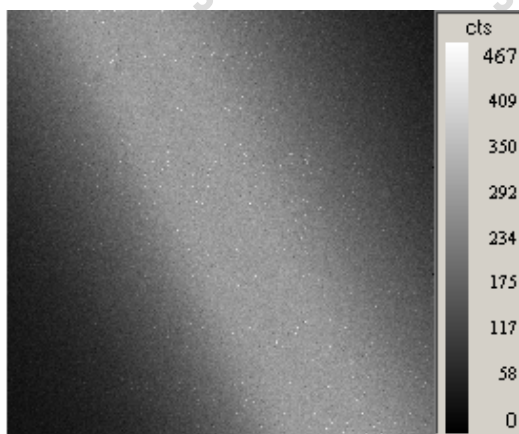
Nom du Cristal	2d (nm)	Domaine d'analyse ⁽⁴⁾		Raies X analysables (ordre 1)		
		Longueur d'onde (nm)	Energie (keV)	Raie K	Raie L	Raie M
LiF ⁽¹⁾	0.4026	0.08 à 0.33	14.76 à 3.75	Sc à Sr	Te à U	X
PET ⁽²⁾	0.874	0.18 à 0.72	6.81 à 1.73	Si à Fe	Sr à Ho	W à U
TAP ⁽³⁾	2.575	0.54 à 2.11	2.31 à 0.59	F à P	Mn à Mo	La à Hg
PC1(W/Si)	6.100	1.83 à 4.42	0.68 à 0.28	C, N, O, F	K à Ni	La à Ce
PC2 (Ni/C)	9.500	2.36 à 6.74	0.53 à 0.19	B, C, N, O	S à Cr	X
PC3 (Mo/B ₄ C)	14.000	3.10 à 11.62	0.40 à 0.10	Be, B	Si à Sc	X

1



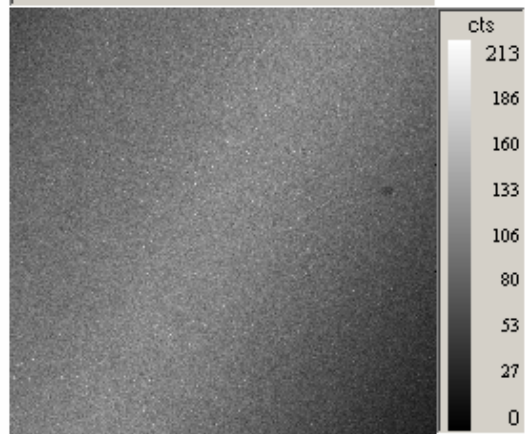
200. μ m Si Ka

2



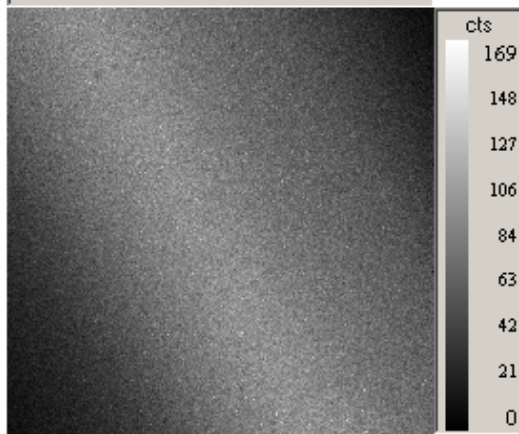
200. μ m Ca Ka

4

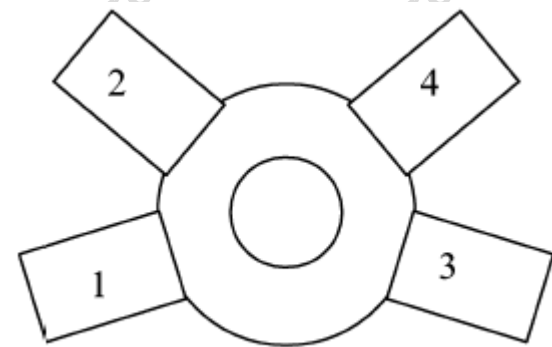


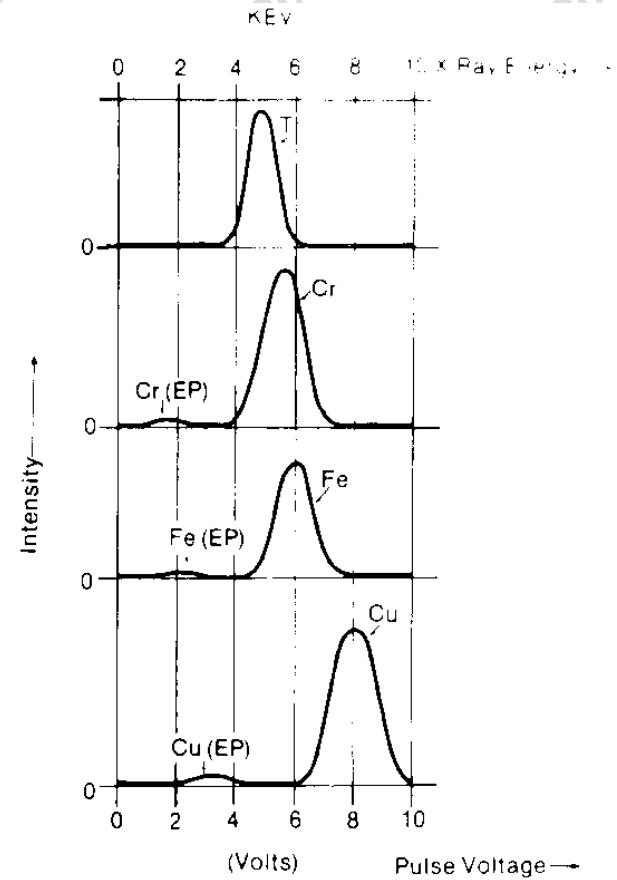
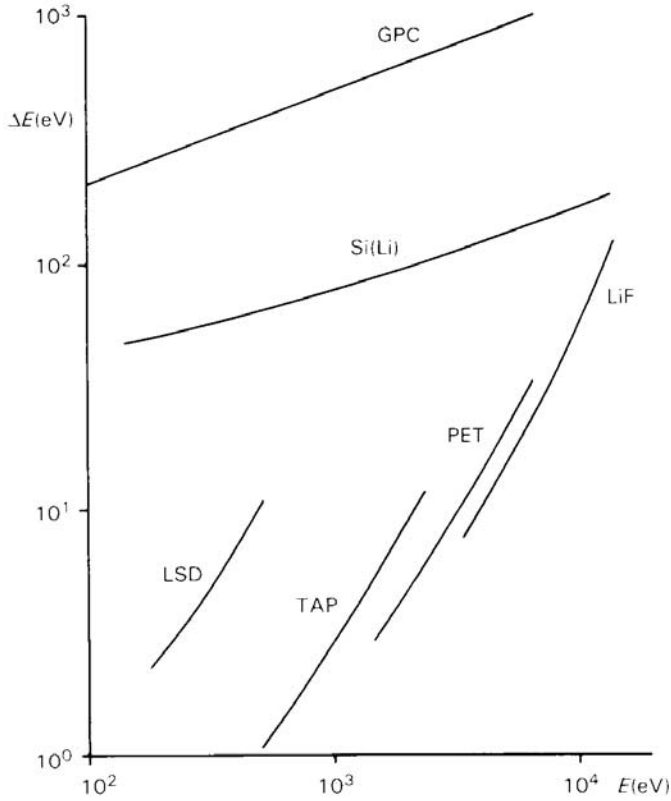
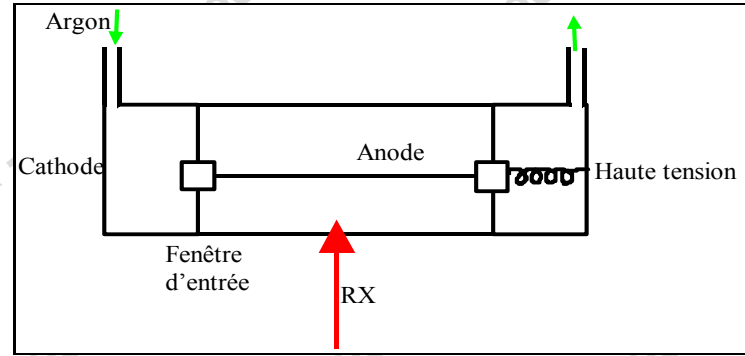
200. μ m Fe Ka

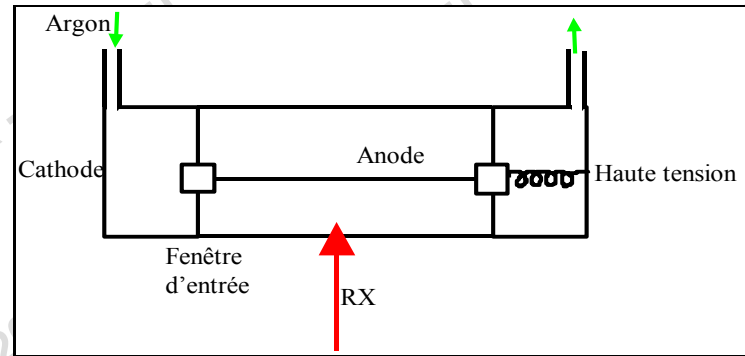
3



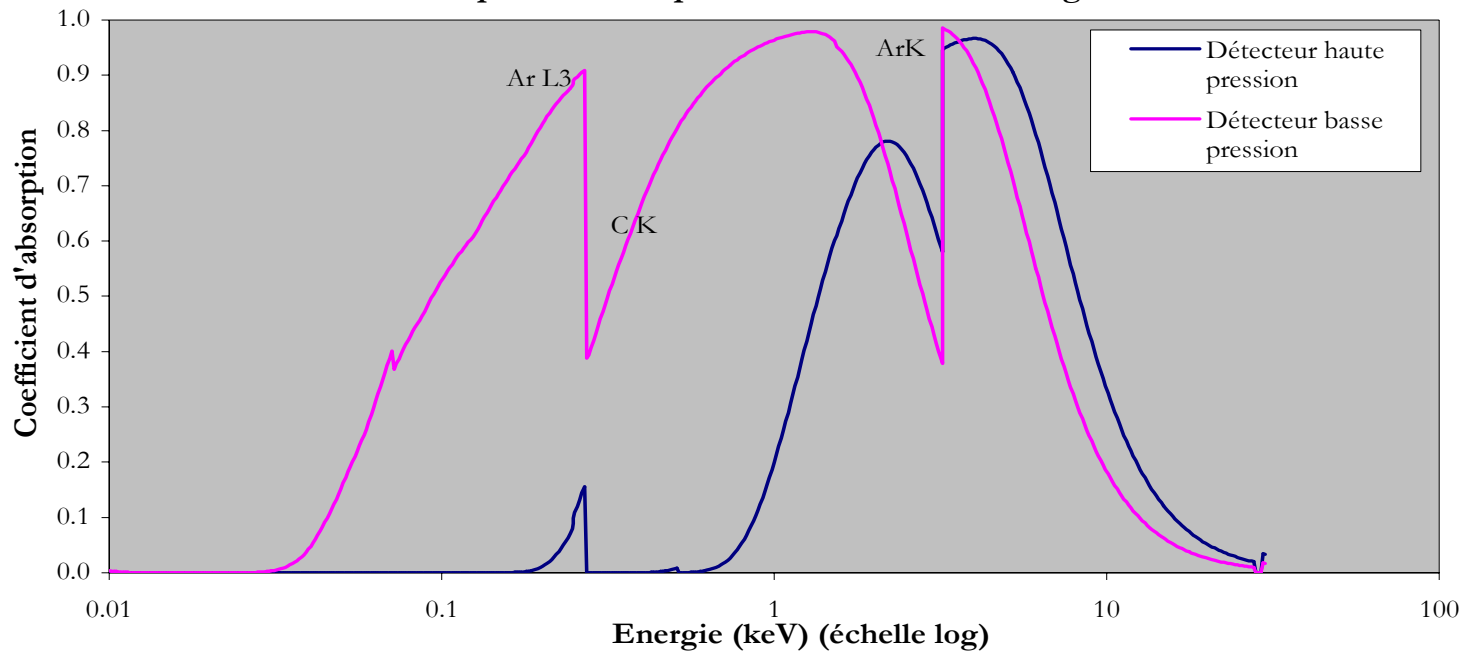
200. μ m Ca Ka

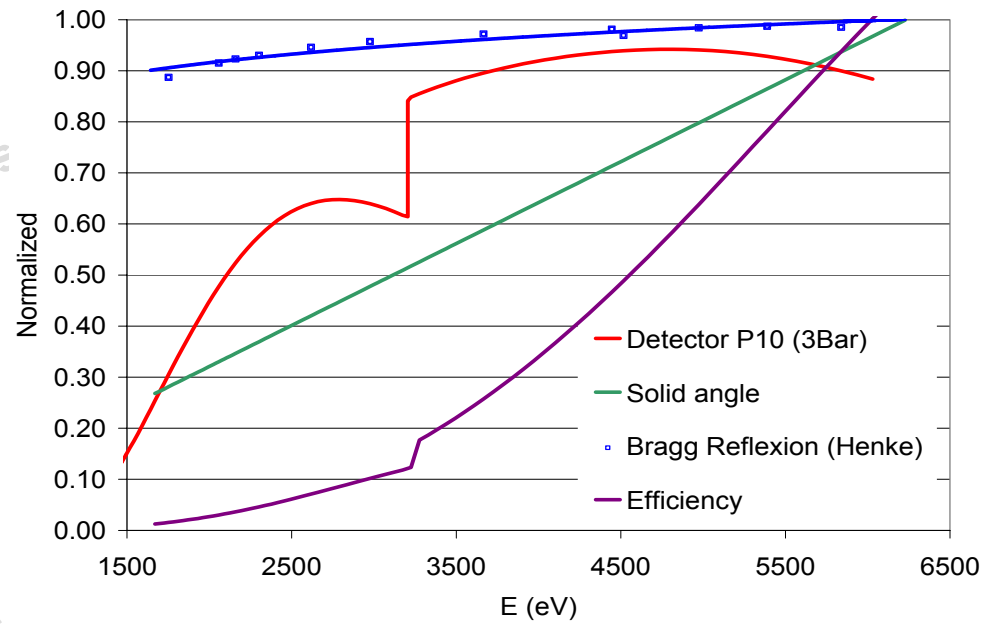
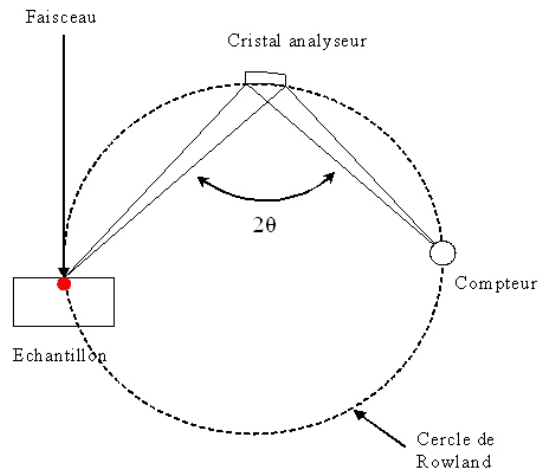




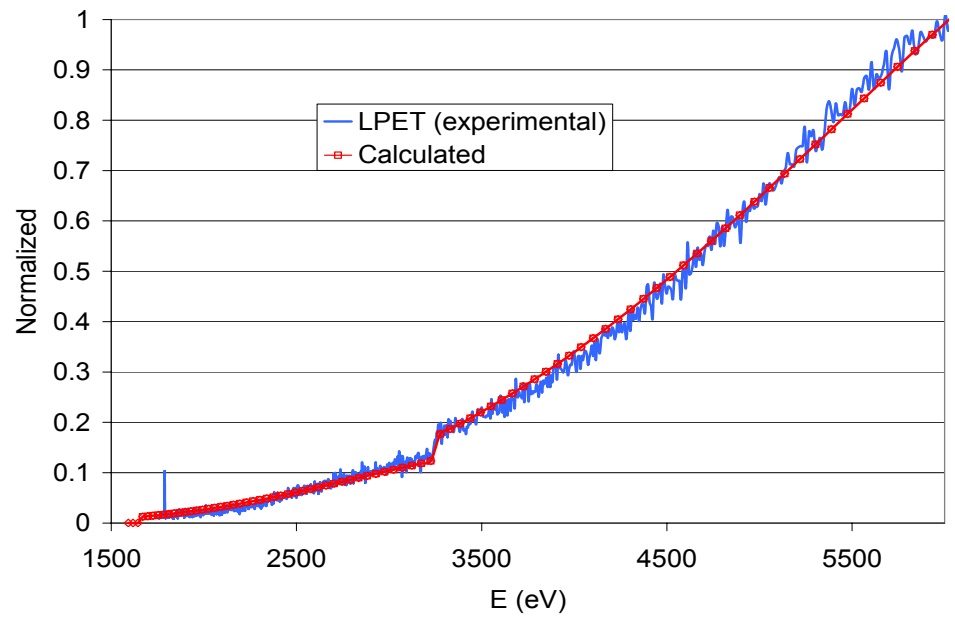


Absorption du compteur en fonction de l'énergie





LPET Spectrometer Efficiency

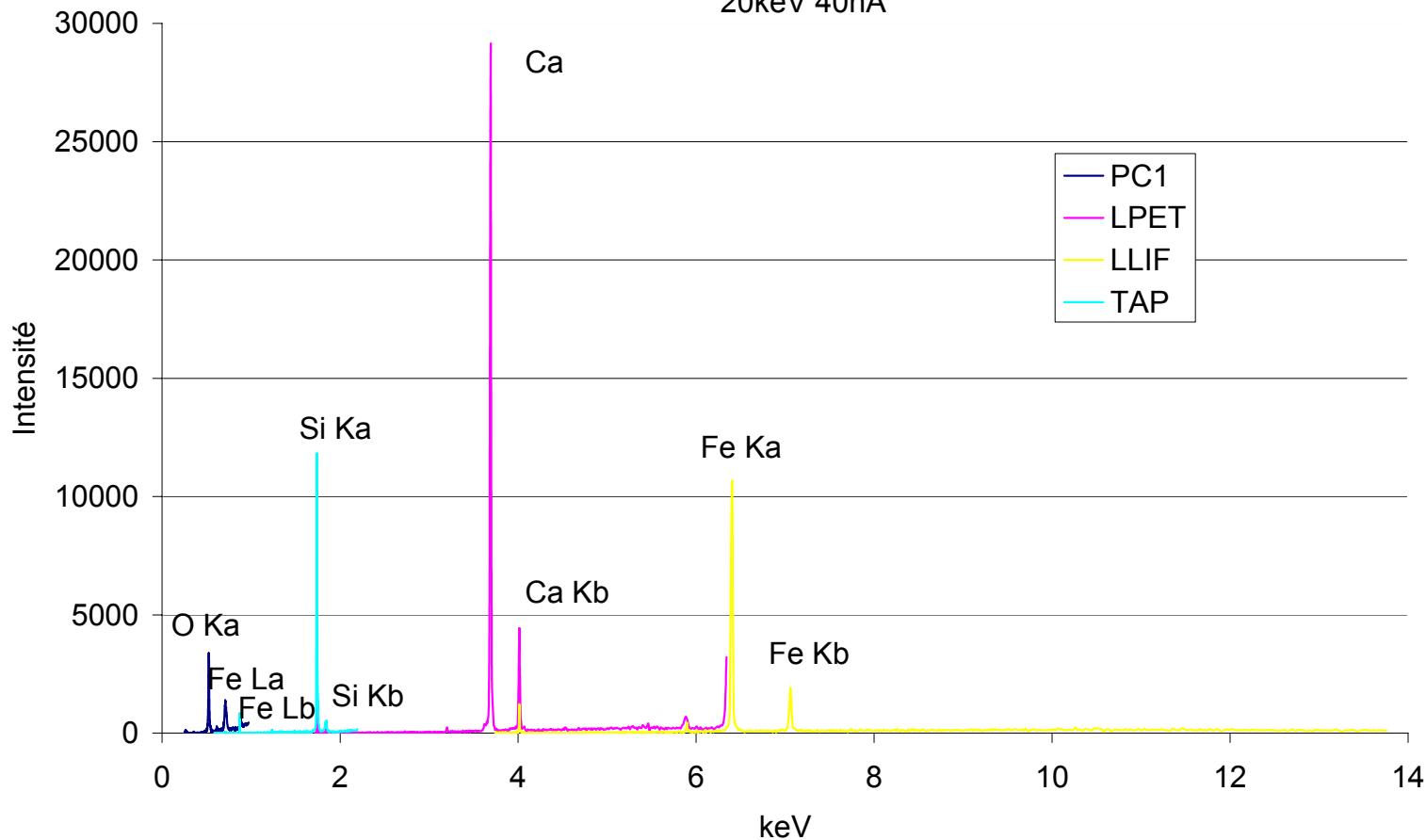


Measured and Calculated Bremsstrahlung Spectrum of Be at 25KeV, with a LPET Crystal

Acquisition

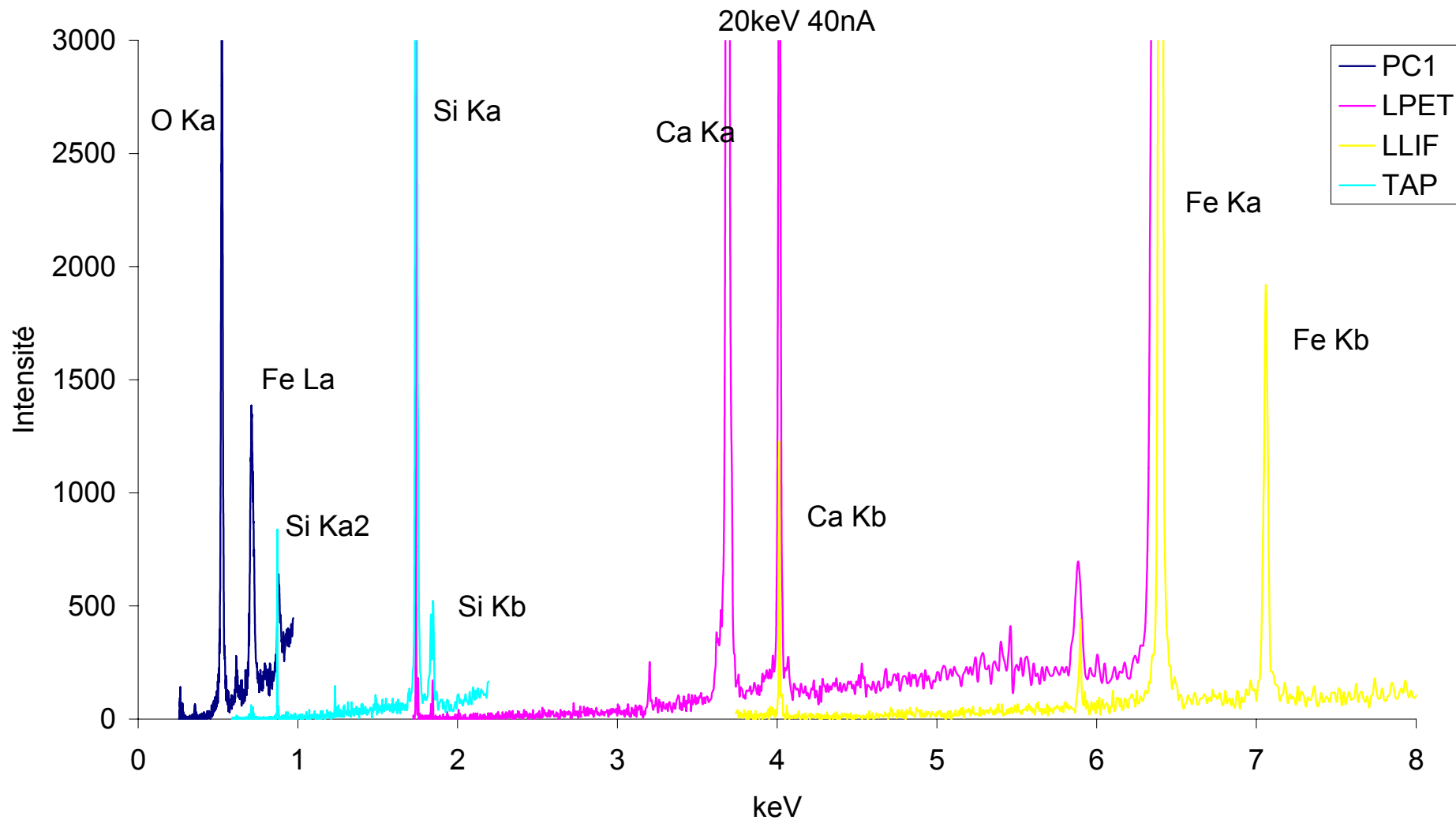
Andradite (O 38%; Si 16%, Ca 24%, Fe 22%)

20keV 40nA

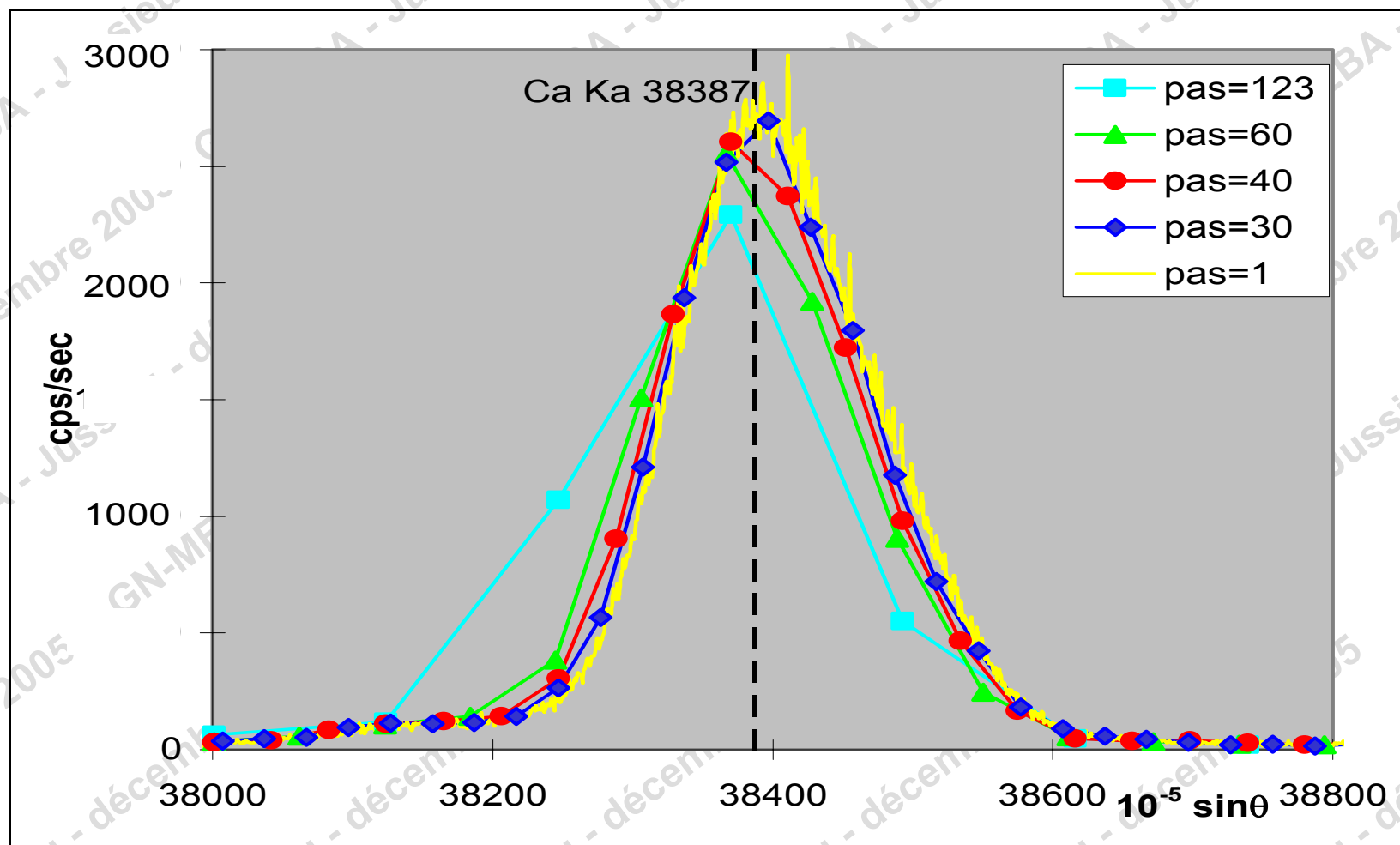


Acquisition

Andradite (O 38%; Si 16%, Ca 24%, Fe 22%)

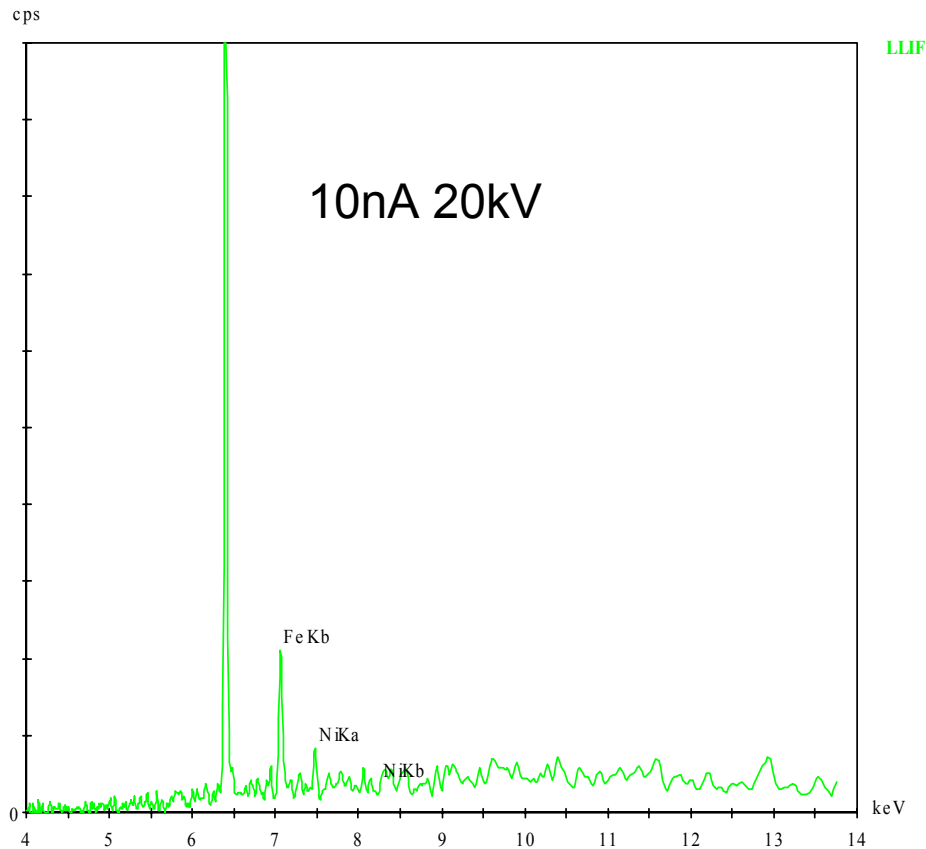
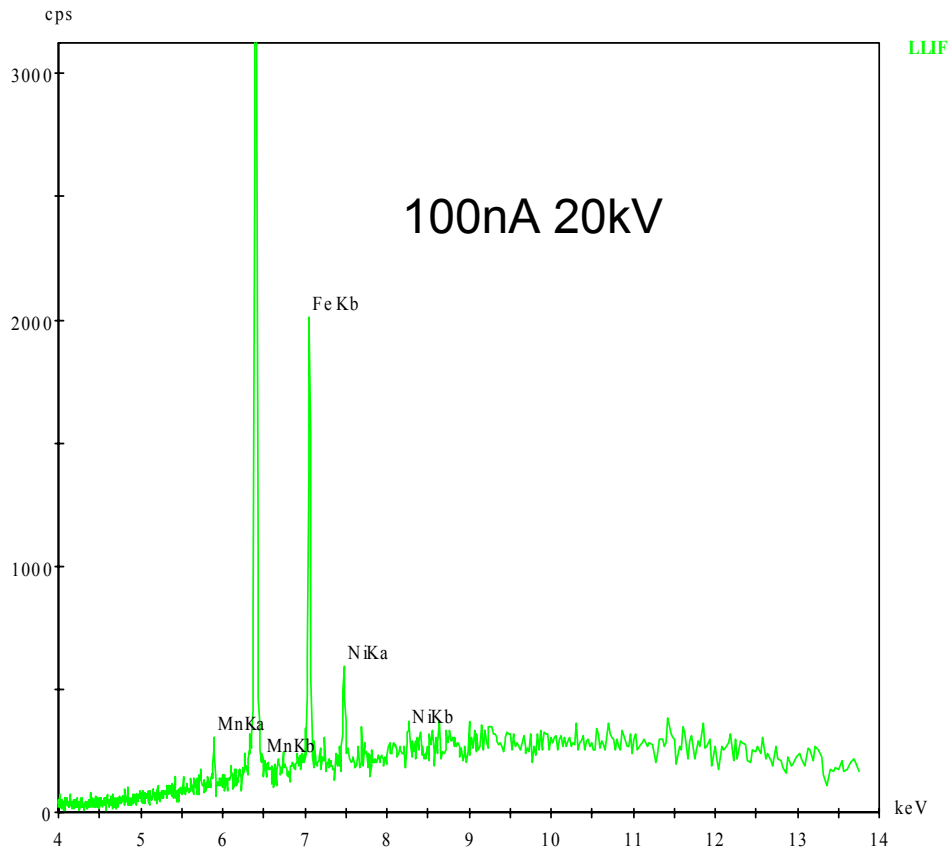


Acquisition

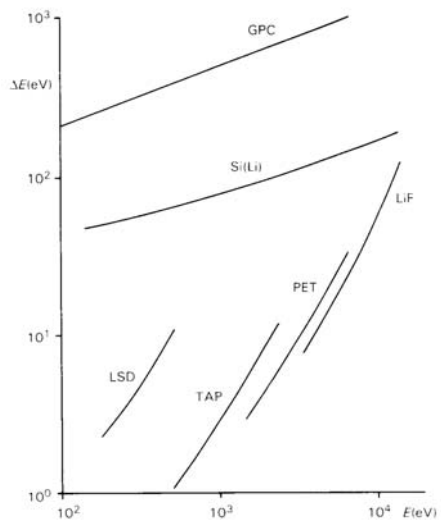
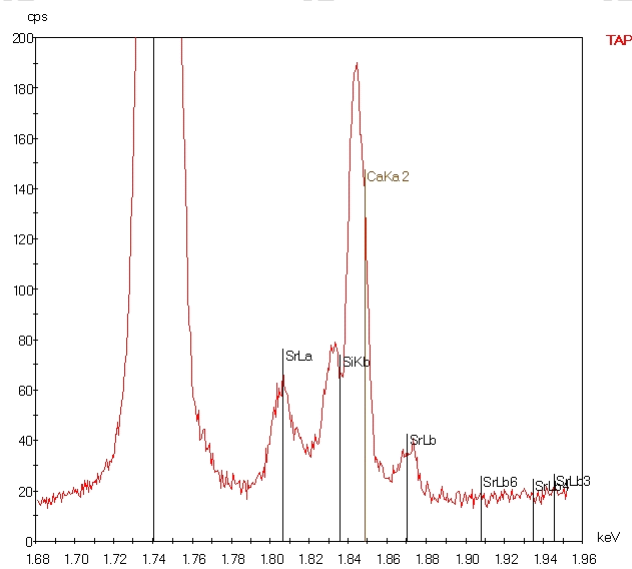
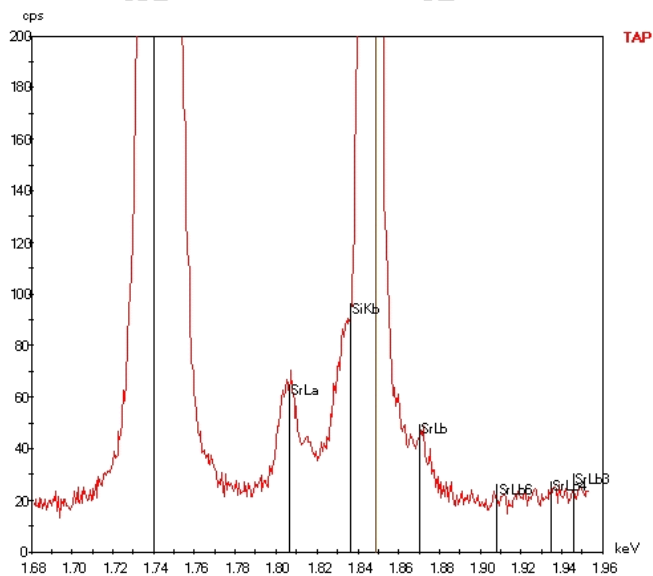


Acquisition

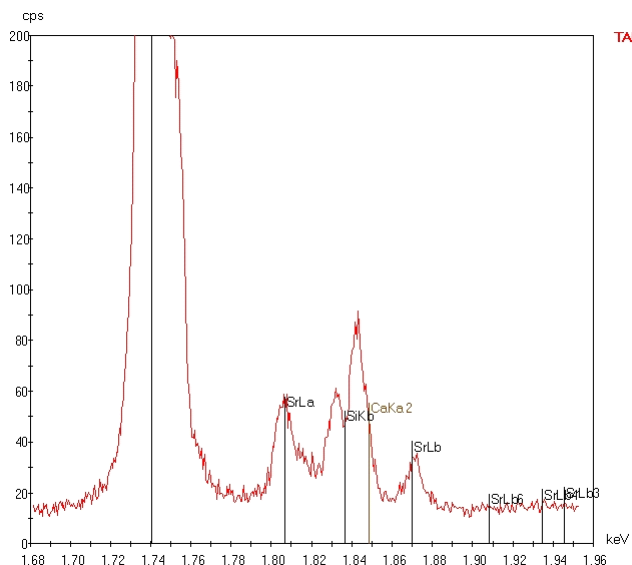
Olivine : MG 30% ; SI 19 % ; FE 7% ; O 44% ; Ni 0.3% ; Mn 0.05%



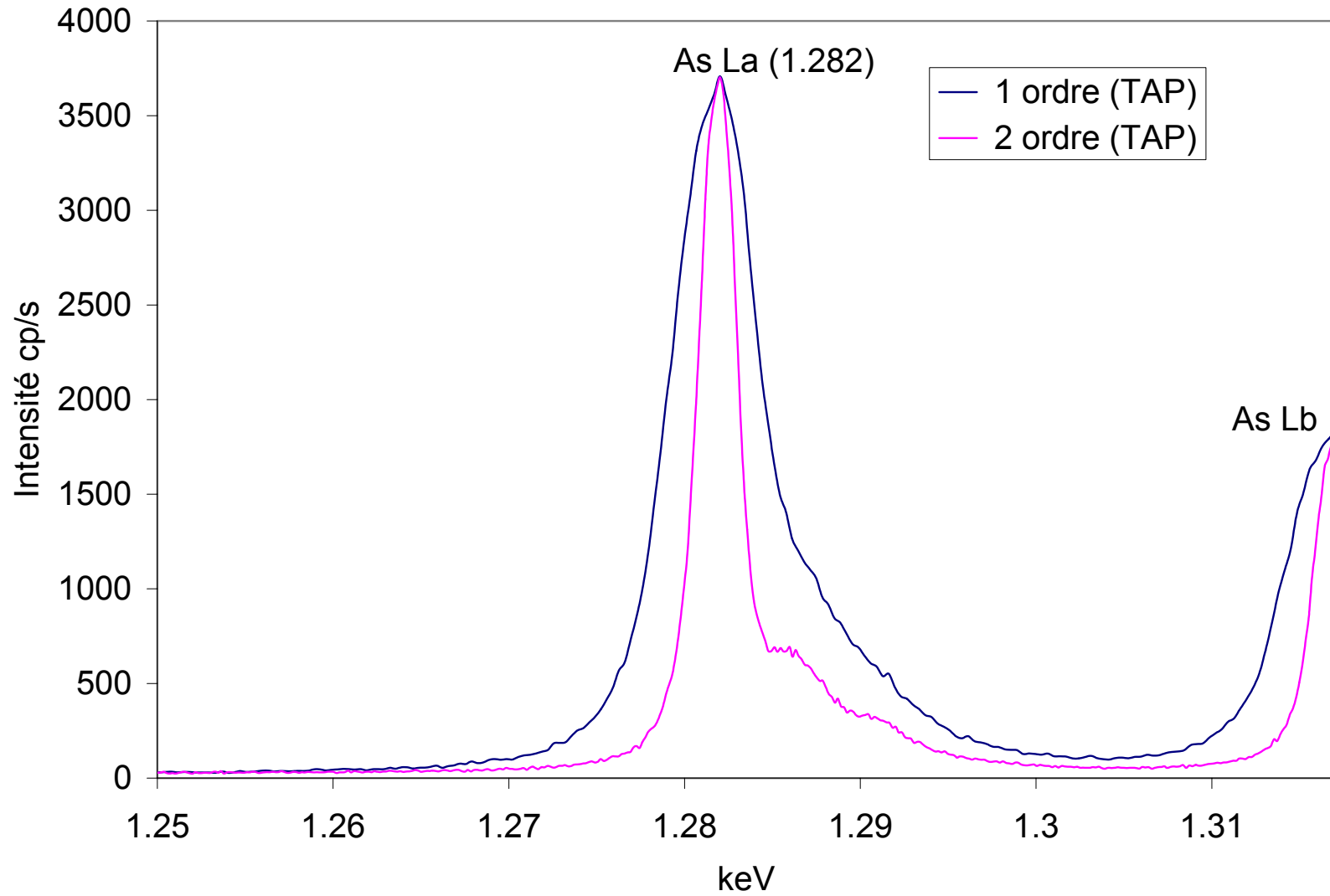
Acquisition



CaOP2O5

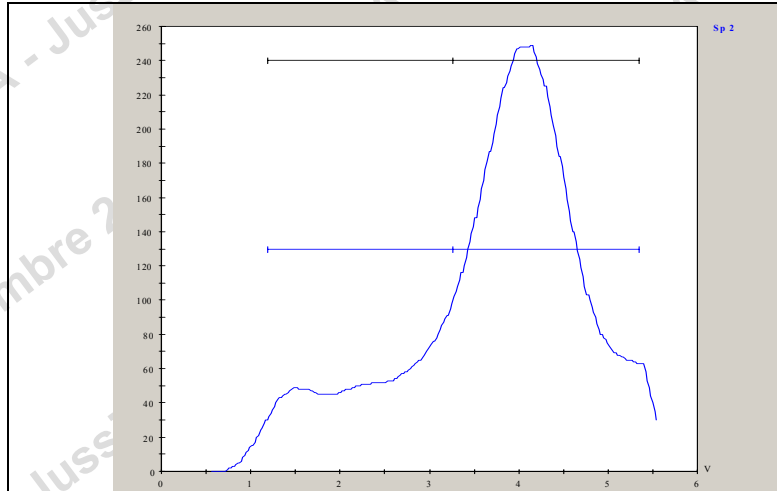


Acquisition

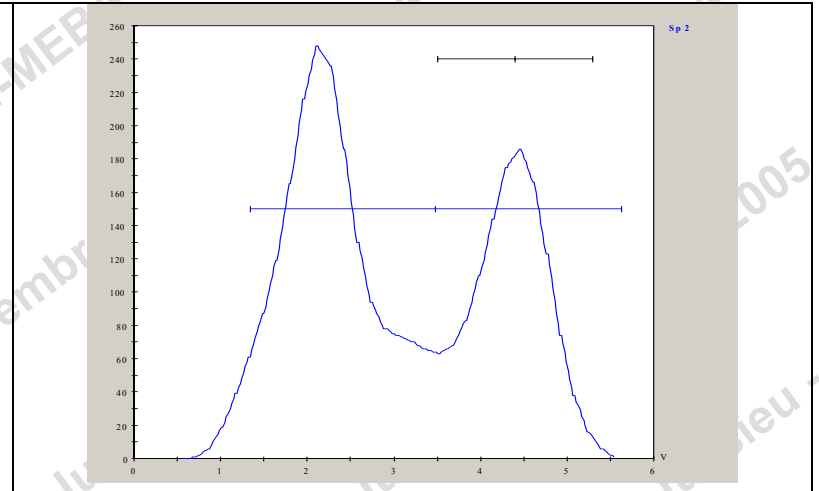


Acquisition

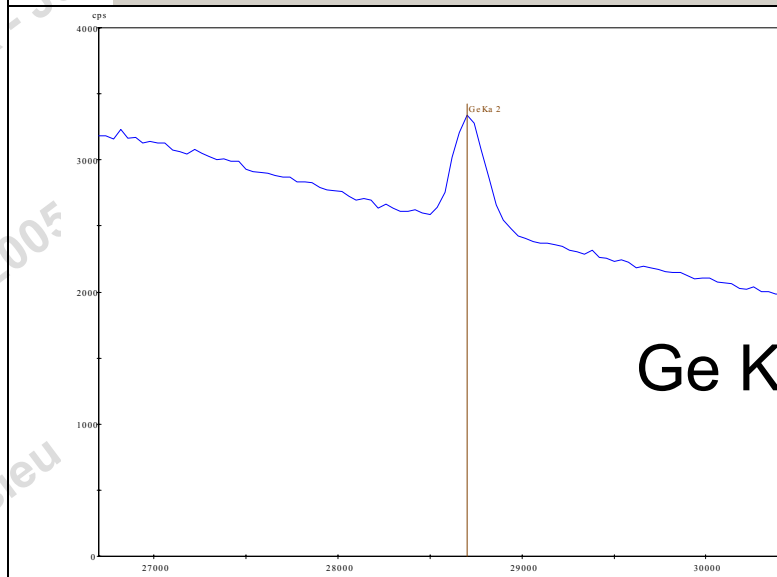
A



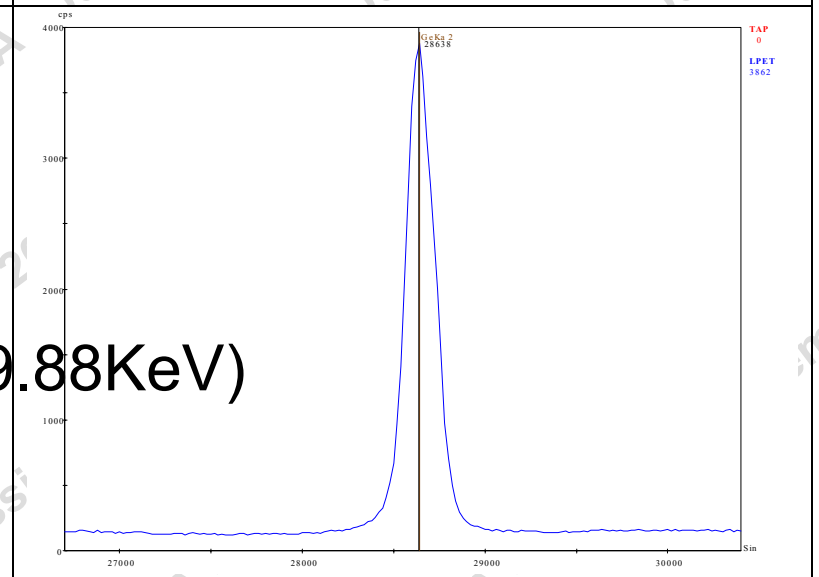
C



B

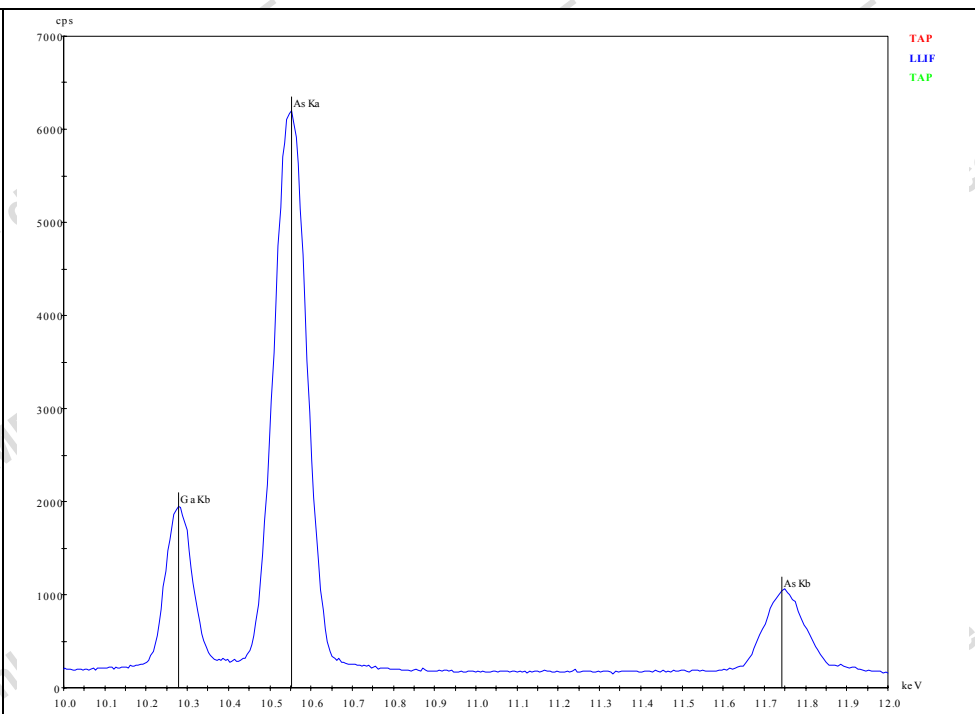
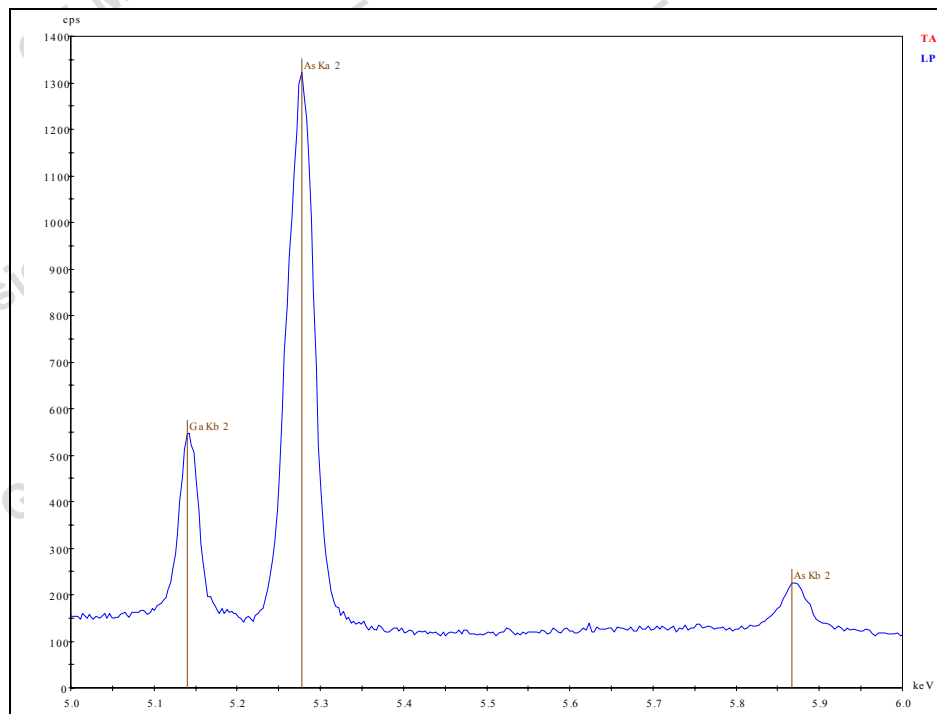


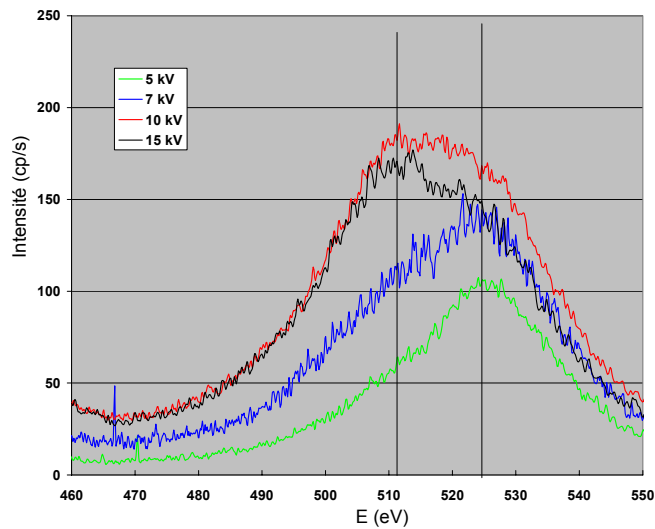
D



Ge Ka (9.88KeV)

Acquisition

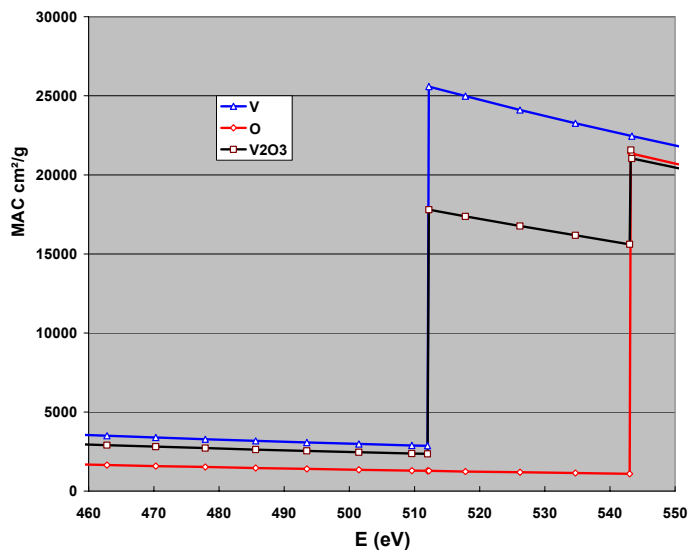


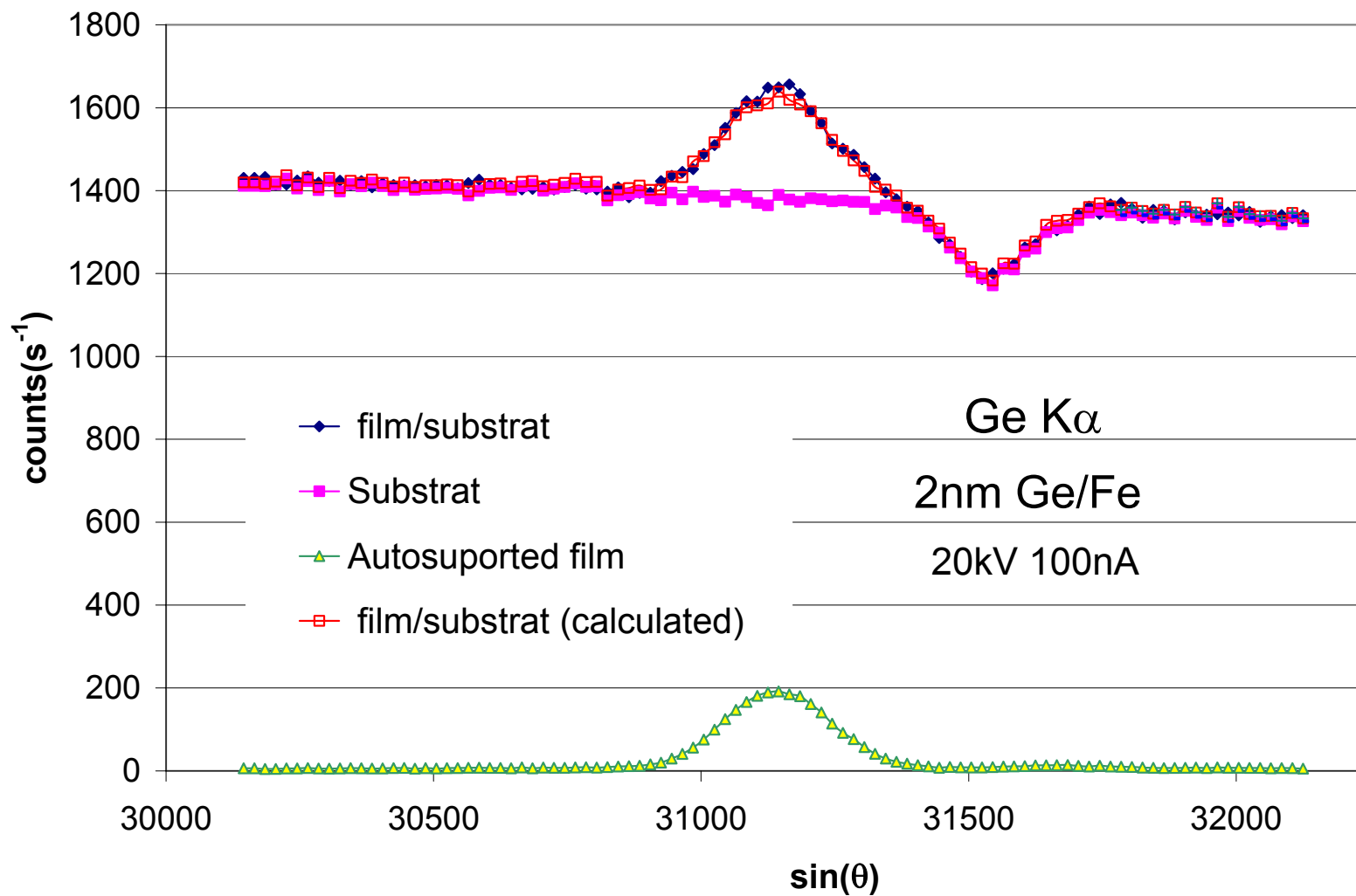


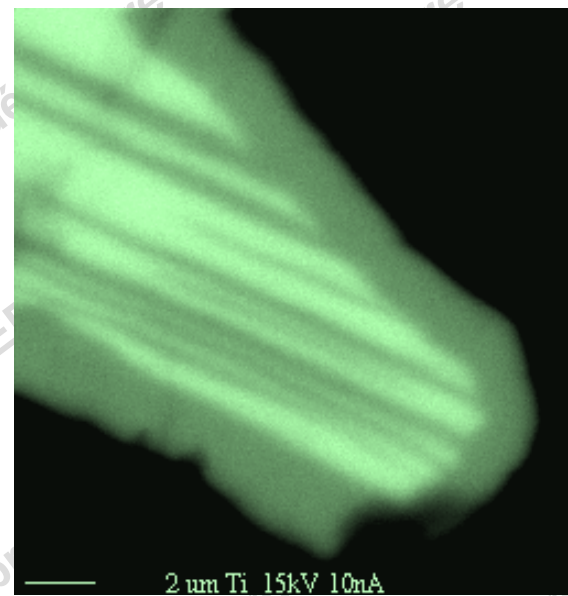
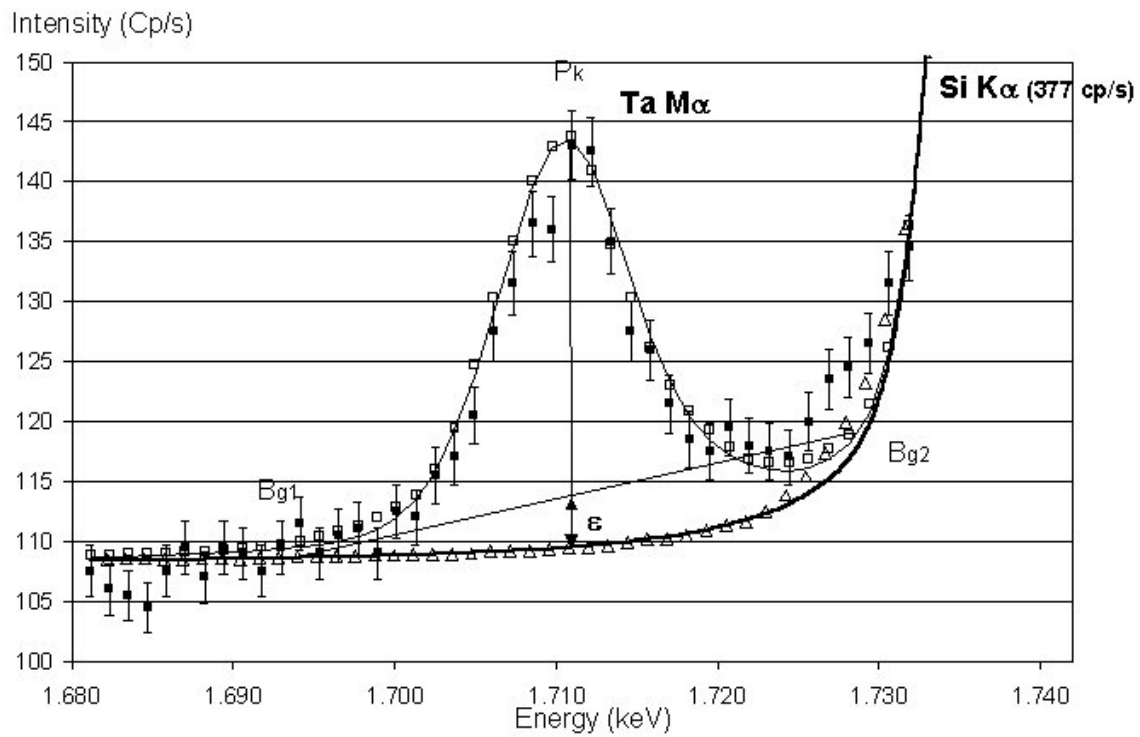
V2O3 | $C_V = 68 \%$
 $C_O = 32 \%$

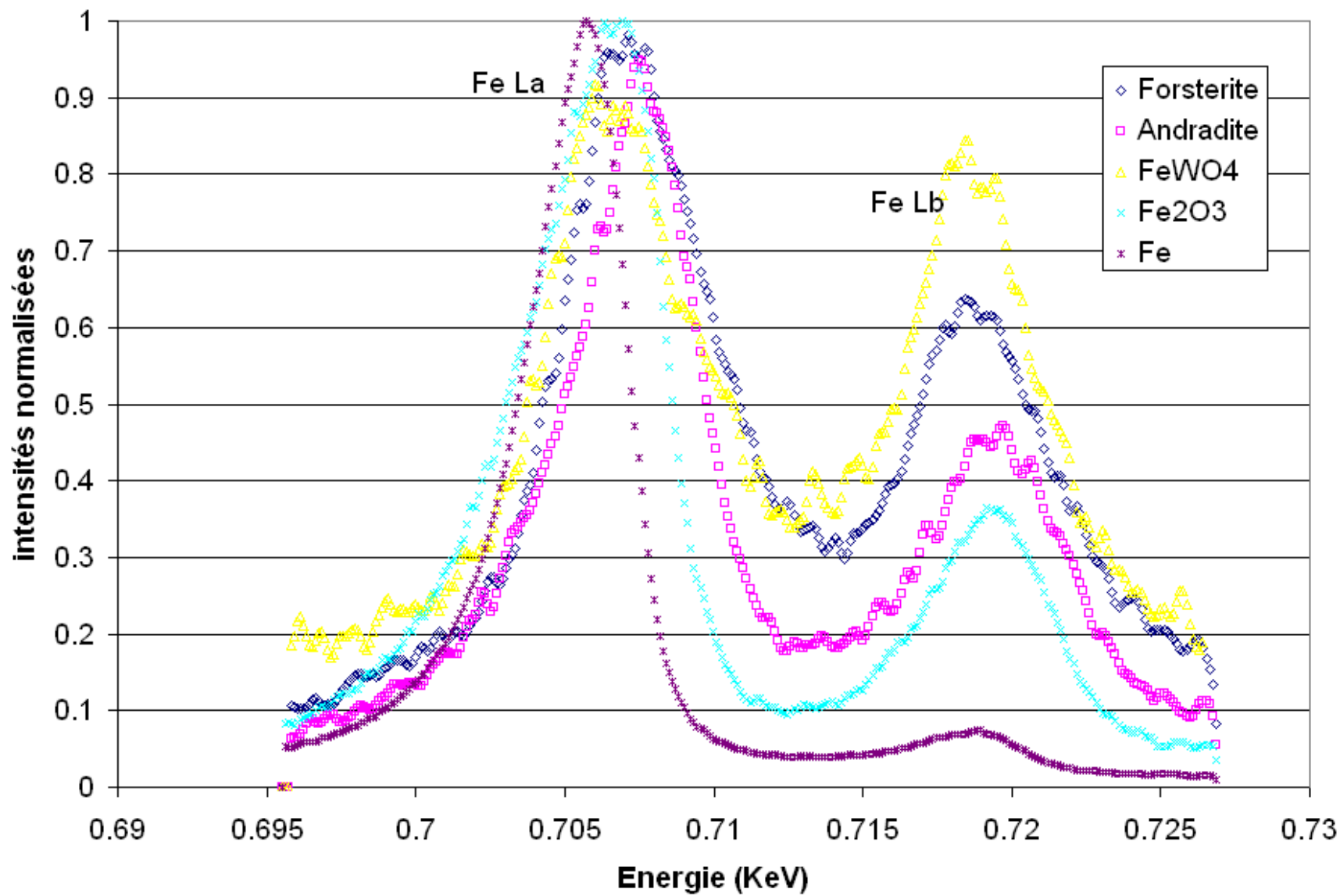
V	K = 5465.1 eV
	L _I = 626.7 eV
	L _{II} = 519.8 eV
	L _{III} = 512.1 eV
	K α = 4952.2 eV
	L α 1 = 511.3 eV
	L β 1 = 519. eV

O	K = 543.1 eV
	L _I = 41.7 eV
	K α = 524.9 eV







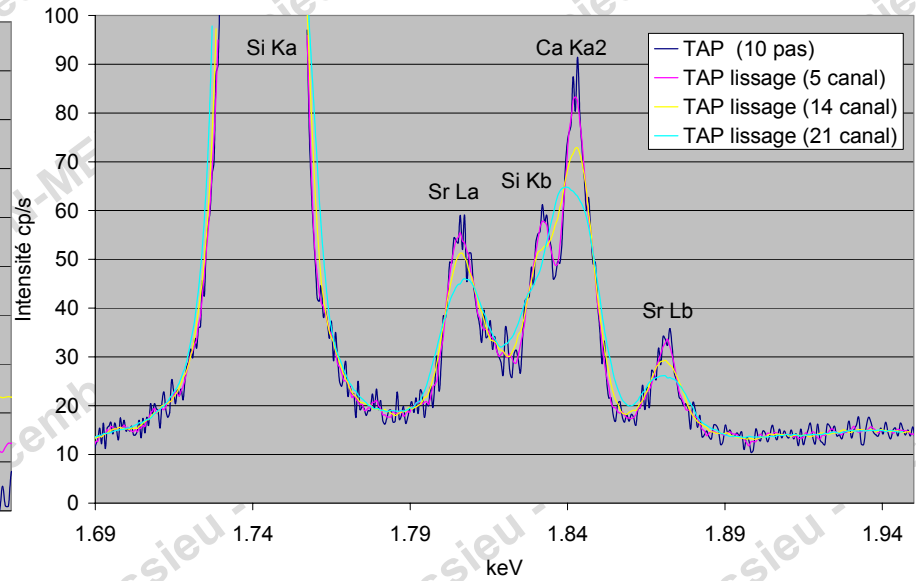
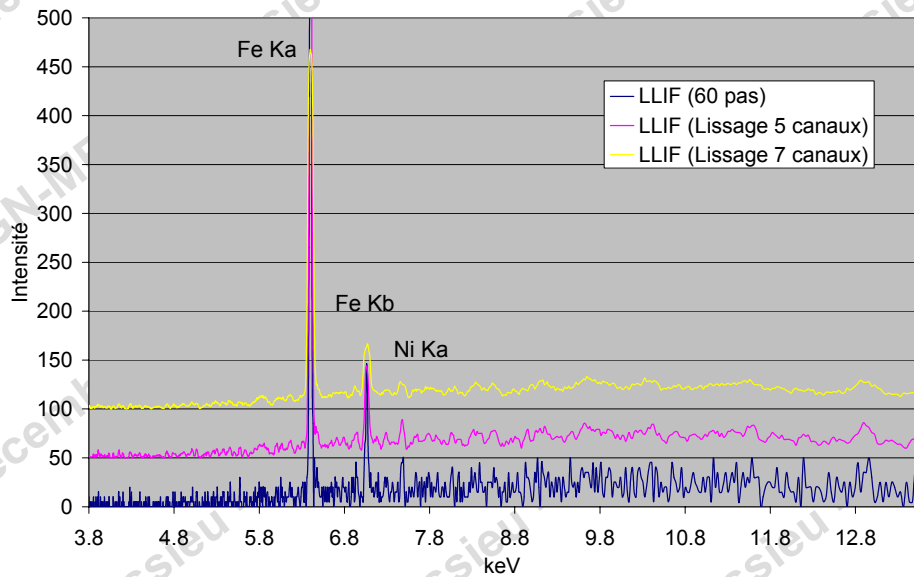


Identification des Pics

La Première Etape de l'Identification des Pics d'un Spectre Consiste à.

1) Détection des Pics Présents : $I_{\text{pic}} > I_{\text{fond}} + 3\sigma_{\text{fond}}$

- Utilisation du spectre brut
- Lissage du spectre $2m+1$ canal $\rightarrow \sigma = \sigma_{\text{fond}} / \sqrt{2m+1} \rightarrow$ distorsion du spectre



Identification des Pics

2) Indexation automatique des pics détectés :

$K\alpha$, $K\beta$, $L\alpha$, $L\beta$, $M\alpha$, $M\beta$, $L\gamma$, $L\gamma_2$, $L\gamma_3$, $L\gamma_4$, $L\beta_2$, $L\beta_3$, $L\beta_4$, $L\beta_6$, $L\beta_7$, $L\beta_9$, $L\beta_{10}$, L_I , L_n , $M\gamma$, M_z

3) Tester la cohérence des pics identifiés en appliquant des filtres

- présence d'au moins une raie majeure principale, i.e. une raie K, L ou M, α ou β , d'ordre un
- l'ordre n implique l'ordre n-1
- $E_O > E_L$ une raie M implique la présence d'une raie L, $E_O > E_K$ une raie L implique la présence d'une raie K
- une raie β implique la présence d'une raie α ; une raie γ implique la présence d'une raie α et β etc..

Identification des Pics

L'identification des pics peut être complétée par un test sur l'intensité des raies identifiées.

A ce stade chaque élément est caractérisé par une raie majeure principale.

A partir de l'intensité mesurée de la raie principale d'un élément, on peut calculer, les intensités des raies de la même série.

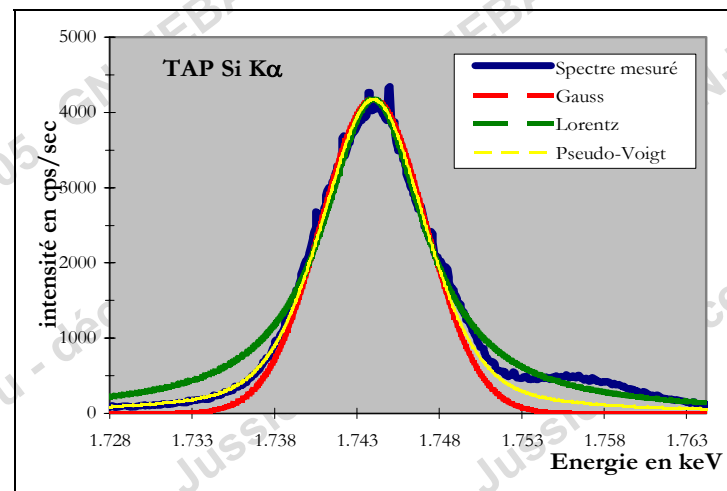
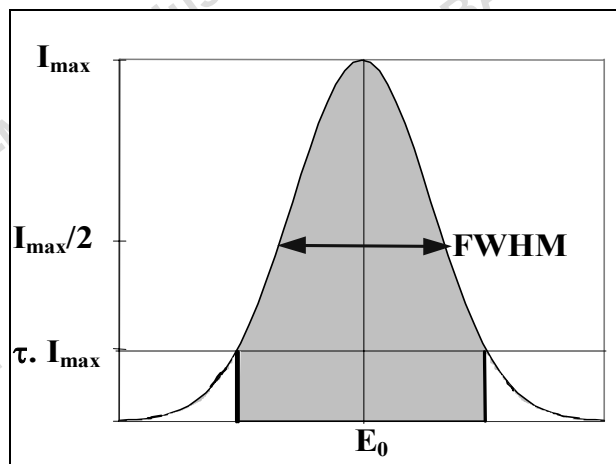
La comparaison entre intensité calculée et mesurée permet d'infirmer ou de confirmer une identification de pic.

Tableau 3 – Intensités relatives de raies L pour quelques éléments (d'après [7]) (1)

Émission	²¹ Sc	²⁹ Cu	³⁷ Rb	⁴⁵ Rh	⁵³ I	⁵⁸ Ce	⁶⁴ Gd	⁷⁷ Ir	⁸² Pb	⁹² U
α_1	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
α_2	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11
β_1	56	51	48	41	53	53	55	52	47	
β_2				8	17	19	20	21	22	
β_3	24	4	4	6	14	13	12	8	6	
β_4	12	2	2	3	9	8	8	7	5	
β_5						0,17	0,14	1	2	
β_6	0,91	0,58	0,61	0,76	0,91	1	1	1	1	
β_7			0,02	0,04	0,14	0,18	0,19	0,25	0,31	
β_9	0,01	0,02	0,04	0,10	0,32	0,37	0,46	0,57	0,49	
γ_1				3	8	9	10	10	10	
γ_2			0,32	0,70	2	2	2	1		
γ_3			0,58	1	3	3	3	2		
γ_4					0,54	0,80	0,85	0,71		
γ_5	4	0,21	0,24	0,24	0,34	0,35	0,37	0,36	0,34	
γ_6						0,09	0,07	0,86		
γ_8			0,01	0,01	0,05	0,06	0,06	0,06		
ℓ	92	6	4	4	4	4	4	5	5	6
η	45	2	1	1	1	1	1	1	1	

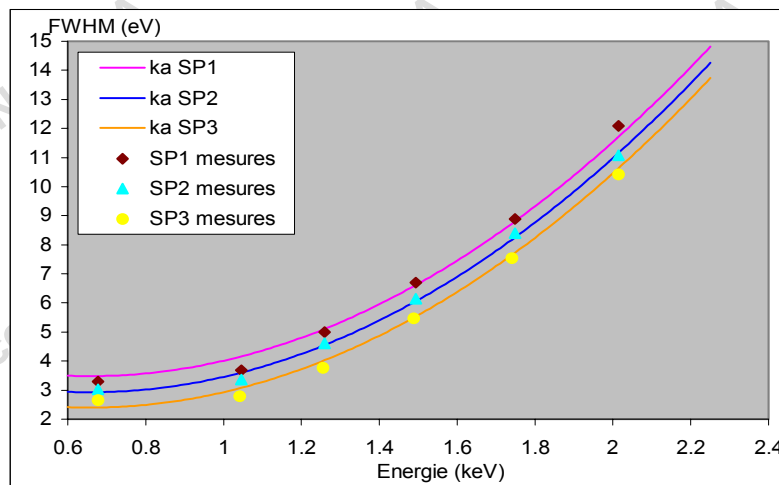
(1) Valeurs calculées en supposant une distribution de lacunes dans les sous-couches L telle que $L_1 = 1/4$; $L_2 = 1/4$; $L_3 = 1/2$, et pour $\lambda > 0,08$ nm.

Simulation de Spectres



Comparaison largeur naturelle et largeur mesurée sur un cristal PET.

Élément	FWHM mesurée en eV	Largeur naturelle de $K\alpha_1$ en eV
Mn $K\alpha$	36.8	1.48
Cr $K\alpha$	29.0	1.35
Ti $K\alpha$	17.2	1.16
Ca $K\alpha$	10.2	0.98
S $K\alpha$	3.2	0.65
Si $K\alpha$	1.5	0.49



Fitting mathématique d'un pic

Forme d'une raie \equiv **Fonction Pseudo-Voigt**

$$P(E) = k \times G(E) + (1 - k) \times L(E) + B(E) \quad (k < 1)$$

• **G(E)** : Gaussienne «fit» le sommet du pic

$$G(E) = I_{\max} \times \exp \left[- \text{cste} \left(\frac{E - E_0}{\text{FWHM}} \right)^2 \right] \quad (\text{cste} > 0)$$

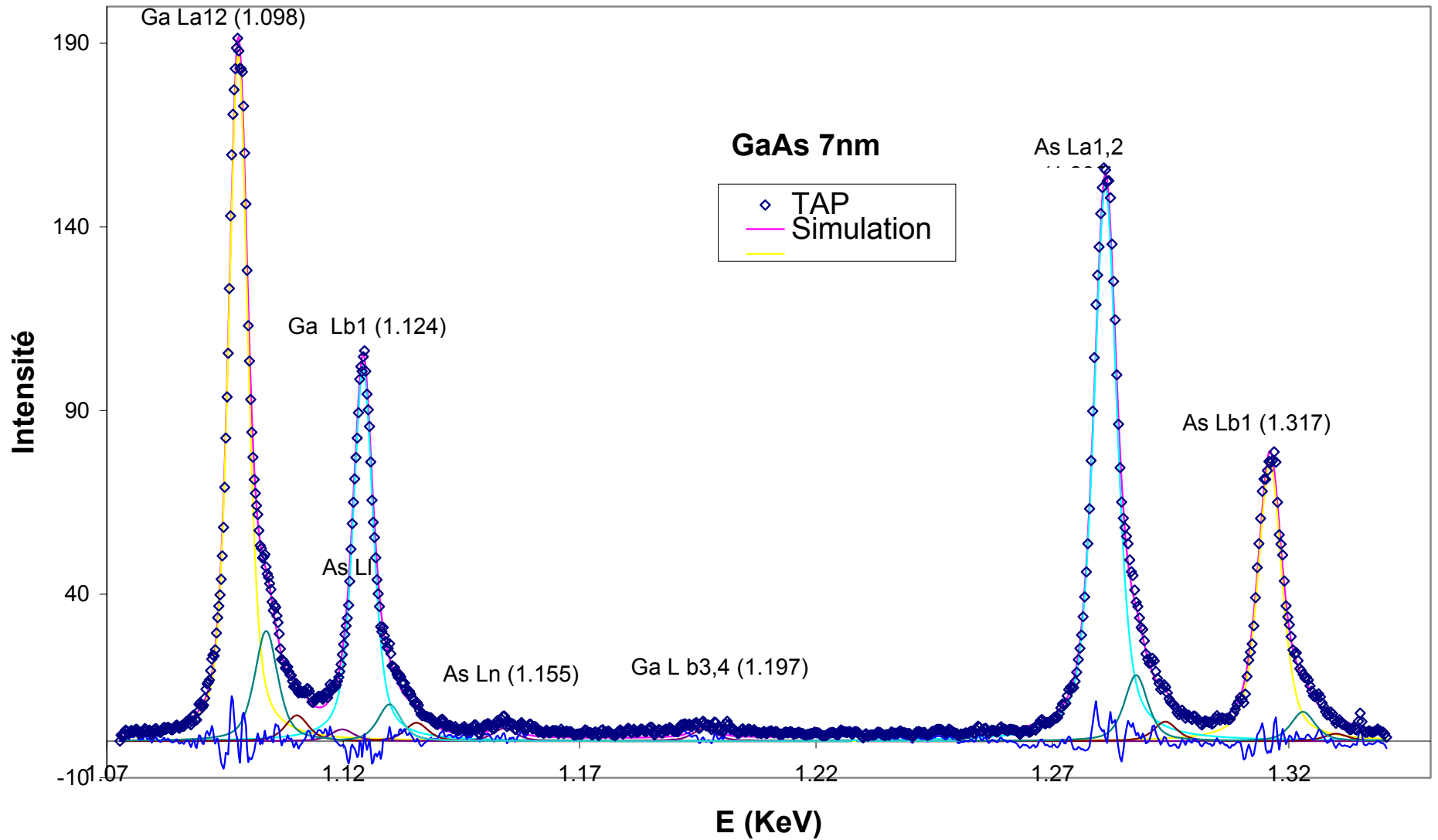
• **L(E)** : Lorentzienne «fit» le bas du pic

$$L(E) = \frac{I_{\max}}{1 + \left[2(E - E_0) / \text{FWHM} \right]^2}$$

• **B(E)** : Fond continu

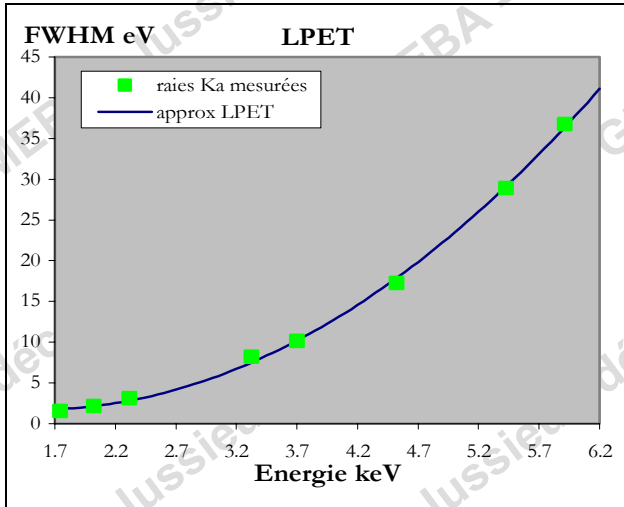
• **Pseudo Voigt** : bonne approximation avec $k=0.57$

Simulation de Spectres

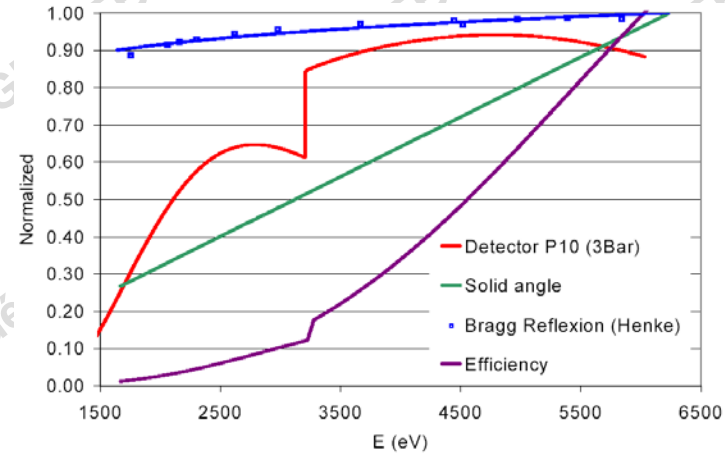


Simulation de Spectres

Largeurs à mi-hauteur



Efficacité des spectromètres



Calcul des Intensités X des pics

$$I_{mes} = C_A \cdot \frac{N_o}{A} \cdot n \cdot \frac{\Omega}{4\pi} \cdot \varepsilon \cdot \frac{1}{\cos\alpha} \cdot \omega_j P_{nl} \cdot (1 + T_{CK}) \cdot Q_l^A(E_o) \cdot \left(\int \phi(\rho z) \cdot \exp(-\chi \rho z) d\rho z \right) \cdot \left(1 + \sum f_c + f_{FC} \right)$$

Calcul du fond continu et de son absorption.

