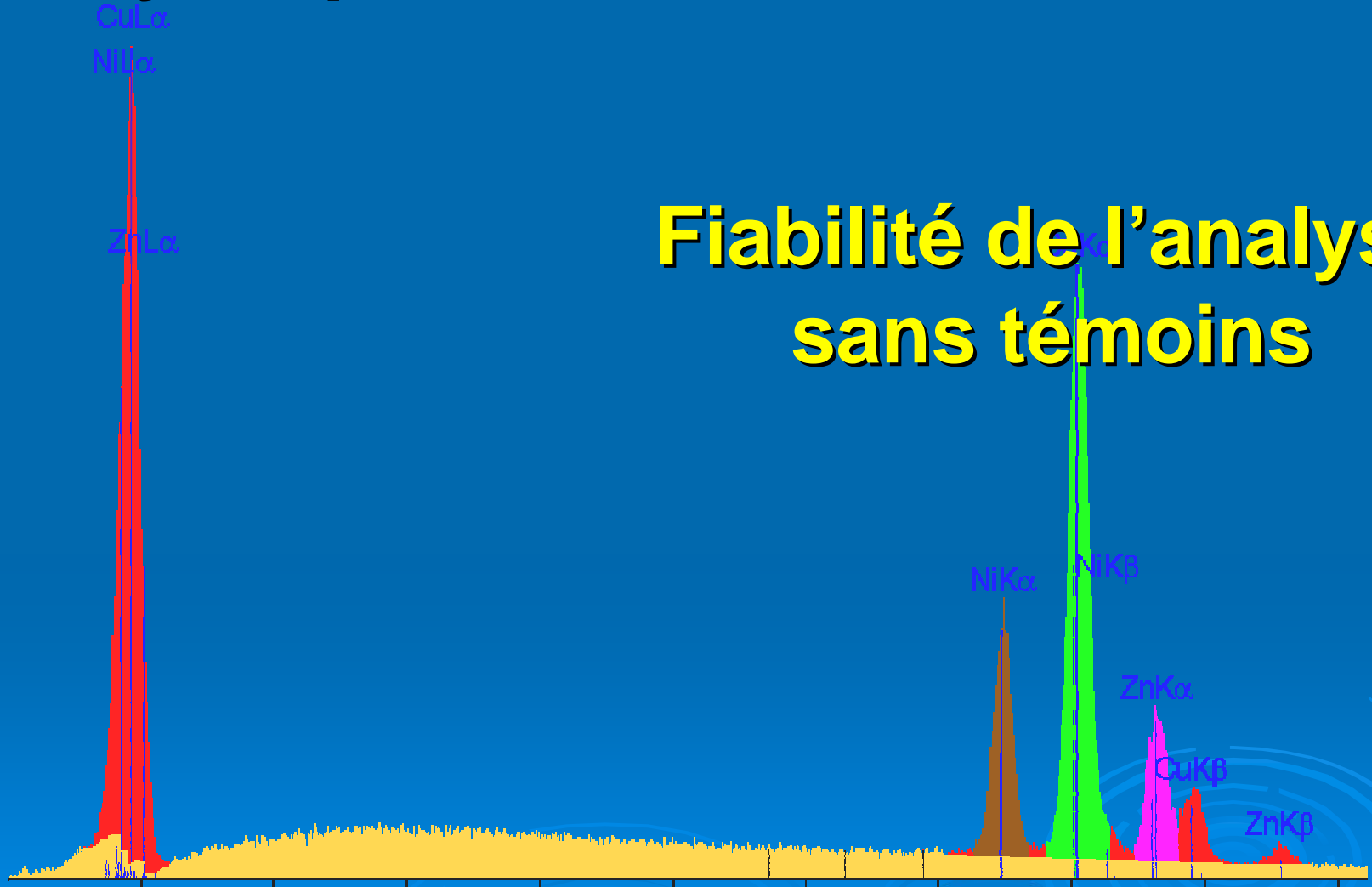


Analyse quantitative EDS

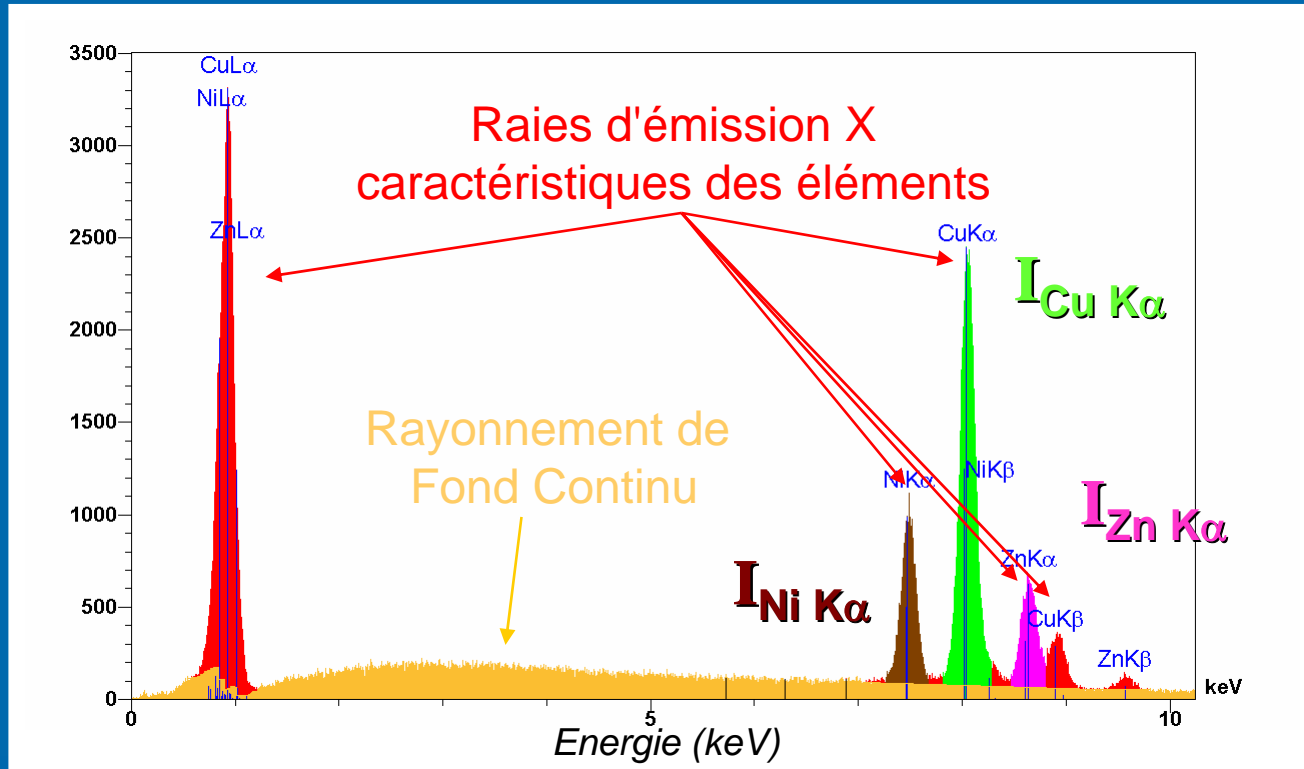
Fiabilité de l'analyse sans témoins



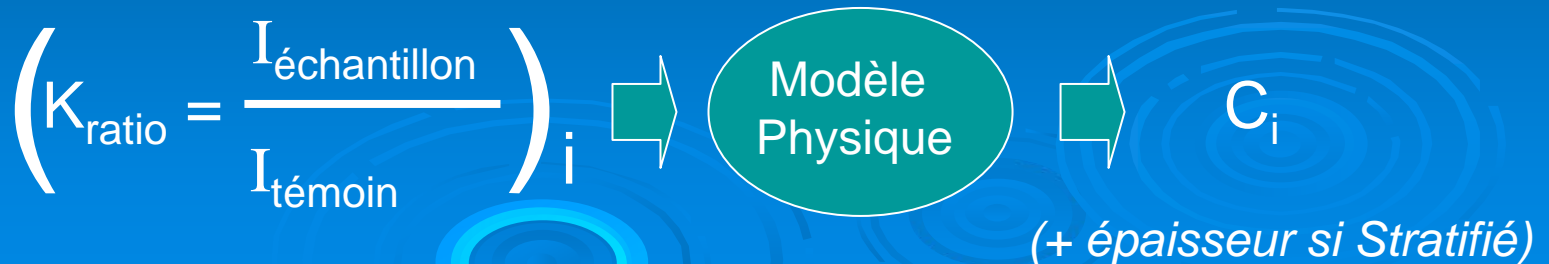
ONERA - Département des Matériaux et Structures Métalliques (DMSM)

Denis BOIVIN

Le traitement d'un spectre EDS ?



- Le traitement a pour objet d'extraire les intensités des raies caractéristiques
 - Application : Microanalyse quantitative



- **La qualité du spectre est fortement influencé par**
 - **Le choix des paramètres d'acquisition**
- **Le traitement du spectre comporte plusieurs étapes**
 - **Traitement des pics parasites d'échappement**
 - **Soustraction du rayonnement de fond continu**
 - **Extraction des intensités → Quantification**
- **Exemple d'application - Analyse de l'échantillon-Test NiCuZn**

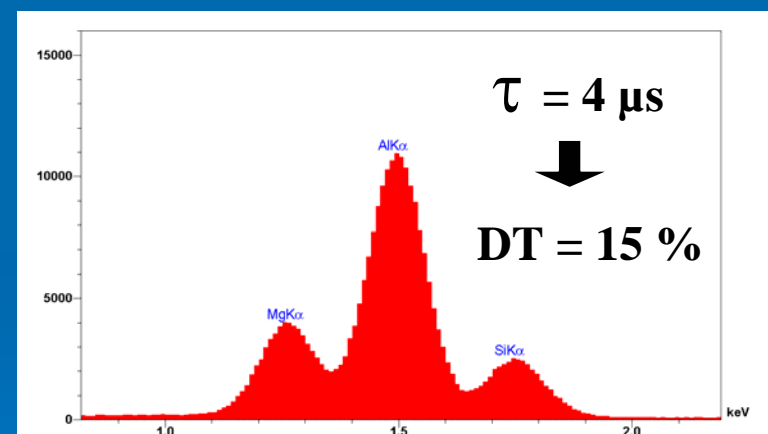
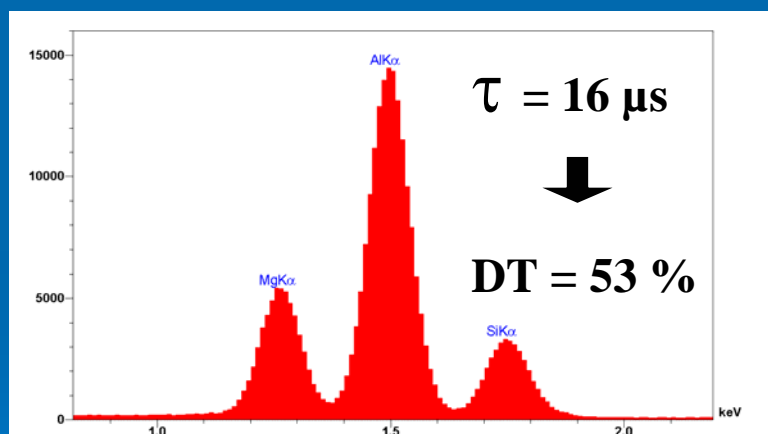
Choix des paramètres d'acquisition

Le traitement d'un spectre commence dès son acquisition !

- Gamme énergétique d'acquisition

La gamme 0-10 keV comporte des raies caractéristiques de tous les éléments. Elle est dans la plupart des cas suffisante, et permet pour un même nombre total de canaux dans le spectre une largeur de canal minimale, typiquement 5 eV/canal.

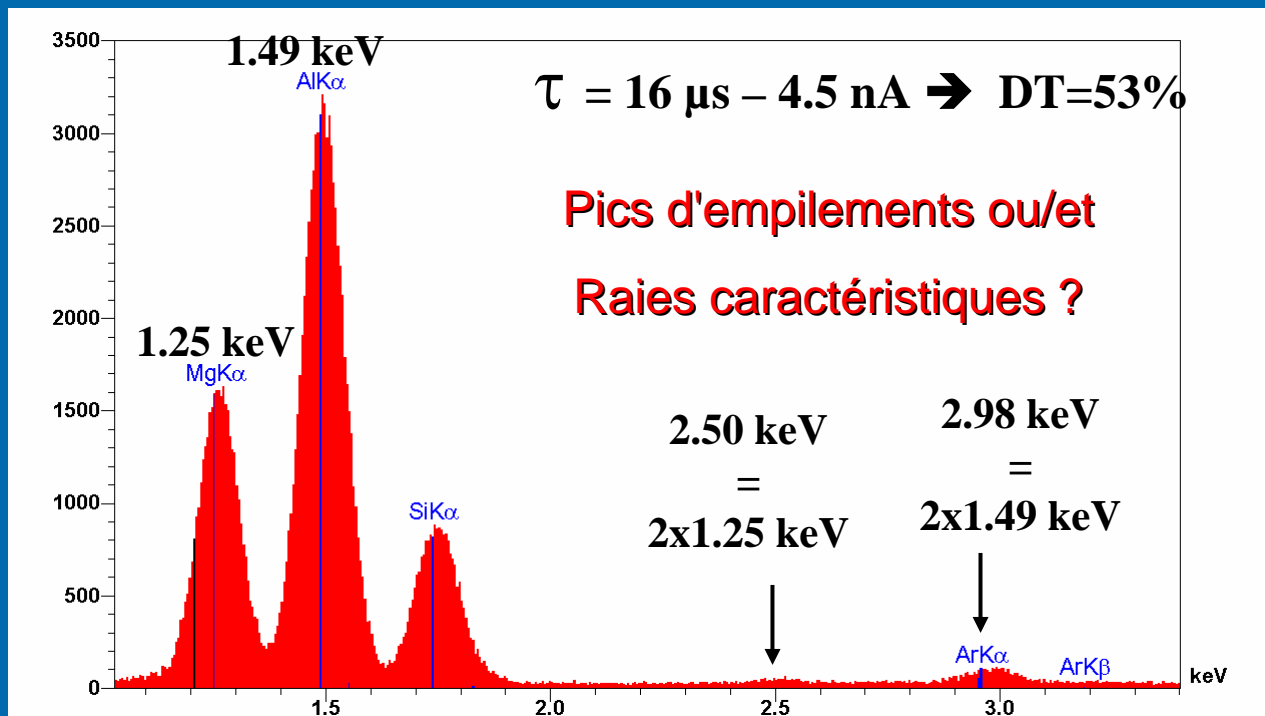
- Constante (τ) de temps de la chaîne de mesure et résolution spectrale



La bonne résolution spectrale souhaitable pour l'ensemble des traitements ultérieurs impose d'adopter une constante de temps élevée.

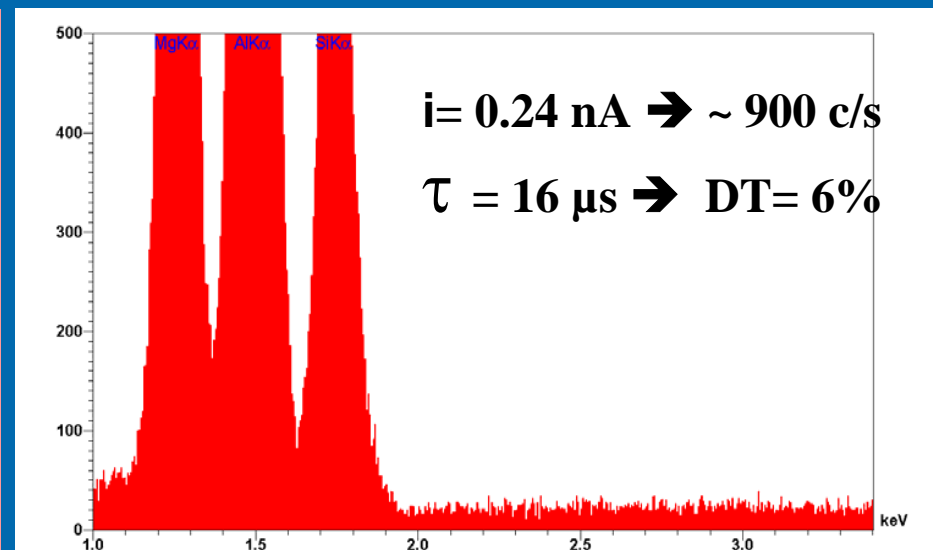
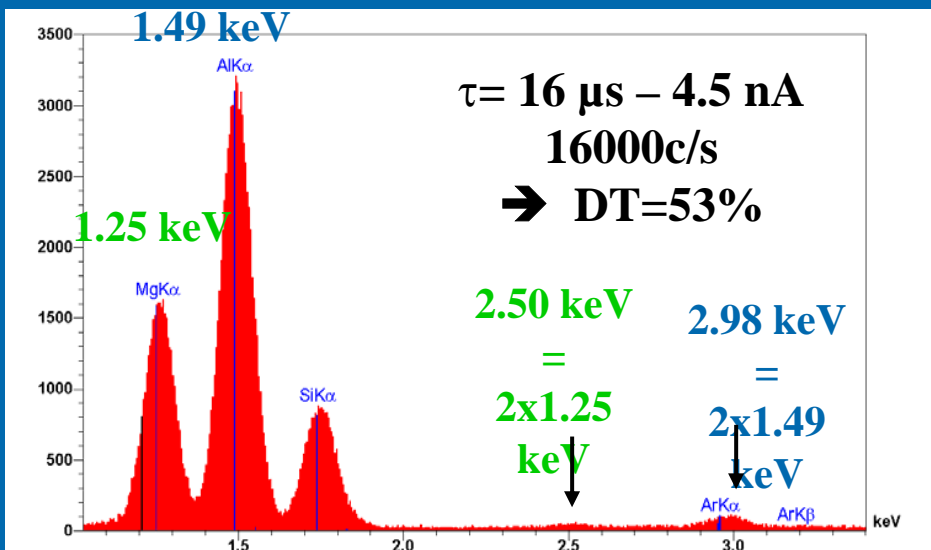
mais ...temps mort important !

- Constante de temps (τ) et Pics parasites d'empilement



• Constante de temps (τ) et Pic parasite d'empilement

Pics d'empilements ou / et Raies caractéristiques ?



Le processus de rejet d'empilement est pris en défaut à fort taux de comptage.

L'acquisition à faible temps mort permet de répondre à la question !

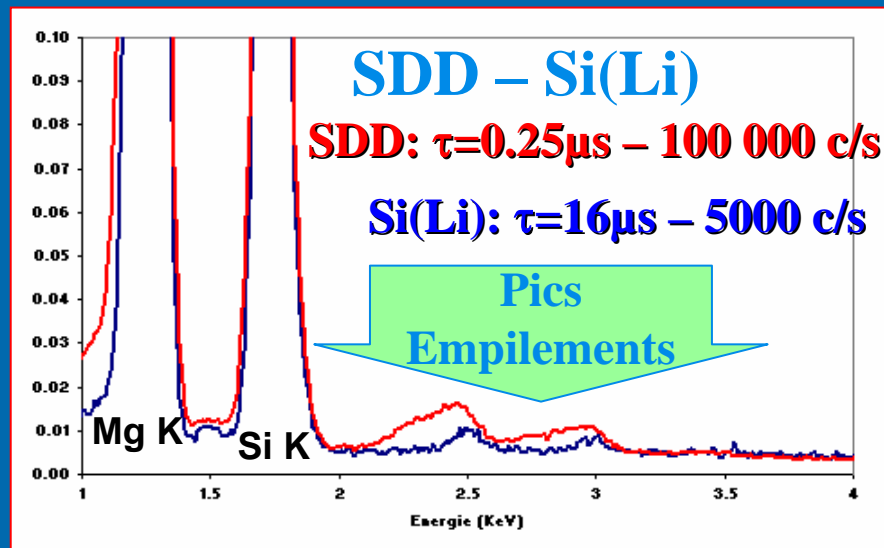
En conséquence, il convient d'adopter une constante de temps élevée associé à un taux de comptage limité afin d'obtenir les spectres les plus "propres" adaptés à l'analyse quantitative.

Problème moins critique avec les nouveaux détecteurs SDD

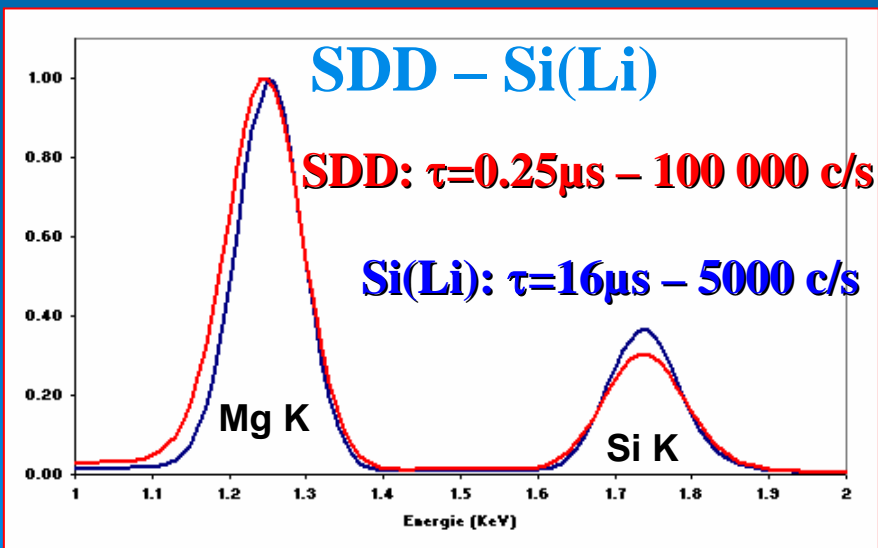
... mais néanmoins présent.

• Comparaison SDD / Si(Li) - Les pics parasites d'empilement

Pour un temps mort identique de 20%,
on obtient des **pics parasites**
d'empilement du même ordre
d'intensité avec le SDD que ceux
obtenus avec le Si(Li), même si
légèrement supérieur,
mais pour un
taux de comptage 20 fois supérieur.



• Comparaison SDD / Si(Li) - la résolution spectrale

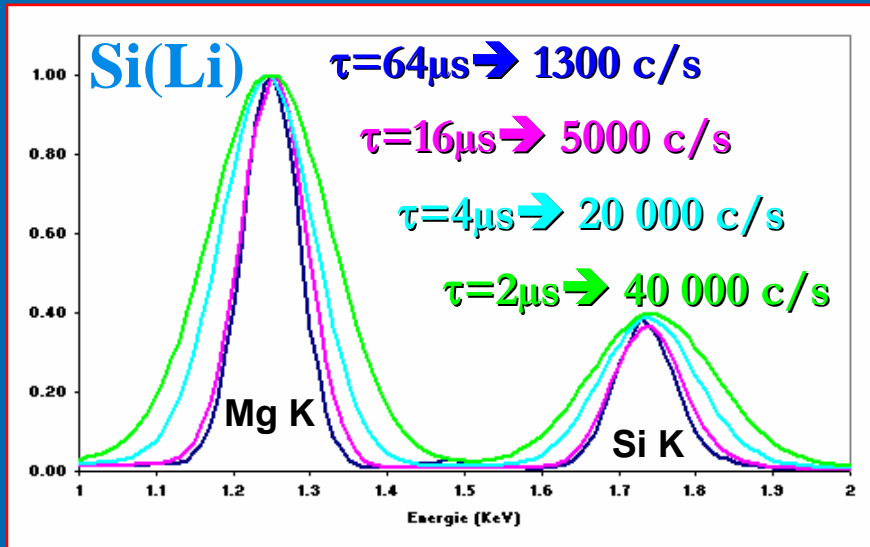


Pour un temps mort identique de 20%
on obtient un spectre de **résolution**
spectrale comparable avec des
conditions opératoires très différentes.

taux de comptage
20 fois supérieur avec SDD / Si(Li)

• Comparaison SDD / Si(Li) - la résolution spectrale ...

Spectres à temps mort constant imposé de $\sim 20\%$ pour différentes constantes de temps et taux de comptage.

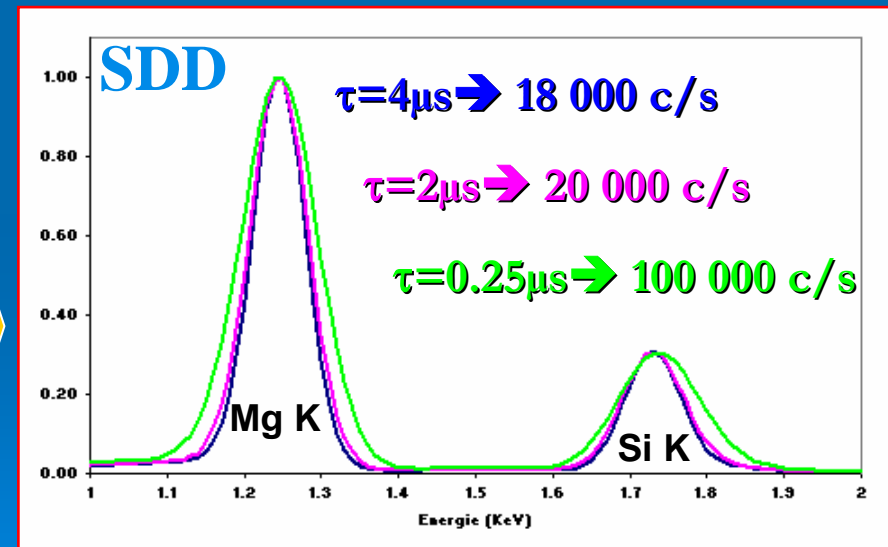


Si(Li)

Dégradation de la résolution spectrale avec la diminution de la constante de temps imposée par l'augmentation du taux de comptage

SDD

Dégradation moindre de la résolution spectrale pour des taux de comptage bien supérieur !



Dégradation de la résolution spectrale significativement réduite avec l'augmentation du taux de comptage et la diminution de la constante de temps

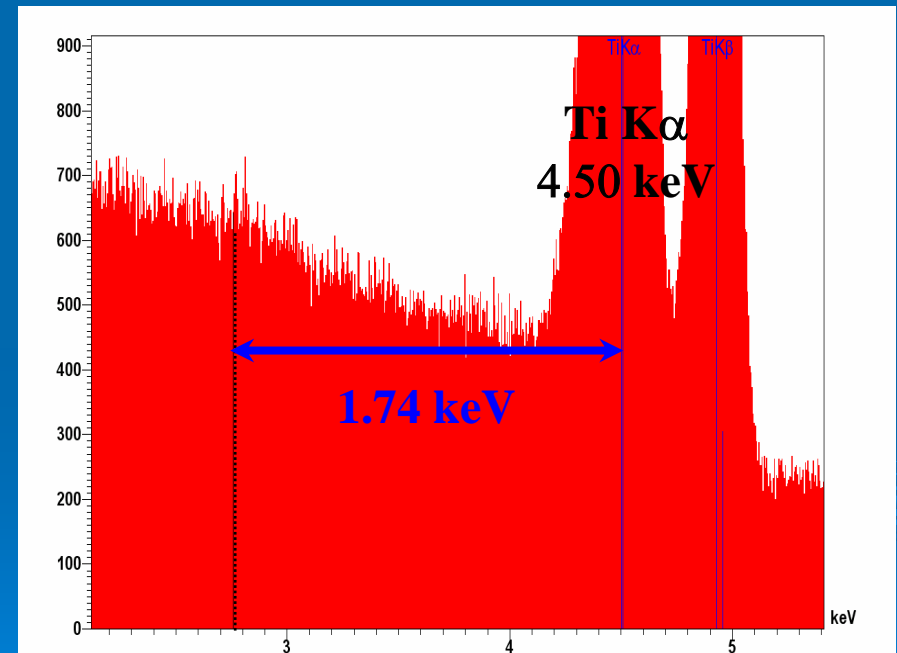
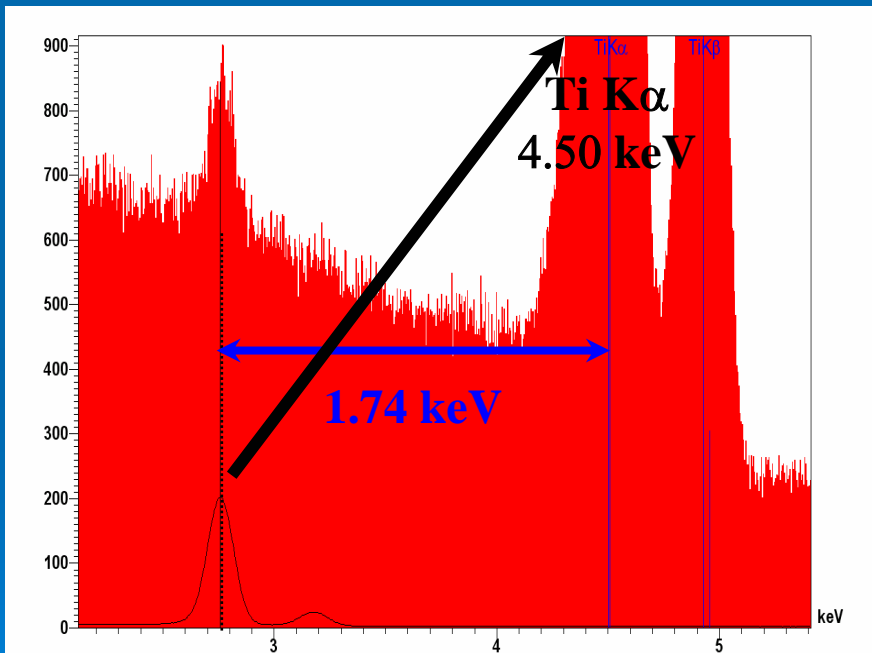
Traitement des pics parasites d'échappement

• Nature du pic d'échappement et traitement - Détecteur Si(Li)

L'absorption des photons X par le silicium de la diode produit majoritairement des paires électrons-trou, mais aussi minoritairement des ionisations Si K

→ Emission photon Si $K_{\alpha,\beta}$ (1.74 keV)

Soit ce photon est réabsorbé, soit il s'échappe de la diode → 1.74 keV perdus →
Présence d'un petit pic à -1.74 keV du pic parent



Le traitement consiste à éliminer ces pics parasites pour les ré-attribuer aux pics parents.
L'identification des raies est alors facilitée et les intensités de raies plus justes.

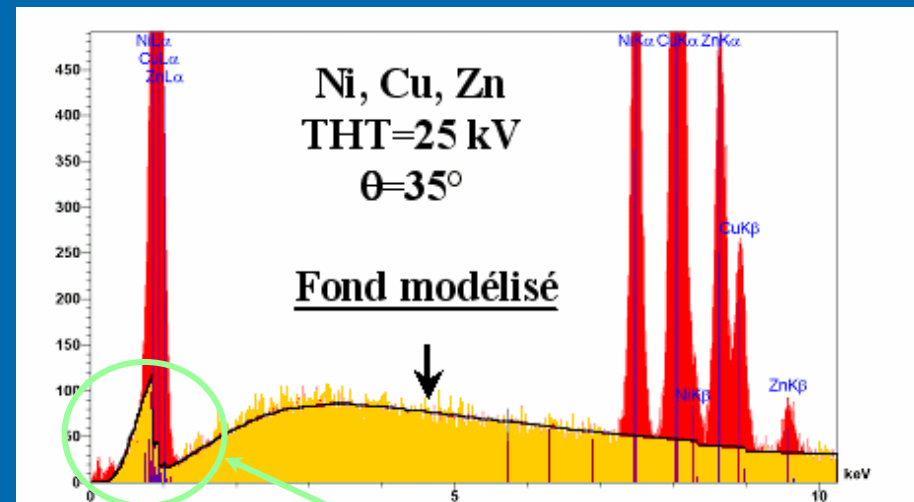
Soustraction du rayonnement de fond continu

Méthode 1

• Soustraction d'un fond modélisé

Moyennant un modèle physique d'émission du rayonnement continu engendré, il faut connaître

- les éléments présents
- une estimation de la composition
- la haute tension d'analyse
- la géométrie de détection
- les paramètres de la fenêtre mince pour pouvoir calculer le fond continu émergent.

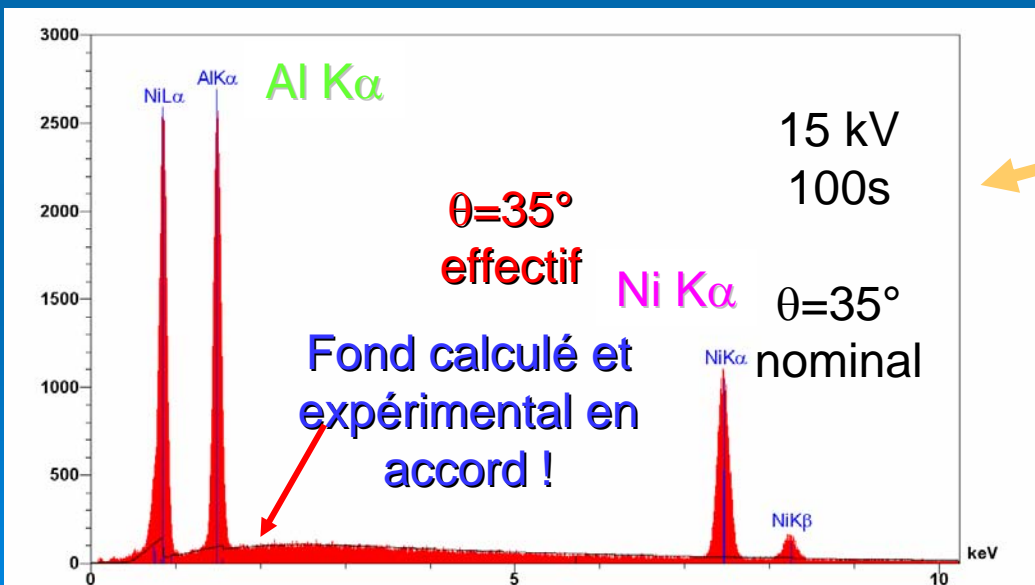
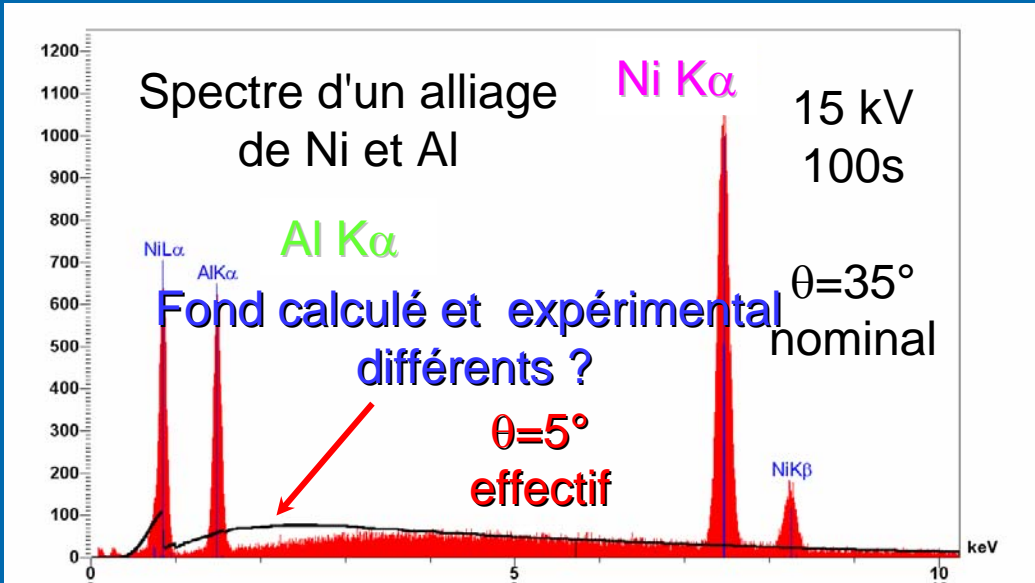


Avantages

- La prise en compte des discontinuités d'absorption → Intensités extraites plus valides
 - Mise en évidence d'une anomalie de la forme générale d'un spectre

Inconvénients

- Nécessité d'un modèle physique fiable prenant en compte tous les phénomènes



Quantification "aveugle"

	Int. (c/s)	W%
Al	118	9.29
Ni	367	90.71

→ Vérification positionnement de l'échantillon.

$\theta=5^\circ$ effectif au lieu de 35° nominal



Re-positionnement de l'échantillon. à 35° nominal

Quantification "correcte"

	Int. (c/s)	W%
Al	571	30.22
Ni	355	69.78

Attention aux ajustements auto !

Toute différence significative entre le fond calculé et le fond expérimental traduit des hypothèses de calcul fausses. Dans ce cas le résultat quantitatif est erroné.

Méthode 2

Filtrage numérique du spectre

Le **fond continu** constitue la composante **basse fréquence** du spectre à la différence des **pics caractéristiques** de plus **haute fréquence**.

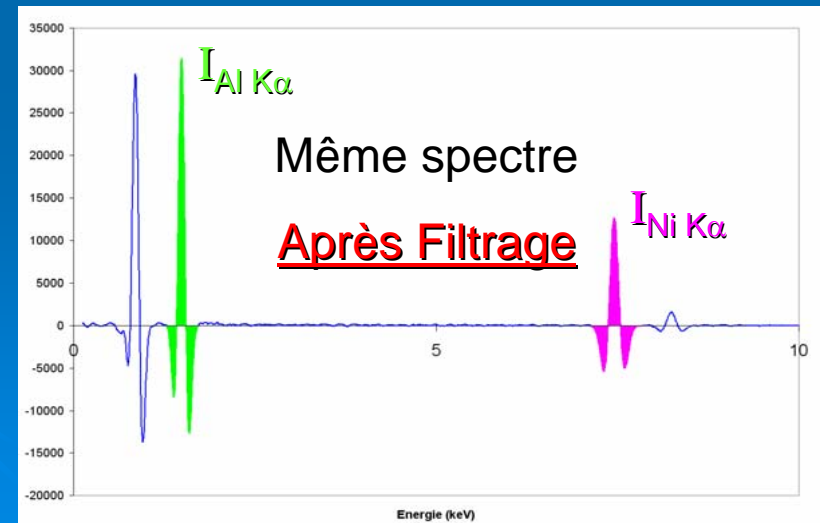
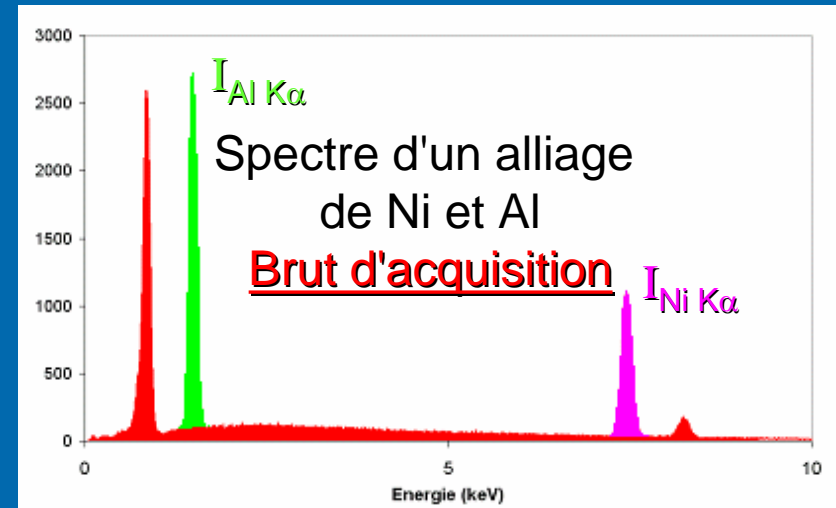
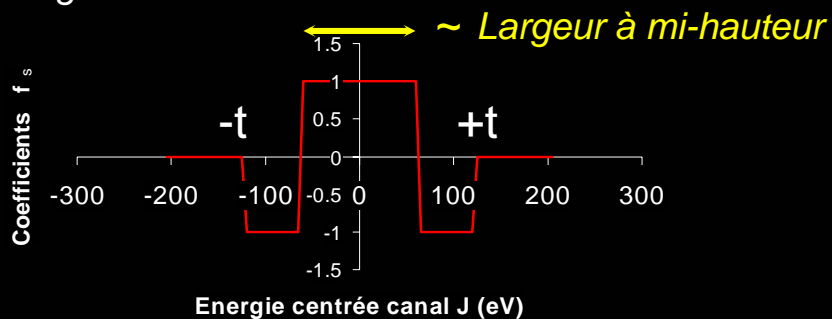
On peut l'éliminer par un filtre numérique dit "Chapeau haut de forme" de type passe-haut.

$$\text{Filt}(\bar{Y}_j) = \sum_{s=-t}^t f_s \cdot \bar{Y}_{j+s} \quad \text{Valeur filtrée du canal d'indice } J$$

\bar{Y}_{j+s} : Nombre de coups du canal d'indice $J+s$

f_s : Coefficients du filtre, tels que ; $f_s = f_{-s}$ et $\sum_{s=-t}^t f_s = 0$

$-t$ à $+t$: Largeur du filtre $\propto E^{1/2}$



- Filtrage numérique du spectre

Avantages

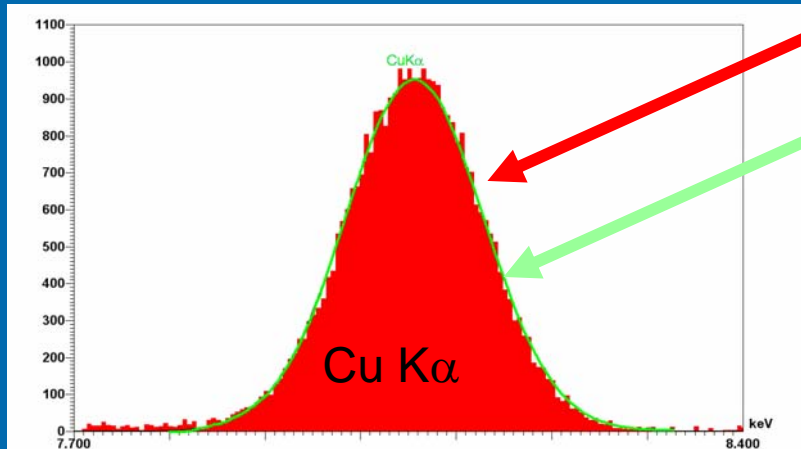
- Indépendance de tout modèle physique

Inconvénients

- Non prise en compte des discontinuités d'absorption
- Biais possibles dans les intensités de raies, en particulier celles des éléments en faible teneur et faible rapport Pic/ Fond.
- Impossibilité de détecter une anomalie de la forme générale du spectre.

Extraction des intensités → Quantification

• Extraction Intensité – Principe général

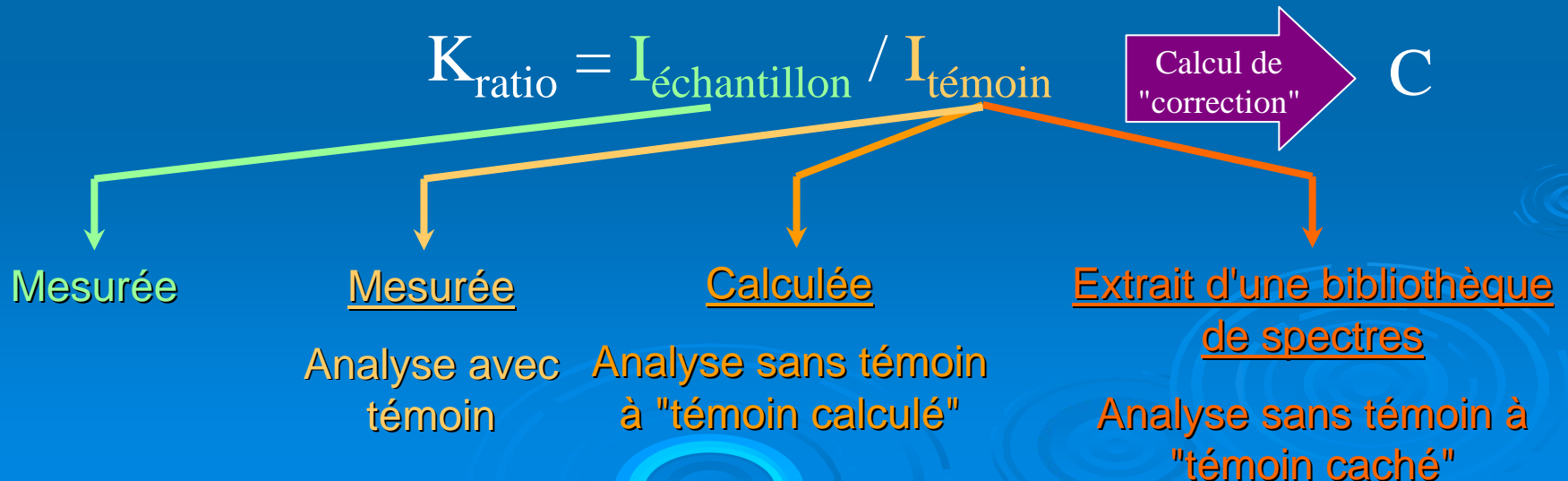


• Spectre traité (Pic échappement, Fond soustrait)

L'intensité est obtenue par intégration d'une forme de raie ajustée sur le pic expérimental par méthode des moindres carrés. Cette forme peut être de nature,

- analytique (*Gaussienne modifiée*), ou

- expérimentale (*Spectre de référence disponible dans une bibliothèque "constructeur" intégrée au système d'analyse ou créé par l'utilisateur*)



Influence de la calibration de la chaîne de mesure sur la mesure des intensités

✓ En analyse **sans témoins à témoins cachés**, les spectres de "références" fournis ne sont pas acquis sur le même système d'analyse que celui utilisé pour le spectre "échantillon". Il peut en résulter :

- des **écarts de position en énergie** des raies, dus en particulier à une **calibration différente** des chaînes de mesure.
- une **largeur différente des raies**, acquises avec un **autre détecteur EDS** et donc une autre résolution.

✓ En analyse **sans témoins à témoins calculés**, une calibration imparfaite pourra conduire également à des **écarts entre les positions nominales et expérimentales** des raies caractéristiques.

**Mauvaise
calibration**



**"Ajustement" médiocre,
Biais des Intensités mesurées**

• Solution: Méthode d'ajustement avec "Shift Correction"

Principe

Soit une raie de référence modélisée par une gaussienne de largeur σ , $S(E)$

Alors la Raie "échantillon" décalée en énergie de $\underline{\varepsilon}$ et avec une largeur de raie ($\underline{\sigma} + \underline{\rho}$),

noté $S(E, \sigma, \rho)$, peut s'exprimer en fonction de $S(E)$:

$$S(E, \varepsilon, \rho) \cong S(E) - \varepsilon \cdot \frac{\partial S}{\partial E} + \left(\rho \cdot \sigma + \frac{\varepsilon^2}{2} \right) \cdot \frac{\partial^2 S}{\partial E^2}$$

Cette relation est également vérifiée pour toute combinaison linéaire de gaussienne et par conséquent pour toute forme de raie qui peut se décomposer en une série de pics gaussiens.

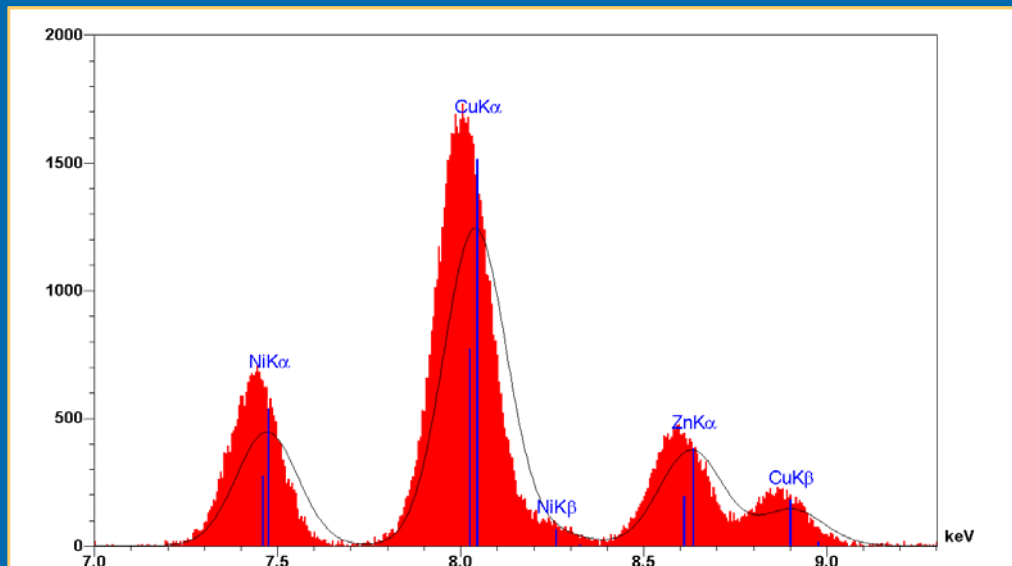
La procédure d'ajustement avec "Shift Correction" est effectuée entre le spectre "échantillon" et le spectre "référence" ou "calculé" sommé avec une combinaison linéaire de ses dérivées première et seconde.

Avec cette méthode, la sensibilité à la position du pic est minimisée.



**Ajustement significativement amélioré,
Biais limité des Intensités mesurées**

Chaîne de mesure mal calibrée, "Shit Correction" désactivé

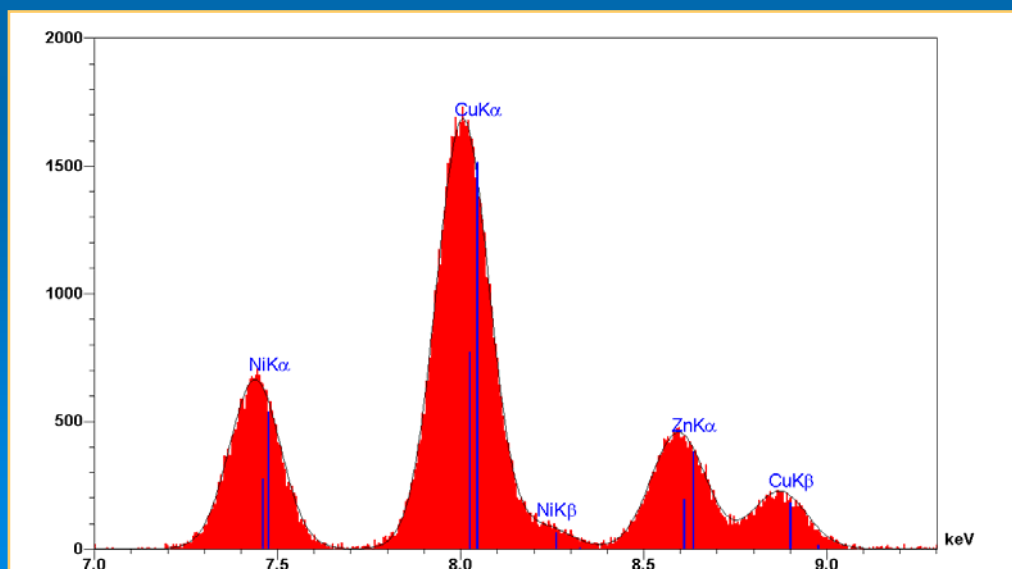


L'ajustement correct sur les pics expérimentaux est impossible...



Biais des Intensités Extraites

Chaîne de mesure mal calibrée, "Shift Correction" activé



l'ajustement peut se faire sans problème.

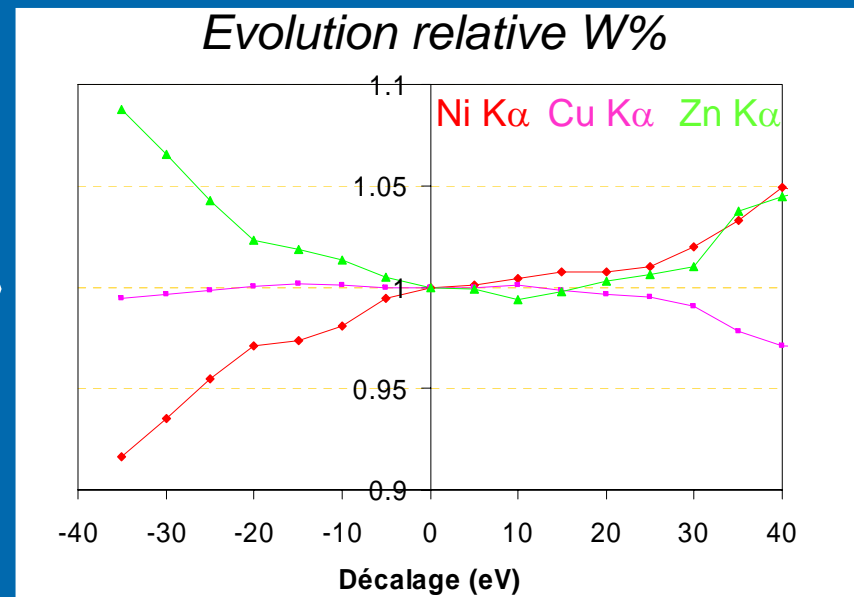
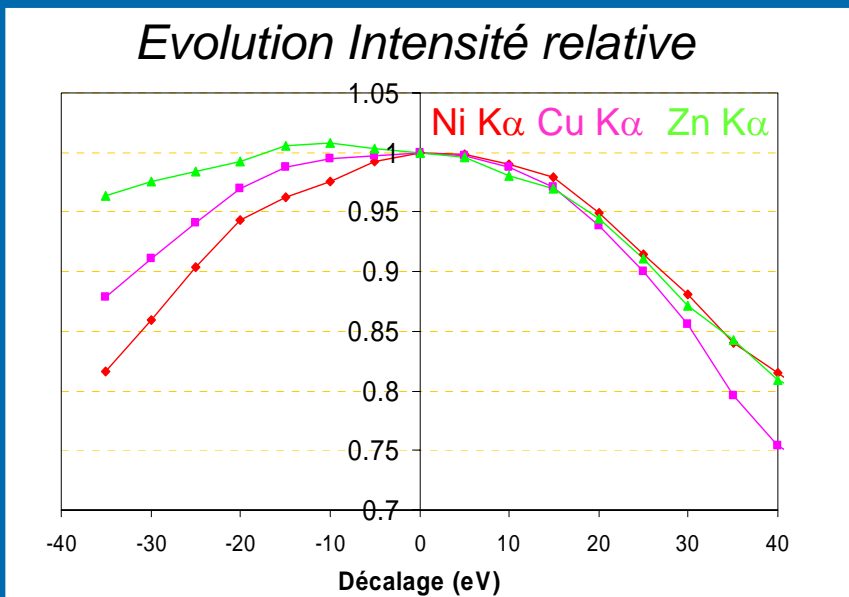


Intensités extraites correctes

• Efficacité de cette méthode de "Shift Correction" ?

Exemple 1 : Analyse sans témoins (calculés) échantillon Ni, Cu, Zn, raies K à 25 kV

Evolution relative des intensités et concentrations, "Shift Correction" désactivé



Les 3 raies NiK α , CuK α et ZnK α sont d'énergie voisine (sans interférences)

- Les variations d'intensités avec le décalage en énergie restent du même ordre et conduisent à des variations des concentrations inférieures à celles des intensités

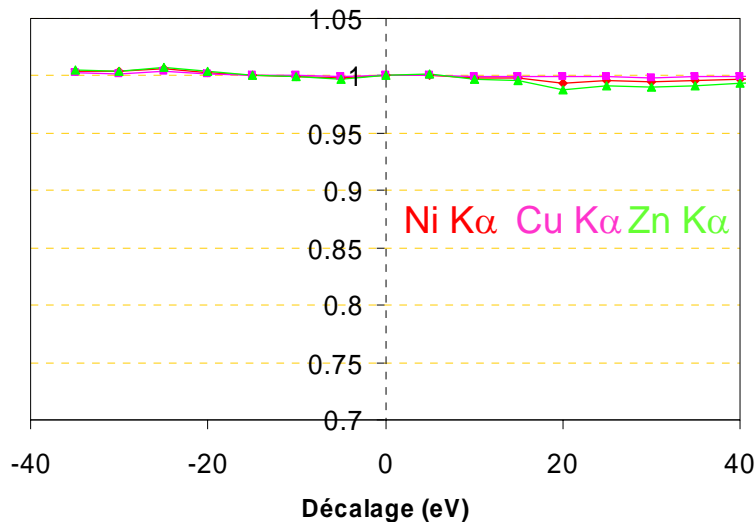
Attention !

Dans le cas de raies analytiques d'énergie très différente (sans interférences)

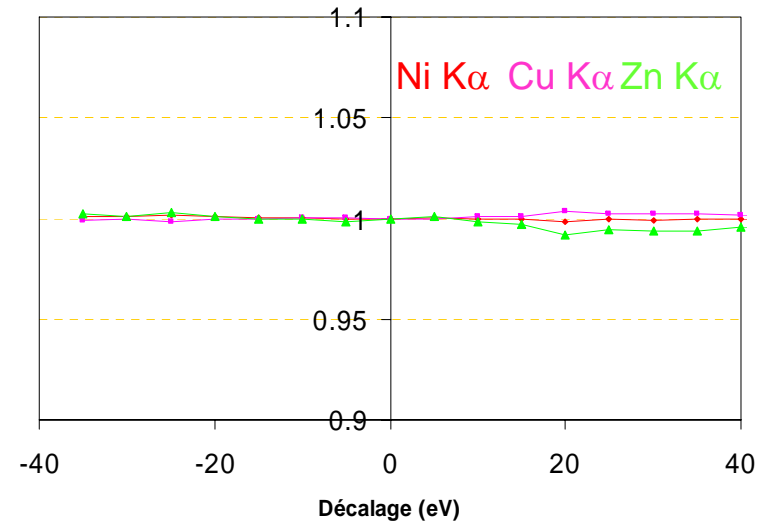
- Une calibration incorrecte du "gain" va se traduire par des variations d'intensité d'autant plus importante que l'énergie de la raie est élevée.
- Les erreurs sur les concentrations seront dans ce cas nettement supérieures

Evolution relative des intensités et concentrations, "Shift Correction" activé

Evolution Intensité relative



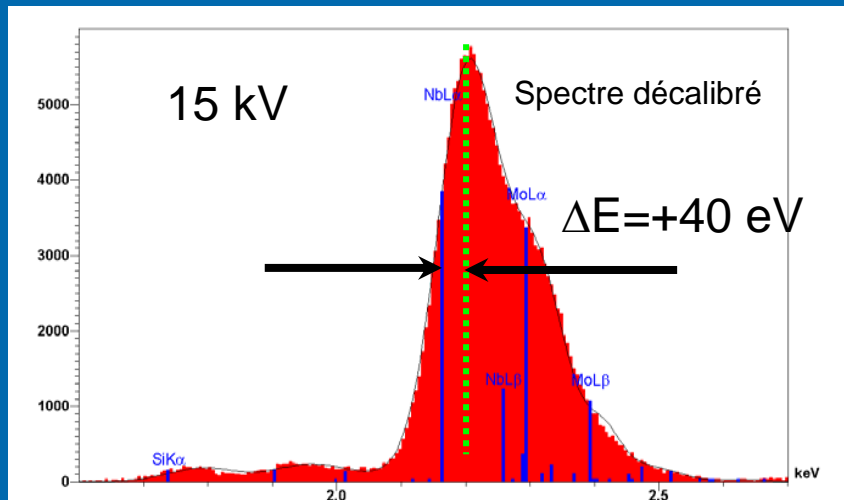
Evolution W% relative



En l'absence d'interférences de raies
L'efficacité du "Shift Correction" est bien vérifiée

• Efficacité de cette méthode de "Shift Correction" en cas d'interférences des raies analytiques

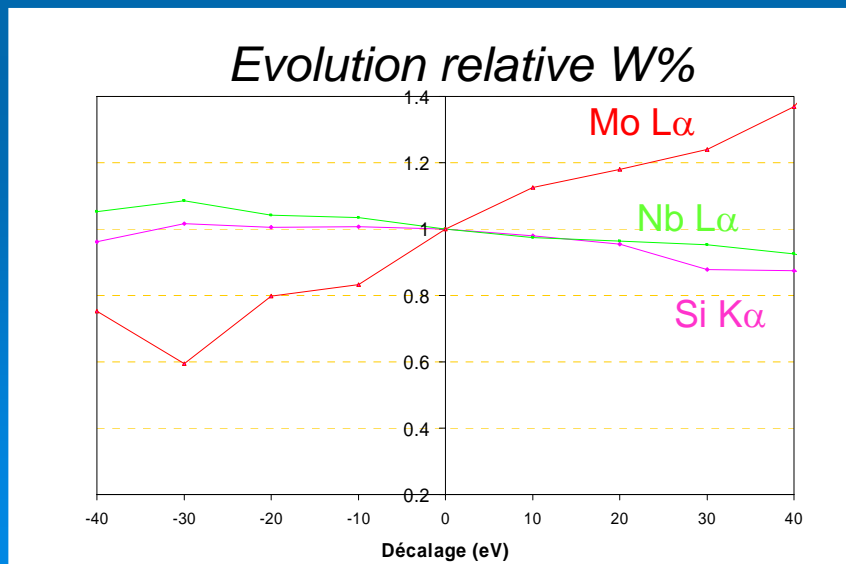
Exemple 2 : Analyse sans témoins (calculés) d'une phase Nb,Mo,Si



Raies analytiques
NbL α , MoL α et
SiK α

Problème d'interférences
entre NbL α et MoL α

Evolution relative des concentrations, "Shift Correction" activé



La mauvaise discrimination des pics qui interfèrent engendre des erreurs importantes des intensités extraites et des concentrations.

Dans ce cas d'interférence de raies, L'efficacité de cette méthode de "Shift Correction" n'est plus vérifiée.

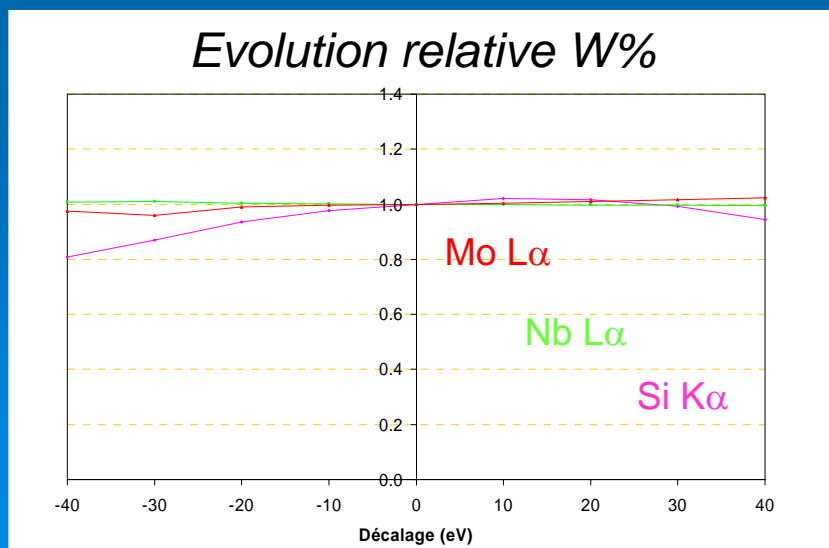
• Procédure possible en cas d'interférences de raies dévères

- Désactiver la procédure de "Shift Correction"
- Utiliser une méthode avec des spectres de références
- Construire ses propres spectres de référence plutôt que d'utiliser ceux fournis par le "constructeur" du système d'analyse

Dans ces conditions

- ✓ La position et la forme des raies sont imposées par les spectres des références expérimentales.
- ✓ Construire ses propres spectres de référence sur son propre système d'analyse permet d'assurer une position en énergie et largeur de chaque raie analytique identique dans le spectre de l'échantillon et dans les spectres des "références"

Evolution relative des concentrations, "Shift Correction" désactivé

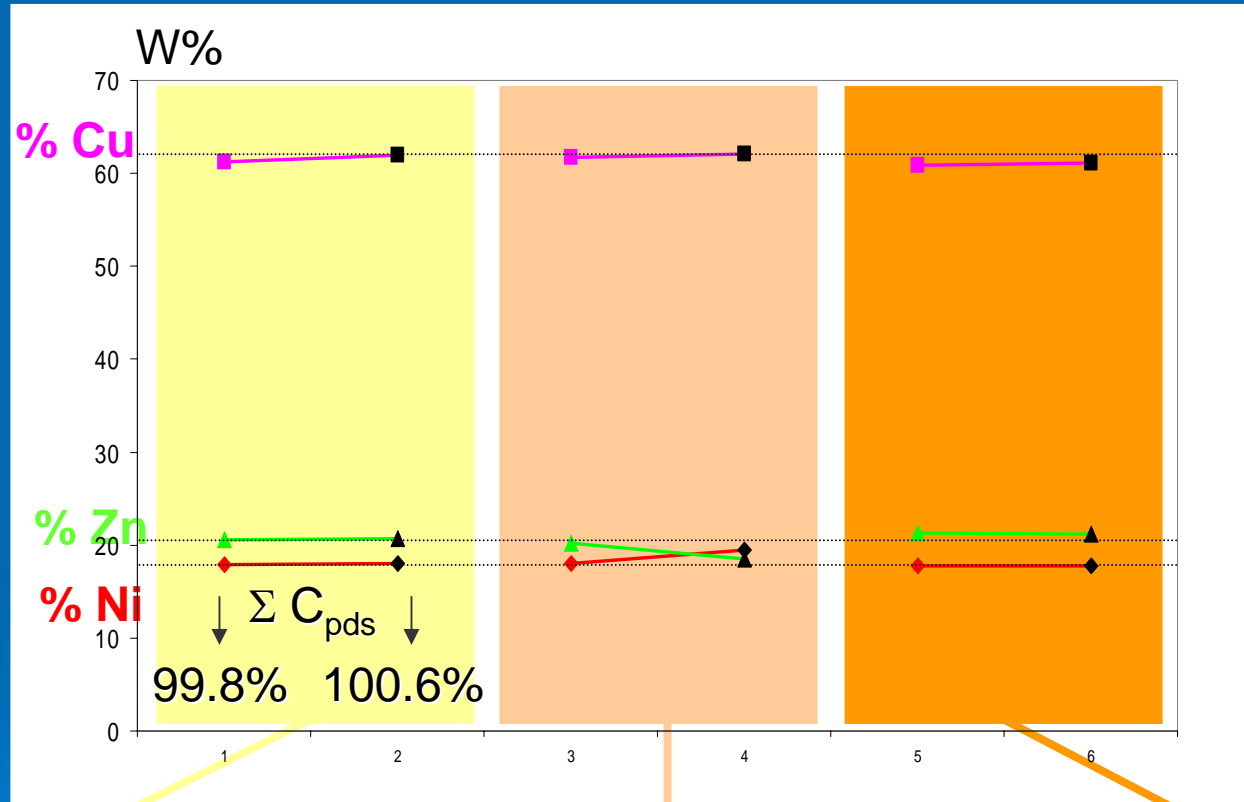


La discrimination des divers pics caractéristiques est meilleure quelle que soit la calibration de votre système d'analyse

En cas d'interférence de raies, La quantification sans témoins en "aveugle" conduit inévitablement à un résultat très incertain !

Analyse sans témoins (*cachés*)

Traitement des raies analytiques Ni K α , Cu K α et Zn K α à 25 kV
(Filtrage numérique du Fond - mêmes spectres et même système d'analyse)



"Shift Correction" activé



"Shift Correction" désactivé



Analyse avec témoin

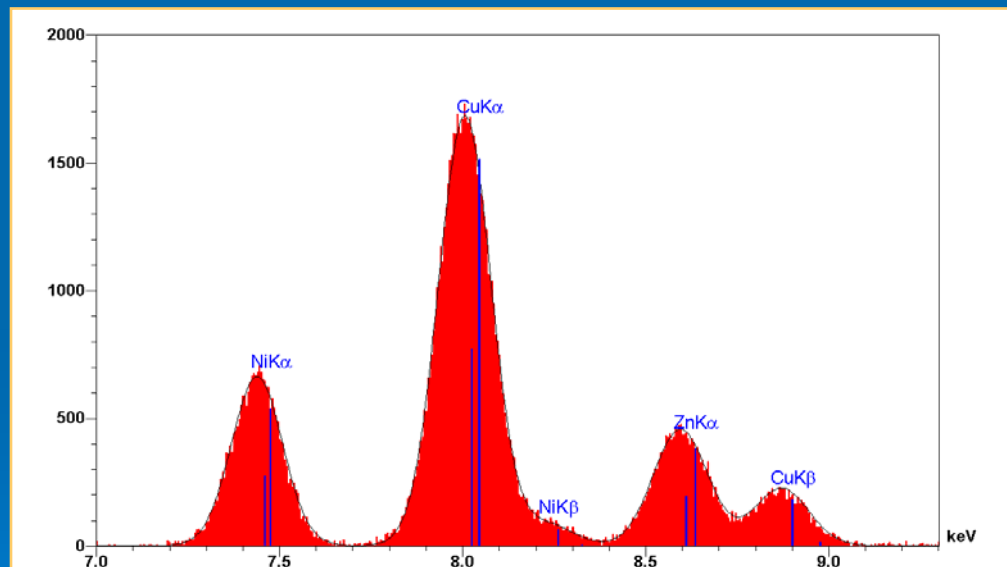
Analyse sans témoin à témoin caché "système"

Analyse sans témoin à témoin caché "Utilisateur"

Commentaires résultats d'analyse en raies K

L'Homogénéité des résultats quelle que soit la méthode de traitement et le mode avec ou sans témoins, s'explique en particulier par :

1. L'absence d'interférences de raies
2. L'absence de difficultés pour la soustraction du fond continu

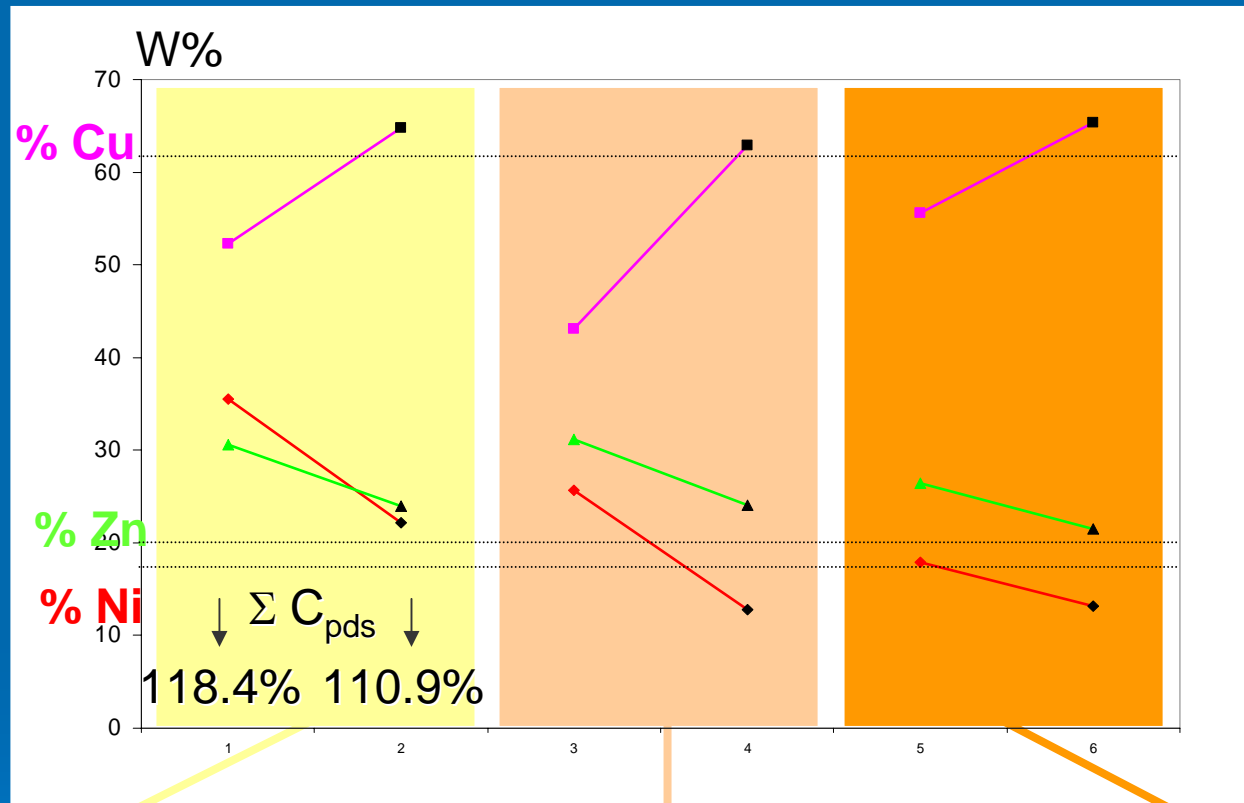


L'analyse de cet échantillon en raies K ne pose pas de problème.

Analyse sans témoins (cachés)

Raies analytiques Ni L α , Cu L α et Zn L α à 5 kV

(Filtrage numérique du Fond - mêmes spectres et même système d'analyse)



"Shift
Correction"
activé



"Shift
Correction"
désactivé



Analyse avec témoin

Analyse sans témoin à
témoin caché "système"

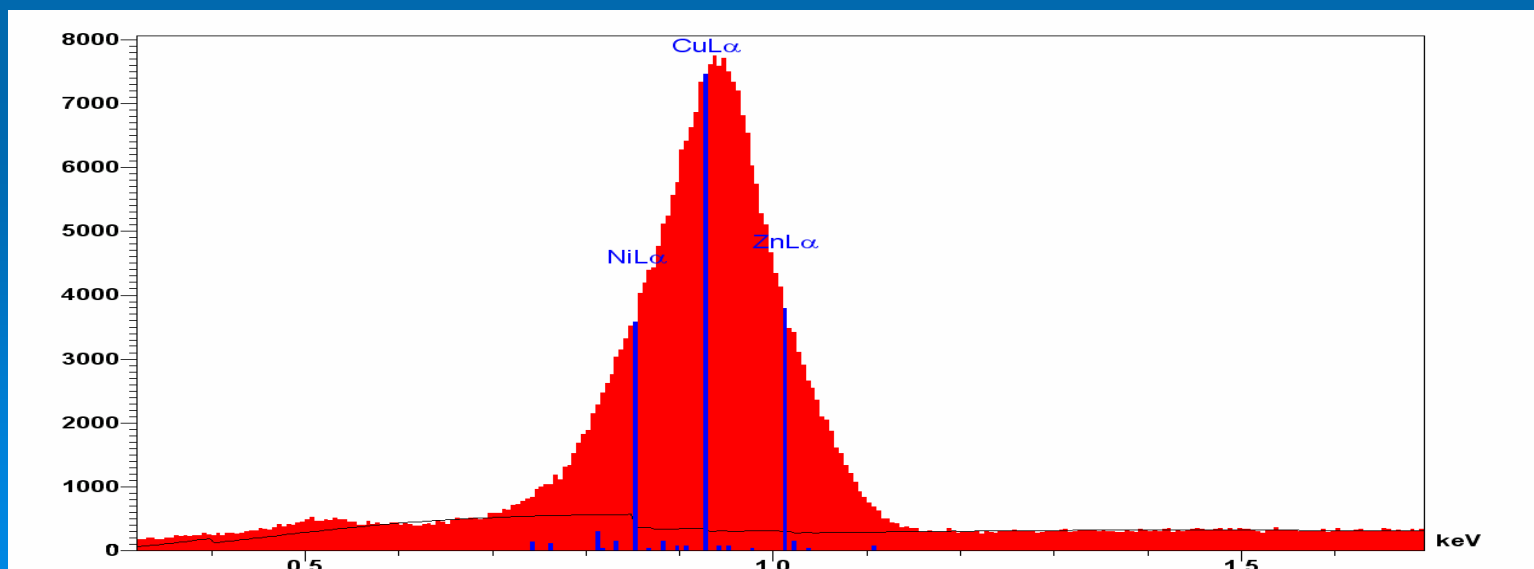
Analyse sans témoin à
témoin caché "Utilisateur"

Commentaires résultats d'analyse en raies L

Analyse en raies L sans témoin

L'hétérogénéité importante des résultats dans ce mode est principalement due à:

1. La difficulté à résoudre avec fiabilité même avec la méthode utilisant des références cachées "utilisateur" la sévère interférence entre les 3 raies L des éléments Ni, Cu et Zn
2. L'imprécision de la soustraction du fond continu par filtrage numérique (non prise en compte de la discontinuité d'absorption) ajoute une incertitude sur les intensités extraites



CONCLUSION

La fiabilité du résultat quantitatif en analyse sans témoins EDS dépend

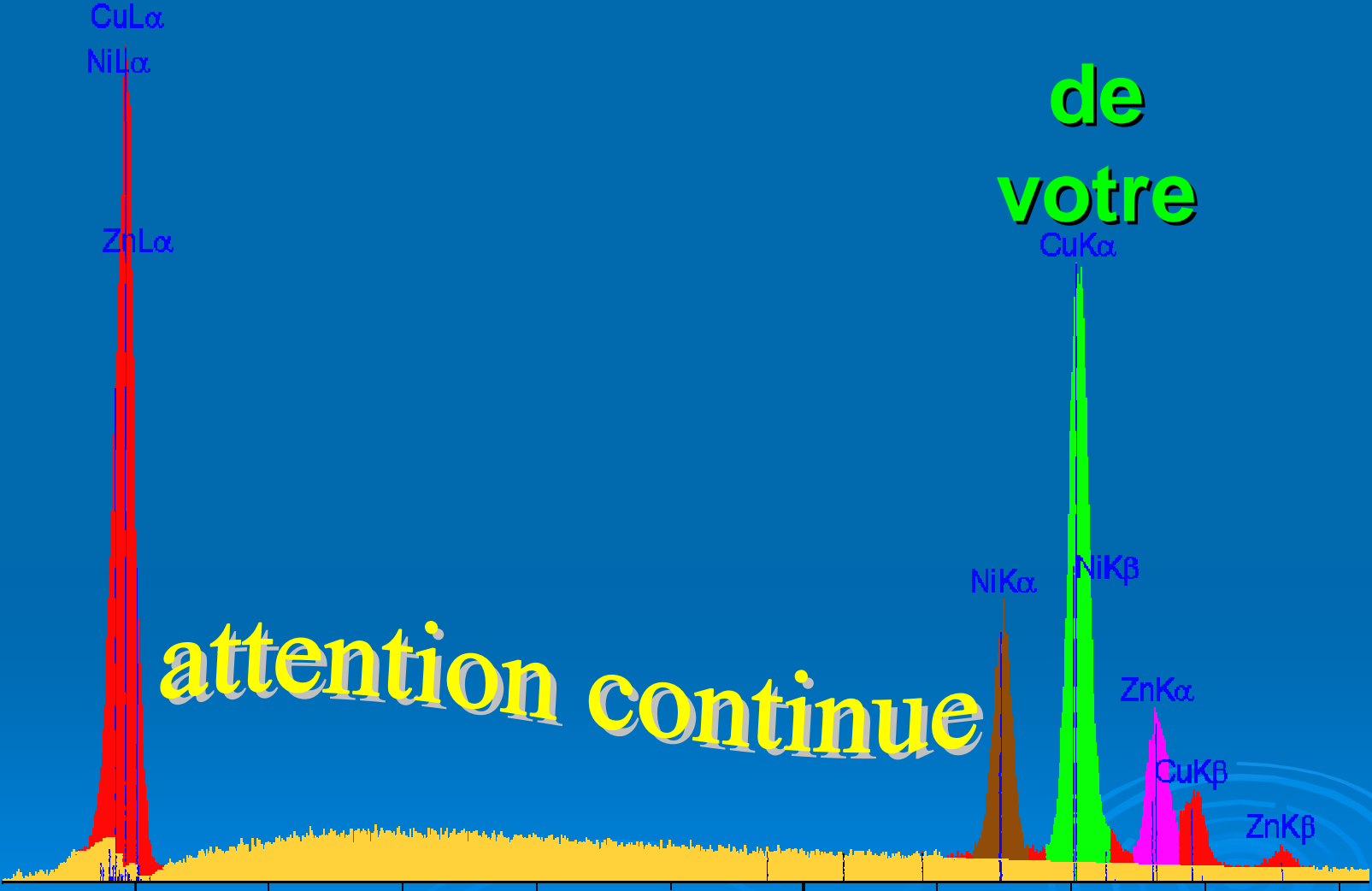
- ➔ 1. Étapes de traitement du spectre (*procédure aveugle à proscrire*)
- ➔ 2. Présence ou absence d'interférences des raies analytiques
- ➔ 3. Modèle de correction quantitatif (ZAF, PAP, etc...)

Il convient en particulier pour l'analyse EDS sans témoin

- de bien régler/vérifier les divers paramètres de configuration (*résolution et paramètres du détecteur / fenêtre mince, émergence*).
- d'optimiser les paramètres expérimentaux d'acquisition (*Temps acquisition, Constante de temps, Taux de comptage, position échantillon*).
- de connaître au mieux son système d'analyse (plus ou moins facile...), c'est à dire en particulier les différentes procédures de traitement disponibles (*Témoin calculé, témoin caché, méthode d'élimination du fond, etc. ...*) afin d'adopter la plus performante en particulier en cas d'interférences de raies.

Malgré toutes ces précautions, en cas d'interférences de raies sévères, même le traitement de spectres EDS le plus approprié atteint sa limite et conduit à des résultats incertains. La spectrométrie WDS peut alors être la solution.

Merci



ONERA - Département des Matériaux et Structures Métalliques (DMSM)

Denis BOIVIN