

Spectrométrie de rayons X Le spectromètre WDS conventionnel

Guillaume WILLE

g.wille@brgm.fr

Direction des laboratoires
Unité Caractérisation Minérale, Physico-chimique et Texturale



Wavelength

Dispersive

X-ray

Spectroscopy

Un peu d'histoire

> Microscopie électronique

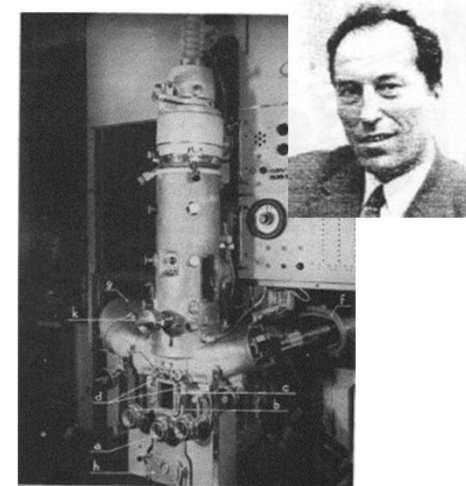
- 1931 : E. Ruska, lentille électronique
- 1933 : 1^{er} prototype de MET
- 1939 : *Siemens SuperMicroscope*, 1^{er} MET commercialisé



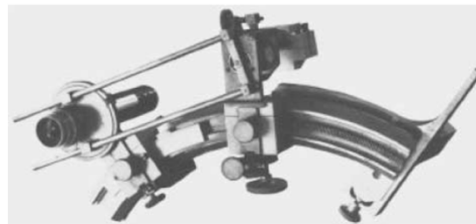
E. Ruska et M. Knoll - 1931

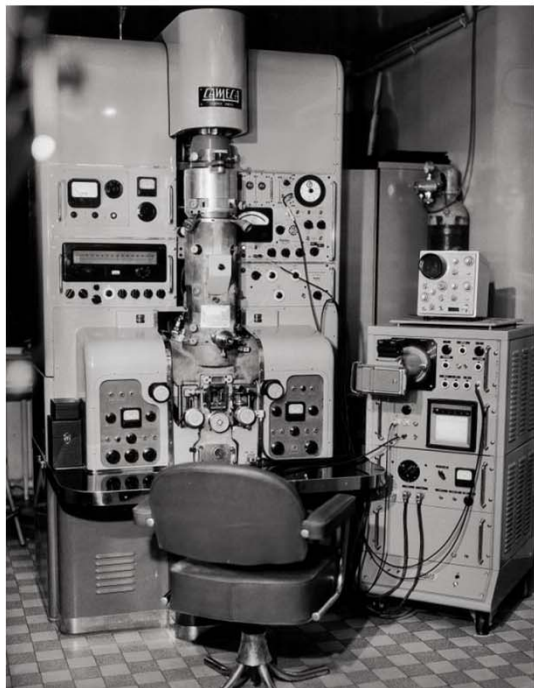
> Microanalyse

- 1947 : Marton et Hillier, brevet pour un spectromètre WDS
- 1949 : R. Castaing, 1^{ère} analyse WDS sur un MET modifié (thèse 1951)
- 1958 : commercialisation de la microsonde *CAMECA MS85*



R. Castaing - prototype de la 1^{ère} microsonde





MICROANALYSEUR A SONDE ÉLECTRONIQUE
de Monsieur le professeur CASTAING

Modèle MS. 85

CNRS - BRGM
1959 - 1970

Cet appareil, le quatrième mis en service par la Société CAMECA, fut le premier à être adapté aux Sciences de la Terre.

Il a servi à la plupart des mises au point couramment utilisées aujourd'hui et des centaines de chercheurs se sont initiés, grâce à lui, à la microanalyse ponctuelle.

Depuis les premiers travaux réalisés en 1959, la microsonde permet de fructueuses recherches conduisant à une meilleure connaissance du monde minéral.

Mise au repos le 4 janvier 1971 après 30.000 heures de bons et loyaux services.

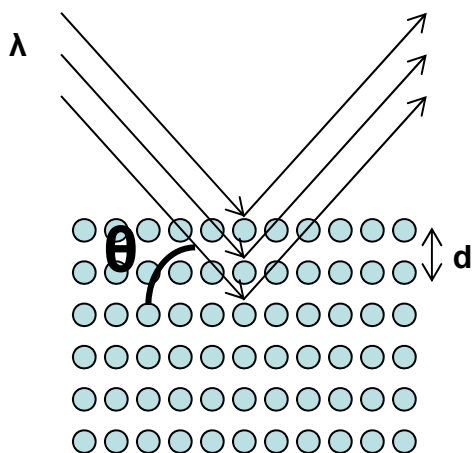
GN-MEBA - 6 - 7 décembre 2012



Principe du spectromètre WDS

WDS : Wavelength Dispersive X-ray Spectroscopy

⇒ analyse spectrale d'un faisceau polychromatique de rayons X par dispersion de longueurs d'onde



d : distance interréticulaire
λ : longueur d'onde de la radiation
θ : angle d'incidence de la radiation

Diffraction

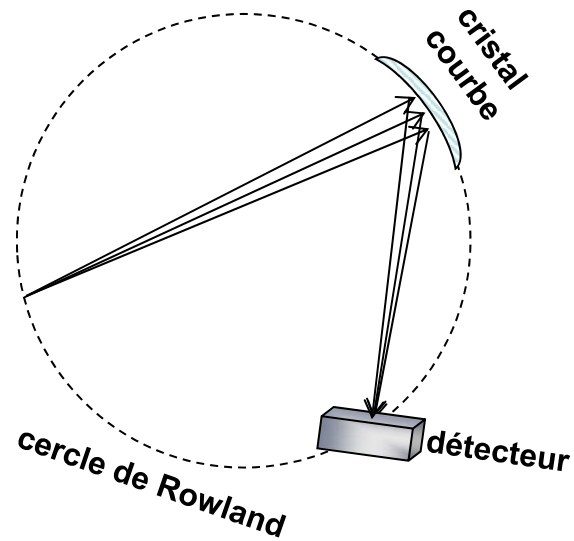
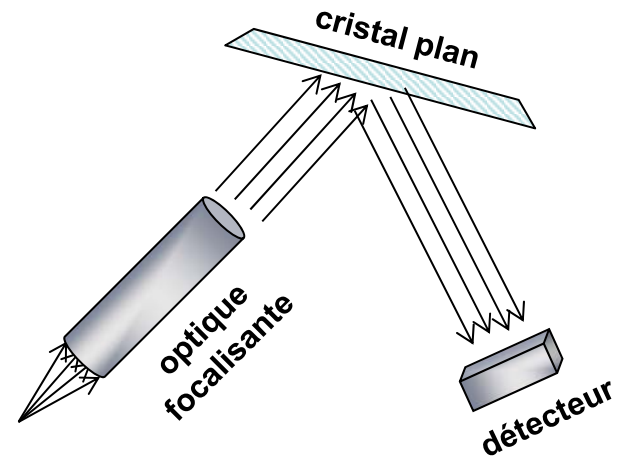
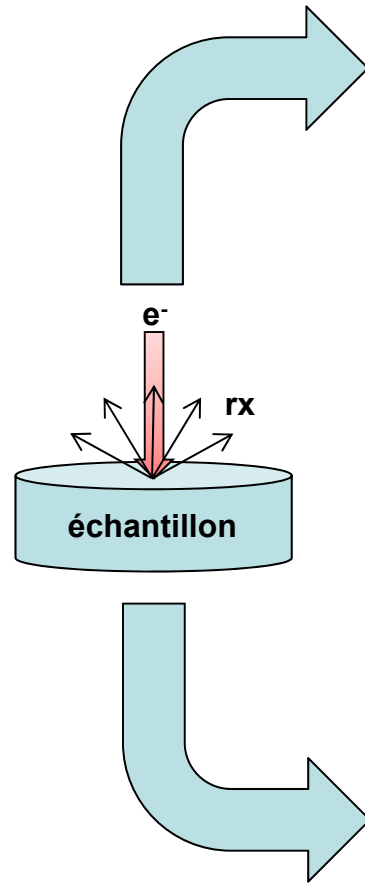
Propriété de réflexion sélective du rayonnement X lié à l'arrangement tridimensionnel des atomes dans un cristal.

La réflexion par une famille de plans D_{hkl} ne donne lieu à une intensité remarquable que si :

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

(Loi de Bragg)

Analyse spectrale par diffraction sur un cristal



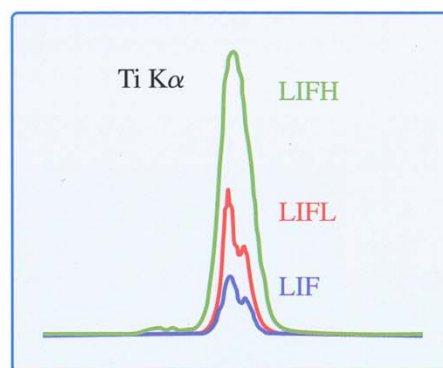
Cristaux monochromateurs

Cristal	Formule chimique	Plan (hkl)	2d (Å)	Domaine				
				λ (Å)	E (keV)	K	L	M
LiF	LiF	200	4.0267	0.84-3.30	3.75-14.76	Sc - Sr	Te - U	
PET	$C_5H_{12}O_4$ Pentaerythritol	002	8.74	1.82-7.16	1.73-6.81	Si - Fe	Sr - Ho	W - U
TAP	$C_8H_5O_4Ti$ Thallium acid phthalate	10 -11	25.75	5.36-21.10	0.59-2.31	F - P	Mn - Mo	La - Hg

Analytical ranges of crystals

	2d (nm)	6 C	14 Si	22 Ti	30 Zn	38 Sr	46 Pd	54 Xe	62 Sm	70 Yb	78 Pt	86 Rn
TAP	2.576	8O	15P	24Cr	41Nb	46Pd	79Au					
TAPH	2.576	9F	13Al	24Cr	35Br	47Ag	70Yb					
PET	0.8742	13Al	25Mn	38Kr	65Tb	70Yb						
PETL	0.8742	14Si	28Cr	38Kr	62Sm	71Lu						
PETH	0.8742	14Si	22Ti	37Rb	56Ba	72Hf						
LIF	0.4027	19K	37Rb	48Cd								
LIFL	0.4027	20Ca	38Br	50Sn	87Fr							
LIFH	0.4027	20Ca	31Ga	50Sn	79Au							

K α, β
L α, β
M α, β, γ



Cristaux et plage énergétique d'analyse
(source JEOL)

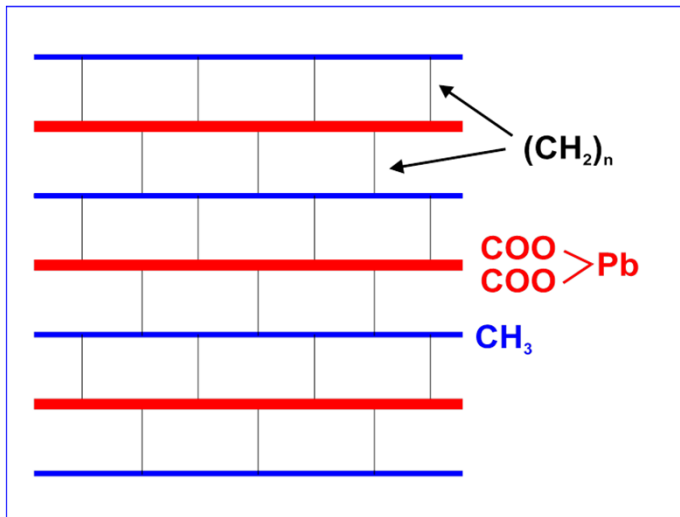
Cristaux monochromateurs multicouches

Cristal	Formule chimique	2d (Å)	Domaine				
			λ (Å)	E (keV)	K	L	M
ODPb ¹	(C ₁₈ H ₃₅ O ₂) ₂ Pb ²⁺	100	22-82	0.15-0.56	B-O	Ca-V	
2	W / Si	45	9-36	0.34-1.38	N-F	Sc-Se	La-Ho
2	W / Si	60	12-48	0.26-1.03	C-F	Ca-Zn	La-Nd
2	Ni / C	95	19-76	0.16-0.65	B-O	Ca-Mn	
2	Mo / B ₄ C	150	30-120	0.10-0.41	Be-B	Ca-Sc	
2	W / Si	30	7-11	1.10-1.70	Mg-Al	Ga-Rb	Eu-Lu
2	Sr/Sc	80	25-69	0.18-0.50	(B)-C-N	Ca-Ti	

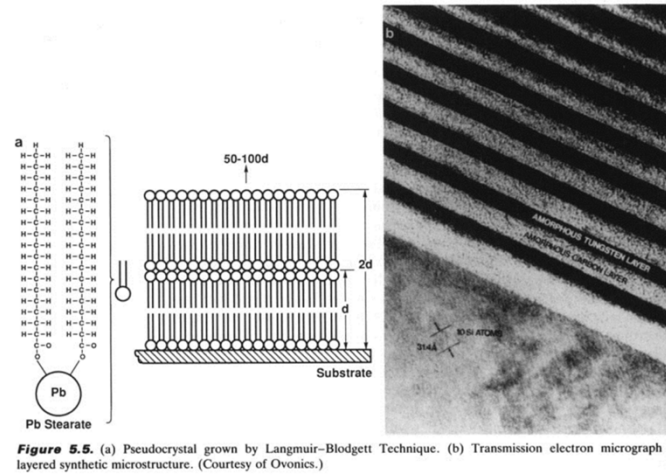
¹- stéarate de plomb (C₈H₁₆/COO-Pb-COO/C₈H₁₆) obtenu par une technique de Blodgett-Langmuir

²-multicouche (métal lourd/léger) obtenu par dépôts successifs

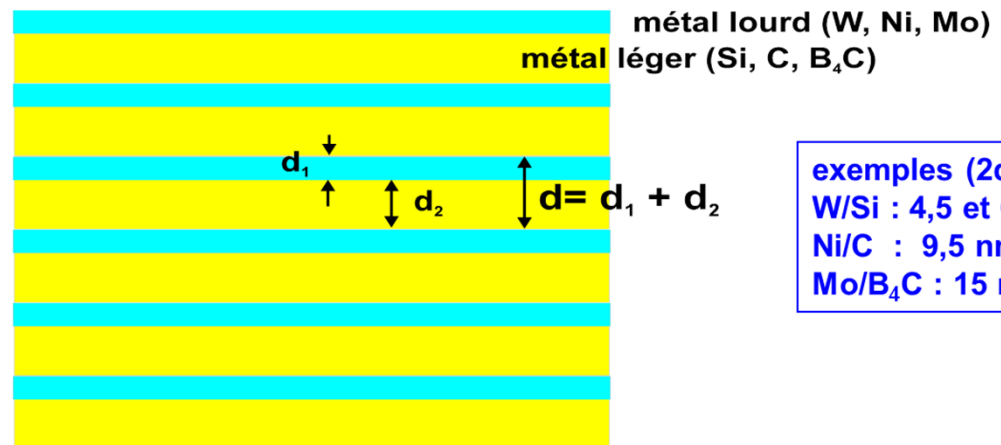
Cristaux monochromateurs multicouches



ODPb



Pseudo-cristal multicouche



exemples (2d) :

W/Si : 4,5 et 6 nm

Ni/C : 9,5 nm

Mo/B₄C : 15 nm

Les spectromètres à cristaux courbes

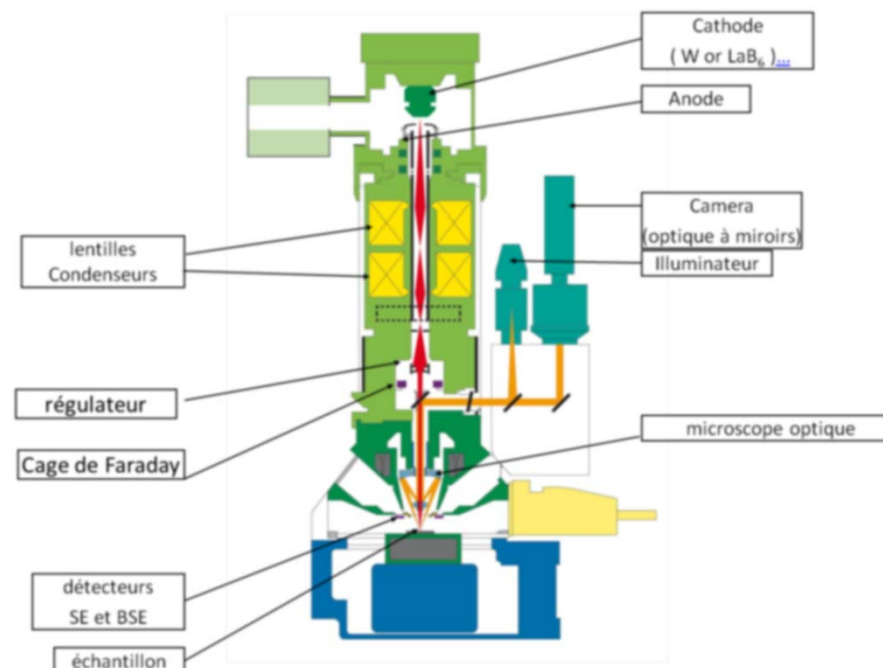
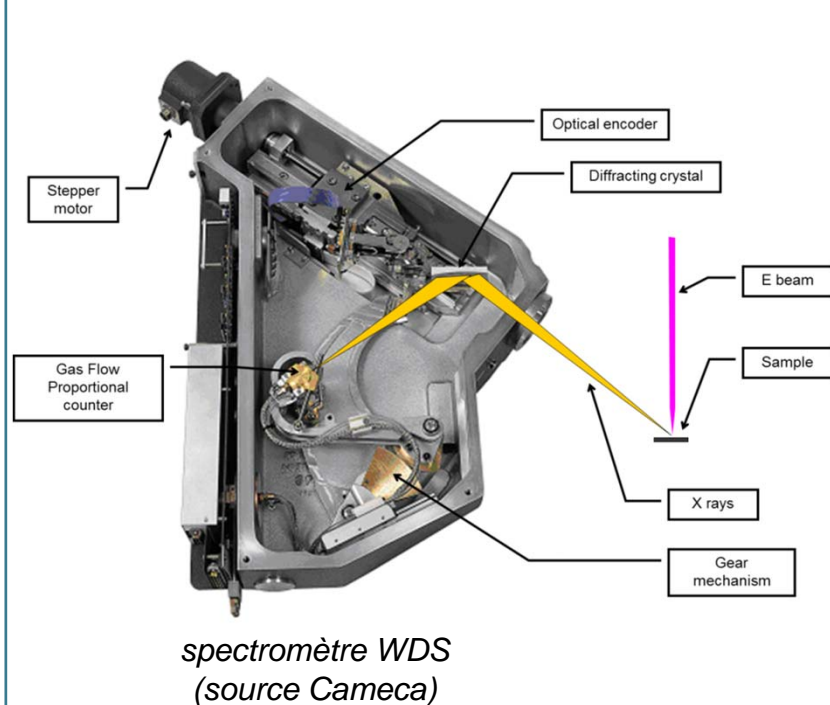


Schéma de principe d'une microsonde électronique (d'après doc. CAMECA)

Le positionnement de l'échantillon à la distance de travail est critique, en WDS ⇒ les microsondes électroniques sont équipées d'un microscope optique (faible profondeur de champs) pour assurer ce réglage

Les cristaux courbes

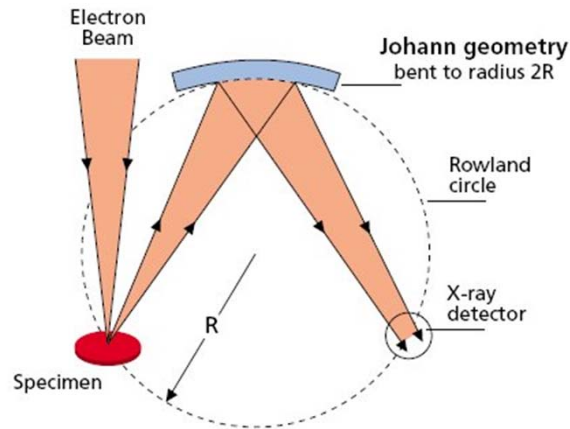


Figure 2a

Montage de JOHANN

- cristal courbé au rayon $2R_{\text{rowland}}$
 - focalisation rigoureuse au centre du cristal
 - écart par rapport à l'angle de Bragg de part et d'autre du centre du cristal
- ⇒ cristaux multicouches (éléments légers)

Cercle de focalisation (Rowland)

Ordre de grandeur de R :

- 100-160 mm (microsondes)
- 210 mm (MEB : doit pouvoir s'adapter à différents appareils)

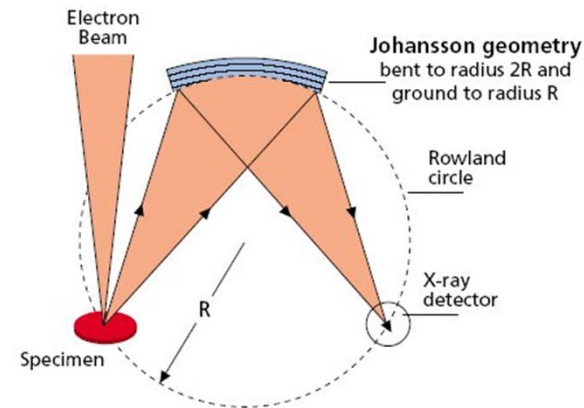


Figure 2b

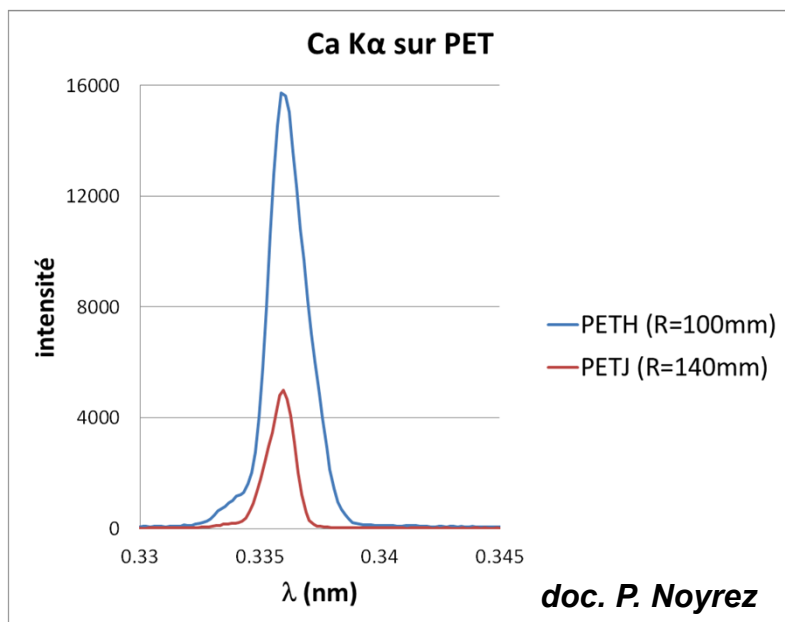
Montage de JOHANSSON

- cristal courbé au rayon $2R_{\text{rowland}}$ et creusé au rayon R
 - focalisation rigoureuse sur l'ensemble de la zone creusée
- ⇒ LiF, PET, TAP

Distance échantillon - cristal

$$L = n\lambda.R/d$$

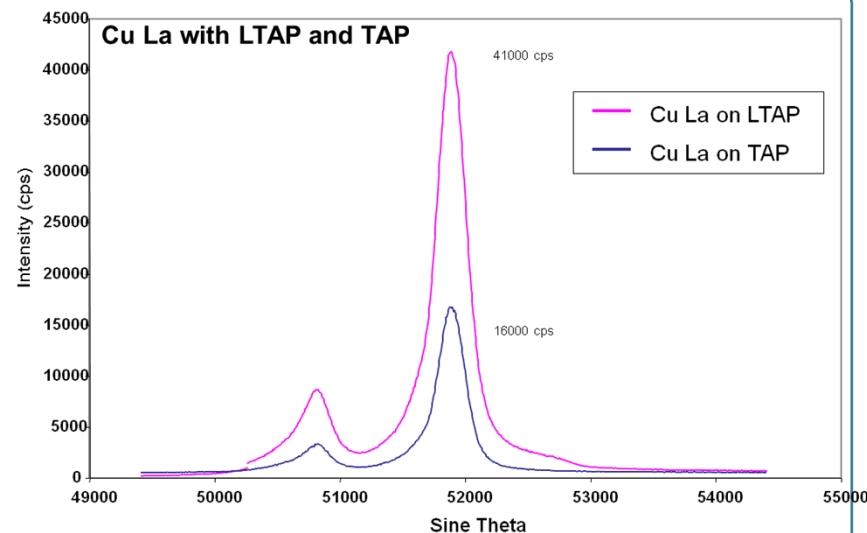
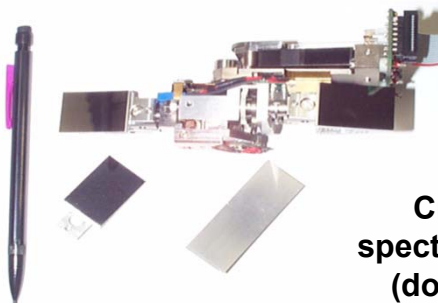
Amélioration de la détection



Rayon du cercle de Rowland

La diminution du rayon du cercle de Rowland améliore l'intensité du signal détecté, mais entraîne une légère perte de résolution spectrale

exemple :
LiF/LiFL : R = 140 mm
LiFH : R = 100 mm



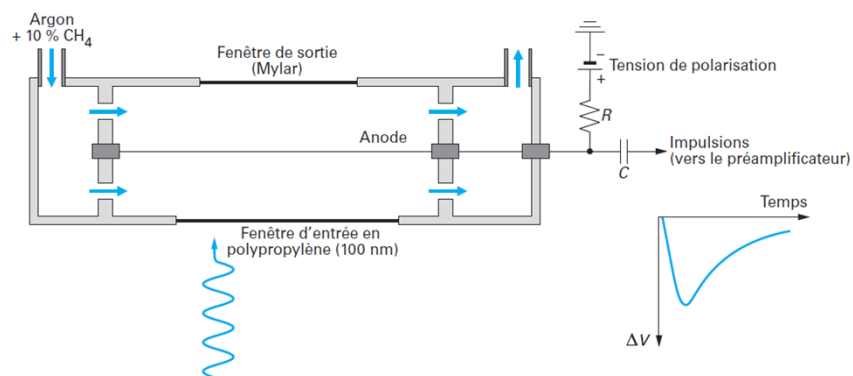
Élargissement de la zone de diffraction

L'utilisation d'un cristal "large" permet d'augmenter l'intensité du signal détecté.

exemple :
TAP : 22 x 32 mm
LTAP : 22 x 60 mm

Cristaux de spectromètre WDS
(doc. Cameca)

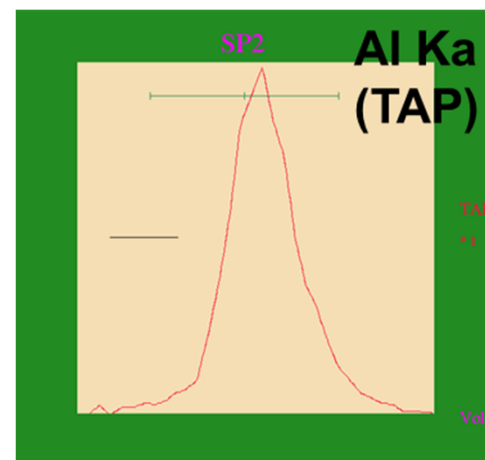
Compteur proportionnel à gaz



Anode : fil de tungstène (20-100 μ m)
 tension de polarisation : quelques kV
 Fenêtre de sortie : mylar (polyéthylène téréphtalate - BO-PET)
 Fenêtre d'entrée : polypropylène ou mylar (détecteurs Haute Pression)

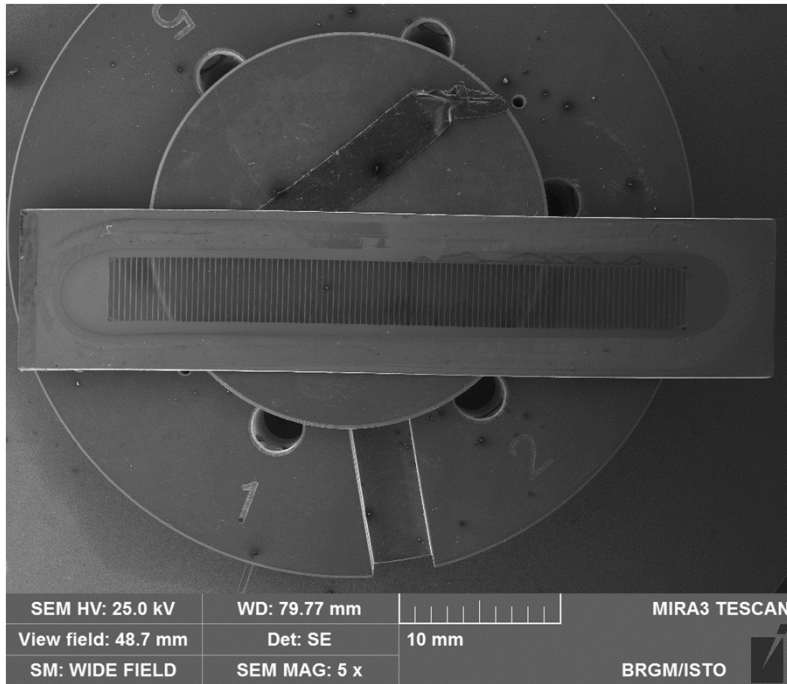


	Excitation potential [eV]	Ionization potential [eV]	Mean energy for ion-electron pair creation [eV]
H ₂	10.8	15.4	37
He	19.8	24.6	41
N ₂	8.1	15.5	35
O ₂	7.9	12.2	31
Ne	16.6	21.6	36
Ar	11.6	15.8	26
Kr	10.0	14.0	24
Xe	8.4	12.1	22
CO ₂	10.0	13.7	33
CH ₄		13.1	28
C ₄ H ₁₀		10.8	23

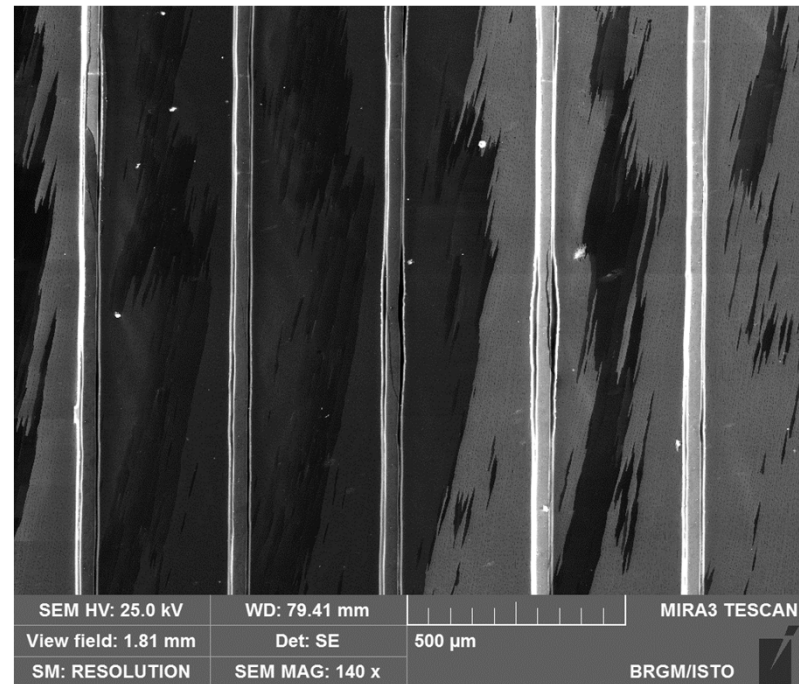


Spectre de distribution énergétique des impulsions en sortie d'un compteur

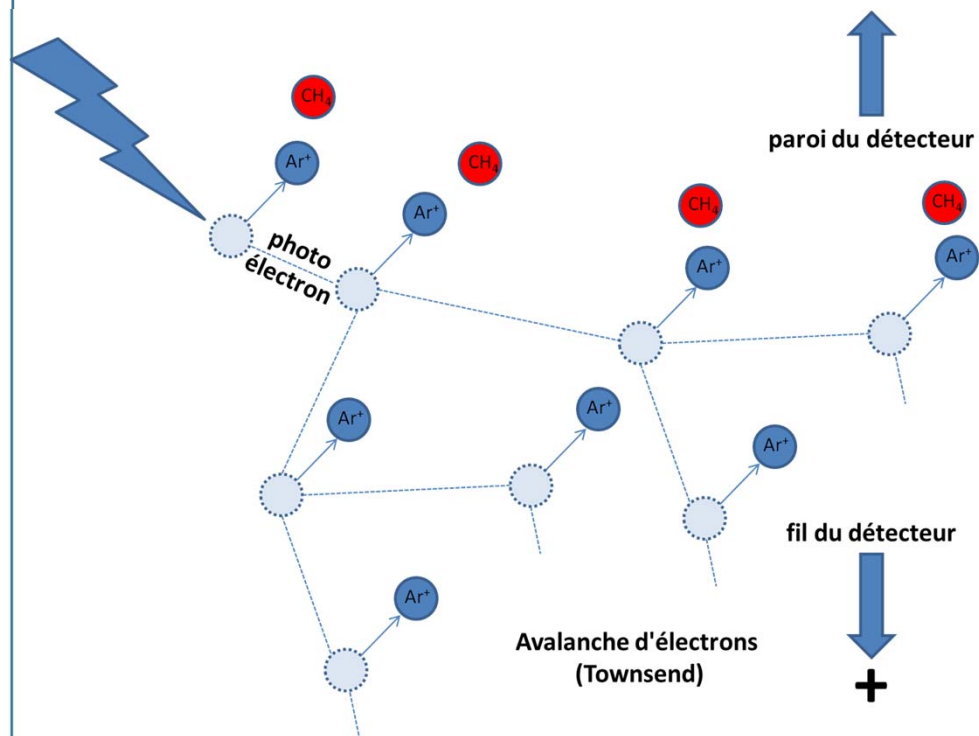
Compteur proportionnel à gaz



Fenêtre de compteur d'une microsonde
CAMECA SX-50



Compteur proportionnel à gaz



formation de n paires électron-ion

$$n = \frac{E_0}{\varepsilon}$$

E_0 : énergie du photon X
 $\varepsilon = 26.4$ eV pour l'argon

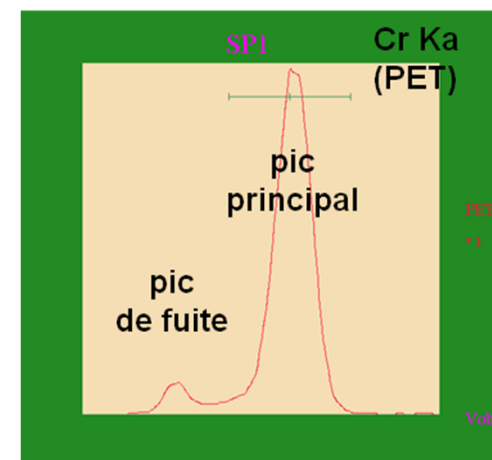
Gaz

Xénon

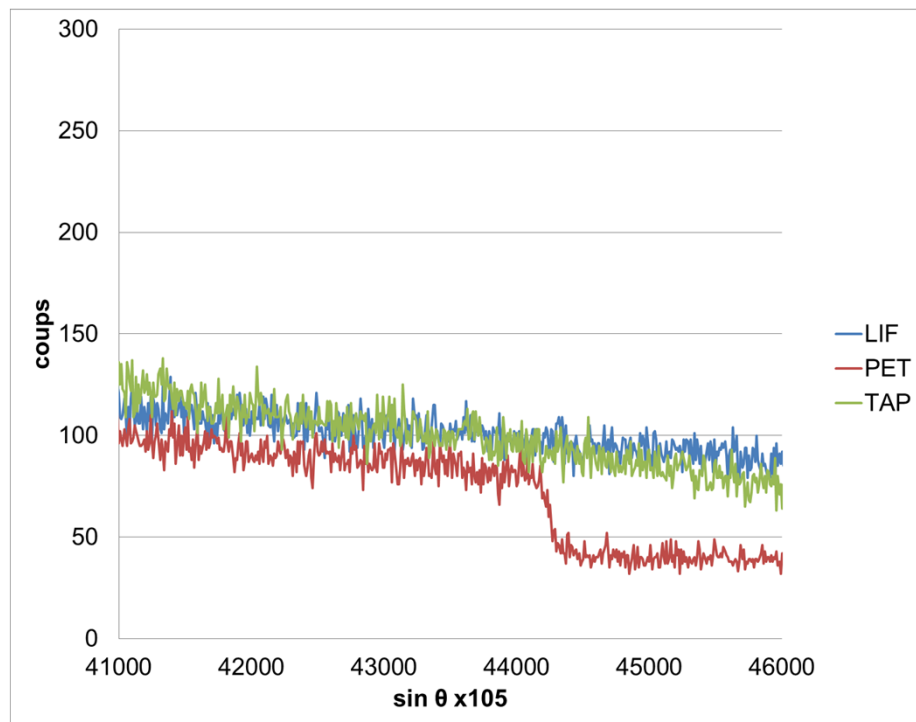
- meilleur pour les rayonnements X les plus durs ($\lambda < 0.3$ nm)
- coût élevé \Rightarrow compteur scellé

Argon

- coefficient d'absorption moins bon que Xe
- compensation par augmentation de pression ($\lambda < 0.3$ nm)
- coût modéré \Rightarrow compteur à flux gazeux

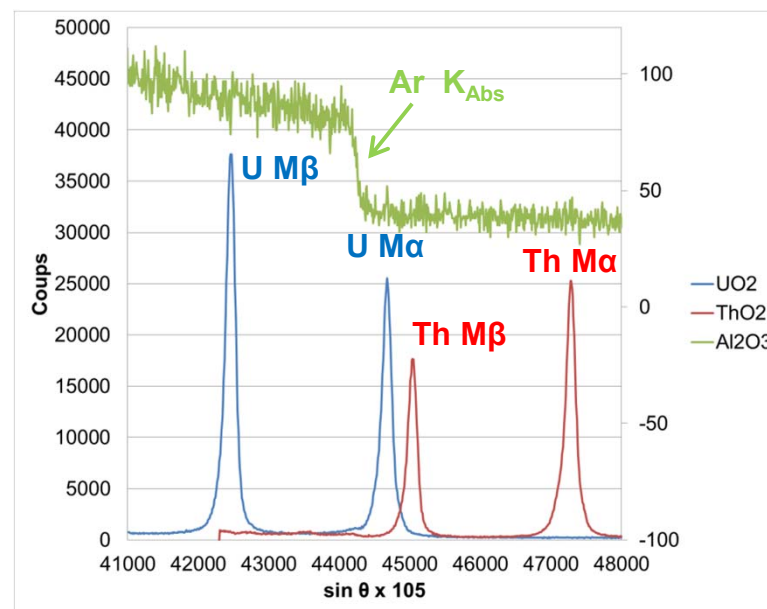


Effet du gaz sur le comptage

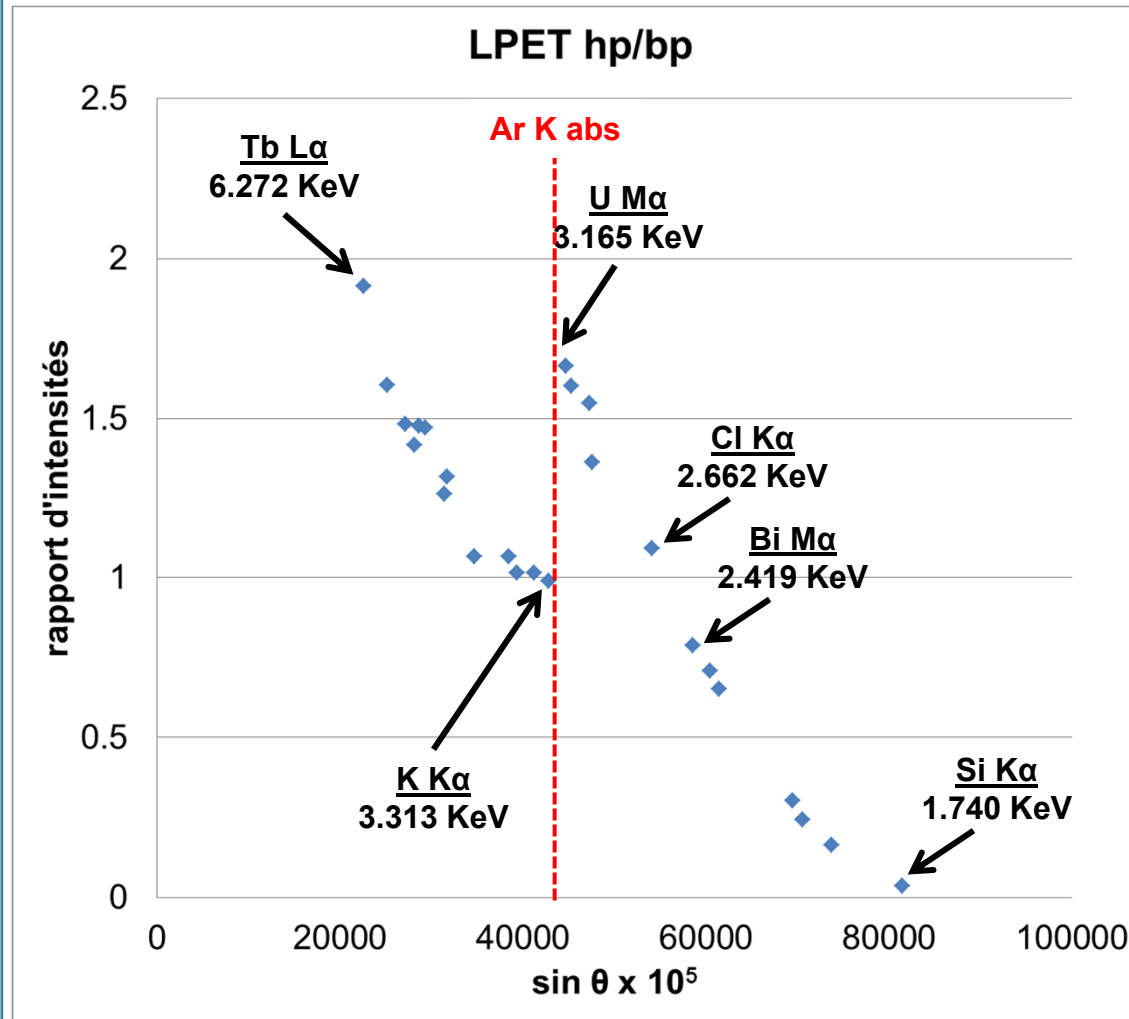


Intensité du fond continu mesuré sur Al_2O_3 autour du saut d'absorption Ar K

Raies $M\alpha$ et $M\beta$ de U et Th (cristal PET)



PET Haute Pression ou Basse Pression ?

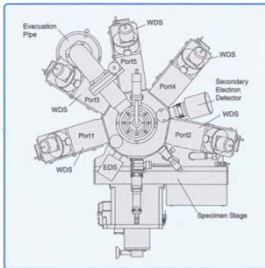


rapport d'intensité des pics K, L ou M de différents éléments sur cristal LPET

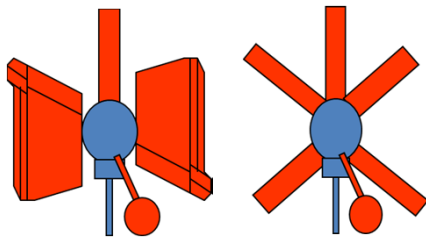
$$\text{rapport} = \frac{I_{LPET HP}}{I_{LPET BP}}$$

⇒ le PET associé au compteur haute pression est privilégié pour les énergies supérieures à 2.60 KeV

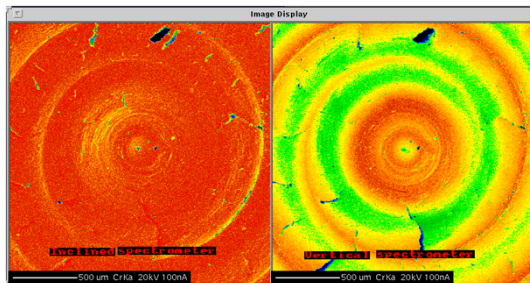
Spectromètre vertical ou incliné ?



Implantation des détecteurs et spectromètres sur une microsonde (doc. JEOL)



microsonde : configuration spectromètres verticaux / inclinés



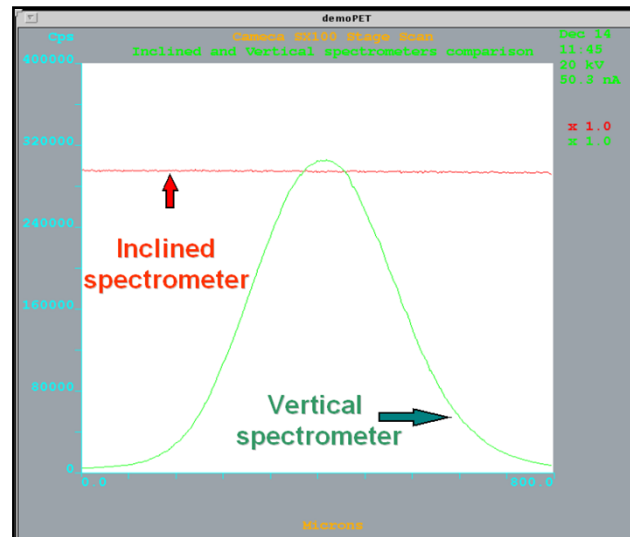
comparaison spectromètre incliné / vertical

incliné :

- peu sensible à la rugosité / Z
- encombrement important (2 inclinés maximum)

Vertical :

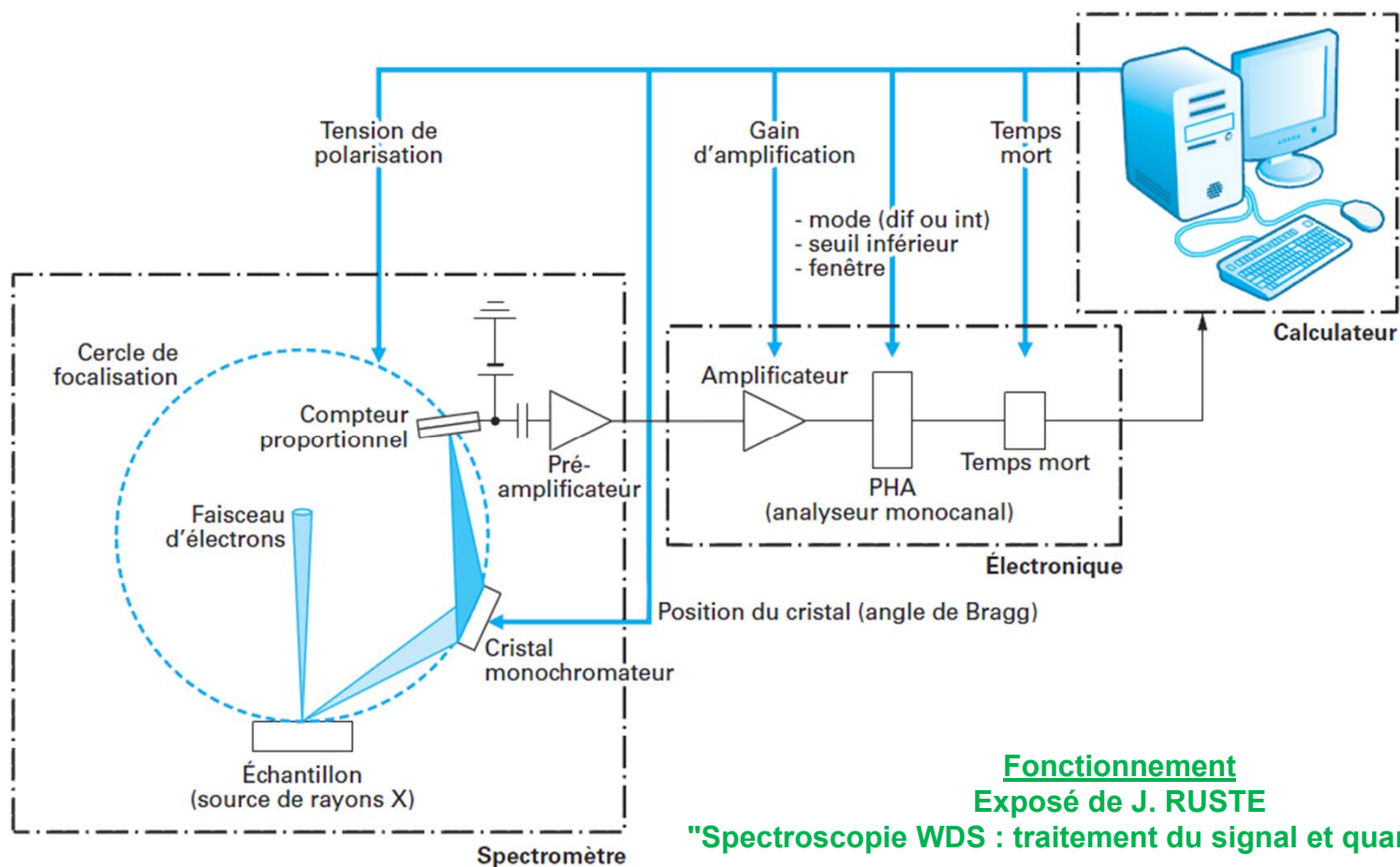
- faible encombrement (5 verticaux maximum)
- très sensible au Z (défocalisation, rugosité)



source : Cameca



La chaîne de traitement monocanal

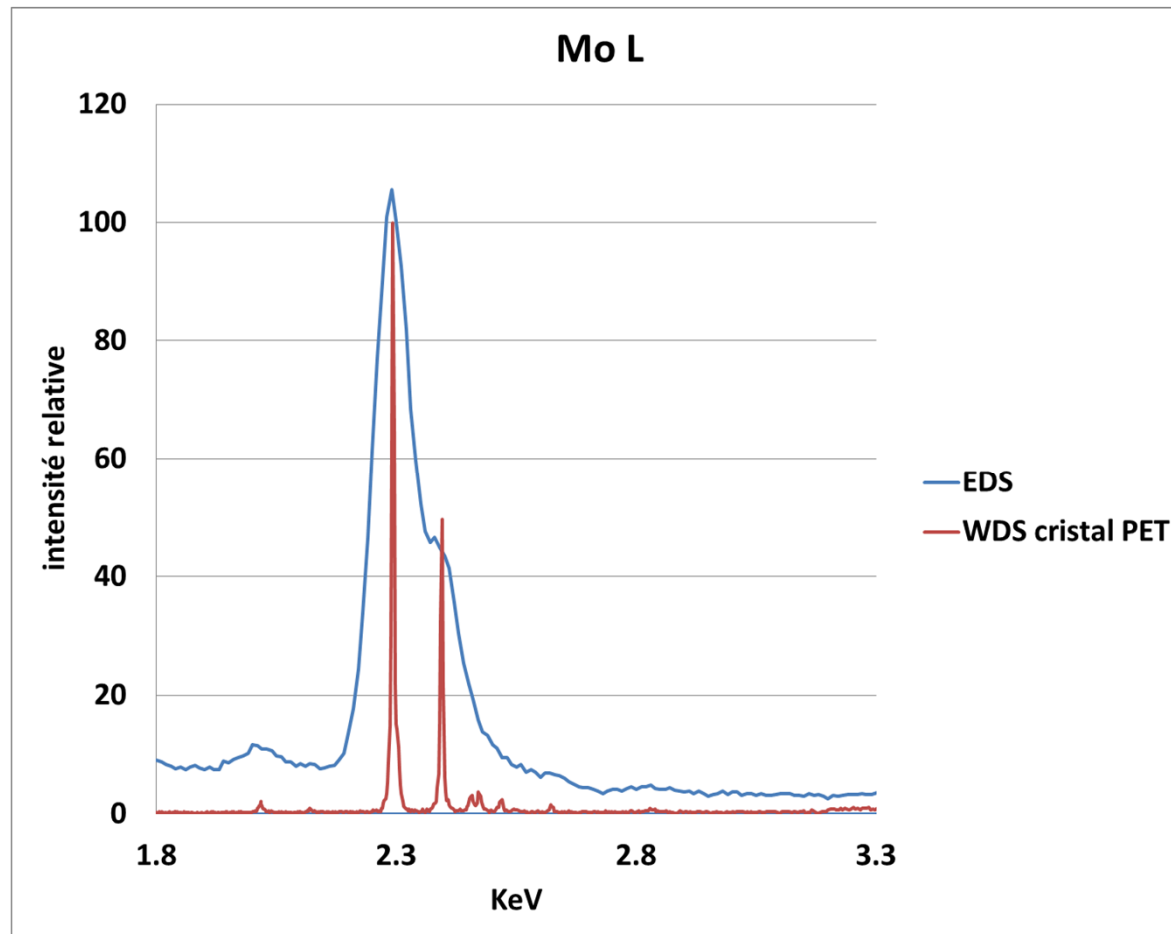


J. Ruste "microanalyse par sonde électronique" - Techniques de l'ingénieur p885

APPORTS ET LIMITES DU WDS



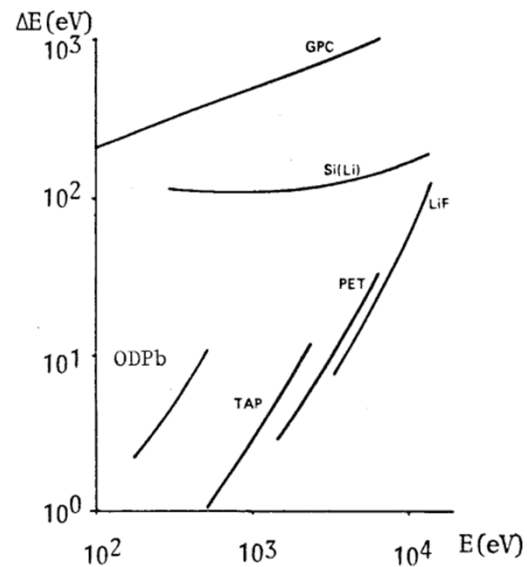
La résolution spectrale



*Raies L du Molybdène
Comparaison EDS / WDS*

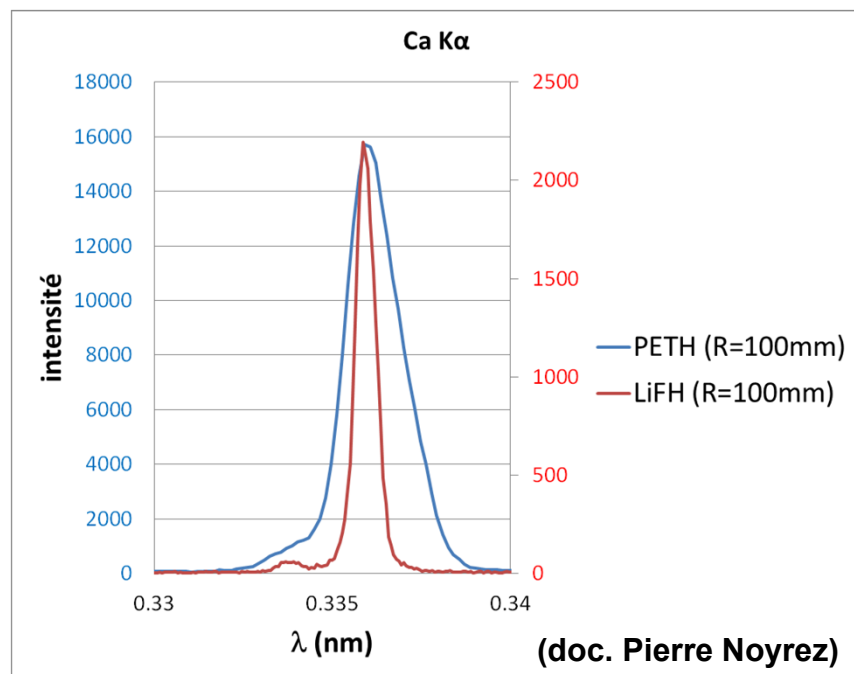
La résolution spectrale

Cristal	Raie	Energie de la raie (keV)	FWHM (ev) (WDS)	FWHM (ev) (EDS)
PC2	C Ka	0.278	14.2	~ 55
TAP	Mg Ka	1.255	4.6	
TAP	Al Ka	1.488	6.4	
PET	Mo La	2.29	5.3	
PET	Th Ma	3	10.3	
PET	Cr Ka	5.42	35.9	
LiF	Mn Ka	5.9	19.3	~ 125
LiF	Cu Ka	7.48	33.4	
LiF	Ge Ka	9.9	69.4	



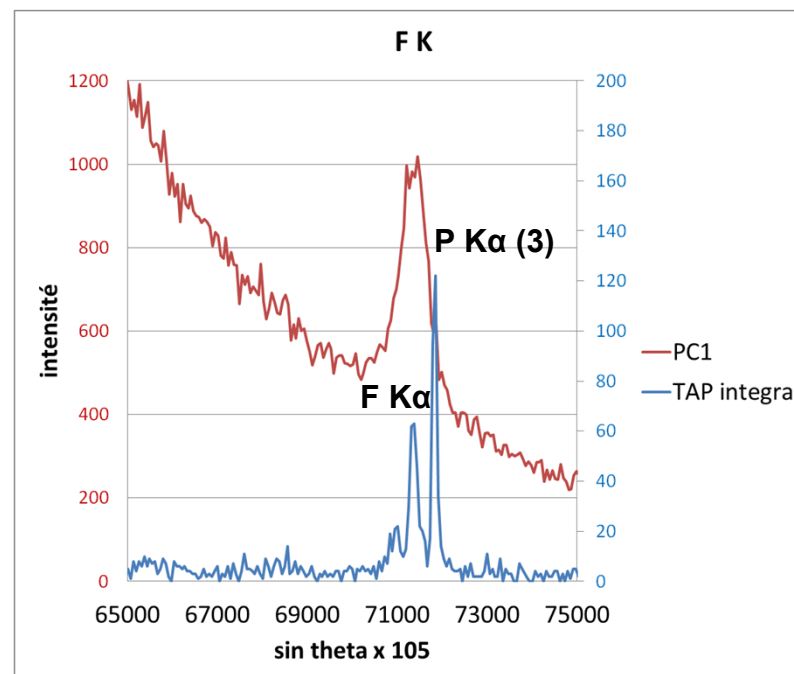
FWHM (eV) pour différents cristaux,
détecteur Si(Li) et Compteur Proportionnel à
Gaz
(M.G.C. Cox, 1983)

Résolution spectrale et cristal monochromateur



Comparaison du pic Ca K α sur cristaux PET et LiF (même spectromètre)

Echantillon : Wollastonite (CaSiO_3)
Conditions : 20 kV, 50 nA



Comparaison du pic F K α sur cristal multicouche et cristal TAP

Echantillon : Apatite ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{Cl}, \text{F})$)
Conditions : 20 kV, 50 nA

Sensibilité, performances analytiques

Table 8.6. Comparison of the Minimum Detectability Limit of Various Elements Using an EDS and WDS Detection System on the Basis of Optimized Operating Conditions^{a,b}

Analysis	Element	<i>P</i> (cps)	<i>B</i> (cps)	<i>P/B</i>	Wet chem. (wt%)	<i>C</i> _{DL} (wt%)
EDS	Na <i>Kα</i>	32.2	11.5	2.8	3.97	0.195
	Mg <i>Kα</i>	111.6	17.3	6.4	7.30	0.102
	Al <i>Kα</i>	103.9	18.2	5.7	4.67	0.069
	Si <i>Kα</i>	623.5	27.3	22.8	26.69	0.072
	Ca <i>Kα</i>	169.5	19.9	8.5	12.03	0.085
WDS	Na <i>Kα</i>	549	6.6	83	3.97	0.021
	Mg <i>Kα</i>	2183	8.9	135	7.30	0.012
	Al <i>Kα</i>	2063	16.1	128	4.67	0.008
	Si <i>Kα</i>	13390	37.0	362	26.69	0.009
	Ca <i>Kα</i>	2415	8.2	295	12.03	0.009

exemple de comparaison EDS/WDS
(Goldstein et al, 1988)

^aGeller (1977).

^bAnalysis of D1-JD-35: EDS data collected at 2000 cps for 180 s, dead time, corrected (25%) (1.75 nA probe current at 15 keV). WDS data collected for 30 s for each element, 180 s—total analysis time (30 nA probe current at 15 keV).

durée de l'analyse : identique (180 sec.)

Pic / Fond : 15 à 35 fois meilleur en WDS

Limite de détection : 8 à 10 fois meilleur en WDS

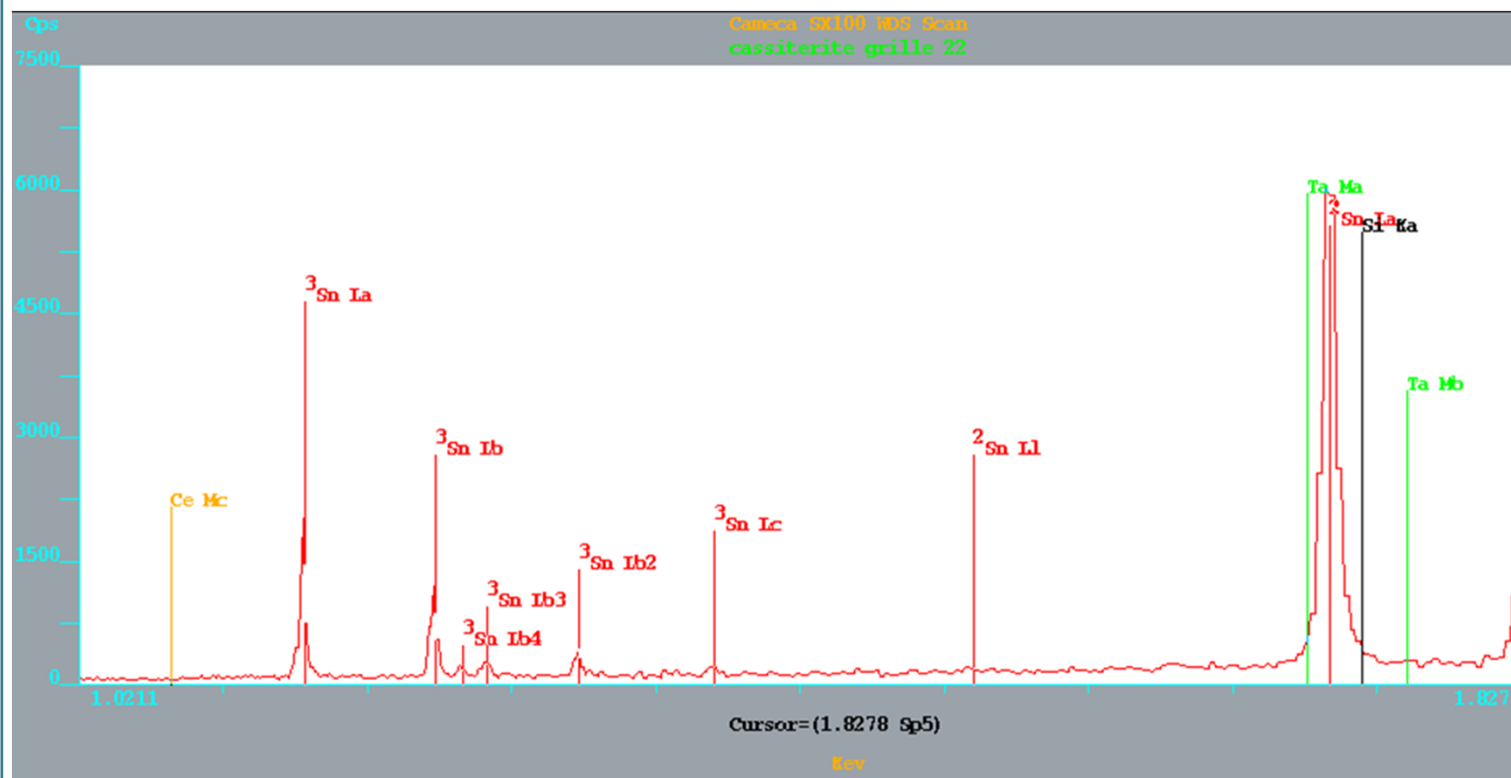
Courant de faisceau : 17 fois supérieur en WDS

Ordres multiples de diffraction

$$\underline{2d \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda} \rightarrow \text{pour un couple } (d, \theta)$$

vérifié pour λ si $n=1$

vérifié pour $\lambda/2$ si $n=2$, $\lambda/3$ si $n=3...$



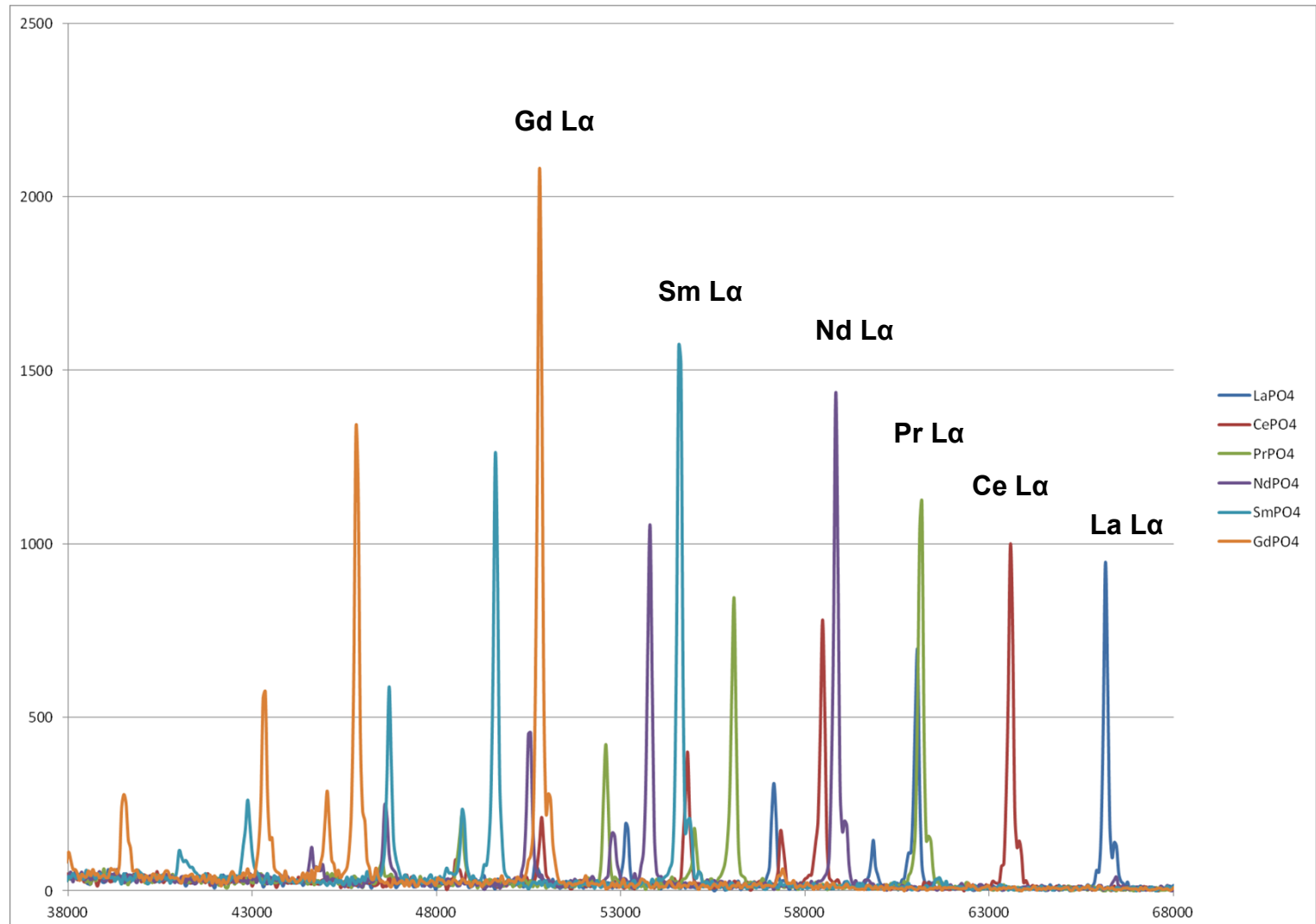
*Position des ordres multiples de diffraction pour Sn
interférence avec Ta Ma et Si Ka*



Géosciences pour une Terre durable

brgm

Interférences

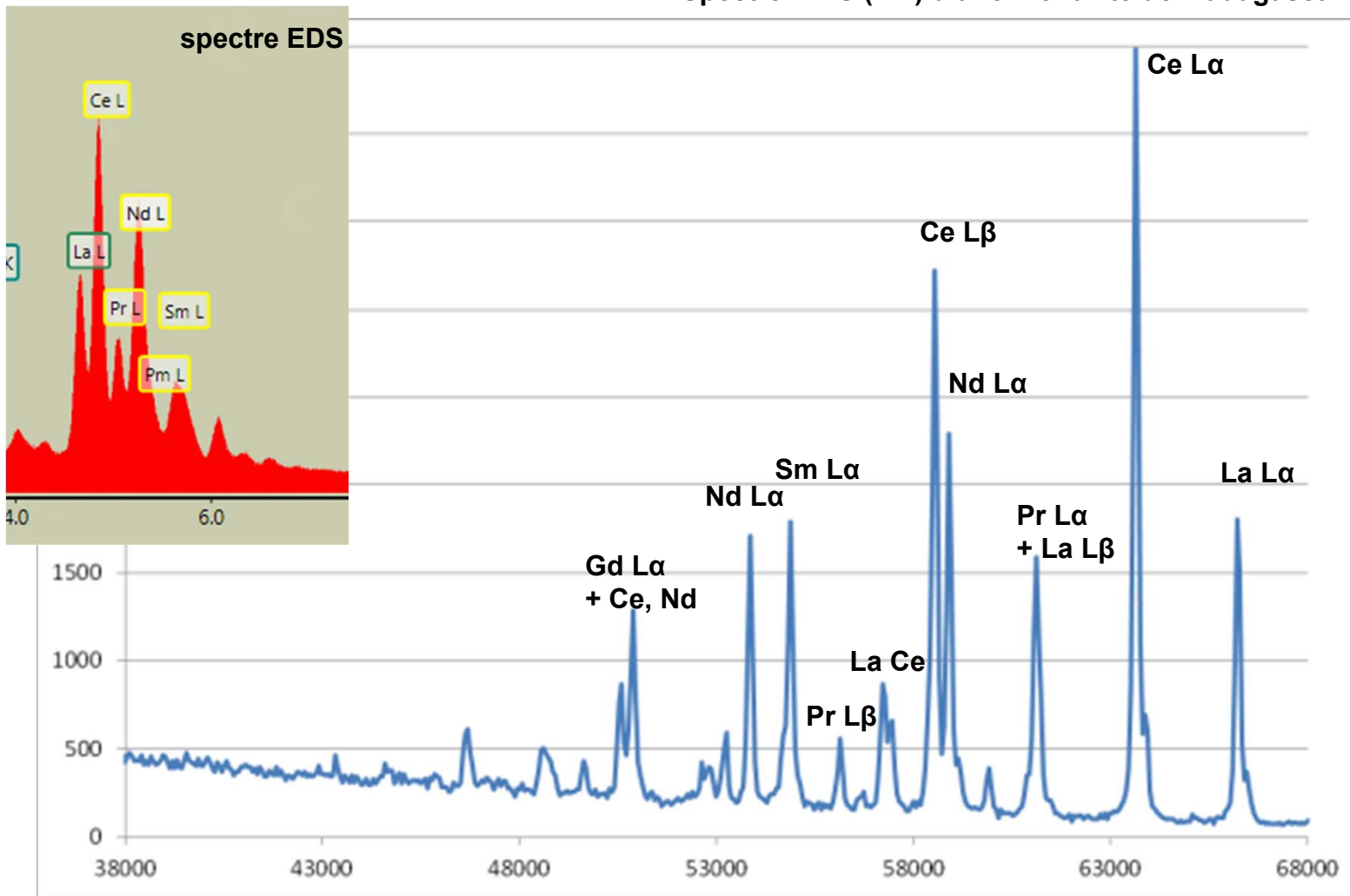


Position des pics (LiF) des lanthanides analysés pour la datation d'une monazite (géochronologie)

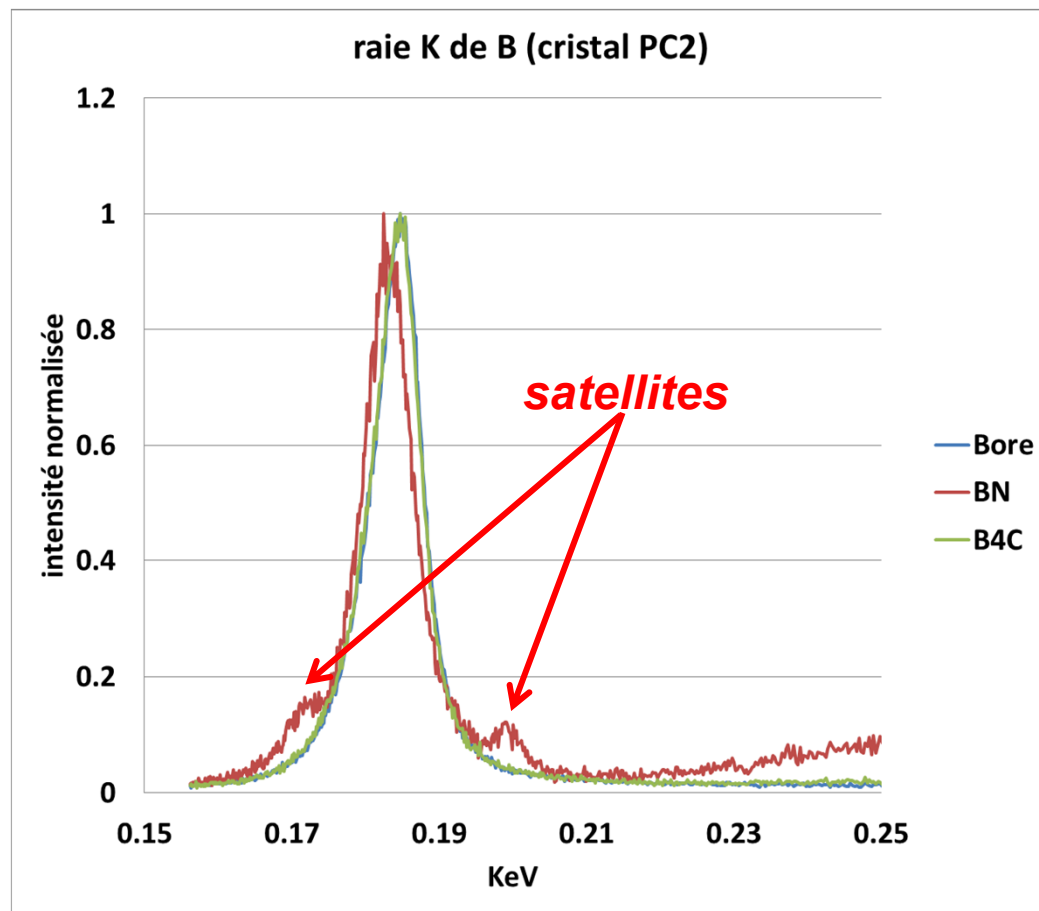
GN-MEBA - 6 - 7 décembre 2012

Interférences

Spctre WDS (LiF) d'une monazite de Madagascar



Influence de l'environnement chimique



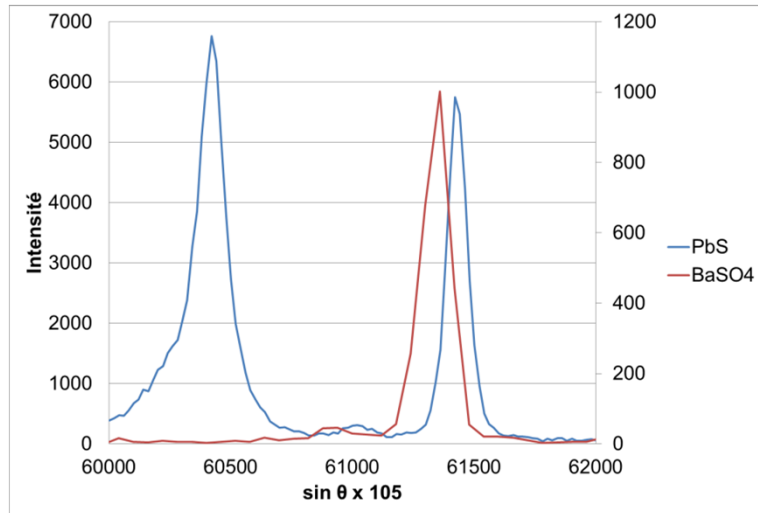
*Raie K du Bore
dans différents composés*

⇒ la raie K de B est décalée de quelques dizaines d'eV dans BN par rapport à B et B₄C

⇒ la raie B de BN à structure hexagonale présente 2 satellites dont l'origine est liée à la structure moléculaire*

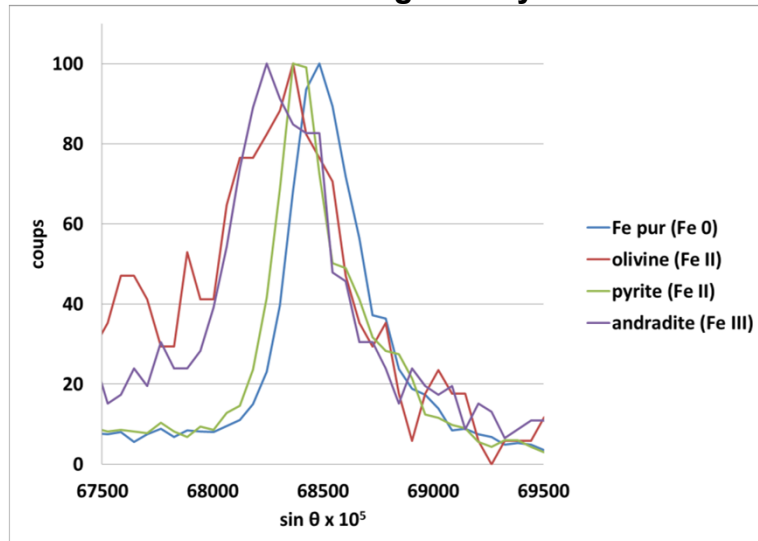
* Kaneyoshi et al, X-ray spectrom. 28, 497-502 (1999)

Influence de l'environnement chimique

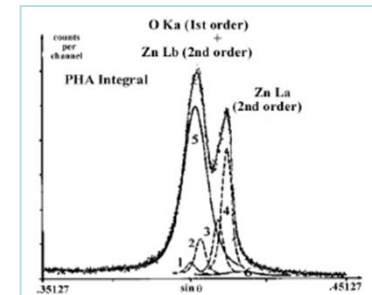


S K α en configuration sulfure / sulfate

Fe L α en fonction du degré d'oxydation



GN-MEBA - 6 - 7 décembre 2012



Remond et al, 2002, NIST Journal of Research vol 107 n°6, 509-529

Fig. 20. Results of fit to the ZnL α , β and OK α emission bands for a ZnO specimen analyzed with a WSi multilayer structure as monochromator. The ZnL α , β diagram lines were described by pseudo-Voigt profiles (2)(4) with high energy pseudo-Voigt profiles (1)(3) associated with satellite bands. The parameters describing the α , β , α_1 and β_1 components were set as coupled variables according to the data shown in Fig. 19. All parameters in the pseudo-Voigt profiles (5)(6) describing the OK α peak shape were kept as independent variables. The digital spectra were acquired using the integral operating mode of the PHA.

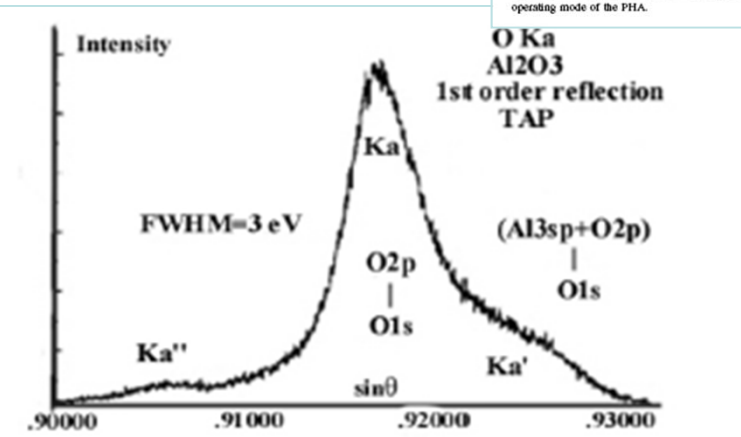


Fig. 1. OK α emission band measured with a TAP monochromator from an alumina crystal consisting from the diagram peak associated with O_{2p}-O_{1s} transitions, a bonding peak associated with Al_{3p}-O_{2p}-O_{1s} transitions and a Ka'' high energy satellite associated either with multiple ionizations or instrumental distortion.

voir l'exposé de J. RUSTE "Spectroscopie WDS : traitement du signal et quantification"



Remerciements

I. DI CARLO (ISTO - CNRS Orléans)

J. RUSTE

F. ROBAUT (CMTC Grenoble)

P. NOYREZ (IJL Nancy)

M. OUTREQUIN (CAMECA)

E. PASQUIER (OXFORD)



merci pour votre attention

zonations dans une andradite