

PARIS 6 – 7 décembre 2012

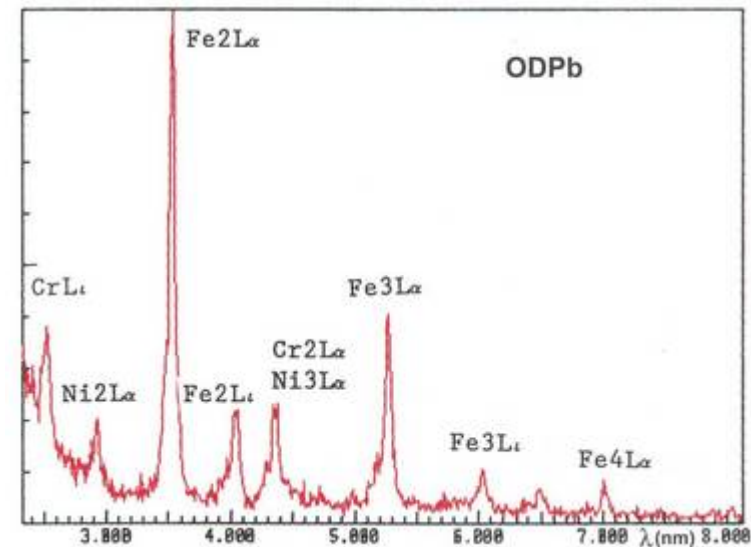
Spectrométrie WDS

Traitement du signal et quantification



<http://micro.icaunais.free.fr>

Jacky RUSTE



Jacky.ruste@free.fr

Qu'est-ce qui différencie le WDS de l'EDS :

1 – Une analyse séquentielle et non globale...

Les raies sont analysées l'une après l'autre... élément par élément

2 – Une meilleure résolution spectrale (énergétique)...

Quelques eV à quelques dizaines d'eV → discrimination des raies proches meilleure

3 – Un meilleur rapport « signal-sur-bruit »...

- *une meilleure limite de détection*
- *une mesure du fond continu a priori plus simple*

Ce qui se traduit pour le WDS par rapport à l'EDS par :

- Une étude des conditions analytiques plus critique
- Un traitement des données a priori plus simple...

Plus de détails...

- I – Choix des paramètres opératoires en WDS**
- II – Mesures des intensités de pic et de fond en WDS**
- III – Quantification (EDS et WDS)**

I – Choix des paramètres d'analyse

1) Choix de la raie

De préférence si possible la plus énergétique... $K\alpha$, $L\alpha$... ($M\alpha$?)

2) Choix de la tension d'accélération

On peut en WDS utiliser plusieurs tensions selon l'élément à analyser pour optimiser les performances :

En pratique, la tension d'accélération doit être environ 2 à 3 fois la tension d'ionisation... règle approximative qui demande à être ajustée au cas par cas !

Typiquement, une tension basse pour les éléments légers (ou les faibles énergies d'ionisation) et une tension plus élevée pour les éléments plus lourds (ou les énergies d'ionisation élevées)...

	E_j	E_0
C – K	0,284	1 à 5 kV
Al – K	1,560	5 à 10keV
Si – K	1,840	5 à 10keV
Ti – K	4,965	15 à 20 kV
Cr – K	5,989	15 à 20 kV
Fe – K	7,111	20 à 25 kV
Fe – L	0,707	1 à 5 kV
Mo – K	20,002	30 kV
Mo – L	2,523	5 à 10keV
W – L	10,200	25 à 30 kV
W – M	1,734	5 à 10keV
U – L	17,165	25 à 30 kV
U – M	3,548	10 à 15 kV

3) Intensité du faisceau électronique

Par rapport à l'EDS, le WDS exige des courants de faisceau plus importants, de quelques nA à plusieurs centaines dans certains cas...

4) Choix des cristaux monochromateurs

Un cristal monochromateur a une gamme de détection limitée :

$$0,2 * 2d \leq \lambda \leq 0,8 * 2d$$

On choisira pour chaque élément, en fonction de la raie d'analyse, le cristal adéquat...

	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	36Kr	66Tb	70Yb						
PETH	0.8742	14Si	22Ti	37Rb	56Ba	72Hf						
LIF	0.4027	19K	37Rb	49Cd								
LIFH	0.4027	20Ca	31Ga	50Sn	79Au							

K α,β

L α,β

M α,β,γ

(Document Jeol)

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

exemple :

éléments analysables par le cristal PET en fonction de la raie d'analyse

(Document Cameca)

PERIODIC TABLE - SP1 - PET

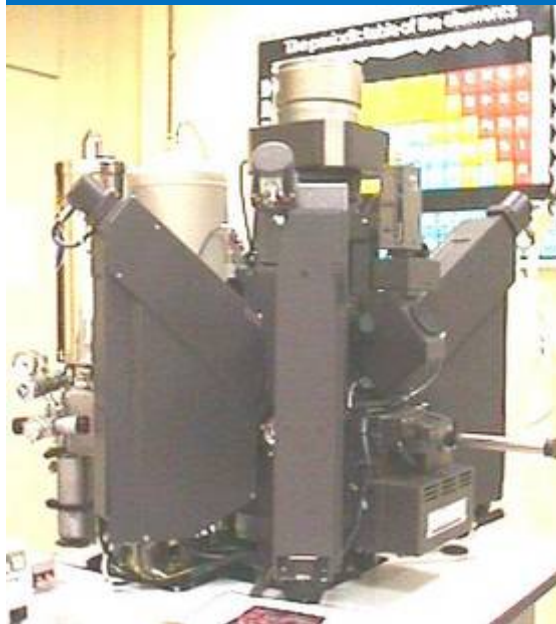
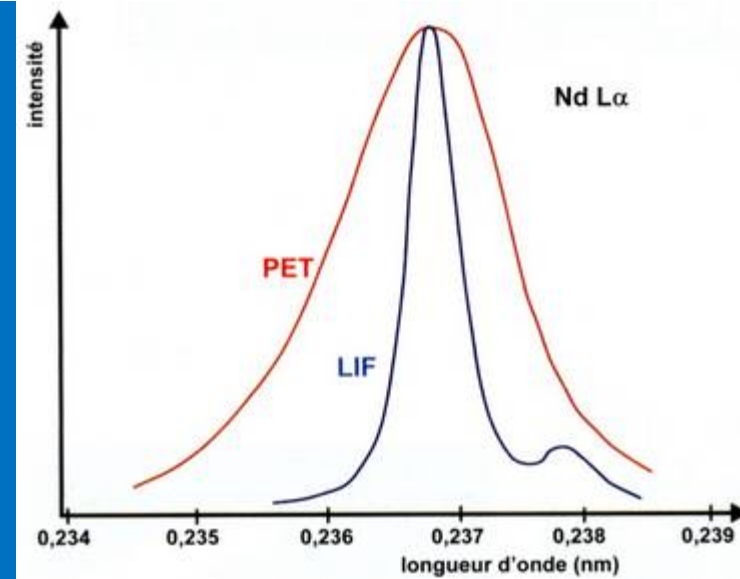
Order 1 HV (kV) 15.0

Ray Filter		K α		K β																																																																																																		
La	Lb	Lc	Li	Ln																																																																																																		
Lb4	Lb3	Lb5	Lb2	Lb7																																																																																																		
Lb10	Lb9	Lc2	Lc3	Lc4																																																																																																		
Ma	Mb	Mc	Mz																																																																																																			
1 H	2 He	3 Li	4 Be	5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne	11 Na	12 Mg	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe	55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn	87 Fr	88 Ra	89 Ac	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

CAMECA

Lorsque plusieurs cristaux sont possibles, on pourra choisir en fonction du problème (risque d'interférences, analyse de trace...) soit celui présentant la meilleure résolution, soit celui offrant le meilleur rendement.

Compteur basse pression ou compteur haute pression ?



Cameca SX100
à 4 spectromètres

Une microsonde dispose de plusieurs spectromètres (de 3 à 5), chaque spectromètre étant doté de plusieurs cristaux monochromateurs différents (de 2 à 4)

Afin de gagner du temps d'analyse, il est conseillé de répartir les éléments à analyser sur les différents spectromètres en fonction des cristaux disponibles, de façon « équitable » !
Ce n'est pas toujours facile...

Tenir compte éventuellement du type de spectromètre : vertical ou incliné

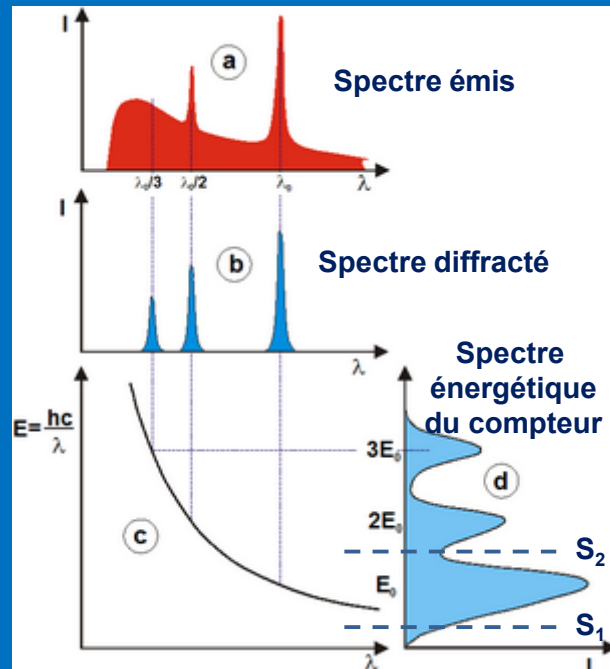
Dans le cas d'un WDS monté sur MEB, la question ne se pose pas... enfin pas toujours !

Par contre il faudra choisir les éléments qui seront analysés en EDS et celui (ou ceux) analysé(s) sur le WDS (éléments légers, éléments traces...)

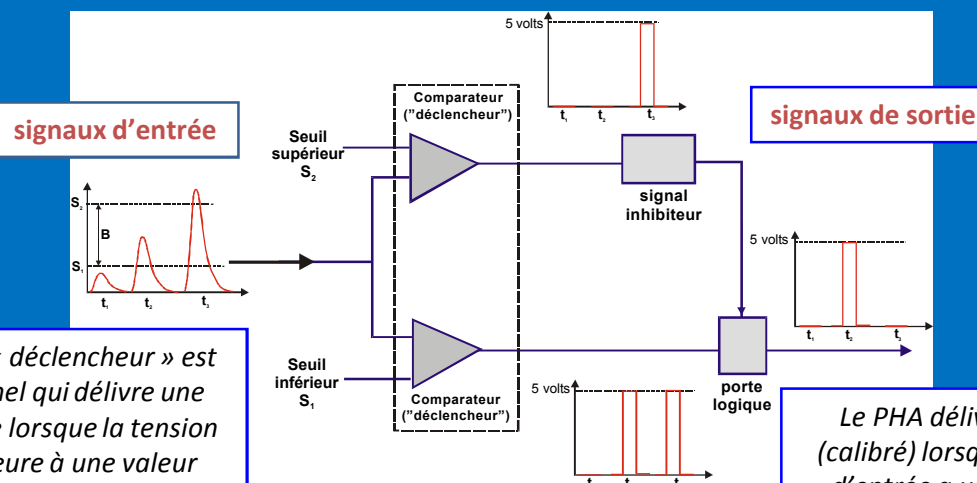
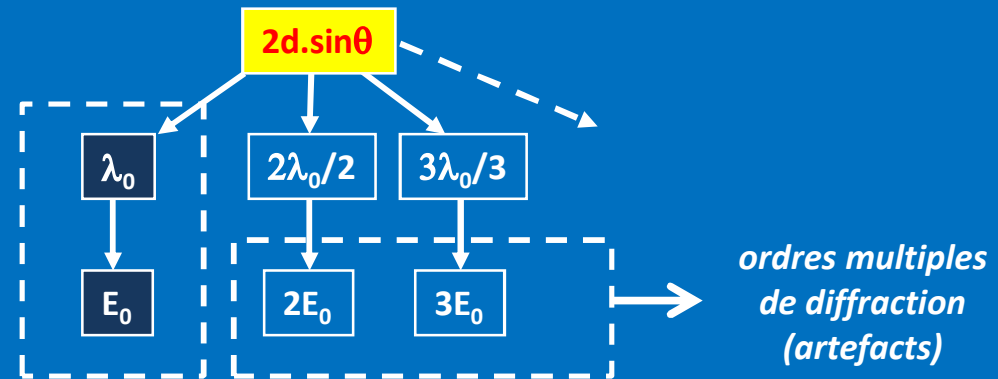
5) choix des paramètres du PHA :

Avec l'amplificateur, l'analyseur monocanal (ou PHA, « pulse height analyzer ») est un élément clé de la chaîne de traitement du signal en WDS.

Petit rappel : le rôle du PHA



Loi de Bragg : $2d \cdot \sin\theta = n\lambda$ (n entier)



Le comparateur ou « déclencheur » est un circuit opérationnel qui délivre une tension de sortie fixe lorsque la tension à l'entrée est supérieure à une valeur donnée

Le PHA délivre un signal (calibré) lorsque l'impulsion d'entrée a une amplitude comprise entre les 2 seuils.

Si la tension de polarisation et le gain de l'amplificateur sont déterminés, il faut choisir :

- a) le mode différentiel ou intégral
- b) la valeur du seuil inférieur (généralement 0,5 volt)
- c) en mode différentiel, la largeur de la fenêtre de discrimination (en fonction de l'importance de l'interférence d'ordre multiple)
- d) un temps mort imposé (2 à 5 μ sec)

The screenshot shows the 'WDS PHA SETUP' window with four channels (SP1, SP2, SP3, SP4). The parameters are as follows:

Parameter	SP1	SP2	SP3	SP4
Bias (V)	1309	1298	1890	1600
Gain	897	2639	430	412
Dead (uS)	3	3	3	3
Mode	Diff.	Diff.	Diff.	Diff.
Window	4500	4500	4500	4500
Base (mV)	560	560	560	560

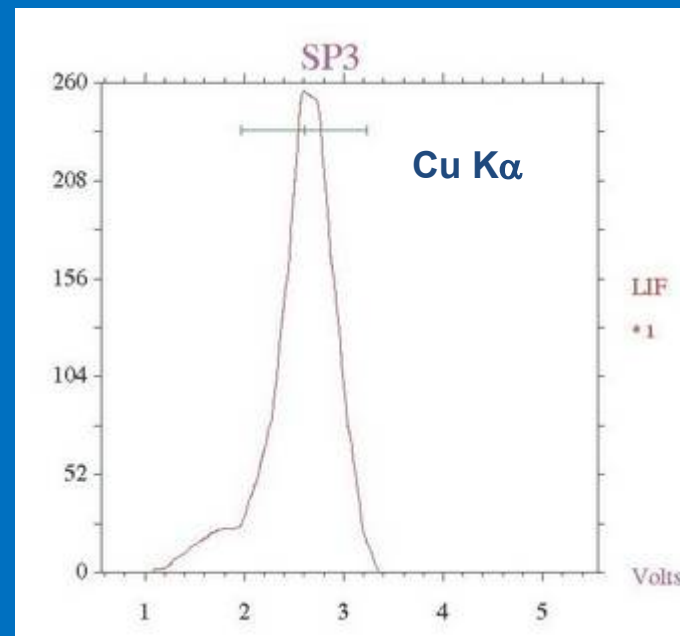
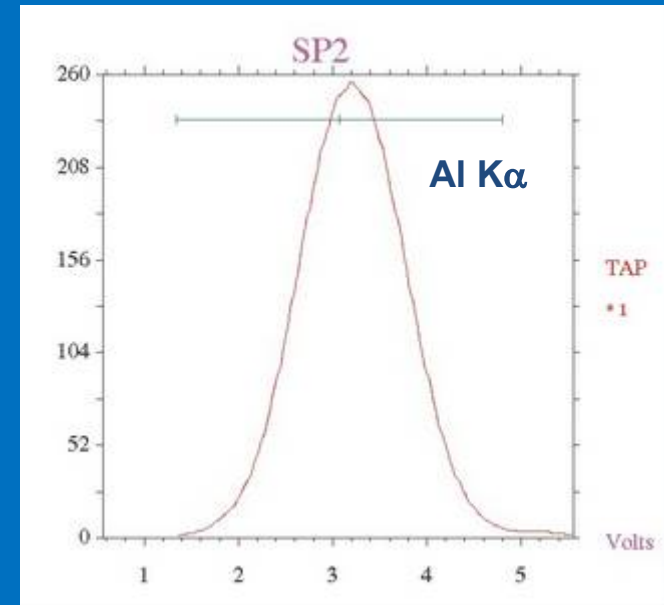
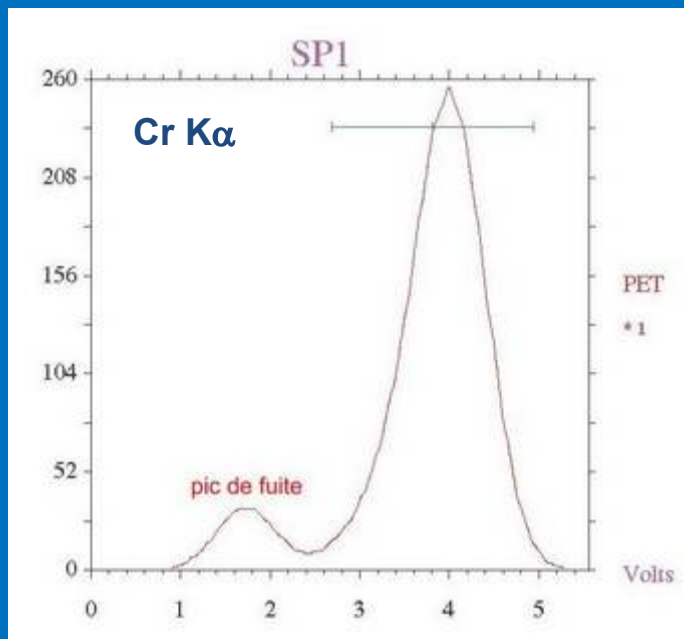
Callouts from the left side of the image point to the following parameters:

- tension de polarisation du compteur (points to Bias (V))
- gain de l'amplificateur (points to Gain)
- temps mort imposé (points to Dead (uS))
- mode (Diff ou Int) (points to Mode)
- fenêtre de discrimination (points to Window)
- seuil inférieur de discrimination (points to Base (mV))

Exemple de paramètres PHA (Document Cameca)

Pour faciliter le choix de ces paramètres on peut visualiser les spectres énergétiques des impulsions à la sortie du compteur afin de pouvoir positionner le seuil inférieur et la fenêtre de discrimination.

Exemples de spectres d'impulsions



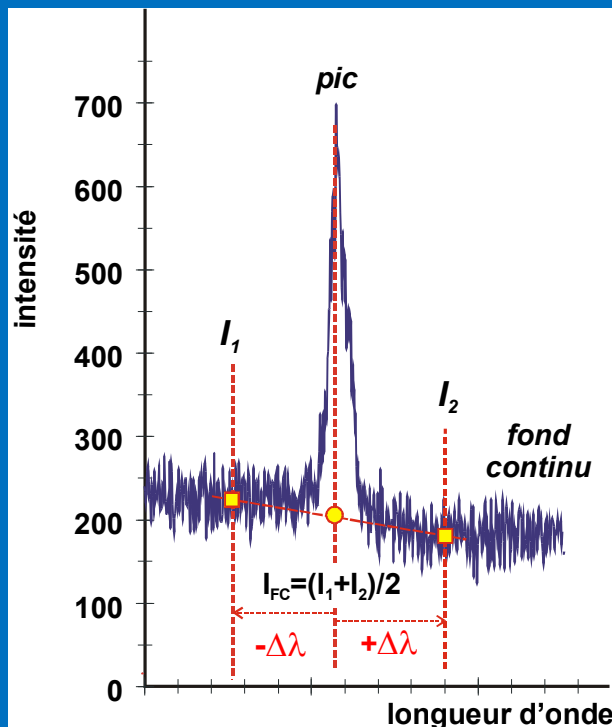
II – Acquisition des intensités pic et fond en WDS

Les conditions d'analyse en WDS sont moins contraignantes qu'en EDS compte tenu de la meilleure résolution spectrale et du rapport « signal/bruit » très supérieur.

- 1) les interférences sont réduites
- 2) les pics sont plus intenses
- 3) le fond continu est comparativement plus faible

Dans le cas général,

- 1) on mesure l'intensité de la raie à son sommet
- 2) on mesure le fond continu de part et d'autre du pic (symétriquement) et on fait une interpolation linéaire (somme arithmétique)



fond continu :

$$I_{FC} = \frac{I_1 + I_2}{2}$$

Le décalage $\Delta\lambda$ doit être choisi en fonction de la largeur du pic et hors de toute interférence.

Avant toute analyse, analyser systématiquement le spectre autour des raies à analyser.

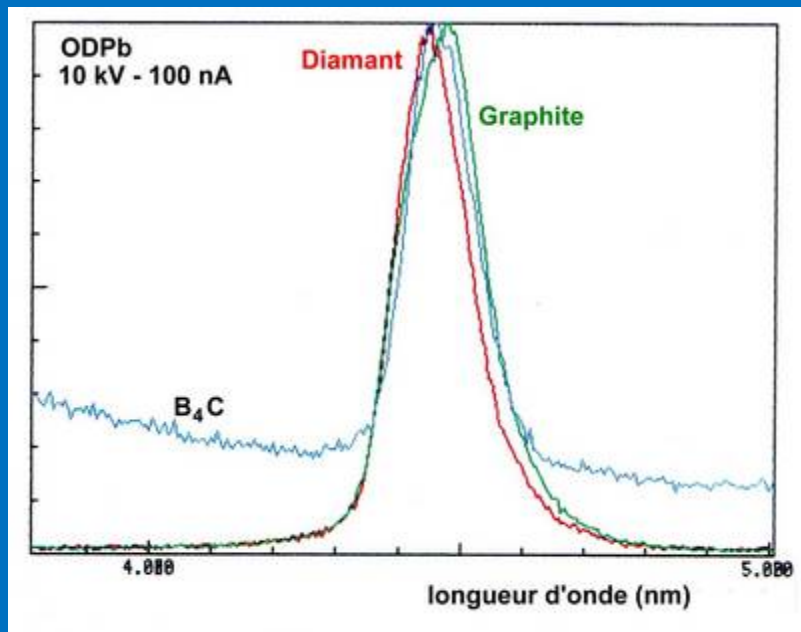
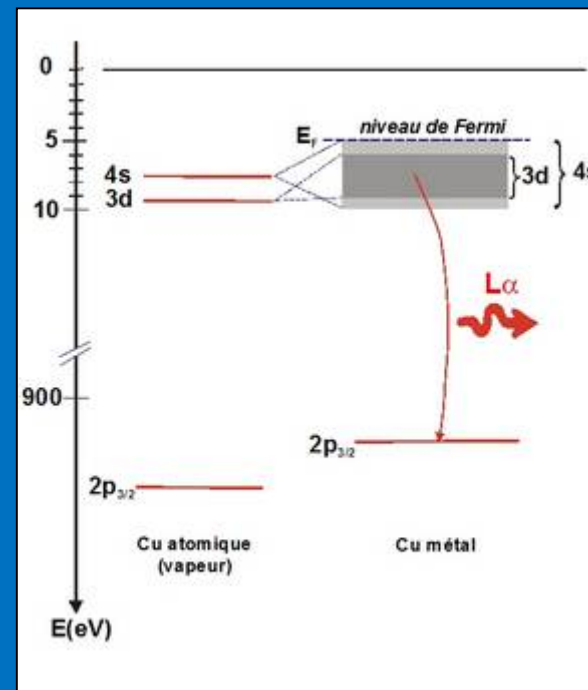
Mais... ce n'est pas toujours aussi simple !!!

Pour la mesure de l'intensité X

1 – la raie d'émission

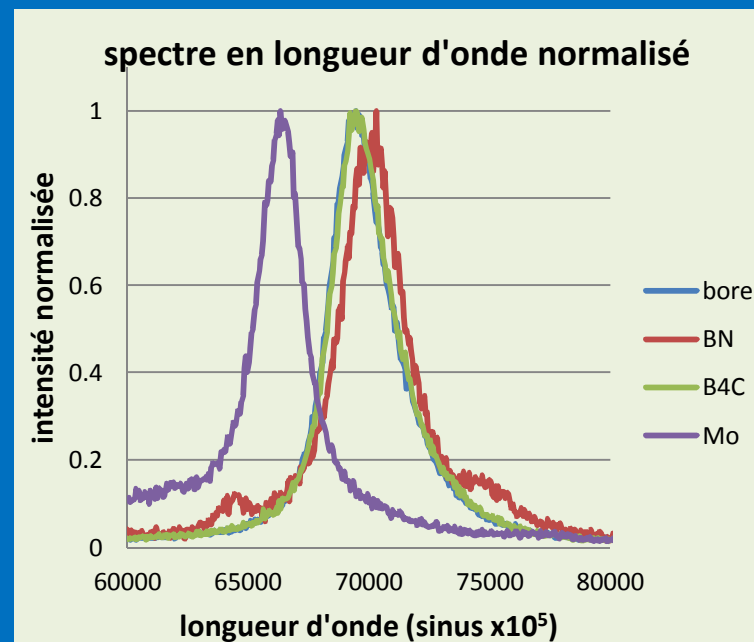
Pour les émissions de faible énergie qui font appel à des niveaux électroniques de valence ou très proche des niveaux de valence, la longueur d'onde de la raie d'émission peut dépendre fortement de la liaison chimique.

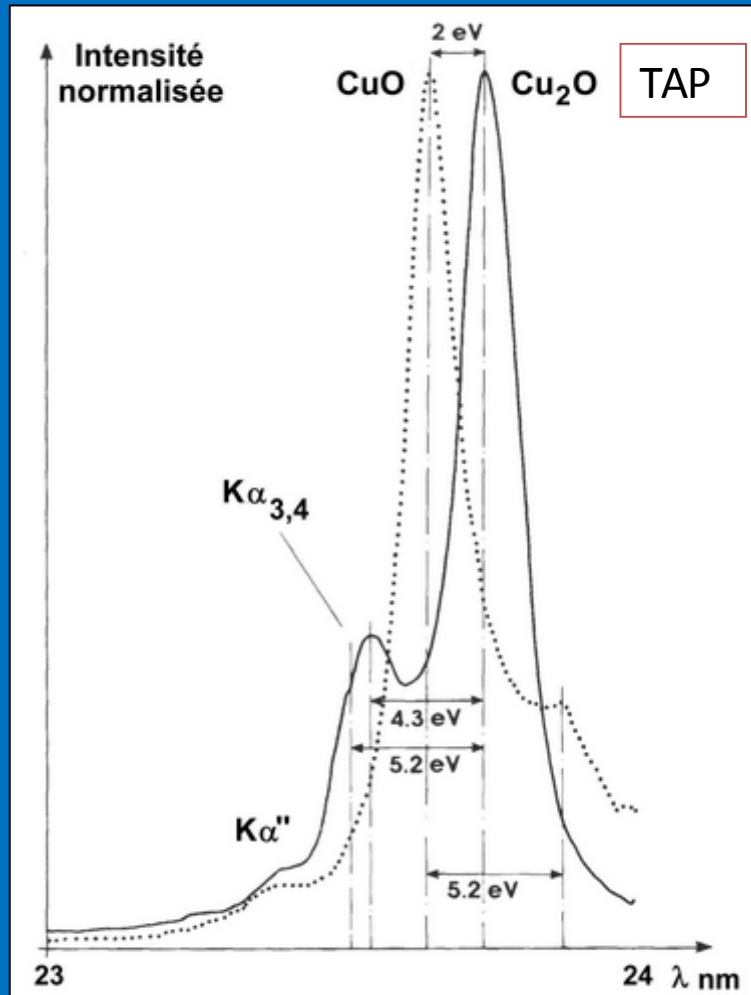
Il est nécessaire d'ajuster la position du cristal (c.a.d. l'angle de Bragg) entre l'étalon et l'échantillon...



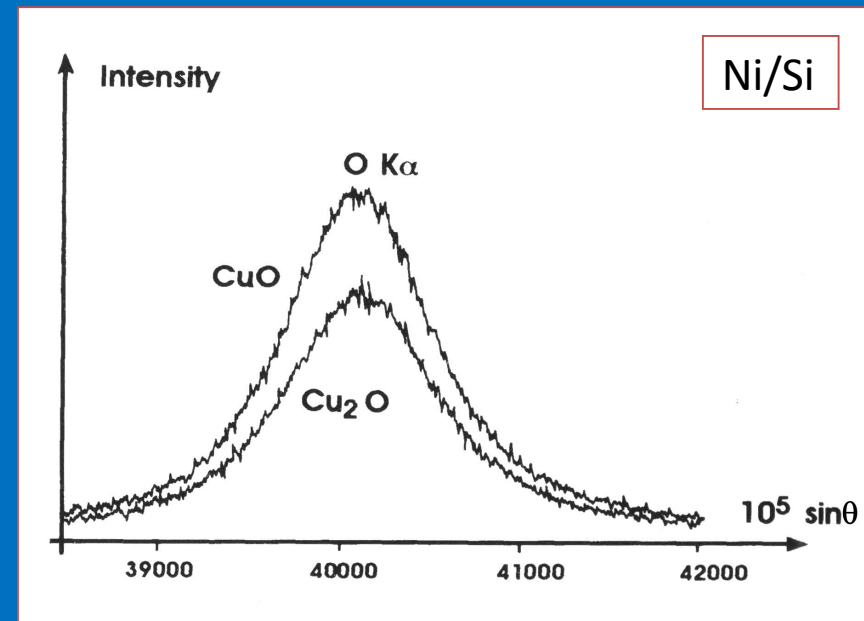
Dérives de longueur d'onde observées pour la raie du carbone dans différents composés

Dérive observées entre la raie du bore dans le bore pur, B₄C et BN (document G. Wille BRGM)



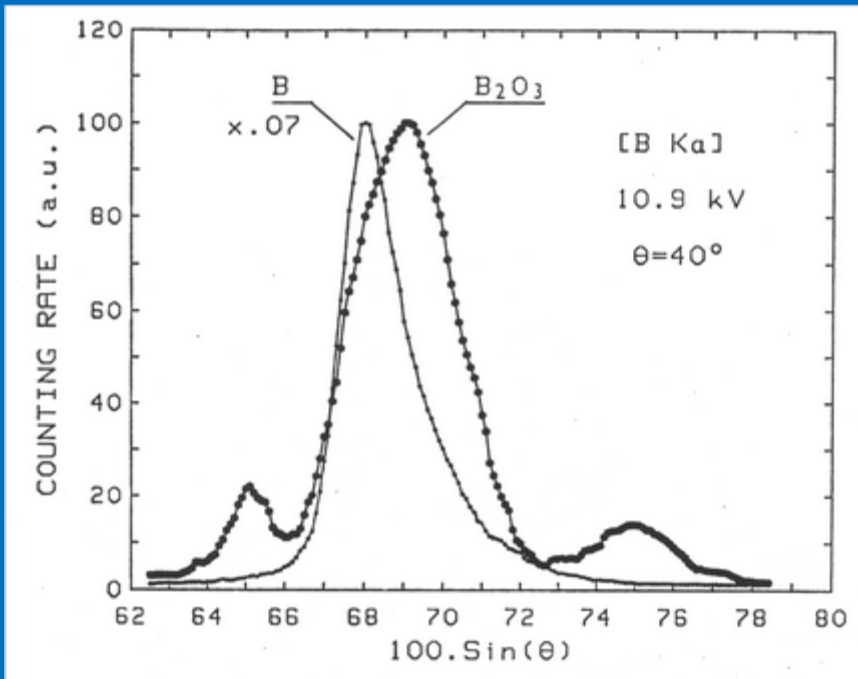


Selon la résolution du cristal, les effets de dérive seront plus ou moins visibles et donc l'objet de plus ou moins d'attention.



Influence de la liaison chimique sur la position et la forme de la raie de l'oxygène dans 2 oxydes de cuivre.

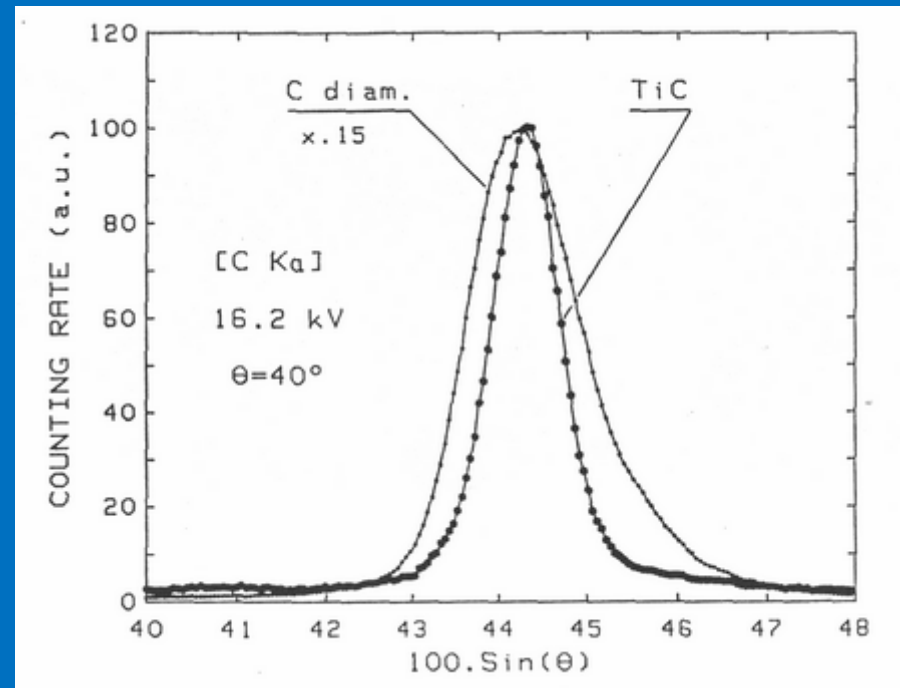
Pour certains éléments « très légers » (carbone et bore) la forme de la raie d'émission dépend de la distribution électronique dans la bande de valence et peut varier assez fortement avec la liaison chimique, ce qui impose de mesurer l'aire du pic et non son intensité maximale

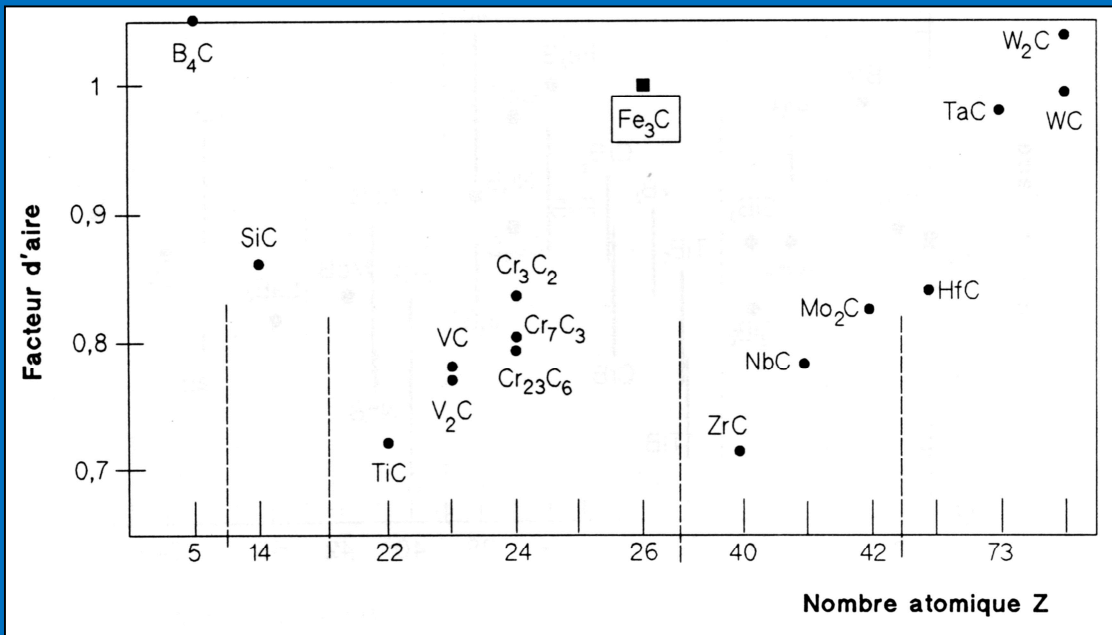


Spectre d'émission X de bore K dans le bore et l'oxyde B₂O₃

les formes respectives de la raie du bore entre ces 2 composés imposent une mesure de l'aire

Spectre d'émission X du carbone K dans le le diamant et le TiC





Exemples de rapport d'aire dans différents composés (analyseur ODPb)

Composés de carbone par rapport à la cémentite Fe₃C

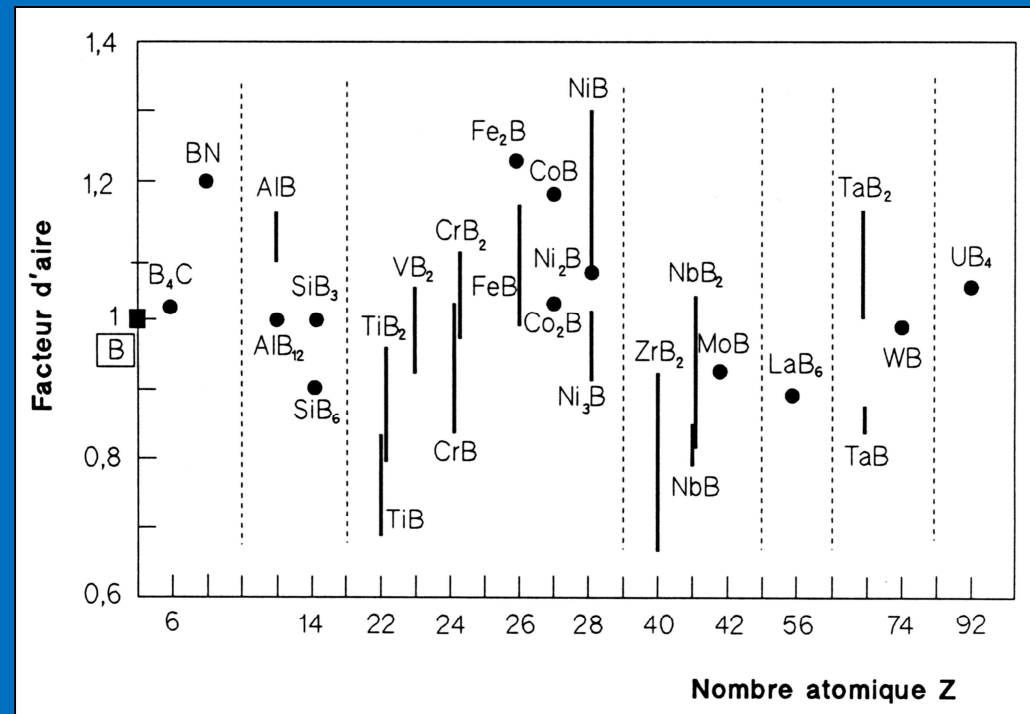
APF : Area Peak factor

$$APF = \frac{[S_{ech} / S_{tem}]}{[I_{ech} / I_{tem}]}$$

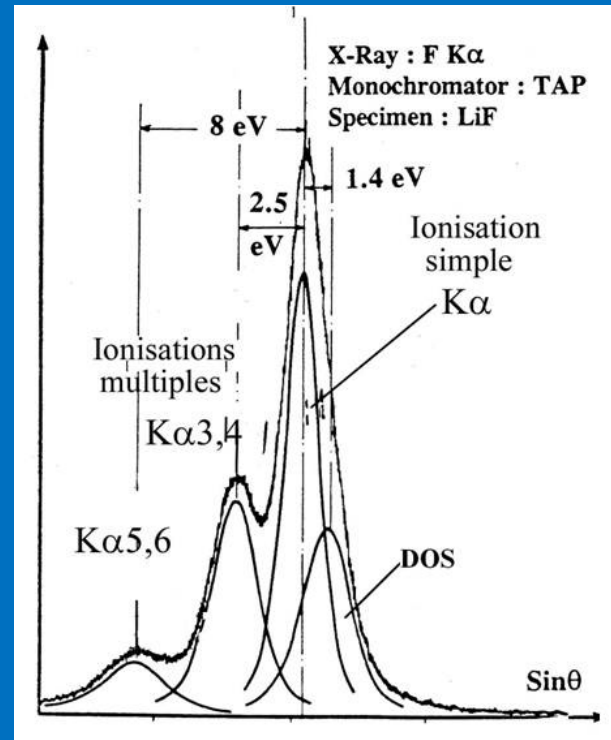
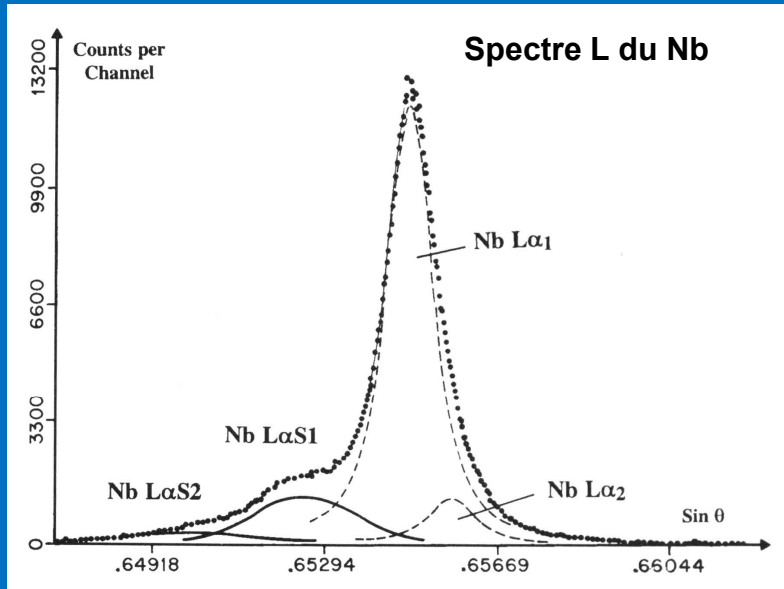
Composés de bore par rapport au bore pur

Les traits correspondent à des variations importantes de la stœchiométrie du composé

Données Bastin



Même si la résolution spectrale est très supérieure à celle de l'EDS, il y a des cas où elle est insuffisante pour éviter la superposition des raies (en particulier pour les raies de faible énergie comme les spectres L et M) :



Raies satellites du fluor

La solution :

Comme en EDS, appliquer une méthode de « déconvolution » de raie pour séparer les différents constituants.

Mais si en EDS, compte tenu de la résolution, on peut représenter une raie par une fonction gaussienne, en WDS ce n'est pas le cas...

modélisation par une fonction de Voigt

Le profil d'une raie $P(E)$ peut être représenté par une fonction de Voigt, c'est à dire un produit de convolution entre la raie naturelle, exprimée par une fonction Lorentzienne $L(E)$ et la fonction de réponse du spectromètre $G(E)$, assimilée à une gaussienne.

$$P(E) = G(E) \otimes L(E)$$

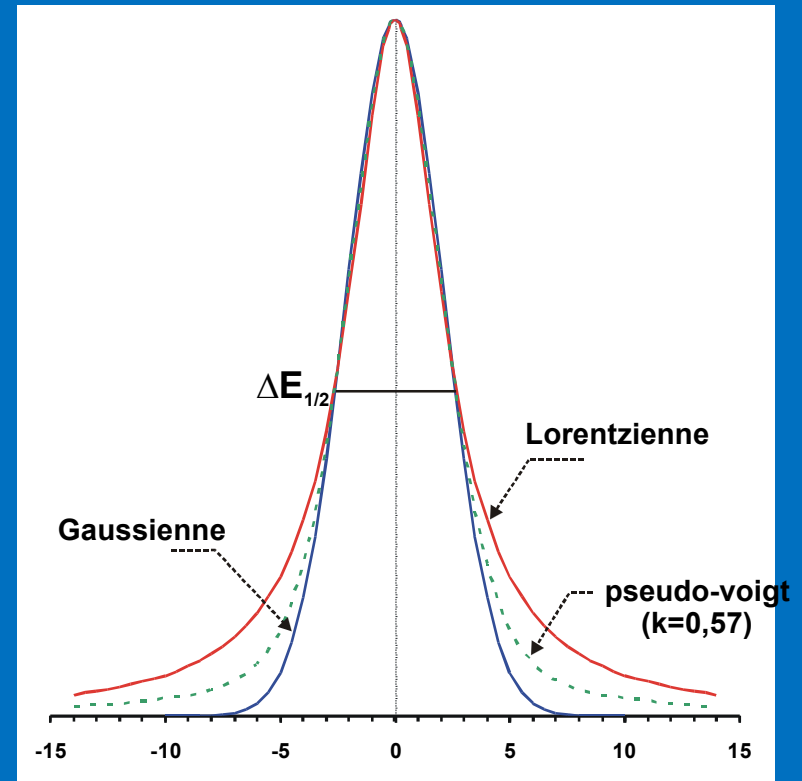
$$G(E) = I_{\max} \exp \left[-\ln 2 \cdot \left(\frac{E - E_0}{\Gamma/2} \right)^2 \right]$$

(Γ est la largeur à mi-hauteur)

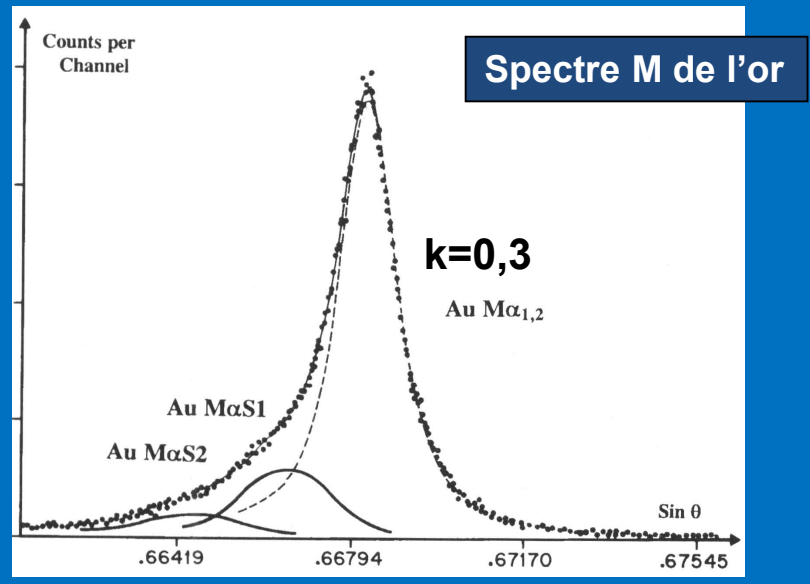
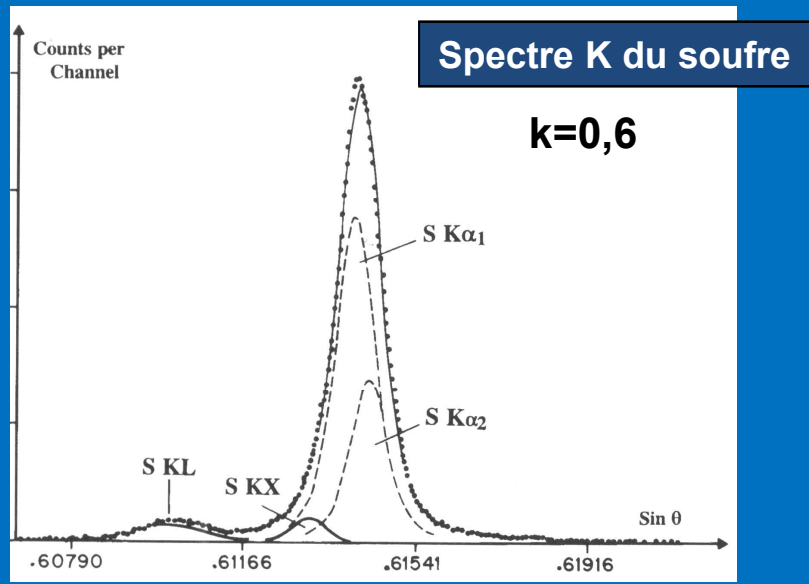
$$L(E) = \frac{I_{\max}}{1 + \left[\frac{E - E_0}{\Gamma/2} \right]^2}$$

Le problème peut être simplifié en remplaçant la fonction de Voigt par une pseudo-Voigt, combinaison linéaire d'une gaussienne et d'une Lorentzienne

k doit être ajusté empiriquement en fonction de la largeur de la raie et de la résolution du spectromètre (k de 0,3 à 0,6)



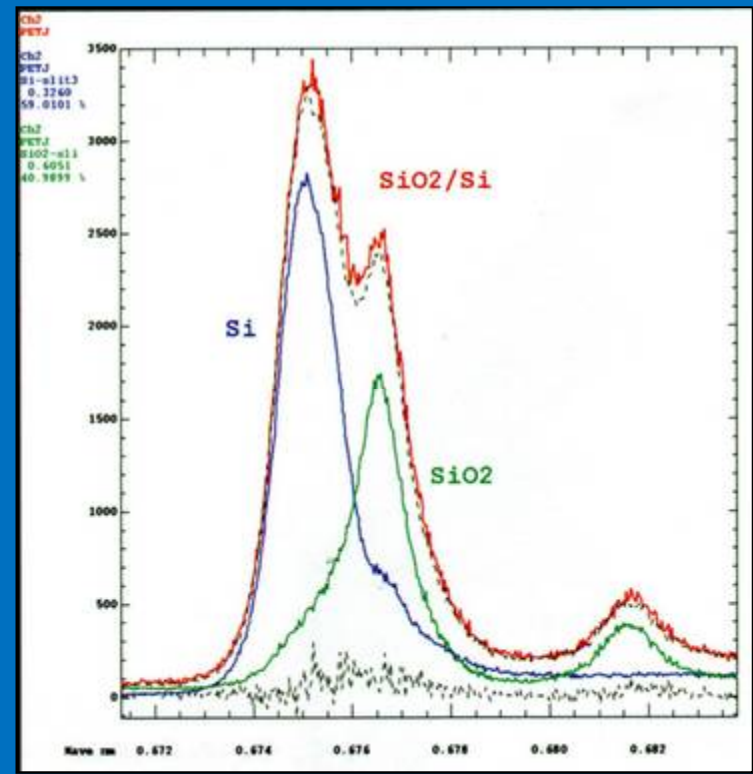
$$P(E) = kG(E) + (1 - k)L(E)$$



*Décomposition en composantes élémentaires
par des fonctions de type pseudo-Voigt
(documents Guy Remond, BRGM)*

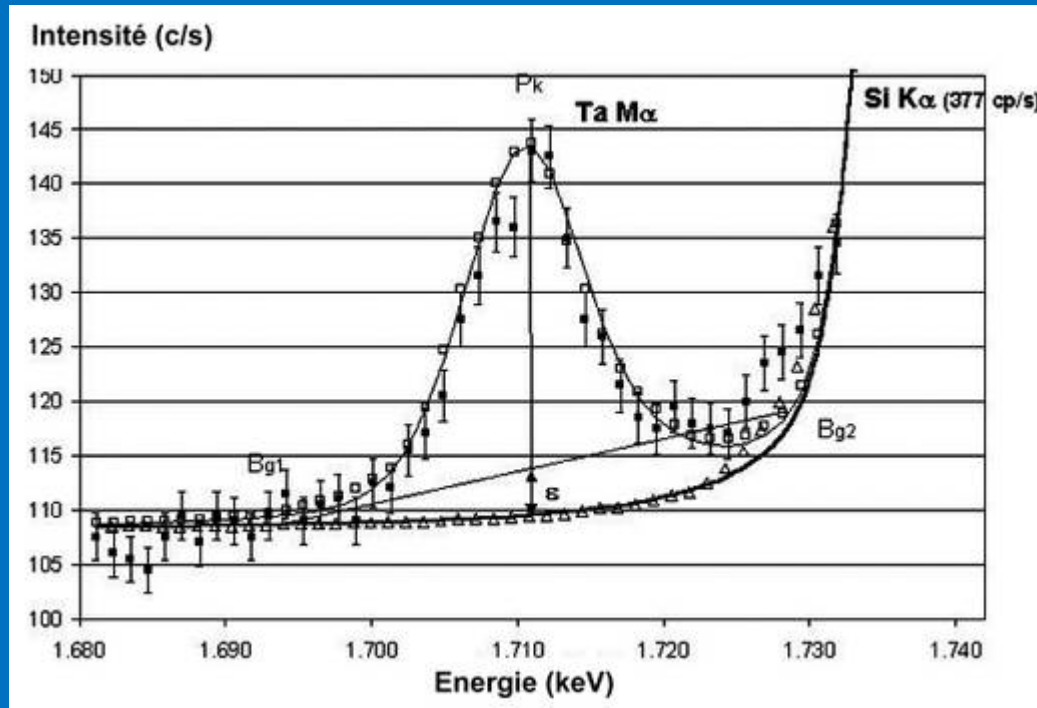
*Exemple de décomposition d'une raie
du Si entre la raie du Si et celle du SiO₂
(logiciel JEOL)*

**Ne pas oublier de « reconstruire » la raie à partir
des constituants trouvés et de
vérifier le bon accord avec la raie mesurée.**



Pour la mesure du fond continu

La méthode d'interpolation linéaire pour la détermination du fond continu est utilisable dans quasiment tous les cas... mais ce n'est pas toujours aussi simple



Malgré l'excellente résolution spectrale, il y a des cas où les interférences de raies rendent la détermination peu précise !

Exemple 1 :

La raie du Ta Mα est très proche de la raie Kα du Si ; la présence du Si est ici liée à la pollution apportée par les vapeurs d'huile de la pompe primaire (huile au silicone).

Dans ce cas on peut faire une estimation graphique de la forme de la raie du Si et d'en déduire la contribution réelle du fond continu, par rapport à une détermination classique (Bg1, Bg2).

Autre exemple d'artefact

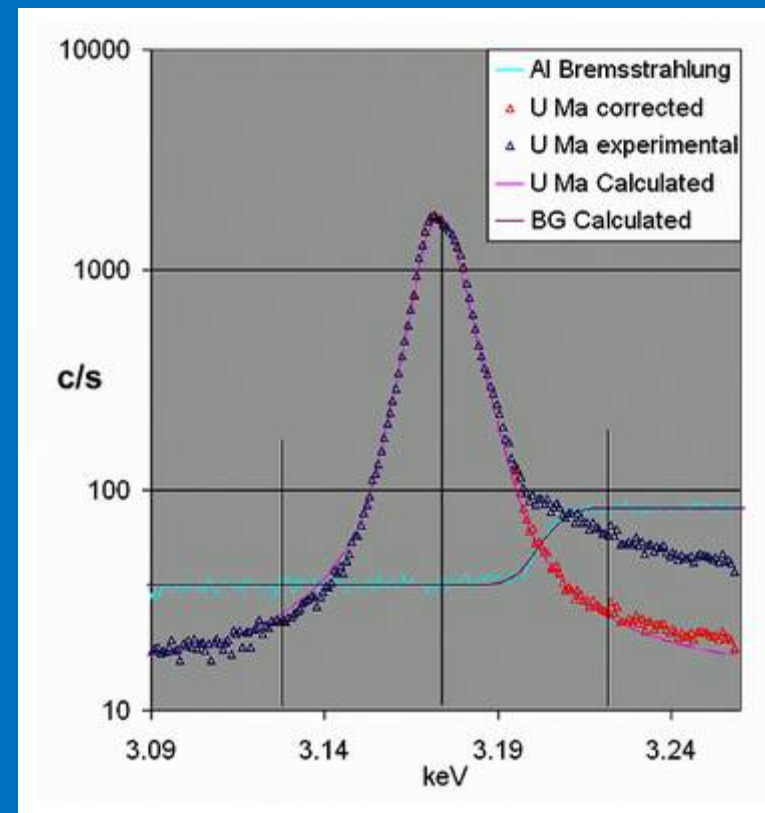
L'interpolation linéaire suppose implicitement que le fond continu ne varie pas de façon brutale de part et d'autre du pic ; en particulier, cela revient à négliger les discontinuité d'absorption.

Un cas particulier est celui du saut d'absorption K de l'argon (gaz du compteur proportionnel). De part et d'autre de cette discontinuité le rendement du compteur varie très brutalement.

On peut l'observer en mesurant la variation de fond continu sur une cible pure, comme par exemple Al.

C'est le cas de la raie $M\alpha$ de l'uranium, très proche de cette discontinuité.

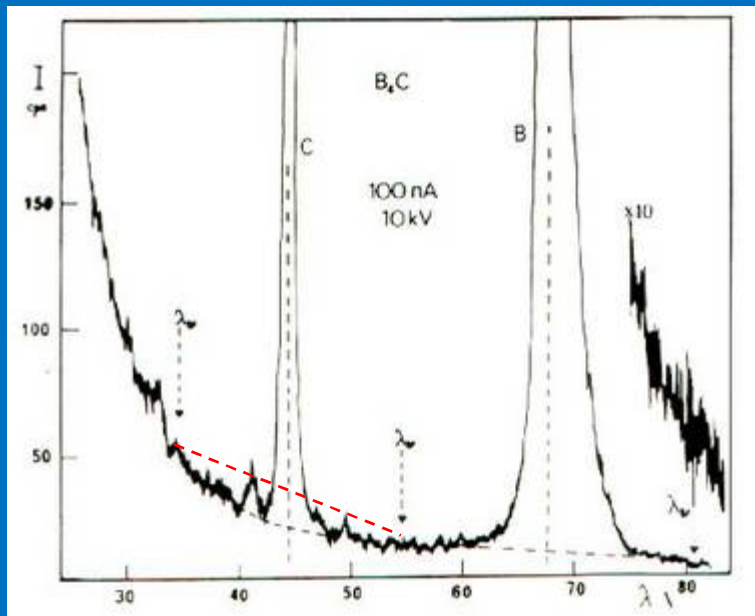
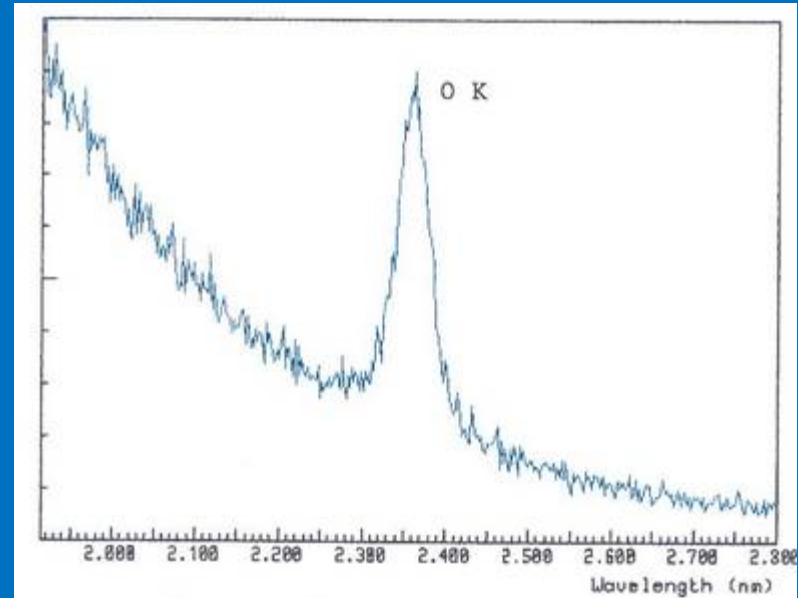
(Documents Claude Merlet, Université de Montpellier)



Pour certains analyseurs multicouche métallique, la réflexion totale à faible longueur d'onde introduit une forte courbure du fond continu apparent qui ne permet plus de mesurer le fond continu par une interpolation linéaire mais par une interpolation logarithmique (somme géométrique)

$$I_{FC} = a\lambda^{-n} \quad \rightarrow \quad I_{FC} = \sqrt{I_1 \cdot I_2}$$

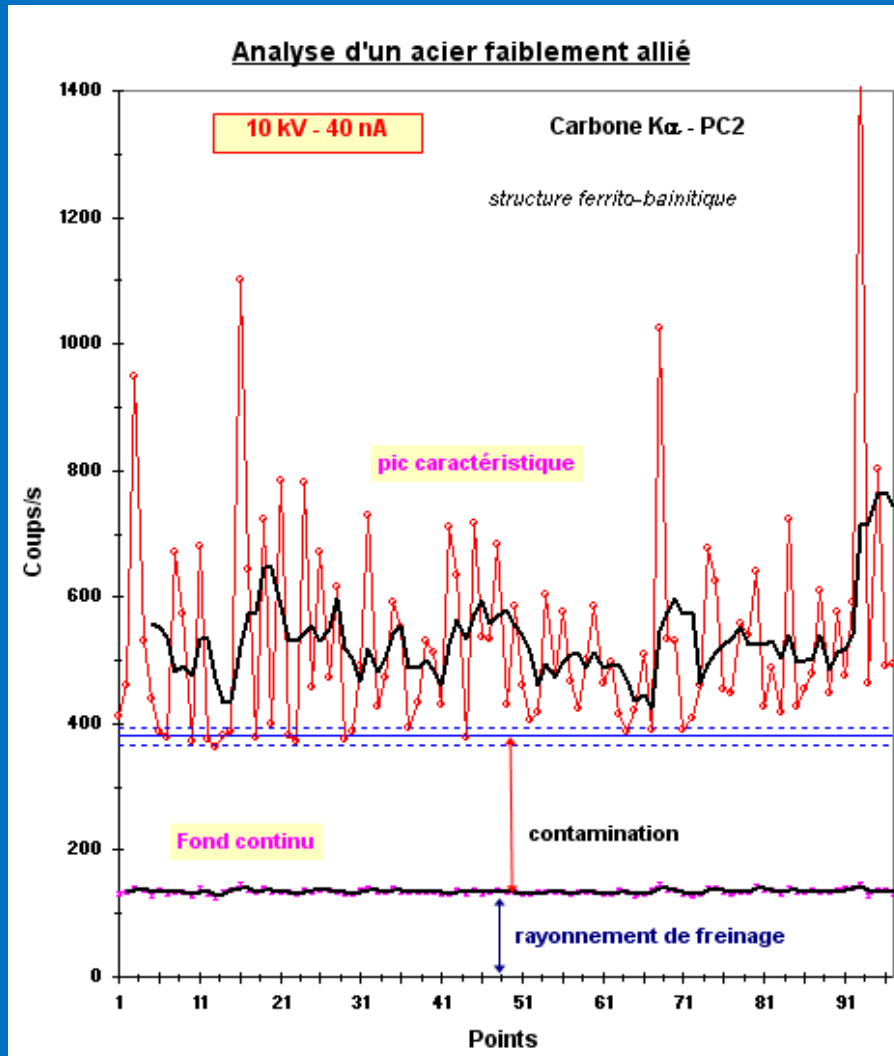
Spectre de la raie de l'oxygène obtenu avec un détecteur multicouches



$I_1=55 \text{ cps}$ $I_2=12 \text{ cps}$

Exemple du carbure de bore :
 détermination du fond continu au niveau
 de la raie du carbone :
 Moyenne arithmétique (interpolation linéaire) : 34 cps
 Moyenne géométrique : 25 cps
 (une estimation de la courbure
 du fond donne 22 cps)

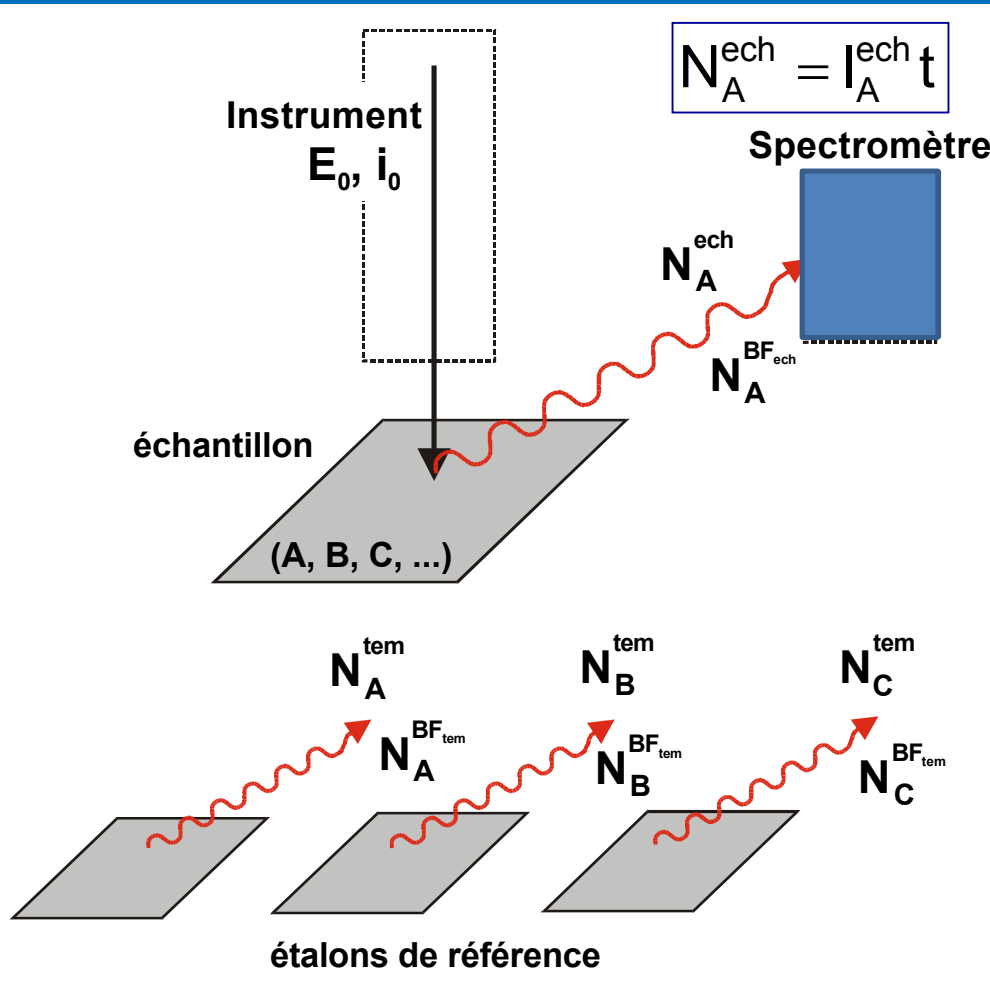
Dans le cas d'un élément en faible teneur, la mesure du fond continu peut être faite à partir de l'élément majoritaire pur, au niveau de la raie de cet élément ...



Dans le cas de l'analyse du carbone en faibles teneurs, la contamination peut introduire une composante supplémentaire non négligeable qu'il faut estimer avec précision...

⇒ analyse des éléments très légers

III - Principes de l'analyse quantitative



t : temps de comptage



$$k_A = \frac{N_A^{ech} - N_A^{BF_{ech}}}{N_A^{tem} - N_A^{BF_{tem}}}$$

k_A : « k-ratio » ou titre apparent

$$k_A = C_A f(C_A, C_B, C_C, \dots, C_A^{tem})$$

$f(C_{A\dots})$: « calculs de correction »
(ZAF, PhiRoz...)

$C_A, C_B, C_C \dots$: titres massiques réels
(inconnus)



$$C_A = k_A [ZAF]^{-1}$$

Remarque : en microanalyse on mesure un titre massique et non une concentration !

$$C_A = \frac{m_A}{\sum_{i=A,B,C\dots} m_i}$$

$$k_A = \frac{N_A^{\text{ech}} - N_A^{\text{BF}_{\text{ech}}}}{N_A^{\text{tem}} - N_A^{\text{BF}_{\text{tem}}}}$$

Analyse comparative → étalons de référence...

EDS

- 1 – étalons virtuels
(« *analyse sans témoins* »)
- 2 – bibliothèque de spectres
(« *à témoins cachés* »)
et éventuellement :
- 3 – témoins réels
(*possible mais plus rare...*)

WDS

- 1 – témoins réels
- 2 – bibliothèque de témoins
- 3 – *témoins virtuels ?*



→ *blocs d'étalons*

(documents Cameca)

Question : comment calculer le facteur de correction ?

Pourquoi des « calculs de corrections » ?

$$k_A = C_A f(C_A, C_B, C_C, \dots, C_A^{\text{tem}})$$

ce calcul doit prendre en compte les phénomènes :

I - de diffusion électronique
 - d'ionisation
 - d'émission X

« Emission X engendrée »

II - d'absorption photoélectrique
 - de rendement de détection

« Emission X émergente »

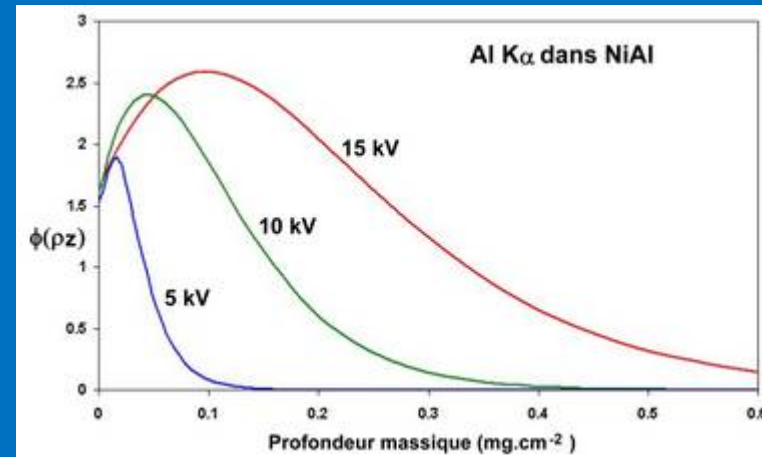
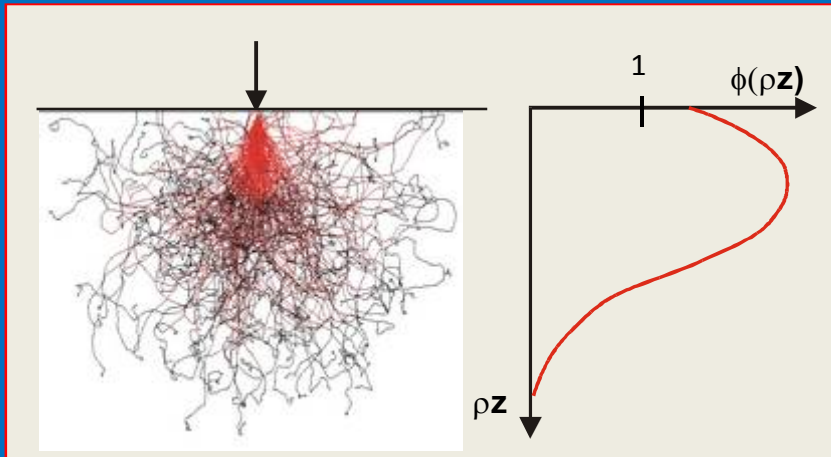
III - de fluorescence secondaire de raie

$$I_{A(j\alpha)}^{\theta} = C_A \frac{N^0}{A} \omega_j Z_{j\alpha} [1 + I_F] Q_j^A(E_0) \frac{\Omega}{4\pi} D \int_0^{\infty} \phi(\rho z) e^{-\chi\rho z} d\rho z$$

section efficace d'ionisation *fonction de distribution de l'ionisation en profondeur*

effets de fluorescence *rendement de détection* *absorption photoélectrique*

La fonction « clé » c'est la fonction $\phi(\rho z)$



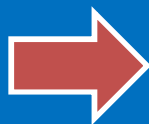
Problème : on ne sait pas la calculer théoriquement de façon rigoureuse

1^{ère} solution (Jean Philibert 1960)

1 – modèle analytique simplifiée...

2 – on décompose le calcul en 3 étapes :

- calcul rigoureux de l'émission X engendrée (correction de « Z »)
- calcul simplifié des effets d'absorption (correction « A »)
- calcul complémentaire des effets de fluorescence (correction « F »)

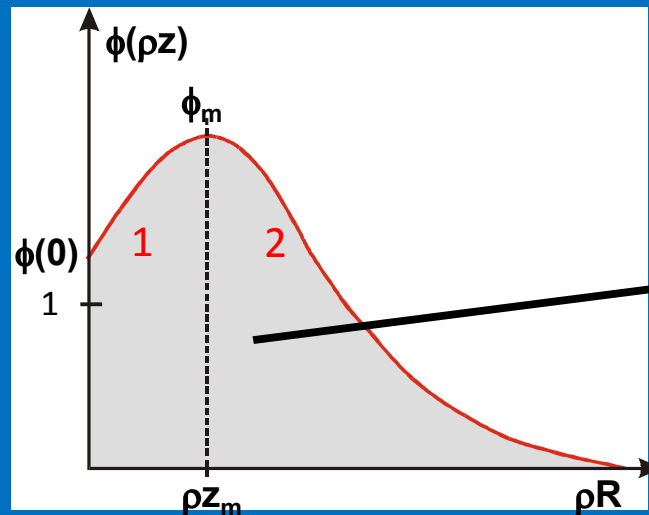


Méthode ZAF

Utilisable tant que l'absorption reste faible (modèle ZAF modifié)

2^{ème} solution (Jean Louis Pouchou- Françoise Pichoir 1980)

Les variations de cette fonction sont décrites par une combinaison de fonctions mathématiques, sans réalité physique mais avec des paramètres physiques ajustables...



Une condition que doivent respecter ces modèles, c'est que l'aire sous la courbe soit égale à l'émission X engendrée (selon la définition de R. Castaing)

Les paramètres, $\phi(0)$, ϕ_m , ρz_m , ρR ... sont ajustés à partir de données obtenues par la méthode du traceur, par Monte Carlo et à partir d'une base importante d'analyses...

Avantages : excellente représentation de cette fonction permettant :

- de traiter les cas de forte absorption
- l'analyse d'échantillons stratifiés

Les différentes procédures Phi(roz).

PAP (1984)

*J.L. Pouchou :
2 branches paraboliques*

XPP (1988)

*J.L. Pouchou :
combinaison de fonctions exponentielles
et d'une branche linéaire :*

$$\phi(\rho z) = A \left[\exp(-\alpha \rho z) - \left(1 - \frac{\beta \rho z + \phi(0)}{A} \right) \exp(-\beta \rho z) \right]$$

PROZA96 (1996)

*G.F. Bastin:
Gaussienne centrée en surface et
déformée au voisinage de celle-ci
par une fonction exponentielle*

XPHI (1995)

Claude Merlet : 2 demi-gaussiennes

$$\rho z \in [0, \rho z_m] \quad \phi(\rho z) = \phi_m \exp \left[- \left(\frac{\rho z - \rho z_m}{\beta} \right)^2 \right]$$

$$\rho z \in [\rho z_m, \rho R] \quad \phi(\rho z) = \phi_m \exp \left[- \left(\frac{\rho z - \rho z_m}{\alpha} \right)^2 \right]$$

Conclusions

Malgré les performances des EDS actuels (SDD), le spectromètre WDS demeure une solution incontournable soit pour l'analyse des rayonnements de faible énergie, soit pour l'analyse de trace en raison de sa résolution spectrale.

Concernant l'analyse quantitative :

1) Les procédures correctives, ZAF et Phi(roz), ont atteint un niveau de précision excellent.

2) Il subsiste cependant des domaines où des problèmes subsistent :
- les raies d'émission de faibles énergies (par exemple le spectre L des éléments de transition...),
- la valeur de certains coefficients d'absorption...

3) Malgré les progrès informatiques, l'analyse quantitative n'est pas une opération « presse-bouton » !

Elle demande de la part de l'utilisateur beaucoup de soins et de rigueur, en particulier pour la préparation de son échantillon, dans le choix des conditions analytiques et la mise en œuvre de son instrument.

Les devises Shadok

JE DIS DES CHOSES
TELLEMENT
INTELLIGENTES
QUE, LE PLUS
SOUVENT, JE
COMPRENDS PAS
CE QUE
JE DIS.

à la
Gaby
Sommers



***Merci pour
votre
attention***