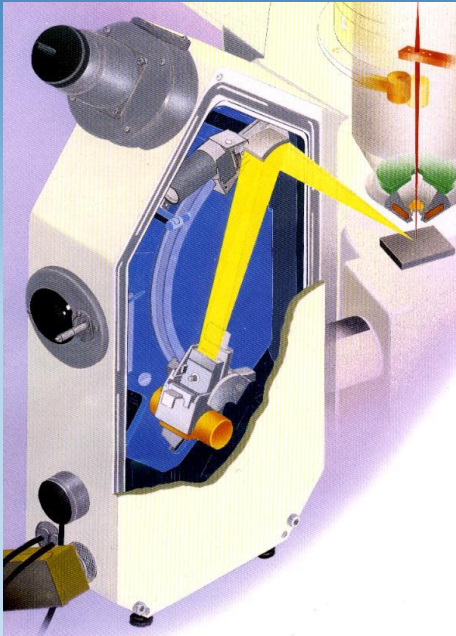


**PARIS 28-29 novembre 2016**

# Description et principe des spectromètres

## *Introduction au WDS*

**Jacky RUSTE**  
*GN-MEBA /Microscopie Icaunaise*



## Quelques dates...

J. Ruste, F. Grillon « petite histoire de la microscopie électronique à balayage »  
GNMEBA Décembre 2010

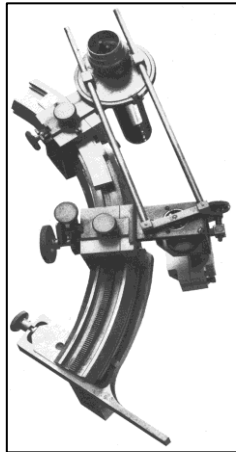
1931 : Allemagne, premier microscope électronique en transmission (*Max KNOLL et Ernst RUSKA*)

1947 – 1951 : Thèse de Raimond Castaing sous la direction d'André Guinier

*« Applications des sondes électroniques à une méthode d'analyse ponctuelle, chimique et cristallographique »*



Raimond Castaing  
(1921 – 1998)

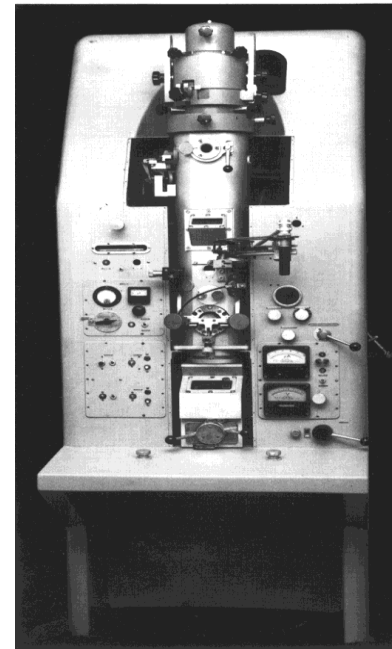


*La microsonde développée par R. Castaing utilisait un spectromètre à dispersion de longueur d'onde mis au point par André Guinier, et utilisant un cristal courbé.*

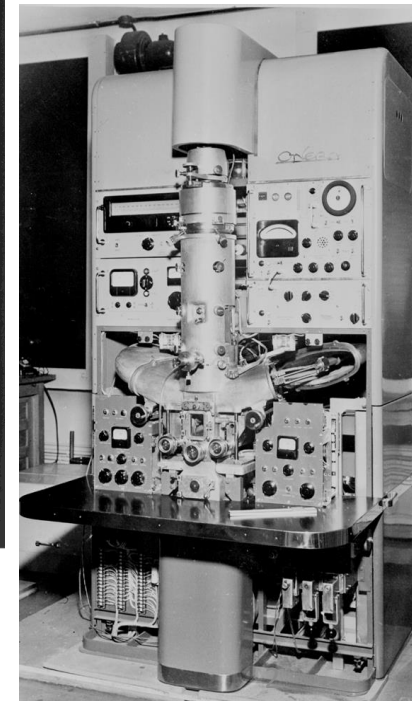
*Instrument construit durant sa thèse (à partir d'un Microscope CSF M3)*



André Guinier  
(1911 – 2000)



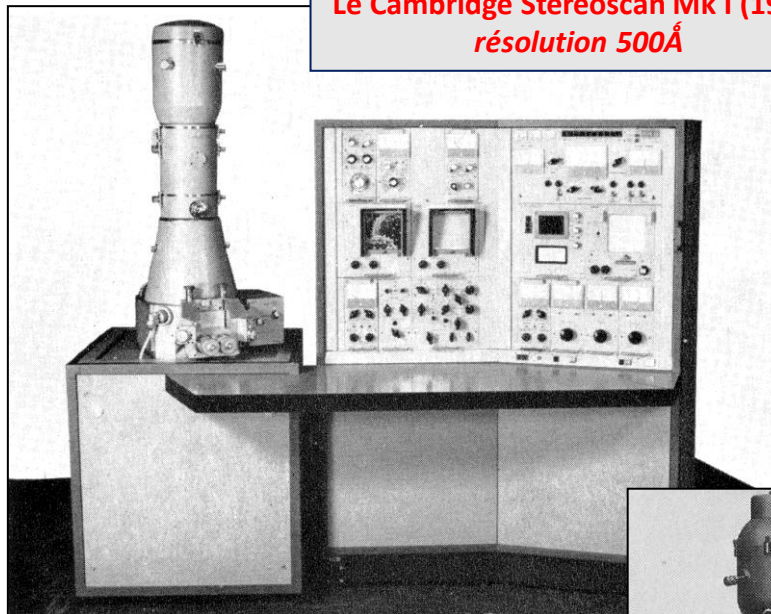
*Prototype de la microsonde (1955) commercialisée en 1958 (Caméca MS85)*



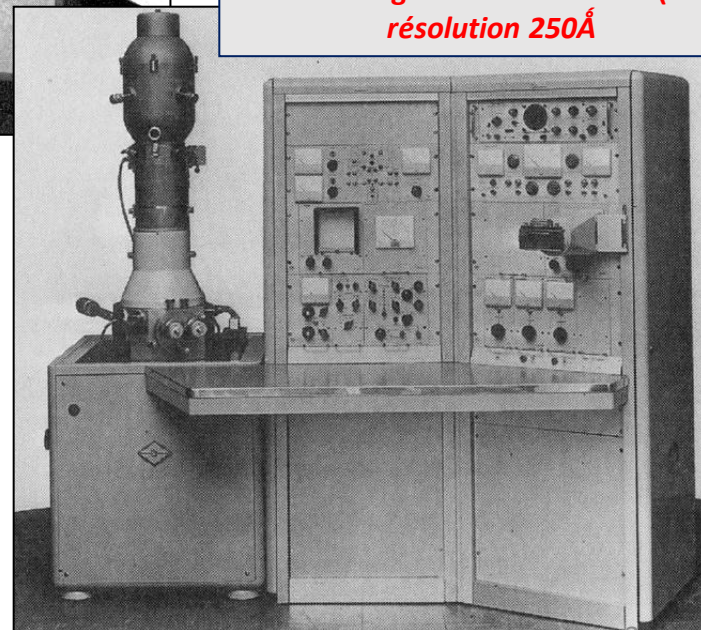
**1965 : Grande Bretagne, commercialisation du premier microscope électronique à balayage  
(conçu par Charles Oatley et son équipe, Université de Cambridge )**



**Sir Charles OATLEY  
(1904 – 1996)**



**Le Cambridge Stereoscan Mk I (1965)  
résolution 500Å**



**Le Cambridge Stereoscan Mk II (1966)  
résolution 250Å**

**1968 : commercialisation du spectromètre à sélection  
d'énergie (EDS) Si(Li)**

**1997 : apparition du spectromètre à sélection  
d'énergie (EDS) SDD « Silicon Drift Detector »**

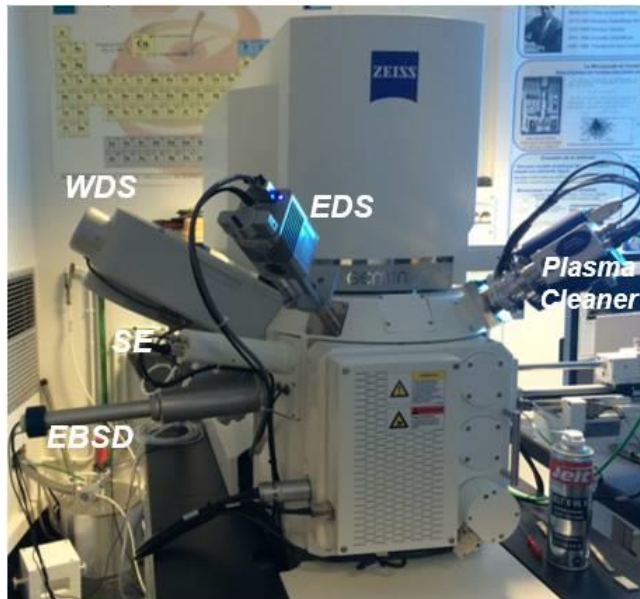
## Le WDS ?

à l'origine et encore maintenant, équipe les microanalyseurs ou microsondes

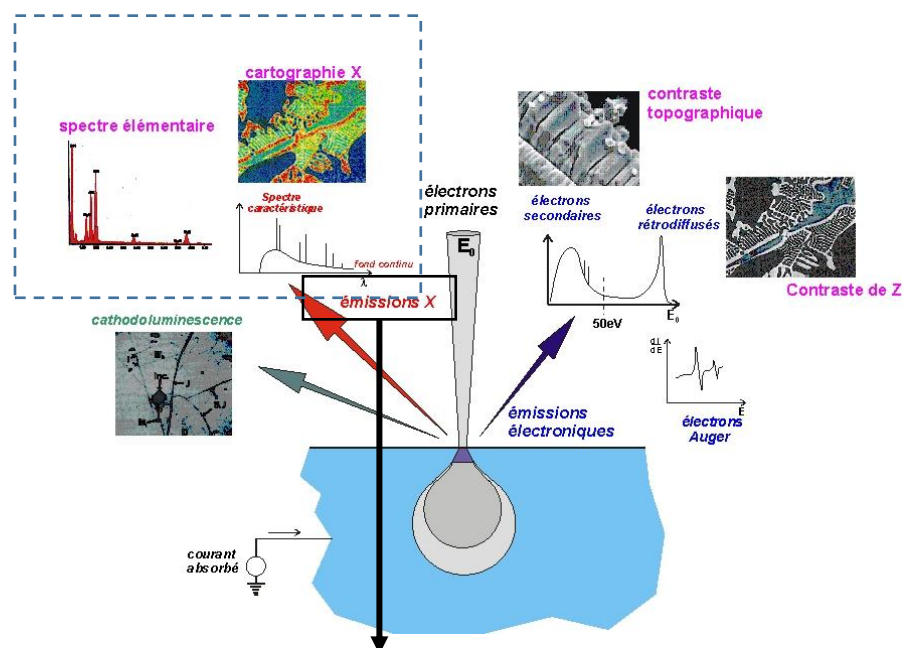
CAMECA SX Five



JEOL JXA 8500F  
« hyperprobe »



*Il peut également équiper les MEB en parallèle avec un EDS*



**Détection des rayons X**

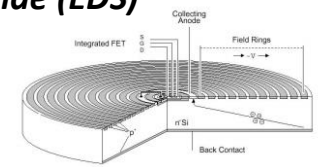
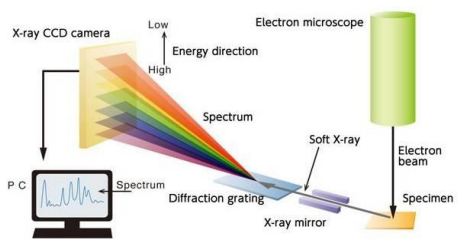
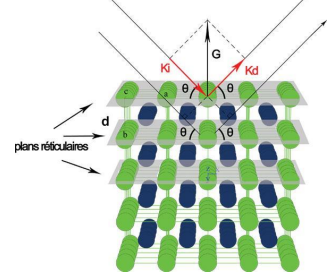
*par dispersion de longueur d'onde*

*par sélection d'énergie*

**par cristaux monochromateurs**

**par réseau**

**détecteur solide (EDS)**

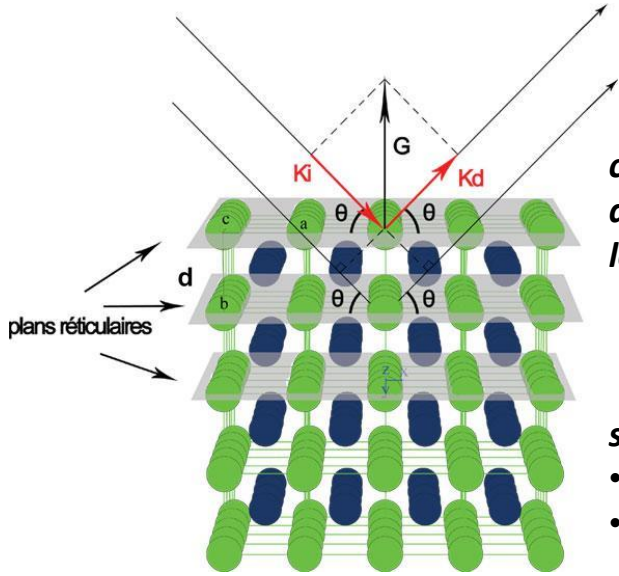


**SDD**

**Si(Li)**

*(pour des rayons X de faible énergie et UV)*

## Le cristal monochromateur



considérant une famille de plans cristallins réticulaires de distance inter réticulaire  $d$ , seul le rayonnement X de longueur d'onde  $\lambda$  répondant à la relation de Bragg

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

sera diffracté.

- $\theta$  est l'angle d'attaque (« angle de Bragg ») du faisceau X sur le cristal
- $n$  est l'ordre de diffraction ( $n=1$  généralement)

1 – Pour sélectionner un rayonnement particulier  $\lambda$  dans un faisceau incident polychromatique, il faut orienter le cristal pour que l'angle d'attaque  $\theta$  obéisse à la loi de Bragg pour cette longueur d'onde

2 – Un cristal donné ne peut analyser qu'une gamme limitée de rayonnements X, avec un  $\lambda$  compris entre environ  $0,4d$  et  $1,6d$  (pour des raisons techniques  $0,2 < \sin\theta < 0,8$ )

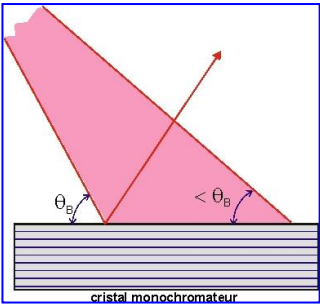
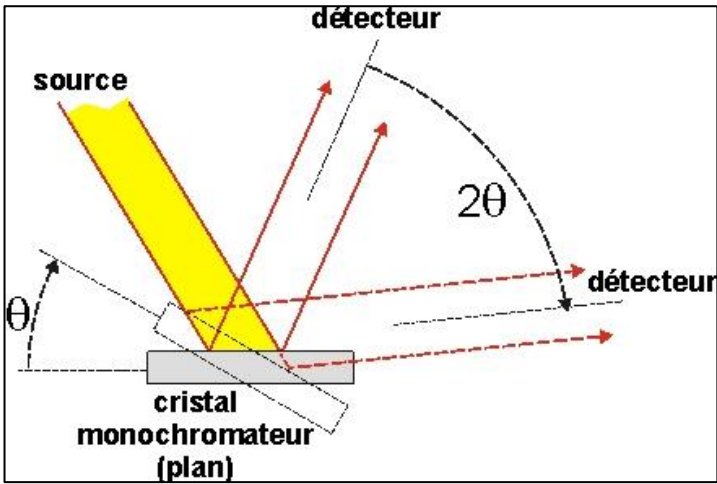
→ il faudra disposer de plusieurs cristaux différents

Cristal	Formule	hkl	2d (Å)	Domaine d'analyse			
				Å <sup>(1)</sup>	K	L	M
LIF	LiF	200	4,0267	0,84-3,30	Sc - Sr	Te - U	
PET	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub>	002	8,74	1,82-7,16	Si - Fe	Sr - Ho	W - U
TAP	C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> O <sub>4</sub> Tl	10 $\bar{1}$ 1	25,75	5,36-21,10	F - P	Mn - Mo	La - Hg

3 – La conséquence c'est que l'analyse est séquentielle, on ne peut analyser qu'un élément à la fois pour un cristal donné → il faudra disposer de préférence de plusieurs spectromètres

**Comment diffracter un rayonnement ?**

*avec un faisceau parallèle de rayons X  
 → cristal plan et rotation autour d'un  
 axe fixe ( $\theta$ - $2\theta$ )*



**Problème : le faisceau de rayons X issu de l'échantillon  
 n'est pas parallèle mais divergent !**

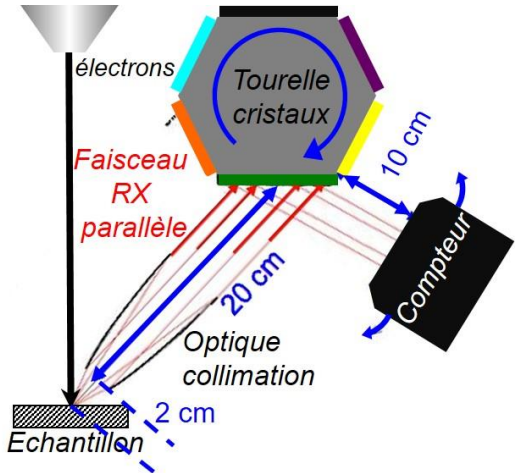
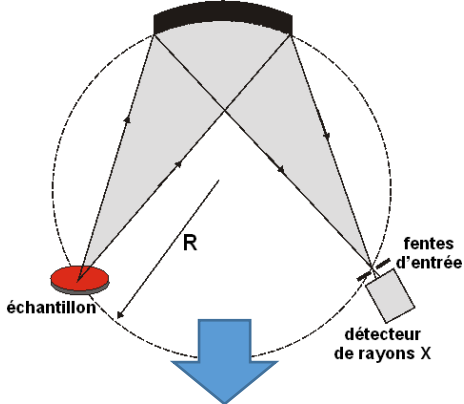
**faisceau divergent**

*Guinier - Castaing*

*optique*

**Cristaux courbés**

**Cristal plan  
 +  
 optique de collection**



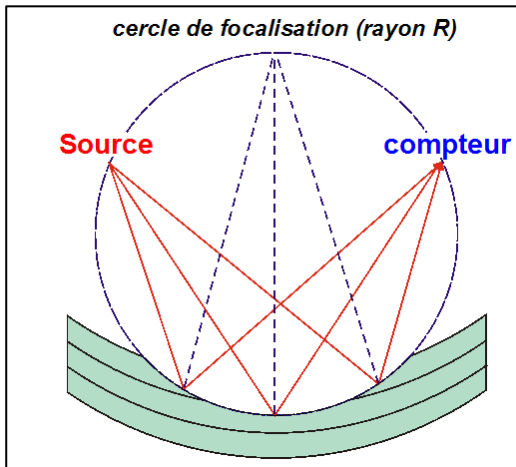
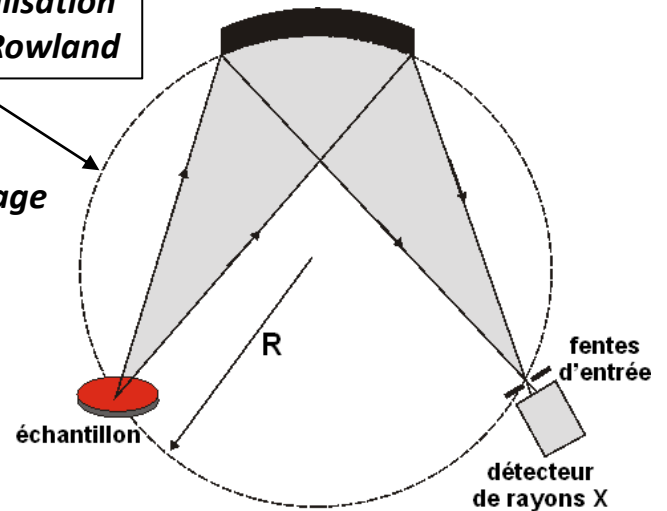
## Les cristaux courbés

L'utilisation de cristaux courbés entraîne l'obligation suivante :

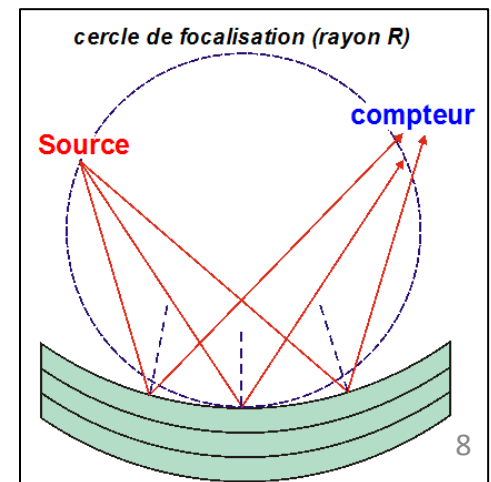
*La source de rayons X (ponctuelle), le cristal monochromateur et l'image de la source ( $\sim$  ponctuelle) c'est-à-dire le point de focalisation du faisceau diffracté doivent être sur un cercle, dit « de focalisation » ou de « Rowland ».*

Pour un maximum d'efficacité, la lame cristalline doit être d'abord courbée selon un rayon de courbure égal au diamètre du cercle de focalisation ( $2R$ ) afin de respecter l'angle de Bragg sur la surface entière du cristal puis taillé selon un rayon de courbure égal à  $R$ , c'est le montage dit « de Johansson »

cercle de focalisation  
ou cercle de Rowland

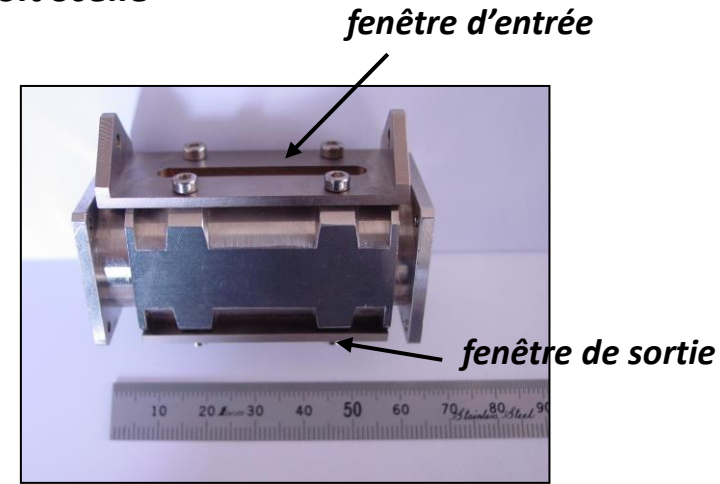
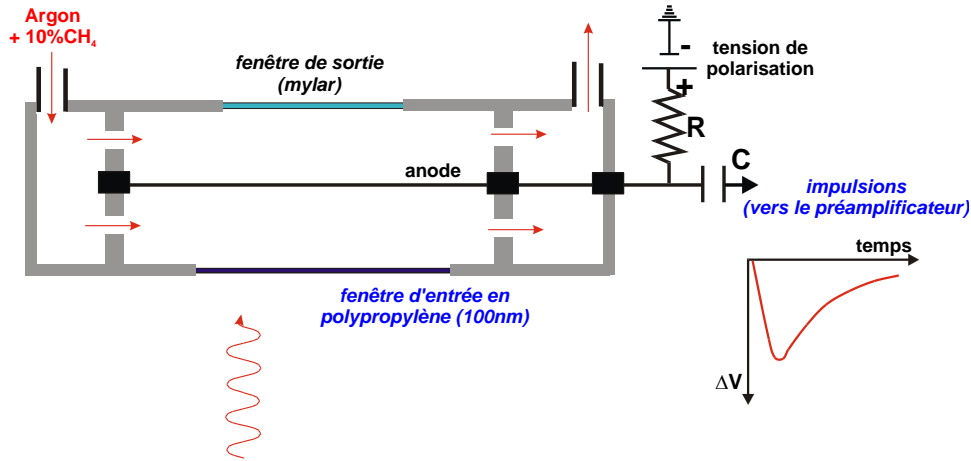


Certains cristaux sont trop fragiles pour supporter la taille, on se contente de les courber, ce qui entraîne une perte de résolution due à un écart à l'angle de Bragg en s'éloignant du centre du cristal, c'est le montage dit de « Johann »



# Comment transformer un rayonnement X en impulsions électriques ?

➔ le compteur à gaz, soit à flux gazeux soit scellé



Il est constitué d'une enceinte (mise à la masse) et d'un filament central porté à un potentiel positif (entre 1200 et 2500 volts environ).

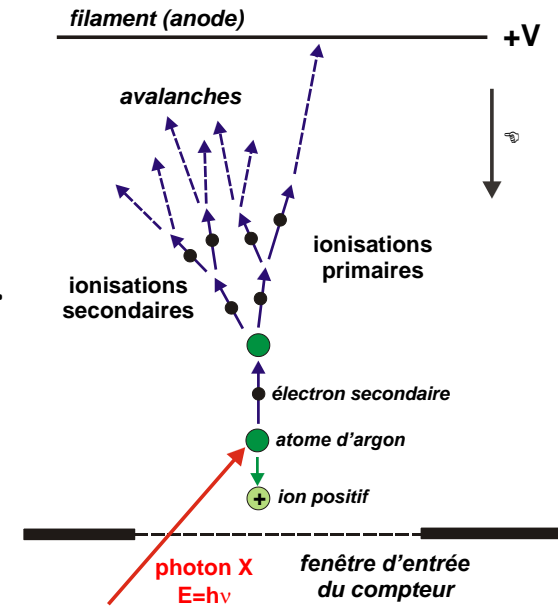
Avec une fenêtre d'entrée transparente aux rayons X et une fenêtre de sortie pour les rayons X non absorbés.

Un photon d'énergie  $E$  en pénétrant dans le compteur va ioniser un atome d'argon libérant un photoélectron d'énergie  $E=h\nu$  (en première approximation). Ce photoélectron est attiré et accéléré par le champ électrique créé par le filament et engendre sur son trajet de nouvelles ionisations (primaires) :

Si  $\varepsilon=26,4$  eV représente l'énergie moyenne d'ionisation de l'Ar, le nombre moyen d'ionisations engendrées par le photoélectron sera de  $n$  :

$$\bar{n} = \frac{h\nu}{\varepsilon}$$

[Si :  $\varepsilon=3,58$  eV]



L'ionisation est un mécanisme aléatoire,  $\varepsilon$  est l'énergie moyenne d'ionisation et donc  $n$  représente le nombre moyen d'ionisations  
la dispersion statistique est donnée par une distribution poissonnienne :

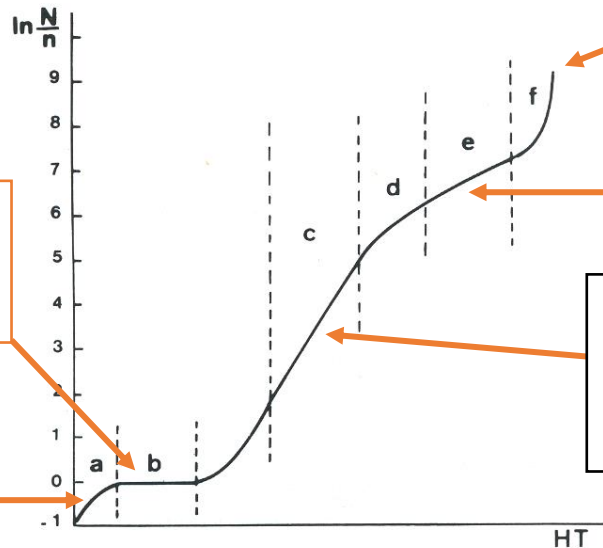
$$\Delta n = \sqrt{n}$$

Ces électrons secondaires issus des ionisations primaires vont à leur tour créer d'autres ionisations secondaires (phénomène d'avalanches) caractérisé par le coefficient d'amplification gazeuse  $A$ .

$$A = N/n$$

$n$  : nombre d'ionisations primaires  
 $N$  : nombre d'ionisations secondaires (avalanches)

Ce coefficient d'amplification gazeuse  $A$  dépend du régime de fonctionnement du compteur qui est lié à la tension de polarisation de ce dernier



**régime de la chambre d'ionisation :**  
toutes les ionisations primaires sont détectées mais il n'y a pas d'ionisations secondaires

**tension trop faible :**  
une partie des ionisations primaires disparaît avant d'atteindre le filament

**tension trop élevée :**  
arc électrique et destruction du compteur

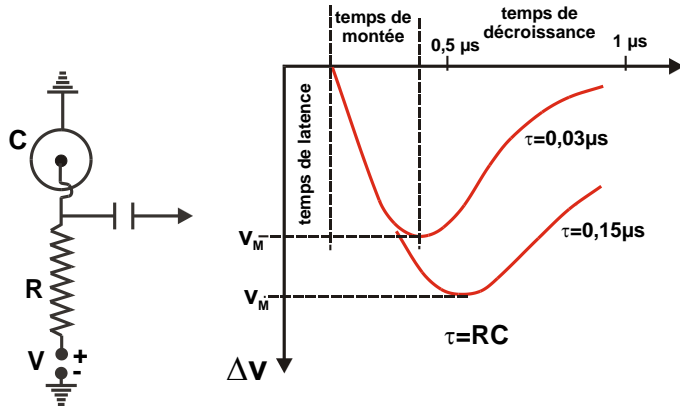
**régime « Geiger-Müller » :**  
Le nombre d'ionisations secondaires (régime d'avalanches) est élevé et indépendant de l'énergie du rayonnement incident

**régime « proportionnel » :**  
Le nombre d'ionisations secondaires (régime d'avalanches) est constant et proportionnel à l'énergie du rayonnement incident

Le compteur est utilisé en régime proportionnel

La charge électrique totale recueillie sur l'anode (filament) sera de :

$$Q = nAe = A \frac{h\nu}{\varepsilon} e = A \frac{hc}{\lambda \varepsilon} e$$



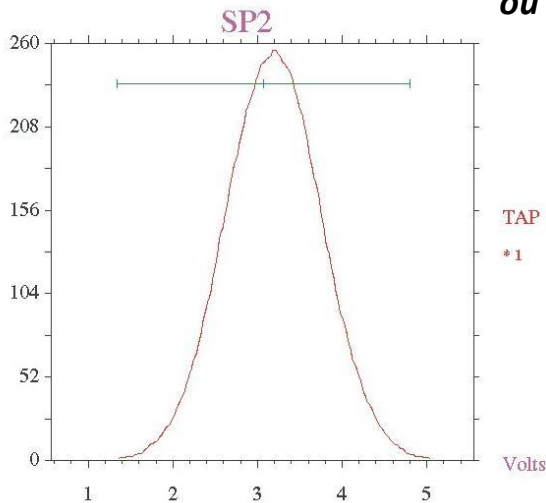
D'où une impulsion électrique d'amplitude  $v$  proportionnelle à l'énergie  $E_0$  du photon incident

$$v = \frac{Q}{C} = \frac{h\nu}{\varepsilon} \frac{A}{C} e = \frac{E}{\varepsilon} \frac{A}{C} e \quad (E = h\nu)$$

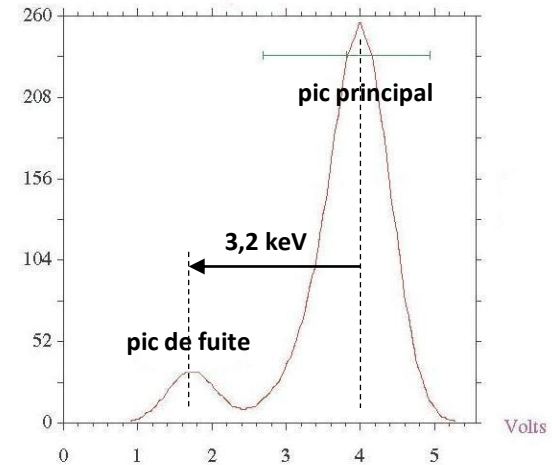
Compte tenu de la dispersion statistique du nombre d'ionisations primaires l'amplitude des impulsions est aussi distribuée selon une loi normale dont l'écart-type est donnée par la loi de Poisson :

$$\delta v = Ae \Delta n = \frac{Ae}{C} \sqrt{\frac{E}{\varepsilon}} F$$

où  $F$  est l'écart à la normale (facteur de Fano,  $v = \dots$ )



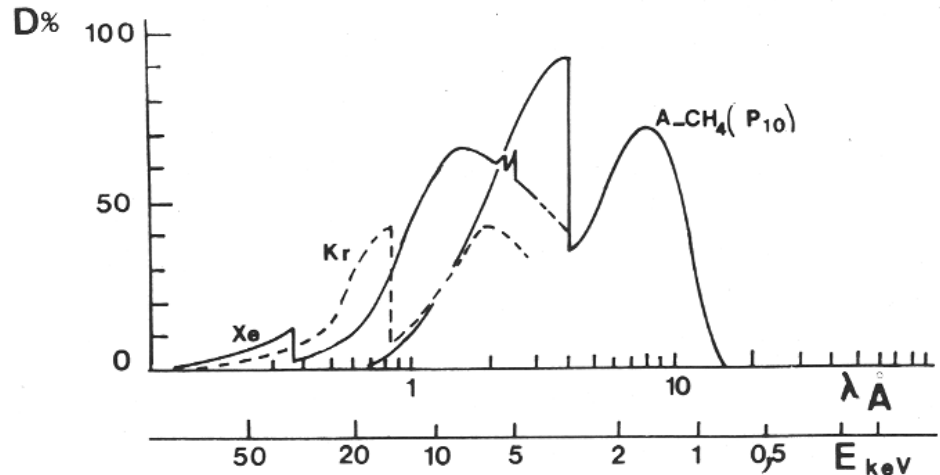
On peut également observer pour des rayonnements X d'énergie supérieure à l'énergie d'ionisation  $K$  de l'argon un pic de fuite similaire au pic d'échappement observé en EDS et correspondant au rayonnement  $Ar K\alpha$  (3,2 keV)



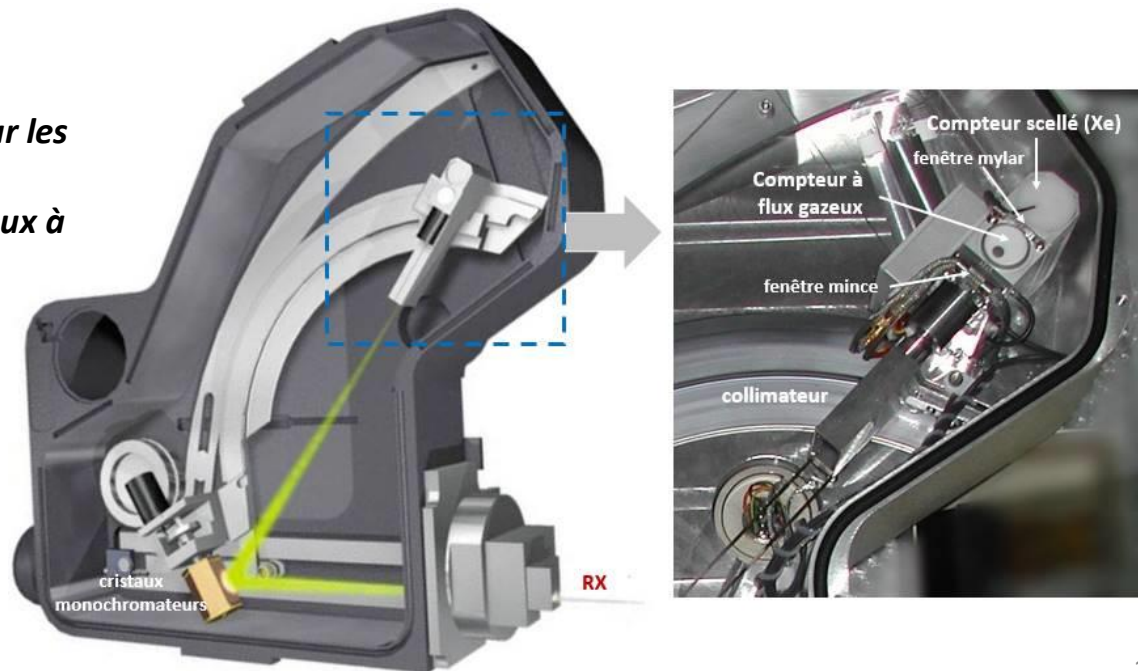
## rendement de détection du compteur à gaz

Le rendement de détection du compteur est limité pour les faibles énergie par la transparence de la fenêtre d'entrée (polypropylène ou mylar) et pour les rayonnements de forte énergie par l'absorption du gaz.

Pour augmenter la détection des rayons X de forte énergie on peut soit utiliser un gaz plus « lourd », Krypton ou Xénon (compteur scellé au Xe pour les microsondes Jeol) soit augmenter la pression du gaz (Ar+10%CH<sub>4</sub>) dans le compteur (3 atm par exemple pour le spectromètre « haute énergie » des microsondes Caméca).



*Une autre solution est utilisée sur les spectromètres WDS d'Oxford : un premier compteur à flux gazeux à l'Ar-10%CH<sub>4</sub> suivi d'un compteur scellé au xénon (Xe+CO<sub>2</sub>)*

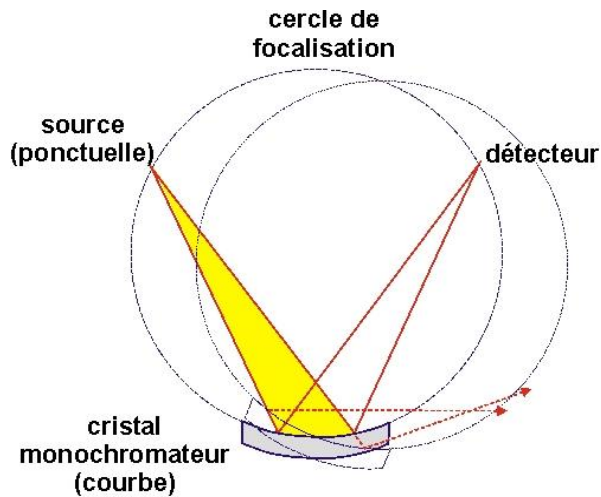


# Le spectromètre

Pour des raisons d'encombrement et afin de simplifier le déplacement mécanique on peut se contenter pour faire varier l'angle d'incidence de faire pivoter le cristal autour d'un axe fixe (technique  $\theta - 2\theta$ ).

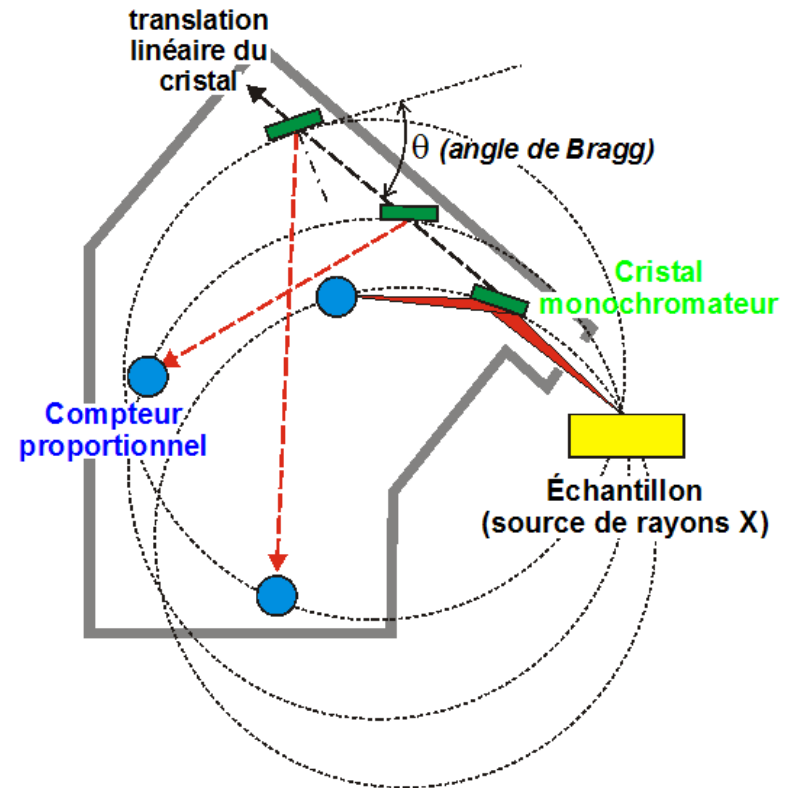
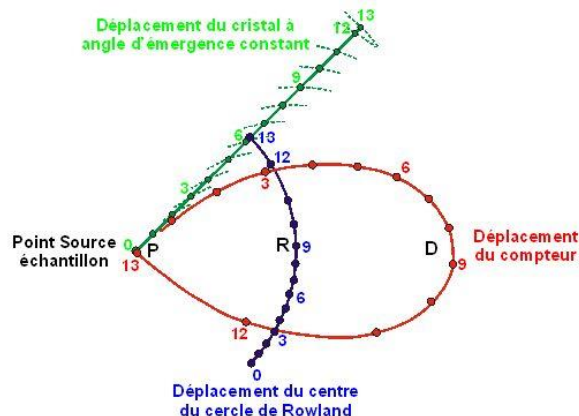
Dans ces conditions, le critère lié au cercle de focalisation n'est pas respecté... d'où des performances très médiocres !

*Ce type de spectromètre a cependant été utilisé sur les tous premiers MEB Cambridge entre 1966 et 1968.*



La solution c'est le spectromètre parfaitement focalisant :

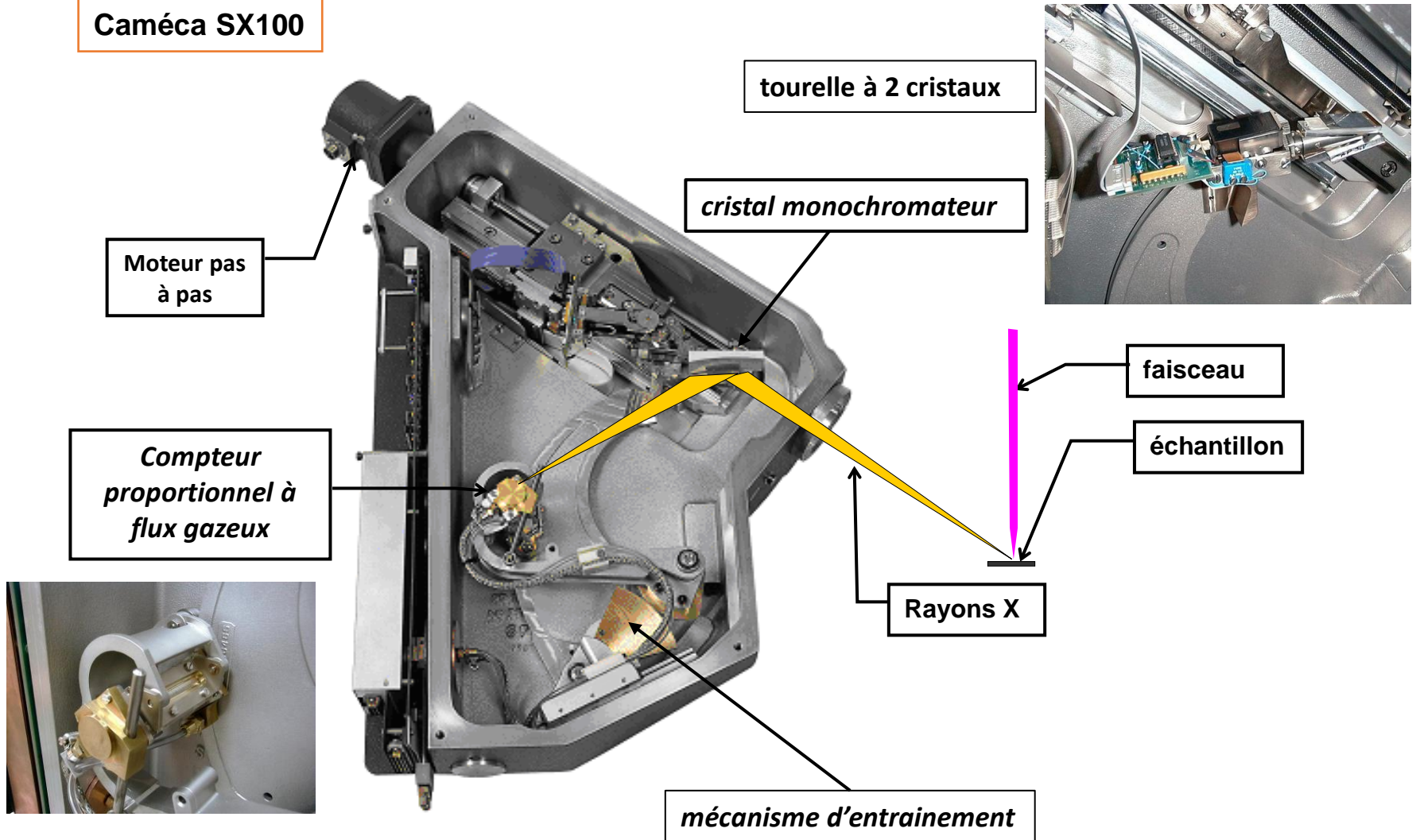
- 1 – le cristal se déplace linéairement
- 2 – en se déplaçant il pivote sur son axe, modifiant ainsi l'angle d'incidence (angle de Bragg)
- 3 – le cercle de focalisation se déplace simultanément, la source de rayons X et le cristal devant rester en permanence sur le cercle
- 3 – le compteur se déplace également mais en restant lui aussi sur le cercle.

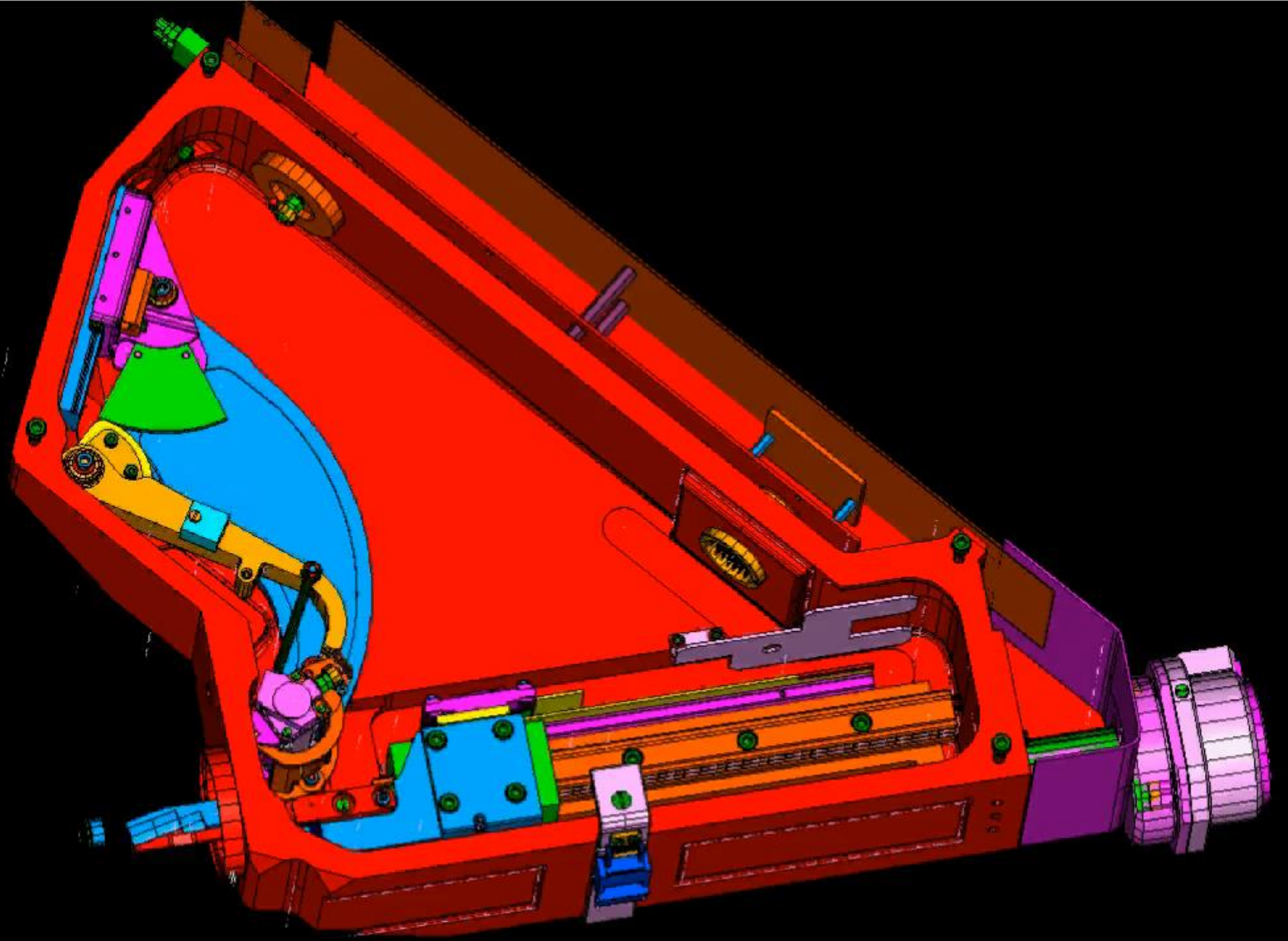


*C'est une mécanique assez complexe mais qui doit être d'une très grande précision !*

# Spectromètre parfaitement focalisant

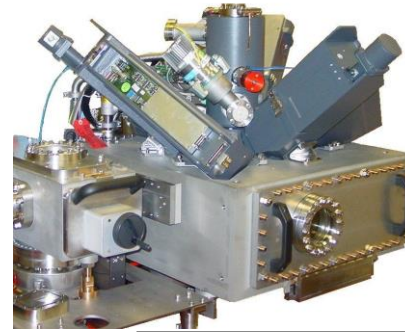
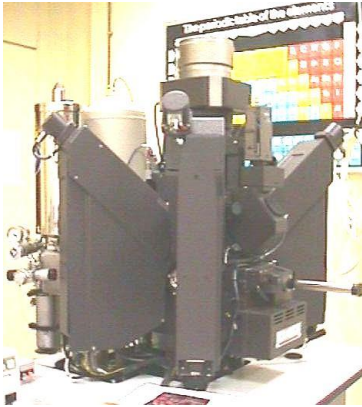
Caméca SX100



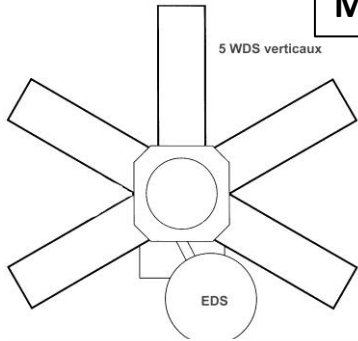


# Positionnement des spectromètres

## 2 montages possibles

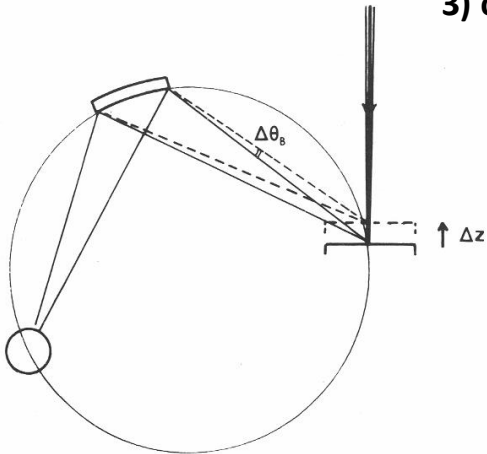


### Montage vertical

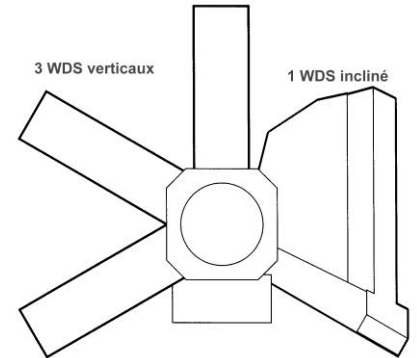


- 1) moins encombrant : *plus de spectromètres*
- 2) très sensible à z : *risque important de défocalisation*

3) optique indispensable

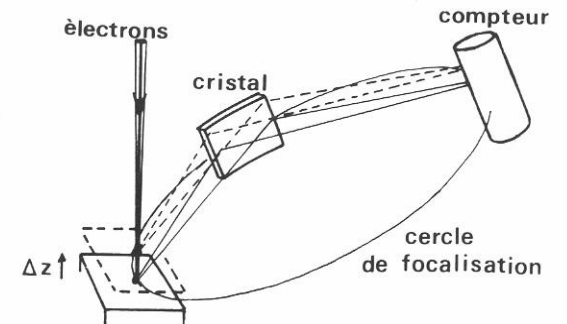
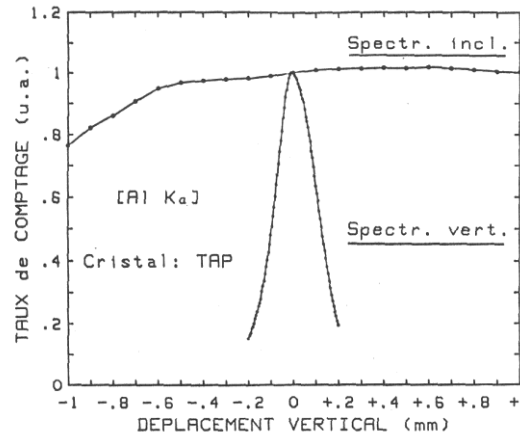


### Montage incliné

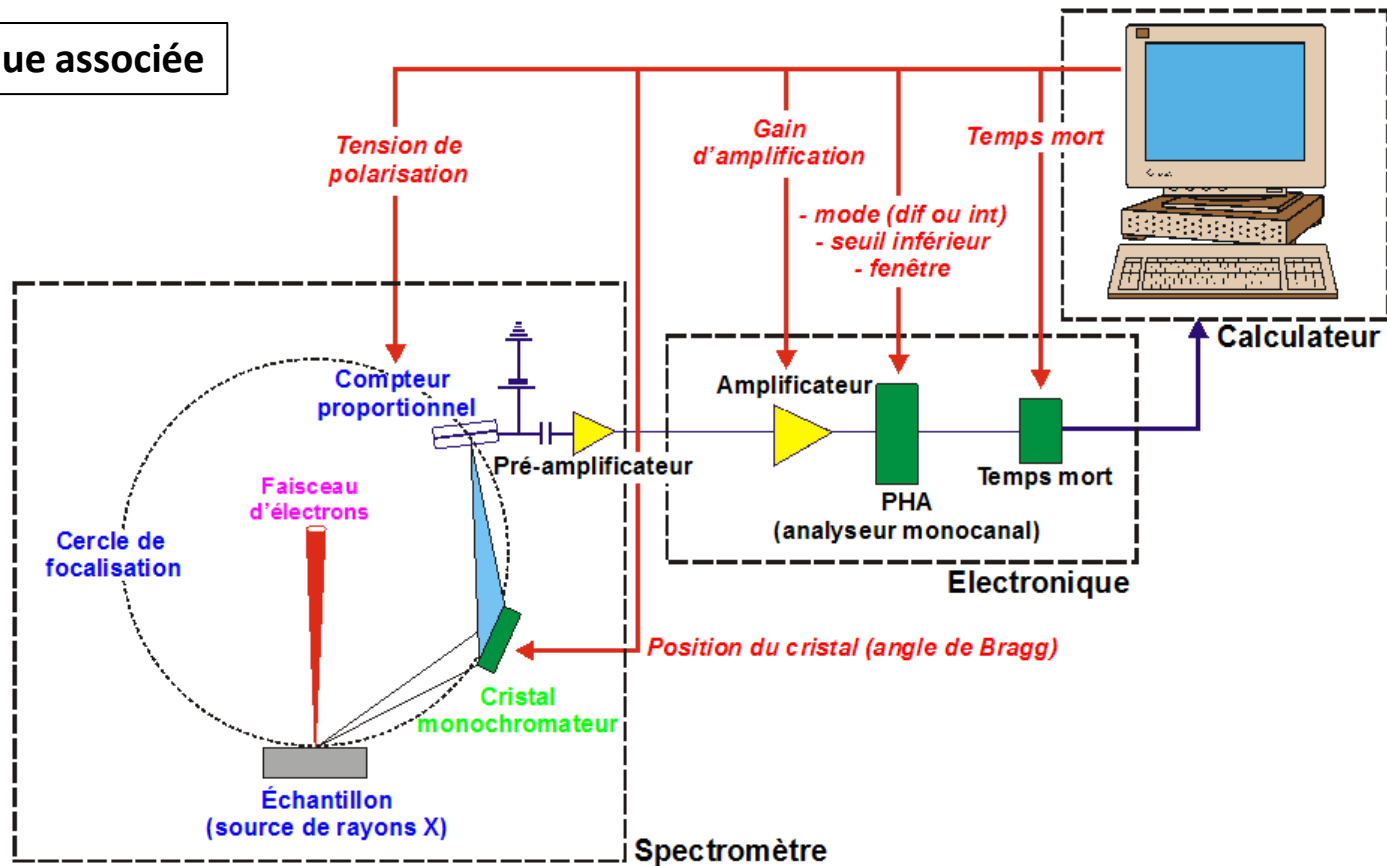


- 1) plus encombrant : *moins de spectromètres*
- 2) moins sensible à z : *risque réduit de défocalisation*

3) utilisation obligatoire en MEB

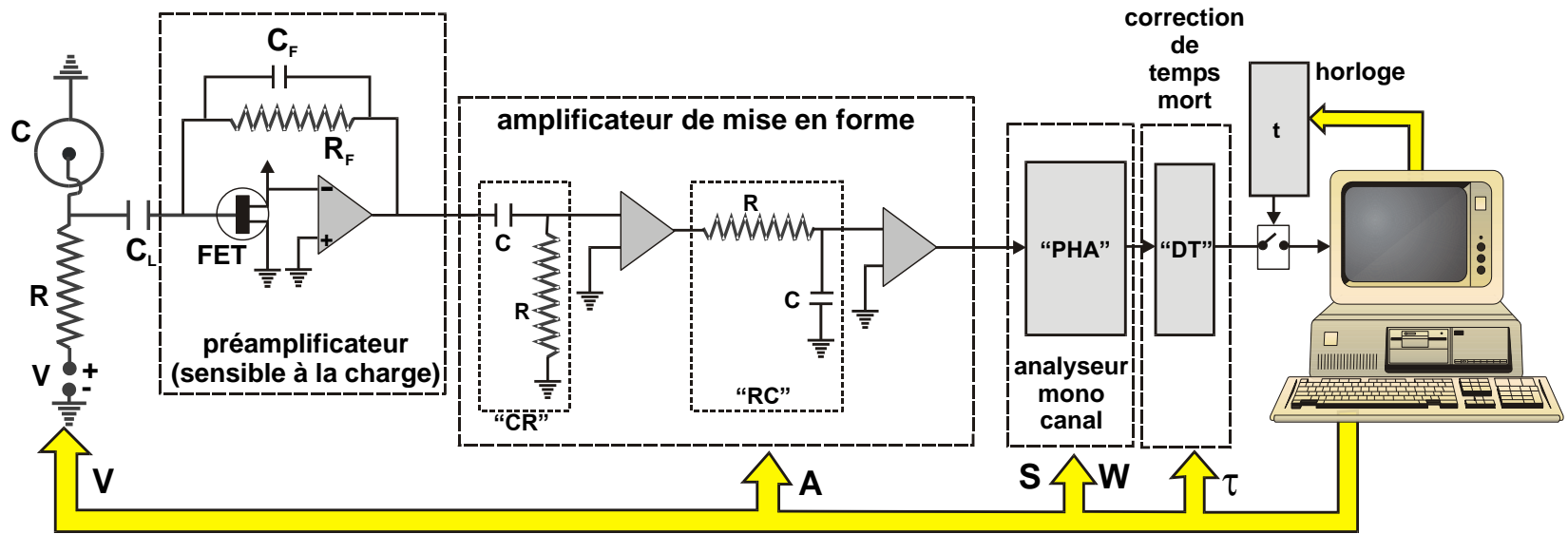


## Electronique associée



***La tri des rayonnements étant fait par le cristal, l'électronique associée au WDS est plus simple que celle de l'EDS***

- 1 – Préamplificateur : extraire la charge électrique du compteur et la convertir en impulsions électriques
- 2 – l'amplificateur : amplifier le signal et le mettre en forme
- 3 – l'analyseur monocanal (PHA) : discrimination des impulsions en fonction de leurs énergies
- 4 – Temps mort imposé



**Les paramètres à ajuster :**

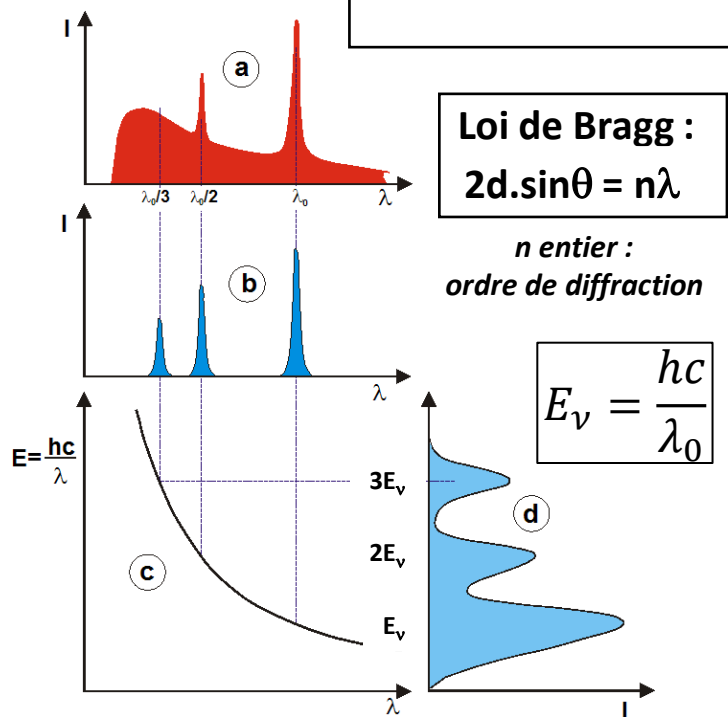
*pour chaque spectromètre et en fonction du cristal*

- V :** tension de polarisation du compteur à flux gazeux
- A :** gain de l'amplificateur
- τ :** temps mort imposé
- le mode du PHA (intégral ou différentiel)**
- S et W :** seuil inférieur (base) et fenêtre de discrimination du PHA
- t :** temps de comptage

WDS PHA SETUP				
	Adjust	Test	Display	Synoptic
	xtal pha count			
<b>Spectro</b>	SP1	SP2	SP3	SP4
<b>Bias (V)</b>	1309	1298	1890	1600
<b>Gain</b>	897	2639	430	412
<b>Dead (uS)</b>	3	3	3	3
<b>Mode</b>	Diff.	Diff.	Diff.	Diff.
<b>Window</b>	4500	4500	4500	4500
<b>Base (mV)</b>	560	560	560	560

*exemple de fenêtre de réglage (Caméca SX100)*

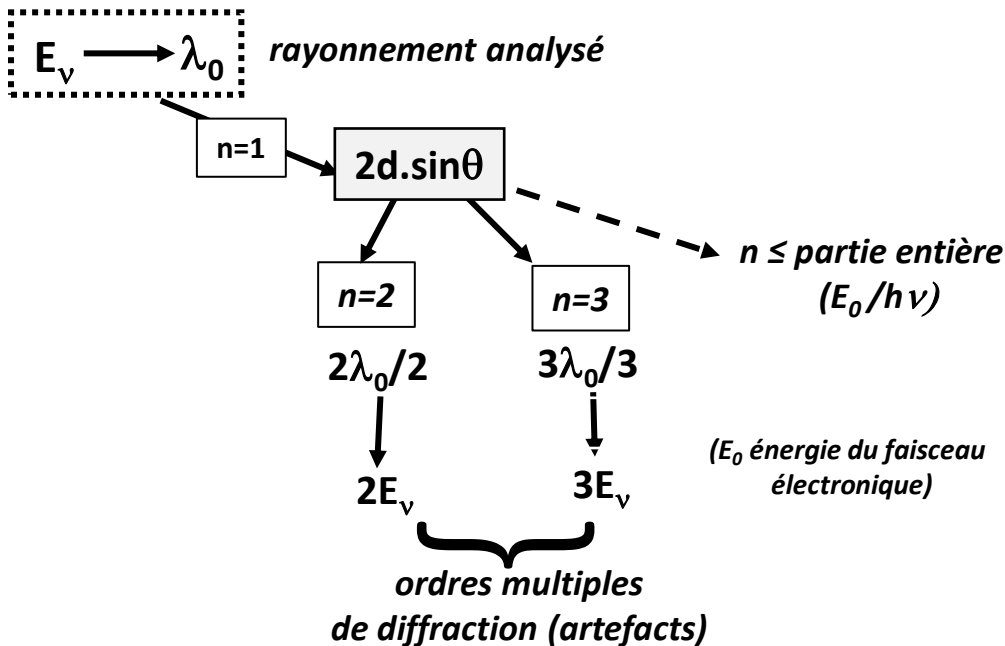
# Un élément important de la chaîne de traitement : l'analyseur monocal (ou PHA - Pulse Height Analyzer)



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

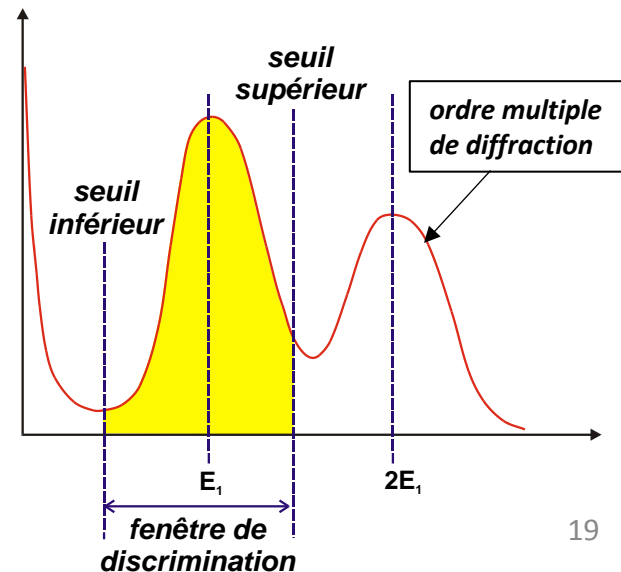
$n$  entier :  
*ordre de diffraction*

$E_v = \frac{hc}{\lambda_0}$



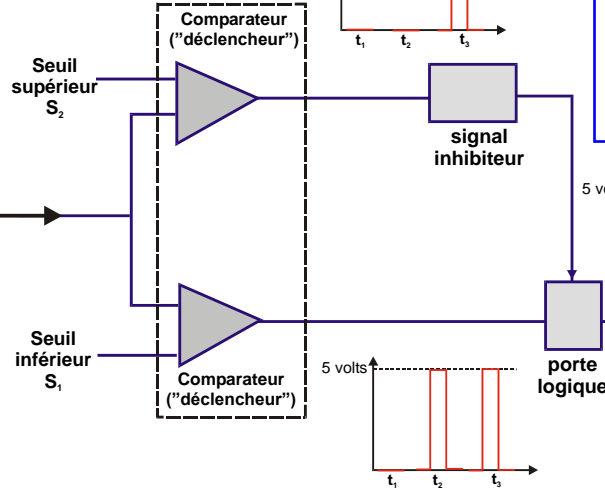
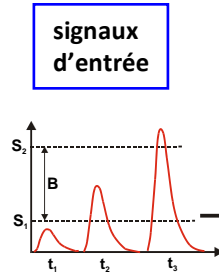
**L'utilisateur choisit le seuil inférieur  $S_1$  et le seuil supérieur  $S_2$  par le biais de la fenêtre  $W$  :  $S_2 = S_1 + W$**

- mode intégral : seuil inférieur et pas de fenêtre
- mode différentiel : seuil inférieur et une fenêtre (à définir avec précision)



# Le PHA

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.

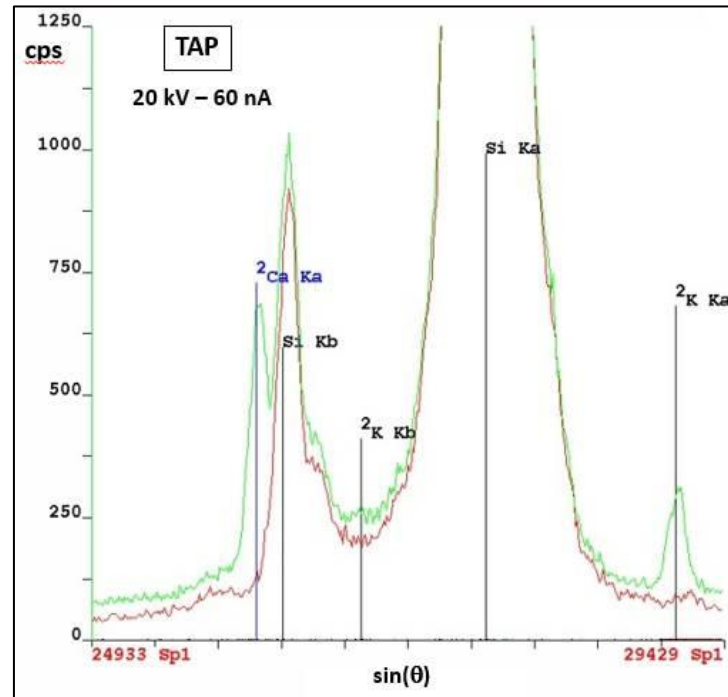
signaux de sortie

Le risque de diffraction d'ordre multiple est lié aux rayonnements de faibles énergies

Exemple (J.L. Longuet CEA)

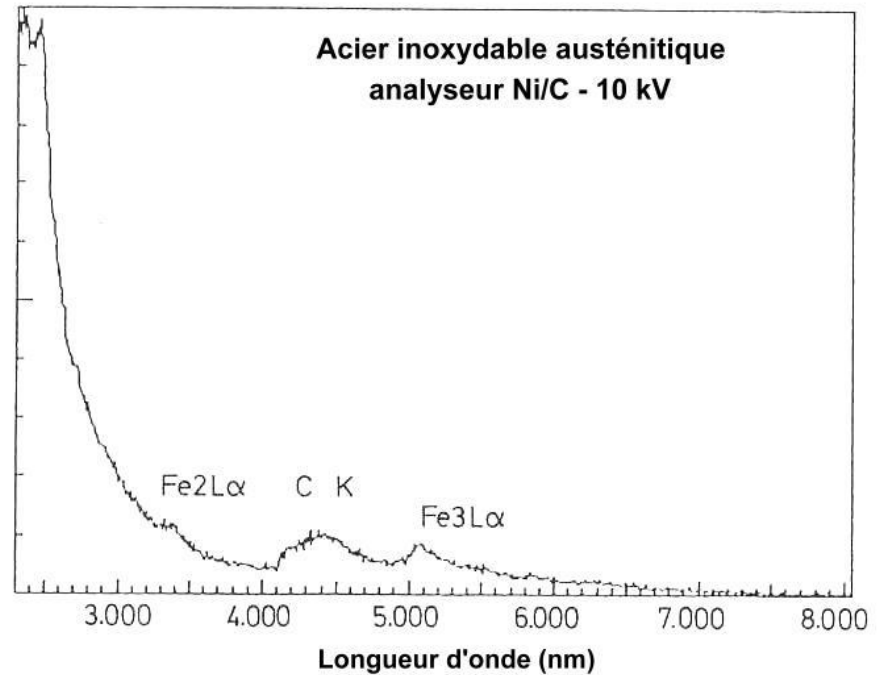
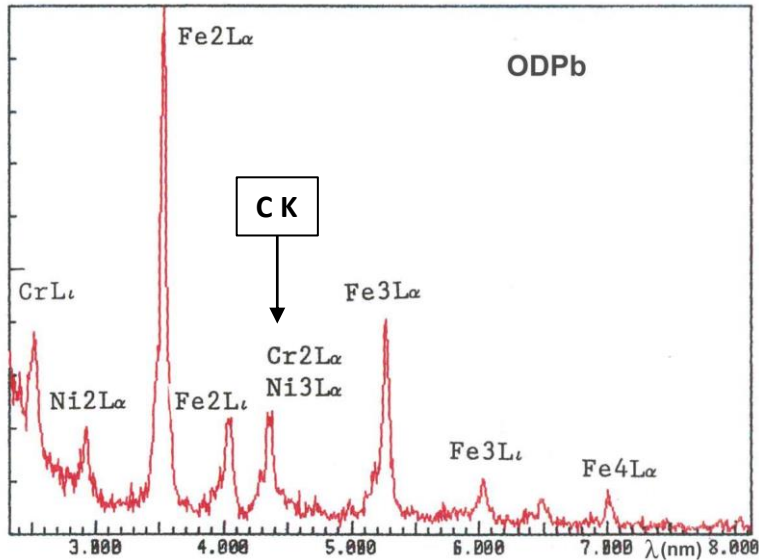
échantillon céramique  
cristal TAP  
raies  $K\alpha$  et  $K\beta$  du Si :

vert : mode intégral, raies d'ordre 2 du Ca et K  
rouge : mode différentiel

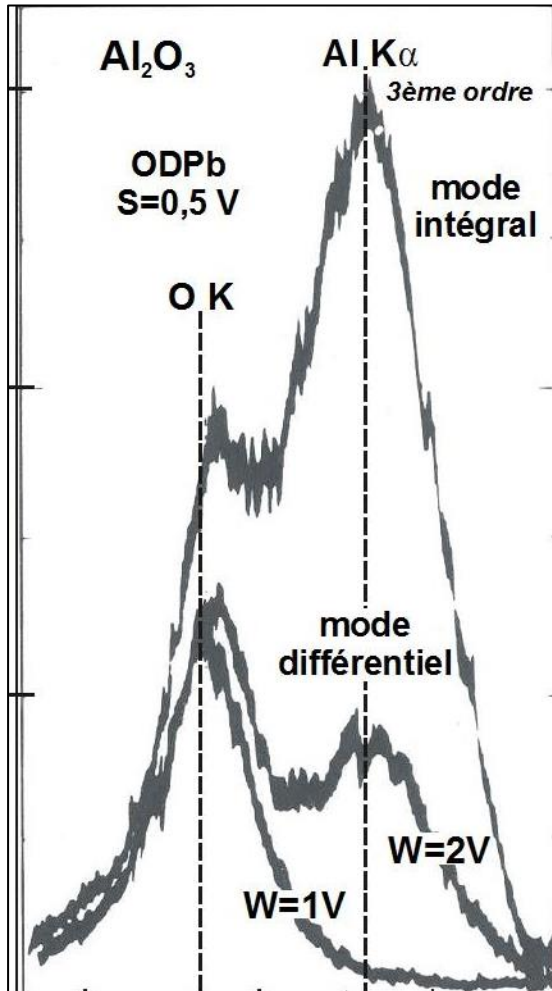


La capacité à générer des ordres multiples de diffraction est liée au facteur de structure du cristal et donc à sa nature...

*Le pseudo cristal ODPb est particulièrement sensible aux ordres multiples, alors que les analyseurs multicouches le sont moins.*



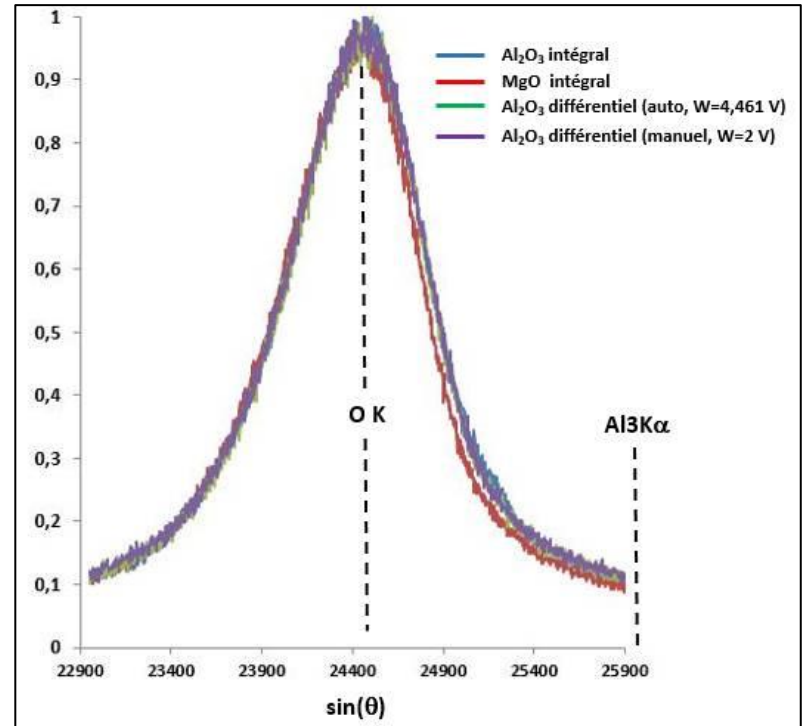
# Exemple de l'analyse de la raie de l'oxygène dans l'alumine



ODPb

O K 525 eV  
Al Kα 1500 eV

multicouche  
PC2 (Ni/C)



document G. Wille)

## Correction de temps mort

A chaque arrivée d'un photon, l'ensemble de la chaîne de mesure est aveugle à tout autre photon durant toute la période de traitement.

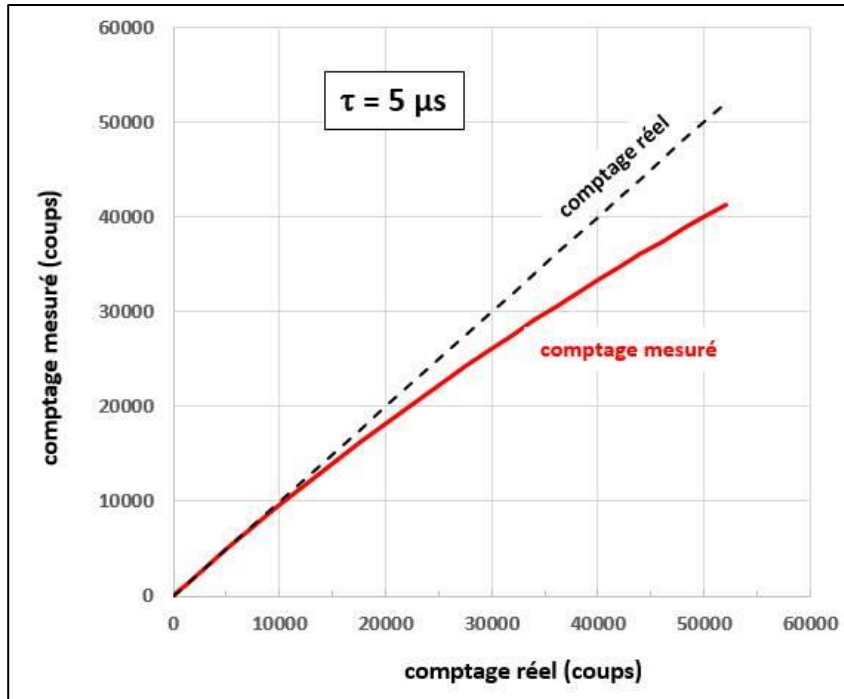
*Ce qui entraîne une diminution du taux de comptage réel que l'on peut corriger par la relation :*

$$I_0 = \frac{I_m}{1 - I_m \tau}$$

$I_m$  : taux de comptage mesuré

$I_0$  : taux de comptage réel

$\tau$  : temps mort



Taux de comptage apparent (c/s)	$\tau=1 \mu\text{s}$	$\tau=5 \mu\text{s}$
1 000	0,1%	0,5%
10 000	1%	5%
50 000	5%	25%

*Si le temps mort  $\tau$  est à peu près constant pour la chaîne électronique, elle est variable en ce qui concerne le compteur.*

Pour pouvoir faire une correction efficace il est donc nécessaire de connaître avec précision le temps mort et qu'il soit constant.

On introduit donc un temps mort imposé, fixe et supérieur aux temps morts du spectromètre.

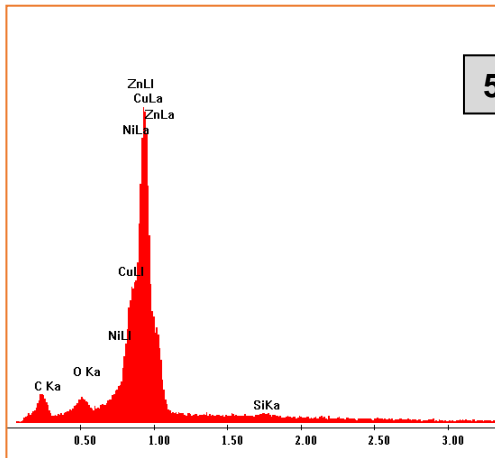
*Il est important de vérifier l'exactitude de la valeur de ce temps mort...*

# Conclusions

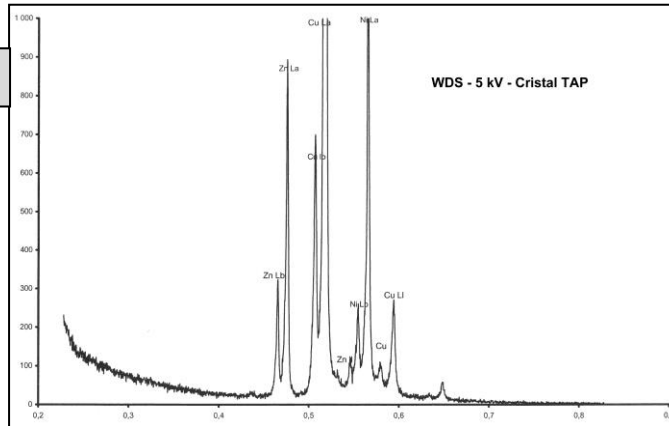
Par rapport à l'EDS le WDS présente un certain nombre d'avantages, et reste incontournable dans les domaines suivants :

- résolution spectrale
- analyse des rayonnements de faible énergie
- analyse de trace.

*L'exemple suivant montre les capacités d'analyse à faible tension (5kV) entre l'EDS et le WDS primordiales si on cherche à réduire le volume d'analyse en particulier avec un MEB FEG.*



5 kV



Echantillon de Maillechort

*sans oublier que :*

- 1 – le WDS exige des intensités électroniques plus élevées qu'en EDS (attention pour les WDS sur MEB)
- 2 – Pour l'analyse quantitative, nécessité de disposer d'étalons (témoins) de référence
- 3 – l'analyse est séquentielle
- 4 - si la précision des analyses est supérieure à celles effectuées en EDS, elles nécessitent un soin particulier dans le choix des paramètres d'acquisition...