



Principe de l'émission X et de la spectrométrie EDS. Traitement des spectres et analyse quantitative en EDS

S. Pairis

Univ. Grenoble Alpes, CNRS, Grenoble INP, Institut Néel, F-38000 Grenoble, France
CNRS, Inst. NEEL, "Pôle optiques et microscopies, 38000 Grenoble, France

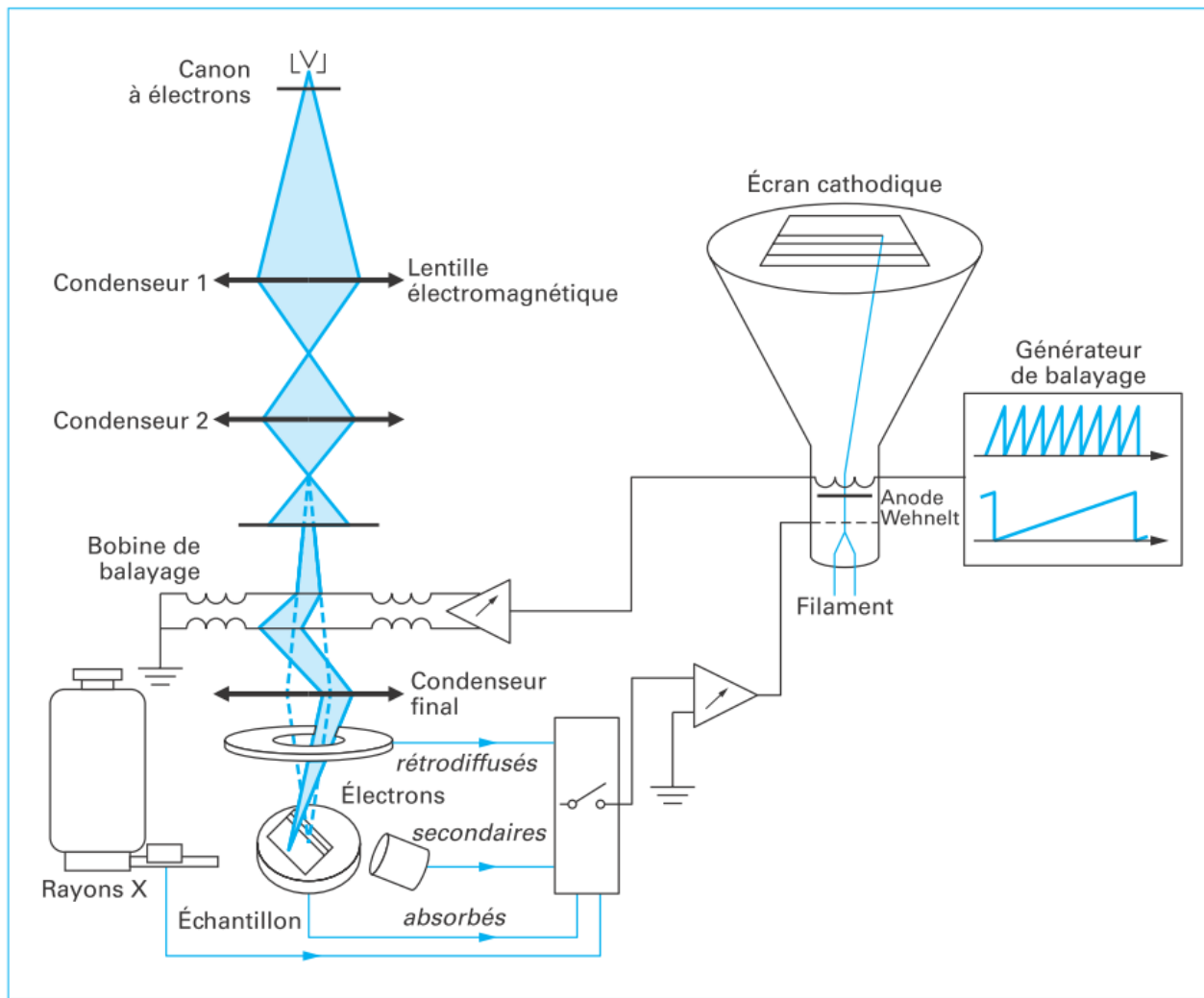
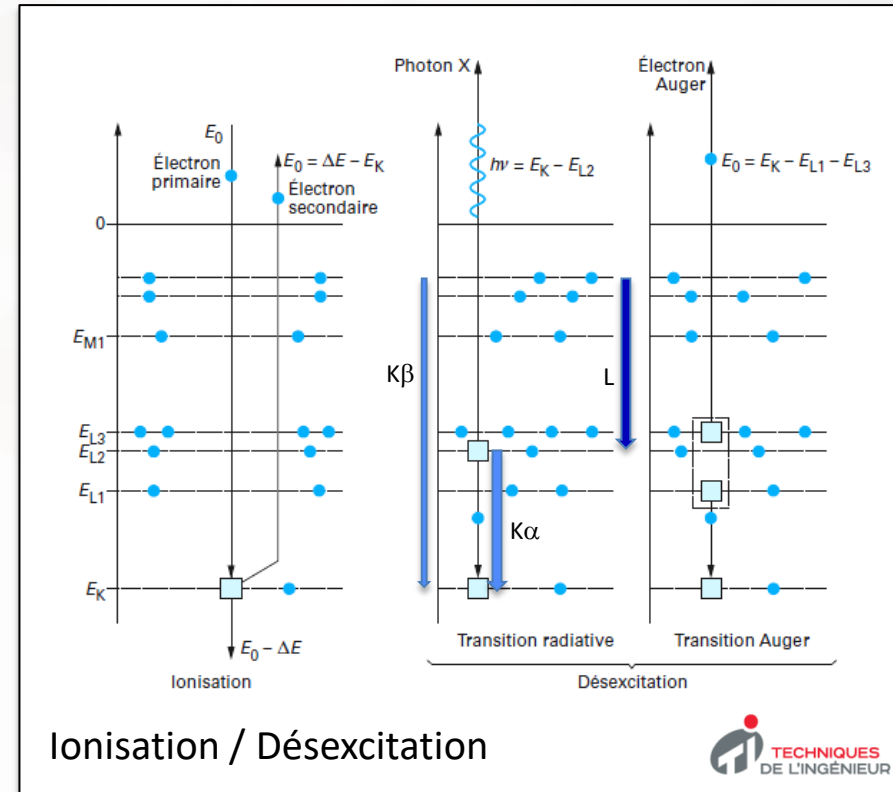
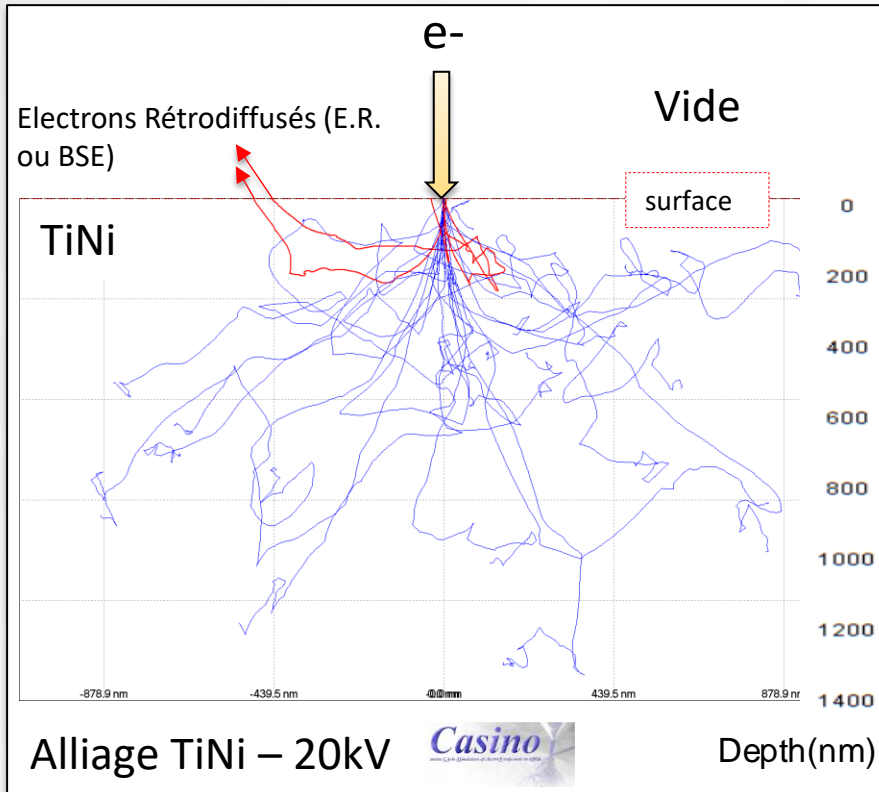


Figure 1 - Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage



- **Interaction e- incident / électrons de l'atome** : ionisation puis concurrence entre les probabilités de désexcitation interne (transition Auger) et radiative (fluorescence: émission de photons X caractéristique); Pour le silicium : 4% de Rx + 96 % de transitions non radiatives
- **Interaction e- incident / noyau de l'atome** : diffusion inélastique ($\Delta E \neq 0$) émission d'un photon x non caractéristique : contribution au rayonnement de freinage (fond continu)

- Les électrons incidents ne peuvent pas éjecter des électrons (du cortège électronique de l'atome) ayant une énergie de liaison supérieure. L'énergie minimale est l'énergie d'ionisation.

$$E_x^{Si-K\alpha} = 1,84 \text{ keV} ; E_m^{Si-K\alpha} = 1,74 \text{ keV}$$

L'Intensité engendrée...

... Dépend tout d'abord de la concentration de l'élément B dans l'échantillon

$$\frac{C_B}{M} N_A$$

= Nombre d'atomes de l'élément B (émetteurs) présents dans la poire d'interaction (avec : C_B la teneur massique, M la masse molaire de B et N_A le nombre d'Avogadro)

**Donc la poire d'interaction doit être contenue dans la phase / l'objet que l'on souhaite analyser :
... Hypothèse de base : échantillon massif**

... et du nombre d'électrons « n » incidents produisant l'ionisation (c'est le courant du faisceau primaire)

$$I_B = C_B \frac{N_A}{M} n$$

L'Intensité engendrée dépend également :

- du rendement de fluorescence ω_j de la raie i.e. probabilité pour qu'il y ait émission d'un photon X
- du poids de la raie a_{jl} i.e. intensités relatives des raies d'une même série – probabilité pour que la raie K soit une $K\alpha$
- De la section efficace d'ionisation $Q_B = f(E_0)$ i.e. probabilité qu'un e- incident ionise un niveau donné

Donc l'énergie des électrons doit être constante durant l'analyse i.e. que la tension d'accélération doit être constante, et donc il est nécessaire qu'il n'y ait pas de potentiel à la surface de l'échantillon :

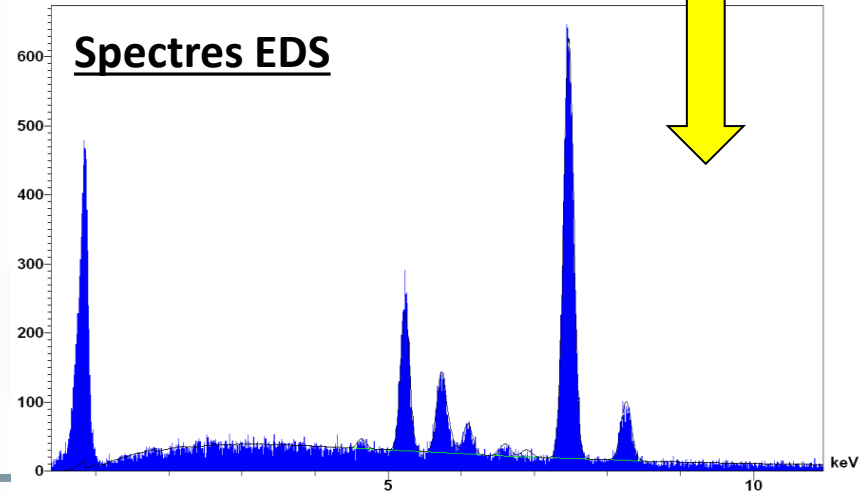
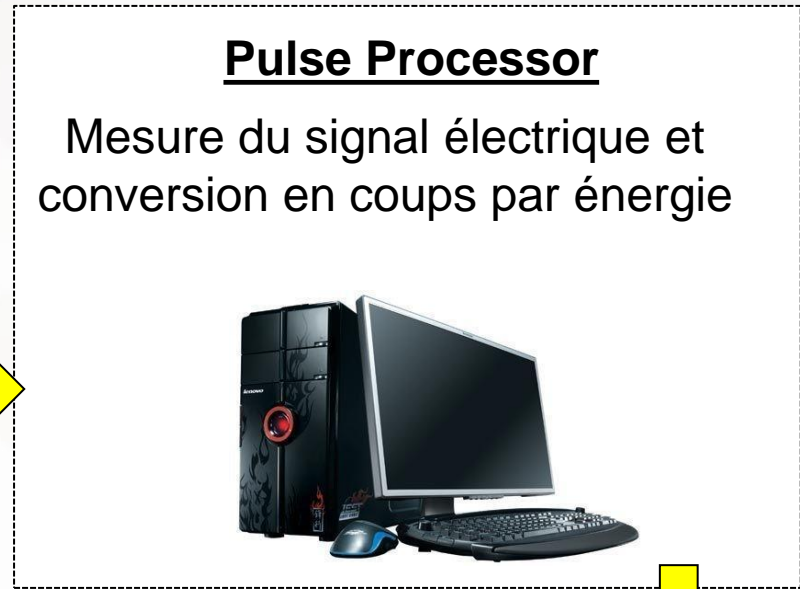
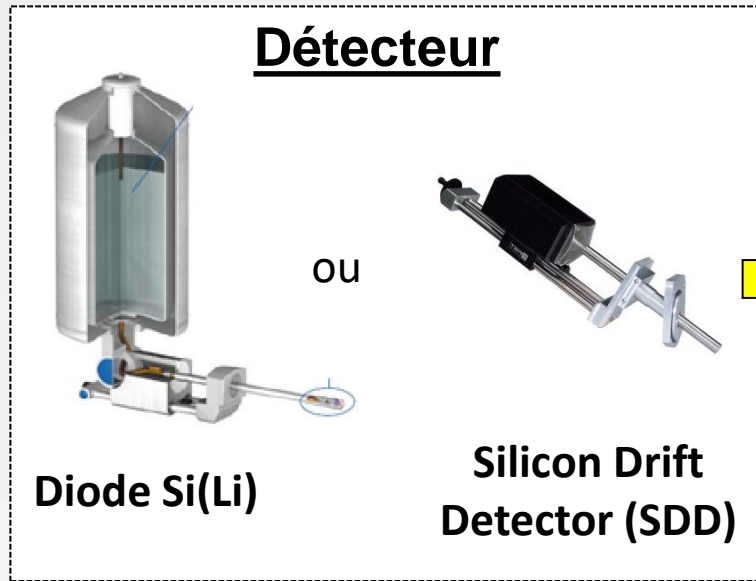
... Hypothèse : matériau conducteur électrique

- De transitions dites de Coster-Kronig sont des transitions non-radiatives qui se produisent entre sous-niveaux $(1 + T_{CK})$. *C'est un cas particulier de transition Auger dans lequel la lacune est comblée par un électron provenant d'une sous-couche de plus haute énergie de la même couche.* (source : ICRP Glossary entry - June 2019)

$$I_B = C_B \frac{N_A}{M} n \omega_j a_{jl} Q_B (1 + T_{CK})$$

C. Fournier, C. Merlet
et al. (1999)

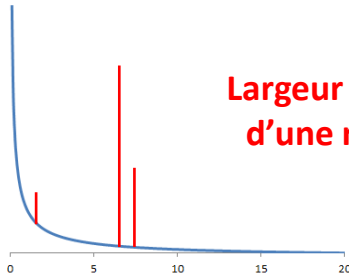
La chaîne de Mesure



↑
 Nombre de coups #
 nombre d'impulsions
 ↓

→
 Énergie # hauteur de l'impulsion
 # intensité du courant de fuite

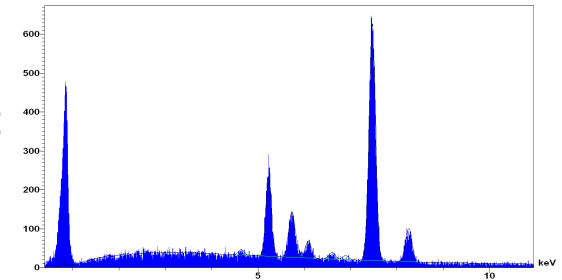
Fond continu engendré



Largeur naturelle d'une raie (eV)



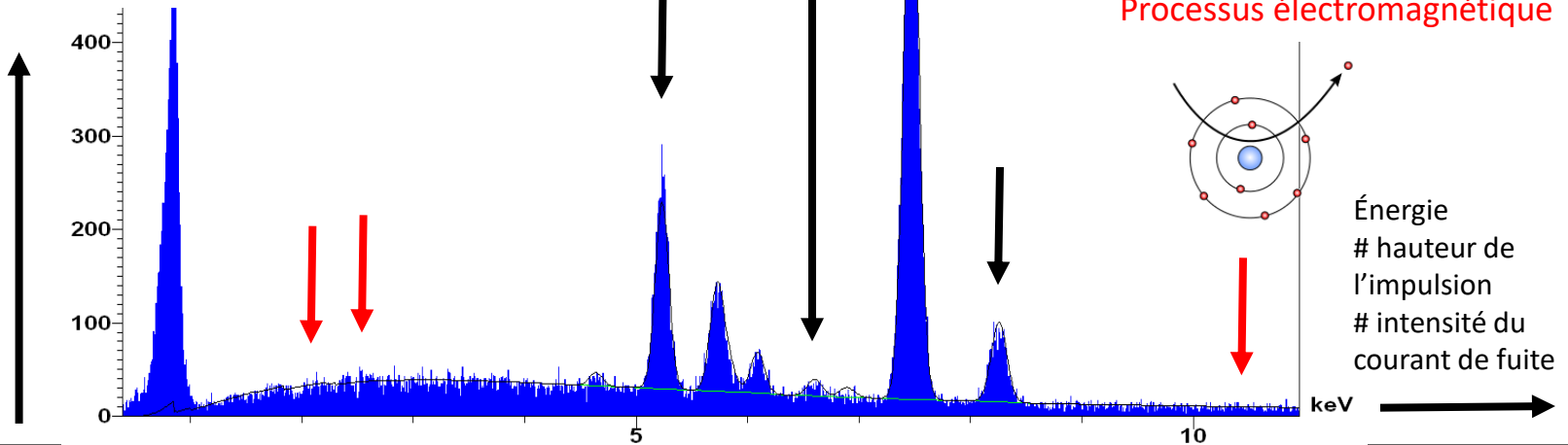
=



Pics caractéristiques :

Chocs inélastiques : éjection d'un électron secondaire (atome excité) suivi d'une émission de Rx (désexcitation radiative)

Nombre de coups
nombre d'impulsions

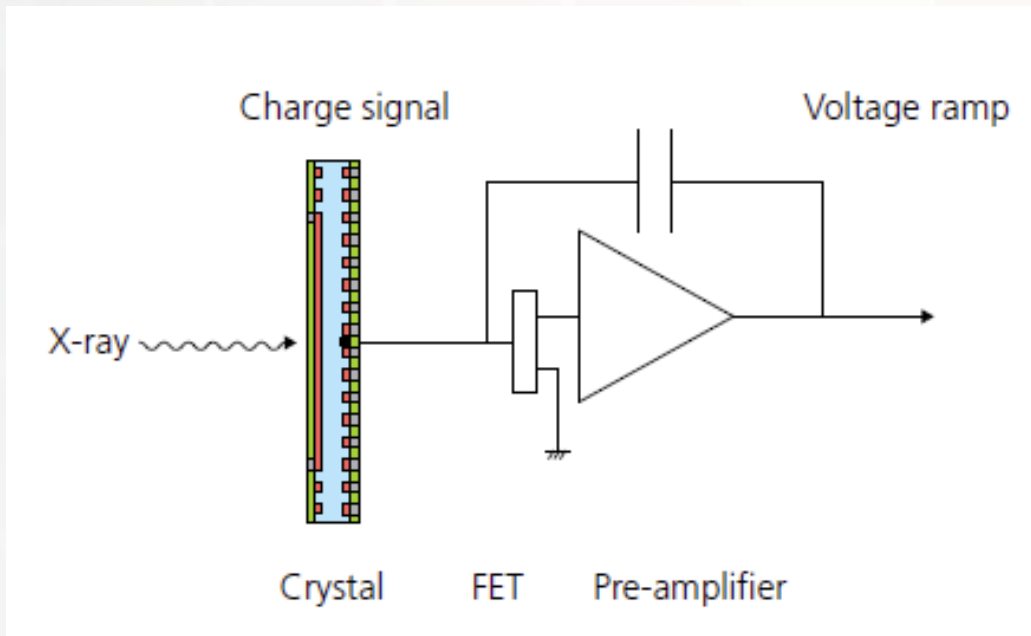


Fond continu ou rayonnement de freinage (Bremsstrahlung)
Processus électromagnétique

Énergie
hauteur de l'impulsion
intensité du courant de fuite

Détection du signal (rx) et conversion en signal électrique

Le courant généré par les photons X incidents est amplifié et converti en tension par le transistor à effet de champ (FET)



Energie moyenne pour créer une paire électron-trou dans le Silicium: $\epsilon = 3,8 \text{ eV}$ à 77 K

(Ge : $\epsilon=2,38\text{eV}$)

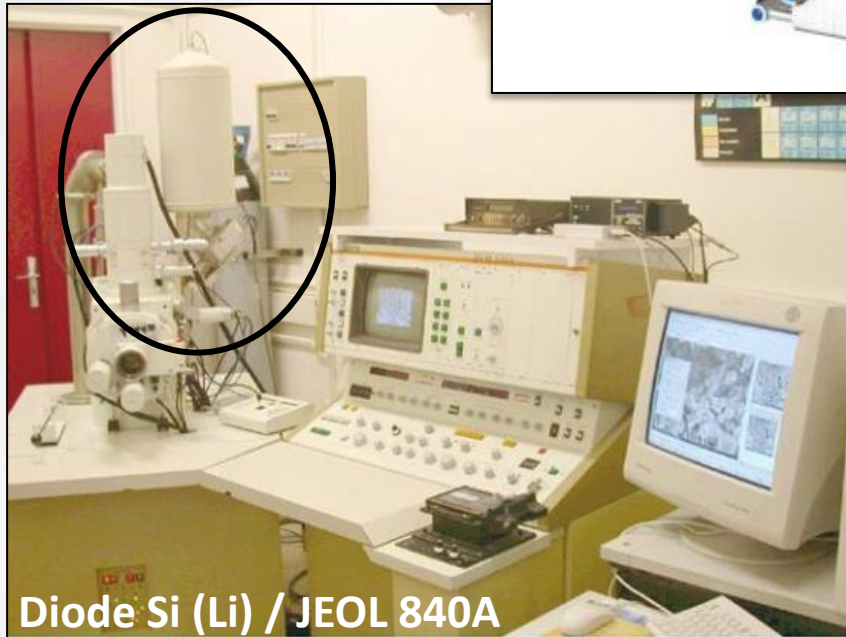
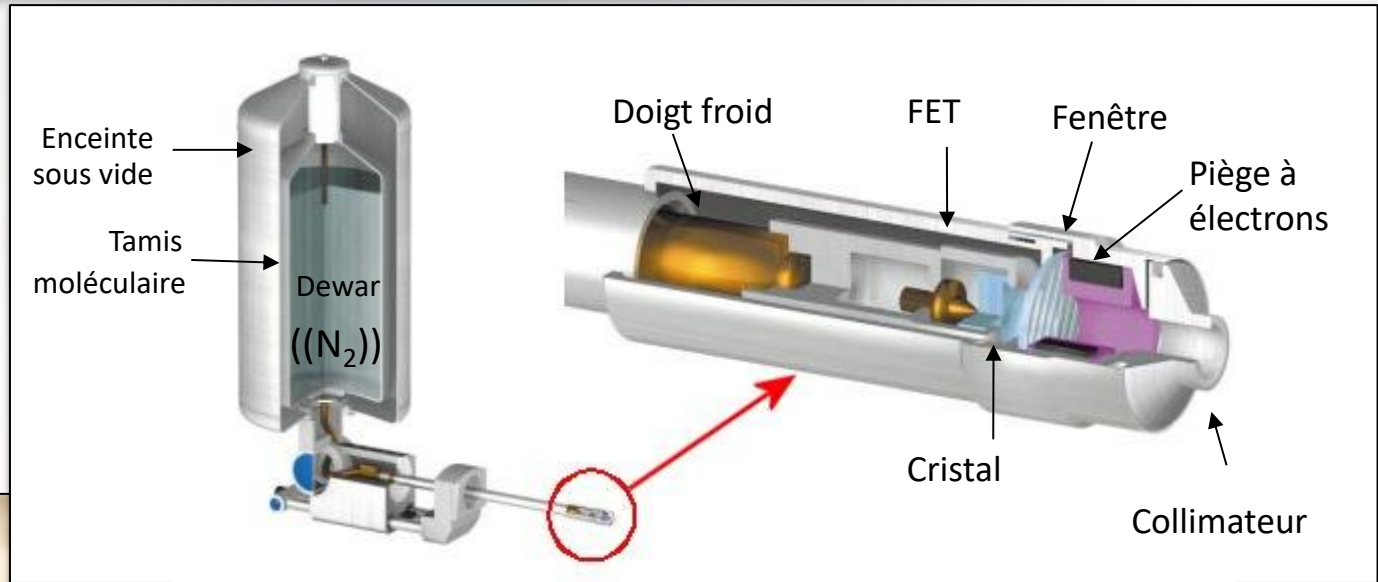


Lorsqu'un photon X pénètre dans le cristal il est absorbé ce qui génère un photoélectron dont l'énergie se dissipe par création de paires électron-trou (leur nombre est proportionnel à l'énergie du photon incident). Le cristal étant polarisé, les électrons et les trous (porteurs \oplus) migrent vers des faces opposées. Un courant proportionnel à l'énergie du photon incident est donc généré.

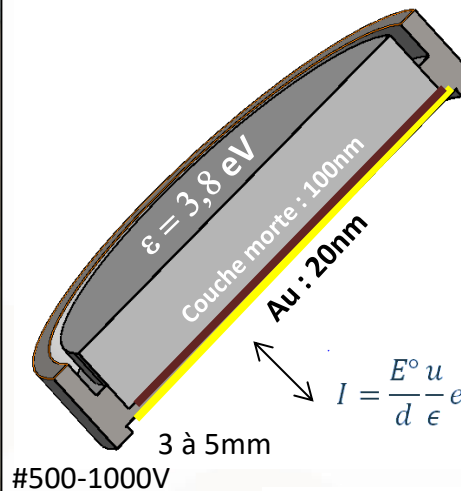
DéTECTEUR : diode Si (Li)

Document

OXFORD
INSTRUMENTS



Diode Si (Li) / JEOL 840A



#500-1000V

Courant généré par un photon de 1,49 keV (Al-K α)

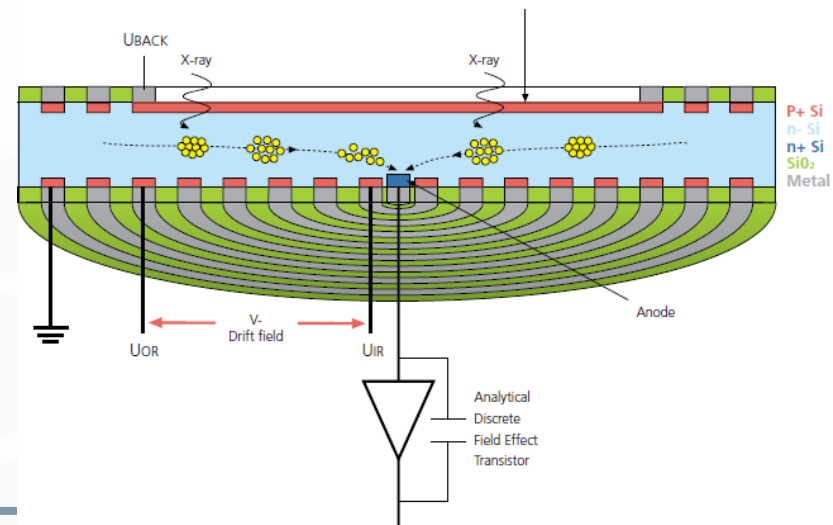
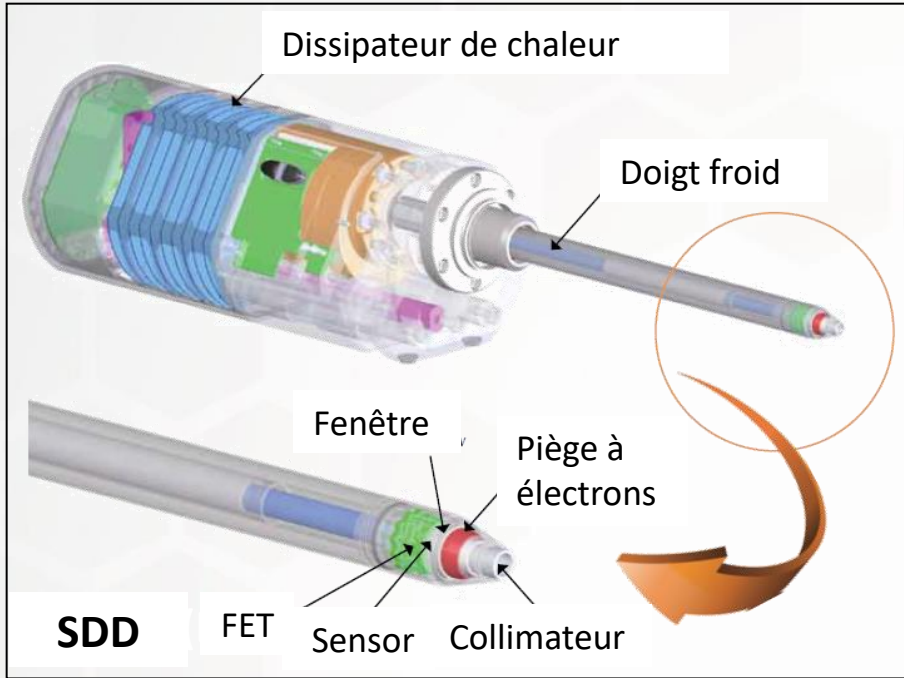
$$N = \frac{E^\circ}{\epsilon'} = \frac{1490}{3,8} = 392 \quad \text{Paires } e^- / \oplus$$

$$Q = 1,6 \cdot 10^{-19} \times 392 = 6,27 \cdot 10^{-17} \text{ C}$$

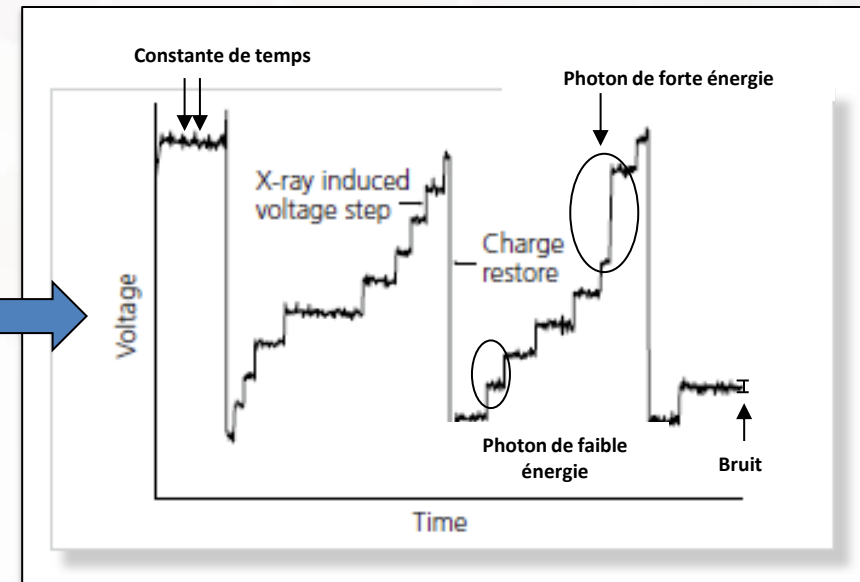
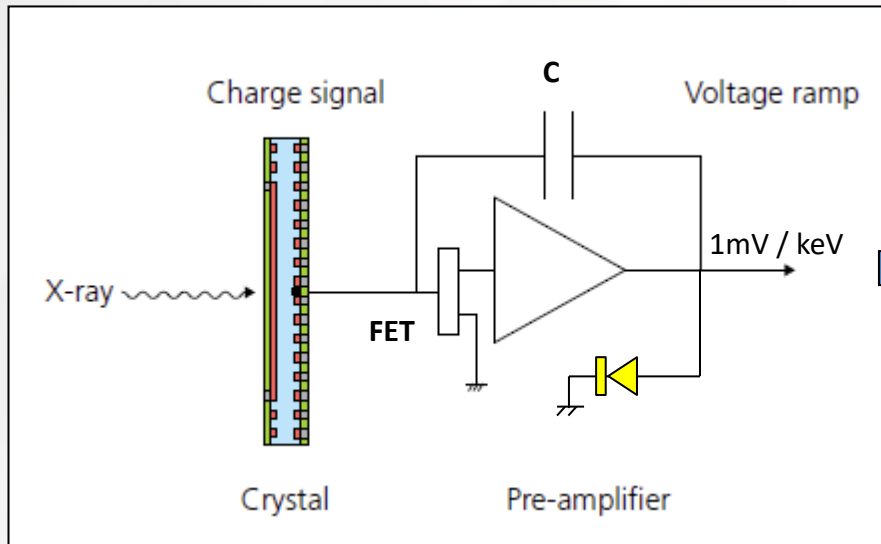
$$I = \frac{E^\circ u}{d \epsilon} e = \frac{1490}{1,5 \cdot 10^{-3}} \times \frac{1 \cdot 10^5}{3,8} \times 1,6 \cdot 10^{-19} = 4,2 \text{ nA}$$

d : libre parcours moyen des porteurs (1,5mm)
 u : vitesse des électrons (10^7 cm/s)

DéTECTEUR : Silicon Drift Detector (SDD)



Rôle : le processeur mesure le courant de fuite en sortie du détecteur et le convertit en coups par énergie

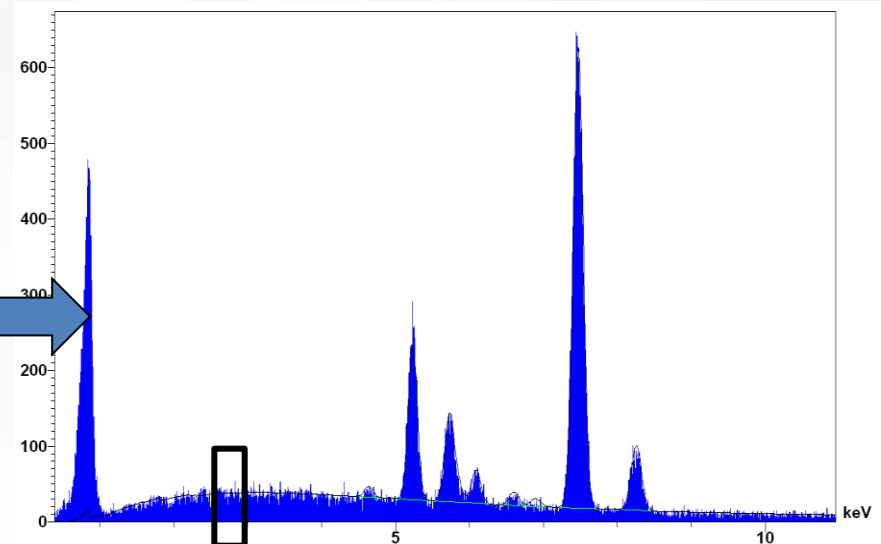


Restauration par décharge lumineuse (diode électroluminescente court-circuite le FET) et provoque la décharge rapide du condensateur)

La chaîne d'amplification fournit une impulsion (# 10 μ s) dont la hauteur correspond à l'énergie du photon. La détection se fait photon par photon.

Longueur du plateau : temps séparant deux impulsions

Mesure du signal électrique et
Conversion en coups par énergie (eV)

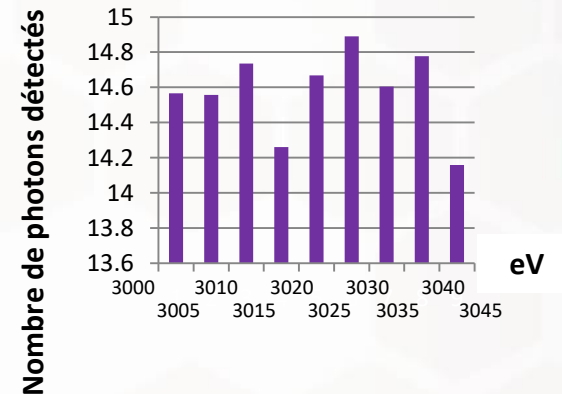


La détection se fait photon par photon. Un analyseur multicanal (4096) classe et compte les impulsions en énergies (abscisse). Pour une durée de comptage donnée, le spectre est donc un histogramme.

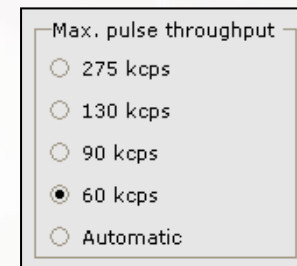
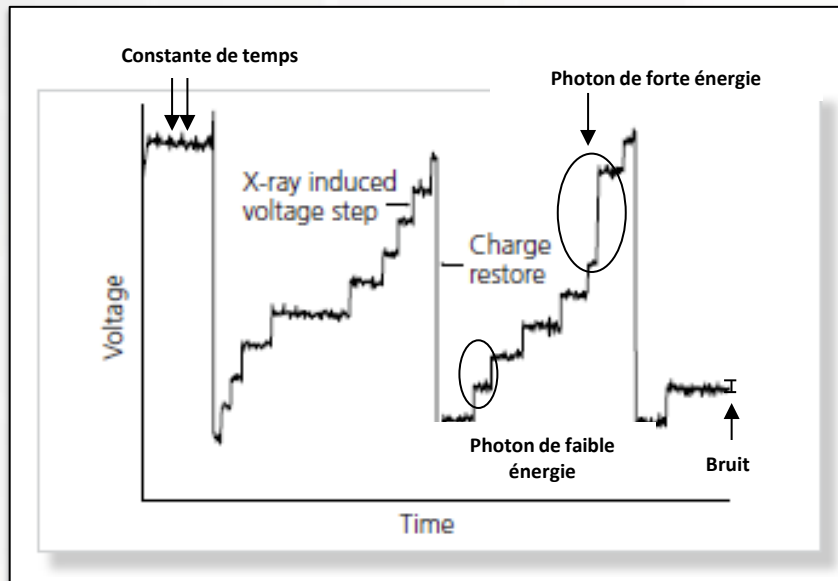
Abscisse: énergie (un canal = 5eV, 10eV, 20eV...)

Ordonnées: nombre d'impulsions reçues (i.e. nombre de photons détectés pour le canal d'énergie donné)

Spectre de 3keV à 3,045keV



Rôle : c'est une horloge interne qui permet de discriminer 2 photons de 3 keV et de 7 keV arrivant presque simultanément d'un photon unique de 10 keV



Temps mort : si une seconde impulsion arrive dans le préamplificateur alors que le traitement de la première n'est pas terminé, l'information est rejetée.

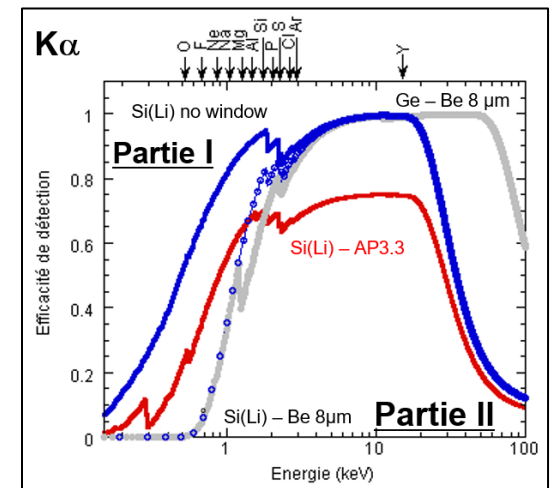
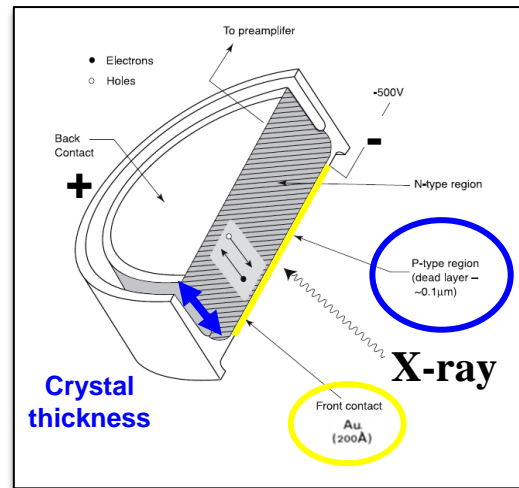
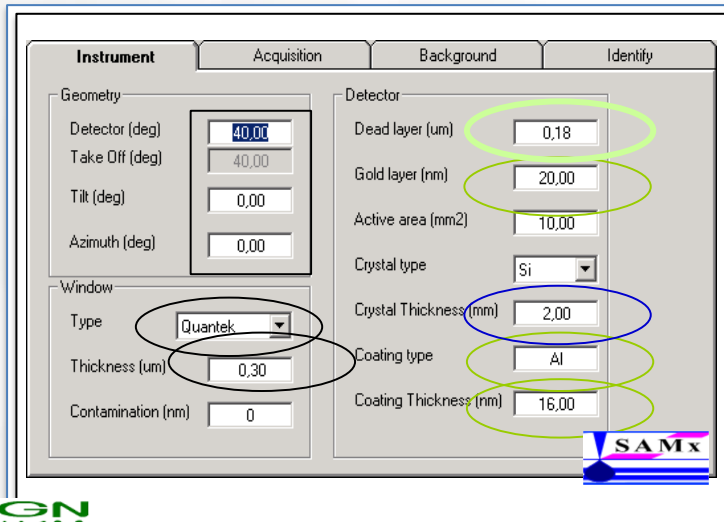
Si la chaîne de mesure est « saturée », des pics supplémentaires (artefacts) apparaissent dans le spectre. Ce sont des pics d'empilement ou appelé également « pics somme »

Tous les photons x parvenant jusqu'au détecteur n'ont pas la même probabilité d'être détectés; L'efficacité de détection ε dépend de l'ensemble des composants de la chaîne de mesure (détecteur, électronique...), de sa position dans la chambre d'observation et de l'énergie du rayonnement à détecter

$$\varepsilon = e^{-\left[\left(\frac{\mu^{Be}}{\rho^{Be}} \right) \rho^{Be}(WT) + \left(\frac{\mu^{Si}}{\rho^{Si}} \right) \rho^{Si}(DL) + \left(\frac{\mu^{Au}}{\rho^{Au}} \right) \rho^{Au}(GL) \right]} \times \left(1 - e^{-\left(\frac{\mu^{Si}}{\rho^{Si}} \right) \rho^{Si}(CT)} \right)$$

Absorption
Transmission

Window (Be, Moxtek...)
Dead layer
Gold layer
Absorption by Si (crystal thickness)

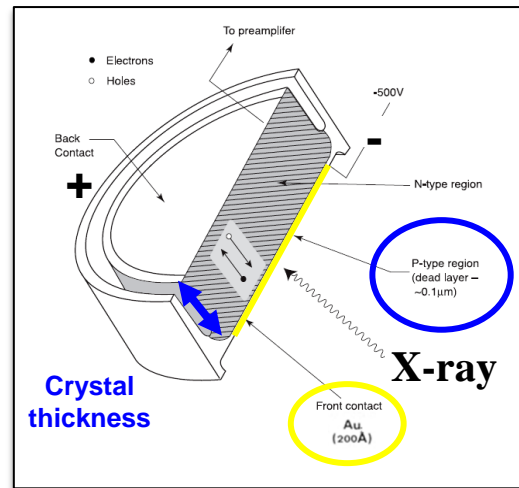
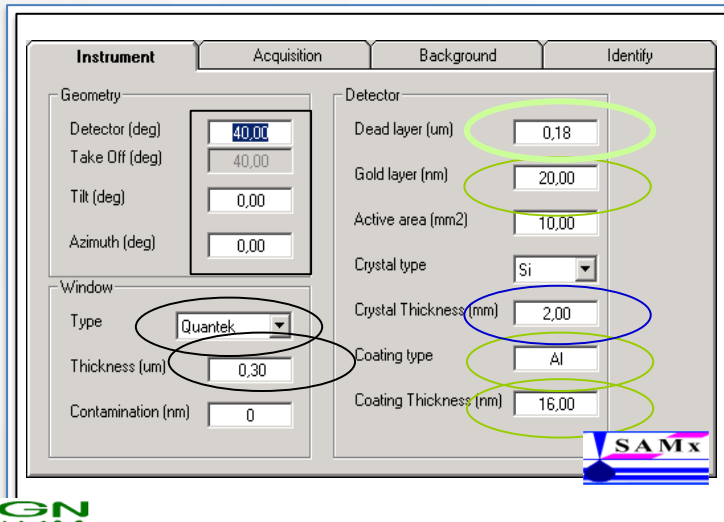


Tous les photons x parvenant jusqu'au détecteur n'ont pas la même probabilité d'être détectés; L'efficacité de détection ε dépend de l'ensemble des composants de la chaîne de mesure (détecteur, électronique...), de sa position dans la chambre d'observation et de l'énergie du rayonnement à détecter

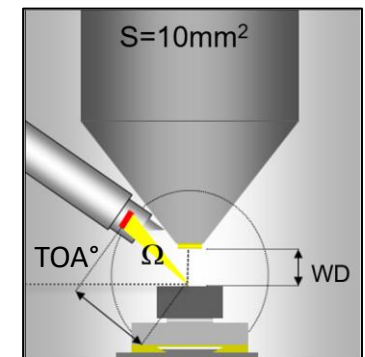
$$\varepsilon = e^{-\left[\left(\frac{\mu^{Be}}{\rho^{Be}} \right) \rho_{Be}(WT) + \left(\frac{\mu^{Si}}{\rho^{Si}} \right) \rho_{Si}(DL) + \left(\frac{\mu^{Au}}{\rho^{Au}} \right) \rho_{Au}(GL) \right]} \times \left(1 - e^{-\left(\frac{\mu^{Si}}{\rho^{Si}} \right) \rho_{Si}(CT)} \right)$$

Absorption
Transmission

Window (Be, Moxtek...)
Dead layer
Gold layer
Absorption by Si (crystal thickness)



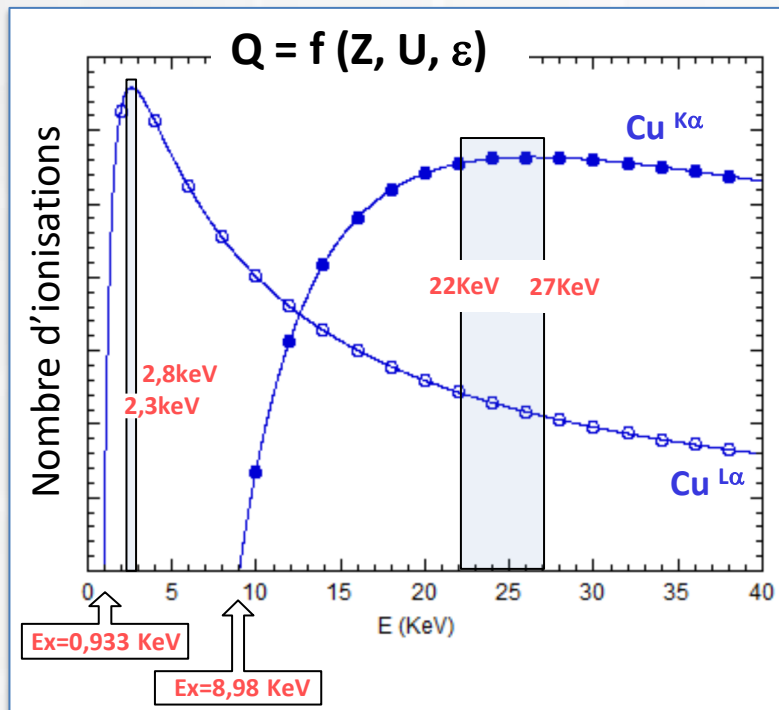
$$I_B^{dét.} = I_B \times \frac{\Omega}{4\pi} \varepsilon$$



Angle solide de collection

1. **Choisir la tension de travail** : se placer de **2,5 à 3 fois l'énergie d'ionisation** de la raie
 ⇒ Recherche d'une tension compatible pour l'ensemble des éléments constituant l'échantillon.

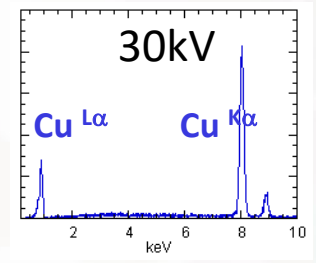
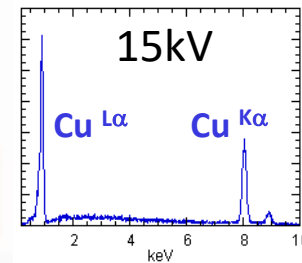
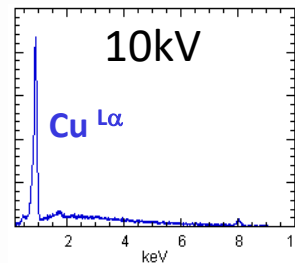
Influence de la tension d'excitation (E_x) sur l'ionisation et la détection du cuivre



Surtension (ou taux d'excitation) :

$$U = \frac{E^0}{E_x} = \frac{E^0}{0,933^{Cu-L}} \text{ et } \frac{E^0}{8,98^{Cu-K}}$$

Ex [kv]	10	12	15	17	19	20	30
Cu-L	10,7	12,9	16,1	18,2	20,4	21,4	32,2
Cu-K	1,1	1,3	1,7	1,9	2,1	2,2	3,3

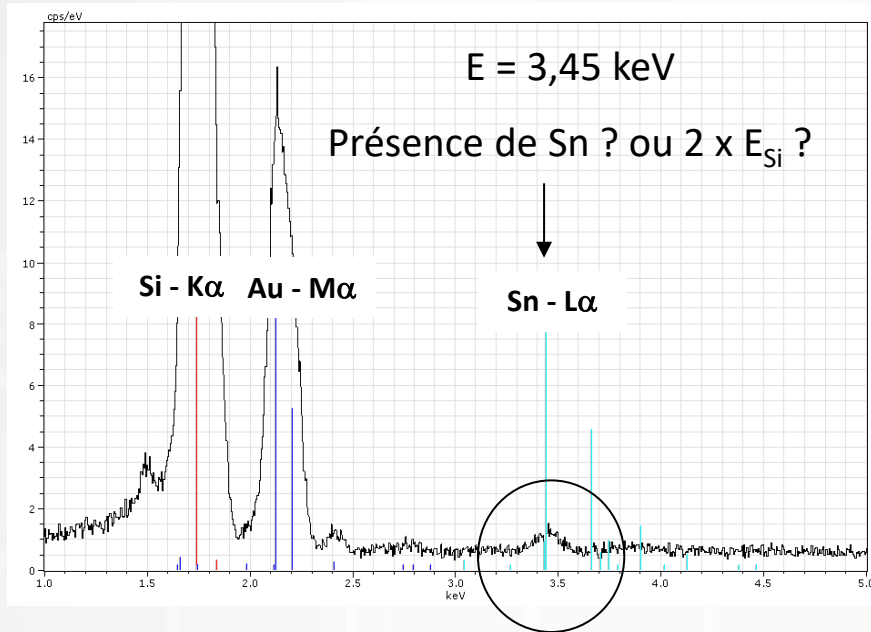


⇒ **MAXIMUM & stabilité à $U = 2,5 - 3$ fois E_x**

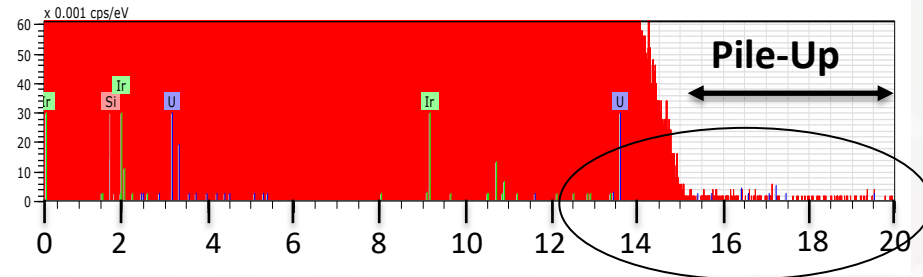
⇒ **Analyse quantitative : correction Z**

2. Choisir un courant d'analyse compatible avec la constante de temps pour ne pas introduire d'artefacts dans le spectre (pic somme = Pulse pile-up)

⇒ Augmenter ou diminuer le courant de sonde (Probe current, utiliser un diaphragme plus ou moins gros...) - Temps mort < 20%



$E = 15 \text{ kV}$
Dépassement jusqu'à 20 keV : empilement



3. Choisir la durée d'acquisition du spectre : elle doit être suffisante pour que les pics soient suffisamment définis (Statistique de comptage – comptage « poissonnien »).

- "Si l'on souhaite une **erreur relative** de 1% ($\frac{\Delta N}{N} < 0,01$) pour un seuil de confiance de 99,7%, on a $k=3$. Dans ces conditions, l'intensité intégrée du pic doit être égale à $9 \cdot 10^4$ coups

$$\sqrt{N} = \frac{k}{\left(\frac{\Delta N}{N}\right)} = \frac{3}{(0,01)} = 300 \quad \text{d'où} \quad N = (300)^2 = 90000$$

$N = N \pm 2\sigma = N \pm 2\sqrt{N}$	95 % de probabilités
$N = N \pm 3\sigma = N \pm 3\sqrt{N}$	99,7 % de probabilités

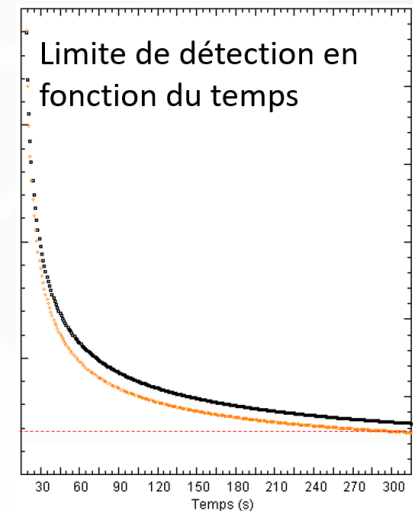
- Si l'intensité intégrée du pic est égale à $N = 10^6$ coups, pour le même seuil de confiance que précédemment (99,7%, on a $k=3$), l'**incertitude relative** serait de $\frac{\Delta N}{N} = 0,3\%$

$$\left(\frac{\Delta N}{N}\right) = \frac{k}{\sqrt{N}} = \frac{3}{\sqrt{10^6}} = 0,003 \quad \text{d'où} \quad \left(\frac{\Delta N}{N}\right) = 0,3\%$$

- **Cette erreur a une forte incidence sur la durée des comptages.** En effet, si on effectue une acquisition sur un pic à une vitesse de comptage de $v = 25$ coups/s, il sera nécessaire d'effectuer l'acquisition durant un temps t pour une **incertitude relative** $\left(\frac{\Delta N}{N}\right)$ donnée :

$$t = \left(\frac{k}{\left(\frac{\Delta N}{N}\right) \times \sqrt{v}}\right)^2 = \left(\frac{3}{(0,01) \times \sqrt{25}}\right)^2 = 3600 \text{ s}$$

- **En présence de fond continu:** N (pic + FC) = $N_c + N_0$ on a alors $\left(\frac{\Delta N_c}{N_c}\right) = \left(\frac{\sqrt{N+N_0}}{N-N_0}\right)$

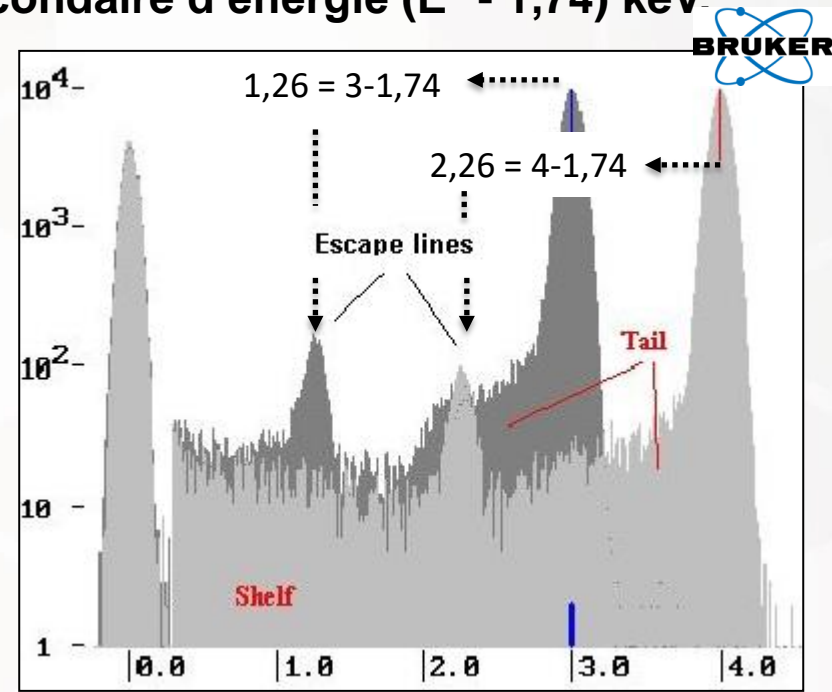


4. Les spectres obtenus en EDS peuvent être corrigés :

- **Correction des pics de fuite** ou pics d'échappement: l'absorption photoélectrique au sein du détecteur est suivie soit d'une émission Auger ou d'une transition radiative (Si-K α). Dans ce dernier cas, une partie de l'énergie est perdue, correspondant à l'énergie du photon émis (1,74 keV pour Si-K α). **Il apparaît parallèlement au pic d'énergie E° un pic secondaire d'énergie $(E^\circ - 1,74)$ keV.**

- **Correction du Tail** : sur les éléments légers (visibles jusqu'au silicium) la valeur du fond à gauche du pic est supérieure à celle située à droite (problème de collection de charges : Incomplete Charge Collection (ICC) = recombinaison des paires e-/trous dans la couche morte) \Rightarrow Epaulement à gauche des pics (non gaussiens)

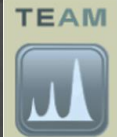
- **Correction de Shelf** : le fond continu à très basse énergie est déformé et a une composante « linéaire »



SDD

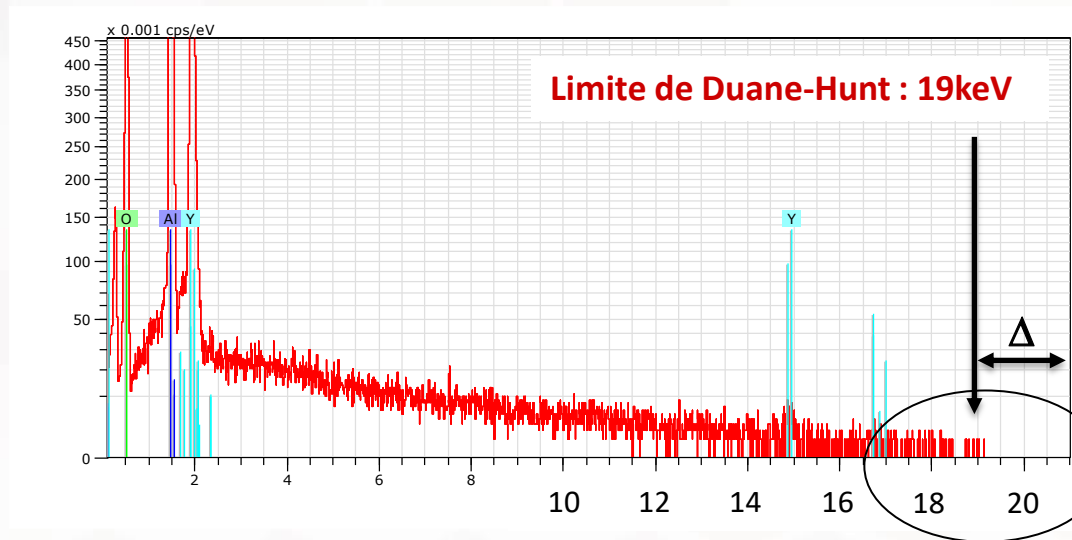
SDD

Escape Correction	<input checked="" type="checkbox"/>
ICC Correction	<input type="checkbox"/>
Shift Correction	<input checked="" type="checkbox"/> 0.5



5. Vérification du spectre : fond continu

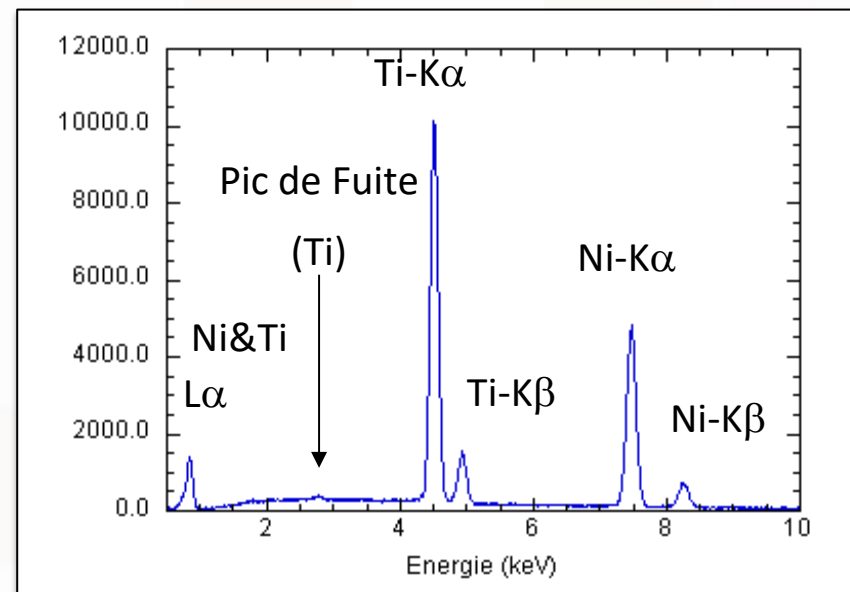
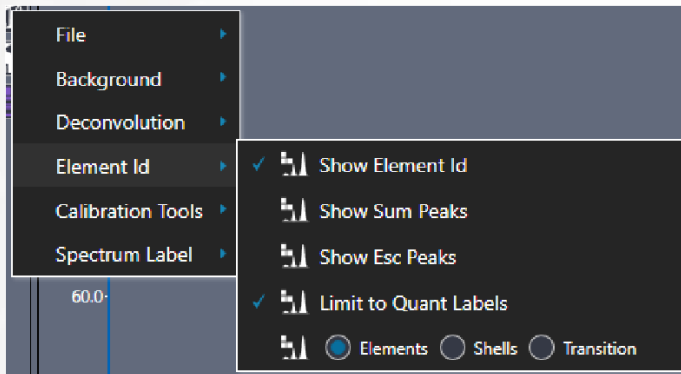
- Vérifier la **forme du fond continu** (allure en « dos de baleine »)
- Visualiser la **limite de Duane-Hunt** (énergie de coupure du fond continu) et vérifier si elle est égale à l'énergie maximale des électrons primaires. Si la tension utilisée est de 20kV, le fond continu doit s'arrêter à 20keV.



L'échantillon s'est chargé
(1kV en surface !)

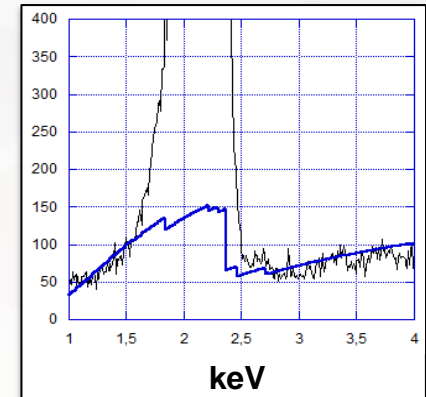
Dans le cas contraire, il existe un potentiel électrique à la surface de l'échantillon, et les électrons primaires sont freinés. C'est le cas notamment sur les matériaux isolants. Le spectre sera également déformé et l'analyse quantitative **sera faussée**.

- 1. Identifier les pics caractéristiques** : attribuer pour chaque pic, un élément et une raie caractéristique (analyse qualitative)
- 2. Identifier les pics d'empilement** (situé en général à 2 fois l'énergie des pics principaux (saturation de la chaîne de comptage))
- 3. Identifier les pics de fuite ou pics d'échappement** : il apparaît parallèlement à un pic d'énergie E° , un pic secondaire d'énergie $(E - 1,74 \text{ keV})$ pour un détecteur au silicium



4. Soustraction du fond continu :

- **Par modélisation physique du rayonnement continu** : prise en compte de l'ensemble des conditions d'analyses (Haute-tension, discontinuité d'absorption, paramètres de l'installation (géométrie, nature du détecteur...), mais **nécessite la liste des éléments présents** et de leur teneur.



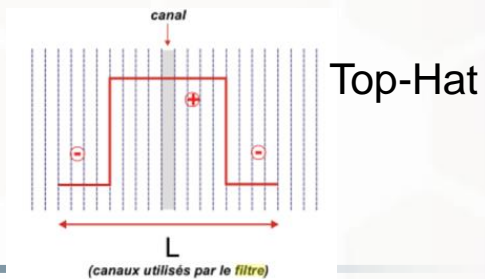
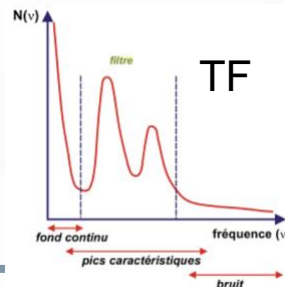
Kramer :
$$I = \bar{Z} \frac{(E^0 - E)}{E^0} K$$

Lifshin :
$$I = k\bar{Z}f(\chi) \left[a \frac{(E^0 - E)}{E} + b \frac{(E^0 - E)^2}{E} \right] \frac{d\Omega}{4\pi} \varepsilon(E)$$

- **Par filtrage numérique** :

⇒ par transformée de Fourier (TF + filtre passe bande) : difficulté de distinguer correctement les frontières entre les différents domaines et risque de perte d'informations

⇒ par « chapeau haut de forme » (Top-Hat) : préserve l'information mais manque d'efficacité pour les raies de faible amplitude situées au pied de pics plus intenses

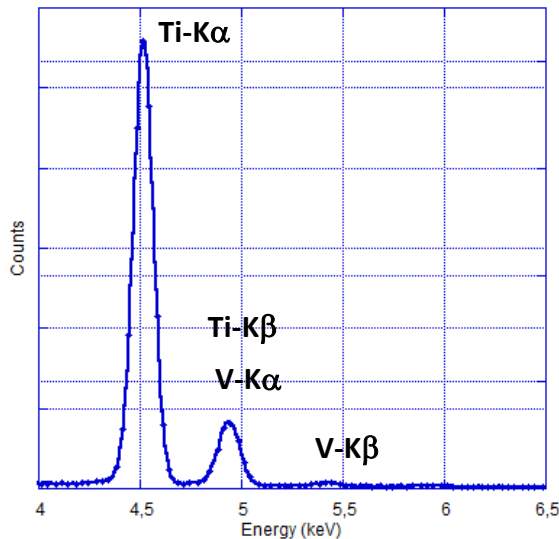


K, a, b : constantes,
 \bar{Z} moyen, $f(\chi)$ l'absorption
 $d\Omega$ l'angle solide de détection
 ε l'efficacité de détection à l'énergie E

5. Déconvolution et intégration des pics caractéristiques : si deux raies d'émission R1 et R2 sont proches en énergie, le système enregistre la somme des deux pics (s) :
- $$s = R1 \otimes R2$$

Les contributions de chacune des raies R1 et R2 sont “perdues” dans le spectre enregistré. Déconvoluer les raies c’est donc retrouver les valeurs de R1 et R2.

⇒ Par le fit d’une gaussienne ou par un pic pré-enregistré du même élément (pic référence)

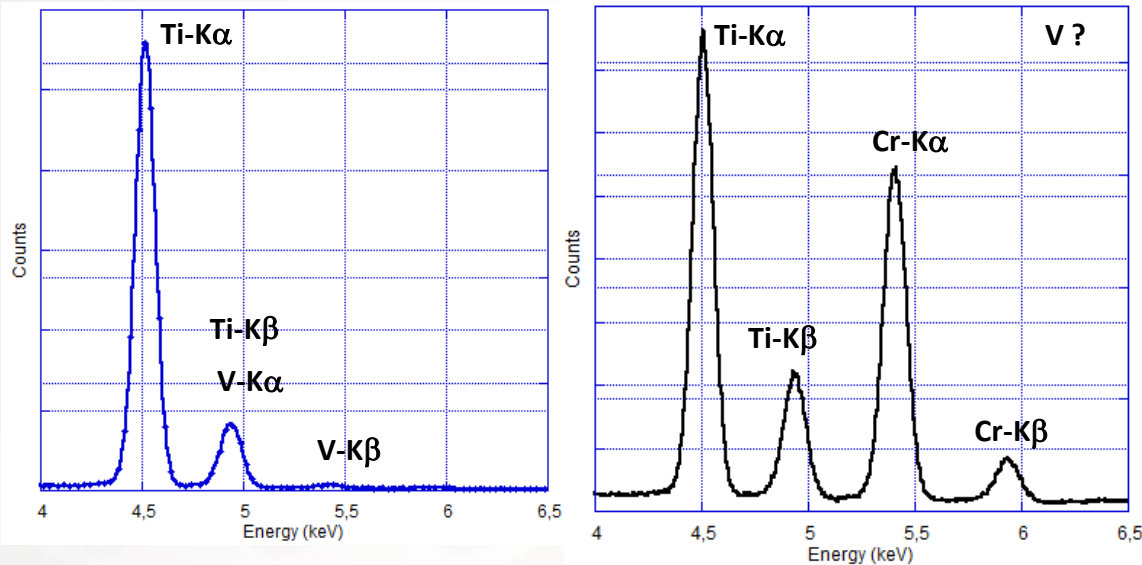


Les systèmes les plus anciens donnaient une valeur χ^2 (test statistique entre spectre modélisé et le spectre acquis)

5. Déconvolution et intégration des pics caractéristiques : si deux raies d'émission R1 et R2 sont proches en énergie, le système enregistre la somme des deux pics (s) :
- $$s = R1 \otimes R2$$

Les contributions de chacune des raies R1 et R2 sont “perdues” dans le spectre enregistré. Déconvoluer les raies c’est donc retrouver les valeurs de R1 et R2.

⇒ Par le fit d’une gaussienne ou par un pic pré-enregistré du même élément (pic référence)

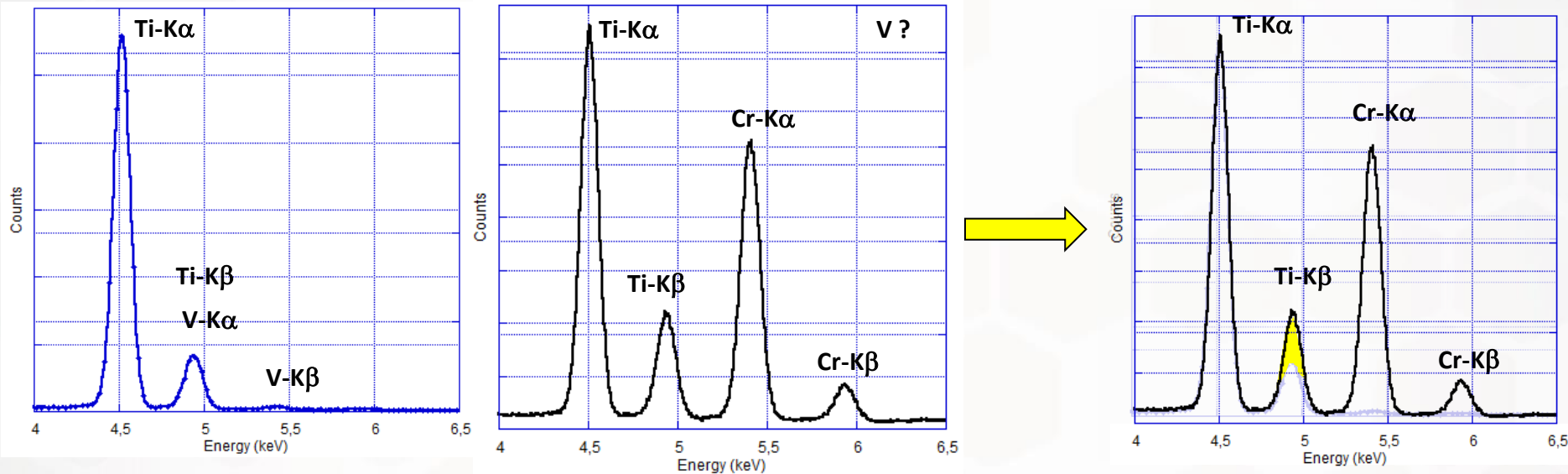


Les systèmes les plus anciens donnaient une valeur χ^2 (test statistique entre spectre modélisé et le spectre acquis)

5. Déconvolution et intégration des pics caractéristiques : si deux raies d'émission R1 et R2 sont proches en énergie, le système enregistre la somme des deux pics (s) :
- $$s = R1 \otimes R2$$

Les contributions de chacune des raies R1 et R2 sont “perdues” dans le spectre enregistré. Déconvoluer les raies c’est donc retrouver les valeurs de R1 et R2.

⇒ Par le fit d’une gaussienne ou par un pic pré-enregistré du même élément (pic référence)



Les systèmes les plus anciens donnaient une valeur χ^2 (test statistique entre spectre modélisé et le spectre acquis)

6. Quantification du spectre : les corrections de matrice "ZAF"

Les intensités enregistrées doivent être corrigées pour prendre en compte 3 effets :

$$Z_i = \frac{R_i \int_{E_c}^{E_0} \frac{Q}{S} dE}{R_i^* \int_{E_c}^{E_0} \frac{Q}{S^*} dE}$$

- **Z** : correction de numéro atomique. Le faisceau électronique primaire n'a pas la même efficacité pour ioniser les différents éléments présents dans l'échantillon.

$$\Rightarrow f(Z_A, M_A, J_A, \%w_A, E_0, E_m^{A(K,L,M)}, Q_{K,L,M}^A)$$

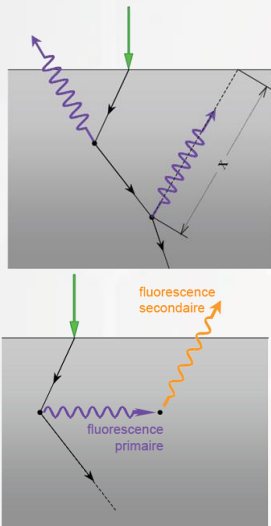
- **A** : correction d'absorption. Pour retourner à l'état fondamental, les atomes excités peuvent générer des photons dont les énergies sont propres à chaque atome et pour une transition radiative donnée. Les photons produits n'ont pas la même probabilité de sortir de l'échantillon pour être détectés

$$\Rightarrow f(Z_A, Z_B, \%w_A, \%w_B, U^{A(KLM)}, E_m^{A(KLM)}, U^{B(KLM)}, E_m^{B(KLM)}, \text{TOA}, \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{rx(A)}^{A,B}, \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{rx(B)}^{A,B})$$

- **F** : correction de fluorescence secondaire. Un photon x peut également exciter un atome de l'échantillon s'il a suffisamment d'énergie pour ioniser cet atome sur un de ses niveaux d'énergie.

$$\Rightarrow f(Z_A, Z_B, \%w_A, \%w_B, U^{A(KLM)}, E_m^{A(KLM)}, U^{B(KLM)}, E_m^{B(KLM)}, \text{TOA}, \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{rx(A)}^{A,B}, \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{rx(B)}^{A,B}, w_A,$$

$$w_B, a_{ij}, R_i)$$



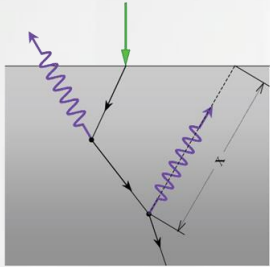
Z_A, Z_B : numéro atomique des atomes A & B
 $\%w_A, \%w_B$: concentration massique de A et B
 J_A, J_B : potentiels moyens d'ionisation de A et B
 Q_A, \dots : la section efficace d'ionisation

E_0 : l'énergie des e- incidents
 $E_m^{A(K,L,M)}$: l'énergie d'émission de la raie K, L ou M de l'élément A
 $U^{A(K,L,M)}$: la surtension pour la raie K, L ou M ; $U = f(E_{ex}^{A(K,L,M)})$
 TOA : take - off - angle

$\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{rx(A)}^{A,B}$ et $\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{rx(B)}^{A,B}$ les coefficients d'absorption massique du rayonnement rx de A
 w_A, w_B : les rendements de fluorescence
 a_{ij} : les intensités relatives des raies d'une même série

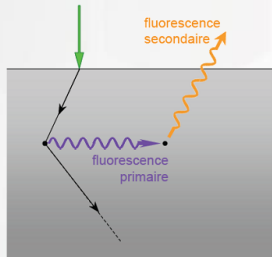
6. Quantification du spectre : les corrections de matrice "ZAF"

Les intensités enregistrées doivent être corrigées pour prendre en compte 3 effets :



- **A** : correction d'absorption. Pour retourner à l'état fondamental, les atomes excités peuvent générer des photons dont les énergies sont propres à chaque atome et pour une transition radiative donnée. Les photons produits n'ont pas la même probabilité de sortir de l'échantillon pour être détectés)

$$\Rightarrow f(Z_A, Z_B, \%w_A, \%w_B, U^{A(KLM)}, E_m^{A(KLM)}, U^{B(KLM)}, E_m^{B(KLM)}, \text{TOA}, \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{rx(A)}^{A,B}, \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{rx(B)}^{A,B})$$



- **F** : correction de fluorescence secondaire. Un photon x peut également exciter un atome de l'échantillon s'il a suffisamment d'énergie pour ioniser cet atome sur un de ces niveaux d'énergie.

$$\Rightarrow f(Z_A, Z_B, \%w_A, \%w_B, U^{A(KLM)}, E_m^{A(KLM)}, U^{B(KLM)}, E_m^{B(KLM)}, \text{TOA}, \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{rx(A)}^{A,B}, \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{rx(B)}^{A,B}, w_A, w_B, a_{ij}, R_i)$$

L'analyse quantitative n'est correcte que si l'ensemble des volumes d'émission X primaire et secondaire ainsi que les trajets d'absorption sont contenus dans une région homogène de l'échantillon. i.e. pas d'écrantage, pas de relief, trous, rugosité et la poire d'interaction dans la même phase...

... Hypothèse de base : échantillon massif, conducteur électrique, plan et poli « miroir »

Il existe trois types de modèles de correction qui se sont développés chronologiquement :

a) **Modèles empiriques** : le modèle Ziebold & Ogilvie repose sur les intensités émergentes mesurées et calibrées pour des alliages binaires. Bence-Albee développent le modèle pour les minéralogistes.

- **An Empirical Method for Electron Microanalysis**

T. O. ZIEBOLD and R. E. OGILVIE
Department of Metallurgy, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Mass.

322 • ANALYTICAL CHEMISTRY

- Bence, A.E. and Albee, A.L. (1968) Empirical correction factors for the electron microanalysis of silicate and oxides. *Journal of Geology*, **76**, 382-403.

b) **Modèles ZAF** : procédure algébrique traitant individuellement chaque correction. **Repose sur la 1^{ère} approximation de Castaing i.e. qu'il y a une relation linéaire entre l'intensité x générée et la concentration.** L'écart observé est dû aux effets conjugués de numéro atomique, d'absorption et de fluorescence.

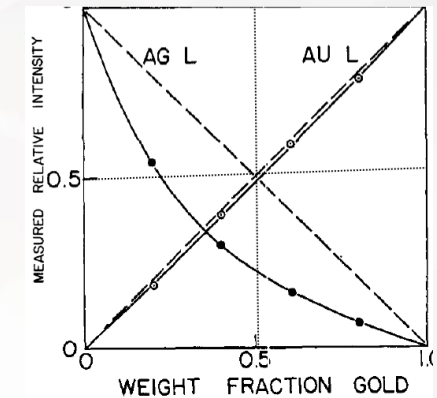


Figure 1. Typical experimental calibration data

Upper plots are for copper-gold alloys at 30 kv and 52.5° spectrometer takeoff angle. Lower plots are for silver-gold alloys at 30 kv. and 15.5° spectrometer takeoff angle

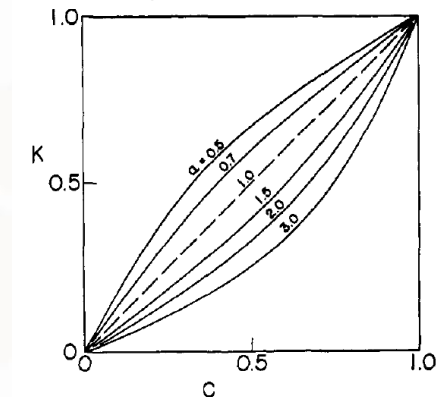
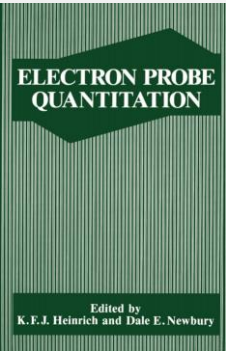
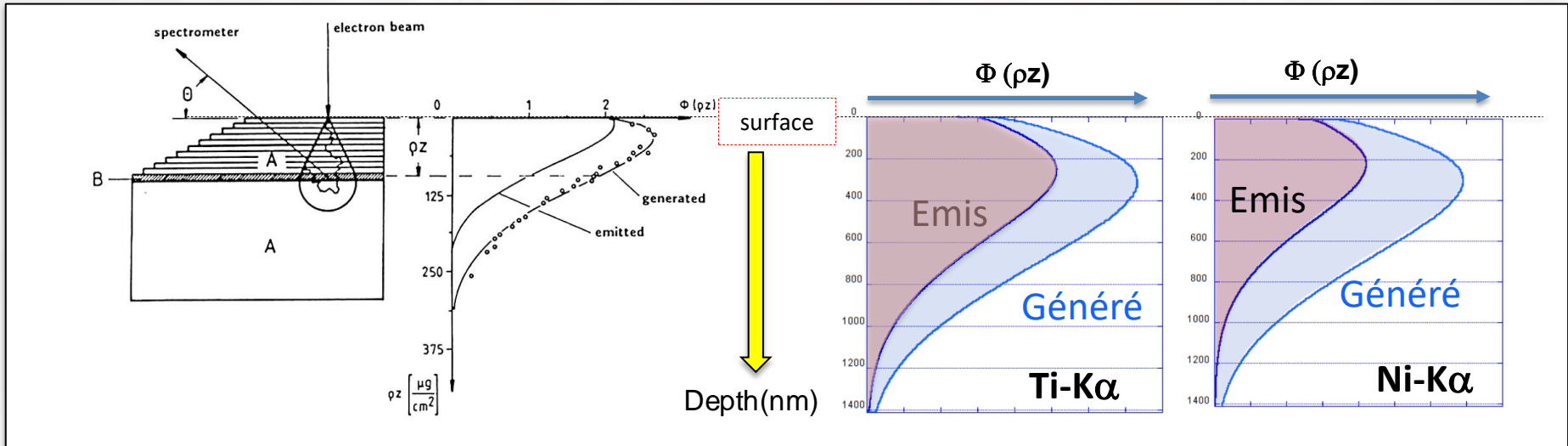


Figure 3. Schematic calibration curves showing relation between curve shape and conversion parameter

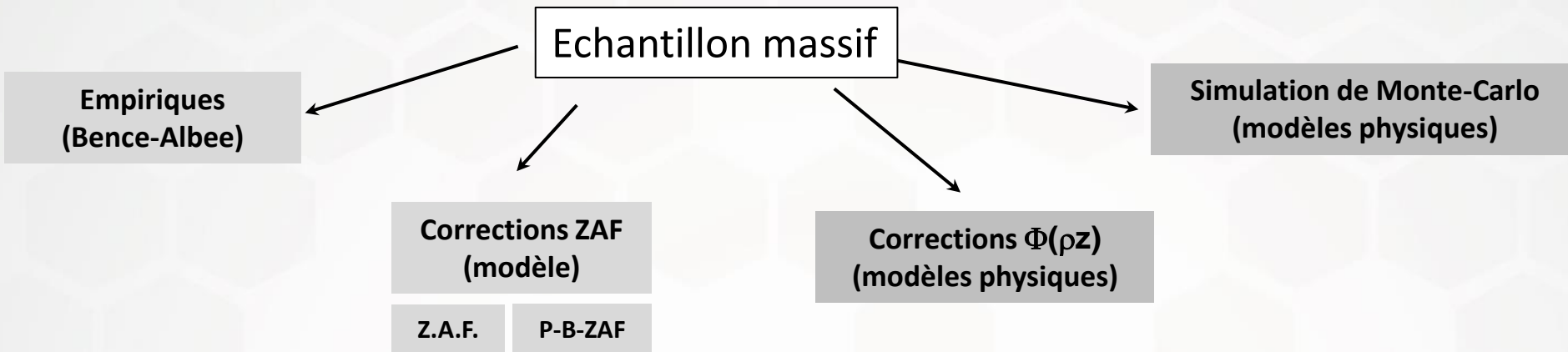


- c) **Modèles physiques $\Phi(\rho z)$** : basés sur la modélisation de l'ionisation en fonction de la profondeur pour « intégrer » les corrections ZAF.



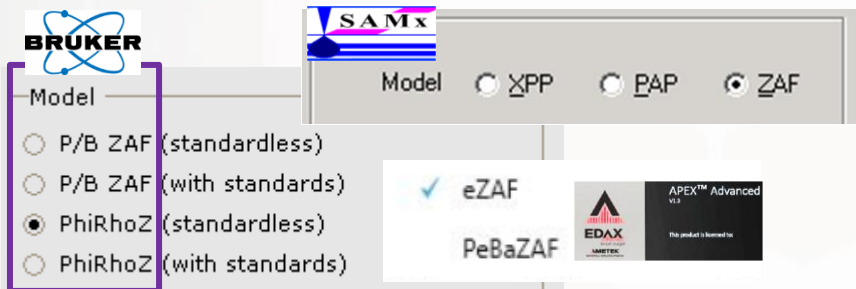
Modèle statistique pour décrire la fonction $\Phi(\rho z)$: simulations de Monte – Carlo (simulation des trajectoires électroniques); Ce modèle permet de calculer les corrections sur des objets tels que des poudres, des précipités dans une matrice...

- Choix du type de corrections de matrice (ZAF, P/B-ZAF, $\Phi(\rho z)$...)

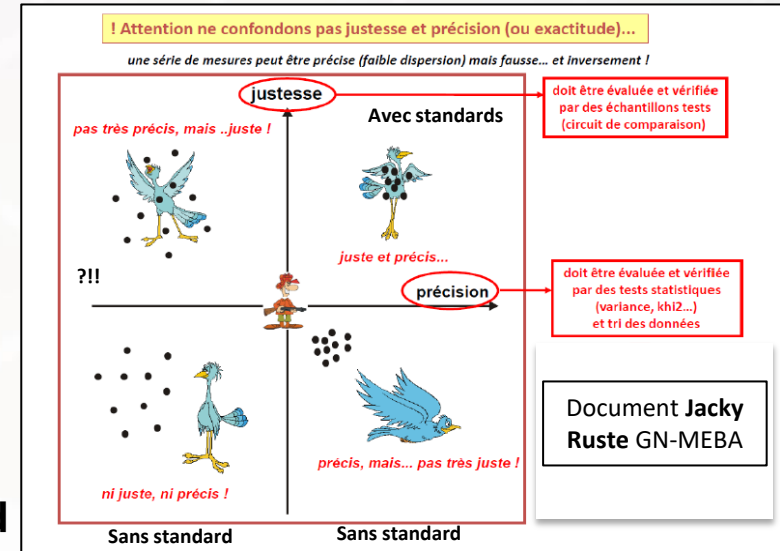
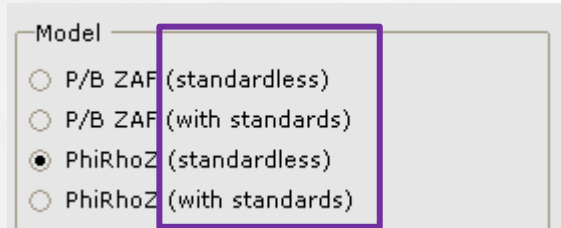


- ⇒ Modèles de corrections robustes adaptés aux éléments de numéro atomique moyen (i.e. aux corrections de faibles amplitudes)
- ⇒ Isolants métallisés

- ⇒ Modèles de corrections basés sur la distribution en profondeur du rayonnement (i.e. sur un modèle physique)
- ⇒ Adaptés à tous les éléments (LEGERS !)
- ⇒ A utiliser dans les conditions d'analyse quantitative
- ⇒ Echantillons conducteurs
- ⇒ Isolants métallisés



7. Quantification du spectre : analyse Semi-quantitative ou Quantitative



• Type de quantification : avec ou sans standard

⇒ **Sans standard**, l'intensité du pic à quantifier est comparée à celle d'un pic calculé. Tous les paramètres expérimentaux doivent être connus avec précision pour que la quantification soit juste. **ANALYSE SEMI-QUANTITATIVE**

⇒ **Avec standards**, l'intensité du pic à quantifier est comparée à celle d'un pic préalablement enregistré dans les mêmes conditions et **dans un matériaux dont la composition est parfaitement connue**. Tous les paramètres expérimentaux sont donc pris en compte: efficacité de la détection, pollution éventuelle devant le détecteur, etc... **ANALYSE QUANTITATIVE**

L'Intensité détectée devient... en tenant compte des effets de matrice (ZAF)

$$I_B = C_B \frac{N_A}{M} n \omega_j a_{jl} Q_B (1 + T_{CK}) \times \varepsilon \times \frac{\Omega}{4\pi} \times \underbrace{(1 + f)}_F \int_0^{R_{MAX}} \underbrace{\Phi(\rho z) e^{(-\chi \rho z)}}_{Z.A} d\rho z$$

$f = f_{raies} + f_{FC}$

C. Fournier, C. Merlet et al., « Standardless semi-quantitative analysis with WDS-EPMA », J. Anal. At. Spectrom., 1999, 14, 381–386

Conditions: 20kV / t = 100 s / i=1,56nA

Acquisition Parameters

Accelerating voltage (kV)	20.0
Beam current (nA)	1.56
Magnification	-
Live time	100
Preset Time (s)	100

Standards : t = 100 s

Elit	Standard Name	Elements in Standard	W%	A%	I [cps/s]	i_{std} [nA]	i/i_{std} [nA]	ZAF
Ti	Ti-Ka-20keV	Ti	100	1.00	2656,52	1,295	1,205	0,9477
Ni	Ni-Ka-20keV	Ni	100	1.00	1562,76	1,69	0,923	0,9749

Témoins purs : modèle $\Phi(\rho z) \Rightarrow$ 'ZAF' = 1

➤ Lecture et intégration des pics / erreur

Measures & Results : t = 100 s

Elit	XRay	Int	Error	Kratio	W%	A%	ZAF
Ti	Ka	1392,95	3,7283				
Ni	Ka	779,28	2,7887				

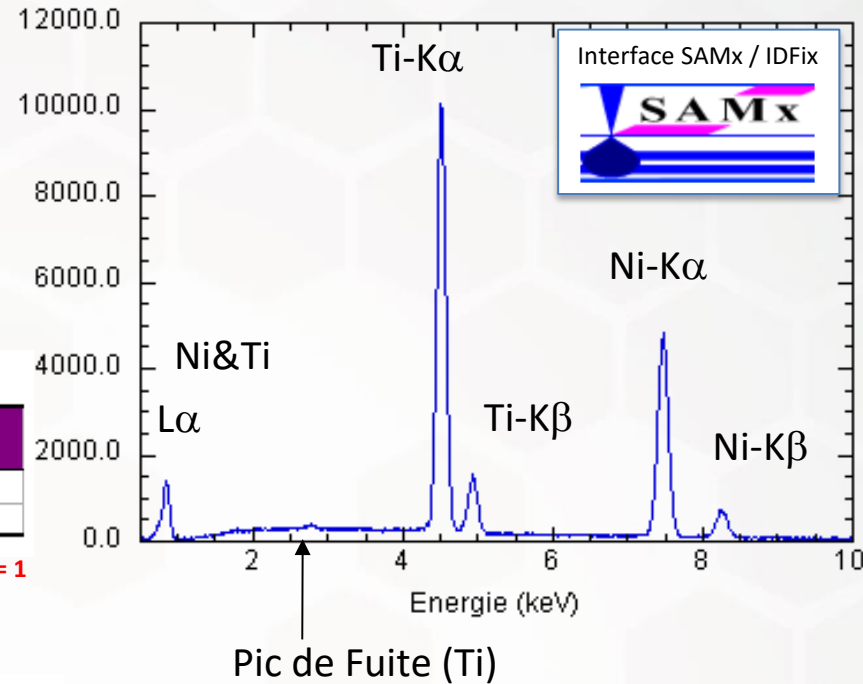
$Error = \sqrt{\frac{1392,95}{100}} = 3,73$

$$Int \cdot \left[\frac{cps}{s} / nA \right] = \frac{\int pic}{t[s]} = \frac{N}{t}$$

$$Erreur = \sqrt{\frac{Int[cps/s]}{t[s]}} = \sqrt{\frac{n}{t}}$$

Incertitude absolue : $\varepsilon n = k\sigma n = k \frac{\sigma N}{t}$

$$error = \frac{\sigma N}{t} = \frac{\sqrt{N}}{t} = \frac{\sqrt{nt}}{t} = \sqrt{\frac{nt}{t^2}} = \sqrt{\frac{n}{t}}$$



Intégration des pics
Gaussien, fit, référence...

➤ Calcul des concentrations apparentes K

$$K_i = \frac{I_{\text{échantillon}}}{I_s \text{ tan dard}}$$

En prenant les intensités en :
Coups / s / nA

Measures & Results : t = 100 s

Elt	XRay	Int	Error	K	Kratio	W%	A%	ZAF
Ti	Ka	1392,95	3,7283	0,4353				
Ni	Ka	779,28	2,7887	0,5402				
				0,9755				

$$K_i^{Ti} = \frac{1392,95}{2656,52} \cdot \frac{1,295}{1,56} = 0,4352$$

➤ Calcul des Kratio : prise en compte de la composition des standards

$$K_{ratio} = K_i \times Ct[\%W]$$

Measures & Results : t = 100 s

Elt	XRay	Int	Error	K	Kratio	W%	A%	ZAF
Ti	Ka	1392,95	3,7283	0,4353	0,4353			
Ni	Ka	779,28	2,7887	0,5402	0,5402			
				0,9755	0,9755			

$$K_{ratio}^{Ti} = K_i^{Ti} \times 100\% = 0,4352$$

➤ Calcul des titres massiques

Measures & Results : t = 100 s

Elt	XRay	Int	Error	K	Kratio	W%	A%	ZAF
Ti	Ka	1392,95	3,7283	0,4353	0,4353	44,88		0,9772
Ni	Ka	779,28	2,7887	0,5402	0,5402	55,06		0,9937
				0,9755	0,9755	99,94		

%w est le titre massique

$$C[\%w] = \frac{Z.A.F.\text{échantillon}}{Z.A.F_s \text{ tan dard}} \times K_{ratio}$$

$$C[\%w] = 0,4352 \times 1 \times \frac{0,9772}{0,9477} \cdot (x100) = 44,875\%$$

➤ Transformation en % atomiques

Données : M (Ti) = 47,867 gmol⁻¹ et M (Ni) = 58,6934 gmol⁻¹

$$n = \frac{m}{M}$$

$$\%at(Ti) = 100 \times \frac{\left(\frac{m_{Ti}}{M_{Ti}}\right)}{\left(\frac{m_{Ti}}{M_{Ti}}\right) + \left(\frac{m_{Ni}}{M_{Ni}}\right)} = 100 \times \frac{\left(\frac{44,88}{47,867}\right)}{\left(\frac{44,88}{47,867}\right) + \left(\frac{55,06}{58,6934}\right)} = 49,98$$

Donc 50 % - 50 %

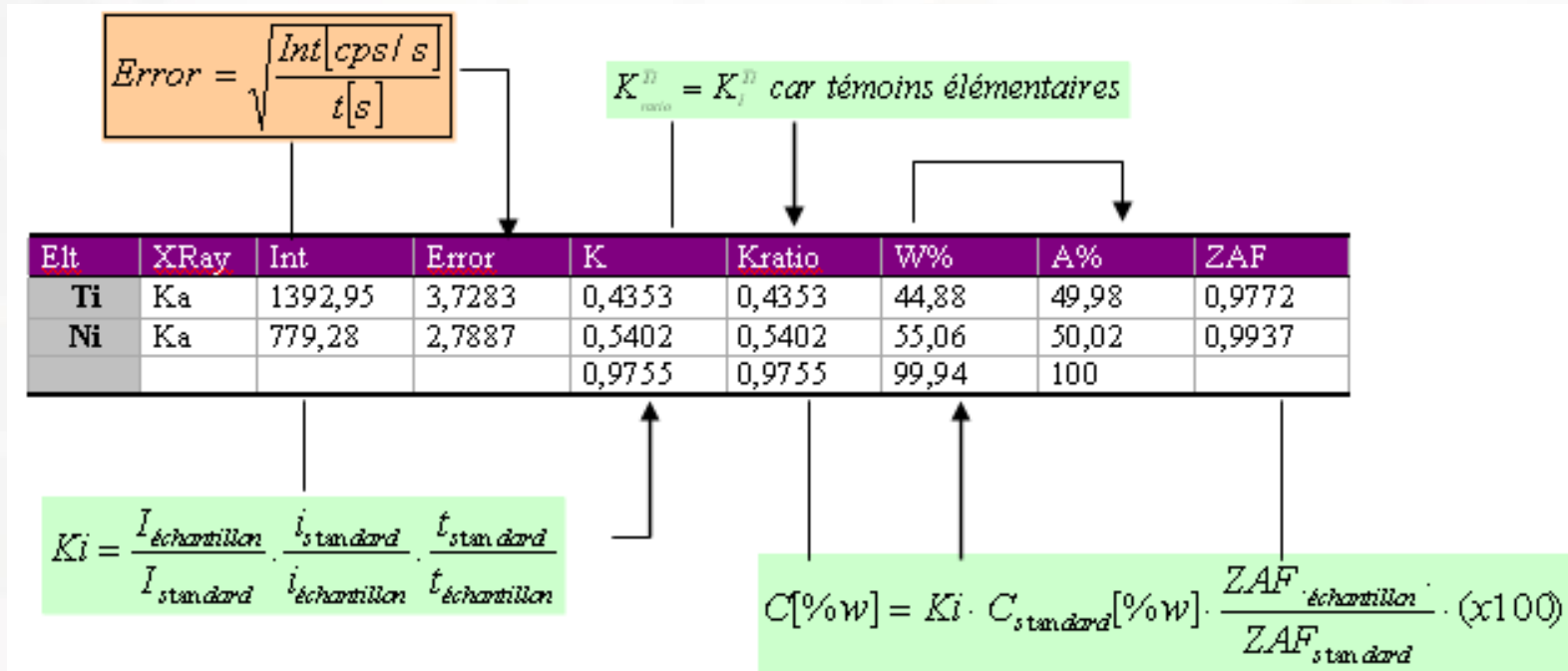
$$\%at(Ni) = 100 \times \frac{\left(\frac{m_{Ni}}{M_{Ni}}\right)}{\left(\frac{m_{Ti}}{M_{Ti}}\right) + \left(\frac{m_{Ni}}{M_{Ni}}\right)} = 100 \times \frac{\left(\frac{55,06}{58,6934}\right)}{\left(\frac{44,88}{47,867}\right) + \left(\frac{55,06}{58,6934}\right)} = 50,02$$

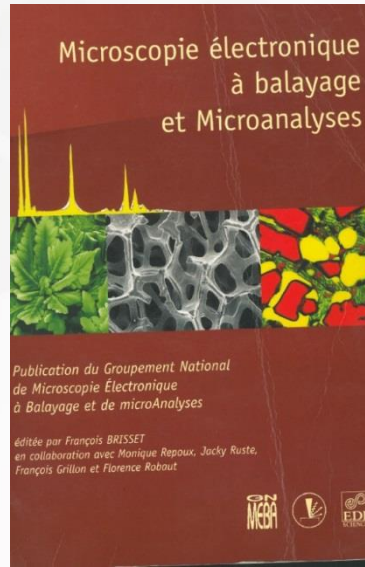
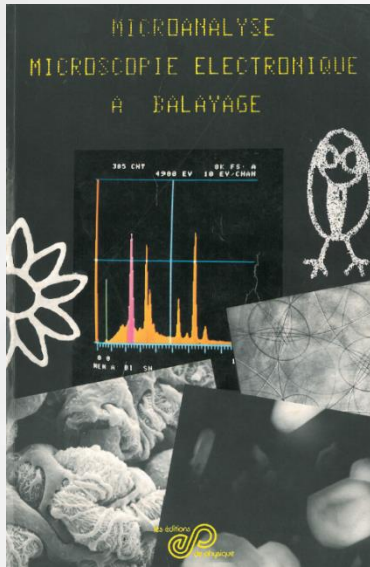
Measures & Results : t = 100 s

Elt	XRay	Int	Error	K	Kratio	W%	A%	ZAF
Ti	Ka	1392,95	3,7283	0,4353	0,4353	44,88	49,98	0,9772
Ni	Ka	779,28	2,7887	0,5402	0,5402	55,06	50,02	0,9937
				0,9755	0,9755	99,94	100	

- ... Hypothèse de base : échantillon massif, conducteur électrique (relié à la terre), plan et poli « miroir » (faisceau normal à la surface /peut être corrigé)
- ... Détection : à partir du Bore jusqu'à l'Uranium
- ... Limite de détection : selon l'élément, la raie utilisée et la matrice (500 à 1000 ppm)
- ... Quantification : à partir de l'oxygène (erreur 5% sans std ; 1 % avec)

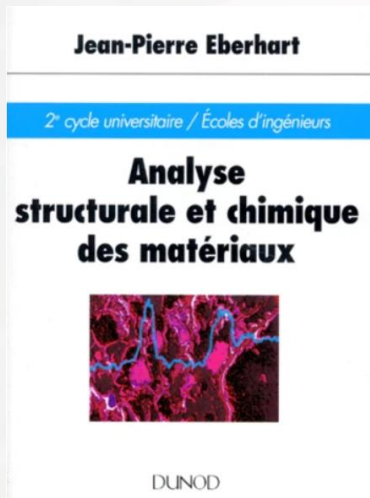
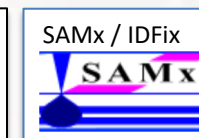
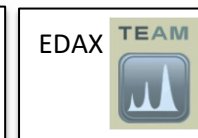
kv 15.0
 WD 15
 Tilt 0
 Takeoff 39.43
 TEAM





2009 "Microanalyse X par sonde électronique" par Jacky Ruste (Principe et instrumentation - P885v2 - Applications et développements - P886)

Chapitre XI : Spectrométrie EDS et WDS : traitement des spectres par Jacky RUSTE



- C. Fournier, C. Merlet et al., « **Standardless semi-quantitative analysis with WDS-EPMA** », J. Anal. At. Spectrom., 1999, 14, 381–386

Liste des normes sur le site du GN-MEBA



Les NORMES ISO

relatives aux MEB, Microsonde, MET, EDS, WDS, EBSD

Dans les pages suivantes, leur liste et un cours résumé les concernant.

Ces normes sont disponibles auprès de l'AFNOR, Paris.



Merci pour votre attention