



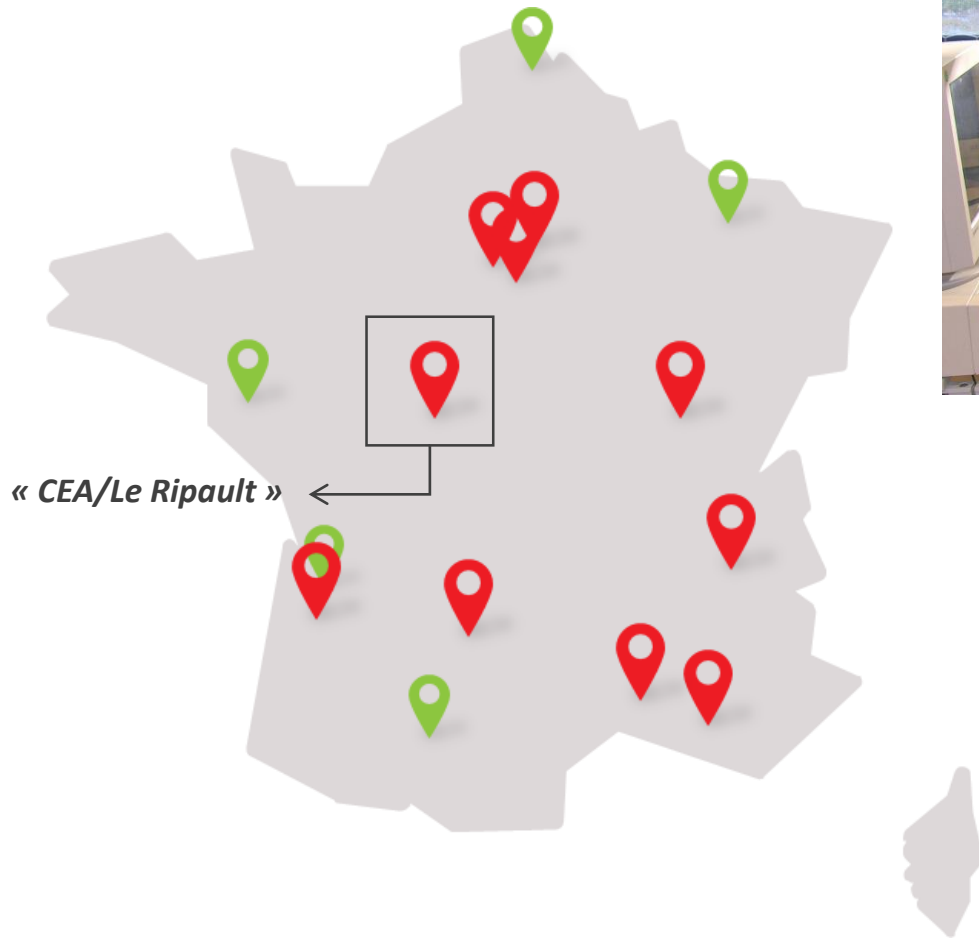
Technologie WDS + SXES

Développement des détecteurs à réseaux

DE LA RECHERCHE À L'INDUSTRIE

Journées Pédagogiques GN-MEBA 2021

Jean-Louis LONGUET (CEA/Le Ripault), 03/12/2021



Microsondes de Castaing



Source : www.cea.fr



GRUPEMENT NATIONAL DE
MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE
ET DE MICROANALYSES



En convention de coopération avec la Société Française de Physique

La microanalyse X par sonde électronique

Paris VI, Université Pierre et Marie Curie (Jussieu) Tour n° 24, amphithéâtre n° 24

Jeudi 8 décembre 2005

- 8h45 - 9h00 Accueil
- 9h00 - 9h45 Production et caractéristiques du rayonnement X
Christiane Bonnelle, (Université P. et M. Curie, Paris Jussieu)
- 9h45 - 10h30 Statistique en microanalyse
Jacky Ruste (EDF, Les Renardières)
- 10h30 - 13h45 **Rencontres techniques et pause-buffet offerte par les constructeurs aux adhérents du GN-MEBA**
- 14h00 - 15h00 Assemblée Générale du GN-MEBA
- 15h - 15h45 Les spectromètres WDS - aspects technologiques
Florence Robaut (CMTC-INP Grenoble)
- 15h45 - 16h15 **Pause**
- 16h15 - 16h45 Le traitement des spectres WDS
Claude Merlet (Université de Montpellier)
- 16h45 - 17h15 Miroirs multicouches gravés pour l'analyse spectrométrique X des éléments légers
Jean-Michel André (Université P. et M. Curie, Paris Jussieu)

Vendredi 9 décembre 2005

- 9h00 - 10h00 Les spectromètres EDS et les détecteurs SDD - aspects technologiques
Laurent Maniguet (CMTC-INP Grenoble)
- 10h00 - 10h30 Le traitement des spectres EDS
Denis Boivin (ONERA, Châtillon)
- 10h30 - 10h45 **Pause**
- 10h45 - 12h00 Les Méthodes de quantification, application à des micro-volumes homogènes et stratifiés
Jean-Louis Pouchou (ONERA, Châtillon)
- 12h00 - 13h45 **Pause déjeuner**
- 13h45 - 14h15 La microscopie électronique à pression contrôlée et l'analyse EDS
Lahcen Khouchaf (Ecole Nationale Supérieure des Mines de Douai, Douai)
- 14h15 - 14h45 Les Images X (numériques, quantitatives, ...)
Annie Malchere (INSA, Lyon)
- 14h45 - 15h00 **Pause**
- 15h00 - 15h30 L'analyse combinée EDS-WDS
Jean-François Thiot (SAMx)
- 15h30 - 16h00 Détecteurs cryogéniques de type bolomètre pour la spectrométrie X, applications dans la recherche et l'industrie
Elvire Leblanc (CEA Saclay)
- 16h00 - 16h30 Analyse des résultats sur les échantillons tests et discussion-bilan
Jacky Ruste (EDF, Les Renardières)



GRUPEMENT NATIONAL DE
MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE
ET DE MICROANALYSES



En convention de coopération avec la Société Française de Physique

Version 11/11/2012

CARACTERISATION PAR FAISCEAU D'ELECTRONS

Jeudi 6 décembre 2012

Les techniques de microanalyse élémentaire : spectrométries EDS et WDS

- 09h00 - 09h30 Accueil
- 09h30 - 10h15 Principe de l'émission X (Philippe Jonnard, UPMC Paris)
- 10h15 - 10h30 Lancement du circuit d'inter-comparaison d'analyse EDS et WDS (Jacky Ruste, GN-MEBA)
- 10h30 - 14h00 **Exposition Constructeurs avec pause café et repas (buffet froid) offerts aux adhérents du groupement par le GN-MEBA et les constructeurs - Stand EDP Sciences**
- 14h00 - 14h30 Assemblée Générale
- 14h30 - 15h15 Les détecteurs EDS : technologie, principe de fonctionnement, évolution (Laurent Maniguet, CMTC Grenoble)
- 15h15 - 15h55 Les spectromètres WDS - aspects technologiques (faisceau convergent, faisceau parallèle) (Guillaume Wille BRGM Orléans, Florence Robaut, CMTC Grenoble)
- 15h55 - 16h15 **Pause**
- 16h15 - 16h45 Analyse EDS : traitement des spectres (Christine Gendarme, IJL Nancy)
- 16h45 - 17h30 Analyse WDS : traitement des spectres, analyse X quantitative (Jacky Ruste, GN-MEBA)
- 17h30 - 18h15 Source FEG en spectrométrie WDS : apports et limitations (Sandrine Mathieu, Univ. Nancy)

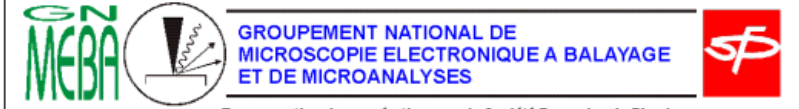
Vendredi 7 décembre 2012

Les techniques de microanalyse élémentaire : spectrométries EDS et WDS (suite)

- 09h00 - 09h30 Analyses d'indices matériels par MEB/EDX au profit des enquêtes judiciaires (Thierry Dodier, IRCGN, Rosny/Bois)
- 09h30 - 10h00 Analyse de couches minces par WDS, corrélation à l'analyse Auger) (Frédéric Christien, Polytech' Nantes)
- 10h00 - 10h30 **Pause**
- 10h30 - 11h00 Cartographies (quantitative, spectrale, de phases...) : principes, apports, fiabilité, utilisations (Fabrice Gaslain, Mines ParisTech' Evry)

Autres techniques de caractérisation dans le MEB

- 11h00 - 11h30 Microfluorescence X dans le MEB : principe, apports, comparaison avec l'EDS (Mathias Procop, IFG Institute Berlin)
- 11h30 - 12h00 Cathodoluminescence dans le MEB (Pierre-Marie Coulon, CRHEA Sophia-Antipolis)
- 12h00 - 14h00 **Déjeuner libre**
- 14h00 - 14h30 Tomographie X dans le MEB (Pascal Gounet, ST Ericsson Grenoble)
- 14h30 - 15h00 Couplage MEB-Raman : principe, technologie, applications (G. Wille, BRGM Orléans)
- 15h00 - 15h30 EBSD : principes généraux, courant et vitesse d'acquisition. (François Brisset, Univ.Paris-Sud, Orsay)
- 15h30 - 16h00 Table ronde sur les exposés et questions diverses (si possible, nous envoyer vos questions au moins la semaine précédant ces journées)



GRUPEMENT NATIONAL DE
MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE
ET DE MICROANALYSES



En convention de coopération avec la Société Française de Physique

Version 18/11/2016

" Caractérisation chimique en MEB et microsonde


Apport de la spectrométrie WDS "

Lundi 28 novembre 2016


- 09h00 - 09h30 Accueil
- 09h30 - 10h30 La spectrométrie par dispersion de longueur d'onde WDS, Introduction (Jacky RUSTE, GN-MEBA)
- 10h30 - 14h00 **Exposition Constructeurs avec pause-café et repas de midi (buffet froid) offerts aux adhérents du groupement par le GN-MEBA et les constructeurs - Stand EDP Sciences**
- 14h00 - 14h30 Assemblée Générale
- 14h30 - 15h00 Comment travailler en WDS quand on vient de l'EDS ? Les différences, les similitudes (Christine GENDARME, Institut Jean Lamour, Université Lorraine, Nancy)
- 15h00 - 15h30 Comment analyser un échantillon en WDS ? Les différentes étapes (Marie-Eline COUTURIER, Société Française de Céramique, Les Ulis)
- 15h30 - 16h00 Les technologies WDS en faisceaux parallèle et convergent (Florence ROBAUT, Université Grenoble Alpes, CNRS, SIMaP ; CMTC, Grenoble INP)
- 16h00 - 16h30 **Pause**
- 16h30 - 17h00 Microanalyse WDS : du signal détecté au k-ratio (Guillaume WILLE, BRGM, Orléans)
- 17h00 - 17h30 La dispersion du rayonnement X : cristaux et réseaux (Philippe JONNARD, Laboratoire de Chimie Physique, UPMC, Paris)
- 17h30 - 18h00 WD-XRF en cosmétique (Philippe HALLEGOT, L'Oréal Recherche, Aulnay-sous-Bois)

Mardi 29 novembre 2016

- 09h00 - 09h30 Couplage EDS / WDS en MEB et applications (Denis BOIVIN, ONERA Chatillon)
- 09h30 - 10h00 Quantification en EDS et WDS: aspects pratiques (Andrea CAMPOS, CP2M, Université Aix Marseille)
- 10h00 - 10h30 Comparaison WDS en MEB et microsonde (Fabrice GASLAIN, Centre des Matériaux - Mines ParisTech, Evry)
- 10h30 - 11h00 **Pause**
- 11h00 - 11h30 Intérêt des sources FEG en microsonde électronique (Emmanuelle BRACKX, CEA Marcoule)
- 11h30 - 12h00 Contribution de la microsonde électronique à la caractérisation des couches minces (Alexandre CRISCI, Université Grenoble Alpes, CNRS, SIMaP)
- 12h00 - 12h30 Analyses sur des matériaux assez exotiques (UO2-PuO2-Am2O3) (Gauthier JOUAN, CEA Marcoule)
- 12h30 - 14h15 **Déjeuner libre**
- 14h15 - 14h45 Cartographie élémentaire des mineurs et traces pour comprendre l'histoire de cristallisation des roches métamorphiques (Benoît DUBACQ, UPMC Paris)
- 14h45 - 15h15 Echantillon test : résultats des tests et un regard spécial pour le WDS (Jacky RUSTE, GN-MEBA)



GROUPEMENT NATIONAL DE
MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE
ET DE MICROANALYSES



En convention de coopération avec la Société Française de Physique

La microanalyse X par sonde électronique

Paris VI, Université Pierre et Marie Curie (Jussieu) Tour n° 24, amphithéâtre n° 24

lundi 8 décembre 2005



GROUPEMENT NATIONAL DE
MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE
ET DE MICROANALYSES



En convention de coopération avec la Société Française de Physique

Version 11/11/2012

CARACTERISATION PAR FAISCEAU D'ELECTRONS

Jeudi 6 décembre 2012



GROUPEMENT NATIONAL DE
MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE
ET DE MICROANALYSES



En convention de coopération avec la Société Française de Physique

Version 18/11/2016

**" Caractérisation chimique en MEB et microsonde
Apport de la spectrométrie WDS "**



15h15 - 15h55 Les spectromètres WDS - aspects technologiques (faisceau convergent, faisceau parallèle (Guillaume Wille BRGM Orléans, Florence Robaut, CMTG Grenoble)

17h00 - 17h30 La dispersion du rayonnement X : cristaux et réseaux (Philippe JONNARD, Laboratoire de Chimie Physique, UPMC, Paris)

WDS : Wavelength Dispersive Spectrometry

Spectrométrie de dispersion de longueur d'onde

EDS : Energy Dispersive Spectrometry

Spectrométrie à sélection d'énergie

(NF ISO 18115)

Bref historique :

1940 : spectromètre de RX par dispersion de longueur d'onde (A. Guinier, Y. Cauchois)

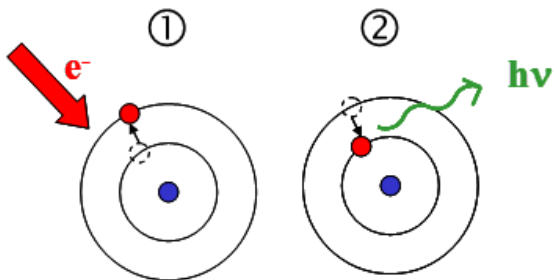
1947 : brevet pour un spectromètre WDS pour la microanalyse (J. Hillier)

1949 - 1951 : Thèse de R. Castaing (direction A. Guinier)

1949 : 1^{er} spectre WDS dans un MET (R. Castaing)1951 : 1^{er} prototype de microsonde électronique (R. Castaing)

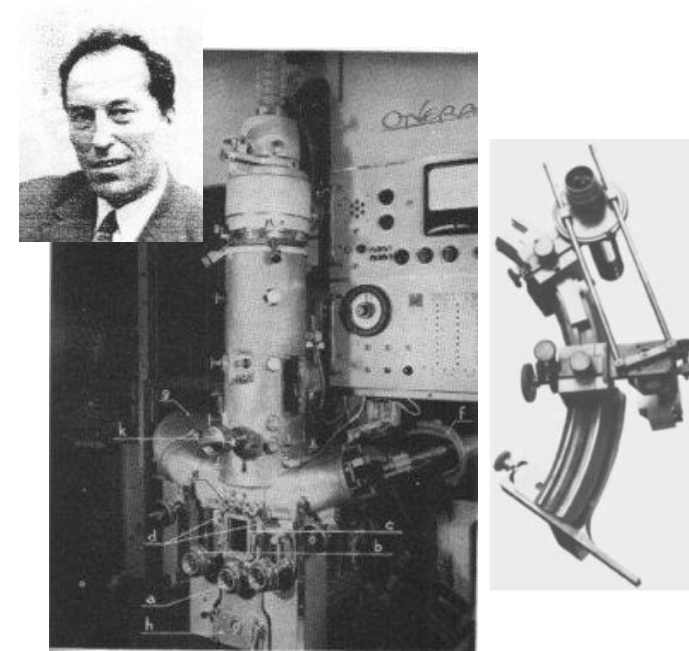
1958 : Commercialisation de la microsonde électronique MS85 (Cameca)

1961 : Commercialisation de la microsonde électronique JXA-2A (JEOL)



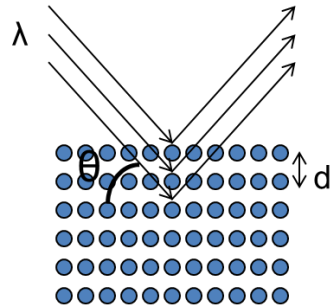
$$E = \frac{hc}{\lambda}$$

En WDS, le but est d'analyser la longueur d'onde λ des photons X



1^{er} prototype de microsonde électronique (R. Castaing - ONERA)

Principe du détecteur WDS



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

Diffusion élastique d'un faisceau de rayons X par un réseau périodique formé par les plans d'atomes d'un cristal \Rightarrow les ondes diffusées interfèrent entre elles

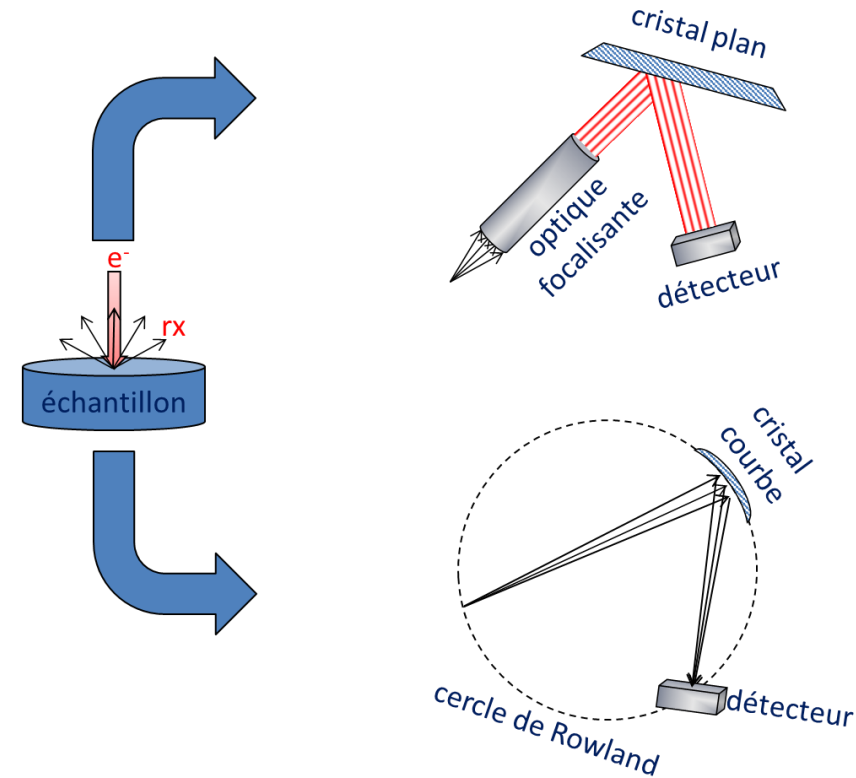
- \Rightarrow Interférences destructives si les ondes ne sont pas en phase
- \Rightarrow Interférences constructives si les ondes sont en phase

Les ondes diffusées sont en phase si le chemin optique supplémentaire est un nombre entier de fois la longueur d'onde

\Rightarrow condition exprimée par la loi de Bragg

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

2 types de spectromètres WDS



WDS sur MEB
 EDAX
 THERMO
 BRUKER

Microsondes
 CAMECA
 JEOL
 SHIMADZU

WDS sur MEB
 OXFORD Instruments

Source : G. Wille (BRGM)

Spectrométrie de dispersion de longueur d'onde (WDS)

Spectromètre WDS Cristal monochromateur

⇒ Mesurer λ

$$\text{Loi de Bragg : } n\lambda = 2d \cdot \sin\theta$$

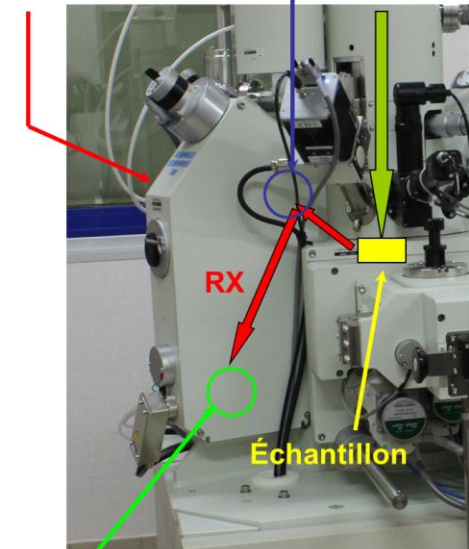
Contraintes :

✓ Balayage mécanique spectromètre :

$$14^\circ < \theta < 68^\circ \text{ c'est-à-dire } 0,25 < \sin\theta < 0,93$$

✓ Nature cristaux : $2d$ fixes

Cristal	Nature	$2d$ (Å)	Cristal	Nature	$2d$ (Å)
			TAP	$\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{TI}$	25,745
LDE2	Ni/C	98,4	PET	$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_4$	8,75
LDE1	W/Si	60,2	LiF	LiF (200)	4,0267

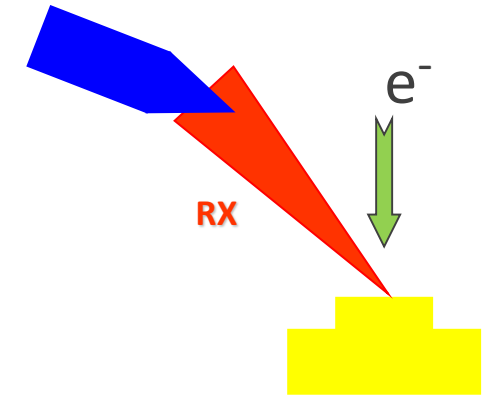
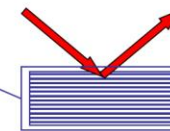
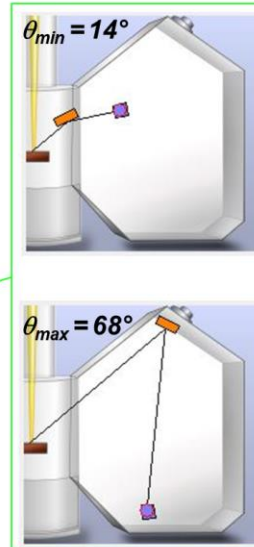


Détecteur

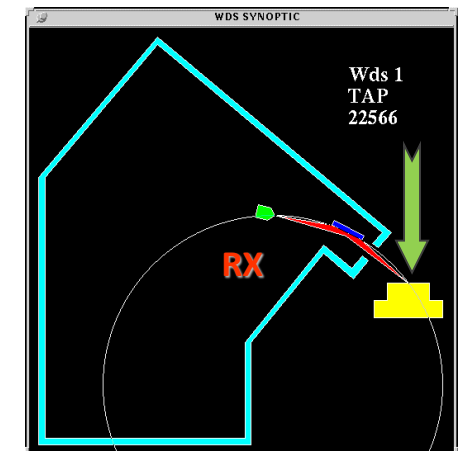
Éléments analysables ⇒ λ de 0,1 nm à 9,1 nm :
B (Z=5) $K_\alpha = 6,7$ nm jusqu' à U (Z=92) $L_\alpha = 0,1$ nm

~ tous les éléments chimiques

Varie selon les caractéristiques du fournisseur et de la configuration des spectromètres



$$n\lambda = 2d \cdot \sin(\theta)$$



⇒ Analyses chimiques locales Quali / Quanti + Cartographies X

Spectrométrie de dispersion de longueur d'onde (WDS)

Spectromètre WDS Cristal monochromateur

⇒ Mesurer λ

$$\text{Loi de Bragg : } n\lambda = 2d \cdot \sin\theta$$

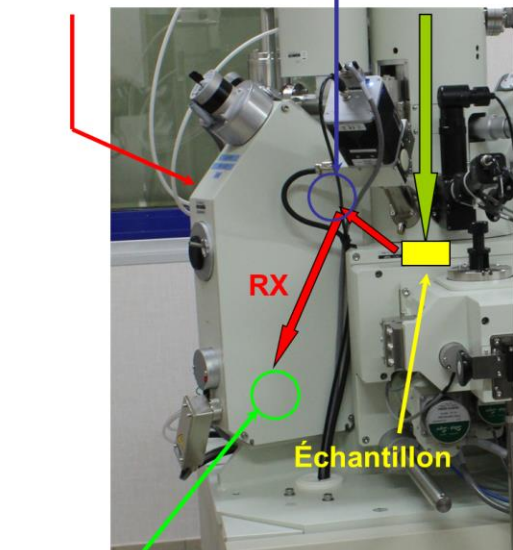
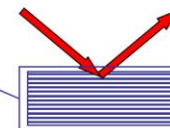
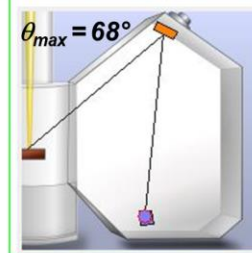
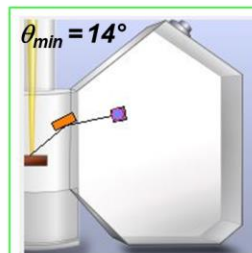
Contraintes :

✓ Balayage mécanique spectromètre :

$$14^\circ < \theta < 68^\circ \text{ c'est-à-dire } 0,25 < \sin\theta < 0,93$$

✓ Nature cristaux : $2d$ fixes

Cristal	Nature	$2d$ (Å)	Cristal	Nature	$2d$ (Å)
			TAP	$\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{TI}$	25,745
LDE2	Ni/C	98,4	PET	$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_4$	8,75
LDE1	W/Si	60,2	LiF	LiF (200)	4,0267



Détecteur

Éléments analysables ⇒ λ de 0,1 nm à 9,1 nm :
B ($Z=5$) $K_\alpha = 6,7$ nm jusqu' à U ($Z=92$) $L_\alpha = 0,1$ nm

~ tous les éléments chimiques

Varie selon les caractéristiques du fournisseur et de la configuration des spectromètres

Nombreuses possibilités
d'optimisation

Nombre de spectromètres

Diamètre cercle Rowland

Butées haute et basse en $\sin\theta$

Natures & Dimensions des cristaux

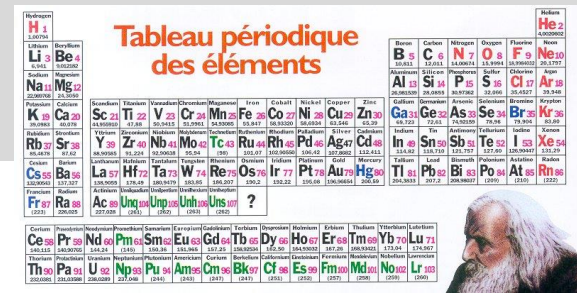
Nombre de cristaux par spectromètre

Type de compteurs ($\text{Ar}/\text{CH}_4 - \text{Xe}$)

Filtrage secondaire en énergie (PHA)

...

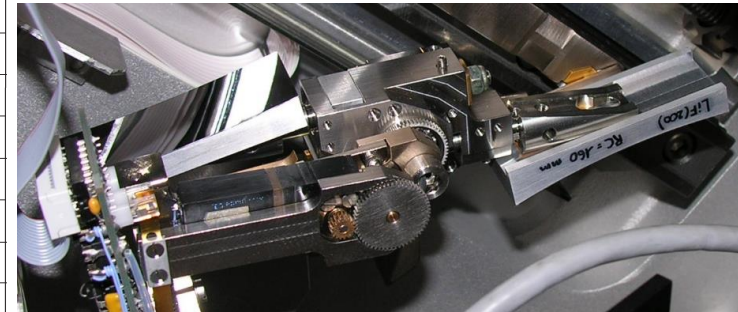
⇒ Analyses chimiques locales Quali / Quanti + Cartographies X



	2d (nm)	10	20	30	40	50	60	70	80	90	95
TAP	2.576	9 F	15 P	25 Mn	42 Mo	57 La	80 Hg				
LTAP	2.576	9 F	15 P	25 Mn	42 Mo	57 La	80 Hg				
Extended TAP / Extended LTAP	2.576	8 O	15 P	24 Cr	42 Mo	57 La	80 Hg				
PET	0.8762	14 Si	25 Mn	38 Sr	65 Tb	73 Ta					
LPET	0.8762	14 Si	25 Mn	38 Sr	65 Tb	73 Ta					
LiF	0.4207		21 Sc	37 Rb	52 Te						
LLiF	0.4207		21 Sc	37 Rb	52 Te						
(L)PC0	4.5	7 N	11 Na	19 K	33 As						
(L)PC1	6.0	6 C	9 F	19 K	29 Cu						
(L)PC2	10.0	5 B	8 O	17 Cl	24 Cr						
(L)PC3	20.0	4 Be	5 B	13 Al	19 K						
L Boron	14.5	5 B									
L Nitrogen	6.0	7 N									

Source : CAMECA

Tourelle 2 postes LLiF / LPC1 (Cameca)



Analytical ranges of crystals

Source : JEOL

	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	8 O	15 P	24 Cr	41 Nb	46 Pd	79 Au					
TAPH	2.576	9 F	13 Al	24 Cr	35 Br	47 Ag	70 Yb					
PET	0.8742	13 Al	25 Mn	36 Kr	65 Tb	70 Yb						
PETL	0.8742	14 Si	24 Cr	36 Kr	62 Sm	71 Lu						
PETH	0.8742	14 Si	22 Ti	37 Rb	56 Ba	72 Hf						
LIF	0.4027	19 K	37 Rb	48 Cd								
LIFL	0.4027	20 Ca	35 Br	50 Sn	87 Fr							
LIFH	0.4027	20 Ca	31 Ga	50 Sn	79 Au							

- K α, β
- L α, β
- M α, β, γ

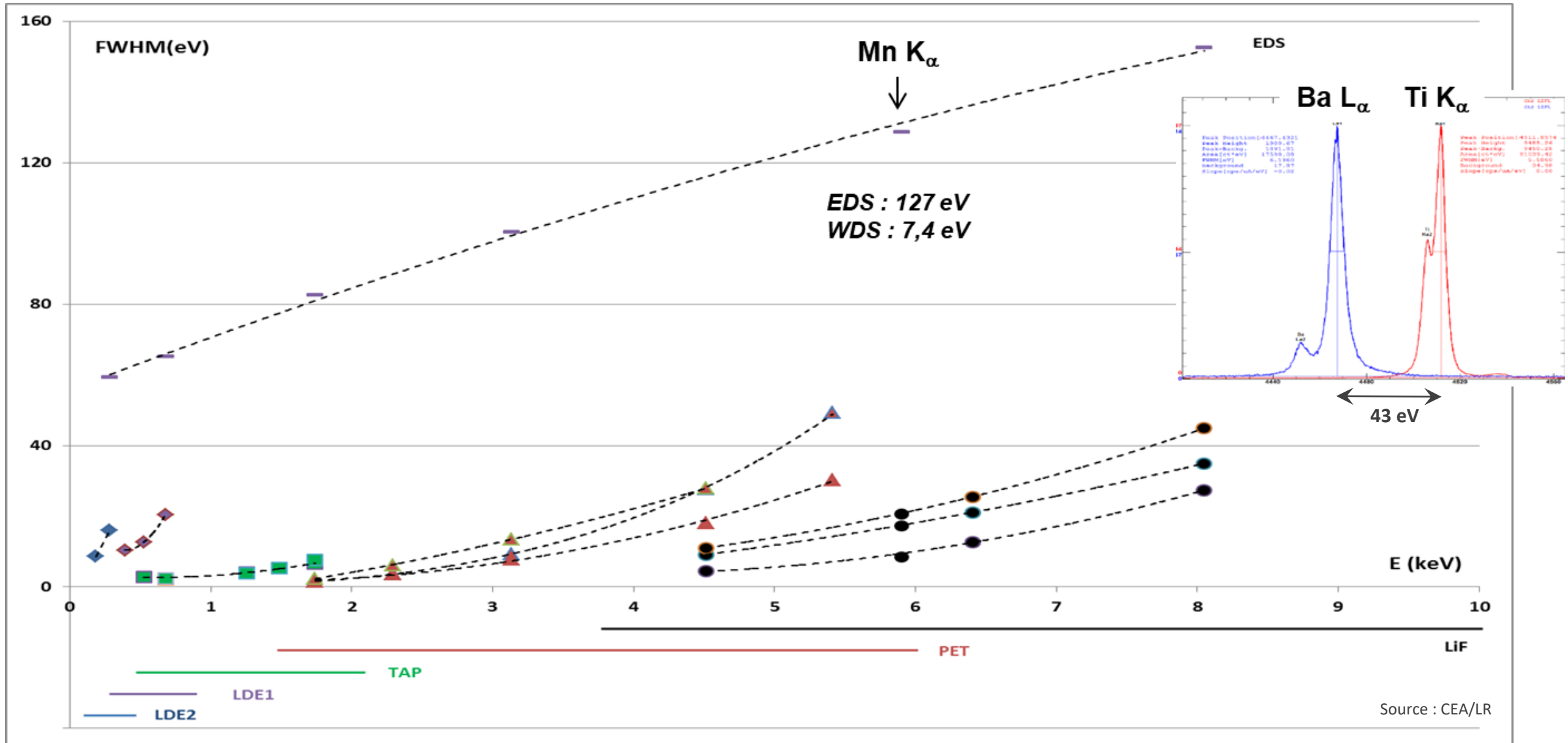
	2d (nm)	Be	B	C	N	O	F
STE	Approx. 10		○	○	○	○	
LDE1	Approx. 6			△	◎	◎	◎
LDE2	Approx. 10		◎	◎	◎	○	
LDEB	Approx. 14.5	◎	○				
LDE1H	Approx. 6			△	◎	◎	
LDE2H	Approx. 10		◎	◎			
LDE3H	Approx. 20	◎	○				
LDE5H	Approx. 8			◎	◎		
LDE6H	Approx. 12		◎	◎			

- ◎ best
- ◎ better
- good
- △ possible

Cristal PETL (JEOL)

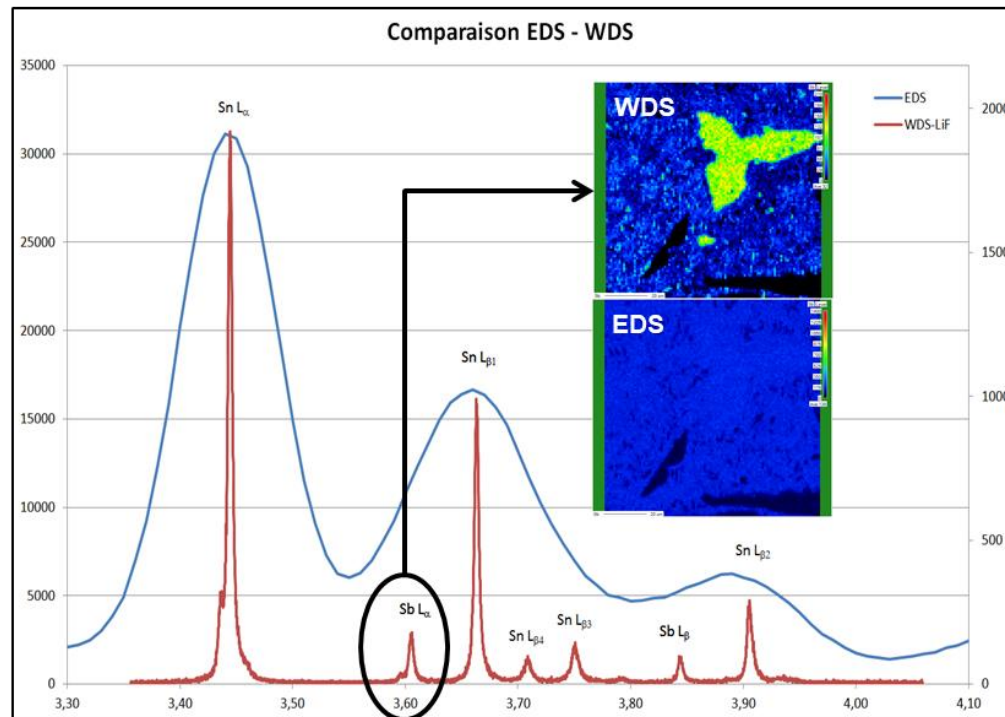


Cristal	Formule chimique
LiF	LiF
PET	C ₅ H ₁₂ O ₄ Pentaerythritol
TAP	C ₈ H ₅ O ₄ Tl Thallium acid phthalate
	--ODPb ¹⁻ --(C ₁₈ H ₃₅ O ₂) ₂ Pb ²⁺ --
MULTICOUCHES	W / Si
	W / Si
	Ni / C
	Mo / B ₄ C
	W / Si
	Cr/Sc



Source : CEA/LR

Sélectivité

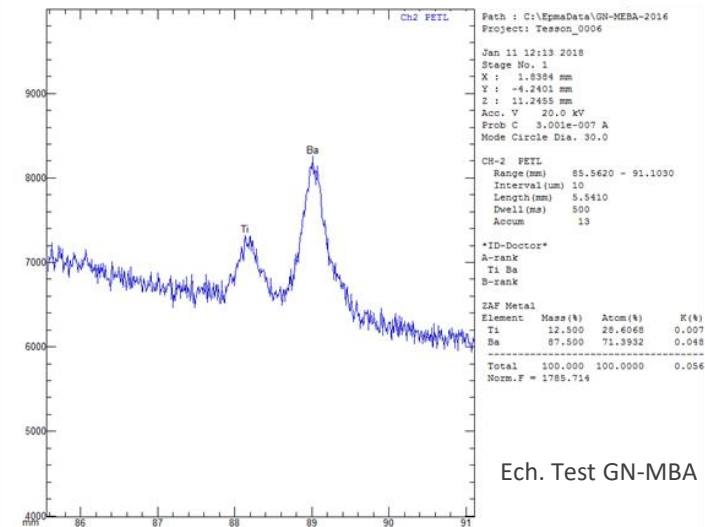


Ex. : Brasure Ag – Sn – Sb

Pas d'interférences
en WDS

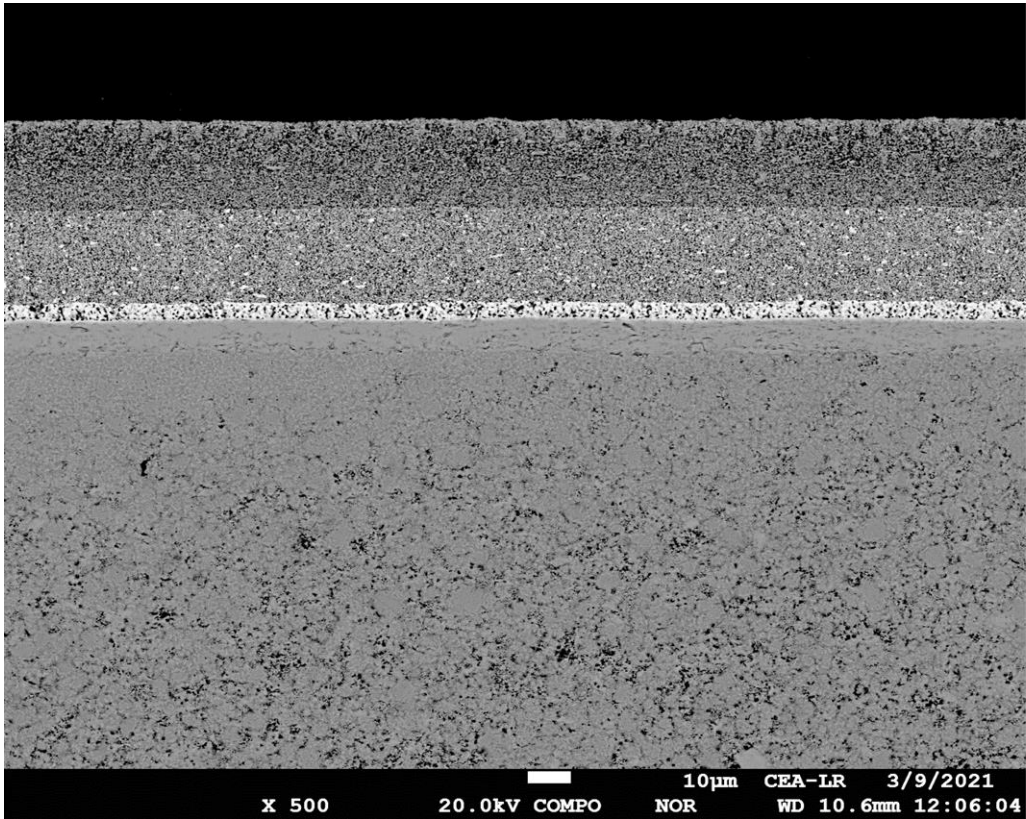
Sensibilité

Ex. : 0,07%Ba / 0,01%Ti



Amélioration de la
limite de détection

Ex. d'empilement classiquement utilisé dans des cellules électrochimiques SOFC

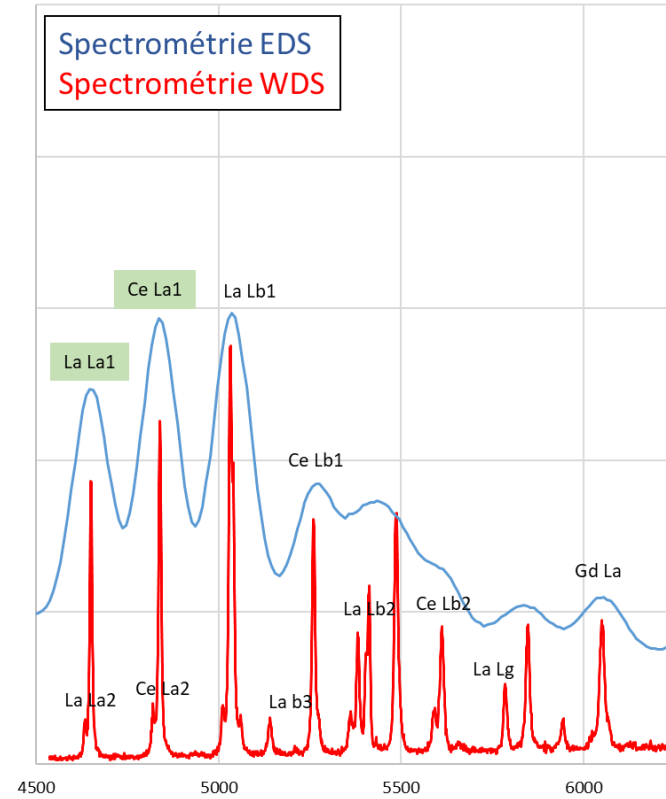


LSCF

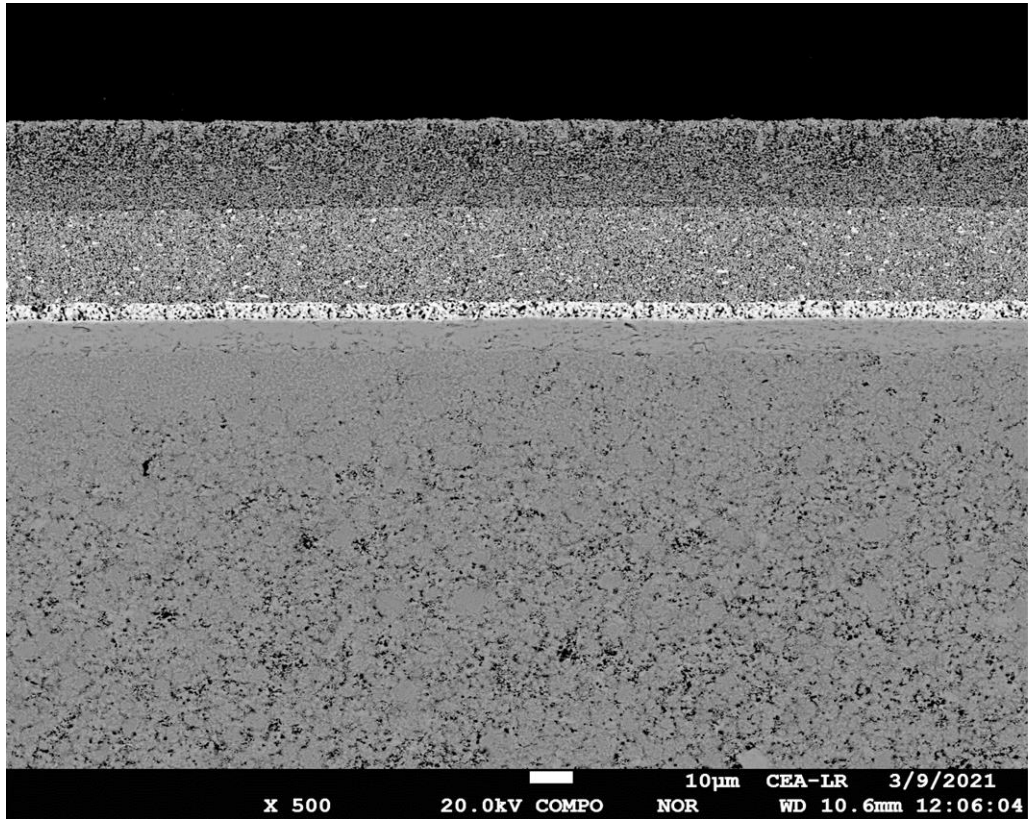
LSCF / CGO

CGO

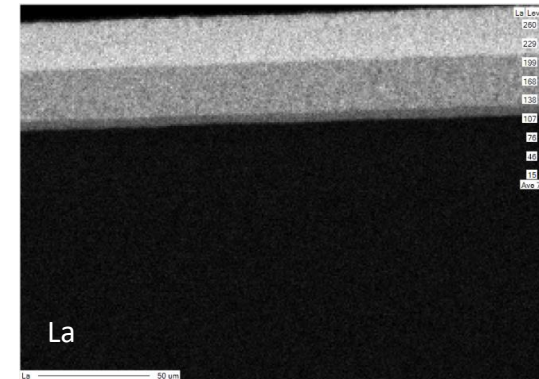
NiO/YSZ



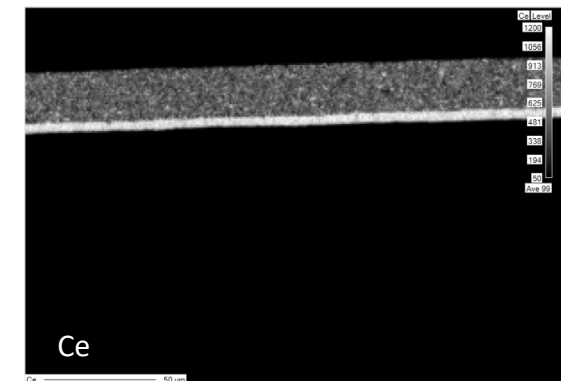
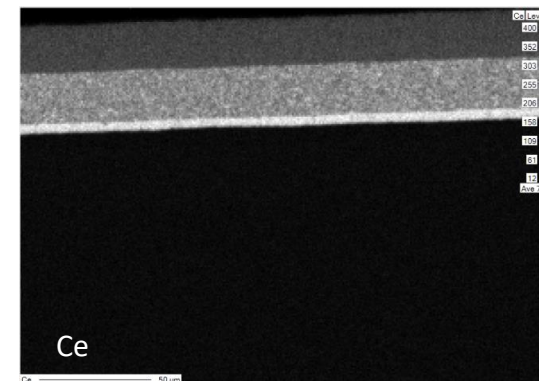
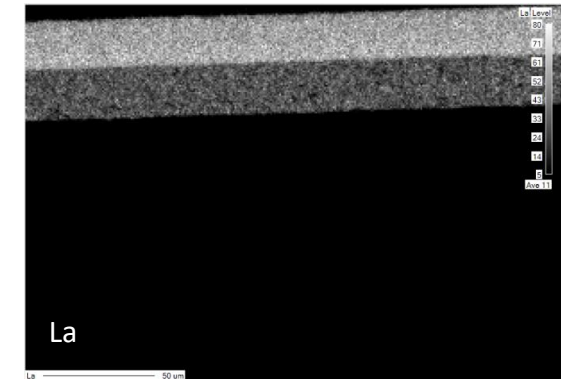
Ex. d'empilement classiquement utilisé dans des cellules électrochimiques SOFC



EDS

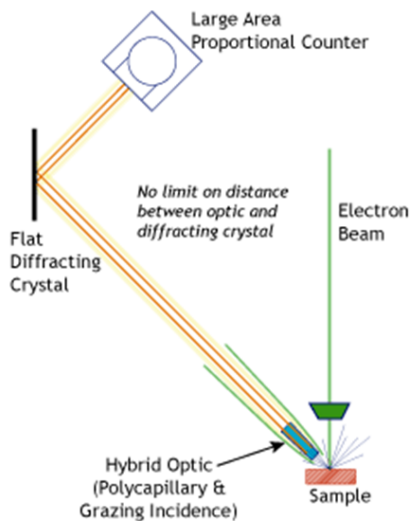


WDS



Levée d'interférences

Spectromètre à cristaux plans

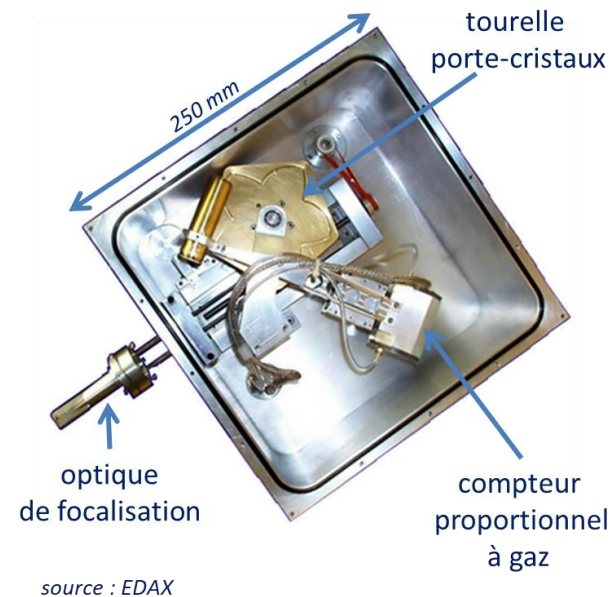


Une optique de focalisation est utilisée en entrée de détecteur \Rightarrow faisceau de rayons X parallèle

- Utilisation de cristaux monochromateurs plats
- Mécanisme simplifié
- Encombrement réduit (\Rightarrow MEB)

mais

- Gamme spectrale plus limitée (~ 0.1 à 10 keV contre 15 KeV en WDS conventionnel)



- 1 optique de focalisation (différents types)
- 5-6 cristaux monochromateurs
- Compteur proportionnel à gaz
- Design compact (ex. EDAX Lambdaspec : $25 \times 25 \times 15$ cm)

Le cristal est à distance fixe de l'échantillon (18 mm) et du compteur (10 cm).
L'optique est proche de l'échantillon (= angle de collection plus important)

Source : G. Wille (BRGM)

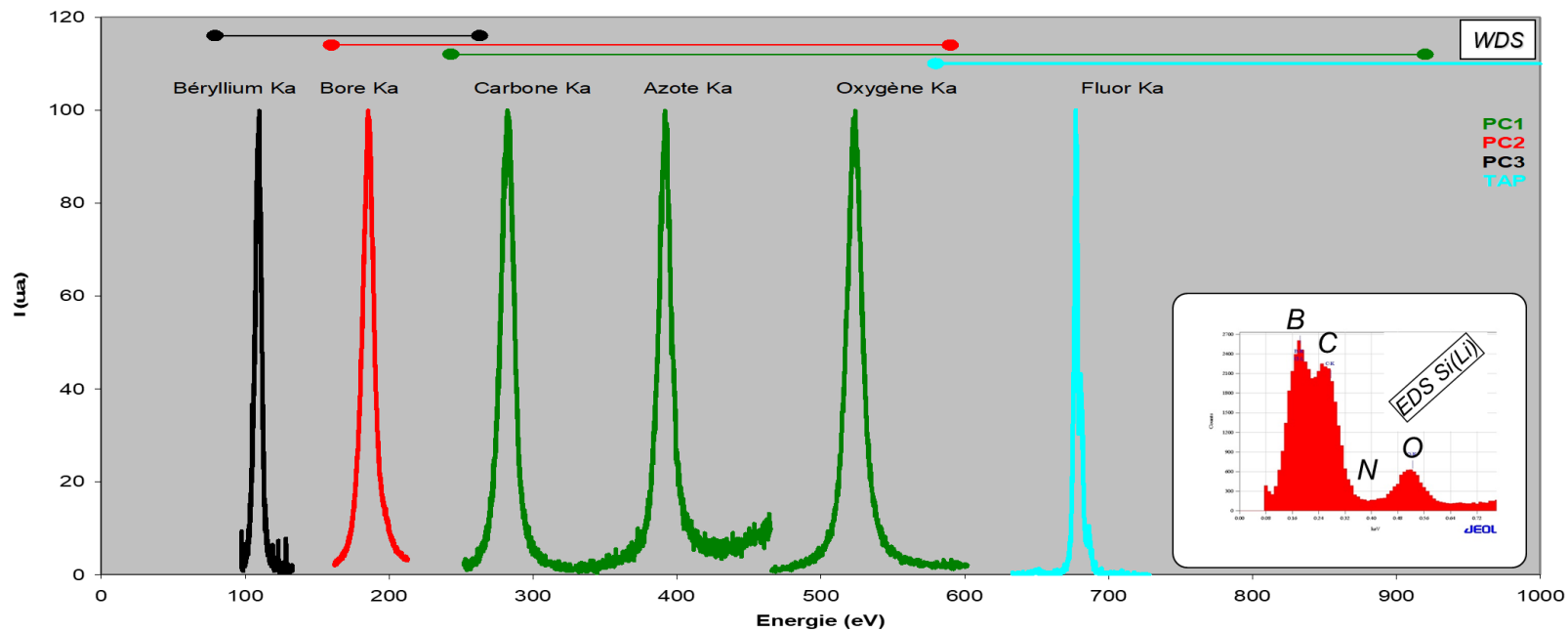
Pourquoi utiliser les raies de faible énergie ? :

- ✓ Étudier les éléments très légers (Be, B, C, N, O, F) en raie K_{α}
- ✓ Limiter le volume d'analyse (raie L et M des éléments à Z moyens et élevés)
- ✓ Limiter l'effet de la fluorescence secondaire
- ✓ Étudier les liaisons chimiques (raies de valence)

Sélectivité à très basse énergie en WDS

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

$E < 1 \text{ keV}$ soit $\lambda > 12 \text{ \AA}$ \longrightarrow « Multi-layers » et TAP



Raie	E (eV)	Raie	E (eV)	Raie	E (eV)
Be K α	110	C K α	282	O K α	523
B K α	185	N K α	392	F K α	677

Les possibilités d'études:**• Décalage en énergie**

⇒ Variation des valeurs des niveaux d'énergie

• Modification de formes de pics

⇒ Occupation des niveaux de valence

• Modification de rapport de raies

⇒ Évolution des probabilités de transition entre niveaux

• Apparition / Disparition de raies satellites

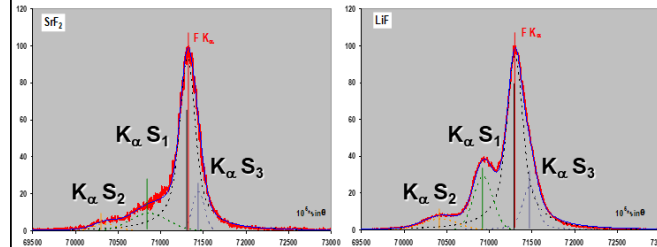
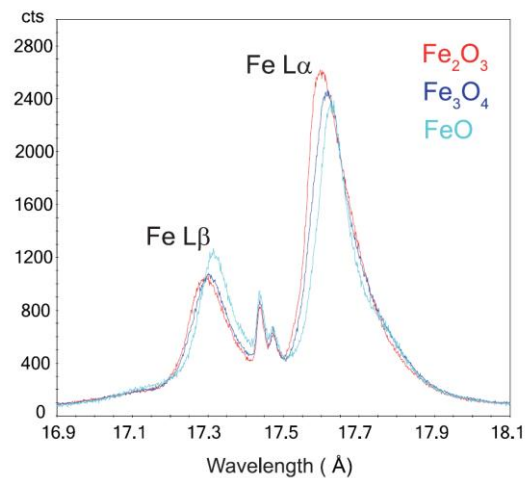
⇒ Transitions permise ou interdite selon le type de liaison

✓ Raies de « Diagramme » : Transitions radiatives(Règles de sélection $\Delta n \geq 1$, $\Delta l = \pm 1$, $\Delta j = 0$ ou ± 1)

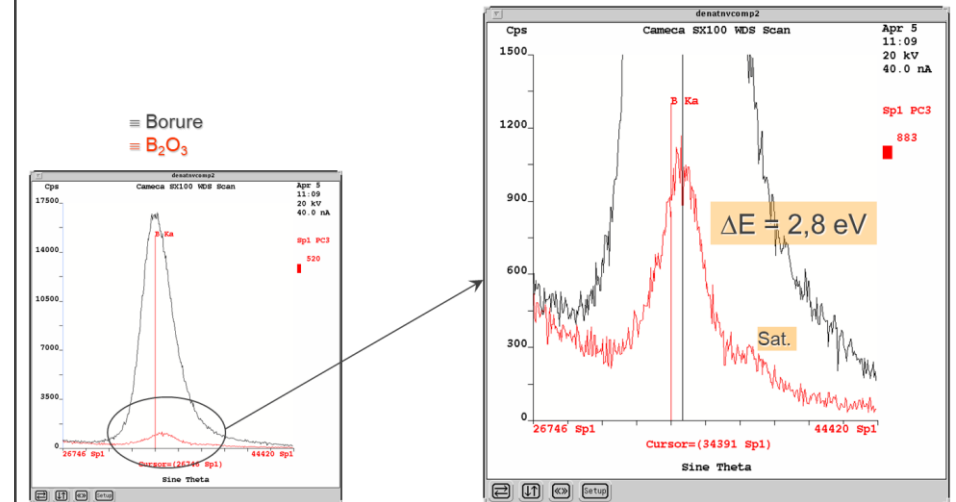
- Transitions entre couches profondes Ex. Si K_{α}
- Transitions dans la bande de valence Ex. Si K_{β}

✓ Raies « Satellites » :

- Coté Haute énergie : ionisations multiples Ex. Si $K_{\alpha 3,4}$
- Coté Basse énergie : transferts d'électrons Ex. Si $K_{\beta 1}$

Décomposition Spectrale➤ Niveaux 2s, 2p ≠ dans LiF et SrF₂**Ex. : Fe²⁺/Fe³⁺ TAP**

Source : CAMECA

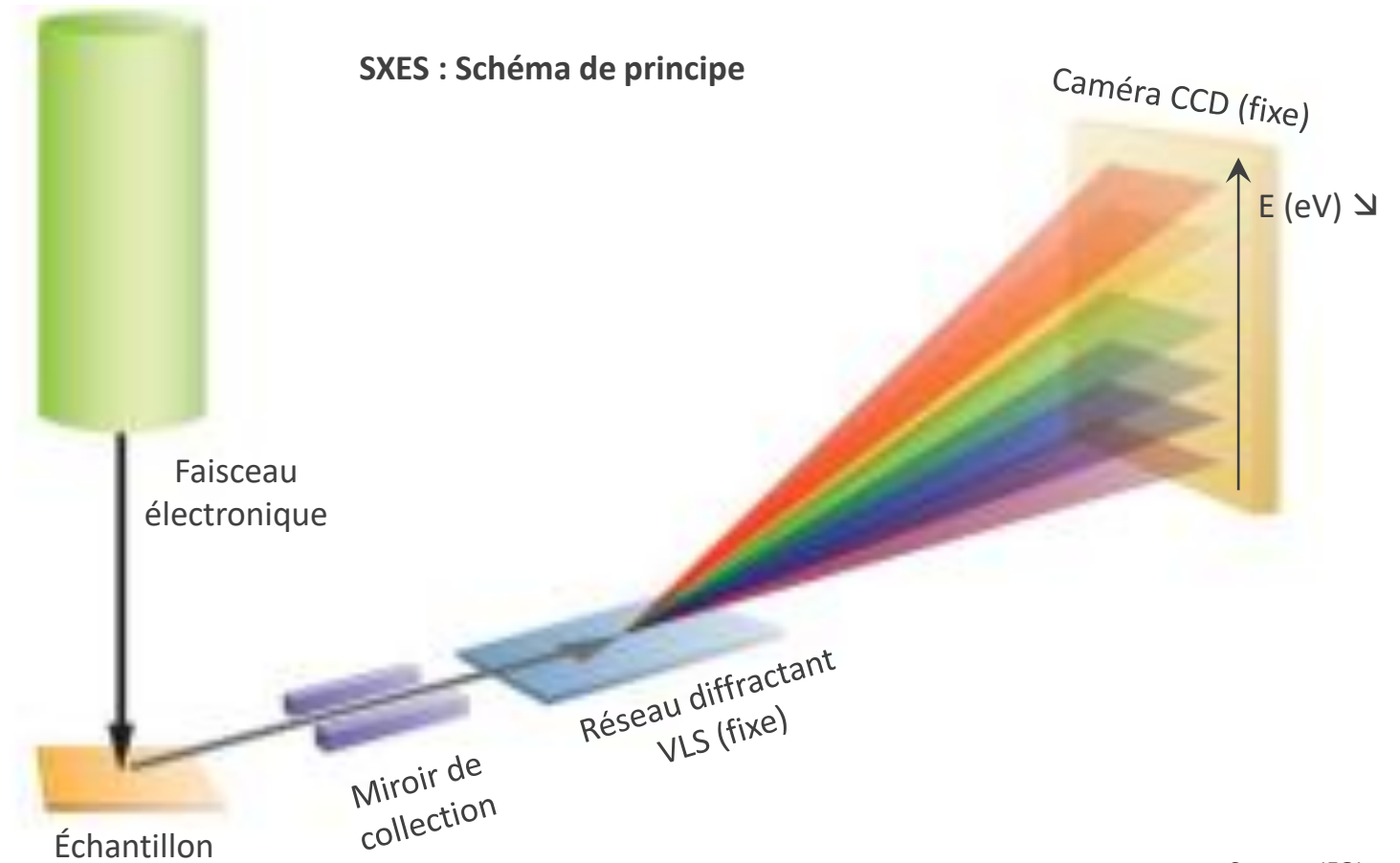
Modification chimique Borure ⇒ OxydeMise en évidence par le « shift chimique » enregistré en spectrométrie par dispersion de longueur d'onde (WDS) sur la raie B K_α selon l'environnement chimique (borure, oxyde)**Et pour aller plus loin WDS ⇔ SXES**

- Capacité de détection du Lithium
- ↗ sensibilité détection sur éléments légers
- ↗ résolution en énergie → spectroscopie





Ce détecteur n'est disponible que sur MET, MEB et Microsonde JEOL

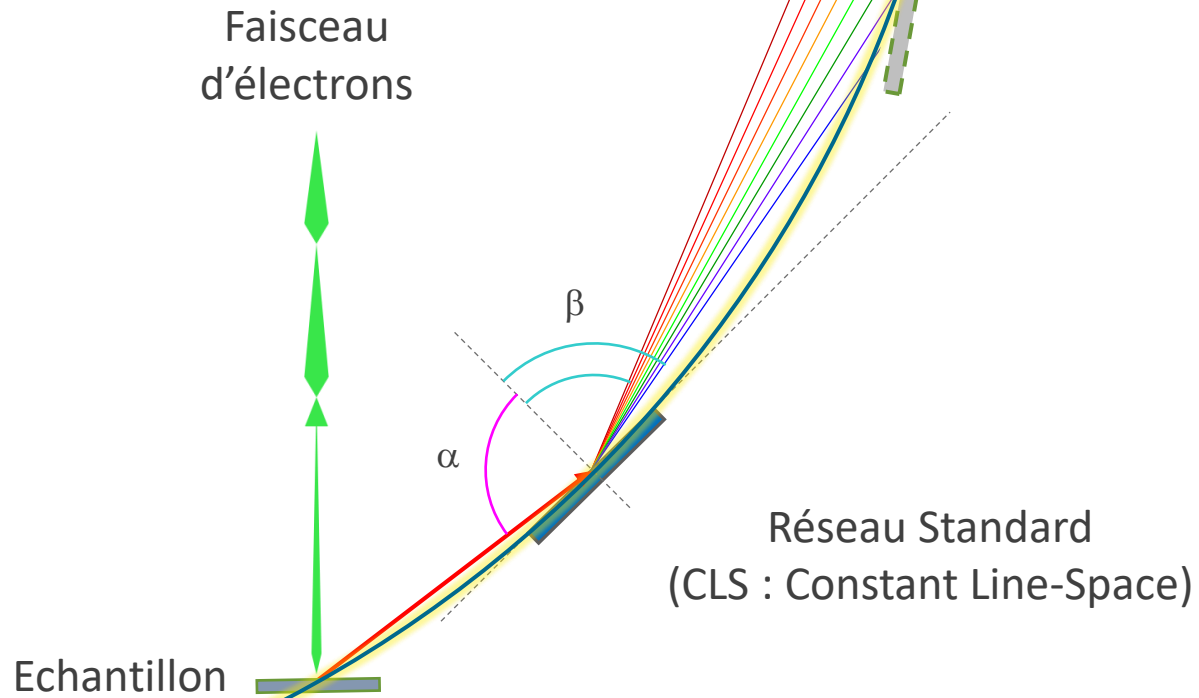


Source : JEOL

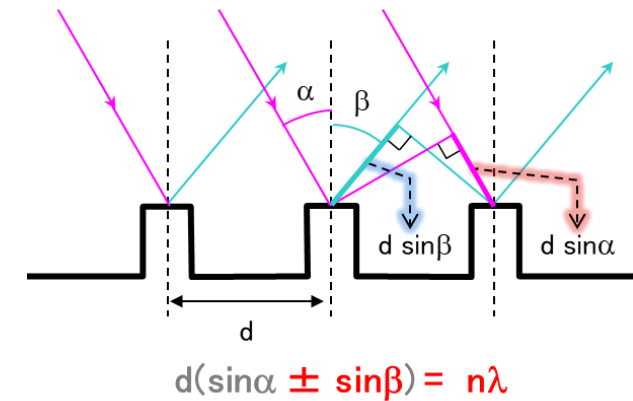
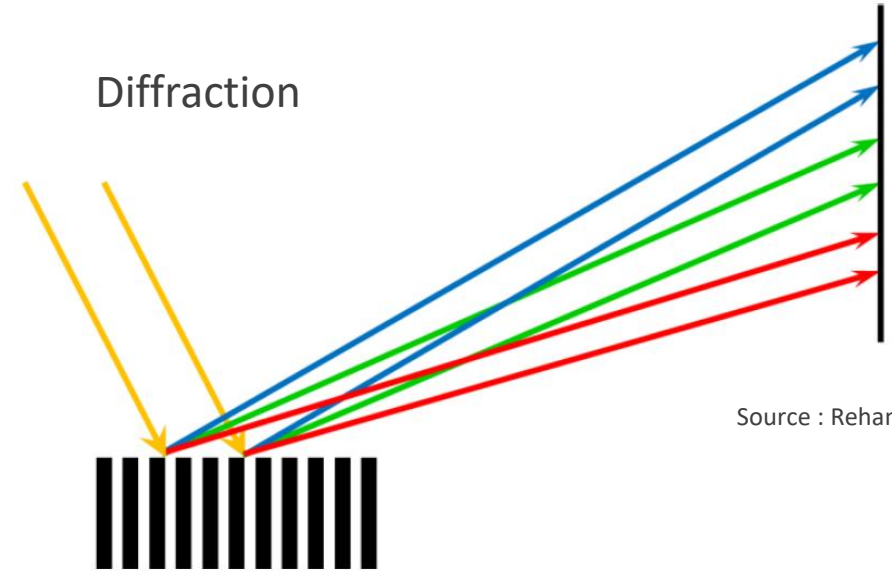
- Spectromètre à dispersion de longueur (WD-SXES)
- Sans parties mobiles
- À détection parallèle (simultanée)

SXES

Cercle de Rowland

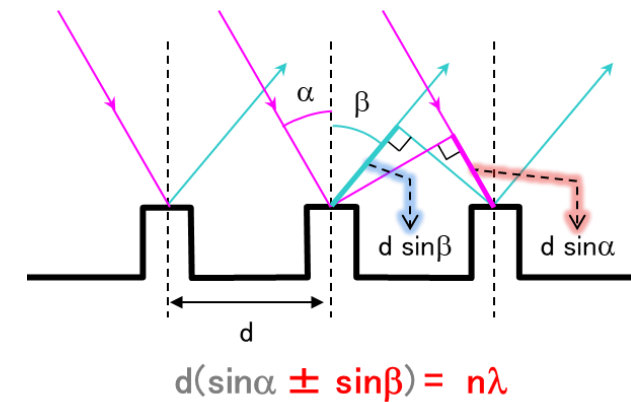
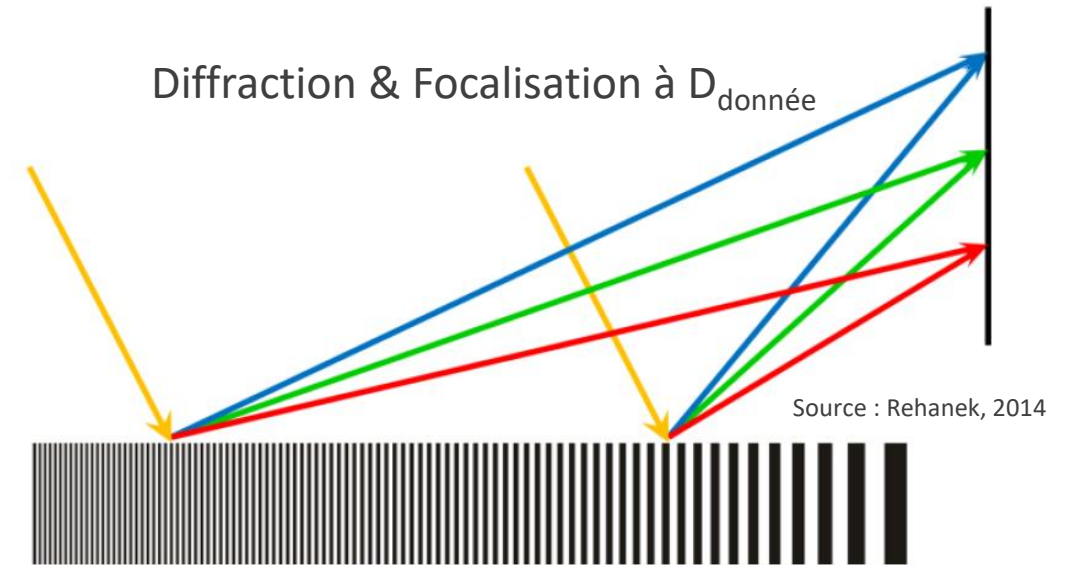
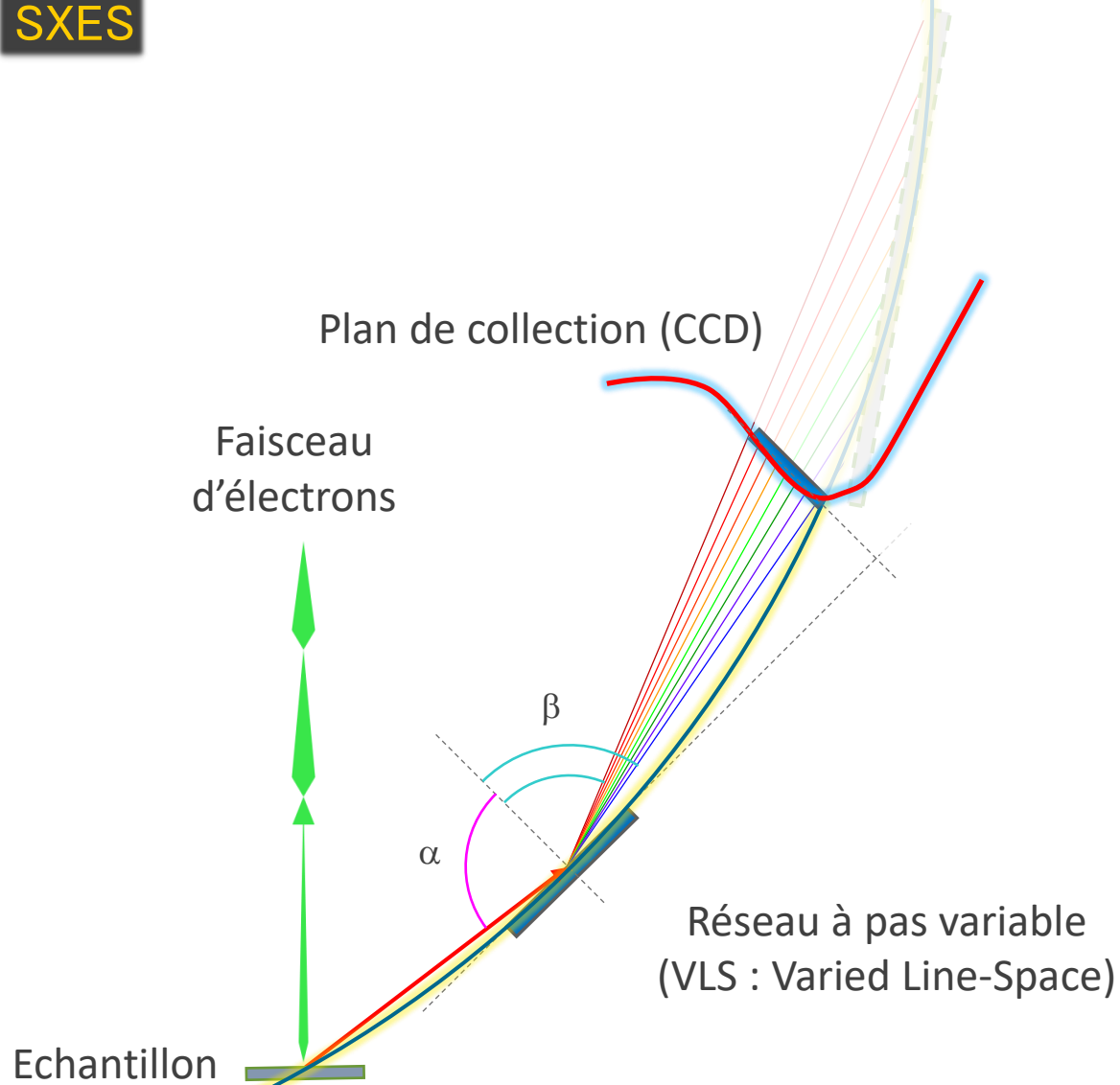


Diffraction

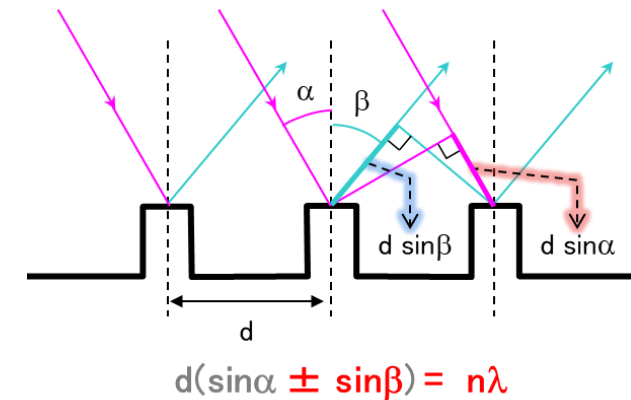
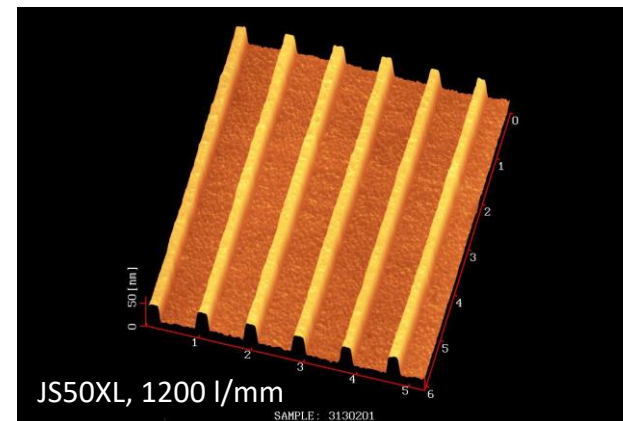
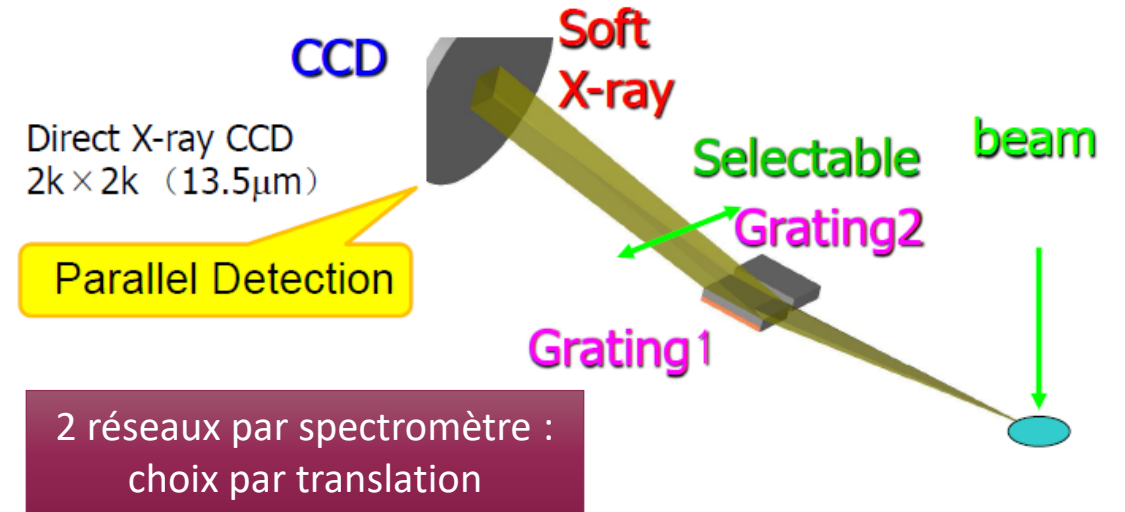
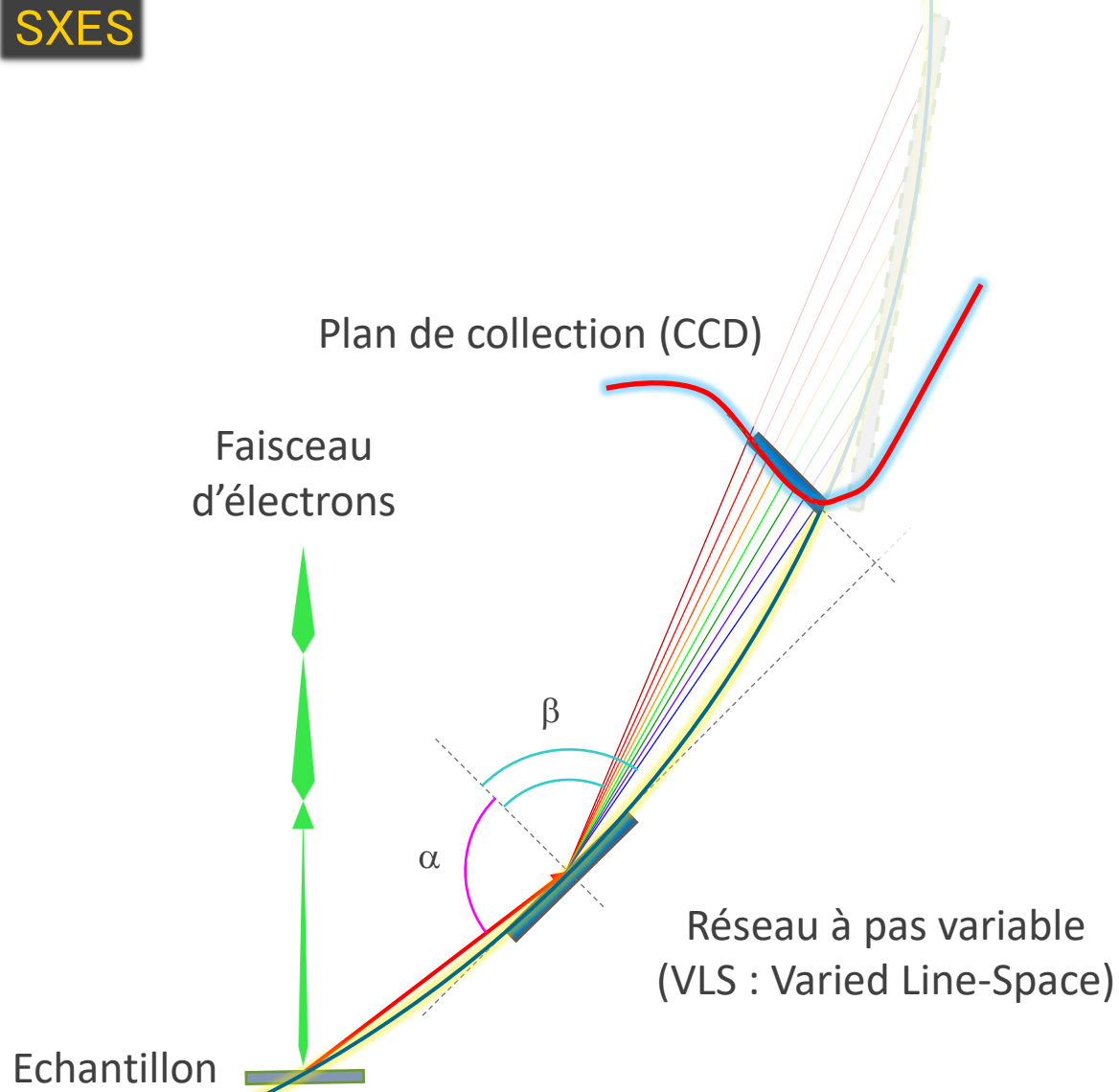


Source : JEOL

SXES



SXES



- Développement à partir de 2005 sur MET
- Développement à partir de 2008 sur MEB et Microsonde
- Commercialisation SXES-LR fin 2013
- Commercialisation SXES-ER fin 2017
- Environ 50 installés dans le monde
 - Une vingtaine au Japon
 - Une dizaine en Europe dont 2 en France
 - 5 aux USA
 - 1 en Australie
 - Le reste en Asie (Corée, Taïwan, Chine, etc.)

	SXES-ER	SXES-LR
Features	SXES, breaking down the limit of EDS.	SXES specialized for analyzing of ultra-soft X-ray region which is difficult to measure even in WDS.
Gratings	JS2000 (350 ~ 2300 eV) JS300N (100 ~ 400 eV)	JS200N (70 ~ 210 eV) JS50XL (50 ~ 170 eV)
Energy resolution	JS2000 Fe-L α FWHM ~ 5 eV JS300N Zr-M ζ FWHM ~ 1 eV	metal Al-L Fermi edge : < 0.3 eV
Main applications	Chemical bonding state analysis with L-lines of transition metals. (JS2000). Trace element analysis and chemical bonding state analysis of Be, B, C, N. (JS300N).	Li detection, which is difficult with conventional EDS, and WDS (JS50XL). Chemical bonding state analysis with Al-L, Si-L, ...etc. (JS50XL, JS200N).

Large champ d'applications (Source JEOL)

Aciers : traces B, C, N

Alliages métalliques légers, Verres : envir^t. chim. Al, Mg

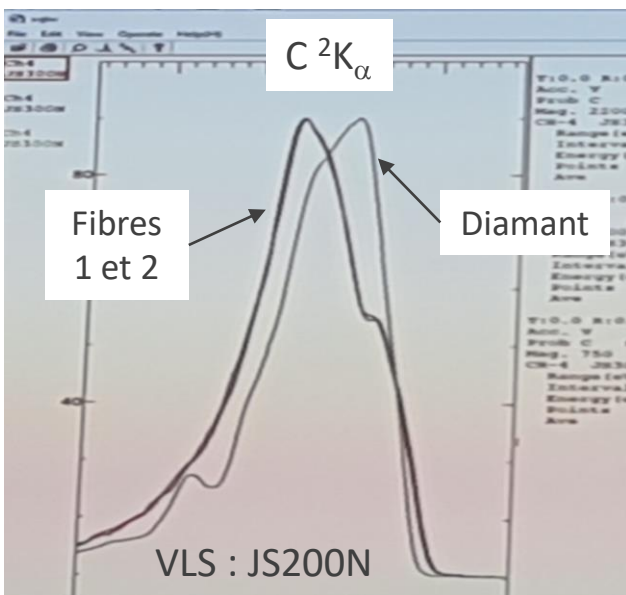
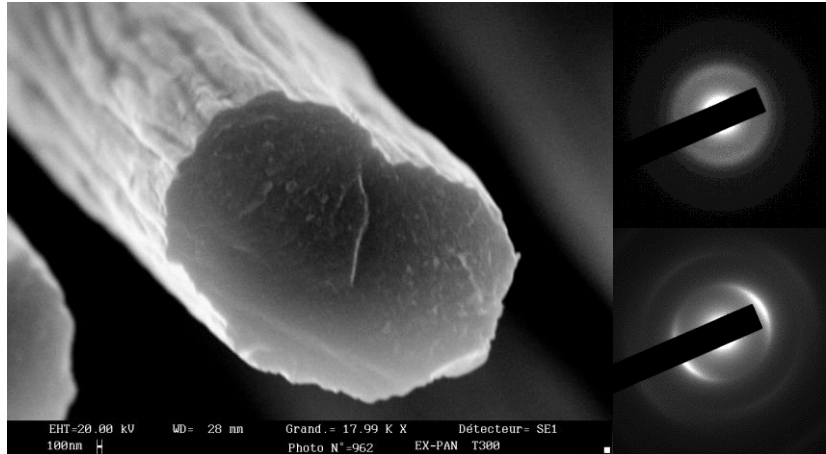
Batteries Lithium : Li métal, envir^t. chim. métaux de transition (Ni, Mn, Co

Géologie : envir^t. chim. métaux de transition

Polymères : envir^t. chim. C, N, O, F, Cl, Br, ..

Cellules électrochimiques : envir^t. chim. SiC, C, Si, trace N, Mg, GaN, Nafion...

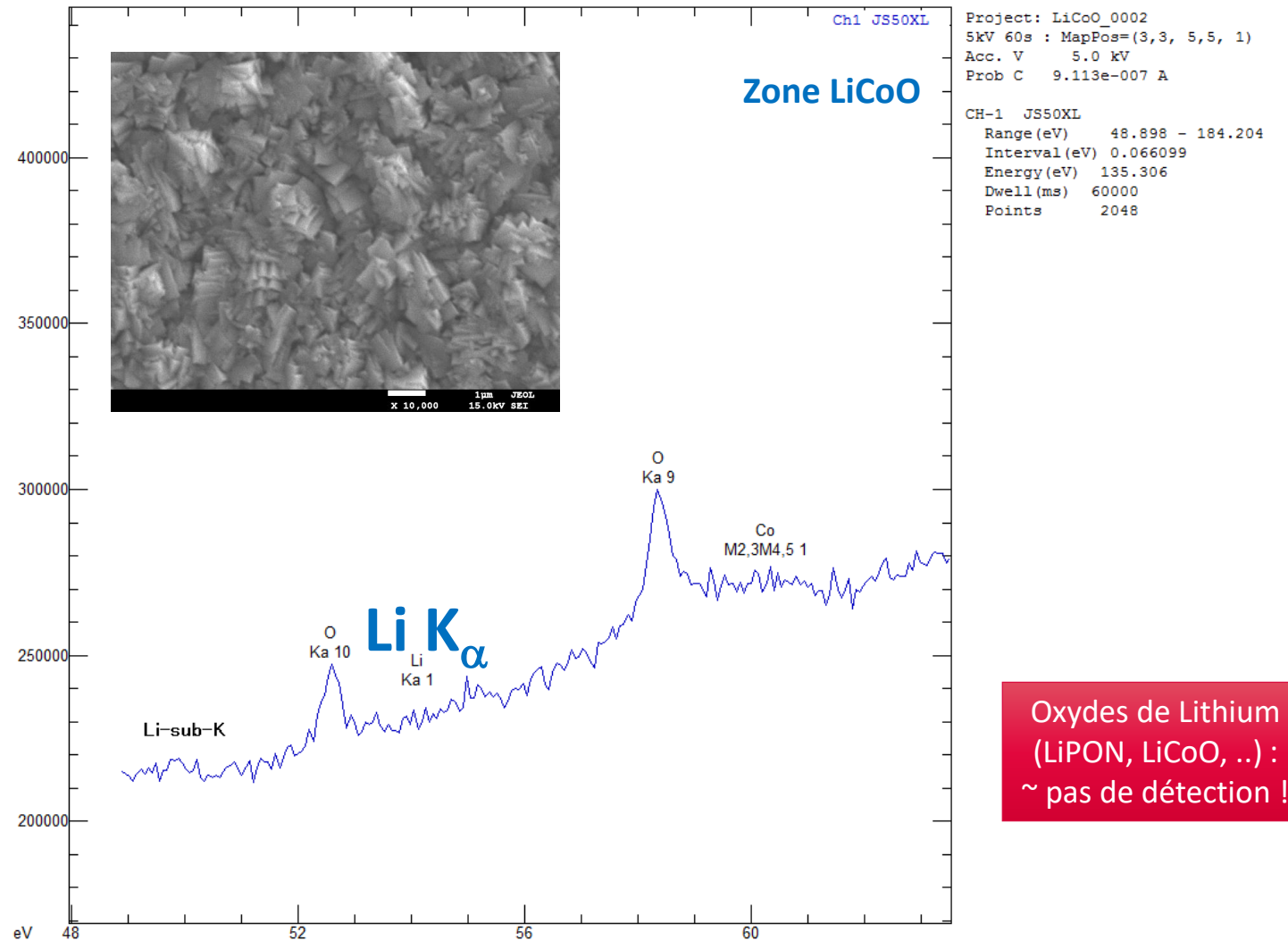
...

Fibres de Carbone \pm organisées

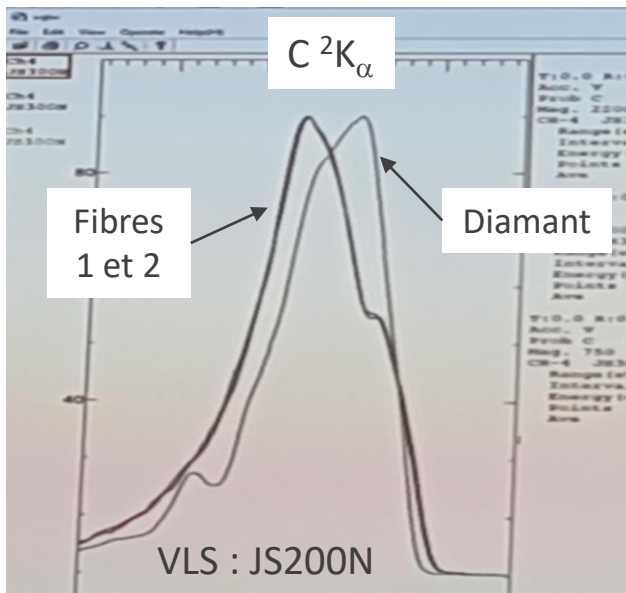
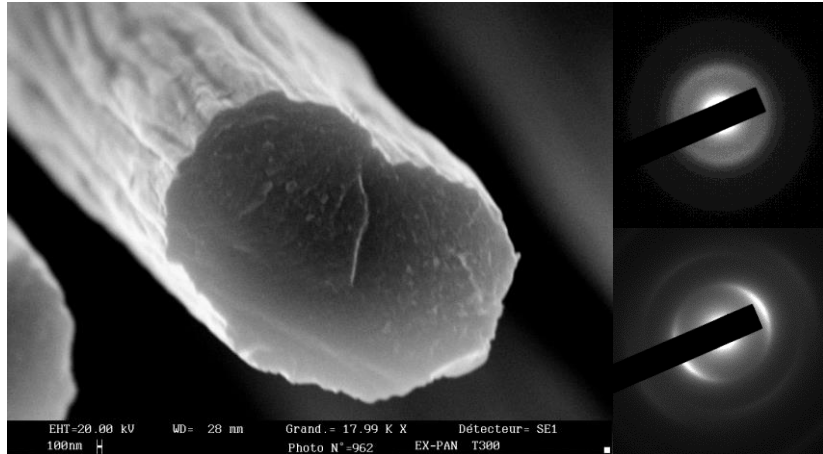
Source : Workshop SXES JEOL 2019

 μ Batterie Li

VLS : JS50XL



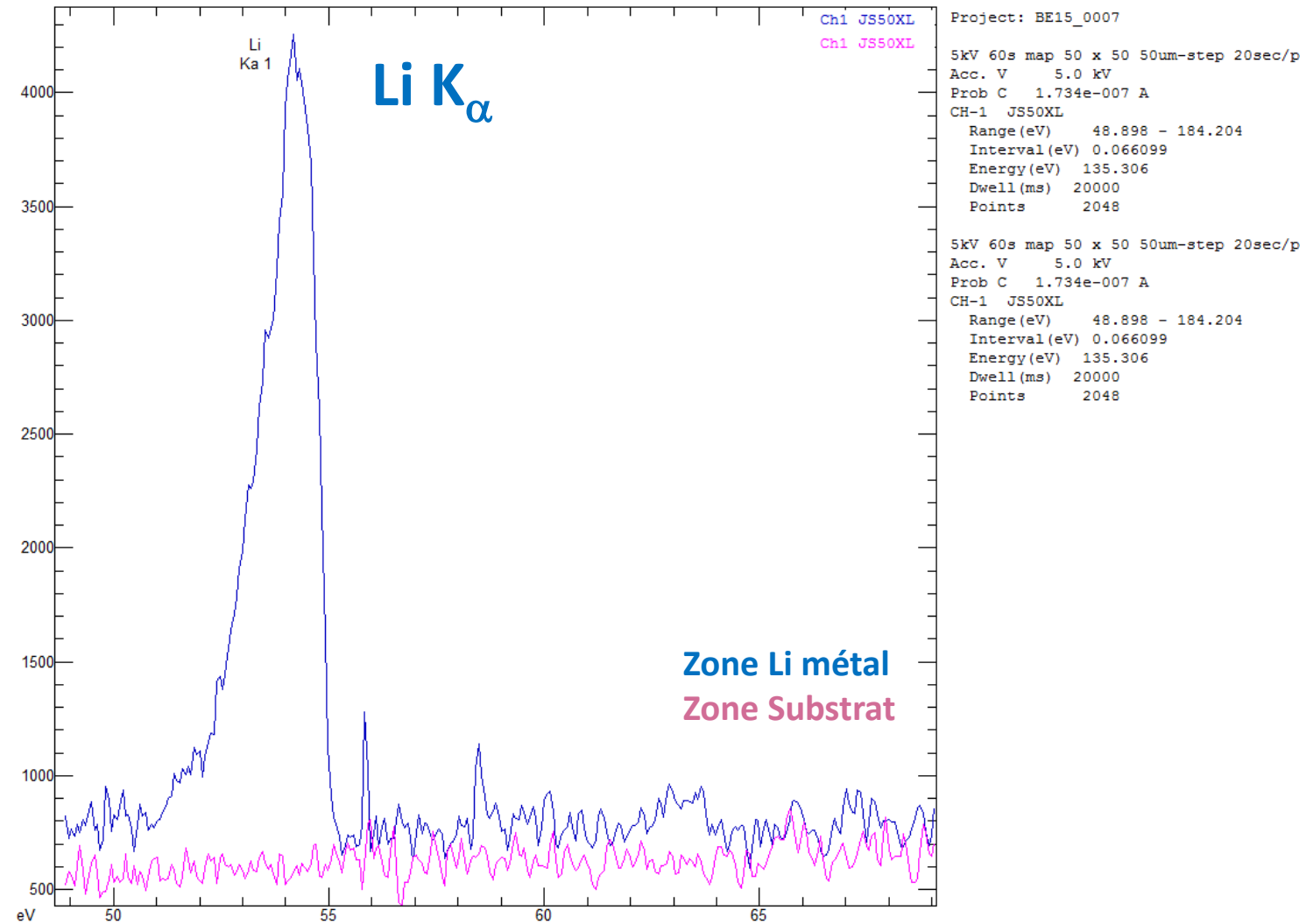
Oxydes de Lithium
(LiPON, LiCoO, ..) :
~ pas de détection !

Fibres de Carbone \pm organisées

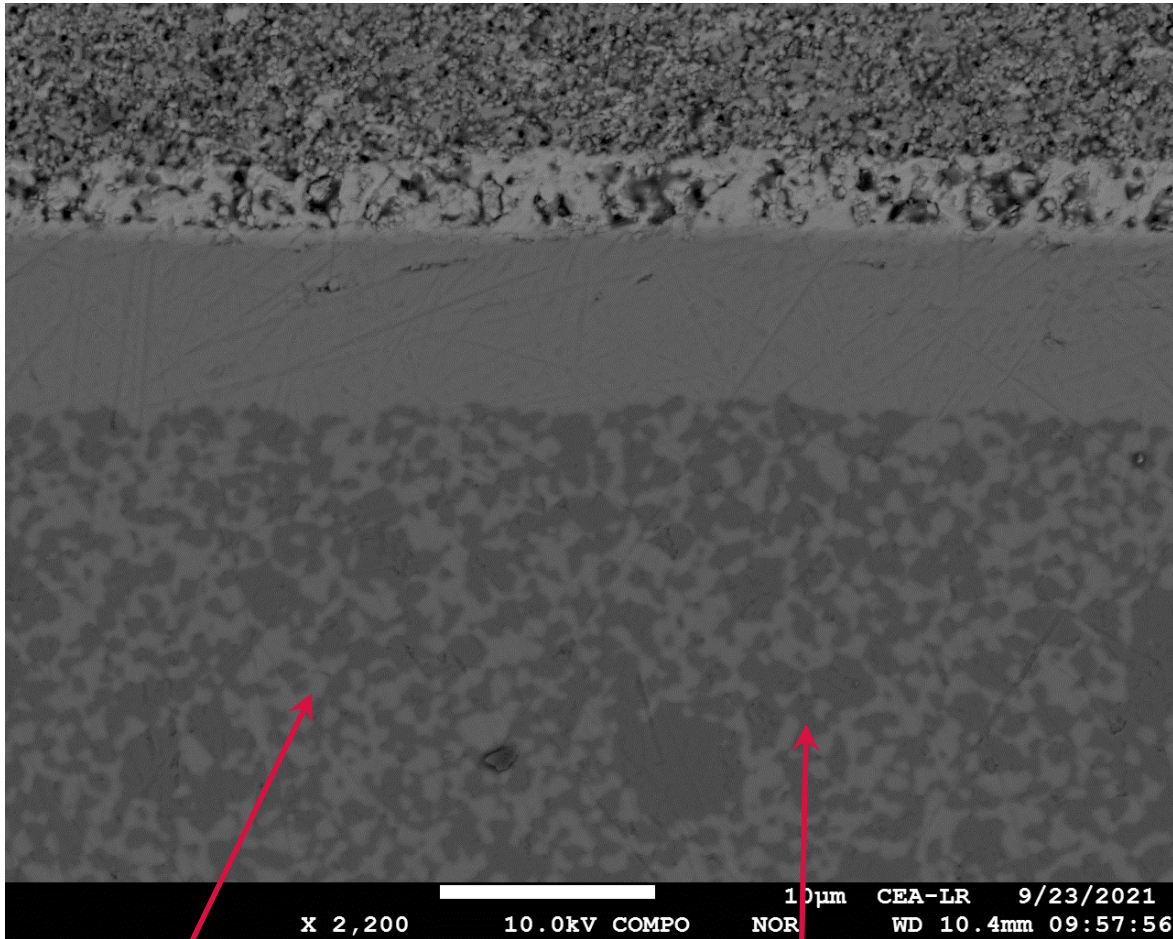
Source : Workshop SXES JEOL 2019

 μ Batterie Li

VLS : JS50XL

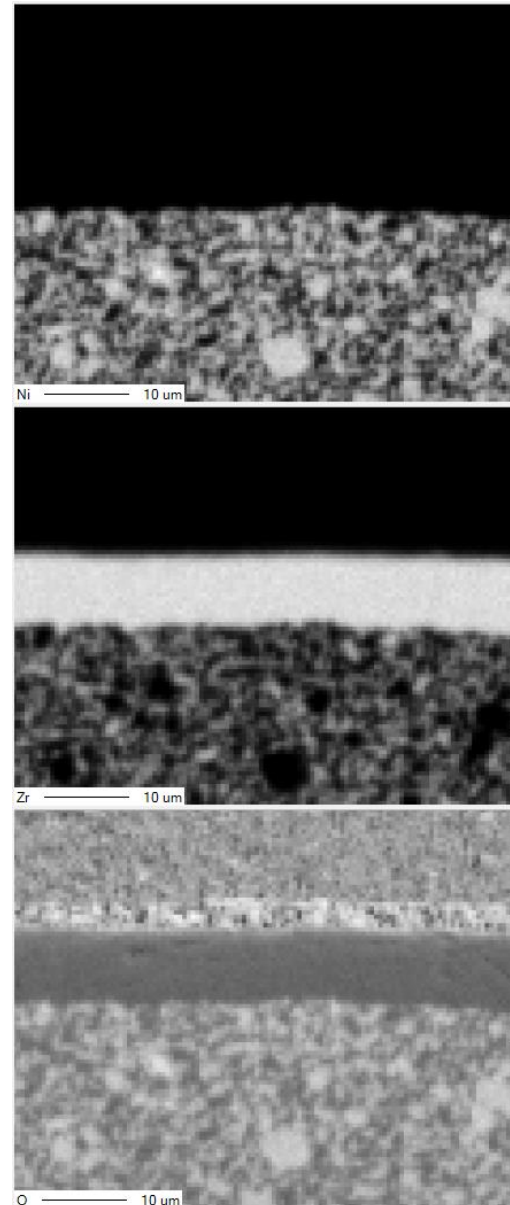


Ex. cellules SOFC



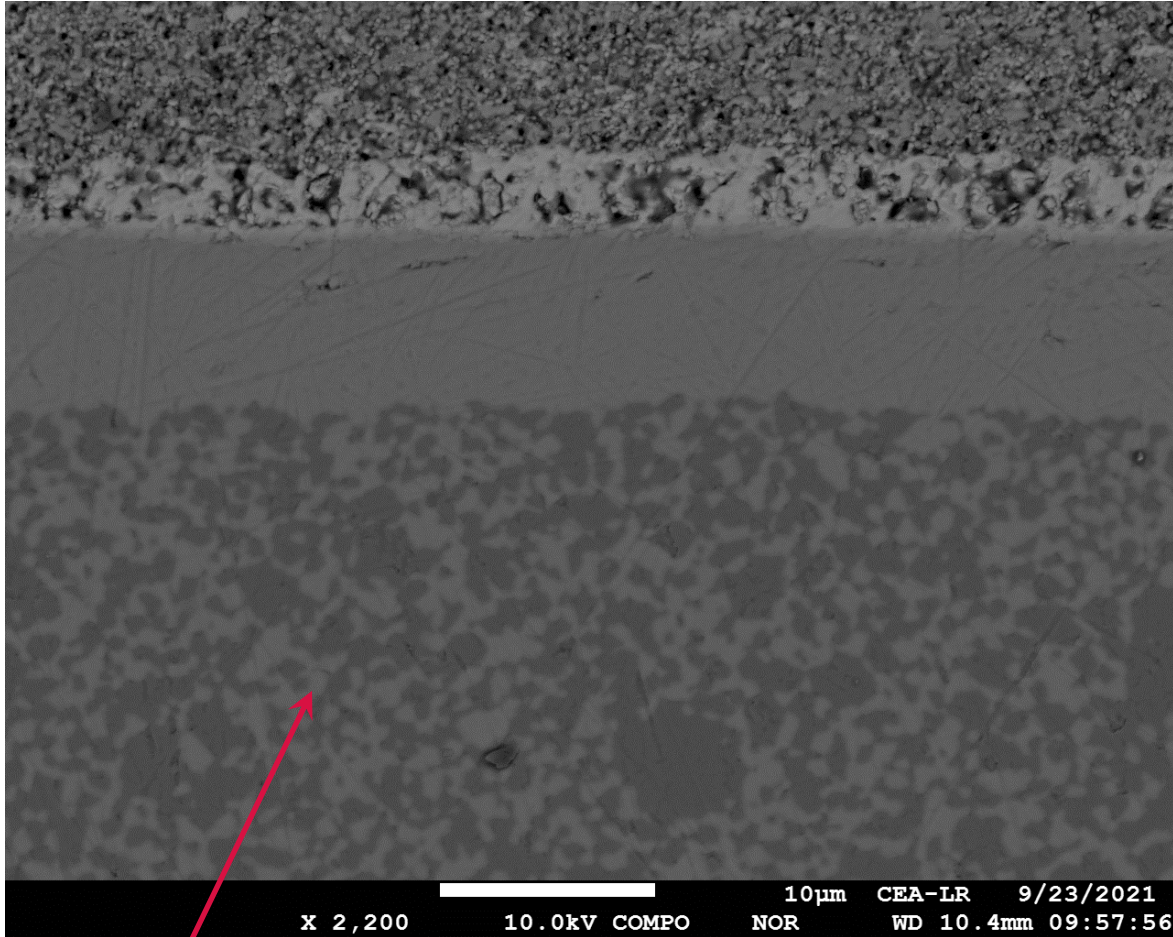
YSZ
(clair)

NiO
(sombre)

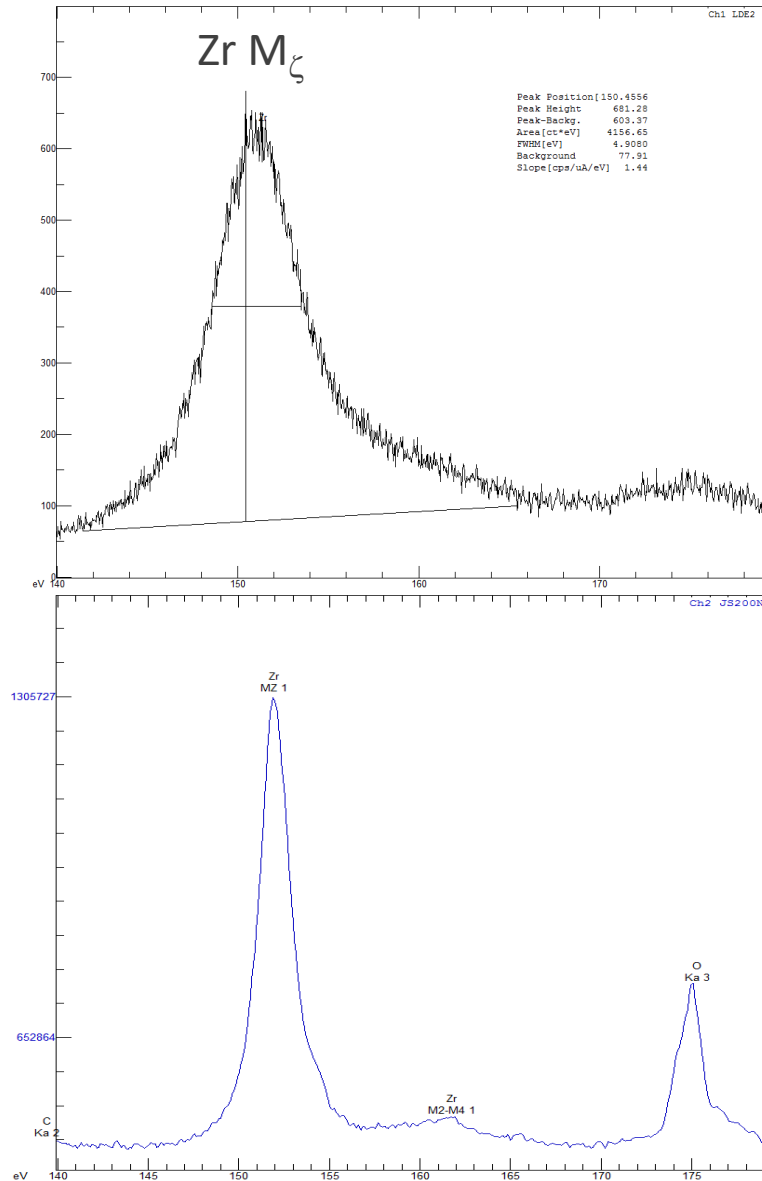
Ni K_{α} Zr L_{α} O K_{α}

Est-ce possible d'améliorer
la résolution spatiale ?

Ex. cellules SOFC



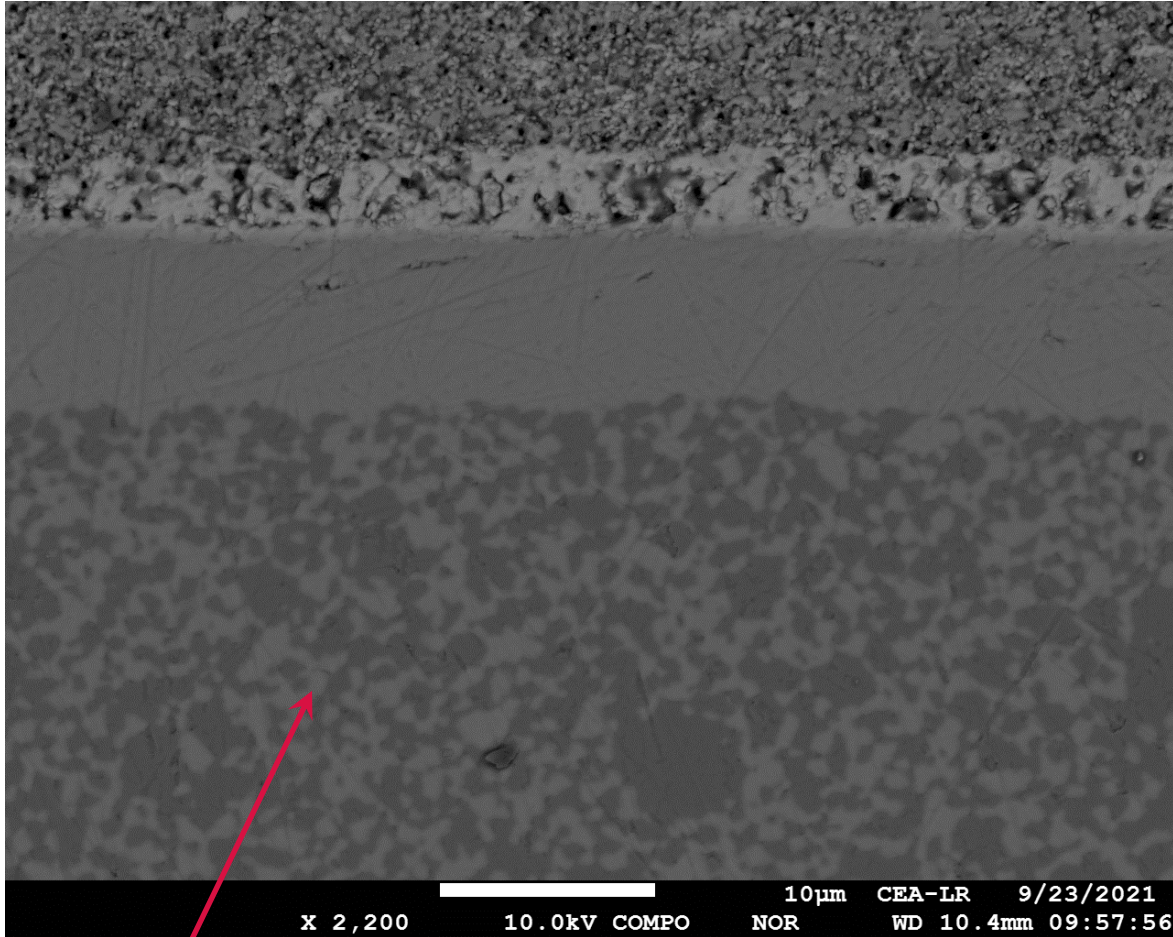
YSZ
(clair)



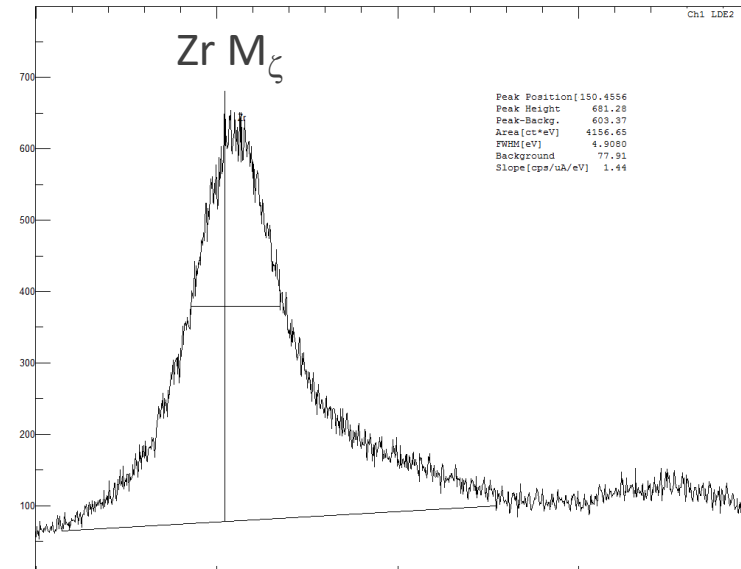
WDS – Cristal Multicouche
 LDE2 (2d = 60 Å)
 Zr M ζ : 151 eV
 ΔE : 4,9 eV

WDS – SXES-LR
 VLS : JS200N
 Zr M ζ : 151 eV
 ΔE : 2 eV

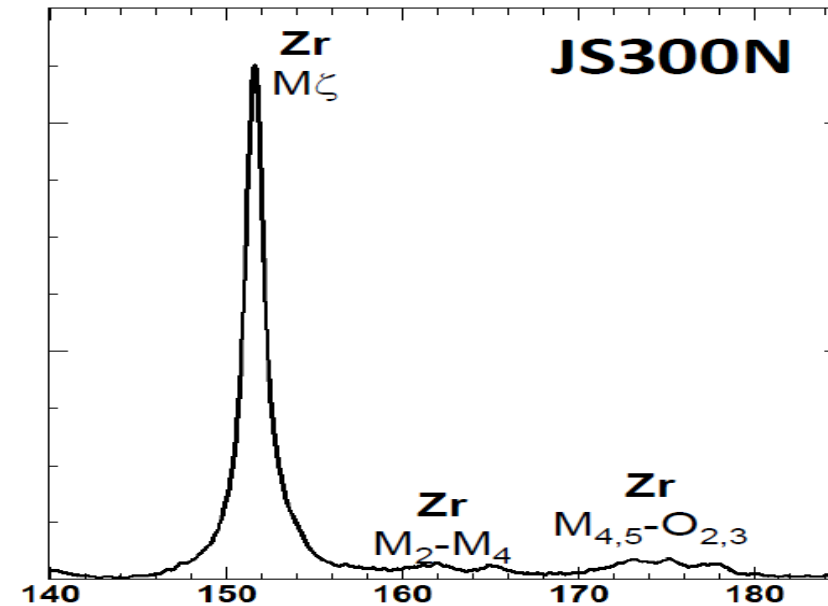
Ex. cellules SOFC



YSZ
(clair)

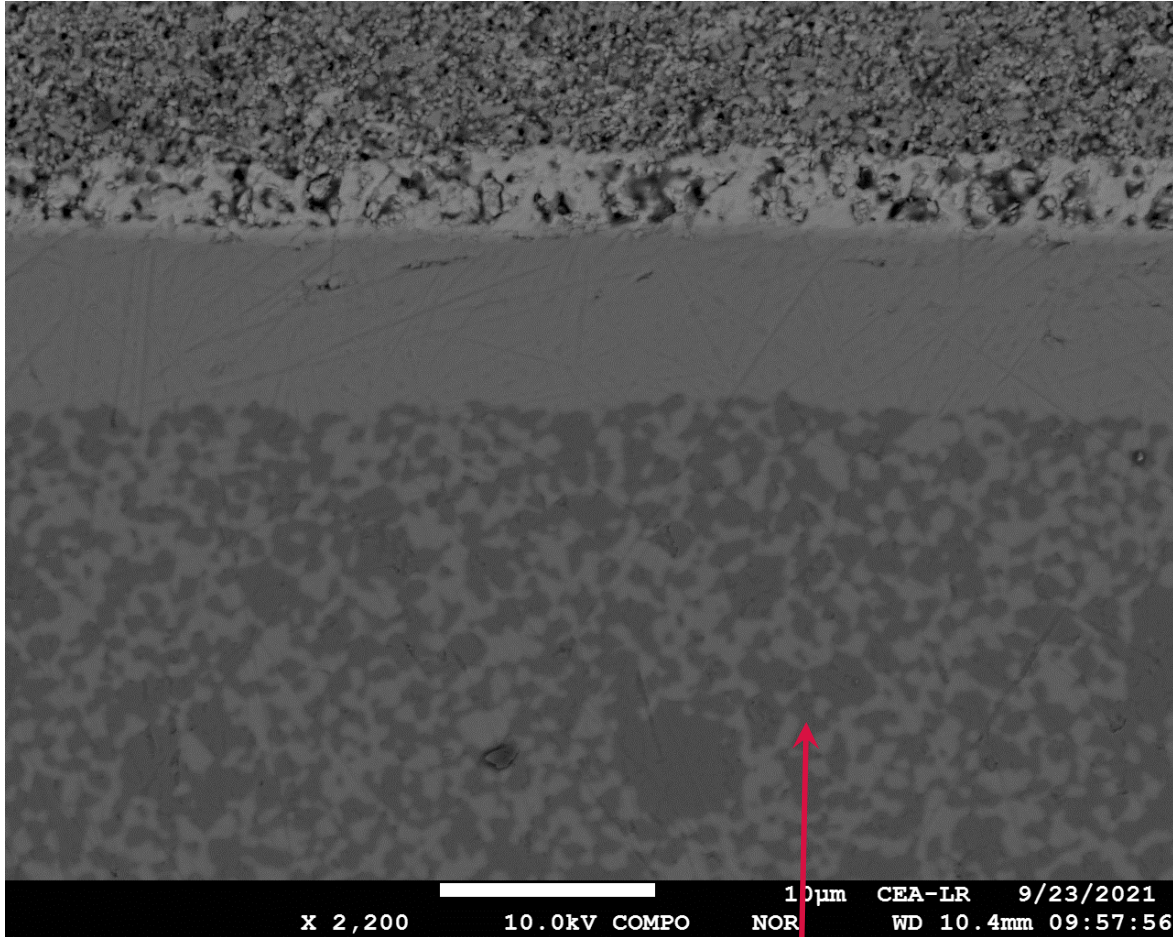


WDS – Cristal Multicouche
 LDE2 (2d = 60 Å)
 Zr M_{ζ} : 151 eV
 ΔE : 4,9 eV

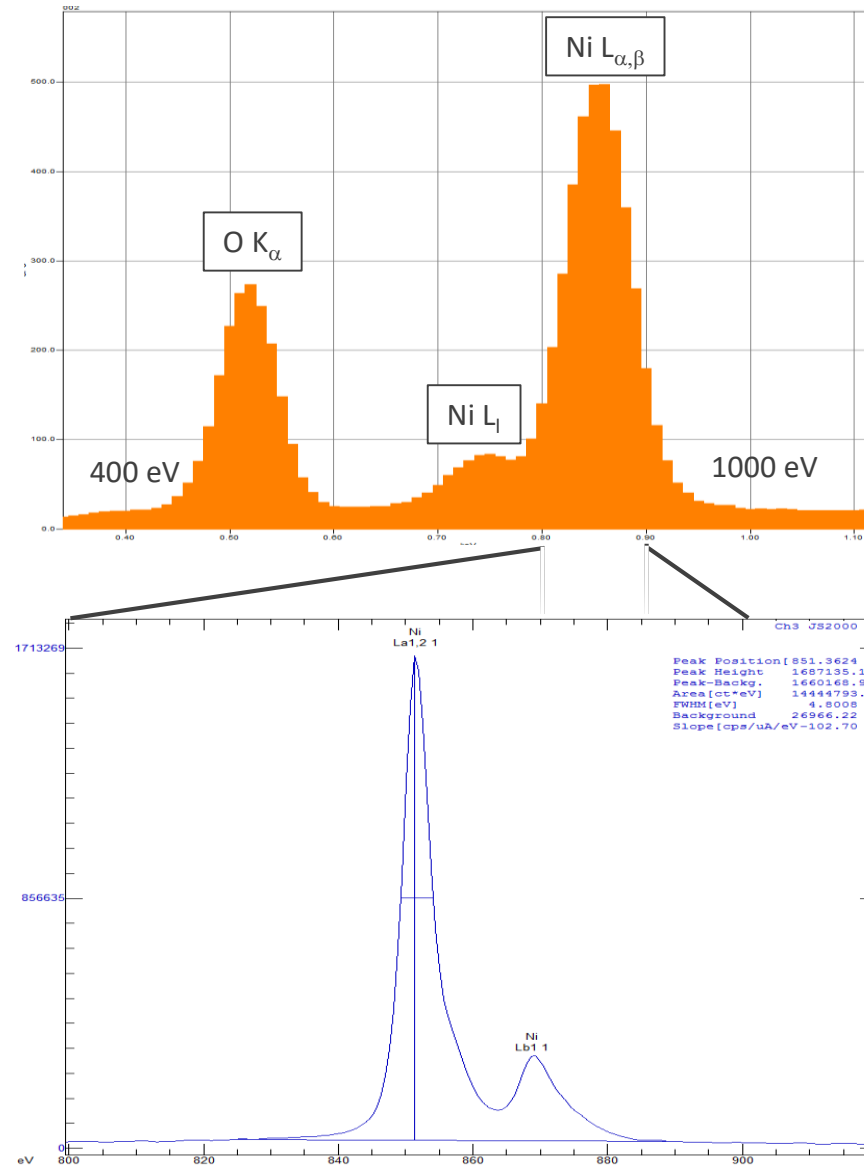


WDS – SXES-ER
 VLS : JS300N
 Zr M_{ζ} : 151 eV
 ΔE : 1 eV

Ex. cellules SOFC



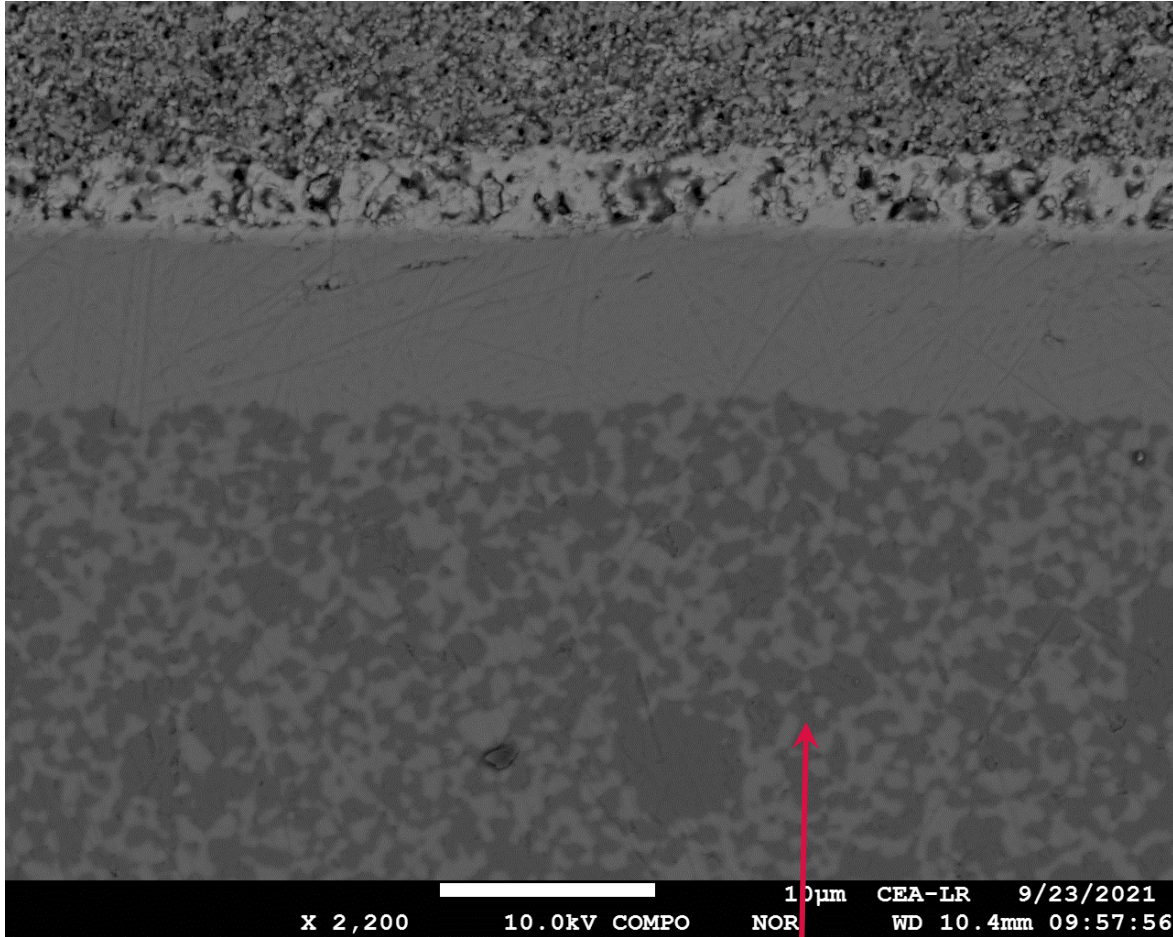
NiO
(sombre)



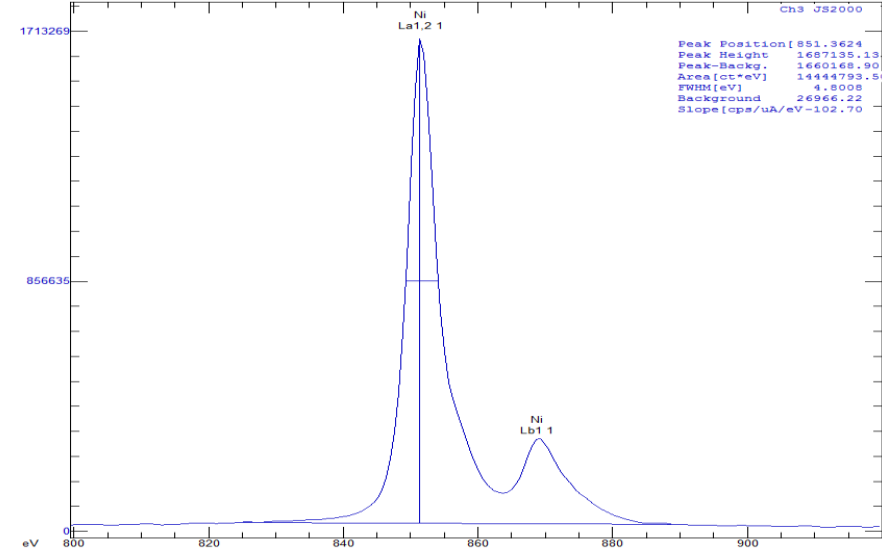
EDS
O K_{α} et Ni $L_{\alpha,\beta}$

WDS – SXES-ER
VLS : JS2000
Ni L_{α} : 849 eV
 ΔE : 4,8 eV

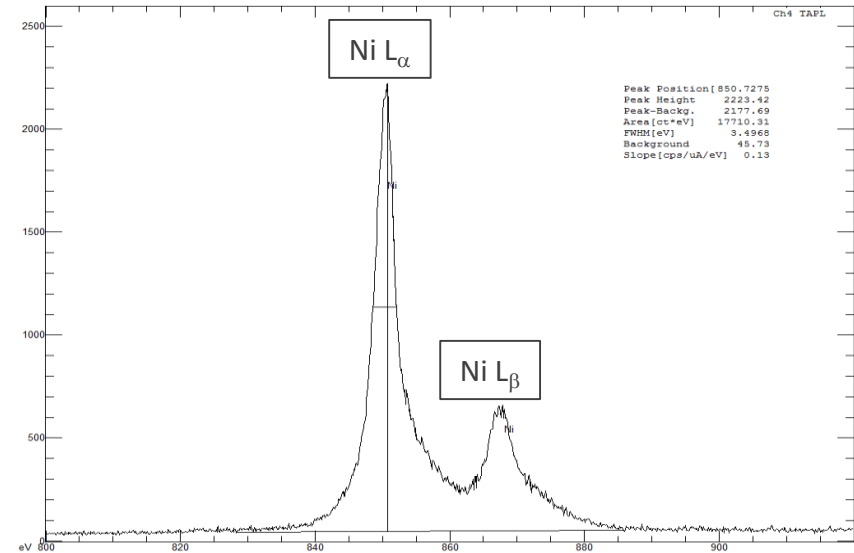
Ex. cellules SOFC



NiO
(sombre)



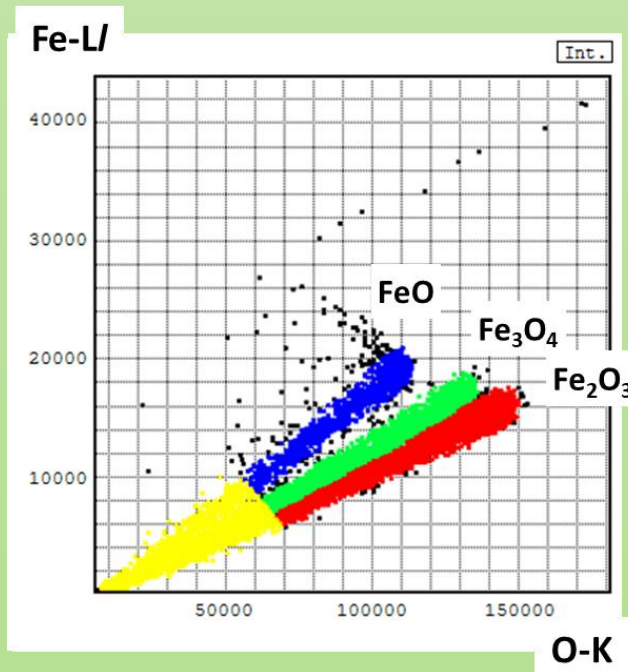
WDS – SXES-ER
VLS : JS2000
Ni L_{α} : 849 eV
 ΔE : 4,8 eV



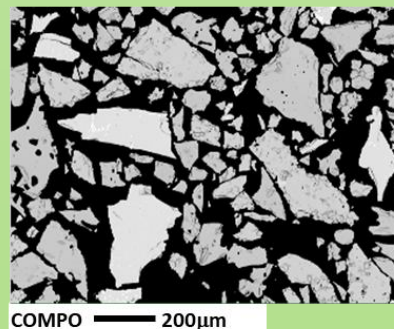
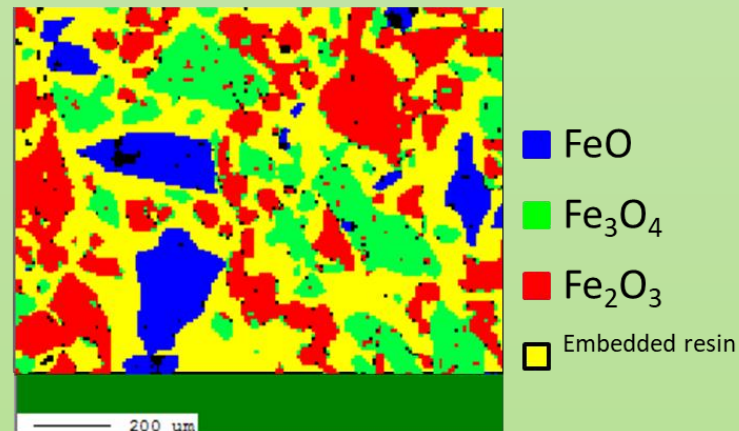
WDS – Cristal TAPL
 $2d = 25,8 \text{ \AA}$
Ni L_{α} : 849 eV
 ΔE : 3,5 eV

Iron oxides phase map has made by [Fe-L]/[O-K] scatter diagram.

[Fe-L] / [O-K] scatter diagram

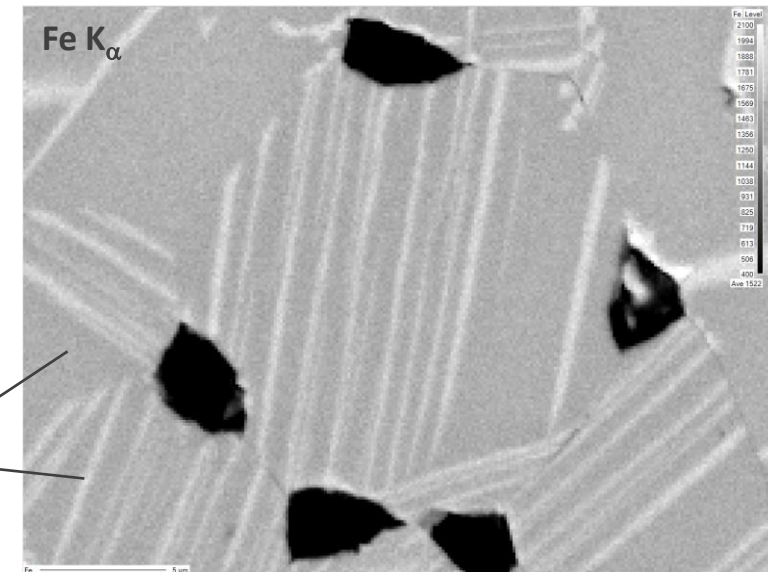
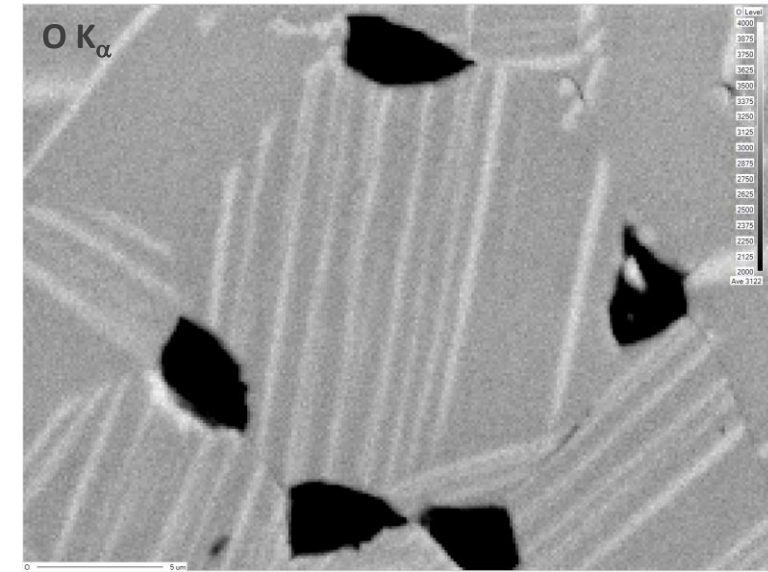
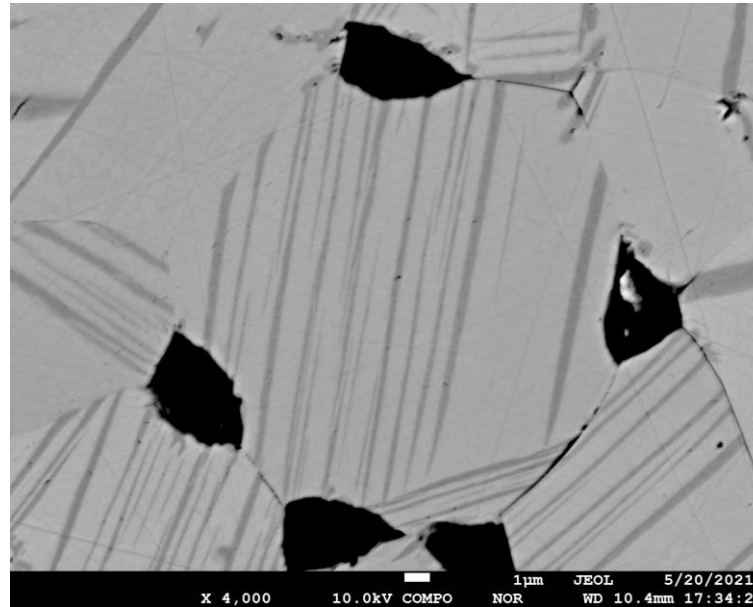
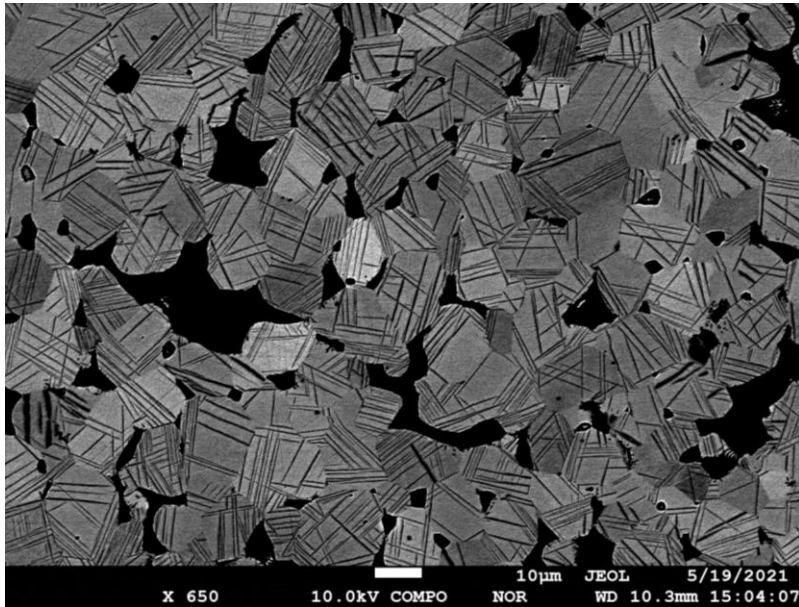


Chemical state mapping of Iron oxide.



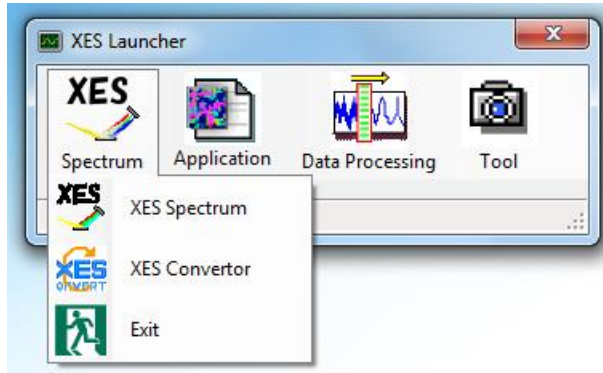
SXES-ER
Réseau JS2000

Spectroscopie raies Fe L

Mélanges Fe_3O_4 / Fe_2O_3 

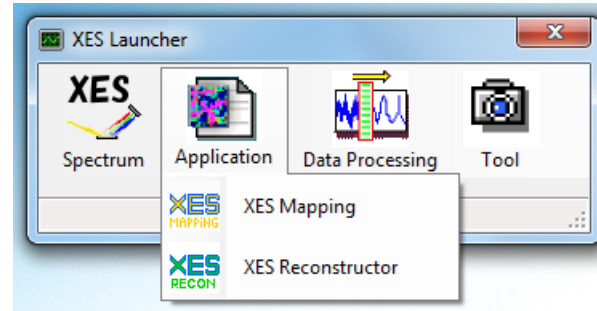
Accessible par SXES ? (Cf 2022..)

$\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+} ??$



Acquisition BdF

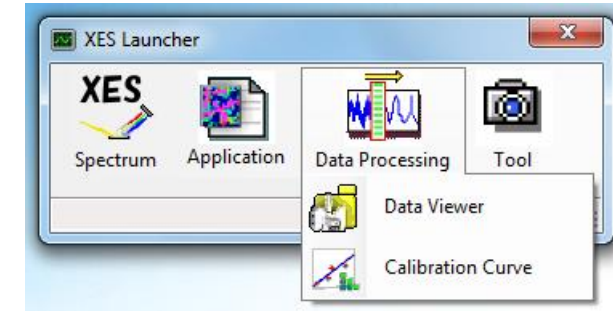
(en 2 temps ... CCD → eV)



Spectre Qualitatif

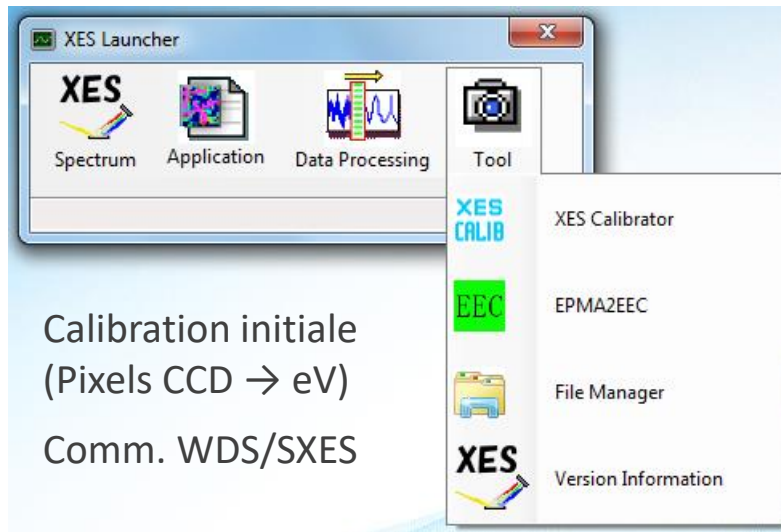
Cartographie et Profils (ROI)

Post-traitement (ROI)



Visualisation : Spectres, Cartographies, profils

Analyse Quanti (« Calibration Curve »)



Calibration initiale
(Pixels CCD → eV)

Comm. WDS/SXES

☺ **Analyses Qualitatives : Ponctuelle – Profil - Cartographie**

☺ **Procédures acquisitions « guidées »**

☹ **Non intégré au logiciel principal WDS/EDS**

☹ **Analyse quantitative par « Calibration Curve »**

X. Llovet et al. dans *"Progress in Materials Science 116 (2021)"*, 90 pages, 499 références !

Progress in Materials Science 116 (2021) 100673

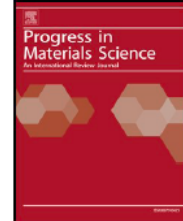


ELSEVIER

Contents lists available at [ScienceDirect](https://www.sciencedirect.com)

Progress in Materials Science

journal homepage: www.elsevier.com/locate/pmatsci



Electron probe microanalysis: A review of recent developments and applications in materials science and engineering



Xavier Llovet^a, Aurélien Moy^b, Philippe T. Pinard^c, John H. Fournelle^{b,*}

^a Scientific and Technological Centers, Universitat de Barcelona, Barcelona, Spain

^b Department of Geoscience, University of Wisconsin, Madison, WI 53706, USA

^c Oxford Instruments NanoAnalysis, High Wycombe, United Kingdom

WDS à cristaux

2.12.2. *New WDS crystals*

WDS à réseaux

2.12.3. *Parallel optics WDS*

EDS sans fenêtre

2.12.4. *Soft X-ray emission spectrometer / R.Z.P.*

2.12.5. *Windowless EDS*

- ✓ [Electron probe microanalysis: A review of recent developments and applications in materials science and engineering](#)
 - 1 Introduction
 - > 2 Materials analysis by EPMA. Principles and conventional methods
 - > 3 Applications in material science
 - 4 Conclusions
 - Declaration of Competing Interest
 - Acknowledgements
 - Appendix A Terminology
 - Appendix B Guidelines for reporting EPMA results
 - > Appendix C Further caveats of conventional EPMA methods
 - References

Multicouches gravés

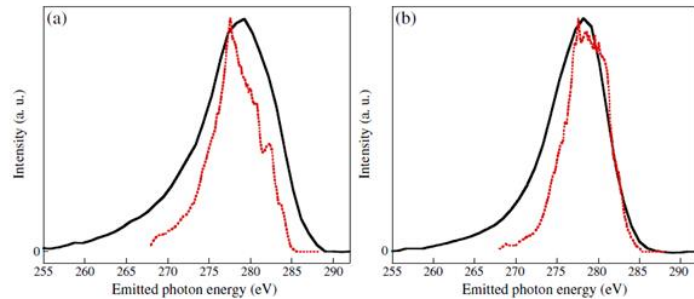


Figure 6. Comparison of the C K emission bands of graphite (a) and boron carbide (b) obtained with the EM (solid line) set up in the curved-crystal spectrometer and with a grating spectrometer^[23] (dotted line).

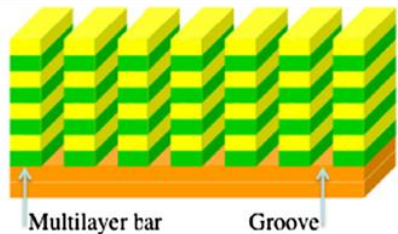


Figure 1. Scheme of a multilayer grating. The multilayer period is the sum of the thicknesses of the absorbing (yellow) and of the spacer (green) layers. The grating period is the sum of the widths of the multilayer bar and of the groove.

P. Jonnard et al., X-Ray Spectrom. 2012, 41, 308–312

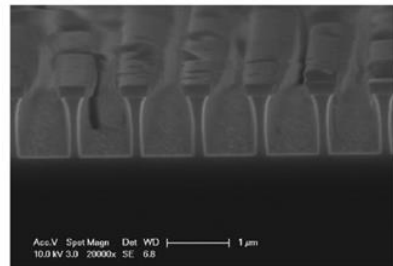
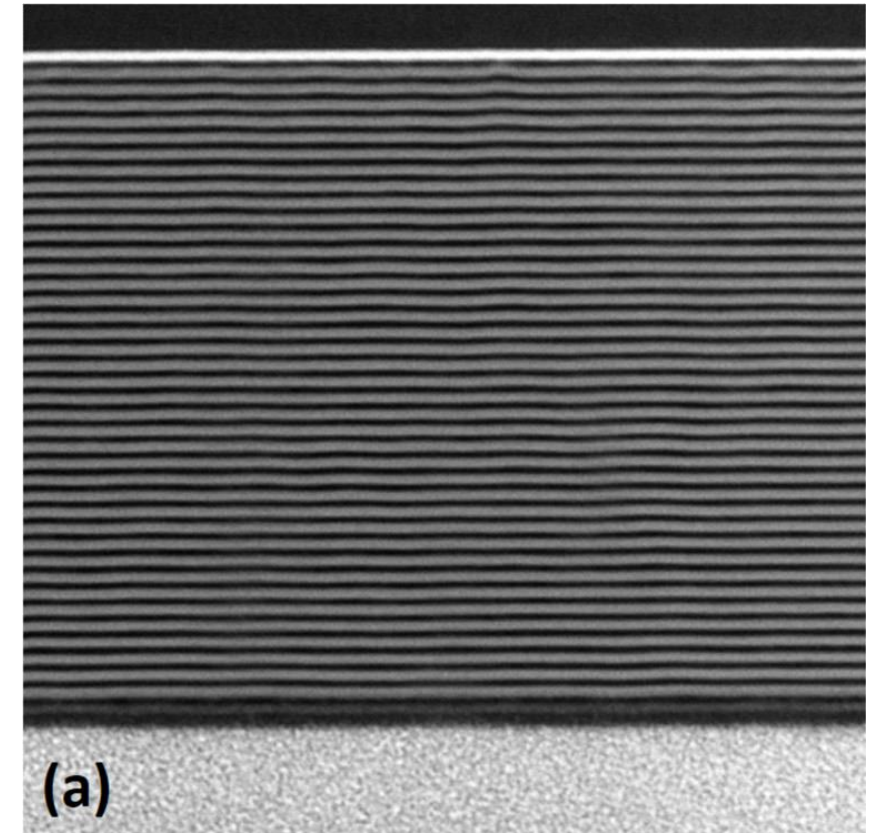


Figure 2. Scanning electron microscopy image of the etched multilayer.

Multicouches optimisé pour N K_α

Bicouches Sc/Cr → Sc/Mg → Quadricouche Sc/Co/Mg/Co

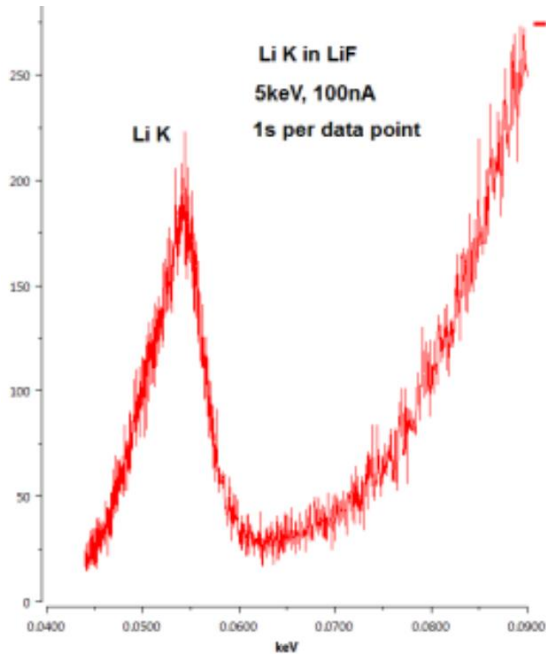
Période
~ 6,6 nm



P. Jonnard et al., Appl. Phys. Lett. 91, 234104, 2007

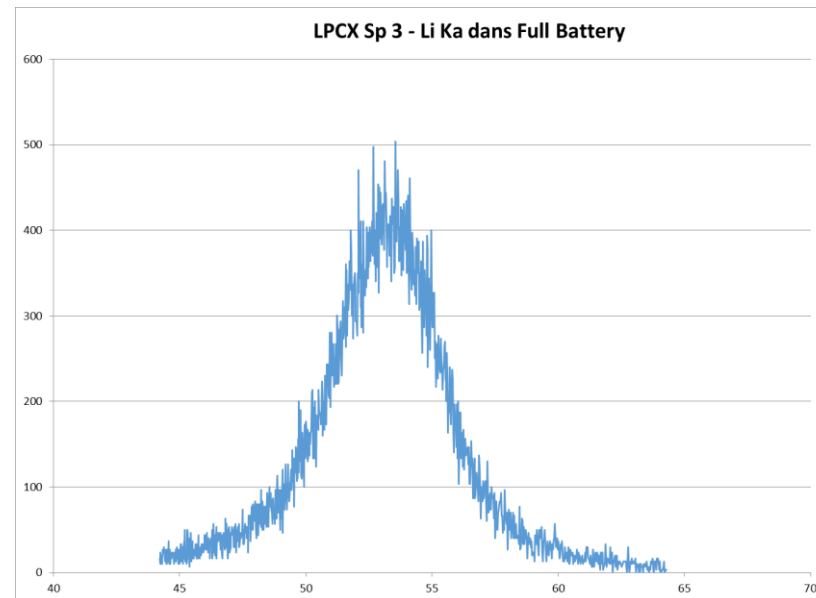
P. Jonnard et al., J. Appl. Phys. 126, 195301, 2019

Robbes et al. [400] presented lithium measurements performed on a sample of LiF and on Li₃Al₅Cu (i.e., 9.5 wt% Li) samples using a specially developed electron microprobe-WDS crystal. The diffracting crystal specifications were not specified and, to the authors' knowledge, no further information is available regarding this analysis of Li by Rowland Circle WDS.



[400] : Conférence Goldschmidt 2017 – Lithium detection by WD X-Ray Spectrometry in an EPMA

Source : CEA/LR, 2016



PROJET ANR SQLX

→ Multicouche Be/Si/Al : 2d = 29 nm → [40-75 eV] (*)

(*) : Periodic Multilayer for X-ray Spectroscopy in the Li K Range, A. Giglia et al., Appl. Sci., 2021, 11, 6385

⇒ utilisation de la diffraction par un réseau 2D à pas variable appelé "reflective zone plate« (RZP)

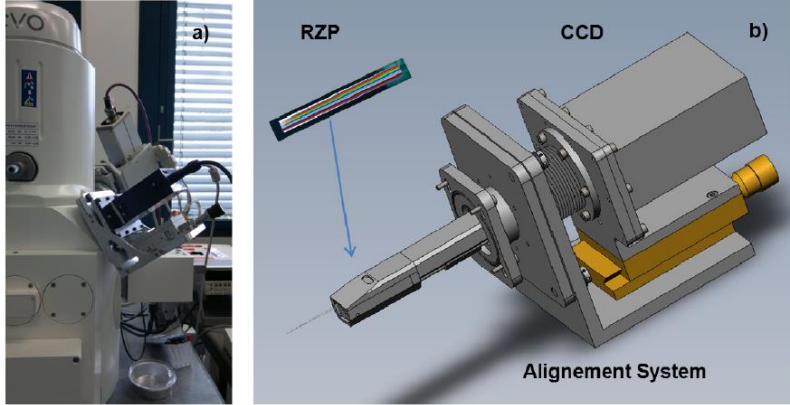


Fig. 2. (a) Photograph of a newly constructed WDX instrument attached to a scanning electron microscope of Zeiss-EVO 40; (b) schematic figure of the WDS design

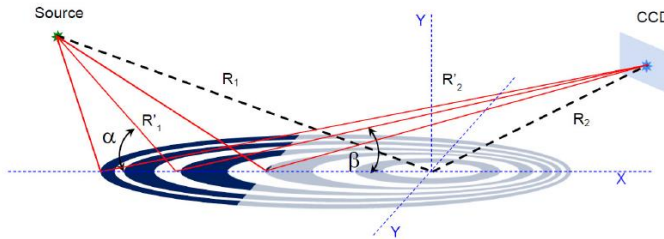


Fig. 1. Layout of an off-axis reflection zone plate and explanation of the corresponding parameters (see text).

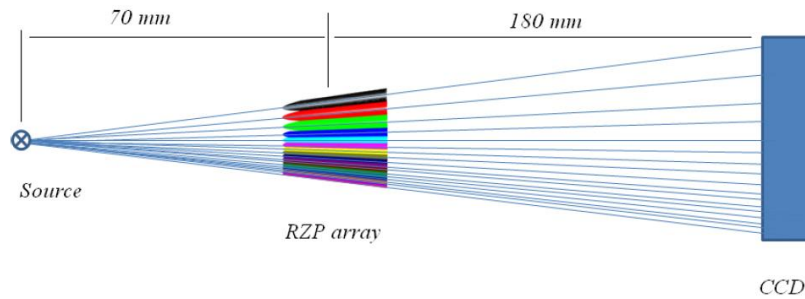
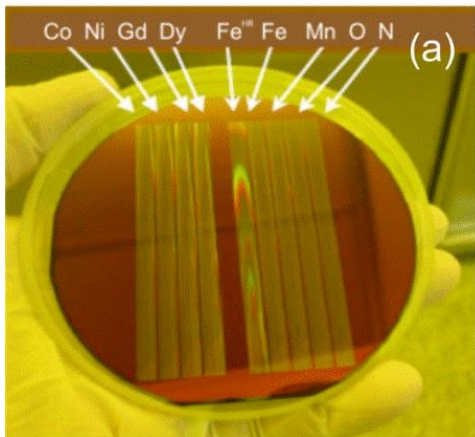


Fig. 3. Top view schematics of the parallel diffraction spectrometer designed for the energy range (54–1116 eV). A schematic showing nine RZPs placed on the same substrate. The sagittal CCD size is 27 mm.

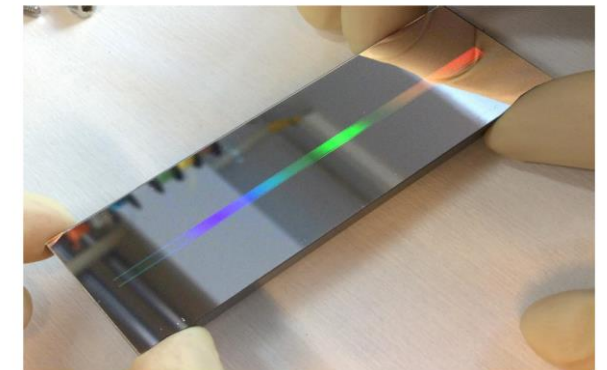


« Array » de 9 RZP
[400 – 1350 eV]

A. Erko et al., *Opt Express* 2014 Jul;22(14):16897-902

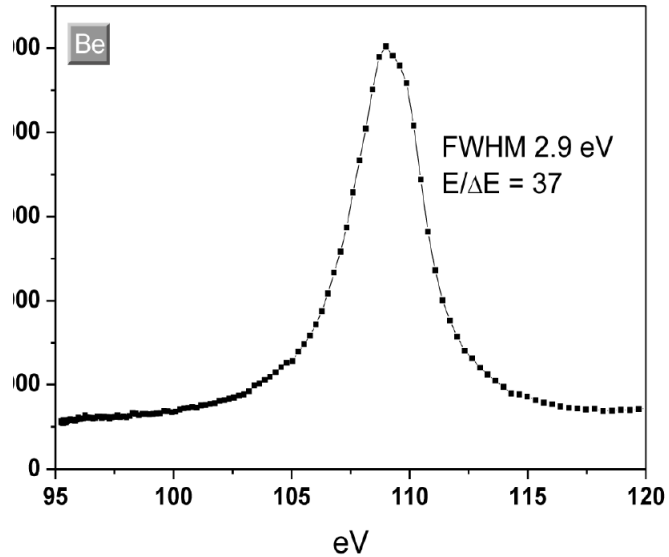
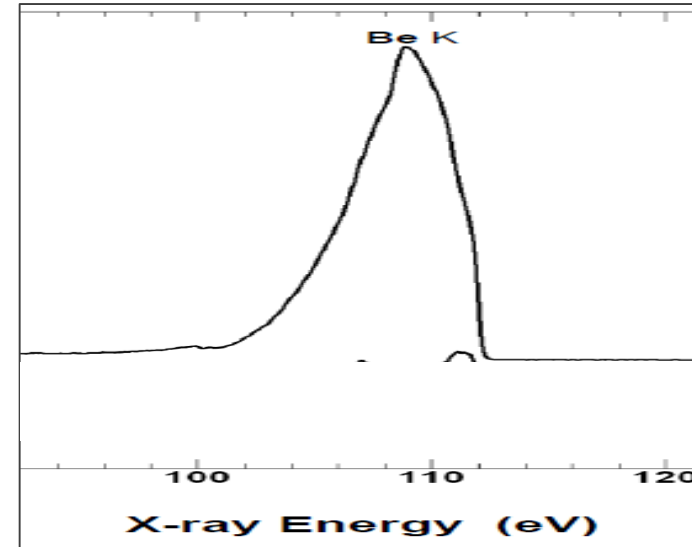
A. Hafner et al., *Opt Express* 2015 Nov;23(23):29476-83

PROJET ANR SQLX :
Partie WDS à réseau
(Reflective Zone Plate)



277 eV (Carbon K_{α} , up to 1900 l/mm)

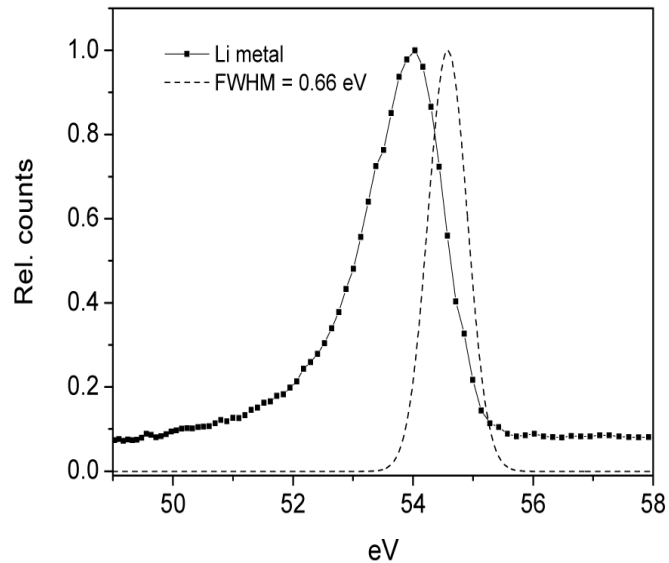
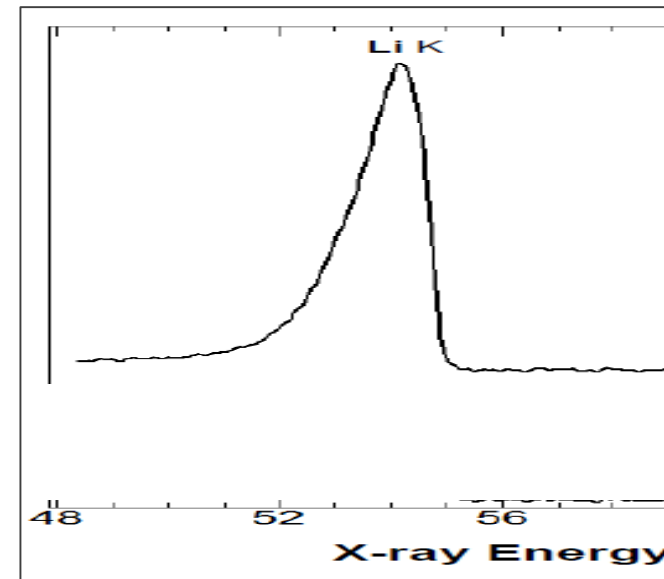
Erko 2014

*2nd channel over the
17 RZP [54 – 1116 eV]*Be K_{α} 

Handbook SXES

SXES, JS50XL

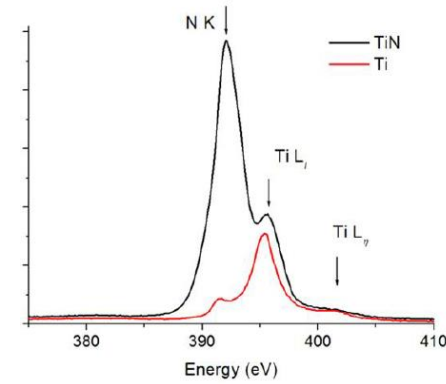
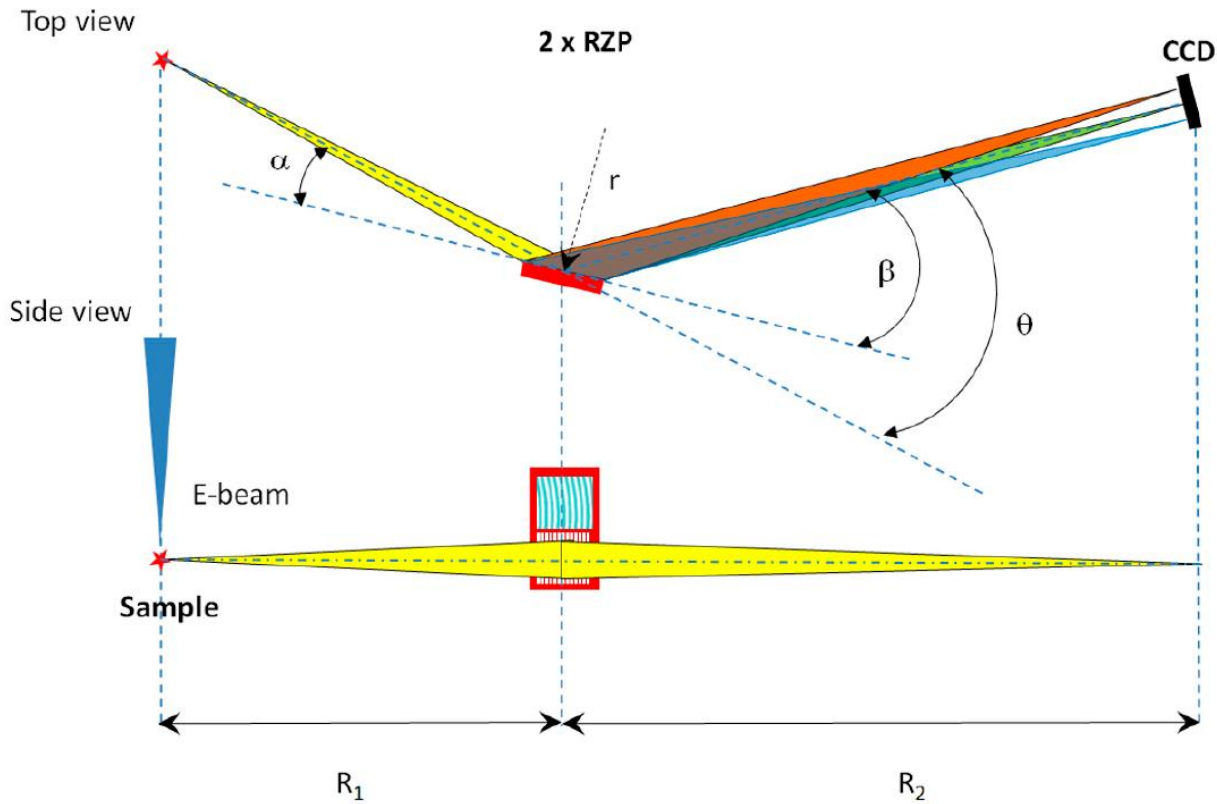
Erko 2015

*5th channel over the
14 RZP [46 – 92 eV]*Li K_{α} 

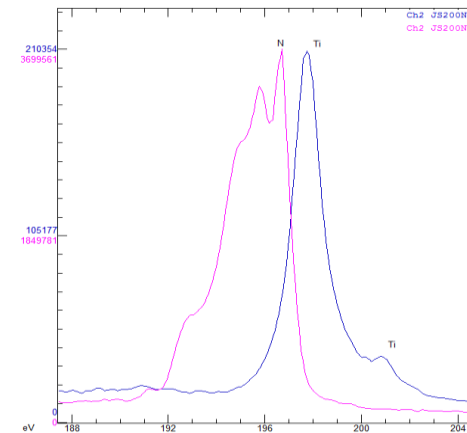
Handbook SXES

SXES, JS50XL

Erko 2020, Flat field soft X-Ray spectrometry with RZP on curved substrate, Appl. Sci. 2020, 10, 7210
 RZP1 : 150 – 370 eV et RZP2 : 350 – 750 eV

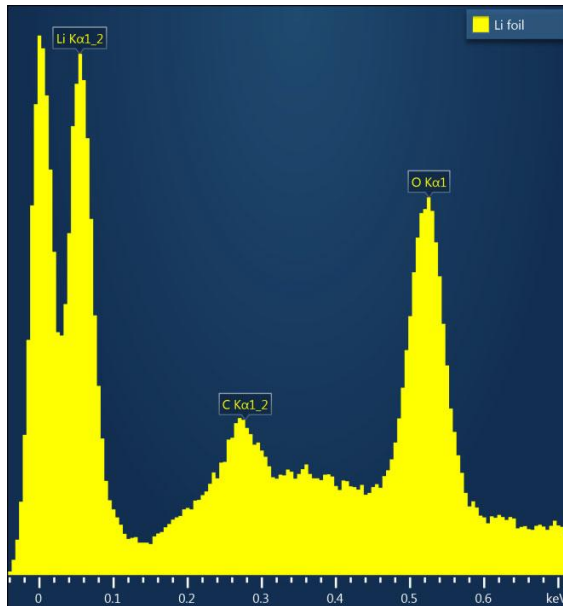
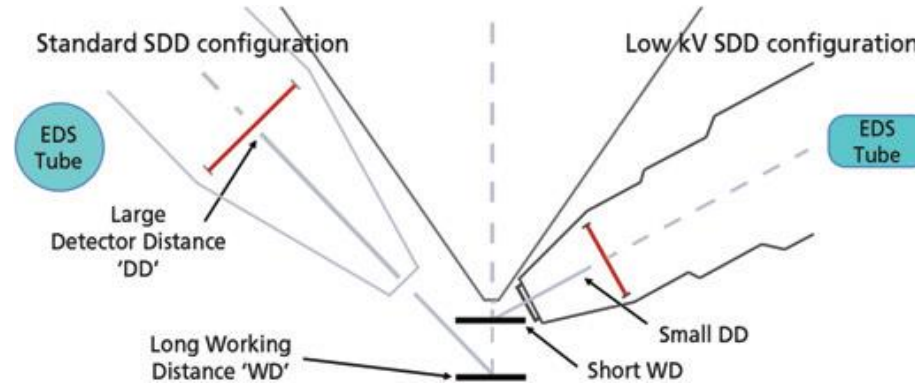


ERKO 2020, RZP2

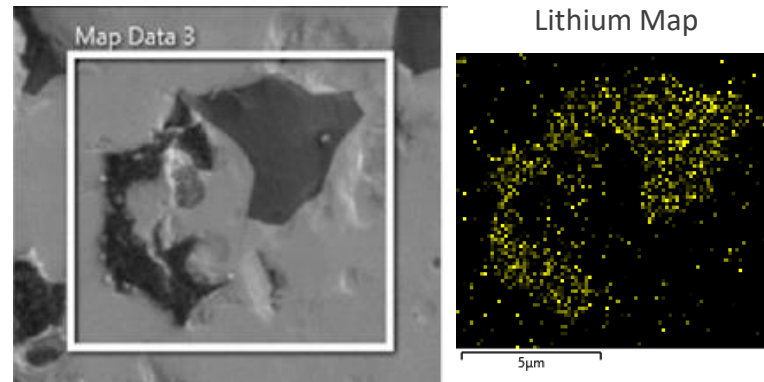


SXES, JS200N (*Soft v1.60 CEA/LR*)
 (ordre 2) (quid sur JS2000 ?)

- ✓ Grande surface de capteur
- ✓ Electronique à bas bruit
- ✓ Technologie sans fenêtre
- ✓ Géométrie optimisée (TOA, DD)

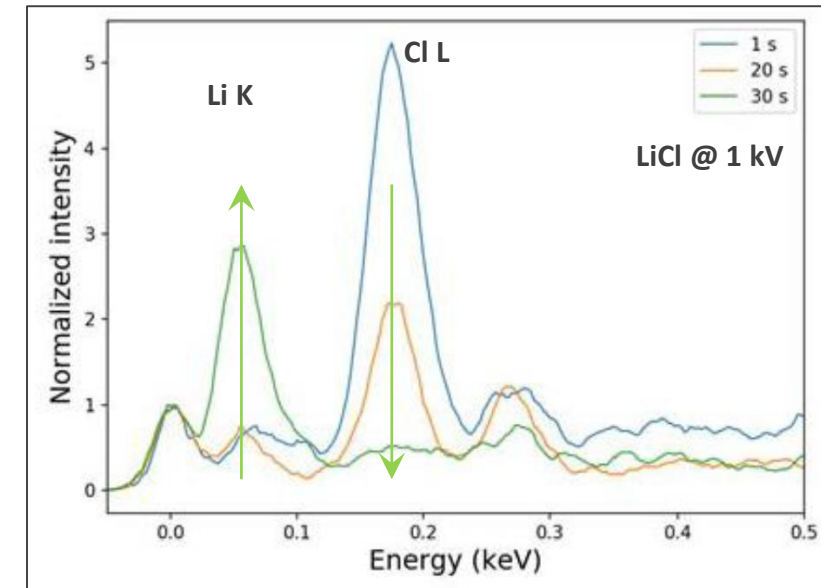


Burgess et al., Detection of Lithium X-Ray by EDS, *Microsc. Microanal.* 19 (Suppl 2), **2013**



Lithium map, 2kV 100pA 7 min. – FWHM ~ 30 eV
(« Oxford X-Max Extreme », Brugess et al., **2018**)

Ex. : domaine des batteries Li



Gauvin et al., EDS of Lithium Materials from 0.5 to 30 keV, *Microsc. Microanal.* 27 5Suppl 1), **2021**



Merci de votre attention

MERCI à Guillaume Wille (BRGM), Florence Robault (CMTC), Nicolas Ravier (JEOL), Anne-Sophie Robbes (CAMECA),
Philippe Jonnard (LCPMR), Raynald Gauvin (MCGill Univ.) et Blandine Remy (Arcelor)