

ECOLE D'ETE GN-MEBA

Microscopie Electronique à Balayage et Microanalyses

Technologie EDS et traitement des spectres

Laurent MANIGUET, Aline MEURIS*
Francine ROUSSEL-DHERBEY, Frédéric CHARLOT

GRENOBLE INP – CMTC, 1260 rue de la piscine - Bât. PHELMA - BP 75 - 38402 SAINT MARTIN D'HERES

*CEA/IRFU/Service d'Astrophysique, CE Saclay, Bâtiment 709, Orme des Merisiers, 91191 GIF SUR YVETTE

Organisation :



GEOSYSTEMES

Supports techniques :



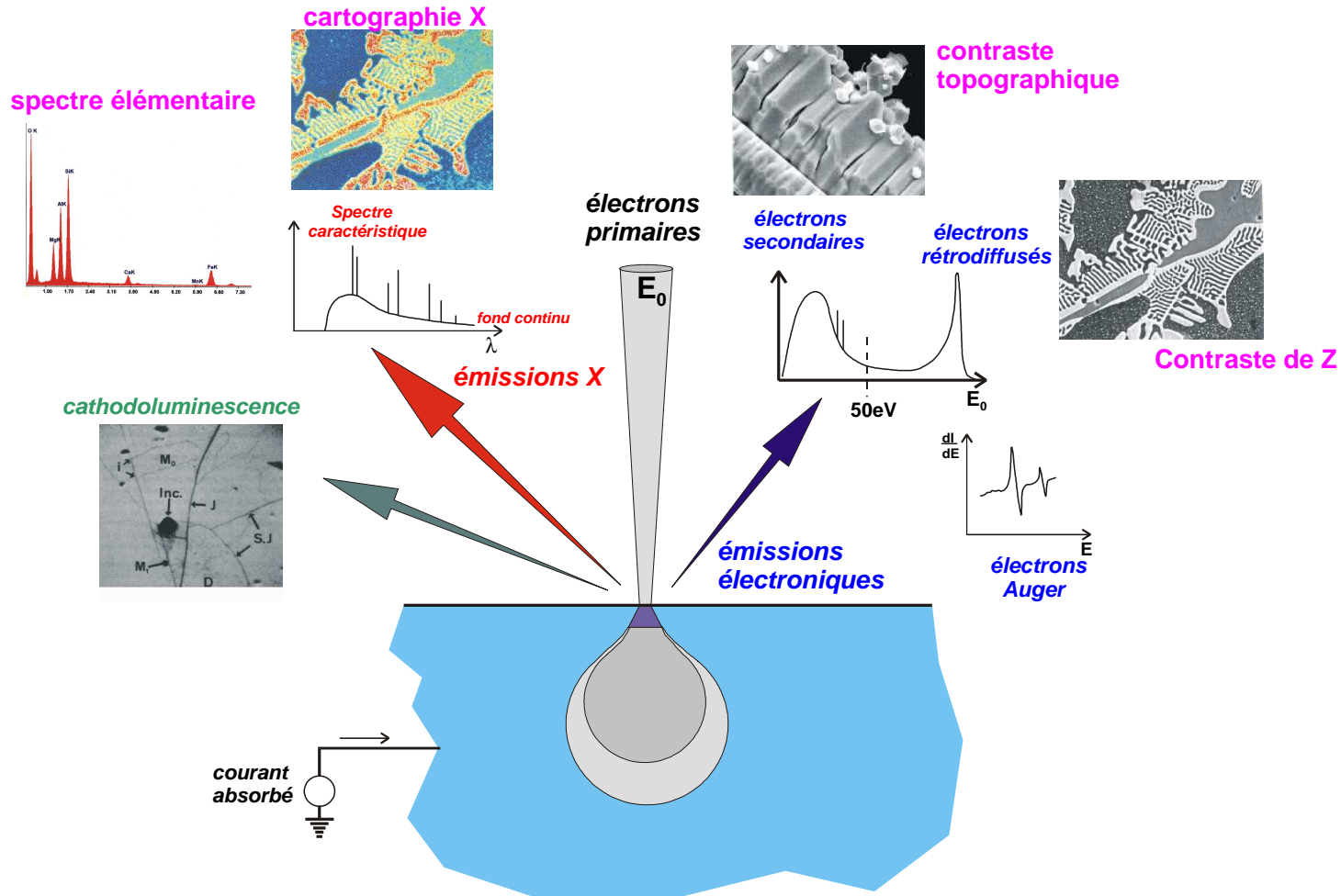
SYNERGIE⁴



Autres supports :



Rappels : interactions électrons - matière



Microanalyse X : émission X caractéristique lors de l'interaction d'un faisceau d'électrons avec la cible...

Allure du spectre de rayons X émis par une cible bombardée par des électrons

*Cible bombardée par le faisceau d'électrons incidents
convenablement accélérés*

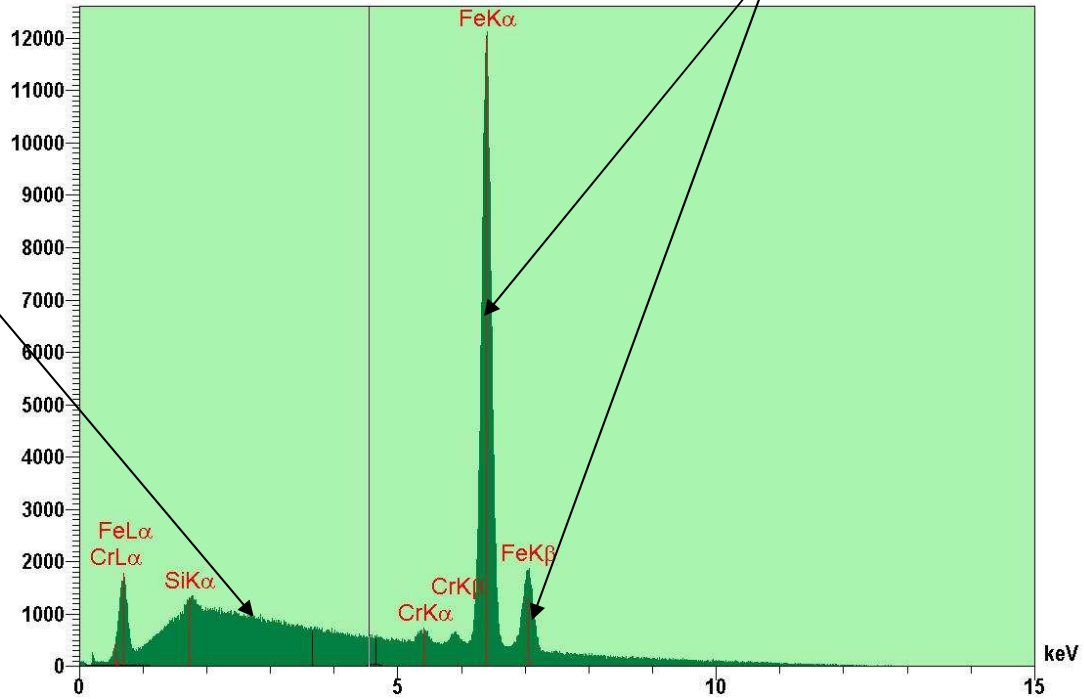


Spectre X émis par la cible

intensité
nombre de photons
nombre de coups

Spectre caractéristique :
série de raies d'énergie discrète et d'intensité variable

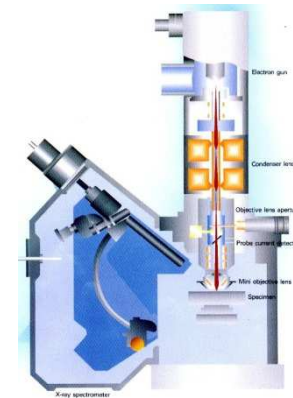
Spectre continu :
distribution continue de l'intensité



énergie

Petite histoire de la microanalyse X

- 1913 : les spectres de rayons X (Moseley)
- 1940 : spectrométrie de rayons X WDS (Guinier, Cauchois)
- 1947 : 1er travaux sur la microanalyse par Hillier (USA)
- 1949 : début de la thèse de Castaing sous la direction de Guinier
- 1951 : 1er prototype de microsonde WDS par Castaing (thèse)
- 1955 : 1er prototypes industriels



1965 : commercialisation du MEB

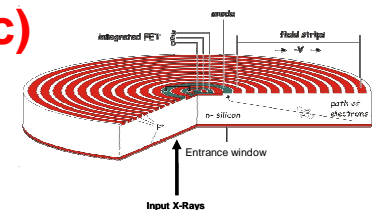
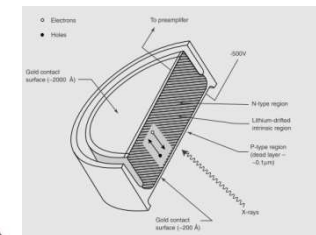
1968 : spectrométrie EDS – diode semi-conductrice (USA)

1984 : découverte du détecteur SDD par GATI et REHAK

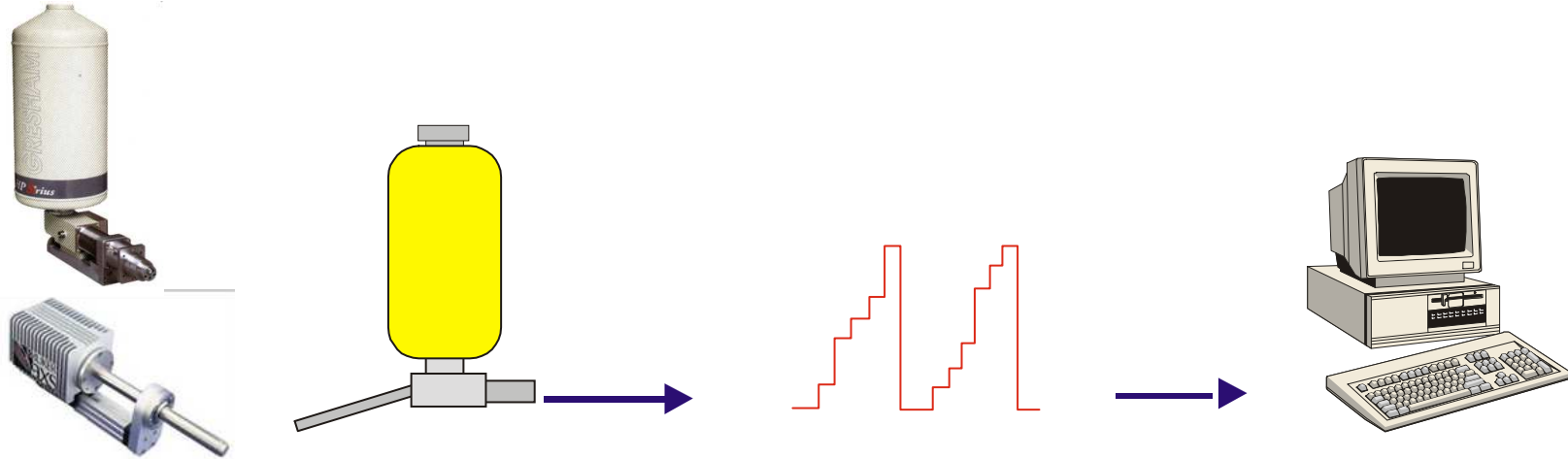
1995 : spectromètre EDS à chaîne de mesure numérique

1998 : commercialisation des premiers SDD pour l'EDS (Roentec)

Depuis 2002 : développement rapide du SDD



Spectrométrie de rayons X à sélection d'énergie EDS (*Energy Dispersive Spectrometry*)



Détecteur

**Chaîne électronique
de traitement
de l'impulsion**

**Poste de traitement
des spectres**

**Diode Si(Li) ou Ge
ou
Silicon Drift Detector (SDD)**

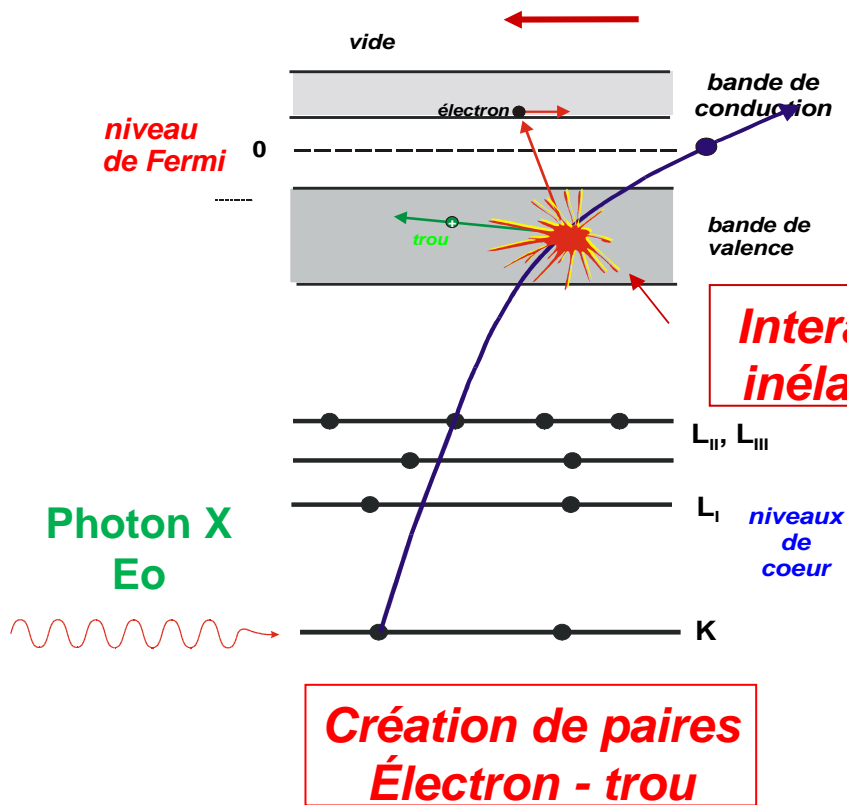
Plan

- 1 - Généralités sur les détecteurs à semi-conducteurs : diode et SDD**
- 2 - Critères de performances d'un détecteur X**
- 3 - Développements récents**
- 4 - Traitement des spectres**

**1 - GENERALITES
SUR LES DETECTEURS A SEMI-CONDUCTEURS :
DIODE ET SDD**

DETECTEUR A SEMI-CONDUCTEURS

➤ Collecte directe des paires électrons-trous produites dans le semi-conducteur par le passage d'un photon X



Énergie moyenne ϵ
de création d'une paire électron-trou :

Si : 3,8 eV
Ge : 2,38 eV

Nb moyen de paires
électron-trou engendrées :

$$n = E_0 / \epsilon$$

Charge électrique
moyenne libérée :

$$Q = e E_0 / \epsilon$$

➡ Charge Q proportionnelle à l'énergie E₀ du photon incident

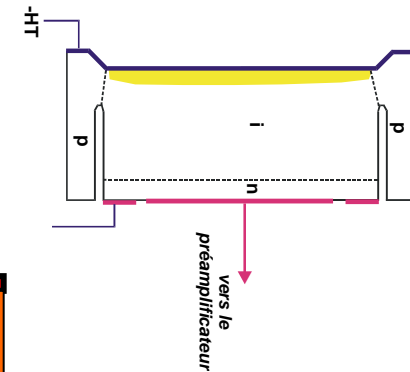
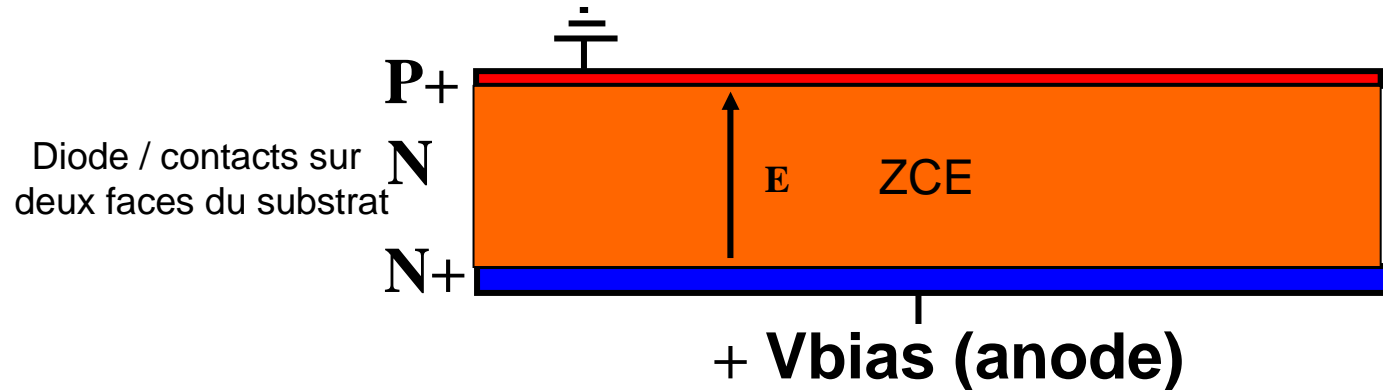
La durée de vie d'une paire est faible et la recombinaison rapide

Il faut éviter la recombinaison...

LA DIODE SEMI-CONDUCTRICE

Structure d'une diode semi-conductrice

Diode : jonction entre 2 semi-conducteurs dopés différemment



En appliquant une tension sur l'anode on crée une Zone de Charges d'Espace (ZCE)

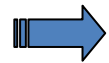
Si la tension à l'anode est suffisamment élevée, le détecteur est totalement déplété

Zone déplétée : zone sensible du détecteur (zone vidée de ses porteurs majoritaires)

Dans le cas d'une diode Si(Li), la zone déplétée correspond globalement à la région intrinsèque i

Principe de fonctionnement

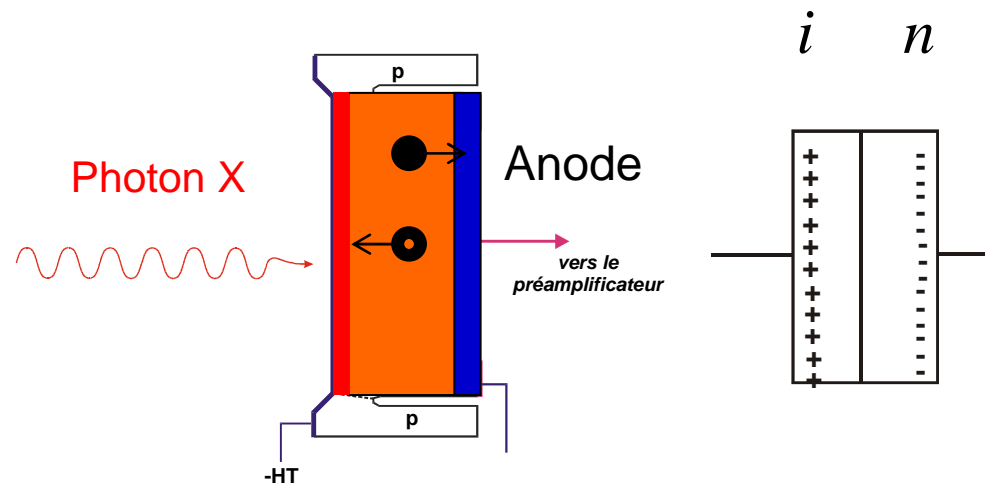
Lorsqu'un photon X, d'énergie E_0 , pénètre dans la diode, il est absorbé par ionisation d'un atome du cristal



création de paires électron-trou

Il faut éviter la recombinaison...

- les électrons générés vont migrer vers l'anode
- les trous migrent vers l'électrode P+

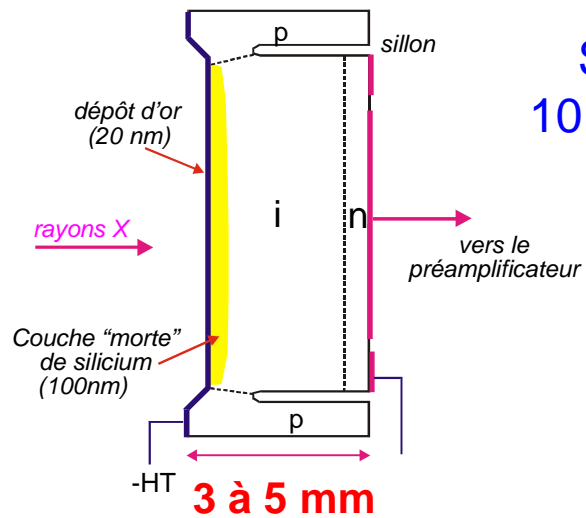
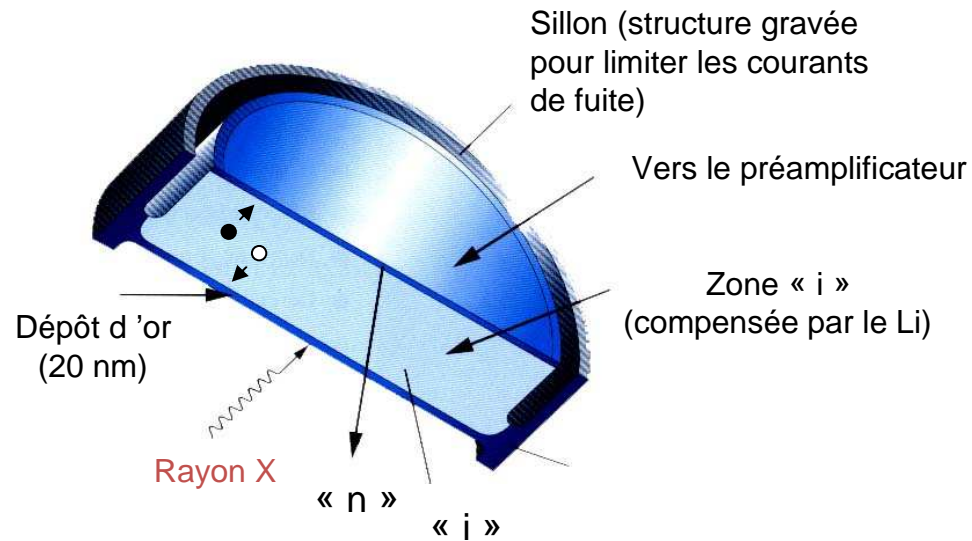


- « i » : intrinsèque (pur)
- « n » : dopé avec des éléments à 5 électrons de valence
- « p » : dopé avec des éléments à 3 électrons de valence

Accumulation des charges : la diode se comporte comme une capacité

La tension de polarisation inverse est de l'ordre de -500 V à -1000 V

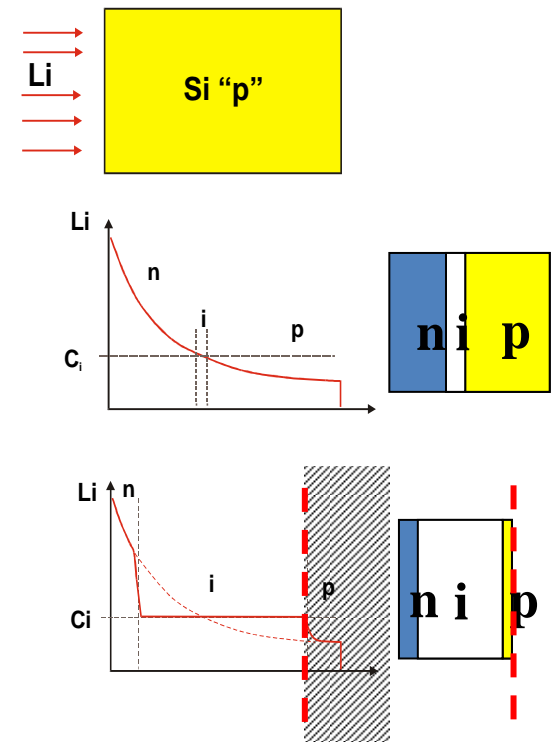
Fabrication d'une diode



Surface active :
10, 30 voire 60 mm²

Comment obtenir une zone « intrinsèque » ?

Dopage au Li



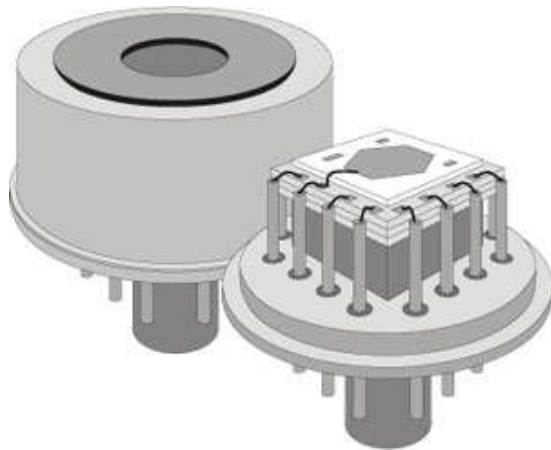
➡ Détecteur Si(Li)

LE DETECTEUR SDD (Silicon Drift Detector)

Détecteur à dérivation en silicium

L'invention des SDD (Silicon Drift Detector)

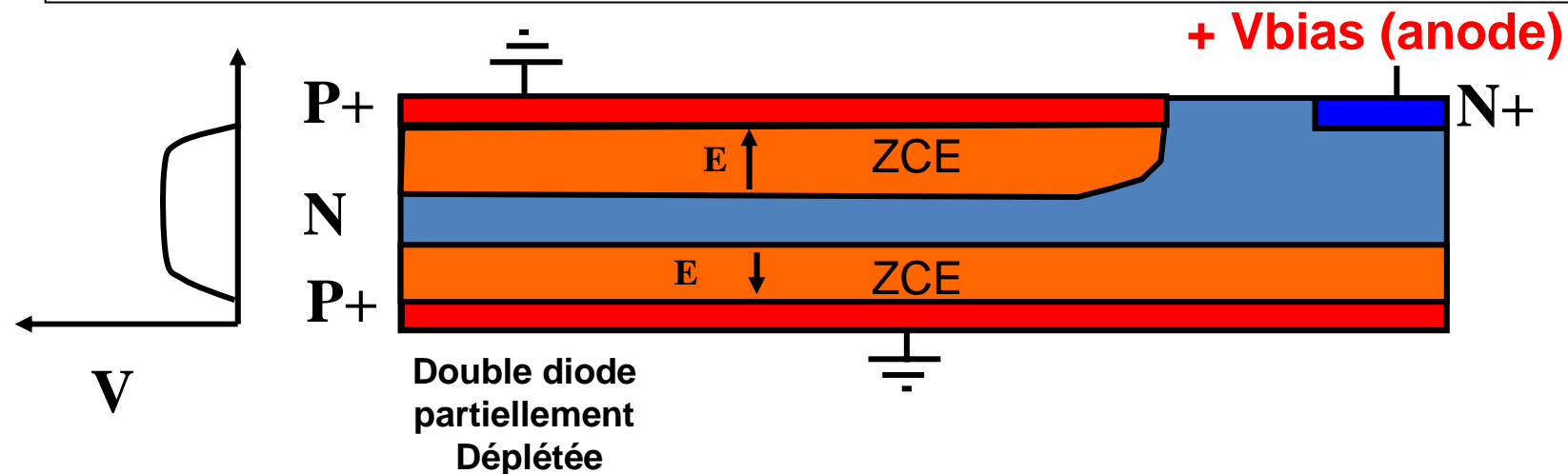
- Détecteur inventé par Gatti et Rehak en 1984
- Les premiers prototypes ont été réalisés en 1985 en collaboration avec Kemmer du Technical University et le Max Planck Institute à Munich



E. Gatti, P. Rehak, Semiconductor Drift Chamber - An Application of a Novel Charge Transport Scheme, Nucl. Instr. and Meth. A 225, 1984, pp. 608-614.

Structure d'un SDD

- On dispose deux **diodes dos à dos sur les deux faces d'un substrat de Si (wafer)**
- Contrairement à une diode Si classique, l'anode, qui va collecter les électrons (paires électron-trou), n'a pas besoin de couvrir toute la surface du détecteur pour être efficace.
- En appliquant une tension sur l'anode on crée deux Zones de Charges d'Espace (ZCE) séparées par une zone semi-conductrice non déplétée



- **Si la tension à l'anode est suffisamment élevée, le détecteur est totalement déplété**

Principe de fonctionnement

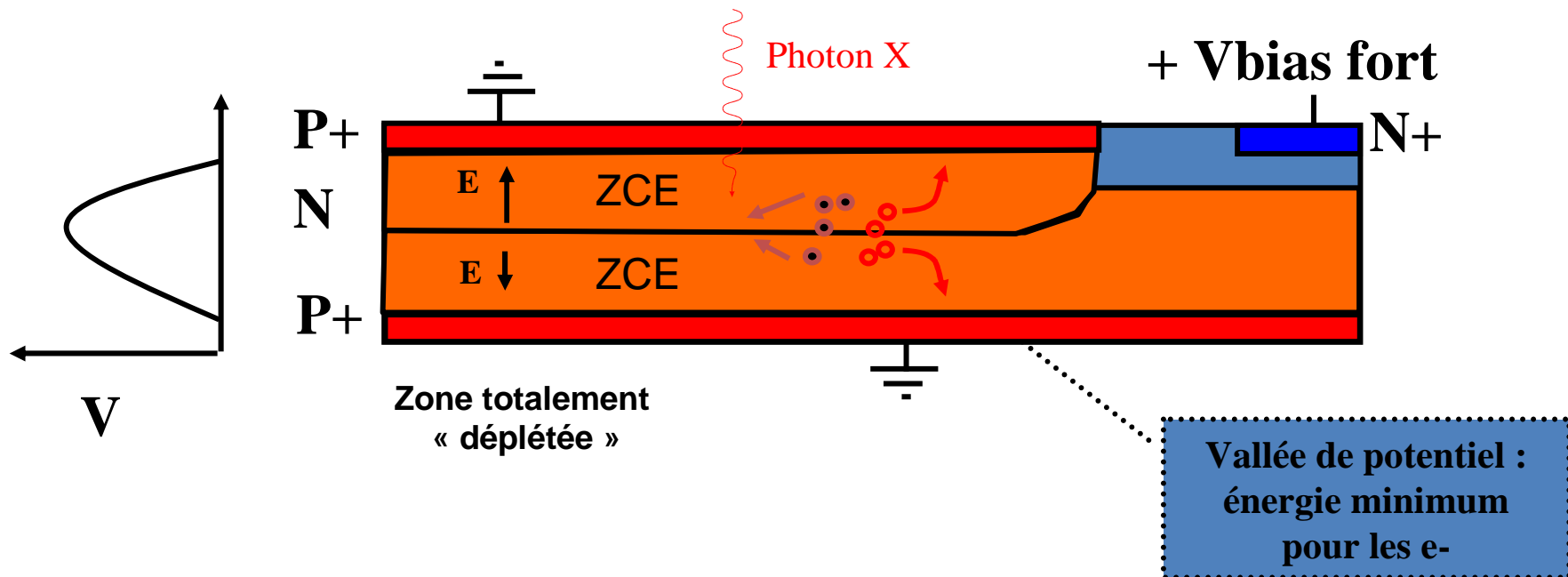
Lorsqu'un photon X, d'énergie E_0 , pénètre dans le SDD, il est absorbé par ionisation d'un atome du cristal



création de paires électron-trou

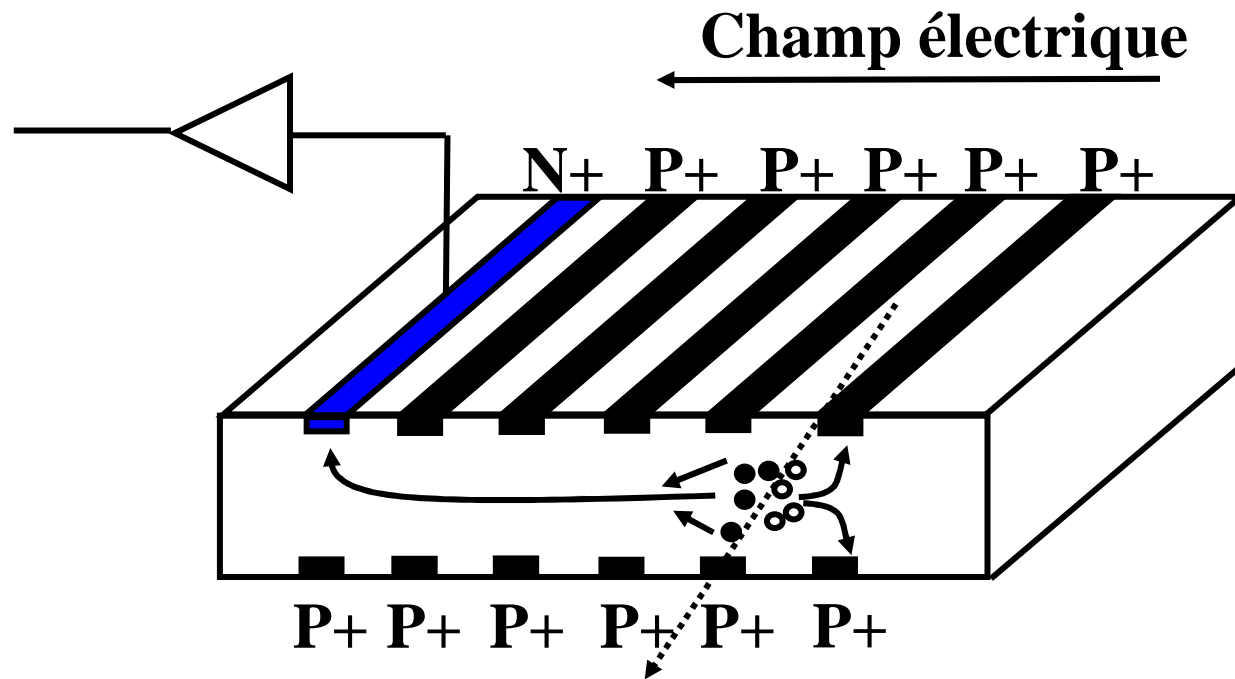
Il faut éviter la recombinaison...

- les électrons générés vont migrer dans une vallée de potentiel
- les trous dérivent (ou « driftent ») vers les électrodes P+



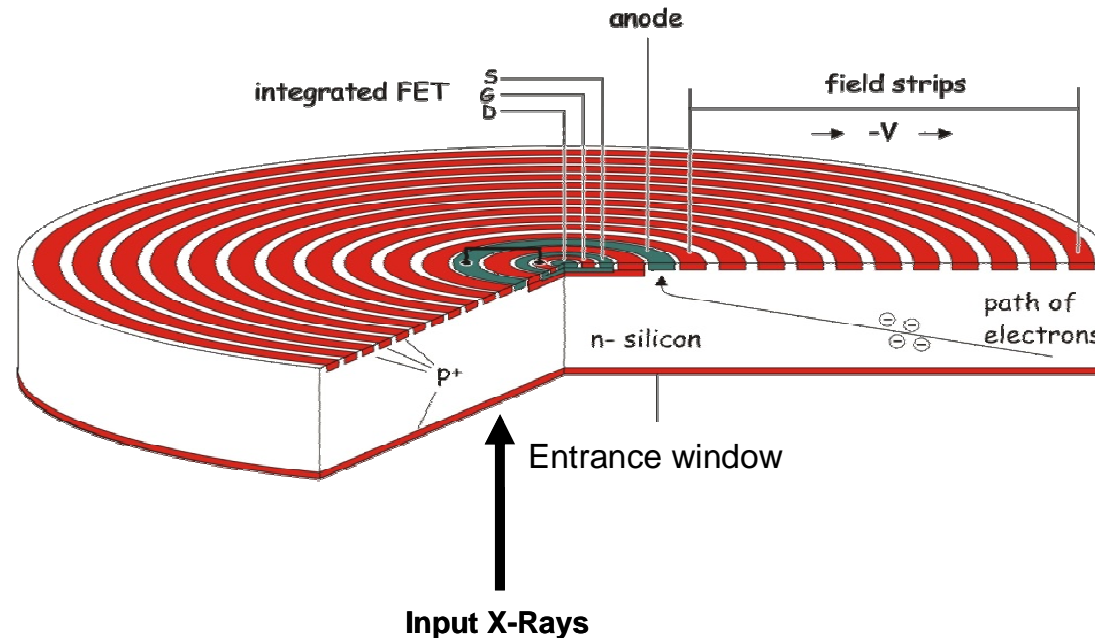
« Collecte » des électrons vers l'anode

Un champ électrique supplémentaire est créé parallèlement à la surface pour faire dériver ou « drifter » les électrons vers l'anode (contact N+)



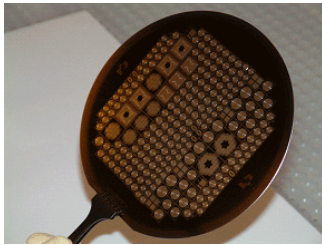
Géométrie du détecteur

A l'origine conçu comme un détecteur linéaire...



Aujourd'hui, un détecteur radial autour de l'anode centrale avec une série d'anneaux concentriques formant un champ électrique parallèle à la surface

Fabrication des SDD



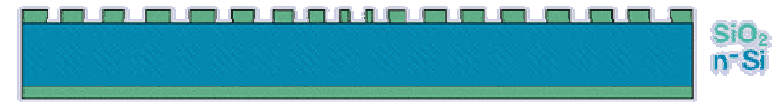
Wafer de Si

Epaisseur des wafer :
de 300 μm à 500 μm

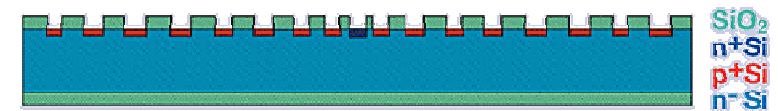


Mise en œuvre complexe en raison de
la technologie basée sur le semi-
conducteur

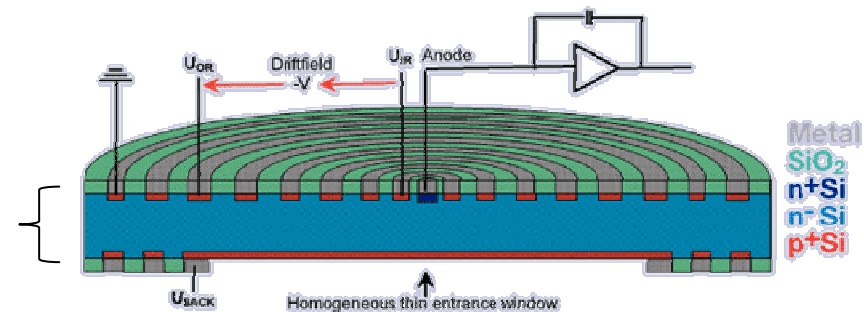
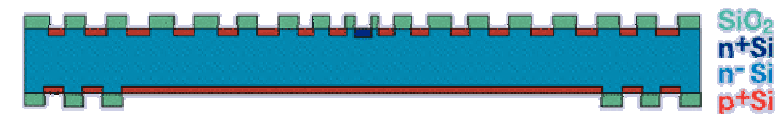
Cela explique en grande partie son
développement et sa
commercialisation plutôt récente



Passivation et gravure



Implantation, métallisation ...



Principaux fabricants de SDD dans le monde

Les premiers SDD ont été produits dans le laboratoire de semiconducteur du Max Planck Institute à Munich (MPI HLL Halbleitorlabor)

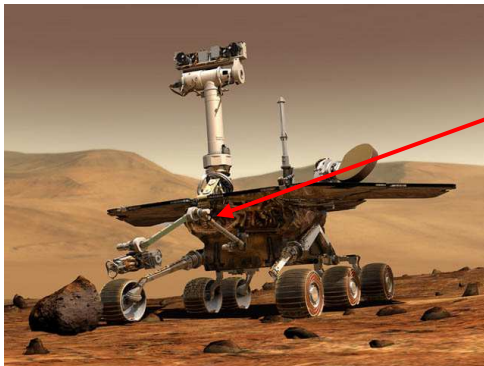
Aujourd'hui : seules quelques compagnies dans le monde produisent ces composants :

- PnSensor (PnDetector) - Allemagne
- Ketek - Allemagne
- Amptek - USA
- SII NanoTechnology – USA

Applications

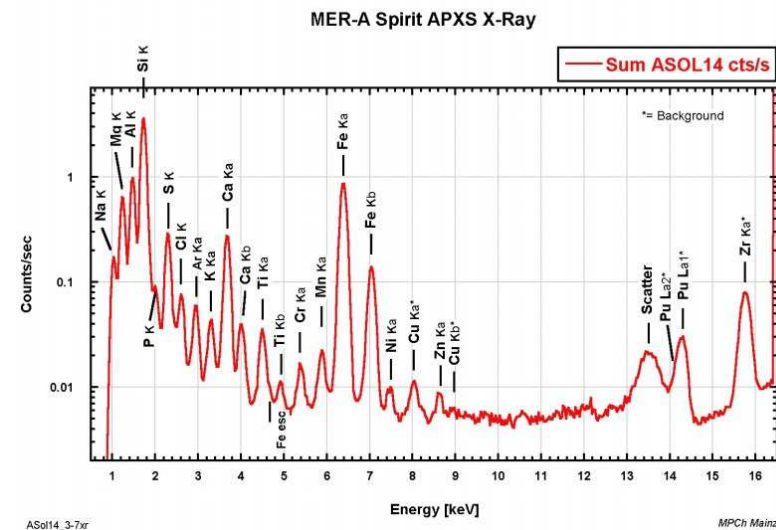
Ces fabricants ont développé une large gamme de SDD pour différentes applications :

- Fluorescence X,
- Diffractometrie X,
- Holographie X
- Microanalyse X



Robot martien

SDD



Spectre de sol martien

Une partie seulement de ces SDD est utilisée pour de la microanalyse X EDS

Description d'un système de détection SDD



Ketek VITUS H7 SDD

Haute tension régulée

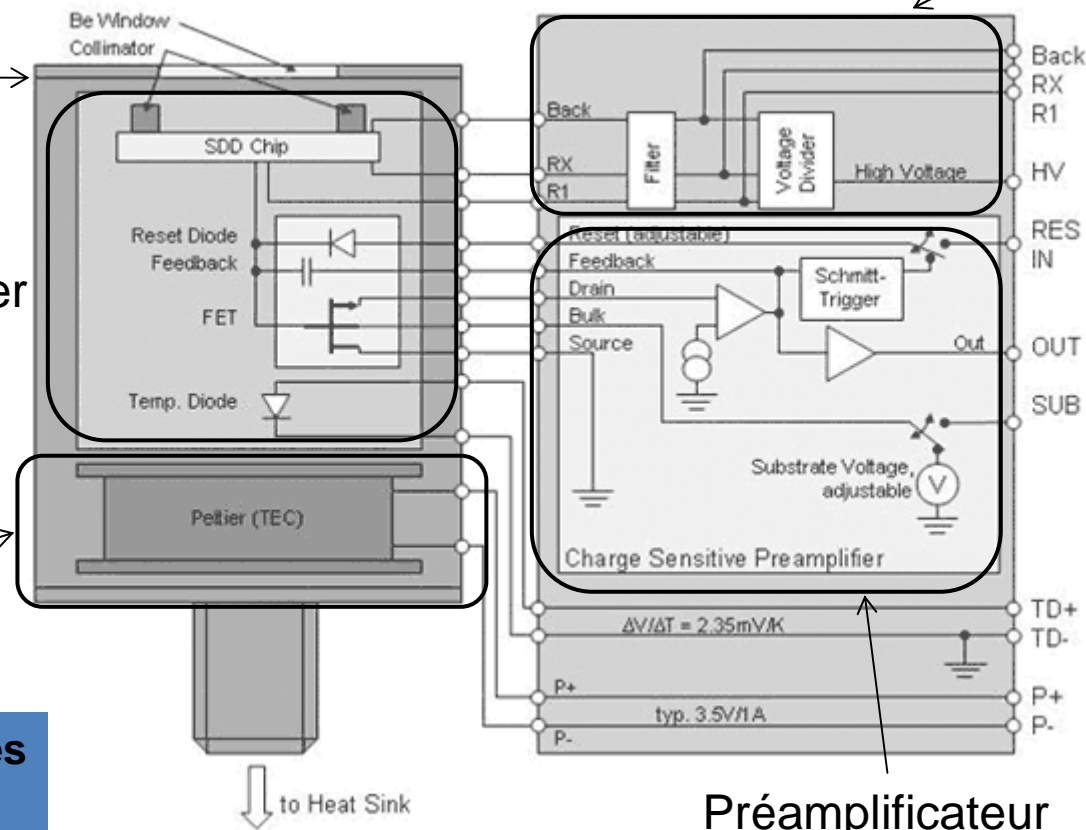
Système de détection :

- Détecteur
- Electronique
- Diode Si pour contrôler la température

Refroidissement par effet Peltier

Entre -20°C et -80°C

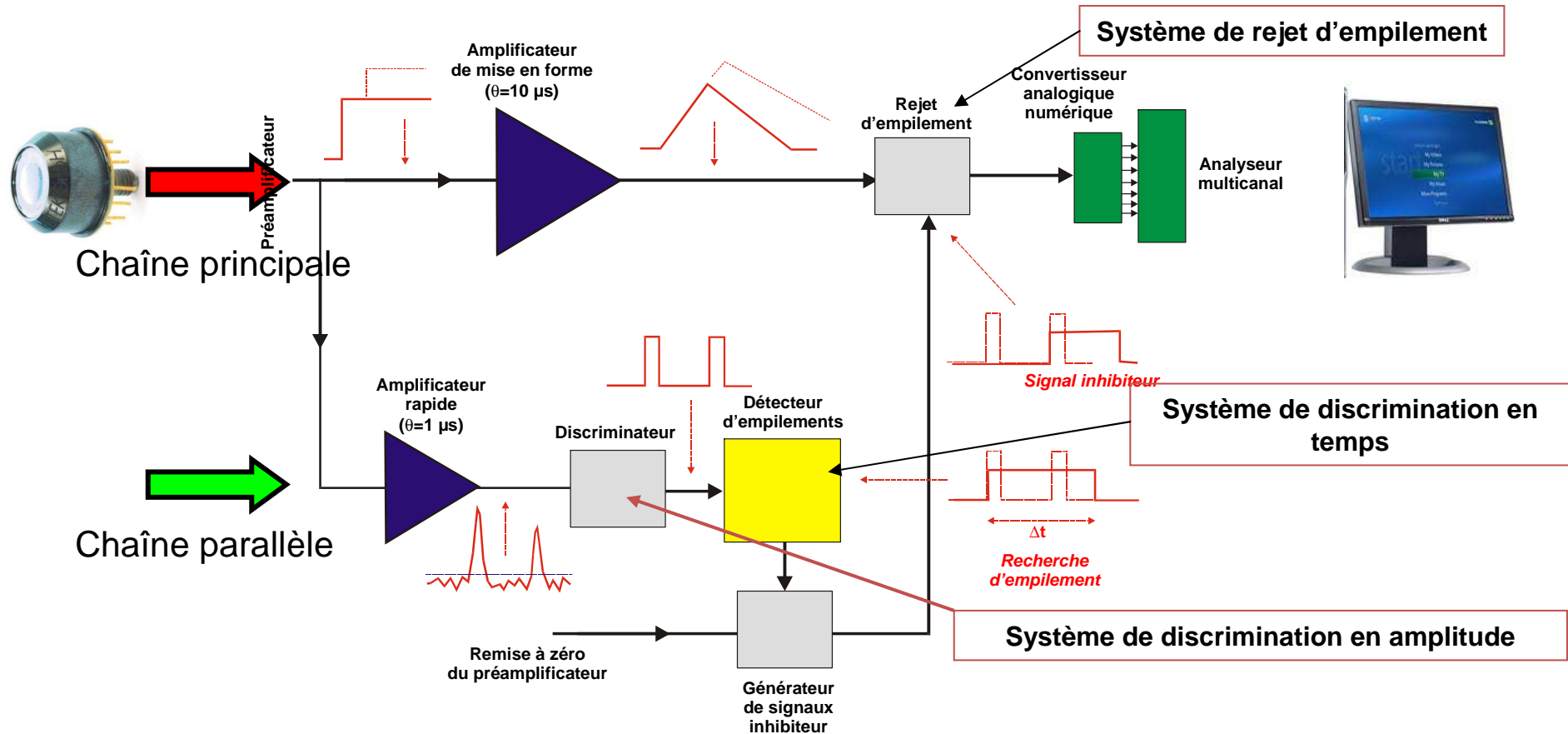
Prêt en quelques minutes
Pas d'azote liquide !



Préamplificateur



Chaîne électronique de traitement de l'impulsion



Schématiquement, deux chaînes électroniques en parallèle :

- chaîne principale de traitement de l'impulsion avec amplificateur de mise en forme (constante de temps)
- chaîne de traitement parallèle avec amplificateur rapide :
 - système de discrimination en amplitude (seuillage du bruit, taux de comptage à l'entrée)
 - système de discrimination en temps (détecteur d'empilement)
 - bouclage sur la chaîne principale

2 - CRITÈRES DE PERFORMANCES D'UN DÉTECTEUR X

Critères de performances d'un détecteur X

1. Résolution spectrale ΔE en énergie (eV)

- Plus petite différence d'énergie ΔE capable d'être distinguée (pouvoir de séparation de 2 photons différant d'une énergie ΔE)
- Définition équivalente : largeur totale à mi-hauteur (FWHM, full width half maximum) des raies spectrales

2. Efficacité de détection η

- Capacité à détecter des photons d'énergie E
- Si $\eta(E)=1$ signifie que 100% des photons d'énergie E qui arrivent sur le détecteur produisent un signal mesurable.

3. Capacité de comptage f_C en coups/s

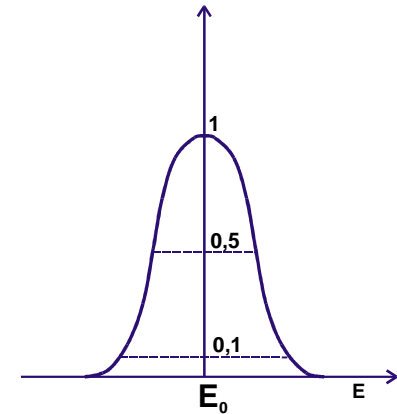
- $\tau_C = 1 / f_C$: Plus petit intervalle de temps entre l'arrivée de deux photons capable d'être distingués (pouvoir de séparation de 2 photons arrivant dans un intervalle de τ_C)

2 - 1 - RESOLUTION SPECTRALE

Résolution

Pour un détecteur à semi-conducteur :

$$\Delta E = \sqrt{\Delta E_0^2 + N^2}$$



**La résolution intrinsèque
du détecteur ΔE_0**

- dépend des fluctuations statistiques liées au mécanisme de conversion (statistique de Poisson)
- du phénomène de perte de collecte de charge (ICC)
→ effet de « Tailing »

Le bruit électronique

- dépend du signal processeur (préamplification avec un transistor FET)
- Dépend du convertisseur Analogique-digital (ADC)

Résolution intrinsèque

$$\Delta E_0 = 2,355 \sqrt{F \varepsilon E_0}$$

F est le facteur de Fano, environ 0,11 pour le silicium

ε : énergie de création d'une paire, 3.62 eV pour le silicium

E_0 : énergie des photons X incidents

La résolution intrinsèque sur la raie $K\alpha$ Mn est :

$$\rightarrow \Delta E_0 (\text{MnK}\alpha) = \mathbf{120 \text{ eV FWHM}}$$

Aujourd'hui, certains SDD sont proches de la résolution intrinsèque !

Bruit électronique

Le bruit électronique s'exprime par la Charge Equivalente de Bruit (CEB) ou Equivalent Noise Charge (ENC) - unité : électron r.m.s.

$$N = 2,355 \cdot \varepsilon \cdot \text{ENC}$$

→ indépendante de E_0 mais ... dépendante du détecteur et du traitement du signal

ENC est la somme quadratiques de 3 contributions indépendantes

$$\text{ENC}^2 = \text{ENC}_s^2 + \text{ENC}_{//}^2 + \text{ENC}_{1/f}^2$$

ENC_s^2 est le bruit électronique série,

$\text{ENC}_{//}^2$ est le bruit parallèle dû au courant de fuite

$\text{ENC}_{1/f}^2$ est le bruit électronique basse fréquence

Charge Equivalente de Bruit (CEB)

Ces 3 contributions sont données par :

$$ENC_s^2 = A \cdot C_t^2 / \tau_p$$

$$ENC_{//}^2 = B \cdot i^2 * \tau_p$$

$$ENC_{1/f}^2 = C \cdot C_t^2$$

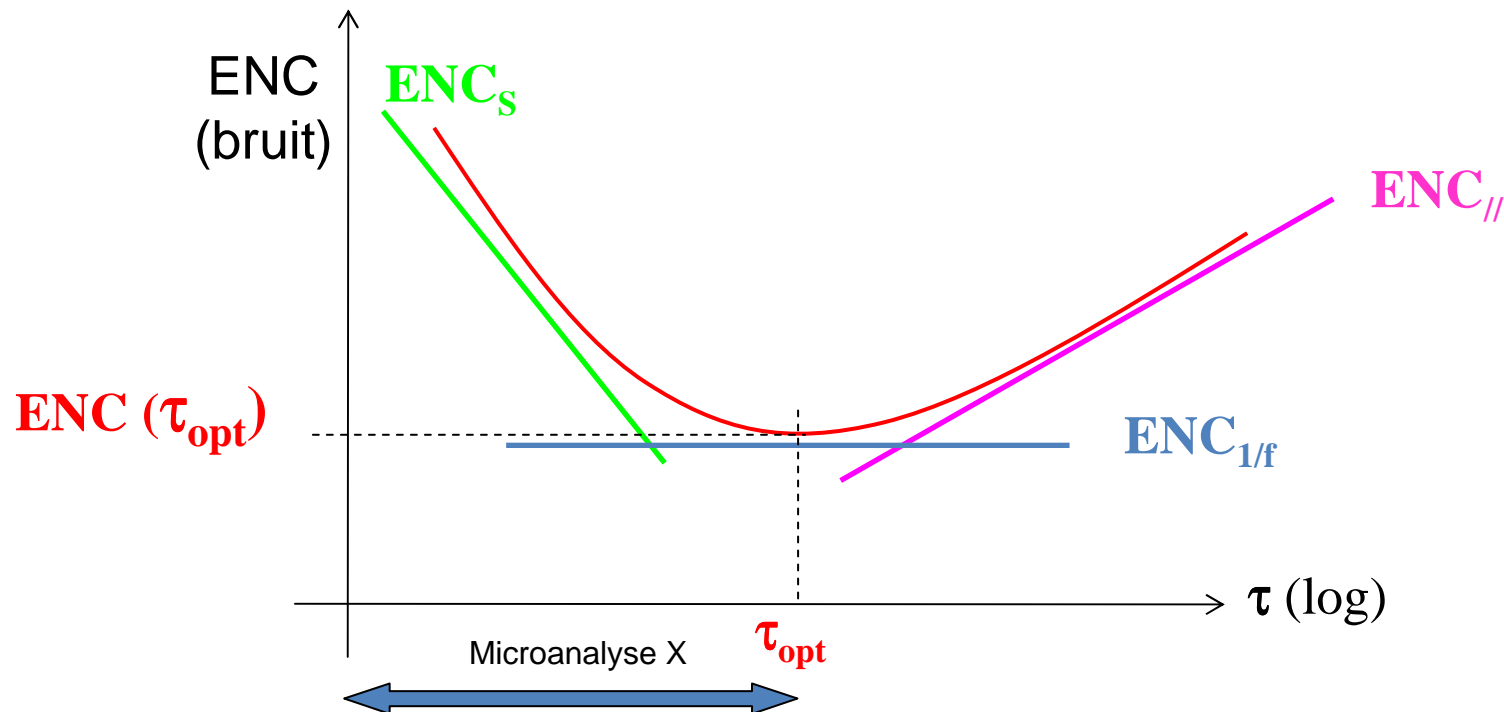
C_t est la valeur de la capacité totale du système (détecteur et préamplificateurs)

i est le courant de fuite (fonction de la température,...)

τ est la constante de temps du traitement du signal

A, B, C constantes (qui dépendent des “ facteurs de forme ”)

Evolution du Bruit en fonction de la constante de temps

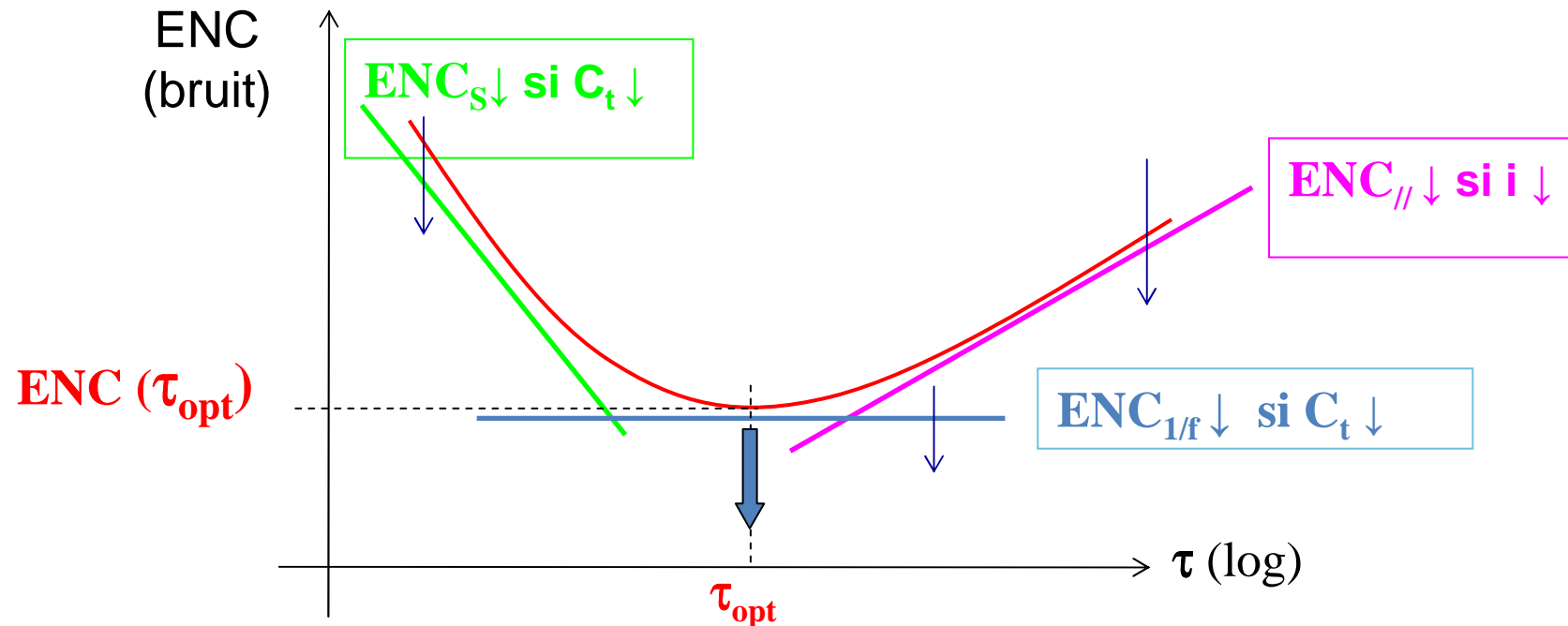


Variation schématique de la Charge Equivalente de Bruit du détecteur en fonction de la constante de temps

Il existe une valeur optimale de la constante de temps (τ_{opt}) qui minimise la charge équivalente de bruit et qui de ce fait optimise la résolution

Comment améliorer la résolution ?

- Réduire le bruit électronique est le meilleur moyen d'améliorer la résolution

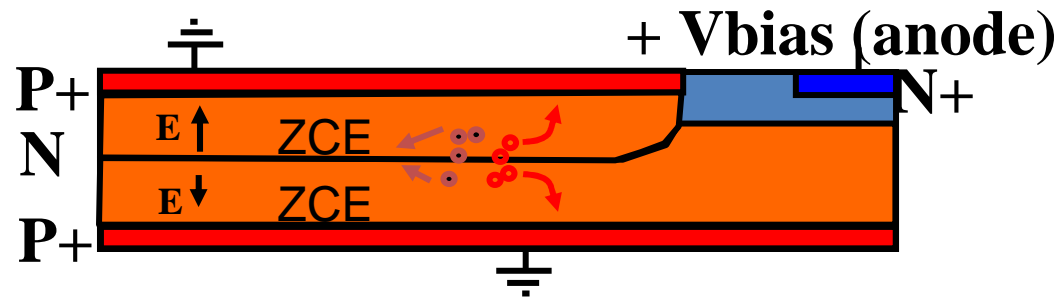


La diminution de la capacité C_t du détecteur et de son courant de fuite i réduit le bruit $ENC(\tau_{opt})$ et donc améliore la résolution

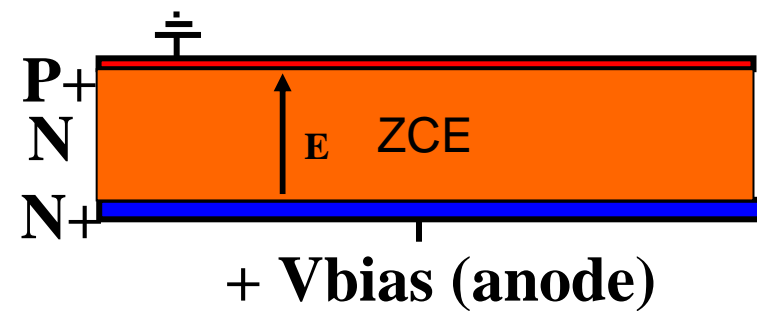
Classiquement : entre 121 eV et 130 eV (FWHM MnK α)

Les principaux avantages du SDD

Une faible capacité, définie principalement par la surface de l'anode :



SDD
 $C_t = 0,2 \text{ pF}$
Surface anode $\sim 400 \mu\text{m}^2$



Diode
 $C_t = 1 \text{ pF}$

→ Faibles ENC_S et $ENC_{1/f}$

Les principaux avantages du SDD (suite)

Un faible courant de fuite à la température ambiante :

$$i(T) \propto T^2 \cdot \exp\left(-\frac{qE_a}{k_B T}\right)$$

$$\frac{i(T_2)}{i(T_1)} = \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^2 \exp\left(\frac{qE_a}{k_B} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\right)$$

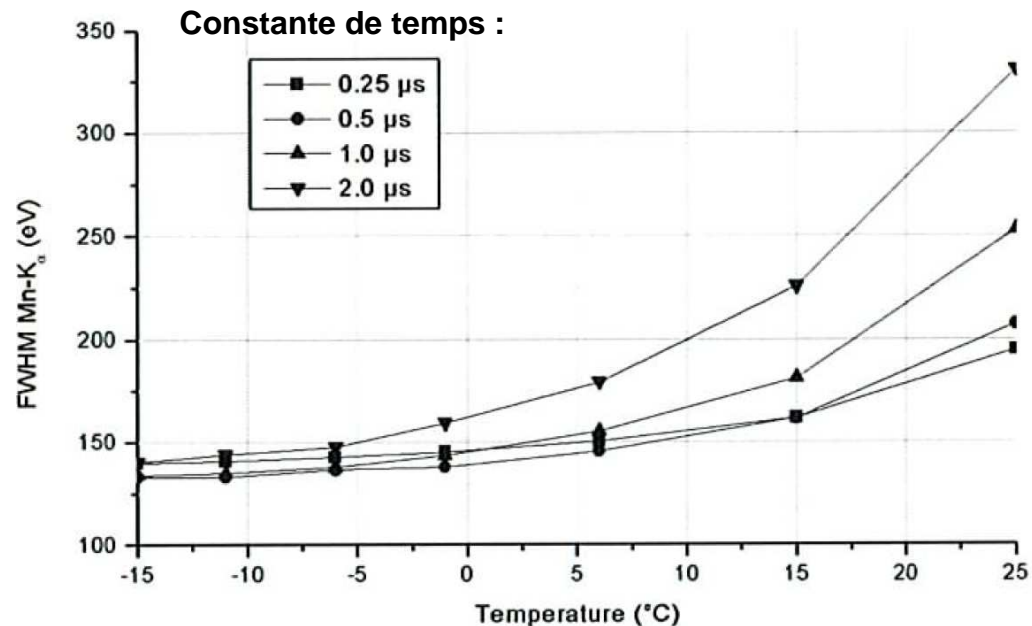
A.N. $i_s(300\text{K}) = 1 \text{ nA/cm}^2$; $E_a = 0.6 \text{ eV}$; $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ S.I.}$; $q = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ S.I.}$

à 300 K (température ambiante) : $i_s = 1 \text{ nA/cm}^2$

à 250 K (**-23°C**) : $i_s = 7 \text{ pA/cm}^2$

→ faible $\text{ENC}_{//}$ avec un refroidissement modéré

Influence de la T° sur la résolution d'un SDD



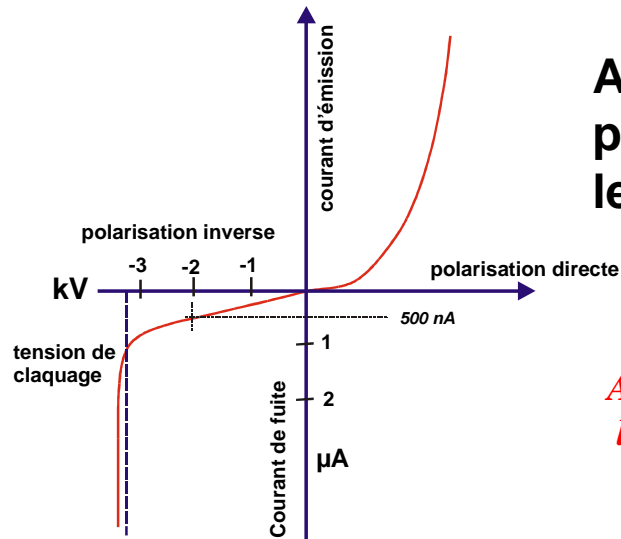
- Diminuer la température améliore la résolution
- En dessous d'une certaine T°, la résolution dépend seulement des termes séries ENC_s et $ENC_{1/f}$. Diminuer encore la T° n'améliore plus les performances du système.

Les SDD peuvent fonctionner avec une bonne résolution près de la température ambiante

→ Simple refroidissement par effet Peltier



Influence de la T° sur la résolution d'une diode



A température ambiante, pour une tension de polarisation inverse de 1000 volts, le courant de fuite est d'environ 250 nA.

A température ambiante, il est impossible de mesurer le signal lié à l'arrivée d'un photon X

Courbe caractéristique de fonctionnement de la diode à la température ambiante (20°C)

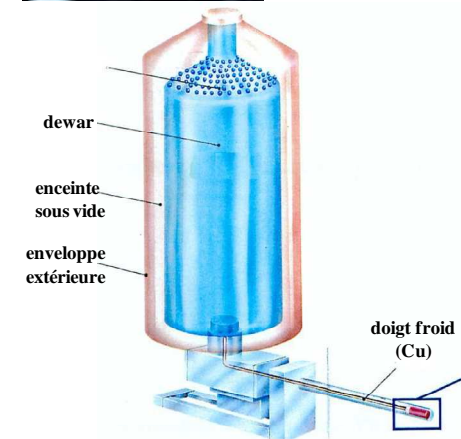
à 100 K (-170°C) : courant de fuite de 0,1 pA

Les diodes ne peuvent pas fonctionner avec une bonne résolution près de la température ambiante

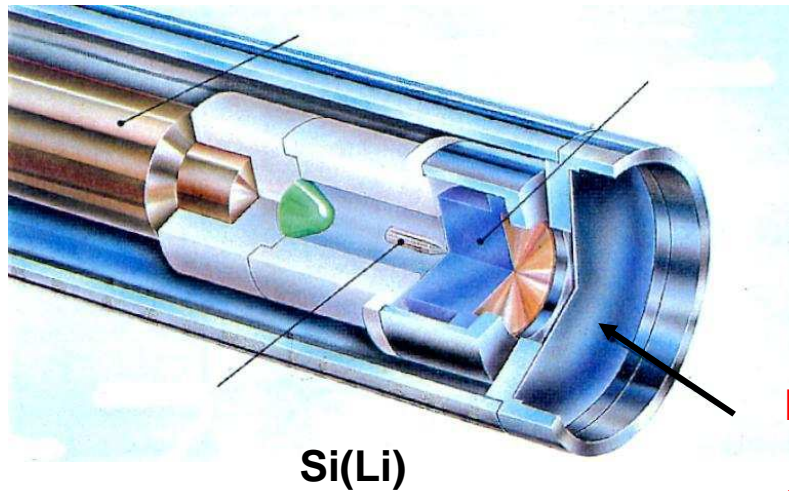
→ Refroidissement par azote liquide



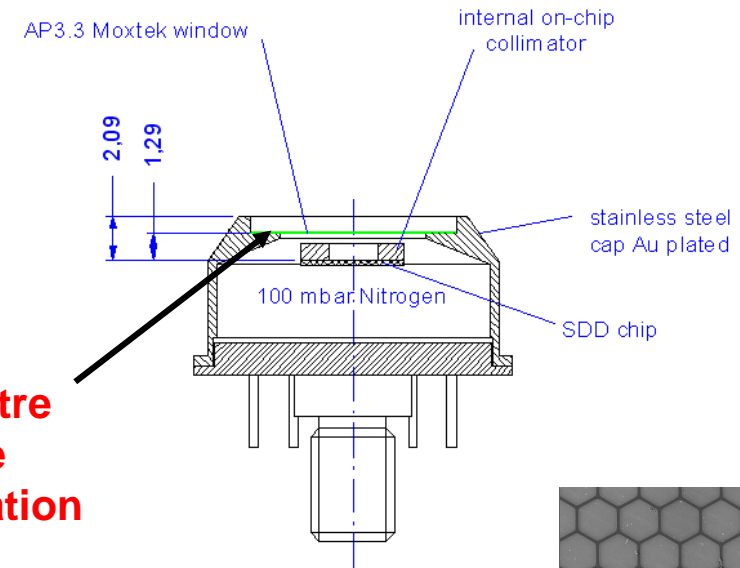
Azote liquide



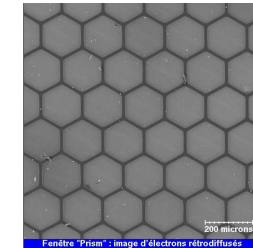
Fenêtre de séparation



**Fenêtre
de
séparation**



SDD



Solution très répandue : fenêtre mince polymère

Principal fabricant : MOXTEK (USA)

Différents modèles :

- MEB haut vide,
- MEB pression contrôlée

► Le refroidissement du détecteur impose la présence d'une fenêtre de séparation pour éviter la condensation (piège froid)

2 – 2 - EFFICACITE

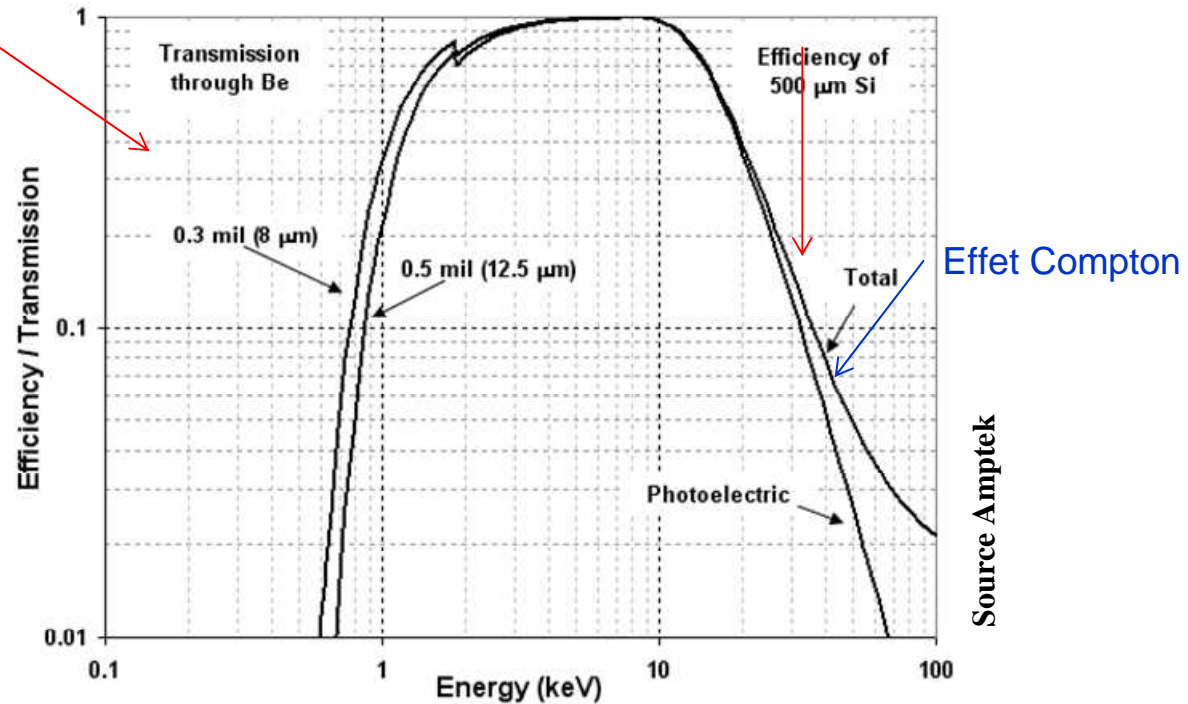
Efficacité de détection

A faible énergie, la détection est limitée par la fenêtre et la couche morte

A haute énergie, la détection est limitée par l'épaisseur totale du détecteur

→ Des fenêtres minces sont disponibles

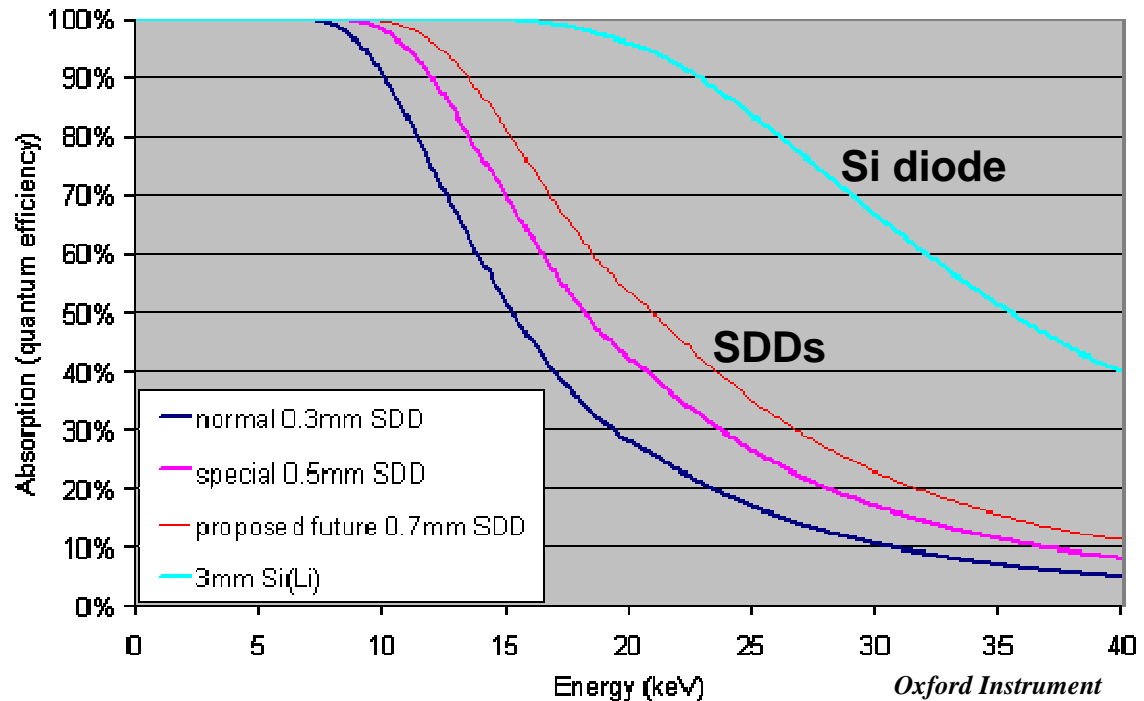
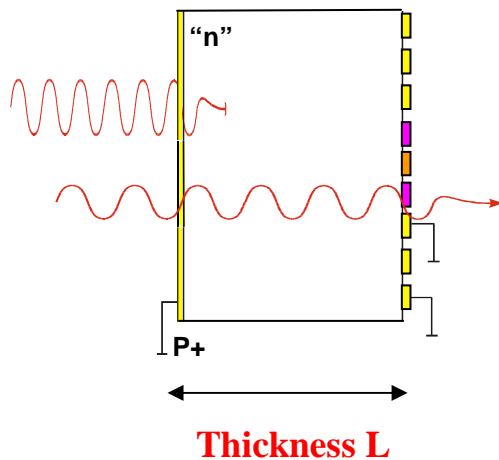
→ Un soin particulier est apporté à la face d'entrée du détecteur (couche morte)



Variation de l'efficacité de transmission en fonction de l'énergie

Efficacité de détection à haute énergie

$$I = I_0 \cdot \exp(-\mu \cdot L)$$



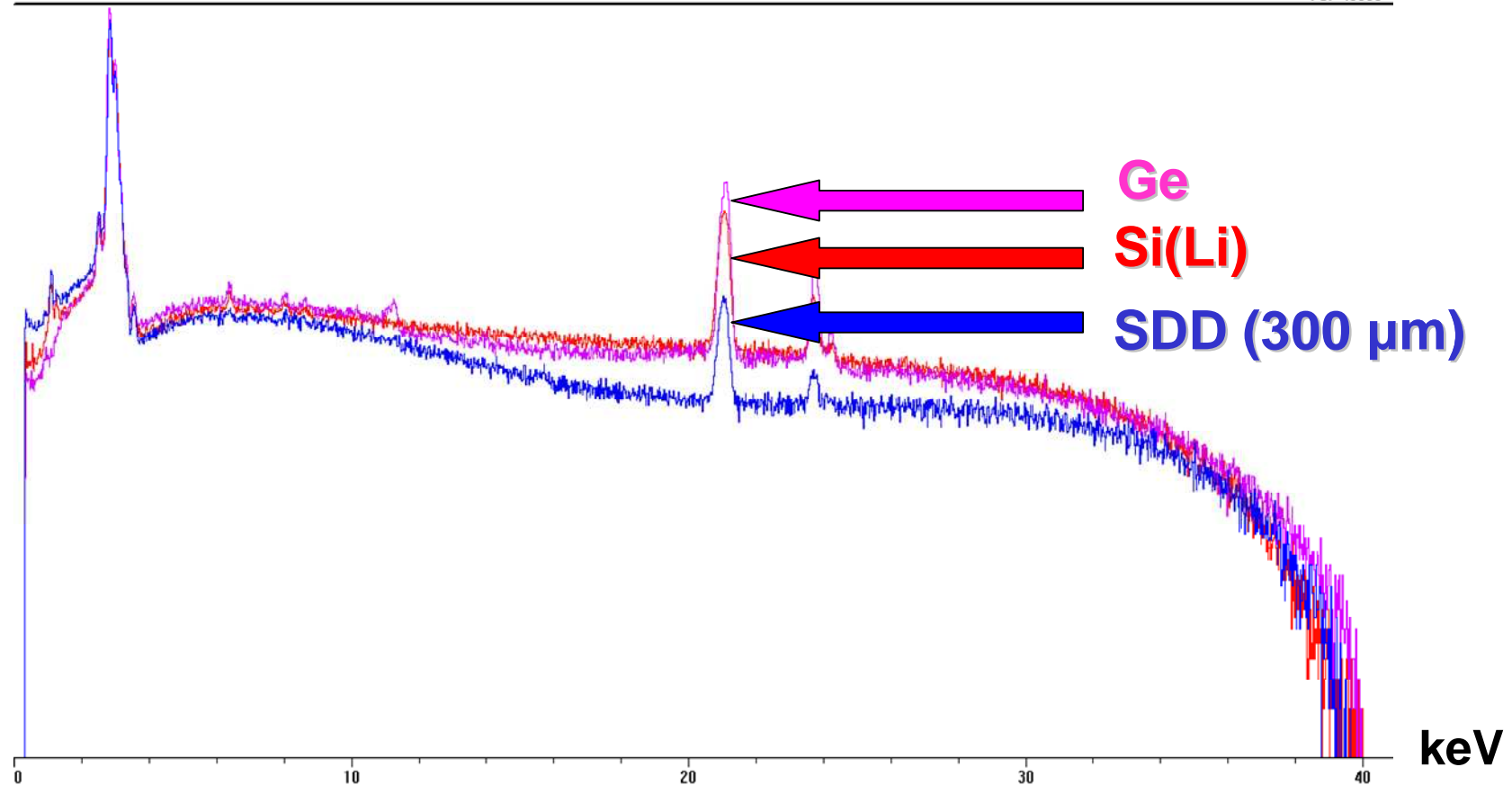
L'efficacité du SDD est limitée par l'épaisseur du wafer de silicium (de 300 à 500 μm)

[Augmenter l'épaisseur implique d'augmenter la tension de polarisation \rightarrow cependant, des tensions élevées peuvent induire des pb (pas simple)]

Exemple : spectre de Pd à 40 keV

■ spectre_Pd_40kV_SiLi.pgt
■ spectre_Pd_40kV_Ge.pgt
■ spectre_Pd_40kV_SDD_droplet10.pgt

FS: 40000

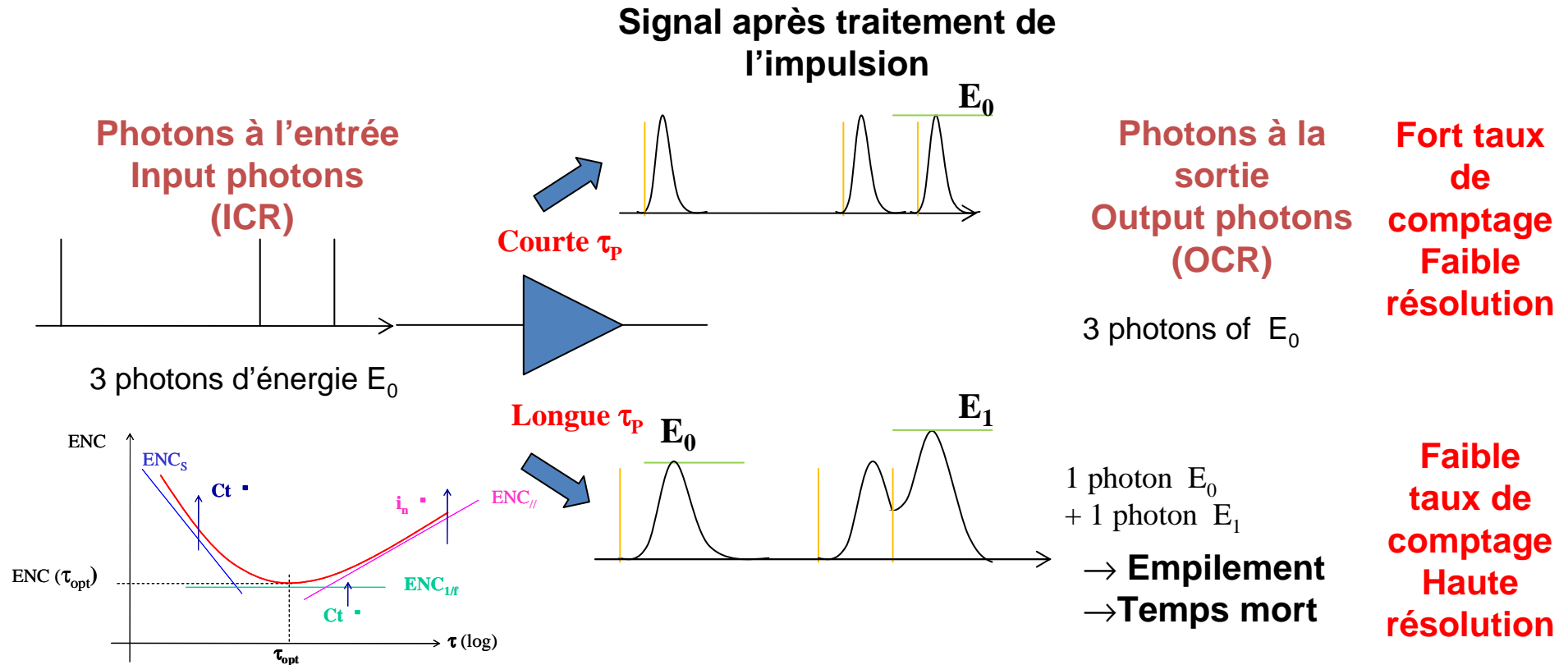


► La perte de sensibilité à haute énergie est probablement le seul point faible du SDD mais elle apparaît comme un problème mineur dans un MEB

2 - 3 - CAPACITE DE COMPTAGE

Capacité de comptage

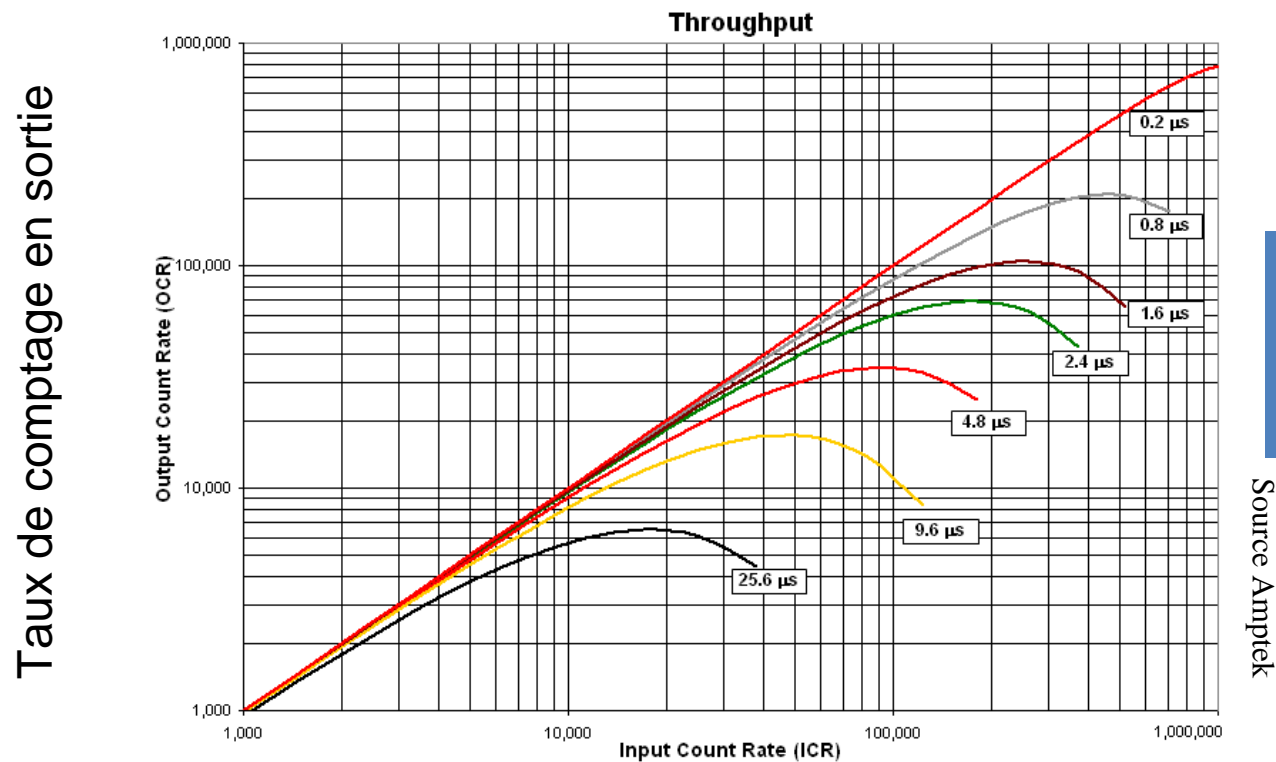
Le taux de comptage dépend du choix de la constante de temps



OCR = f (ICR) = f (courant de sonde, angle solide, τ , temps mort)

Pas toujours facile de s'y retrouver...

Evolution du taux de comptage en sortie en fonction du taux de comptage en entrée

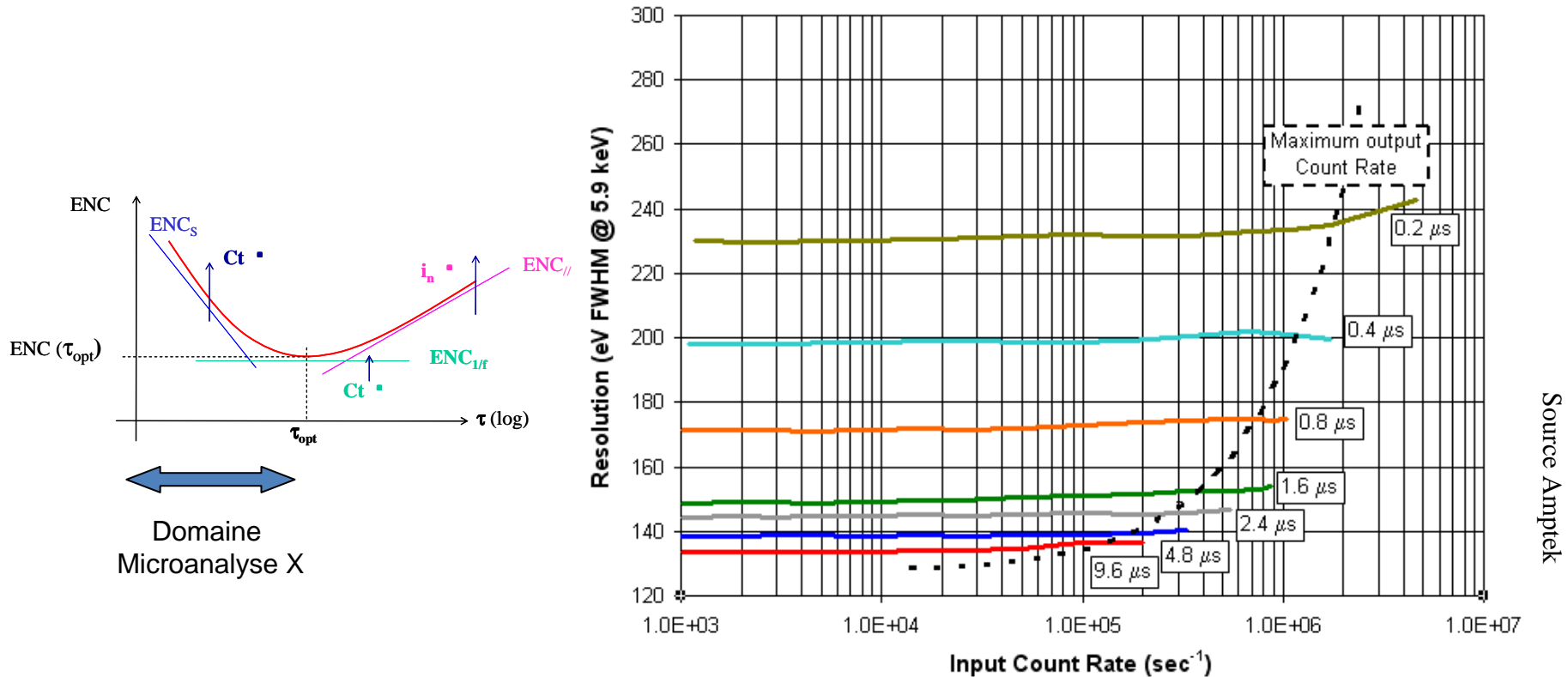


Indépendant du courant de sonde et de l'angle solide

Taux de comptage en entrée, pour différentes constantes de temps

La déviation de la courbe est due au temps mort associé au traitement des impulsions

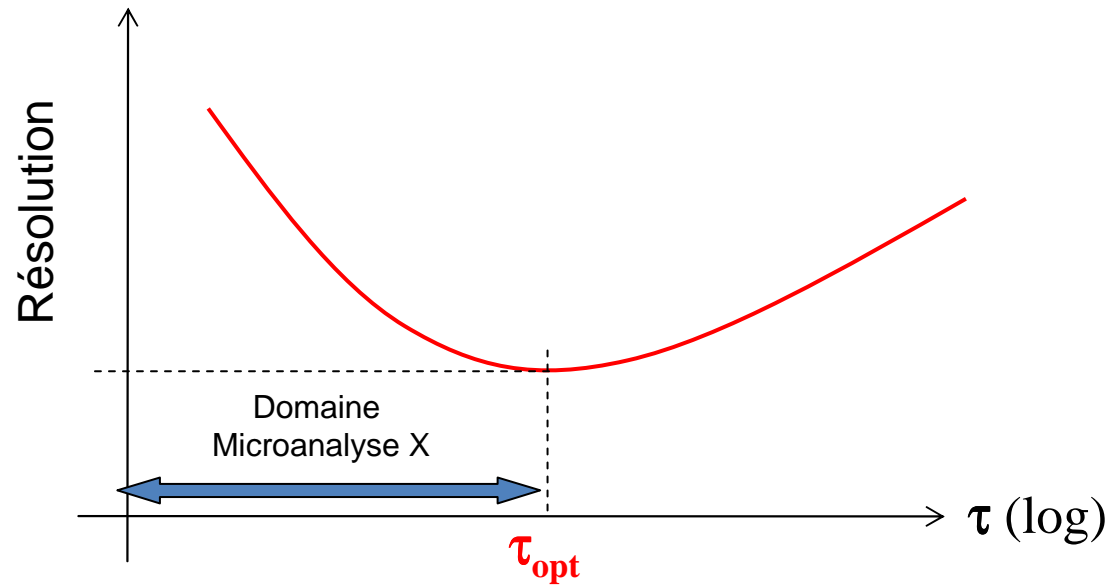
Evolution de la résolution en fonction du taux de comptage en entrée



Taux de comptage en entrée
pour différentes constantes de temps

→ Malheureusement, il est parfois difficile d'obtenir ces courbes

Performance en taux de comptage

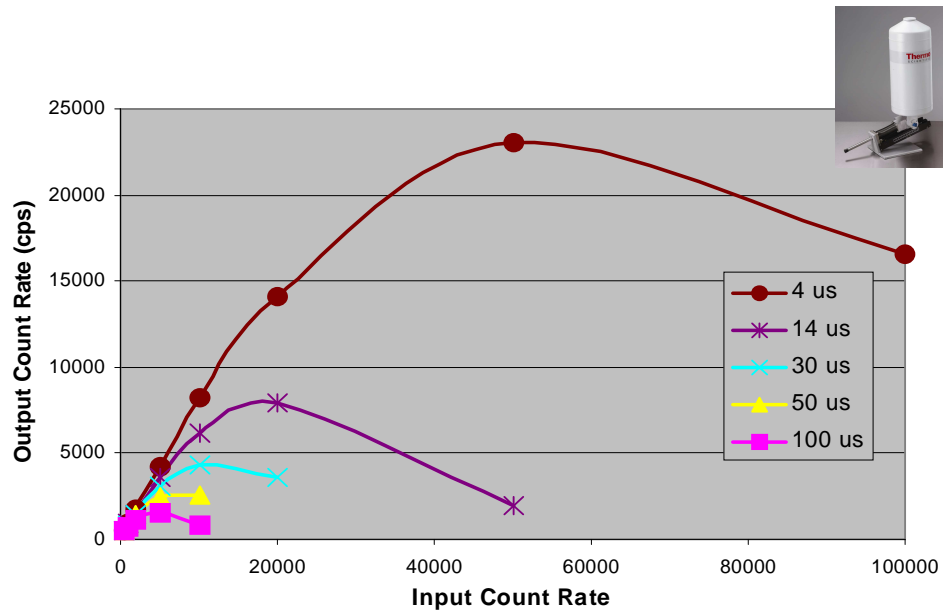
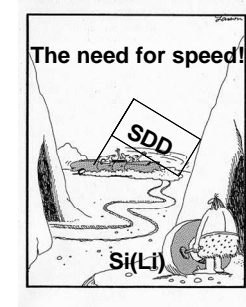


**Faible
résolution
Fort taux
de
comptage**

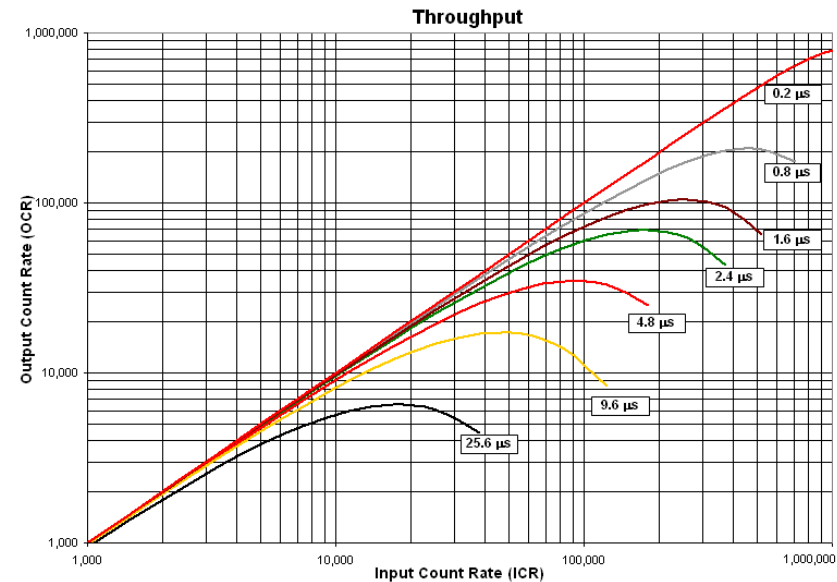
**Haute
résolution
Faible
taux de
comptage**

→ Le taux de comptage maximum est de l'ordre de $\sim 1/\tau$

Comparaison SDD et diode



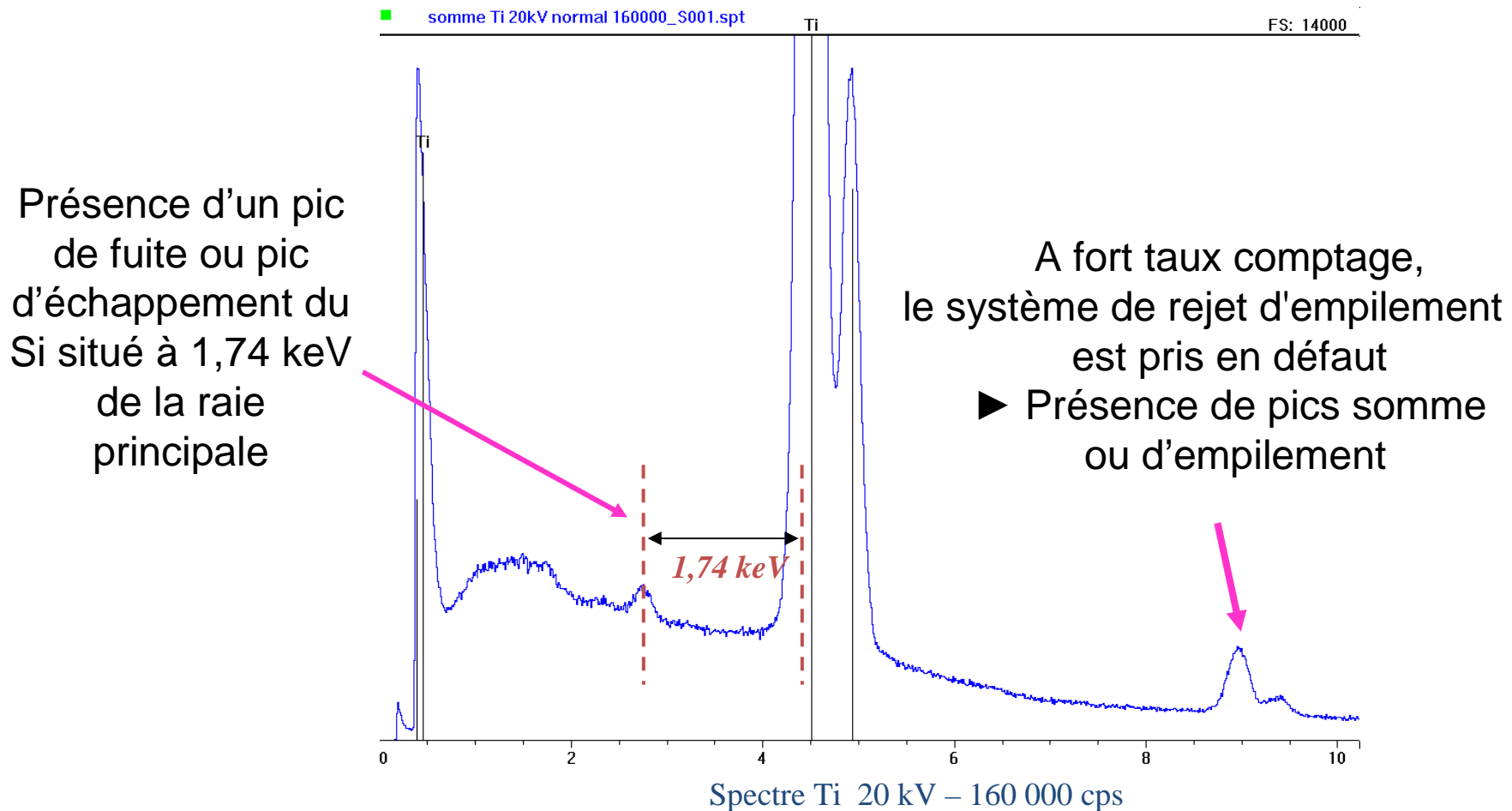
Diode Si(Li) : $2 \mu\text{s} < \tau < 100 \mu\text{s}$
 $2000 \text{ cps} < \text{OCR} < 30000 \text{ cps}$



SDD : $200 \text{ ns} < \tau < 10 \mu\text{s}$
 $2000 \text{ cps} < \text{OCR} < 250\,000 \text{ cps}$
 voire au delà (10^6 !)

→ Les SDD révolutionnent les performances en taux de comptage à résolution comparable ...

Artéfacts : pic d'échappement et pic d'empilement



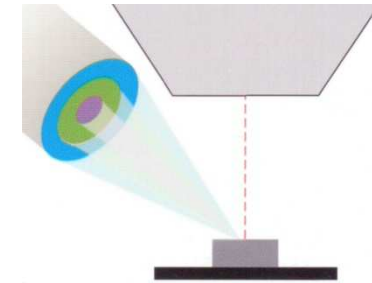
→ **SDD & diode Si(Li) : mêmes artéfacts**

→ **Traitement des pics parasites possibles (traitement du spectre)**

3 - DEVELOPPEMENTS RECENTS

SDD : surface active et sensibilité

La tendance est d'augmenter la surface active des détecteurs de façon à augmenter leur sensibilité



Pourquoi ? Les utilisateurs peuvent travailler avec des faibles courants de sonde :

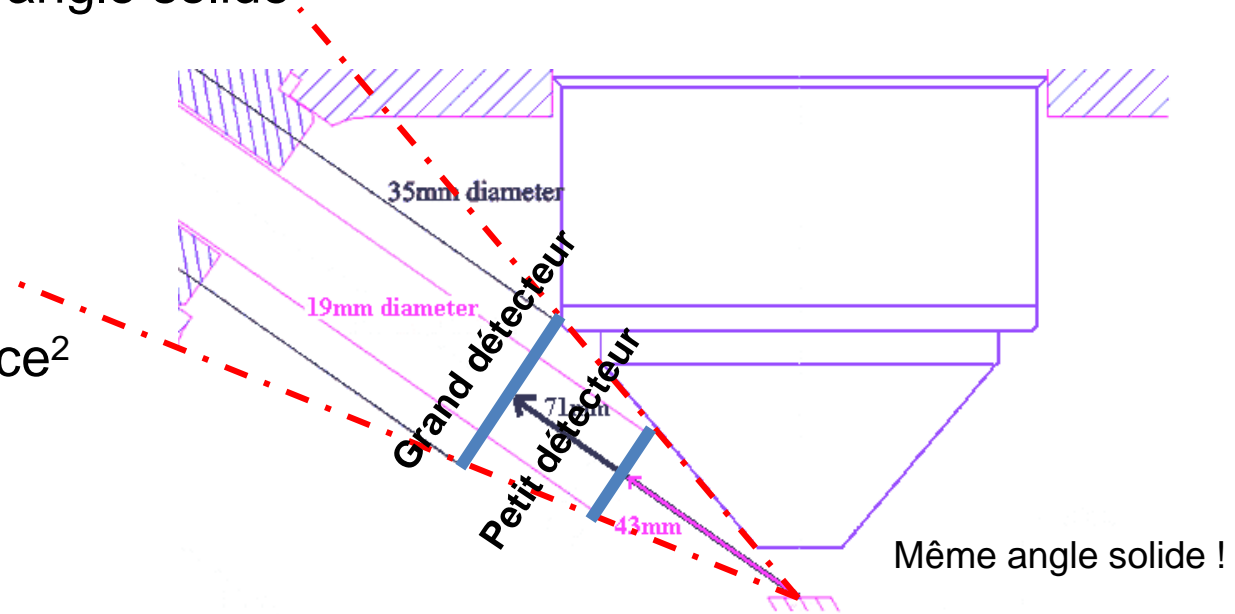
- Par exemple en imagerie haute résolution ou à faible tension d'accélération (imagerie basse tension)
- Travailler avec des forts courants peut endommager des échantillons sensibles

→ **Augmenter la surface active a un réel intérêt dans certaines applications**

Surface active et angle solide

- Un grand détecteur a la capacité de collecter plus de photons X qu'un petit détecteur.
- Cependant, le paramètre à prendre en compte n'est pas la taille du détecteur mais son angle solide

Angle solide :
 $\Omega = \text{Surface} / \text{Distance}^2$

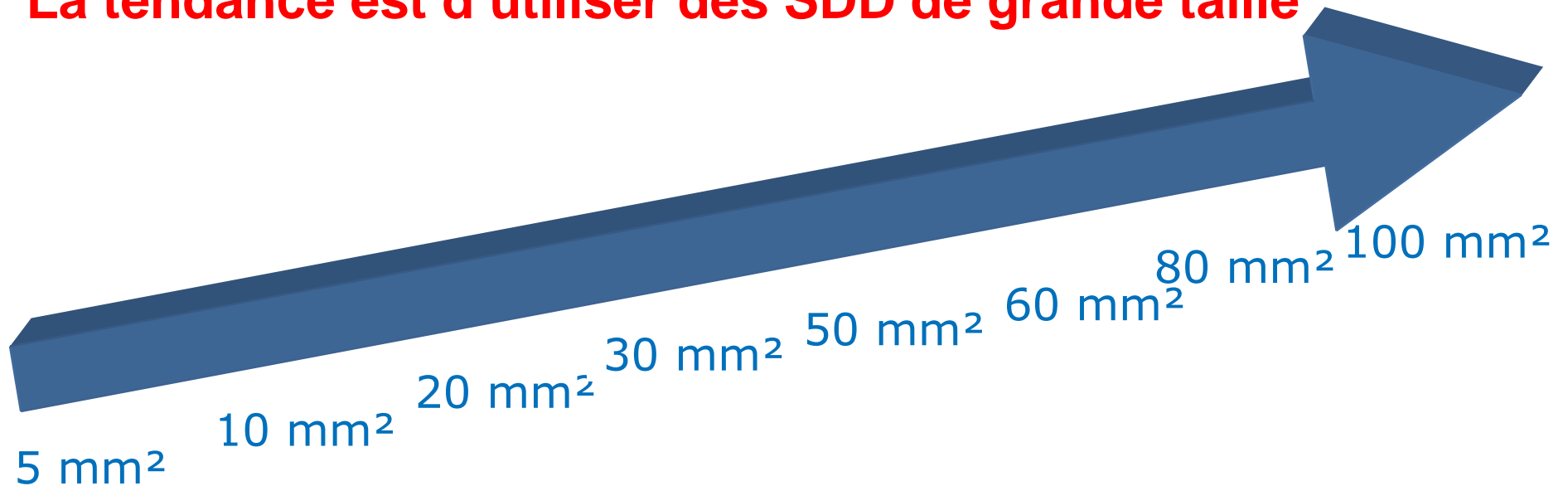


La position d'un grand détecteur dans la chambre du microscope peut limiter l'angle solide

→ **L'angle solide est donc un paramètre clé !**

SDD de grande surface active

La tendance est d'utiliser des SDD de grande taille



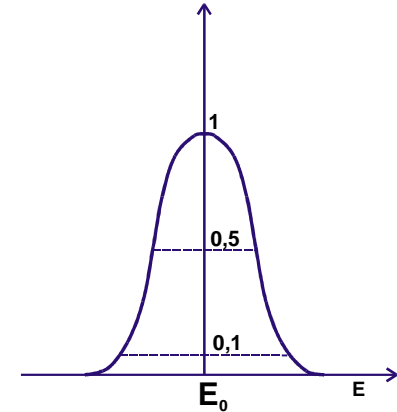
Un SDD de grande surface active a la possibilité
de collecter plus de photons X

[Fabriquer des grandes surfaces actives est complexe,
d'où un développement plus récent]

Influence de la surface active sur la résolution

Résolution

$$\Delta E = \sqrt{\Delta E_0^2 + N^2}$$



Résolution intrinsèque

- indépendante de la surface active

Le bruit électronique

- dépend de la capacité :

La capacité est fonction principalement de la surface de l'anode : indépendante de la surface active

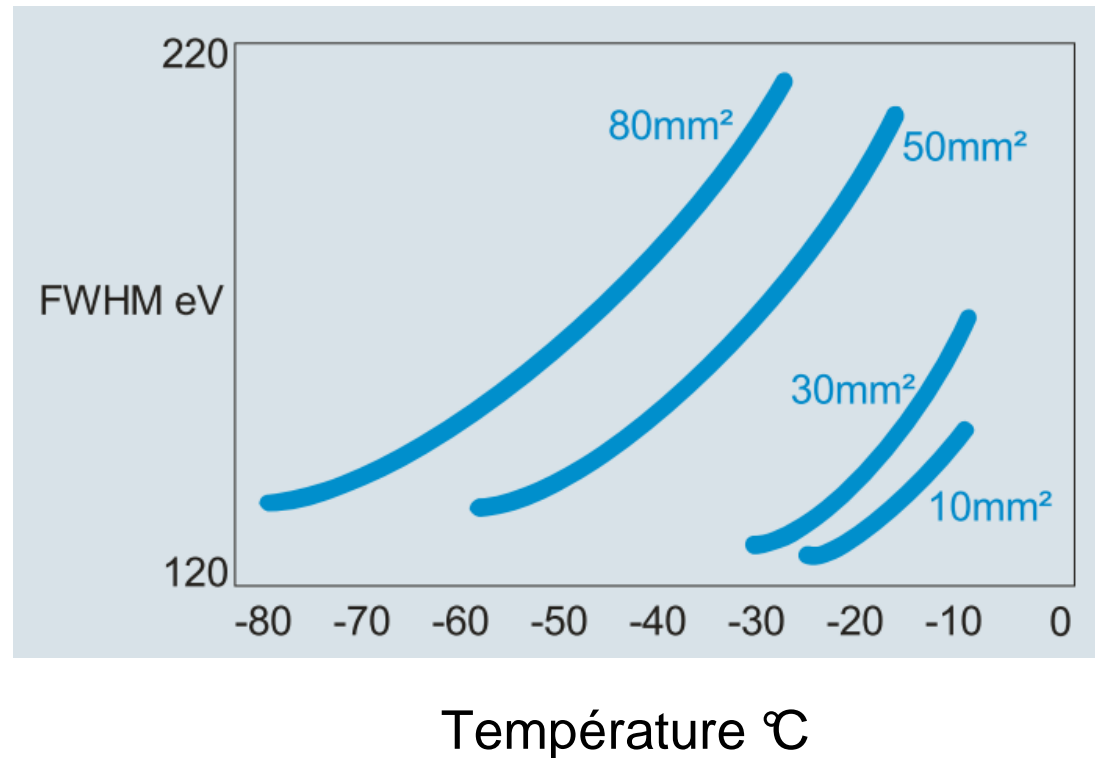
(dans une diode, la capacité du détecteur est proportionnelle à la surface active du détecteur !)

- dépend du courant de fuite

Influence de la surface active sur le courant de fuite

Le courant de fuite est proportionnel à la surface active !

Pour les grandes surfaces, la contribution du courant de fuite doit être réduite par le refroidissement

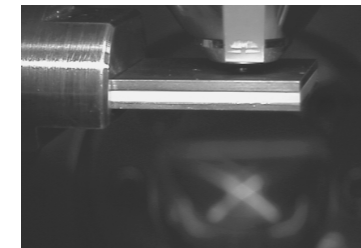
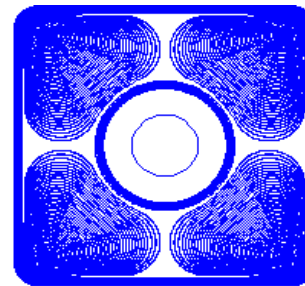
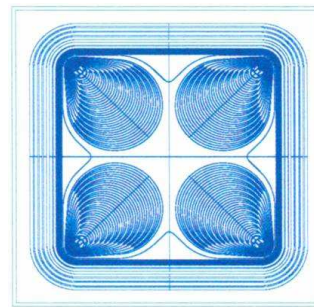
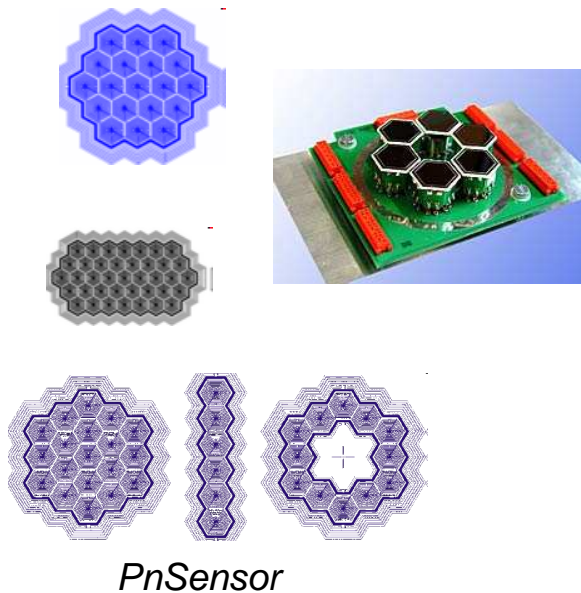


En refroidissant, les détecteurs de grande surface offrent une résolution comparable aux petites surfaces
[L'obligation de refroidir pourrait toutefois limiter l'usage des très grandes surfaces en microanalyse X]

Autres développements : configuration multi-éléments

Montage de plusieurs détecteurs accolés et pilotés par une seule électronique....

Objectifs : taux de comptage très élevés et résolution conservée



Bruker XFlash 5060 F

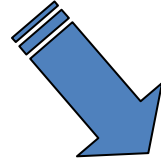
Quelques uns commencent à être implantés dans les MEB...
OCR > 10⁶ cps en sortie !

4 - TRAITEMENT DES SPECTRES EN SPECTROMETRIE X A SELECTION D'ENERGIE

Traitement des spectres EDS

But :

A partir du spectre : extraire l'information utile
(émission caractéristique)



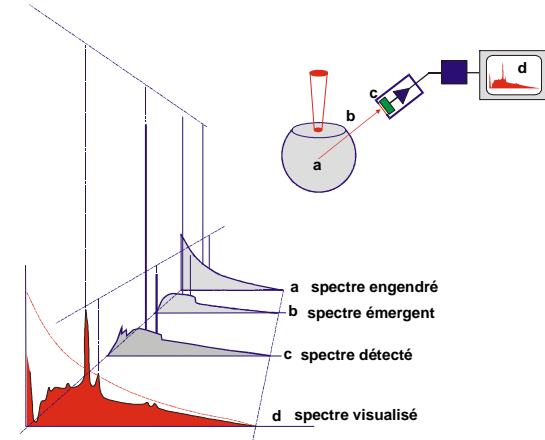
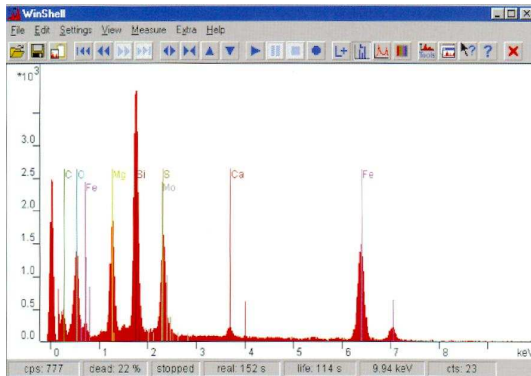
Pour :

- analyse qualitative
- analyse quantitative
- cartographie X



Moyens

- identification des raies
- soustraction du fond continu
- extraction des intensités caractéristiques



Ces étapes de traitement sont souvent transparentes pour l'utilisateur d'un spectromètre à sélection d'énergie !

**Postulat : un système EDS est un instrument de mesure :
la chaîne de mesure doit être parfaitement calibrée**

Identification des raies

Programmes d'identification automatique

Attention prudence : interférences ou éléments mineurs

Identifier en priorité les raies de haute énergie
Identifier en priorité les raies les plus intenses
Rechercher la concordance de plusieurs raies pour un même élément

Pas de superposition de raies possible

Identification des éléments majeurs

Nouvelle acquisition : mineur

Source possibles d'erreurs :

- pics de fuites (faibles...)
- pics d'empilement (si le taux de comptage est trop élevé)
- raies non répertoriées : $L\text{I}$, $L\eta$, $M\zeta$...
- amplitudes relatives des raies différentes entre le spectre réel et le spectre théorique...
- résolution

Superpositions de raies possibles

{ Nouvelle acquisition
Gamme d'énergies
Tension d'accélération

Reconstruction du spectre : modélisation du spectre

{ Eléments identifiés par l'utilisateur
Position théorique des raies
Fond continu
Résolution du détecteur
Intensité des raies

Soustraction du fond continu

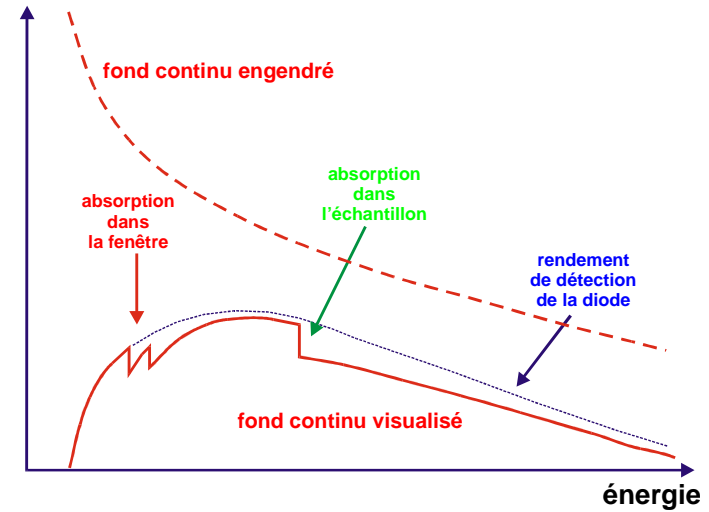
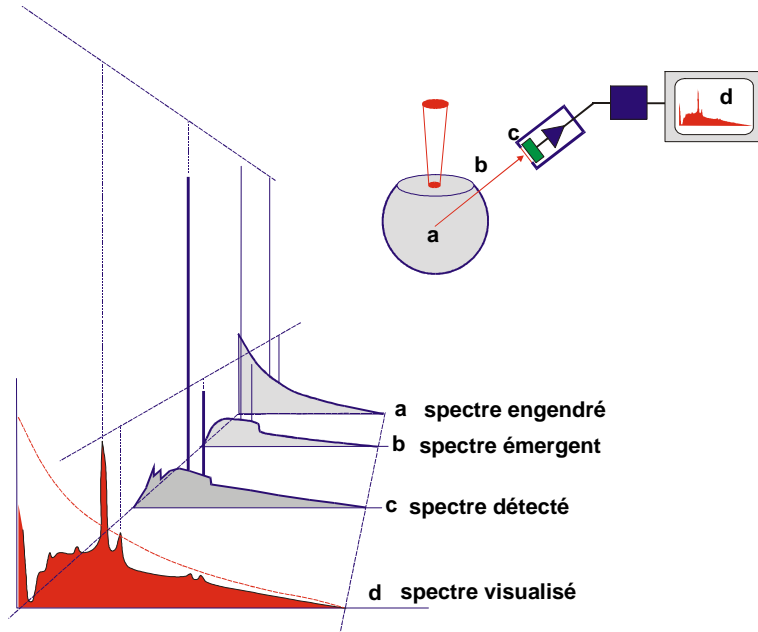
Historiquement, deux approches prédominent :

- Modélisation du fond continu par une description des phénomènes physiques et de la fonction de transfert instrumentale

- Filtrage mathématique du spectre faisant fi de la physique

Modélisation du fond continu

Le fond continu visualisé :



*rendement total
de détection
(diode + fenêtre)*

émission visualisée

$$I(E) = N(E) f(\chi) \frac{d\Omega}{4\pi} D(E)$$

Comment le déterminer ?

*émission
engendrée*

*absorption
dans
l'échantillon*

*angle solide
de détection*

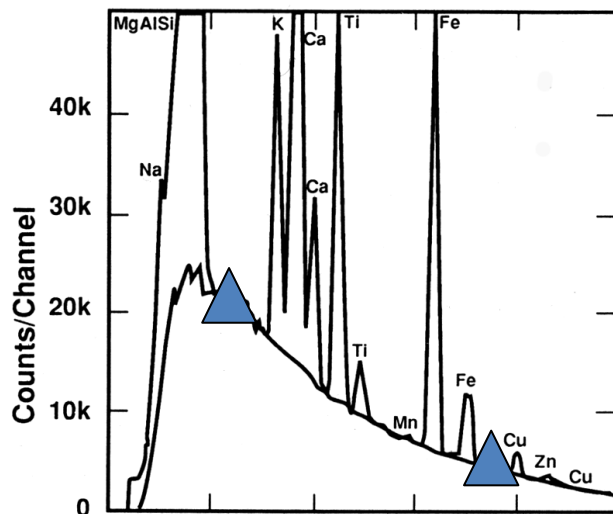
Modèles théoriques et ajustements expérimentaux

De nos jours, il existe dans la littérature au moins une vingtaine d'expressions différentes de l'intensité du fond continu visualisé :

Exemple

$$I(E) = kZ f(\chi) \left[a \frac{E_0 - E}{E} + b \frac{(E_0 - E)^2}{E} \right] \frac{d\Omega}{4\pi} D(E) \quad (\text{Ware, Reed, Lifshin})$$

a et b : paramètres ajustables expérimentalement

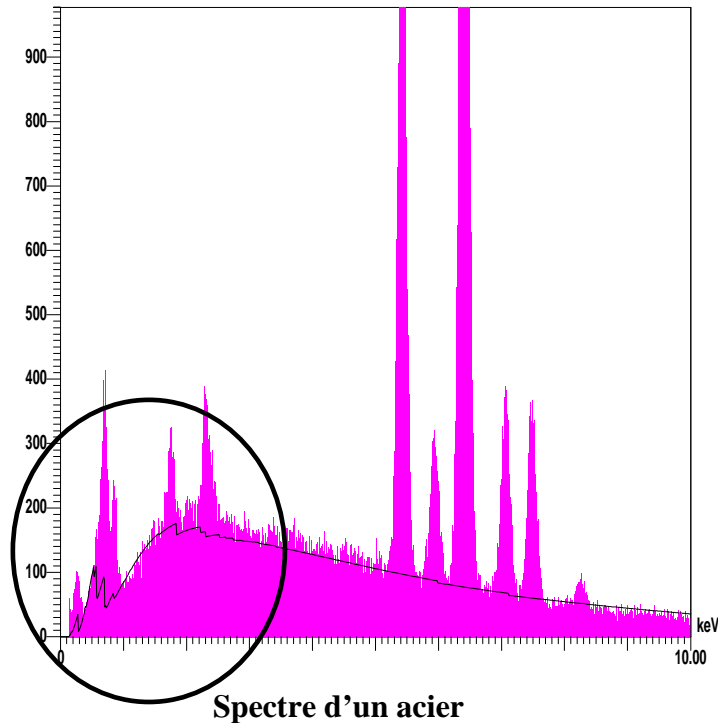


Le modèle prend en compte :

- les éléments présents
- une estimation de la composition
- la haute tension d'analyse
- la géométrie de détection
- les paramètres du détecteur (fenêtre mince)

Procédure itérative jusqu'à l'obtention d'une modélisation correcte avec calage des paramètres ajustables

Modèles théoriques : avantages et inconvénients



Avantages

- La prise en compte des discontinuités d'absorption ► Intensités extraites plus « réalistes »
- Possibilité de mettre en évidence une anomalie dans la forme générale du spectre

Inconvénients

- Nécessité d'un modèle physique fiable prenant en compte tous les phénomènes

Filtrage mathématique du fond continu

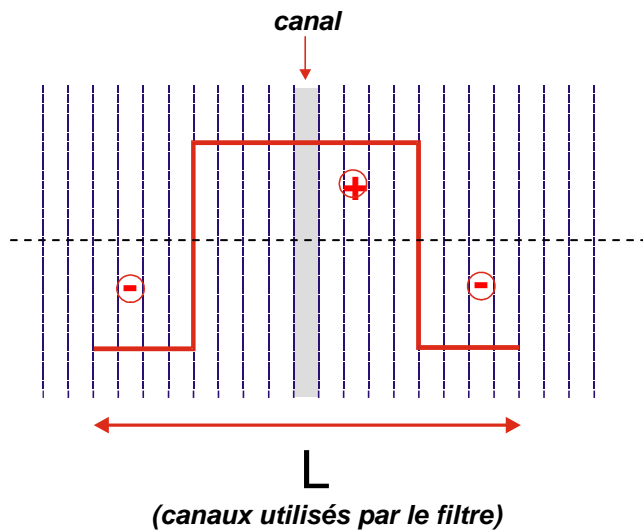
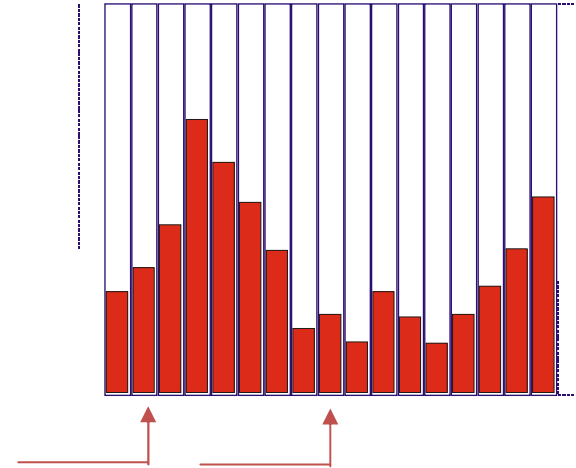
Principe

Travaux de Schamber en 1978

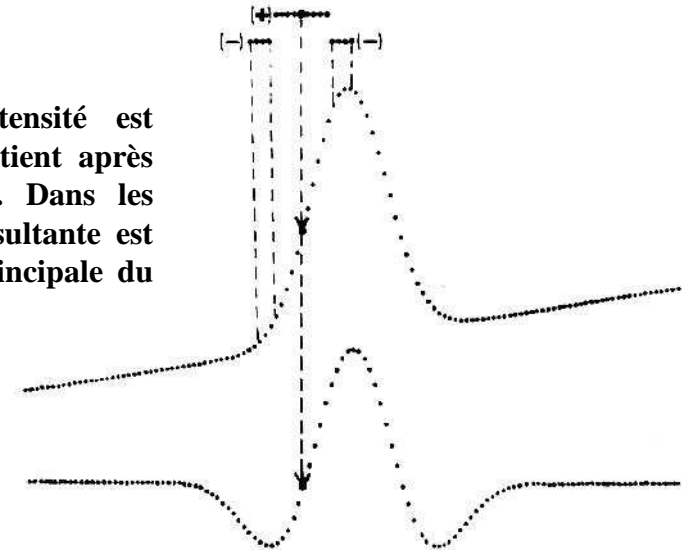
Filtre numérique qui effectue une moyenne glissante sur chaque canal pour ne conserver que les pics. Le filtre consiste à additionner un certain nombre de canaux centraux et à soustraire des canaux situés de part et d'autre de la zone centrale

$$Y_j^f = \sum_+ w_i Y_i - \sum_- w_i Y_i$$

Si les coefficients de pondération w_i sont égaux à 1, on parlera d'un filtre « chapeau haut-de-forme » « Top Hat »



Lorsque la variation d'intensité est faible (fond continu), on obtient après filtrage une intensité nulle. Dans les pieds de raies, l'intensité résultante est négative. Enfin, la partie principale du pic apparaît en positif.

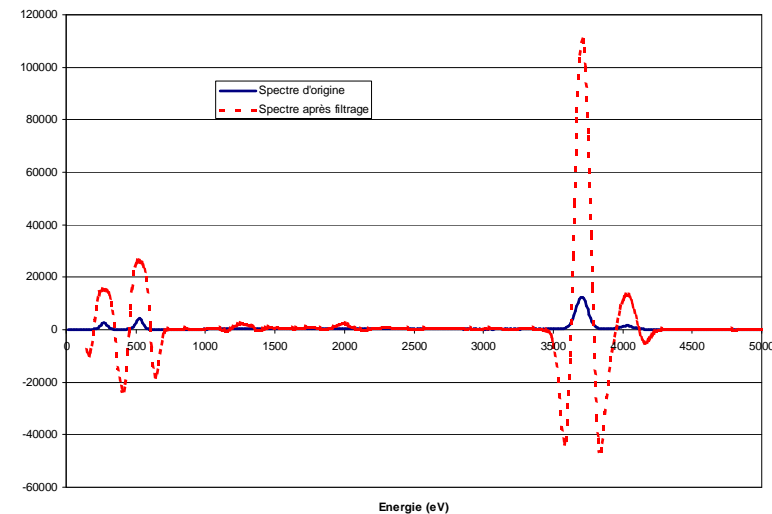
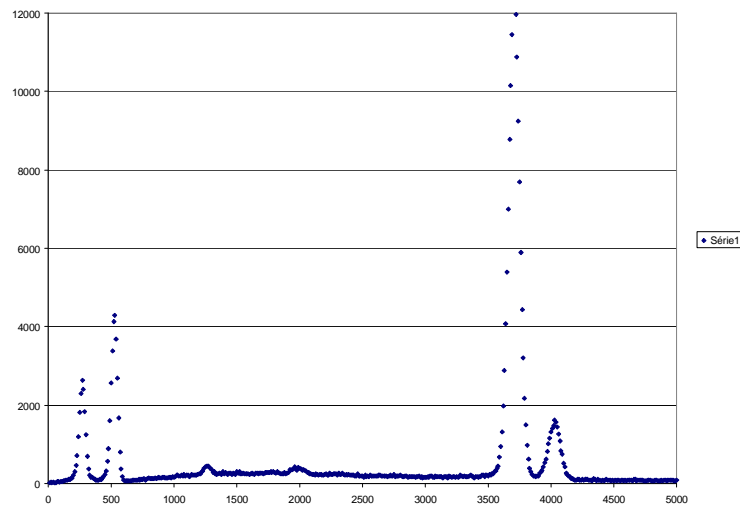
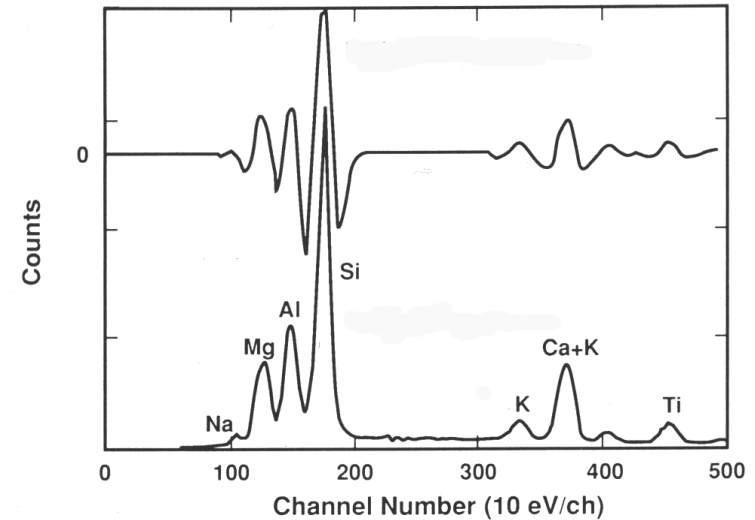


Application du filtre « top-hat » sur une raie gaussienne

Exemple de filtrage numérique du fond continu

On démontre mathématiquement que l'information relative aux pics caractéristiques est globalement préservée malgré l'apparente modification de la morphologie du spectre.

L'ensemble des parties négatives et positives est pris en compte pour la détermination des intensités nettes. Ce filtre est équivalent à une dérivée seconde quand la largeur du filtre est étroite.



La détection des pics de faible amplitude situés au pied de pics intenses se révèle délicate par cette méthode

Filtrage mathématique : avantages et inconvénients

Avantages :

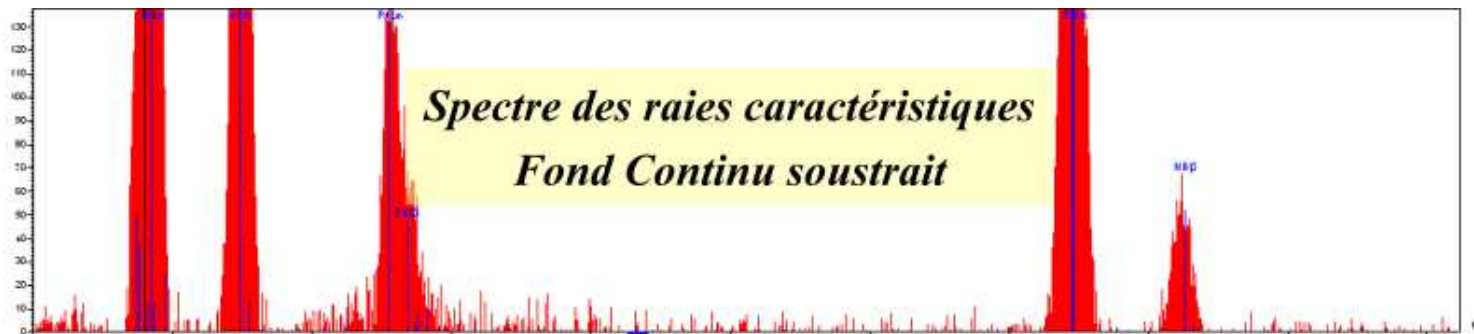
- Indépendant de tout modèle physique
- Simplicité et reproductibilité

Inconvénients :

- Non prise en compte des discontinuités d'absorption
 - ▶ Biais possibles dans les intensités de raies
- Impossibilité de détecter une anomalie de la forme générale du spectre

Spectres de raies caractéristiques

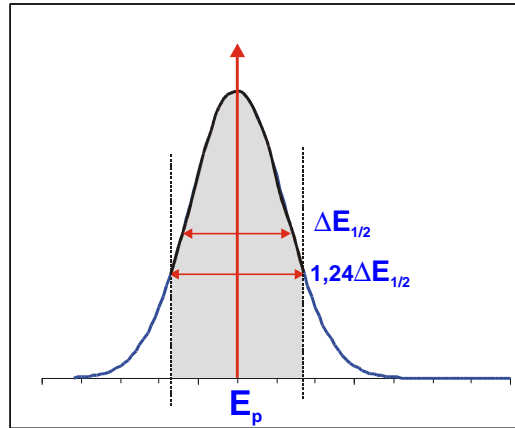
soustraction du fond continu



Document Denis BOIVIN

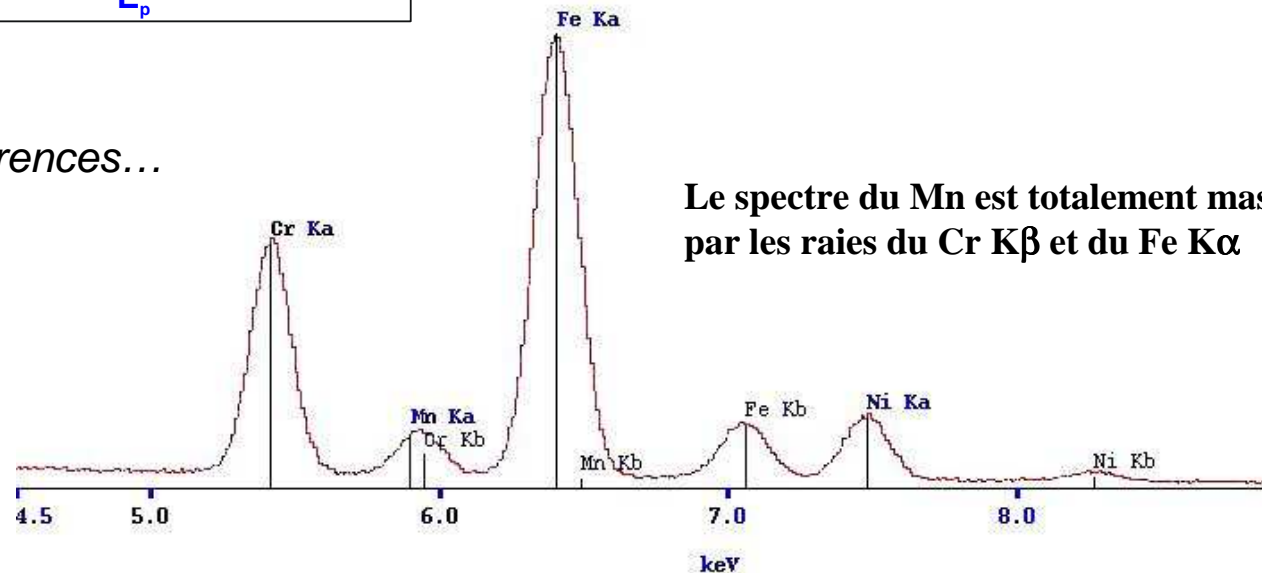
extraction des intensités caractéristiques

Détermination de l'intensité des raies caractéristiques



Pour déterminer l'intensité d'une raie, on est amené à prendre en compte l'aire du pic plutôt que sa hauteur comme on le fait en spectrométrie à dispersion de longueur d'onde.

En présence d'interférences...



Le spectre du Mn est totalement masqué par les raies du Cr $K\beta$ et du Fe $K\alpha$

► Il est souvent nécessaire d'employer des techniques pour extraire cette information

Exemple : spectre d'un acier inoxydable austénitique

Méthode des ajustements de spectre

Principe

L'intensité est obtenue par intégration d'une forme de raie ajustée sur le pic expérimental par méthode des moindres carrés.

On reconstruit un spectre à partir de raies élémentaires

- soit calculées mathématiquement (type gaussienne)
- soit expérimentales : spectres de référence

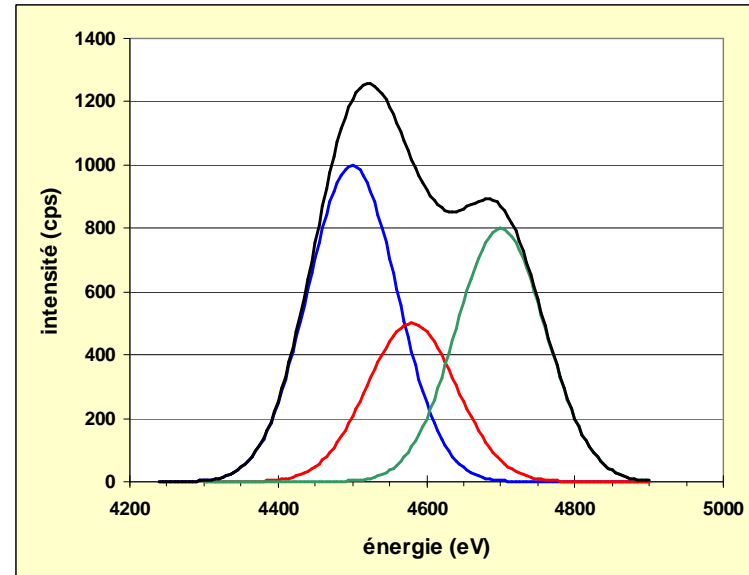
Cette méthode effectue un ajustement canal par canal par une méthode des moindres carrés selon une relation du type

$$Y_i = \sum_{j=1}^n k_j Y_{ij \text{ réf}}$$

Y_i : intensité mesurée dans le canal i

k_j : intensité relative de l'élément j dans l'échantillon inconnu ("k-ratio")

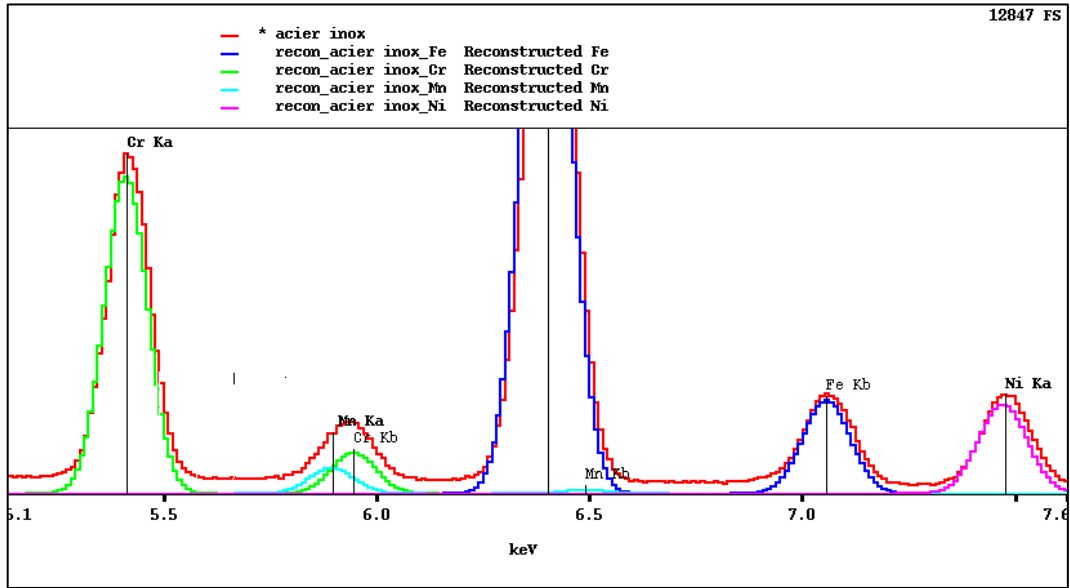
$Y_{ij \text{ réf}}$: intensité du canal i relative au spectre de référence de l'élément j



Exemple : déconvolution avec des gaussiennes

A partir d'un système de n équations à n inconnues, on peut calculer les intensités relatives k_j de chaque élément

Exemple



Net integrals:

Fe: K line:	326912	L line:	2774	M line:	0
Cr: K line:	140921	L line:	8	M line:	0
Mn: K line:	11238	L line:	256	M line:	0
Ni: K line:	44691	L line:	1695	M line:	0
Si: K line:	2626	L line:	0	M line:	0
Mo: K line:	87	L line:	11293	M line:	0

Normalized chi squared: 5.56

Cible acier inoxydable

La qualité de l'ajustement est donnée par la méthode du Khi2 normalisé :

$$\chi^2 = \frac{1}{n - f} \sum_{i=1}^n \frac{(X_i - Y_i)^2}{Y_i}$$

X : spectre mesuré
Y : spectre calculé

n : nombre de canaux
f : nombre de paramètres de l'ajustement
(f=3, A, E_p et σ)

que l'on cherche à minimiser...

Conclusion

Depuis 2002, les SDD s'imposent en EDS

La technologie SDD est maintenant très bien maîtrisée

Des améliorations sont encore à venir dans les domaines suivants :

- détecteur de grande surface,
- détecteur multi-éléments,
- chaîne électronique de traitement
- intégration plus poussée des SDD dans le MEB...

Remerciements

Jacky Ruste
Jean-François Thiot (SAMx)
Denis Boivin (ONERA)
Florence Robaut (CMTC)
Dale E. Newbury (NIST)
Claudie Josse (Université de Bourgogne)
Frederic Christien (Polytech'Nantes)
Yann Borjon-Piron (Polytech'Nantes)
François-Xavier Lefevre (CNRS CRISMAT, Caen)
Raynald Gauvin (Université McGill, Montréal)
Guillaume Wille (BRGM, Orléans)
Philippe Lasso (Synergie4)
Ralf Terbor (Bruker)
Peter Statham (Oxford Instruments)
Eric Pasquier (Oxford Instruments)
David Barresi (EDAX)
Thierry Grenut (Elexience)