

ECOLE D'ETE GN-MEBA

Microscopie Electronique à Balayage et Microanalyses

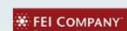
**Spectrométrie de rayons X
Technologie WDS
et traitement des spectres
Guillaume WILLE
BRGM - Orléans**

Organisation :



GEOSYSTEMES

Supports techniques :



SYNERGIE⁴



Autres supports :



Wavelength

Dispersive

X-ray

Spectroscopy

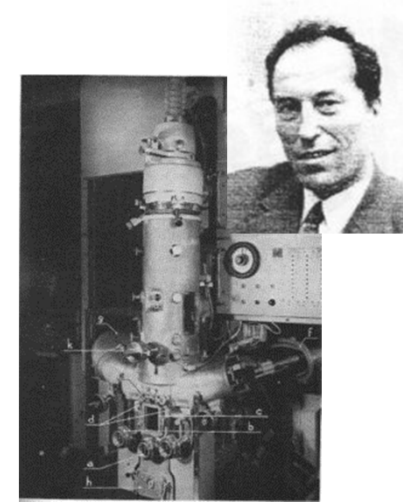


appareillage

Un peu d'histoire

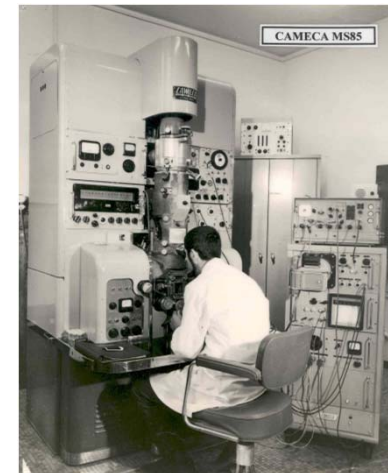
> Microscopie électronique

- 1931 : E. Ruska, lentille électronique
- 1933 : 1^{er} prototype de MET
- 1939 : *Siemens SuperMicroscope*, 1^{er} MET commercialisé



> Microanalyse

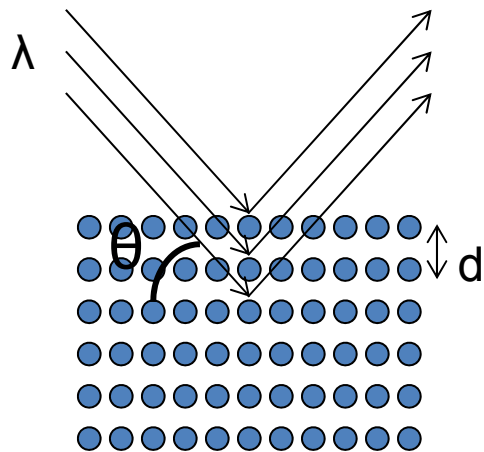
- 1949 : R. Castaing, 1^{ère} analyse WDS sur un MET modifié (thèse 1951)
- 1958 : commercialisation de la microsonde *CAMECA MS85*



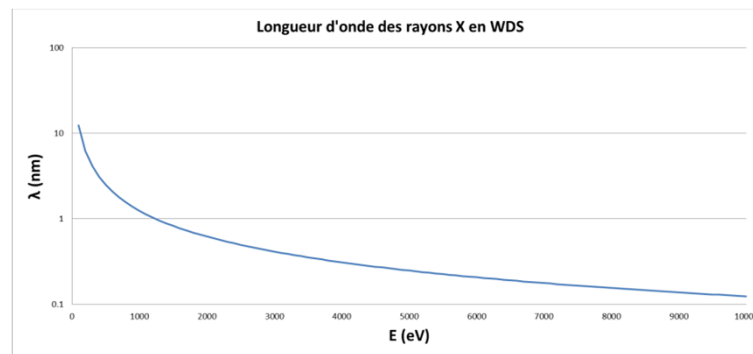
Principe du spectromètre WDS

WDS : Wavelength Dispersive X-ray Spectroscopy

⇒ analyse spectrale d'un faisceau polychromatique de rayons X par dispersion de longueurs d'onde



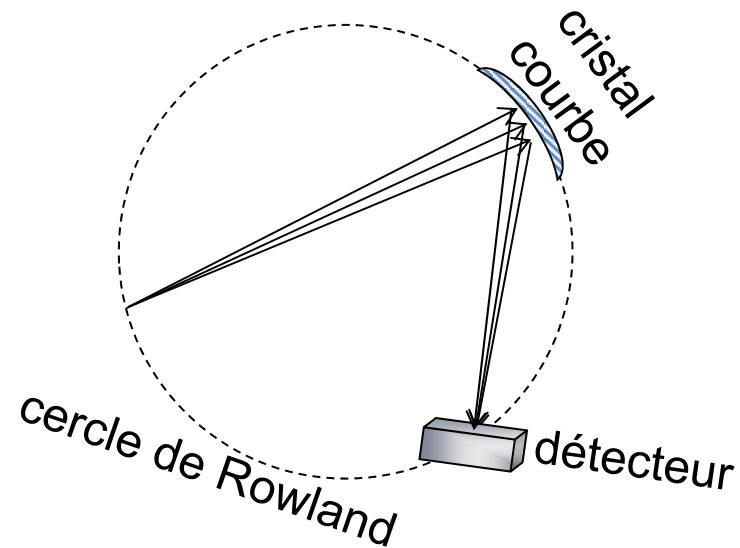
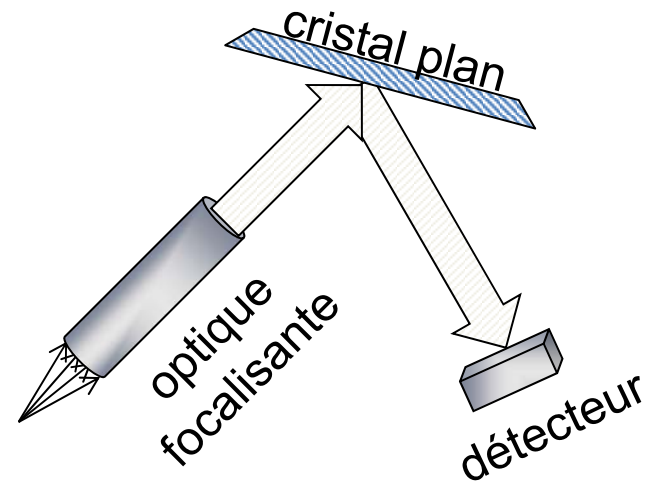
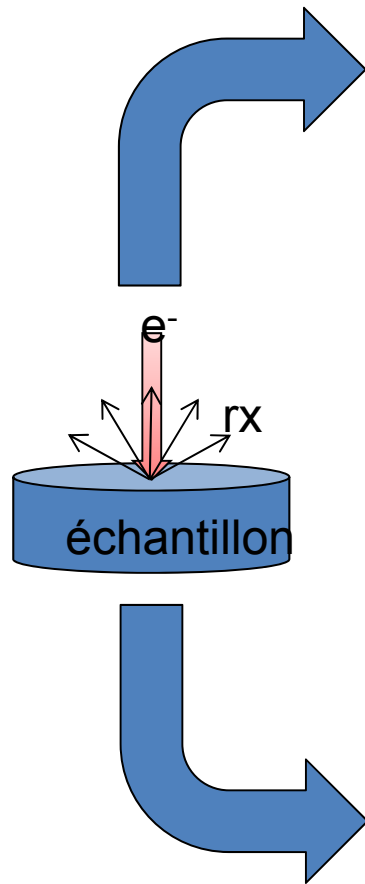
d : distance interréticulaire
λ : longueur d'onde de la radiation
θ : angle d'incidence de la radiation
n : ordre de la réflexion



Loi de Bragg

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

Analyse spectrale par diffraction



Cristaux monochromateurs

Cristal	Formule chimique	Plan (hkl)	2d (Å)	Domaine*				
				λ (Å)	E (KeV)	K	L	M
LiF	LiF	200	4.0267	0.84-3.30	3.75-14.76	Sc - Sr	Te - U	
PET	$C_5H_{12}O_4$ Pentaerythritol	002	8.74	1.82-7.16	1.73-6.81	Si - Fe	Sr - Ho	W - U
TAP	$C_8H_5O_4TI$ Thallium acid phthalate	10 -11	25.75	5.36-21.10	0.59-2.31	F - P	Mn - Mo	La - Hg

* peut varier selon les caractéristiques du spectromètre

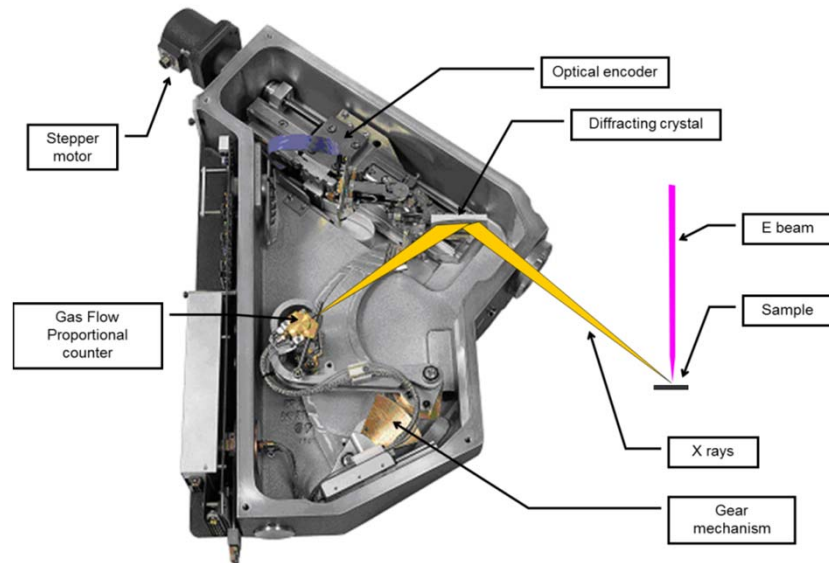
Cristaux monochromateurs multicouches

Cristal	Formule chimique	2d (Å)	Domaine				
			λ (Å)	E (KeV)	K	L	M
ODPb ¹	(C ₁₈ H ₃₅ O ₂) ₂ Pb ²⁺	100	22-82	0.15-0.56	B-O	Ca-V	
PC0 ²	W / Si	45	9-36	0.34-1.38	N-F	Sc-Se	La-Ho
PC1 ²	W / Si	60	12-48	0.26-1.03	C-F	Ca-Zn	La-Nd
PC2 ²	Ni / C	95	19-76	0.16-0.65	B-O	Ca-Mn	
PC3 ²	Mo / B ₄ C	150	30-120	0.10-0.41	Be-B	Ca-Sc	
²	W / Si	30	7-11	1.10-1.70	Mg-Al	Ga-Rb	Eu-Lu
²	Sr/Sc	80	25-69	0.18-0.50	(B)-C-N	Ca-Ti	

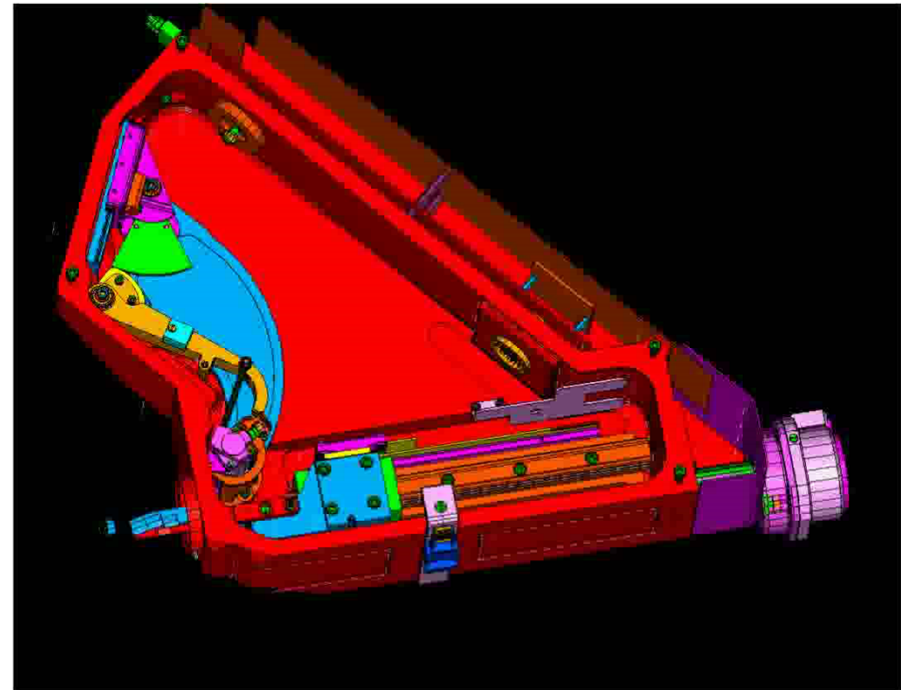
¹- stéarate de plomb (C₈H₁₆/COO-Pb-COO/C₈H₁₆) obtenu par une technique de Blodgett-Langmuir

²-multicouche (métal lourd/léger) obtenu par dépôts successifs

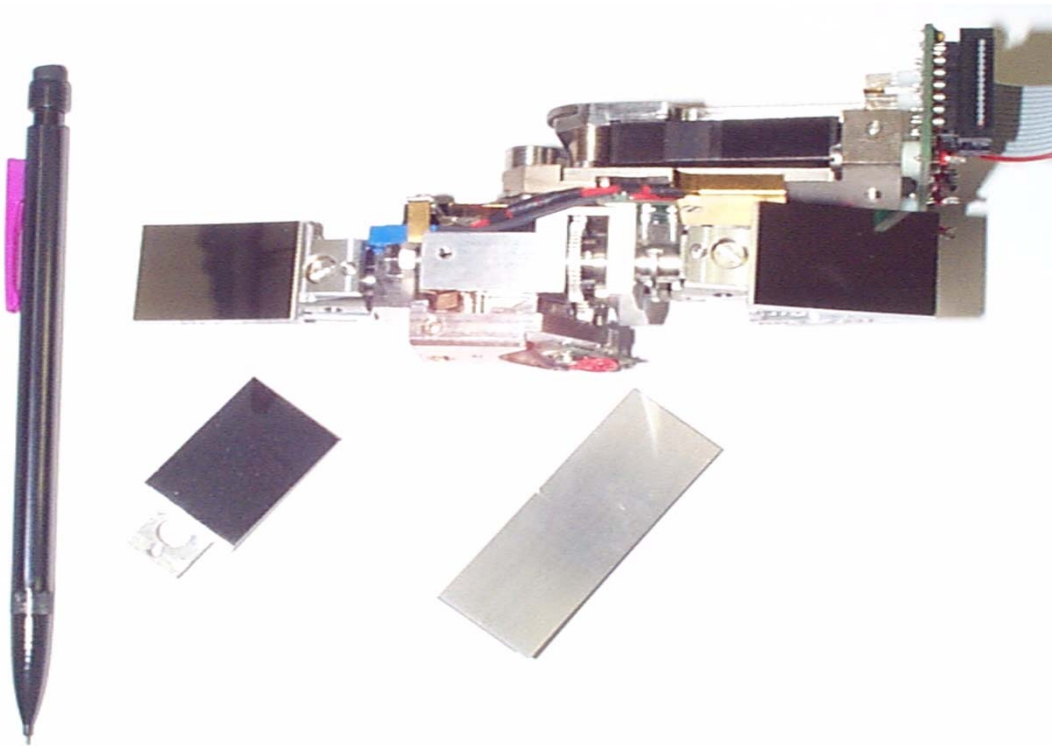
Les spectromètres à cristaux courbes



*spectromètre WDS
(source Cameca)*



Les spectromètres à cristaux courbes



sources : Cameca, Oxford instruments

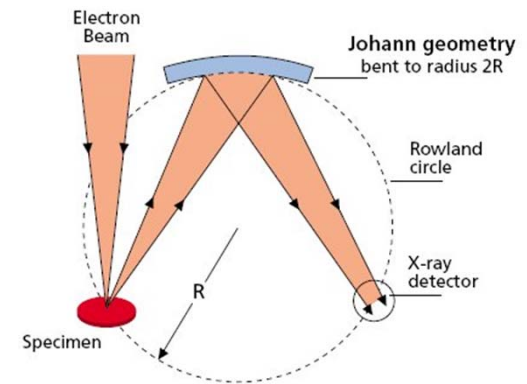


Figure 2a

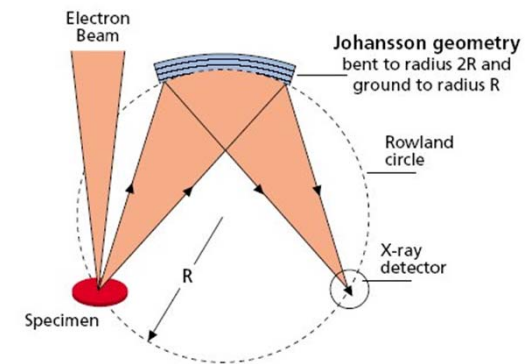
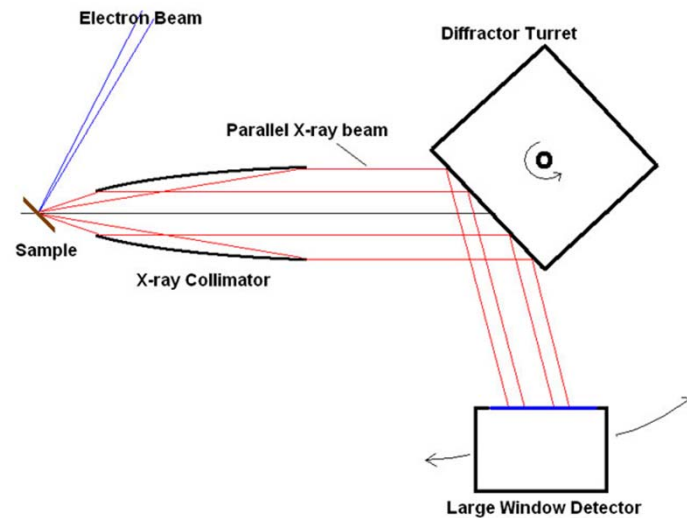
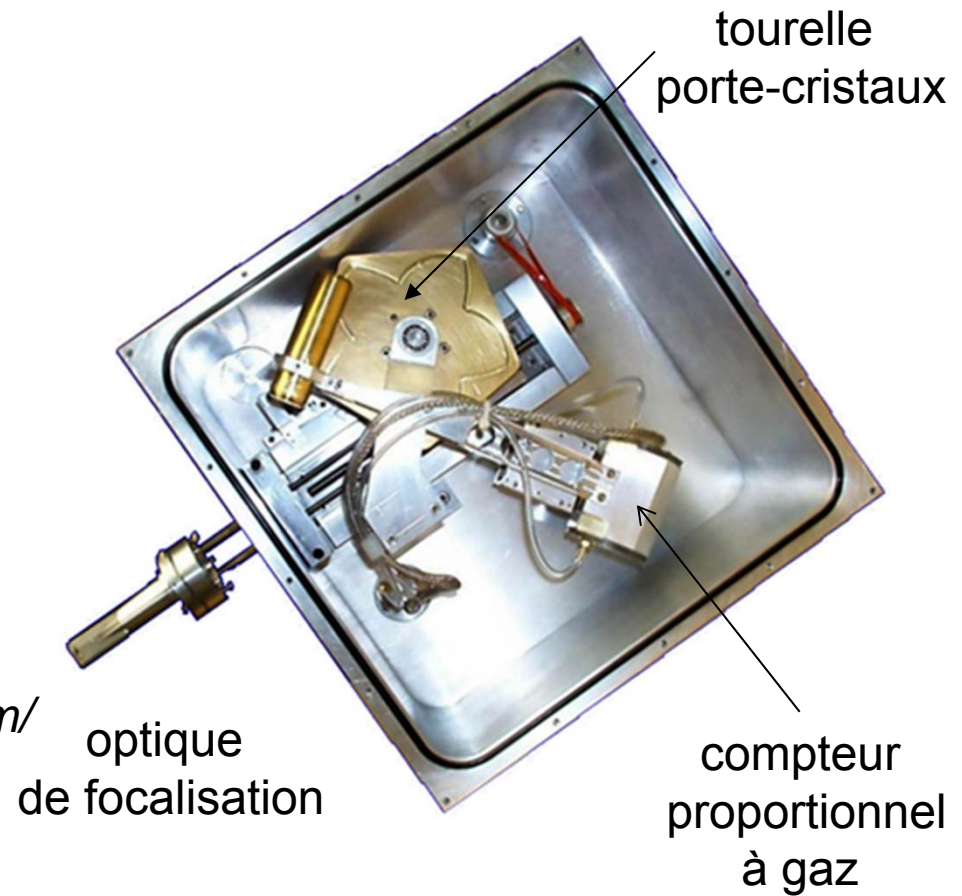


Figure 2b

Les spectromètres à cristaux plans



source : <http://www.parallaxray.com/>

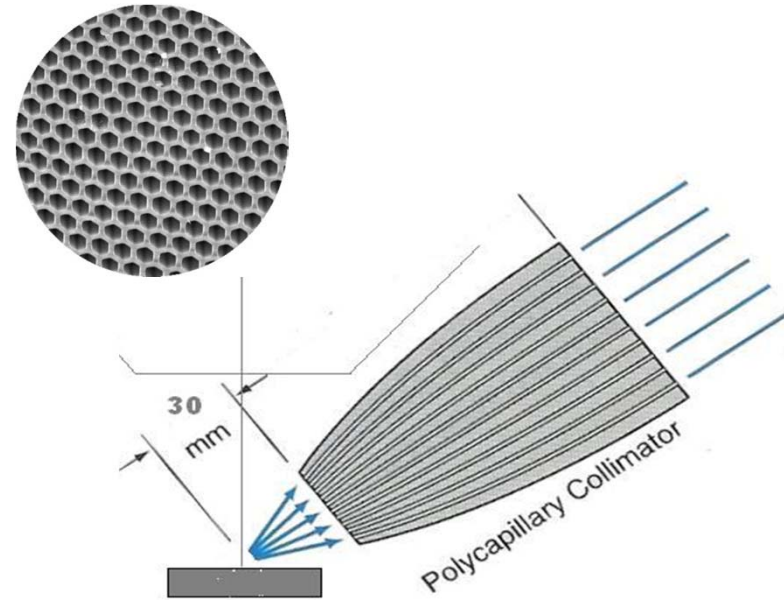


source : EDAX

Optique de focalisation



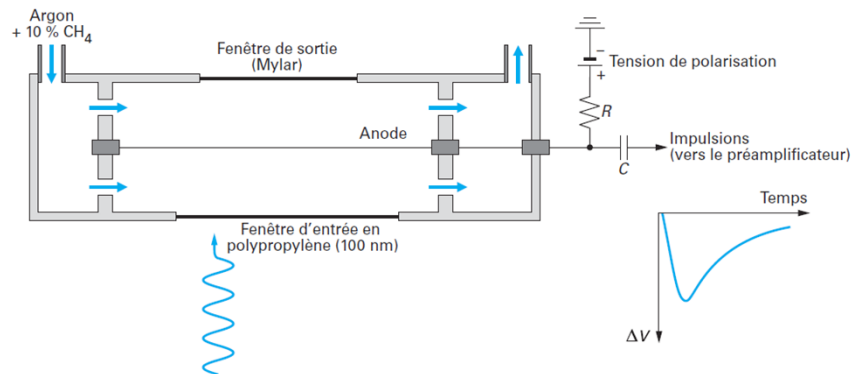
*optique de focalisation
à miroirs concentriques
(jusqu'à 2.5 KeV environ)*



*optique de focalisation
polycapillaire
(jusqu'à 10 KeV environ)*

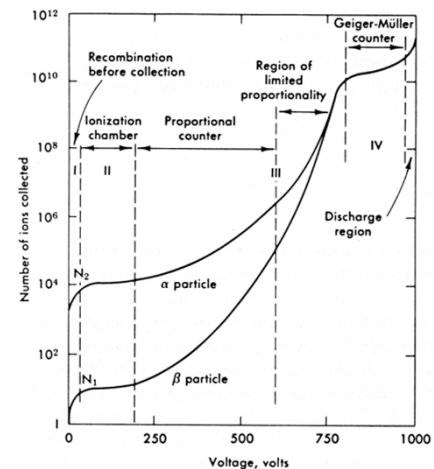
source : EDAX

Compteur proportionnel à gaz

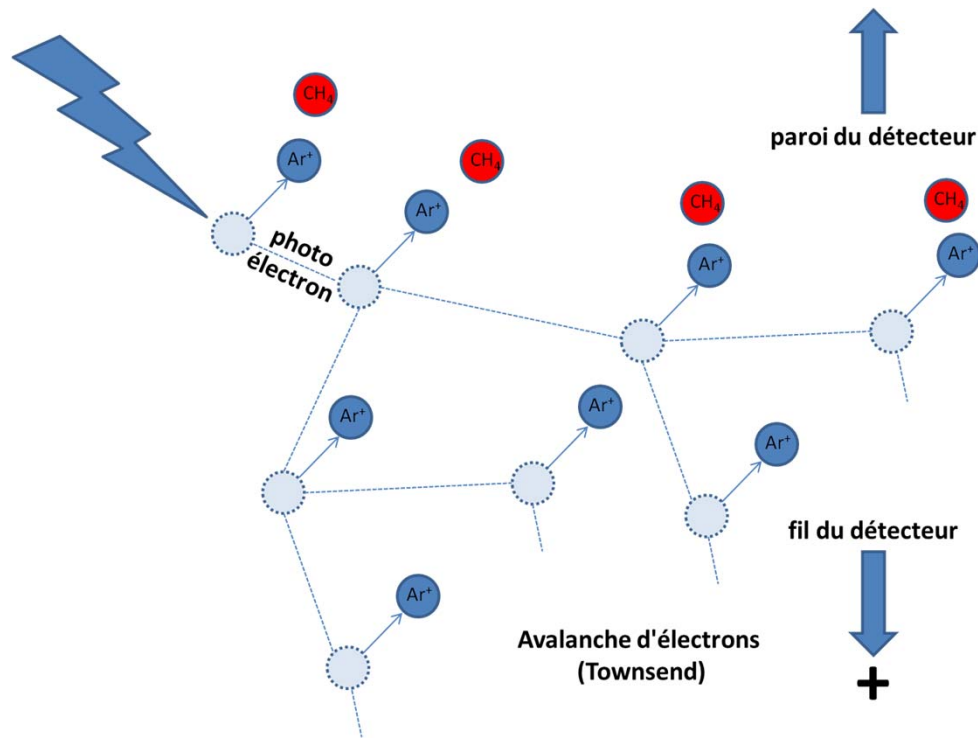


Anode : fil de tungstène (20-100 μm)
 tension de polarisation : quelques kV
 Fenêtre de sortie : mylar (polyéthylène téréphtalate - BO-PET)
 Fenêtre d'entrée : polypropylène ou mylar (détecteurs Haute Pression)

	Excitation potential [eV]	Ionization potential [eV]	Mean energy for ion-electron pair creation [eV]
H ₂	10.8	15.4	37
He	19.8	24.6	41
N ₂	8.1	15.5	35
O ₂	7.9	12.2	31
Ne	16.6	21.6	36
Ar	11.6	15.8	26
Kr	10.0	14.0	24
Xe	8.4	12.1	22
CO ₂	10.0	13.7	33
CH ₄		13.1	28
C ₄ H ₁₀		10.8	23



Compteur proportionnel à gaz



formation de n paires électron-ion

$$n = \frac{E_0}{\varepsilon}$$

E_0 : énergie du photon X
 $\varepsilon=26.4$ eV pour l'argon

La microsonde électronique

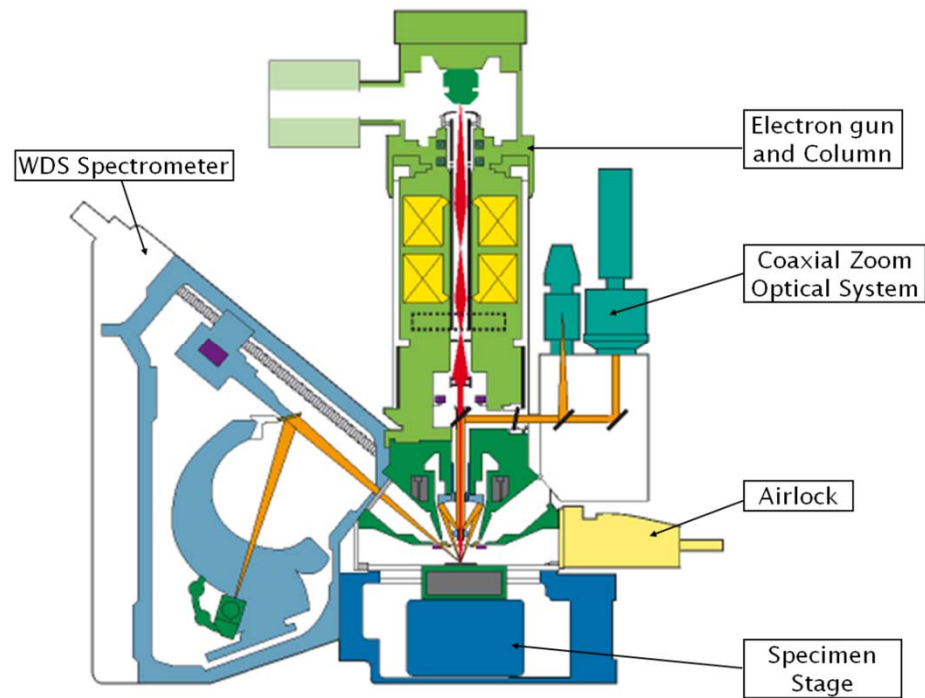
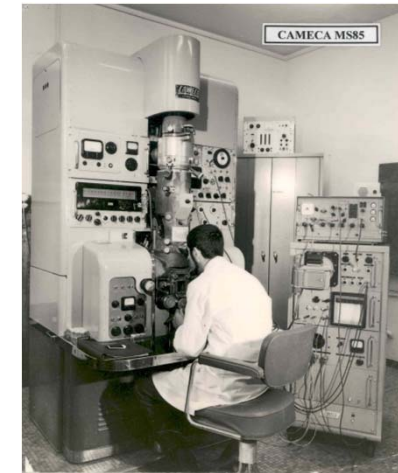


schéma de la microsonde
CAMECA SX-FIVE



(a)

microsondes
CAMECA MS-85 (a)
et SX-50 (b)



(b)

La microsonde électronique

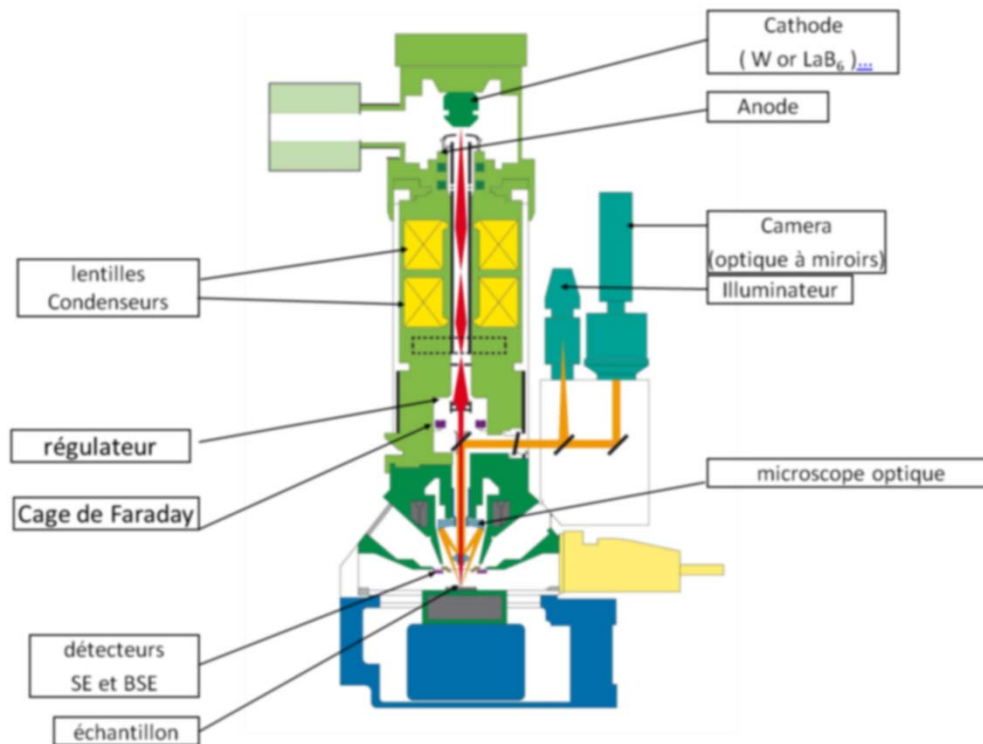
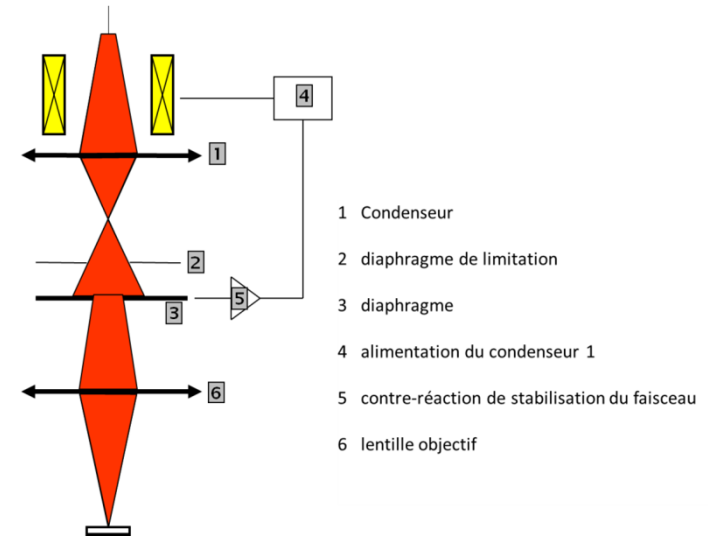
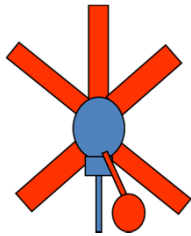


schéma de colonne
microsonde CAMECA SX-FIVE
(d'après doc. Cameca)

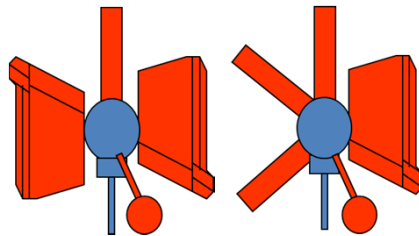


régulation du faisceau
(d'après doc. Cameca)

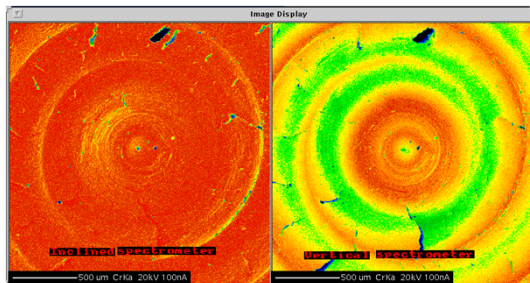
Spectromètre vertical ou incliné ?



5 spectromètres
verticaux



configurations mixtes
spectromètres verticaux



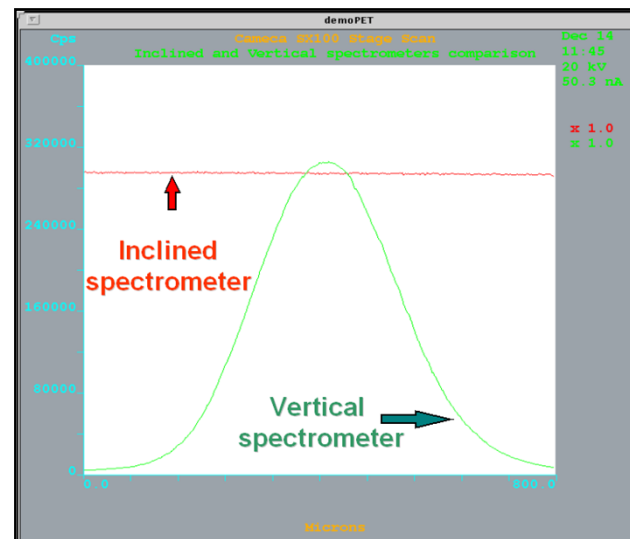
comparaison
spectromètres
incliné / vertical

incliné :

- peu sensible à la rugosité / Z
- encombrement important (2 inclinés maximum)
- stabilité inférieure au spectromètre vertical

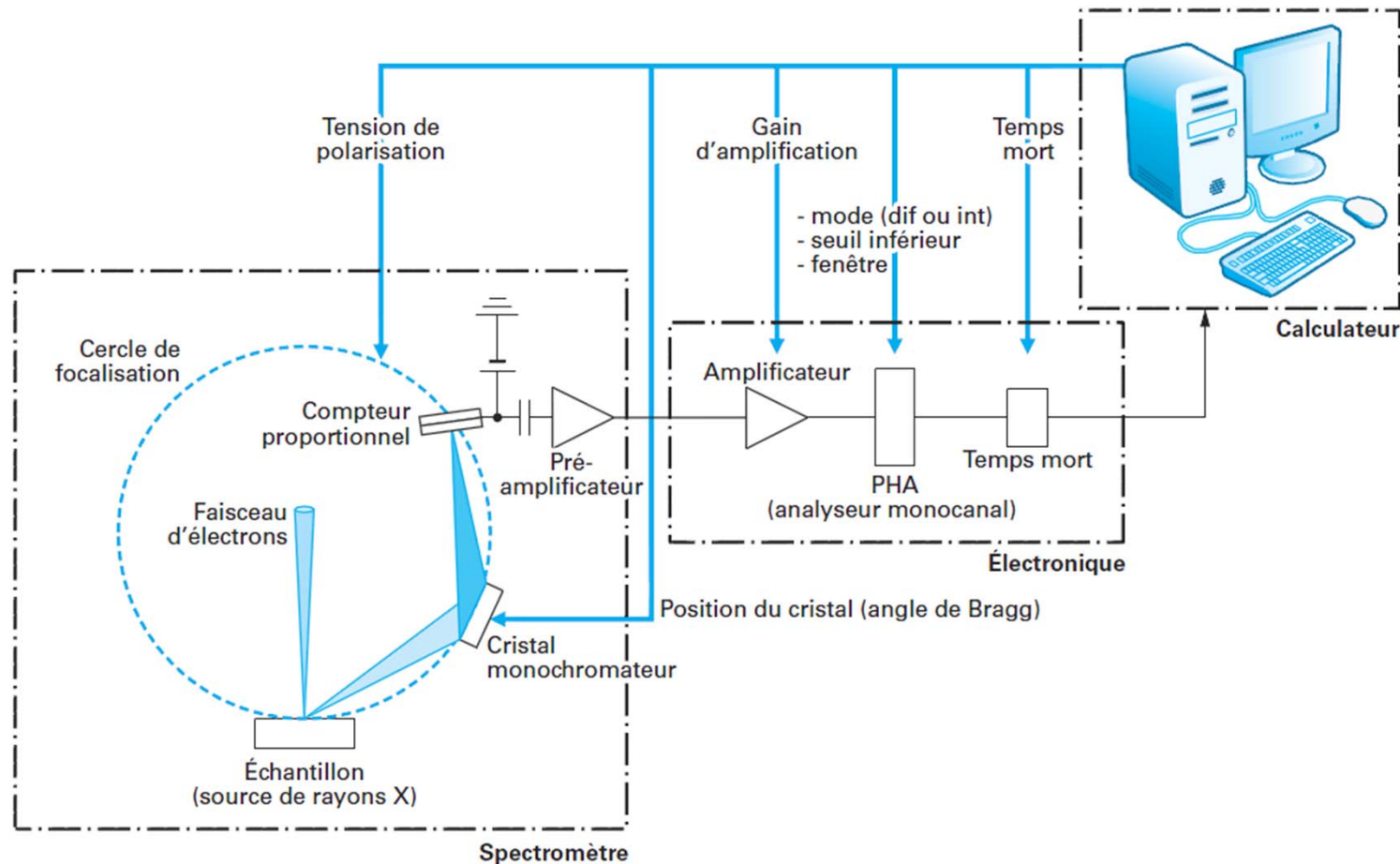
Vertical :

- très bonne stabilité
- faible encombrement (5 verticaux maximum)
- très sensible au Z (défocalisation, rugosité)



source : Cameca

La chaîne de traitement



J. Ruste "microanalyse par sonde électronique" - Techniques de l'ingénieur p885

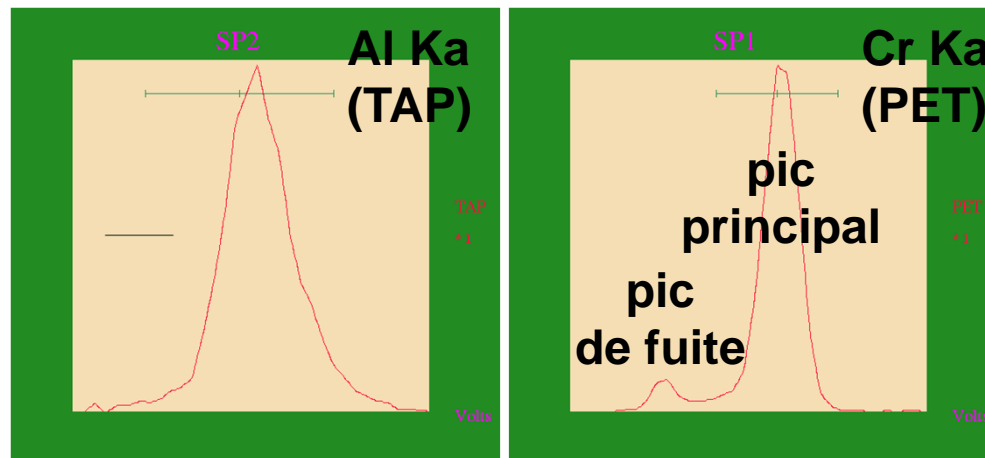
le Pulse Height Analyser (PHA)

Rôle de l'analyseur monocanal (ou PHA)

Filtrer les impulsions générées dans le compteur, sur le principe du filtre "passe-bande"

Seuil bas : élimination du bruit électronique

Seuil haut : élimination des ordres multiples de diffraction



WDS PHA SETUP					
Adjust Test Display Synoptic xtal pha count					
Spectro	SP1	SP2	SP3	SP4	SP5
Bias (V)	1827	1454	1801	1520	1459
Gain	120	120	120	120	120
Dead (uS)	3	3	3	3	3
Mode	<input checked="" type="checkbox"/> Integ.	<input checked="" type="checkbox"/> Diff.	<input checked="" type="checkbox"/> Integ.	<input checked="" type="checkbox"/> Integ.	<input checked="" type="checkbox"/> Integ.
Window		1000			
Base (mV)	500	500	500	500	500

Paramètres de réglage

BIAS : tension de polarisation du compteur proportionnel

GAIN : gain de l'amplificateur

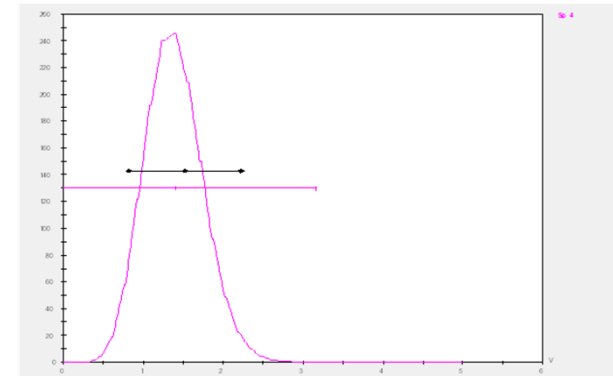
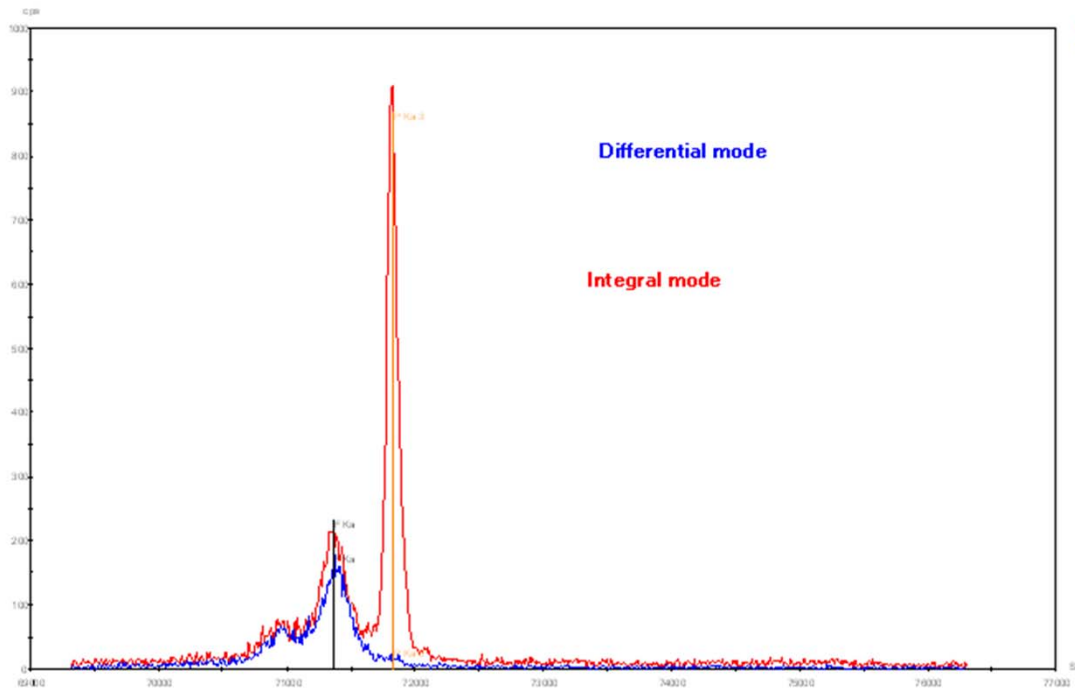
DEAD TIME : temps mort (imposé) de l'électronique

MODE : Différentiel (seuils haut et bas) ou Intégral (seuil bas seul)

WINDOW : fenêtre de discrimination

BASE : seuil bas

Mode intégral / mode différentiel



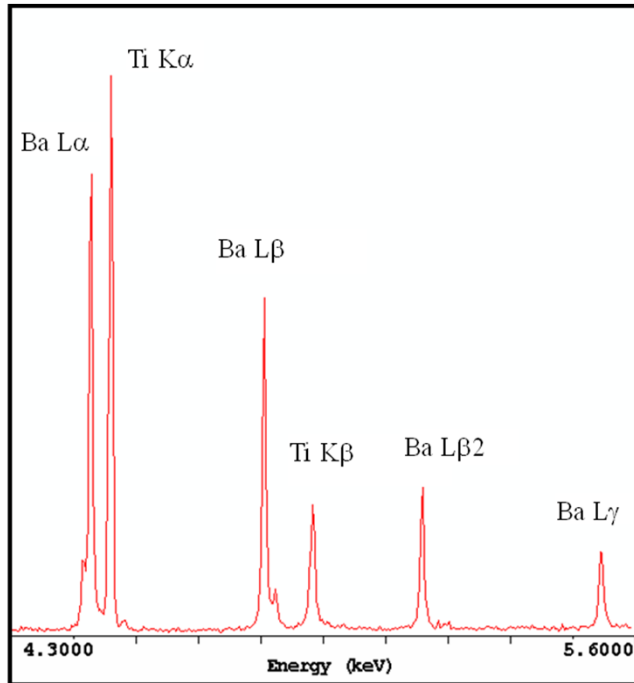
distribution PHA de F K α
(dans LiF) sur cristal TAP

Spectre de l'apatite sur cristal TAP

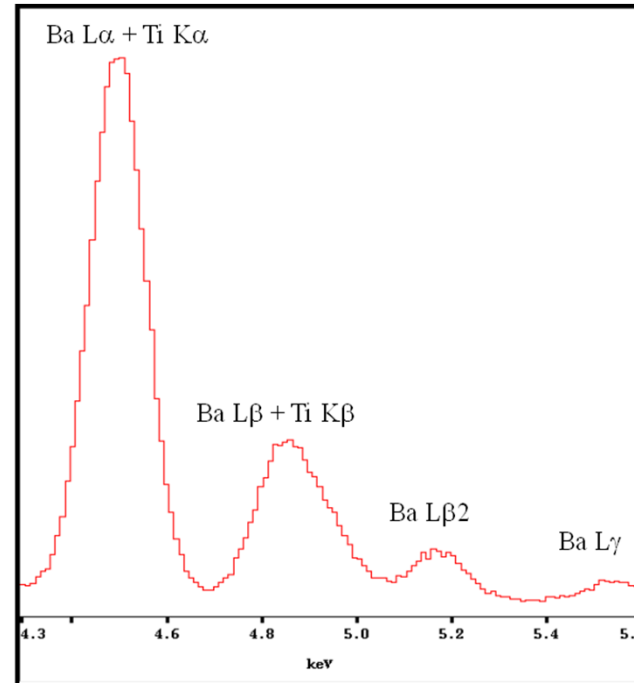
⇒ le mode différentiel permet d'éliminer le pic P K α d'ordre 3

Apports et limites du WDS

La résolution spectrale



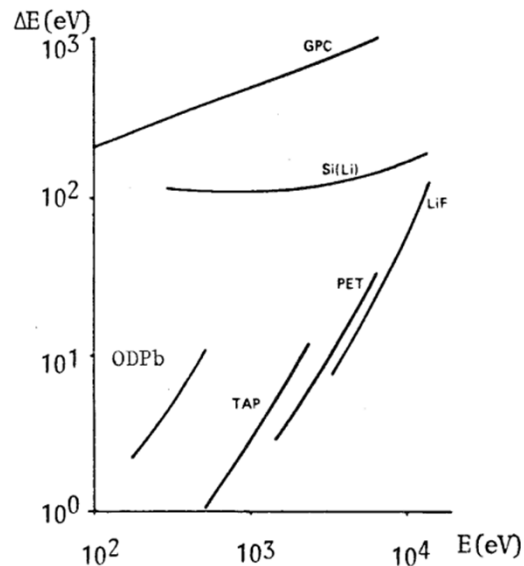
WDS spectrum



EDS spectrum

comparaison des spectres WDS -PET) et EDS
de la Benitoïte ($\text{BaTiSi}_3\text{O}_9$)

La résolution spectrale



FWHM (eV) pour différents cristaux, détecteur Si(Li) et Compteur Proportionnel à Gaz (M.G.C. Cox, 1983)

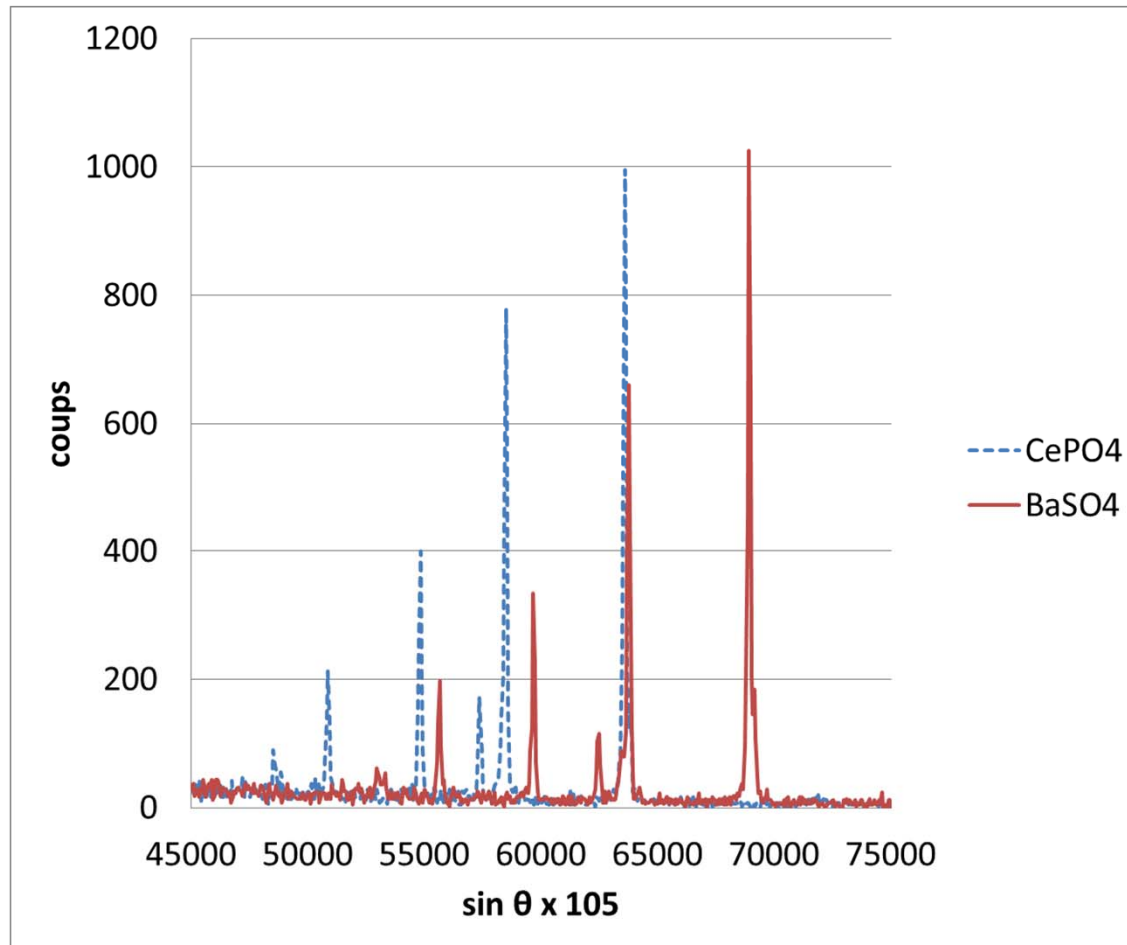
Cristal	Raie	Energie de la raie (keV)	FWHM (ev) (WDS)	FWHM (ev) (EDS)
PC2	C Ka	0.278	14.2	~ 55
TAP	Mg Ka	1.255	4.6	
TAP	Al Ka	1.488	6.4	
PET	Mo La	2.29	5.3	
PET	Th Ma	3	10.3	
PET	Cr Ka	5.42	35.9	
LiF	Mn Ka	5.9	19.3	~ 125
LiF	Cu Ka	7.48	33.4	
LiF	Ge Ka	9.9	69.4	

Sensibilité, limite de détection

	EDS		WDS	
	P/B	DL (ppm)	P/B	DL (ppm)
Na Ka	2.8	1950	83	210
Mg Ka	6.4	1020	135	120
Al Ka	5.7	690	128	80
Si Ka	22.8	720	362	90
Ca Ka	8.5	850	295	90

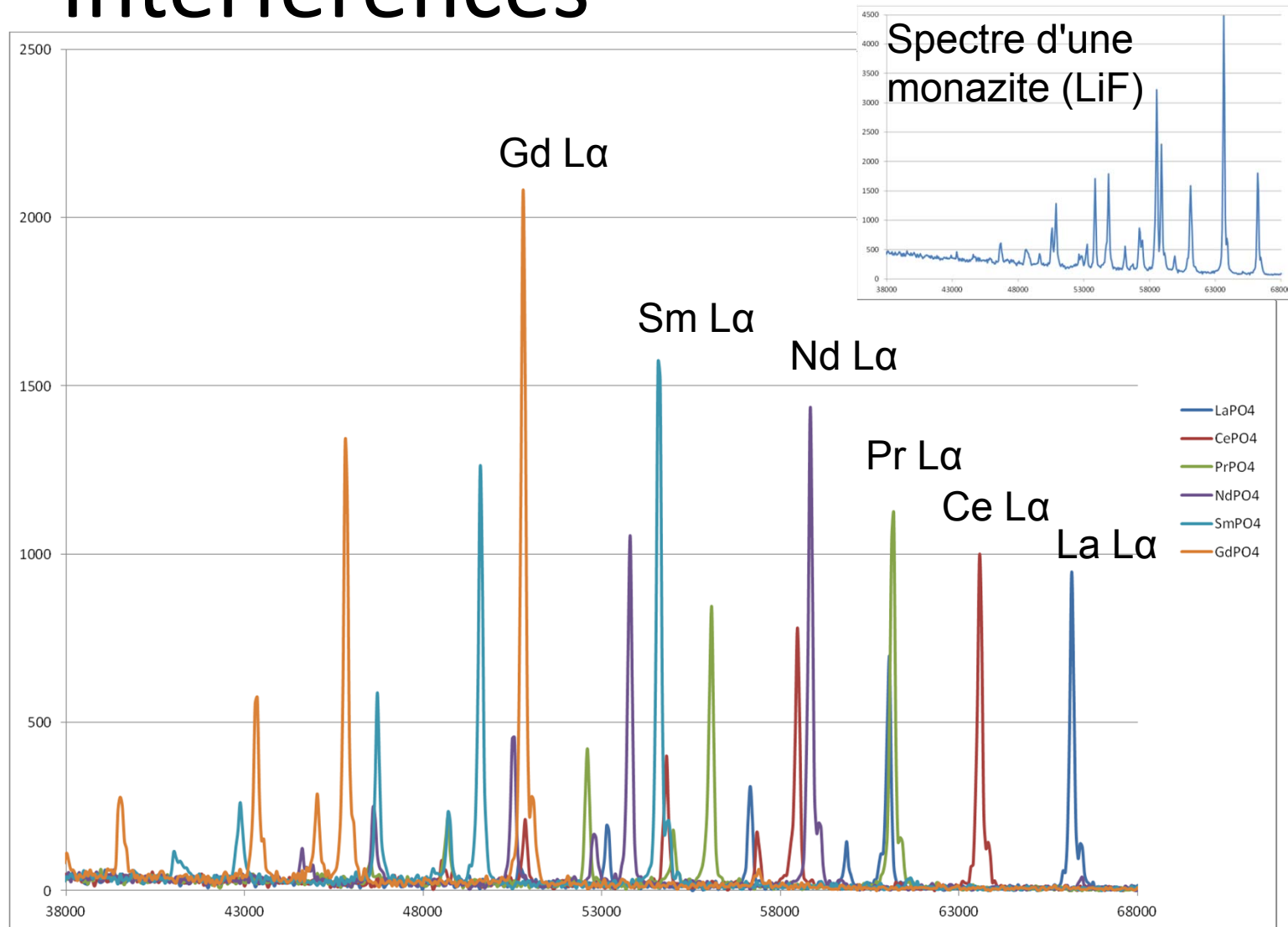
exemple de comparaison EDS/WDS pour l'analyse d'un minéral (*d'après Goldstein et al, 1988*)

Interférences

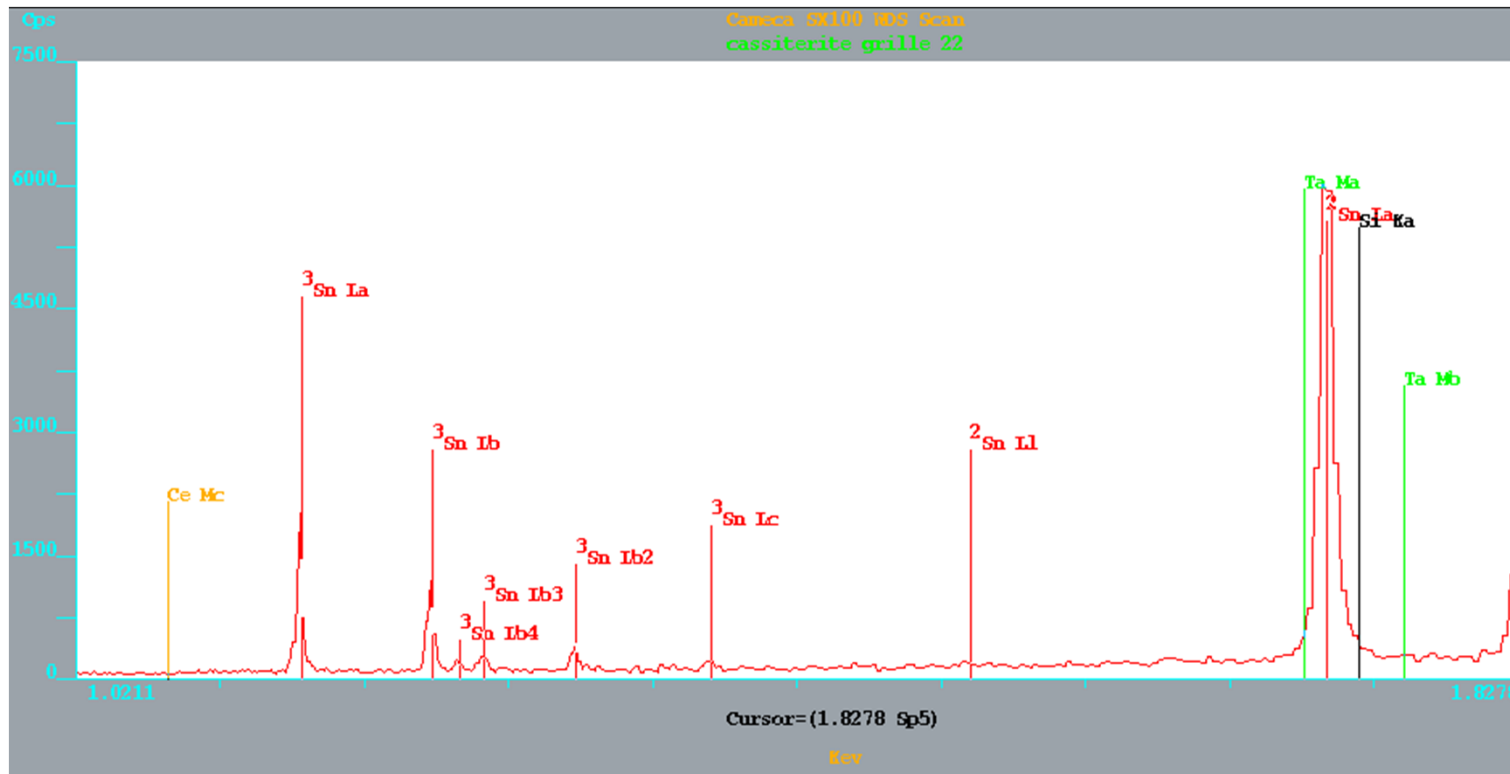


Interférence Ba L / Ce L (cristal LiF)

Interférences



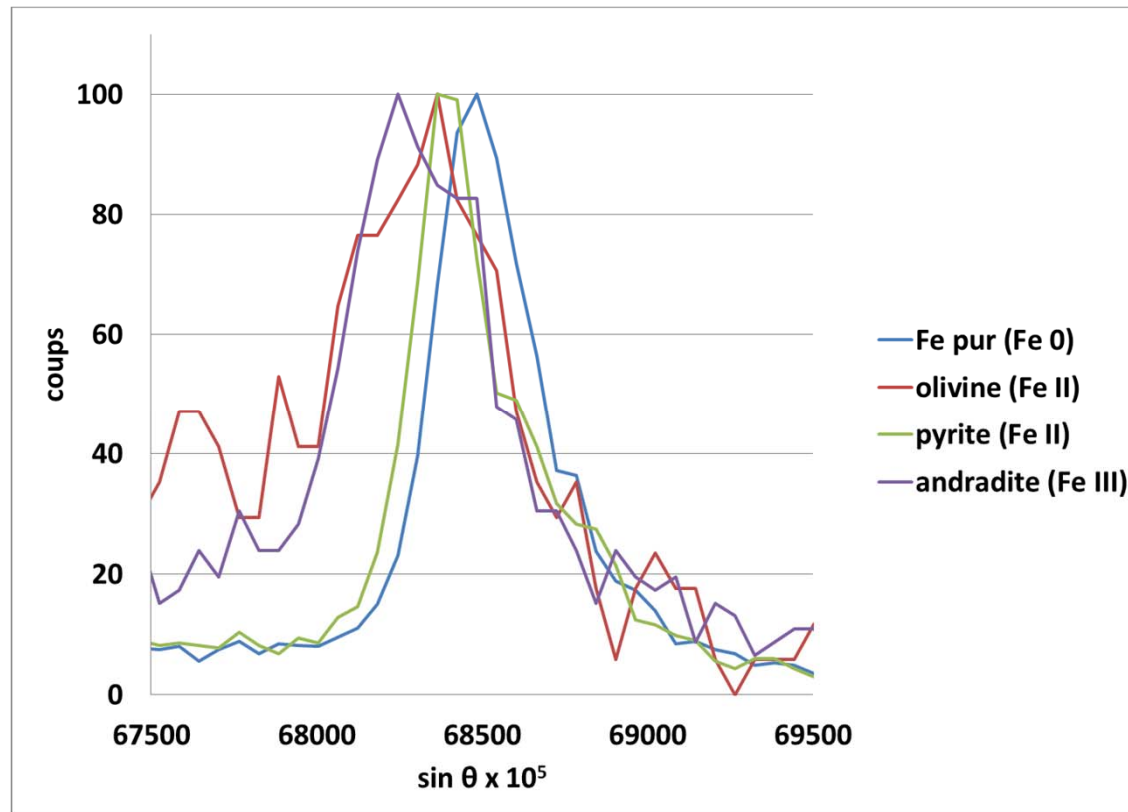
Ordres multiples



spectre de la cassiterite (SnO_2) sur cristal TAP

- ⇒ interférence Ta $M\alpha$ /Sn $L\alpha$ ordre 2 (La cassiterite peut contenir des traces de Ta)
- ⇒ interférence Si $K\alpha$ /Sn $L\alpha$ ordre 2

Raies de basse énergie



décalage du pic Fe L α en fonction du degré d'oxydation

Conclusion

- le WDS est parfaitement adapté à l'analyse quantitative précise à l'échelle micronique
- il constitue un outil indispensable dans de nombreux domaines concernés par l'analyse des éléments légers, des éléments en faibles teneurs
- c'est un outil très efficace en analyse qualitative et en cartographie élémentaire

mais

- sa complexité apparente et le coût élevé de l'appareillage limitent la diffusion
- l'analyse qualitative par WDS est moins aisée : durée d'acquisition, indexation des pics (ordres multiples, peak shift)
- le WDS nécessite l'utilisation de courants de faisceau plus élevés qu'en EDS

Remerciements

M. OUTREQUIN (CAMECA)
D. BARRESI (ELOISE)
E. PASQUIER (OXFORD INSTRUMENTS)
P. NOYREZ (IJL - Nancy)