



Etat de l'art en Spectrométrie EDS et WDS : **Fondamentaux et développements**

Jeudi 2 décembre 2021

09h00 - 09h30 *Accueil des participants*

09h30 - 10h00 **Principe de l'émission X et de la spectrométrie EDS. Traitement des spectres et analyse quantitative en EDS** - Sébastien PAIRIS, CNRS – Institut Néel, Grenoble

L'objectif de la présentation est de rappeler les aspects fondamentaux de la microanalyse EDS, de l'émission des rayons x jusqu'au résultat de l'analyse quantitative.

Après un rappel de l'émission x et de la détection de ce rayonnement, le fil conducteur suivra le logigramme de traitement des spectres en vue de la quantification : choix des conditions d'analyses, vérification du spectre, soustraction du fond continu, déconvolution des raies d'analyses, quantification et méthodes de correction de matrice ZAF ou $\Phi(\rho z)$.

10h00 - 10h30 **Résultats des analyses X de l'échantillon test** - Jacky RUSTE, GN-MEBA

La dernière inter-comparaison entre laboratoires concernant l'analyse EDS ou WDS d'un échantillon a été lancée lors des journées pédagogiques de décembre 2019...

L'échantillon choisi était une lame de verre, fournie gracieusement par le BRGM (Guillaume Wille, Orléans).

Une synthèse de toutes les analyses reçues sera présentée.

10h30 – 14h00 **Stands Constructeurs** (salle 102, 1er étage tour 44) avec pause-café et repas (buffet froid) offert aux adhérents du groupement par le GN-MEBA et les constructeurs.

14h00 – 14h30 **STEM-EDS sur échantillon mince et Microanalyse du Li** - Raynald GAUVIN, Université McGill, Canada

Cette présentation introduira les principes d'analyses quantitatives par microanalyse rayons-x pour les films minces et suivra par des exemples d'application en microscopie STEM à 30 keV avec le SU-9000 de Hitachi.

Les analyses EELS sont aussi possible et des résultats seront présentés ainsi que l'imagerie à haute résolution spatiale.

Ce microscope est équipé d'un détecteur de Lithium EDS (Extreme, Oxford Instrument) et la microanalyse de composés de Lithium sera présentée.

La préparation de films minces par FIB pour des images à haute résolution spatiale sera aussi présentée.

14h30 – 15h00 **Résolution latérale en microanalyse EDS/WDS - Mikaël PERRUT, Denis BOIVIN, Raphaël ARQUIER, DMAS, ONERA, Université Paris-Saclay, F-92322 Châtillon**

La résolution en microanalyse, EDS ou WDS, dans des échantillons hétérogènes est limitée par le microvolume de la poire d'interaction entre le faisceau électronique incident et l'échantillon. La possibilité pratique de mesurer quantitativement la composition de couches minces d'interfaces parallèles à la surface de l'échantillon d'épaisseurs largement inférieures à la dimension de ce microvolume a été démontrée dans les années 90 par Pouchou et al. [1-3], dont les techniques de détermination des épaisseurs et de la composition des couches minces sont toujours utilisées aujourd'hui. Ce sont les modèles de type $\phi(\rho z)$, développés initialement pour le calcul quantitatif des effets de matrice associés aux mesures, qui ont rendu possibles ces techniques de détermination.

Nous souhaitons présenter ici des travaux préliminaires permettant de telles mesures quantitatives dans le cas d'interfaces perpendiculaires à la surface, ce qui pourrait permettre, à terme, la mesure de compositions de phases nanométriques quelconques, bien plus aisément que par rapport aux techniques existantes (TEM, 3DAP), via un modèle de type $\phi(\rho x, \rho y, \rho z)$ généralisant les approches antérieures aux trois dimensions de l'espace.

[1] J.L. Pouchou, F. Pichoir, Quantitative Analysis of Homogeneous or Stratified Microvolumes Applying the Model "PAP", Electron Probe Quantitation, Edited by K.F.J. Heinrich and D. E. Newbury, Plenum Press, New York, 1991.

[2] J.L. Pouchou, X-Ray microanalysis of stratified specimens, Analytica Chimica Acta, 283 (1993) 81-97.

[3] J.L. Pouchou, X-Ray Microanalysis of Thin Films and Coatings, Mikrochim. Acta, 138 (2002) 133-152.

15h00 - 15h30 **Analyse d'échantillons stratifiés - Florence ROBAUT, SIMaP, CMTC, Grenoble**

Depuis le début des années 1990, les modèles analytiques réalistes de la distribution en profondeur $\phi(\rho, z)$ de l'émission X permettent de caractériser par sonde électronique les échantillons stratifiés, couches minces et multi-couches, en termes de composition et d'épaisseur massique des différentes strates.

Cet exposé présentera le principe de la méthode et, à travers plusieurs exemples, le choix des conditions opératoires ainsi que les performances et les limites de la microanalyse X d'échantillons stratifiés.

15h30 – 16h00 *Pause*

16h00 - 16h30 **Contrôle de la qualité de synthèse d'un polymère par EDS - François ORANGE, Centre Commun de Microscopie Appliquée, Université Côte d'Azur, Nice**

L'EDS a été utilisé pour analyser un catalyseur constitué d'un polyéther-éther-cétone sulfoné (SPEEK) associé à un sel d'indium(III).

L'objectif étant de proposer une méthode rapide pour déterminer le contenu métallique du polymère, et d'évaluer ainsi la qualité de la synthèse.

Le but de cette présentation est de détailler la méthodologie qui a été mise en place pour les analyses, avec les nombreuses précautions qui ont été prises pour s'assurer de leur validité, et d'échanger avec les participants sur la pertinence des méthodes et paramètres utilisés..

16h30 – 17h00 Analyse EDS sur échantillon massif à mince par la méthode des zêta facteurs corrigée du $\phi(\rho z)$ (code IZAC) - Eric ROBIN, CEA Grenoble

La quantification par spectrométrie de rayons X à dispersion d'énergie repose sur :

1) *Les méthodes ZAF et $\phi(\rho z)$ qui s'appliquent dans un microscope électronique à balayage sur des échantillons dont l'épaisseur est telle que le faisceau d'électrons est complètement arrêté dans le volume analysé (échantillons massifs ou dits opaques aux électrons). Le principe de base de ces méthodes est de corriger l'intensité des rayons X mesurée des effets de matrice qui affectent la génération (pouvoir d'arrêt et rétrodiffusion des électrons, fluorescence secondaire) et l'émission (absorption) des rayonnements dans le volume analysé.*

2) *Les méthodes des k et zêta facteurs qui s'appliquent principalement dans un microscope électronique à transmission sur des échantillons dont l'épaisseur est telle que le taux de production de rayons X par unité de volume est constant sur toute l'épaisseur de l'échantillon (échantillons minces ou dits transparents aux électrons).*

Après une brève introduction de ces méthodes et de leurs limites, je présenterai le code IZAC basé sur la méthode des zêta facteurs corrigée du $\phi(\rho z)$ et qui s'applique indifféremment dans un microscope électronique à balayage ou à transmission, sur une large gamme de tension d'accélération (2.5-200 kV) et d'épaisseur de matériaux analysés (transparents, semi-transparentes ou opaques aux électrons).

17h00 - 17h30 Analyse quantitative EDS : quelques biais liés à la correction d'absorption et l'émission délocalisée de RX par les électrons diffusés à grand angle. Un exemple : Si/TiN/HfO₂/TiN - Philippe BUFFAT, EPFL / CIME, Lausanne

Grâce au progrès de l'informatique et de l'automatisation qu'elle apporte, l'analyse EDS s'est largement ouverte à un public qui n'a plus le temps d'assimiler les bases de la technique. En particulier l'hypothèse d'un volume d'interaction homogène à la base des logiciels standards est trop souvent négligée (multicouches, interfaces, précipités...).

Cette présentation se veut un rappel :

- à proximité d'une interface il arrive souvent que les RX générés dans une phase A traverse un milieu B de composition différente. Généralement (toujours?) la correction d'absorption/correction d'épaisseur ignore ce biais.

- l'élargissement de la sonde est relativement bien connu. Les effets de canalisation dans les échantillons cristallins font l'objet d'une généreuse littérature qui renvoie à des logiciels ad hoc. Mais que dire de l'effet des électrons primaires diffusés à grand angle et des électrons secondaires d'énergie suffisante pour induire des ionisations non négligeables sur les parties massives de l'échantillon en TEM alors que le faisceau traverse une lame mince avec peu d'interactions?

- qu'attendre de l'aide apportée par les logiciels Monte-Carlo simples et freeware tels que Casino v2.52 et 3.3, McXray Lite et NIST-DTSA II ? Le multicouche Si/TiN/HfO₂/TiN observé en coupe transverse au TEM illustrera quelques limites.

Vendredi 3 décembre 2021

09h00 – 09h30 Exemple d'utilisation d'une caméra CCD à sélection d'énergie (color camera).- Philippe JONNARD, Laboratoire de Chimie Physique - Matière et Rayonnement, Sorbonne Université

On présente le fonctionnement d'une caméra CCD à sélection d'énergie, qui se comporte en fait comme un réseau de détecteur EDS. L'application de cette caméra est illustrée par l'étude de la diffraction de Kossel (ou grazing exit x-ray fluorescence) d'un empilement de films minces nanométriques servant de guide d'onde. Enfin, il est suggéré d'utiliser cette caméra pour faire de l'imagerie X plein champ, c'est-à-dire pour réaliser des cartographies X sans avoir besoin de faire un balayage du faisceau incident ou de l'échantillon.

09h30 – 10h00 Technologie WDS + SXES et développement des détecteurs à réseaux - Jean-Louis LONGUET, CEA Le Ripault

10h00 – 10h30 Assemblée Générale du GN-MEBA

10h30 – 11h00 Pause

11h00 – 11h30 L'analyse EDS en mode VP - Tayeb AMRIOU - Christian MATHIEU, UCCS Artois - Faculté Jean Perrin – Rue Jean Souvraz – 62307 Lens

Les microscopes à balayage sous environnement gazeux présentent la particularité de disposer de deux modes de fonctionnement qui permettent grâce à des détecteurs d'électrons spécifiques d'observer des échantillons dans les conditions de haut vide (10^{-3} Pa) ou dans des conditions de bas vide où la pression peut varier entre 1 et quelques centaines de Pa. Ce dernier mode est utilisé pour l'observation d'échantillon isolant et/ou sensible au dégazage.

Après un rappel sur les interactions électrons -gaz qui se produisent dans ces conditions de pression variable, les effets sur la microanalyse X seront montrés à partir de spectres, ligne de profils et cartographie.

Des solutions pour limiter ces effets perturbateurs pour la pratique de la microanalyse X seront présentées.

11h30 – 12h00 Analyses quantitatives comparées (fluorescence X, EDS, WDS)- Ida Di CARLO, ISTO - CNRS - Campus Géosciences

L'analyse des verres silicatés dans le milieu de la pétrologie magmatique est l'étape primordiale pour comprendre les volcans. Disposer de plusieurs méthodes analytiques signifie avoir des analyses les plus complètes possibles pour mieux comprendre les paramètres qui règlent la vie d'un volcan.

Cette présentation vous fera rentrer dans le monde de la pétrologie volcanique et vous conduira à travers la routine de l'analyse EDS, micro-XRF et WDS des verres volcaniques naturels et synthétiques (oui ! on peut synthétiser des verres volcaniques en laboratoire !) avec la contribution et les limites de chacune de ces techniques.

12h00 - 13h30 Déjeuner libre

13h30 – 14h15 EDS ou WDS ? Avec ou sans témoins ? Quelle méthode pour quel besoin en microanalyse ? - Guillaume WILLE¹, Fabrice GASLAIN², Ida DI CARLO³

- 1- BRGM, 3 avenue Claude Guillemin - BP36009, 45060 ORLEANS
- 2- Mines Paristech 63 - 65 rue Henri-Auguste Desbrières, BP 87, 91003 Évry
- 3- Institut des Sciences de la Terre d'Orléans, 1A Rue de la Férollerie - CS 20066 - 45071 Orléans

Face à une demande de caractérisation, se pose parfois le choix de la technique à utiliser pour la microanalyse, entre EDS et microsonde électronique, entre EDS sans témoins et/ou avec témoins, entre mesure de l'oxygène et calcul par stœchiométrie.

Entre résolution spectrale, reproductibilité, précision, sensibilité, plusieurs facteurs peuvent influencer ce choix.

L'objectif de cet exposé est de présenter une comparaison pratique d'analyses réalisées sur différents types d'échantillons métalliques et oxydes, plus ou moins complexes, avec différentes problématiques, par microsonde électronique et par EDS avec ou sans témoins.

14h15 – 15h00 Sources d'erreur en analyse X (optimisation des conditions opératoires) - Denis BOIVIN, ONERA, 92- Châtillon

La mise en œuvre de la microanalyse, par spectrométries EDS et/ou WDS, nécessite de répondre à un certain nombre de questions relatives au choix et à l'optimisation des paramètres expérimentaux dans le but de limiter/éviter de potentielles erreurs néfastes à la qualité (précision, validité) des résultats, en particulier, quantitatifs.

Un bref rappel des principes de la microanalyse permet de bien appréhender les différentes grandeurs à mesurer et les conditions optimales à respecter.

Par ailleurs, l'exposé des principes des spectrométries EDS et WDS permettra d'identifier l'ensemble des principaux paramètres pour en décrire leurs démarches d'optimisation respectives, et en corollaire les principales erreurs encourues.

15h00 – 15h30 Statistique, calcul d'erreur, de limite de détection, d'intervalle de confiance en analyse X- Emmanuel CADEL, Institut Groupe de Physique des Matériaux, UMR CNRS 6634, Rouen

Comment vérifier la qualité de mes analyses... ?

Comment éliminer les valeurs aberrantes dans une série de données analytiques... ?

Quelle est la précision de mes mesures expérimentales... ?

Quelle est la plus faible teneur massique qui peut être mesurée... ?

... autant de questions que le traitement statistique des données permet d'aborder. Cet exposé propose une première introduction aux méthodes statistiques utiles, illustrée de quelques exemples d'applications en microanalyse par sonde électronique.

Fin des Journées pédagogiques