

Chapitre XI

Spectrométrie EDS et WDS : traitement des spectres

Jacky RUSTE

EDF R&D, Département Matériaux et Mécanique des Composants
Les Renardières 77250 Moret sur Loing

1. Introduction

On peut distinguer trois modes principaux d'utilisation de la microanalyse (que ce soit par spectrométrie EDS ou WDS)[1] :

- l'analyse qualitative, pour la détermination des éléments présents dans la cible,
- l'analyse quantitative, pour connaître localement la composition pondérale de la cible,
- la cartographie X (ou image X), pour visualiser la répartition des éléments en surface de la cible, de manière qualitative ou quantitative.

Chacune de ces utilisations peut nécessiter des réglages du spectromètre, des choix de conditions opératoires et des traitements de spectres spécifiques.

2. Choix des conditions opératoires

Avant toute analyse, quel que soit le type de spectromètre employé, il est nécessaire de choisir un certain nombre de conditions analytiques :

- la tension d'accélération des électrons,
- l'intensité du faisceau électronique primaire,
- les paramètres liés aux éléments de la cible, en particulier les raies d'analyse,
- le temps d'acquisition,
- les paramètres de réglage de la chaîne en fonction de la nature du spectromètre.

2.1. En spectrométrie EDS

2.1.1. Critère de choix de la tension d'accélération

En règle générale, on choisit une tension d'accélération unique pour l'acquisition du spectre de rayons X. Cette tension doit être supérieure au domaine énergétique d'acquisition (0-10 keV ou 0-20 keV). En particulier, pour des raisons d'efficacité elle doit être au moins égale à deux fois la tension d'ionisation de la raie la plus énergétique analysée. En pratique, une tension de 15 kV est souvent choisie, ce qui peut être insuffisant dans certains cas. Une tension de 20 kV, voire 25 kV serait préférable (par exemple, pour l'analyse du Cu).

De plus dans le cas d'analyse d'échantillons isolants, la visualisation complète du spectre permet de s'assurer qu'il n'y a pas d'effet de charges en observant la limite d'émission du fond continu (limite de Duane-Hunt, cf. §2.1.5.).

Le choix de la tension influe directement sur la forme du spectre et sur les amplitudes des différentes raies d'émission, ce qui peut induire des erreurs d'interprétation sur la composition de la cible comme le montre la figure 1 (par exemple, à 5 keV, il est difficile de se rendre compte de la présence du Cr et du Co).

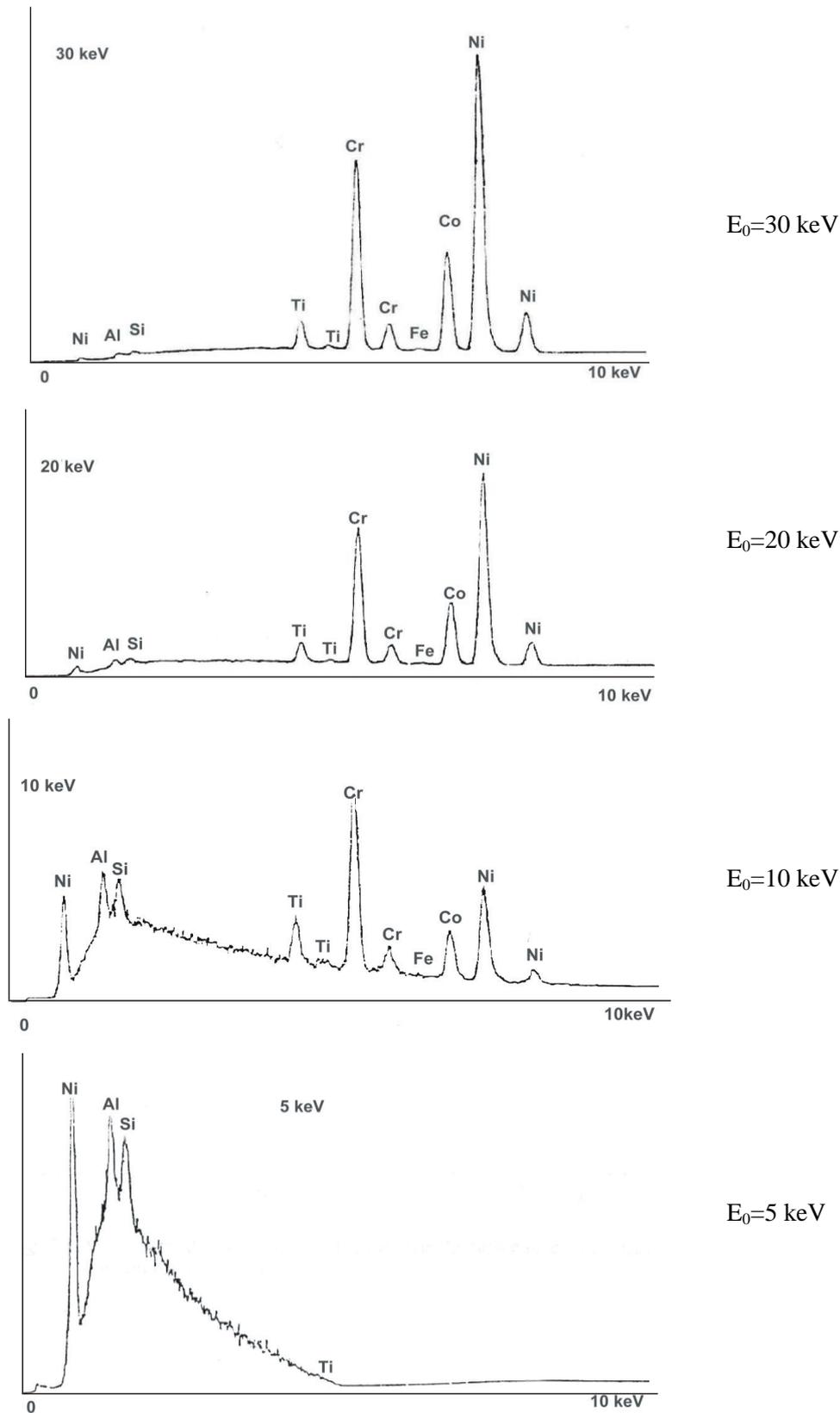


Figure 1 – Spectres EDS d'un alliage de Nimonic90 à différentes tensions d'accélération.
(documents F. Grillon, ENSMP)

Il existe cependant des cas où l'on doit choisir une tension plus faible. Ce sont les cas où la cible ne contient que des éléments légers ou très légers.

Il faut également se souvenir que la tension d'accélération a une influence directe sur la profondeur de pénétration des électrons et donc sur la résolution spatiale de l'analyse (figure 2).

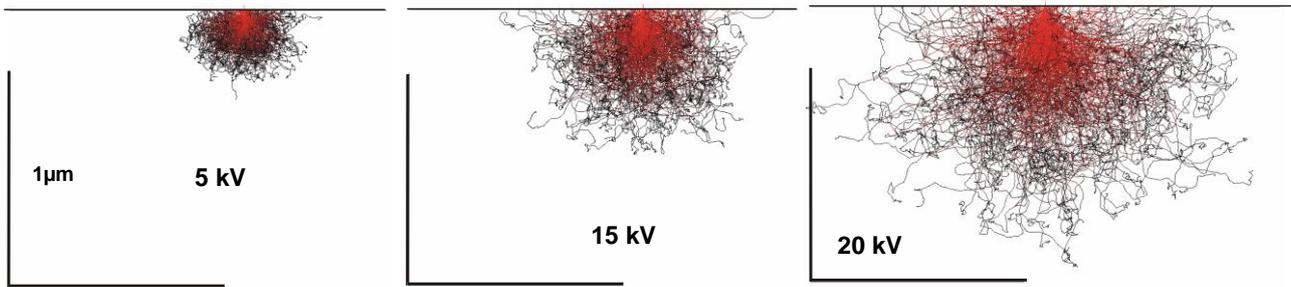


Figure 2 – Simulations de Monte Carlo des trajectoires électroniques dans une cible de fer pour différentes tensions d'accélération

Cette profondeur de pénétration peut être estimée par une relation empirique telle que celle proposée par R. Castaing [2] :

$$z = 0,33 \frac{E_0^{1,7}}{\rho} \sum_i C_i \frac{A_i}{Z_i}$$

où :

- z la profondeur de pénétration totale en μm
- E_0 l'énergie des électrons (en keV)
- ρ la masse volumique (en $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)
- C_i , A_i et Z_i respectivement le titre massique, la masse et le numéro atomique de l'élément i

La valeur de la tension à utiliser est donc souvent le résultat d'un compromis entre l'efficacité de détection (section efficace d'ionisation) et la résolution spatiale de l'analyse. Malheureusement, il n'y a pas de recette universelle et chaque cas d'analyse doit être étudié individuellement.

2.1.2. Critères de choix de l'intensité du faisceau électronique

Le choix de l'intensité du faisceau électronique doit permettre d'obtenir une bonne statistique de comptage en respectant des temps d'acquisition raisonnable et en évitant de saturer de spectromètre, c'est-à-dire que l'on va fixe le coefficient de temps mort à une valeur inférieure à 30 %. Un trop fort taux de comptage se traduit par une détérioration de la résolution énergétique, une déformation du pied des pics et l'apparition de pics d'empilement (figure 3)

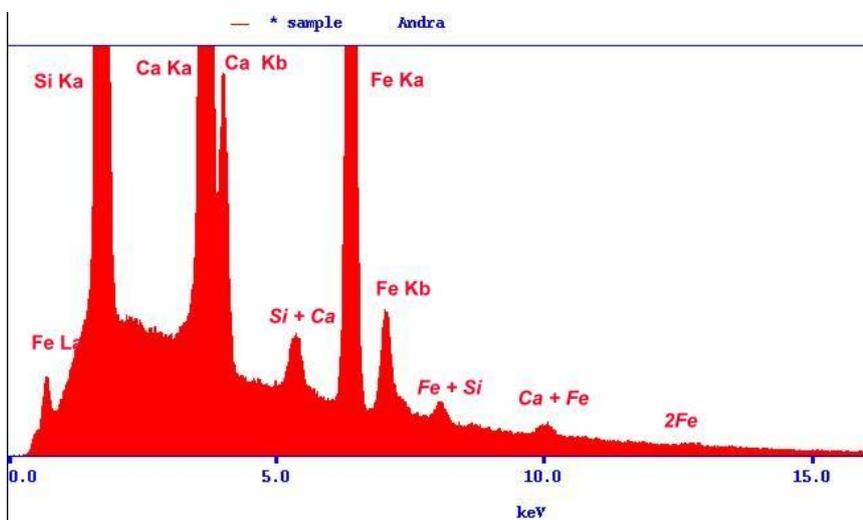


Figure 3 – Spectre EDS de l'andradite obtenu à fort courant, montrant la présence de pics d'empilement. (Document Synergie 4)

L'intensité à utiliser dépend également du mode d'analyse : le choix sera différent dans le cas d'une analyse quantitative où on cherchera un compromis entre une bonne statistique et une résolution spectrale optimale et celui d'une cartographie X où la statistique et le taux de comptage l'emportera sur la résolution spectrale, en règle générale.

Il faut également prendre en compte l'analyse de très faibles teneurs éventuelles qui peuvent nécessiter de plus fortes intensités afin d'améliorer la limite de détection.

Dans le cas d'échantillons fragiles (polymères, échantillons biologiques, etc.) l'intensité ne doit pas être trop importante sous peine de détérioration de l'échantillon.

Dans le cas d'échantillons minéralogiques, le risque de migration du sodium doit également être pris en compte et l'on prendra soin dans ce cas à ne pas laisser le faisceau en mode stationnaire.

Typiquement, l'intensité électronique est comprise entre 0,1 et 10 nA (mais les possibilités actuelles des détecteurs de type SDD permettent si cela est nécessaire des intensités beaucoup plus élevées, jusqu'à 100 nA éventuellement).

2.1.3. Critères de choix des paramètres liés aux éléments analysés

En règle générale, il faut privilégier les raies les plus énergétiques, c'est-à-dire dans l'ordre les raies $K\alpha$, puis $L\alpha$ et en dernier recours si l'on ne peut pas faire autrement, les raies $M\alpha$ (et à condition naturellement que les énergies d'ionisation correspondantes soient compatibles avec la tension d'accélération) (Tableau 1).

Tableau 1 – Domaines d'analyse en fonction de la raie d'émission.

raie d'émission	0 – 10 keV		0 – 20 keV	
	Z	éléments	Z	éléments
$K\alpha$	5 → 32	B → Ge	5 → 42	B → Mo
$L\alpha$	→ 80	→ Hg	→ 94	→ Pu
$M\alpha$	→ 94	→ Pu	→ 94	→ Pu

Dans des cas d'interférences de raies importantes, on peut être amené à choisir des raies moins intenses : $K\beta$, $L\beta$, $L\eta$, $M\xi$, etc.

2.1.4. Choix du temps d'acquisition

Le temps d'acquisition d'un spectre ou celui d'un pixel dans le cas d'une cartographie est fonction du taux de comptage et de la teneur de l'élément, le but étant d'obtenir une statistique de comptage suffisamment importante pour que l'information soit significative tout en restant compatible avec des temps d'acquisition raisonnables.

Pour une analyse quantitative, un temps d'acquisition compris entre 100 et 300 secondes est souvent suffisant pour des éléments dont la teneur dépasse 1 %. Pour des éléments en plus faibles teneurs (0,1-1 %) il peut être préférable d'augmenter ce temps.

Pour une cartographie X, le choix de la définition de l'image joue également un rôle au niveau de la statistique. Pour une cartographie 128x128 pixels, le temps d'acquisition (hors temps mort) par pixel est de 18 ms pour un temps total d'acquisition de 300 secondes et de 110 ms pour un temps total de 30 mn. Pour une cartographie de 256x256, les temps respectifs ne sont plus que de 5 et 27 ms. Ce qui, pour un taux de comptage global de 10000 c/s et un temps d'acquisition de 30 mn, ne donne respectivement pour ces deux définitions que 1100 et 275 photons par « spectre-pixel ». La solution sera donc soit d'augmenter le temps d'acquisition, soit d'augmenter l'intensité électronique.

2.1.5. Choix des paramètres du spectromètre

Plusieurs paramètres purement instrumentaux restent à la disposition de l'utilisateur pour améliorer les conditions d'acquisition [1] :

- la constante de mise en forme de l'amplificateur,
- la distance détecteur-échantillon,
- la distance de travail,
- le domaine d'énergie visualisé,
- l'énergie par canal.

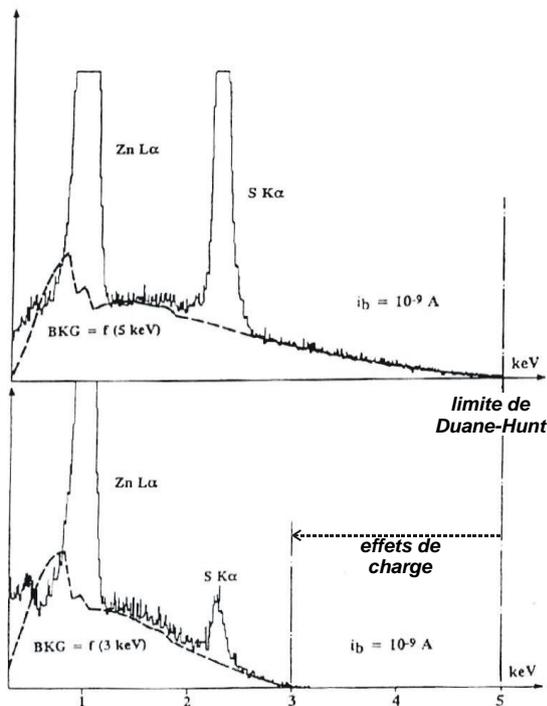
On rappelle que le choix de la constante de mise en forme permet d'augmenter le taux de comptage admissible dans le détecteur (en maintenant le coefficient de temps mort inférieur à 30%) mais au détriment de la résolution énergétique.

Il existe pour chaque instrument une distance de travail optimale préconisée pour la microanalyse qui n'est pas forcément celle pour l'observation. Il est fortement conseillé de s'y conformer.

Généralement, le spectre peut être acquis entre 0 et 10 keV ou entre 0 et 20 keV. L'énergie par canal (5, 10 ou 20 eV/canal) s'adapte manuellement ou automatiquement à la gamme d'énergie et au nombre de canaux attribué au spectre (1024, 2048 ou 4096).

En règle générale, une gamme de 0 à 10 keV est largement suffisante pour visualiser toutes les raies caractéristiques utiles. On peut alors choisir la meilleure résolution, soit 5 ou 10 eV/canal. La gamme 0-20 keV permet de résoudre certaines interférences en accédant aux raies d'énergie supérieure quand elles existent (exemple l'analyse du molybdène en présence de soufre).

Remarque : Dans le cas d'échantillons isolants ou de structure particulière, il peut être très instructif de visualiser l'ensemble du spectre, c'est-à-dire d'utiliser un domaine d'énergie supérieur à l'énergie des électrons incidents de façon à observer la limite de Duane-Hunt (énergie maximale de l'émission de fond continu et qui correspond à l'énergie réelle des électrons incidents). Cela permet en particulier de s'assurer que l'échantillon ne présente pas d'effets de charge qui se caractérisent par une diminution de cette limite et donc une diminution de la tension effective des électrons primaires (figure 4).



(a) Echantillon monocristallin : pas d'effet de charge, la limite de Duane-Hunt correspond à l'énergie des électrons incidents.

(b) Même échantillon après polissage : apparition de défauts structuraux favorisant le piégeage de charges provoquant un ralentissement des électrons, d'où une diminution de la limite de Duane-Hunt de 2 keV.

Figure 4 – Visualisation des effets de charge dans un cristal de ZnS (diminution de la limite de Duane-Hunt) (Document G. Remond [3]).

2.2. En spectrométrie WDS

En spectrométrie WDS, les éléments sont analysés séquentiellement ou au plus sur l'ensemble des spectromètres disponibles. Il est donc possible de choisir des conditions analytiques propres à chaque élément.

2.2.1. Critère de choix de la tension d'accélération

La règle indiquée précédemment s'applique également au cas du spectromètre WDS, mais avec une plus grande souplesse puisque chaque élément peut être analysé avec une énergie qui lui est propre. Cependant, en pratique, on limite généralement à 2 le nombre de tensions différentes utilisées : 20 kV pour la majorité des éléments et éventuellement 10 kV pour des éléments légers (ou 5 kV s'il s'agit d'éléments très légers). La règle empirique qui fixe l'énergie des électrons primaires à 3 fois l'énergie d'ionisation donne une indication utile mais qui mérite d'être approfondie si l'on recherche les meilleures performances, en particulier pour l'analyse de traces.

Pour déterminer plus précisément l'évolution de l'émission X d'un élément dans une cible donnée, on peut calculer la courbe normalisée de variation de l'émission X en fonction de la tension d'accélération. La figure 5 montre une telle variation calculée pour les raies $K\alpha$ et $L\alpha$ de l'arsenic dans une cible d'arséniure de gallium ; ces courbes théoriques coïncident parfaitement avec les courbes expérimentales.

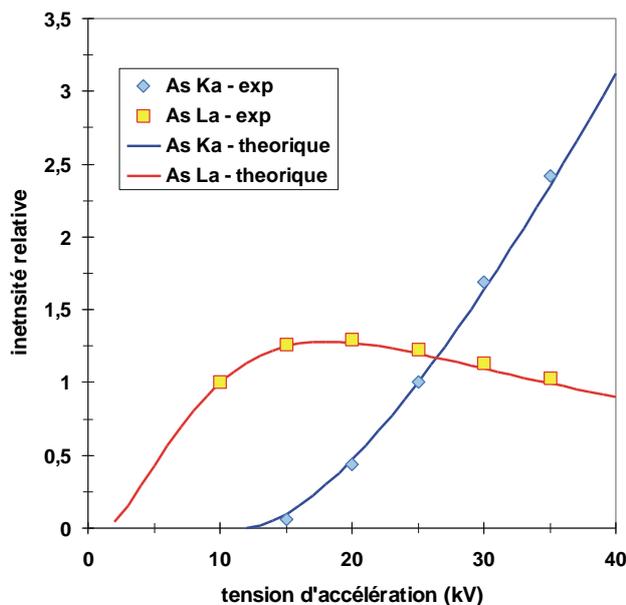


Figure 5 – Variations de l'émission X des raies $L\alpha$ et $K\alpha$ de l'arsenic dans une cible d'arséniure de gallium, mesurées expérimentalement et calculées théoriquement. Ces courbes ont été normalisées à 10 kV pour la raie L et à 25kV pour la raie K (document J Ruste).

2.2.2. Critères de choix de l'intensité du faisceau électronique

En spectrométrie WDS, les critères de choix de l'intensité électronique sont similaires à ceux préconisés en spectrométrie EDS. Compte tenu du plus faible rendement de détection, la gamme des courants utilisés est nettement supérieure, typiquement de 10 à 500 nA.

2.2.3. Critères de choix des paramètres liés aux éléments analysés

On choisit comme précédemment la raie la plus énergétique accessible et la plus intense, sauf si on se trouve en présence d'interférences de raies non résolues. Dans ce cas, on choisit la raie la plus intense qui ne soit pas perturbée.

2.2.4. Choix du temps d'acquisition

Les analyses étant séquentielles, on peut choisir pour chaque élément un temps d'acquisition à la fois pour le pic caractéristique et pour le rayonnement de fond continu. Ce qui permet de déterminer l'ensemble des temps de comptage de façon à optimiser précision et temps d'analyse (cf. Chapitre XIII « statistique, précision, limite de détection en microanalyse X »).

2.2.5. Choix des paramètres caractéristiques des spectromètres

Une microsonde électronique dispose généralement de plusieurs spectromètres WDS, jusqu'à 5 sur certains instruments. Chaque spectromètre dispose de plusieurs cristaux monochromateurs différents. Le premier choix consiste à répartir les éléments à analyser sur les différents spectromètres en fonction des cristaux disponibles de façon à optimiser le temps total d'acquisition.

Pour un cristal monochromateur donné, les éléments analysables dépendent de la distance inter-réticulaire de la famille de plans diffractant et des variations extrêmes du sinus de l'angle d'incidence (selon la relation de Bragg). La figure 6 illustre les possibilités d'analyse d'un cristal PET à 15 kV pour une microsonde CAMECA SX100.

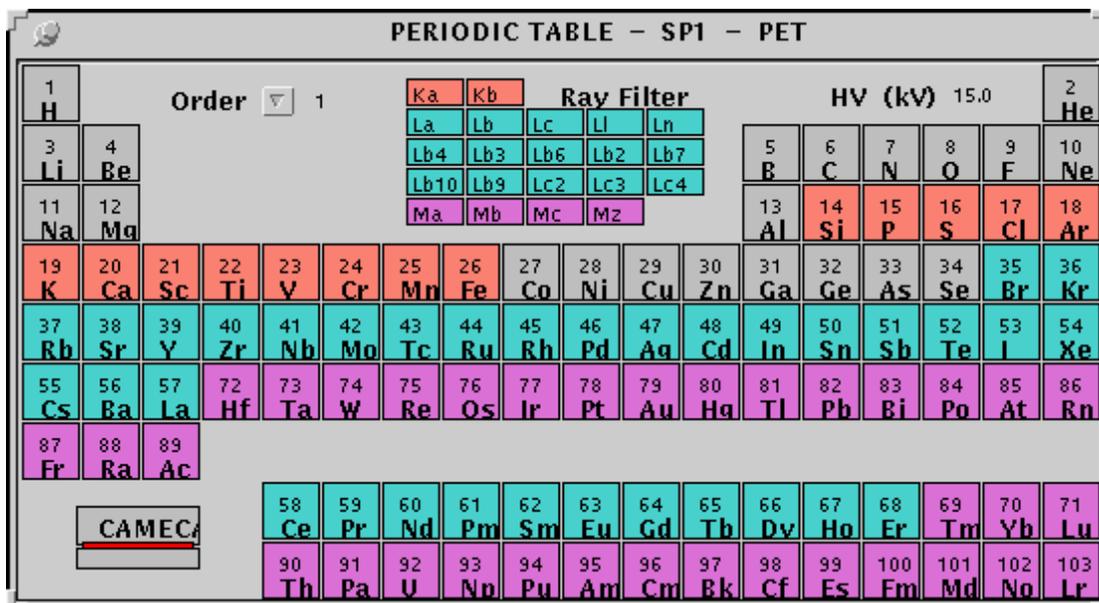


Figure 6 – Visualisation des éléments analysables en fonction du cristal, de la raie caractéristique et de l'énergie des électrons.(Document CAMECA)

La phase suivante concerne les paramètres de réglage de l'analyseur monocanal du spectromètre (PHA ou « Pulse Height Analyzer »). Ces paramètres sont la tension de polarisation du compteur proportionnel (« bias »), le gain de l'amplificateur, le mode de fonctionnement de l'analyseur (intégral ou différentiel), les seuils de discrimination de l'analyseur et un temps mort imposé (figure 7).

WDS PHA SETUP					
Adjust Test Display Synoptic xtal pha count					
Spectro	SP1	SP2	SP3	SP4	
Bias (V)	1309	1298	1890	1600	
Gain	897	2639	430	412	
Dead (uS)	3	3	3	3	
Mode	Diff.	Diff.	Diff.	Diff.	
Window	4500	4500	4500	4500	
Base (mV)	560	560	560	560	

Figure 7 – Visualisation des paramètres ajustables de l'analyseur monocanal (PHA)(Document CAMECA).

Pour des raisons de stabilité de détection, il est fortement déconseillé durant l'analyse de modifier la tension de polarisation d'un élément à l'autre.

La meilleure façon de régler le PHA est d'ajuster le gain de l'amplificateur de manière à centrer la distribution énergétique des impulsions par rapport aux tensions limites de l'amplificateur (généralement 0-10 volts ou 0-5 volts) (figure 8).

Le seuil inférieur doit être choisi afin d'éliminer uniquement le bruit électronique.

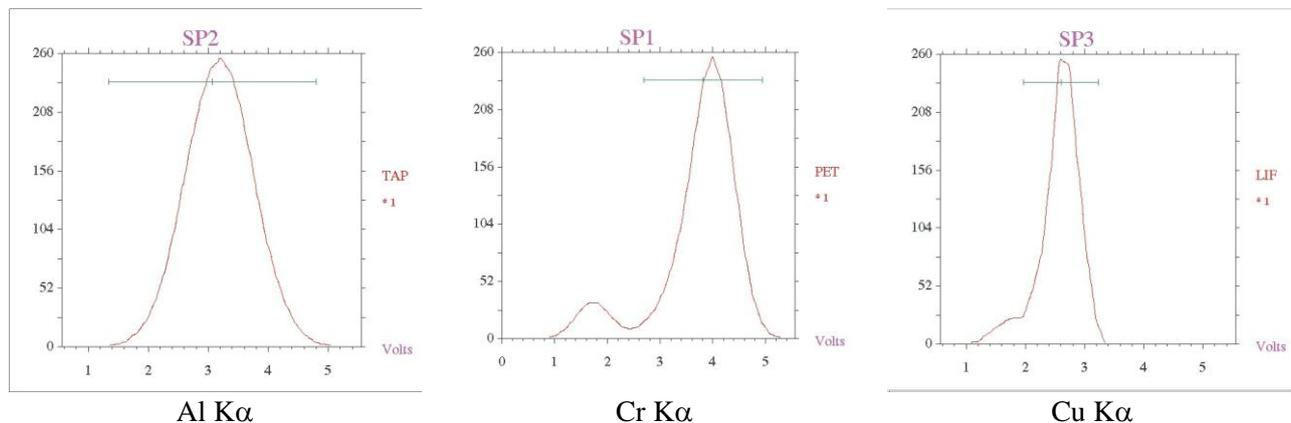


Figure 8 – Distributions énergétiques des impulsions dans le compteur proportionnel à circulation gazeuse pour différents rayonnements caractéristiques.

En règle générale, on sélectionne le mode intégral. Le mode différentiel doit être sélectionné lorsqu'il y a un risque d'interférence lié aux diffractions d'ordre multiple. Dans ce cas les seuils inférieur et supérieur doivent être ajustés de façon à réduire les rayonnements d'ordre multiple sans diminuer le rayonnement caractéristique utile (figure 9).

En l'absence d'interférence, on peut cependant utiliser le mode différentiel mais en choisissant une fenêtre de discrimination la plus large possible (4,5 volts par exemple pour un seuil inférieur de 0,5 volt).

La chaîne d'analyse possède un temps mort propre, assez faible (inférieur à 1 μ s) mais variable et donc très difficile à corriger dans le cas des très forts taux de comptage. On introduit alors un temps mort fixe, supérieur au temps mort de la chaîne et que l'on peut ainsi corriger facilement.

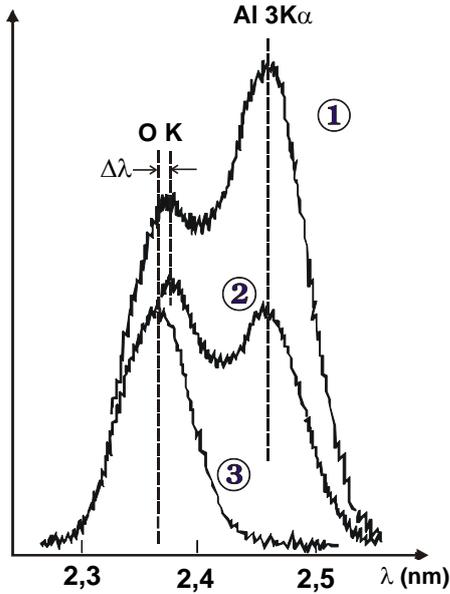


Figure 9 – Exemple de discrimination de la raie de l’oxygène en présence de la raie du 3^{ème} ordre de l’aluminium, dans une cible d’alumine.
(analyseur ODPb)

- 1 – spectre d’impulsions en mode différentiel,
- 2 – spectre d’impulsions en mode différentiel (fenêtre large de 2 volts),
- 3 – spectre d’impulsions en mode différentiel (fenêtre étroite de 1 volt).

(Document J. Ruste)

3. Traitement des spectres

Le but est d’extraire du spectre mesuré les informations relatives aux raies caractéristiques constituant le spectre et représentatives des éléments présents dans la cible. Selon le spectromètre utilisé, le traitement sera plus ou moins complexe en raison en particulier de la résolution spectrale propre à chaque spectromètre.

3.1. En spectrométrie EDS

3.1.1. Identification des rayonnements caractéristiques

Avant toute opération, il est indispensable d’identifier les différentes raies présentes dans le spectre.

La première opération consiste à s’assurer que l’étalonnage en énergie est correct. Pour cela on utilise un spectre présentant au moins une raie de forte énergie (voisine de 10 keV) et une de faible énergie (inférieure à 1 keV) (spectre du cuivre pur par exemple, figure 10) ; compte tenu de la complexité des raies L, on peut également utiliser le pic « zéro ».

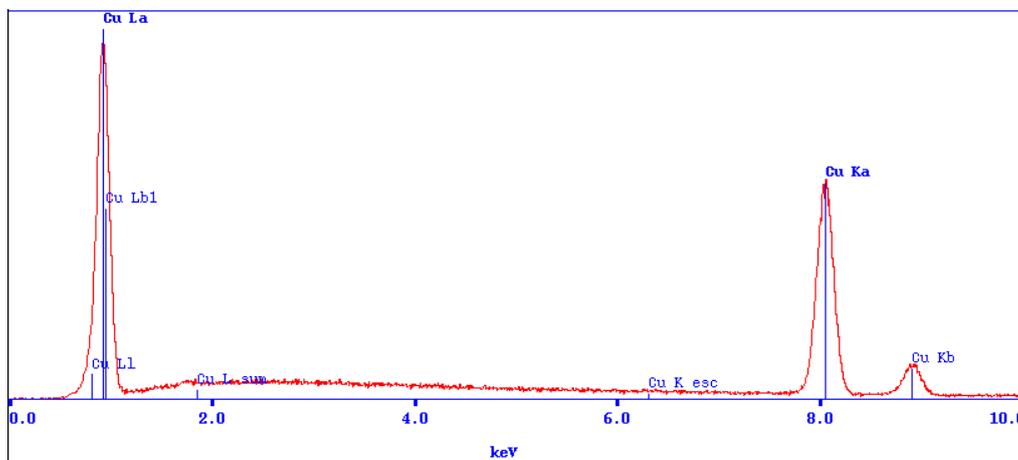


Figure 10 – Spectre EDS d’une cible de cuivre pur (Document PGT)

Les raies affichées concernent les raies les plus intenses, les pics de fuite et dans certains cas les pics d'empilement (« pic somme »). Toutes les raies ne sont pas identifiées, souvent parce qu'elles sont peu intenses, mais pas toujours comme le montre la figure 12b. Certaines raies M du spectre de l'uranium ne sont pas identifiées bien que parfaitement visibles sur le spectre.

3.1.2. Détermination du rayonnement de fond continu

3.1.2.1. Emission du fond continu

Le fond continu de l'émission X (appelé également rayonnement de freinage ou de Bremsstrahlung) résulte des interactions élastiques entre l'électron primaire et le noyau.

L'émission de fond continu engendrée dans une cible peut être exprimée par la relation de Kramers¹ :

$$: \quad N(E) = K\bar{Z} \frac{E_0 - E}{E} dE \text{ (pour } E < E_0)$$

où N(E) représente le nombre de photons émis entre les énergies E et E+dE.

Cette relation peut également s'écrire en fonction de la longueur d'onde (pour $\lambda > \lambda_0$) :

$$N(\lambda) = K\bar{Z}hc \left[\frac{1}{\lambda_0} - \frac{1}{\lambda} \right] \frac{1}{\lambda} d\lambda$$

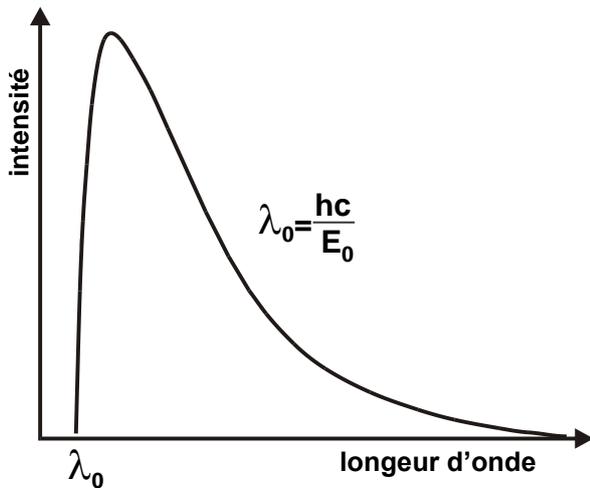


Figure 13 – Courbe d'émission du fond continu engendrée dans la cible, exprimée en fonction de la longueur d'onde.

L'émission du fond continu engendrée, nulle pour $\lambda < \lambda_0$ (λ_0 dépendant de l'énergie des électrons primaire) passe par un maximum (pour $\lambda = 1,5\lambda_0$) puis décroît progressivement (figure 13).

L'émission de fond continu observée est le résultat d'un certain nombre de transformations liées d'une part aux effets d'absorption dans la cible et au travers de la fenêtre d'entrée du spectromètre et d'autre part aux effets dû au rendement du détecteur (figure 14).

¹ H. A. KRAMERS, Phi. Mag., 46, 836 (1923)

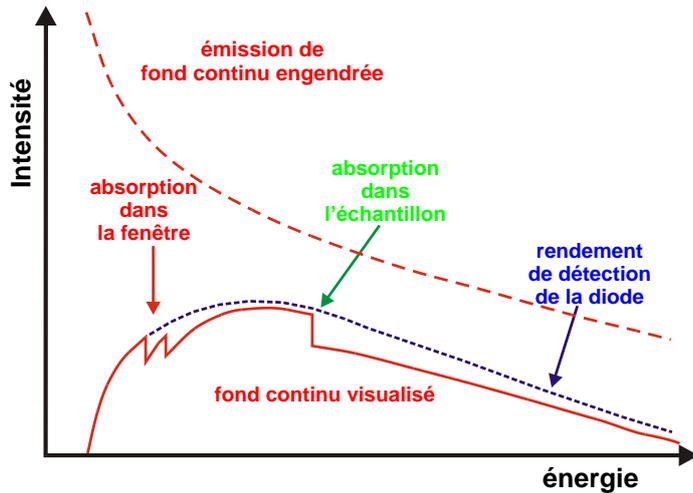


Figure 14 – Influence des principaux paramètres du détecteur EDX sur l'émission de fond continu.

Cette émission se superpose au spectre caractéristique et doit être enlevée pour permettre une mesure précise des intensités caractéristiques.

La méthode classique (utilisée couramment en spectrométrie WDS, cf. §3.2) qui consiste à mesurer l'intensité de fond continu de part et d'autre de la raie caractéristique et d'en déduire la valeur au niveau du pic par une interpolation linéaire, est possible mais, compte tenu de la médiocre résolution spectrale de l'EDS, est peu précise et peut conduire à des erreurs importantes (figure 15).

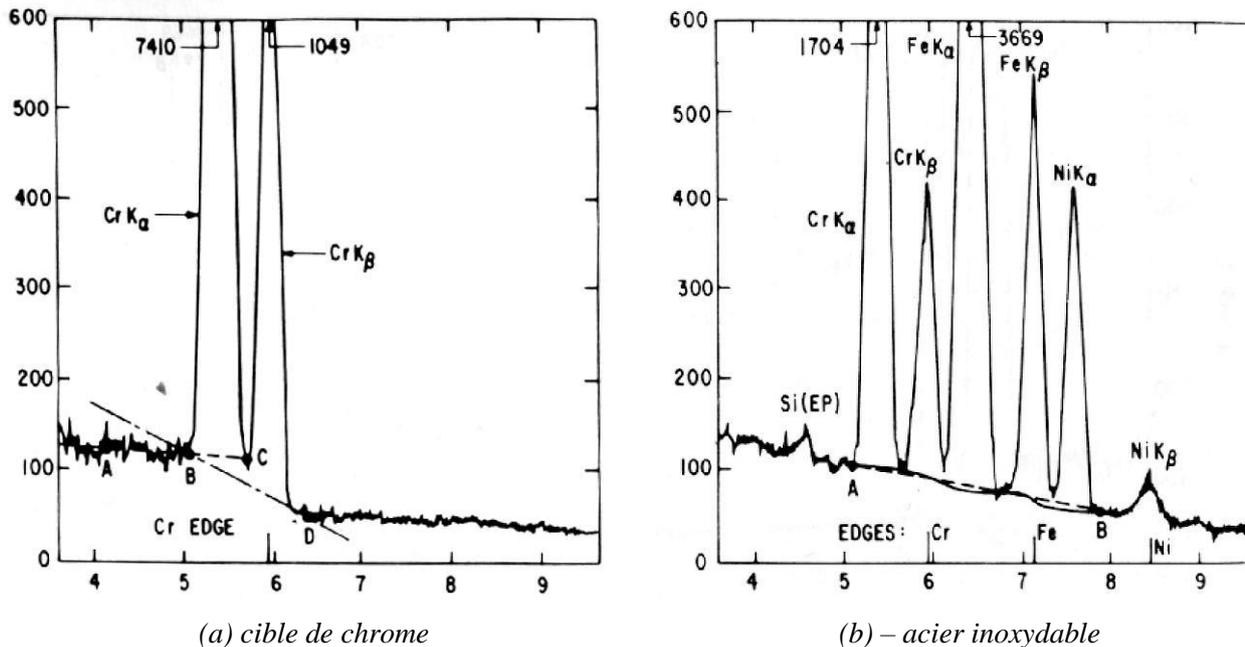


Figure 15 – Détermination de l'intensité de fond continu par interpolation linéaire [4].

Pour une meilleure détermination du fond continu, plusieurs méthodes sont possibles :

- modélisation,
- filtrage par transformation de Fourier,
- filtrage numérique (type chapeau haut de forme).

3.1.2.2. Modélisation du fond continu

Cette méthode consiste à exprimer théoriquement la variation de l'émission de fond continu en fonction de l'énergie en tenant compte des différents facteurs physiques :

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

où $N(E)$ représente l'émission engendrée (loi de Kramers), $f(\chi)$ la fonction d'absorption liée à l'échantillon, $d\Omega$ l'angle solide de détection et $D(E)$ le rendement de détection du spectromètre.

En fait la loi de Kramers est une approximation et il est nécessaire d'employer des expressions empiriques comme celle de E. Lifshin :

$$I(E) = k\bar{Z} f(\chi) \left[a \frac{E_0 - E}{E} + b \frac{(E_0 - E)^2}{E} \right] \frac{d\Omega}{4\pi} D(E)$$

La fonction $f(\chi)$ peut être calculée par une relation approchée (H. Yakowitz):

$$\frac{1}{f(\chi)} = 1 + a_1 \gamma \chi + a_2 \gamma^2 \chi^2$$

avec $\gamma = E_0^{1.65} - E^{1.65}$ et $\chi = \frac{\bar{\mu}}{\sin \theta}$

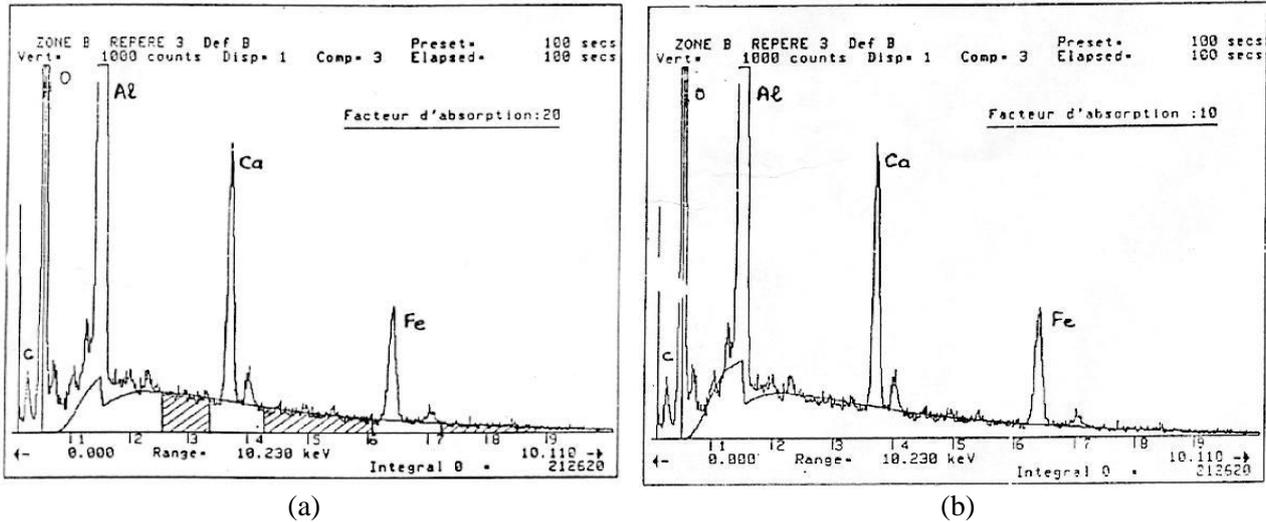


Figure 16 – Principe de la modélisation du fond continu.

Pratiquement, il est nécessaire de compléter la modélisation par un ajustement au spectre réel. Pour cela on sélectionne des régions du spectre hors pic caractéristique où le spectre théorique est ajusté au spectre réel (figure 16). On procède de manière itérative jusqu'à l'obtention d'une modélisation correcte.

Les figures 17, 18 et 19 montrent quelques exemples d'application de cette méthode.

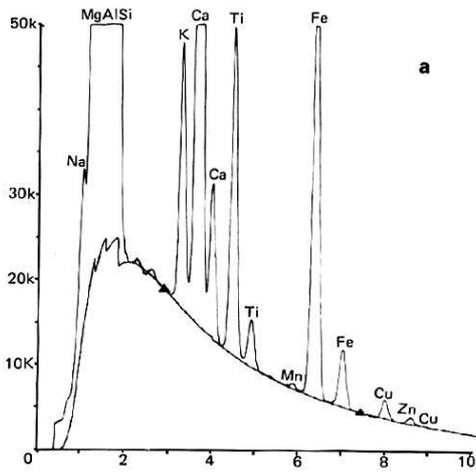


Figure 17 – Détermination du fond continu par modélisation théorique [4].

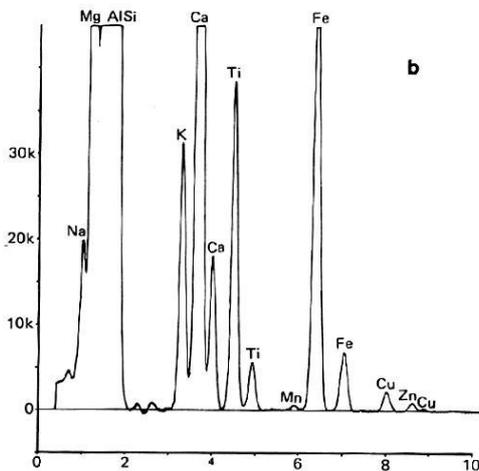


Figure 18 – Visualisation des raies caractéristiques après suppression du fond continu.

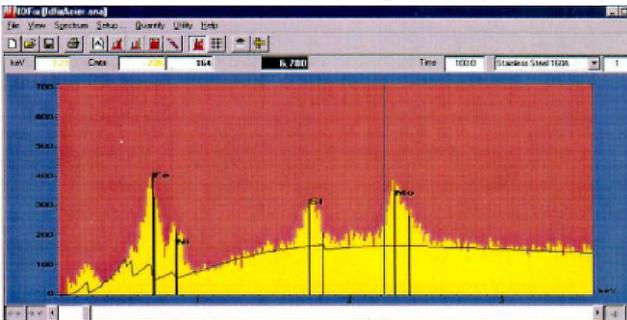


Figure 19 – Autres exemples de modélisation de fond continu.
Spectromètre IDEFIX (Document SamX)

Pour être efficace, cette méthode suppose que l'on connaisse avec une certaine précision la composition de la cible, afin de pouvoir calculer les effets d'absorption dans celle-ci, ainsi que la nature et la composition de la fenêtre d'entrée du spectromètre. Cette dernière doit être connue ou approchée avec une bonne précision afin d'analyser correctement les raies de faible énergie.

3.1.2.3. Filtrage par transformée de Fourier

On peut appliquer sur un spectre EDS analogique une décomposition en série de Fourier. Le spectre de fréquence obtenu peut être divisé en 3 régions :

- un domaine de hautes fréquences correspondant au bruit électronique,
- un domaine de basses fréquences caractéristique de l'émission de fond continu,
- un domaine intermédiaire lié au spectre de raies caractéristiques.

Un filtre passe-bande permet de supprimer à la fois le bruit électronique et le fond continu (figure 20).

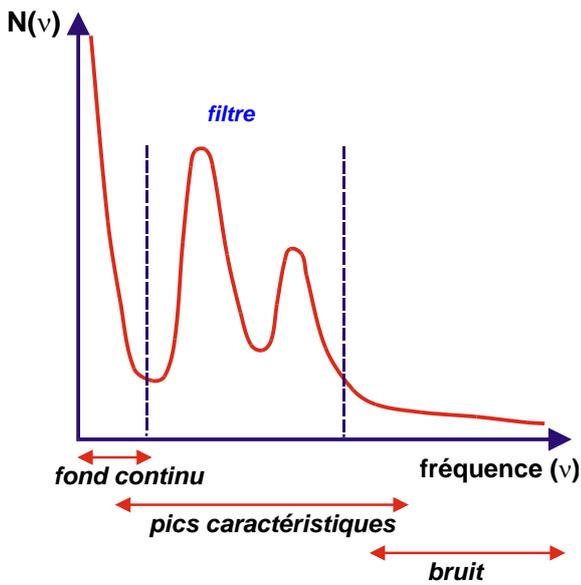


Figure 20 – Transformée de Fourier d'un spectre de rayons X.

Cette technique est simple à mettre en œuvre, elle est efficace (figure 21). Le risque réside dans la difficulté de distinguer correctement les frontières entre les différents domaines et de ne pas perdre d'informations.

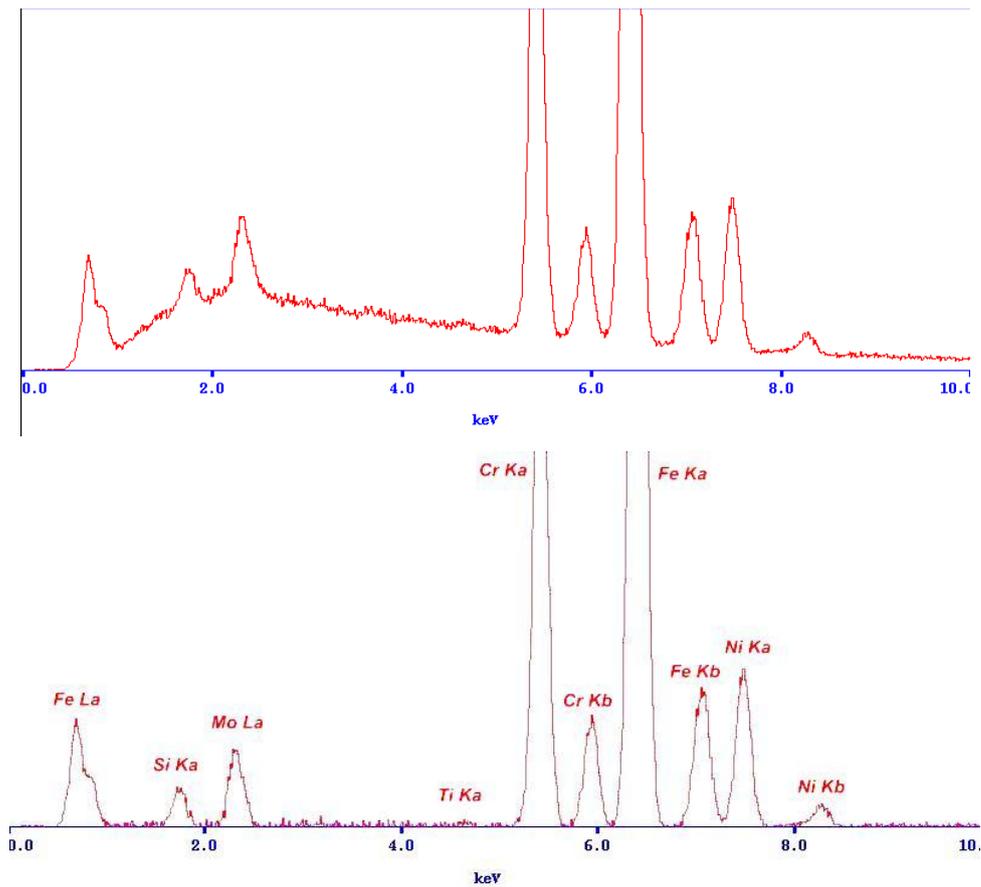


Figure 21 – Application du filtrage par transformée de Fourier à un spectre d'acier inoxydable (Document PGT).

3.1.2.4. Filtrage numérique (« top-hat »)

La méthode du filtrage numérique « top-hat » est certainement la méthode la plus utilisée. Ce filtrage consiste à remplacer pour chaque canal sa valeur par la somme moyennée d'un certain nombre de canaux situés de part et d'autre du canal considéré et diminué de la somme moyennée de canaux situés de part et d'autre de la zone centrale précédente (figure 22).

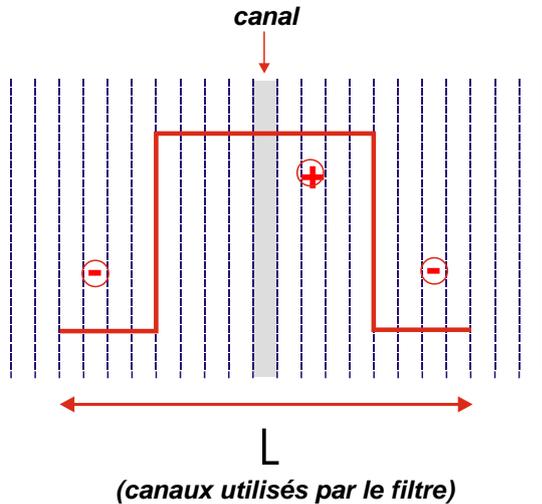


Figure 22 – Principe du filtre « top-hat » ou « chapeau haut-de-forme ».

La longueur totale du filtre est égale au double de la largeur à mi-hauteur du pic correspondant à la raie $K\alpha$ du manganèse, la largeur de la zone centrale étant égale ou légèrement supérieure à la somme des deux zones latérales.

Mathématiquement, ce filtre est équivalent à une dérivée seconde (figure 23). Il n'introduit pas de distorsions importantes, préserve l'information mais manque d'efficacité pour les raies de faible amplitude situées au pied de pics plus intenses.

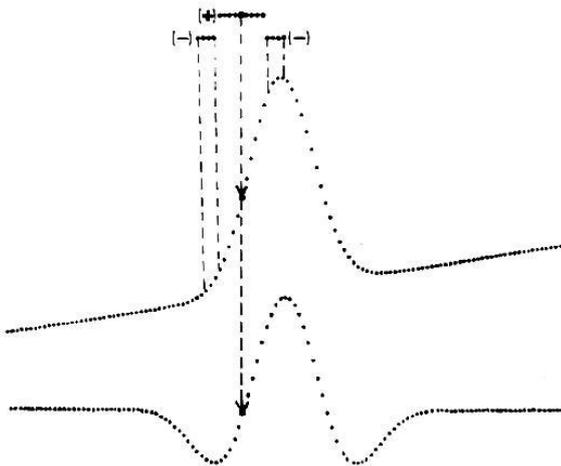


Figure 23 – Application du filtre « top-hat » à une raie gaussienne.

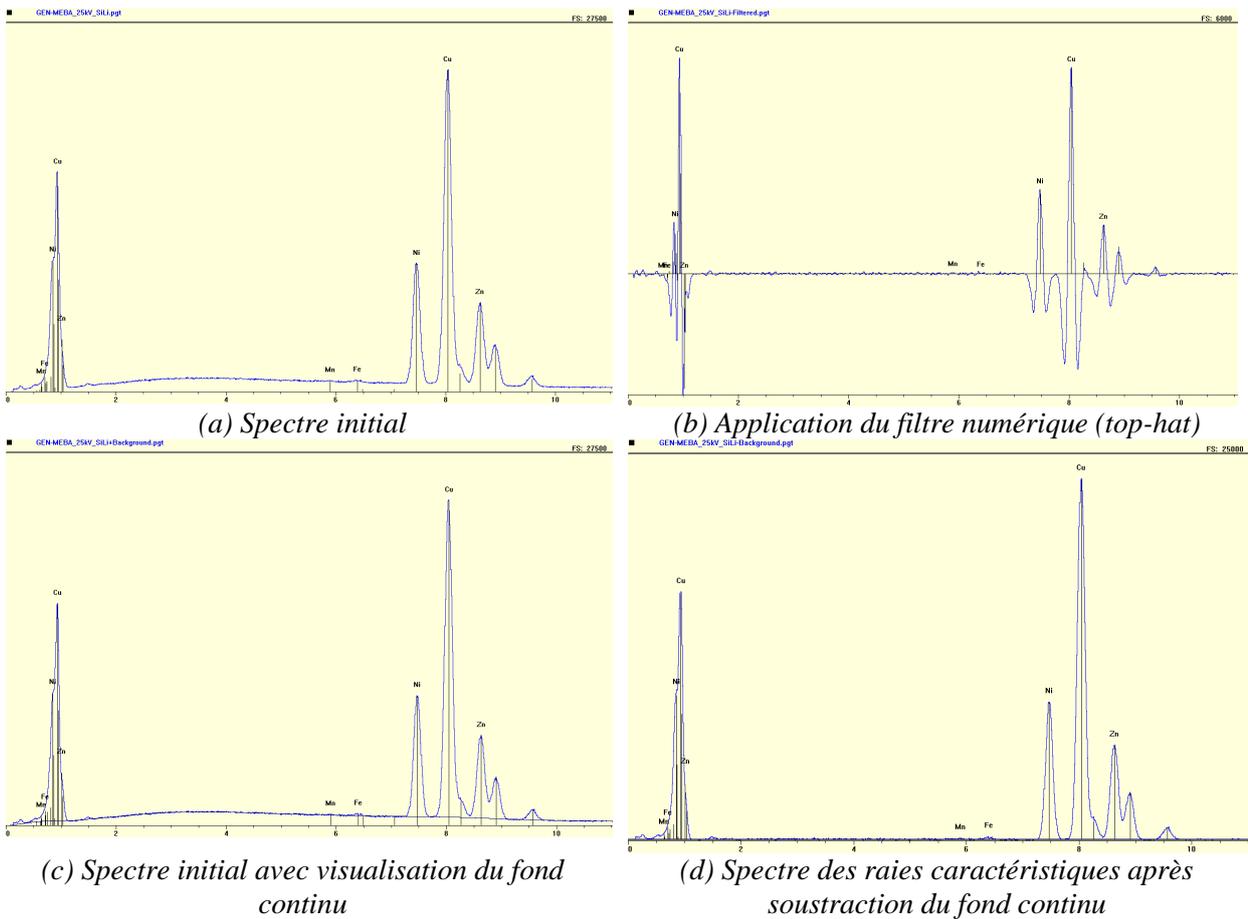


Figure 24 – Exemple d'application du filtrage numérique « top-hat » (Document PGT).

3.1.3. Suppression des interférences de raies

La résolution spectrale des détecteurs solides ne permet pas toujours de séparer des raies d'énergie proche. C'est le cas par exemple du spectre K du manganèse dans un acier inoxydable (figure 25).

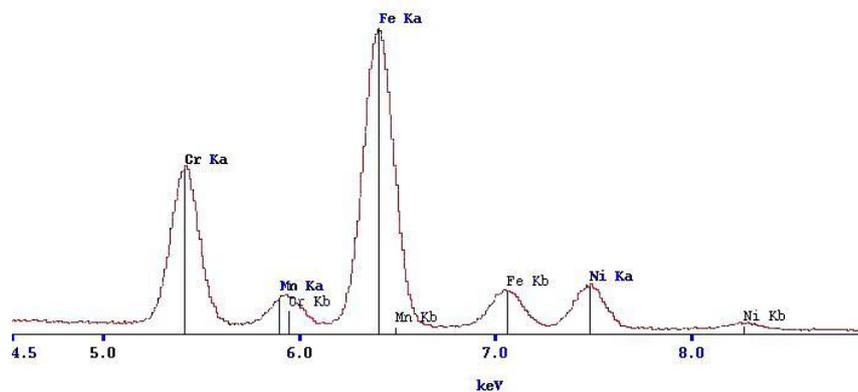


Figure 25 – Exemple d'interférence de raies dans un spectre d'acier inoxydable : la raie Mn K α est masquée par la raie Cr K β et la raie Mn K β par celle du Fe K α .

Pour pouvoir effectuer une analyse quantitative correcte, il est nécessaire de séparer les informations propres à chaque élément. Pour cela il faut décomposer le pic mesuré en raies individuelles.

Cette procédure, qualifiée improprement de « déconvolution », ne peut être appliquée qu'une fois le fond continu éliminé.

Il existe deux grandes familles de traitement : les méthodes linéaires, comprenant la méthode d'ajustement gaussien et la méthode des coefficients de superposition et les méthodes non-linéaires, telle que la méthode du simplex.

3.1.4. Décomposition² du spectre par ajustement gaussien

Dans cette méthode, la plus utilisée, le spectre est reconstruit à partir soit de raies réelles mesurées sur des éléments purs, soit à partir de raies calculées mathématiquement sur la base de gaussiennes.

Connaissant pour une énergie donnée la résolution du spectromètre, c'est-à-dire la largeur à mi-hauteur, on peut reconstruire une raie d'émission à partir de l'expression mathématique d'une gaussienne (figure 26):

$$y_i = A^p \exp \left[-\frac{(E_i - E^p)^2}{2\sigma^2} \right]$$

Où :

- y_i est l'intensité du canal i
- A^p l'amplitude du pic
- E_i l'énergie du canal i
- E^p l'énergie du pic
- σ l'écart-type relié à la largeur à mi-hauteur Γ par la relation $\sigma = \frac{\Gamma}{2\sqrt{2\ln 2}} = 0,4247 \Gamma$

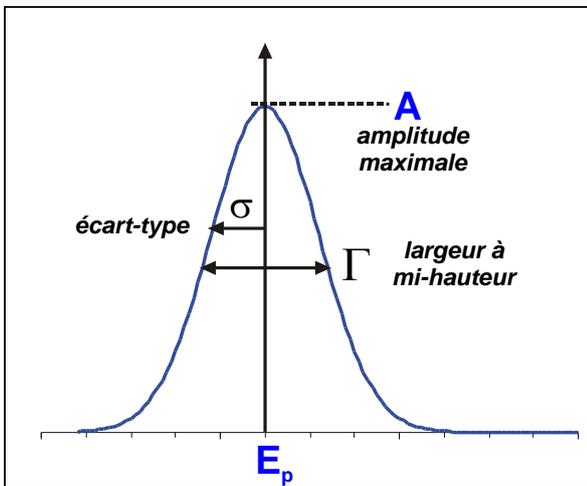


Figure 26 – Courbe de Gauss.

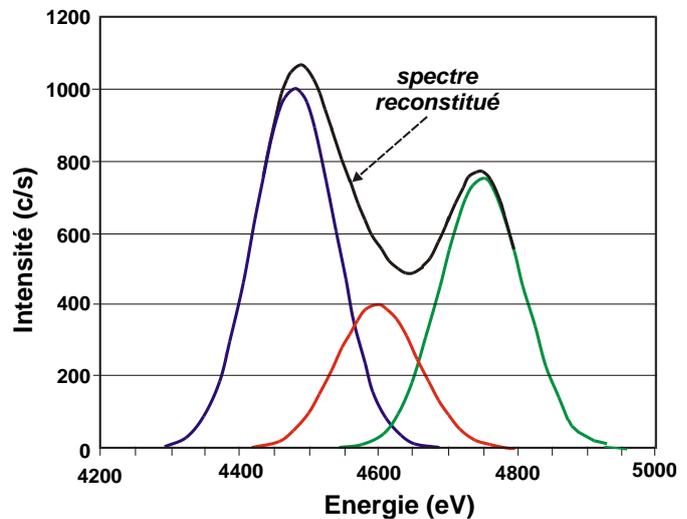


Figure 26 – Reconstruction d'une raie à l'aide de gaussiennes.

Le spectre est ensuite reconstruit à partir des différentes gaussiennes (figure 27) :

$$Y_i = \sum_{j=1}^p A_j^p \exp \left[-\frac{(E_i - E_j^p)^2}{2\sigma^2} \right]$$

(i est l'indice du canal, j l'indice de la raie élémentaire)

² Improprement qualifiée de « déconvolution ».

L'ajustement est conduit par la minimisation du χ^2 normalisé :

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

Où X_i est relatif au spectre mesuré, Y_i au spectre calculé, n le nombre de canaux et f le nombre de paramètres d'ajustement ($f=3$ pour A^p , σ et E^p)

Un excellent ajustement est caractérisé selon la formule utilisée par un χ^2 proche de 1 ou de 0. Jusqu'à $\chi^2=20$, l'ajustement est considéré comme acceptable. Au-delà de 50, il y a un sérieux problème ! (figure 28).

Peak deconvolution for sample:

Net integrals:

Al:	K line:	274	L line:	0	M line:	0
Ni:	K line:	22278	L line:	4952	M line:	0
Si:	K line:	4808	L line:	0	M line:	0
Ti:	K line:	556	L line:	0	M line:	0
Mn:	K line:	4905	L line:	1728	M line:	0
Cr:	K line:	76531	L line:	0	M line:	0
Fe:	K line:	155750	L line:	10627	M line:	0
Nb:	K line:	73	L line:	0	M line:	0
Mo:	K line:	40	L line:	10636	M line:	0

Normalized chi squared: 23.63

Figure28 – Exemple de résultats d'une « déconvolution » d'un spectre d'un acier.

Remarque : En raison de la dispersion statistique, tous les canaux n'ont pas la même influence (« poids »). On utilise alors un ajustement multi-linéaire au sens des moindres carrés. On affecte à chaque canal i un poids W_i inversement proportionnel au bruit statistique selon une distribution de Poisson et donc proportionnel à l'intensité x_i du canal i .

3.1.5. Décomposition du spectre par l'emploi des coefficients de superposition

Le principe de cette méthode consiste dans un premier temps à définir pour chaque raie élémentaire une « région d'intérêt » (ROI « Region Of Interest »), c'est-à-dire des séries de canaux. (figure 29).

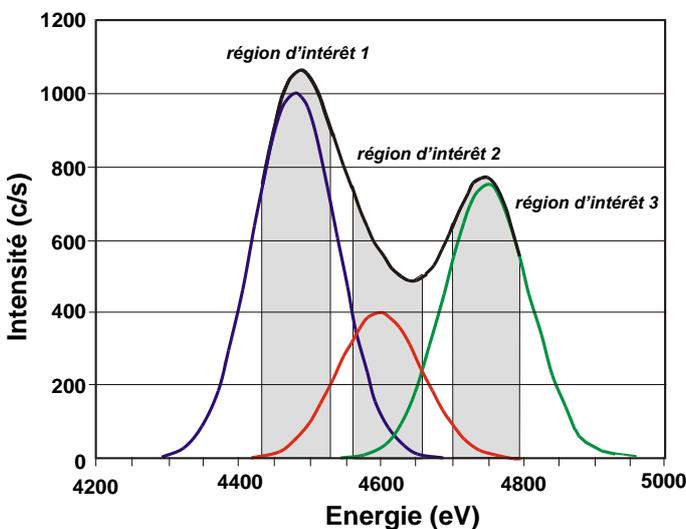


Figure 29 – Décomposition par l'emploi des coefficients de superposition.

Pour la région d'intérêt i , le nombre total d'impulsions est donné par la relation suivante :

$$N_i^T = k_i N_i^P + \sum_{j \neq i} k_j N_j^P C_{ij}$$

Où :

- N^P est le nombre d'impulsions pour chaque élément i, j, \dots de la cible,
- K_k est l'intensité relative de l'élément k dans l'échantillon (le « k-ratio »)
- C_{ij} représente le coefficient de superposition.

Ce coefficient peut être déterminé expérimentalement pour chaque élément par un simple rapport des intensités de chaque élément dans chacune des régions d'intérêt ou calculé à partir des calculs de corrections (ZAF ou autre).

Les intensités relatives de chaque élément sont déterminées à partir d'un système de n équations à n inconnues.

3.1.6. Méthode nonlinéaire (méthode du simplex)

Les méthodes linéaires sont simples à mettre en œuvre mais supposent que la position et la largeur des pics ne varient pas au cours des calculs, ce qui n'est pas prouvé.

La méthode du simplex consiste à se placer dans un espace à $n+1$ dimensions où n est le nombre de paramètres indépendants utilisés et à calculer la « surface réponse » de n dimensions.

S'il y a N pics à déconvoluer, il y aura $3N$ variables.

La solution du problème correspond à la minimisation de cette surface.

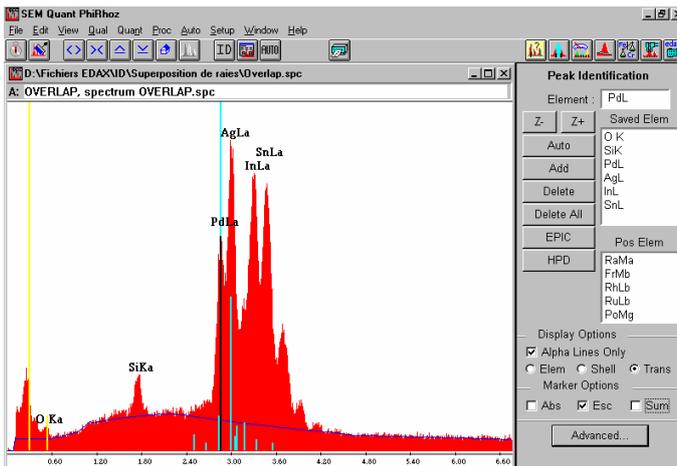
Probablement la méthode la plus précise, elle nécessite cependant de gros moyens de calculs.

3.1.7. Exemples de traitement de décomposition

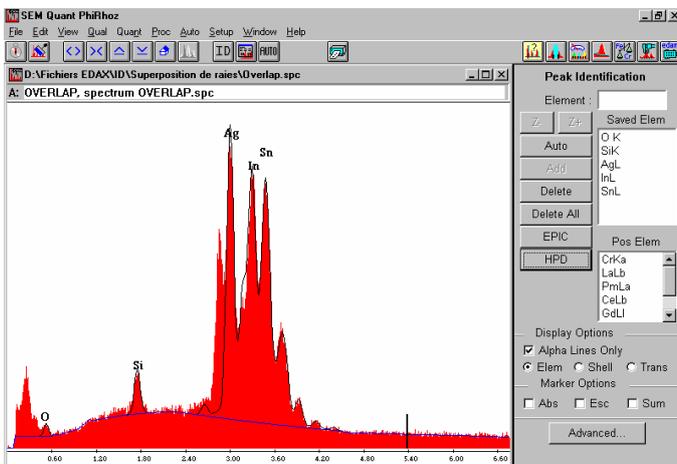
Dans le cas de spectres complexes, la qualité d'une décomposition peut être jugée par une reconstruction du spectre à partir des constituants élémentaires.

Lorsque cette décomposition est incorrecte (oubli d'un élément, mauvaise détermination des intensités, etc.) la reconstruction sera mauvaise (figure 30b).

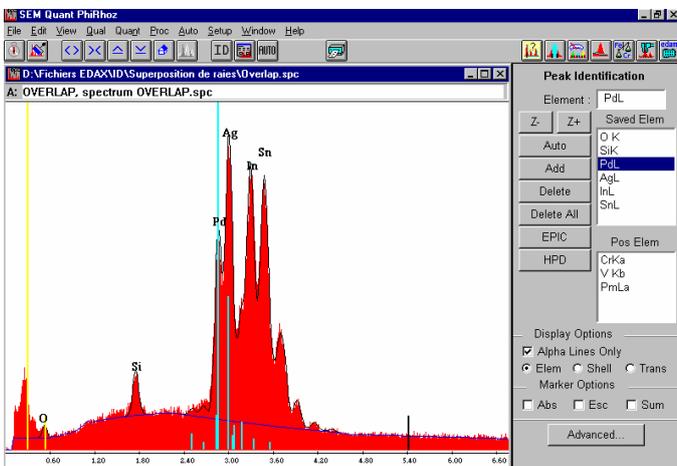
On pourra estimer que les opérations sont correctes lorsque le spectre reconstitué coïncide parfaitement avec le spectre mesuré (figure 30c).



(a) – Spectre mesuré avec détermination du fond continu.



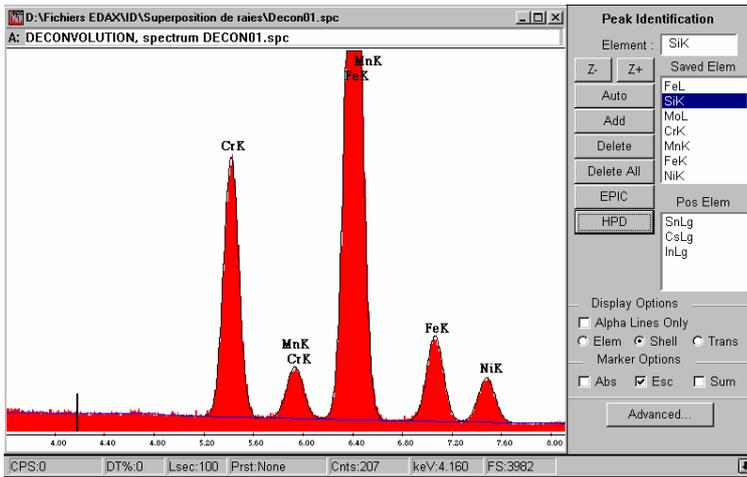
(b) – Spectre reconstitué sans tenir compte d'un élément (le palladium).



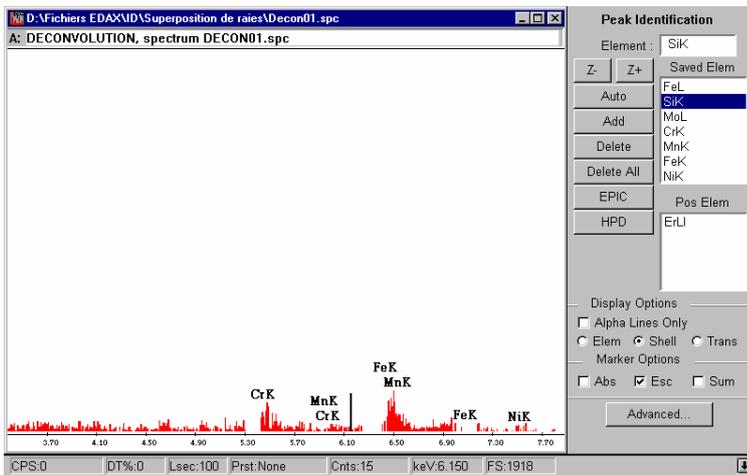
(c) – Spectre reconstitué en tenant compte de tous les éléments présents.

Figure 30 – Exemple de décomposition et de reconstruction (Documents Edax).

Un autre moyen de vérification consiste à visualiser la différence entre le spectre mesuré et le spectre reconstitué (figure 31).



(a) Comparaison du spectre mesuré et du spectre après reconstruction.



(b) – Visualisation de la différence entre le spectre mesuré et le spectre reconstruit.

Fig .31 – Visualisation des résultats d'une décomposition d'un spectre d'un acier inoxydable (Documents Edax).

3.2. En spectrométrie WDS

3.2.1. Identification des raies d'émission

Par rapport au spectromètre EDS, le spectromètre WDS se distingue principalement par une résolution spectrale très nettement supérieure (figure 32).

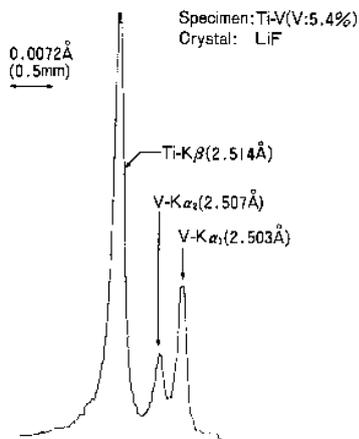


Figure 32 – Spectre WDS au voisinage de la raie du vanadium $K\alpha$: La résolution spectrale du cristal monochromateur permet de séparer le doublet $K\alpha_1$ - $K\alpha_2$.

Cette résolution accrue, si elle permet une meilleure séparation des raies et donc une meilleure identification des éléments présents, peut poser d'autres problèmes.

Les phénomènes d'ionisations multiples avec présence simultanée de lacunes additionnelles peuvent engendrer des pics satellites de plus grande énergie qui peuvent être séparés par le spectromètre (figure 33).

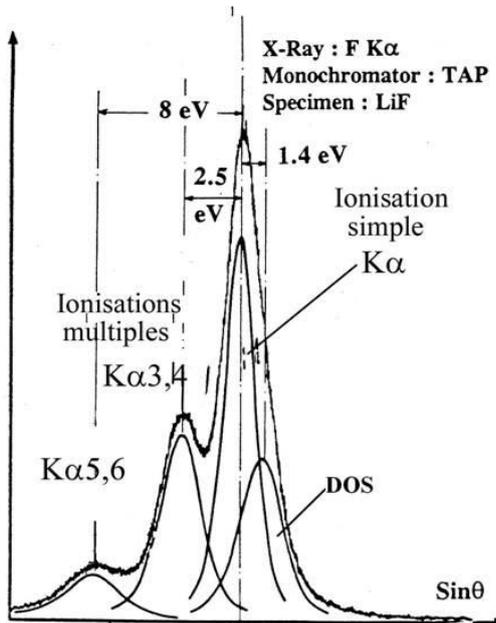
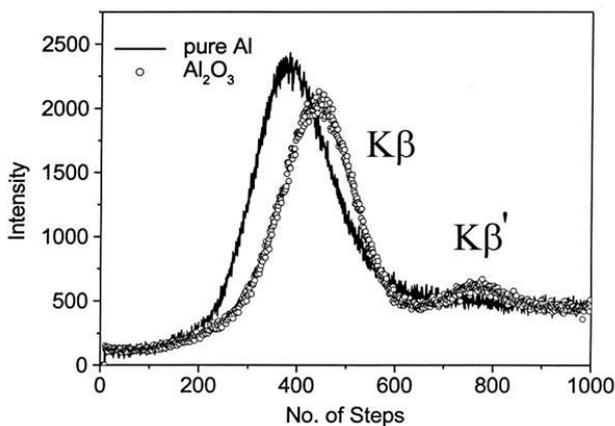
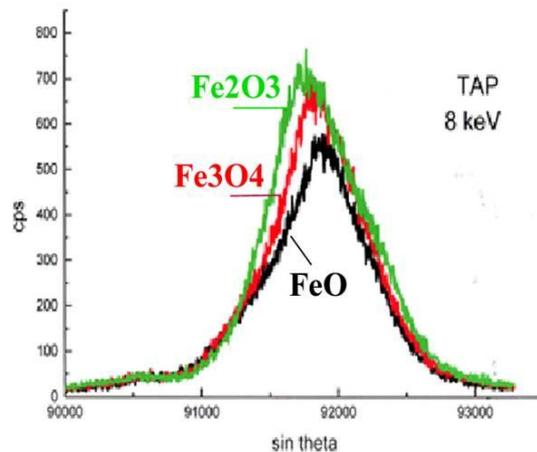


Figure 33 – Spectre de longueur d'onde de la raie du F $K\alpha$ montrant la présence de raies satellites $K\alpha_{3,4}$ et $K\alpha_{5,6}$ dues à des ionisations multiples (présences respectives de une ou deux lacunes additionnelles sur les niveaux externes) La participation des électrons de valence à la transition est donnée par le DOS (Density of Occupied States), densités des états occupés [5]

La liaison chimique, en modifiant l'énergie des niveaux externes et en particulier les niveaux de valence, introduit une variation à la fois de la forme et de la longueur d'onde de la raie d'émission caractéristique (« chemical shift ») qui peut être suffisamment important pour nécessiter un réglage différent du spectromètre en fonction du composé analysé (figure 34). Cette dérive sera d'autant plus sensible que le cristal monochromateur utilisé possède une résolution spectrale élevée (figure 35a). L'utilisation de monochromateurs moins performants peut simplifier l'analyse en masquant ces modifications (figure 34b).

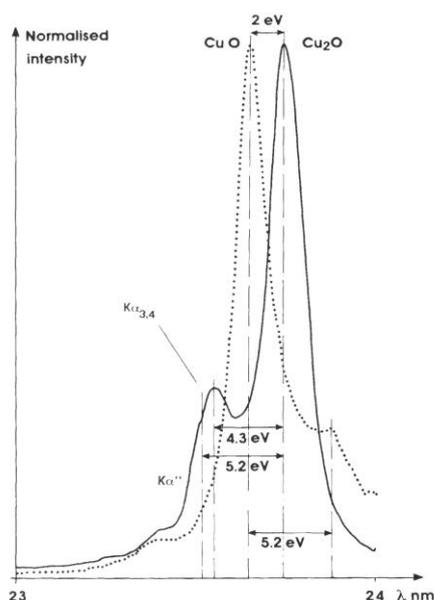


(a) Raie Al $K\beta$ dérive observée entre l'aluminium pur et l'alumine, mesurée avec un cristal TAP (document G. Remond)

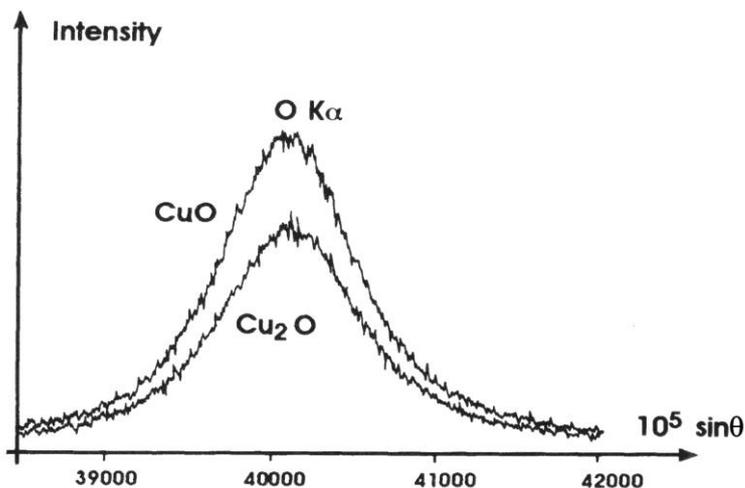


(b) Spectres de bande de l'oxygène entre différents oxydes de fer, mesurés sur un cristal TAP [5]

Figure 34 – Dérives de longueur d'onde liées à la liaison chimique (« chemical shift »)



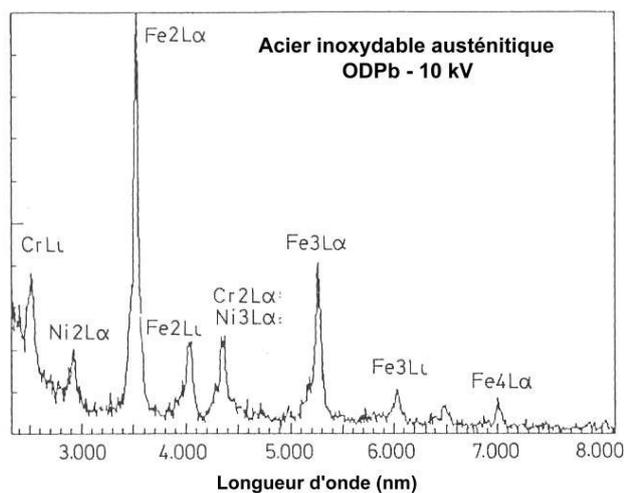
(a) Avec un cristal TAP



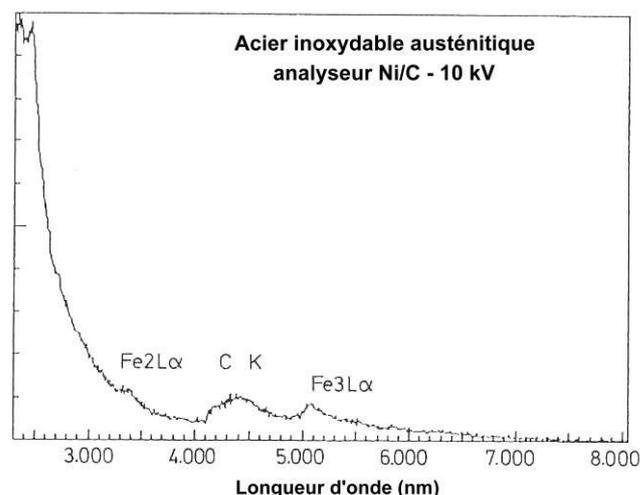
(b) avec un analyseur multicouche W/Si

Figure 35 – Modifications de la raie d'émission de l'oxygène entre deux oxydes de cuivre mesurées avec 2 cristaux monochromateurs différents.

Enfin, une autre source d'erreur d'identification des raies d'émission réside dans la présence possible de raies d'émission d'ordre multiple. La présence et l'importance de ces raies d'ordre multiple dépendent de la nature du cristal et de la gamme d'énergie. Dans le domaine d'émission de faible énergie, on peut observer de nombreuses raies d'ordre multiple (figure 36a). Ce phénomène sera beaucoup plus sensible avec un analyseur ODPB qu'avec un analyseur multicouche (figure 36b).



(a) – Analyseur ODPb



(b) – Analyseur multi-couche Ni/C

Figure 36 – Spectre de longueur d'onde d'un acier inoxydable austénitique mesurée avec différents analyseurs (Documents J. Ruste) [6].

3.2.2. Détermination de l'intensité de fond continu

En raison de l'excellente résolution spectrale des cristaux monochromateurs et par conséquent du très bon rapport signal-sur-bruit, la détermination du fond continu est souvent moins critique que dans le cas des spectromètres EDS.

La technique classique de détermination de l'intensité de fond continu consiste à mesurer l'intensité émise de part et d'autre du pic caractéristique et par une interpolation linéaire d'en déduire l'intensité au niveau du pic (figure 37).

$$I_{FC} = \frac{I_1 + I_2}{2}$$

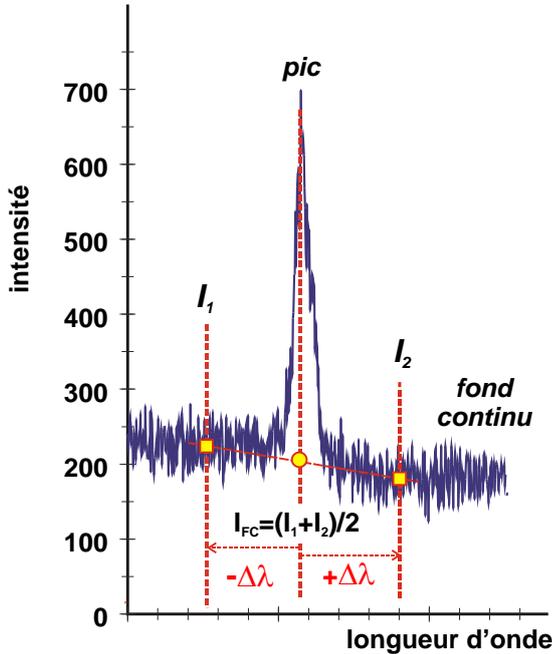


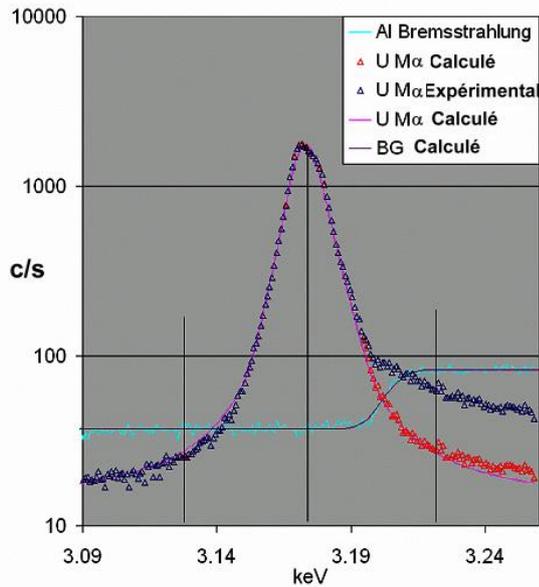
Figure 37 – En spectrométrie WDS, détermination de l'intensité de fond continu au niveau d'une raie caractéristique par interpolation linéaire (moyenne arithmétique)

Cette méthode suppose que dans le domaine de mesure, on peut considérer que le fond continu varie linéairement et de manière continue : on néglige donc en particulier l'influence de la discontinuité d'absorption associée à la raie caractéristique et qui se situe généralement entre les deux positions de mesure.

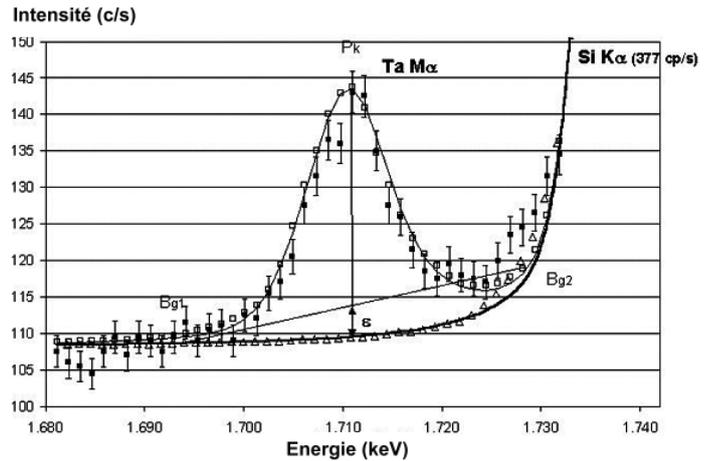
Un cas particulier est celui de la discontinuité d'absorption K du gaz argon du compteur proportionnel. De part et d'autre de ce seuil d'ionisation (3,203 keV), le rendement du compteur varie fortement. Cette variation peut être observée en mesurant l'émission de fond continu sur une cible métallique, l'aluminium par exemple (Figure 38a). Lorsqu'une raie d'émission se situe au voisinage immédiat de cette discontinuité, le fond continu est très différent de part et d'autre du pic, ce qui rend la mesure par interpolation linéaire brute problématique. C'est le cas par exemple de la raie $M\alpha$ de l'uranium (Figure 38a).

On peut améliorer notablement cette mesure en calculant la forme réelle de la raie à l'aide de la variation du fond continu mesurée sur la cible de référence utilisée.

La présence d'une raie de forte intensité à proximité peut rendre également délicate la mesure du fond. C'est le cas de la raie $M\alpha$ du tantale, très proche de la raie $K\alpha$ du silicium (Figure 38b). La présence du silicium dans ce cas est liée à la pollution apportée par les vapeurs d'huile de la pompe primaire à base de silicone. La solution dans ce cas est dans une estimation graphique de l'influence de la raie du Si au niveau de la position de mesure de la contribution du fond continu à droite de la raie $M\alpha$ du Ta. L'erreur sur la détermination du fond continu est ici d'environ 4%.



(a) – Raie U Mα



(b) – Raie Ta Mα

Figure 38 – Exemples d’artefacts intervenants dans la détermination du rayonnement de fond continu (Documents Claude Merlet)

Dans le cas des analyseurs multicouches, le fond continu présente vers les faibles longueurs d’onde une courbure importante (figure 39) qui exclut le calcul de l’intensité du fond continu par une interpolation linéaire, c’est-à-dire par un calcul de moyenne arithmétique.

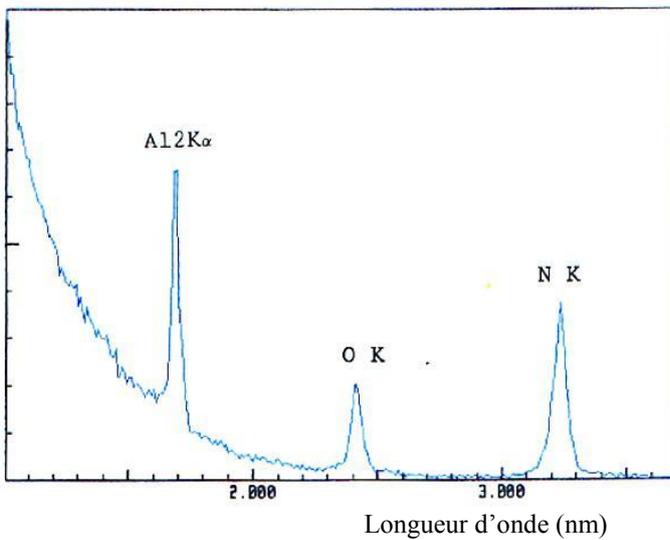


Figure 39 – Spectre de longueur d’onde obtenu avec un analyseur multicouche de type PCI (W/Si) sur une cible de nitrure d’aluminium.

(Document J. Ruste)

Dans ce cas, il est préférable d’utiliser une moyenne géométrique (figure 40). Cette dernière est calculée par la formule suivante :

$$G = \sqrt[n]{\prod x_i}$$

Qui dans le cas présent se réduit à :

$$I_{FC} = \sqrt{I_1 \cdot I_2}$$

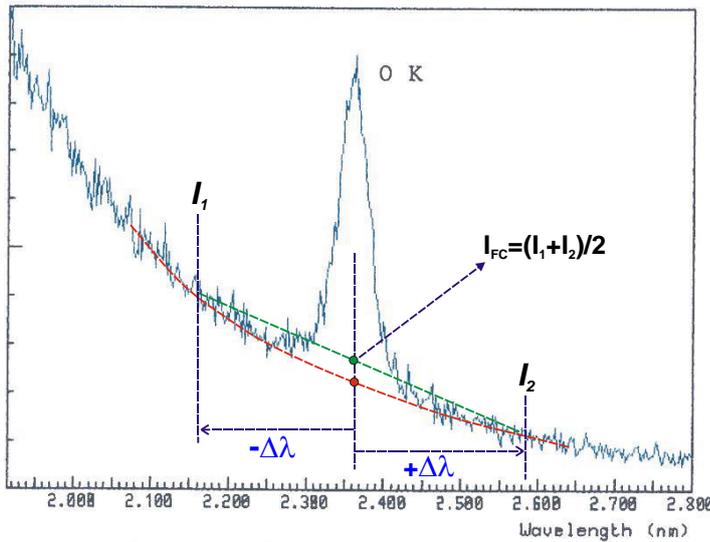


Figure 40 – Détermination de la valeur du fond continu au niveau de la raie de l’oxygène (analyseur multicouche PC2)

- par interpolation linéaire : 250 c/s
- par moyenne géométrique : 200 c/s
- par interpolation graphique : 210 c/s

(document J. Ruste)

3.2.3. Interférences de raies

En raison de la résolution spectrale, les cas d’interférences sont plus rares qu’en EDS mais existent néanmoins. Il n’existe malheureusement pas de traitement automatique fourni systématiquement avec les spectromètres WDS, si on excepte le programme « expert » développé par Cameca [7].

On peut cependant, le cas échéant, estimer l’influence d’une interférence par une modélisation mathématique des raies (figure 41).

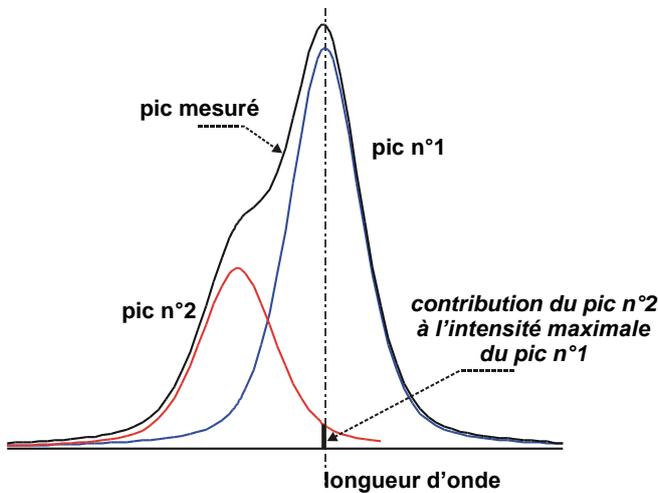


Figure 41 – Interférence de raies

On peut considérer en effet que le profil mesuré d’une raie $P(E)$ est une fonction de Voigt, c'est-à-dire le produit de convolution entre la raie naturelle, exprimée par une fonction Lorentzienne $L(E)$ et la fonction de réponse du spectromètre, assimilée à une fonction gaussienne $G(E)$:

$$\text{Fonction réponse du spectromètre : } G(E) = I_{\max} \exp \left[- \ln 2 \cdot \left(\frac{E - E_0}{\Gamma/2} \right)^2 \right]$$

$$\text{Raie naturelle : } L(E) = \frac{I_{\max}}{1 + \left[\frac{E - E_0}{\Gamma/2} \right]^2}$$

Γ est la largeur à mi-hauteur de la raie.

Raie mesurée : $P(E) = G(E) \otimes L(E)$

On peut simplifier le problème en remplaçant la fonction de Voigt par une fonction pseudo-Voigt, combinaison linéaire d'une fonction Gaussienne et d'une fonction Lorentzienne (figure 42) :

$$P(E) = kG(E) + (1-k)L(E)$$

Le coefficient k doit être ajusté en fonction de la largeur de la raie et de la résolution du spectromètre, de 0,3 à 0,6 [5].

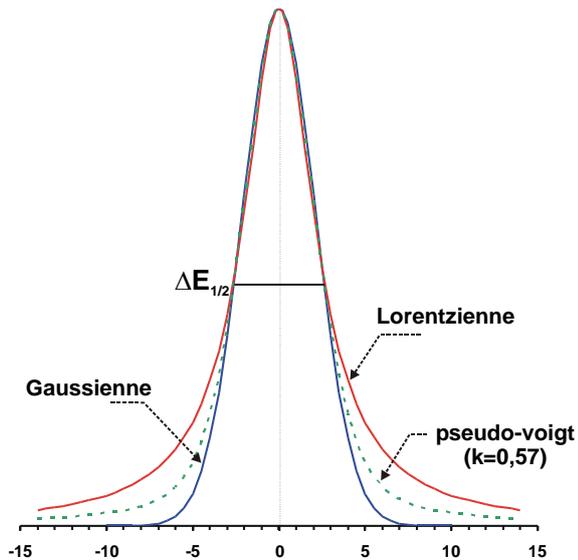
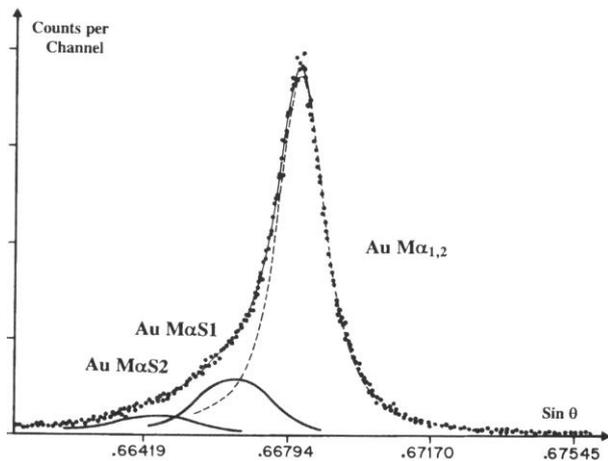
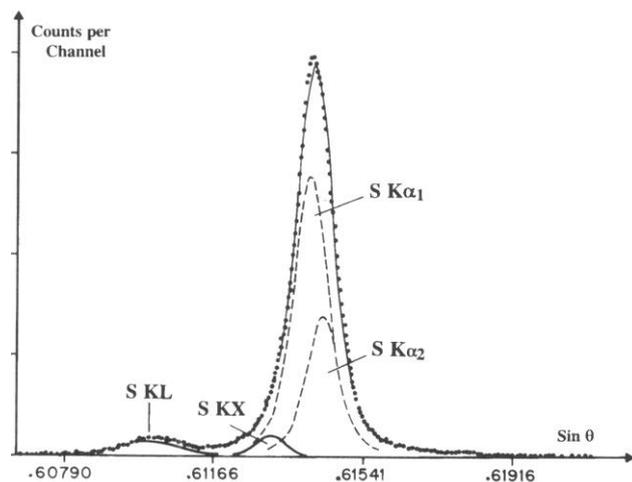


Figure 42 – Fonctions Gaussienne, Lorentzienne et pseudo-Voigt



(a) Raie de l'Au $M\alpha$ ($k=0,3$)



(b) Raie du S $K\alpha$ ($k=0,6$)

Figure 43 – Décomposition en composantes élémentaires par des fonctions de type pseudo-Voigt [5]

4. Détermination des « k-ratio »

Dernière étape avant la quantification, le « k-ratio » est défini pour un élément donné comme le rapport entre l'intensité mesurée sur l'échantillon inconnu et celle mesurée sur un étalon

pur. Ce dernier peut être effectivement mesuré réellement mais peut aussi être extrait d'information stockée (analyse « à témoins cachés ») ou modélisé théoriquement (analyse « sans témoin »).

4.1. En spectrométrie EDS

L'intensité de l'émission caractéristique est obtenue (après suppression du fond continu et des interférences possibles) en sommant les intensités d'un certain nombre de canaux de part et d'autre du pic principal : on définit ainsi un « domaine d'intérêt » ou ROI.

Pour une cartographie X où l'on recherche le maximum d'intensité afin d'augmenter la statistique et limiter le temps d'acquisition, la largeur du ROI est prise égale à 2 fois la largeur à mi-hauteur, ce qui représente environ 5σ , σ étant l'écart type de la distribution gaussienne représentative du pic (figure 44a).

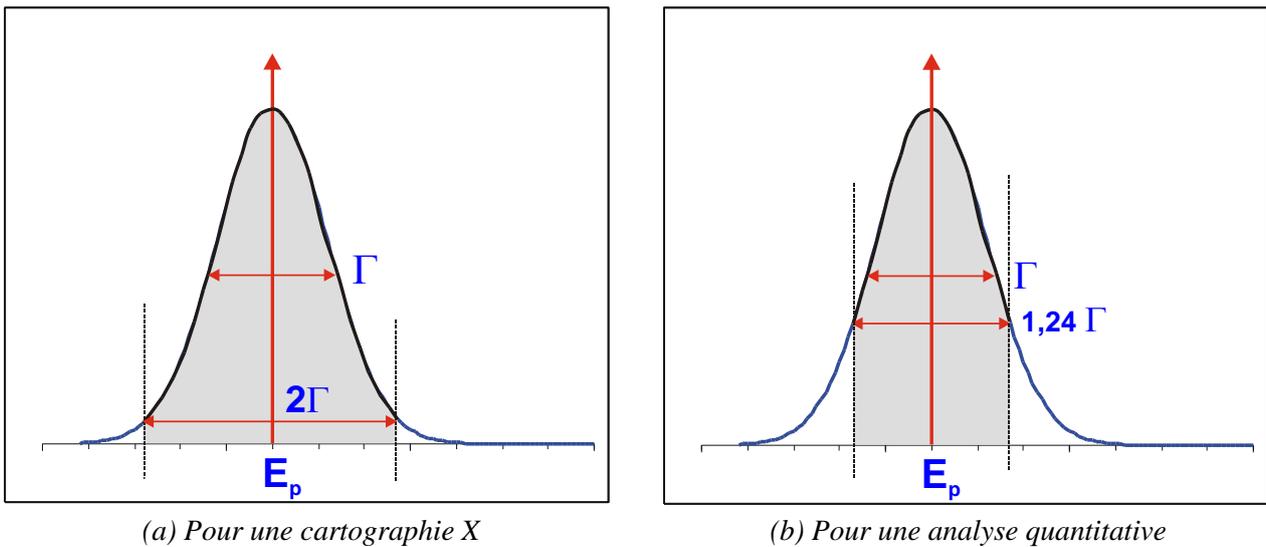


Figure 44 – Définition d'une région d'intérêt (ROI).

Dans le cas d'une analyse quantitative, on réduira la largeur du ROI afin de réduire les risques d'interférence. On choisit généralement 1,24 fois la largeur à mi-hauteur, soit 3σ (figure 44b).

La « concentration apparente³ » ou « k-ratio » est donnée par le rapport de cette intensité mesurée à l'intensité obtenue dans les mêmes conditions sur un étalon pur.

Cet étalon peut être réel, pur ou complexe. Dans ce dernier cas, l'intensité caractéristique correspondant à l'élément analysé est réajustée pour correspondre à celle de l'élément pur.

On peut également utiliser des spectres préenregistrés (analyse « à témoins cachés »). Il faut s'assurer que ceux-ci doivent l'avoir été dans des conditions identiques à celles de l'échantillon inconnu. Une normalisation est cependant nécessaire pour tenir compte des différences d'intensités électroniques entre les 2 acquisitions : on utilise pour cela un spectre de référence sur un élément pur.

La dernière méthode fait appel à des témoins calculés théoriquement (analyse « sans témoin »).

La figure 45 donne un exemple de tableau récapitulatif où l'on trouve les intensités brutes (« net »), les titres massiques et atomiques réels (« wt% » et « At% »), les intensités de fond continu (« BG ») le k-ratio (« K ») ainsi que les différents termes correctifs selon ZAF (Z, A et F).

³ Cette appellation de « concentration », même si elle est habituelle, ne doit pas faire oublier qu'il s'agit en réalité d'un titre massique (rapport sans dimension) et non d'une concentration massique au sens stricte (exprimée en g.cm^{-3}).

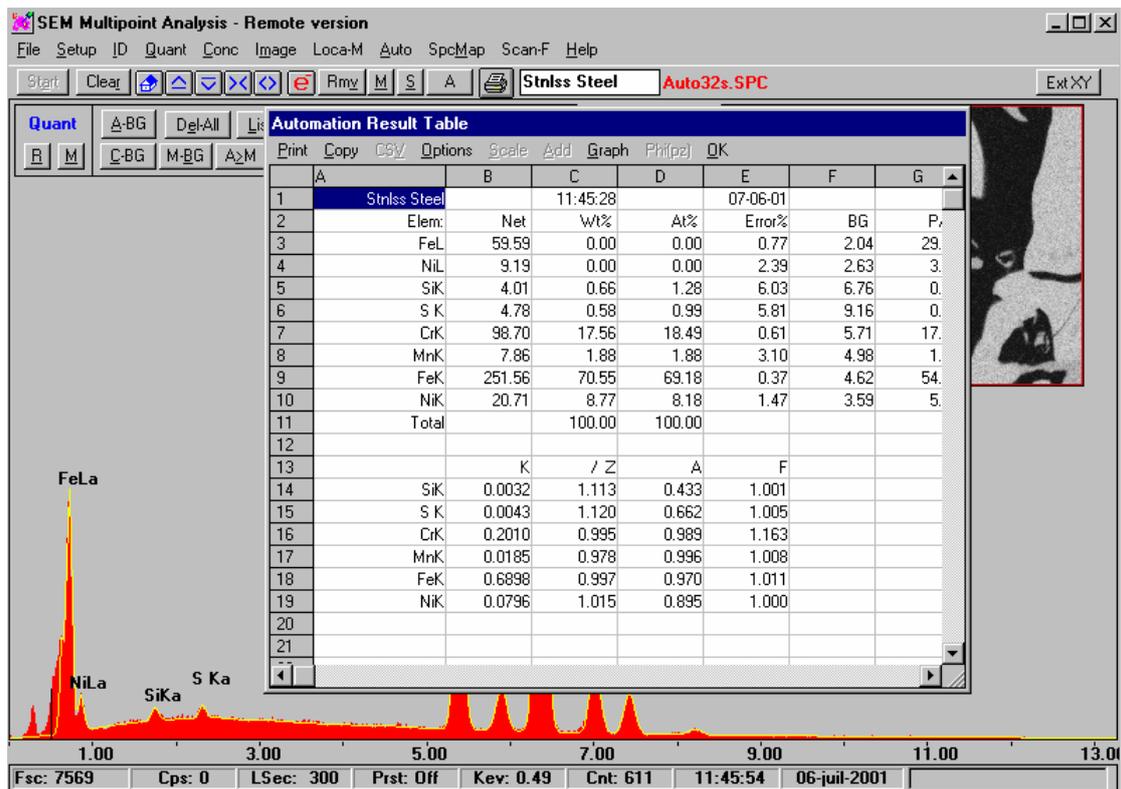


Figure 45 – Résultats d'une analyse quantitative (document Edax).

4.2. En spectrométrie WDS

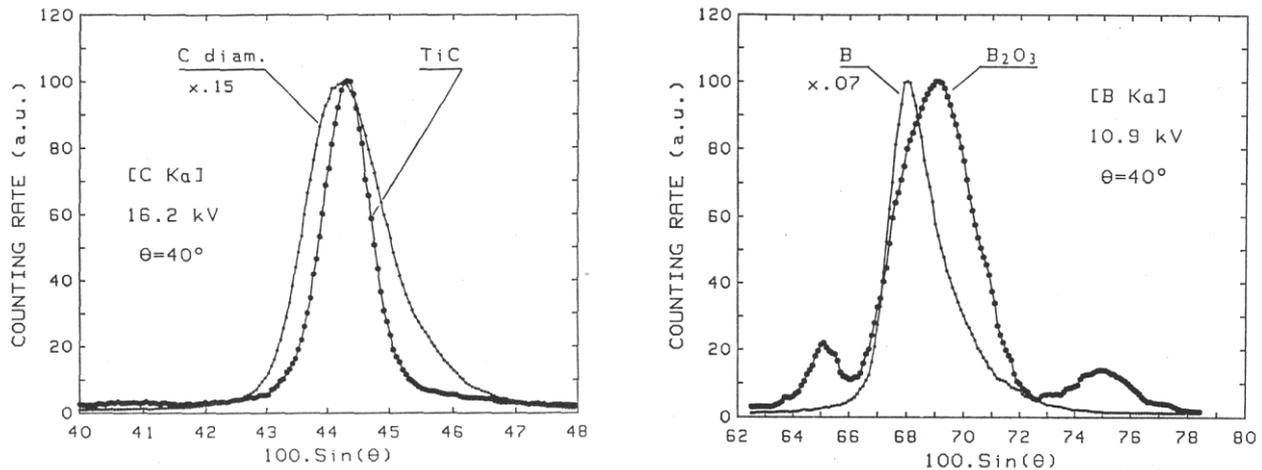
En règle générale, le k-ratio est obtenu à partir du rapport de l'intensité mesurée sur l'échantillon à l'intensité mesurée sur un étalon pur, le spectromètre étant réglé sur la position d'intensité maximale du pic caractéristique. On suppose que l'intensité maximale est représentative de la surface totale du pic, c'est-à-dire que la raie d'émission est symétrique et qu'elle ne dépend pas de l'environnement chimique.

Dans le cas de raies d'émission faisant intervenir la bande de valence, la forme du pic est très fortement modifiée d'un composé à l'autre et donc l'hypothèse précédente n'est plus valable (figure 46).

L'acquisition de l'information doit se faire en déplaçant le spectromètre pas à pas et en sommant l'information sur une certaine bande de longueur d'onde (ce qui est équivalent au mode d'acquisition en EDS).

Comme en EDS, le k-ratio peut être obtenu à partir d'étalons purs ou complexes. On peut également faire appel à des étalons mis en mémoire. La possibilité de pouvoir mesurer précisément l'intensité électronique lors de l'acquisition permet de stocker directement l'information en c/s/nA. Cette information n'est valable tant que les caractéristiques du spectromètre n'ont pas été modifiées.

Le calcul théorique d'étalons, même s'il est possible (cf. système expert de Cameca [7]) n'est pas suffisamment précis pour une analyse quantitative.



(a) – Entre la raie d'émission du diamant et celle du carbure de titane

(b) Entre la raie d'émission du bore et celle de l'oxyde de bore

Figure 46 – Influence de la liaison chimique sur la forme et la position de la raie d'émission
(Documents J.L. Pouchou [8])

5. Conclusions

La qualité d'une analyse, quelle soit simplement qualitative (identification des éléments présents) ou quantitative (détermination de la teneur chimique des éléments présents) est certes liée au choix des paramètres expérimentaux mais également aux traitements que l'on fera subir aux spectres pour en extraire l'information pertinente. Il ne faudra cependant oublier que ces traitements introduisent de nouvelles incertitudes qui s'ajoutent à la dispersion statistique de l'analyse X (cf. Chapitre XIII « Statistique, précision, limite de détection en microanalyse X »).

Références bibliographiques

- [1] Voir les différents documents du chapitre *La spectrométrie des rayons X*, dans cet ouvrage.
- [2] **R. CASTAING**, *Advances in electronics and electron physics*, Editeur C. Masson, NY Academic Press, p. 317 (1960)
- [3] **M. FIALIN, G. REMOND**, *Quelques aspects pratiques de l'étude des isolants en microanalyse X*, *Microanalyse X par sonde électronique : méthodes de Monte Carlo et modèles de correction*, ANRT (1987) (EDP sciences)
- [4] **J. I. GOLDSTEIN, D.A. NEWBURY, P. ECHLIN, D.C/ JOY, C. FIORI, E. LIFSHIN**, *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*, Plenum Press (1986) (réédition 1992)
- [5] **G. REMOND, C. GILLES, M. FIALIN, O. ROUER, R. MARINENKO, R. MYKLEBUST, D. NEWBURY**, *Intensity measurement of wavelength dispersive X(ray emission bands : application of the soft X-ray region*, *Mikrochim. Acta [Suppl.]* 13, 61-86 (1996)
- [6] **J. RUSTE**, *Quantitative microanalysis of low concentrations of carbon in steels*, *Mikrochim. Acta [Suppl.]* 12, 247-254 (1992)
- [7] **C. FOURNIER**, *Mise au point d'un système expert pour microsonde de Castaing*, thèse de l'Université de Montpellier II (2000)
- [8] **J.L. POUCHOU**, *Pratique de la spectrométrie WDS*, *Microanalyse par sonde électronique : spectrométrie de rayons X*, ANRT Paris (1987) (EDP Science)

1. INTRODUCTION	1
2. CHOIX DES CONDITIONS OPERATOIRES	1
2.1. En spectrométrie EDS.....	1
2.1.1. Critère de choix de la tension d'accélération.....	1
2.1.2. Critères de choix de l'intensité du faisceau électronique.....	3
2.1.3. Critères de choix des paramètres liés aux éléments analysés.....	4
2.1.4. Choix du temps d'acquisition	4
2.1.5. Choix des paramètres du spectromètre	5
2.2. En spectrométrie WDS	6
2.2.1. Critère de choix de la tension d'accélération.....	6
2.2.2. Critères de choix de l'intensité du faisceau électronique.....	6
2.2.3. Critères de choix des paramètres liés aux éléments analysés.....	6
2.2.4. Choix du temps d'acquisition	7
2.2.5. Choix des paramètres caractéristiques des spectromètres.....	7
3. TRAITEMENT DES SPECTRES	9
3.1. En spectrométrie EDS.....	9
3.1.1. Identification des rayonnements caractéristiques	9
3.1.2. Détermination du rayonnement de fond continu.....	11
3.1.3. Suppression des interférences de raies.....	17
3.1.4. Décomposition du spectre par ajustement gaussien	18
3.1.5. Décomposition du spectre par l'emploi des coefficients de superposition.....	19
3.1.6. Méthode nonlinéaire (méthode du simplex)	20
3.1.7. Exemples de traitement de décomposition	20
3.2. En spectrométrie WDS	22
3.2.1. Identification des raies d'émission	22
3.2.2. Détermination de l'intensité de fond continu	24
3.2.3. Interférences de raies	27
4. DETERMINATION DES « K-RATIO »	28
4.1. En spectrométrie EDS.....	29
4.2. En spectrométrie WDS	30
5. CONCLUSIONS	31