

The background of the slide is a false-color EDS map showing a complex, textured surface with various shades of blue, green, and yellow, representing different elemental compositions.

Introduction à l'EDS

Aïcha Hessler-Wyser

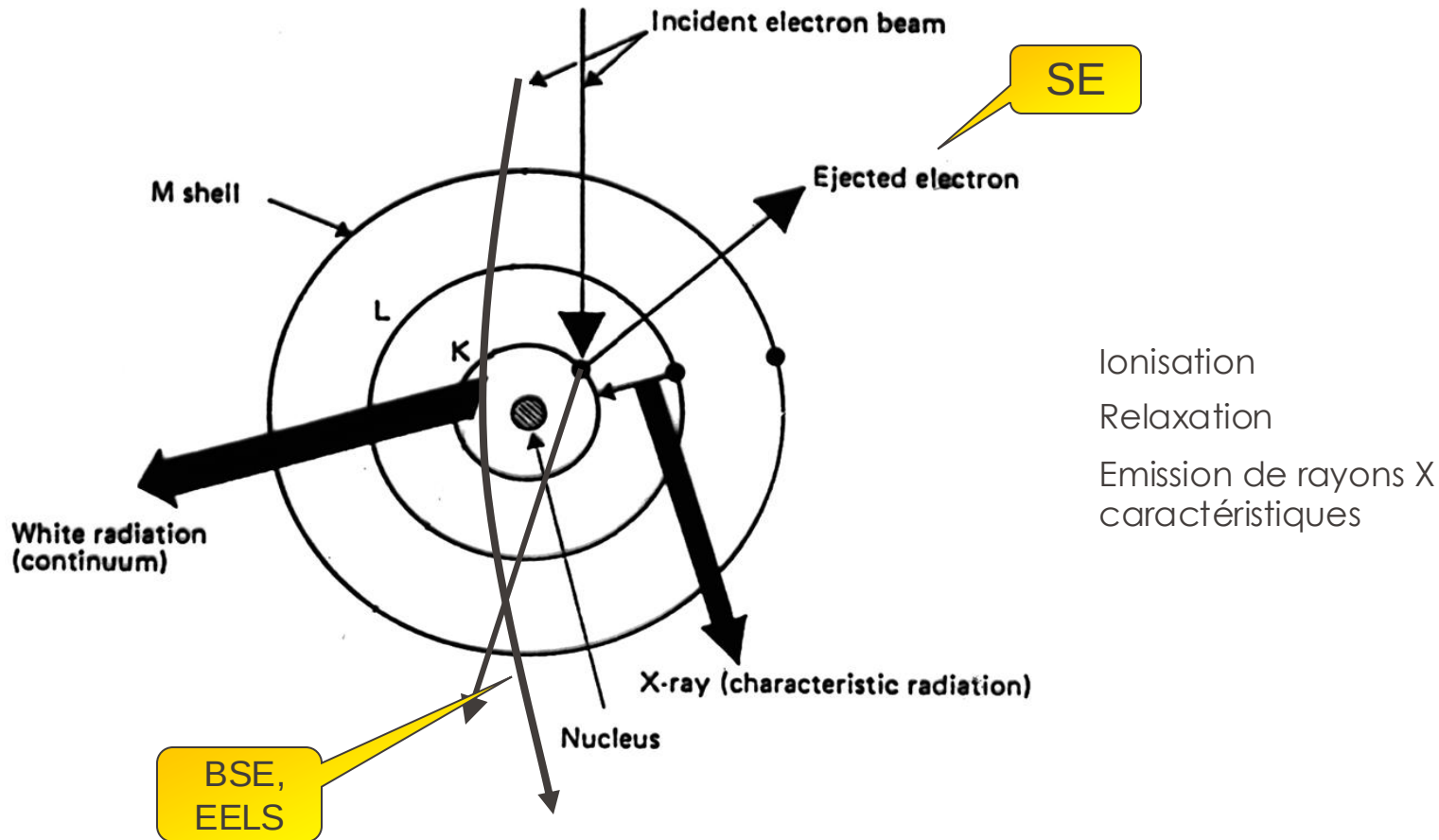
PV-Lab

Bases de l'EDX/EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)

En français: Analyse dispersive
en énergie des RX

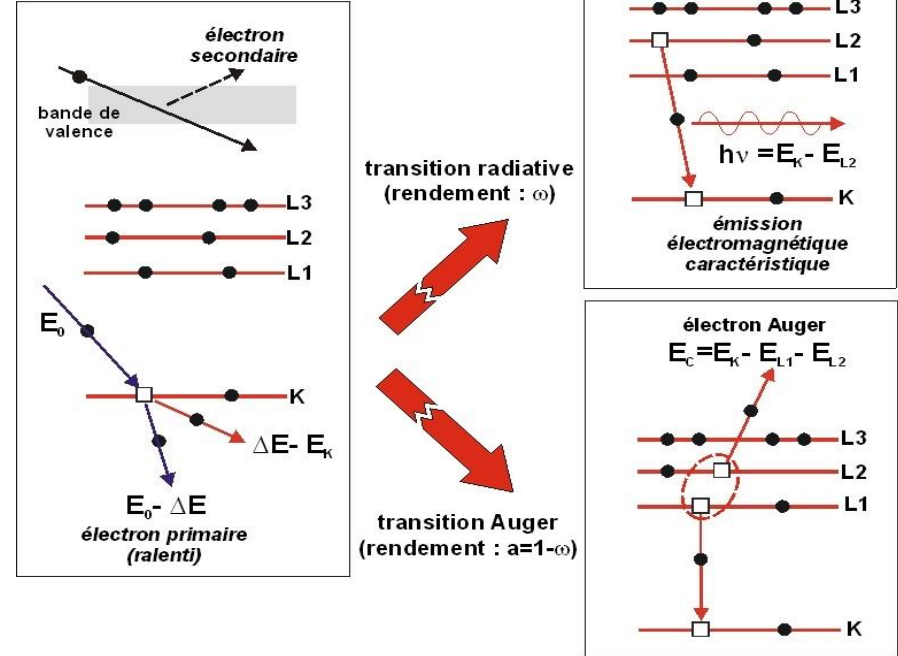
- Création de rayons X
- Détection de rayons X
 - Détecteur Si(Li)
 - Détecteur Silicon Drift (SDD)
- Quantification
 - EDS dans un SEM, volume d'interaction, simulations Monte-Carlo
 - EDS dans un TEM
- Exemples

Création des Rayons X

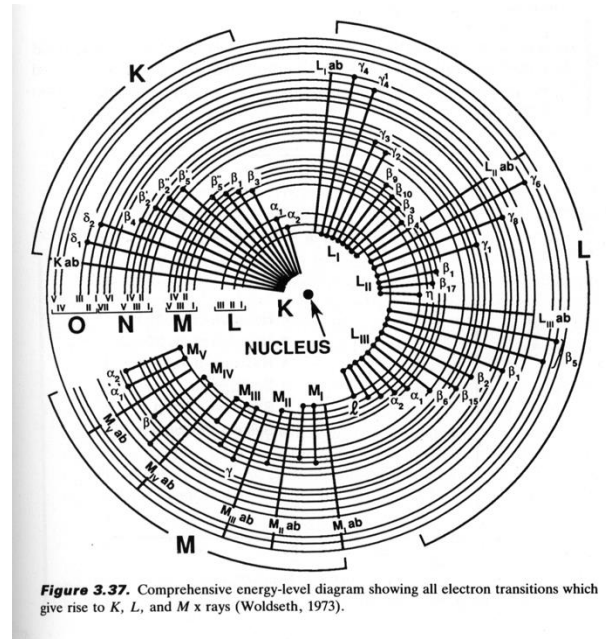


Rayonnement caractéristique

- Emission de RX caractéristique
- Emission d'électrons Auger

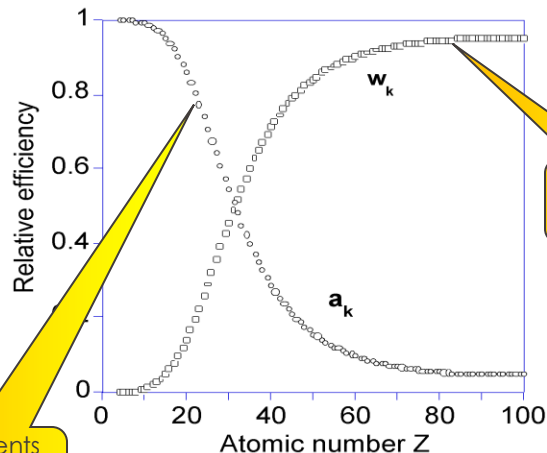


Aïcha Hessler-Wyser



Efficacité relative de l'émission des RX et des électrons Auger en fonction du numéro atomique Z pour des raies K

Les atomes d'éléments légers reviennent à leur état fondamental principalement par émission Auger.

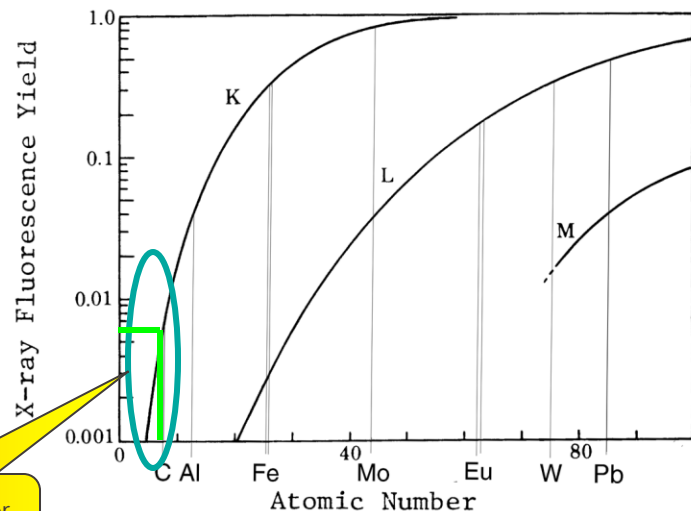


Light elements
Auger
Spectroscopy

Heavy
elements
EDS

Low efficiency for
light elements

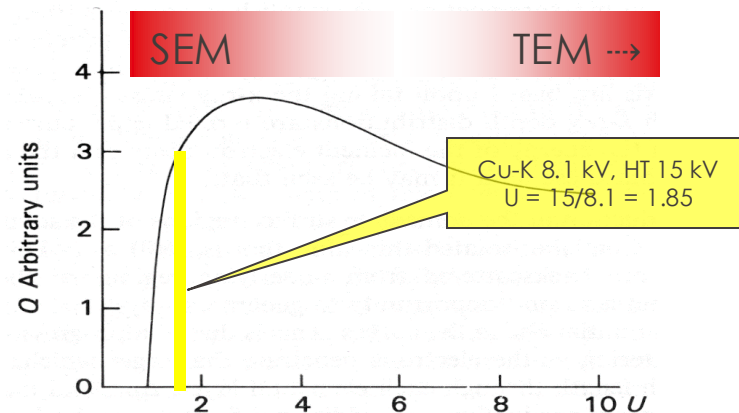
Taux de génération de RX en fonction du numéro atomique Z .



X-ray fluorescence yield for K-, L-, and M-shells, as a function of atomic number.

Section efficace d'ionisation en fonction de la surtension $U = E_0/E_{edge}$

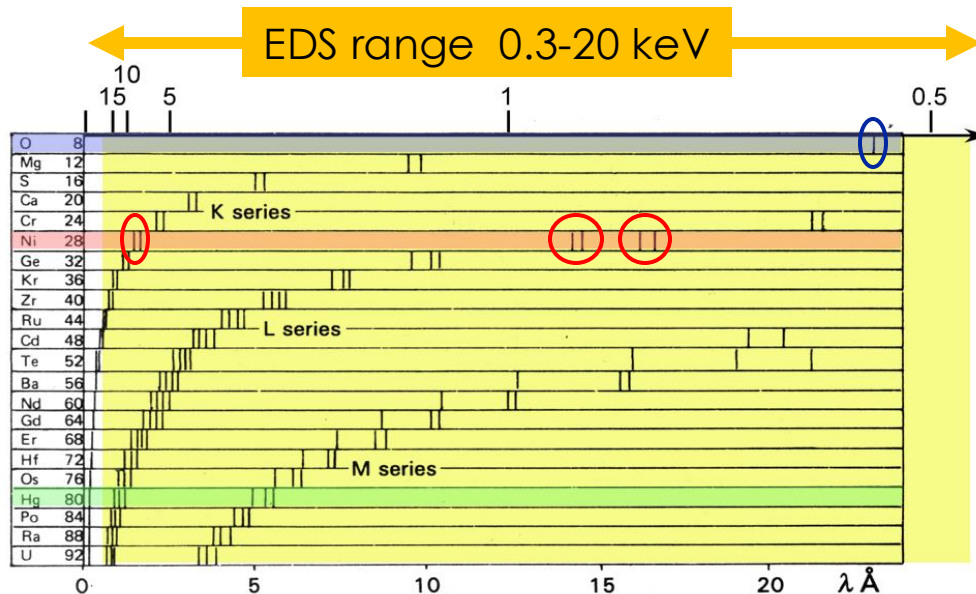
Pour ioniser un atome, l'électron incident DOIT avoir une énergie supérieure au niveau d'énergie profond ($U > 1$). Pour une efficacité optimale, il faut environ 2 fois l'énergie de seuil ($U > 2$).



Loi de Moseley: lignes caractéristiques

La loi de Moseley relie empiriquement la fréquence ν d'un RX des niveaux K en fonction du numéro atomique Z .

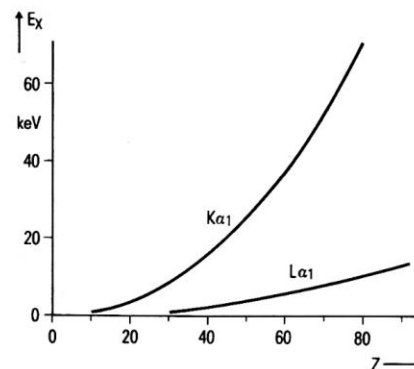
$$\nu = 2.4810^{15} (Z - 1)^2$$



L'énergie est donc $E = h\nu$ et $\lambda = c/\nu$

avec la constante de Planck:

$h = 6.62606876(52) \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ et la conversion $1 \text{ eV} = 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$

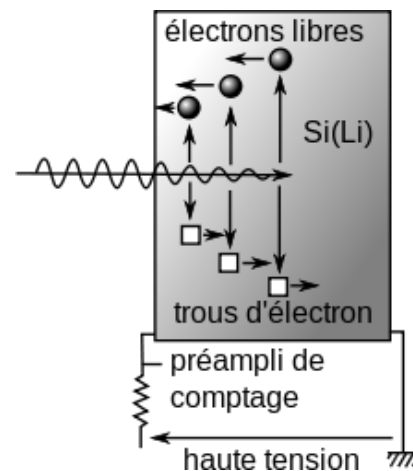
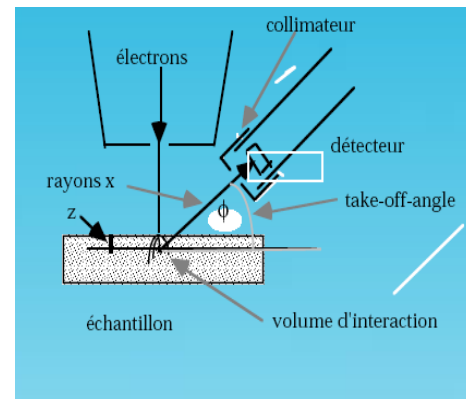
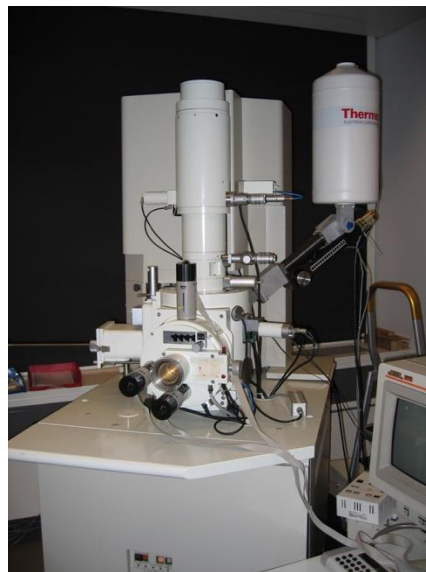
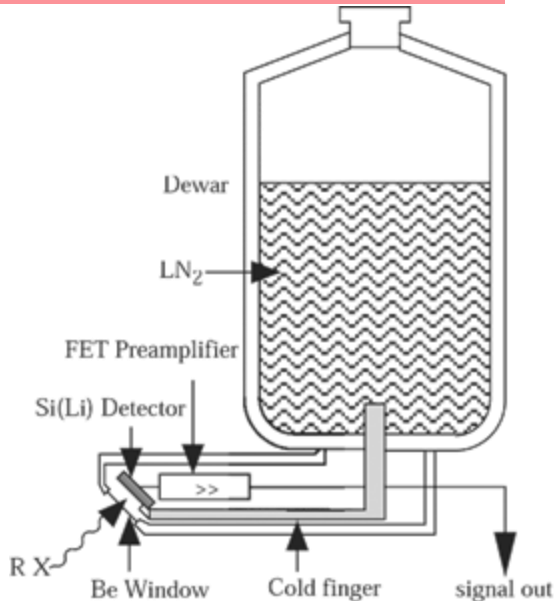


Pour identifier un élément, **toutes** ses raies doivent être détectées.
Ambiguïtés connues: $\text{Al } K_{\alpha} = \text{Br } L_1$, $\text{S } K_{\alpha} = \text{Mo } L_1$

Détection des RX: détecteur Si(Li)

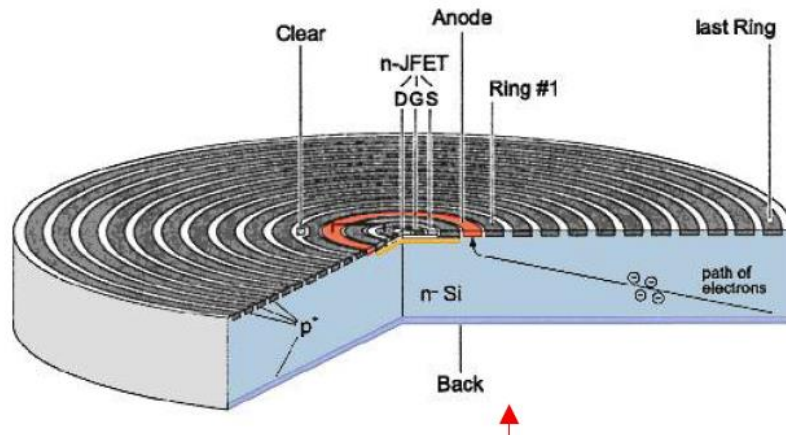
Création de paires électrons-trous dans du Si dopé au Li
 Migration sous l'effet du champ électrique de polarisation
 Courant de sortie proportionnel à l'énergie du RX incident

Attention, ne pas oublier la fenêtre!



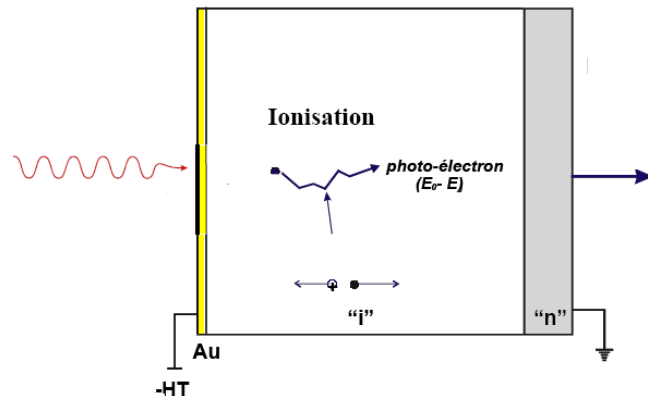
Détection des RX: détecteur à dérive au Si (SDD)

- Champ progressif qui permet aux électrons de drifter vers l'électrode centrale
- Le refroidissement de l'électrode réduit le bruit
- Pas besoin de refroidissement à l'azote liquide, mais par un élément Pelletier
- Permet un plus grand taux de détection sans saturation



Détection des rayons X

- Conversion de Rayons X en charge électrique: 3.8 eV /paire électron-trou en moyenne
- Bruit électronique + collection de charges imparfaite: 80-180 eV de résolution (référence sur la raie $K\alpha$ du Mn)
- Temps de processing: temps d'analyse de l'énergie du RX
- Temps mort: temps pendant lequel les RX incidents ne sont pas comptés



X-ray count rate and dead time



- **Escape and fluorescence peaks:** les RX d'une certaine énergie interagissent avec le Si du détecteur (fluorescence) et ont une énergie plus basse de 1.7 keV
- **Pile-up peaks:** quand le signal est très intense, il peut y avoir deux RX de même énergie qui sont considérés comme un RX d'une énergie double

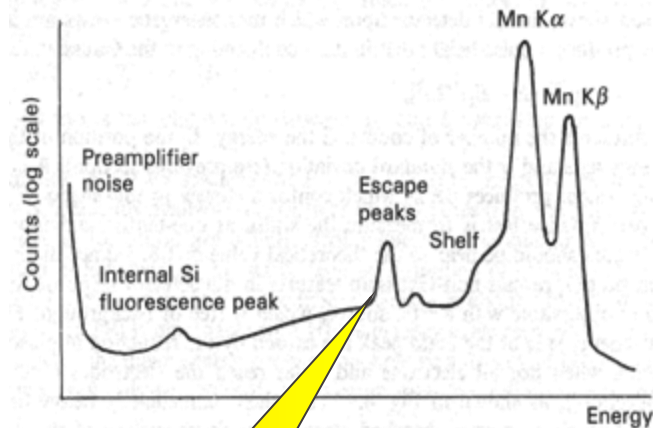
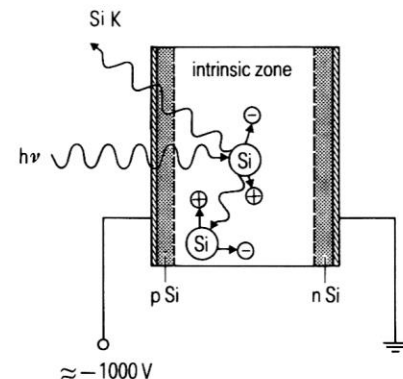
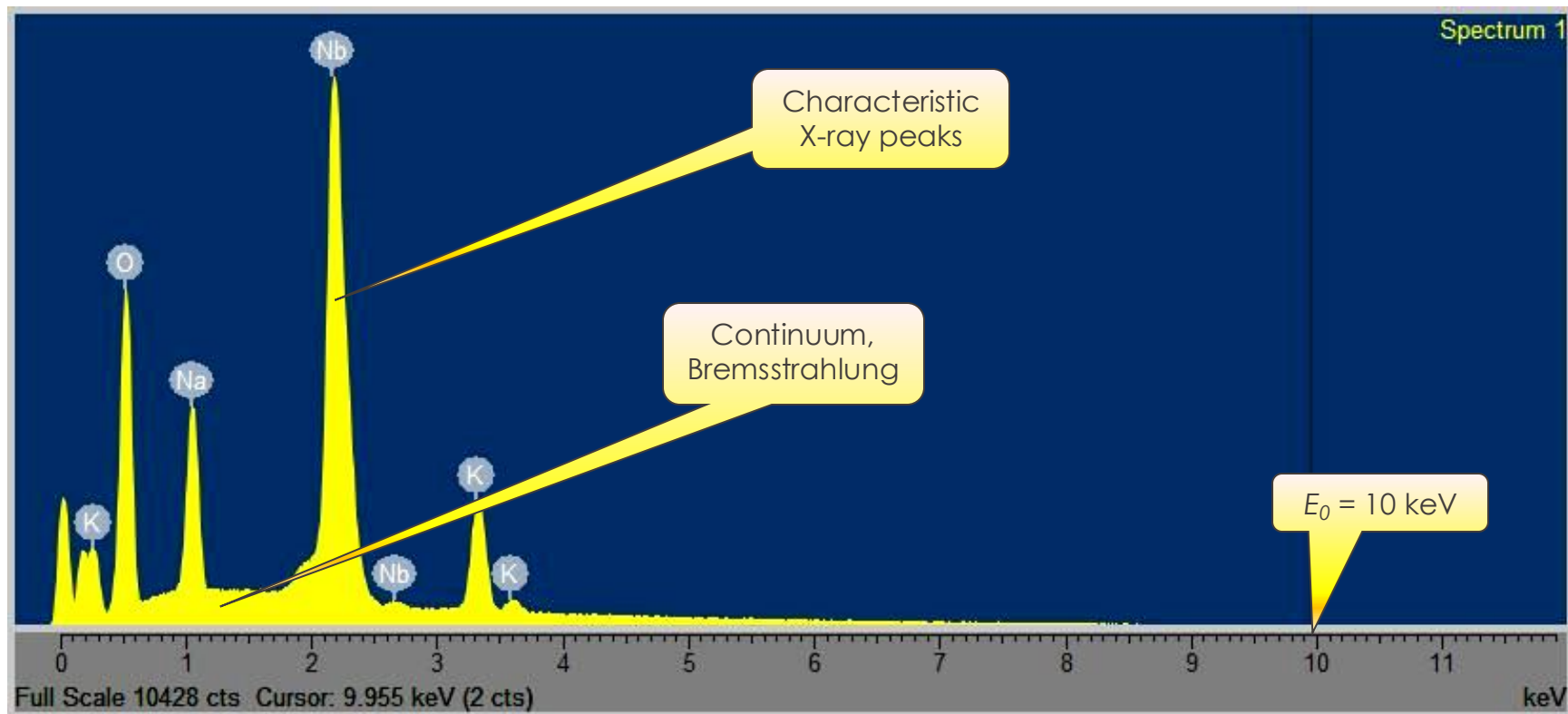


Fig. 4.9. Detector response for Mn K x-rays from ^{55}Fe source.

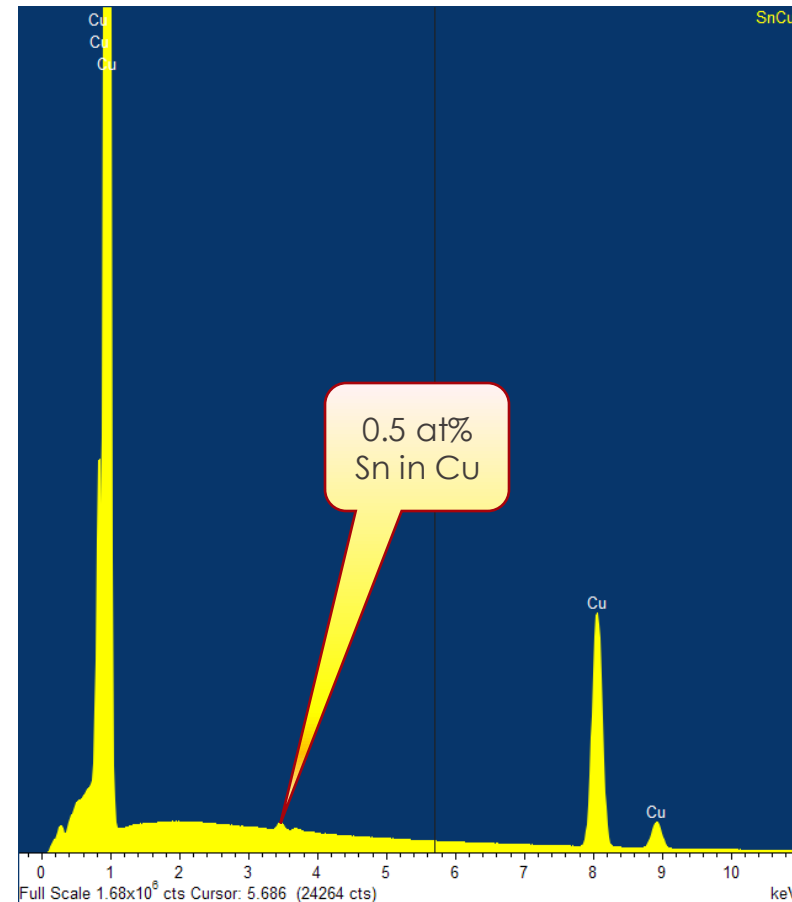
Take care when looking for "trace" elements (low concentrations). Don't confuse small peaks with escape peaks !





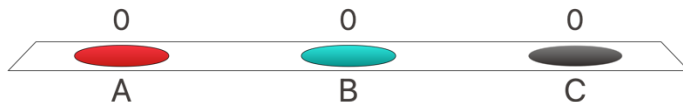
Limite de détection par EDS en SEM

- Acquisition dans les meilleures conditions
 - **Surface plane** sans contamination (pas de coating Au, préférer C)
 - Echantillon **homogène** à l'endroit analysé (Δ volume d'interaction)
 - Orientation **horizontale** de la surface
 - Haut taux de comptage
 - **Surtension** $U = E_0/E_c > 1.5-2$
 - Temps d'acquisition assez élevé pour une bonne **statistique**
- Limite de détection ≈ 0.5 at% pour la plupart des éléments



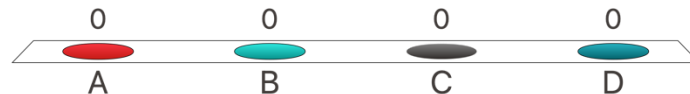
Pourquoi la raie K du Si est à 1.7 keV alors que l'énergie de création de paires électrons-trous est de 3.8 eV?

- A. Parce qu'il faut ioniser le détecteur
- B. Car c'est l'énergie nécessaire pour générer un courant dans le détecteur
- C. Car c'est l'énergie d'ionisation de l'échantillon en Si



Pourquoi le pic d'échappement du détecteur est à 1.7 keV sous le pic principal?

- A. Car c'est l'énergie de gap du Si
- B. Car c'est l'énergie de la raie K du Si
- C. Car c'est l'énergie de la raie K du Be (fenêtre du détecteur)
- D. C'est un hasard

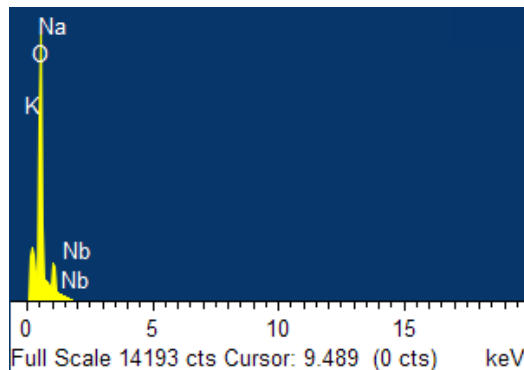
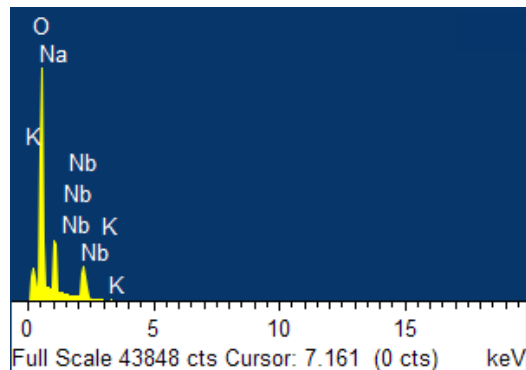
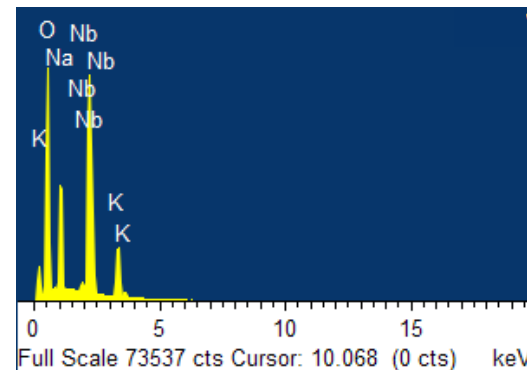
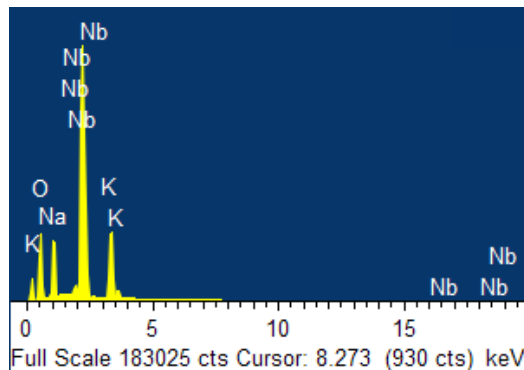
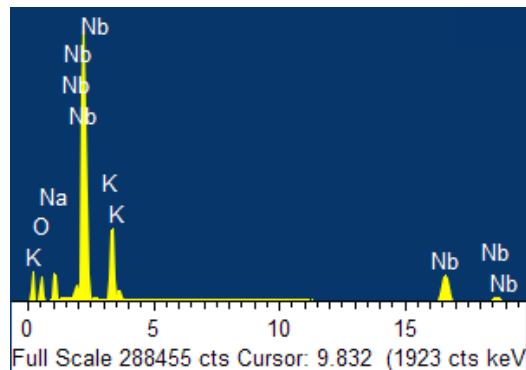


- Première approche: comparer l'intensité des RX avec un standard
- Il faut un échantillon de référence avec une concentration connue exactement
- Les conditions d'observations doivent être identiques pour l'échantillon de référence et l'échantillon mesuré
 - C_i : concentration de l'élément i
 - I_i : intensité de la raie caractéristique
 - k_i : rapport des concentrations

$$\frac{C_i}{C_i^{std}} = \frac{I_i}{I_i^{std}} = k_i$$

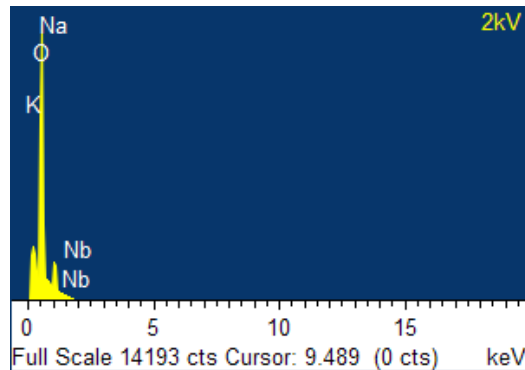
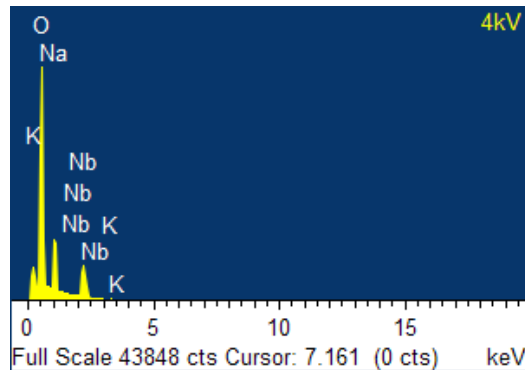
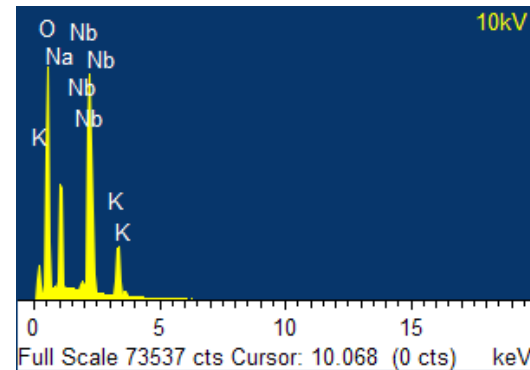
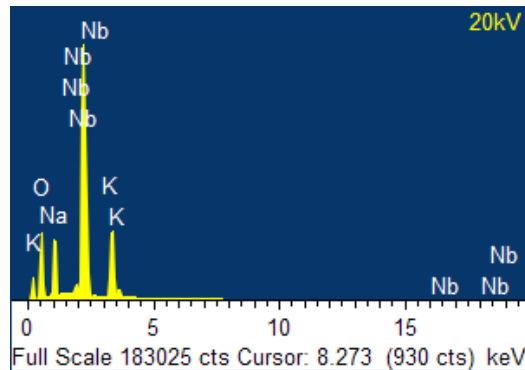
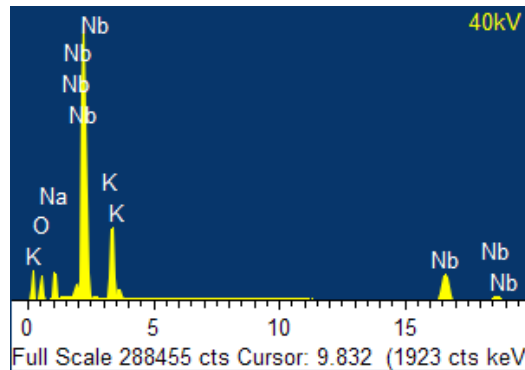
OUI, mais... seulement si les conditions sont identiques!!!

Quantification: intensité = concentration?



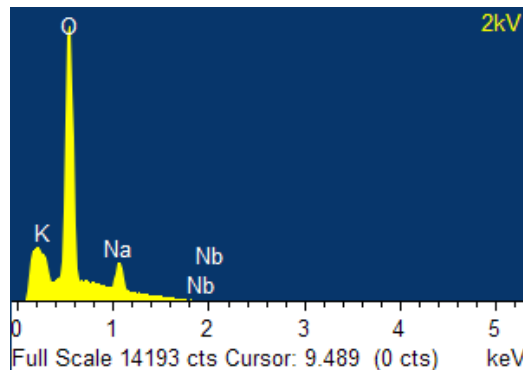
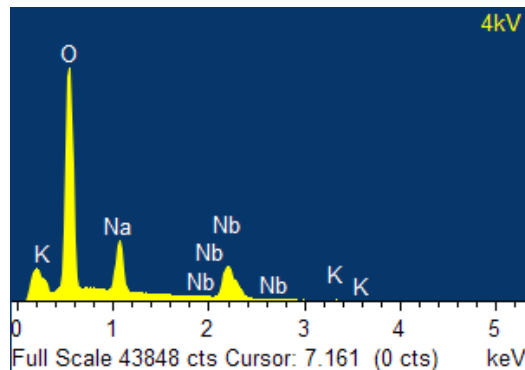
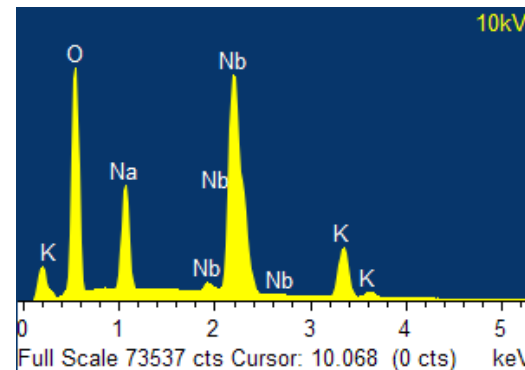
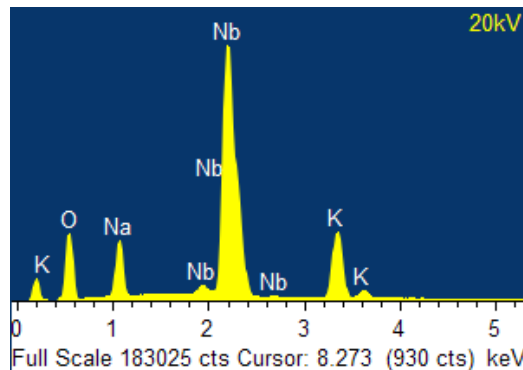
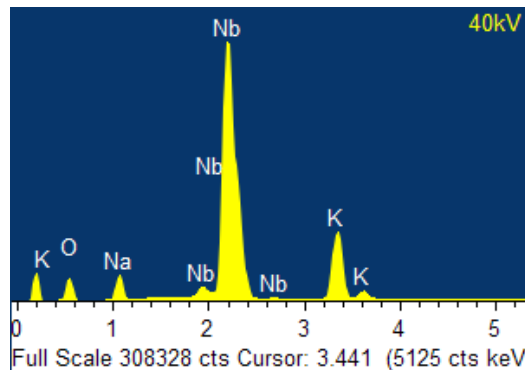
Plusieurs échantillon
différents?

Quantification: intensité $\neq$ concentration!

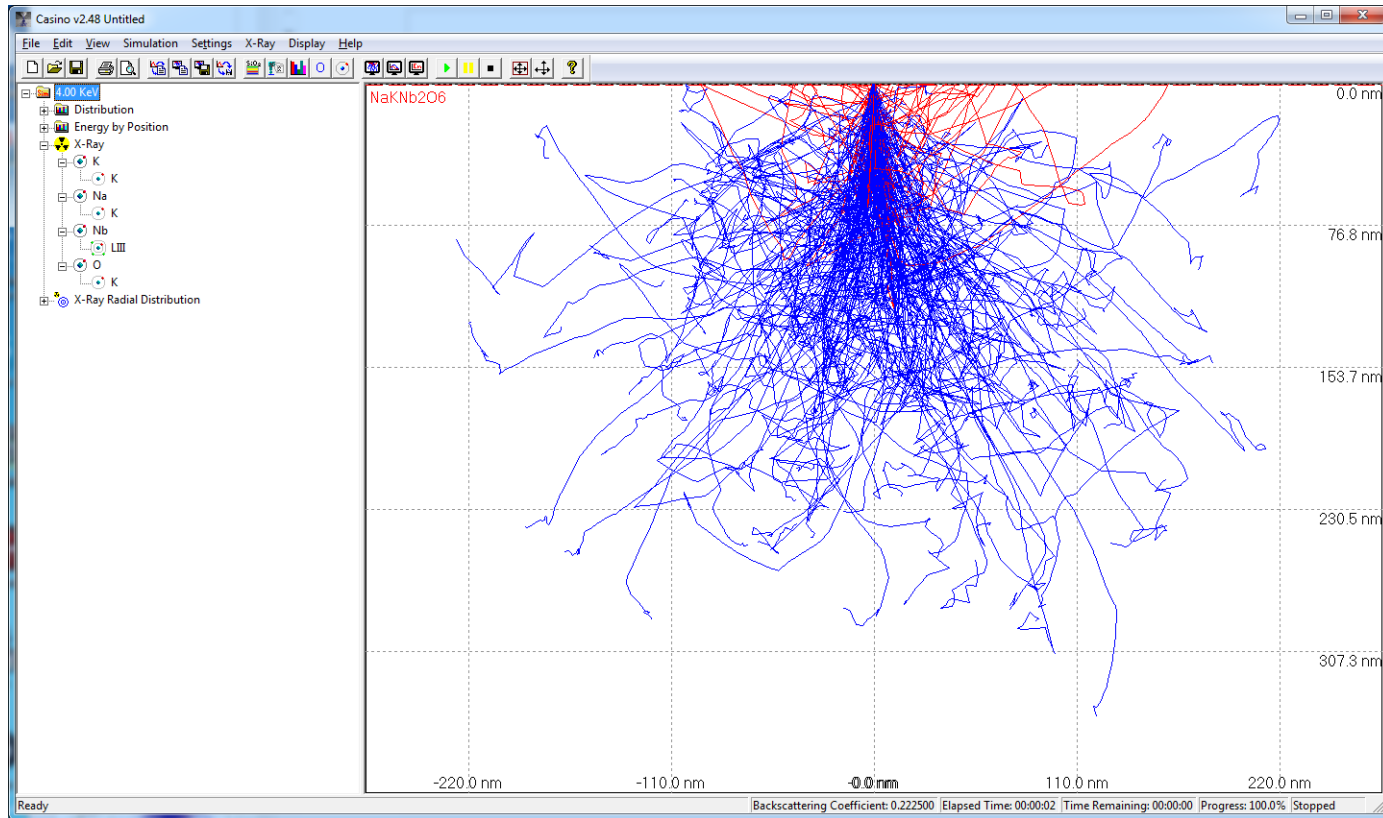


Même échantillon
Conditions différentes

Quantification: intensité $\neq$ concentration!



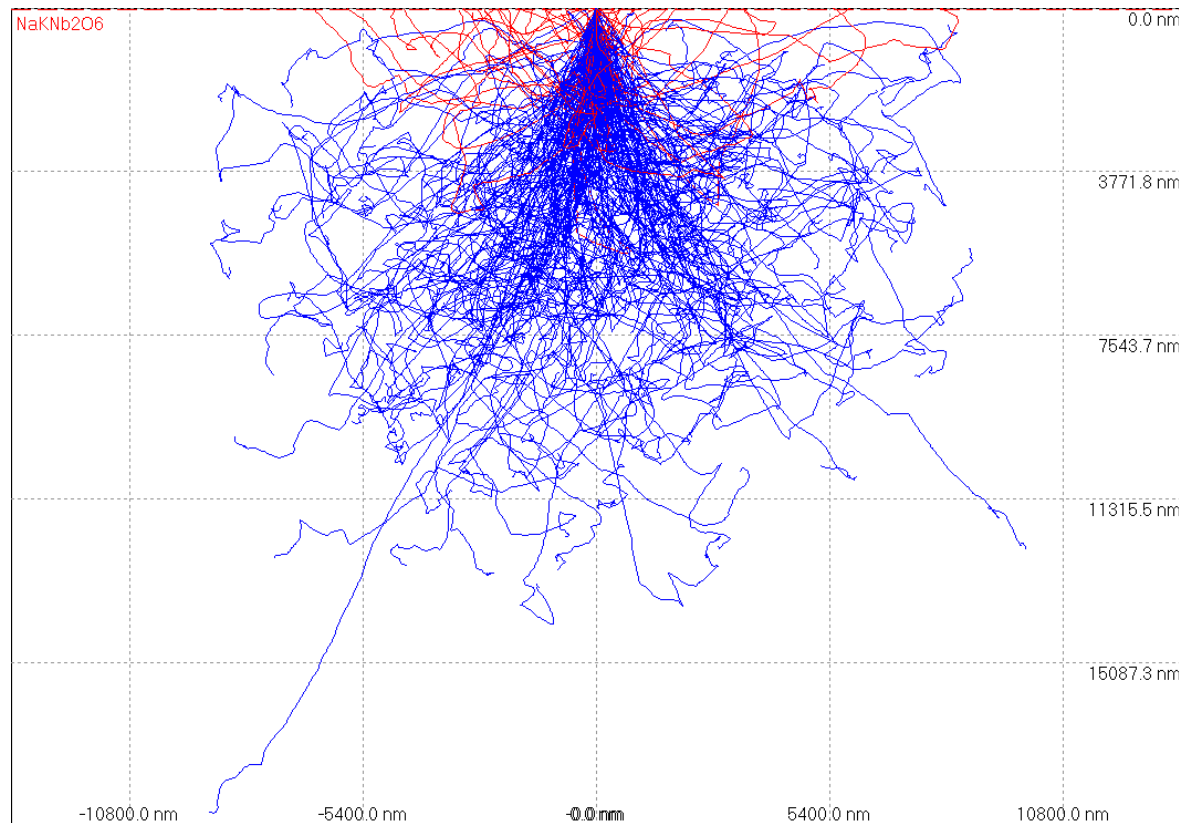
Même échantillon
Conditions différentes



40 kV

Nb $K\alpha$: 16.6 keV
Nb $L\alpha$: 2.16 keV
O $K\alpha$: 525 eV

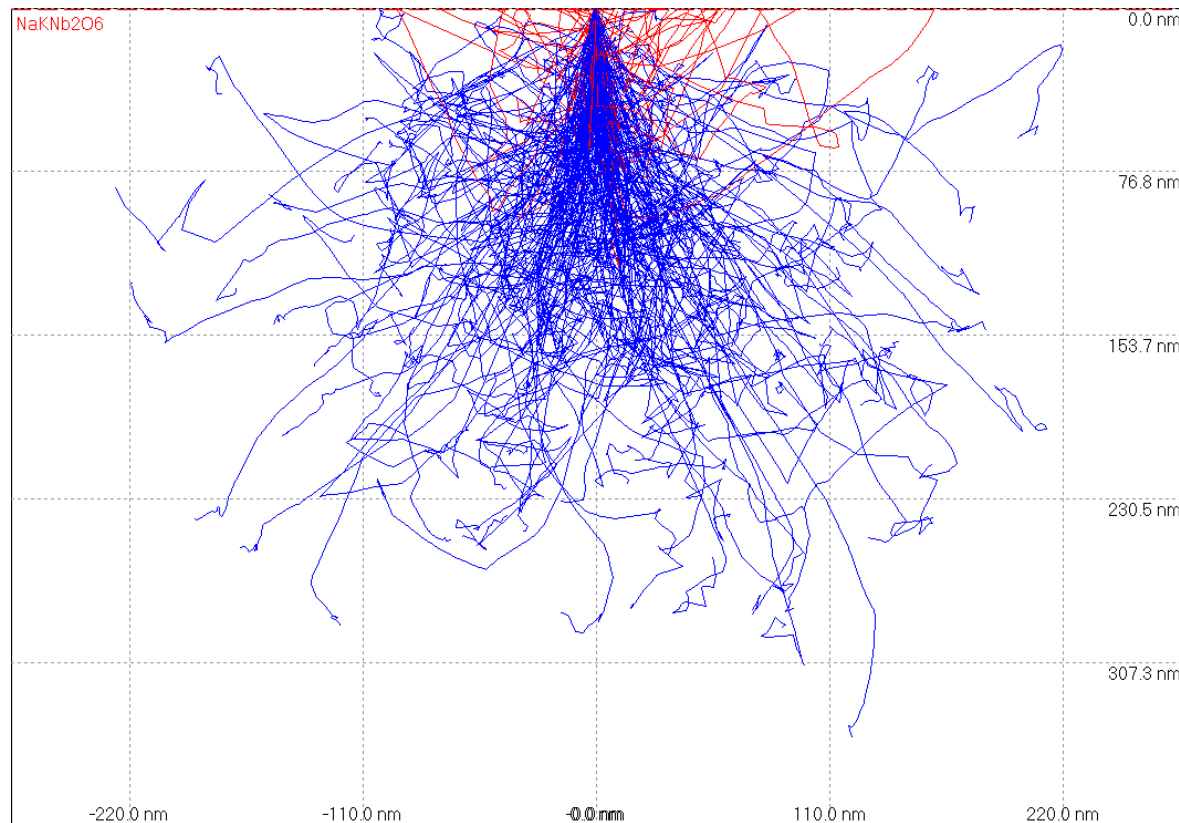
Chaque raie
est absorbée
différemment!!

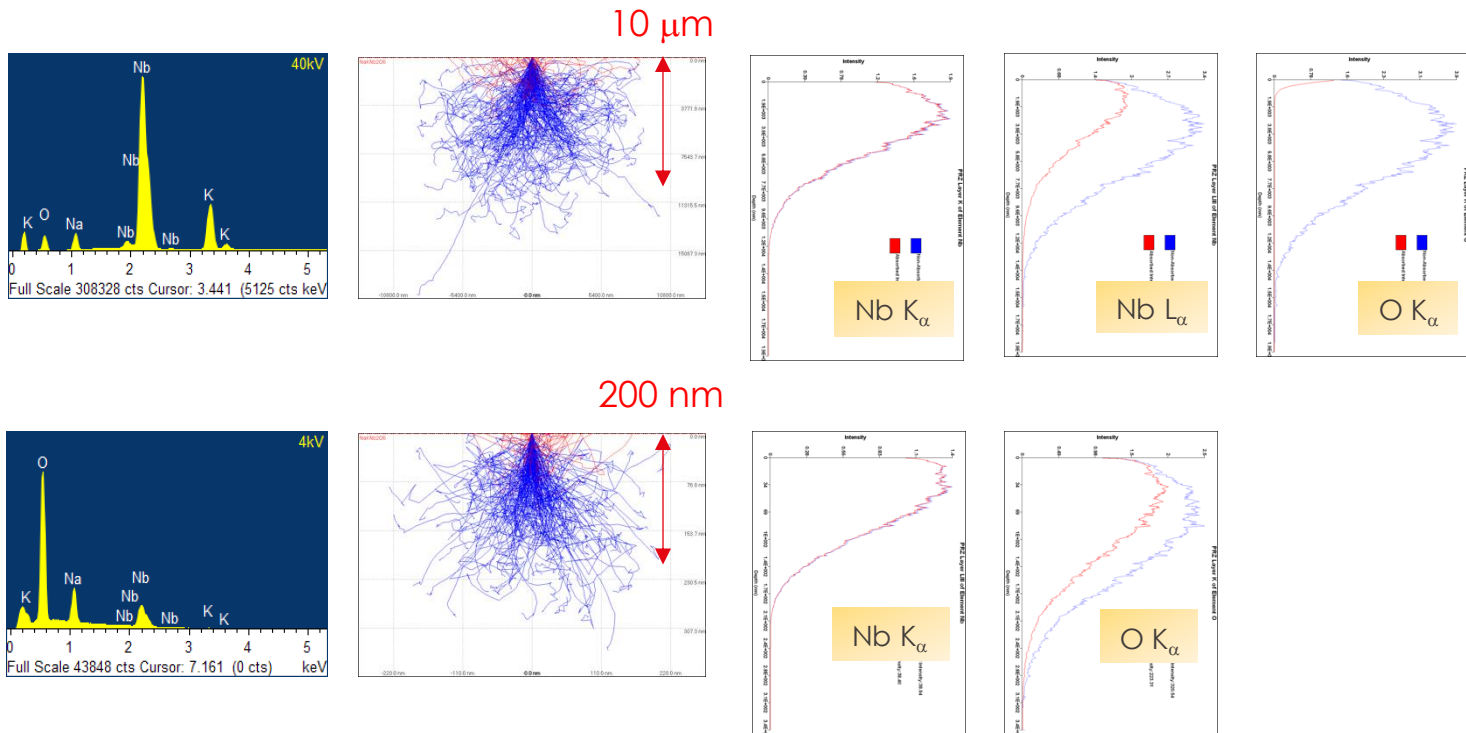


4 kV

Nb K α : 16.6 keV
Nb L α : 2.16 keV
O K α : 525 eV

Toutes les raies
de l'oxygène
peuvent sortir!!





Réabsorption de l'oxygène et des L_{α} du Nb pour les grand volumes d'interaction



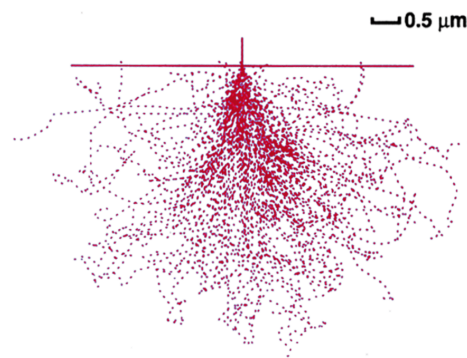
Il faut introduire des corrections!

Quantification: différentes méthodes

- ZAF: purement théorique
- PROZA Phi-Rho-Z
- PaP (Pouchou and Pichoir)
- XPP (extended Pouchou and Pichoir)
 - Avec standards: il faut les mêmes conditions (tension, courant, réglage des détecteurs) de mesure
 - Sans standards: calcul théorique de l'intensité
 - Sans standard optimisé: l'utilisateur définit des profils de pics comme des sortes de standards



C

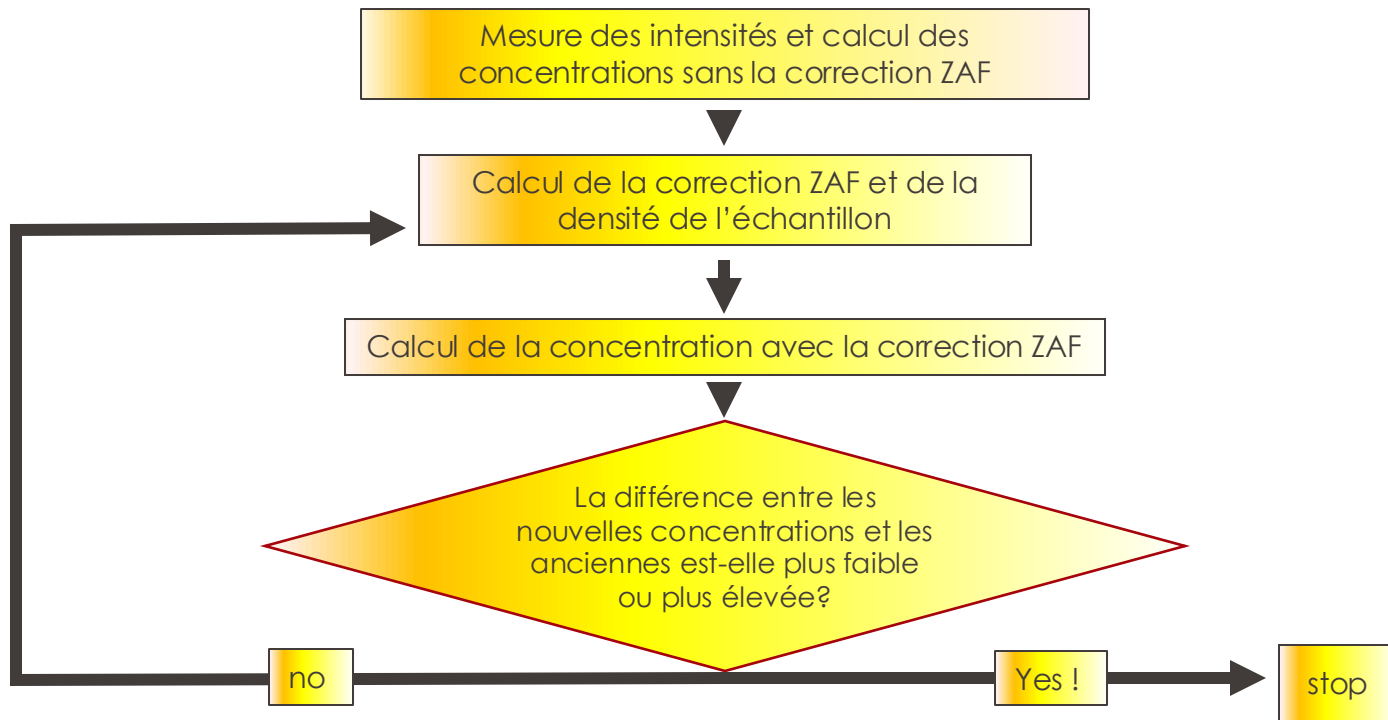


Matrice de
correction

$$[Z \times A \times F] \frac{c_i}{c_i^{std}} = \frac{I_i}{I_i^{std}} = k_i$$

- **Z** décrit comment le faisceau d'électrons pénètre dans l'échantillon et perd de l'énergie (dépend du **numéro atomique** et de la densité de l'échantillon)
- **A** décrit l'**absorption** des RX générés lorsqu'ils ressortent de l'échantillon
- **F** décrit la **fluorescence** générée par les RX

Quantification: procédure



- Choisir les meilleures conditions pour l'acquisition:
 - Surface plane sans contamination, orientée horizontalement
 - Echantillon homogène à l'endroit de la mesure
 - Haut taux de comptage, mais temps mort $< 30\%$
 - Surtension 1.5-2 fois l'énergie des raies X des éléments recherchés

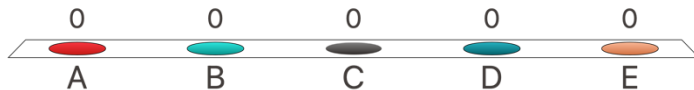
- Quantification sans standard
 - Possible avec une haute précision, mais il faut tester sur des échantillons de composition connue
 - La quantification des éléments légers est critique
 - La résolution spatiale dépend fortement de la tension d'accélération (HT) et de la densité de l'échantillon

Pourquoi faut-il introduire des facteurs de correction?

Sondage: responseware.eu

ID: intromicro

- A. Pour corriger les erreurs sur la mesure de l'énergie des RX
- B. Pour corriger les pile-up peaks
- C. Pour corriger les aberrations des lentilles du microscope
- D. Pour corriger la réabsorption des rayons X dans l'échantillon
- E. Pour corriger la réabsorption des rayons X dans le détecteur

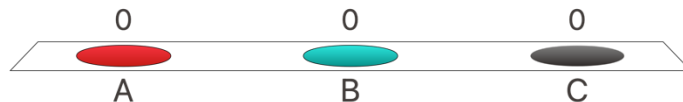
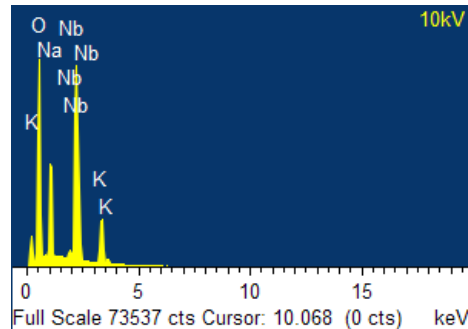
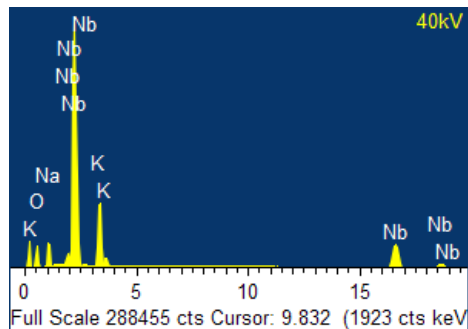


Est-ce que les différences de spectres peuvent suggérer une inhomogénéité de l'échantillon si l'on ne fait pas les corrections?

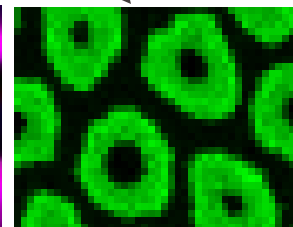
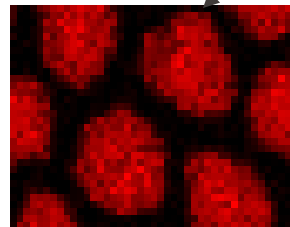
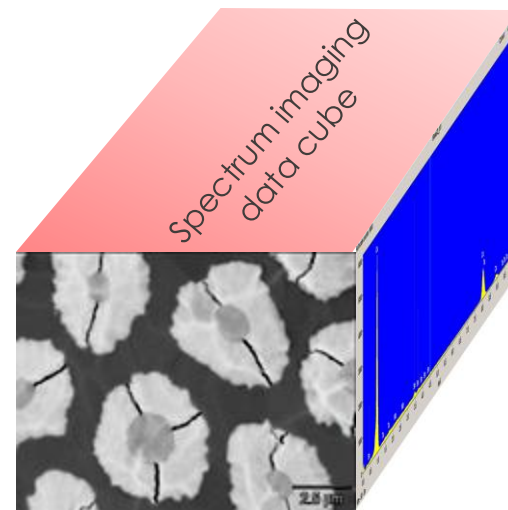
- A. Non, il ne peut s'agir que d'une différence de réabsorption, cela disparaît avec les corrections
- B. Oui, cela pourrait être une couche moins riche en O à la surface
- C. Oui, cela pourrait être une couche plus riche en O à la surface

Sondage: responseware.eu

ID: intromicro



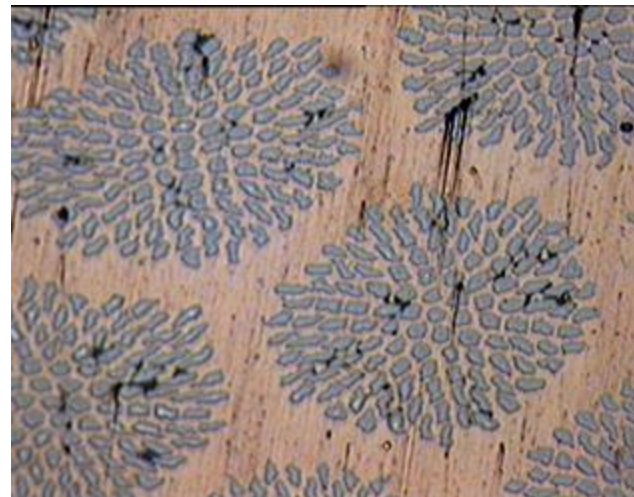
- Datacube
 - Un spectre complet est acquis pour chaque pixel de l'image
 - Les données sont enregistrées en 3D: x, y, E
- Traitement après l'acquisition
 - Chaque spectre peut être analysé et quantifié
 - Pour chaque pixel, on attribue une concentration en un élément
 - Cela représente des **cartographies par élément**



Câbles supraconducteurs: multifilament Nb_3Sn

- Câbles supraconducteurs en Nb_3Sn pour des champs magnétiques de 10 à 20 T
 - Courant plus élevé, moins cher
 - Applications potentielles: réacteur à fusion Tokamak, Hadron Collider (LHC, Cern)

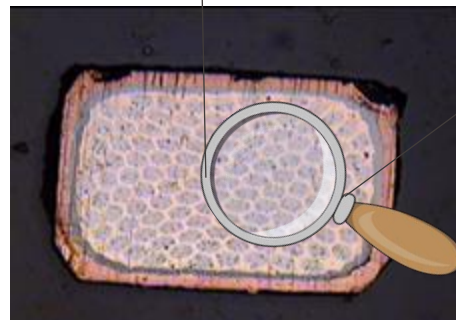
Câble type:
1 x 1.5 mm de coupe
121 x 121 filaments de Nb_3Sn
enrobés dans une matrice de bronze
(Cu/Sn)



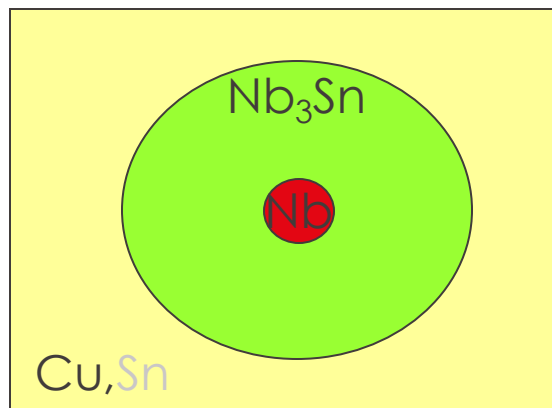
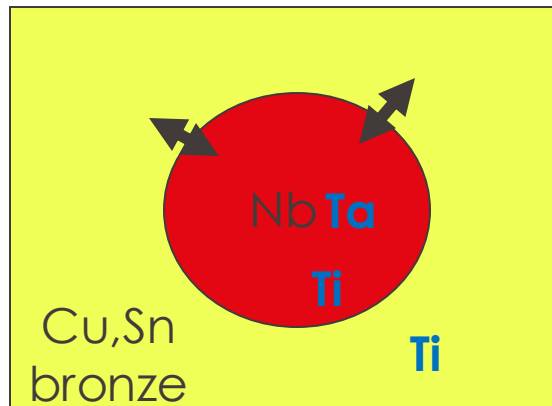
32

Aicha Hessler-Wyser

NMR,
Large

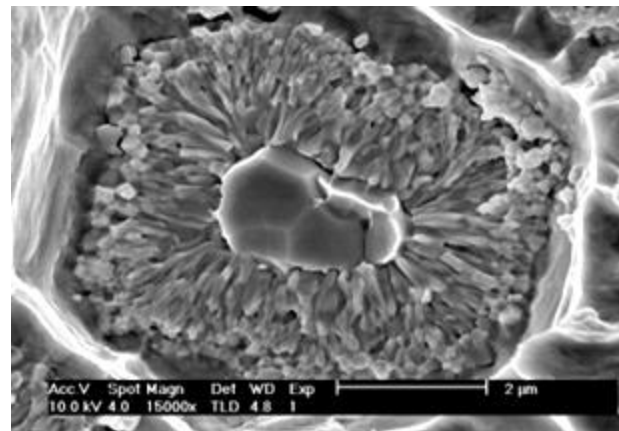


Fabrication: la "route du bronze"



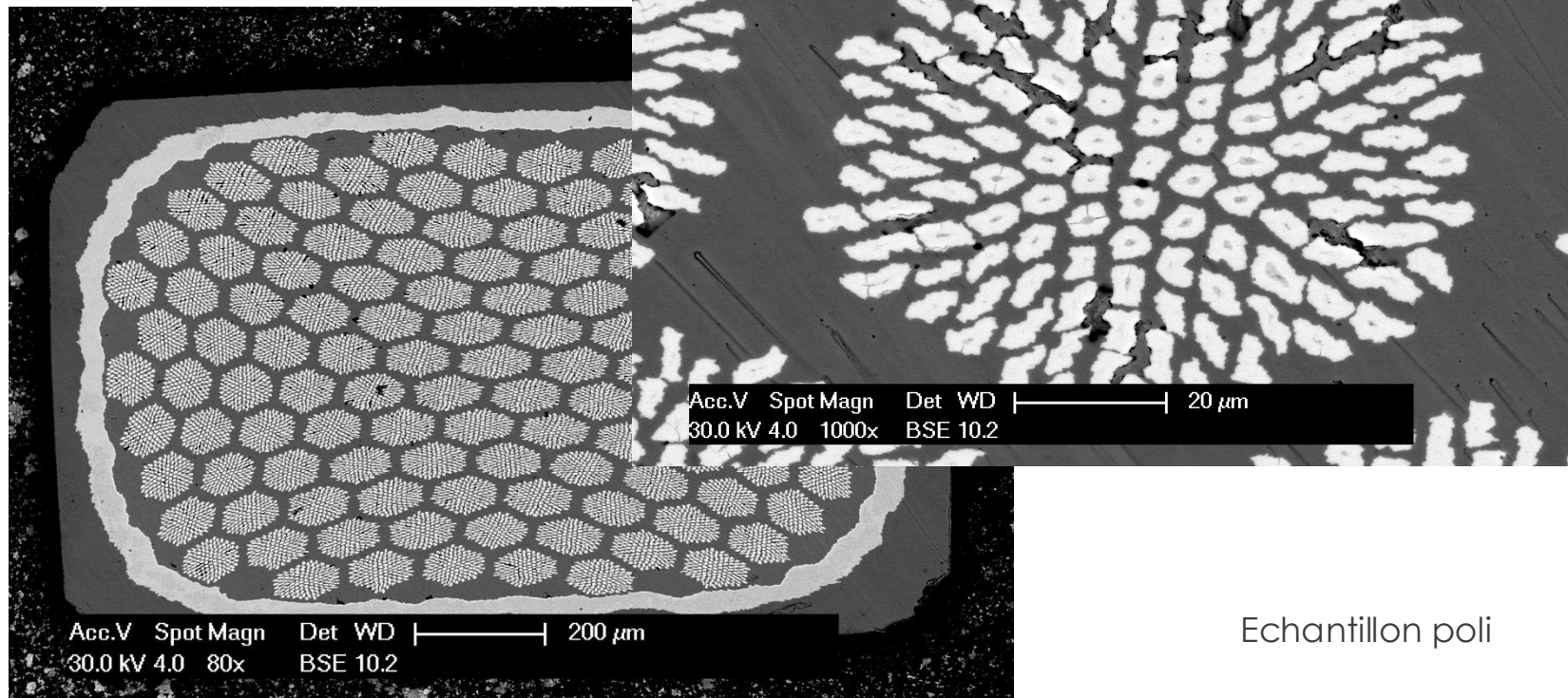
Traitement thermique

On pense que le Cu et le Ti jouent un rôle important aux joints de grains (pinning)

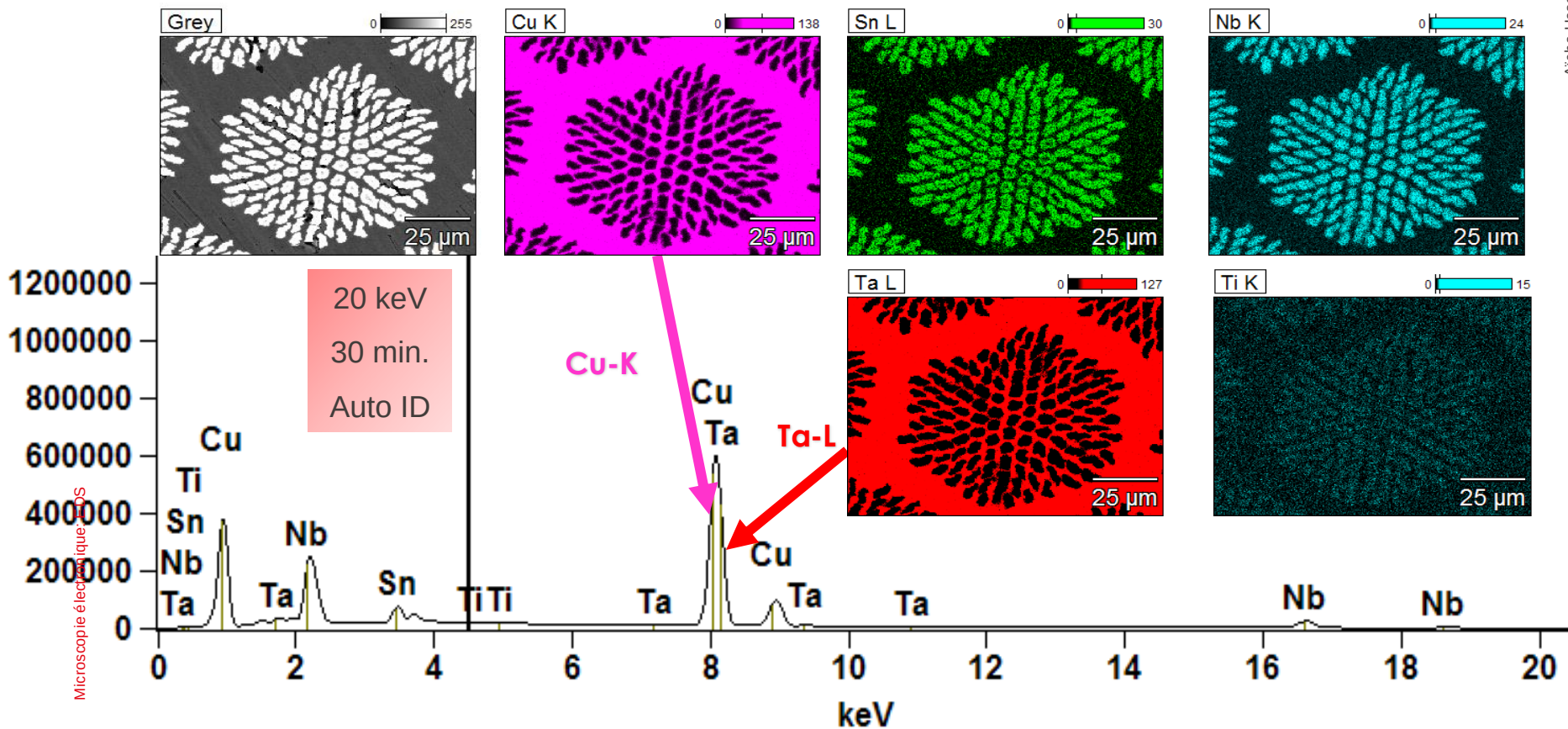


SEM: reacted filament

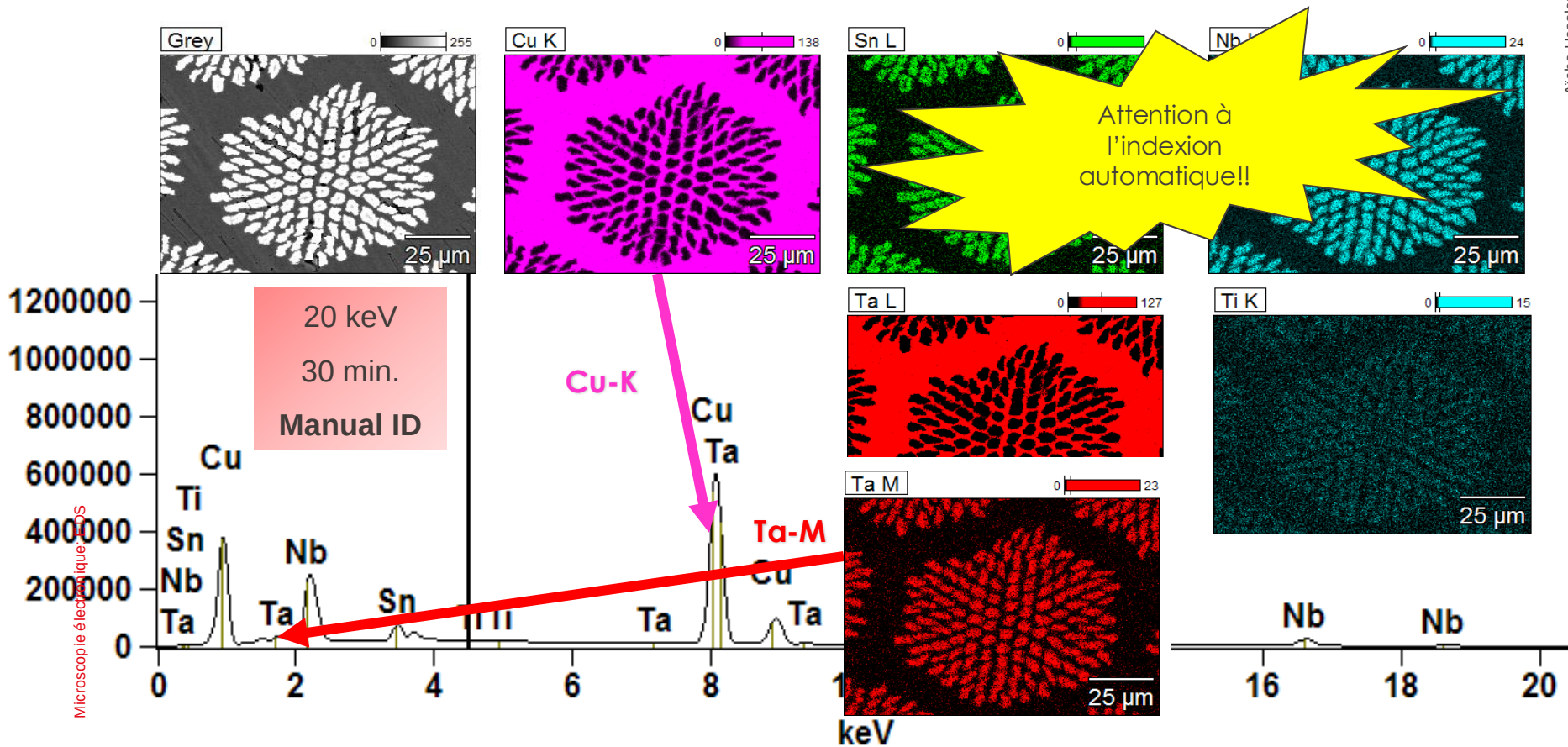
- Est-ce que la phase Nb₃Sn est homogène?
- Est-il possible de détecter le Cu et le Ti aux joints de grains ?

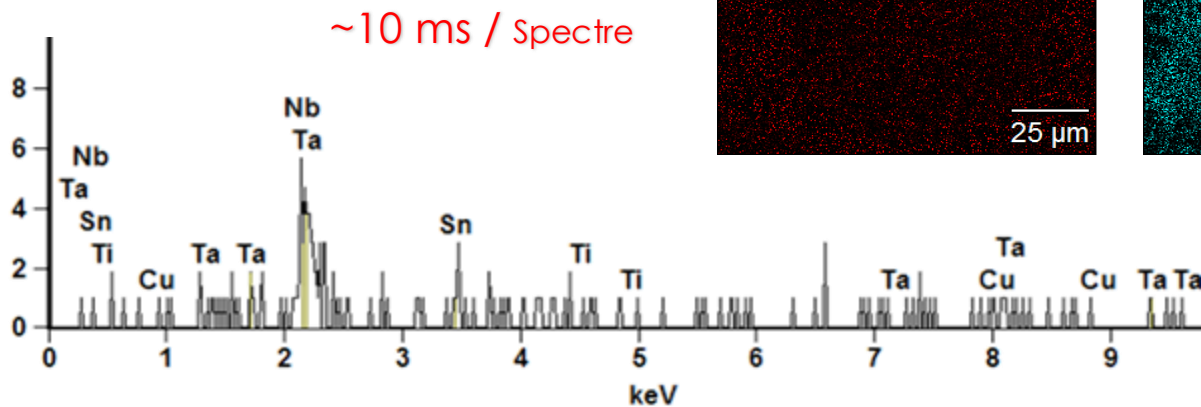
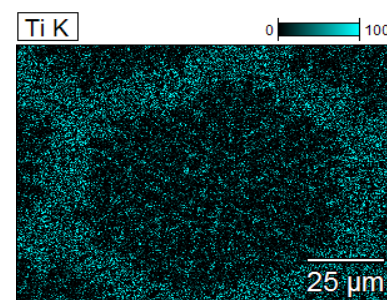
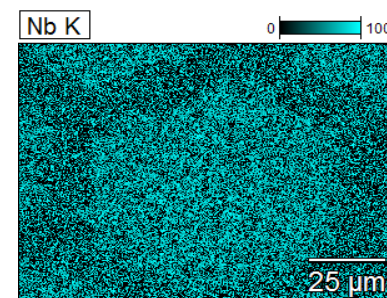
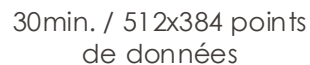


Cartographie élémentaire : distribution qualitative

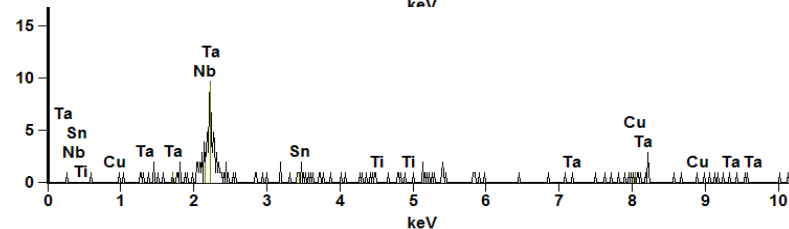
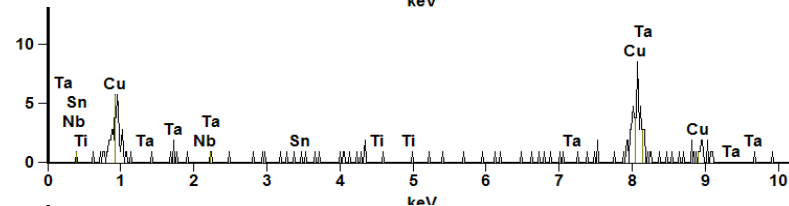
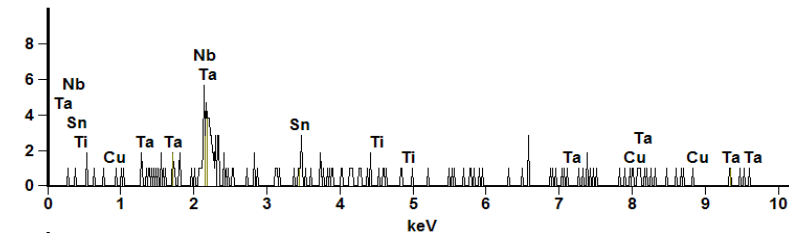
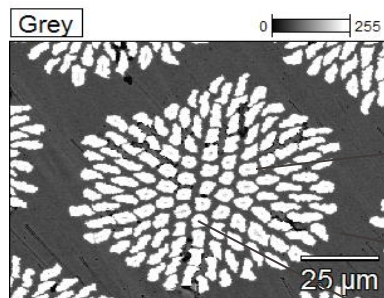


Cartographie élémentaire : distribution qualitative





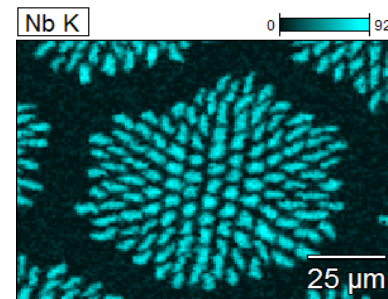
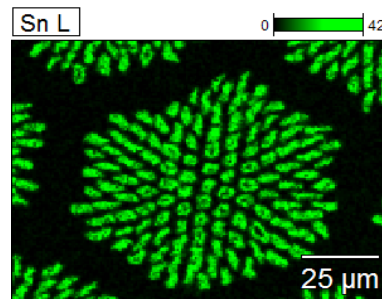
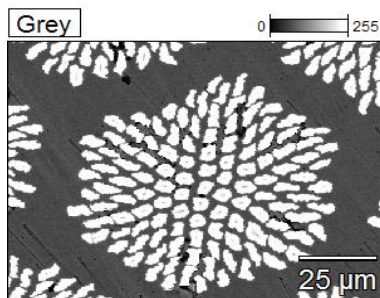
Cartographie élémentaire : quantification



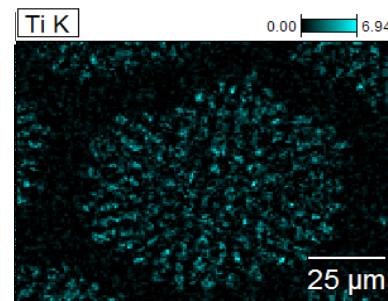
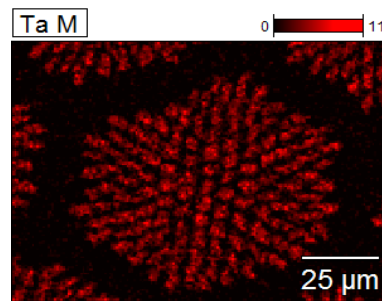
Element Line	Net Counts	ZAF	Weight %	Weight % Error	Atom %	Atom % Error
Ti K	0	1.584	0.00	--	0.00	+/- 0.00
Cu K	2	1.010	10.88	+/-38.08	18.46	+/-64.60
Nb K	1	0.963	25.20	+/-226.79	29.24	+/-263.16
Sn L	8	1.428	45.49	+/-39.80	41.32	+/-36.15
Ta M	2	1.679	18.43	+/-36.86	10.98	+/-21.96
Total			100.00		100.00	

Est-ce vraiment de la "quantification" ?

Quantification: amélioration de la statistique



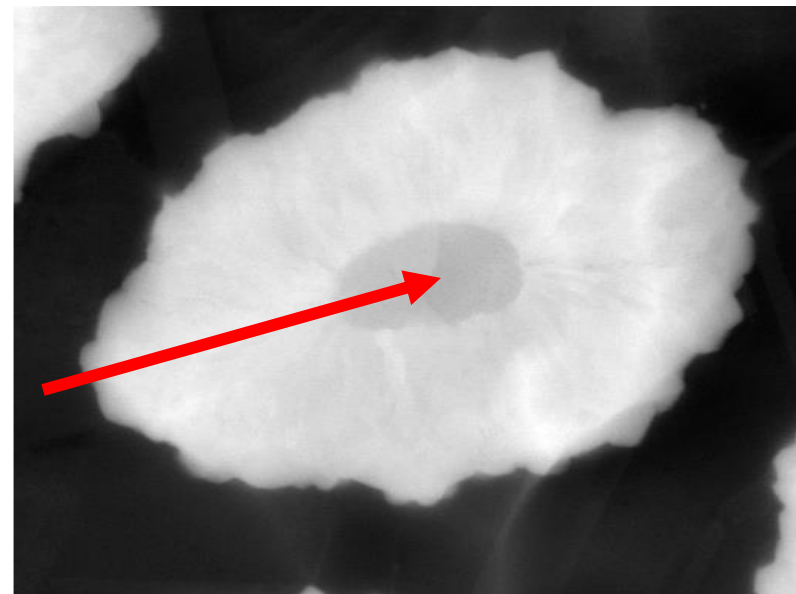
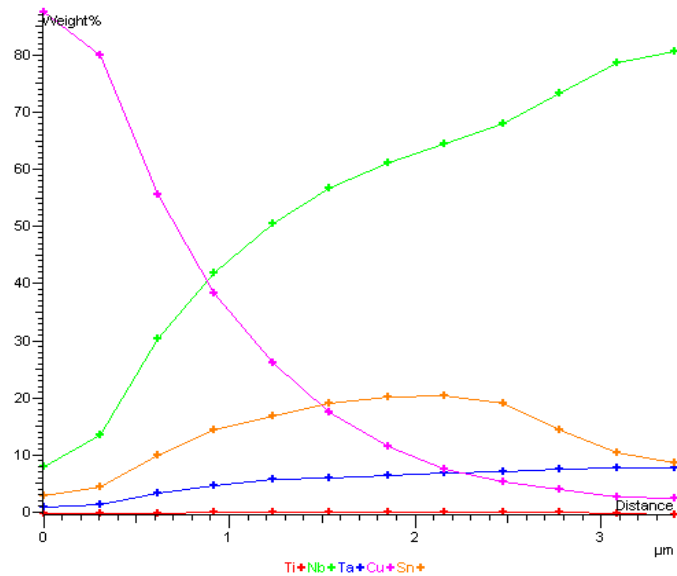
Element Line	Net Counts	ZAF	Weight %	Weight % Error	Atom %	Atom % Error
Ti K	36	1.584	2.14	+/- 0.95	4.42	+/- 1.97
Nb K	124	0.981	66.95	+/-30.24	71.27	+/-32.19
Sn L	305	1.722	25.87	+/- 3.48	21.56	+/- 2.90
Ta M	57	1.351	5.04	+/- 2.21	2.75	+/- 1.21
Total			100.00		100.00	



"Binning de 5x5 pixels" : meilleure statistique

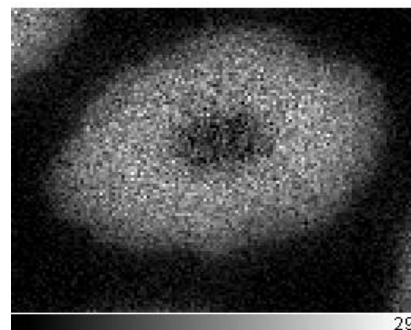
Moins d'erreur!

Résolution spatiale @ 30 kV

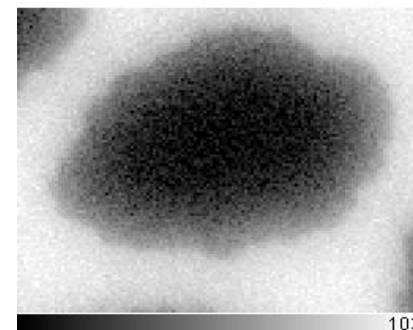


3μm

Electron Image 1

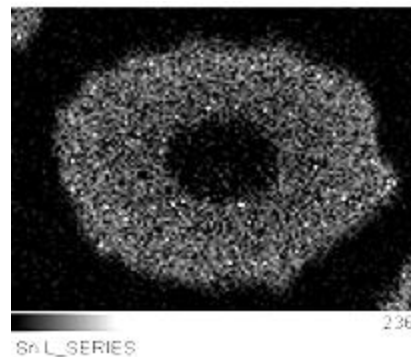
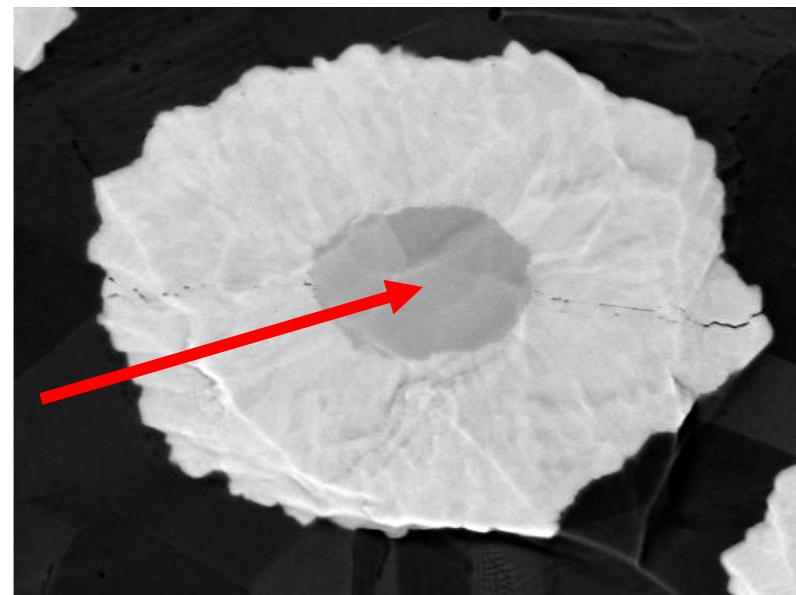
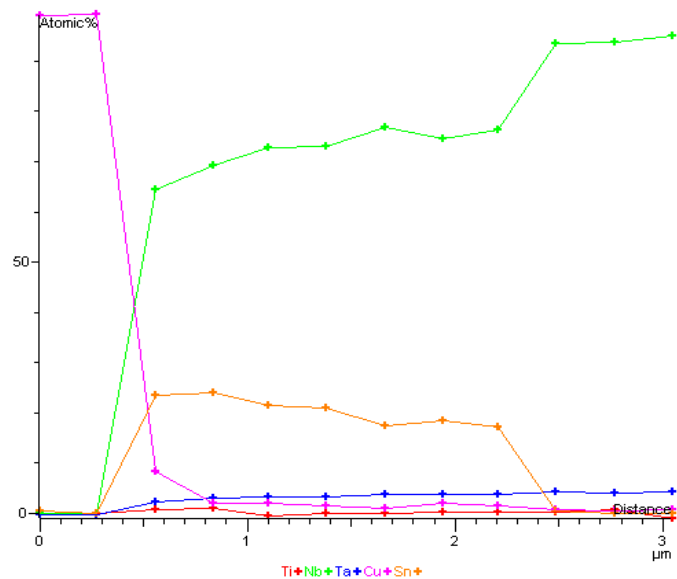


Sn L_SERIES

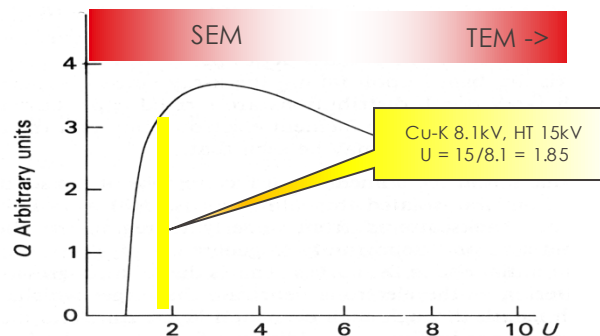
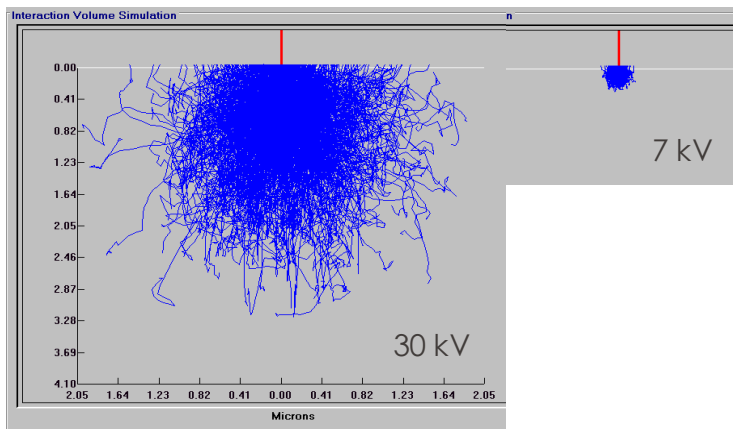
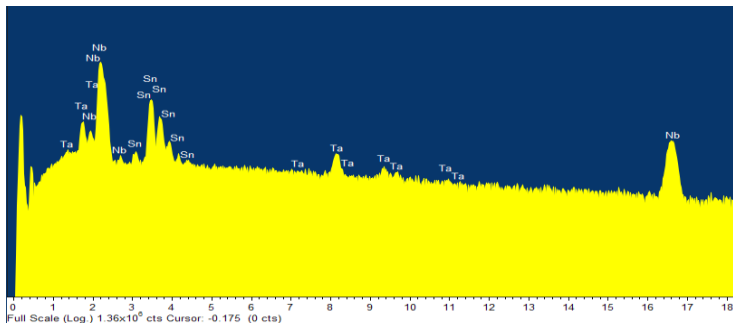


Cu L_SERIES

Résolution spatiale @ 7 kV



Tension et volume d'interaction



- Nb $K_{\alpha 1}$ 16,6 keV
- Ta $L_{\alpha 1}$ 8.14 keV
- Cu $K_{\alpha 1}$ 8.1 keV
- Sn $K_{\alpha 1}$ 25.2 keV
- Nb $L_{\alpha 1}$ 2.14 keV
- Ta $M_{\alpha 1}$ 1.71 keV
- Cu $L_{\alpha 1}$ 0.93 keV
- Sn $L_{\alpha 1}$ 3.44 keV

Pour ioniser les atomes de l'échantillon, les électrons incidents DOIVENT avoir une énergie supérieure au niveau des couches internes $U > 1$. Pour que cela soit efficace, il faut avoir environ deux fois le seuil d'énergie d'ionisation $U > 2$.

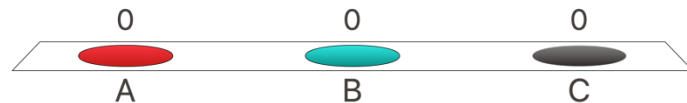
Qu'est-ce qu'un data cube en EDS?

- A. Des spectres acquis pour chaque pixel d'image
- B. Des images acquises pour chaque énergie de RX
- C. Une image colorée pour chaque élément



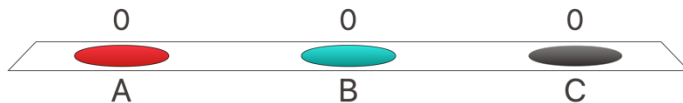
Dans un spectre EDS, quelle est la résolution la plus importante?

- A. La résolution spatiale
- B. La résolution en énergie
- C. Les deux

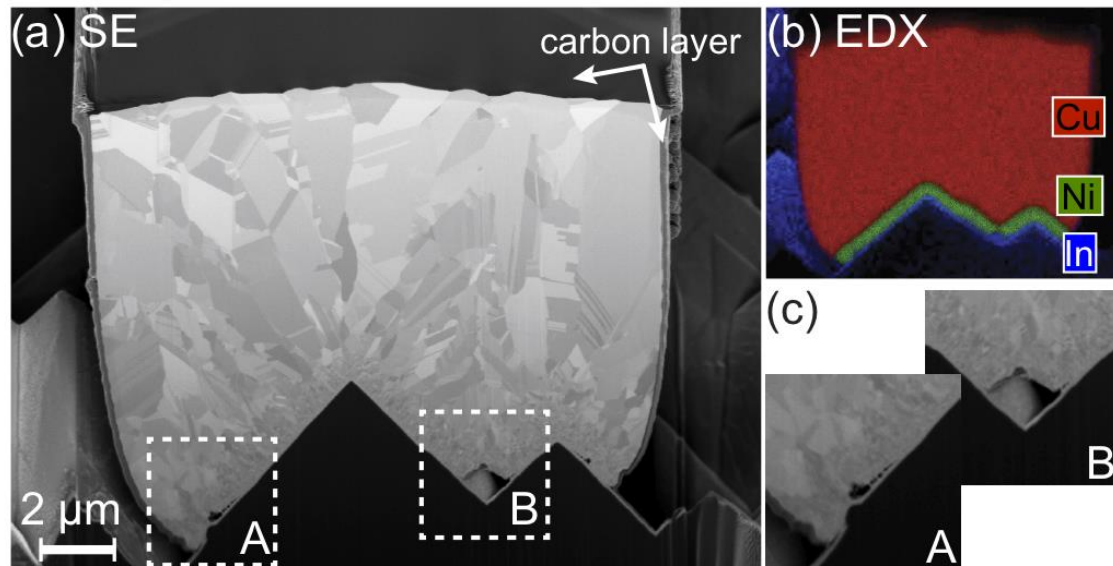


Lors d'une cartographie EDS, quelle est la résolution la plus importante?

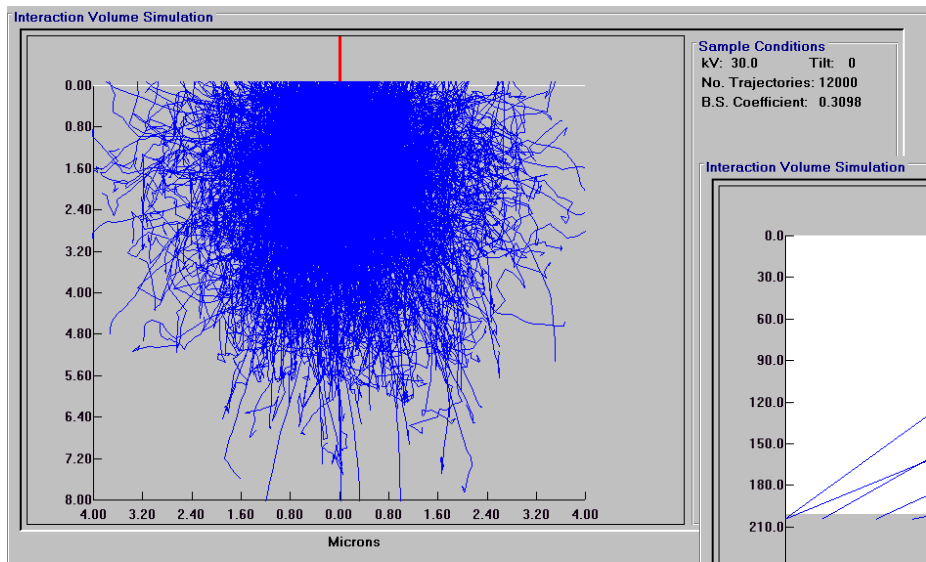
- A. La résolution spatiale
- B. La résolution en énergie
- C. Les deux



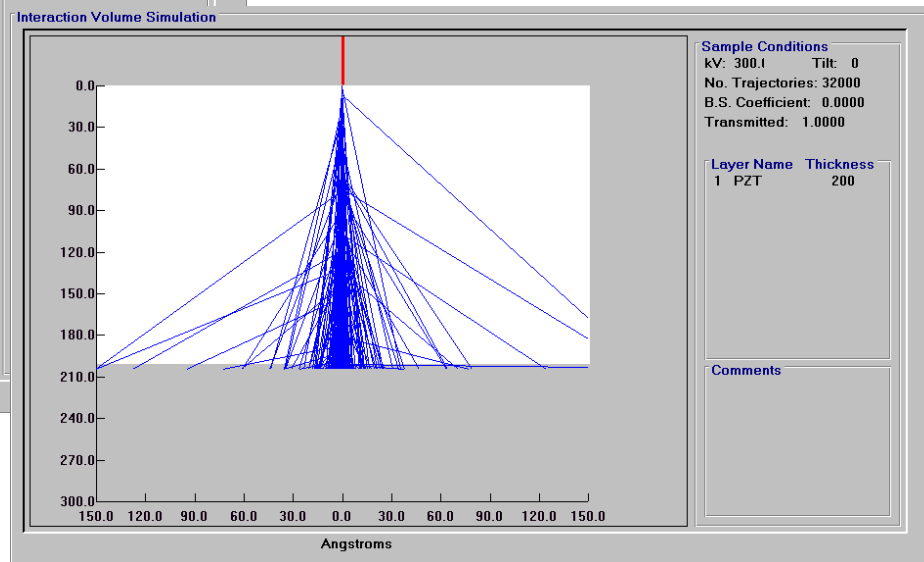
Métallisation d'une cellule solaire par plating



Il faut un petit volume d'interaction pour voir les couches de 150 nm



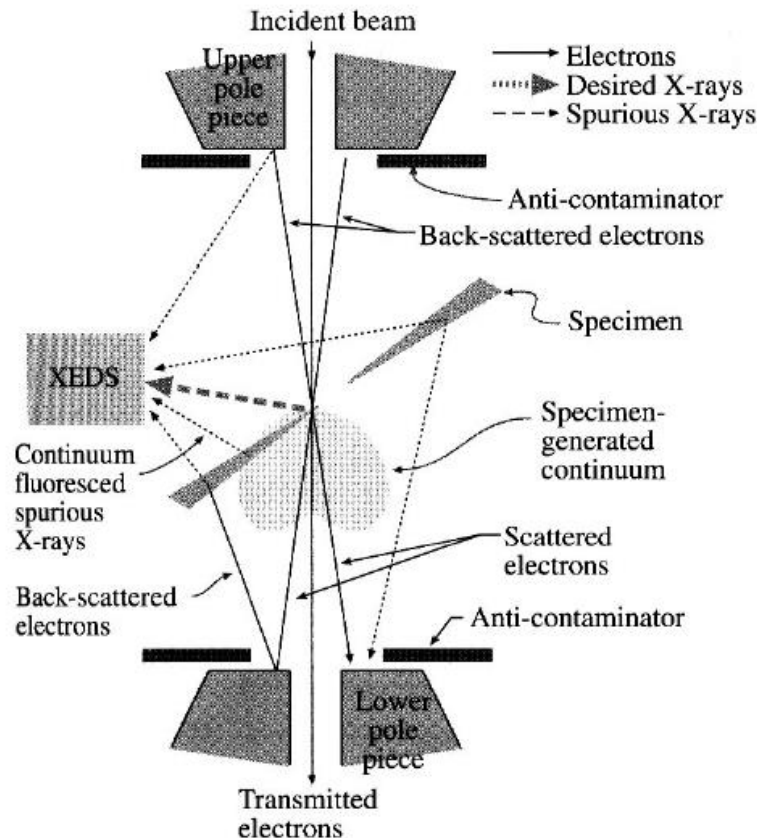
8 μm



30 nm

Très bonne résolution spatiale!

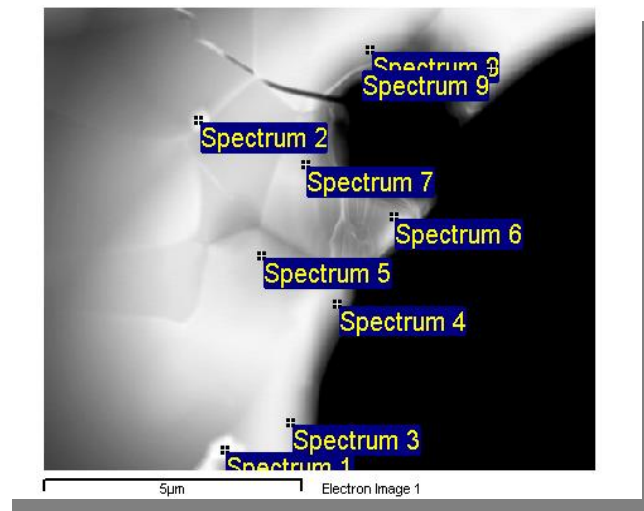
- Echantillon mince
 - Facteurs de correction très faibles (A et F peuvent être négligés)
- Très faible dispersion du faisceau incident
 - Haute résolution spatiale
 - De l'ordre de grandeur de la taille du faisceau: $\approx \text{nm}$
- Haute énergie: Artefacts!!



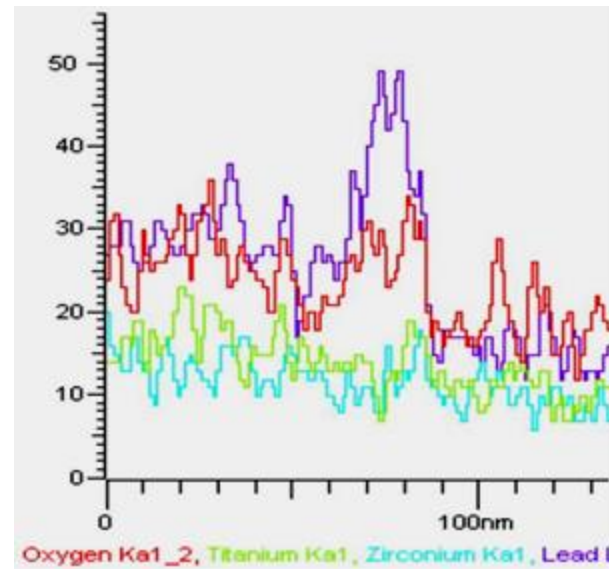
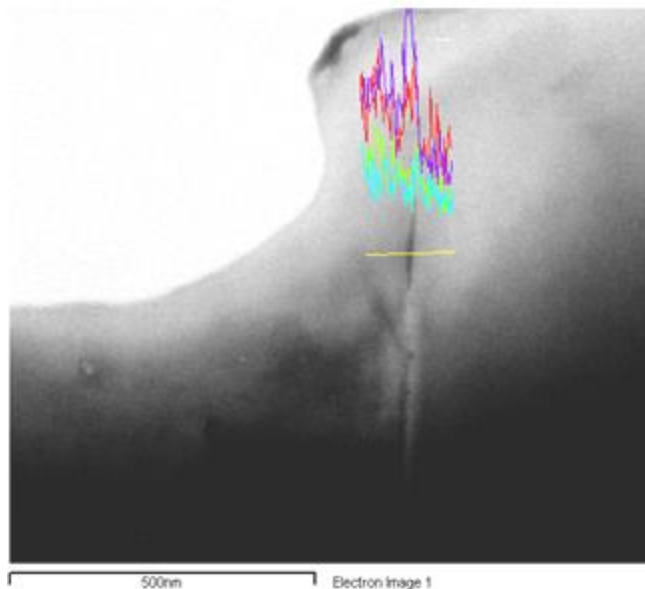
Processing option : Oxygen by stoichiometry (Normalised)

Spectrum	Mg	Si	Nb	Pb	O	Total
Spectrum 1	30.02	13.32			56.66	100.00
Spectrum 2	19.15	7.96	4.11	11.72	57.06	100.00
Spectrum 3	6.01		12.49	22.13	59.37	100.00
Spectrum 4	5.65		12.39	22.67	59.29	100.00
Spectrum 5	5.63		12.48	22.52	59.36	100.00
Spectrum 6	5.98		13.66	20.11	60.25	100.00
Spectrum 7	5.55		12.45	22.66	59.34	100.00
Spectrum 8	5.49		12.96	21.84	59.72	100.00
Spectrum 9	5.63		12.19	23.04	59.14	100.00
Max.	30.02	13.32	13.66	23.04	60.25	
Min.	5.49	7.96	4.11	11.72	56.66	

All results in Atomic Percent



La concentration mesurée n'est pas uniforme!



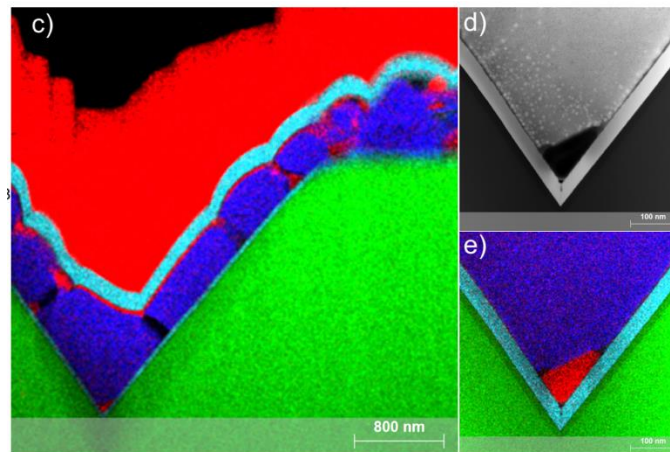
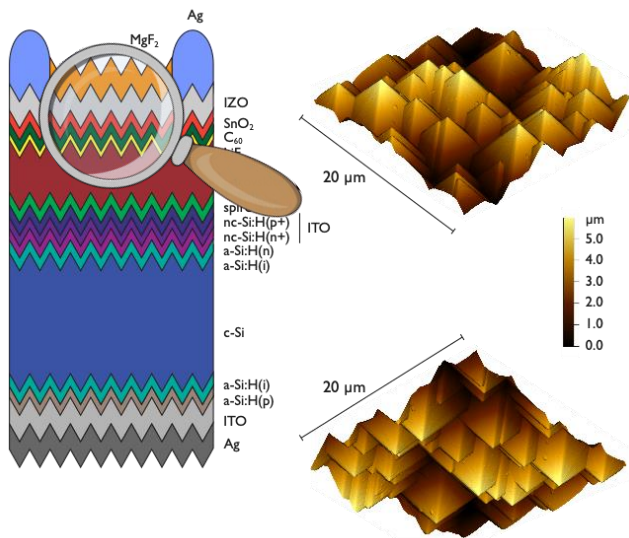
Variation d'épaisseur: résultats inhomogènes

Ségrégation aux joints de grain!

Cellule photovoltaïque tandem PK/Si

Problèmes de conformalité!

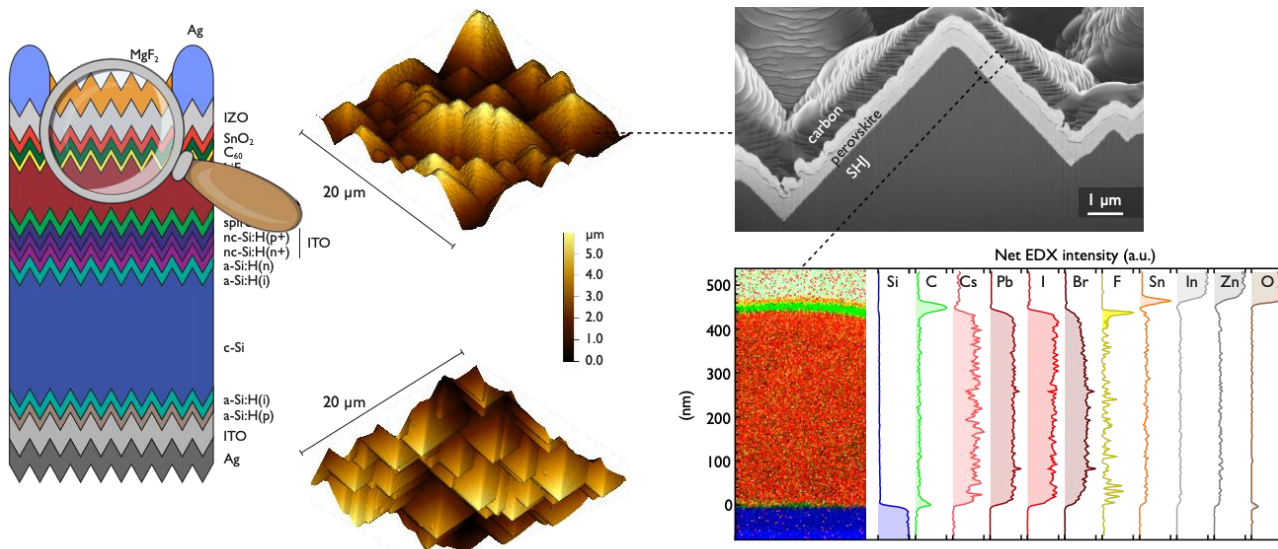
- Les perovskites (PK) sont fabriquées à l'aide d'un précurseur liquide
- Incompatible avec la texture pyramidale de la cellule silicium
- La texture est nécessaire pour un management de lumière optimal



Cellule photovoltaïque tandem PK/Si

EDS permet de voir les couches d'interface!

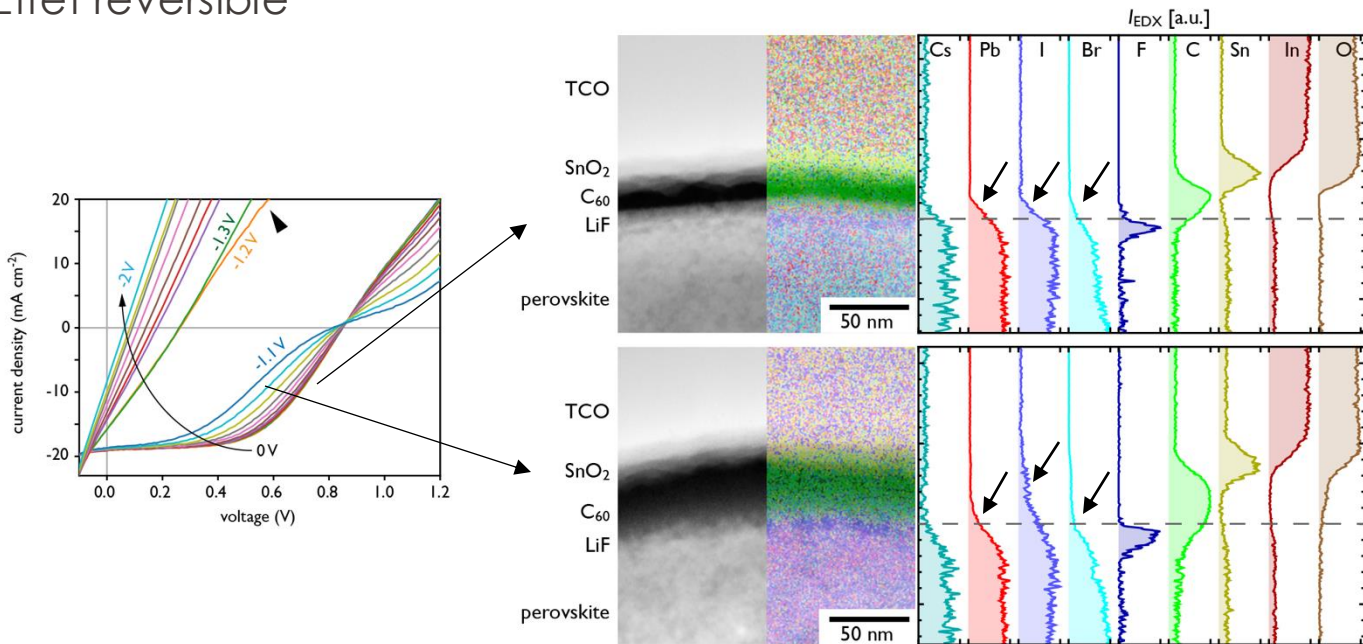
- Les perovskites (PK) sont fabriquées à l'aire d'un précurseur liquide
- Incompatible avec la texture pyramidale de la cellule silicium
- La texture est nécessaire pour un management de lumière optimal



Cellule photovoltaïque tandem PK/Si

EDS permet de voir les couches d'interface!

- Migration du I lors de l'inversion de la tension
- Effet réversible



Ce qu'il faut retenir...

- D'où viennent les RX? Quelle condition d'utilisation?
- Quelle info portent-ils?
- Comment les détecter?
- Qu'est-ce qu'un spectre?
- Quelle info peut-on trouver sur un spectre, à quoi faut-il faire attention?
- Quantification
- Qu'est-ce qu'une carte EDX?
- Résolution spatiale

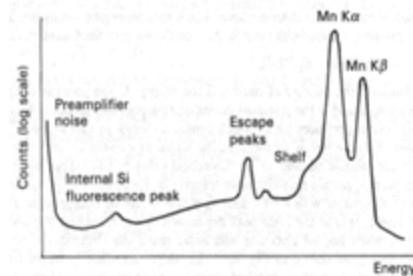


Fig. 4.9. Detector response for Mn K x-rays from ^{55}Fe source.

