

Introduction à l'EDS

Aïcha Hessler-Wyser

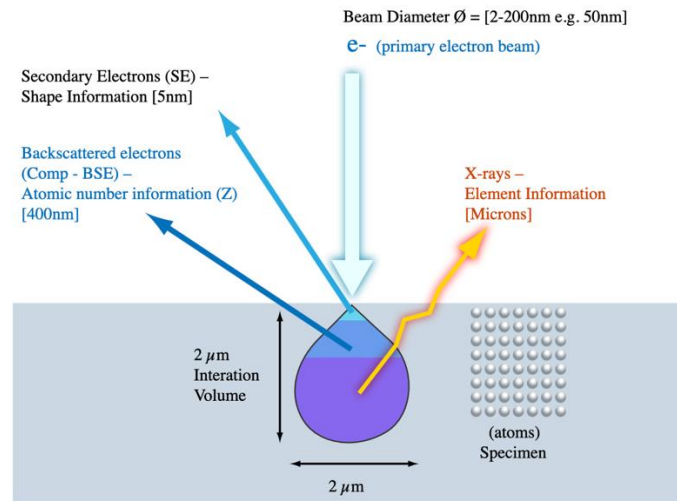
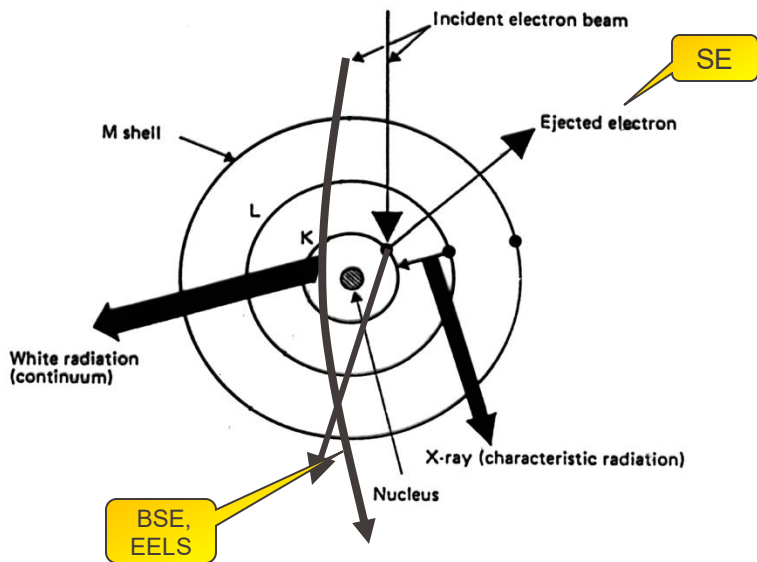
PV-Lab

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



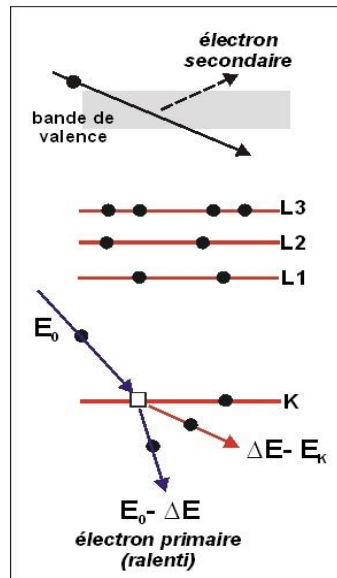
Ionisation

Relaxation

Emission de rayons X
caractéristiques

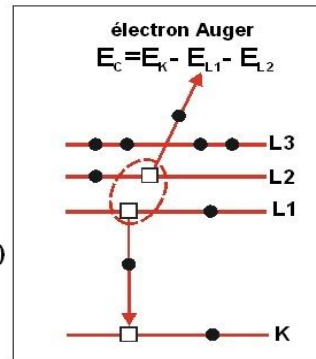
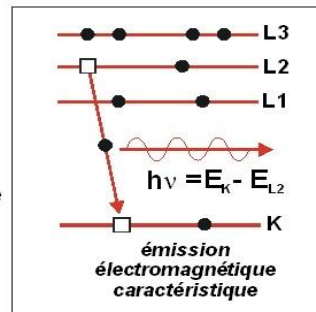
Rayonnement caractéristique

- Emission de RX caractéristique
- Emission d'électrons Auger



transition radiative
(rendement : ω)

transition Auger
(rendement : $a=1-\omega$)



Rayonnement caractéristique

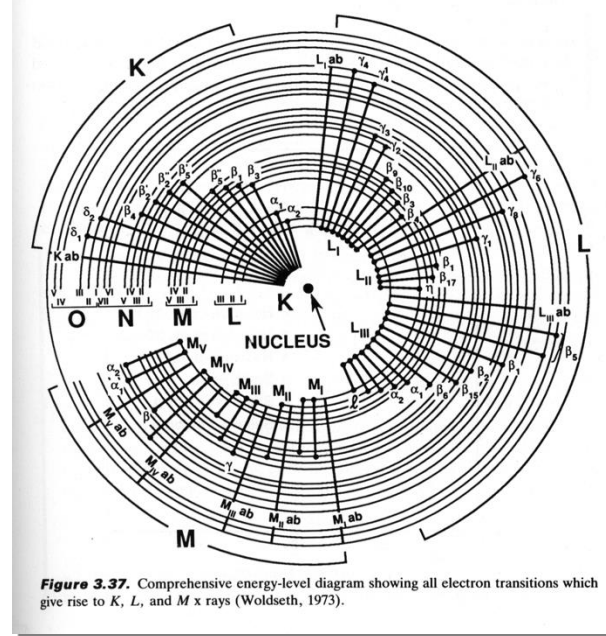
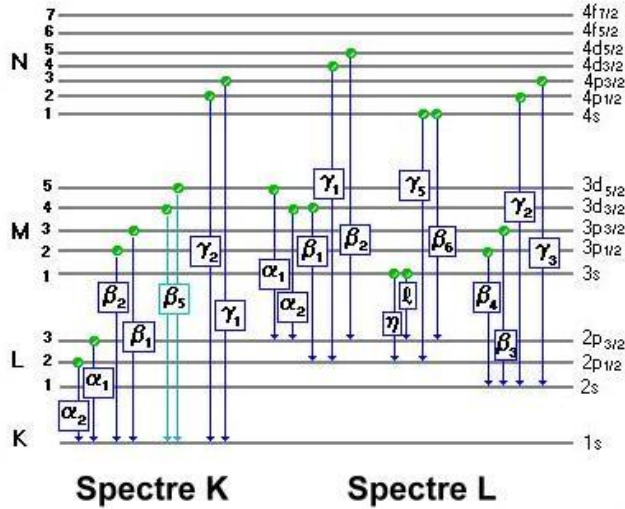
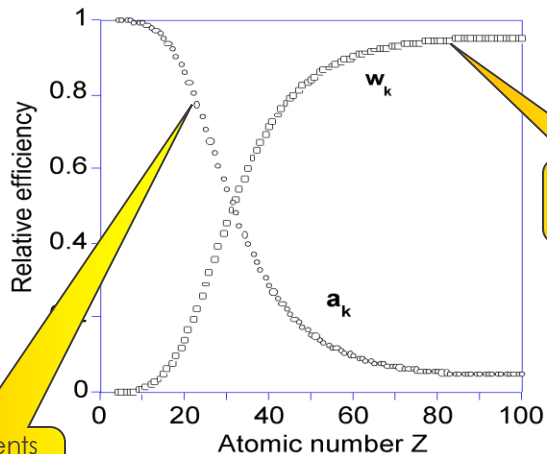


Figure 3.37. Comprehensive energy-level diagram showing all electron transitions which give rise to K, L, and M x rays (Woldseth, 1973).

Efficacité de la génération des RX

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.

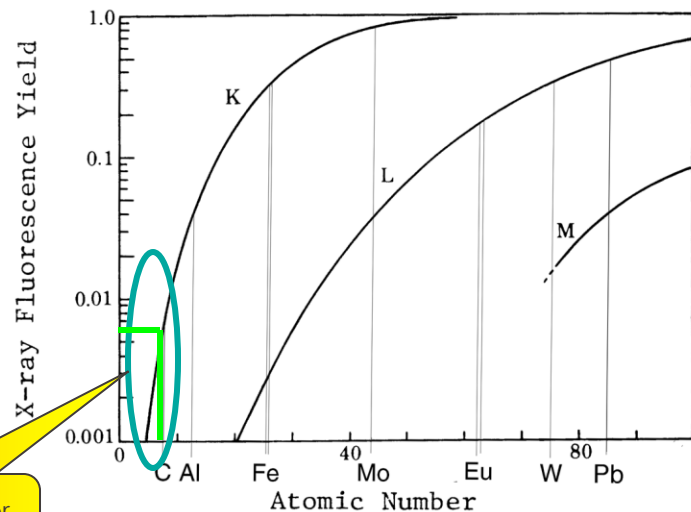


Heavy elements
EDS

Low efficiency for
light elements

Light elements
Auger
Spectroscopy

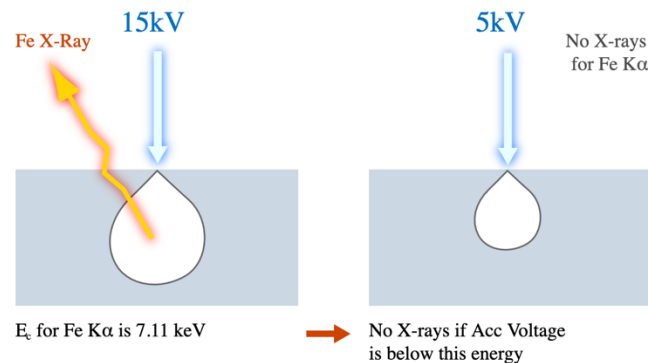
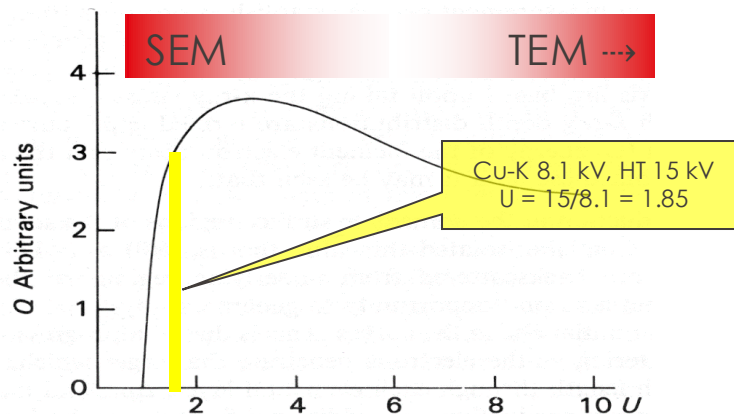
Taux de génération de RX en fonction du numéro atomique Z .



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 $U = E_0/E_{edge}$

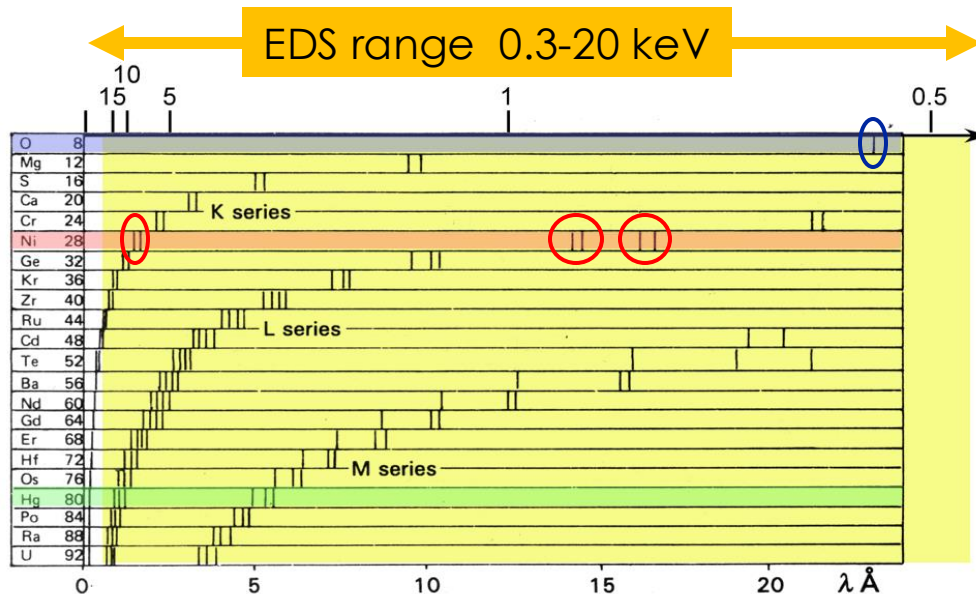
Pour ioniser un atome, l'électron incident DOIT avoir une énergie supérieure au niveau d'énergie profond ($U > 1$). Pour une efficacité optimale, il faut environ 2 fois l'énergie de seuil ($U > 2$).



Loi de Moseley: lignes caractéristiques

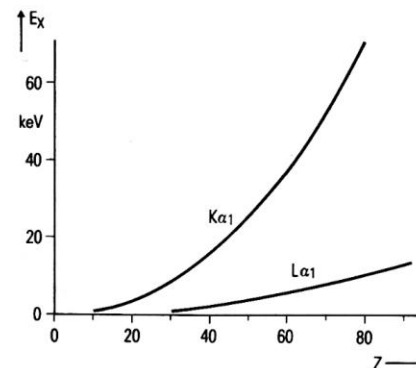
La loi de Moseley relie empiriquement la fréquence ν d'un RX des niveaux K en fonction du numéro atomique Z .

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



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: Al K_{α} = Br L_1 , S K_{α} = Mo L_1

Energie d'émission des raies

Periodic Table of Elements and X-ray Energies

www.bruker.com/hhxr

1 H Hydrogen K α 0.0007 L α 1.01																	2 He Helium K α 0.0002 L α 4.00						
3 Li Lithium K α 0.53 L α 6.94	4 Be Beryllium K α 0.108 L α 1.85																	5 B Boron K α 0.183 L α 2.34	6 C Carbon K α 0.277 L α 12.01	7 N Nitrogen K α 0.392 L α 14.01	8 O Oxygen K α 0.525 L α 16.00	9 F Fluorine K α 0.677 L α 19.00	10 Ne Neon K α 0.849 L α 0.0009
11 Na Sodium K α 1.040 L α 22.99	12 Mg Magnesium K α 1.254 L α 24.31																	13 Al Aluminium K α 1.486 L α 26.98	14 Si Silicon K α 1.740 L α 28.09	15 P Phosphorus K α 2.010 L α 30.97	16 S Sulfur K α 2.309 L α 32.07	17 Cl Chlorine K α 2.622 L α 35.45	18 Ar Argon K α 2.958 L α 0.002
19 K Potassium K α 3.314 L α 39.10	20 Ca Calcium K α 3.692 L α 40.08	21 Sc Scandium K α 4.093 L α 44.96	22 Ti Titanium K α 4.512 L α 47.87	23 V Vanadium K α 4.953 L α 50.94	24 Cr Chromium K α 5.415 L α 52.00	25 Mn Manganese K α 5.900 L α 54.94	26 Fe Iron K α 6.405 L α 55.85	27 Co Cobalt K α 6.931 L α 58.93	28 Ni Nickel K α 7.480 L α 58.69	29 Cu Copper K α 8.046 L α 63.55	30 Zn Zinc K α 8.637 L α 65.38	31 Ga Gallium K α 9.251 L α 69.72	32 Ge Germanium K α 9.886 L α 72.64	33 As Arsenic K α 10.543 L α 74.92	34 Se Selenium K α 11.224 L α 78.96	35 Br Bromine K α 11.924 L α 79.90	36 Kr Krypton K α 12.648 L α 1.585						
37 Rb Rubidium K α 13.396 L α 1.692	38 Sr Strontium K α 14.165 L α 1.806	39 Y Yttrium K α 14.958 L α 1.924	40 Zr Zirconium K α 15.775 L α 2.044	41 Nb Niobium K α 16.615 L α 2.169	42 Mo Molybdenum K α 17.480 L α 2.292	43 Tc Technetium K α 18.367 L α 2.423	44 Ru Ruthenium K α 19.279 L α 2.558	45 Rh Rhodium K α 20.216 L α 2.697	46 Pd Palladium K α 21.177 L α 2.838	47 Ag Silver K α 22.163 L α 2.983	48 Cd Cadmium K α 23.173 L α 3.133	49 In Indium K α 24.210 L α 3.286	50 Sn Tin K α 25.271 L α 3.444	51 Sb Antimony K α 26.359 L α 3.604	52 Te Tellurium K α 27.473 L α 3.768	53 I Iodine K α 28.612 L α 3.938	54 Xe Xenon K α 29.775 L α 4.110						
55 Cs Cesium K α 30.973 L α 4.285	56 Ba Barium K α 32.194 L α 4.466	57 La Lanthanum K α 33.442 L α 4.647	58 Ce Cerium K α 34.422 L α 4.828	59 Pr Praseodymium K α 35.422 L α 5.005	60 Nd Neodymium K α 36.505 L α 5.188	61 Pm Promethium K α 37.605 L α 5.371	62 Sm Samarium K α 38.720 L α 5.554	63 Eu Europium K α 39.850 L α 5.737	64 Gd Gadolinium K α 41.000 L α 5.920	65 Tb Terbium K α 42.160 L α 6.103	66 Dy Dysprosium K α 43.330 L α 6.286	67 Ho Holmium K α 44.510 L α 6.469	68 Er Erbium K α 45.700 L α 6.652	69 Tm Thulium K α 46.900 L α 6.835	70 Yb Ytterbium K α 48.110 L α 7.018	71 Lu Lutetium K α 49.330 L α 7.201							
87 Fr Francium K α 12.031 L α 2.732	88 Ra Radium K α 12.339 L α 2.806	89 Ac Actinium K α 12.652 L α 2.900	90 Th Thorium K α 12.968 L α 2.996	91 Pa Protactinium K α 13.291 L α 3.082	92 U Uranium K α 13.614 L α 3.171	93 Np Neptunium K α 13.946 L α 3.250	94 Pu Plutonium K α 14.282 L α 3.339	95 Am Americium K α 14.620 L α 3.438	96 Cm Curium K α 14.960 L α 3.537	97 Bk Berkelium K α 15.300 L α 3.636	98 Cf Californium K α 15.640 L α 3.734	99 Es Einsteinium K α 15.980 L α 3.832	100 Fm Fermium K α 16.320 L α 3.930	101 Md Mendelevium K α 16.660 L α 4.028	102 No Nobelium K α 16.990 L α 4.126	103 Lr Lawrencium K α 17.320 L α 4.224							

Atomic number
Atomic weight
Density (g/cm³)
Symbol
Element name
Energy (keV)
Spectral line

Br
35 79.90
3.12
K α 11.924
L α 1.481

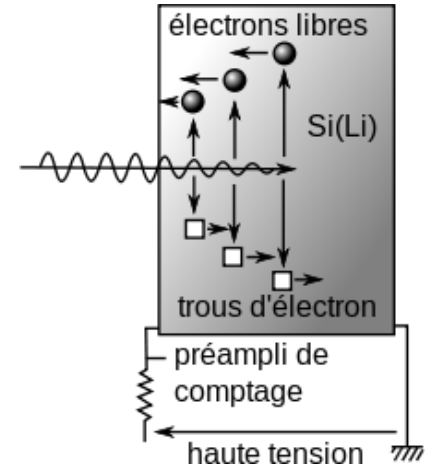
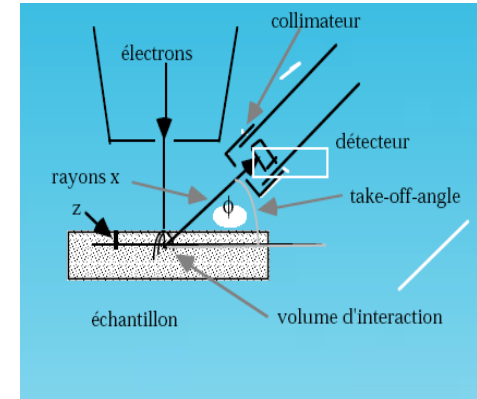
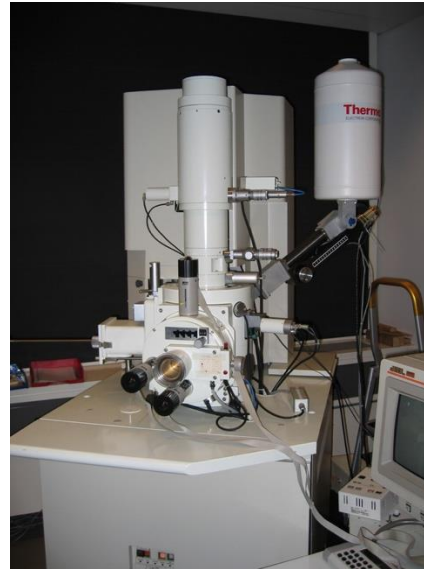
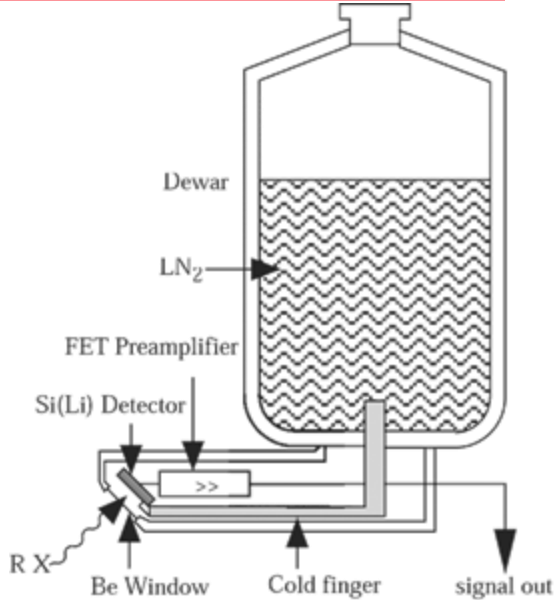
Energie d'émission des raies

Z	Element	$K\alpha_1$	$K\beta_1$	$L\alpha_1$	$L\beta_1$	Z	Element	$K\alpha_1$	$K\beta_1$	$L\alpha_1$	$L\beta_1$	Z	Element	$K\alpha_1$	$K\beta_1$	$L\alpha_1$	$L\beta_1$	$M\alpha_1$	$M\beta_1$
3	Li Lithium					34	Se Selenium	11.224	12.497	1.379	1.419	65	Tb Terbium	44.482	50.385	6.273	6.975	1.240	1.269
4	Be Beryllium	0.108				35	Br Bromine	11.924	13.292	1.481	1.526	66	Dy Dysprosium	45.999	52.113	6.498	7.248	1.293	1.325
5	B Boron	0.183				36	Kr Krypton	12.648	14.112	1.585	1.636	67	Ho Holmium	47.547	53.877	6.720	7.526	1.348	1.383
6	C Carbon	0.277				37	Rb Rubidium	13.396	14.961	1.692	1.751	68	Er Erbium	49.128	55.674	6.949	7.811	1.404	1.448
7	N Nitrogen	0.392				38	Sr Strontium	14.165	15.835	1.806	1.871	69	Tm Thulium	50.742	57.505	7.180	8.102	1.462	1.503
8	O Oxygen	0.525				39	Y Yttrium	14.958	16.739	1.924	1.998	70	Yb Ytterbium	52.388	59.382	7.416	8.402	1.526	1.573
9	F Fluorine	0.677				40	Zr Zirconium	15.775	17.668	2.044	2.126	71	Lu Lutetium	54.070	61.290	7.655	8.710	1.580	1.630
10	Ne Neon	0.849				41	Nb Niobium	16.615	18.625	2.169	2.260	72	Hf Hafnium	55.790	63.244	7.899	9.023	1.646	1.700
11	Na Sodium	1.040				42	Mo Molybdenum	17.480	19.606	2.292	2.394	73	Ta Tantalum	57.535	65.222	8.146	9.343	1.712	1.770
12	Mg Magnesium	1.254	1.302			43	Tc Technetium	18.367	20.626	2.423	2.535	74	W Tungsten	59.318	67.244	8.398	9.672	1.775	1.838
13	Al Aluminium	1.486	1.557			44	Ru Ruthenium	19.279	21.656	2.558	2.683	75	Re Rhenium	61.141	69.309	8.652	10.010	1.843	1.906
14	Si Silicon	1.740	1.837			45	Rh Rhodium	20.216	22.724	2.697	2.834	76	Os Osmium	63.000	71.414	8.911	10.354	1.907	1.978
15	P Phosphorus	2.010	2.139			46	Pd Palladium	21.177	23.818	2.838	2.990	77	Ir Iridium	64.896	73.560	9.175	10.708	1.980	2.052
16	S Sulfur	2.309	2.465			47	Ag Silver	22.163	24.941	2.983	3.150	78	Pt Platinum	66.831	75.750	9.442	11.071	2.050	2.127
17	Cl Chlorine	2.622	2.812			48	Cd Cadmium	23.173	26.093	3.133	3.315	79	Au Gold	68.806	77.982	9.713	11.443	2.123	2.203
18	Ar Argon	2.958	3.190			49	In Indium	24.210	27.275	3.286	3.487	80	Hg Mercury	70.818	80.255	9.989	11.824	2.195	2.281
19	K Potassium	3.314	3.590			50	Sn Tin	25.271	28.485	3.444	3.663	81	Tl Thallium	72.872	82.573	10.269	12.213	2.271	2.363
20	Ca Calcium	3.692	4.013	0.341	0.345	51	Sb Antimony	26.359	29.725	3.604	3.842	82	Pb Lead	74.970	84.939	10.551	12.614	2.342	2.444
21	Sc Scandium	4.093	4.464	0.395	0.400	52	Te Tellurium	27.473	30.993	3.768	4.029	83	Bi Bismuth	77.107	87.349	10.839	13.023	2.423	2.526
22	Ti Titanium	4.512	4.933	0.452	0.458	53	I Iodine	28.612	32.294	3.938	4.221	84	Po Polonium	79.291	89.803	11.131	13.446	2.499	2.614
23	V Vanadium	4.953	5.428	0.510	0.518	54	Xe Xenon	29.775	33.620	4.110	4.418	85	At Astatine	81.516	92.304	11.427	13.876	2.577	2.699
24	Cr Chromium	5.415	5.947	0.572	0.582	55	Cs Cesium	30.973	34.982	4.285	4.619	86	Rn Radon	83.785	94.866	11.727	14.315	2.654	2.784
25	Mn Manganese	5.900	6.492	0.637	0.648	56	Ba Barium	32.194	36.378	4.466	4.828	87	Fr Francium	86.106	97.474	12.031	14.771	2.732	2.868
26	Fe Iron	6.405	7.059	0.705	0.718	57	La Lanthanum	33.442	37.797	4.647	5.038	88	Ra Radium	88.478	100.130	12.339	15.236	2.806	2.949
27	Co Cobalt	6.931	7.649	0.775	0.790	58	Ce Cerium	34.720	39.256	4.839	5.262	89	Ac Actinium	90.884	102.846	12.652	15.713	2.900	3.051
28	Ni Nickel	7.480	8.267	0.849	0.866	59	Pr Praseodymium	36.027	40.749	5.035	5.492	90	Th Thorium	93.351	105.605	12.968	16.202	2.996	3.149
29	Cu Copper	8.046	8.904	0.928	0.947	60	Nd Neodymium	37.361	42.272	5.228	5.719	91	Pa Protactinium	95.868	108.427	13.291	16.703	3.082	3.240
30	Zn Zinc	8.637	9.570	1.012	1.035	61	Pm Promethium	38.725	43.827	5.432	5.961	92	U Uranium	98.440	111.303	13.614	17.220	3.171	3.336
31	Ga Gallium	9.251	10.267	1.098	1.125	62	Sm Samarium	40.118	45.414	5.633	6.201	93	Np Neptunium	101.059	114.234	13.946	17.751	3.250	3.435
32	Ge Germanium	9.886	10.982	1.188	1.218	63	Eu Europium	41.542	47.038	5.849	6.458	94	Pu Plutonium	103.734	117.228	14.282	18.296	3.339	3.534
33	As Arsenic	10.543	11.726	1.282	1.317	64	Gd Gadolinium	42.996	48.695	6.053	6.708	95	Am Americium	106.472	120.284	14.620	18.856	3.438	3.646

Détection des RX: détecteur Si(Li)

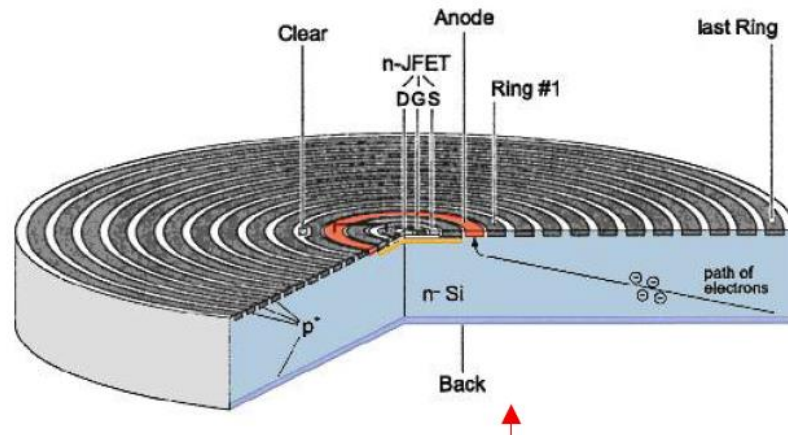
Création de paires électrons-trous dans du Si dopé au Li
 Migration sous l'effet du champ électrique de polarisation
 Courant de sortie proportionnel à l'énergie du RX incident

Attention, ne pas oublier la fenêtre!



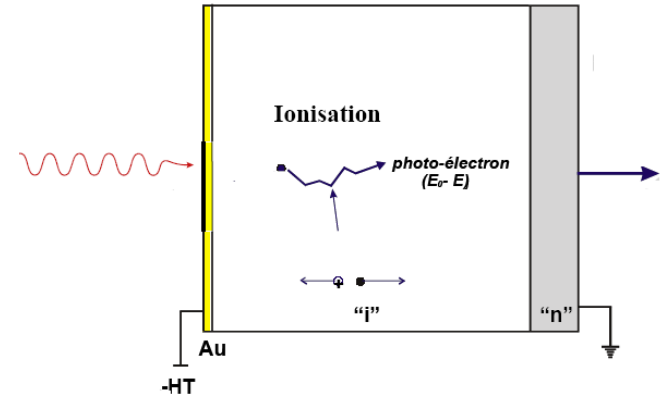
Détection des RX: détecteur à dérive au Si (SDD)

- 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

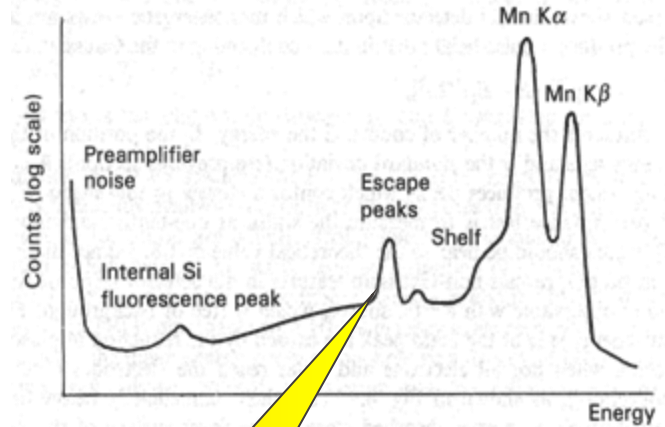
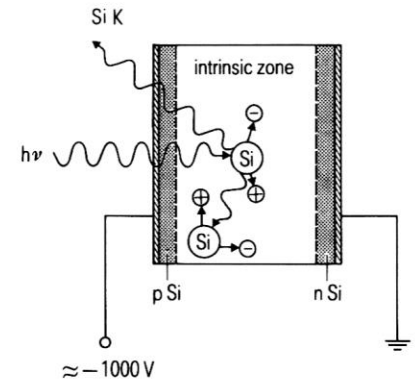
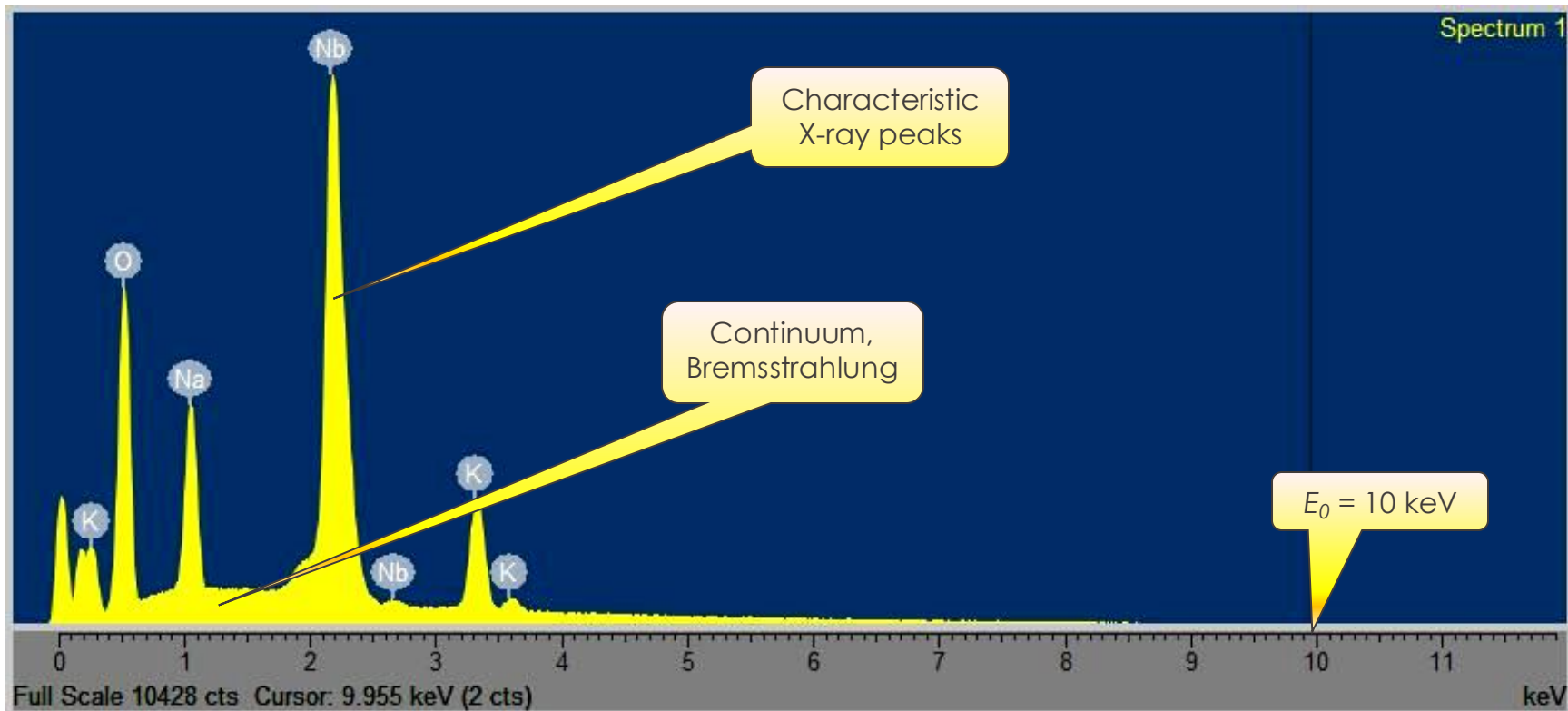


Fig. 4.9. Detector response for Mn K x-rays from ^{55}Fe source.

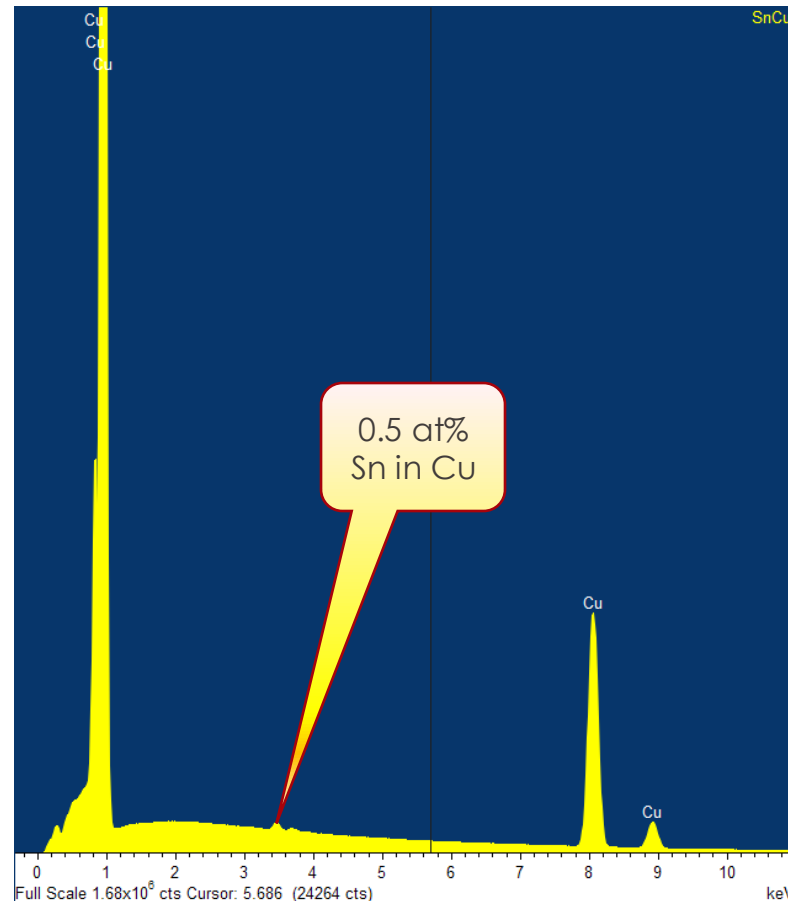
Take care when looking for "trace" elements (low concentrations). Don't confuse small peaks with escape peaks !





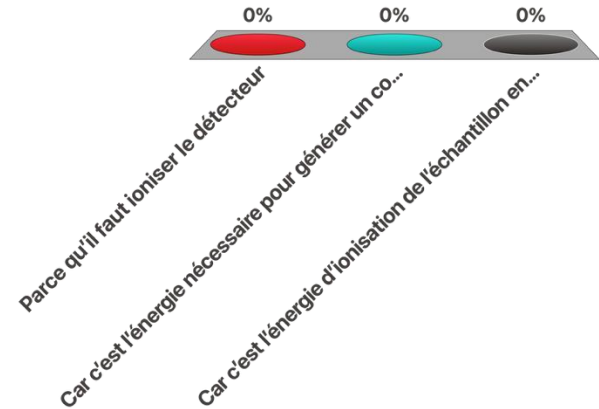
Limite de détection par EDS en SEM

- 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



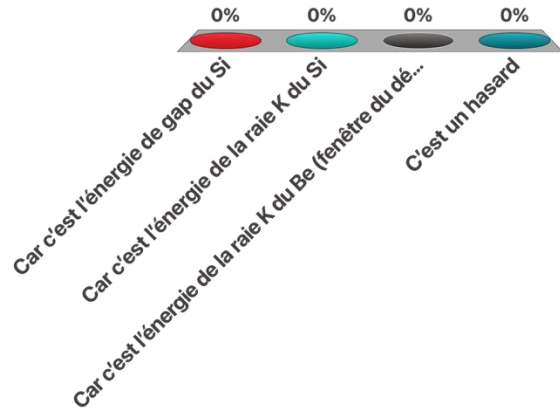
Pourquoi la raie K du Si est à 1.7 keV alors que l'énergie de création de paires électrons-trous est de 3.8 eV?

- 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

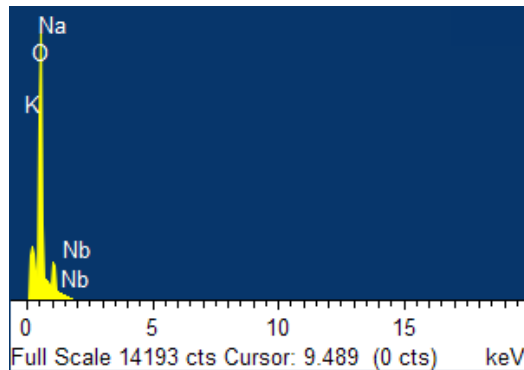
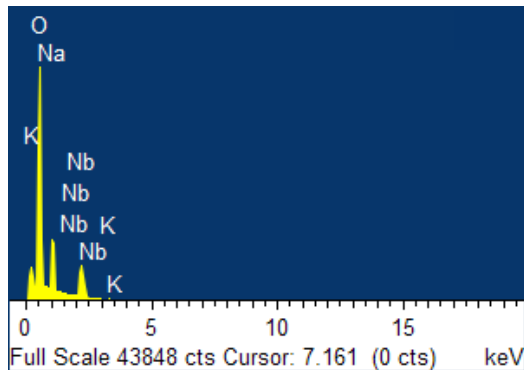
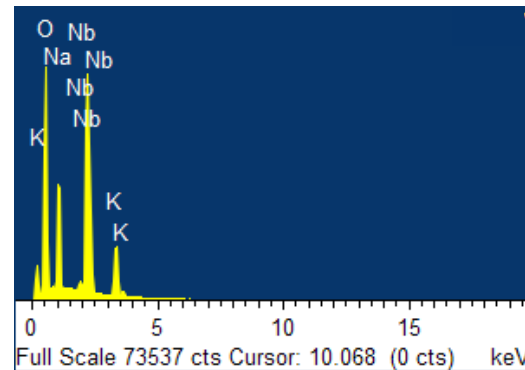
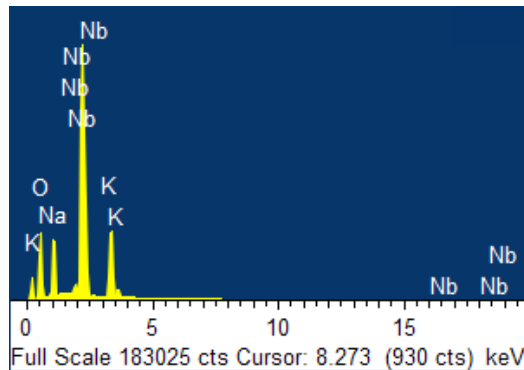
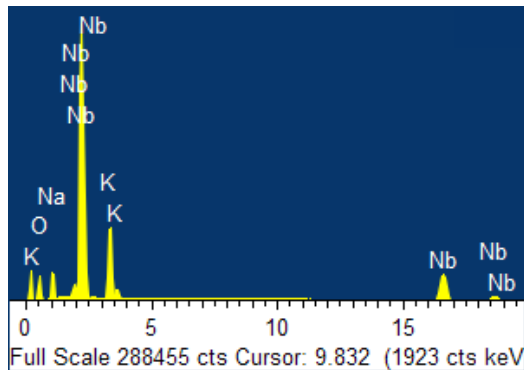


- Première approche: comparer l'intensité des RX avec un standard
- Il faut un échantillon de référence avec une concentration connue exactement
- Les conditions d'observations doivent être identiques pour l'échantillon de référence et l'échantillon mesuré
 - C_i : concentration de l'élément i
 - I_i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

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

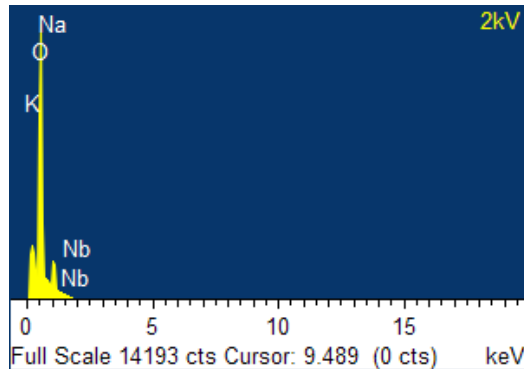
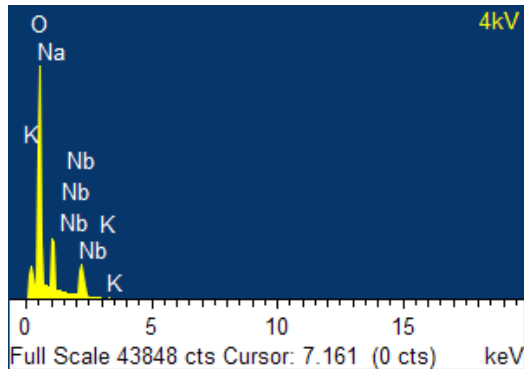
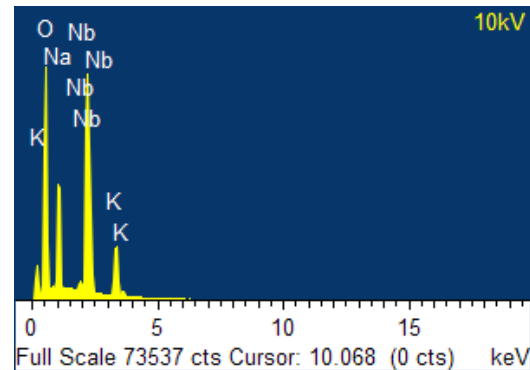
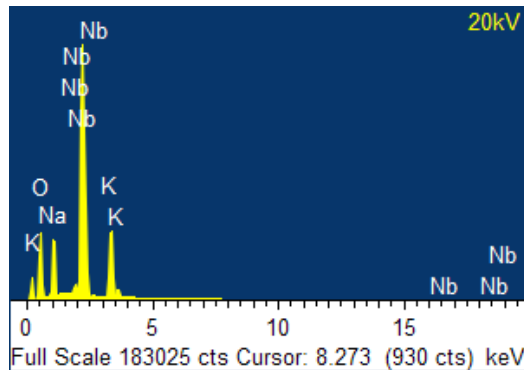
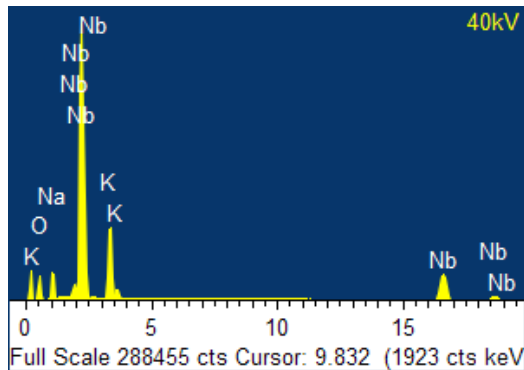
OUI, mais... seulement si les conditions sont identiques!!!

Quantification: intensité = concentration?



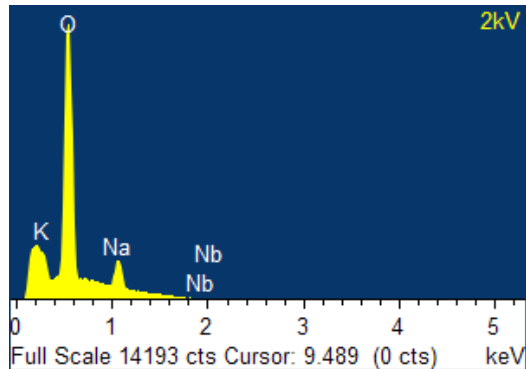
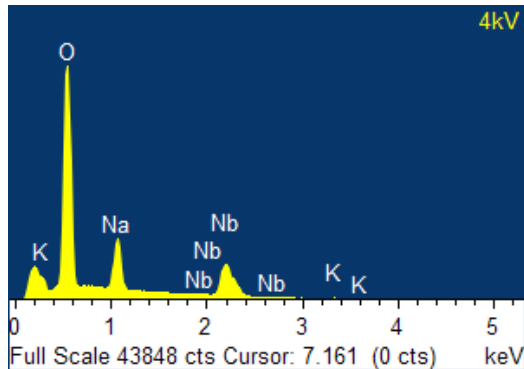
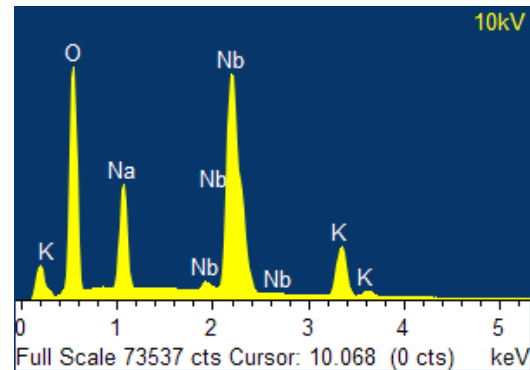
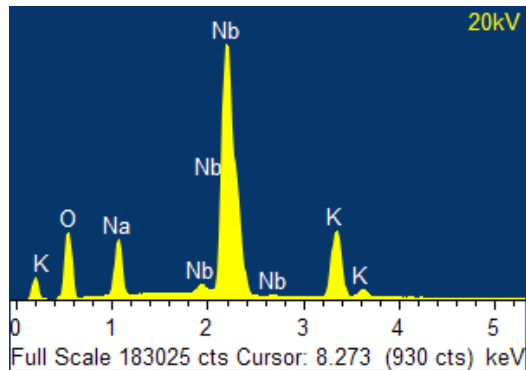
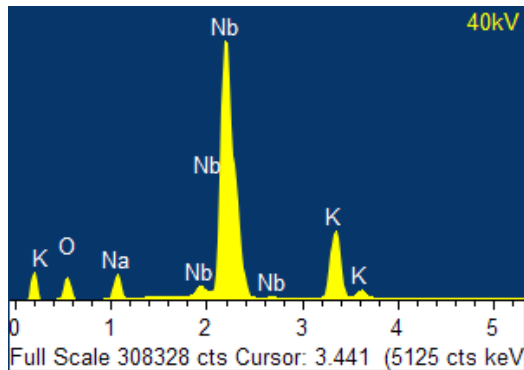
Plusieurs échantillon
différents?

Quantification: intensité \neq concentration!

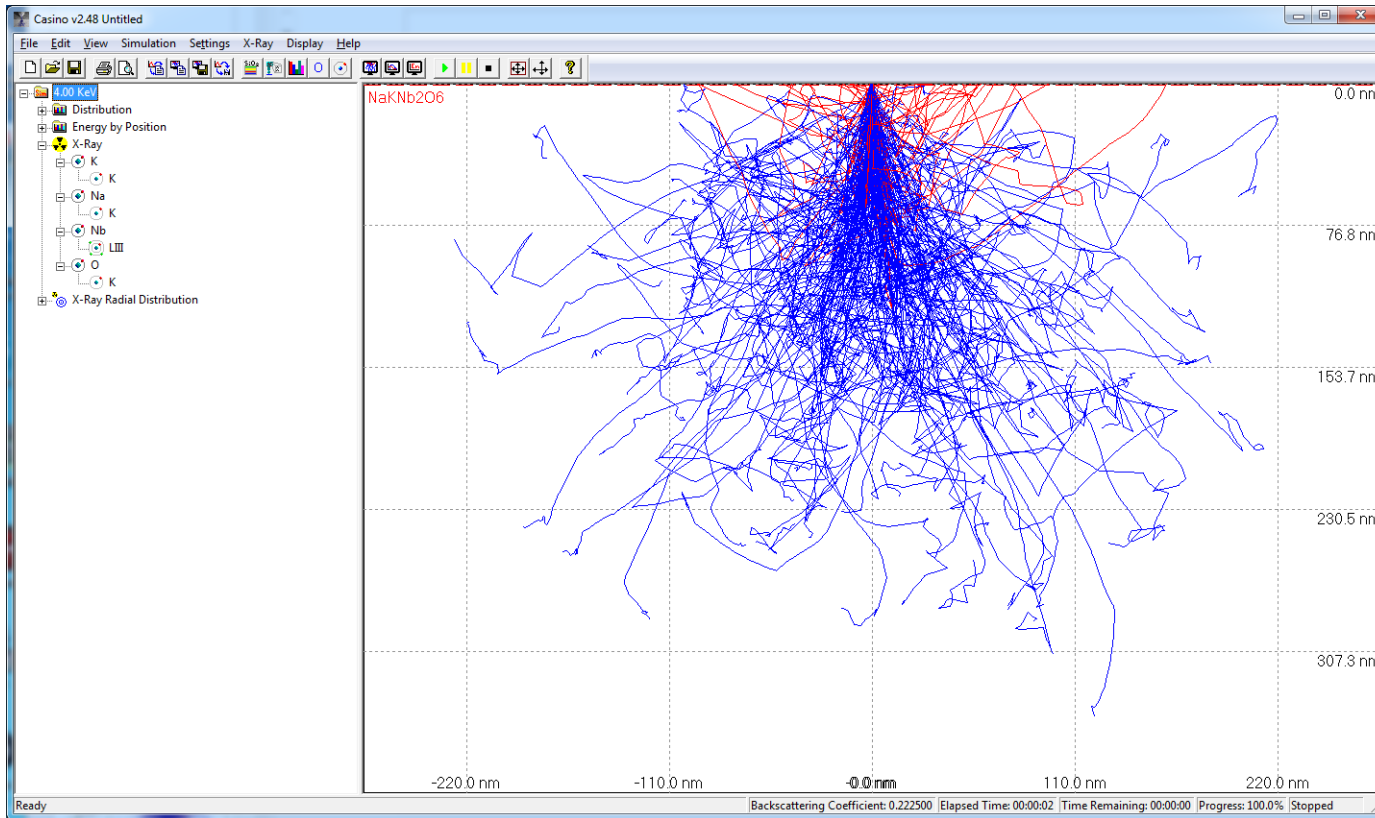


Même échantillon
Conditions différentes

Quantification: intensité \neq concentration!



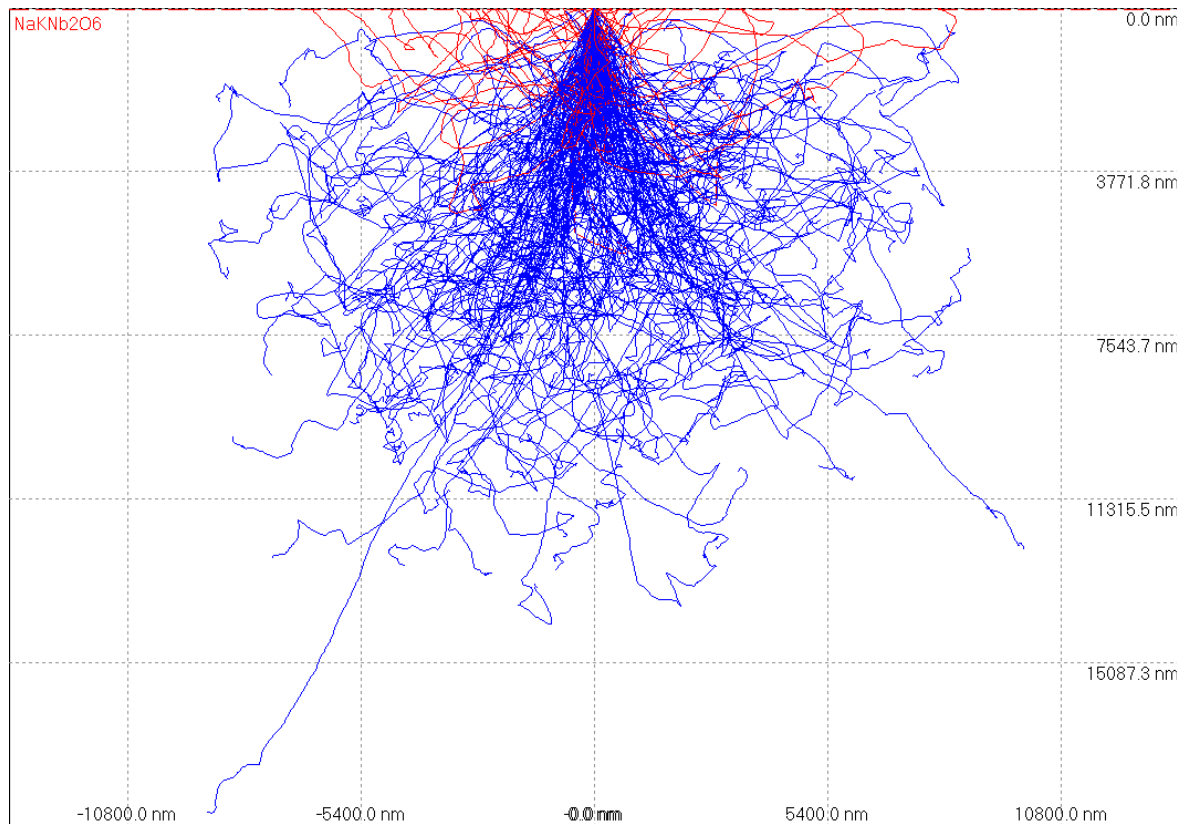
Même échantillon
Conditions différentes



40 kV

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

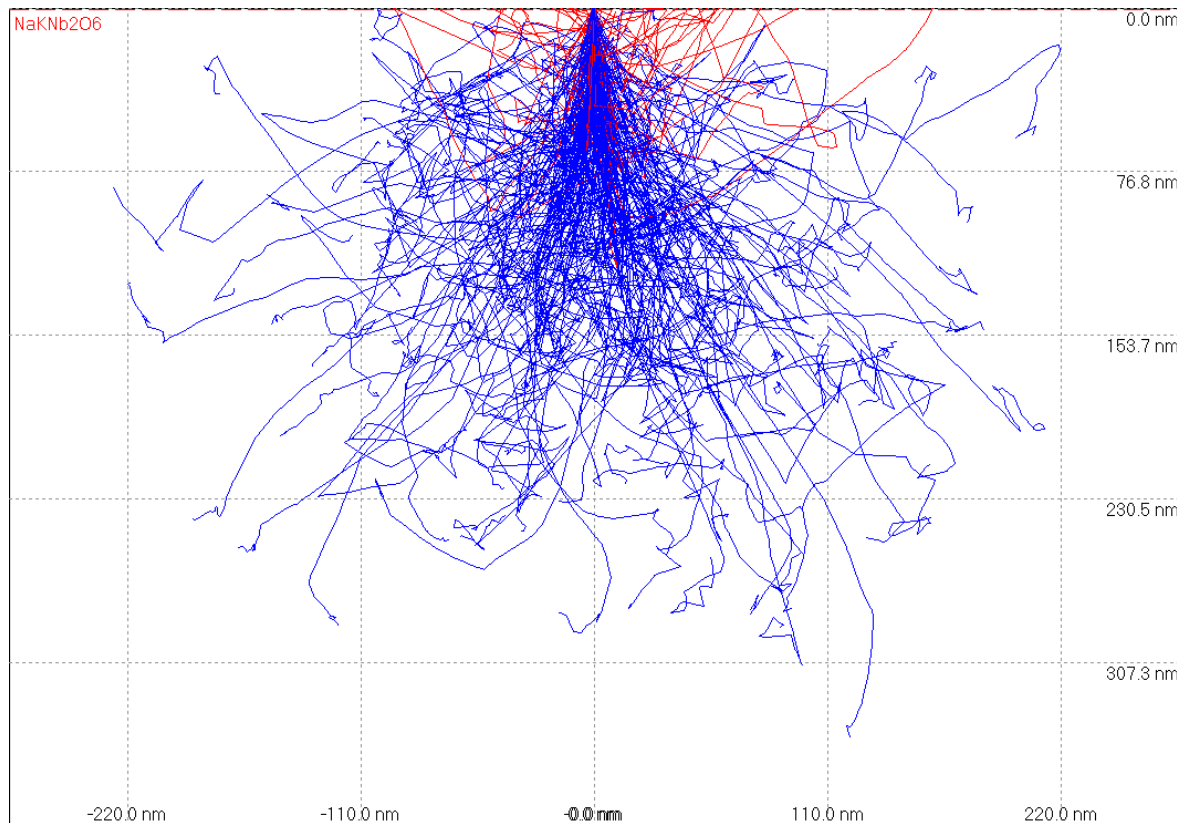
Chaque raie
est absorbée
différemment!!

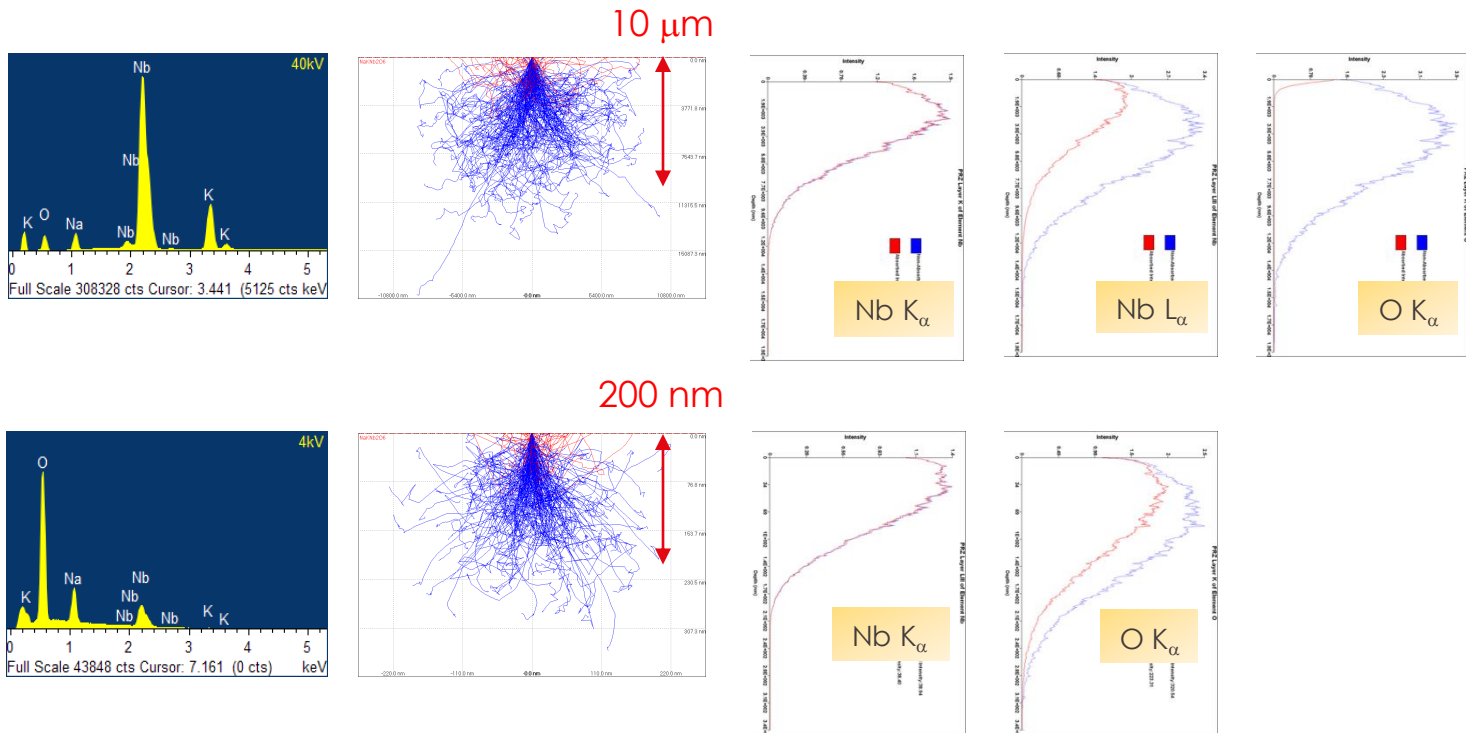


4 kV

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



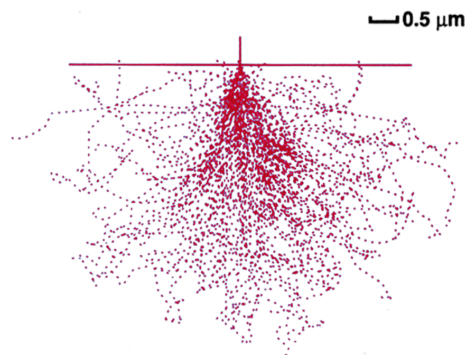
Il faut introduire des corrections!

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

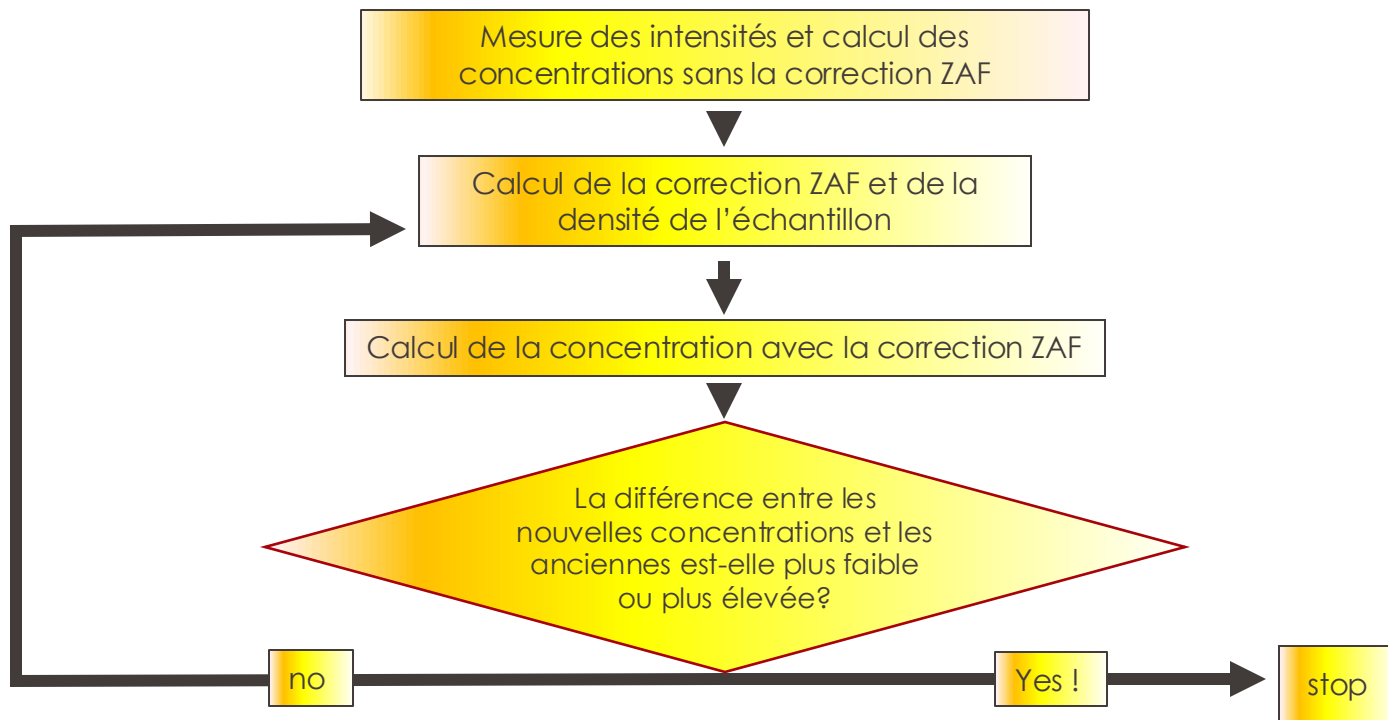


Matrice de correction

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

- **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



Quantification dans un SEM

- 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

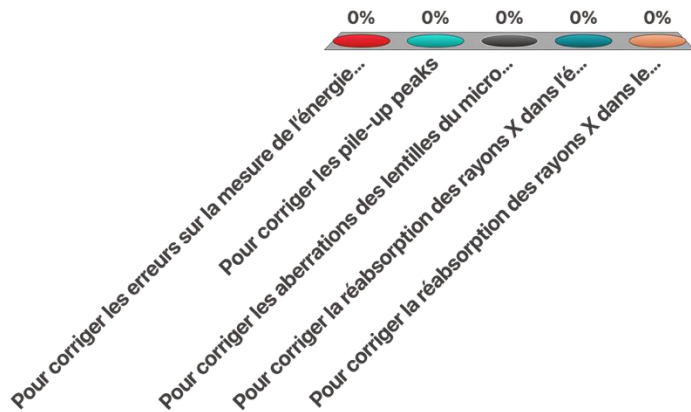
- Quantification sans standard
 - Possible avec une haute précision, mais il faut tester sur des échantillons de composition connue
 - La quantification des éléments légers est critique
 - La résolution spatiale dépend fortement de la tension d'accélération (HT) et de la densité de l'échantillon

Pourquoi faut-il introduire des facteurs de correction?

Sondage: responseware.eu

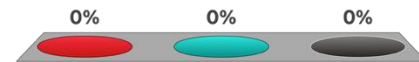
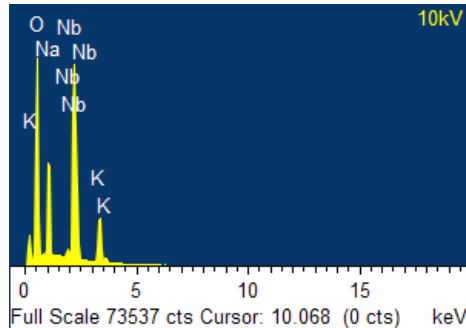
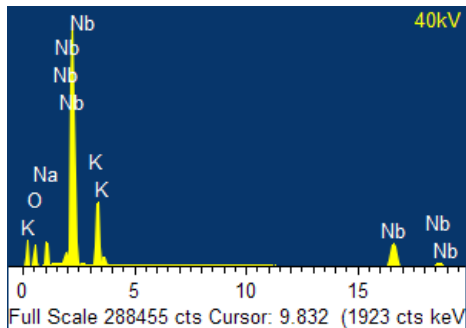
ID: intromicro

- 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



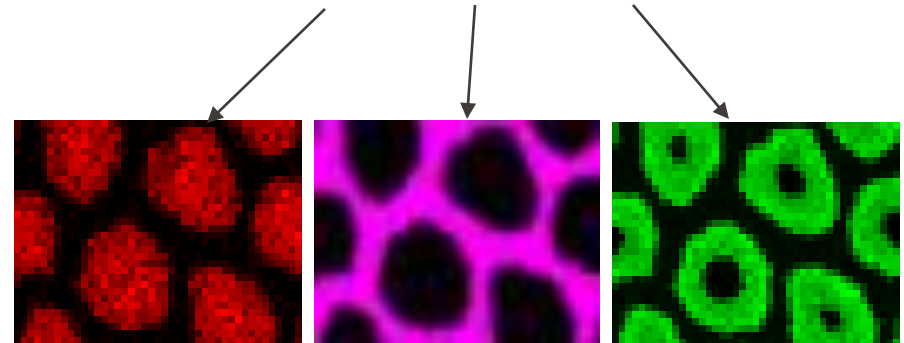
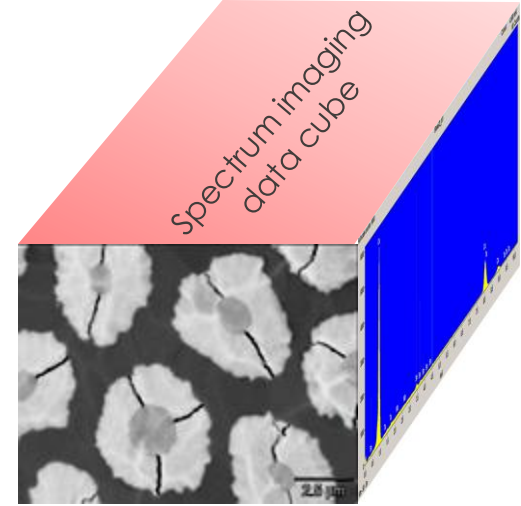
Non, il ne peut s'agir que d'une différence de réab...

Oui, cela pourrait être une couche moins riche en...

Oui, cela pourrait être une couche plus riche en O...

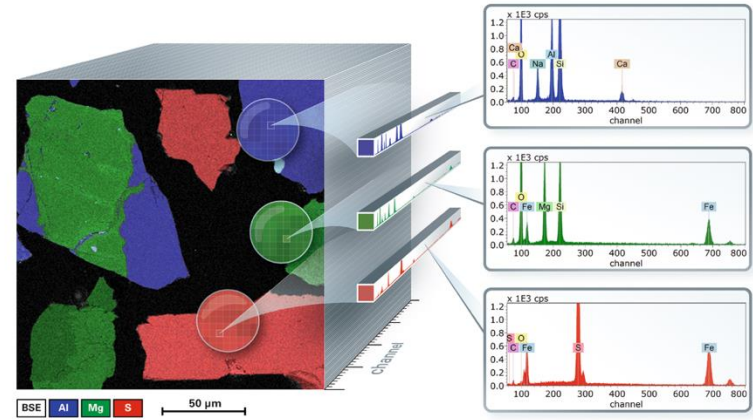
Cartographie EDS

- 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**



- Datacube
 - Un spectre complet est acquis pour chaque pixel de l'image
 - Les données sont enregistrées en 3D: x, y, E

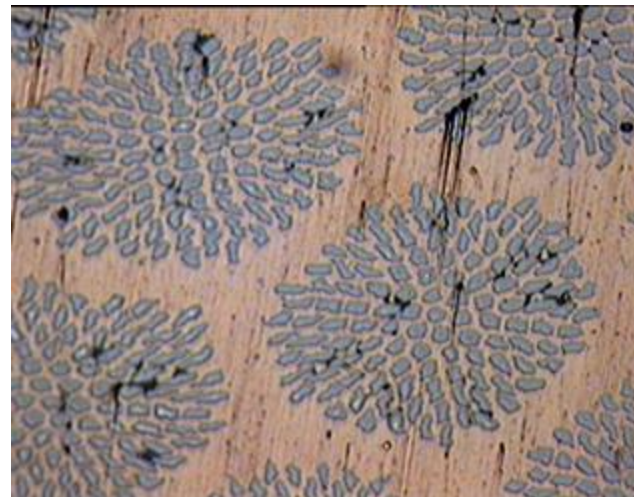
- Traitement après l'acquisition
 - Chaque spectre peut être analysé et quantifié
 - Pour chaque pixel, on attribue une concentration en un élément
 - Cela représente des **cartographies par élément**



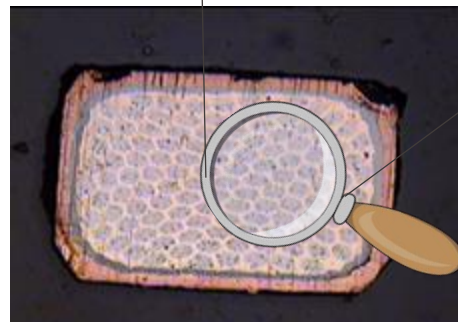
Câbles supraconducteurs: multifilament Nb_3Sn

- 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)

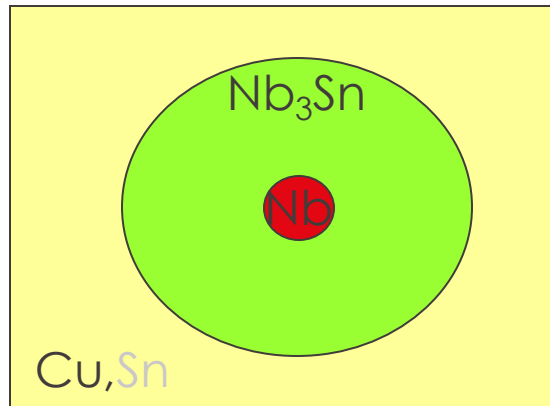
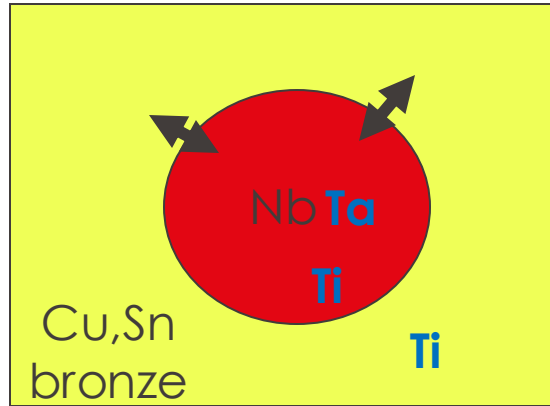
Câble type:
1 x 1.5 mm de coupe
121 x 121 filaments de Nb_3Sn
enrobés dans une matrice de bronze
(Cu/Sn)



NMR,
Large

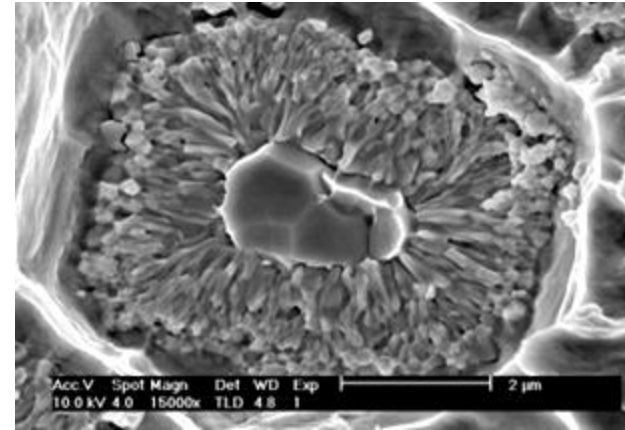


Fabrication: la "route du bronze"



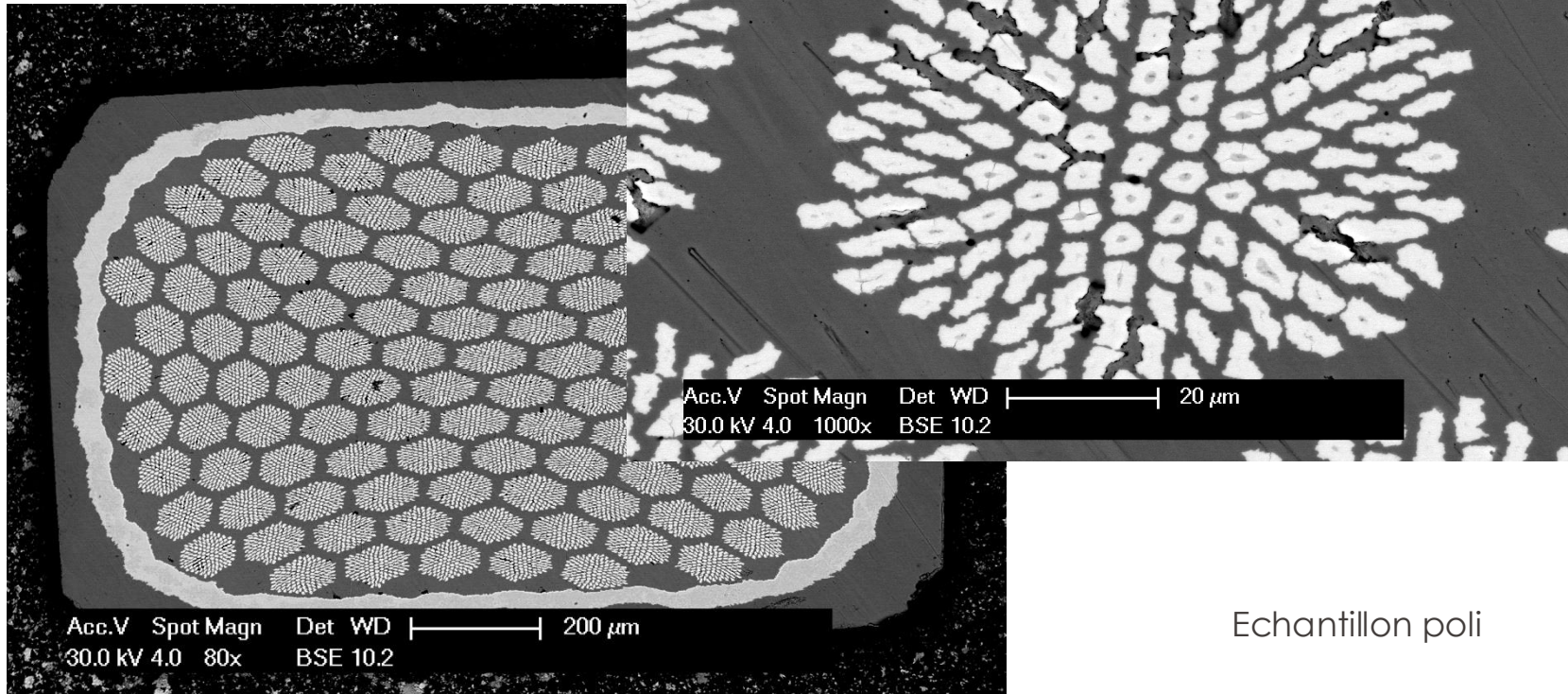
Traitement thermique

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

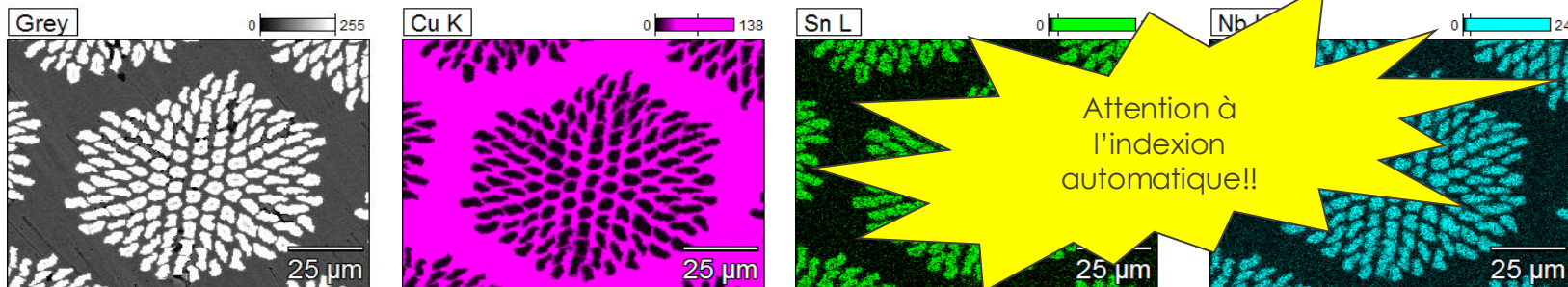


SEM: reacted filament

- Est-ce que la phase Nb_3Sn est homogène?
- Est-il possible de détecter le Cu et le Ti aux joints de grains ?



Cartographie élémentaire : distribution qualitative

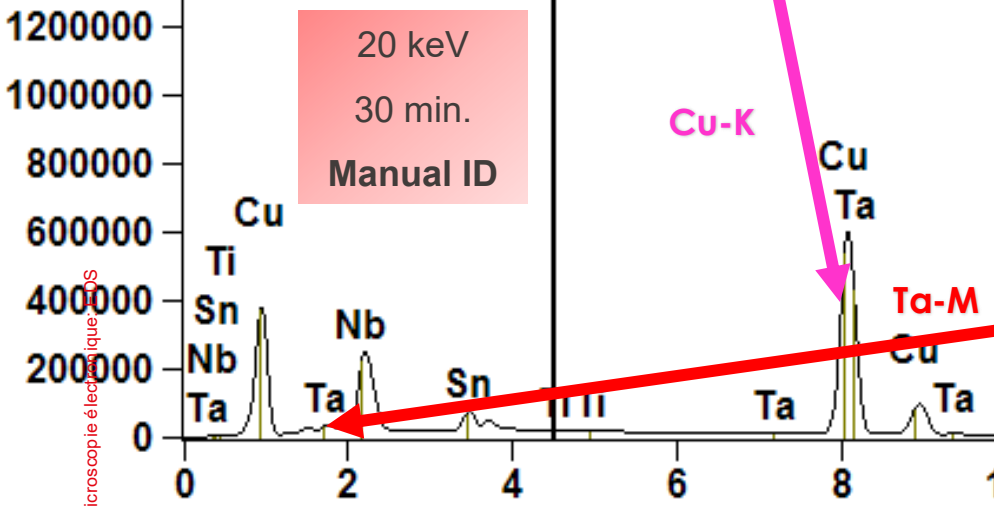
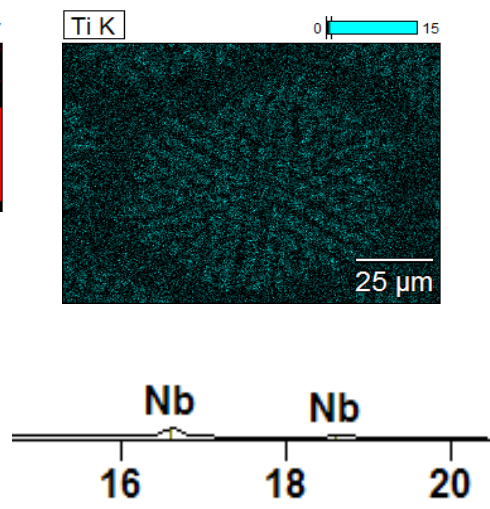
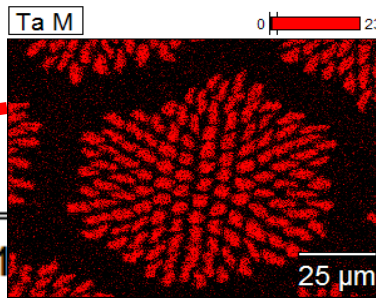
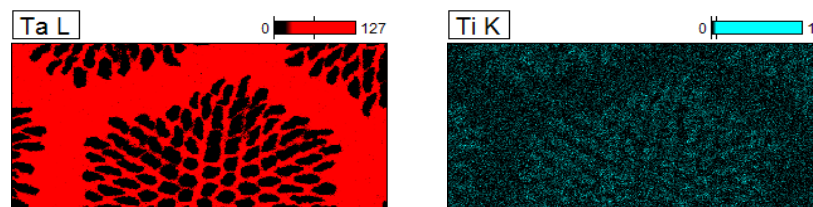


20 keV
30 min.
Manual ID

Cu-K

Cu
Ta

Ta-M
Cu

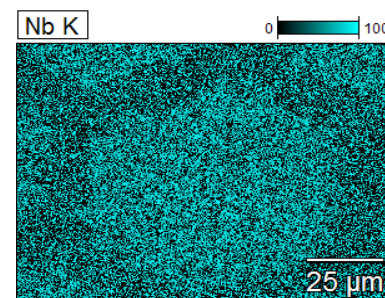
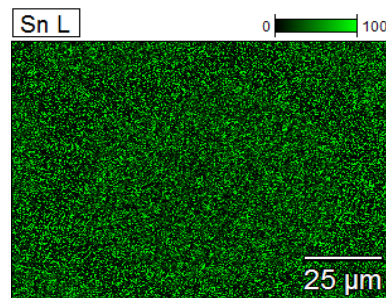
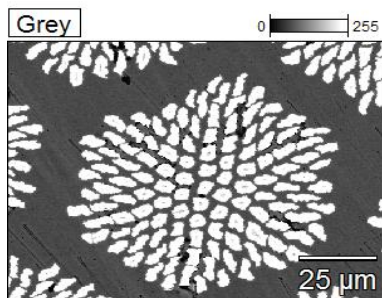


Microscopie électronique EDX

keV

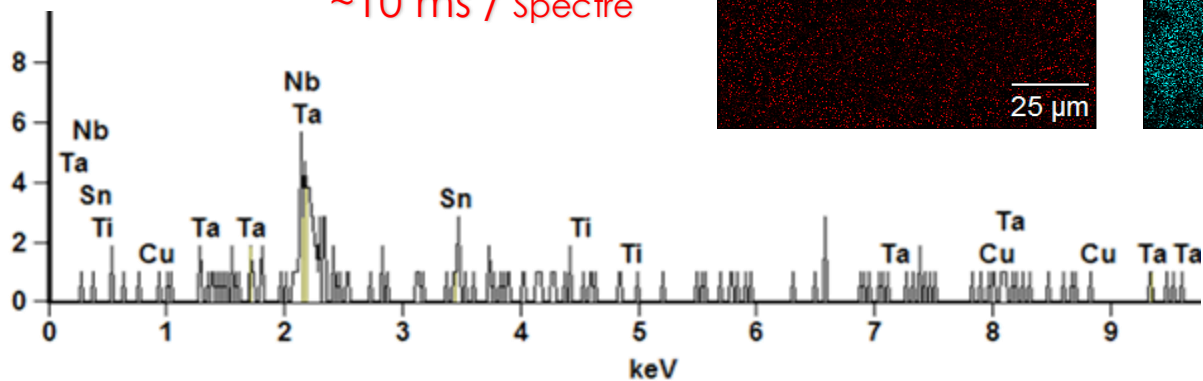
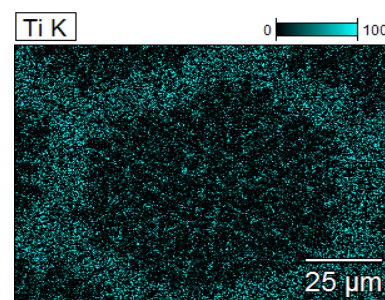
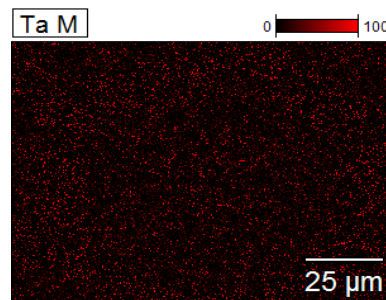
Attention à l'indexation automatique!!

Cartographie élémentaire : quantification

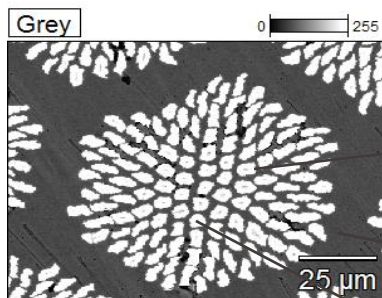


30min. / 512x384 points
de données

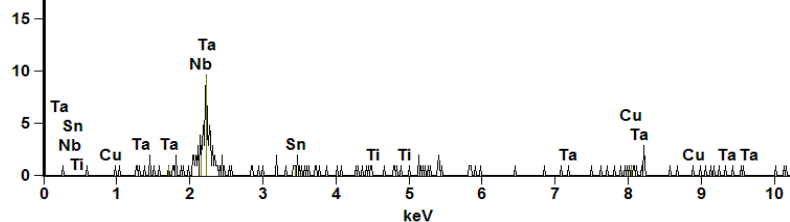
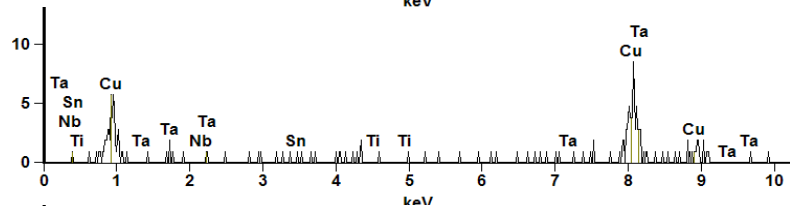
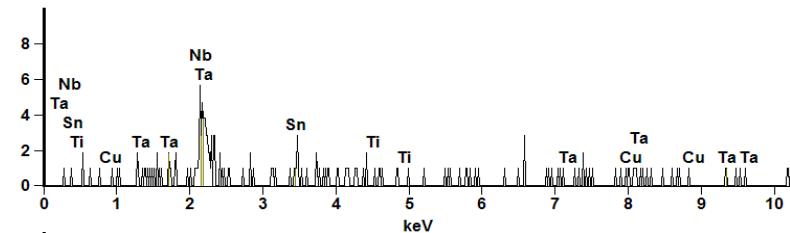
~10 ms / Spectre



Cartographie élémentaire : quantification

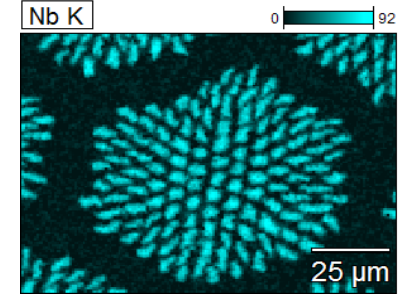
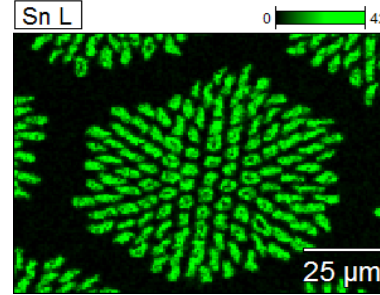
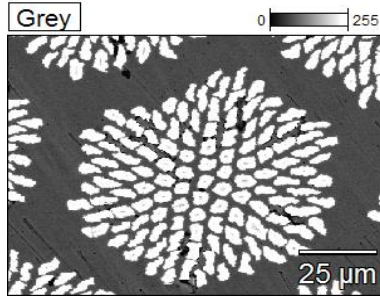


Element Line	Net Counts	ZAF	Weight %	Weight % Error	Atom %	Atom % Error
Ti K	0	1.584	0.00	--	0.00	+/- 0.00
Cu K	2	1.010	10.88	+/-38.08	18.46	+/-64.60
Nb K	1	0.963	25.20	+/-226.79	29.24	+/-263.16
Sn L	8	1.428	45.49	+/-39.80	41.32	+/-36.15
Ta M	2	1.679	18.43	+/-36.86	10.98	+/-21.96
Total			100.00		100.00	

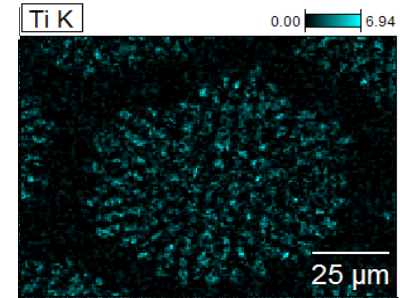
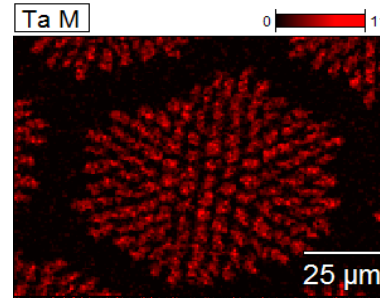


Est-ce vraiment de la "quantification" ?

Quantification: amélioration de la statistique



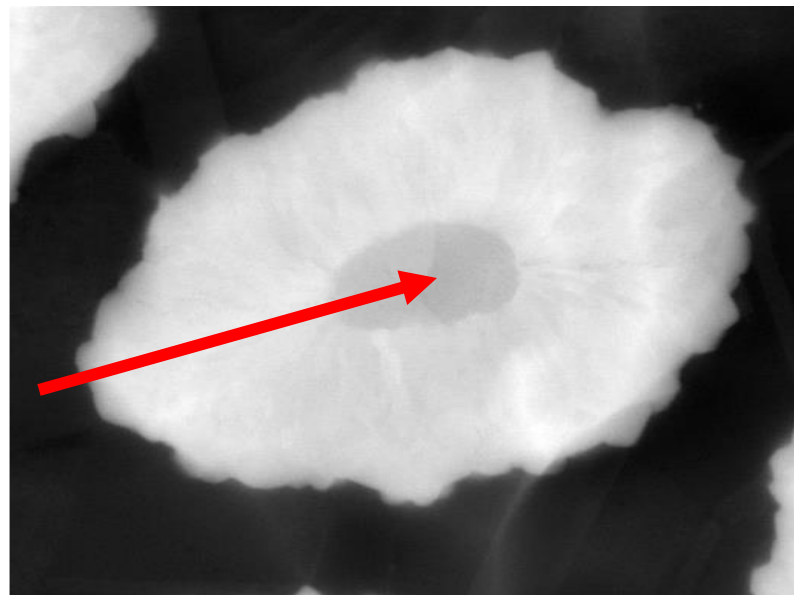
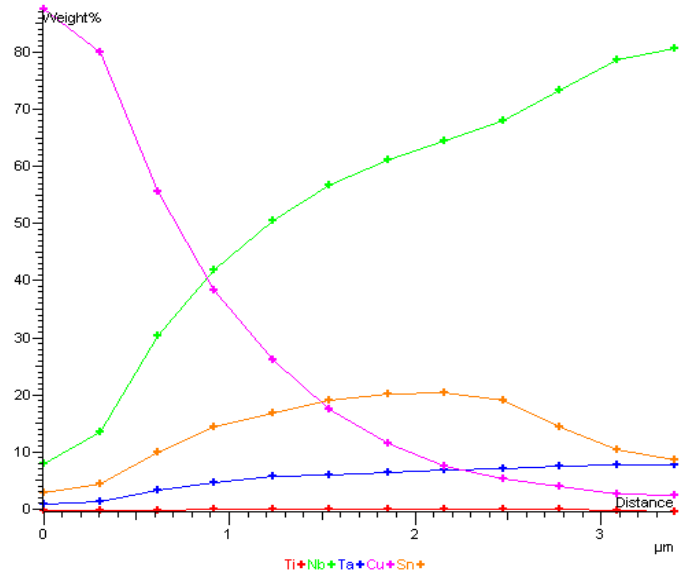
Element Line	Net Counts	ZAF	Weight %	Weight % Error	Atom %	Atom % Error
Ti K	36	1.584	2.14	+/- 0.95	4.42	+/- 1.97
Nb K	124	0.981	66.95	+/-30.24	71.27	+/-32.19
Sn L	305	1.722	25.87	+/- 3.48	21.56	+/- 2.90
Ta M	57	1.351	5.04	+/- 2.21	2.75	+/- 1.21
Total			100.00		100.00	



"Binning de 5x5 pixels" : meilleure statistique

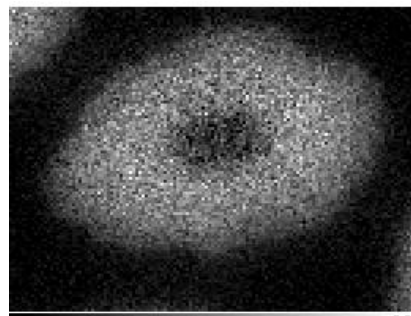
Moins d'erreur!

Résolution spatiale @ 30 kV



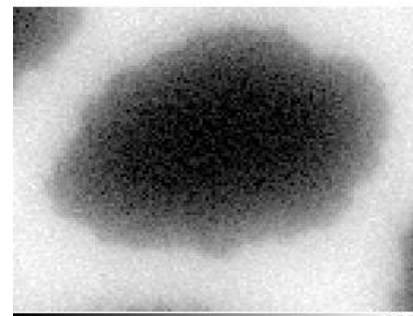
3μm

Electron Image 1



Sn_L_SERIES

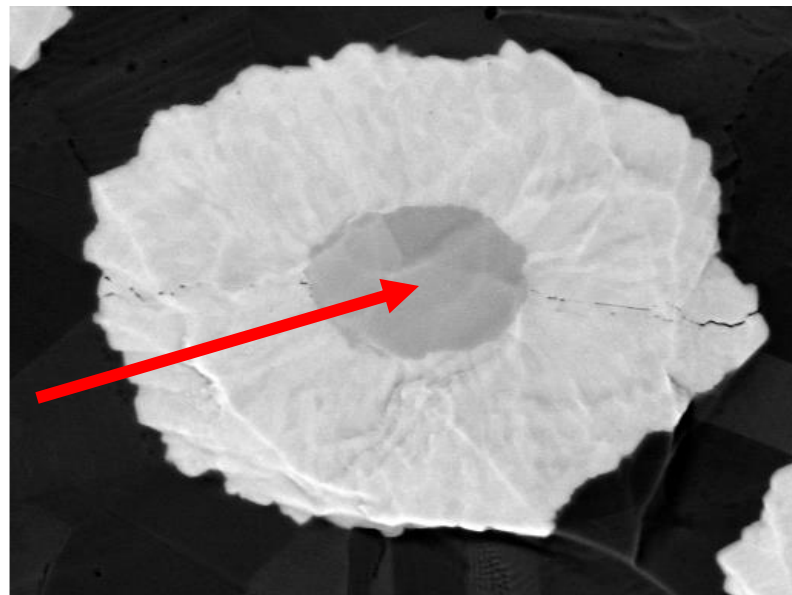
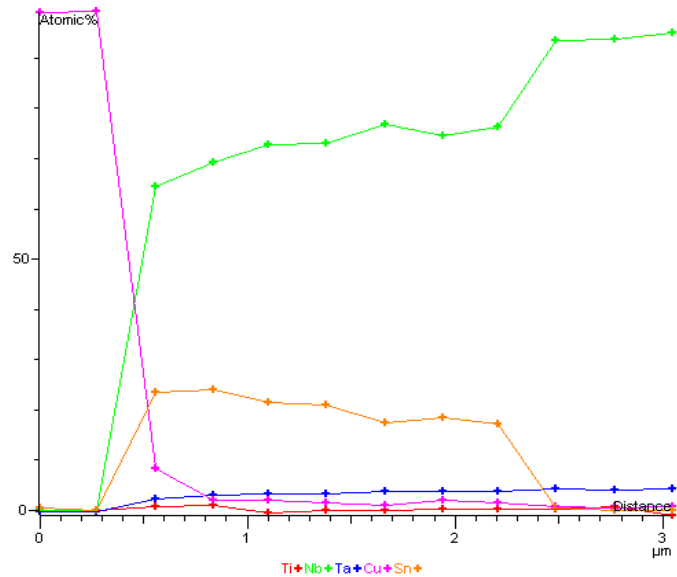
29



Cu_L_SERIES

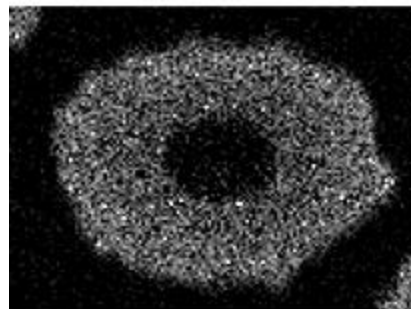
103

Résolution spatiale @ 7 kV



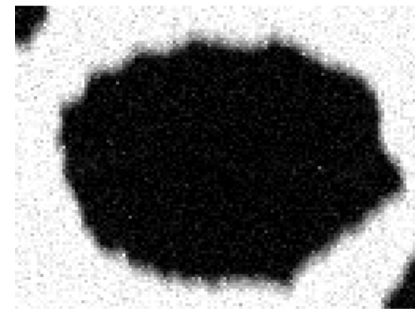
3 μm

Electron Image 1



Sn L_SERIES

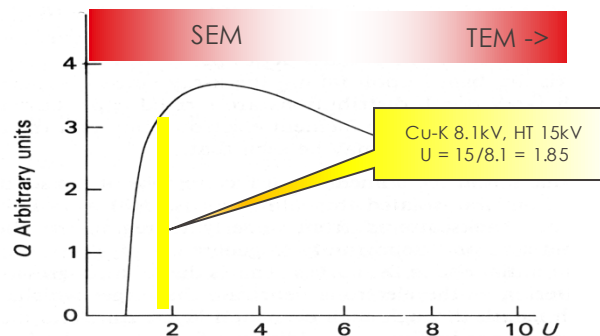
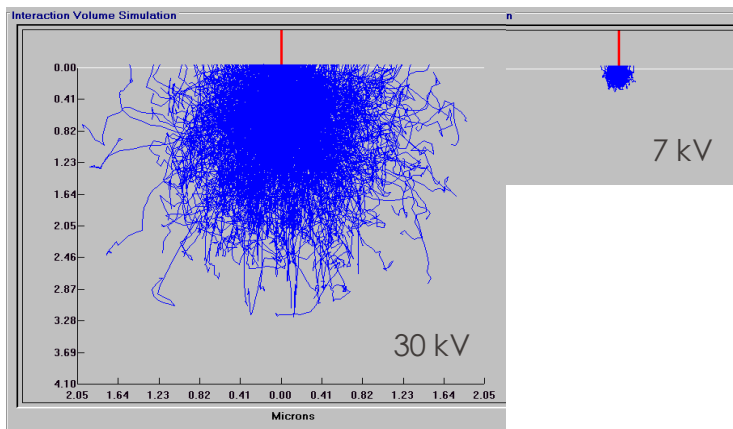
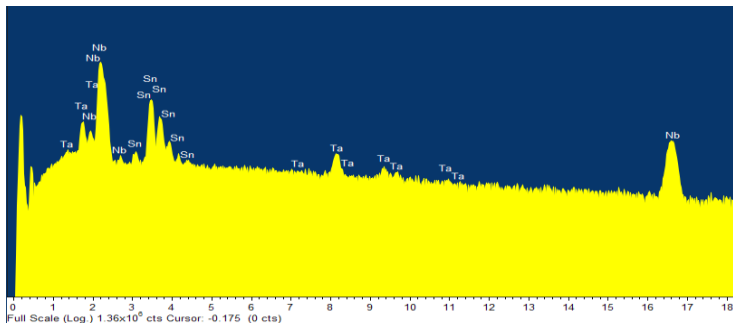
236



Cu L_SERIES

207

Tension et volume d'interaction

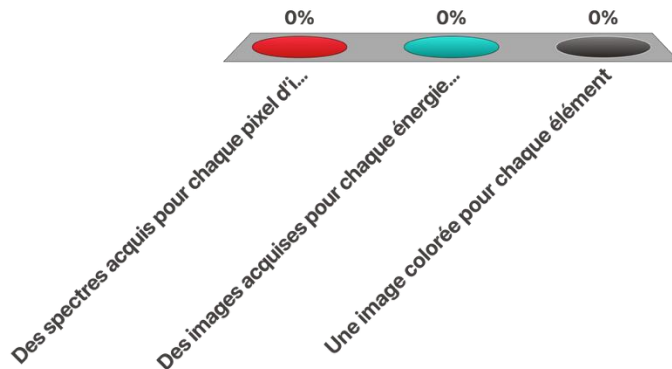


- Nb $K_{\alpha 1}$ 16,6 keV
- Ta $L_{\alpha 1}$ 8.14 keV
- Cu $K_{\alpha 1}$ 8.1 keV
- Sn $K_{\alpha 1}$ 25.2 keV
- Nb $L_{\alpha 1}$ 2.14 keV
- Ta $M_{\alpha 1}$ 1.71 keV
- Cu $L_{\alpha 1}$ 0.93 keV
- Sn $L_{\alpha 1}$ 3.44 keV

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 $U > 2$.

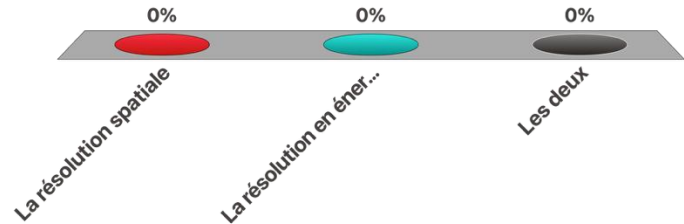
Qu'est-ce qu'un data cube en EDS?

- 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



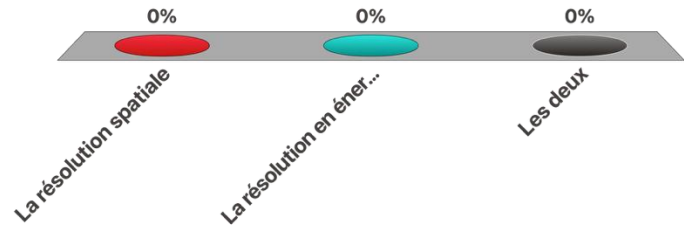
Dans un spectre EDS, quelle est la résolution la plus importante?

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

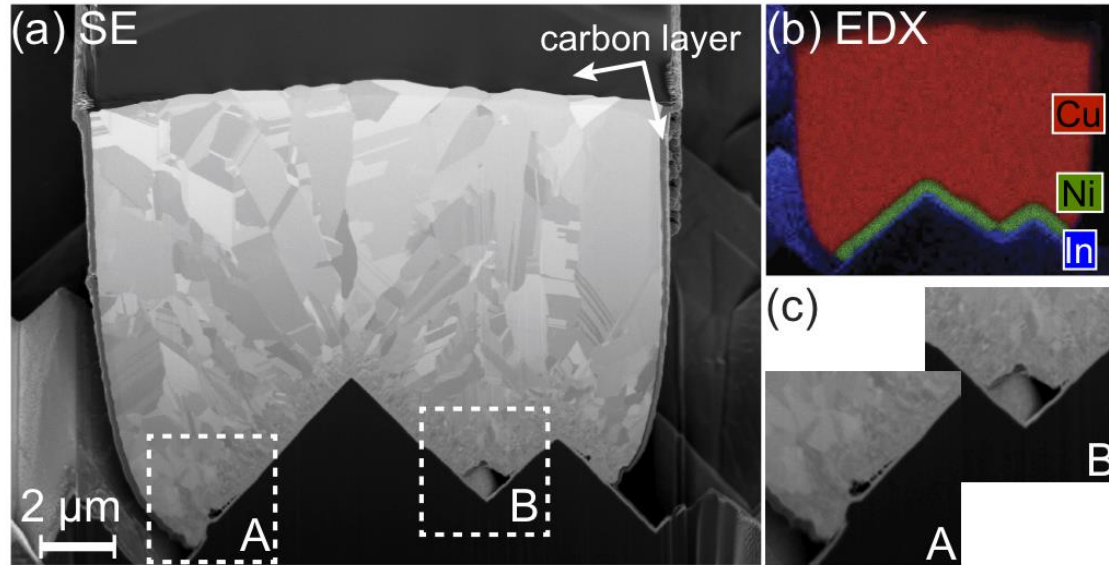


Lors d'une cartographie EDS, quelle est la résolution la plus importante?

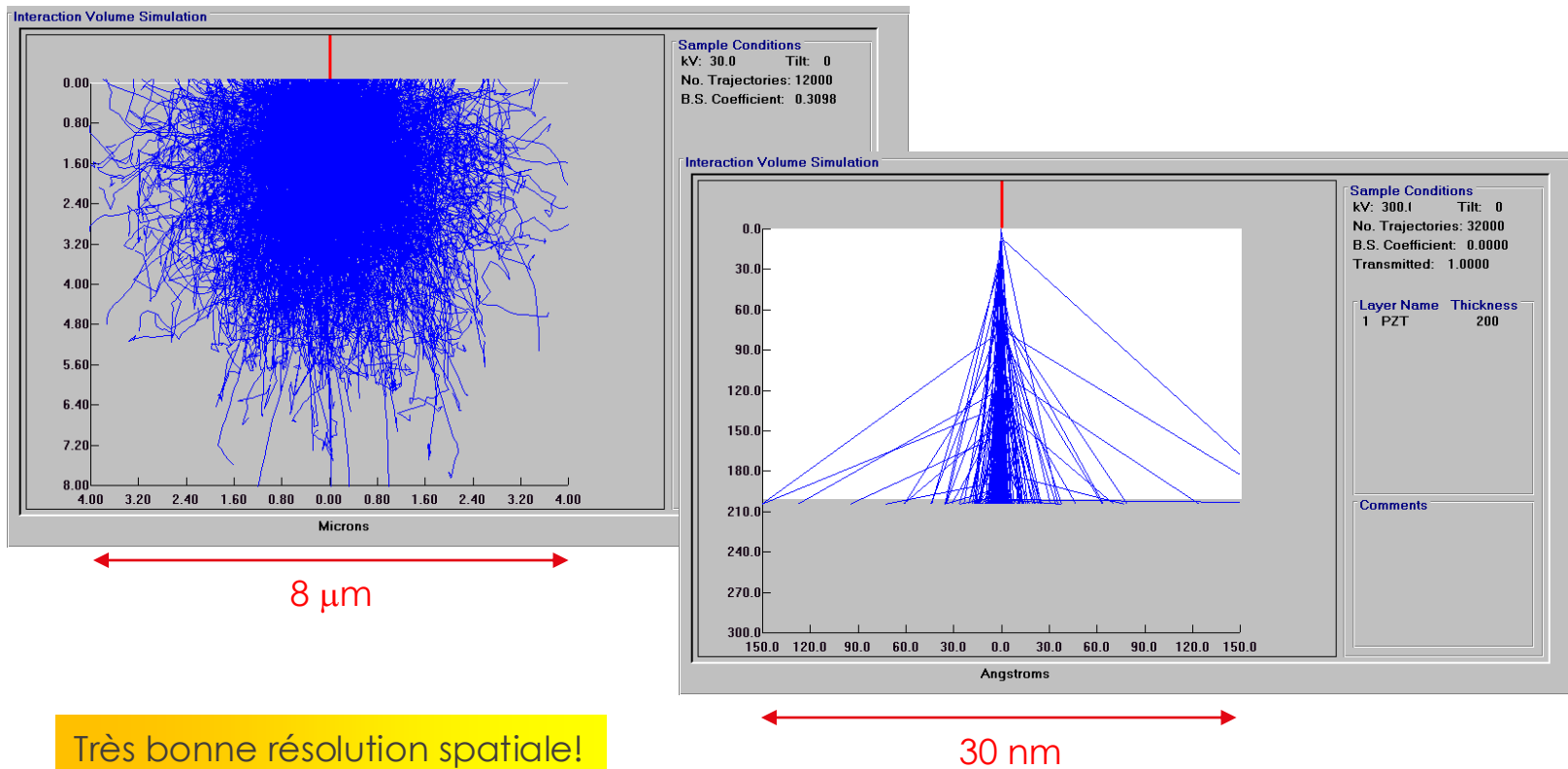
- A. La résolution spatiale
- B. La résolution en énergie
- C. Les deux



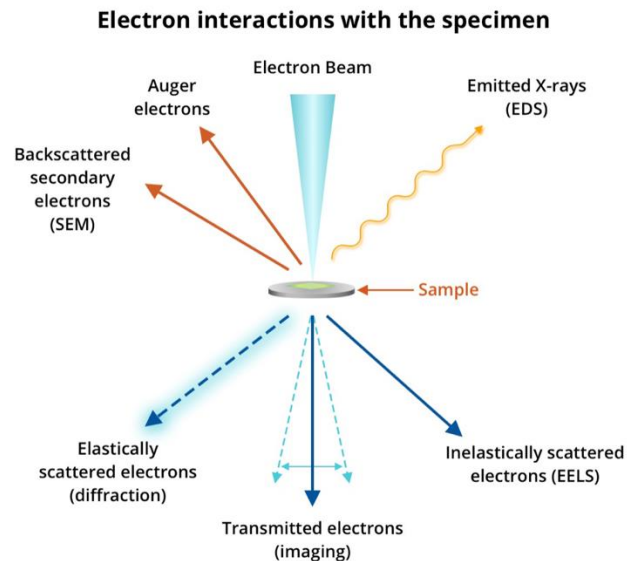
Métallisation d'une cellule solaire par plating



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



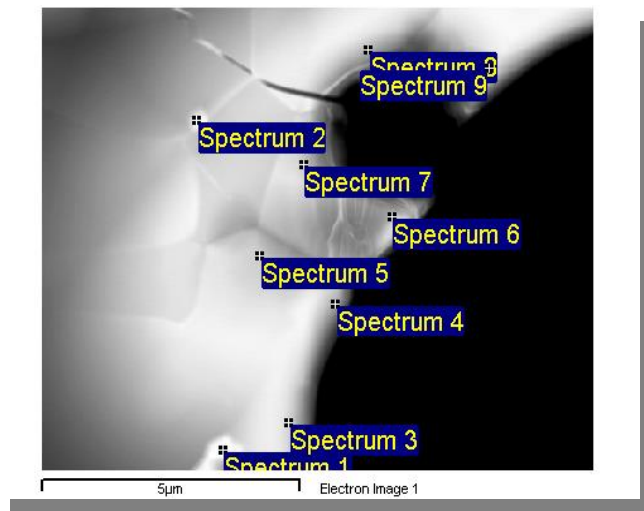
- Echantillon mince
 - Facteurs de correction très faibles (A et F peuvent être négligés)
- Très faible dispersion du faisceau incident
 - Haute résolution spatiale
 - De l'ordre de grandeur de la taille du faisceau: $\approx \text{nm}$
- Haute énergie: Artefacts!!



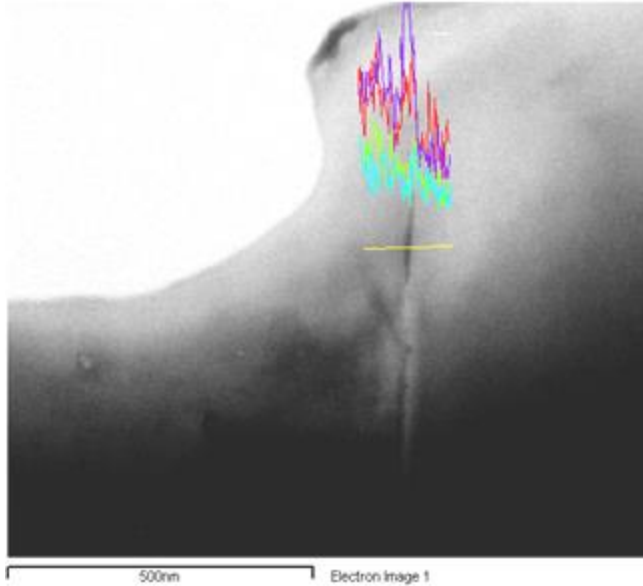
Processing option : Oxygen by stoichiometry (Normalised)

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	

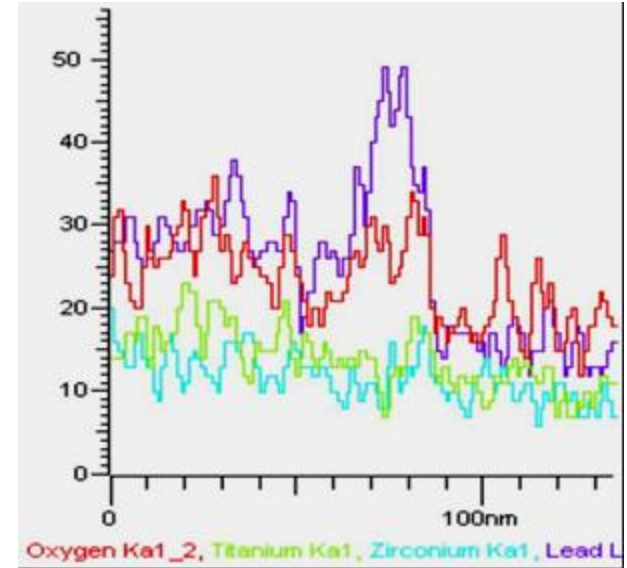
All results in Atomic Percent



La concentration mesurée n'est pas uniforme!



$\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$



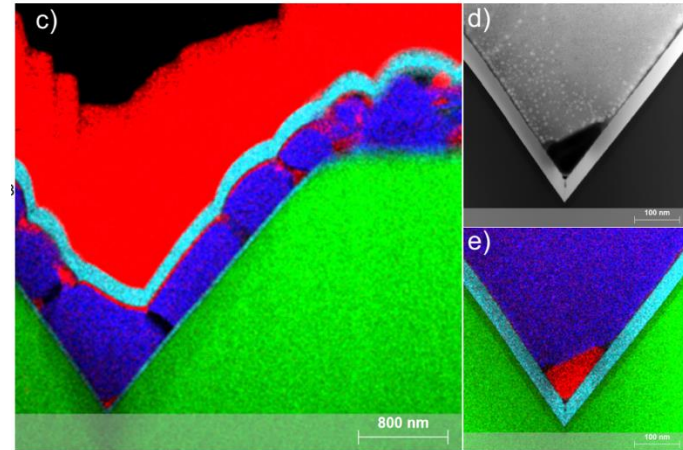
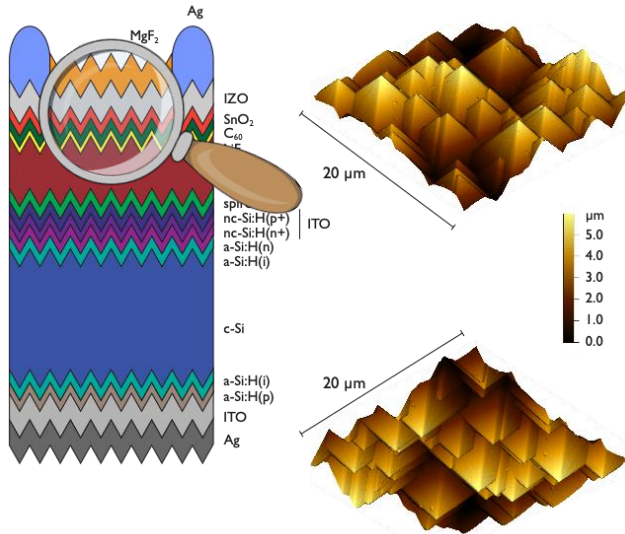
Variation d'épaisseur: résultats inhomogènes

Ségrégation aux joints de grain!

Cellule photovoltaïque tandem PK/Si

Problèmes de conformalité!

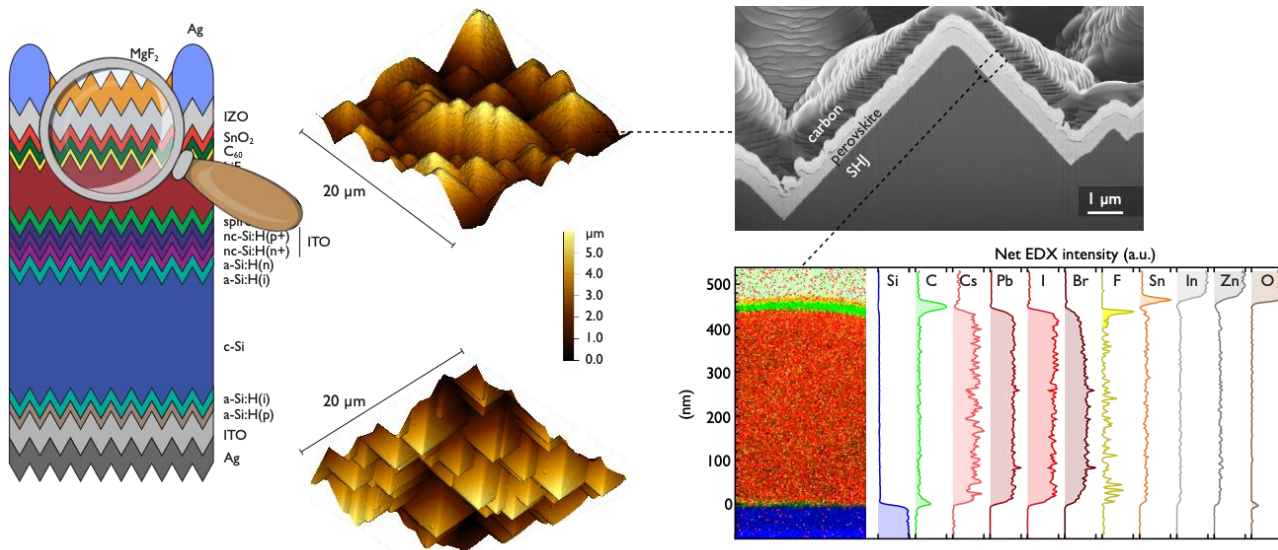
- Les perovskites (PK) sont fabriquées à l'aide d'un précurseur liquide
- Incompatible avec la texture pyramidale de la cellule silicium
- La texture est nécessaire pour un management de lumière optimal



Cellule photovoltaïque tandem PK/Si

EDS permet de voir les couches d'interface!

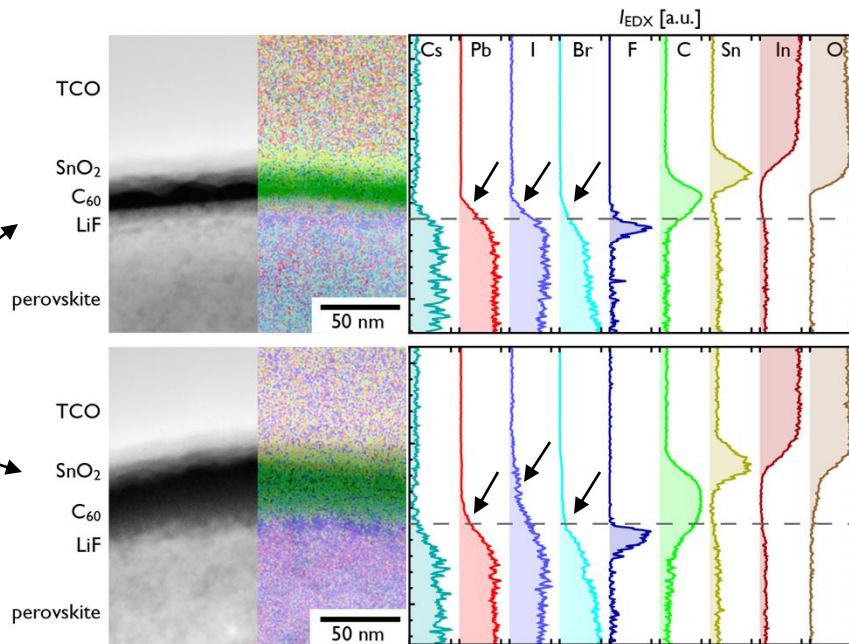
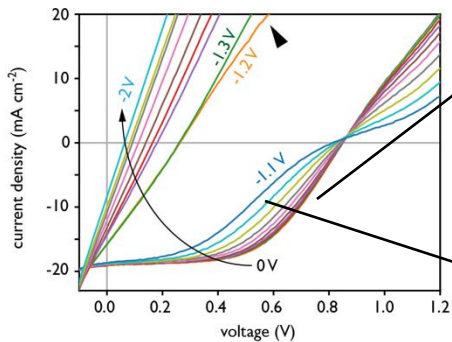
- Les perovskites (PK) sont fabriquées à l'aire d'un précurseur liquide
- Incompatible avec la texture pyramidale de la cellule silicium
- La texture est nécessaire pour un management de lumière optimal



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

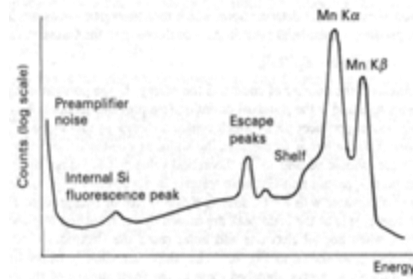


Fig. 4.9. Detector response for Mn K x-rays from ^{59}Fe source.

