

Résumé Microscopie du 09/10/2025

ANALYSE EDS

**EPFL**

**Jules Chauvin, Charline Delamotte**

## 1 Introduction

La spectroscopie EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) est une technique d'analyse chimique reposant sur la détection des rayons X caractéristiques émis lorsqu'un échantillon est bombardé par un faisceau d'électrons. Couplée à un SEM ou un TEM, elle permet l'identification et la quantification locale des éléments chimiques présents dans un échantillon.

**Principe général** Le faisceau d'électrons incident interagit avec les atomes de l'échantillon et induit l'émission de rayons X caractéristiques. Le détecteur EDS mesure l'énergie et l'intensité de ces rayons X afin de produire un spectre représentatif de la composition chimique locale.

## 2 Bases de l'EDS : Création des rayons X

**Question centrale : Comment sont créés ces rayons X ?** Lorsqu'un électron incident pénètre dans l'échantillon, il interagit avec les atomes via des collisions élastiques et inélastiques, pouvant conduire à l'émission de rayons X.

**Ionisation** Si l'énergie de l'électron incident est supérieure à l'énergie de liaison d'un électron atomique, celui-ci est éjecté, créant une vacance électronique. Un électron d'une couche supérieure vient alors combler cette lacune : c'est la **relaxation atomique**. La différence d'énergie entre les deux niveaux est émise sous forme de **rayon X caractéristique**, spécifique de l'élément considéré.

**Remarque :** La relaxation peut également se produire par **effet Auger**, où l'énergie libérée est transférée à un autre électron au lieu d'être émise sous forme de rayon X.

**Raies caractéristiques d'émission** Les différentes transitions possibles entre couches électroniques ( $K \rightarrow L$ ,  $L \rightarrow M$ , etc.) génèrent plusieurs raies caractéristiques. Chaque raie correspond à une transition électronique bien définie, ce qui permet l'identification élémentaire.

**Efficacité de génération des rayons X** L'efficacité de l'émission radiative dépend fortement du numéro atomique :

- $1 \leq Z \leq 31$  : relaxation majoritairement Auger (faible émission X).
- $Z > 31$  : relaxation principalement radiative (émission X dominante).

**Efficacité d'ionisation** Pour ioniser une couche profonde, l'énergie de l'électron incident doit vérifier :

$$U = \frac{E}{E_0} \geq 1$$

Une ionisation efficace est obtenue pour :

$$U \geq 2 \tag{1}$$

Cette condition garantit une production suffisante de rayons X caractéristiques.

**Loi de Moseley** Pour la couche K :

$$\nu_{RX} = 2,48 \cdot 10^{15} (Z - 1)^2$$

$$E_{RX} = h\nu_{RX}$$

Cette loi relie l'énergie des raies X au numéro atomique et permet de prédire les énergies attendues ainsi que la tension d'accélération optimale.

**Remarque :** L'identification fiable d'un élément nécessite l'observation cohérente de l'ensemble de ses raies caractéristiques.

**Différences**  $K_\alpha$ ,  $K_\beta$ ,  $K_{\alpha 1}$ ,  $K_{\alpha 2}$

- $K_\alpha$  : transition  $L \rightarrow K$ .
- $K_\beta$  : transition  $M \rightarrow K$ .

Les indices numériques correspondent aux sous-couches électroniques liées au couplage spin-orbite.

### 3 Détection des rayons X

**Question centrale : Comment sont détectés ces rayons X ?** Les rayons X émis par l'échantillon sont convertis en signaux électriques par un détecteur semi-conducteur.

**Détecteur EDS Si(Li)** Le détecteur EDS au silicium dopé au lithium fonctionne par absorption des photons X et création de paires électron-trou. Environ **3,8 eV** sont nécessaires pour créer une paire, et l'amplitude du signal électrique généré est proportionnelle à l'énergie du rayon X incident.

**Temps mort et temps d'analyse** Le détecteur ne peut pas traiter simultanément tous les photons incidents :

- **Temps mort** : fraction de temps durant laquelle aucun nouveau photon ne peut être enregistré.
- **Temps d'analyse** : temps effectif durant lequel les photons sont réellement comptabilisés.

**Spectres** Le spectre EDS représente l'énergie des rayons X détectés en fonction du nombre de photons comptés.

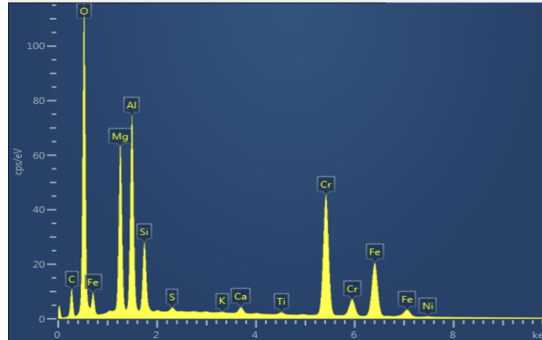


FIGURE 1 – Spectre typique obtenu lors d'une analyse EDS

**Artefacts spectraux** Des artefacts peuvent apparaître lorsque l'énergie d'un photon n'est pas entièrement détectée ou lorsque plusieurs photons sont traités simultanément :

- **Escape peak** :

$$E_{\text{escape}} = E_{\text{pic}} - 1,7 \text{ keV}$$

- **Pile-up peak** :

$$E_{\text{pile-up}} = 2E_{\text{pic}}$$

**Bruit continu : Bremsstrahlung** Le Bremsstrahlung est dû au ralentissement des électrons incidents dans le champ électrique des noyaux, générant un fond continu dans le spectre.

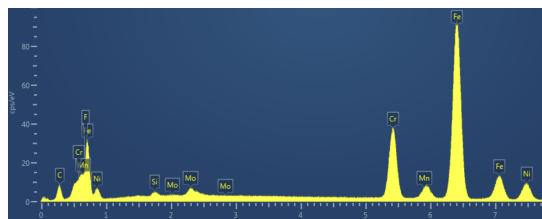


FIGURE 2 – Fond continu de Bremsstrahlung dans un spectre EDS

### 4 Quantification des rayons X

**Principe** La quantification vise à relier les intensités mesurées des raies X aux concentrations réelles des éléments présents :

$$\frac{c_i}{c_{\text{std}}} = \frac{I_i}{I_{\text{std}}} \cdot k_i \quad (2)$$

L'intensité mesurée n'est pas directement proportionnelle à la concentration sans corrections physiques.

**Simulations Monte-Carlo** Les simulations Monte-Carlo permettent de modéliser la trajectoire des électrons dans la matière, d'estimer le volume d'interaction et de comprendre les phénomènes influençant la quantification.

**Corrections ZAF** Les corrections ZAF permettent de corriger les effets physiques :

- **Z** : interaction électron–matière (numéro atomique).
- **A** : absorption interne des rayons X.
- **F** : fluorescence secondaire.

$$\frac{c_i}{c_i^{\text{std}}} = \frac{I_i}{I_i^{\text{std}}} \times Z \times A \times F \quad (3)$$

### Procédure de quantification

1. Mesure des intensités brutes.
2. Application des corrections ZAF.
3. Recalcul des concentrations.
4. Itération jusqu'à convergence.

**Résolution spatiale en EDS** La résolution spatiale correspond à la plus petite zone analysable chimiquement. Elle dépend principalement de la tension d'accélération, de la densité du matériau et du volume d'interaction des électrons.

**EDS en TEM** En TEM, l'échantillon très mince limite l'absorption et la fluorescence, simplifiant la quantification. La faible diffusion du faisceau permet d'atteindre une résolution spatiale nanométrique, adaptée à l'analyse de structures localisées.