



CAZAC 2012 - Ecole Polytechnique de Lausanne

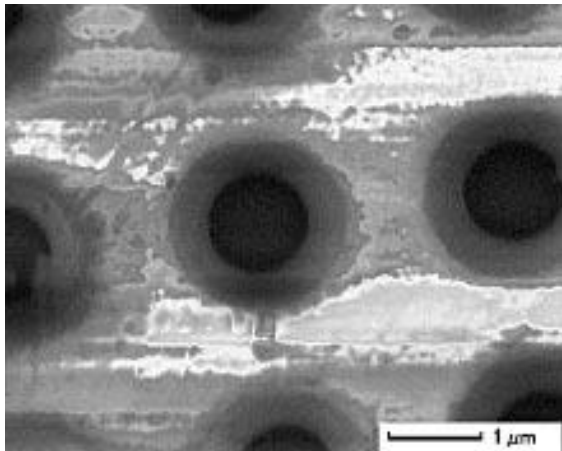
***MICROANALYSE X QUANTITATIVE
SUBMICRONIQUE (« NANOANALYSE »)
QUE PEUT-ON EN ATTENDRE ?
LIMITES ET PERFORMANCES***

**Jacky RUSTE
GN-MEBA, Microscopie Icaunaise**

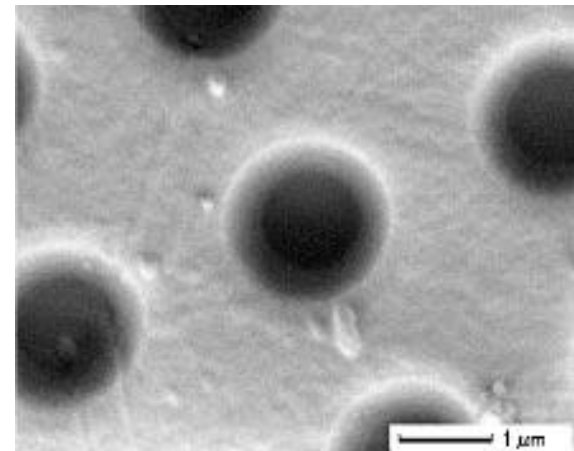
Le développement dans les années 90 de nouveaux MEB « haute résolution » utilisant des canons « FEG » à émission Schottky et dotés de nouvelles colonnes, offrent des caractéristiques très intéressantes :

1 – Très haute résolution en imagerie grâce à un très faible diamètre de sonde (de l'ordre du nm)

**2 – de très bonnes performances à faible tension (< 1kV) :
*suppression des effets de charges***

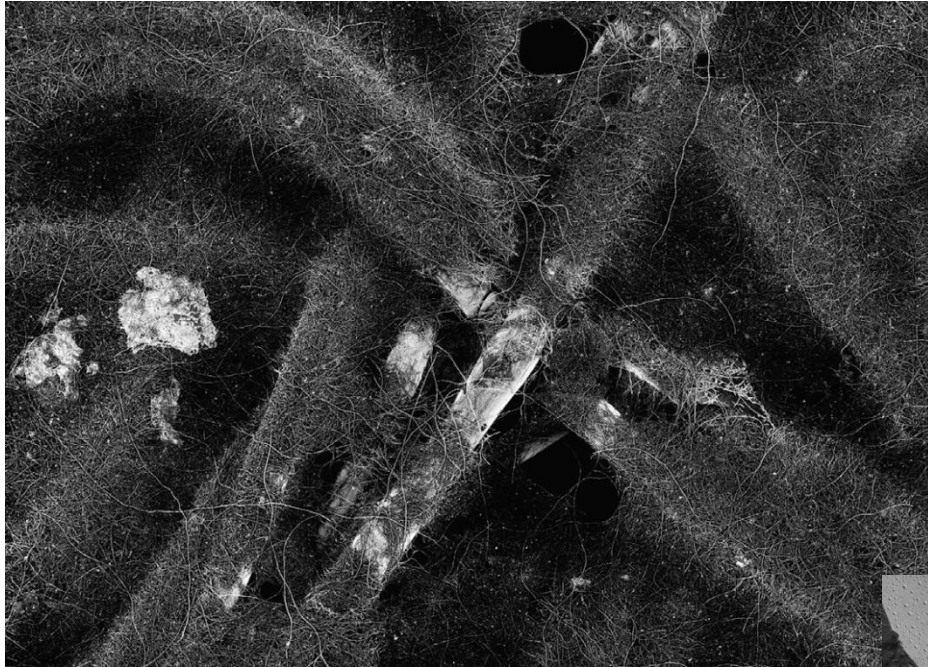


1 kV : effets de charges



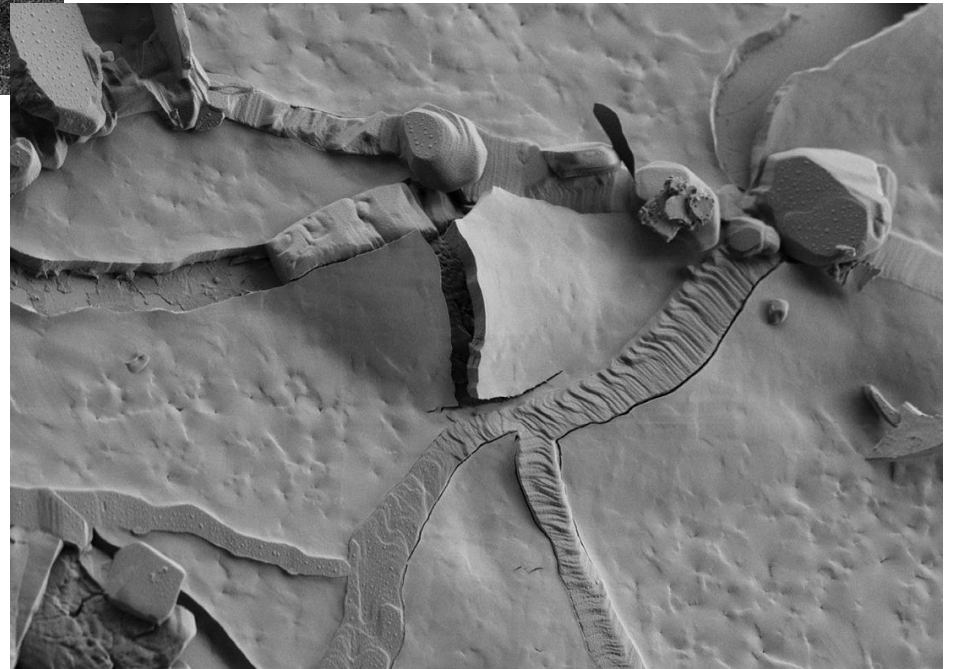
***0,1 kV : plus d'effets
de charges***

mais aussi une vision plus détaillée de l'extrême surface...

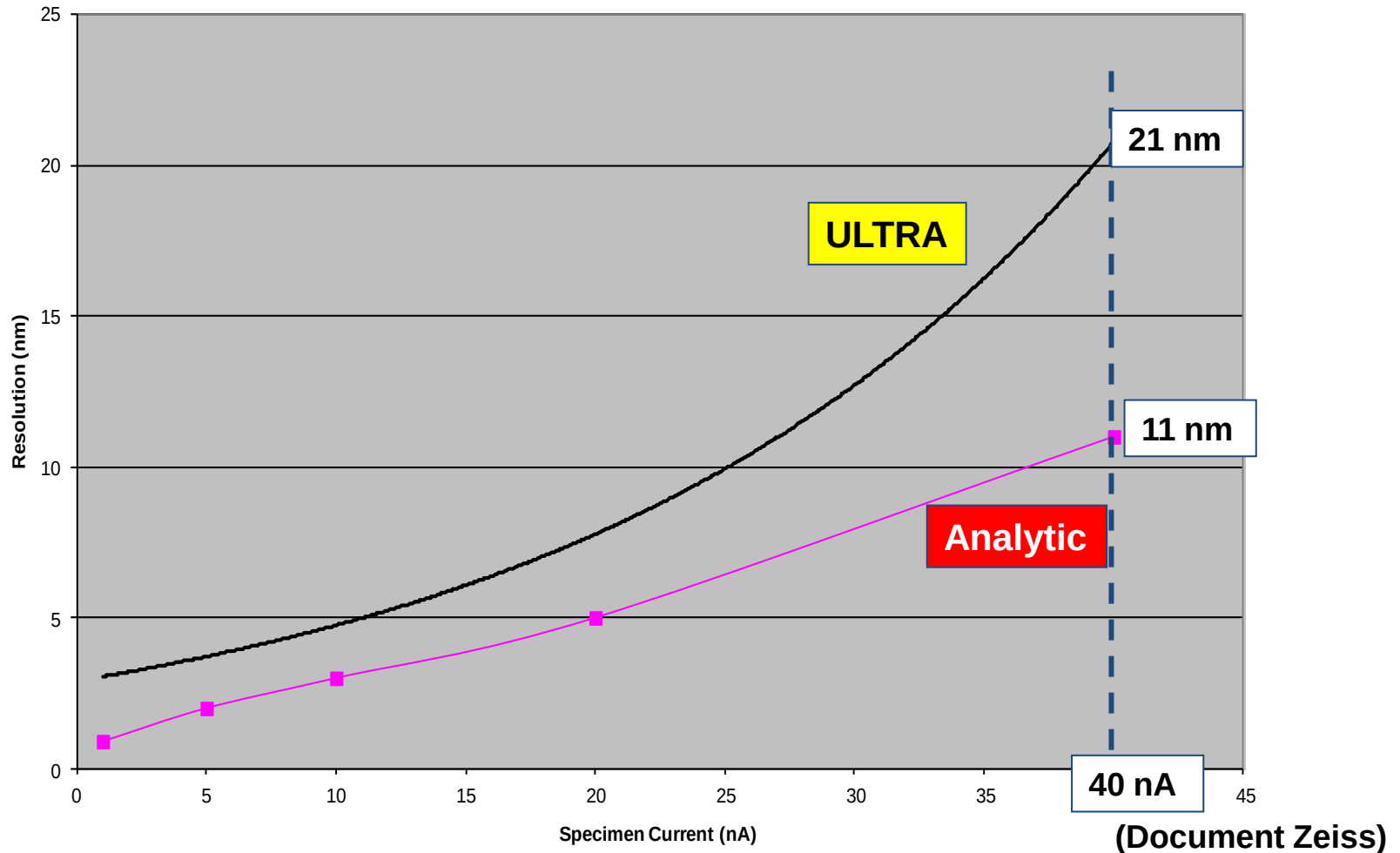


nanotubes de carbones
30 V – 250 pA
@Zeiss

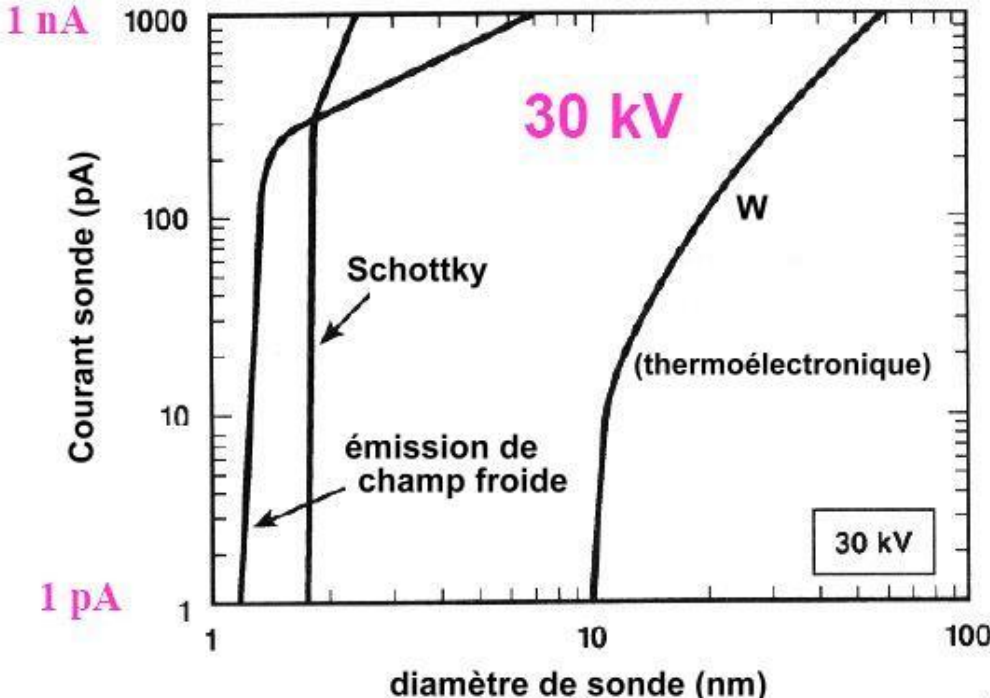
dépôt de silice
30 V – 250 pA
@Zeiss



3 – mais permettent aussi d'obtenir des courants sondes élevés (jusqu'à 300 nA) tout en maintenant des performances élevées en résolution...



En particulier et contrairement aux autres sources électroniques, ces performances sont conservées même pour des intensités élevées...



Comparaison à 30 kV de la variation du diamètre de sonde en fonction de l'intensité électronique.

Au-delà de 200pA, le diamètre de sonde en FEG croît brutalement.

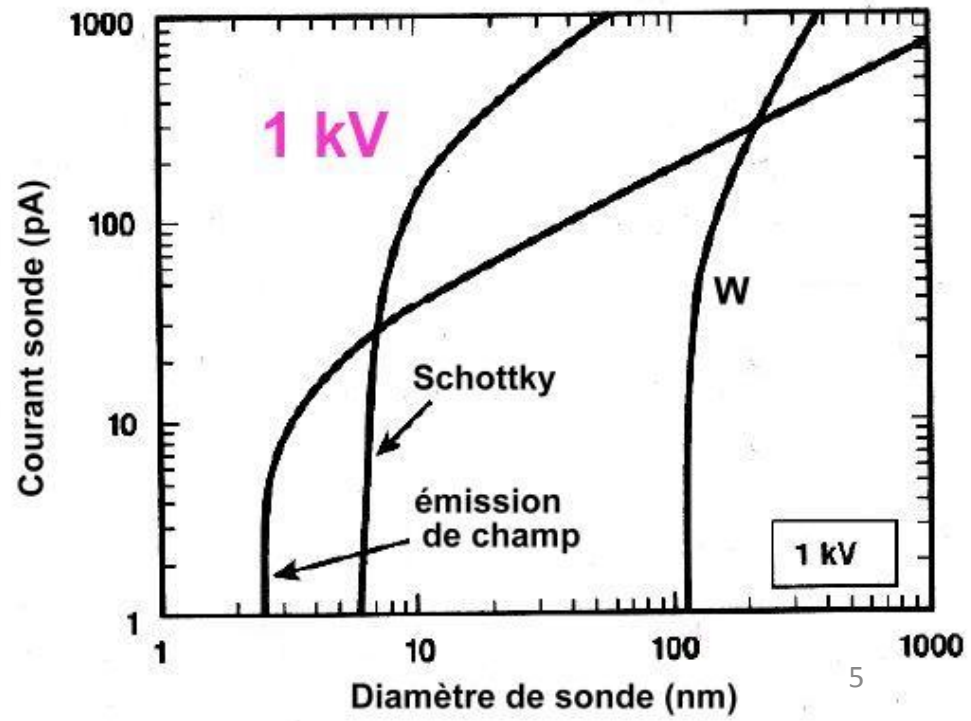
A basse tension, le canon W devient extrêmement médiocre alors que les émissions Schottky et FEG restent à un niveau acceptable à faible courant.

A partir de quelques dizaines de pA, le canon FEG voit ses performances diminuer rapidement et devient au-delà de quelques centaines de pA plus médiocre que le W !

3 configurations :

Filament de W + lentille conique :	Cs = 20 mm, Cc = 10 mm
Cathode Schottky + lentille Snorkel :	Cs = 3,2 mm, Cc = 2,7 mm
Cathode froide + lentille à immersion :	Cs = 2 mm, Cc = 1,8 mm

Méthode Kenray et Cliff (1984)



Pour la suite...

I – Notions de résolutions spatiales

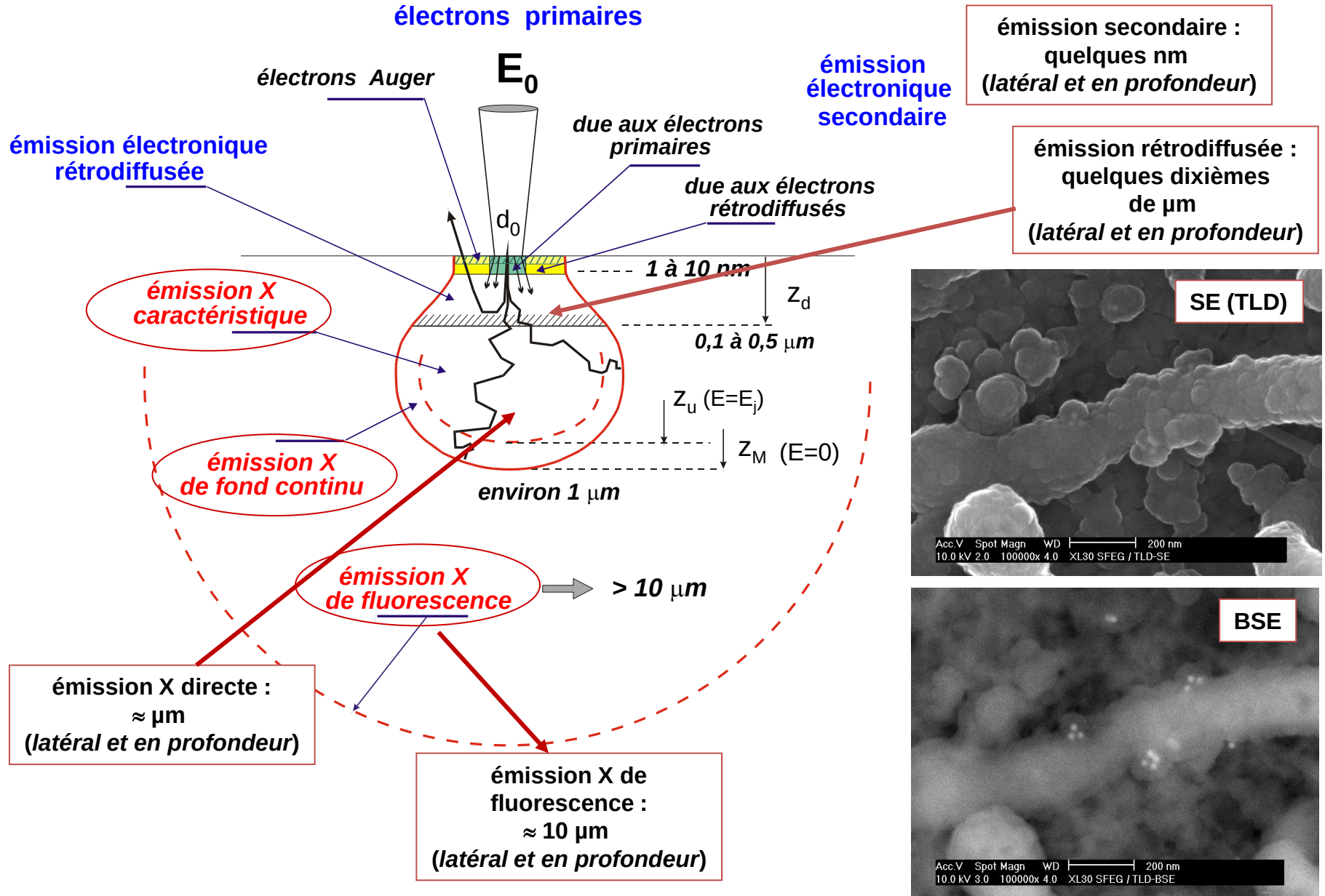
- *liée à la pénétration électronique...*
- *de l'émission X engendrée*
- *de l'émission X émergente*
- *latérale et en profondeur...*

II – La résolution spectrale ou énergétique...

en EDS ...
en WDS...

III – Basse tension et analyse quantitative...

Il n'y a pas « une résolution spatiale » mais plusieurs en fonction des signaux détectés :



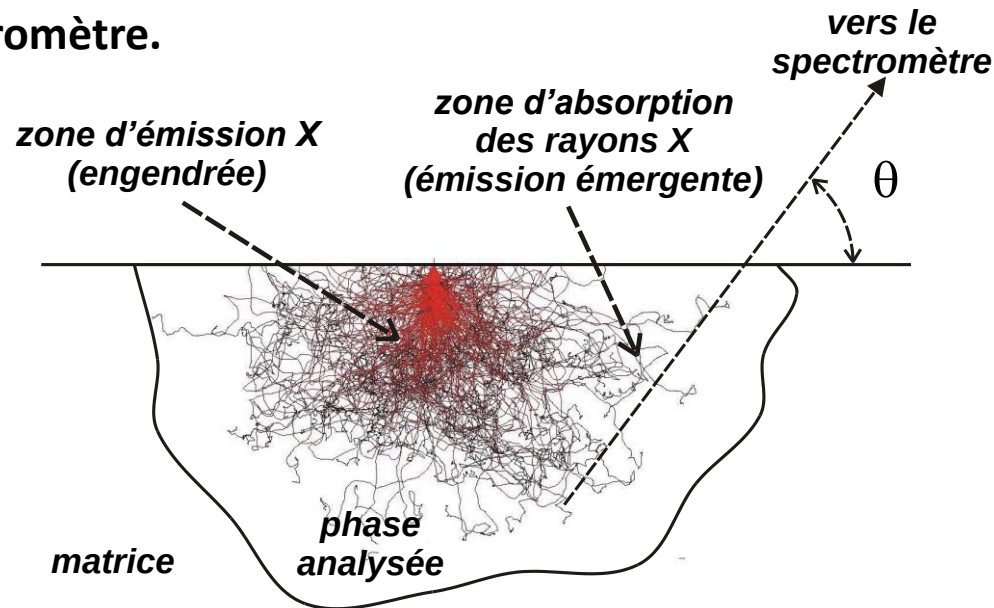
On peut donc espérer pouvoir diminuer la tension d'accélération tout en conservant de bonnes performances (en taille de sonde et en intensité électronique)

Quel en serait l'intérêt pratique ?

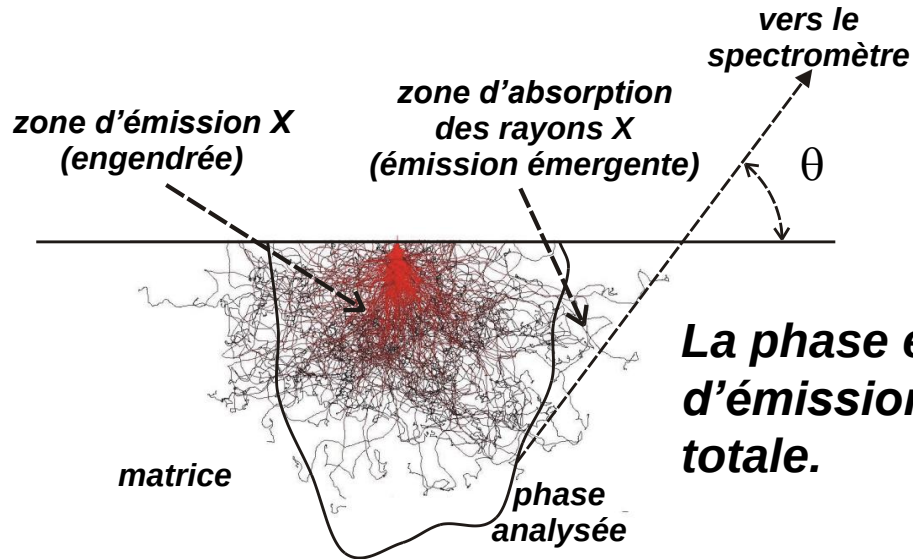
I – la résolution spatiale de l'analyse

La microanalyse quantitative suppose que l'échantillon est parfaitement homogène dans la zone qui participe à l'émission X engendrée mais aussi dans celle que traversent les rayons X avant d'émerger.

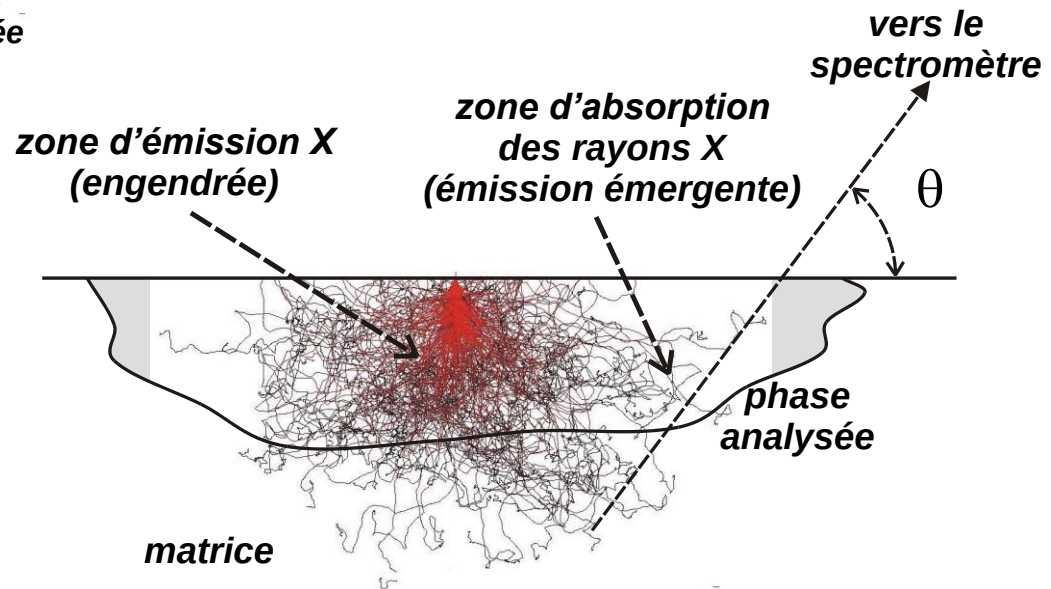
Pour qu'une analyse soit correcte, il faut que la totalité du volume d'émission X soit incluse dans la phase analysée, ainsi que la zone d'absorption des rayons X qui émergent vers le spectromètre.



Exemples d'impossibilité d'analyse (correcte !)



La phase est nettement plus petite que le volume d'émission, la matrice participera à l'émission totale.



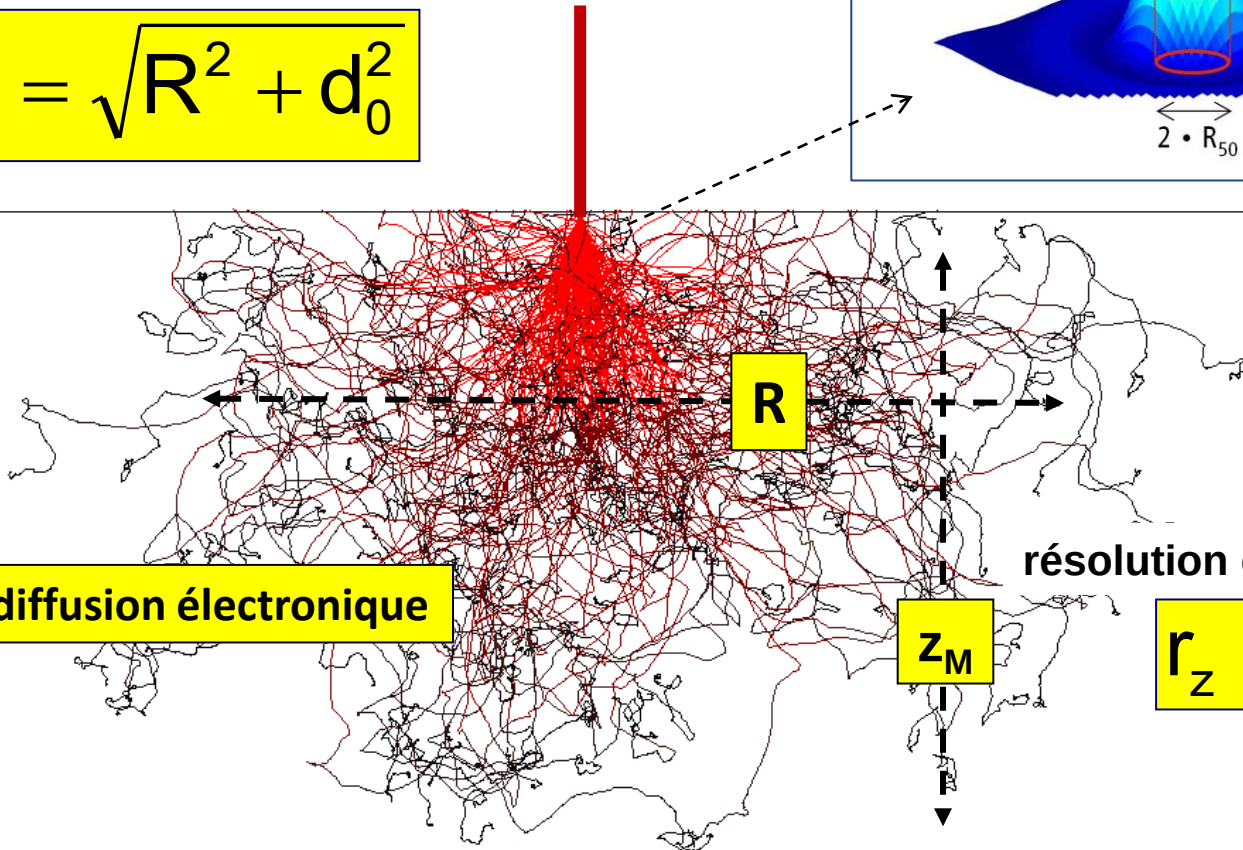
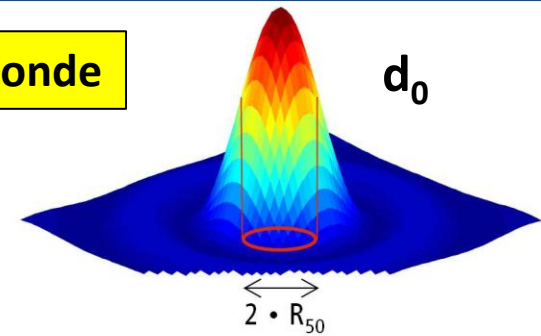
La phase semble plus grande que le volume d'émission, mais son épaisseur n'est pas suffisante : là aussi, la matrice participera à l'émission totale.

1 – Le volume d'analyse (la « poire » d'interaction) : qu'est ce qui définit ses dimensions ?

résolution latérale :

$$r_x = \sqrt{R^2 + d_0^2}$$

2 – le diamètre de la sonde



1 – la diffusion électronique

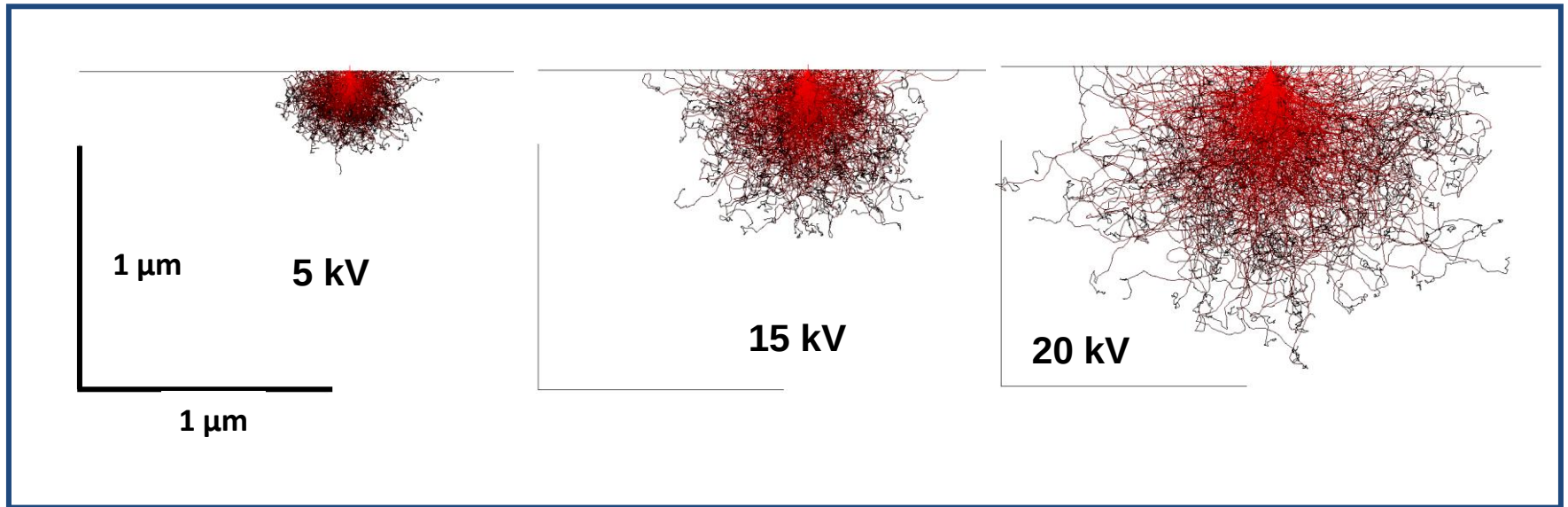
résolution en profondeur :

$$r_z = z_M$$

⇒ *minimiser la diffusion électronique...*

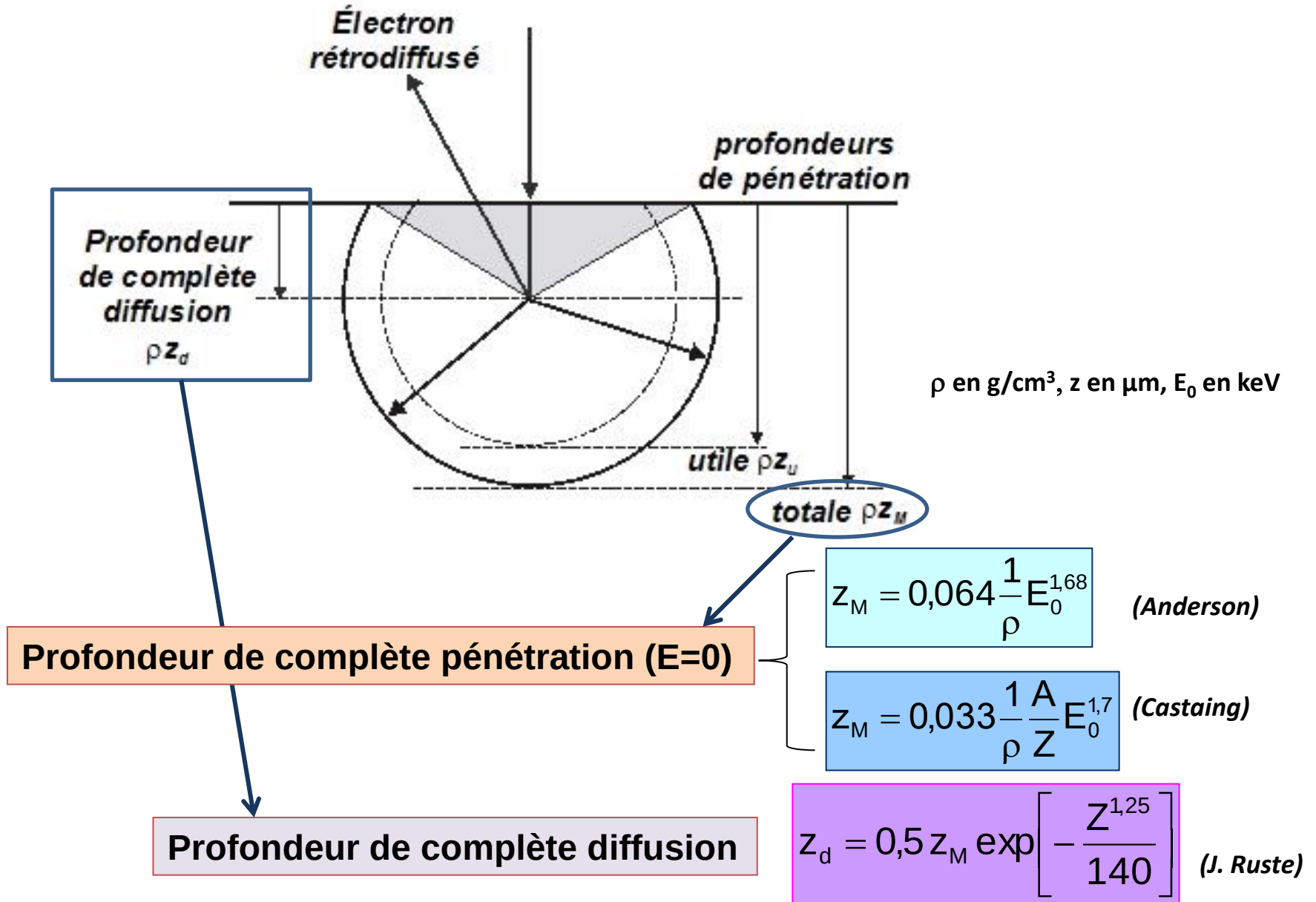
Volume de la zone d'analyse

1 – La pénétration des électrons dans la cible est fortement liée à l'énergie des électrons

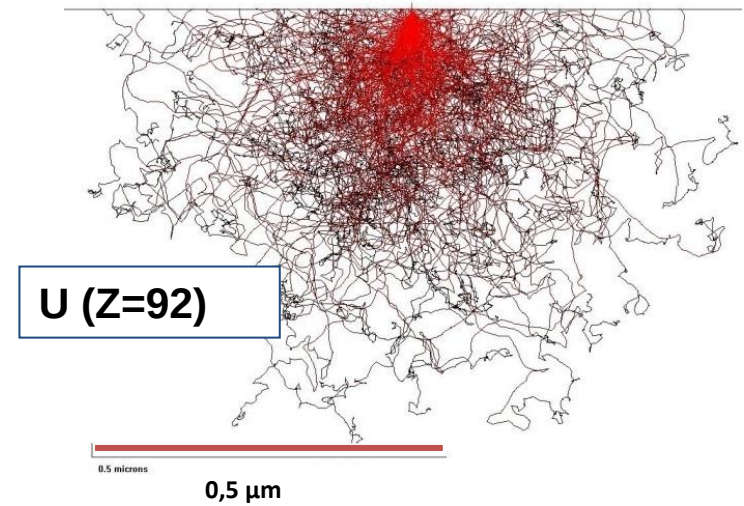
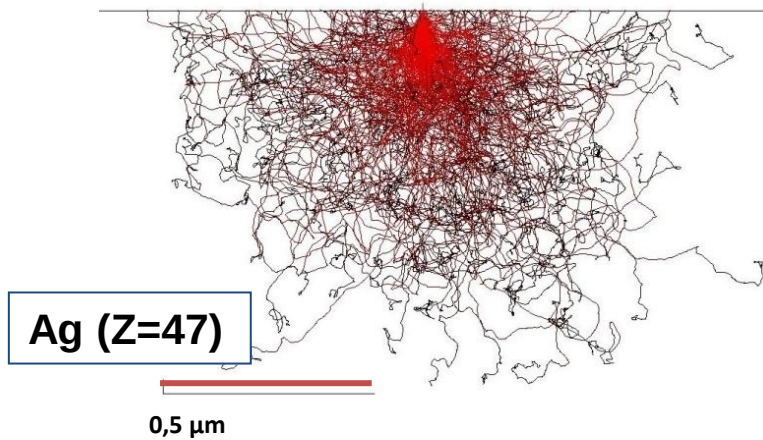
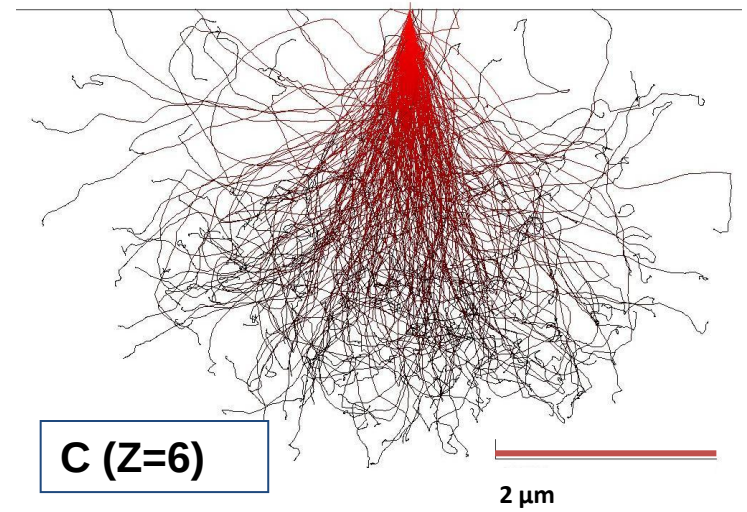
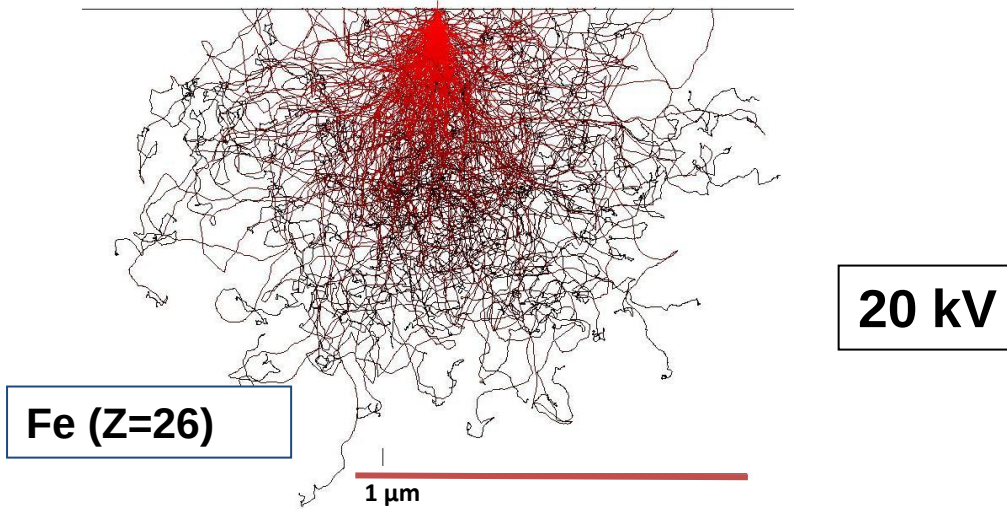


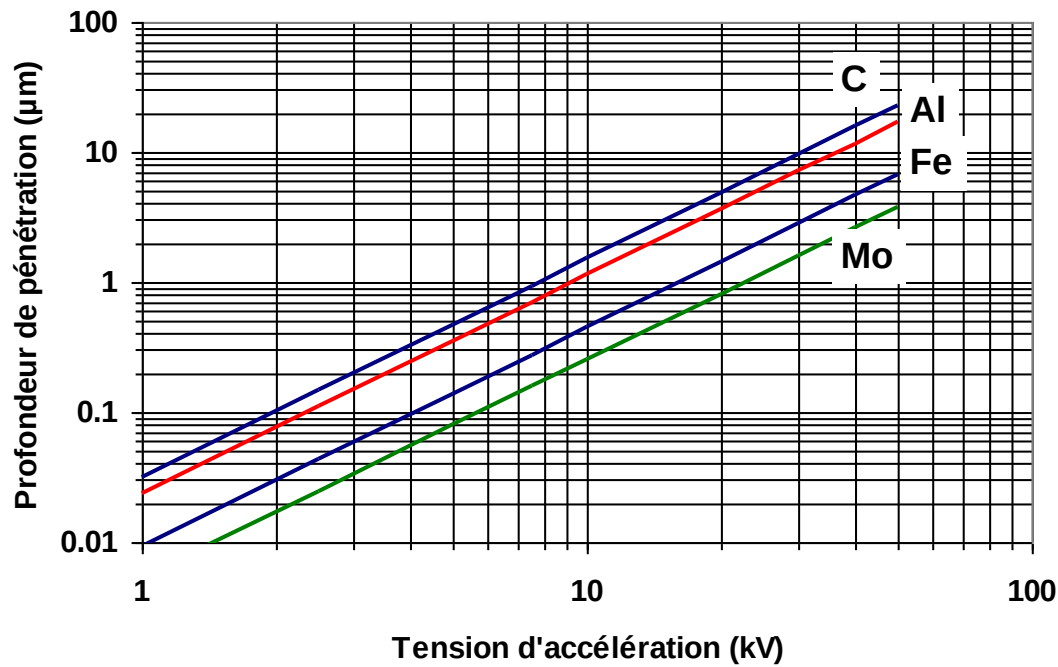
Simulation de Monte Carlo dans une cible de fer pour différentes tensions d'accélération

Modèle simplifié de pénétration électronique (« Archard et Mulvey »)



2 - Mais aussi de la nature de la cible (Z)

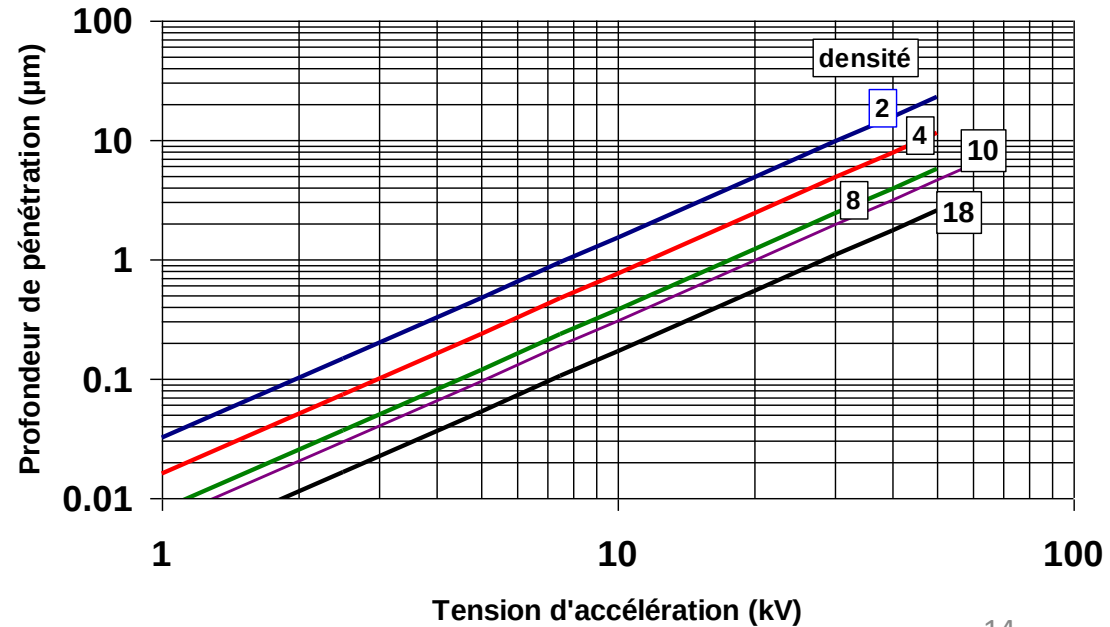




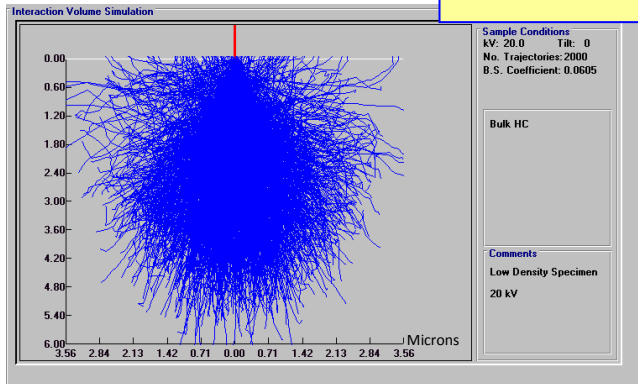
Profondeur de complète pénétration en fonction de la tension d'accélération

pour différentes cibles

en fonction de la densité de la cible

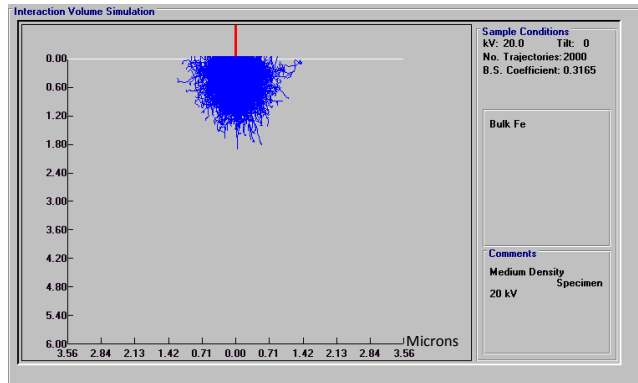
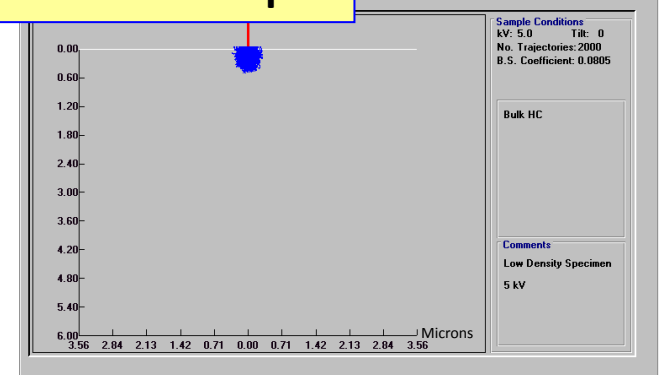


Volumes de la zone de pénétration électronique



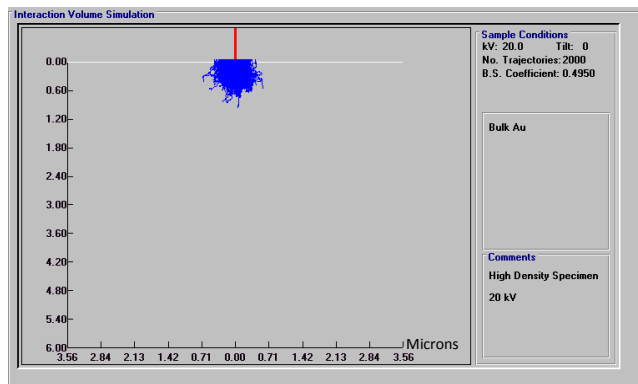
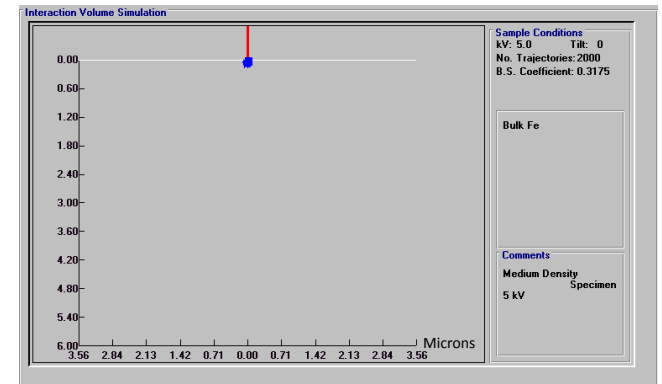
C

matériaux de faible densité



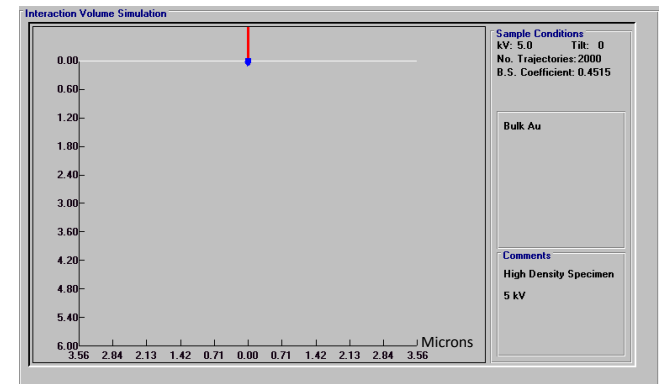
Fe

matériaux de densité moyenne



Au

matériaux de forte densité



20 kV

(d'après un document Jeol)

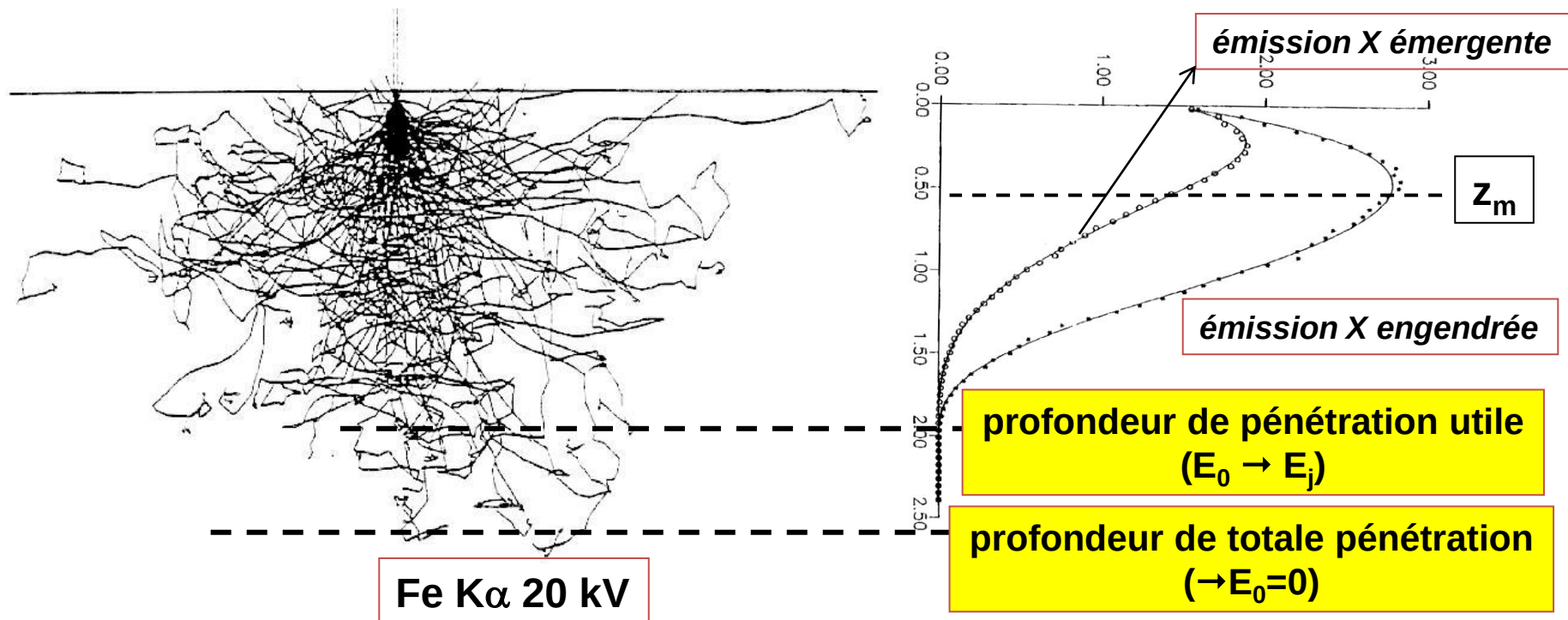
5 kV

La réalité est plus complexe...

Ne pas confondre « pénétration électronique », « émission X engendrée » et « émission X détectée », ce ne sont pas les mêmes volumes !

Le volume réellement analysé dépend de :

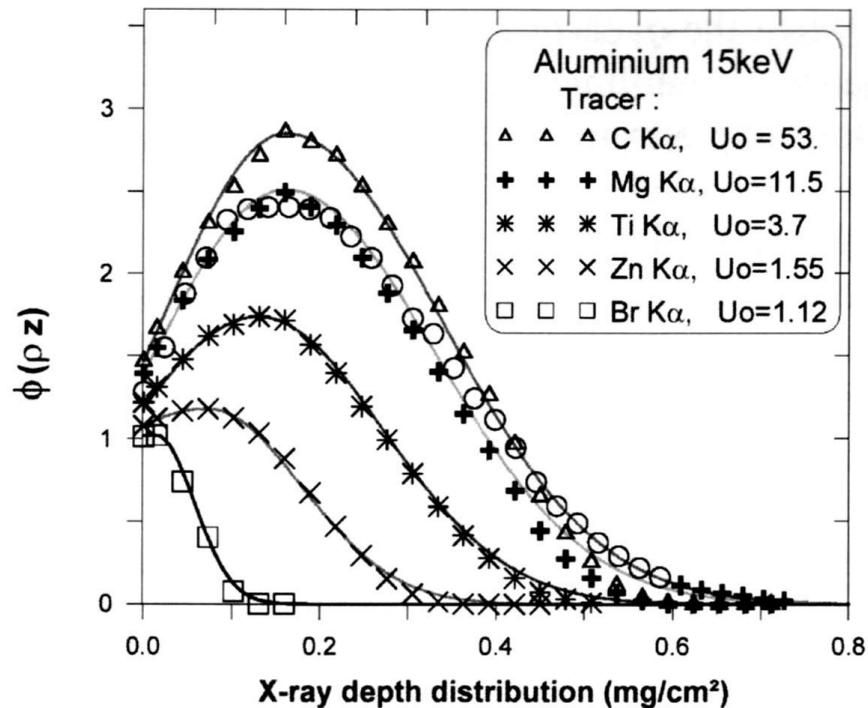
- 1 – l'énergie d'ionisation relative à l'élément et à la raie analysée
- 2 – l'absorption photoélectrique de cette raie dans la cible



**Profondeur de pénétration utile (E=E_j)
(limite de l'émission X caractéristique)**

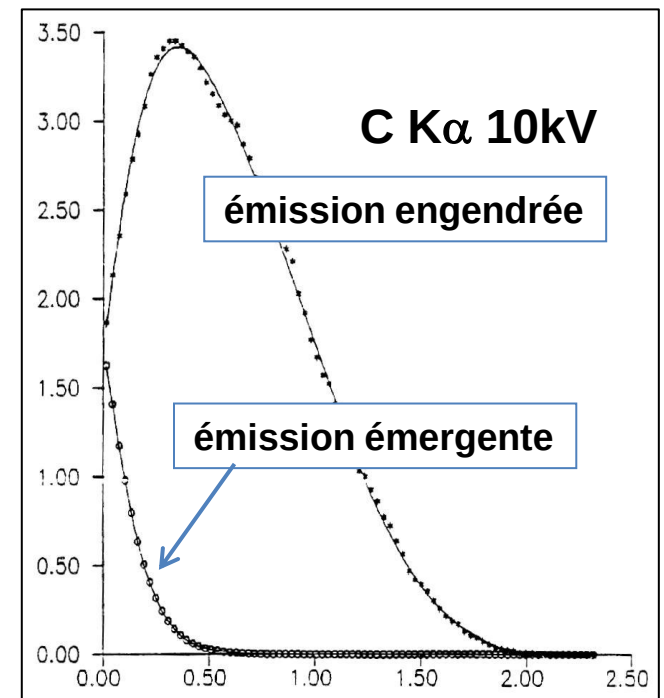
$$z_U = 0,064 \frac{1}{\rho} [E_0^{1,68} - E_j^{1,68}]$$

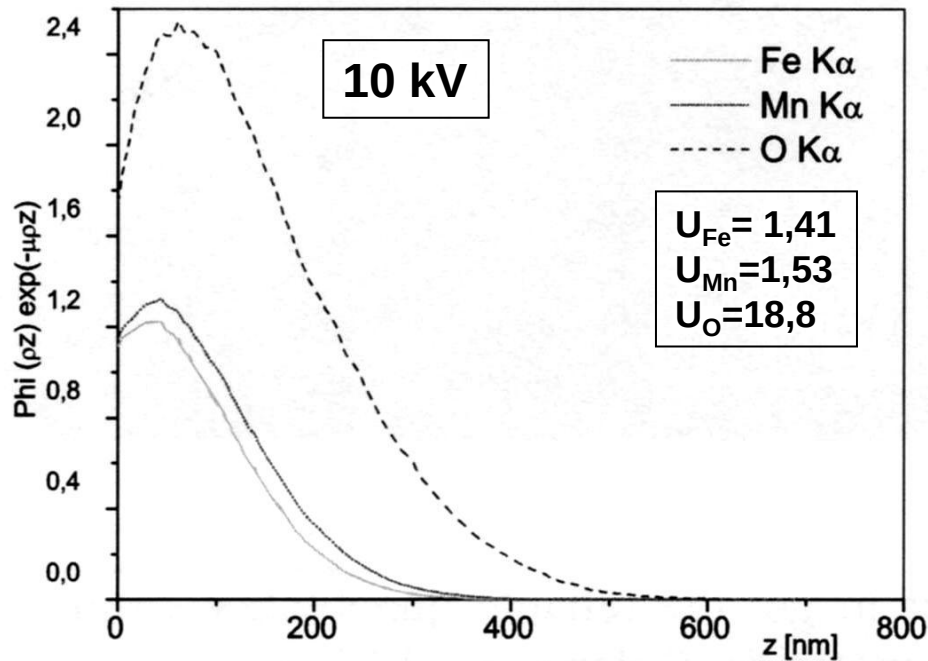
La profondeur d'émission engendrée varie très fortement avec le taux d'excitation..



Fonction de distribution de l'émission X engendrée dans une cible d'aluminium à 15 kV pour différents rayonnements (en trait plein modèle X-PHI de C. Merlet)

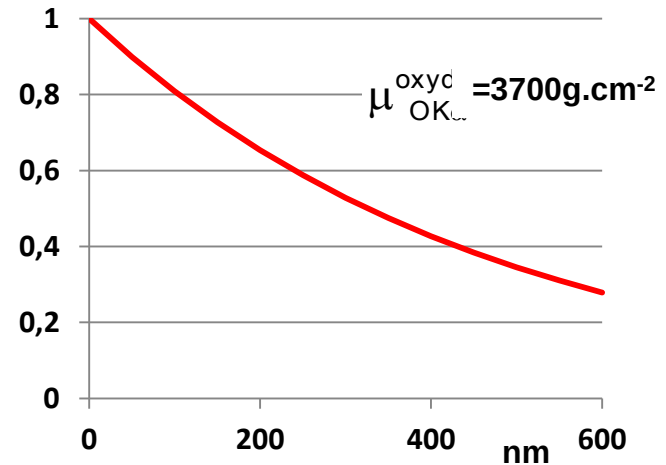
Quant à la profondeur de l'émission émergente, elle dépend en plus fortement de l'absorption





@ E. Augustyn et al (2011)

Distribution de l'émission X émergente dans un oxyde (Fe, Mn)O



Courbe d'absorption de O K α dans l'oxyde

Mais si la profondeur d'analyse est modifiée, il n'en est pas de même pour la résolution latérale qui n'est pas modifiée par l'absorption...

La résolution latérale peut être calculée par la relation (C. Merlet) :

$$R_s = \sqrt{4 (Z_u - z_m)^2 + d_0^2} \longrightarrow \text{diamètre de sonde}$$

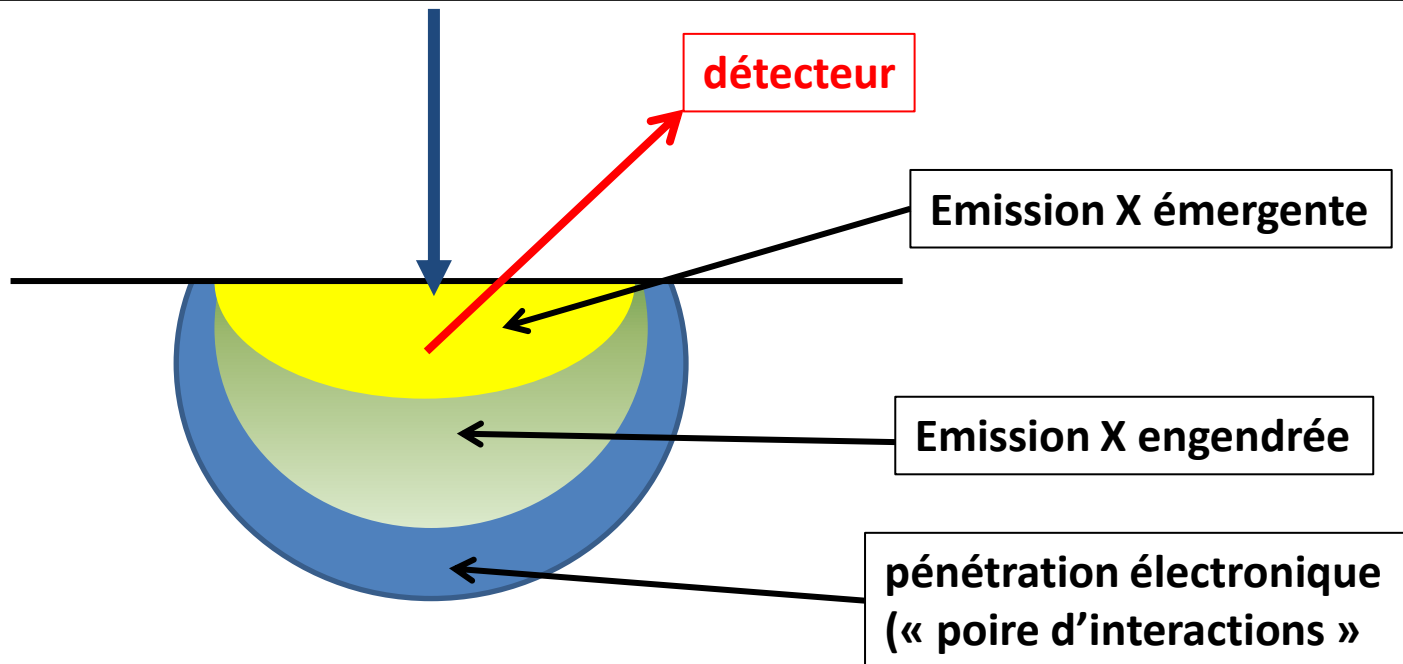
profondeur utile (« X ray range »)

profondeur maximale d'émission X (phiroz)

Il faut bien avoir à l'esprit que pour une tension donnée, quelque soit l'élément analysé on a un certain volume de pénétration des électrons mais que le volume d'analyse n'est pas identique pour tous les éléments !

Il dépend en fait à la fois du taux d'excitation (c'est-à-dire de l'énergie d'ionisation du niveau atomique) mais aussi du coefficient d'absorption massique moyen dans la cible de la raie analysée ...

Naturellement plus la tension sera faible, moins la pénétration électronique sera importante et plus les effets d'absorption seront négligeables...



En résumé...

Pour réellement améliorer la résolution spatiale, en profondeur et latéralement, il faut donc à la fois:

- avoir un faible diamètre de la sonde,**
- réduire la tension d'accélération,**
- tout en disposant d'une intensité électronique suffisante...**

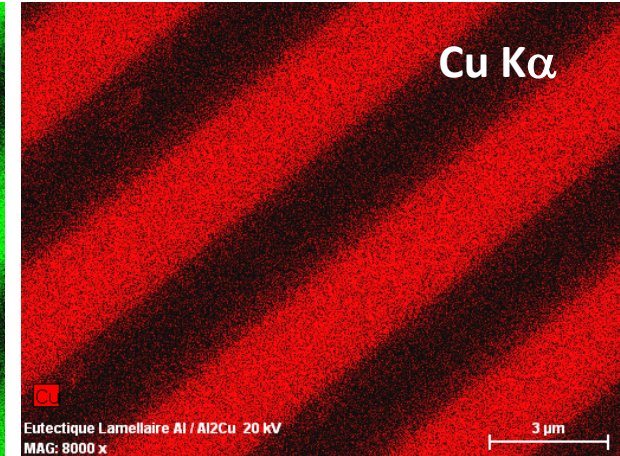
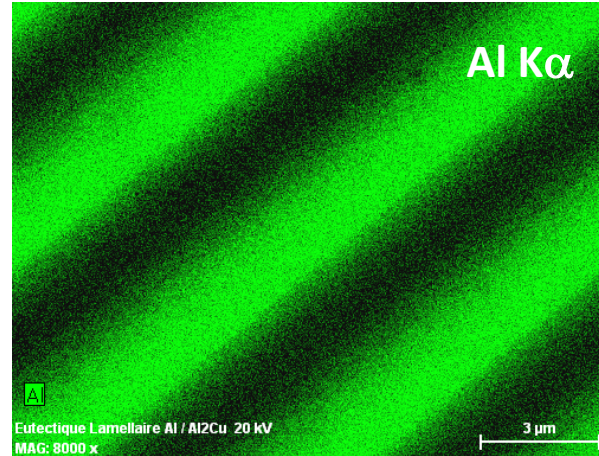
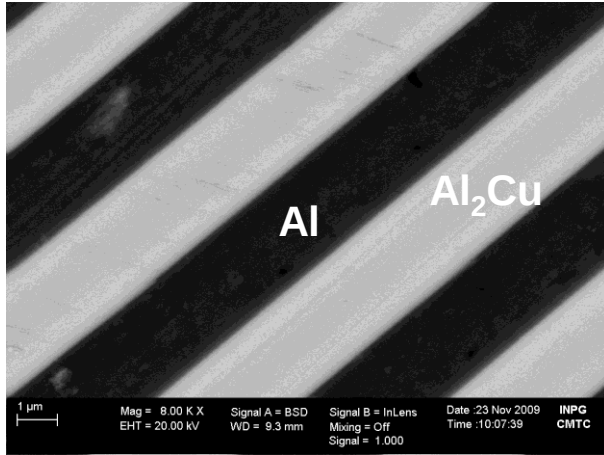
C'est ce qu'offrent les MEB FEG Schottky actuels...

illustré par l'exemple suivant...

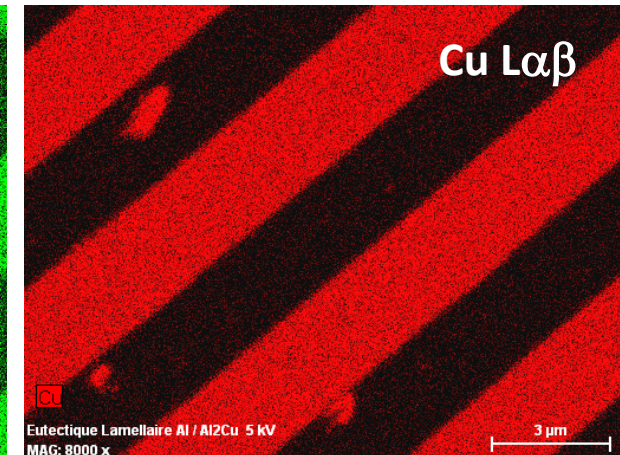
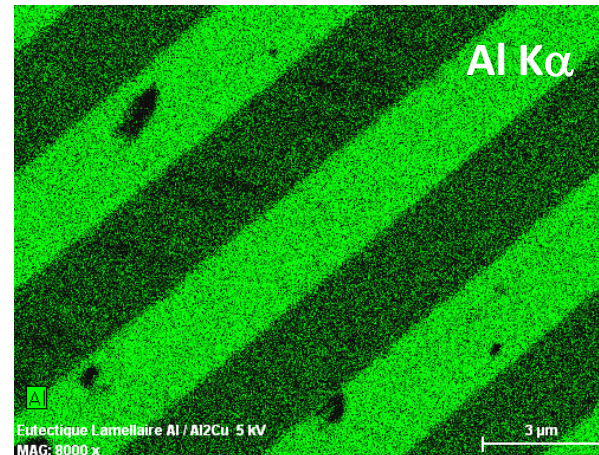
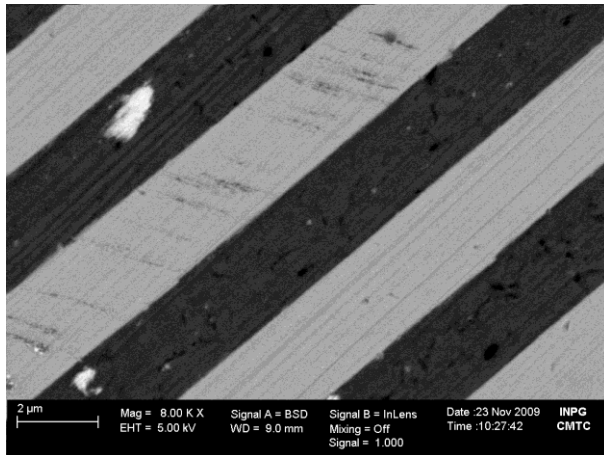
Exemple de cartographie X en MEB-FEG-EDS à basse tension

Eutectique lamellaire Al / Al₂Cu - Cartographies X à 20kV et 5kV

20kV



5kV

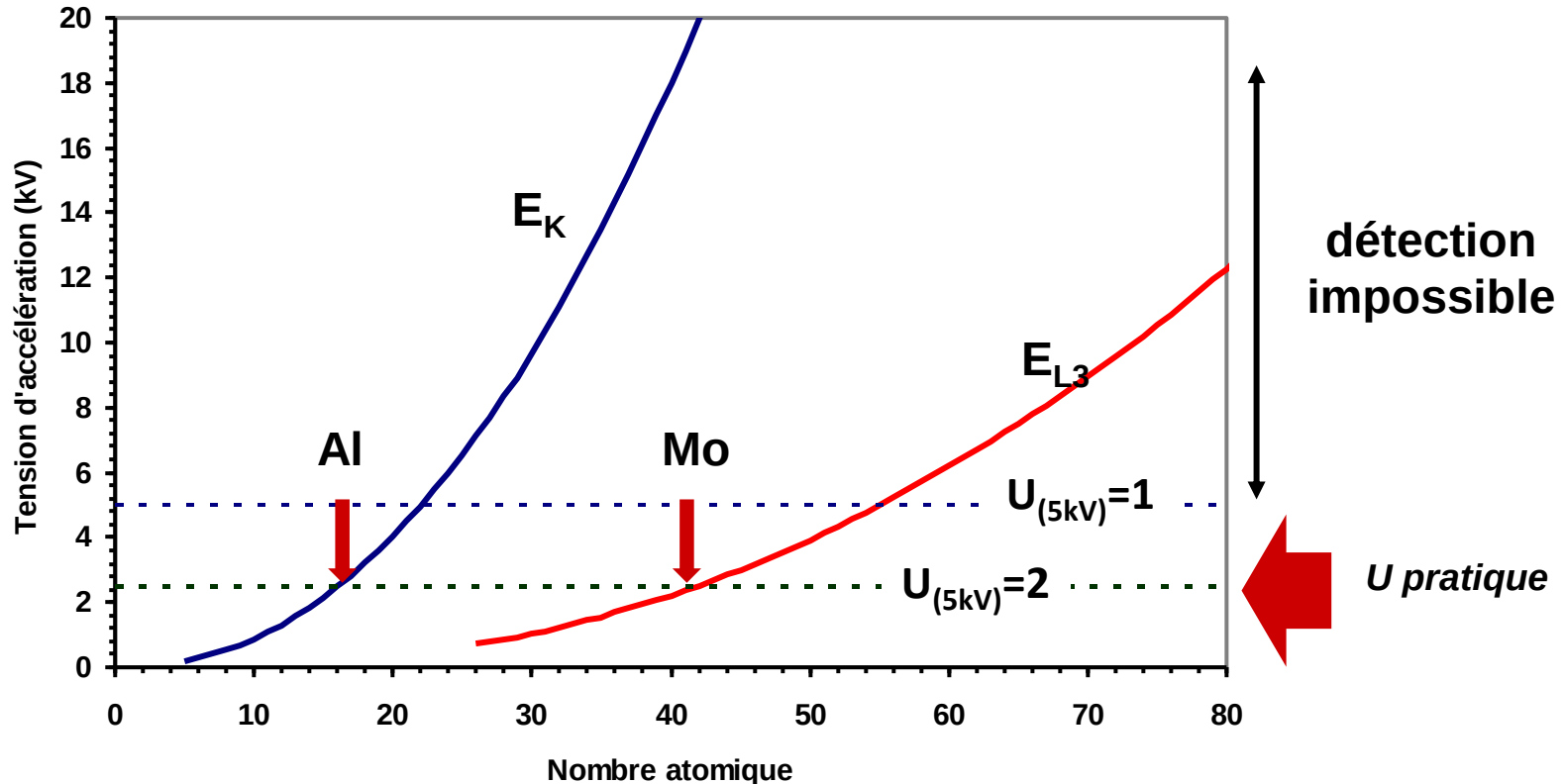


Zeiss Ultra55 + SDD

(Documents CMTC – Grenoble)
21

Limitations ?

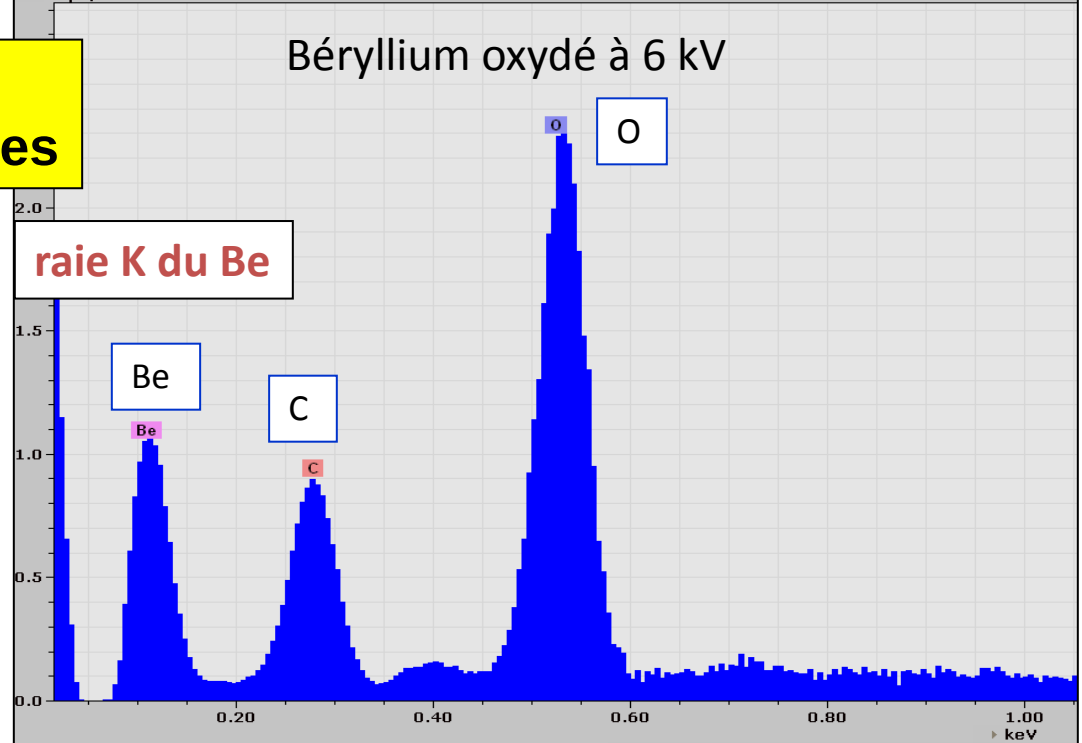
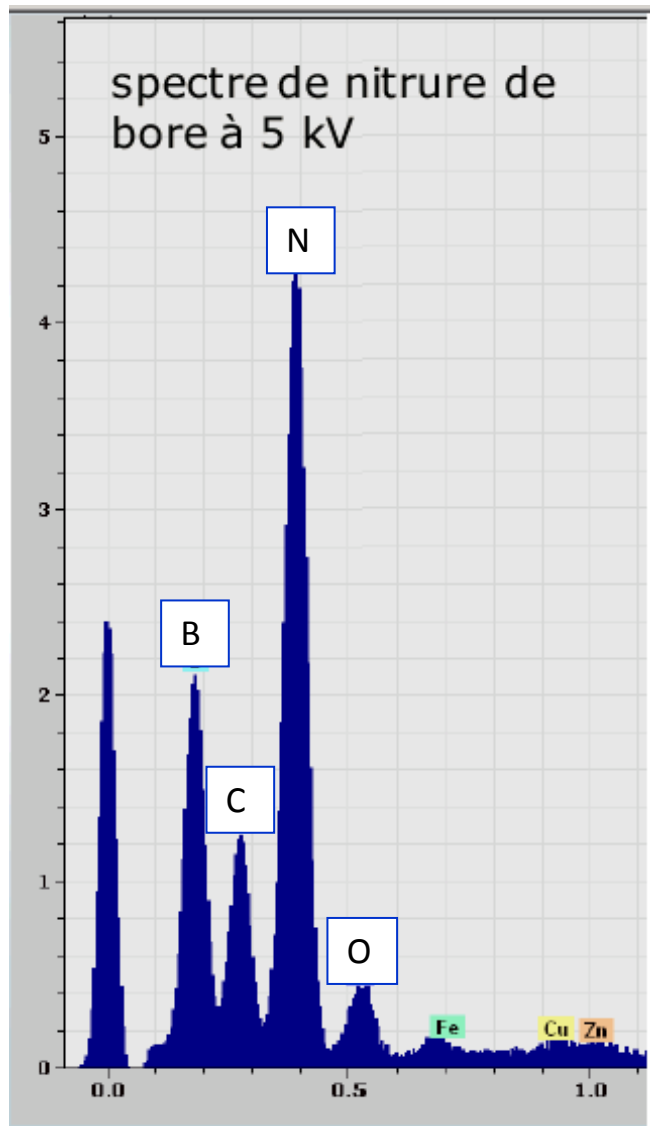
1 - A faible tension (<5 kV), les possibilités d'analyse sont limitées aux rayonnements de faibles énergies



2 – En EDS, la résolution énergétique dans ce domaine ($E_j < 1\text{keV}$) n'est pas excellente (45 à 75 eV)

⇒ II – La résolution spectrale ou énergétique

Efficacité de détection des EDS-SDD aux basses énergies



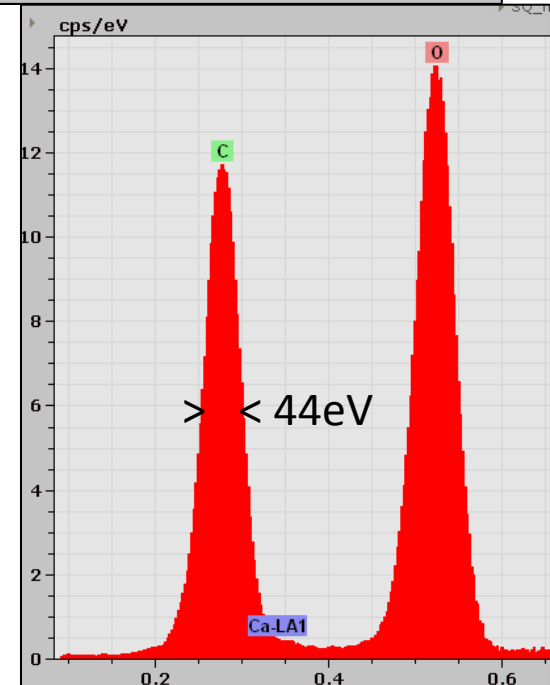
résolutions garanties :
(norme ISO à 1000 cp/s)

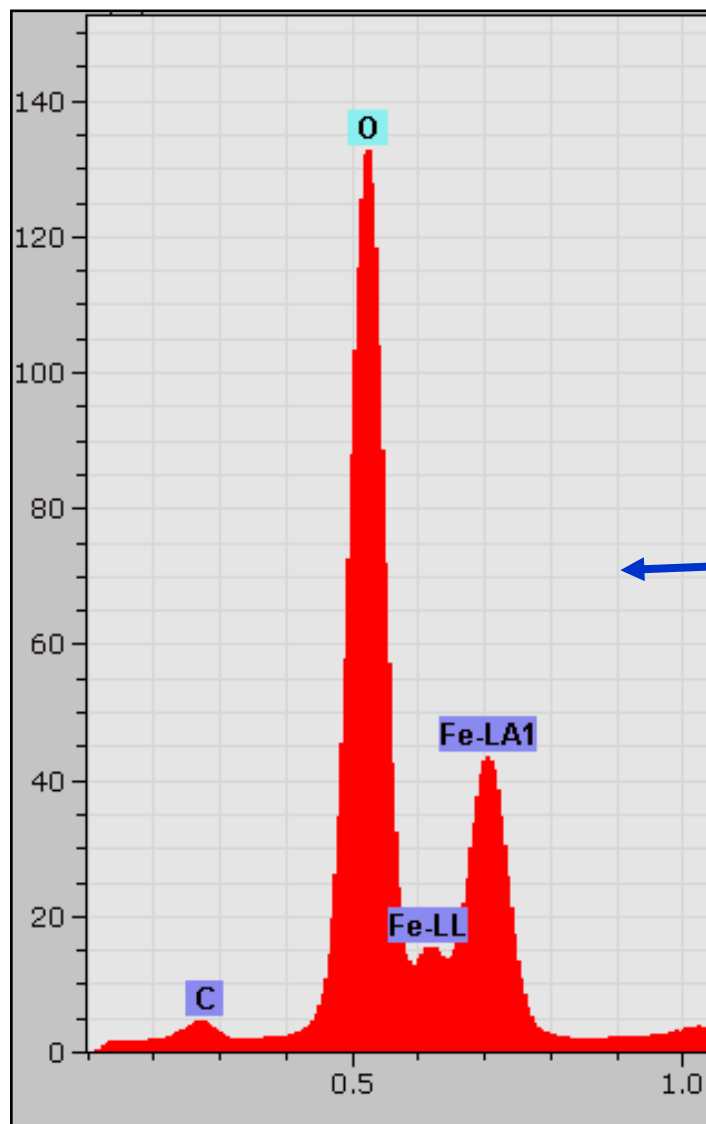
38 eV @ C

50 eV @ O

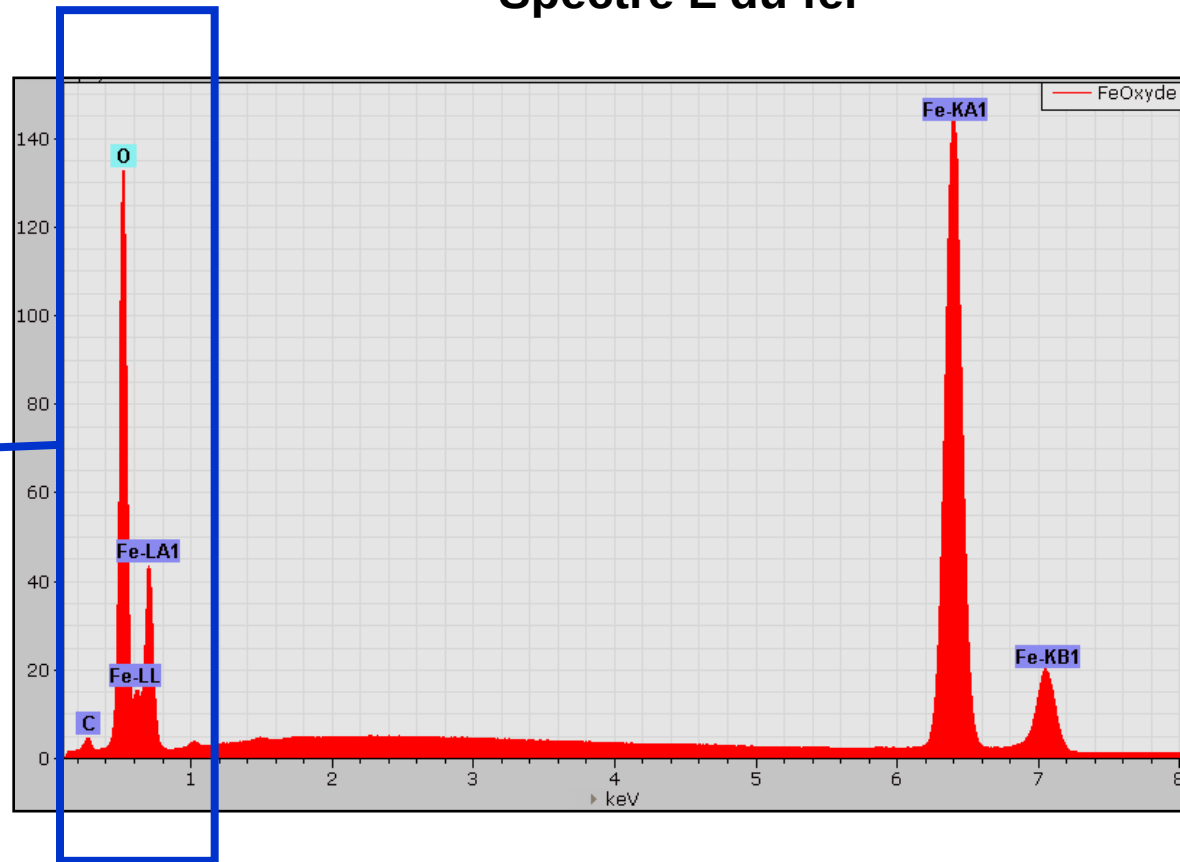
47 eV @ F

123 eV @ Mn @ 100 kcps





Spectre L du fer

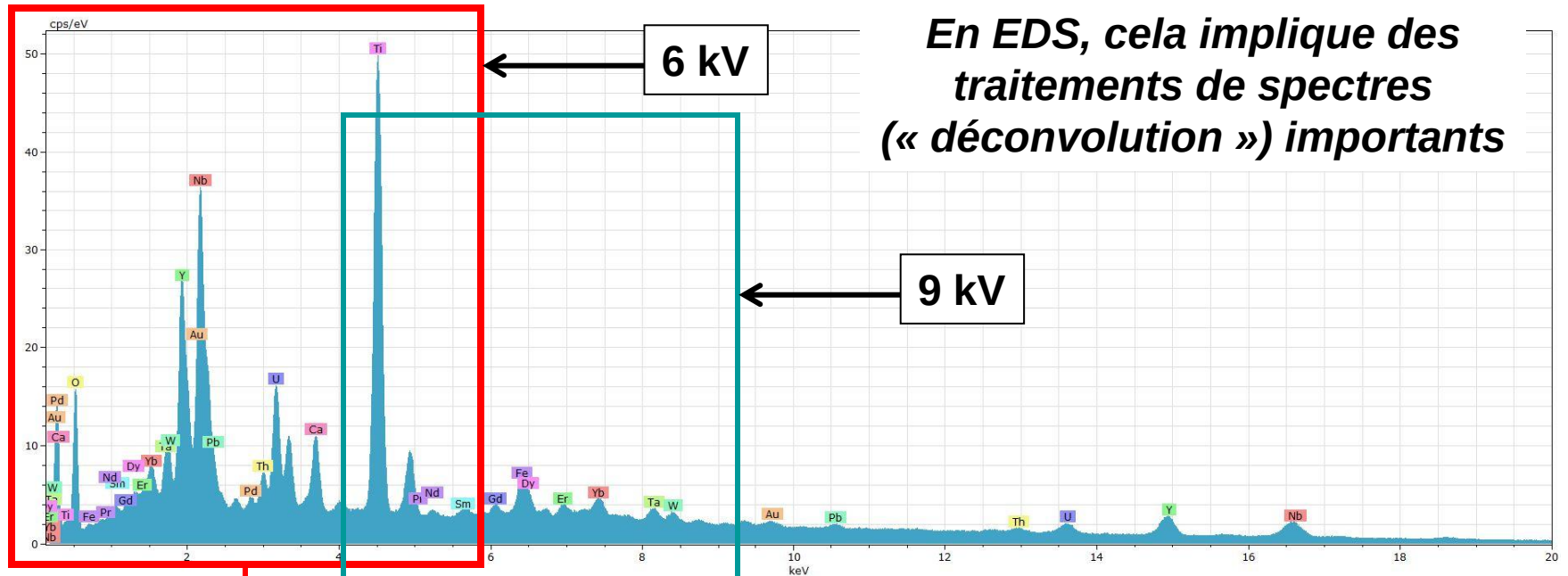


Oxyde de fer (15 kV), séparation O K α , Fe L α et Fe L β

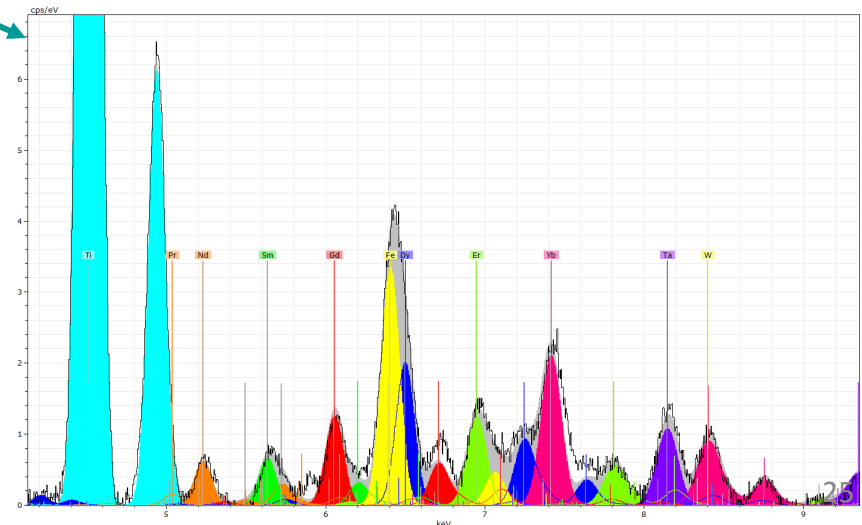
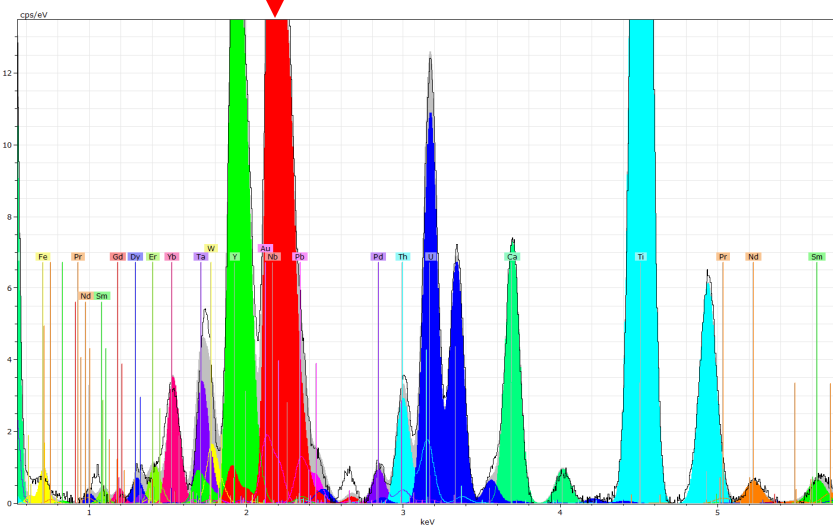
Pour des spectres plus complexes, il faudra « déconvoluer » fortement pour extraire chaque raie individuelle...

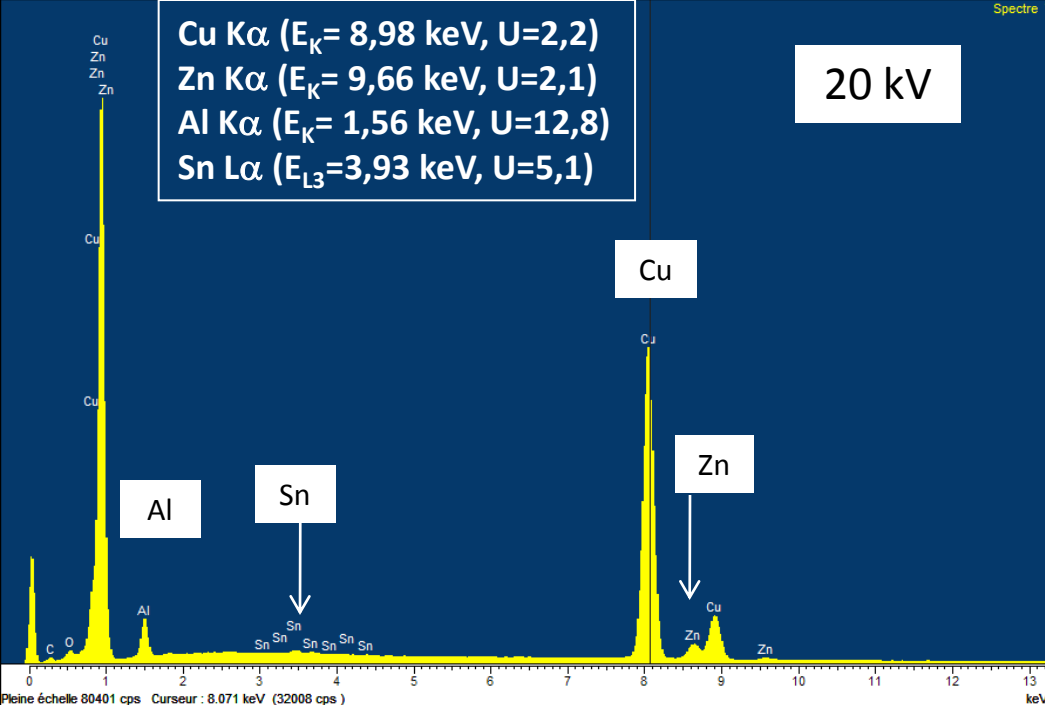
Exemple de « déconvolution » d'un spectre complexe (Th,U, Nd,Sm,Gd,Dy,Er,Yb,Ta,W,Y,Nb...)

SDD 123 eV 10 mm², 100s, 30kV, 75 Kcps



*En EDS, cela implique des
traitements de spectres
(« déconvolution ») importants*

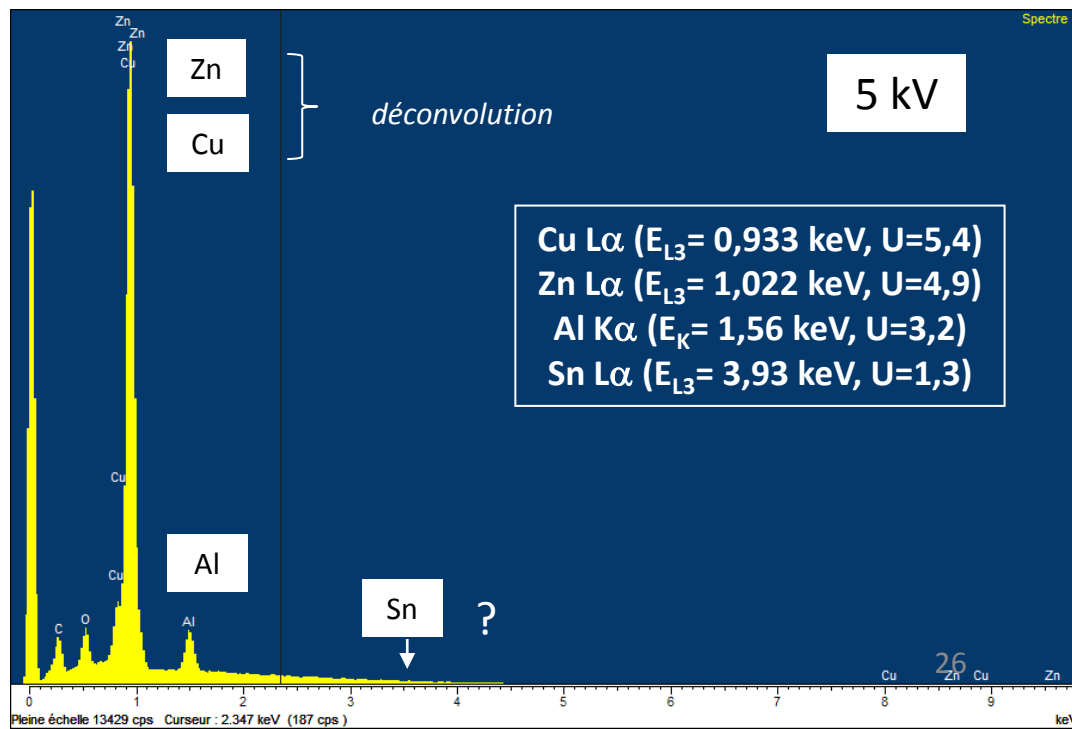




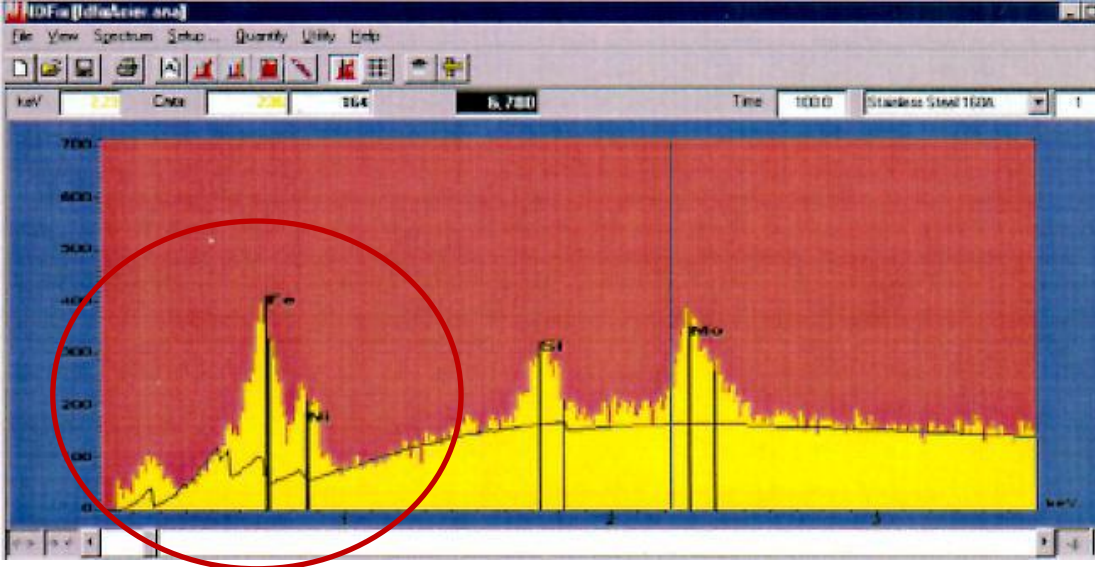
Alliage cupro-aluminium
 Cu (89%) – Al (5%)
 Zn (5%) – Sn (1%)

**Comparaison entre des spectres
 acquis à 20 et 5 kV**

*Pour certains éléments, comme
 l'étain dans cet échantillon,
 même la détection peut être
 difficile... surtout si la teneur est
 faible.*

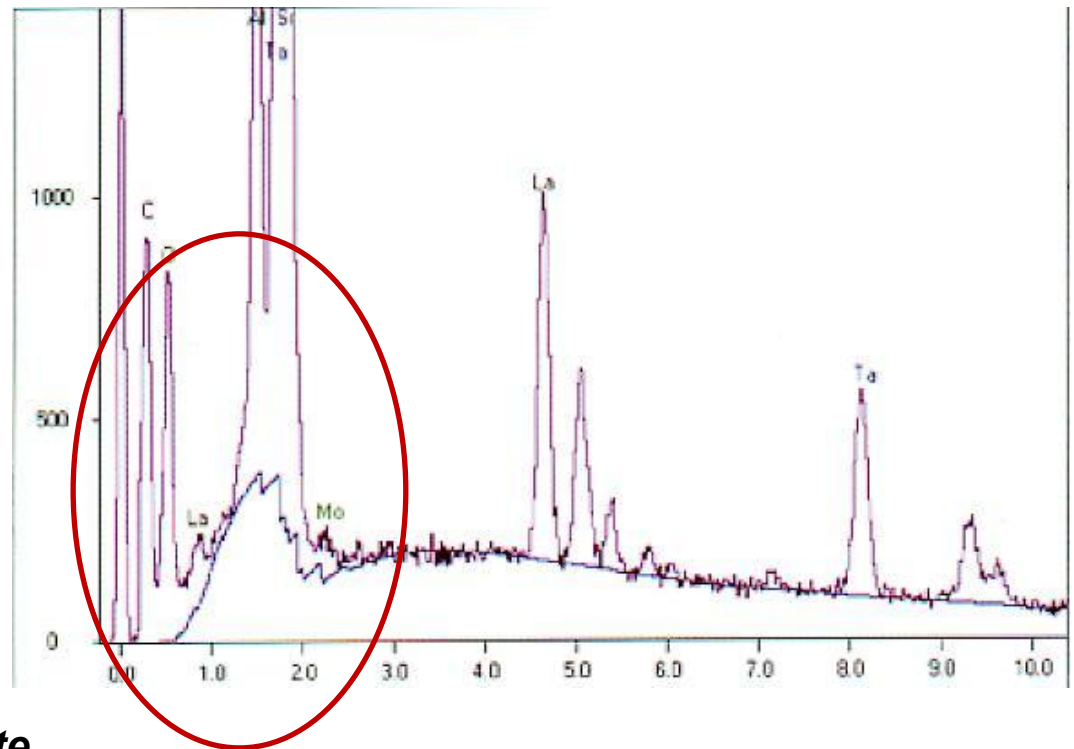


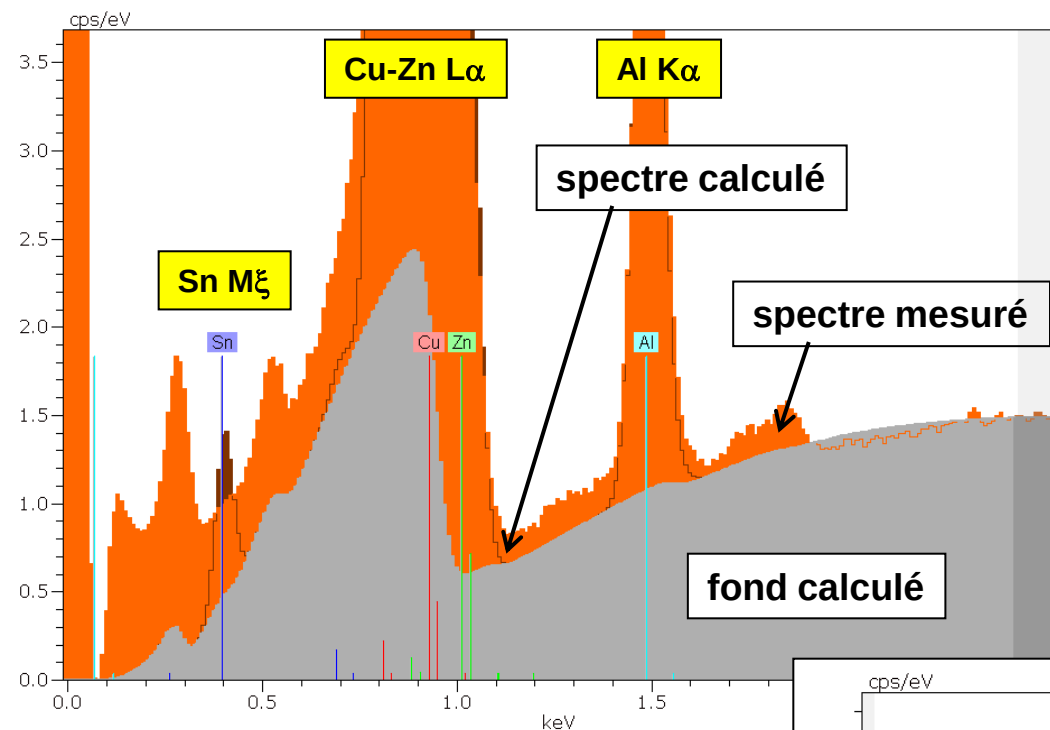
*Pour Sn, en dessous de
 4kV son analyse est
 impossible !
 - la raie Sn L α n'est plus
 excitable
 - pas de raie Sn M α*



Autre limitation :
La détermination du fond continu en EDS dans le domaine des faibles énergies

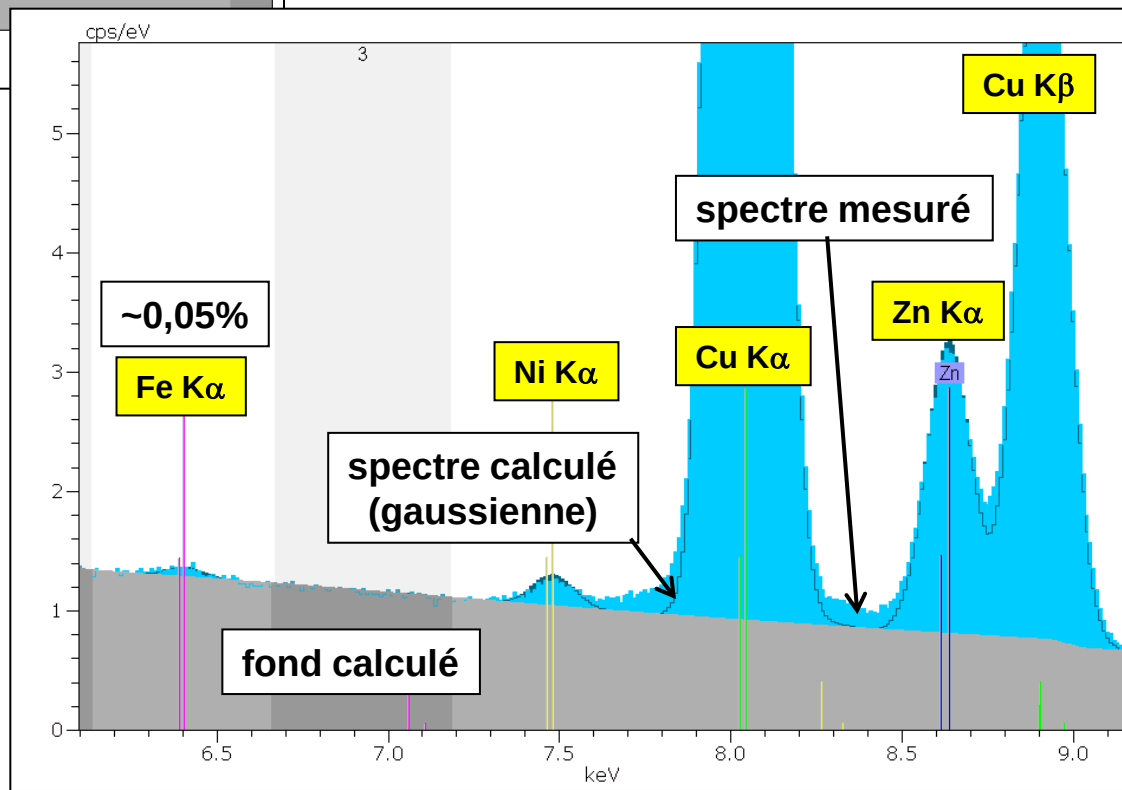
Dans le domaine des basses énergies, la détermination du rayonnement de fond continu est souvent peu précise, soit par un manque de connaissance des caractéristiques de la fenêtre, mais surtout par l'imprécision sur la zone de défaut de collection en surface du détecteur. La modélisation du fond nécessite aussi une bonne connaissance de la composition et des discontinuités d'absorption ; l'application d'un filtre numérique (« top hat » ou « chapeau-haut-de-forme ») peut s'avérer délicate...



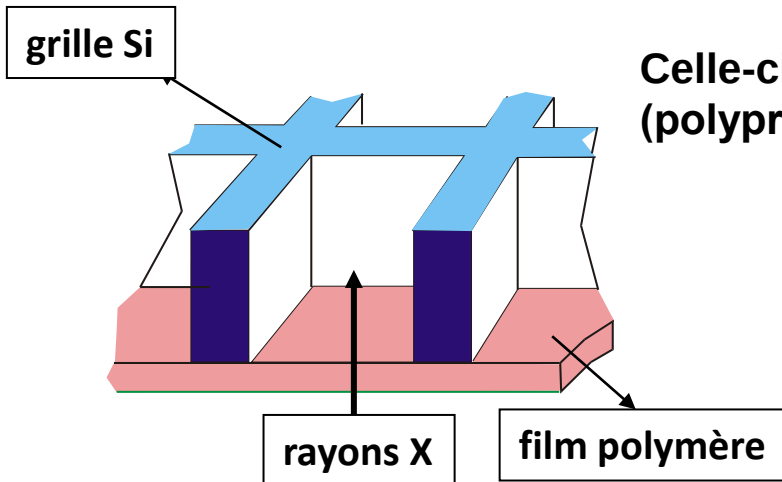


Même dans le domaine des hautes énergies, la détermination précise du fond continu n'est pas toujours facile :
La raie du Ni est surestimée en raison du pied de la raie du Cu (47.000 cps/s)

valeur mesurée : 0,3%
(valeur ICP : 0,02%)



Une source d'incertitude peut provenir de la fenêtre de séparation du détecteur.

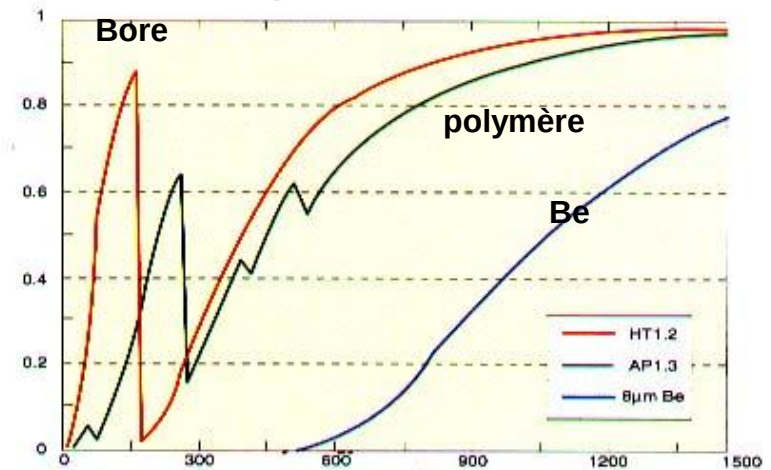
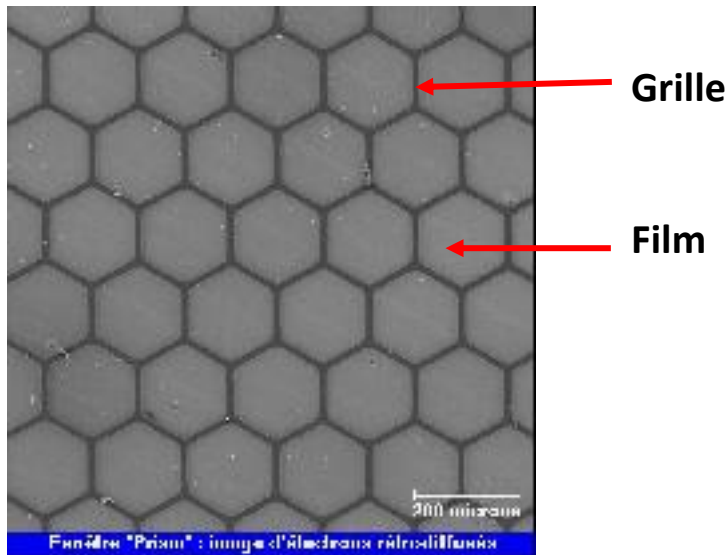


Celle-ci est constituée par un film mince en polymère (polypropylène, polyamide...) déposé sur une grille de Si.

Épaisseur du film polymère : 0,3 – 0,6 μm

Épaisseur de la grille de silicium : 0,4 mm

Épaisseur du film d'aluminium : 0,04 – 0,08 μm



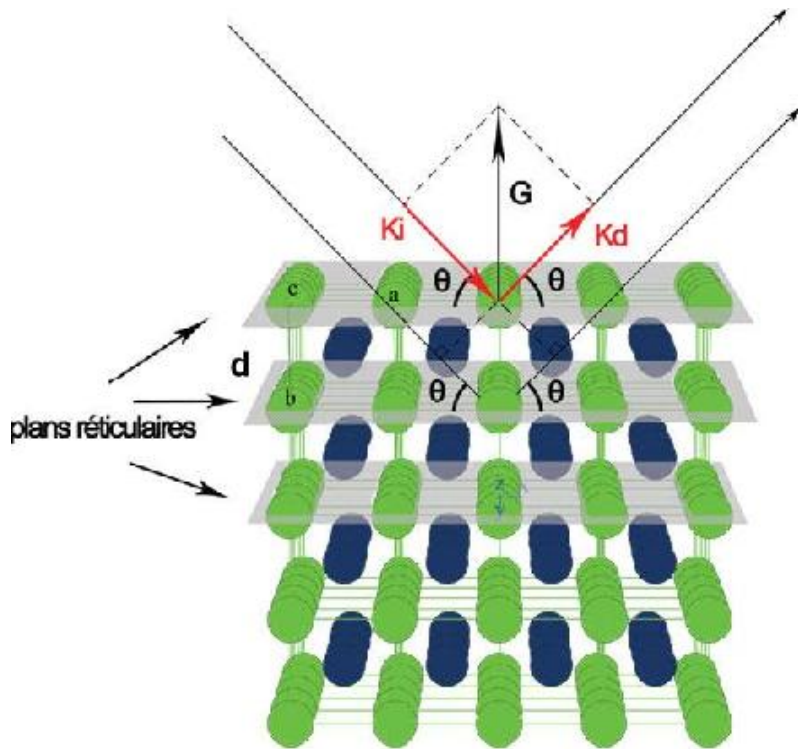
Courbes de transmission

Si on ne dispose pas d'informations précises sur les dimensions de la fenêtre, ni sur sa composition il sera difficile de pouvoir calculer correctement la courbe de transmission !

II b – La spectrométrie WDS

Une solution pour améliorer de façon radicale la résolution énergétique (ou spectrale) à basse tension (et donc conserver une excellente résolution spatiale...) c'est d'utiliser un spectromètre à dispersion de longueur d'onde (WDS)

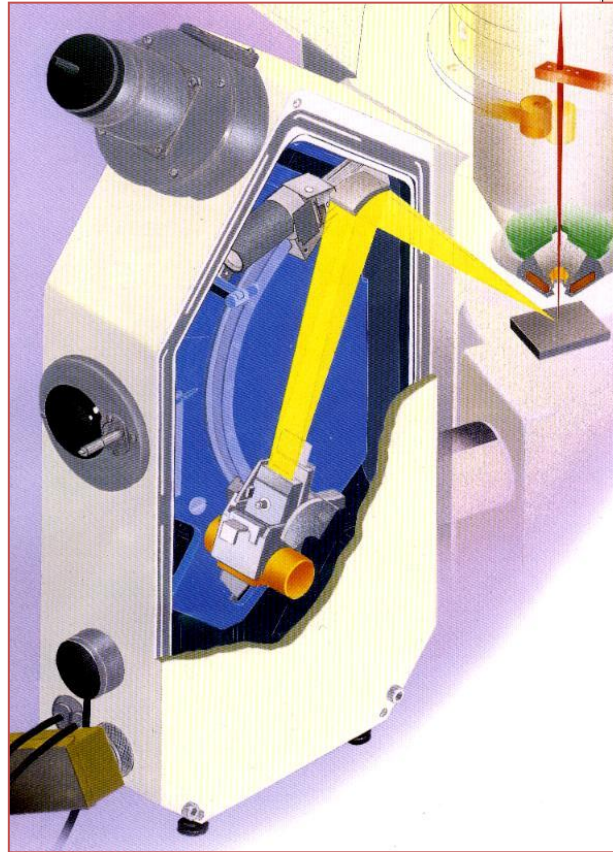
principe du WDS :



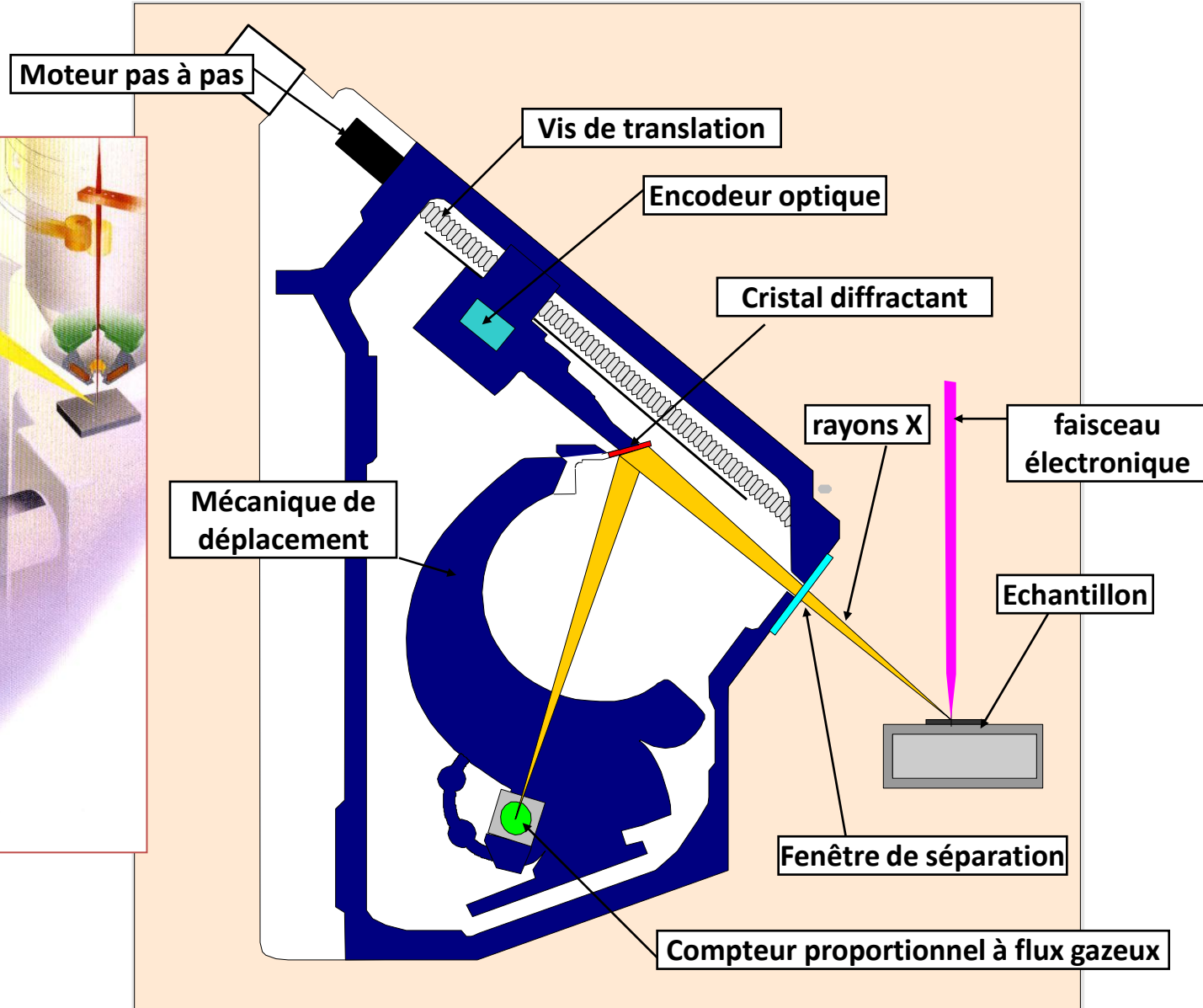
La détection et la sélection d'un rayonnement X de longueur λ_0 , se fait à l'aide d'un cristal monochromateur orienté de sorte à ce que la distance inter réticulaire d des plans cristallographiques diffractant, la longueur d'onde et l'angle d'incidence des rayons X θ , obéissent à la loi de Bragg :

$$2d \sin \theta = n \lambda_0$$

Schéma du Spectromètre parfaitement focalisant



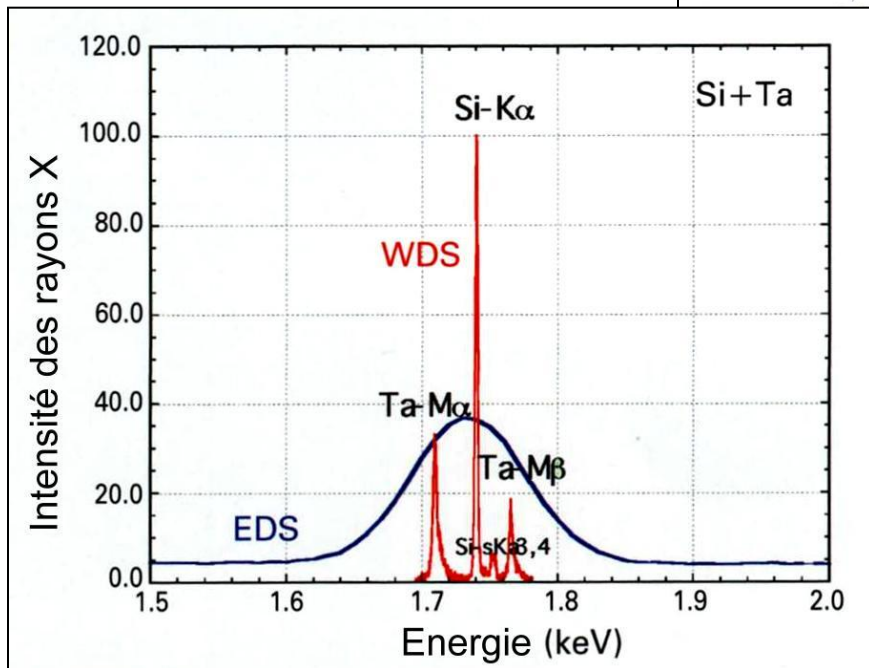
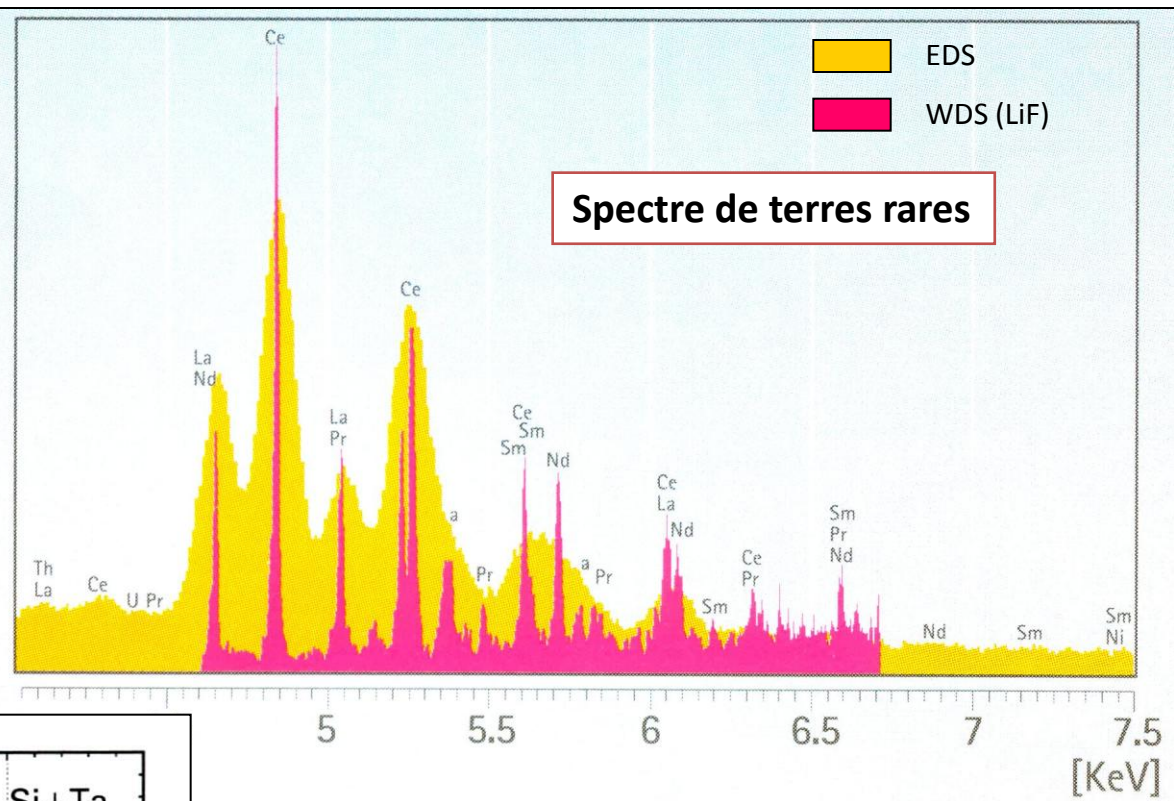
(document Jeol)



(document Cameca)

Résolution spectrale : comparaison EDS-WDS

L'intérêt du WDS est dans sa résolution spectrale supérieure à celle de l'EDS

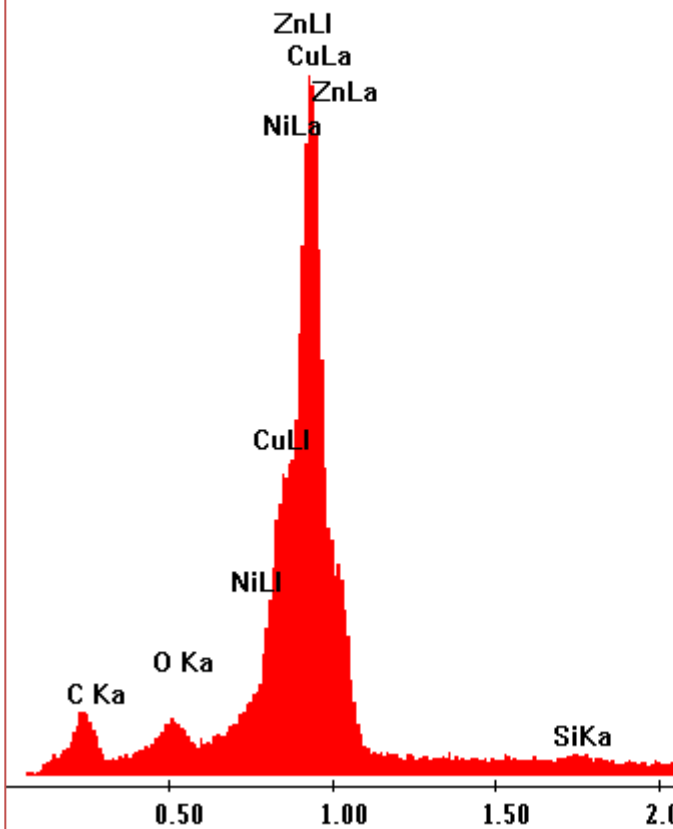


Spectres d'un échantillon multi-couche $\text{SiO}_2 - \text{TaO}_5$

EDS

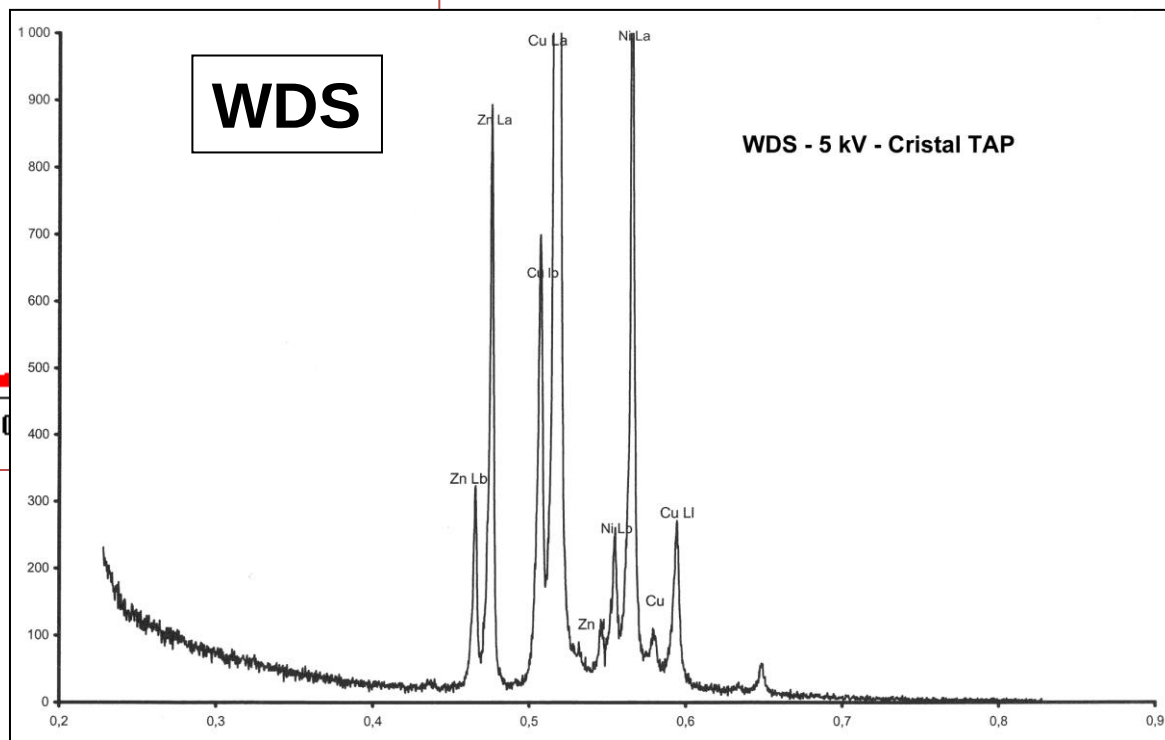
Echantillon de Maillechort

5 kV



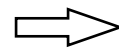
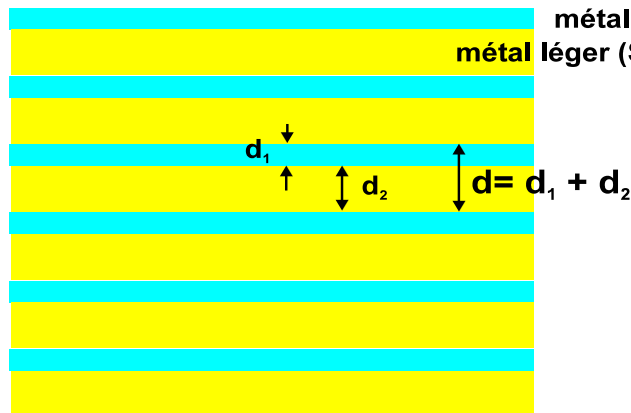
WDS

WDS - 5 kV - Cristal TAP



Pour analyser les rayonnements de très faibles énergies : Les analyseurs multicouches métalliques

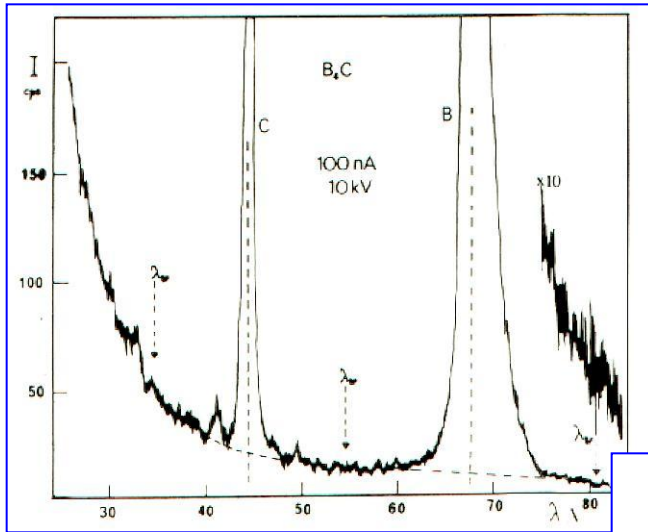
Obtenus par une succession de dépôts métalliques (pulvérisation cathodique) d'épaisseurs constantes constitués respectivement d'un métal lourd et d'un métal léger



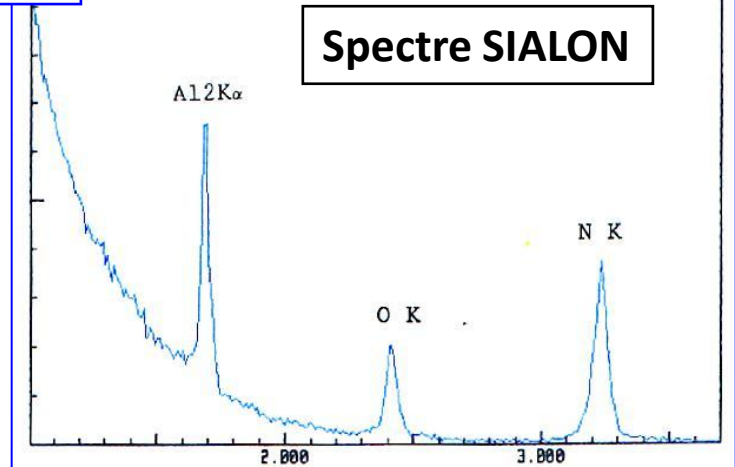
***équivalent à des plans réticulaires pouvant diffracter
robustes, performants et adaptables à la demande***

Cristal	Formule	hkl	2d (Å)	Domaine d'analyse			
				Å ⁽¹⁾	K	L	M
PC0	W/Si	-	45	9 - 36	N - F	Ca-Se	
PC1	W/Si	-	60	12 - 48	C - F	Ca-Zn	
PC2	Ni/C	-	95	19 - 76	B - O	Ca-Fe	
PC3	Mo/B ₄ C	-	150	30 - 120	Bc - B		

Exemples d'analyse des rayonnements de faible énergie (<1keV)

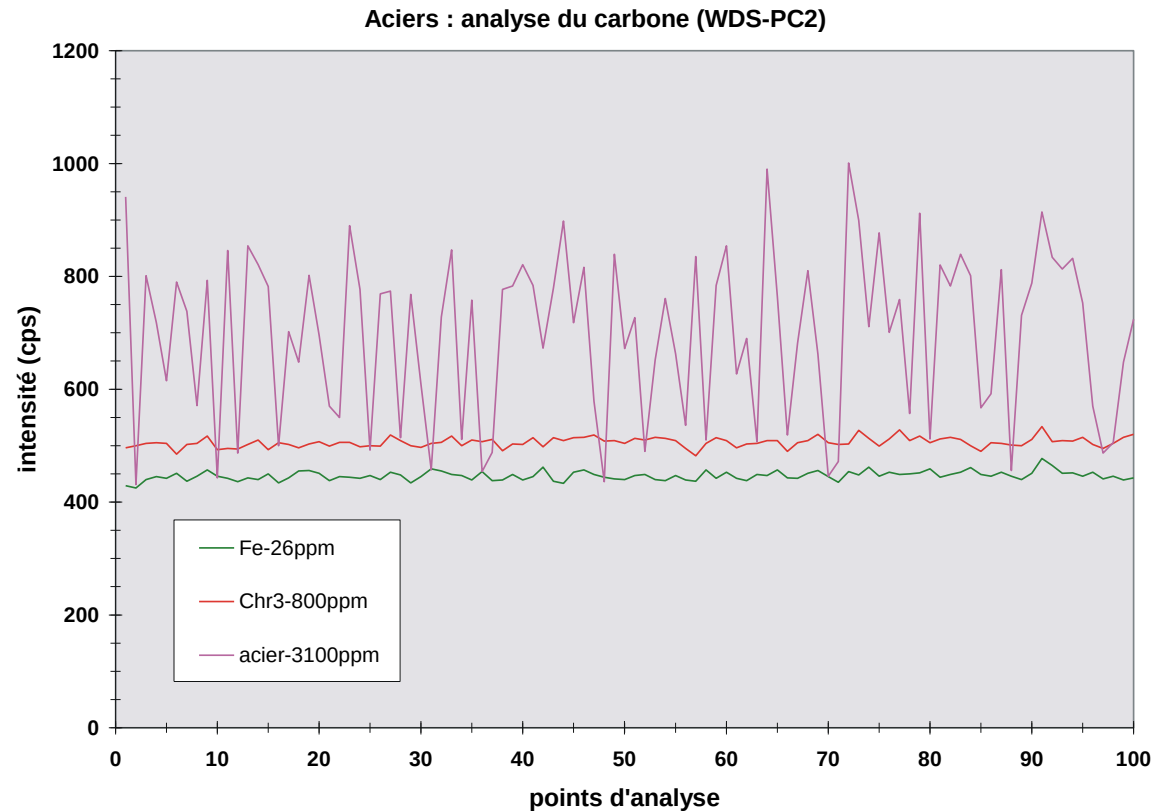


Spectre B_4C



Spectre SIALON

Analyse du carbone dans les aciers



Le WDS c'est d'abord le microanalyseur par sonde électronique (« microsonde ») conçu par Raimond Castaing dans les années 50 et qui actuellement commercialisé (en Europe) par :

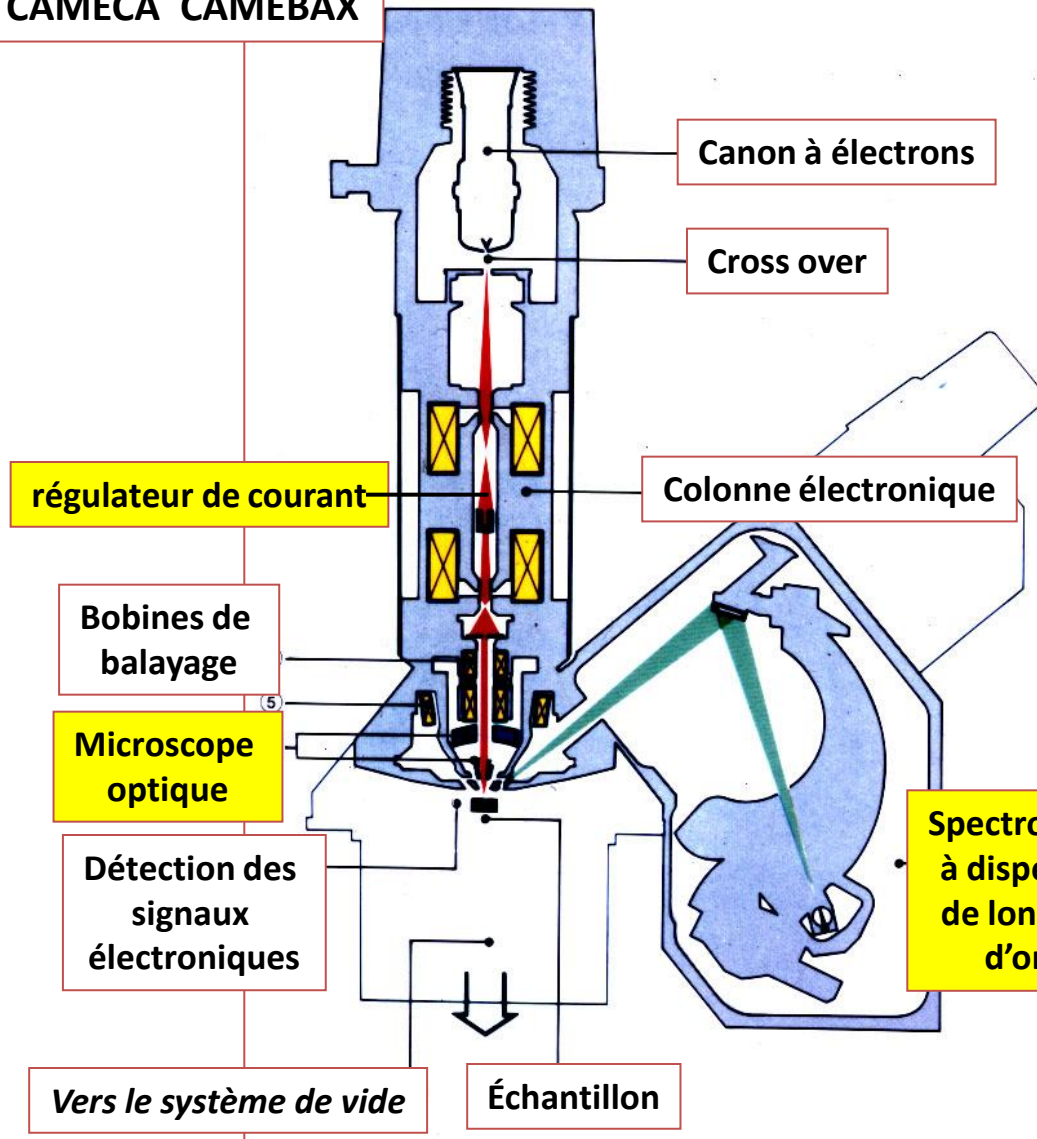
- Cameca (SXFive, SXFive FEG et ShallowProbe)**
- Jeol (JXA 8800L et 8500F FEG)**

Ces 2 constructeurs proposent une version FEG (Schottky) de leur instrument



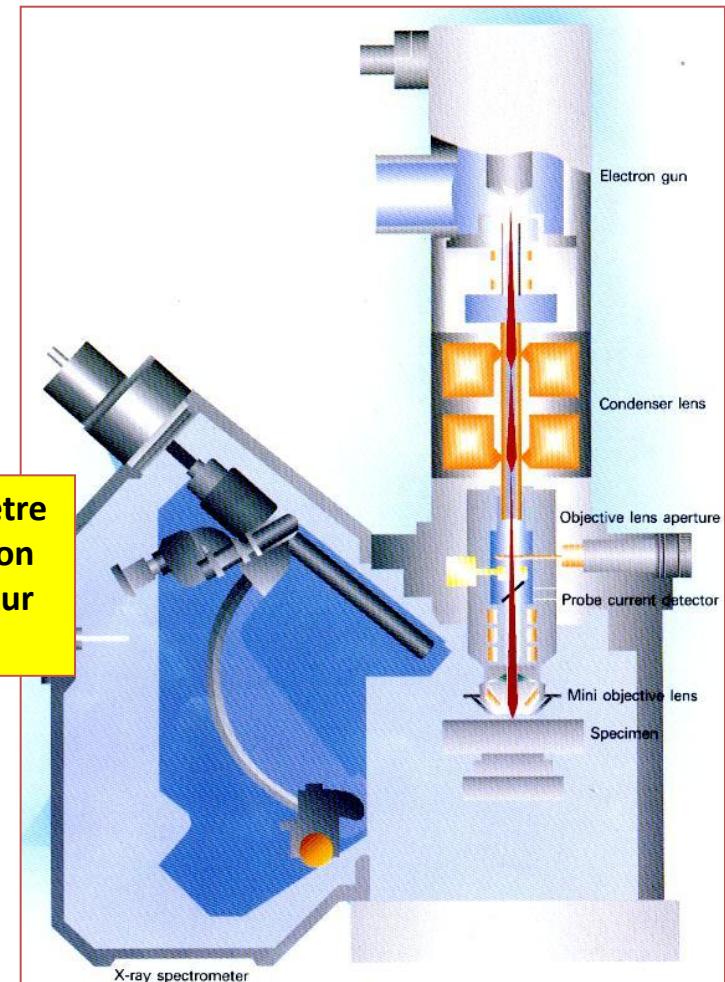
CAMECA SXFive

CAMECA CAMEBAX



ces instruments différent peu d'un MEB...
(sauf au niveau du prix...)

JEOL SuperProbe JXA-8800



Cependant, il existe également des spectromètres WDS destinés à équiper des MEB

quelques exemples...

Edax

détecteur LAMBDATMSPEC

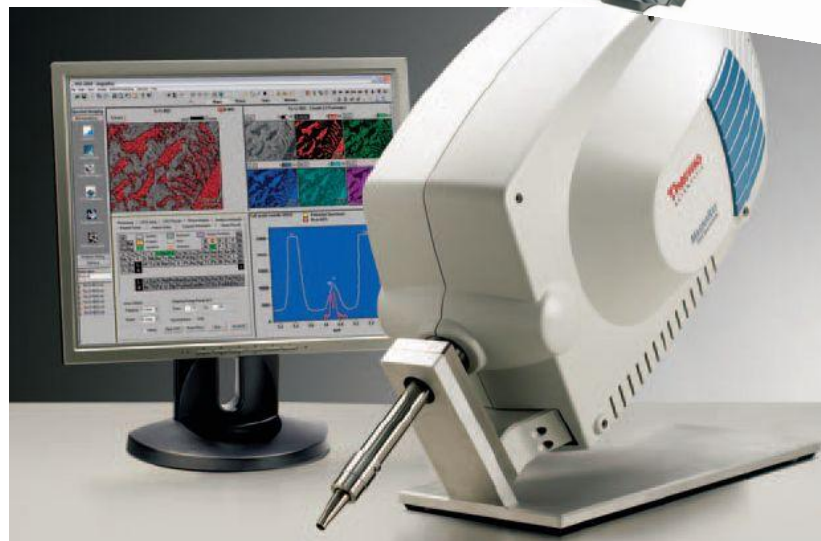
LEXS - TEXS

Thermo « MagnaRay »

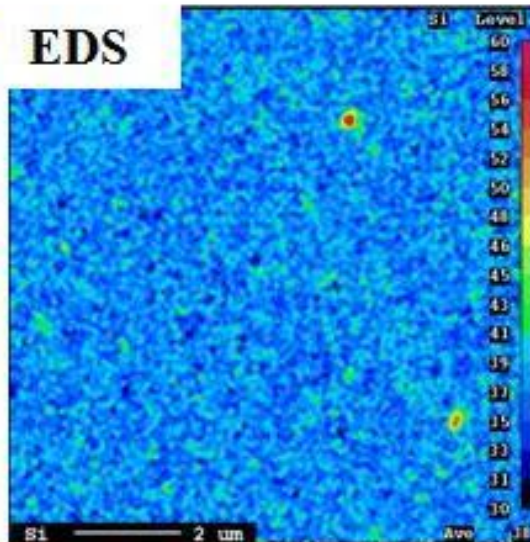
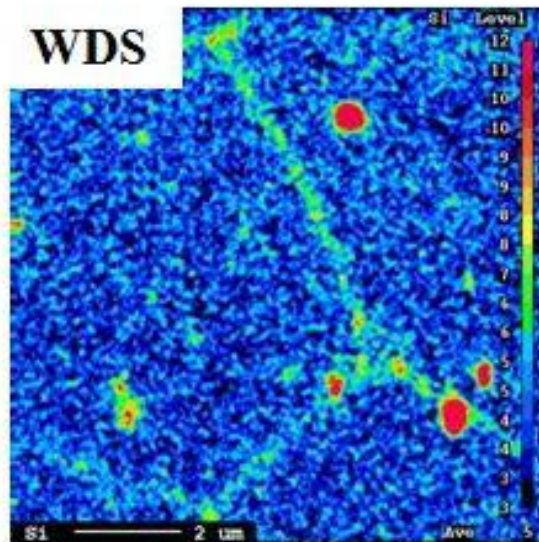
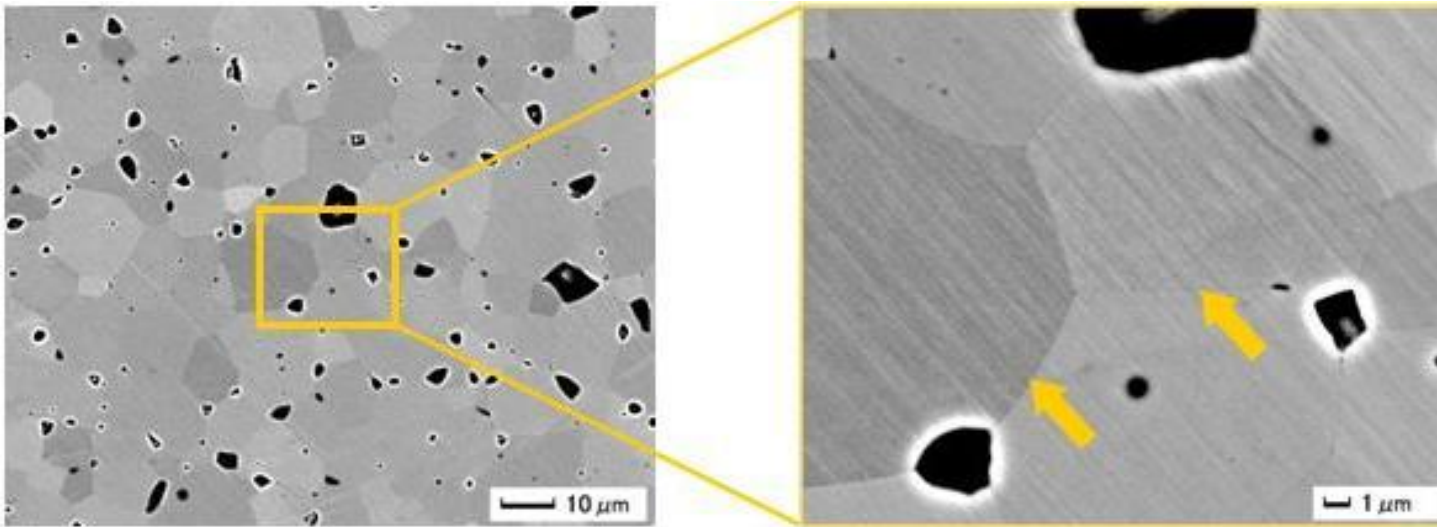
Oxford WAVE
500 et 700

Cristal monochromateur

Compteur proportionnel



Limite de détection : Comparaison WDS-EDS



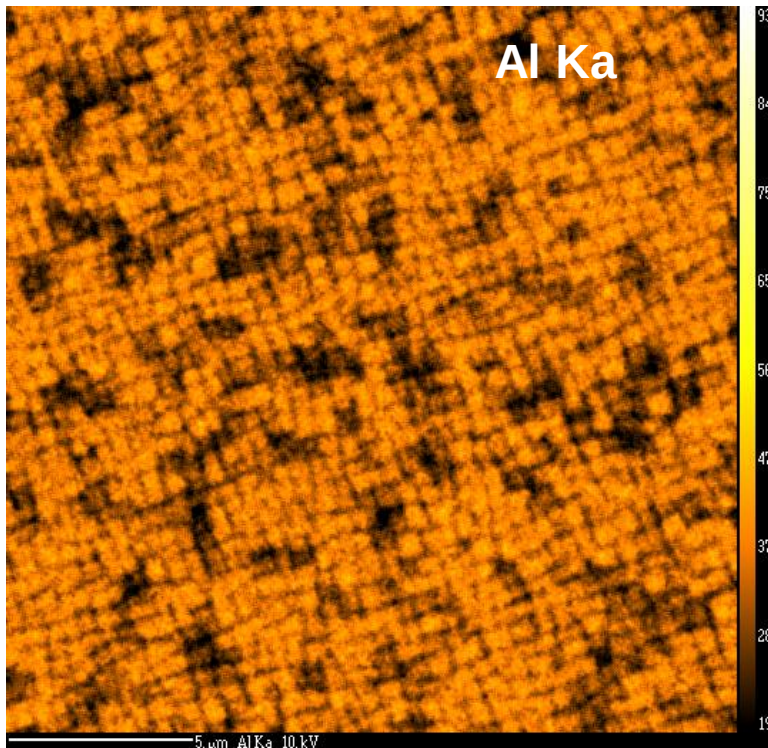
**Ségrégations du Si
en faible teneur
dans un joint de
grains
(ferrite frittée)**

(document Jeol)

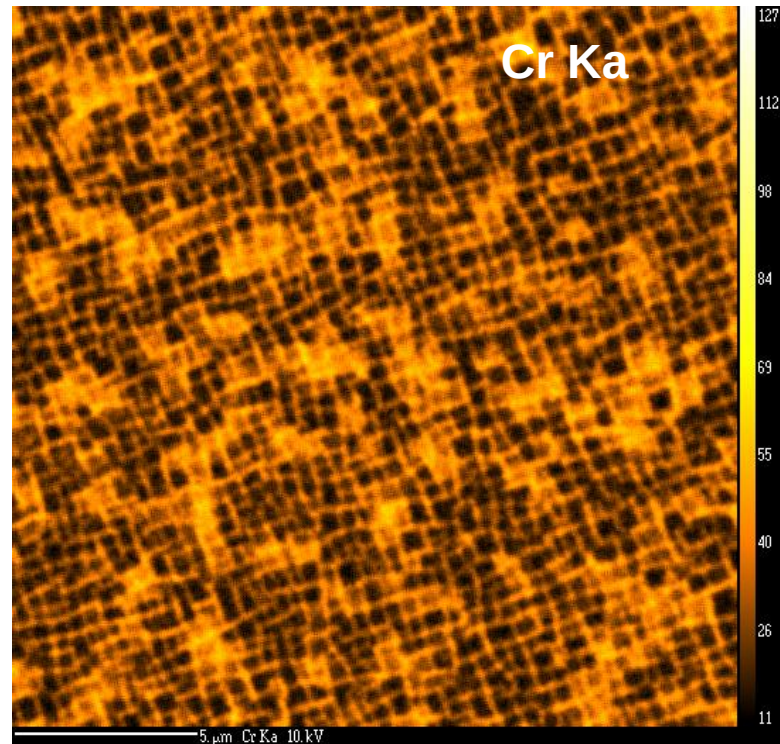
Intérêt des basses tensions d'accélération : les cartographies X

SX Five FE : Images X haute résolution à 10keV

Distribution du Cr et de Al dans des précipités $\gamma-\gamma'$
d'un superalliage base Ni

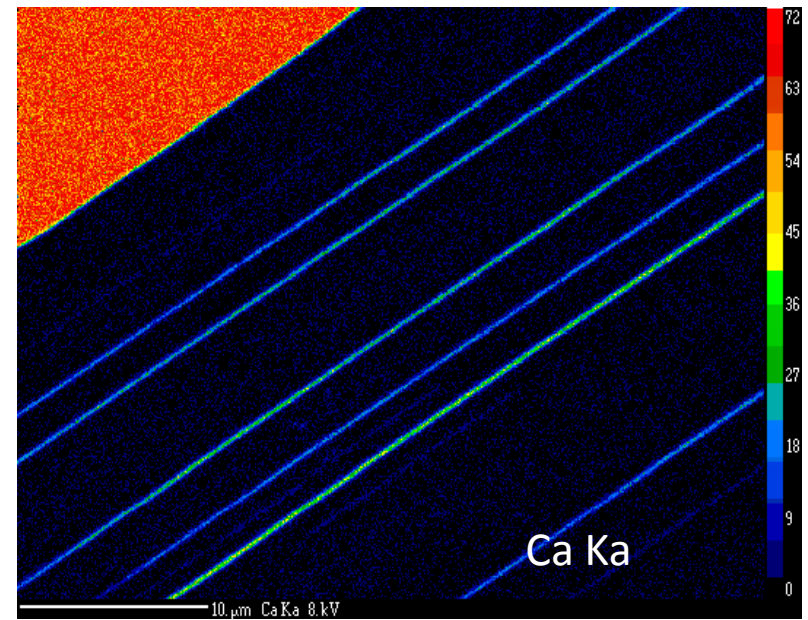
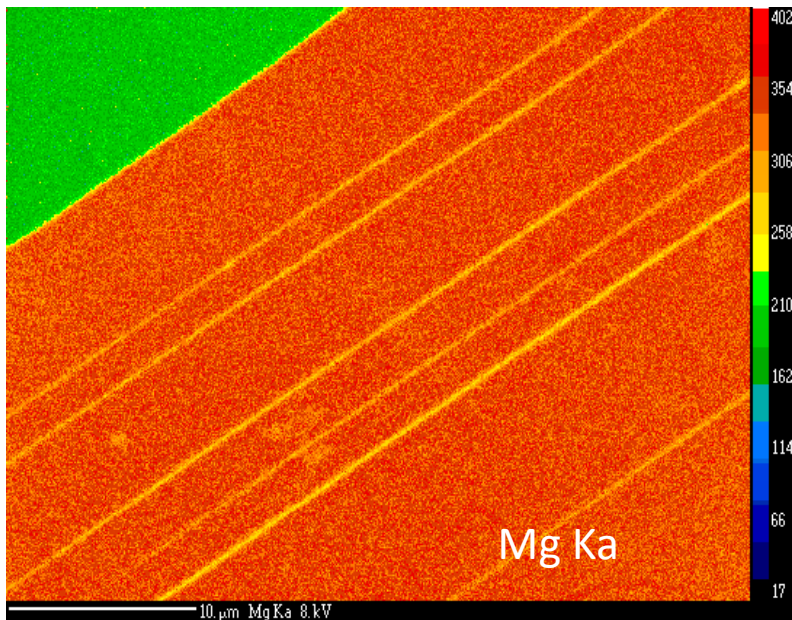


5 μm



Sample courtesy of Dr.-Ing.I. Lopez-Galilea,
Lehrstuhl Werkstofftechnik, Ruhr-Univresität
Bochum (Document Cameca)

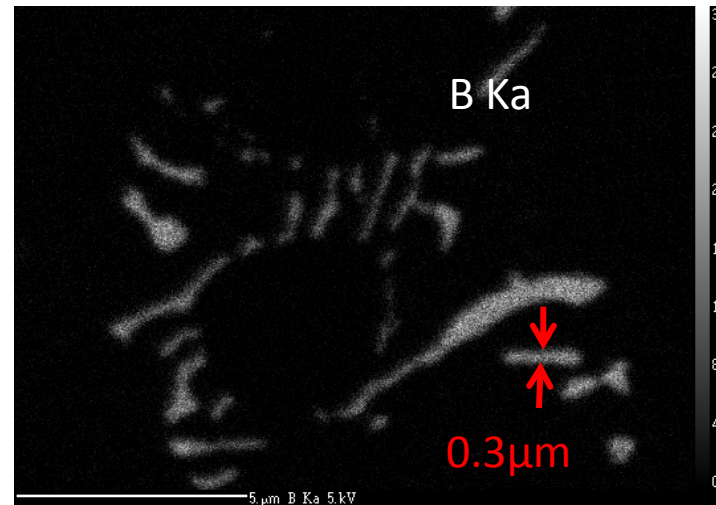
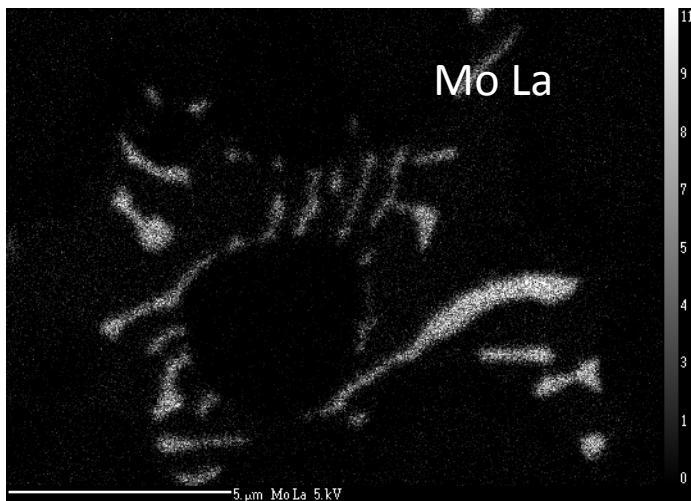
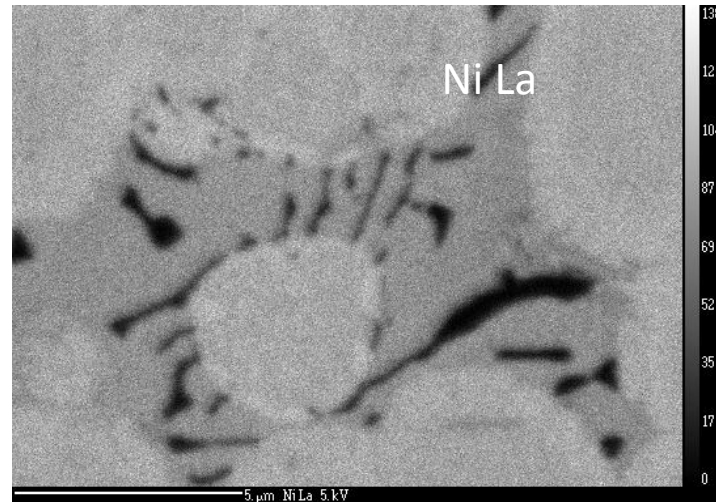
SX Five FE :
cartographie X haute résolution en géologie (8kV)



10μm

- lamelles de clinopyroxène dans un orthopyroxène (< 1μm)
- Conditions expérimentales : 8kV, 40nA

SX Five FE : Cartographies haute résolution à 10keV



5 μm

Nickel based super alloy

Sample courtesy of C.Pascal, R.M. Marin-Ayral, J.C. Tédénac, C. Merlet
Material Science and Engineering A. Volume 341, Issues 1-2, p.144-151

Comparaison entre un canon LaB6 et un canon Schottky

Images X de l'yttrium dans un AlN fritté

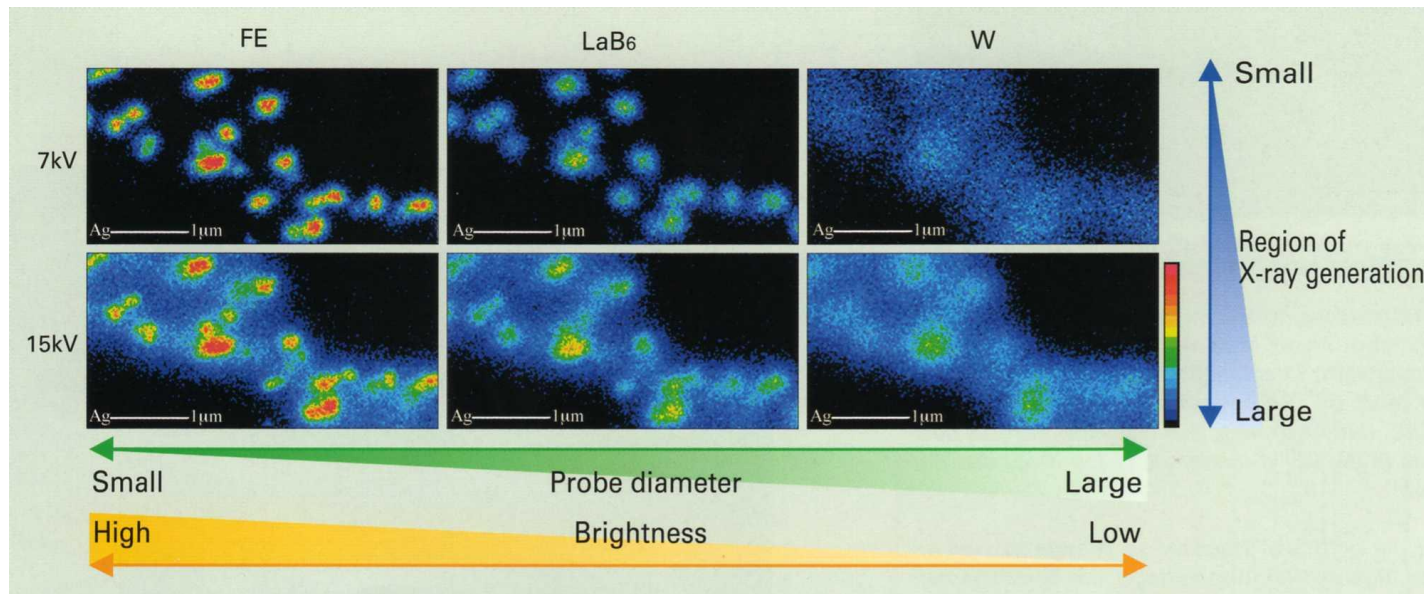
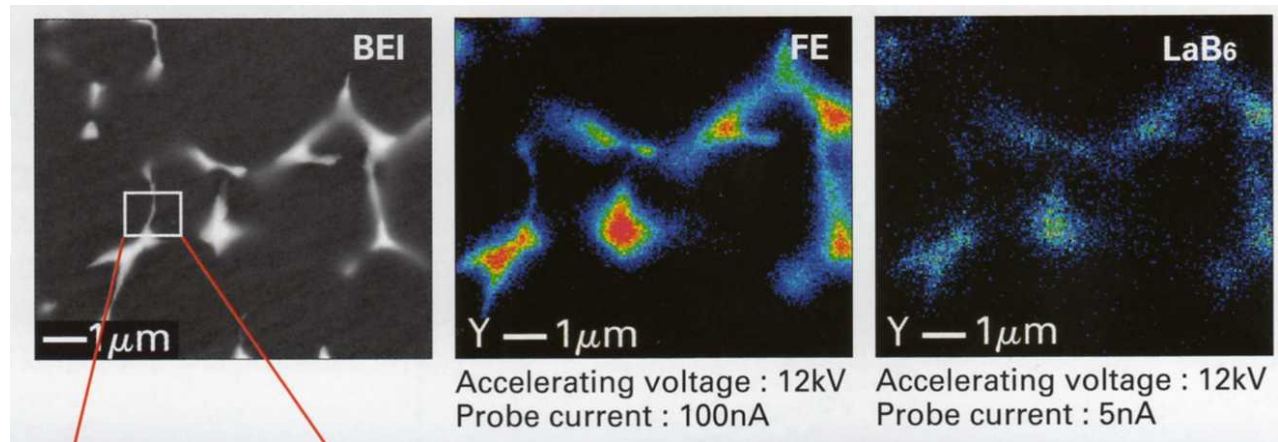


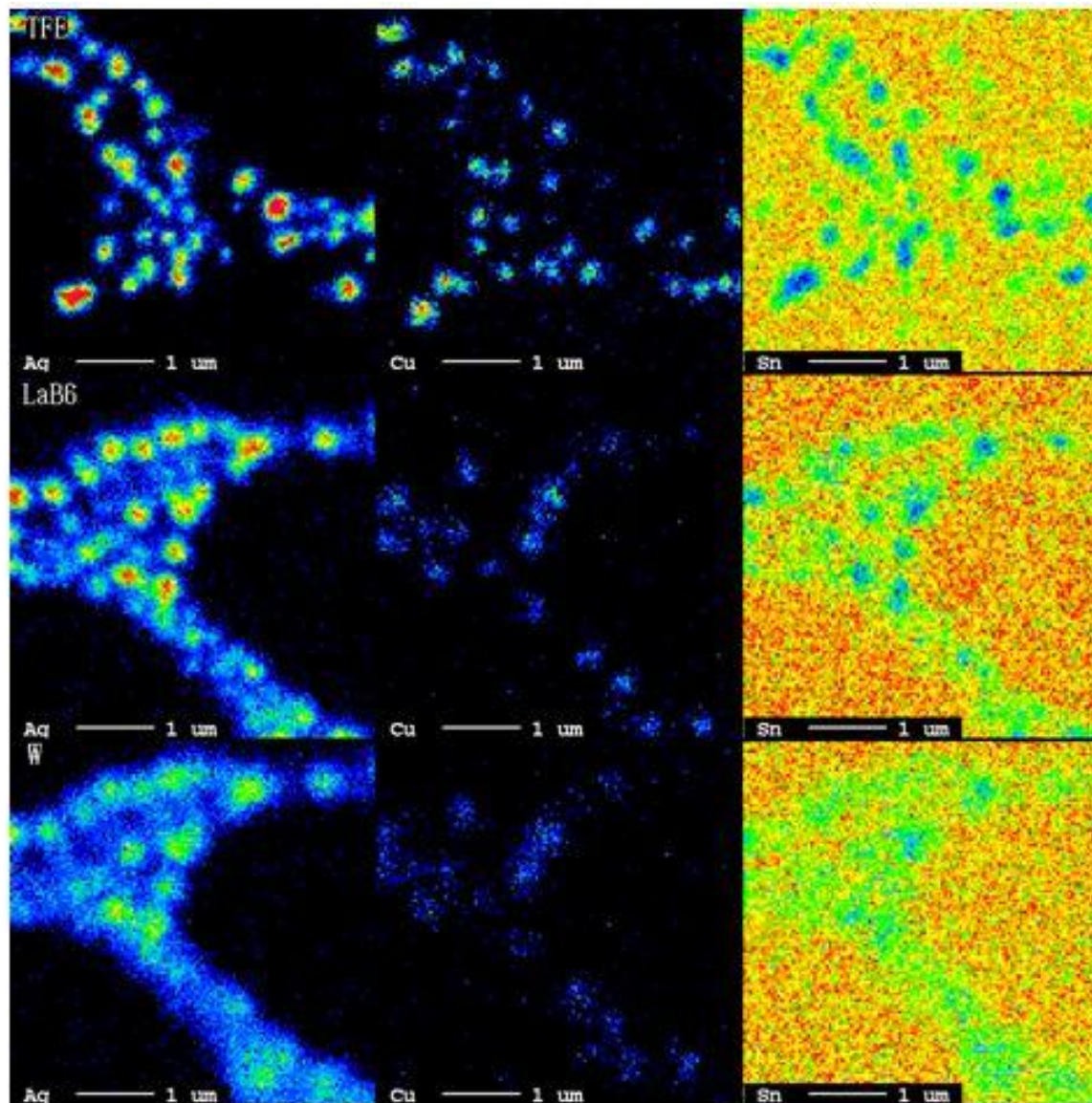
Image X de l'Ag dans du plomb

(documents JEOL)

TFE

LaB₆

W



8 kV
10 nA

Images X de
Ag, Cu et Sn dans
du plomb

Ag

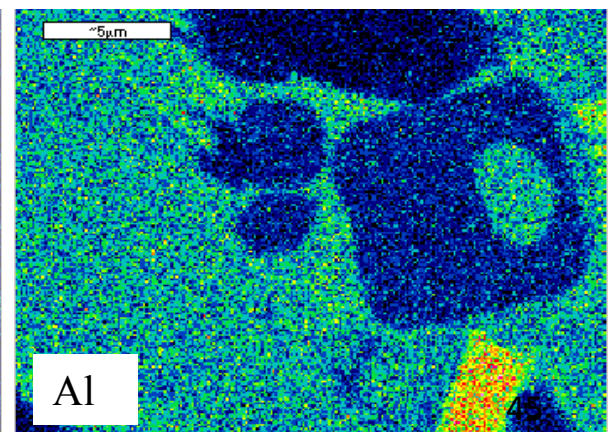
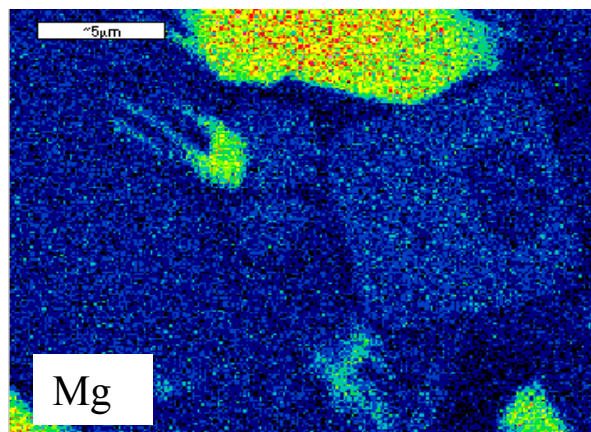
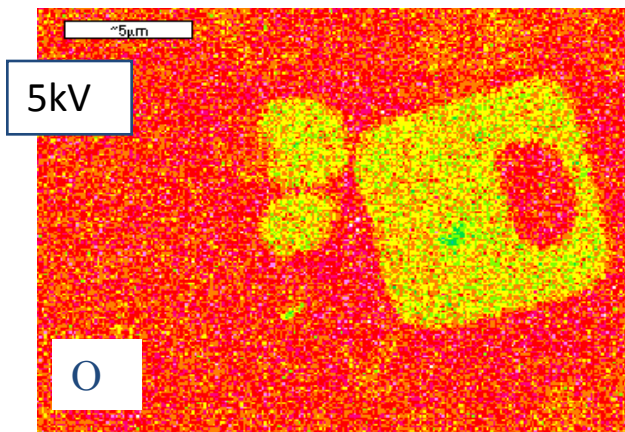
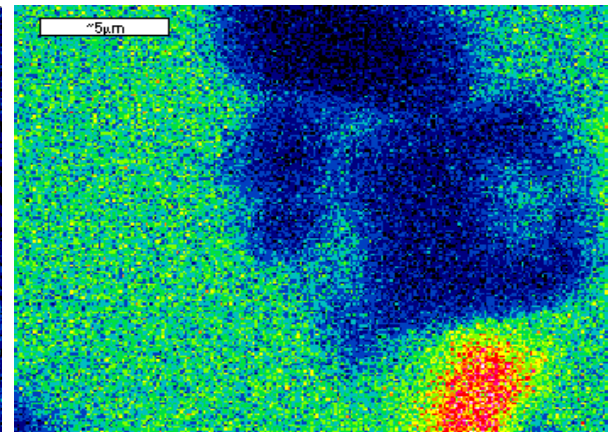
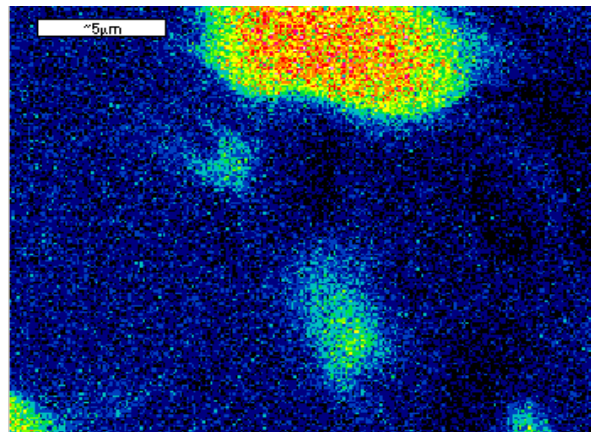
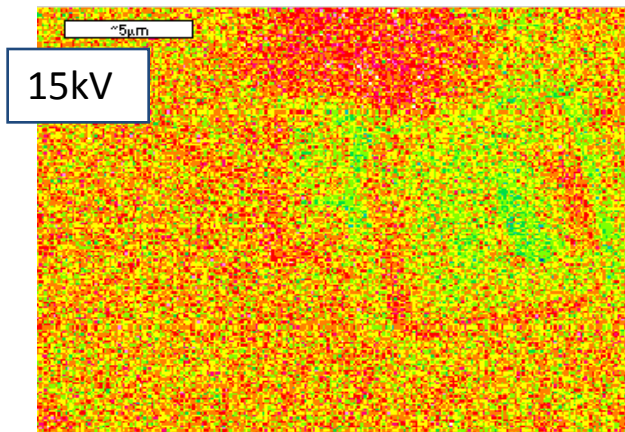
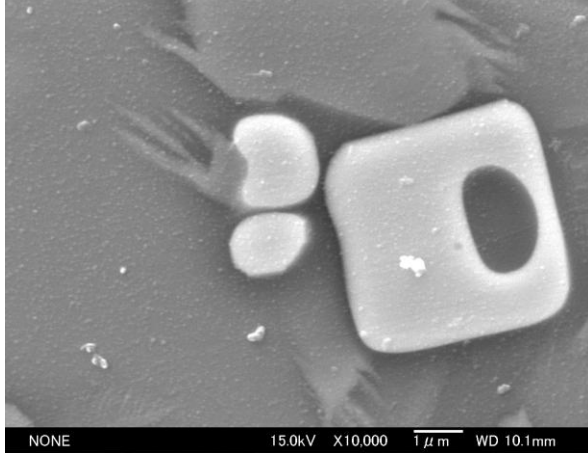
Cu

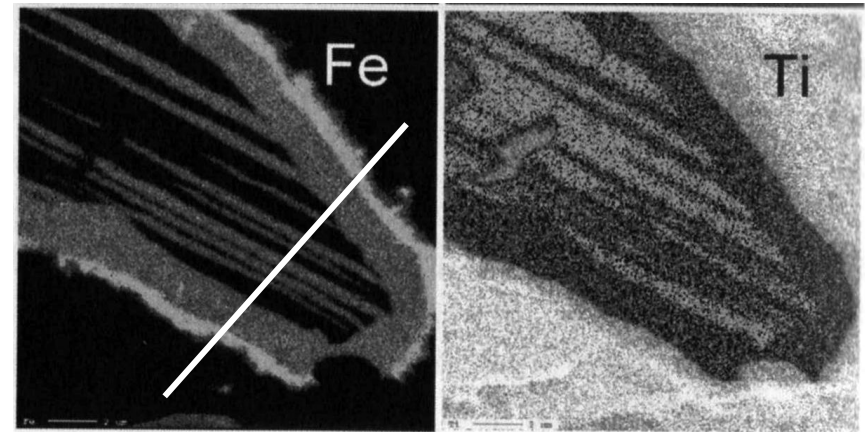
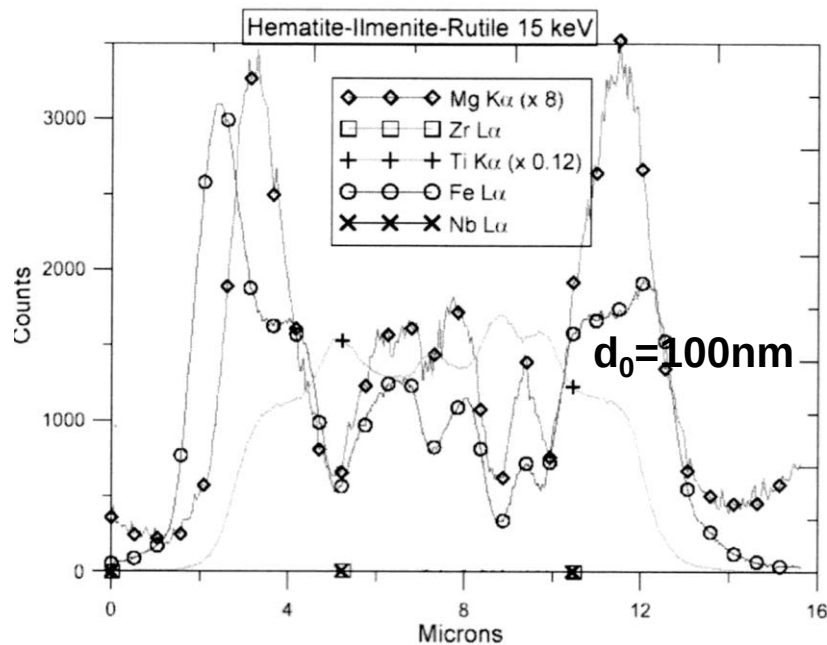
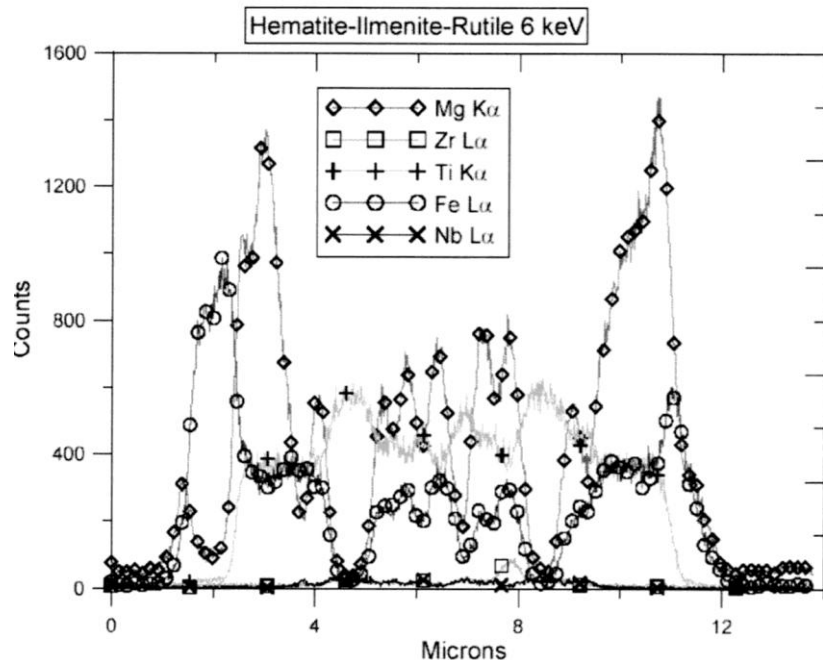
Sn

(Documents Jeol)

image en électrons rétrodiffusés
d'une section mince polie de minéral
(Miyake island)

(document Jeol – JXA 8530F Hyper Probe)





Profils d'intensité X au travers
d'un échantillon de rutile-hématite-ilmenite
obtenus à 15 et 6 kV sur une microsonde
FEG Jeol 8500F. (C. Merlet 2002)

résolution à 6 kV

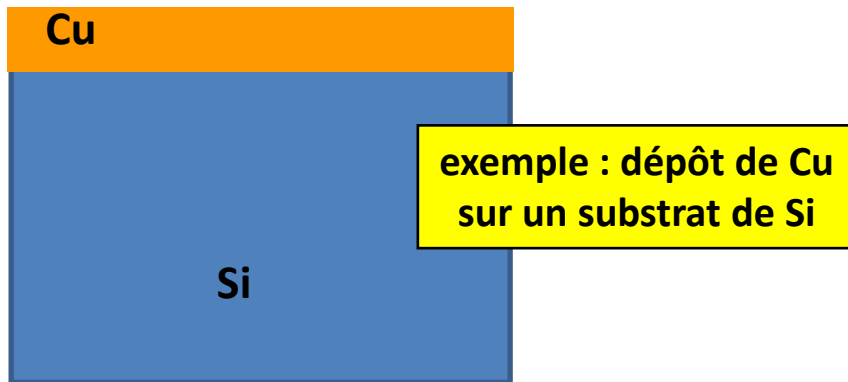
	U_0	Z_u	R_s
Mg K α	4,6	0,257	0,399
Ti K α	1,2	0,077	0,171
Fe L α	8,5	0,271	0,418
Zr L α	2,7	0,227	0,354
Nb L α	2,5	0,221	0,346

en profondeur latérale

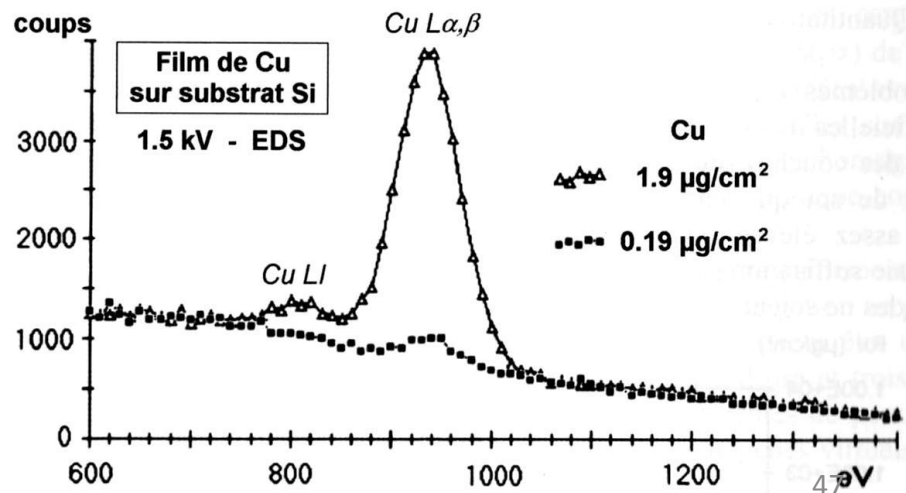
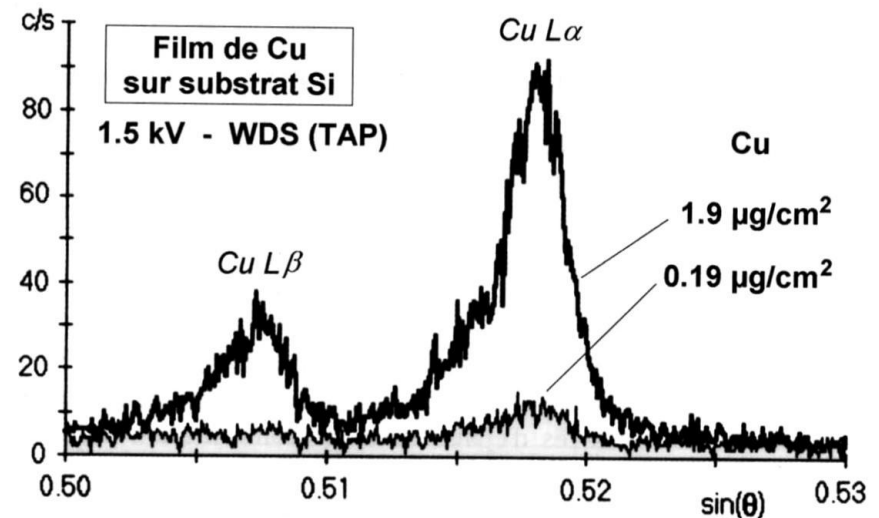
**Remarque : A basse tension la pénétration électronique est très faible...
 Donc, l'influence de l'extrême surface va devenir importante...
 Or la microanalyse est très sensible, surtout en WDS...
 Ce qui peut permettre d'analyser de très faibles dépôts en surface...
 Mais... aussi la contamination, l'oxydation de surface, la pollution etc.
 qui peuvent induire des artéfacts.**

$1,9 \mu\text{g}/\text{cm}^2 \rightarrow 2 \text{ nm}$

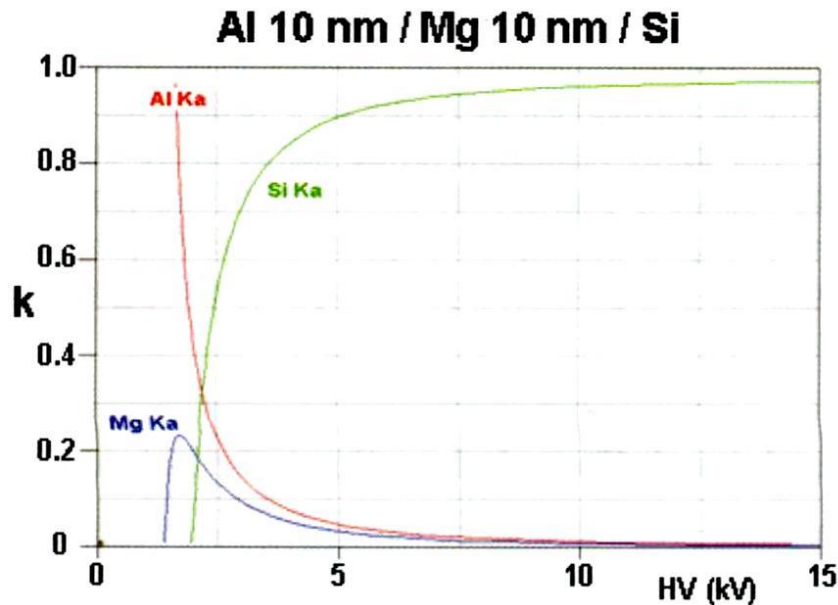
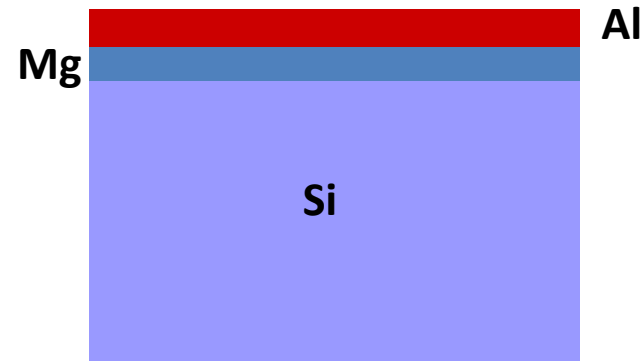
$0,19 \mu\text{g}/\text{cm}^2 \rightarrow 0,2 \text{ nm}$



En WDS, 0,2 nm de Cu est parfaitement visible, en EDS le signal est très faible mais encore détectable...



Autre exemple : dépôts successifs d'Al et de Mg sur substrat de Si



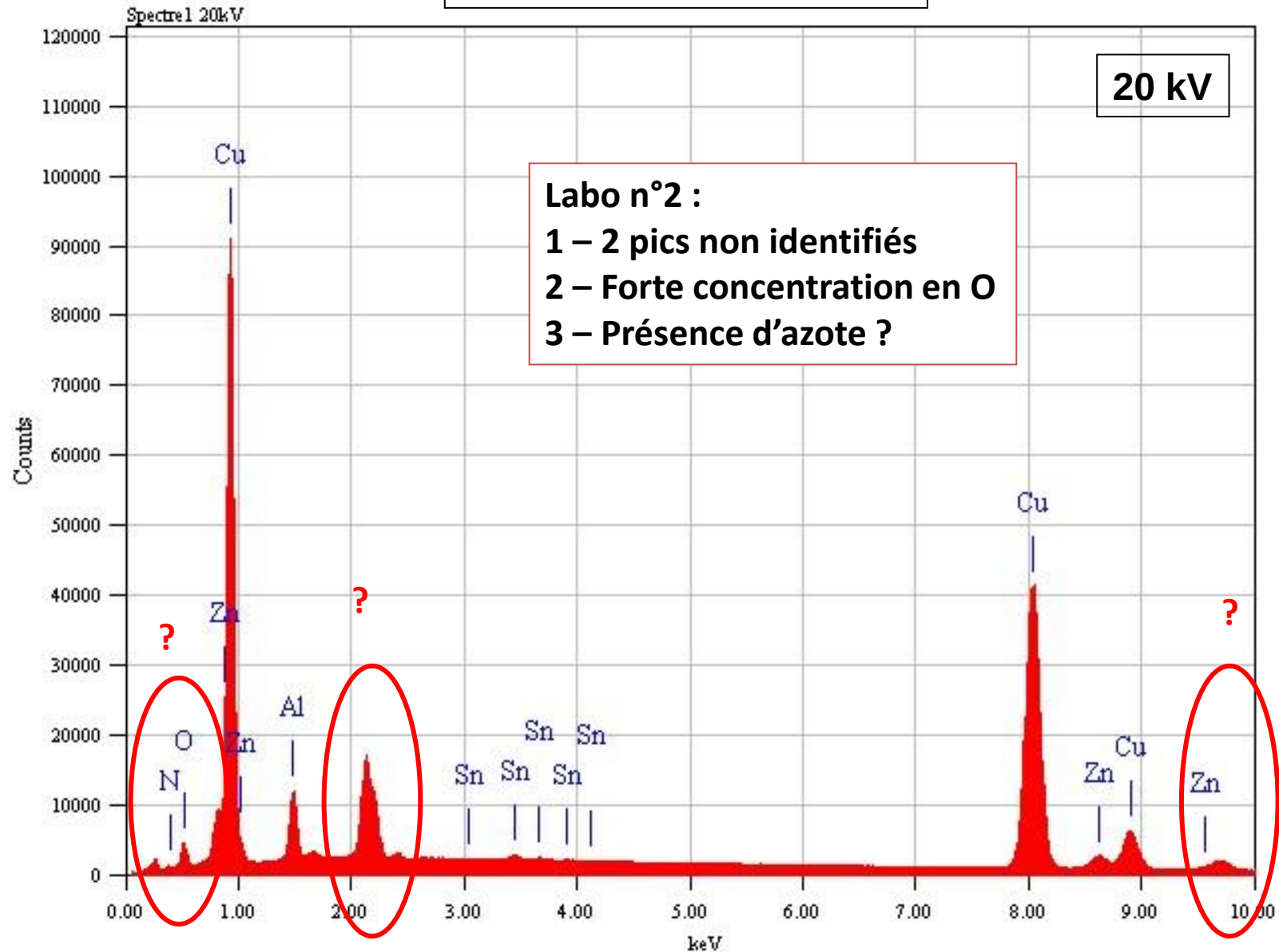
Variation des « k-ratio » en fonction de la tension d'accélération

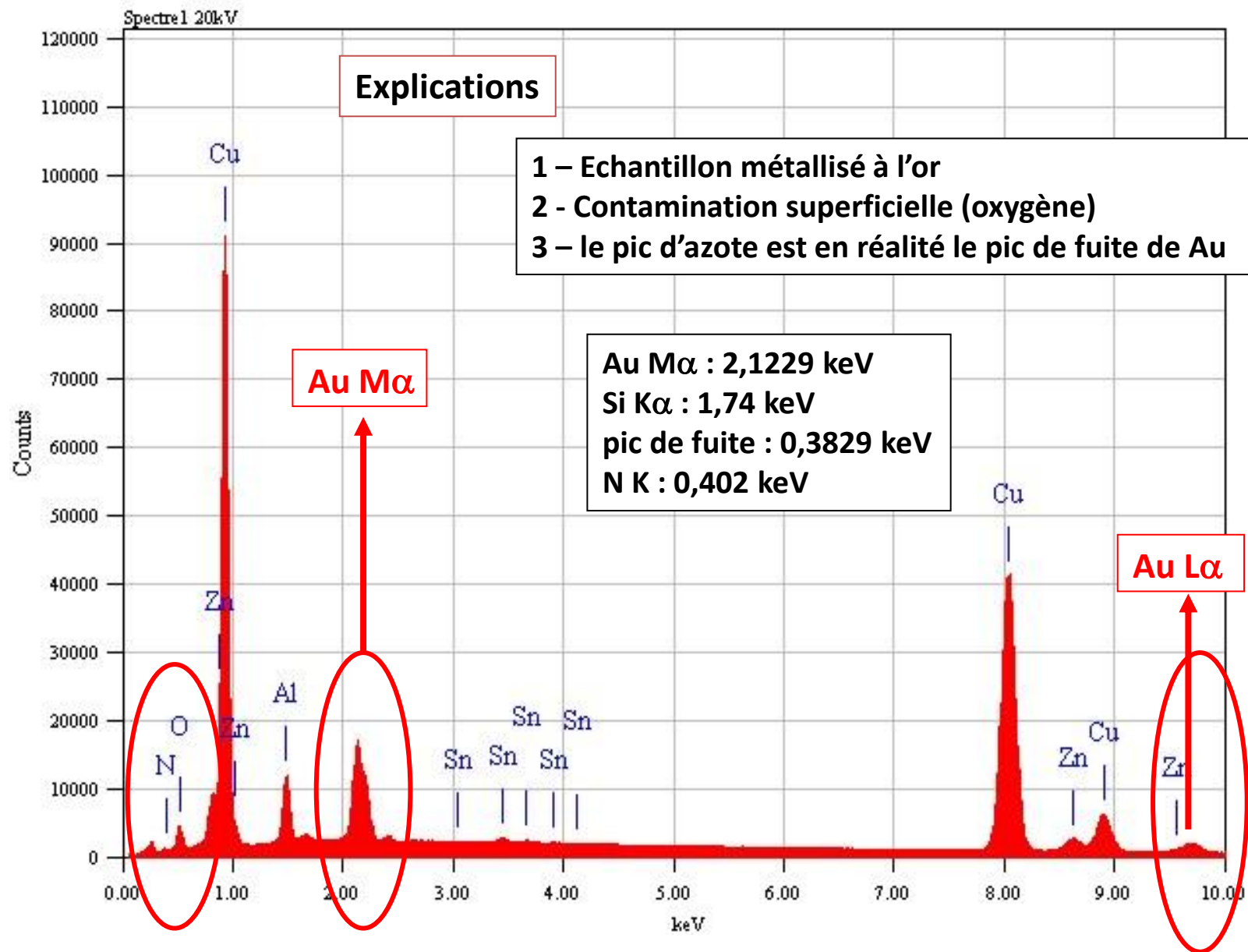
A basses tensions, les 2 couches de 10nm sont parfaitement visibles...

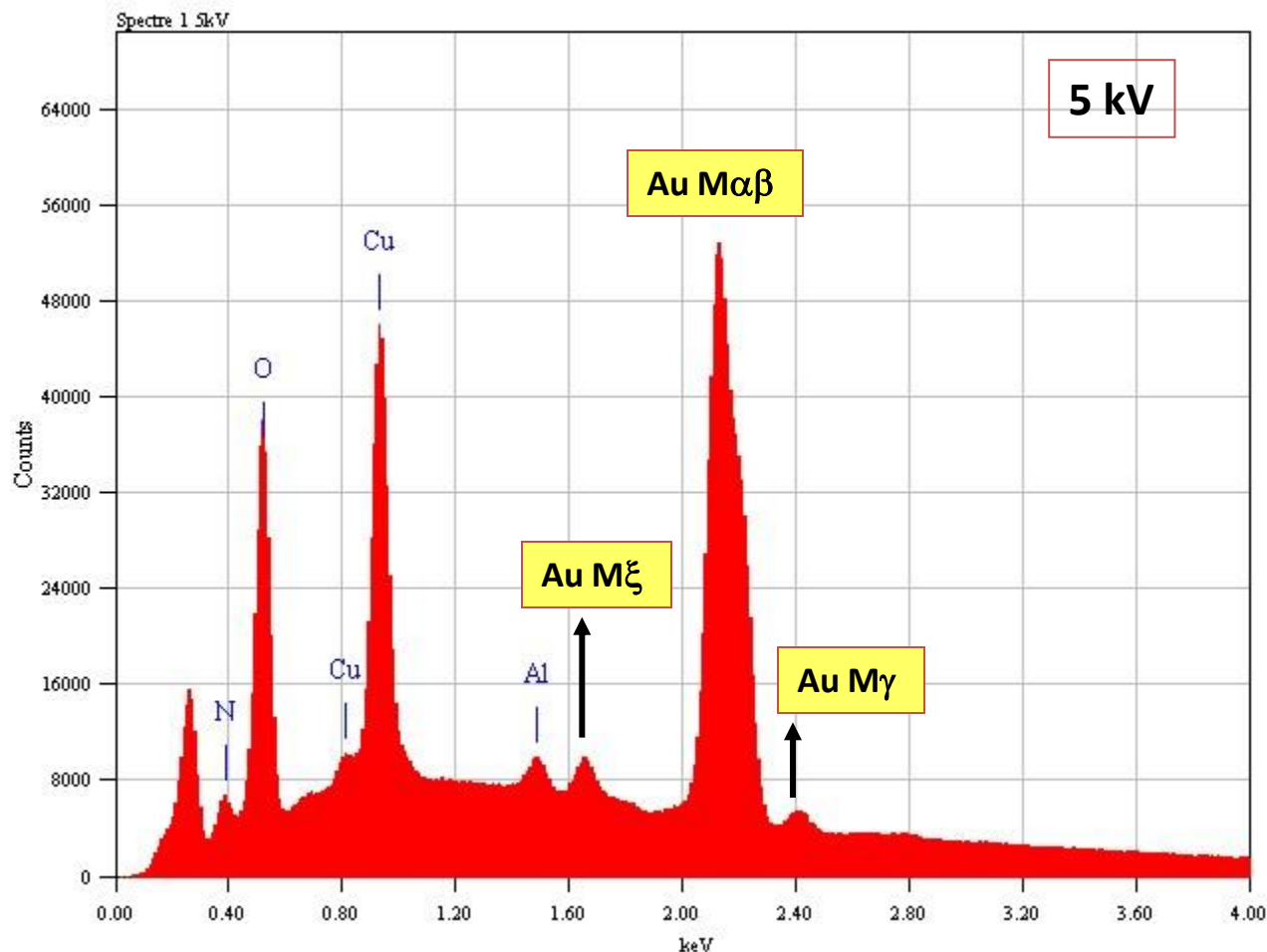
Il faudra donc soigner tout particulièrement la préparation de son échantillon, la qualité du vide, limiter la contamination etc. pour réduire au maximum toute pollution de surface.

L'utilisation d'un nettoyeur « plasma » intégré peut s'avérer très utile , sinon indispensable...

Alliage cupro-aluminium







A plus faible tension les pics inconnus (Au) et le pic de l'oxygène ont augmenté plus fort que le pic du Cu... Ce qui confirme la nature superficielle des zones d'émission de ces 2 rayonnements...

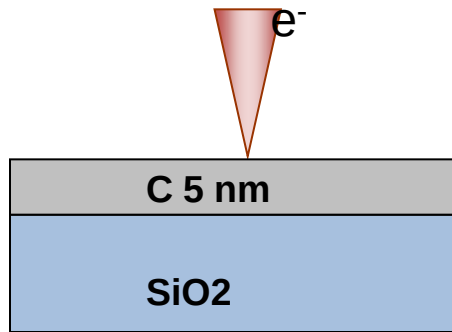
L'introduction de ces éléments dans la liste a complètement faussé l'analyse quantitative...

20kV : Cu 81,34%

5kV : Cu 37,94% - N 16,6% - O 41,85%

Influence d'une contamination superficielle de C

Analyse de SiO_2 avec une contamination superficielle de 5 nm de Carbone
(Simulation STRATAGEM)

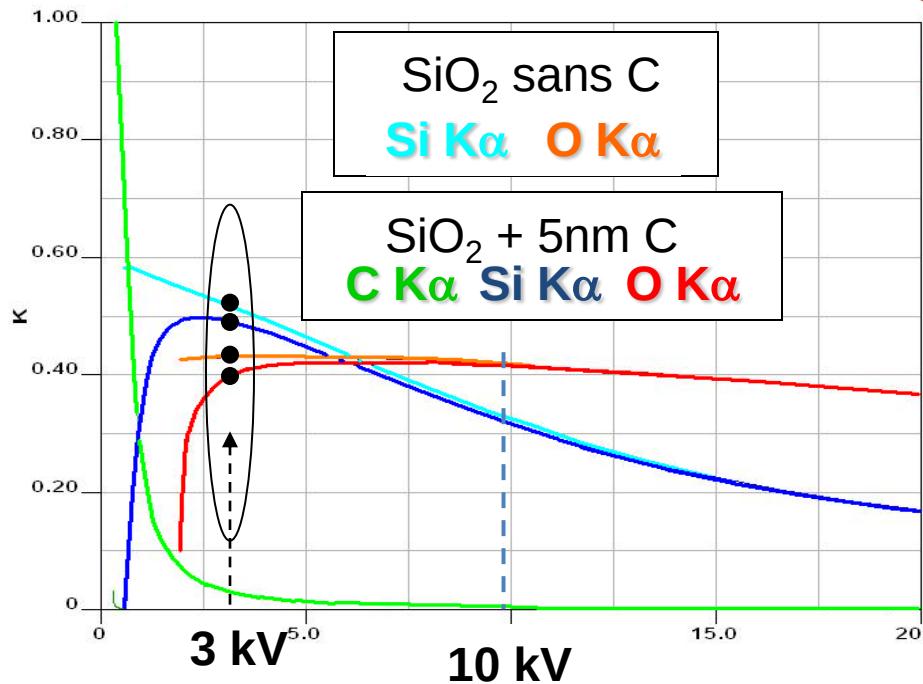


❑ A haute énergie (>10 keV), on va mesurer des Kratios O $K\alpha$ et Si $K\alpha$ identiques avec et sans C.

❑ A basse tension (>3 keV), en présence de 5 nm de Carbone, des Kratios inférieurs sont mesurés.

Évolution Kratios Si $K\alpha$ et O $K\alpha$ avec l'énergie

Traitement quantitatif des Kr à 3 keV avec et sans la prise en compte du C



	Sans prise en compte C		Prise en compte de 5nm C	
	O	Si	O	Si
Kr	0.52	0.43	0.49	0.39
Wt %	50.3	42.8	53.3	46.7
Wt% Sum	93.1		100	

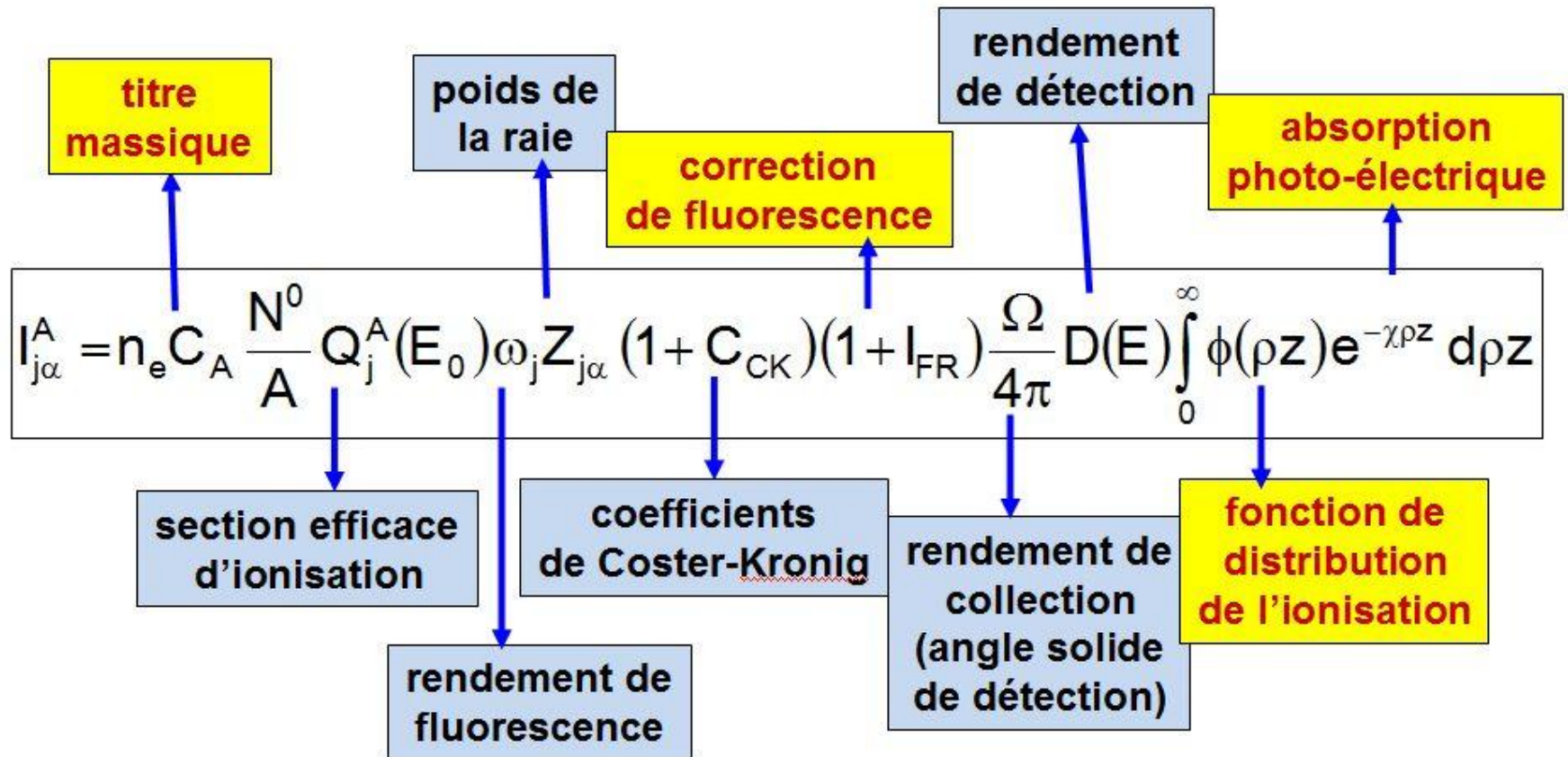
Résultat erroné
(Sum $\neq$ 100 %)

Résultat correct
Comp. nominale

III - Les aspects quantitatifs

Si en cartographie X l'intérêt de pouvoir travailler à basse tension est évident, qu'en est-il en analyse quantitative ?

Relation entre l'émission X détectée et la titre massique



$$I_{j\alpha}^A = n_e C_A \frac{N^0}{A} Q_j^A(E_0) \omega_j Z_{j\alpha} (1 + C_{CK}) (1 + I_{FR}) \frac{\Omega}{4\pi} \mu(E) \int_0^\infty \phi(\rho z) e^{-\frac{\mu \rho z}{\sin \theta}} d\rho z$$

1) Pour les rayonnements $K\alpha$, la plupart des paramètres sont connus avec une bonne précision...

Sauf pour le rendement de détection en EDS à faible énergie (fenêtre) qui est imprécis...

2) Pour les rayonnement $L\alpha$, plusieurs paramètres posent des problèmes de précision :

- les rendements de fluorescence,
- les coefficients de Coster-Krönig,
- le poids de la raie
- les coefficients d'absorption photoélectrique...

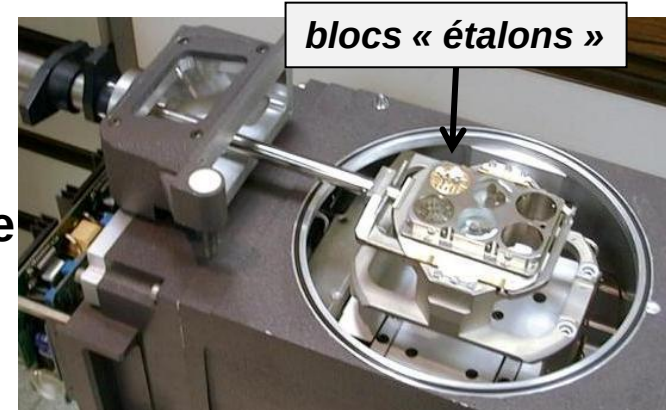
3) Pour les rayonnements $M\alpha$... oublions... même pas en rêve !

On peut observer que la plupart des paramètres qui présentent une imprécisions ne dépendent que de la nature de l'élément mais pas de la composition de l'échantillon analysé...

Une solution : l'analyse comparative...

En utilisant des étalons de composition connue (ou pur de préférence) on élimine ces paramètres !

$$k_A = \frac{(I_A)_{ech}}{(I_A)_{tem}}$$



1) En WDS (microsonde) on dispose en permanence dans la chambre objet d'étalons, ce qui facilite l'analyse

2) en EDS, l'utilisation d'étalons réels est possible mais peu pratique... On utilise de préférence des spectres enregistrés à l'avance (« témoins cachés») Les conditions d'enregistrement sont capitales pour la qualité de l'analyse.

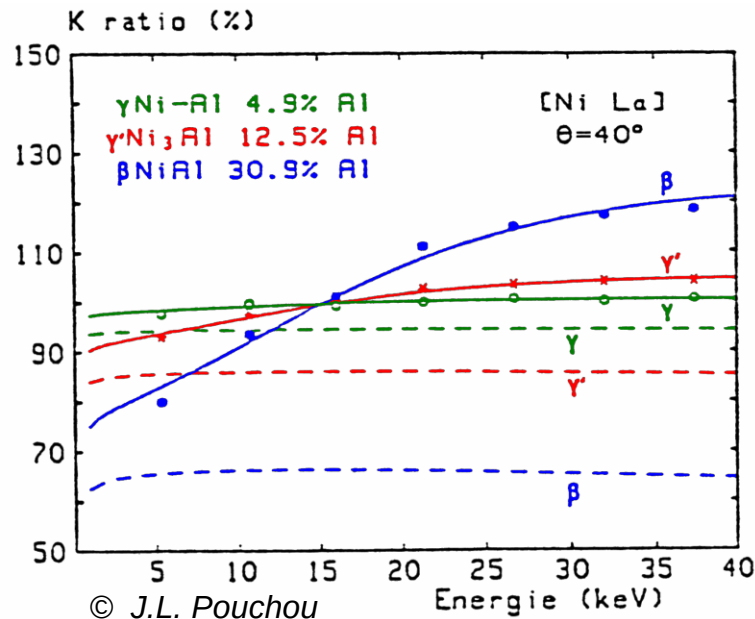
3) On peut aussi se passer de témoins réels (analyse « sans témoins »), ceux-ci étant construits théoriquement à partir de la relation précédente et donc accumulent les sources d'incertitudes... → précision ????

**Il existe néanmoins une autre source d'incertitude...
les coefficients d'absorption massiques**

Incertitude sur les coefficients d'absorption massiques des éléments de transition en raies L

Peu de coefficients d'absorption ont été mesurés directement : la plupart ont été déterminés par interpolation et il subsiste beaucoup de valeurs inexactes ; en particulier pour les rayonnements de faible énergie !

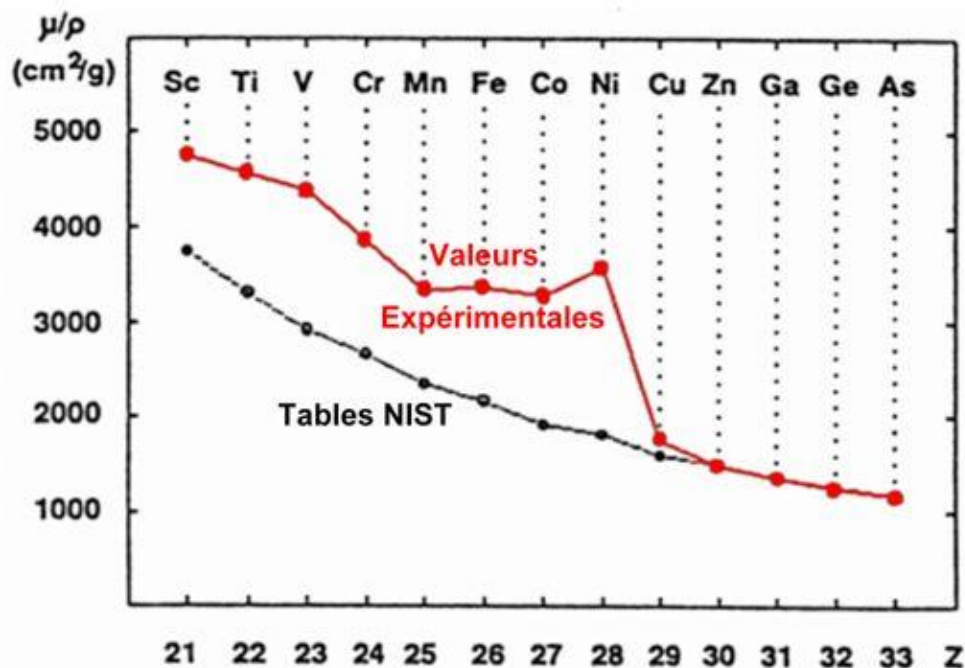
Exemple : Analyse d'alliage de Ni Variation du « k-ratio » en fonction de la tension



En ---- kratio théorique utilisant la valeur de la table (tabulée)

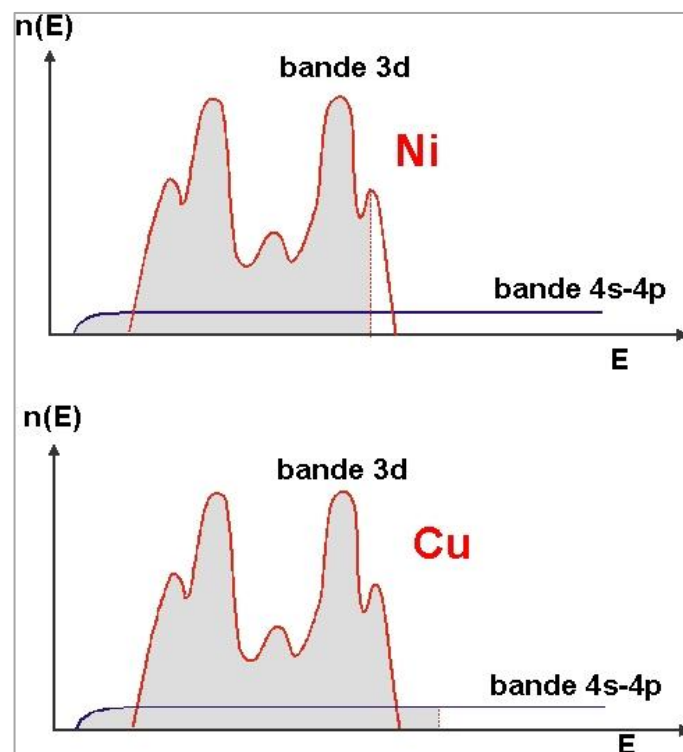
- On observe qu'à 15 kV, les k-ratios sont identiques pour toutes les compositions !
- D'après les tables : $\mu_{\text{NiL}\alpha}^{\text{Ni}} = 1600 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$
- Or pour le Ni pur, il serait plutôt de $3324 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$ (calculs XMAC)
- En faisant varier la teneur en Ni, on constate que la valeur du coefficient d'autoabsorption du Ni diminue avec la teneur en éléments d'addition pour se rapprocher de la valeur théorique...

- En fait, ce phénomène est commun à tous les éléments de transition
- A partir du Cu on retrouve les valeurs théoriques...



Coefficients d'autoabsorption des raies L des éléments de transition, déduits des mesures de la variation de l'émission X émergente en fonction de la tension d'accélération. Comparaison avec les valeurs de la table NIST.

Le coefficient de la table est calculé par une loi en puissance qui suppose la couche 3d complète. Dans le Ni pur, le coefficient d'autoabsorption est augmenté par une contribution supplémentaire due à la possibilité d'éjecter un électron de la 2d vers un site inoccupé de la 3d. Dans un alliage, la couche 3d va se remplir en fonction de la teneur en élément d'addition et donc on va se rapprocher de la valeur tabulée ! Ce phénomène n'existe pas à partir du Cu où la 3d est complète.

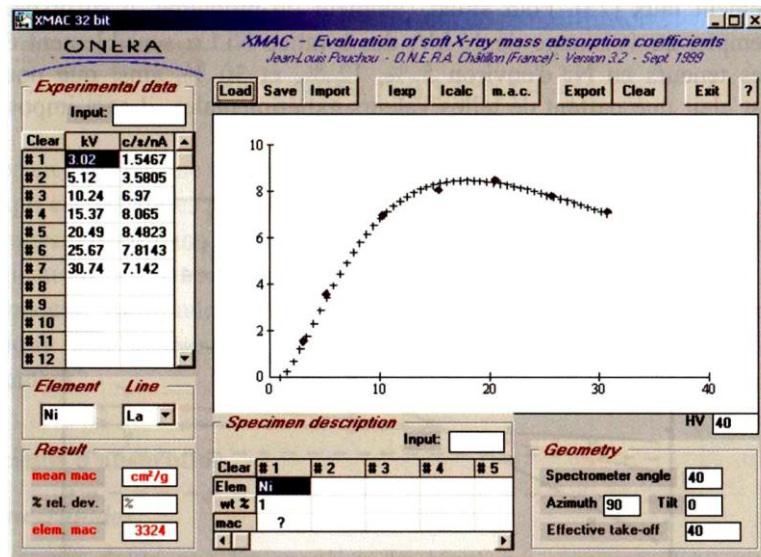


Coefficients d'auto-absorption des raies Cr L α , Fe L α et Ni L α

tables

empirique
(XMAC)

Source	Cr L α	Fe L α	Ni L α
Henke (1985), Heinrich (1966)	2611	2146	1819
Henke (1974)	2612	2149	1801
Heinrich (1986)	2650	2157	1806
Chantler et al (2005)	2395	1967	1697
Pouchou (1991)	3850	3350	3560
Llovet et al (2012)	3612	3559	4277



détermination du coefficient d'autoabsorption
de la raie Ni L α par le logiciel XMAC

Autre exemple : mesure des intensités d'émission de l'arsenic dans l'AsGa en fonction de la tension d'accélération

analyse de l'As dans un acier faiblement allié (16MND5)
(WDS, raie As $L\alpha$, témoin AsGa)

analyse chimique : 110 ppm

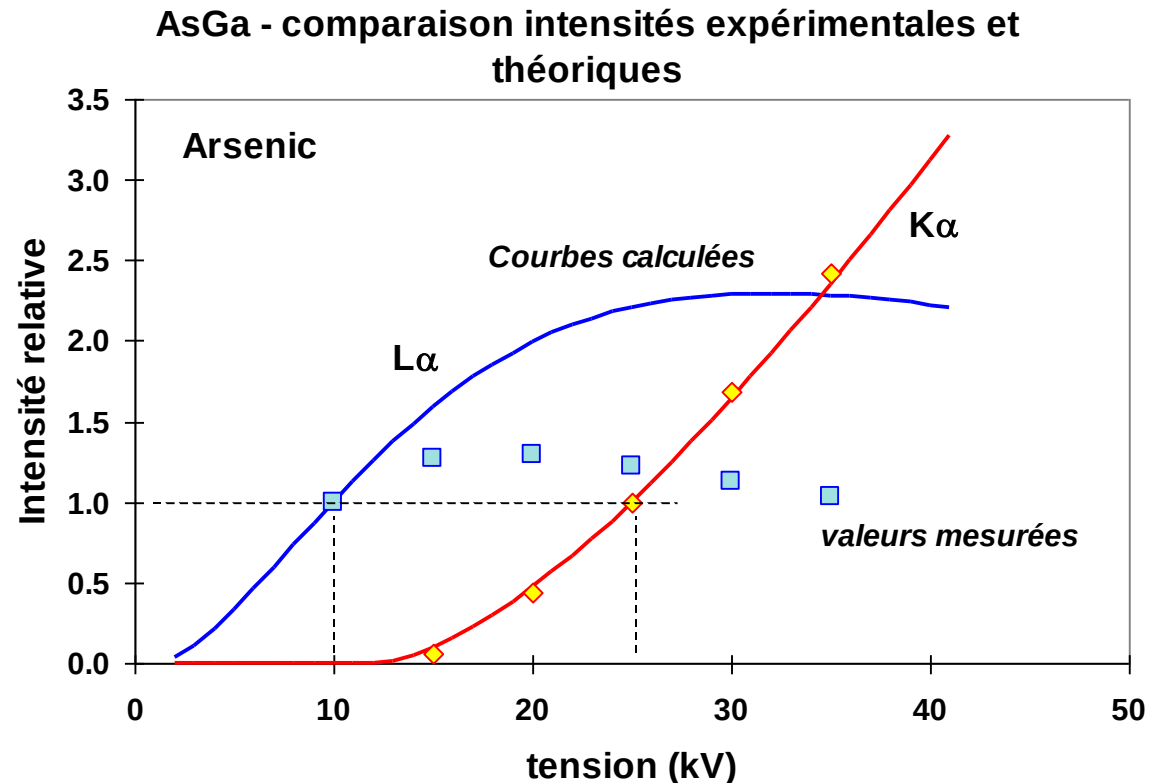
10 kV : 190 ppm

20 kV : 1000 ppm

30 kV : 2500 ppm

*L'analyse à 30kV avec
la raie As $K\alpha$ est correcte*

?



Si le coefficient d'absorption de la raie As $K\alpha$ dans le Ga est correct, celui de la raie As $L\alpha$ (6683 cm^2/g) est trop faible... sa valeur serait plutôt de l'ordre de 12000 (Document EDF R&D)

Autre exemple (pas uniquement lié aux analyses basse tension) :

Les coefficients d'absorption relatifs au rayonnement de longueur d'onde λ sont calculés à partir de la relation

$$\mu = [C\lambda^n]^F$$

où C, n et F sont des paramètres qui dépendent de la nature de la cible et de la position de la raie absorbée par rapport aux discontinuités d'absorption de l'élément absorbant.

Coefficients C, n et F selon Heinrich

branche K

$$\begin{aligned} C &= -3,452041 + 1,639749Z - 0,2498519Z^2 + 0,02428704 Z^3 - 5,773424 \cdot 10^{-4} \cdot Z^4 + 5,261149 \cdot 10^{-6} Z^5 \\ n &= 2,9308262 - 0,020468343 \cdot Z + 0,0010586311 \cdot Z^2 - 3,741926 \cdot 10^{-5} \cdot Z^3 + 7,204498 \cdot 10^{-7} \cdot Z^4 - \\ & 5,7357248 \cdot 10^{-9} \cdot Z^5 \\ F &= 1 \end{aligned}$$

branche K-L3

$$\begin{aligned} Z \leq 28 \quad C &= 0,29527423 - 0,098568595Z + 0,006828806Z^2 + 5,0695029 \cdot 10^{-4} \cdot Z^3 \\ Z > 28 \quad C &= 3,616171 - 0,4153445 \cdot Z + 0,006828806 \cdot Z^2 + 7,51809 \cdot 10^{-4} \cdot Z^3 - 3,351481 \cdot 10^{-6} \cdot Z^4 \\ n &= 2,7376804 - 0,0020643454 \cdot Z + 1,4651705 \cdot 10^{-4} \cdot Z^2 - 3,5898183 \cdot 10^{-6} \cdot Z^3 + 2,8732263 \cdot 10^{-8} \cdot Z^4 - \\ & 8,1864238 \cdot 10^{-11} \cdot Z^5 \end{aligned}$$

branche K-L1

$$F = 1$$

branche L1-L2

$$Z < 30 \quad F = 0,945 + 4 \cdot 10^{-11} \cdot Z^6$$

$$Z \geq 30 \quad F = 0,972$$

branche L2-L3

$$Z < 30 \quad F = 0,945 - 4 \cdot 10^{-11} \cdot Z^6$$

$$Z \geq 30 \quad F = 0,92$$

Exemple :
la table d'Heinrich

Le coefficient d'absorption de la raie $K\alpha$ du soufre dans le mercure n'existe pas dans la table d'Heinrich, on a donc cherché à le calculer par la formule.

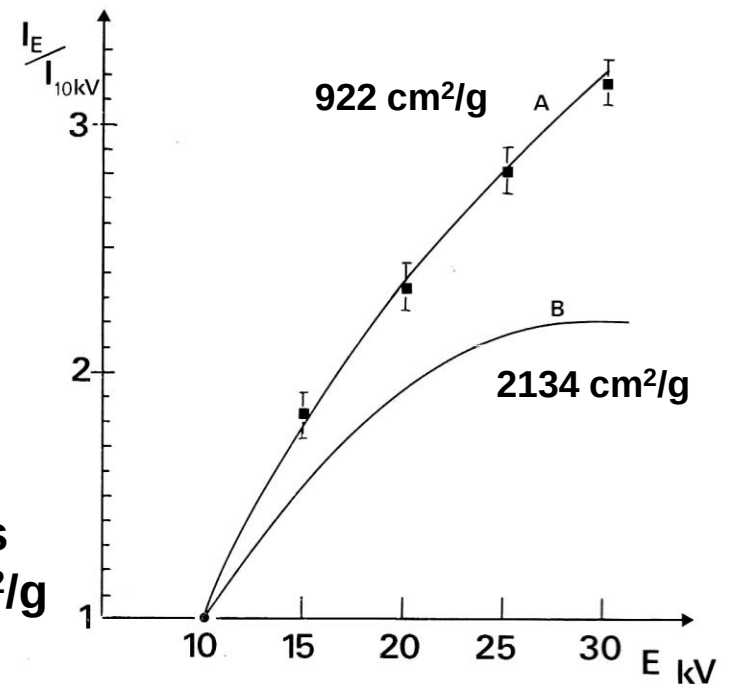
Or une ambiguïté est apparue dans les tables établies par Bearden relatives aux niveaux atomiques des éléments et concernant le niveau M_V du mercure où 2 valeurs différentes apparaissaient : 2295 eV et 2313 eV

L'énergie de la raie $K\alpha$ du soufre étant de 2308 eV, selon la valeur du niveau du mercure, on obtenait 2 valeurs très différentes du coefficient d'absorption

$$E_{MV} = 2295 \text{ eV} \quad \mu_{SK\alpha}^{\text{Hg}} = 922 \text{ cm}^2/\text{g}$$

$$E_{MV} = 2313 \text{ eV} \quad \mu_{SK\alpha}^{\text{Hg}} = 2134 \text{ cm}^2/\text{g}$$

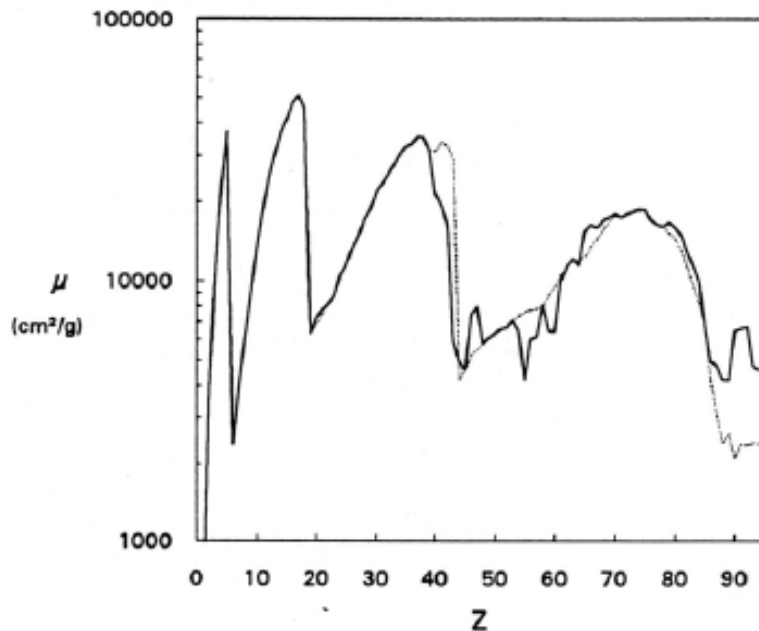
Une comparaison entre la variation expérimentale de l'intensité mesurée en fonction de la tension avec les courbes théoriques calculées avec les 2 coefficients a donné sans équivoque la valeur de 922 cm²/g



(C. Ballan, J. Ruste, A.Y. Jeantet, *Biologie Cellulaire*, Vol39, n°3, 1980)

Incertitude sur les coefficients d'absorption massiques liés aux émissions de très faible énergie

Les rayonnements de très faible énergie comme celui du bore (183 eV), du carbone (277 eV) de l'oxygène (525 eV)... sont très fortement absorbés et les valeurs des coefficients d'absorption présentent une très forte dispersion.



Variation du coefficients d'absorption de la raie C K en fonction du nombre atomique de l'absorbeur selon B.L. Henke

— Henke 1982

- - - Henke 1974

Quelques valeurs du coefficient d'absorption du carbone dans le fer selon différents auteurs

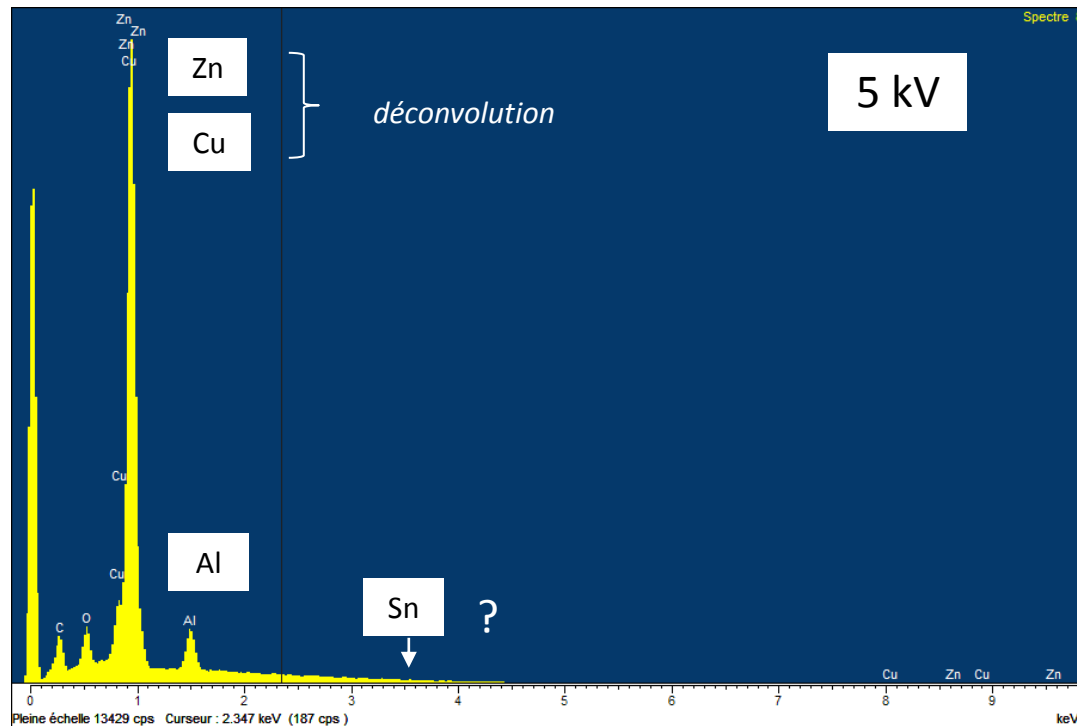
Auteur	$\mu_{\text{C}}^{\text{Fe}}$ (cm^2/g)
Ranzetta-Scott (1964)	23000
Fornwalt-Manziane (1966)	21000
Duncumb (1967)	11000
Kohlhaas-Scheidig (1970)	10000
Barkalow (1972)	15000
Henke (1974)	13300
Henke (1982)	13900
Pouchou (1986)	13500

**Coefficient d'absorption de la raie B K dans différents substrats
selon différents auteurs**

Element	Henke (1974)	Henke (1982)	Henke (1993)	Heinrich (1987)	Bastin et Heijligers (1996)	Pouchou et Pichoir (1991)	Merlet (1994)
B	3353	3350	3350.	2861	3350.	3500.	3350
C	6456	6350	6400	5945	6450	6750.	6500.
N	10570	11200	10900	10118	10400	11000.	10800.
Al	65170	64000	77300	66069	65000	64000.	63200.
Si	74180	84000	86100	83702	81400	80000.	77300.
Ti	15280	15300	16800	17132	15100	15000.	14800.
V	16710	16700	19900	19490	18250	18000.	18100.
Cr	20670	20700	22400	22734	20200	20700.	20000.
Fe	25780	27600	31000	28799	27000	27800.	27000.
Co	28340	30900	30900	31293	33000	32000.	33000.
Ni	33090	35700	39600	35672	41500	37000.	35700.
Zr	38410	8270	7240		4330	4400.	4250.
Nb	4417	6560	5470	3822	4600	4500.	4300.
Mo	4717	5610	5710	4208	4400	4600.	4150.
La	3826	3730	3400	11654	2900	2500.	2670.
Ta	20820	20800	20800	17642	21800	23000.	20200.
W	19660	19700	19400	17167	20400	21000.	18700.
U	2247	9020	9600		8000	7400.	7450

Quelle précision peut-on attendre d'une analyse quantitative à basse énergie ?

⇒ Echantillon test (Round-Robin test)



Cupro-aluminium
(pièce de 10 cts d'euro)

Cet échantillon a circulé dans différents laboratoires en France (GN-MEBA) et en Belgique (Université Catholique de Louvain la Neuve).

Les analyses ont été faites à 20kV et à 5 kV.

Résultats ICP-AES

Titres massiques >0.01%

Alliage Cu (89%) – Al (5%)
Zn (5%) – Sn (1%)

	Cu	Al	Zn	Sn	Fe	Ni	Mn	Total
1	86,8	4,53	4,75	0,72	0,07	0,01	0,02	96,9
2	87,6	4,49	4,57	0,86	0,05	0,02	0,01	97,6
3	87,5	4,61	4,74	0,65	0,05	0,01	0,02	97,6
4	88,8	4,65	4,81	0,76	0,05	0,05	0,00	99,1
5	89,3	4,48	4,47	0,83	0,07	0,01	0,04	99,2
Moyenne	88,0	4,55	4,67	0,76	0,06	0,02	0,02	
Ecart	1,02	0,07	0,14	0,08	0,01	0,02	0,01	

résultats obtenus dans le circuit d'intercomparaison belge (2011)

	moyenne			
5kV	Al	Cu	Zn	Sn
labo1	3,34	91,66	4,98	0,02
labo2	3,62	37,94		
labo3	4,74	90,03	5,23	
	4,73	90,25	5,03	
labo4	4,74	95,26		
labo5	4,55	83,46	11,94	0,06
	3,47	90,80	4,54	1,19
labo6	4,13	95,46		
	5,28	93,65		
	5,28	90,54	1,06	
	5,22	91,23		
labo7	3,49	89,90	6,62	
labo8	3,34	90,80	5,42	0,44
20 kV	4,75	88,39	5,14	0,93
ICP	4,6	90,75	4,56	0,68

Analyses à 5 kV

N: 16,6%, O : 41,85% (métallisation Au)



PF(Au Mα)

60 Pa

20 Pa

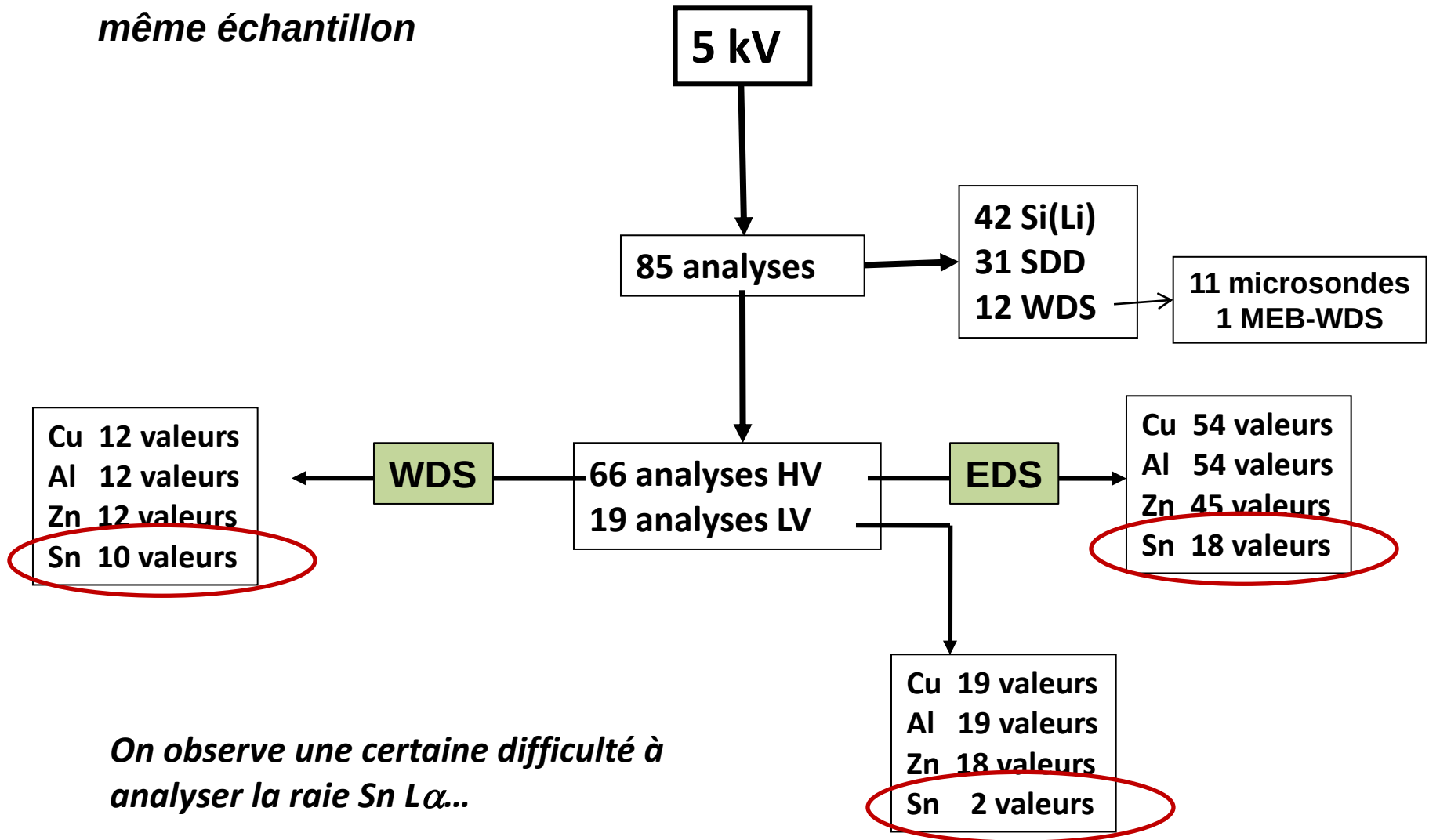
100 Pa

Al : 3,34 à 5,28%
Cu : 83,46 à 95,46%
Zn : 1,06 à 11,94%
Sn : 0,02 à 1,19%

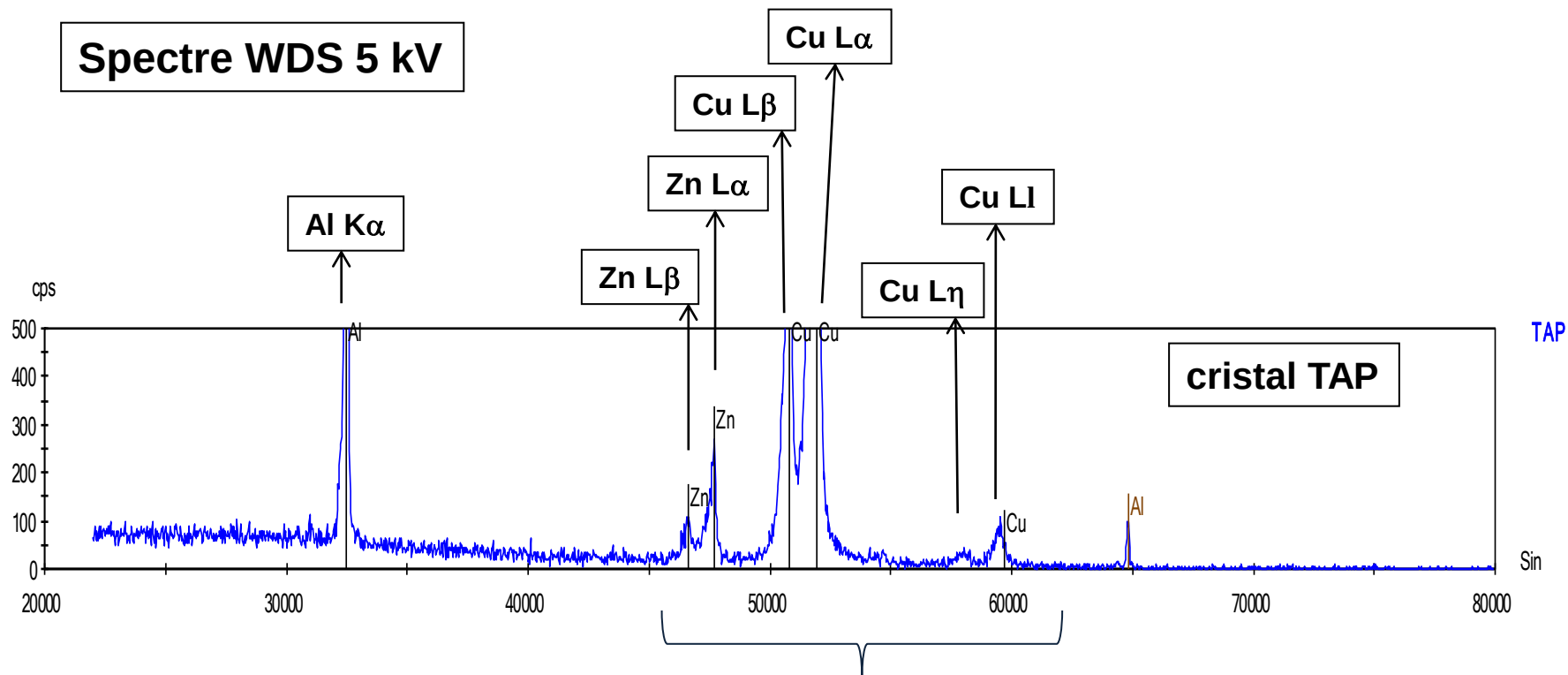
- Malgré les difficultés, Al et Cu ont été à peu près correctement analysés
- Pour le Zn, analyses correctes sauf pour 2 labos
- Pour le Sn une seule analyse satisfaisante

Circuit d'intercomparaison GN-MEBA (2009)

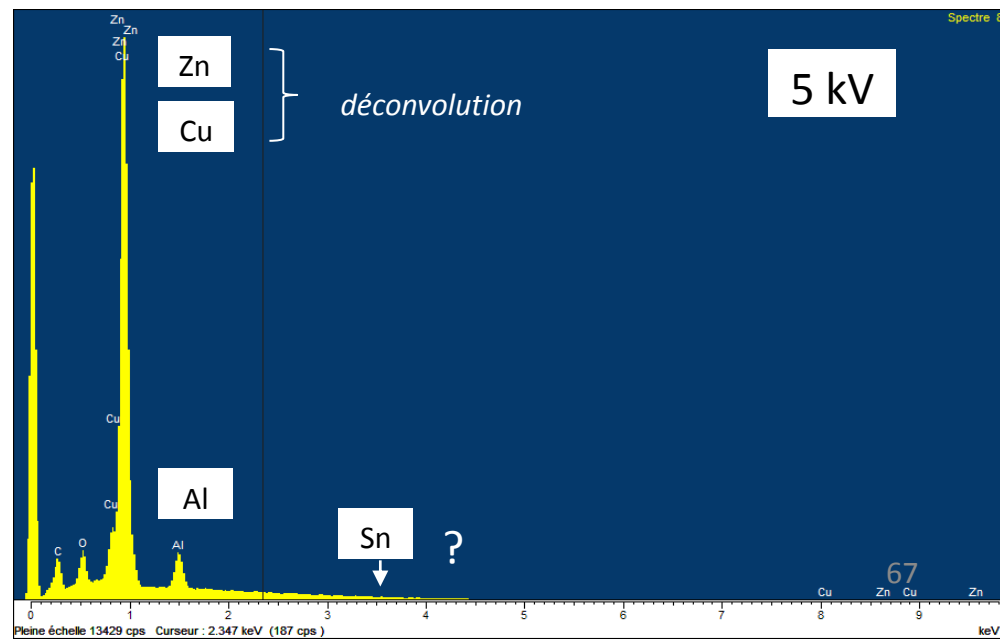
même échantillon



Spectre WDS 5 kV



EDS



EDS - HV

Cu	$90,06 \pm 4,10$
Al	$4,09 \pm 1,09$
Zn	$5,95 \pm 2,68$
Sn	$1,38 \pm 1,20$



20 kV

Cu	$88,42 \pm 1,87$
Al	$5,01 \pm 1,11$
Zn	$5,24 \pm 1,93$
Sn	$1,13 \pm 1,12$

WDS

Cu	$89,87 \pm 1,81$
Al	$4,80 \pm 0,70$
Zn	$4,68 \pm 0,51$
Sn	$0,87 \pm 0,23$



20 kV

Cu	$89,11 \pm 0,72$
Al	$5,02 \pm 0,18$
Zn	$4,92 \pm 0,19$
Sn	$0,84 \pm 0,07$

On peut constater que :

1 – En EDS, l'analyse à basse tension est beaucoup moins précise qu'à 20 kV
(*mais en moyenne assez proche cependant...*)

Dans tous les cas, la teneur en Sn est toujours surévaluée en EDS

2 – En WDS, les résultats sont très proches de ceux obtenus à 20kV
(*avec juste une dispersion un peu plus élevée...*)

Comparaison Microsonde et MEB-WDS

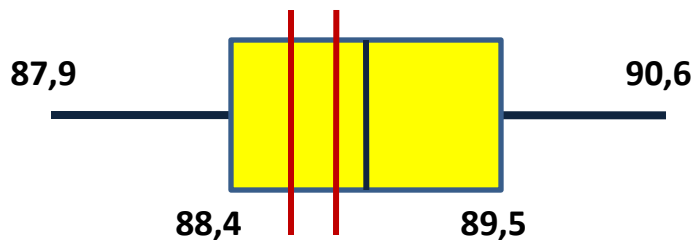
20 kV

Microsondes

WDS/MEB

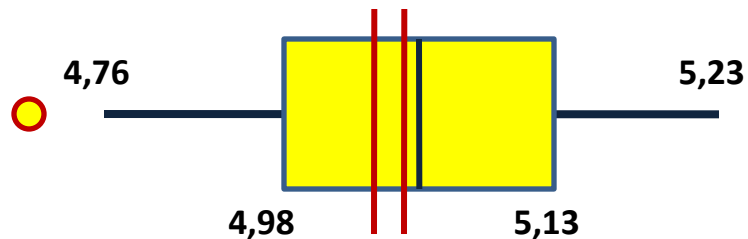
Cu $89,14 \pm 0,76$

89,08
89,71



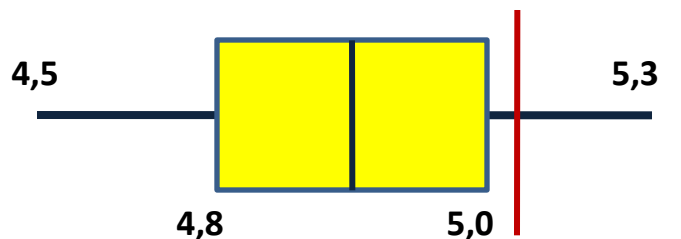
Al $5,02 \pm 0,18$

5,02
5,07



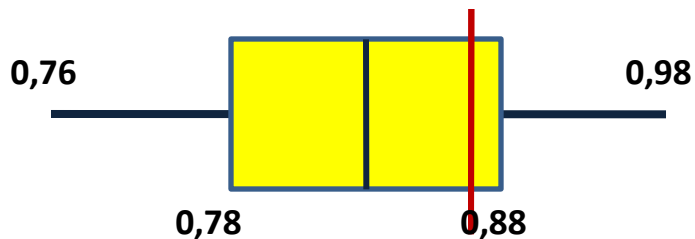
Zn $4,92 \pm 0,19$

5,03
5,37



Sn $0,83 \pm 0,07$

0,87
0,87



Le nombre de données est insuffisant pour avoir une statistique convenable mais il semble a priori qu'à part pour Zn on n'observe aucune différence à 20 kV.

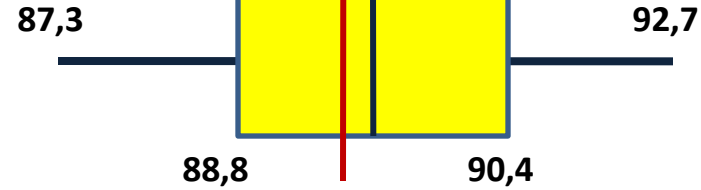
5 kV

Microsondes

WDS/MEB

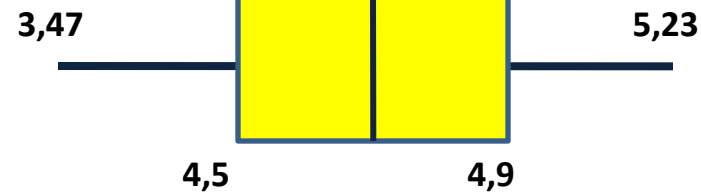
Cu $89,92 \pm 1,89$

89,29



Al $4,65 \pm 0,51$

6,41



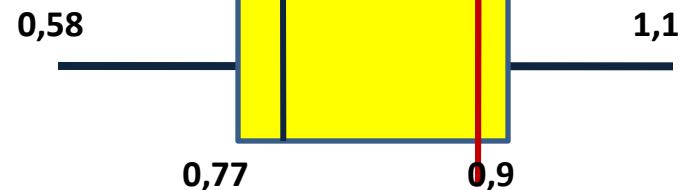
Zn $4,80 \pm 0,34$

3,44



Sn $0,87 \pm 0,24$

0,86



A 5 kV, avec une seule valeur il est difficile de se faire une idée précise...
Pour Cu et Sn les résultats sont tout à fait conformes...

Conclusions

Les progrès récents en microscopie électronique à balayage à canon FEG (par émission Schottky) offrent des possibilités accrues en analyse basse tension (tout en permettant des intensités de faisceau suffisantes pour l'analyse EDS et WDS).

L'utilisation de basses tensions permet de réduire considérablement la pénétration électronique et donc d'améliorer la résolution spatiale de l'analyse.

On peut ainsi espérer des volumes d'analyse sub-microniques (que certains osent même qualifier de « nanoanalyse » !)

L'intérêt de telles résolutions est évidentes en cartographie X, par contre en analyse quantitative, l'utilisation obligatoire de rayonnements X de faibles énergies (spectre L ou M) pose encore des problèmes au niveau de certains paramètres physiques et en particulier des coefficients d'absorption massiques.

De plus en EDS, la résolution spectrale dans ce domaine nécessite des traitements informatiques du spectre assez délicats.

Attention à la préparation de l'échantillon !!!