







Analyse chimique globale

1) Spectrométrie de fluorescence X











Spectromètre séquentiel



spectromètre à dispersion de longueur d'onde (cristaux monochromateurs)



spectromètre à sélection d'énergie (détecteur solide Si)

Perius



Quantification par courbes d'étalonnage

Pour un alliage donné, on dispose d'un jeu d'étalons certifiés, de même nature mais avec des teneurs différentes en éléments d'addition.

On détermine la courbe d'étalonnage (intensité X émise en fonction de la teneur) pour chaque élément. Une simple règle de 3 permet de déterminer la teneur d'un alliage inconnu.





échantillon massifs, analyse chimique globale



Analyse par ablation laser



- limite de détection : <ppb (10 picog/litre)

pulvérisation de la cible par bombardement d'ions Ar excitation dans le plasma de la lampe luminescente



- analyse de surface et analyse globale
- échantillon massif et plan (tube possible)
- diamètre d'analyse : 4mm
- résolution en profondeur : 1 nm
- profondeur analysée : de 100nm à 100µm
- éléments analysés : H-> U
- plusieurs dizaines d'éléments simultanément
- limite de détection : 1 à 1000 ppm
- quantification des profils possible









2) analyse du carbone et du soufre



- creuset en céramique chauffé par induction
- combustion du carbone et du soufre sous balayage d'oxygène
- analyse du CO2 et du SO2 par absorption infra-rouge

limite de détection : 20 à 5 ppm





Analyse chimique locale

1) Microanalyse X



microsonde de Castaing – Cameca SX100 (spectromètres de longueur d'onde WDS)



MEB équipé d'un spectromètre de rayons X (EDS)

Résolutions spatiales selon le signal analysé (MEB et MS)



électrons primaires

On distinguera :

- la microsonde de Castaing (instrument essentiellement destiné à la microanalyse)
- la microanalyse, accessoire des microscopes électroniques à balayage et en transmission.

Cette distinction réside en partie dans la nature du spectromètre de rayons X utilisé :

- la spectrométrie par dispersion de longueur d'onde (WDS) pour la microsonde
- la spectrométrie par sélection en énergie (EDS) pour le MEB et le TEM





Caractéristiques principales de cette technique :

- analyse élémentaire, qualitative et quantitative
- pas d'analyse chimique ni isotopique
- domaine d'analyse : à partir du B (Be accessible)
- résolution spatiale :
 - en profondeur : de 0,1 μm à 10 μm
 - latérale : de 0,5 µm à 10 µm

(typiquement 1 µm³)

- quelques nm³ en STEM-EDS
- limite de détection : de 50 à 100 ppm (WDS), 500 à 1000 ppm (EDS)
- quantification par calculs (avec ou sans étalon)
- précision <1%
- cartographie (« images X ») (jusqu'à plusieurs cm²)
- échantillons plans et polis de préférence
- échantillons isolants après métallisation (carbone de préférence)
- domaines d'applications :
 - métallurgie
 - minéralogie
 - biologie .. plus rare ...





Principe du spectromètre parfaitement focalisant



Le cercle de focalisation passe toujours par la source, le cristal et le compteur (spectromètre parfaitement focalisant)

Spectromètre parfaitement focalisant



Les cristaux monochromateurs



Un atome isolé diffuse une onde électromagnétique dans toutes les directions (diffusion élastique ou cohérente)

onde plane ----- onde sphérique

Lorsque les atomes forment un réseau périodique (cristal) les ondes diffusées interfèrent entre elles.

Ces interférences sont généralement destructives, sauf dans des directions particulières où elles s'additionnent. Pour cela elles doivent être en phase.

Cette condition s 'exprime par la relation de Bragg :

entre les ondes 1 et 3 ou entre 1 et 4, pour qu'elles restent en phase, le chemin optique supplémentaire doit être un nombre entier de longueur d'onde.

 $AO_1 + O_1B = n_1\lambda = 6d\sin\theta_B$ $CO_2 + O_2D = n_2\lambda = 4d\sin\theta_B$

Pour qu'il y ait diffraction (réflexion spéculaire sélective) la longueur d'onde λ , la distance interéticulaire d des plans cristallins et l'angle d'incidence θ_{R} , doivent vérifier la relation :

$$2d\sin\theta_{\rm B}=n\lambda$$



Les principaux cristaux monochromateurs

	Cristal	Formule	hkl	2d (Å)	Domaine d'analyse			
					$Å^{(1)}$	K	L	Μ
Cristaux naturels	LIF	LiF	200	4,0267	0,84-3,30	Sc - Sr	Te - U	
limités à 20 Å	PET	$C_5H_{12}O_4$	002	8,74	1,82-7,16	Si - Fe	Sr - Ho	W - U
	TAP	$C_8H_5O_4Tl$	$10\overline{1}1$	25,75	5,36-21,10	F - P	Mn - Mo	La - Hg

pour les grandes longueurs d'onde (>10 Å) > pseudo-cristaux

stéarate de plomb	ODPb	$(C_{18}H_{35}O_2)_2Pb$	-	100	22-82	B - O	
analyseurs multicouches métalliques	PC0	W/Si	-	45	9 - 36	N - F	
	PC1	W/Si	-	60	12 - 48	C - F	
	PC2	Ni/C	-	95	19 - 76	B - O	
L	PC3	Mo/B ₄ C	-	150	30 - 120	Be - B	

(1) Pour un angle de Bragg compris entre 12 et 55°(soit un sinus entre 0,2 et 0,8)

Les monochromateurs multicouches ou «pseudo-cristaux»



Stéarate de plomb ou Octodécanoate de plomb

(ou PDPb)

Par une technique de Blodgett-Langmuir, on obtient des couches régulières de stéarate, avec une distance inter-plans (atomes de plomb) de 50 Å

équivalent à des plans réticulaires pouvant diffracter

fragile et peu efficace, abandonné au profit des analyseurs multicouches métalliques

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



Le Compteur proportionnel à flux gazeux

Le compteur est constitué d'une enceinte mise à la masse, balayée par un flux gazeux (Ar+10% CH4) et d'un filament central, polarisé positivement (1500 à 2500 volts).

Une fenêtre de faible épaisseur en polypropylène permet l'entrée des rayons X.

Le mécanisme de base est l'absorption photoélectrique du photon X par un atome d'argon.





impulsion électrique d'amplitude v

$$v = \frac{Q}{C} = \frac{h\upsilon}{\epsilon} \frac{A}{C} e = \frac{E_0}{\epsilon} \frac{A}{C} e$$
 (E₀ = hv)







Lorsqu'un photon X, d'énergie E_0 , pénètre dans la diode, il sera absorbé par ionisation d'un atome de Si (niveau K si $E_0>1,8$ keV, niveau L si $E_0<1,8$ keV)

Le photo-électron emporte l'énergie E_0 - E_j , qu'il va perdre progressivement par chocs inélastiques successifs avec les les électrons de la bande de valence, engendrant ainsi des paires tou-électron.

- Dans le cas d'une ionisation du niveau K, l'ionisation est suivie dans 96% des cas par une succession de transitions Auger qui libèrent dans la diode l'énergie restante E_i (à ε près)

- Dans 4% des cas, la transition est radiative avec émission d'un photon Si Ka à faible probabilité d'absorption (« pic de fuite »)

- Dans le cas d'une ionisation du niveau L, on a 100% de transitions Auger...


Microanalyse X : Modes d'utilisation

- mode ponctuel

sonde focalisée ou faiblement défocaliséee ($\phi < 10 \mu m$)

- analyse qualitative (spectre)
- analyse quantitative
- profil de concentration
 - EDS : déplacement électronique du faisceau
 - WDS : déplacement de l 'échantillon

- mode balayage

cartographie (images de répartition ou images X)

- balayage électronique :

- EDS (MEB, STEM, MS) : plusieurs mm
- WDS (MS) :

sans correction de focalisation : < 50 μ m (G > 2000) avec correction de focalisation : < 1 mm (G>100)

- balayage mécanique (déplacement du mouvement objet)
 WDS (MS) : plusieurs cm...(mosaïque possible)
- balayage mixte (mosaïque électronique + mécanique)
 WDS (MS) : plusieurs cm...

Types d'analyse

1) - analyse qualitative

spectre élémentaire de rayons X (EDS-WDS)

sonde focalisée ou faiblement défocalisée

! la microsonde n'est pas destinée à l'analyse chimique globale





inclusion dans un acier inoxydable

- risque « d'oublier » des éléments en raison de la médiocre résolution spectrale
- risque « d'ajouter » des éléments en raison de la médiocre résolution spatiale
- précis mais long...



la microanalyse donne le titre massique (et non la concentration massique) :

40

i=1



3) - Le profil de concentration

variation de l'intensité X caractéristique le long d'une ligne d'analyse :

- EDS (MEB, STEM) : balayage électronique
- WDS (MS) :
 - L < 50µm balayage électronique sans orientation de la cible
 - L < 1 mm balayage électronique avec orientation de la cible (balayage parallèle à la génératrice du cristal)
 - de 50 µm à 5 cm : déplacement mécanique de l'objet

Profil : mesure de l'intensité brute (émission caractéristique mesurée + fond continu)



information semi- quantitative

<u>Exemple :</u>

profil en fer, chrome et carbone au travers d'un joint soudé acier ferritique - acier inoxydable

dans certaines conditions, on peut quantifier le profil.



4) - les images de répartition (ou images X)

- EDS : par balayage électronique (qq mm)
- WDS :
- balayage électronique (G > 2000, < 50µm)
- déplacement mécanique : plusieurs cm de côté...

- images X analogiques





piqûre de corrosion en peau d'un tube en alliage base Ni

- affichées directement sur l'écran
- enregistrement sur films photographiques
- accumulation par passages multiples
- intensité totale (pic+ fond continu)
- purement qualitatives
- faible résolution en niveaux de gris
- peu efficace en cas de faibles teneurs



- images X numériques

- acquisition et stockage pixel par pixel
- possibilité de retirer le fond continu
- affichage en fausses couleurs
- meilleur sensibilité aux faibles teneurs
- plus de niveaux significatifs
- possibilité de quantification







images X d'une céramique (faible résolution 128x128)

> images X d'une céramique (haute résolution 1200x1200) 2,4 x 2,4 mm (20ms/pixel)







Cartographies X d'un béton – SX100

1mm







Sonde Atomique tomographique



spectromètre à temps de vol (TOF)



amas de soluté après irradiation aux neutrons













Analyse de surface

Spectrométrie de photo-électrons (ESCA ou XPS) et d'électrons Auger Spectrométrie à décharge luminescente (SDL) Spectrométrie d'émission ionique secondaire (SIMS)



limite de détection : fraction de monocouche

Origines des émissions électroniques

ESCA-XPS



 $E_{cin} = h_V - E_{liaison}$

l'énergie cinétique du photoélectron est à une constante près l'énergie de liaison

$$\mathbf{E}_{cin}^{mes}$$
 = \mathbf{h}_{v} - \mathbf{E}_{L}^{F} - ϕ_{s}



Emission Auger (AES)



variation du rendement d'émission Auger en fonction

- du nombre atomique
- du niveau ionisé



Caractéristiques des spectrométries d'électrons ESCA, AES



la réalité est un peu plus compliquée, en raison de la relaxation atomique après une ou plusieurs ionisations ...





Structures électroniques de l'aluminium en fonction de la liaison chimique



ESCA, AES

analyse élémentaire, chimique, de surface...

l'énergie cinétique des photoélectrons et des électrons Auger utilisés est comprise entre quelques eV et quelques 10³ eV



formule empirique

$$\lambda$$
 (Å) = $\frac{1430}{E^2}$ + 0,54 $\sqrt{E}_{(eV)}$



Pour qu'un électron Auger ou un photoélectron garde ses "caractéristiques", il doit sortir de l'échantillon *sans avoir perdu* de l'énergie...

fraction d'électrons n'ayant subi aucune interaction





ESCA, **AES** : Aspects technologiques









pratiquement plus utilisé en Auger

L'analyseur à miroir cylindrique (CMA)





angle d'acceptance ($\Delta \alpha$) : 3°

résolution en énergie (0,15 $\Delta \alpha^{-3}$) R=1000

(un facteur 10 par rapport au RFA)



avec potentiel retardateur : *E*⁰ constante, la résolution △E est constante la transmission diminue avec l'énergie

sans potentiel retardateur : E_o varie, la résolution $\Delta E/E$ est constante la transmission reste constante

il existe également une version "127°"





Spectres des niveaux F1s, F2s, O1s et C1s de la surface d'un polyéthylène après fluoration (½et 30 secondes)



les spectres

ESCA-XPS:

- photoélectrons (dont l'énergie dépend du rayonnement incident) - électrons Auger (d'énergie fixe)

pics caractéristiques + pics satellites + fond continu (interactions inélastiques)


Auger :- électrons Auger (d'énergie fixe)

pics caractéristiques + pics satellites + fond continu (émission secondaire)



Spectre Auger

73



la spectroscopie Auger possède une excellente résolution latérale









Profils en profondeur







78

méthodes destructives

faisceau d'ions

faisceau d'ions



- abrasion ionique (ESCA et Auger)



faisceau secondaire faisceau primaire

- coupe biaise (Auger)



Auger : utilisation du balayage électronique (MEB)



Illustration de la résolution spatiale en spectrométrie Auger



mémoire LSI

Imagerie



analyse d'une zone contaminée





Imagerie Auger



------>

Image en microscopie électronique en balayage (électrons secondaires)

Microcircuit électronique



Image de répartition du Si (électrons Auger)

ESCA

résolution spatiale médiocre

- sans monochromateur : quelques mm
- avec monochromateur : quelques dizaines de microns

imagerie :

- avec monochromateur (faisceau focalisé) et déplacement de l'échantillon
- avec faisceau large et optique de collection
 - avec acquisition séquentielle (point par point)
 - avec acquisition parallèle sur channelplates



déplacement de l'échantillon (balayage)



échantillon constitué de barreau d'or

et d'argent de différentes largeurs dans une matrice de cuivre



0



image de répartition des photoélectrons résolution : 24mm

VG-ESCASCOPE

83







Auger



en se référant à un étalon

$$\frac{\mathbf{N}_{\mathbf{A}}}{\mathbf{N}_{(\mathbf{A})}} = \frac{\mathbf{I}_{\mathbf{A}}}{\mathbf{I}_{(\mathbf{A})}} \frac{(1-\mathbf{r})_{(\mathbf{A})} \cdot \lambda(\mathbf{E}_{(\mathbf{A})})}{(1-\mathbf{r})_{\mathbf{A}} \cdot \lambda(\mathbf{E}_{\mathbf{A}})}$$

Conclusions – ESCA/XPS

- Méthode directe, large champ d'application
- Artefact réduit, interprétation simple et directe
- Tous les éléments sont détectés, sauf H et He
- Haute sensibilité de surface (1% de monocouche ou nanomole par cm²)
- Quantitativité, faible effet de matrice, reproductibilité (3%), précision
 (30%) profondeur d'analyse d'environ 5 nm
- Imagerie chimique avec une résolution inférieure à 10 mm
- Variation angulaire
- Nombreuse informations possibles : déplacement chimique, satellites « shake-up », bande de valence
- Faible endommagement sous faisceau X mais celui-ci peut cependant être important pour des échantillons fragiles tels que les échantillons biologiques et les polymères
- Effet de charge, possibilité de neutralisation, environnement ultra vide (UHV) : déshydratation, modification structurale

Les techniques d'analyse de surface : 2 - La spectrométrie d'émission ionique secondaire

SIMS : Secondary Ion Mass Spectrometry

Raimond Castaing, Georges Slodzian (1960)

Sommaire

- Principes et caractéristiques
- la pulvérisation
- l'émission ionique secondaire
- l'aspect instrumental
- les instruments
- les applications



CAMECA IMS3F

caractéristiques générales

- zone d'analyse : premières couches atomiques
- domaine d'analyse : à partir de l'hydrogène
 - DSIMS : 1 à 250 (500) daltons
 - SSIMS : très élevées (10.000)
- analyse isotopique
- limite de détection : 10⁻¹⁵ à 10⁻¹⁹ g (ppm, ppb, fraction de monocouche)
- dynamique de détection : 10⁹
- détection d'ions moléculaires
- résolution latérale (image) : 0,05 mm à 1 μm
- zone analysée (latérale) : φ 📥 qq 100 μm
- résolution en profondeur : 5 nm
- profils en profondeur (DSIMS) : \Rightarrow qq μ m

Spectrométrie d'émission ionique secondaire (SIMS)



Il existe 2 types d'instruments très différents :

- le SIMS dynamique (spectromètre de masse magnétique)

- le SIMS Statique (spectromètre de masse à temps de vol)

Petits rappels théoriques sur l'émission ionique secondaire





phénomènes physiques : bombardement ionique **>** pulvérisation ionique **>** émissions secondaires



(10 à 50 nm)

La pulvérisation

rendement de pulvérisation :



$$\begin{bmatrix} \mathbf{Y}_{A} = \mathbf{C}_{A} \cdot \mathbf{Y}_{T} \end{bmatrix}$$
fraction ou titre atomique
$$\mathbf{C}_{A} = \frac{\mathbf{n}_{A}}{\Sigma \mathbf{n}_{i}}$$

vitesse de pulvérisation :

de 10⁻⁵ Å/s (SSIMS) à quelques dizaines Å/s (DSIMS)

elle dépend :

- du flux primaire

```
une monocouche : 10<sup>15</sup> atomes/cm<sup>2</sup>
```

temps nécessaire pour pulvériser une monocouche:



d'où les deux modes de fonctionnement



- de la nature des ions primaires

par exemple l'argon pulvérise plus vite que l'oxygène

mais aussi de la structure locale





fond de cratère SDL dans un alliage base nickel (inconel 600)



fond de cratère SDL de pulvérisation d'un acier zingué

des particules du revêtement protège l'acier de la publérisation

L'émission ionique secondaire



$$\mathbf{K}(\mathbf{A}^{\pm}) = \mathbf{Y}_{\mathbf{A}} \cdot \mathbf{P}(\mathbf{A}^{\pm}) \approx \mathbf{C}_{\mathbf{A}} \cdot \mathbf{Y}_{\mathbf{T}} \cdot \mathbf{P}(\mathbf{A}^{\pm}) \xrightarrow{\text{de 1 à 10^4}} (\text{effets de matrice})$$

Collection partielle des ions secondaires émis



 η : facteur de transmission du spectromètre $_{97}$

composition de l'émission ionique secondaire

ions simples : - monochargés : A⁺, A⁻, B⁺

- polychargés : A²⁺

ions moléculaires : $AB^{\pm}, A_n^{\pm}, A_nB_m^{\pm}$

- en DSIMS : la présence de $A_n B_m^{\pm}$ signifie que A et B sont présents et proches localement, mais pas que le composé $A_n B_m$ existe forcément - en SSIMS : fragments moléculaires significatifs

! n peut atteindre 10 à 20

(décroissance exponentielle)

- hydrures : AH⁺, BH⁺, AH_n⁺

ions composés : - oxydes : AO[±]

- hydroxydes : AHO⁻



même remarque.... H_2 et O_2 peuvent aussi provenir du gaz résiduels ou du faisceau primaire

En général :

- éléments électropositifs : ions positifs
- éléments électronégatifs : ions négatifs

Certains éléments (Zn, P, Hg, Cd, ...) sont peu ionisables

Les éléments sans affinité électronique (Sc, Hf, Zn, Cd, Mg, N, ...) forment toujours des ions positifs

- l'environnement chimique de l'élément

- liaison ionique : 100%
- liaison covalente : fort taux d'ionisation
- liaison métallique : très faible taux (<1%)

Exaltation chimique : dans un matériau métallique, à teneur égale, un élément sous forme de carbure, borure etc. aura un rendement d'émission ionique très supérieur à celui qu'il possède en solution solide...

augmenter le rendement d'ionisation par l'emploi d'ions primaires particuliers

- Ar⁺ : effet purement dynamique (pulvérisation)
- Ar⁺ + O₂ : optimise l'émission ionique des métaux (ions positifs)
- O⁺, O₂⁺, O⁻ : idem mais moins fort
- Cs⁺ (Ar⁺ + Cs) : optimise l'émission ionique des éléments électronégatifs
- In⁺, Ga⁺ : idem mais plus faible

pour augmenter le rendement d'ionisation, on peut

- balayer la surface avec un flux d'oxygène



- coupler les 2



x100

exemple de la variation du rendement d'ionisation de l'aluminium sous bombardement d'argon, en fonction :

- du flux d'ions primaires
- de la pression partielle d'oxygène



- Argon : pas de modification de la chimie de surface
- Oxygène : favorise l'émission d'ions positifs

2) - Source à ionisation de surface (ou thermique)

Cs+



L'ionisation est obtenue après évaporation d'un métal hautement ionisable (césium) au contact d'une surface portée à une haute température (bouchon de W poreux à 1100℃).

 tension d'extraction : 2 à 10 kV
 diamètre de la source : quelques centaines de nm (forte brillance)

Cs favorise l'émission d'ions négatifs

3) - Source à métal liquide (à ionisation de champ)





Une pointe fine est mouillée par capillarité par un métal liquide,
Sous l'effet d'un champ électrique intense (effet de pointe) une «boule» de plasma se forme à l'extrémité de la pointe,
On obtient un faisceau d'ions très brillant et focalisé

Très forte brillance diamètre de la source : quelques dizaines de nm

Le gallium et l'indium favorisent l'émission d'ions négatifs (comme le césium mais plus faiblement)

Résumé des caractéristiques des différentes sources

Type de source	ions	Application	Intensité	Diamètre source
Duoplasmatron	Ar⁺, O±	Dynamique	> 10mA/cm ²	> 10 µm
Ionisation de surface	Cs+	Dynamique Statique		0,5 - 1 μm
Métal liquide	Ga ^{+,} In ⁺	Imagerie	≈ 10 mA/cm ²	50 -100 nm
FAB	Ar	Statique		

Les spectromètres

1) - Le quadrupole



Le faisceau d'ions passe entre 4 barreaux alimentés 2 par 2 par une haute tension périodique ajustable

$V(\alpha + cos\omega t)$

Seul le rapport m/q qui possède une trajectoire oscillante stable pourra atteindre le détecteur.

- faible facteur de transmission (0,1 à 1%)
- faible résolution en masse $(m/\Delta m < 800)$
- faible dynamique de détection (10³)
- détection séquentielle
- gamme : 1 à 800
- compact et bon marché

2) - Le spectromètre de masse magnétique



- facteur de transmission élevé (> 10%)
- haute résolution en masse (m/Dm < 30.000)
- très grande dynamique de détection (10¹⁰)
- gamme en masse : de 1 à 2000
- optique possible
- détection séquentielle (ou semi-séquentielle)



3) - Le spectromètre à temps de vol (TOF)



107



t : temps de vol

- facteur de transmission élevé (30 à 80%)
- bonne résolution en masse (m/Am 9000 à 15000)
- grande dynamique de détection (10⁷)
- gamme : de 1 à >15.000
- détection simultanée


Résumé des caractéristiques des différents spectromètres

	Quadrupole	secteur magnétique	Temps de vol
Transmission	0,1 à 1% (décroissante avec m)	>10%	30 à 80% (constante avec m)
Résolution en masse	800	30.000	9.000 (à m=28) 15.000 (à m=120)
Gamme de masse	1-800 (séquentielle)	1-2.000 (séquentielle)	>15.000 (simultanée)
Dynamique de détection	10 ³	10 ¹⁰	10 ⁷
Avantages	Compact, bon marché	haute résolution imagerie sensibilité	sensibilité détection parallèle
Applications		dynamique	statique





(R. Castaing, G. Slodzian)



Les trajectoires des ions secondaires au delà de l'optique d'extraction semblent provenir d'un échantillon virtuel éclairé par une source virtuelle dont l'étendue est liée à la dispersion énergétique des ions

Un spectromètre achromatique



En couplant un secteur électrostatique au secteur magnétique et en introduisant une lentille intermédiaire on obtient un système achromatique





Intérêts du mode «microscope» :



inconvénient :

La résolution des images est fonction de l'optique et non de la taille de sonde... résolution : 1 à 2 μ m (mode microsonde : de 0,2 à 0,05 μ m)

CAMECA IMS 1270

Instrument dédié aux géologues...

- haute résolution en masse (6000) avec une très grande transmission (30%)(IMS6F : 1% à 6000)
- multicollection (5 masses)
- -analyse des échantillons isolants par «self-neutralization» (canon à électrons à incidence normale de très faible énergie)
- analyse isotopique....





CAMECA Nanosims 50

à partir d'un instrument conçu à l'ONERA





alliage base Ni 1300 ppm C - 300 ppm Zr

Images simultanées en ¹²C^{- 16}O^{- 58}Ni^{- 90}Zr¹⁶O⁻

observation d'un fond de fissure

sonde de 100 nm, 1 pA, champ de 5x5mm



- haute résolution latérale (50 nm)
- détection simultanée (5 images)



CAMECA Nanosims 50







(conçu par Benninghoven, Université de Munster, RFA)

Applications

- Semiconducteurs (DSIMS)
- profils de concentration (implantation)
 imagerie (composants)

 quantification possible (traces dans milieu monocristallin)
- minéralogie (DSIMS)
- imageriecomposition
- quantification possible (oxydes)
- rapports isotopiques

- biologie (DSIMS, SSIMS) imagerie (haute résolution)composition

- polymères (SSIMS) - imagerie - composition

métallurgie - imagerie
 (DSIMS) - composition

quantification difficile (milieu métallique, polycristallin, avec précipités...) 120



Les interférences

interférences possibles entre :

- différents isotopes : ⁹²Zr (17,11%) et ⁹²Mo (15,86%)
- même rapport m/q (²⁸Si⁺ et ⁵⁶Fe⁺⁺)
- isotopes et composés (hydrures, oxydes, hydroxydes...)
- entre composés....



spectres en haute résolution







Profils en profondeur très grande dynamique...



(b) - haute résolution : limite de détection 10¹⁵ atomes/cm²

en règle générale, on obtient un profil intensité = f(temps de pulvérisation)



Analyse de couches d'oxydes de silicium enrichies respectivement en ¹⁶O et en ¹⁸O *Il est assez simple de passer de l'échelle «temps» à l'échelle «profondeur» (si on connaît les vitesses de pulvérisation)*

Il est beaucoup plus difficile de passer de l'échelle «intensité» à l'échelle «concentration»



le pouvoir de résolution en profondeur, dû au mélange atomique lors de la pulvérisation (zone d'endommagement)
la profondeur d'information analytique, c'est à dire la zone de provenance des ions (2 à 3 couches atomiques)



Sous l'effet du bombardement ionique, implantation et risque de désordre en profondeur (si l'énergie est trop forte)



échantillon multicouches Cr-Ni

images ioniques



Images ioniques

micrographie optique

56Fe+

⁵²Cr⁺

55Mn⁺

400 µm

aciers inoxydables austénitiques 316L précipitation des borures de molybdène dans les joints de grains

18%Cr-12%Ni-2%Mo-38 ppmB



précipitation de Mo₂B aux joints de grains

Problème : Des fissures sont apparues au voisinage de soudures dans les circuits primaires des REP (réacteurs nucléaires à eau pressurisé). On a rapidement soupçonné l'influence du bore.... pourquoi?

⁹⁸Mo⁺

48Ti+

11**B**+

Lors du soudage, la température de la ZAT est suffisante pour remettre le bore en solution, d'où un enrichissement en B au voisinage du joint de grains.

Ceci entraîne une diminution importante de la température de fusion de l'acier, d'où liquéfaction du joint et fissuration au refroidissement

Solution : abaisser la teneur en bore (38 à 20 ppm)

ions primaires : O_2^+ (12,5 keV)

Mais quelques temps après le problème réapparaissait...

Elaboration ancienne :

présence de borure de Mo et d'oxydes contenant du bore.

très inférieure à la teneur nominale

entre temps l'aciériste avait modifié son mode d'élaboration (avec une élaboration sous vide)



Image ionique du fer



Image ionique du molybdène

Image ionique du titane



Image ionique du manganèse



Image ionique du soufre



Image ionique du bore (11B+)

Image ionique du silicium









Image ionique du molybdène







Image ionique du soufre

Image ionique du bore (11B+)

Elaboration sous vide : plus d'oxyde, présence uniquement de borure de Mo

la teneur en bore remise en solution est égale à la teneur nominale et donc supérieure à la teneur critique d'abaissement de la température de fusion ! 127



Image ionique du titane





Phénomène d'exaltation chimique

l'émission ionique d'un élément peut être amplifiée par la liaison chimique



Cas du «denting» (phénomène de corrosion des plaques entretoises dans les générateurs de vapeur des REP



schéma de principe d'un REP (réacteur nucléaire à eau pressurisée)

Le milieu secondaire est pollué au niveau du condenseur par l'eau de refroidissement (eau de rivière, eau de mer) Il est apparu que la présence de bore dans le milieu secondaire réduisait ou supprimait le phénomène de corrosion



quel est le rôle du bore?

Images ioniques

La formation d'un borure de fer crée une barrière à la diffusior des éléments corrosifs (Chlore ...)

Images ioniques numériques en fausses couleurs



Cartographie d'une patte de soudure d'un composant électronique

SSIMS

- source Ga+ pulsée (0,8 ns, 10kHz)
- temps de pose : 25 mn
- plage observée : 600x600 mm
- obtention simultanée
- épaisseur pulvérisée <0,1 monocouche

compensation des effets de charges nécessaire

L'acquisition numérique permet des traitements supplémentaires à partir des fichiers de données



Possibilités de traitement «3D»



profils de concentration

- analyse élémentaire, isotopique, moléculaire...
 - depuis H (et jusqu'à des milliers de daltons !)
- limite de détection : ppm et ppb (fraction de monocouche)
- imagerie directe et par balayage :
 - grande résolution spatiale (0,05 à 0,2 µm)
- profils en profondeur :
 - grande dynamique de détection (10⁹)
 - bonne résolution spatiale (<1 nm)

mais	
mars	 analyse destructive (par pulvérisation) spectre complexe fortes interférences (haute résolution) quantification difficile coût très élevé de l'instrument (1 à 2,5 M€)*