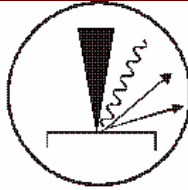


GN
MEBA



GROUPEMENT NATIONAL DE
MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE
ET DE MICROANALYSES



En convention de coopération avec la Société Française de Physique

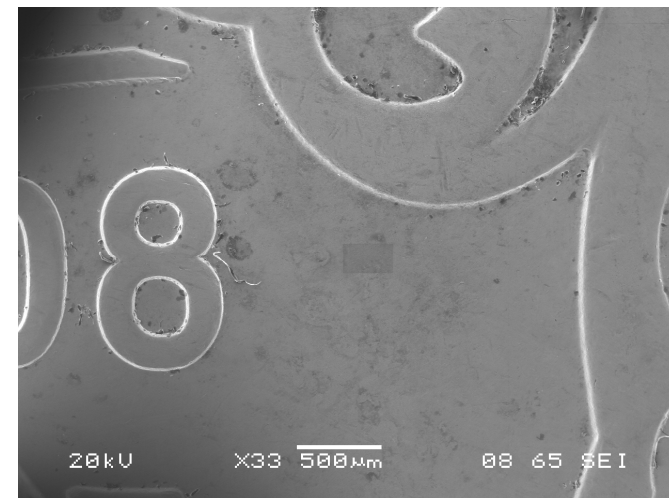
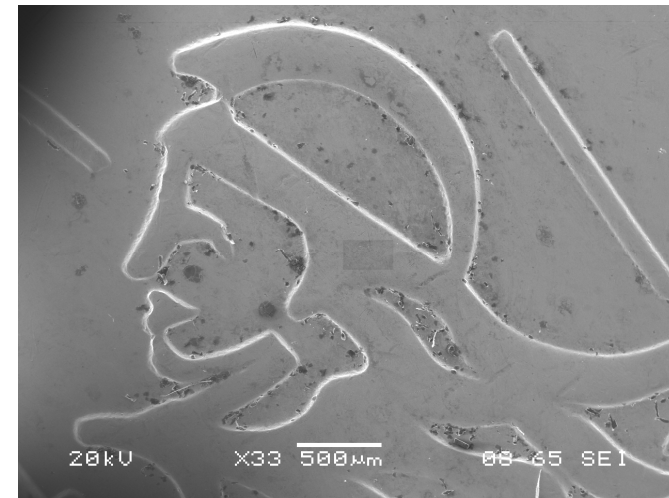
PARIS 3 – 4 décembre 2009

Microanalyse X quantitative : quelle fiabilité pour quelle analyse ?

**Echantillon test :
quelles informations ?
que peut-on en conclure ?**

Jacky Ruste

Pour ce circuit d'inter-comparaison, le choix s'est porté sur une pièce de 10 centimes d'euros préparée par coupe métallographique , c'est-à-dire par une *section transversale polie*.



Les seules conditions imposées étaient :

1 – analyse à 20 kV

2 – analyse à 5 kV

3 – pour les MEB à pression contrôlée, analyses complémentaires à 20 Pa et plus si possible...

Participations

**50 laboratoires ont participé à cette opération
soit 25% de moins que lors de la précédente opération en 2005 (66)**

Représentant un parc de :

- 1 Camebax
- 1 SX50
- 7 SX100
- 1 Jeol JXA8600
- 2 *non précisées*

- 57 spectromètres EDS
- 2 spectromètres WDS sur MEB
- 12 microsondes de Castaing

**1 Ge
37 Si(Li)
19 SDD**

**et un total de 197 analyses à 5 et 20 kV, en légère diminution (-20%)
par rapport à 2005 (258 analyses)**

Soit :

111 analyses à 20 kV

1 analyse à 15 kV

•85 analyses en « vide poussé » [70 EDS, 15 WDS]

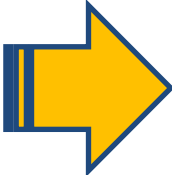
•27 analyses en pression contrôlée

85 analyses à 5 kV :

•66 analyses en « vide poussé » [54 EDS, 12 WDS]

•19 analyses en pression contrôlée

Par rapport à la dernière opération (2005) on peut noter une évolution dans le matériel :

2005			2009	
Ge	2 (2%)		Ge	1 (1,4%)
Si(Li)	64 (71%)		Si(Li)	37 (52%)
SDD	3 (3%)		SDD	19 (27%)
WDS/MEB	0		WDS/MEB	2 (2,8%)
Microsonde	21 (23%)		Microsonde	12 (17%)

En EDS on constate une augmentation de la proportion de SDD

On observe également une nette diminution de la part « microsonde »

Echantillon test – 20 kV

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

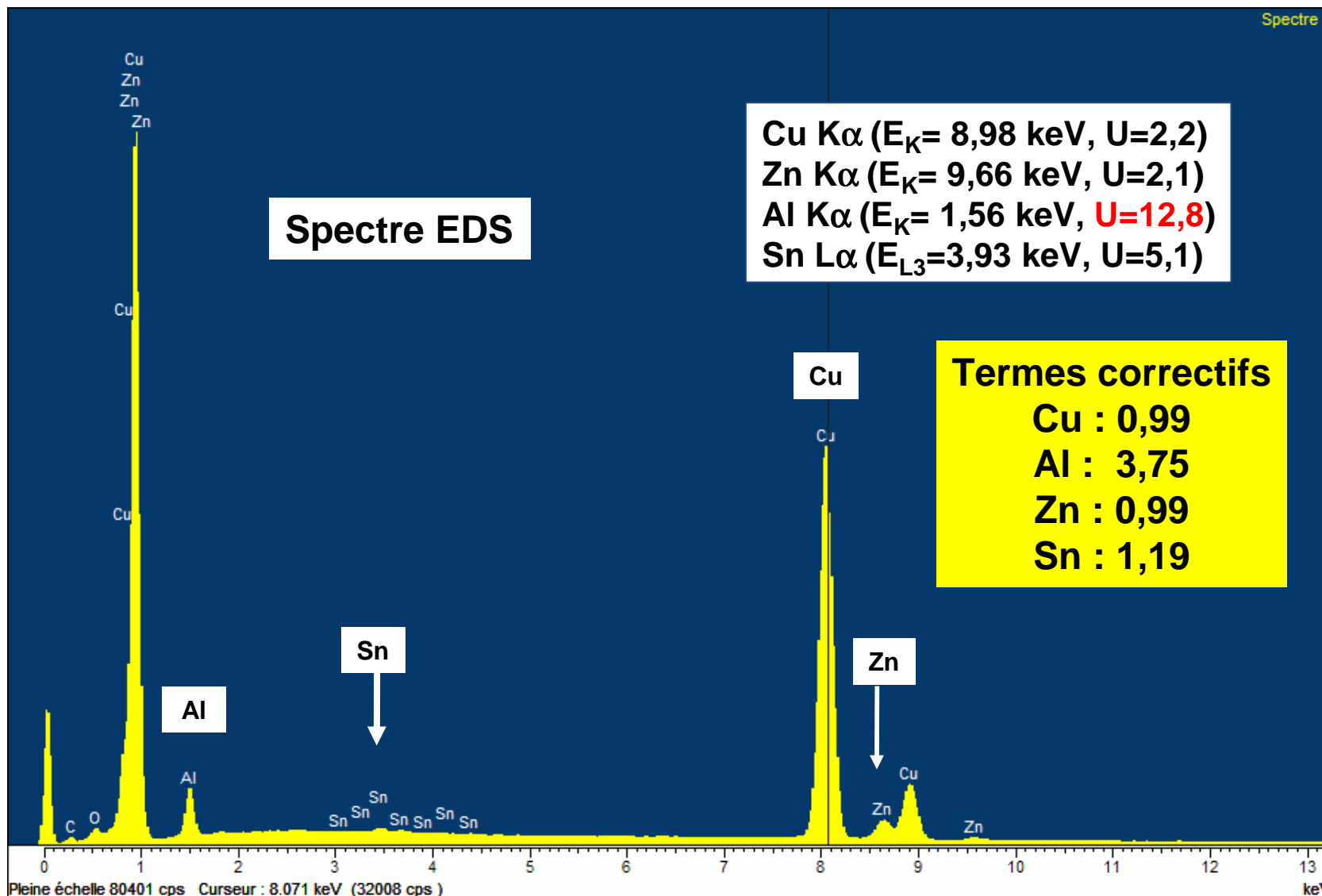
Spectre 7

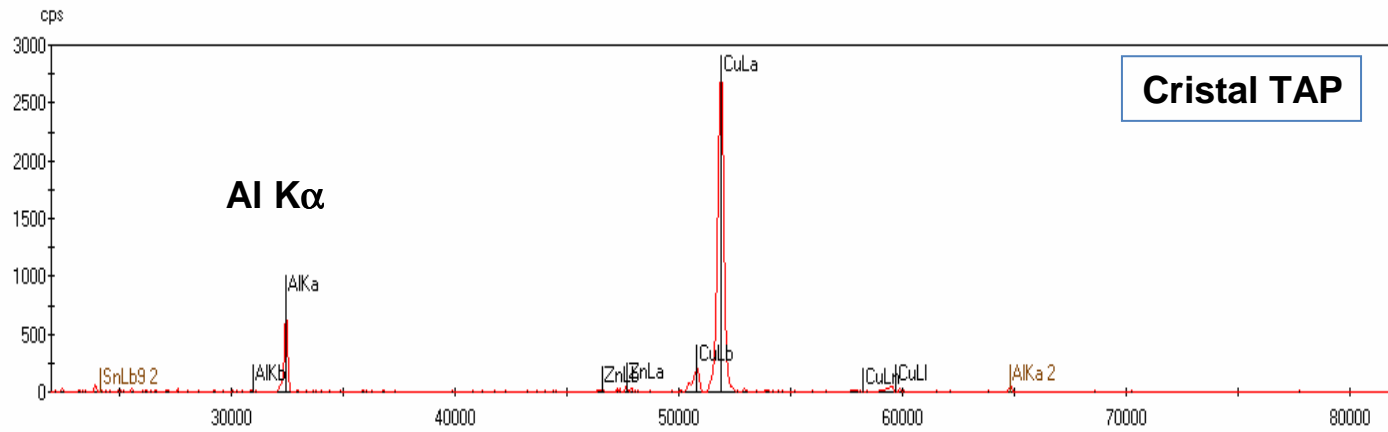
Spectre EDS

Cu K α ($E_K= 8,98$ keV, $U=2,2$)
Zn K α ($E_K= 9,66$ keV, $U=2,1$)
Al K α ($E_K= 1,56$ keV, $U=12,8$)
Sn L α ($E_{L_3}=3,93$ keV, $U=5,1$)

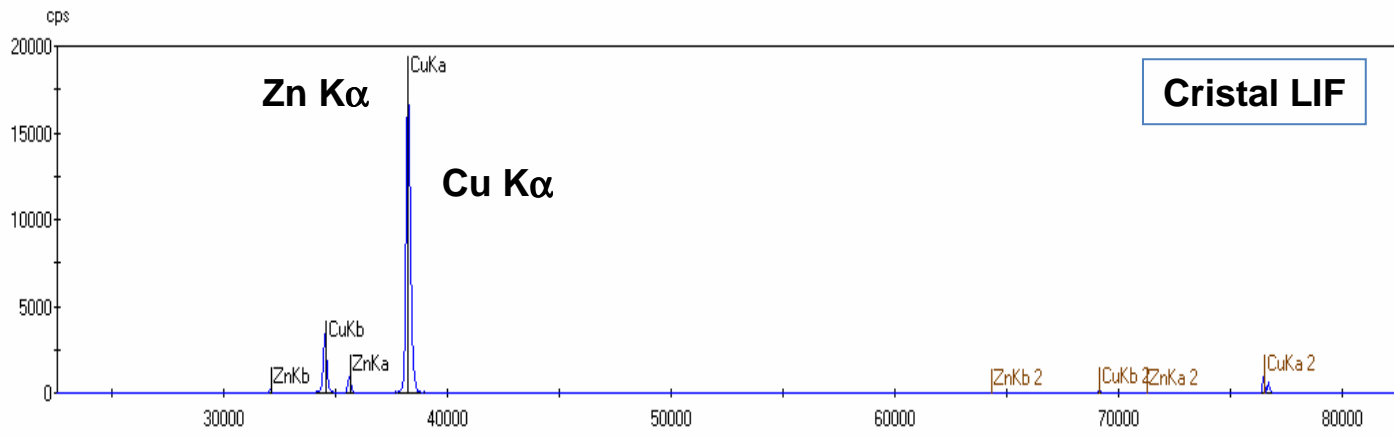
Termes correctifs

Cu : 0,99
Al : 3,75
Zn : 0,99
Sn : 1,19

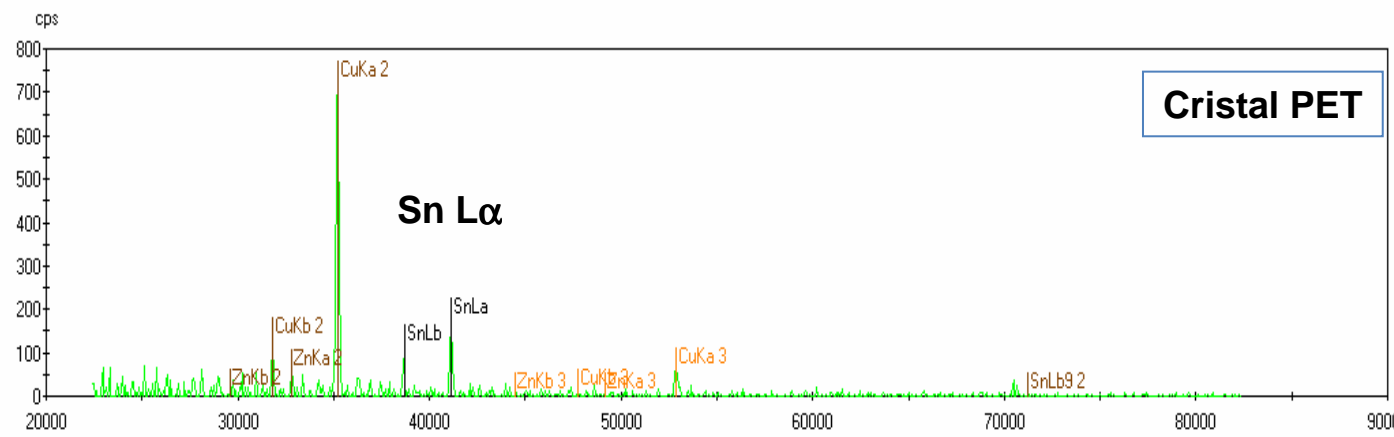




TAP
Spectres WDS
20 kV

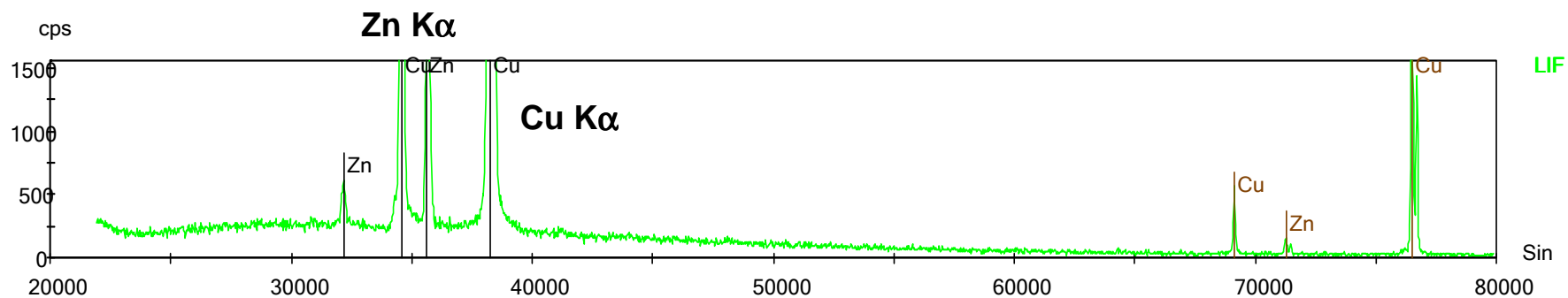
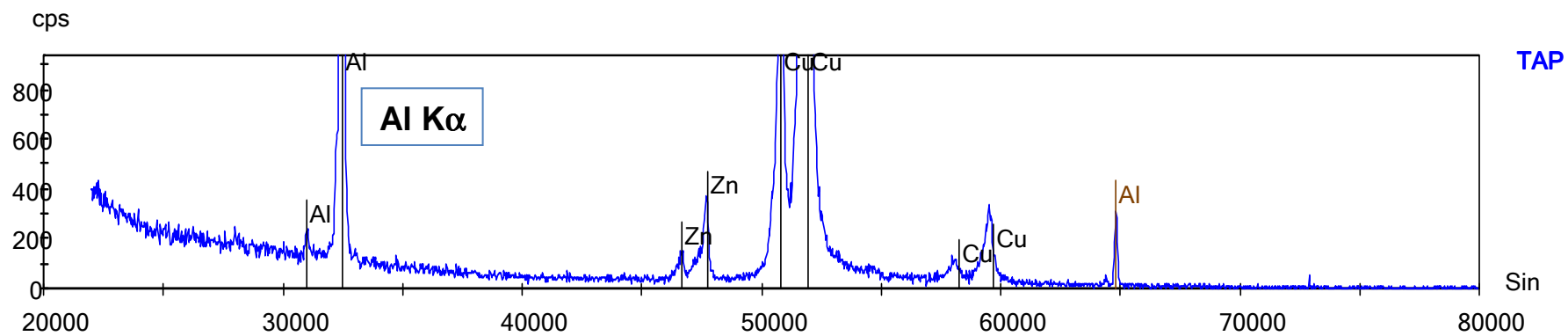
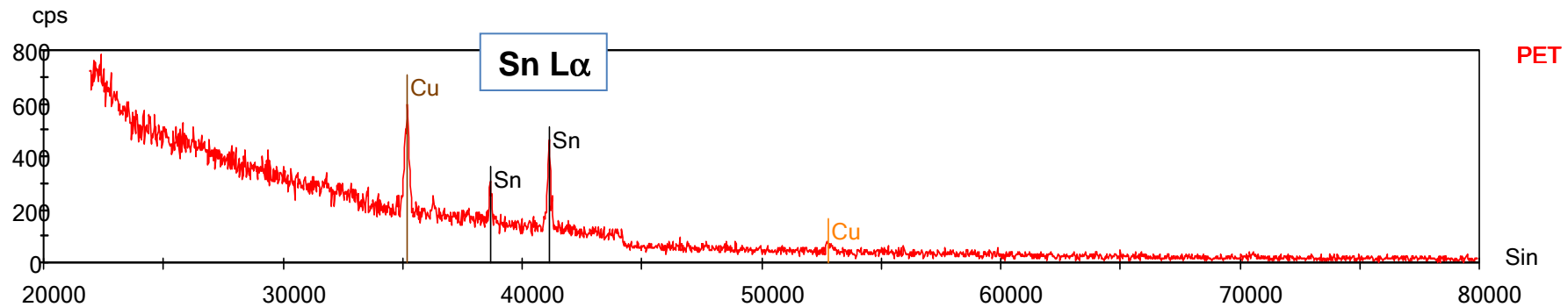


LLIF



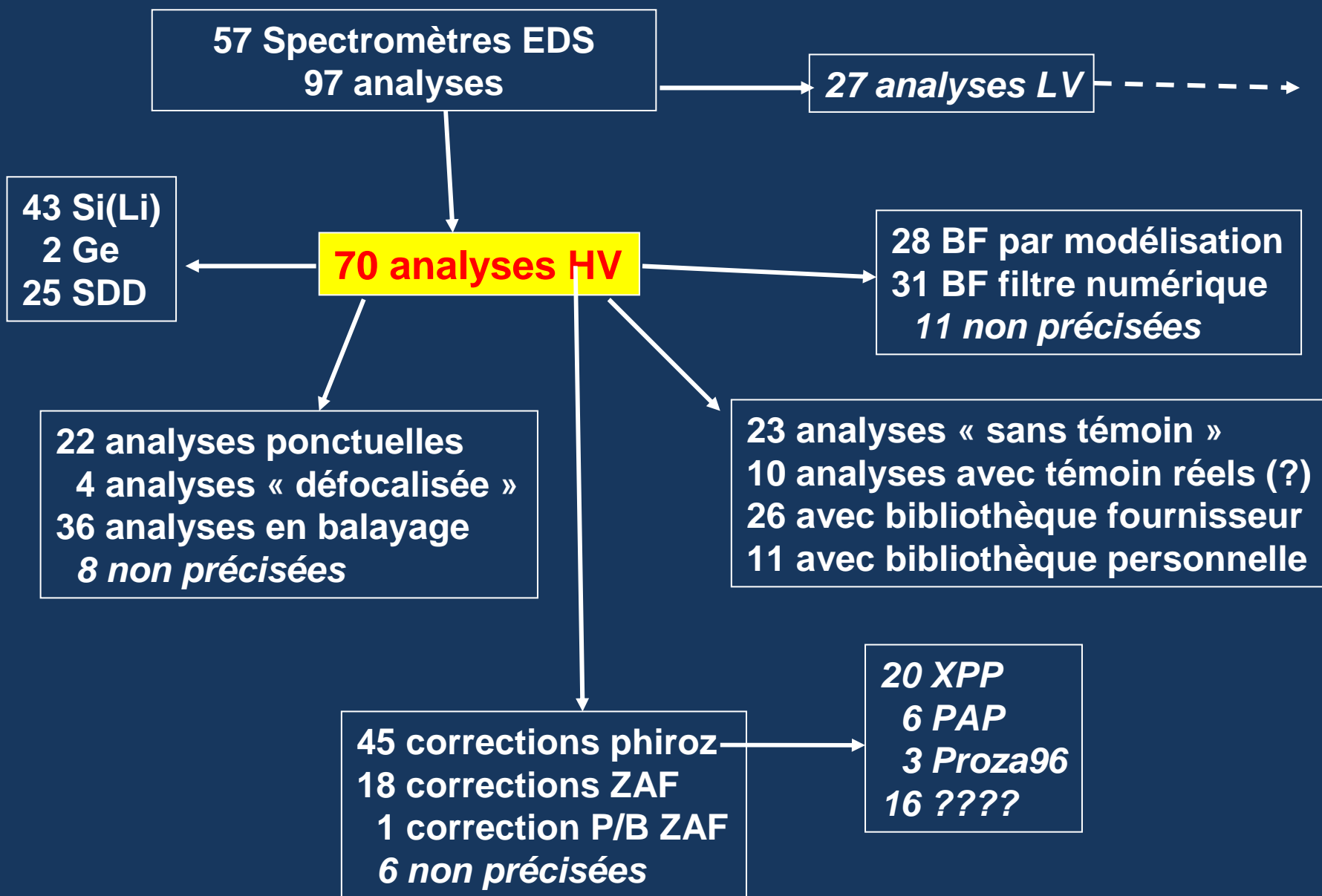
LPET

(Cameca SX100)



(Cameca SX100)

EDS – 20kV : Récapitulatif



EDS – 20kV : Récapitulatif

27 analyses LV

14 Si(Li)
13 SDD

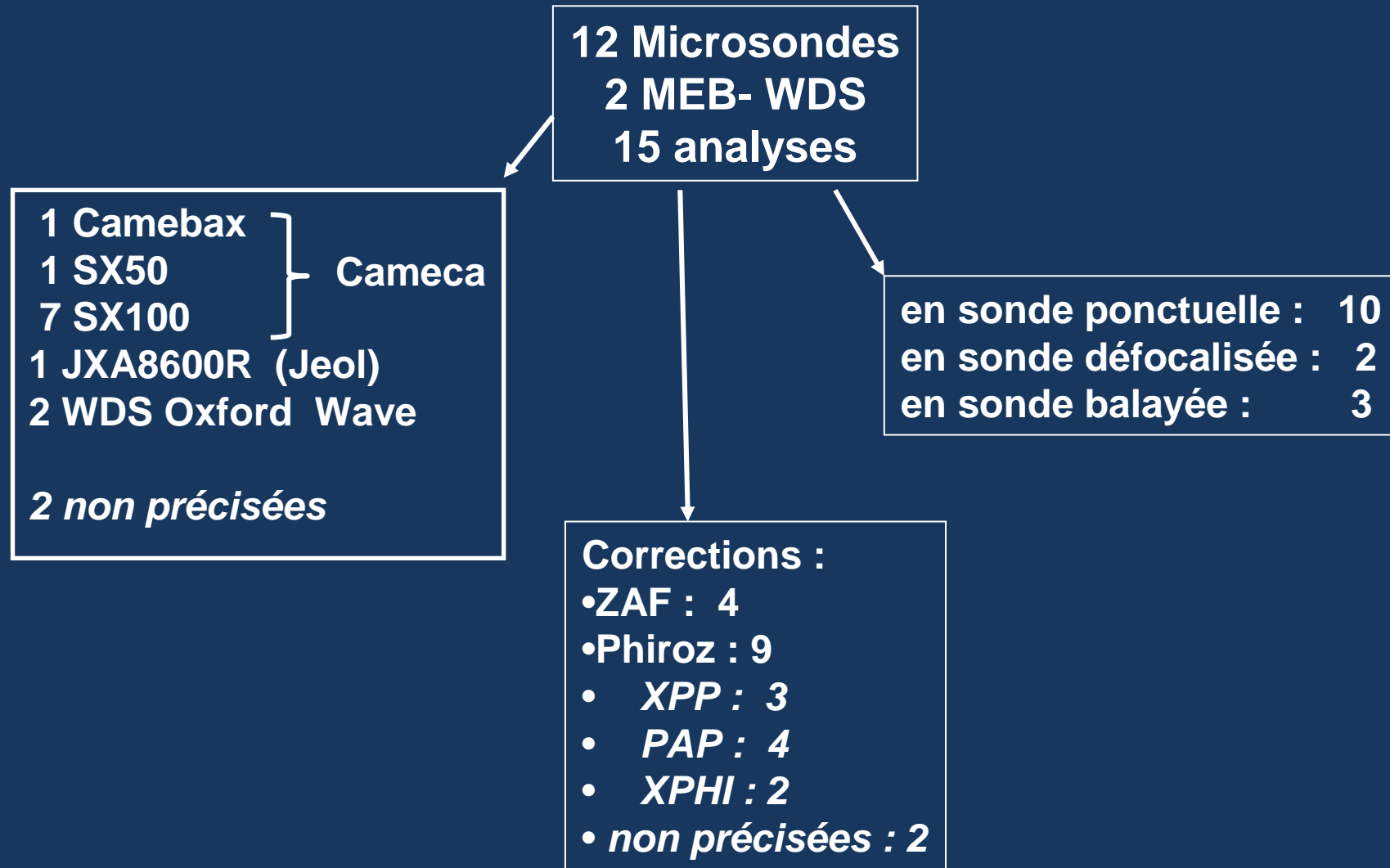
14 ZAF
13 Phiroz

7 XPP
2 Proza96
4 ???

1 à 13 Pa
11 à 20 Pa
3 à 50 Pa
7 à 100 Pa
3 à 500 Pa
2 à 800 Pa

9 sous air
8 sous H₂O
4 sous He
1 sous N₂
5 ???

Microanalyse WDS 20 kV - Récapitulatif



Dans la suite de cet exposé, le calcul de la moyenne est défini au sens des moindres carrés, c'est-à-dire par la moyenne arithmétique :

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$$

La dispersion est calculée par l'écart-type de la distribution, racine carrée de la variance :

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n [x_i - \bar{X}]^2}{n-1}}$$

L'intervalle de confiance est donné pour un seuil statistique de 5% (2 écarts-type), c'est-à-dire qu'il y a 95% de chance que la valeur réelle X soit compris entre :

$$\bar{X} \pm 2\sigma$$



$$\bar{X} - \sigma \leq X \leq \bar{X} + \sigma$$

Précision relative :
(au seuil de 5%)

$$p_{(\%)} = 100 \frac{2\sigma}{\bar{X}}$$

AVERTISSEMENT

Soyons réalistes...

200 analyses, c'est beaucoup... mais en fait trop peu pour en extraire de véritables conclusions...

**Trop de paramètres, trop d'utilisateurs différents,
trop d'instruments différents ... et aussi trop d'échantillons !
*(qui ne sont pas forcément absolument identiques)***

***Les résultats qui vont être présentés ne sont que des
indications de tendance et ne doivent pas être pris
trop à la lettre !***

20 kV – Analyse du Cu

85 valeurs

45 Si(Li)
25 SDD
15 WDS

EDS : $88,42 \pm 3,74$

Si(Li) : $88,44 \pm 4,0$

SDD : $88,30 \pm 3,14$

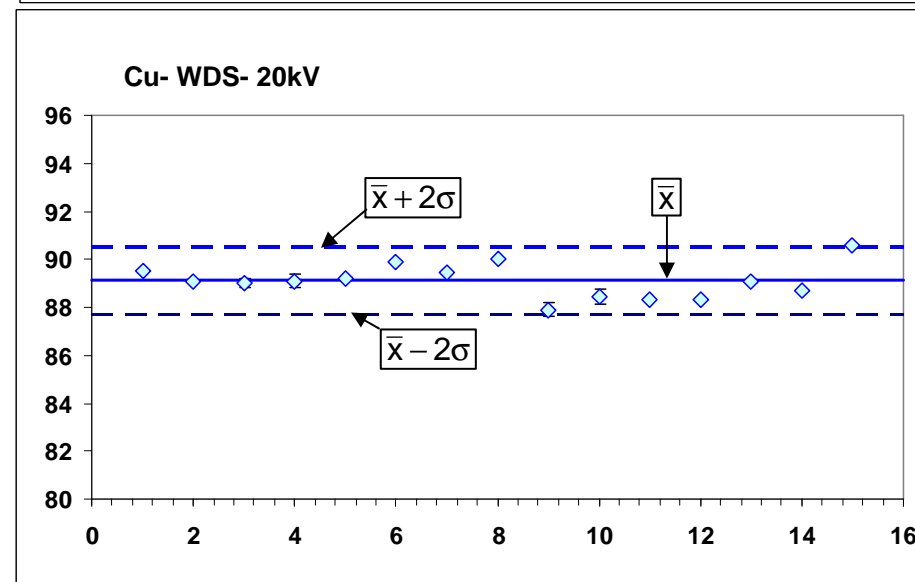
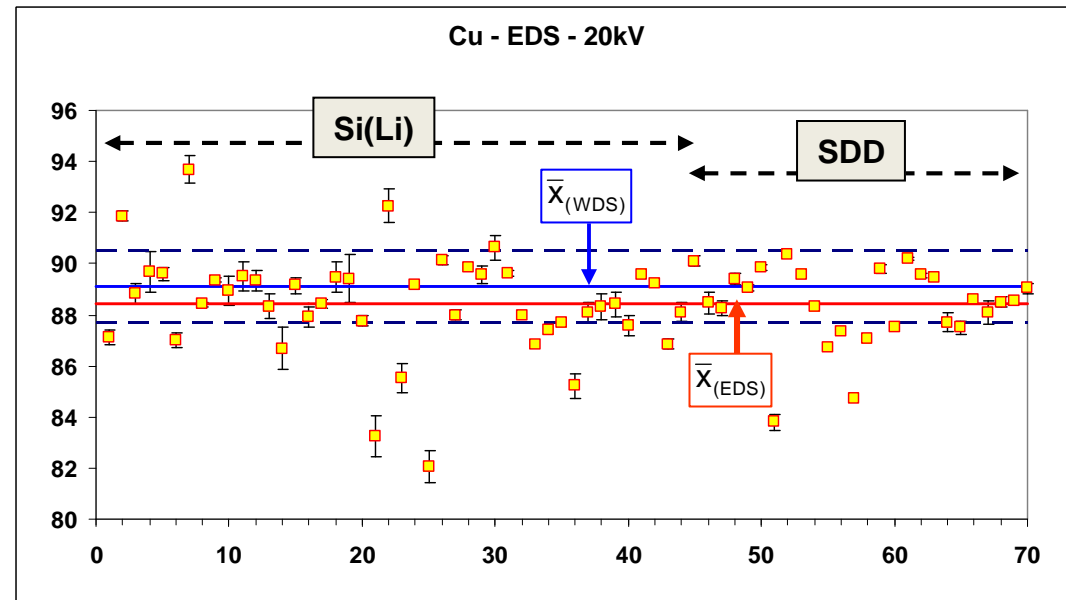
WDS : $89,11 \pm 1,44$

Précision relative :

EDS : 4,23%

WDS : 1,62%

Écart WDS/EDS : $0,69 (0,77\%) \pm 4$



Les analyses WDS sont moins dispersées qu'en EDS
Il semble que la dispersion soit plus faible en SDD qu'en Si(Li)
(taux de comptage plus élevé donc meilleure statistique ?)

La moyenne et l'écart-type étant très sensibles aux valeurs extrêmes, on peut représenter la distribution par la « boîte à moustache ».

La boîte à moustaches

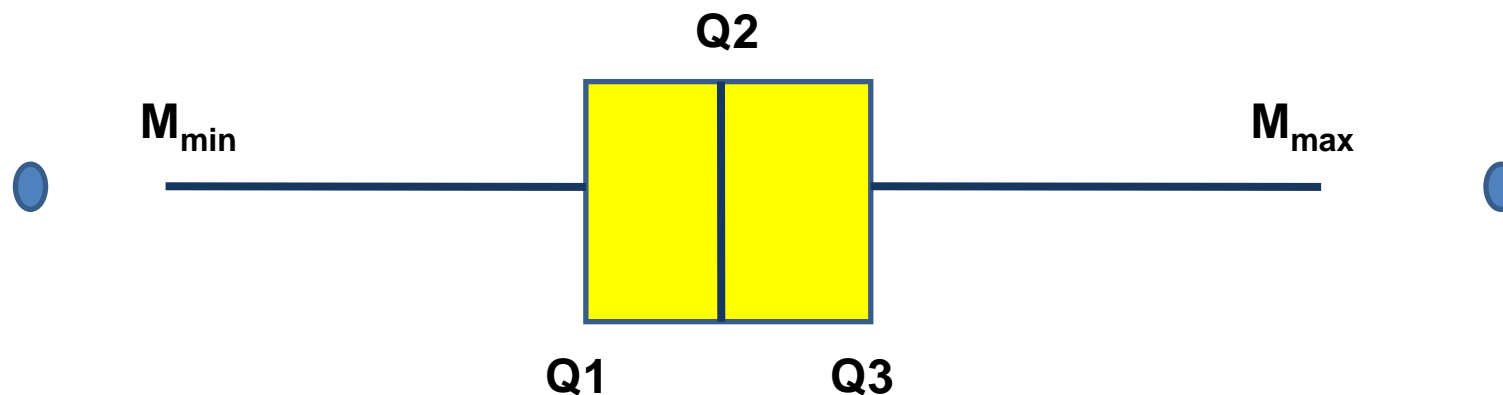
Les quartiles séparent la distribution de données en 4 parties d'effectifs identiques .

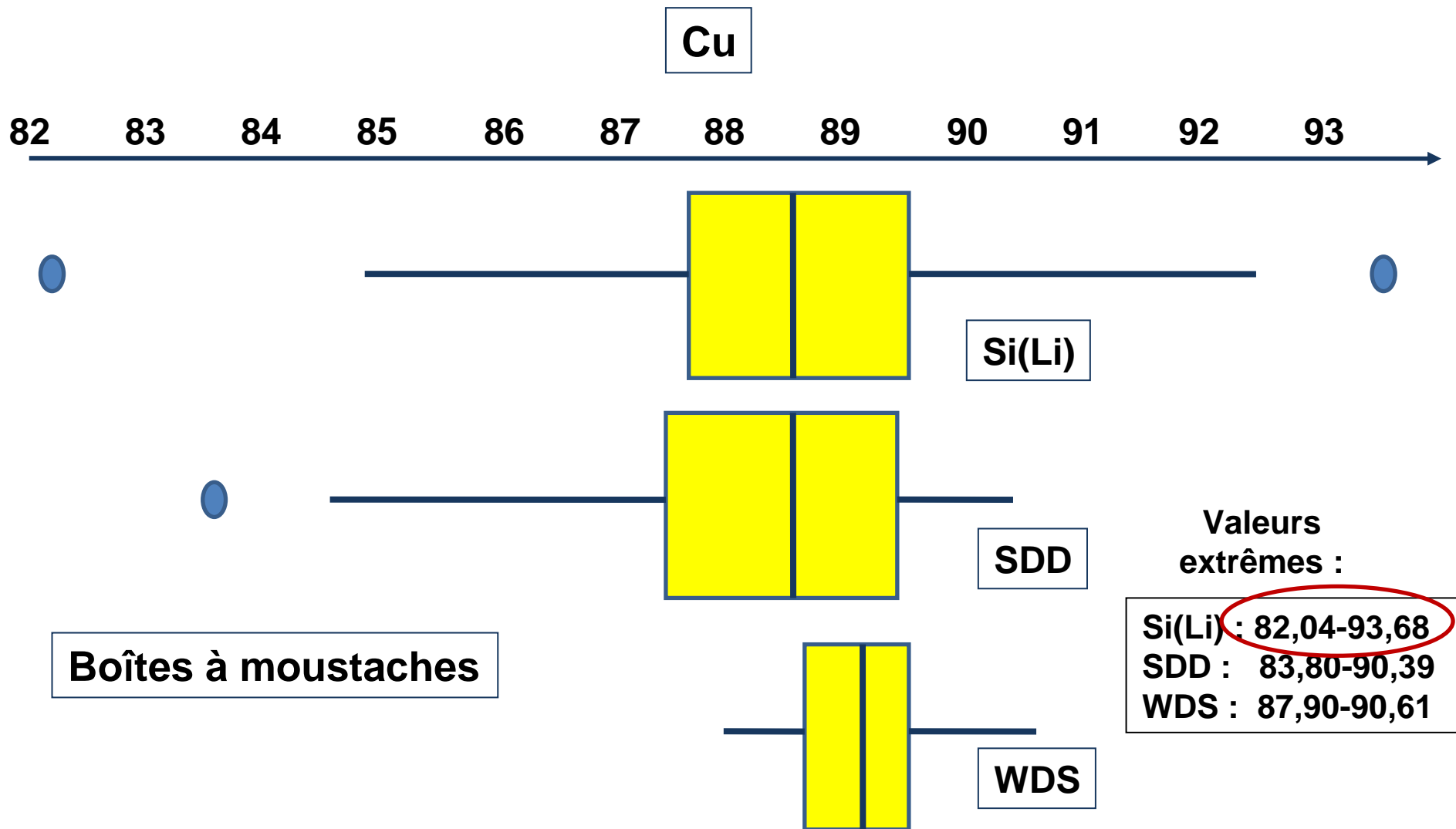
On construit la boîte à partir des quartiles 1,2 et 3

On la dote de « moustaches » dont la longueur est au plus égale à $1,5(Q3-Q1)$:

a) *Si les valeurs extrêmes sont à l'intérieur des moustaches, elles définissent les nouvelles moustaches...*

b) *Si elles sont à l'extérieur, on garde les moustaches calculées et on reporte sous forme de points les valeurs extrêmes...*





La distribution des valeurs est comparable en Si(Li) et en SDD.
 Les valeurs extrêmes sont plus importantes en Si(Li), d'où un plus grand écart-type...

20 kV – Analyse de l'Al

85 valeurs

45 Si(Li)
25 SDD
15 WDS

EDS : $4,97 \pm 2,30$

Si(Li) : $4,85 \pm 2,22$
SDD : $5,30 \pm 2,14$

WDS : $5,02 \pm 0,36$

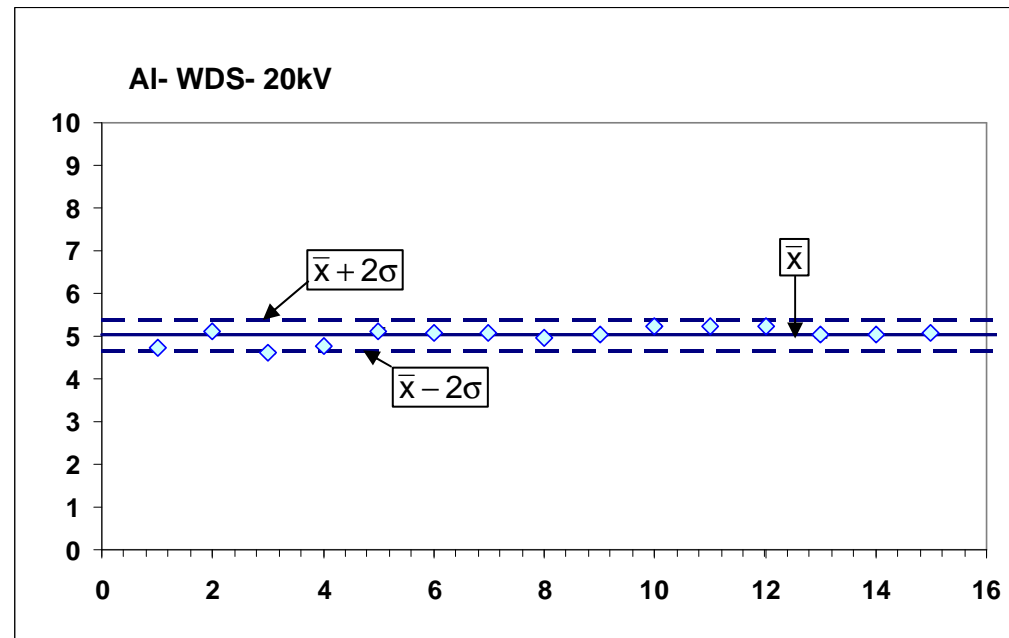
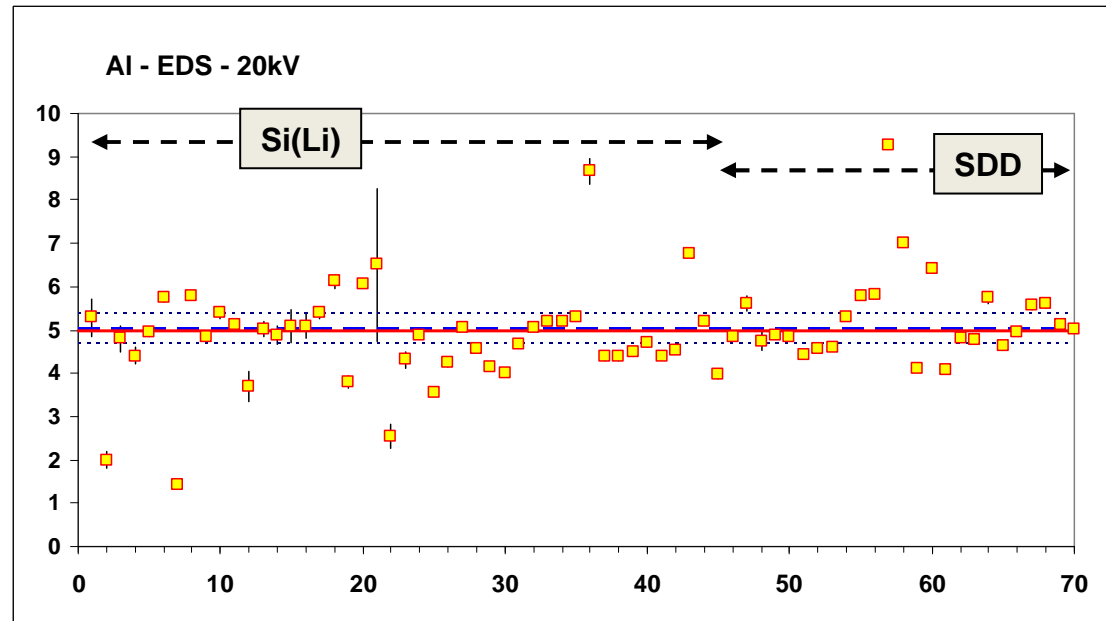
Précision relative :

EDS : 23,14%
WDS : 3,59%

Écart WDS/EDS : $0,05 (10\%) \pm 2,32$

Valeurs extrêmes :

Si(Li) : 1,44 – 8,66
SDD : 4,08 – 9,26
WDS : 4,6 – 5,23



L'écart EDS/WDS n'est pas significatif...

20 kV – Analyse du Zn

85 valeurs

45 Si(Li)
25 SDD
15 WDS

EDS : $5,24 \pm 1,34$

Influence
de Cu $K\beta$?

Si(Li) : $5,29 \pm 1,54$

SDD : $5,16 \pm 0,96$

WDS : $4,92 \pm 0,38$

Précision relative :

EDS : 12,8%

WDS : 2,9%

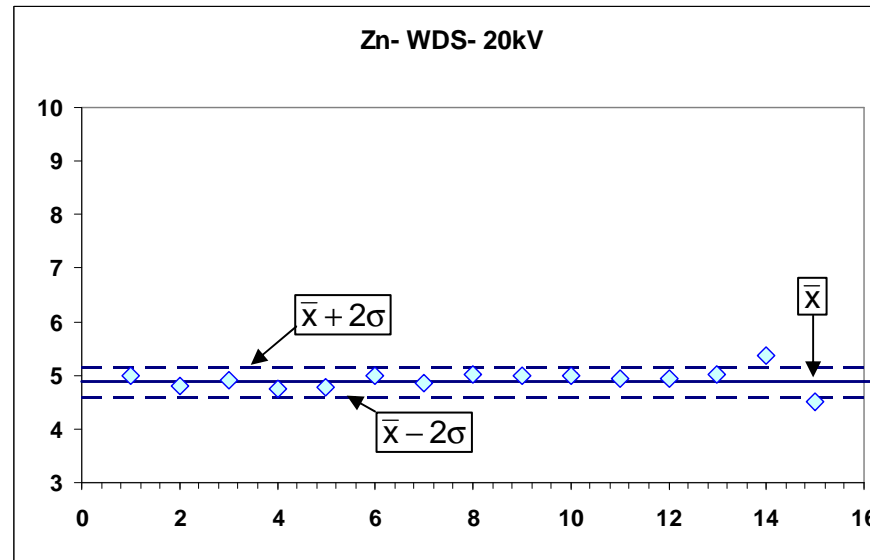
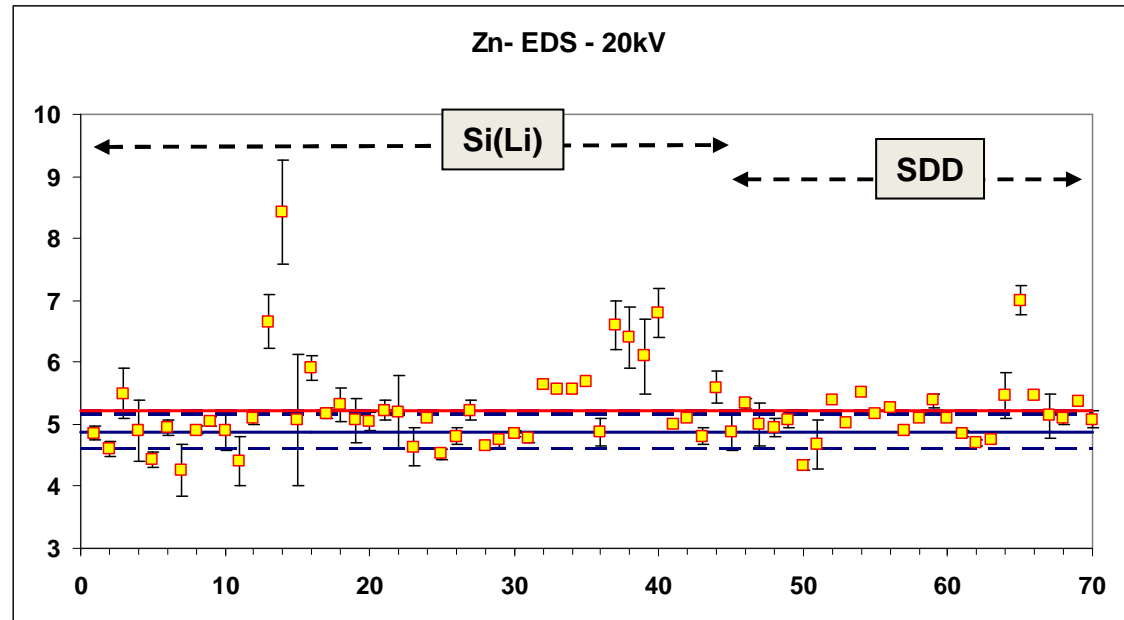
Écart WDS/EDS : $0,35 (7\%) \pm 1,36$

Valeurs extrêmes :

Si(Li) : 4,26 – 8,42

SDD : 4,34 – 7,0

WDS : 4,51 – 5,03



L'écart EDS/WDS n'est pas vraiment significatif...

20 kV – Analyse de Sn

82 valeurs

42 Si(Li)
25 SDD
15 WDS

EDS : $0,99 \pm 0,50$

Si(Li) : $1,03 \pm 0,59$
SDD : $0,94 \pm 0,22$

WDS : $0,84 \pm 0,14$

Précision relative :

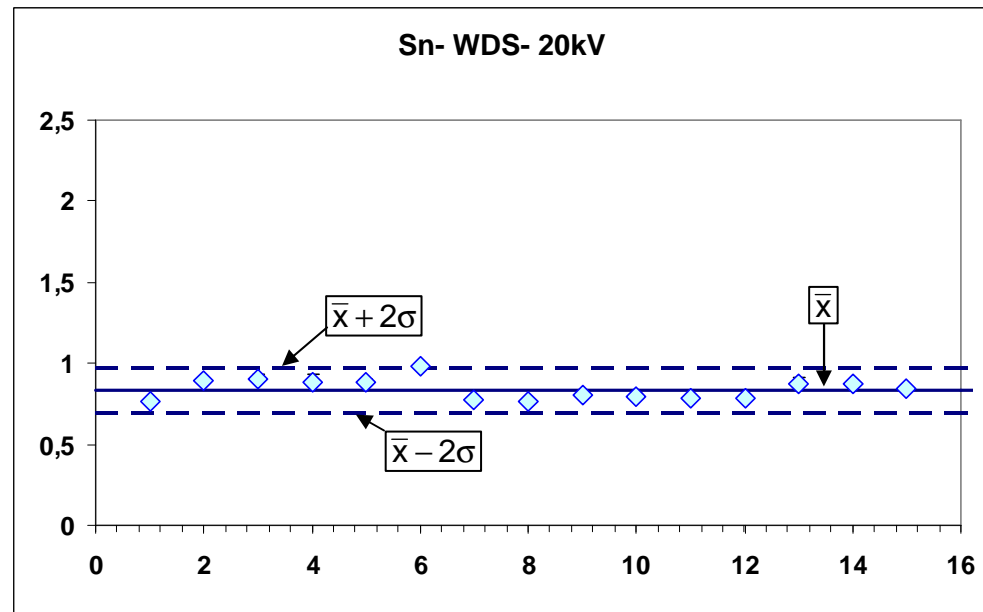
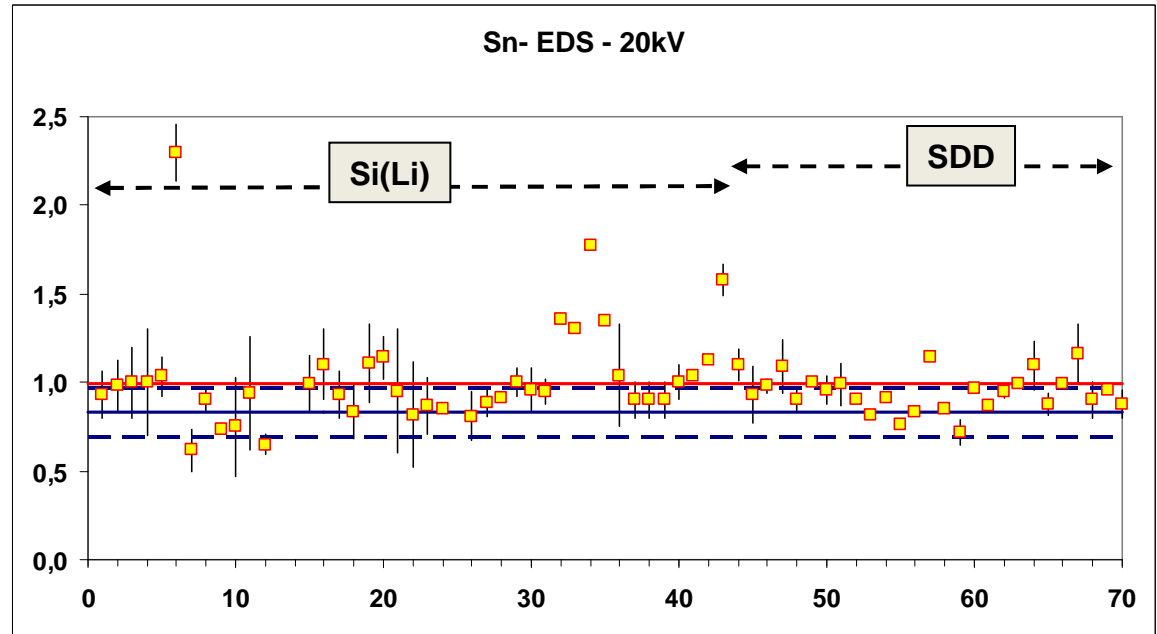
EDS : 50%
WDS : 17%

Écart WDS/EDS : $0,15 (18\%) \pm 0,51$

Valeurs extrêmes :

Si(Li) : 0,62 – 9,89
SDD : 0,72 – 1,16
WDS : 0,76 – 0,98

*valeur non prise en compte
dans les calculs...*



Quelques remarques particulières...

On peut noter quelques valeurs extrêmes :

Al	Cu	Zn	Sn
1,44	93,68	4,26	0,62
2,00	91,87	4,61	0,98
2,54	92,26	5,19	0,82
....			
8,66	85,21	4,88	1,04
[5	88	4,9	0,8]

Autre résultat surprenant :

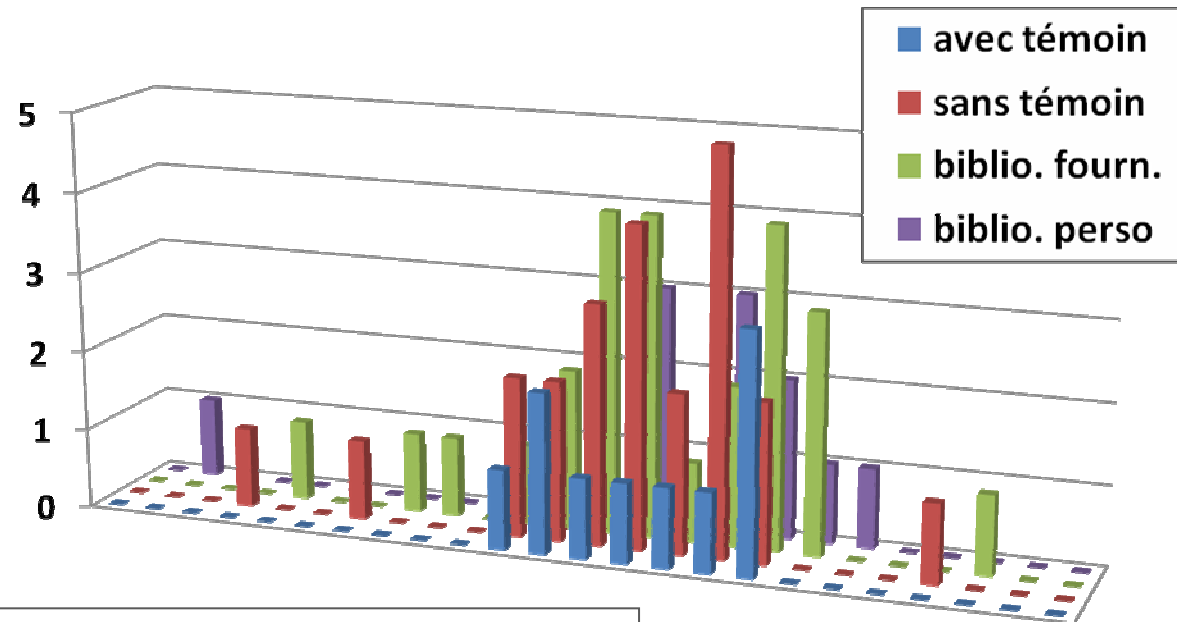
Analyse en pression contrôlée
[Si(Li), bibliothèque personnelle]

pression	Cu	Al	Zn	Sn
0	82,04	3,55	4,52	9,89
20	81,97	3,57	4,63	9,83
100	81,94	3,60	4,39	10,06

Influence des différents paramètres d'analyse EDS

1 - Nature du témoin

Analyse du Cu

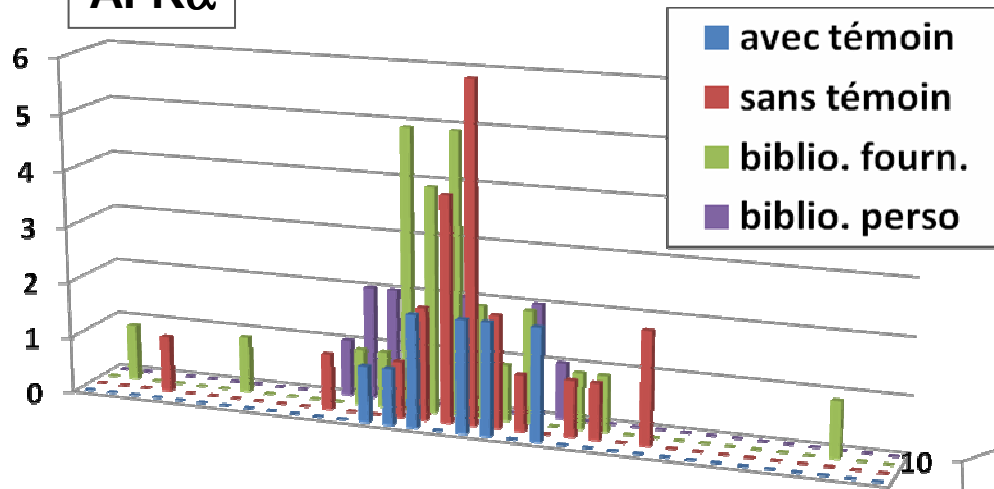


Avec témoin réel (23 mesures) :	$88,45 \pm 2,30$
Sans témoin (11 mesures) :	$88,15 \pm 3,46$
Bibliothèque fournisseur (20 mesures) :	$88,57 \pm 4,16$
Bibliothèque personnelle (11 mesures) :	$88,61 \pm 4,62$

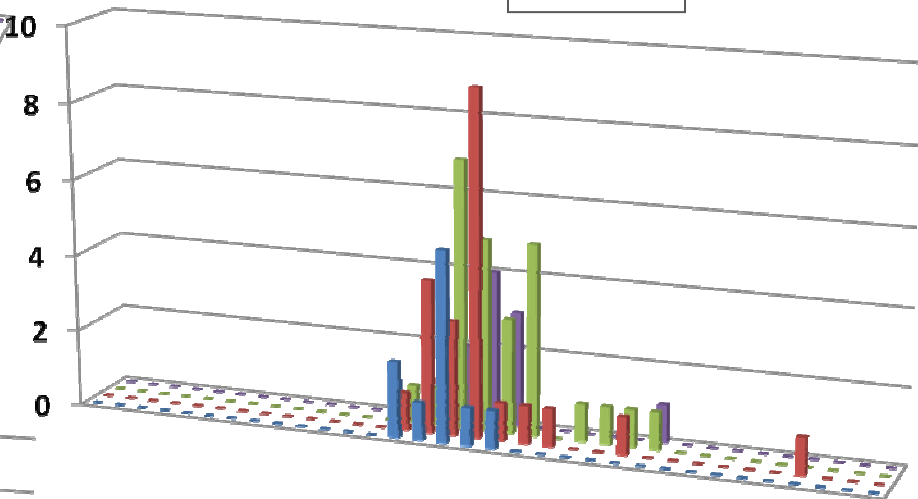
La plus faible dispersion : avec témoins réels

Les plus fortes dispersions : bibliothèques de spectres

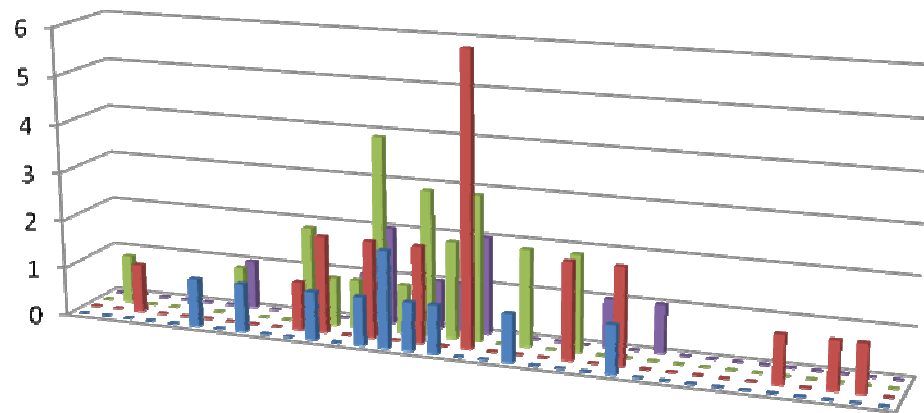
Al K α



Zn K α

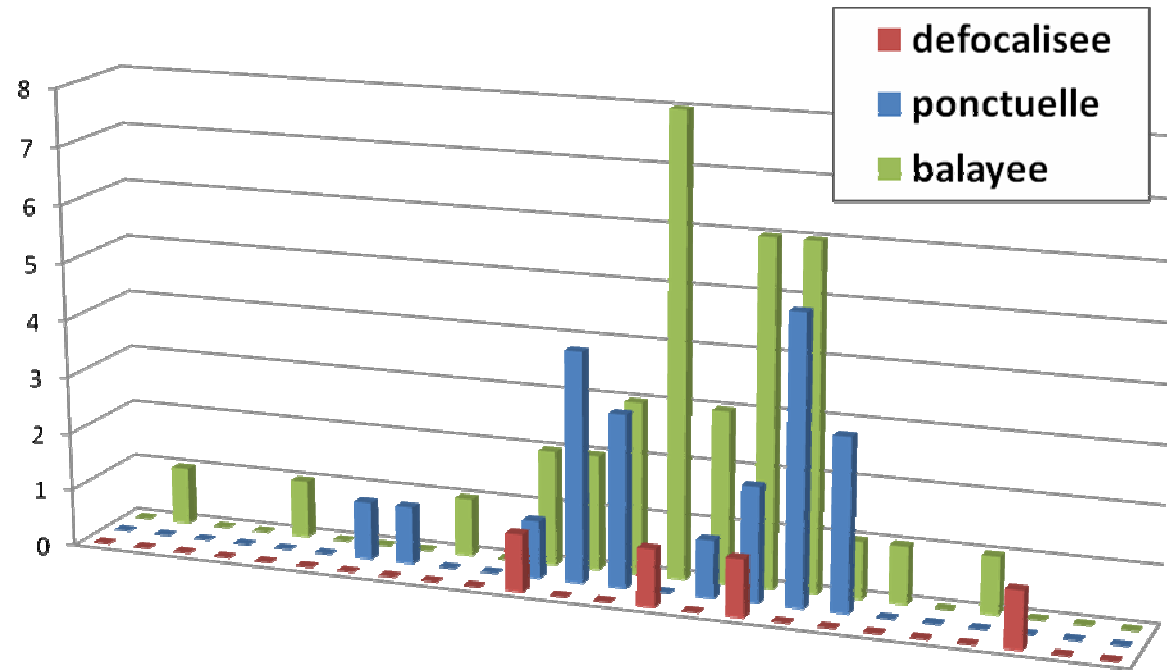


Sn L α



2 - Mode d'acquisition

Analyse du Cu

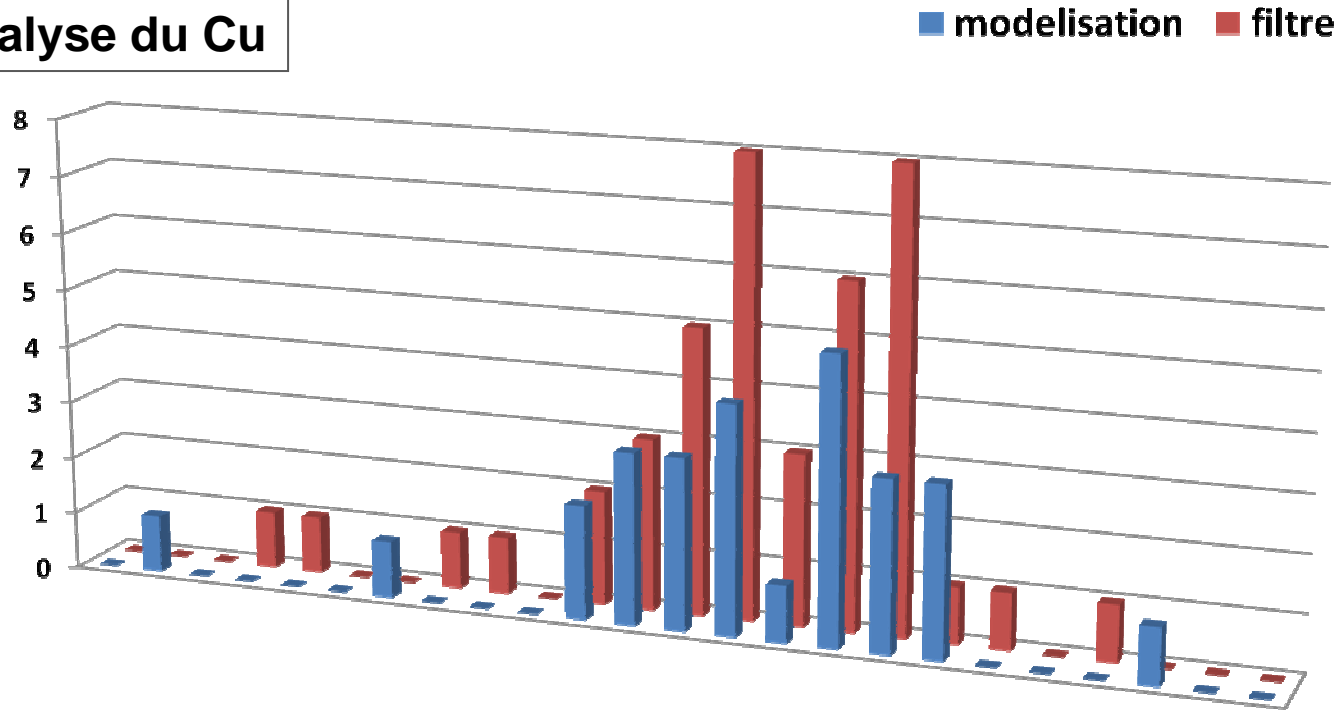


Sonde ponctuelle (21 mesures) :	$88,60 \pm 3,94$
Sonde défocalisée (4 mesures) :	$89,16 \pm 4,68$
Sonde balayée (46 mesures) :	$88,37 \pm 3,56$

L'échantillon étant relativement homogène, il est difficile d'en déduire une influence réelle du mode d'acquisition...

3 - Méthode de soustraction du fond continu

Analyse du Cu



Modélisation (27 mesures) :	$88,55 \pm 4,34$
Filtre numérique (42 mesures) :	$88,52 \pm 3,64$

Difficile de conclure !

Méthode de soustraction du fond continu (suite)

Analyse du Cu

Modélisation : $88,55 \pm 4,34$
Filtre numérique : $88,52 \pm 3,24$

Analyse de l'Al

Modélisation : $5,00 \pm 2,86$
Filtre numérique : $4,72 \pm 1,44$

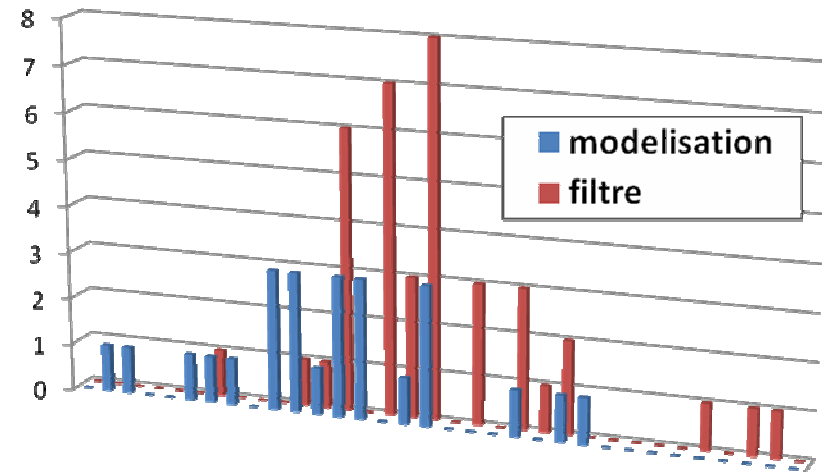
Analyse du Zn

Modélisation : $5,08 \pm 0,64$
Filtre numérique : $5,32 \pm 1,94$

Analyse du Sn

Modélisation : $1,28 \pm 3,48$
Filtre numérique : $0,97 \pm 0,18$

Sn



Excepté pour le Zn, il semble que la dispersion soit plus forte avec la méthode de modélisation qu'avec le filtre numérique...

4 - Méthode corrective

Analyse du Cu

méthode ZAF : $88,08 \pm 5,44$
méthode Phiroz : $88,63 \pm 3,0$

Analyse de l'Al

méthode ZAF : $4,92 \pm 3,10$
méthode Phiroz : $4,98 \pm 1,76$

Analyse du Zn

méthode ZAF : $5,24 \pm 1,94$
méthode Phiroz : $5,18 \pm 1,04$

Analyse du Sn

méthode ZAF : $1,53 \pm 4,24$
méthode Phiroz : $0,99 \pm 0,42$


Conclusions :

Excepté le Sn (raie L) les 2 méthodes donnent des résultats similaires (avec une plus forte dispersion pour le ZAF) et malgré une très forte correction d'absorption pour l'Al ...

Pour le Sn, le ZAF donne une valeur plus forte avec une dispersion importante...

Exemples d'analyses identiques traitées par différentes méthodes :

1 – Labo A - EDS SDD

		Cu	Al	Zn	Sn		
	avec témoin	ZAF	86,72	5,77	5,18	0,76	98,43
	avec témoin	PAP	87,35	5,83	5,26	0,83	99,27
	<i>sans témoin</i>	<i>ZAF</i>	<i>84,7</i>	<i>9,26</i>	<i>4,9</i>	<i>1,14</i>	100
	sans témoin	PAP	87,06	6,99	5,1	0,85	100

2 – Labo B - Cameca SX100

	Cu	Al	Zn	Sn
PAP	87,90	5,05	4,99	0,81
XPHI	88,43	5,22	4,99	0,79

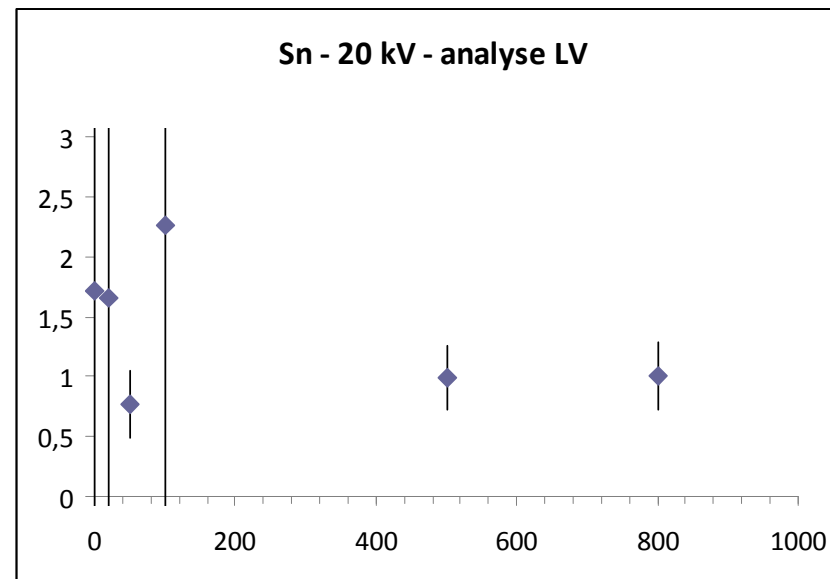
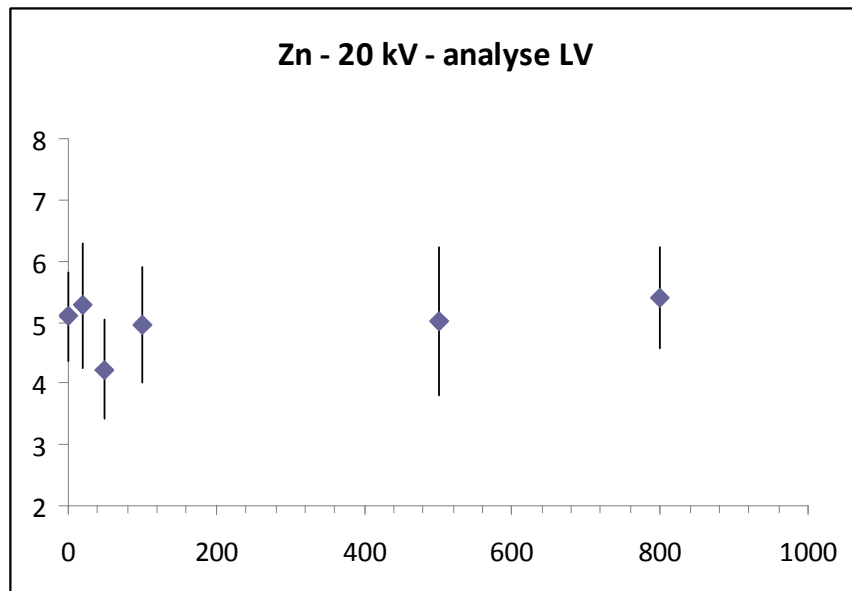
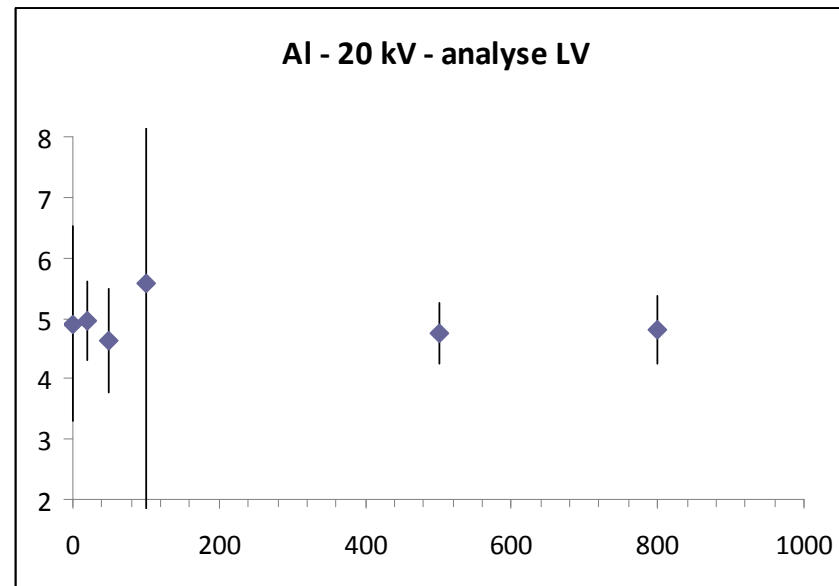
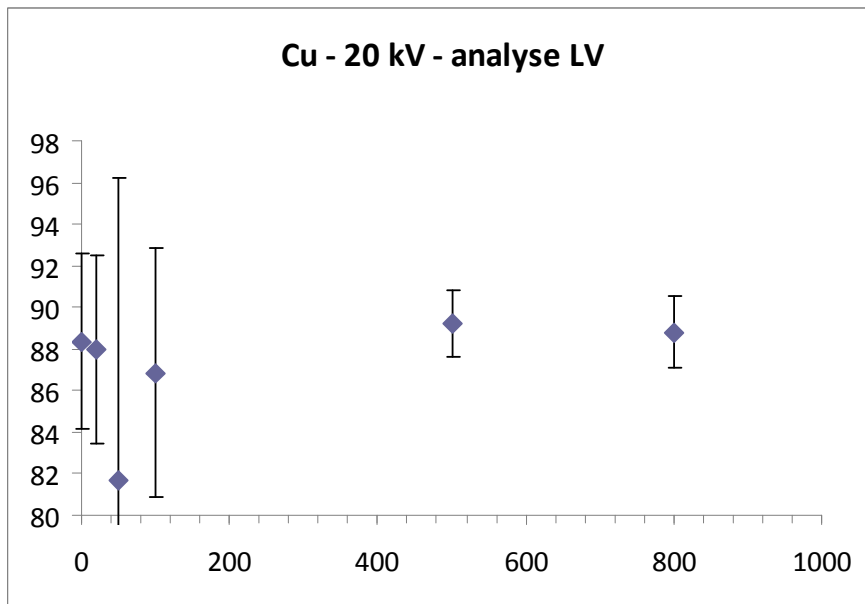
Analyse en pression contrôlée – 20 kV

Pression (Pa)	Nb	Cu	Al	Zn	Sn
0	20	88,35 ± 4,22	4,91 ± 1,60	5,09 ± 0,72	1,72 ± 5,16
20	12	87,94 ± 4,52	4,96 ± 0,64	5,28 ± 1,02	1,66 ± 5,18
50	3	81,59 ± 14,58	4,63 ± 0,86	4,23 ± 0,80	0,77 ± 0,28
100	7	86,85 ± 5,96	5,57 ± 3,72	4,96 ± 0,94	2,26 ± 6,88
500	3	89,24 ± 1,64	4,75 ± 0,50	5,01 ± 1,22	0,99 ± 0,26
800	2	88,81 ± 1,72	4,80 ± 0,56	5,40 ± 0,84	1,00 ± 0,28

L'échantillon étant relativement homogène, on n'observe aucune influence notable de la pression du gaz, ou, tout au moins, son influence est inférieure à la dispersion statistique des analyses des différents laboratoires...

Moyenne pour l'ensemble des analyses (de 13 à 800 Pa) :

Cu	87,17 ± 7,16
Al	5,05 ± 2,28
Zn	5,06 ± 1,14
Sn	1,59 ± 4,84

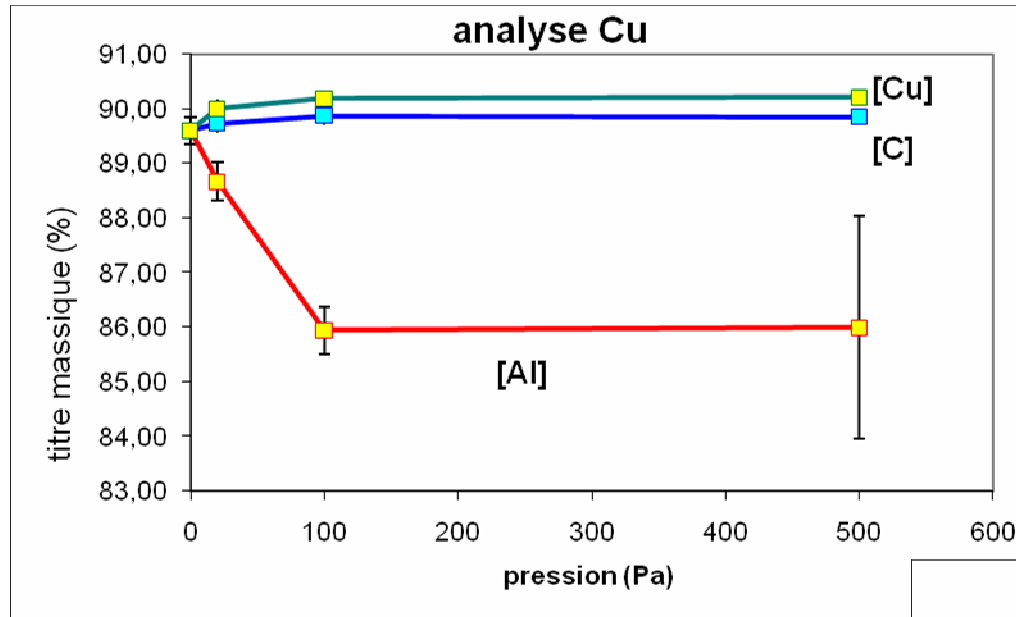


Pression (Pa)



**Analyse en pression contrôlée – 20 kV
Influence de la nature de l'enrobage
(Labo C)**

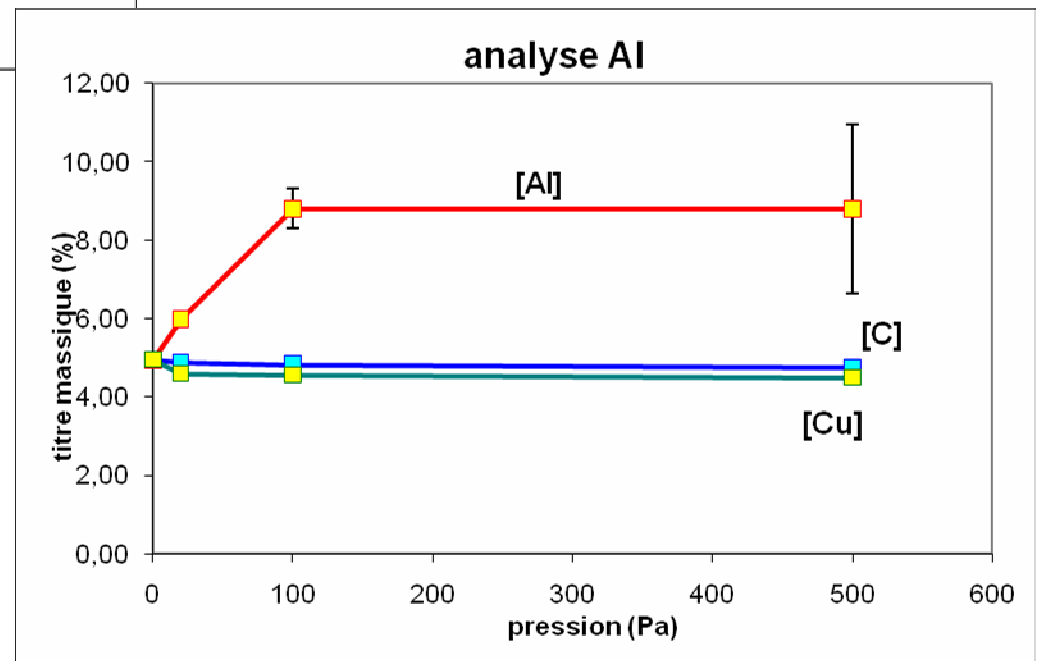
- Enrobage :**
- Cuivre
 - Carbone
 - Aluminium

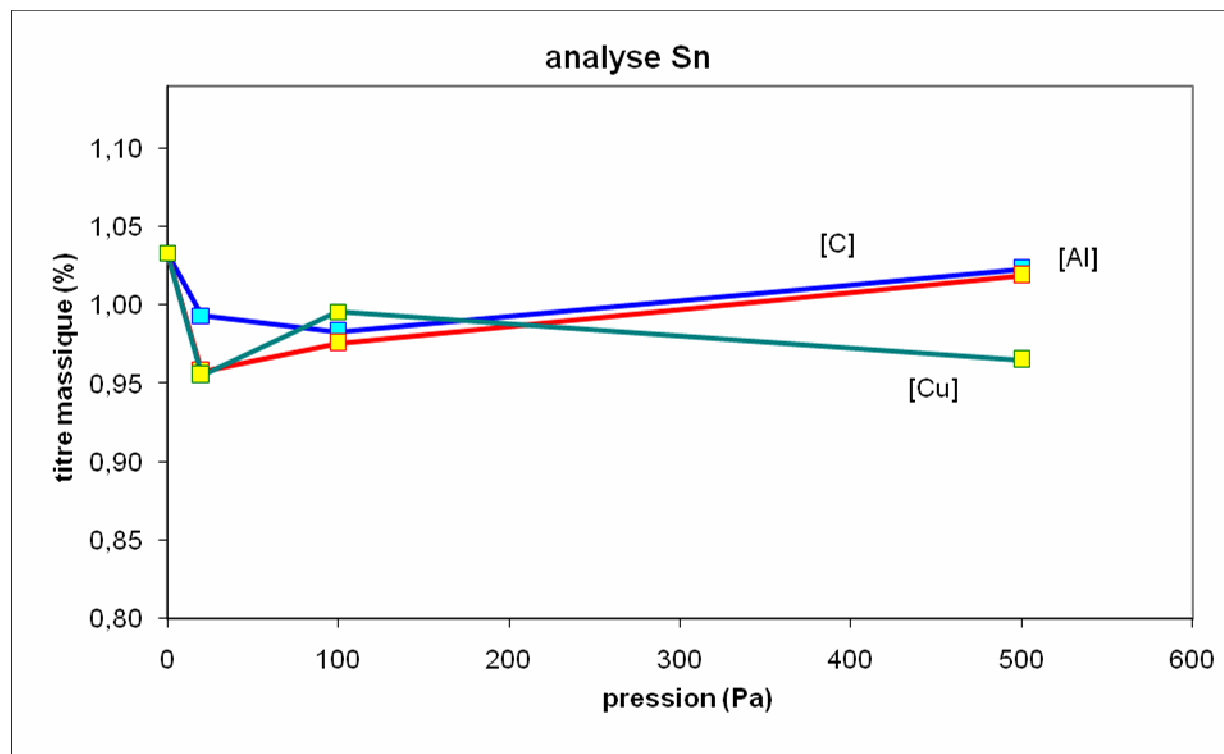
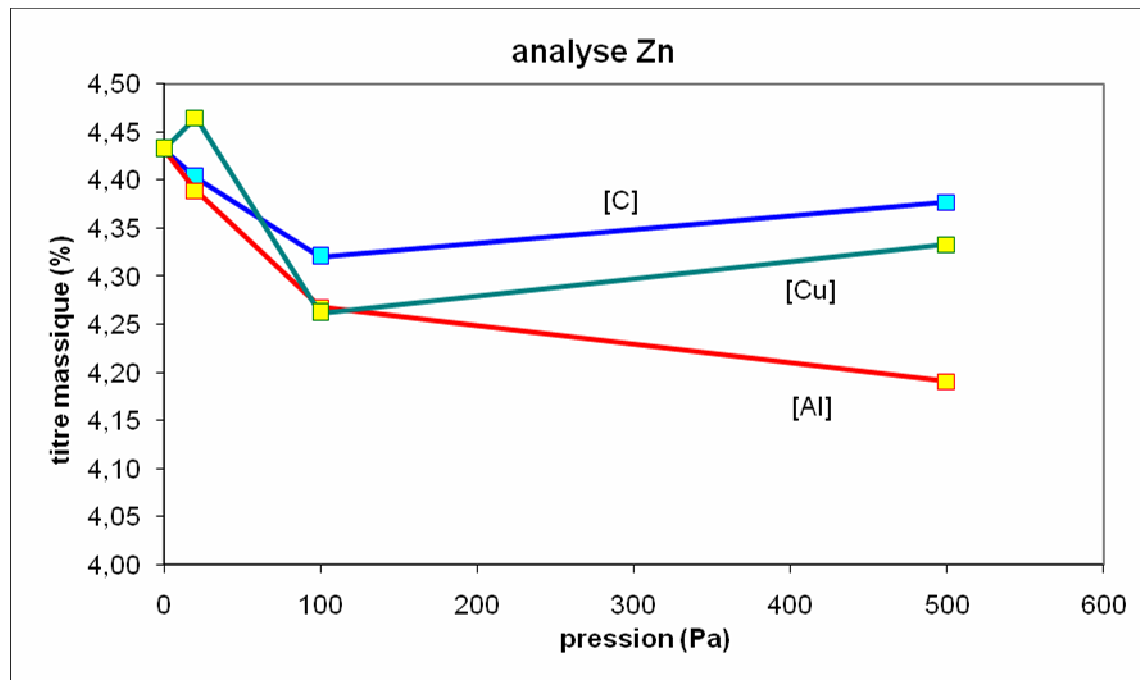


Un enrobage Al semble avoir une influence sur les analyses du Cu et de l'Al dès 20 Pa et se stabilise (?) vers 100 Pa :

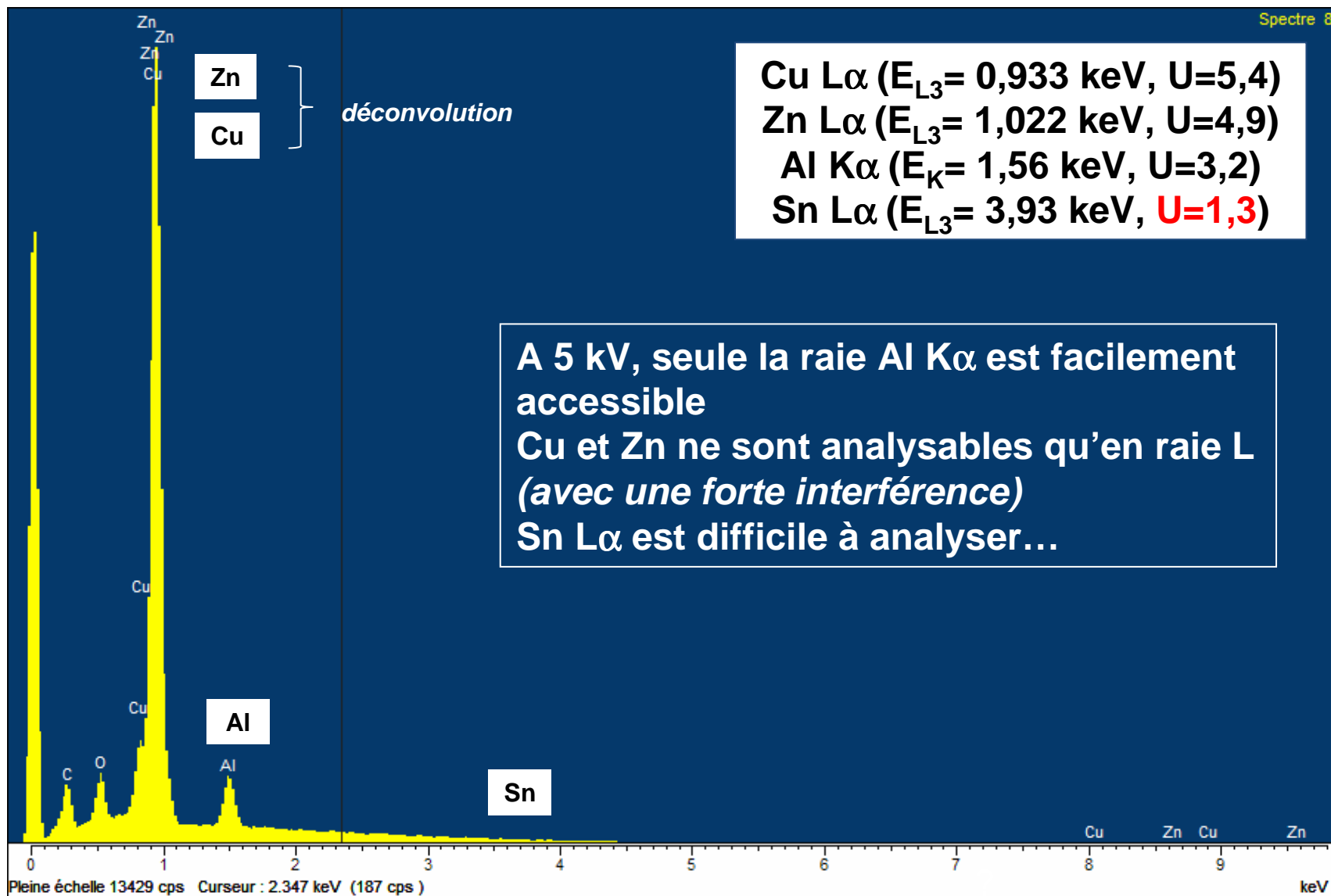
- *diminution de la teneur en Cu*
- *augmentation de la teneur en Al*

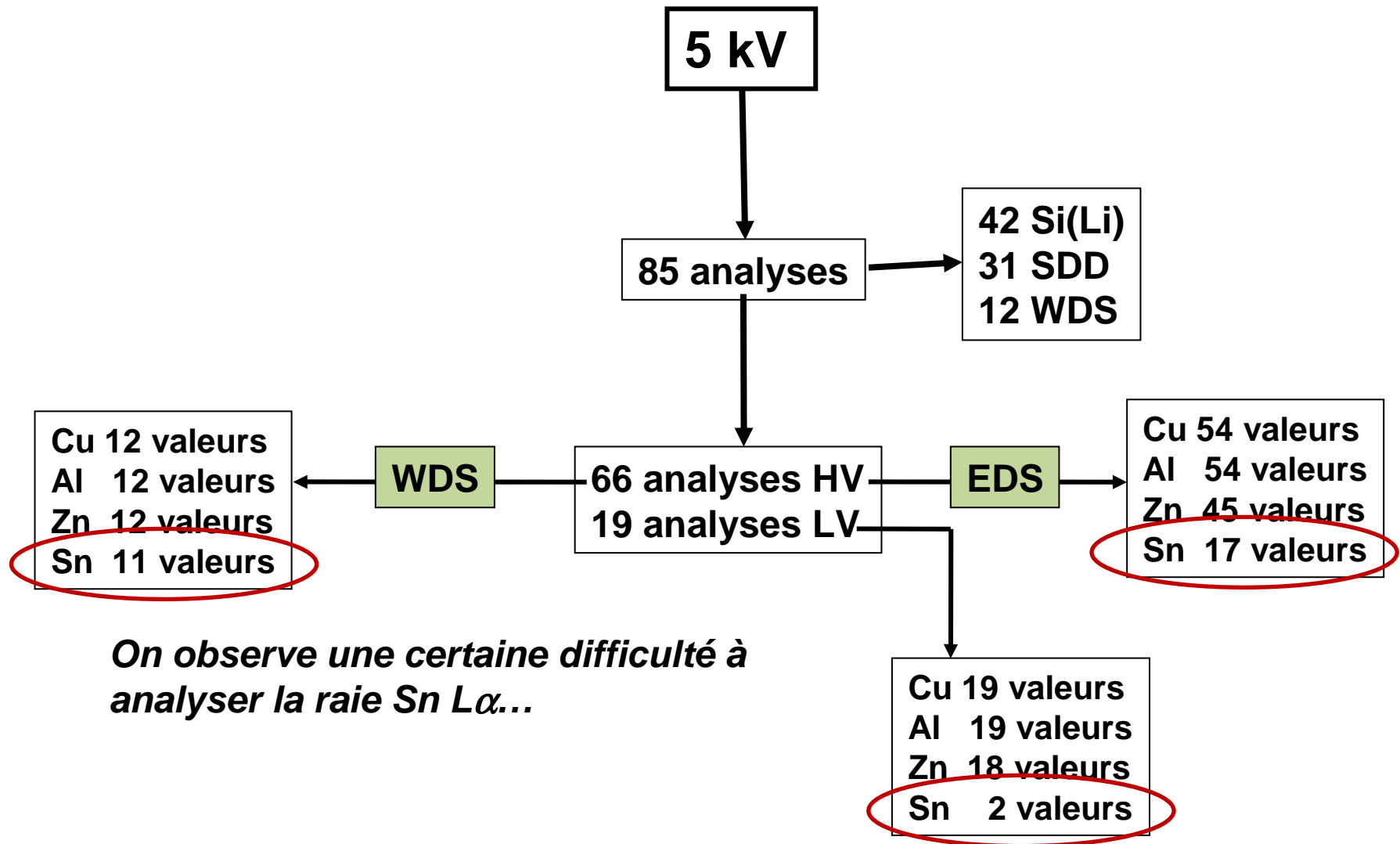
Par contre on n'observe pas d'influence notable des enrobages C et Cu...





Echantillon test – 5 kV





5 kV

Cu L α

66 valeurs

36 Si(Li)
18 SDD
12 WDS

EDS : $89,66 \pm 10,02$

Si(Li) : $90,27 \pm 10,84$

SDD : $88,45 \pm 7,90$

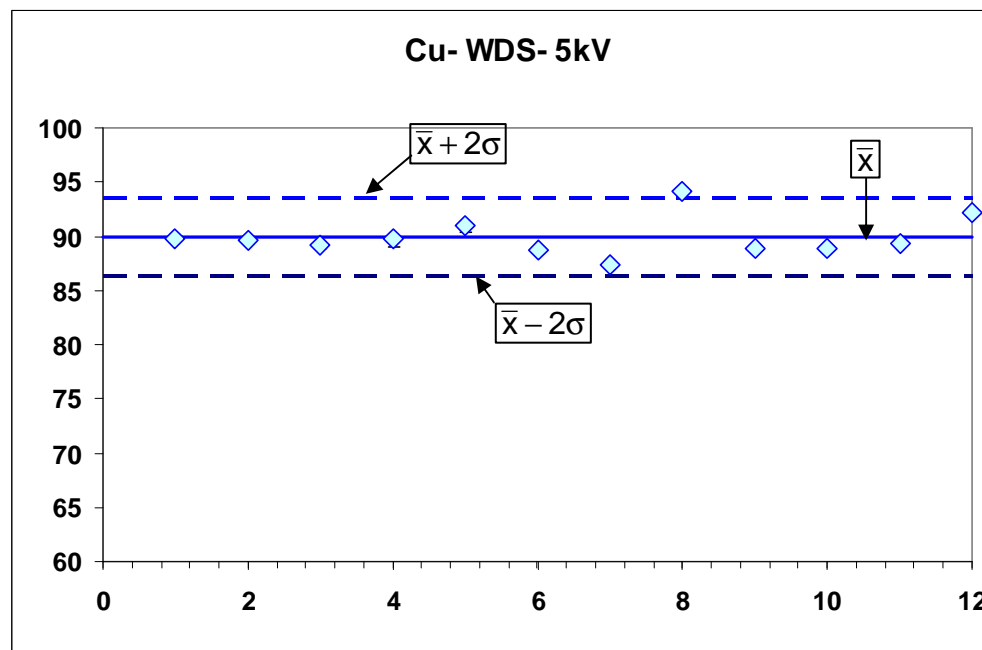
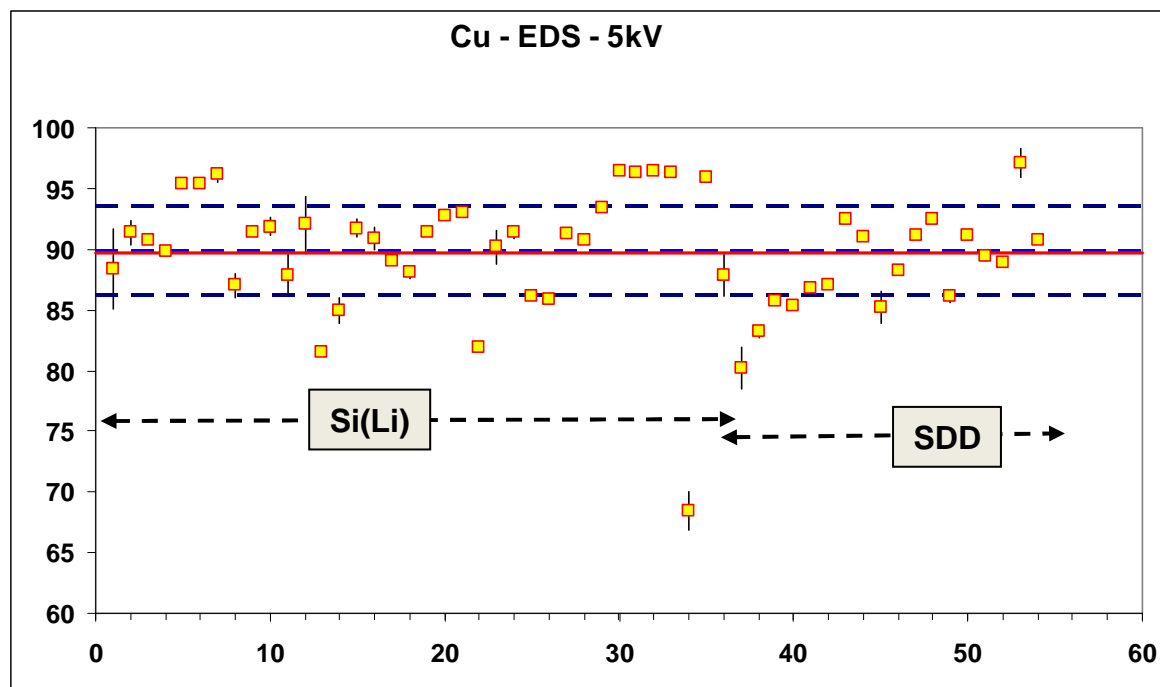
WDS : $89,87 \pm 3,62$

Précision relative :

EDS : 11,2%

WDS : 4,2%

**Écart WDS/EDS :
 $0,21 (0,2\%) \pm 12$**



5 kV

Al K α

66 valeurs

36 Si(Li)
18 SDD
12 WDS

EDS : $4,08 \pm 2,16$

Si(Li) : $4,28 \pm 2,26$

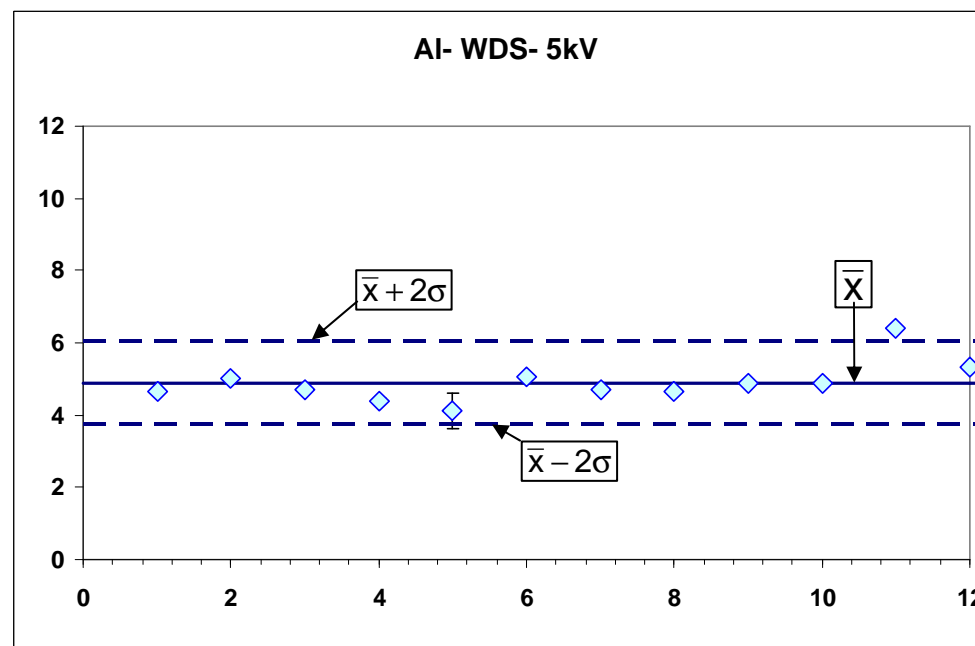
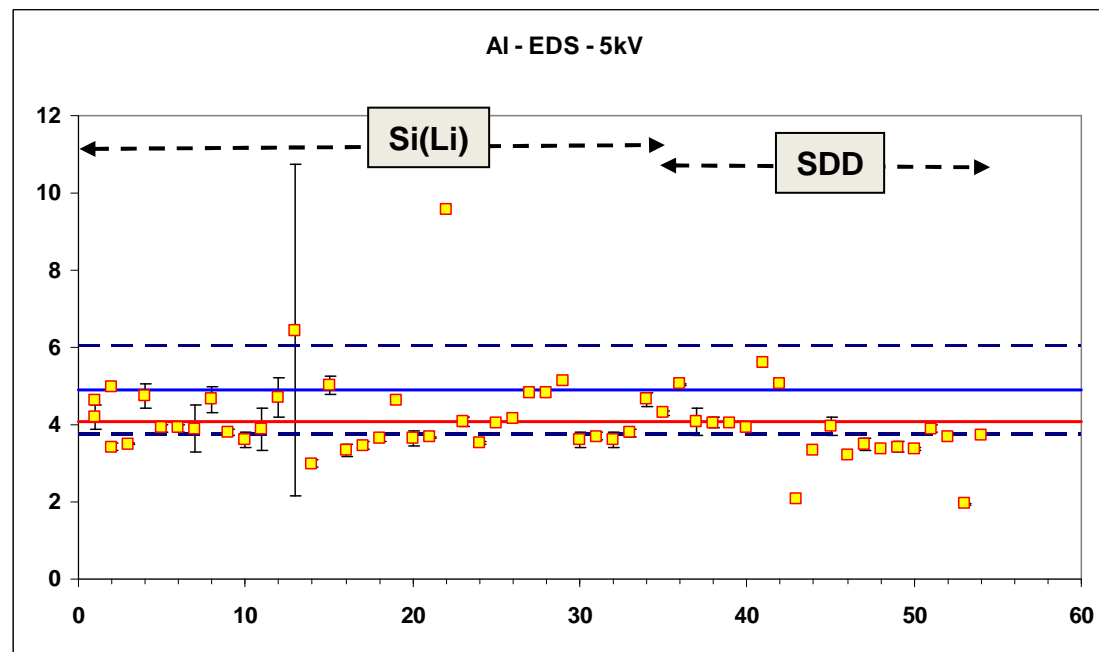
SDD : $3,68 \pm 1,70$

WDS : $4,90 \pm 1,14$

Précision relative :

EDS : 53%
WDS : 23%

**Écart WDS/EDS :
 $0,82 (17\%) \pm 2,5$**



5 kV

Zn L α

57 valeurs

27 Si(Li)
18 SDD
12 WDS

EDS : $5,05 \pm 6,80$

Si(Li) : $4,11 \pm 6,54$

SDD : $6,93 \pm 5,76$

WDS : $4,71 \pm 1,02$

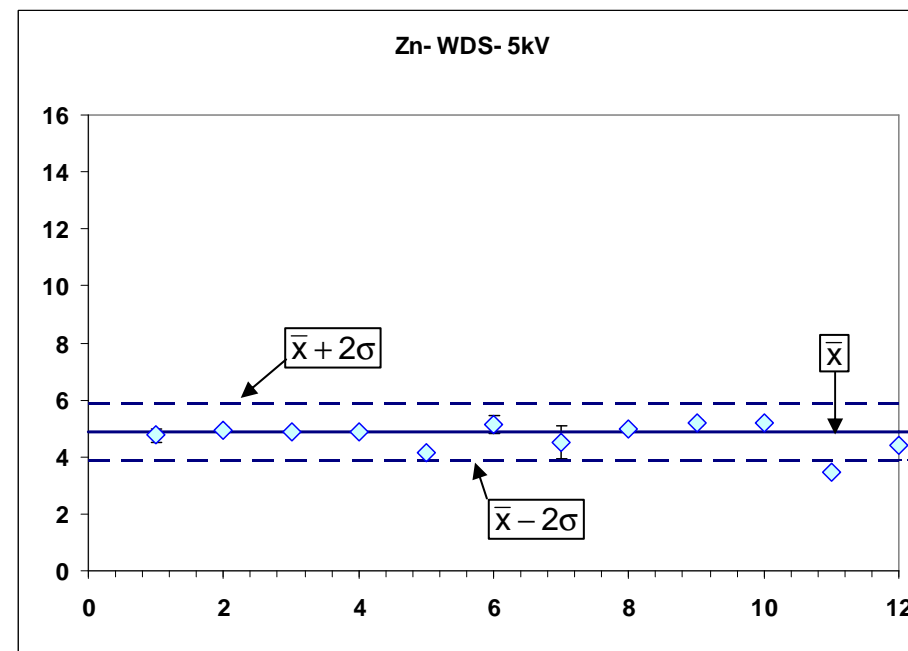
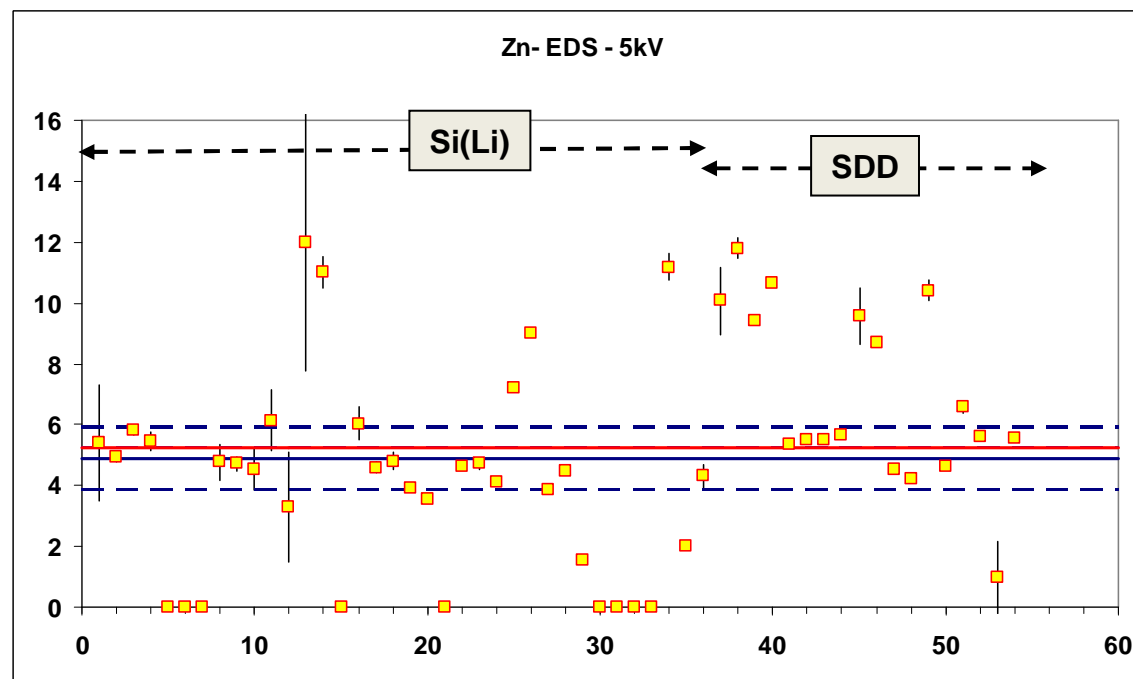
Précision relative :

EDS : 135%

WDS : 23%

Écart WDS/EDS :

$0,34 (7\%) \pm 6,9$



5 kV

Sn L α

28 valeurs

10 Si(Li)
7 SDD
11 WDS

EDS : $0,71 \pm 2,16$

Si(Li) : $0,76 \pm 5,28$

SDD : $0,61 \pm 2,66$

WDS : $0,80 \pm 0,62$

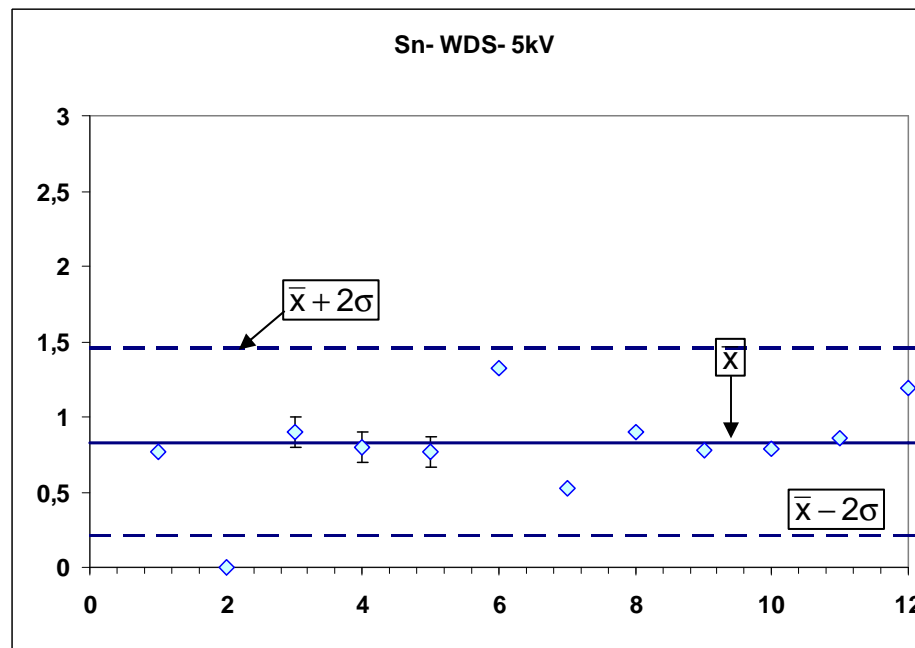
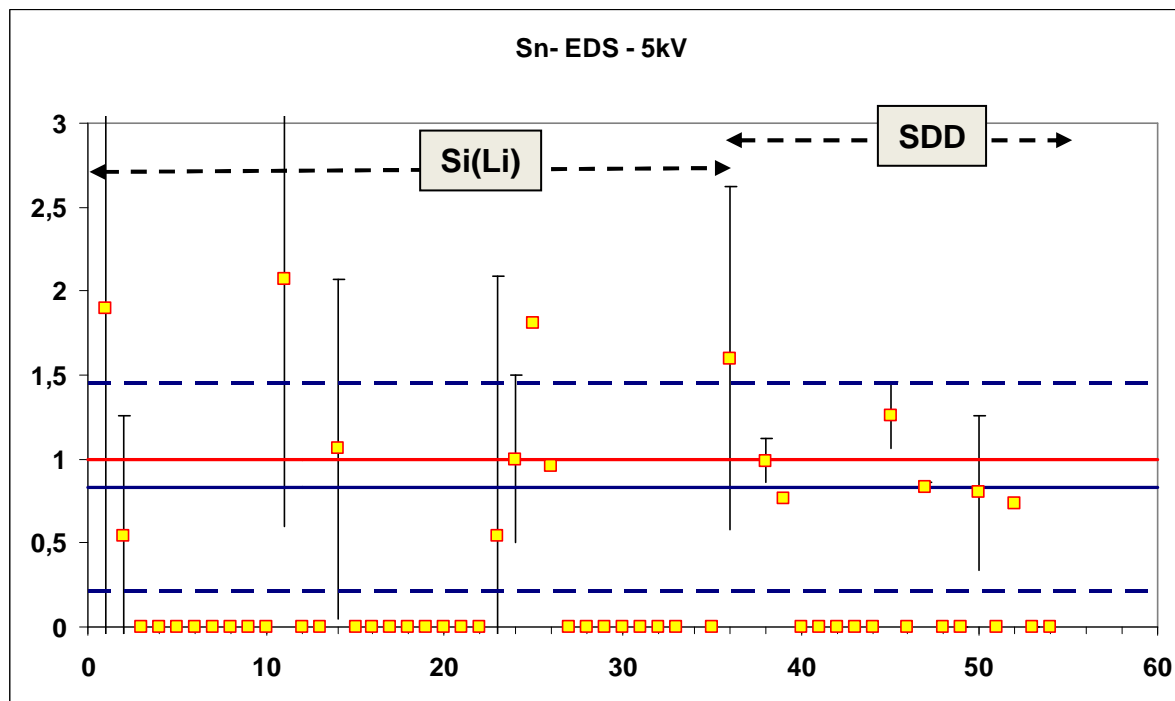
Précision relative :

EDS : 642%

WDS : 783%

Écart WDS/EDS :

$0,09 (11\%) \pm 4,6$



EDS - HV

Cu	89,66 ± 10,02
Al	4,08 ± 2,16
Zn	5,05 ± 6,80
Sn	0,71 ± 4,56

20 kV



Cu	88,42 ± 3,74
Al	4,97 ± 2,30
Zn	5,24 ± 1,34
Sn	1,00 ± 0,50

WDS

Cu	89,87 ± 3,62
Al	4,90 ± 1,14
Zn	4,71 ± 1,02
Sn	0,80 ± 0,62

20 kV



Cu	89,11 ± 1,44
Al	5,02 ± 0,36
Zn	4,92 ± 0,38
Sn	0,84 ± 0,14

On peut constater que :

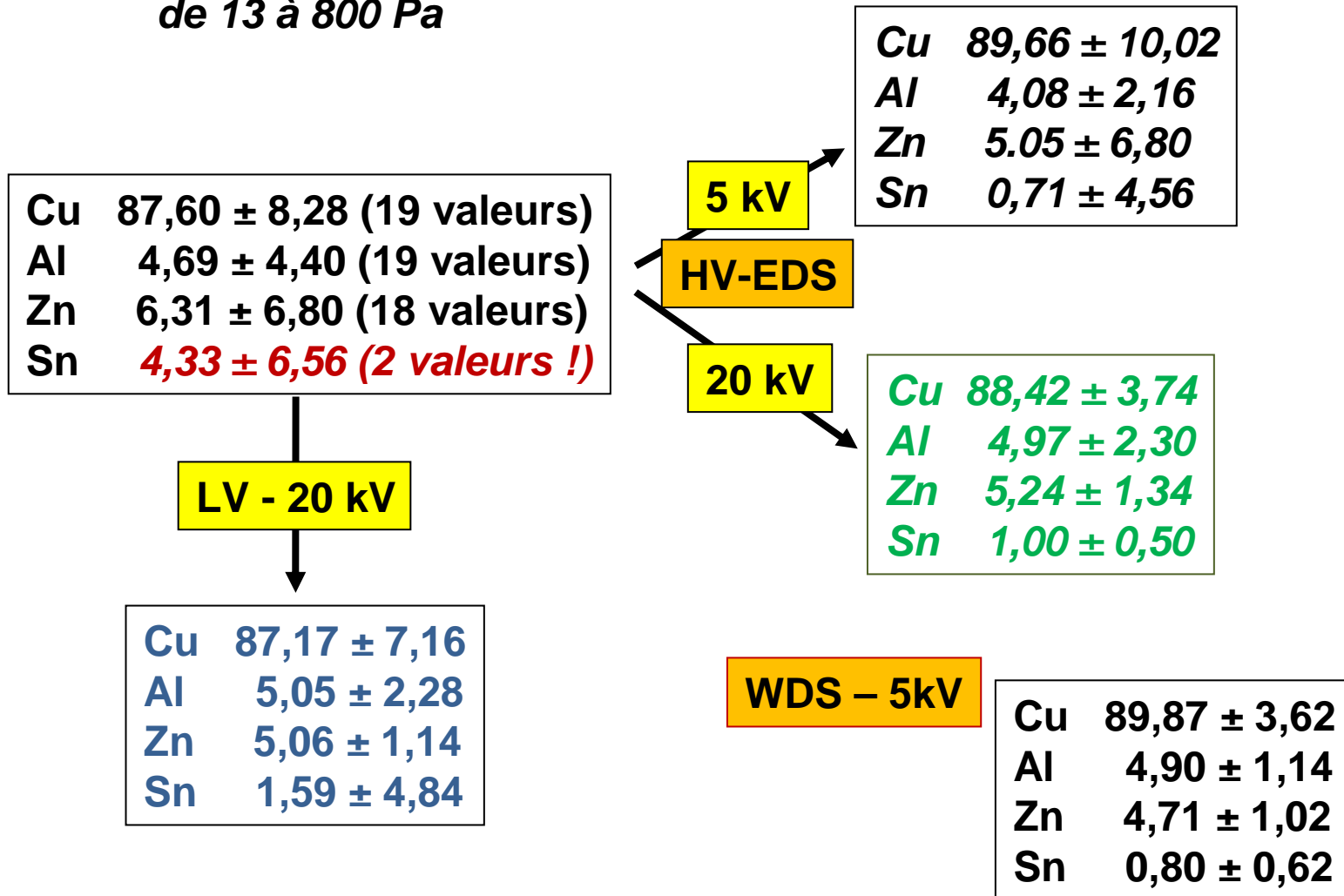
1 – En EDS, l'analyse à basse tension est beaucoup moins précise qu'à 20 kV
(*mais en moyenne assez proche cependant...*)

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...*)

Analyses en pression contrôlée à 5 kV - récapitulatif

de 13 à 800 Pa



Cu : sous évalué
Al, Zn : légèrement surévalué
Sn : très surévalué

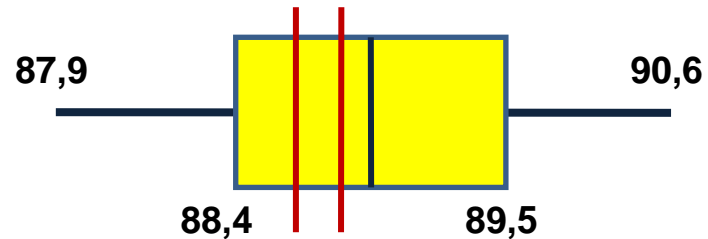
Dernière question : Microsonde ou MEB-WDS ?

Microsondes WDS/MEB

20 kV

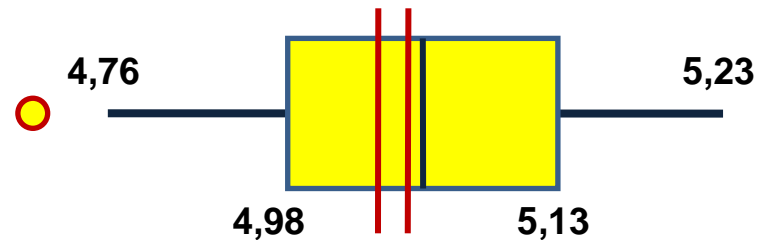
Cu $89,11 \pm 1,44$

89,08
89,71



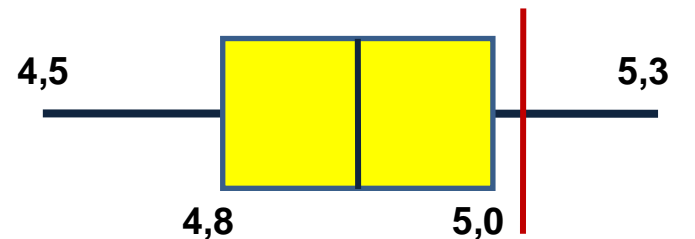
Al $5,02 \pm 0,36$

5,02
5,07



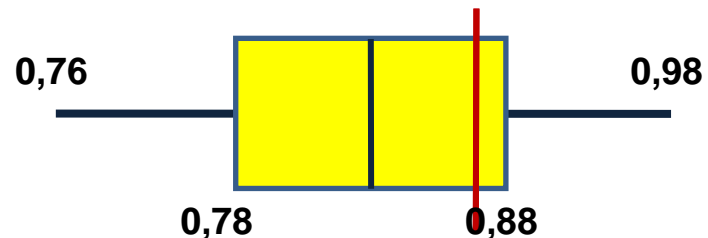
Zn $4,92 \pm 0,38$

5,03
5,37



Sn $0,84 \pm 0,14$

0,87
0,87



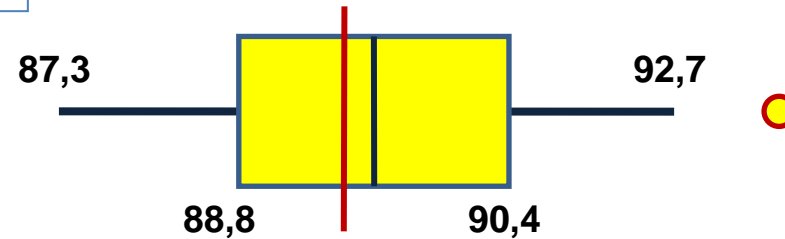
Le nombre de données est insuffisant pour avoir une statistique convenable mais il semble a priori qu'à part pour Zn on n'observe aucune différence à 20 kV.

Microsondes WDS/MEB

5 kV

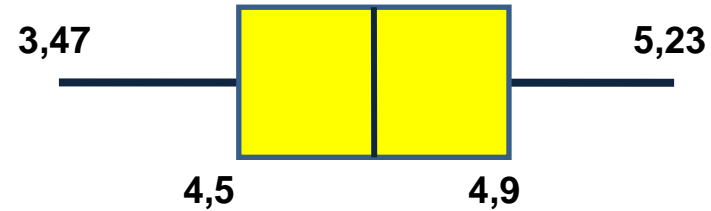
Cu $89,87 \pm 3,62$

89,29



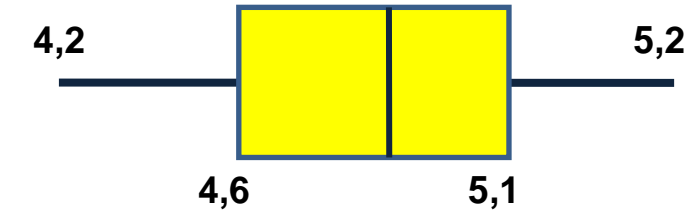
Al $4,90 \pm 1,14$

6,41



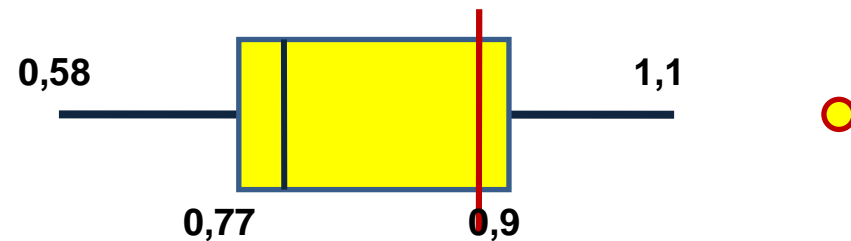
Zn $4,71 \pm 1,02$

3,44



Sn $0,80 \pm 0,62$

1,92



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

1 – Les analyses WDS présentent moins de dispersion que les analyses EDS

2 – A 20 kV les valeurs moyennes en EDS sont comparables à celles du WDS
(même si les mesures en Sn sont un peu surévaluées)

3 – En pression contrôlée, l'échantillon étant homogène, les effets dus à la pression sont peu perceptibles...

Il semble cependant que la nature de l'enrobage puisse avoir des effets sur le résultat de certains éléments.

4 - A 5 kV, les analyses en WDS sont encore correctes, bien que l'on observe une légère augmentation de la dispersion statistique.

En EDS, les mesures sont plus difficiles, en particulier pour le Zn et le Sn :

- *le Zn doit être séparé du Cu, beaucoup plus abondant*
- *le Sn, peu abondant, est peu excité d'où une très grande difficulté à être analysé.*

Les analyses quantitatives à faibles tensions posent encore certaines difficultés et, si elles sont possibles, sont beaucoup moins précises qu'à fortes tensions.