



Journées pédagogiques des 28 et 29 novembre 2016 à Paris-Jussieu

Caractérisation chimique en MEB et microsonde

Apport de la spectrométrie WDS

Lundi 28 novembre 2016

09h00 - 09h30 Accueil des participants

09h30 - 10h30 **La spectrométrie par dispersion de longueur d'onde WDS, Introduction.** (Jacky RUSTE, GN-MEBA)

Au cours de cet exposé, on présentera les principes généraux ainsi que les bases physiques et théoriques du spectromètre de rayons X à dispersion de longueur d'onde qui serviront d'introduction aux divers exposés qui seront présentés durant ces deux journées.

Nous nous limiterons volontairement à la description détaillée des spectromètres WDS parfaitement focalisant qui équipent les microsondes, tous les autres types de spectromètre étant abordés par la suite.

10h30 – 14h00 Exposition Constructeurs et Stand EDP Sciences, (caves Esclangon) avec pause-café et repas (buffet froid) offert aux adhérents du groupement par le GN-MEBA et les constructeurs.

14h00 – 14h30 Assemblée générale du GN-MEBA.

14h30 – 15h00 **Comment travailler en WDS quand on vient de l'EDS ? Les différences, les similitudes, etc..** (Christine GENDARME, Institut Jean Lamour, Université de Lorraine, Nancy)

Quand on caractérise un échantillon par microscopie électronique à balayage, il est fréquent d'y associer une technique d'analyse de la composition chimique de surface. Dans la grande majorité des cas, ce sera un système d'analyse des photons X de type EDS, spectrométrie à sélection d'énergie. Cette technique est relativement bien connue du grand public et nécessite peu de réglages préliminaires. Le résultat est assez rapide à obtenir.

Quand on souhaite un résultat quantitatif plus précis, il devient indispensable d'utiliser une autre technique d'analyse des photons X, de type WDS, spectrométrie à dispersion de longueur d'onde.

- *Quelles seront alors les similitudes et les différences avec l'EDS ?*
- *Doit-on se préoccuper de l'état de surface de l'échantillon ?*
- *Les réglages de la colonne électronique sont-ils les mêmes ?*
- *Quels sont les nouveaux paramètres dont il faut tenir compte ?*

Cette présentation essayera de décrire de la façon la plus complète possible la situation rencontrée par un utilisateur ayant l'habitude de travailler en EDS et souhaitant avoir recours au WDS.

15h00 – 15h30 Comment analyser un échantillon en WDS ? Les différentes étapes. (Marie-Eline COUTURIER, Société Française de Céramique, 91940 Les Ulis)

L'analyse quantitative en WDS d'un échantillon nécessite une réflexion préalable pour identifier et valider les différentes étapes à mener. En effet, selon l'échantillon (nature, composition chimique, microstructure, etc.), la calibration ou la méthode d'analyse pourront différer.

Le but de cet exposé est de présenter de façon pratique les différentes étapes à suivre. Tout d'abord, nous aborderons quelques notions sur la préparation des échantillons. Puis nous verrons comment déterminer les paramètres d'analyses à partir de premières analyses qualitatives. Ces paramètres serviront à la fois pour l'étalonnage et pour l'analyse en elle-même. Nous aborderons également quelques vérifications à effectuer sur l'appareil. Pour terminer, nous porterons un regard critique sur les résultats obtenus.

15h30 - 16h00 Les technologies WDS en faisceaux parallèle et convergent (Florence ROBAUT, Université Grenoble Alpes, CNRS, SIMaP; CMTc, Grenoble INP)

Depuis le spectromètre à dispersion de longueur d'onde mis au point par André Guinier et utilisé dès les années 1950 par Raimond Castaing pour développer la microsonde électronique, a été commercialisé dans les années 1970 le premier spectromètre conventionnel équipant les microscopes électroniques à balayage ; au milieu des années 1990 ont été mis au point les premiers spectromètres à faisceau parallèle.

Les spécificités des technologies en faisceaux convergent et parallèle seront présentées dans cet exposé, en particulier les moyens mis en œuvre pour optimiser la collecte des rayons X émis par l'échantillon analysé.

16h00 – 16h30 Pause

16h30 - 17h00 Microanalyse WDS: du signal détecté au k-ratio. (Guillaume WILLE, BRGM, Orléans)

Le signal brut issu du spectromètre WDS nécessite d'être traité afin de pouvoir être utilisé pour des analyses qualitatives, quantitatives ou des cartographies. Une fois détecté par le spectromètre, le signal est traité par la chaîne de comptage selon différents critères liés à l'appareillage, le type d'analyse à effectuer, les éléments à traiter...

Le choix de certains paramètres a également une influence sur l'analyse. Parmi ces paramètres, on peut citer le choix du cristal, le réglage du PHA, le temps de comptage, l'analyse mono- ou multi-spectromètres, le choix des témoins pour l'analyse quantitative ou encore le traitement des problèmes incontournables inhérents à la technique, dégâts d'irradiation (dégradation de l'échantillon, migration d'éléments...), les interférences, les ordres multiples.

L'objectif de cette présentation est d'introduire et expliquer les principaux paramètres de réglage et de traitement qui influent sur la qualité et la fiabilité du résultat de l'analyse.

17h00 – 17h30 La dispersion du rayonnement X : cristaux et réseaux. (Philippe JONNARD, UPMC, Paris)

Afin de faire de la spectroscopie, nous présentons les moyens de disperser le rayonnement électromagnétique dans le domaine XUV (énergie supérieure à 30 eV).

Nous aborderons tout d'abord la diffraction de Bragg, utilisée classiquement en microanalyse X quantitative pour disperser le rayonnement X (énergie supérieure à 150 eV). La diffraction par une lame cristalline permet d'analyser le rayonnement X d'énergie supérieure à 500 eV.

Pour disperser de rayonnement plus mou, il n'existe pas de cristaux ayant de distance réticulaire adaptée. Il faut alors utiliser des pseudo-cristaux, qui sont en fait des multicouches périodiques.

Leur période nanométrique permet d'accéder à la gamme des rayons X mous (150 – 500 eV). Cependant, leur résolution spectrale est limitée. Nous montrerons rapidement que cette limitation peut être contournée en gravant ces multicouches.

Dans un second temps, nous aborderons la diffraction des réseaux, utilisée pour disperser le rayonnement dans une large gamme, 30 – 1000 eV. Nous exposerons la loi des réseaux et les montages classiques basés sur ce principe.

Nous terminerons en présentant deux schémas de spectromètres, basés sur les réseaux à pas variable et sur les lentilles de Fresnel, permettant de travailler en champ plan, c'est-à-dire d'obtenir le spectre avec un détecteur linéaire sans réaliser de balayage angulaire.

17h30 – 18h00 WD-XRF en cosmétique. (Philippe HALLEGOT, L'Oreal Recherche Aulnay-sous-Bois)

L'industrie cosmétique est confrontée à l'analyse d'une grande variété d'échantillons. Ceux-ci vont des substrats (cheveu, cils, peau, ongle), aux différents ingrédients entrant dans la composition des produits. Si les techniques micro-analytiques se sont rapidement révélées indispensables à l'innovation dans le domaine cosmétique, les méthodes d'analyse globale y sont également largement employées.

Parmi celles-ci, la spectrométrie de fluorescence X sous irradiation par faisceau de rayons X (XRF) trouve de nombreuses applications. Son vaste domaine d'utilisation est dû au fait que les phénomènes mis en œuvre sont universels et bien connus. De plus, la réalisation des analyses est relativement rapide et ces dernières peuvent généralement être conduites de manière non destructive sur des échantillons à l'état natif. La grande dynamique de l'instrument joue également en sa faveur.

Deux types d'appareillages sont disponibles suivant le mode de spectrométrie associée : ED-XRF (acquisition de spectres en énergie par une diode) et WD-XRF (acquisition de spectre en longueur d'onde par cristaux). Du fait de son excellente résolution spectrale, la WD-XRF est très bien adaptée à la complexité de la grande majorité des produits cosmétiques.

Nous présentons la conception d'un appareil type WD-XRF et différentes applications cosmétiques de la technique, en nous attachant à en décrire les modes de préparations d'échantillons associées.

Mardi 29 novembre 2016

09h00 – 09h30 Couplage EDS / WDS en MEB et applications (Denis BOIVIN, Onera, 92320 Chatillon)

La possibilité de coupler dans un microscope électronique les deux types de spectrométrie EDS et WDS pour la pratique de la microanalyse chimique, constitue un gain significatif pour la caractérisation des matériaux dans un MEB. Cet objectif est aujourd'hui réalisable dans un MEB qualifié d'analytique.

L'objectif de cette présentation est d'illustrer cet apport au travers de quelques exemples d'application concrets, avec quelques précisions préalables d'ordre technologique relatives aux spécificités de la pratique de la spectrométrie WDS en particulier, mais également à celles du MEB analytique.

09h30 – 10h00 Quantification en EDS et WDS: aspects pratiques. (Andrea CAMPOS, Christian Dominici, CP2M, Université Aix Marseille)

Par rapport à la technique du type EDS, le WDS fournit une meilleure résolution, ce qui nous permet de résoudre les chevauchements de pics d'énergie. Un autre majeur avantage est la diminution du bruit de fond, ce qui entraîne une haute sensibilité et une meilleure limite de détection.

Pour illustrer ces avantages, nous présenterons la détection de traces d'éléments via la quantification des spectres EDS avec des standards WDS d'éléments purs. Dans ce travail, nous avons utilisé un MEB équipé d'un détecteur EDS-SDD et d'un WDS avec un spectromètre à faisceau parallèle. Nous présenterons tous les aspects techniques de ce couplage MEB-EDS-WDS ainsi que les aspects pratiques du logiciel d'acquisition et traitement.

10h00 - 10h30 Comparaison WDS en MEB et microsonde. (Fabrice GASLAIN, Centre des Matériaux, MINES ParisTech, PSL Research University, Evry , Denis BOIVIN, Onera, Chatillon, Christine GENDARME, Institut Jean Lamour, Université de Lorraine, Nancy, Guillaume WILLE, BRGM, Orléans, Andrea CAMPOS, CP2M, Université Aix Marseille, Lynh-Thy MINGAULT, Centre des Matériaux, Mines Paristech, PSL Research University, Evry)

Pendant longtemps, pour faire une microanalyse, nous pouvions utiliser au choix soit un spectromètre de rayons X en énergie (EDS) installé sur un microscope électronique ou bien 4 ou 5 spectromètres de rayons X en longueurs d'ondes (WDS) équipant une microsonde de Castaing. L'EDS a l'avantage de fournir des résultats d'analyses très rapidement avec une résolution spectrale médiocre et une limite de détection relativement élevée, mais a l'avantage d'être accessible financièrement pour un laboratoire. La microsonde de Castaing fournit quant à elle des résultats d'analyses avec une très bonne résolution spectrale et une limite de détection 100 fois inférieure, mais nécessite plus de temps et un équipement spécifique 5 à 10 fois plus coûteux.

Depuis une dizaine d'années, des spectromètres WDS couplés à un détecteur EDS et pouvant être installés sur un MEB offrent une alternative à la microsonde de Castaing. Mais que doit-on attendre d'un tel dispositif ? Quels avantages et quelles nouvelles contraintes apportent un tel dispositif vis-à-vis de la microsonde de Castaing ? Cet exposé au travers de cas concrets tentera de répondre aux questions que se peuvent se poser de potentiels futurs utilisateurs.

10h30 - 11h00 Pause

11h00 – 11h30 Intérêt des sources FEG en microsonde électronique (Emmanuelle BRACKX, CEA Marcoule).

Depuis 2011, tous les constructeurs de microsonde électronique proposent une configuration comportant un canon à émission de champ (Field Emission Gun) et notamment une source Schottky pour l'analyse WDS. Ce nouvel outil offre des performances accrues en termes de résolution spatiale et analytique pour l'analyse à basse tension avec une haute résolution spectrale.

Ce type de microsonde est particulièrement intéressant pour les caractérisations de matériaux hétérogènes ou stratifiés, telles que la présence de particules ou des phases de dimensions micrométriques. Ces fonctionnalités donnent un regain d'intérêt de l'usage de la microsonde électronique pour la quantification des matériaux comportant des éléments légers ou des éléments possédant des interférences spectrales.

Des exemples analytiques seront présentés pour illustrer ces capacités aussi bien en cartographie X qu'en analyse ponctuelle. Il sera également discuté de mesures comparatives réalisées sur des échantillons polyphasés avec une microsonde à canon thermoélectronique et une microsonde à canon FEG..

11h30 – 12h00 Contribution de la microsonde électronique à la caractérisation des couches minces (Alexandre CRISCI, Université Grenoble Alpes, CNRS, SIMaP)

Les diverses techniques de caractérisation des couches minces élaborées par PVD, CVD, MOCVD, MBE aussi bien qu'ALD permettent d'évaluer leurs propriétés intrinsèques, leurs nano/microstructures, cela afin de relier les conditions d'élaboration à leurs performances.

Les techniques telles que la diffraction en incidence rasante, la réflectométrie X, l'ellipsométrie ou la spectroscopie Raman sont typiquement utilisées pour estimer l'épaisseur, la contrainte, la densité ou l'orientation. Le SIMS, l'XPS et la RBS sont utilisés pour étudier la composition, le dopage et la contamination extérieure.

Le potentiel de la spectrométrie WDS, principalement utilisée pour les matériaux massifs, est décrit ici pour le cas particulier des couches minces. Il peut être employé pour l'évaluation de l'épaisseur et de la composition de couches. Le principe de la spectrométrie WDS sera rappelé. L'utilité de cette technique d'analyse sera abordée à travers divers exemples des couches minces d'oxydes, de nitrures ou de carbures (Al_2O_3 , AlN , TiO_2 , TiN ,...).

12h00 - 12h30 Analyses sur des matériaux assez exotiques (UO₂-PuO₂-Am₂O₃) (Gauthier JOUAN, CEA Marcoule)

Le Laboratoire de caractérisations des combustibles du CEA de Marcoule travaille sur la caractérisation des solides radioactifs et plus particulièrement sur les poudres d'actinides (U, Pu, Am, ...). La particularité des poudres est de générer une forte contamination au sein des boîtes à gants et des équipements servant à leur caractérisation.

La présentation d'aujourd'hui s'articulera autour du MEB-FEG de marque ZEISS Supra-55. Cet appareil est équipé de détecteurs EDX et WDX. Le MEB est connecté à une boîte à gants (BàG) au niveau de sa chambre d'introduction des échantillons avec un soufflet souple pour atténuer les vibrations de la ventilation. Ce type de montage permet ainsi de désaccoupler le MEB de sa BàG pour en simplifier la maintenance en évitant la contamination.

Au cours de cet exposé, nous discuterons dans une première partie de la nucléarisation du MEB avec quelques exemples de maintenances curatives (remplacement et modifications sur des détecteurs par exemple). Nous ferons un retour sur expériences des modifications apportées au détecteur EDX pour limiter l'impact des radiations sur ce dernier et les conséquences induites.

Dans une seconde partie nous présenterons des exemples de résultats obtenus avec les différents détecteurs de l'appareil (SE2, BSE, InLens, EDS and WDS) en se focalisant sur des analyses réalisées en support aux études du retraitement des combustibles irradiés juste après leur dissolution. Des précipités Mo/Zr se forment lors du processus de dissolution et sont à l'origine d'encrassements significatifs des parois du procédé de retraitement. L'étude présentée réalisée en haute activité dans l'INB Atalante vise à contrôler la croissance de ces précipités pour minimiser leur impact. Nous présenterons les images ainsi que les analyses élémentaires effectuées sur ces échantillons et ce que le MEB en actif a permis de mettre en évidence.

Une dernière partie mettra en avant l'intérêt d'utiliser un détecteur WDX dans le cas d'échantillons radioactifs, notamment dans le cas de la séparation des produits de fission (platinoïdes) ou pour séparer les raies caractéristiques des actinides (U, Pu, Am)

12h30 - 14h15 *Déjeuner libre*

14h15 – 14h45 Cartographie élémentaire des mineurs et traces pour comprendre l'histoire de cristallisation des roches métamorphiques (Benoît DUBACQ, Alexis PLUNDER, Vincent de ANDRADE, Michel FIALIN et Philippe AGARD, UPMC, Camparis Paris).

Notre connaissance de la dynamique des zones de subduction, expression majeure de la tectonique des plaques, repose en bonne partie sur l'étude de roches métamorphiques enfouies à grandes profondeurs le long de gradients thermiques dits « froids » (10-15°C/km) puis remontées à la surface terrestre pour se trouver désormais à l'affleurement.

La présence de minéraux indicateurs, leurs compositions et leurs relations texturales permettent de quantifier les conditions de pression et de température auxquelles ils ont cristallisé, et ainsi de connaître le trajet de la roche au sein de la lithosphère, en conjonction avec la modélisation thermodynamique du comportement des éléments majeurs portés par la roche. Toutefois pour certaines phases minérales, et en particulier pour les phyllosilicates cristallisant à moins de 500°C, les modèles thermodynamiques se heurtent à des incertitudes plurielles, difficiles à quantifier et à réduire : ainsi les reconstructions des chemins pressions-températures des roches sont parfois très incertaines car l'histoire de la cristallisation de ces phases est difficile à modéliser.

Cette présentation montrera comment la cartographie micrométrique des éléments mineurs et traces, classiquement négligés dans ce type de roches, permet de lever certaines incertitudes et de mieux comprendre l'histoire de la cristallisation des roches métamorphiques, en remontant aux interactions fluides-roches ayant lieu dans les zones de subduction et lors de la remontée des roches vers la surface.

14h45 – 15h15 Echantillon test : résultats des tests et un regard spécial pour le WDS (Jacky RUSTE, GN-MEBA)

L'échantillon à analyser était un vase en céramique recouvert d'une couche d'émail, fourni gracieusement par la Société Française de Céramique (Marie Eline Couturier).

La synthèse des résultats obtenus par les différents laboratoires sera présentée.

Fin des Journées pédagogiques