



GRUPEMENT NATIONAL DE
MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE
ET DE MICROANALYSES



En convention de coopération avec la Société Française de Physique

Microanalyse X sous pression contrôlée

Christian Mathieu

Université d'Artois



Lahcen. Khouchaf

Ecole des Mines de Douai

Monique Repoux

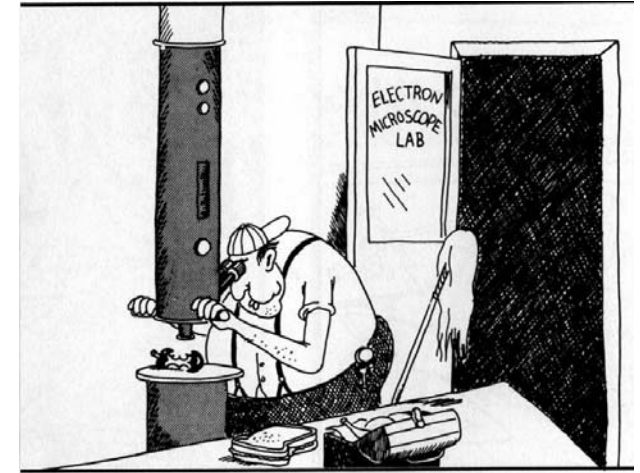
CEMEF - Ecole des Mines de Paris - Sophia-Antipolis



Qu'est-ce qu'un microscope à pression contrôlée?

un MEB « classique »

SAUF ...



pression
chambre
échantillon

1 à 10^3 Pa

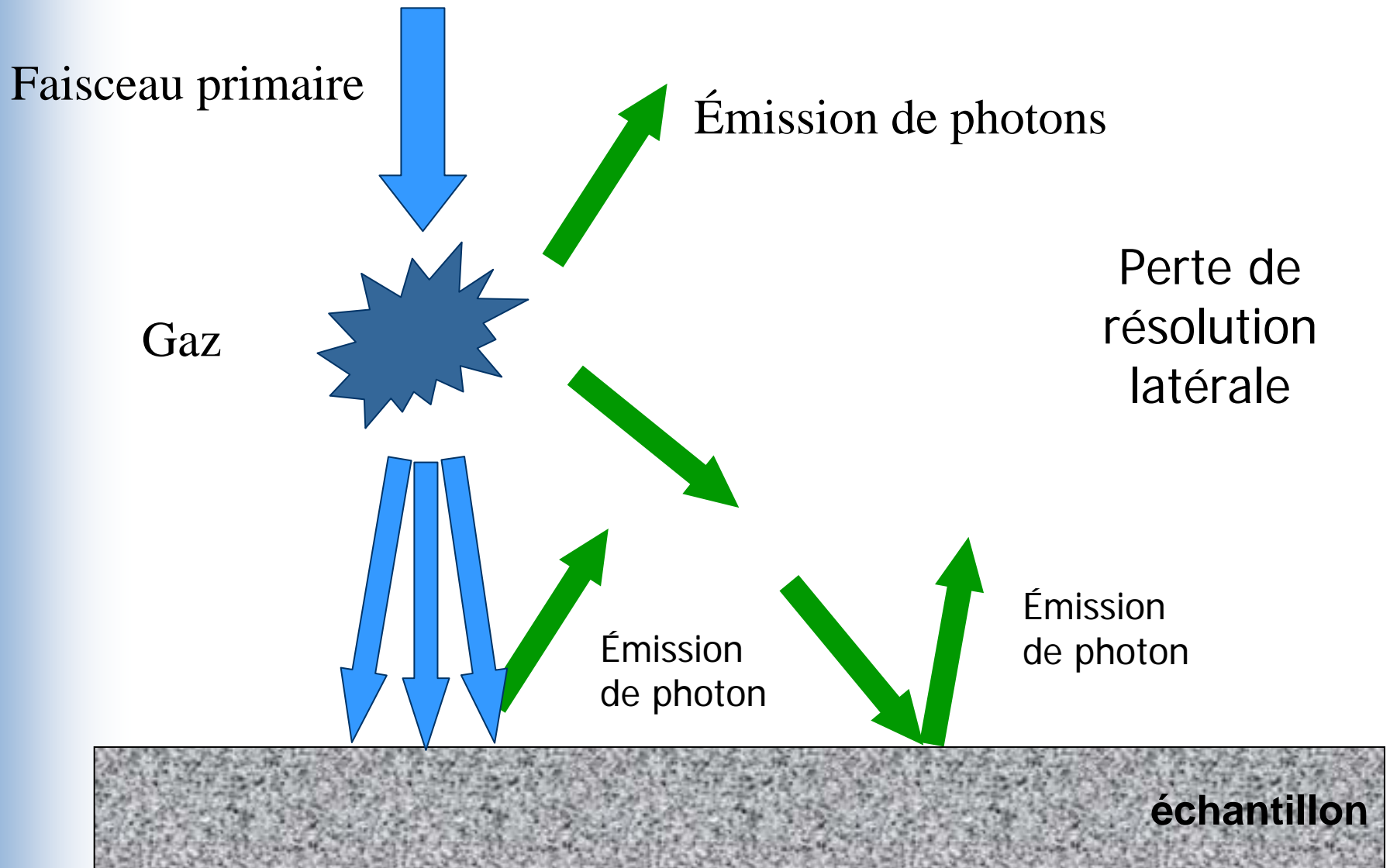
> >

pression
colonne

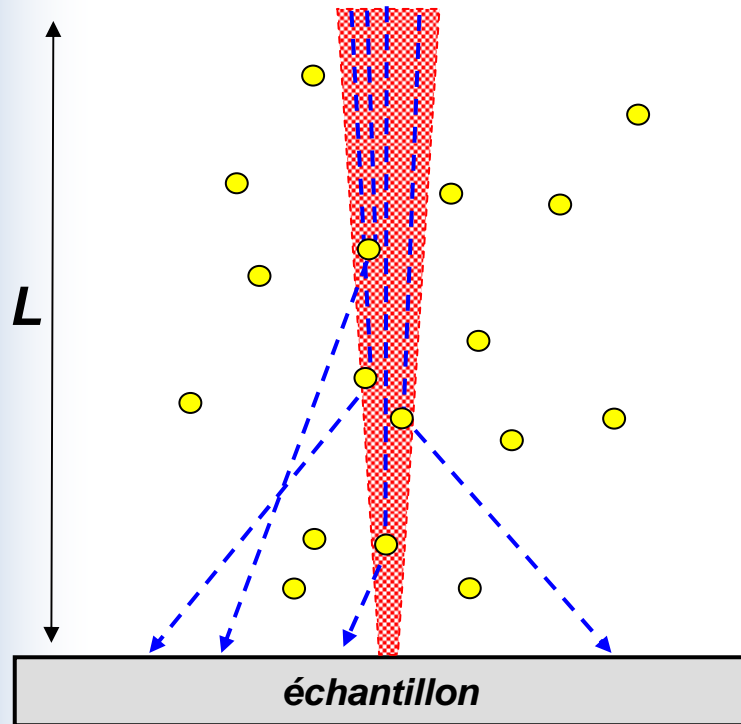
10^{-4} Pa

Quelles sont les conséquences sur la microanalyse ?

Pression dans la chambre \Rightarrow Interactions électrons - gaz



Interactions électrons - gaz : diffusion

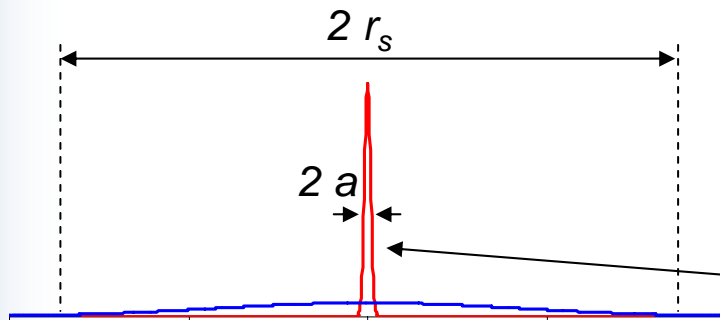


Nombre moyen de collisions :

$$m = \sigma_T n_0 L = \frac{\sigma_T P L}{k T}$$

Probabilité pour qu'un électron ne subisse pas de collision :

$$p(0) = e^{-m}$$

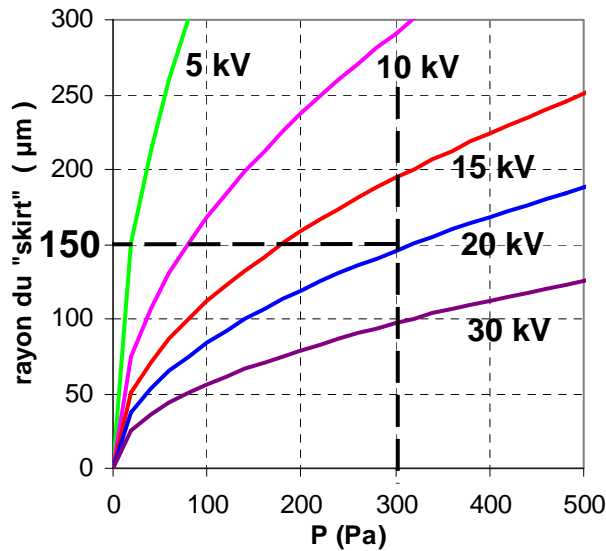


Profil de distribution des électrons dans le faisceau au niveau de l'échantillon

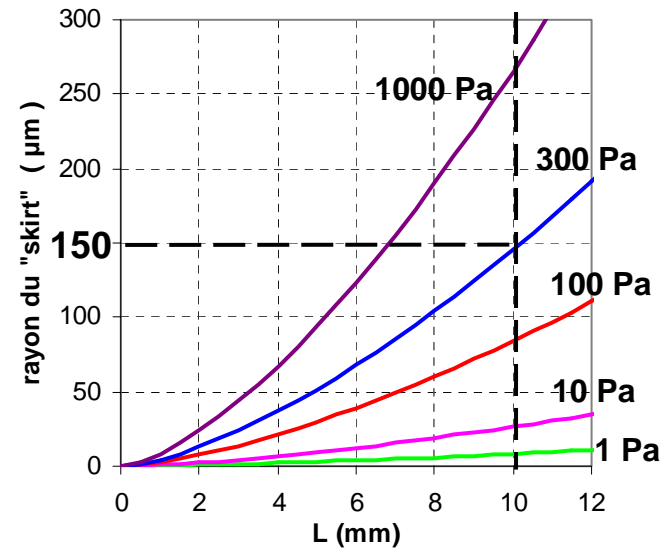
L'intensité du "cœur" du faisceau arrivant sur l'échantillon va être réduite:

$$I = I_0 e^{-\sigma_T P L / k T}$$

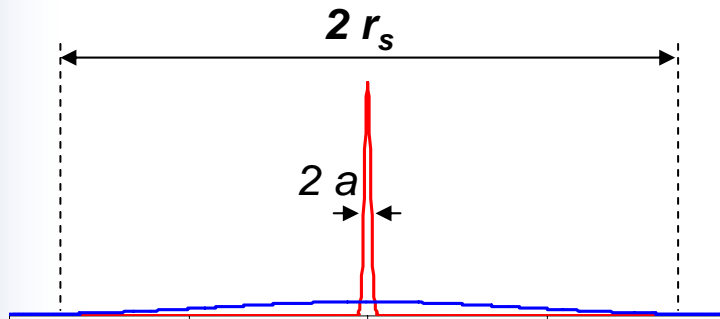
Diffusion du faisceau dans O₂ ou H₂O



$L = 10 \text{ mm}$



$E_0 = 20 \text{ kV}$



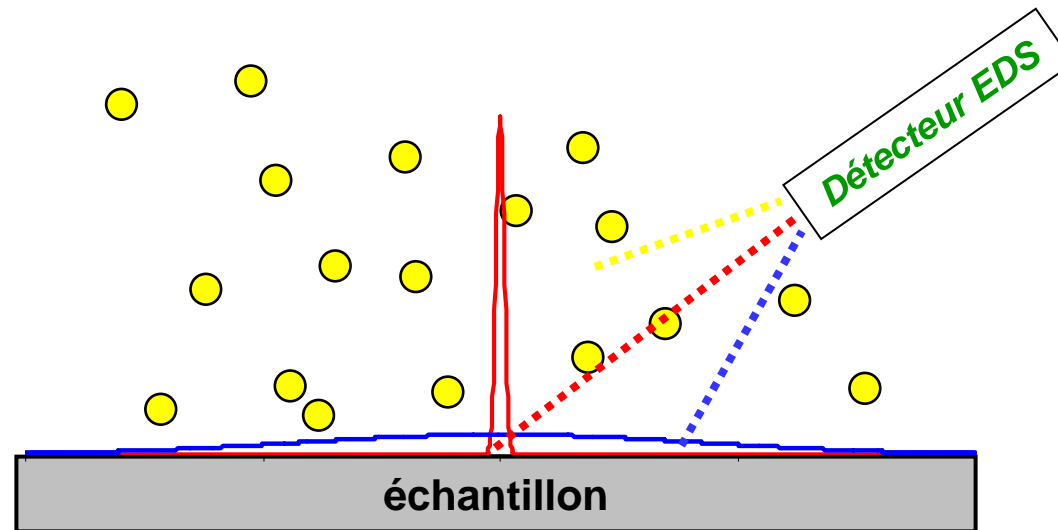
Profil de distribution des électrons dans le faisceau au niveau de l'échantillon

$$r_s = \frac{364 Z}{E} \left[\frac{P}{T} \right]^{1/2} L^{3/2}$$

Énergie du faisceau

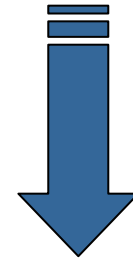
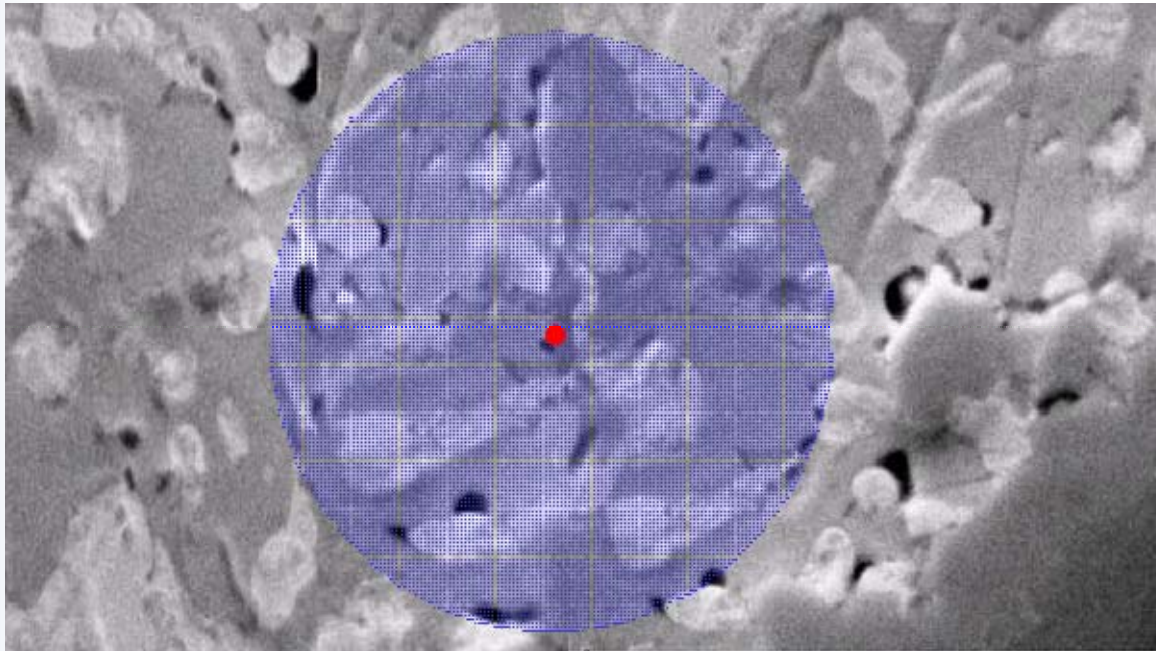
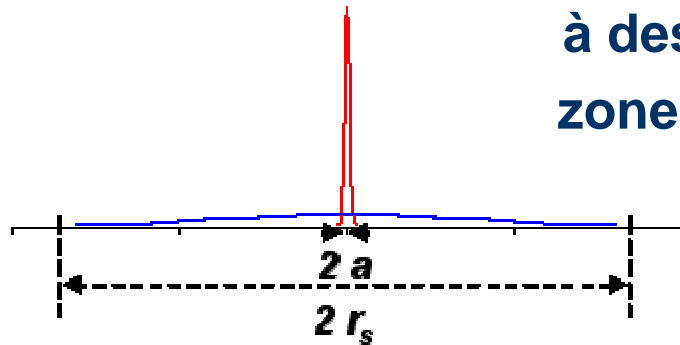
Les conséquences de la présence du gaz sur la microanalyse

- ✓ photons provenant de la zone périphérique (skirting)
- ✓ photons provenant du gaz résiduel
- ✓ absorption des photons par le gaz



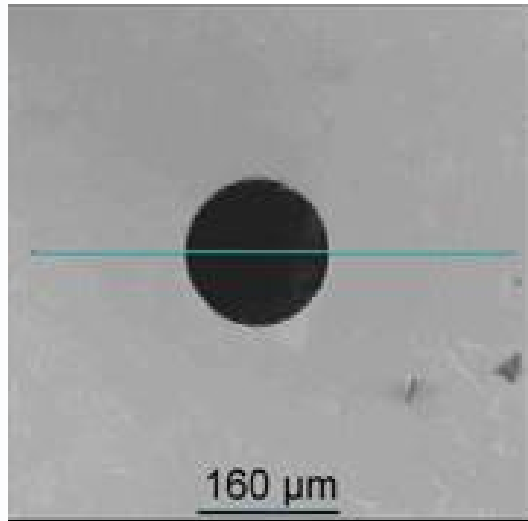
Conséquences de la présence du gaz sur la microanalyse

Sur les spectres, cette diffusion va se traduire par des pics correspondants à des éléments présents dans une zone pouvant être très éloignée du point central d'analyse.



Pb pour les échantillons inhomogènes

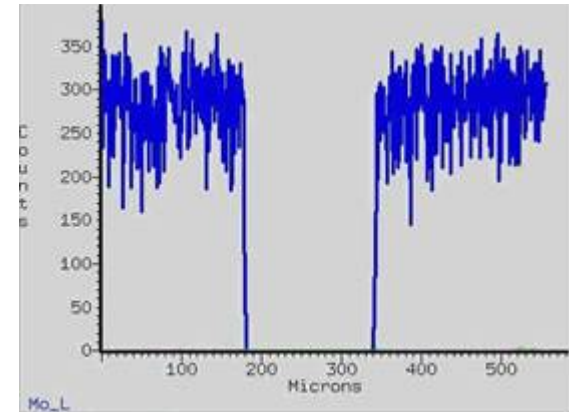
Exemple 1 : Ligne de profil à travers un orifice



face d'entrée d'une cage de faraday en molybdène

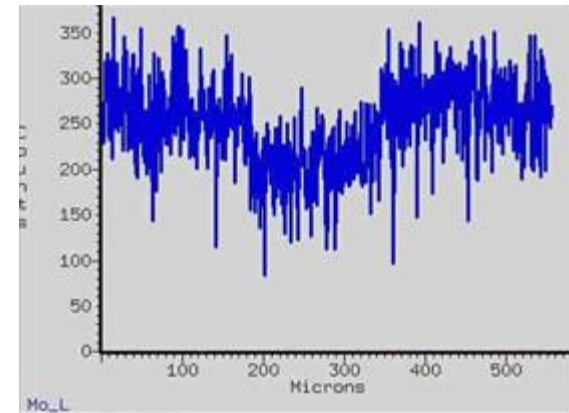
faisceau : 15 keV
dist. travail : 15 mm

10^{-3} Pa



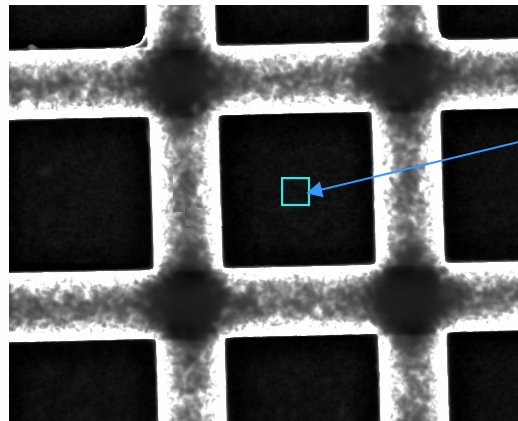
profil obtenu sous vide secondaire

270 Pa



sous une pression d'air de 270 Pa

Exemple 2 : analyse EDS sur une grille TEM en cuivre sur carbone



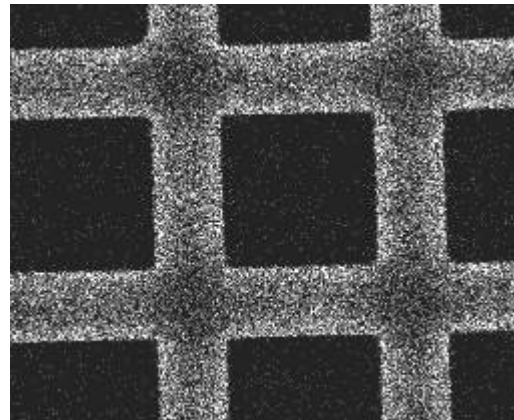
point d'analyse

faisceau : 20 keV
dist. travail : 10 mm

70µm
image électrons secondaires

	C	O	Cu
0.001 Pa	83.5	15.4	1.2
60 Pa	80.5	15.8	3.7
130 Pa	79.2	12.3	8.5

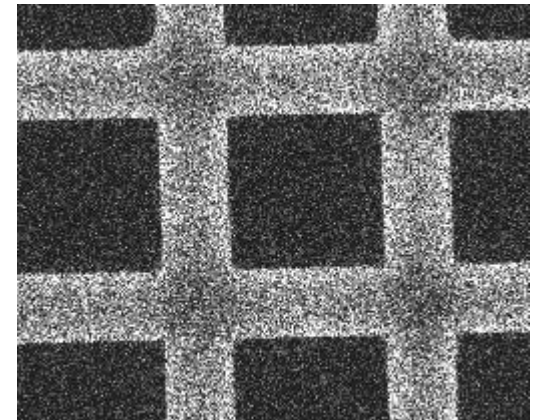
% massiques mesurés



70µm

image Cu Kα

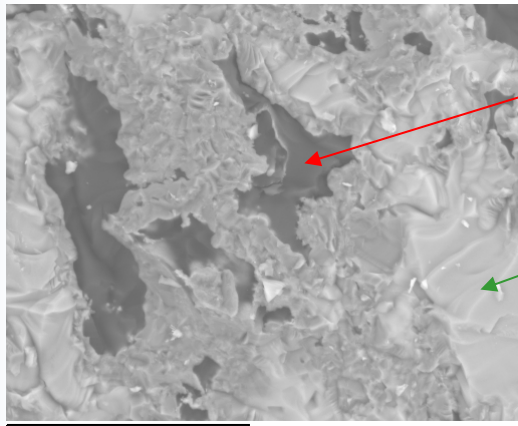
sous vide secondaire



70µm

*sous une pression H2O de 130 Pa
L'image est juste plus bruitée*

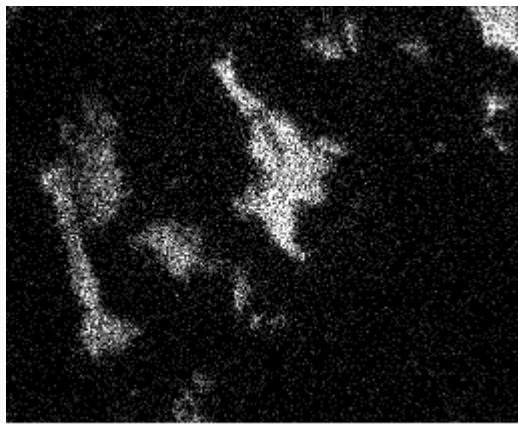
Exemple 3 : analyse EDS d'un échantillon de SiC



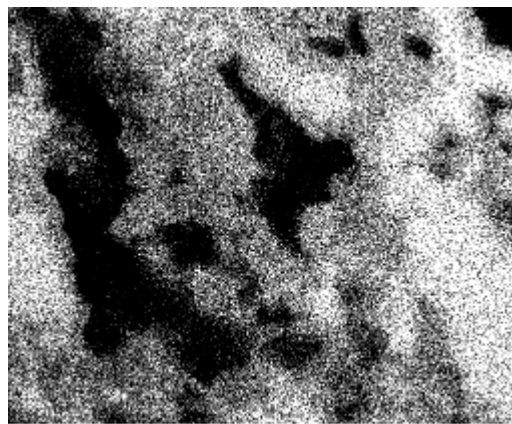
spectre 1

spectre 2

70µm
image électrons secondaires



70µm
image C Kα



70µm
image Si Kα

faisceau : 20 keV
dist. travail : 10 mm

% massiques mesurés :

	Si	C
Spectre 1	1.6	98.4
Spectre 2	98.8	1.2

à 10⁻³ Pa

	Si	C
Spectre 1	4.4	95.6
Spectre 2	60.2	39.8

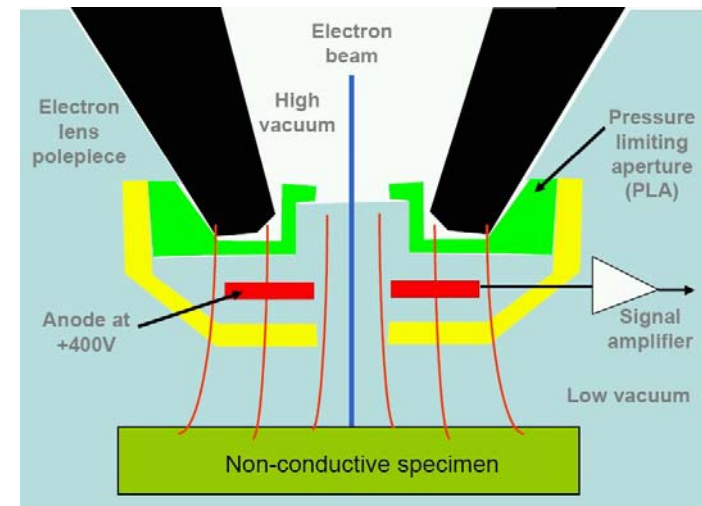
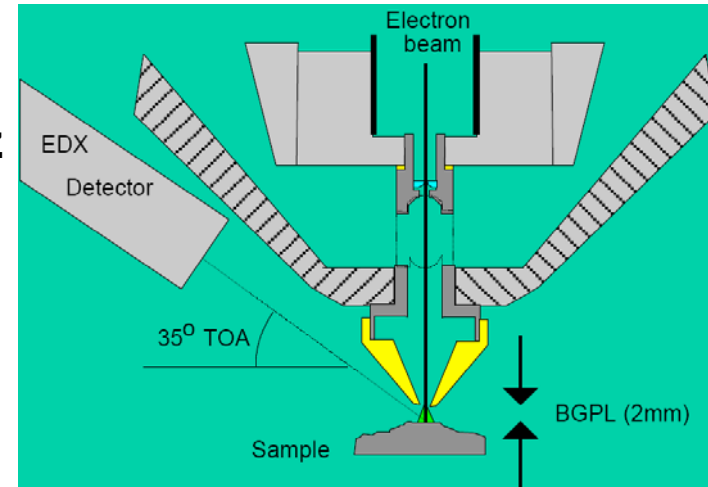
à 130 Pa
vapeur d'eau

Améliorations à apporter pour la microanalyse

Paramètres opérateurs avant acquisition

- ✓ Diminuer la distance parcourue dans le gaz (utilisation d'un cône, détecteurs spécifiques pour faible distance de travail)
- ✓ Diminuer la pression
- ✓ Augmenter l'énergie du faisceau
- ✓ Utiliser une optique pour les rayons X (polycapillaires)
- ✓ choisir un gaz à faible Z

$$r_s = \frac{364 Z}{E} \left[\frac{P}{T} \right]^{1/2} L^{3/2}$$



Détecteur Helix™ FEI pour lentille à immersion

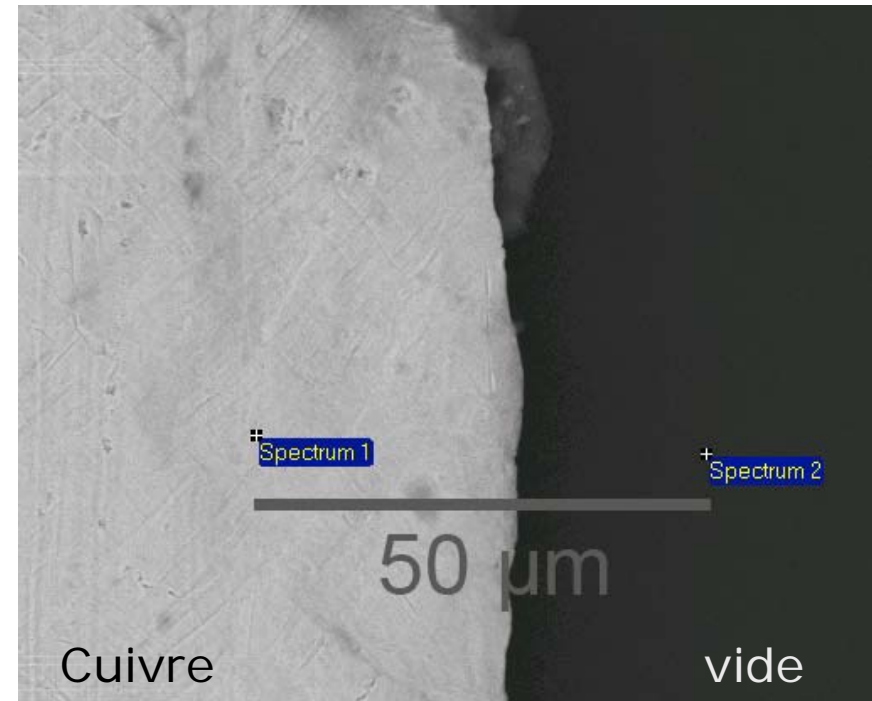
Paramètres opérateurs



0.5 mm

1mm

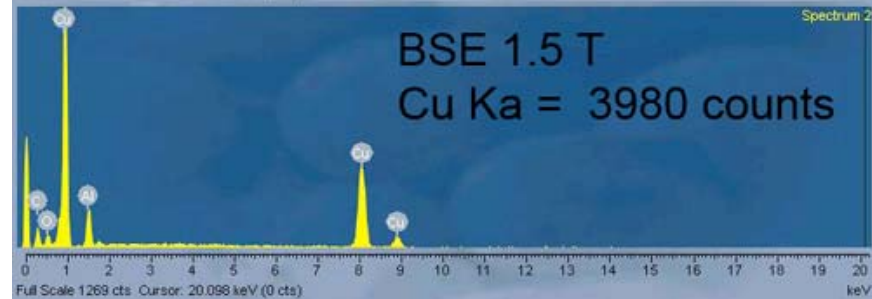
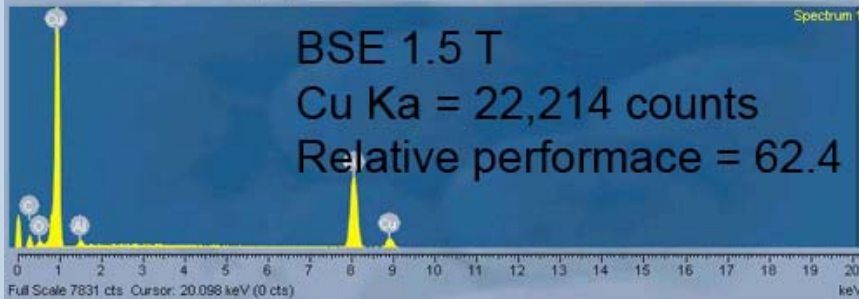
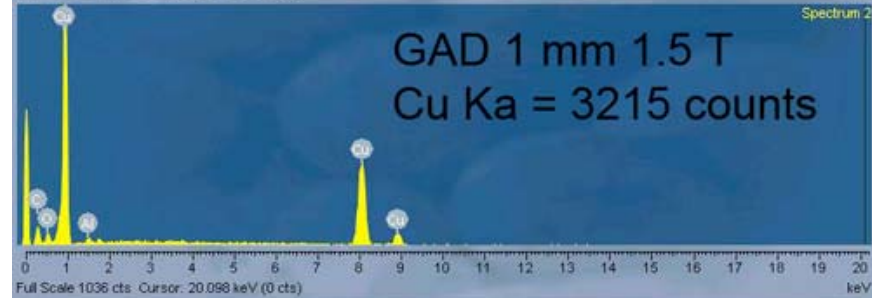
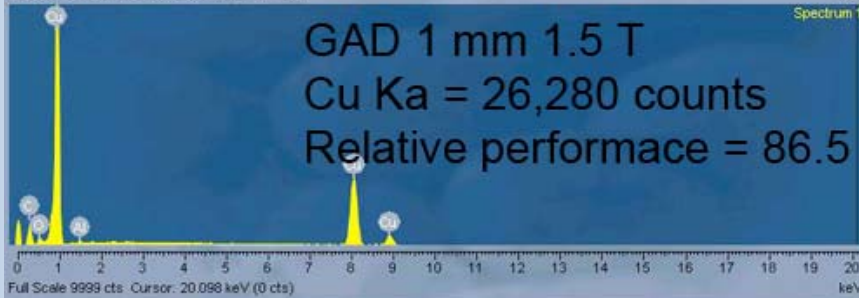
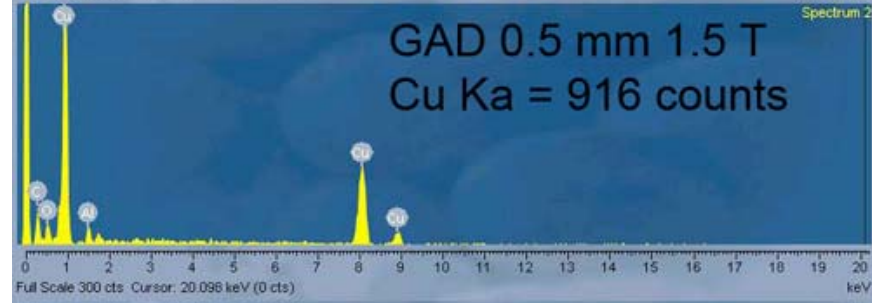
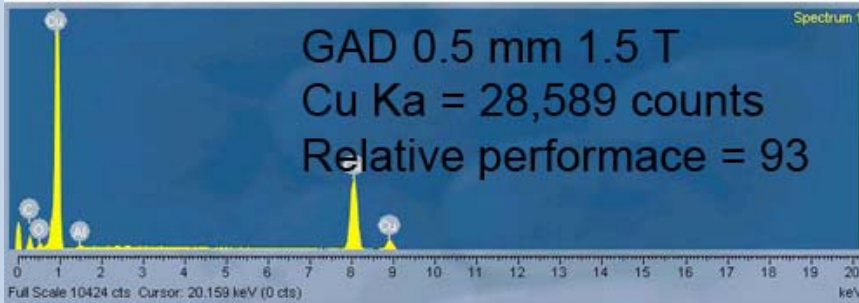
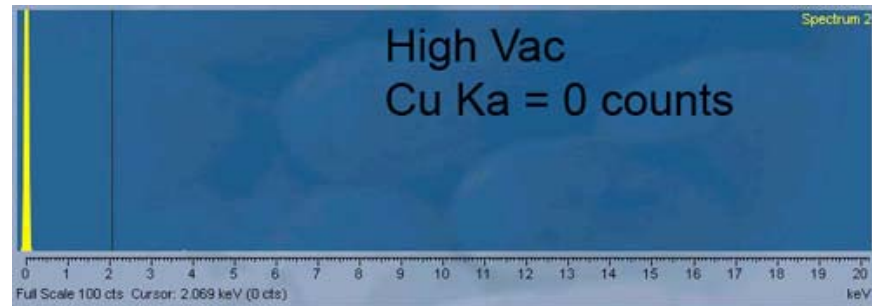
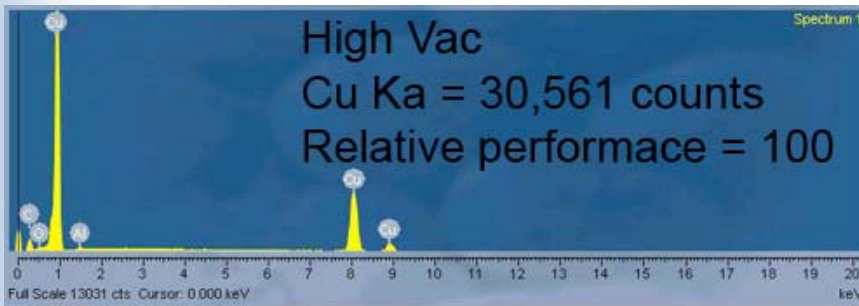
BSE



Cuivre

vide

Eric Doehne



civre

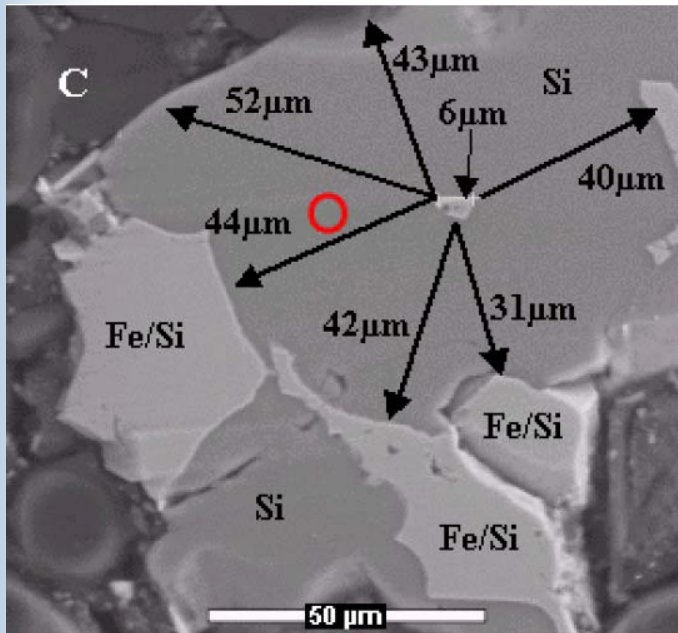
Vide

20 kV, WD 10 mm

la nature du gaz

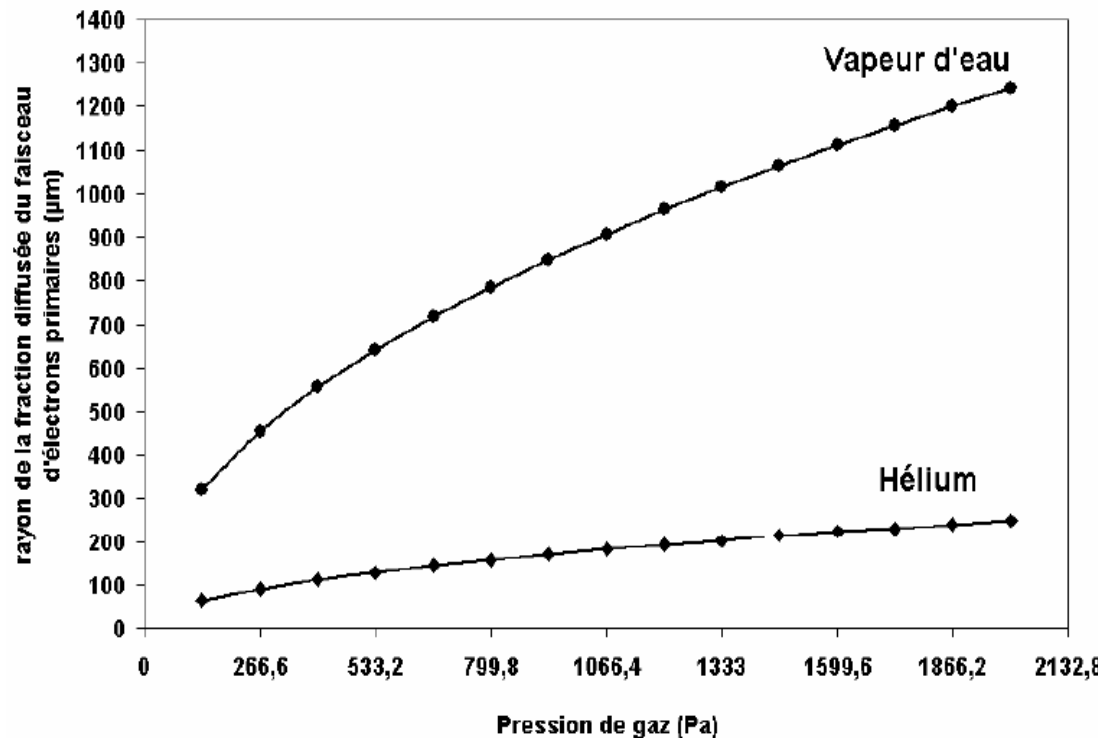
Paramètres opérateurs

Analyse de la particule de fer sous deux conditions



$$r_s = \frac{364 Z}{E} \left[\frac{P}{T} \right]^{1/2} L^{3/2}$$

L Khouchaf , J Verstraete
J Phys IV 118, 237-243 (2004)



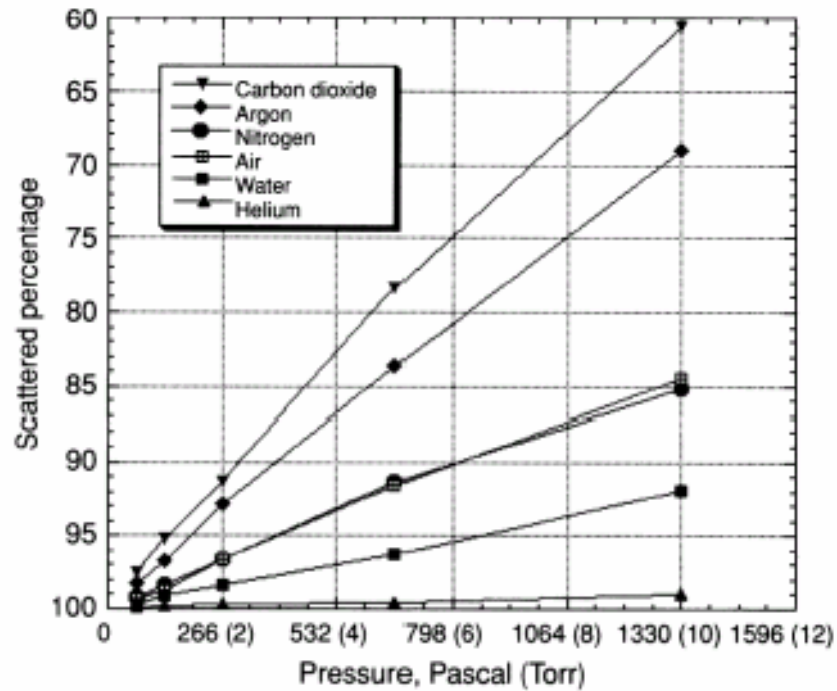
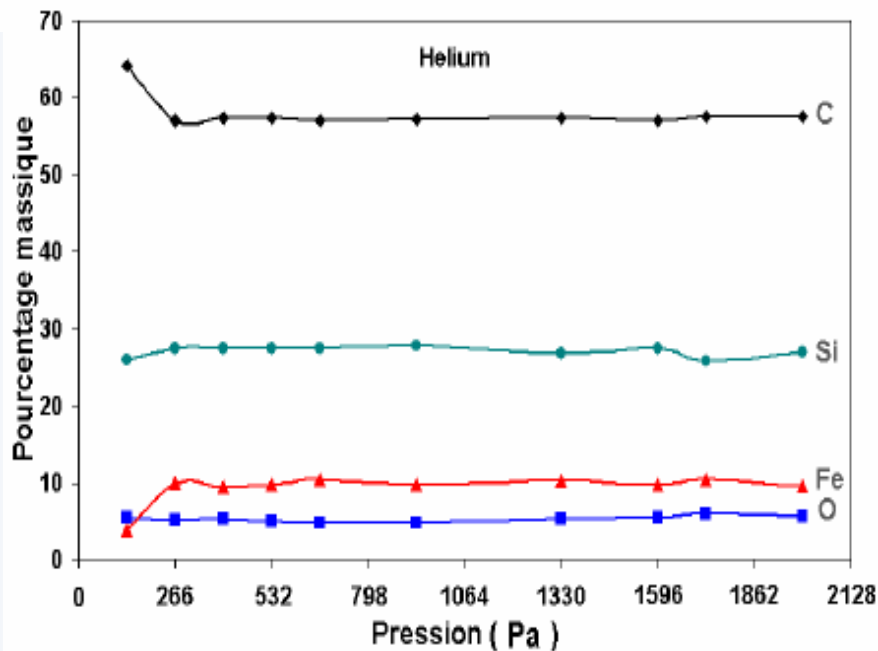
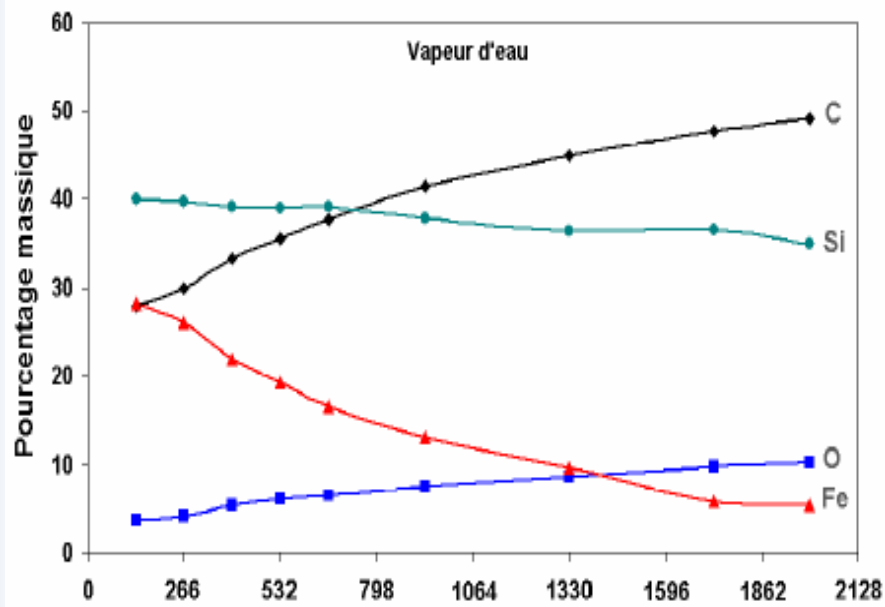
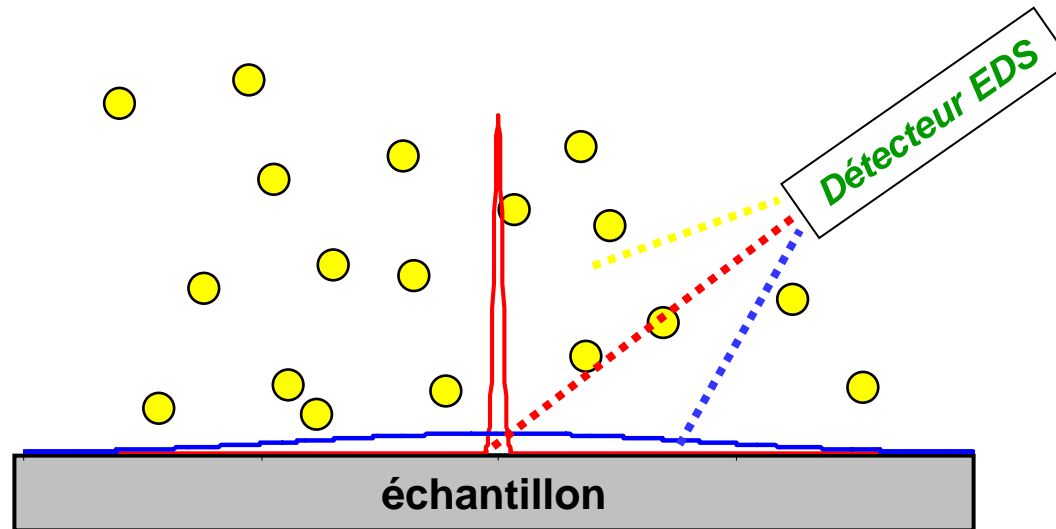


FIG. 10 Model results for several gases as a function of pressure, 20 kV, 2 mm beam-gas path length.

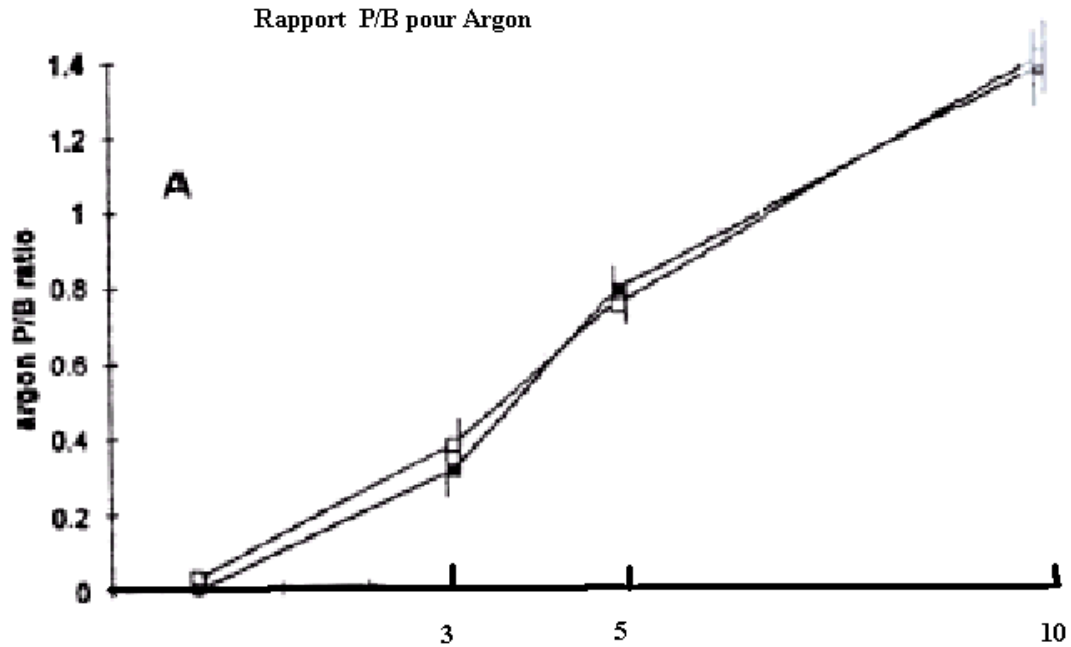
S.A Wright Scanning 23,320-327(2001)

Les conséquences de la présence du gaz sur la microanalyse

- ✓ photons provenant de la zone périphérique
- ✓ photons provenant du gaz résiduel (contribution atmosphérique)
- ✓ absorption des photons par le gaz



La contribution atmosphérique



C Gilpin, D C Sigeo, Journal of Microscopy 179, 22-28 (1995)

Argon : **Effet faible**

Hélium : **Pas de contribution atmosphérique**

Les conséquences de la présence du gaz sur la microanalyse

- ✓ photons provenant de la zone périphérique
- ✓ photons provenant du gaz résiduel
- ✓ **absorption des photons par le gaz**

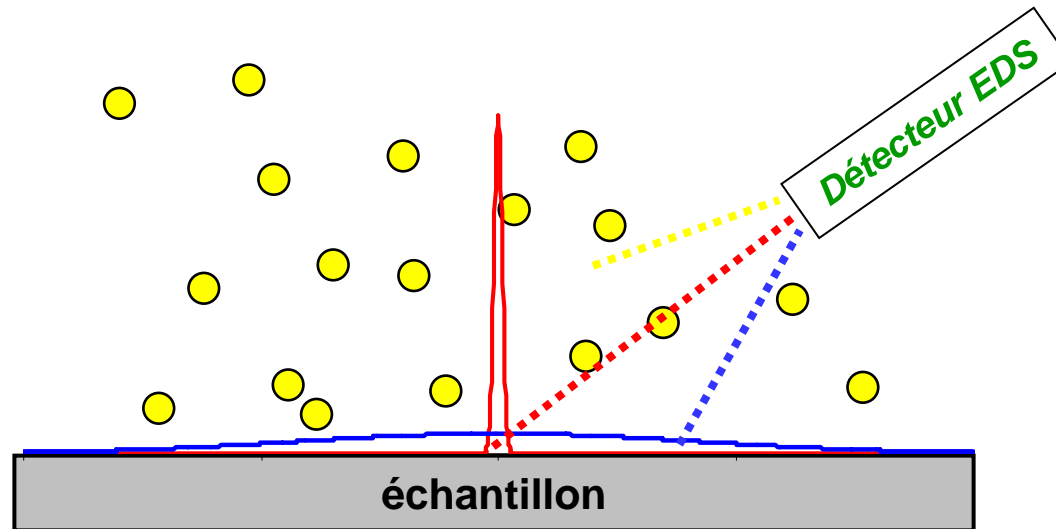


Table 1. Characteristic x-ray transmission by the environmental gas (oxygen) (specimen to EDS window: 4 cm)

Element/X-ray	I/I_0 (2500 Pa)	I/I_0 (100 Pa)	I/I_0 (10 Pa)
F K	0.194	0.940	0.994
NaK	0.572	0.979	0.998
AlK	0.805	0.992	0.9992
SiK	0.868	0.995	0.9995
S K	0.939	0.998	0.9998
ClK	0.957	0.998	0.9998
K K	0.986	0.999	0.9999
CaK	0.990	0.9996	0.9999

Les raies de faible énergie sont les plus touchées

Exemple : analyse EDS d'une pièce de 10 cts (échantillon test)

Échantillon homogène Cu/Al/Zn/Sn de 1.5 x 20 mm² enrobé

Modification du spectre obtenu en fonction de la nature de l'enrobage :

résine carbone recouverte ou non d'aluminium

Analyse au centre de l'échantillon (> 6 mm de l'enrobage)

% massiques, bouclage à 100 %

enrobage	pression (Pa)	Cu	Al	Zn	Sn
carbone	0.001	89.8	4.9	4.4	0.9
	20	89.9	4.9	4.3	1.0
	100	89.9	4.9	4.2	1.0
	500	89.9	4.7	4.4	1.0

Échantillon homogène, carbone non mesuré :

peu d'influence de la pression

Exemple : analyse EDS d'une pièce de 10 cts (échantillon test)

Échantillon homogène Cu/Al/Zn/Sn de 1.5 x 20 mm² enrobé

Modification du spectre obtenu en fonction de la nature de l'enrobage :
résine carbone recouverte ou non d'aluminium

Analyse au centre de l'échantillon (> 6 mm de l'enrobage)

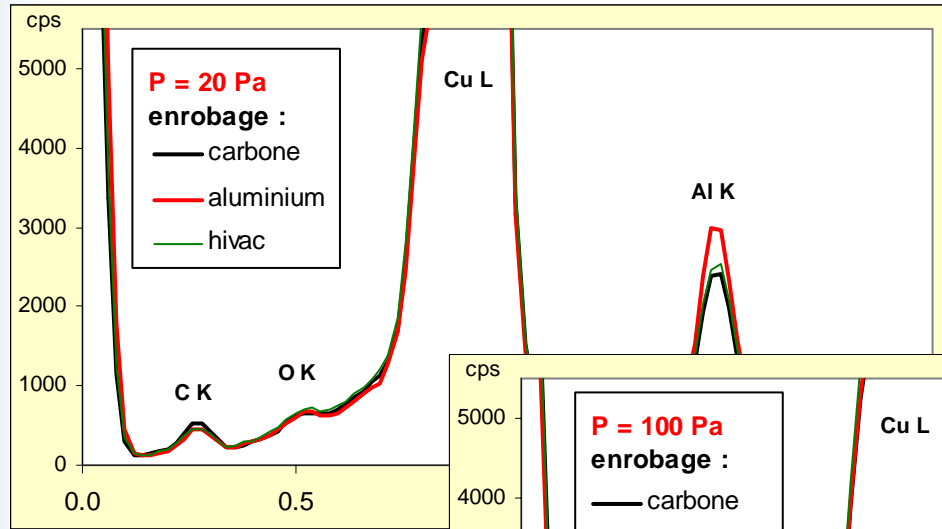
% massiques, bouclage à 100 %

enrobage	pression (Pa)	Cu	Al	Zn	Sn
carbone	0.001	89.8	4.9	4.4	0.9
	20	89.9	4.9	4.3	1.0
	100	89.9	4.9	4.2	1.0
	500	89.9	4.7	4.4	1.0
aluminium	20	88.8	5.8	4.4	1.0
	100	86.1	8.8	4.2	0.9
	500	87.0	7.8	4.2	0.9

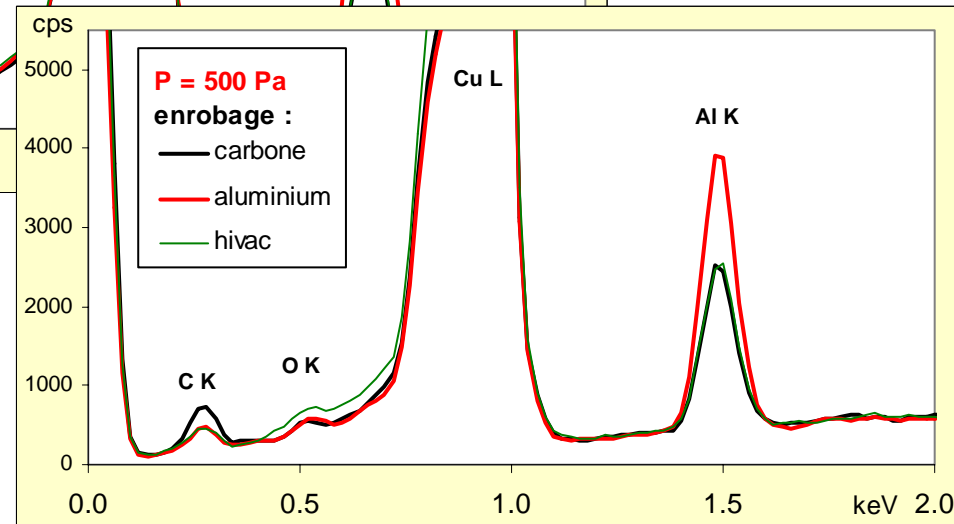
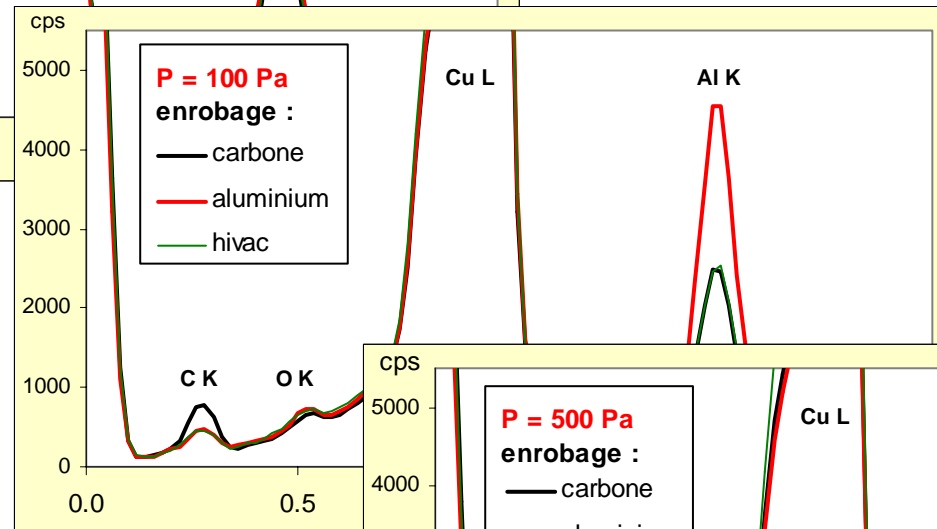
diffusion du faisceau incident => mesure Al fortement perturbée par l'enrobage
% Al augmente avec la pression

absorption des photons par le gaz => % Al diminue quand P continue d'augmenter

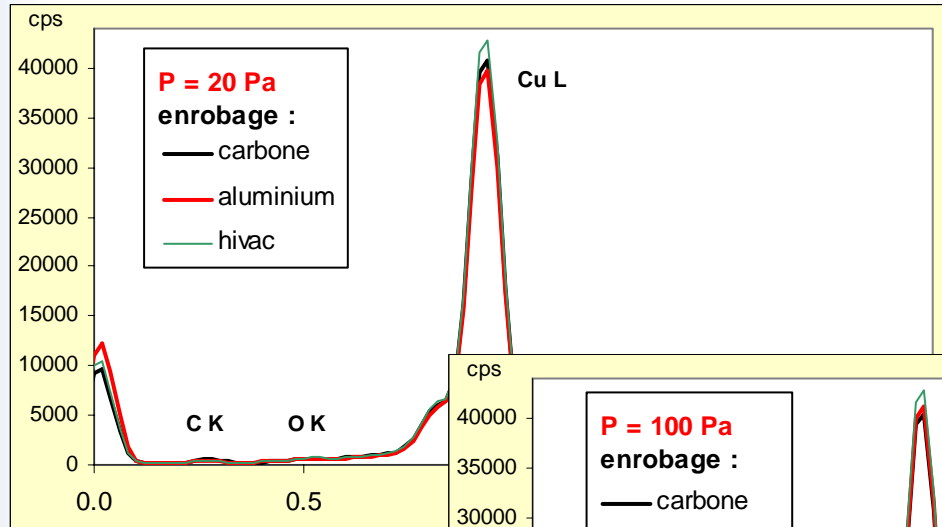
Exemple : analyse EDS d'une pièce de 10 cts (échantillon test)



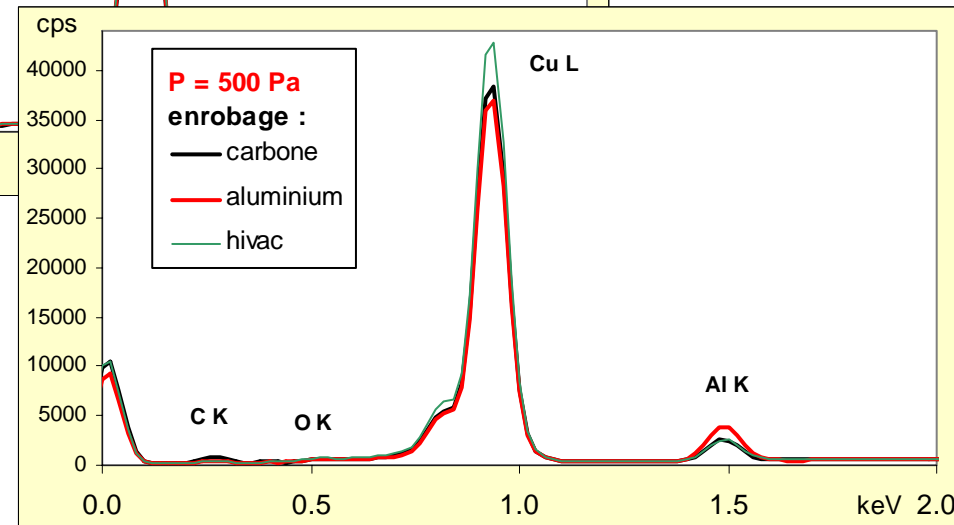
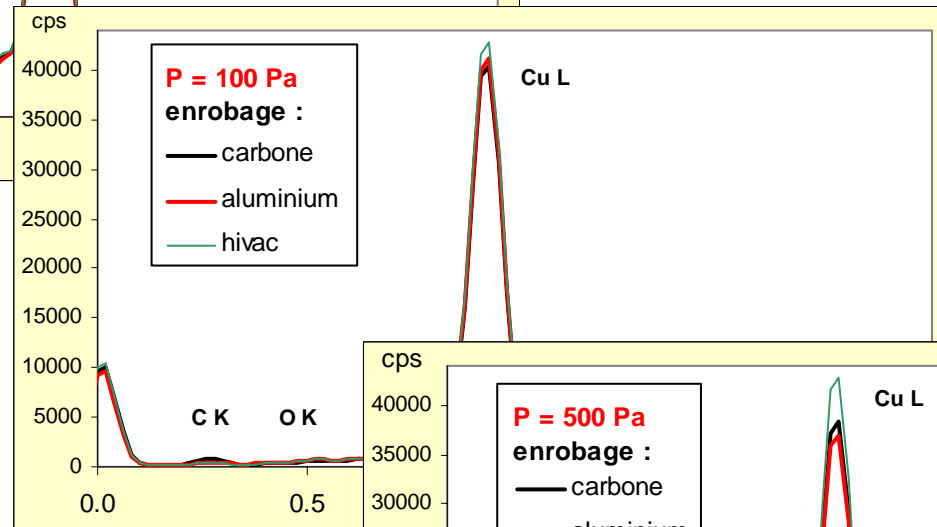
Modification de la basse énergie des spectres avec la pression



Exemple : analyse EDS d'une pièce de 10 cts (échantillon test)



Modification de la basse énergie des spectres avec la pression



absorption des photons par le gaz

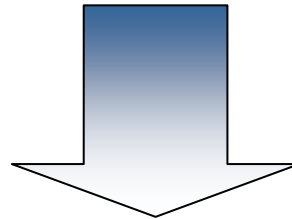


diminution de Cu L avec la pression

Le spectre du skirt se superpose au spectre qui serait obtenu sous vide secondaire.

Comment séparer chaque contribution ??????????

Il existe dans la littérature différentes approches



- **Modèle de soustraction de spectre**
- **Modèle basé sur une variation de pression**

*JF. Mansfield X-Ray Microanalysis in the Environmental SEM: A Challenge or a Contradiction?
Mikrochim. Acta 132, 137±143 (2000)*

Utilisation d'un masque positionné sur le point à analyser :
(extrémité d'une aiguille, de composition connue, béryllium ou différente de l'échantillon)

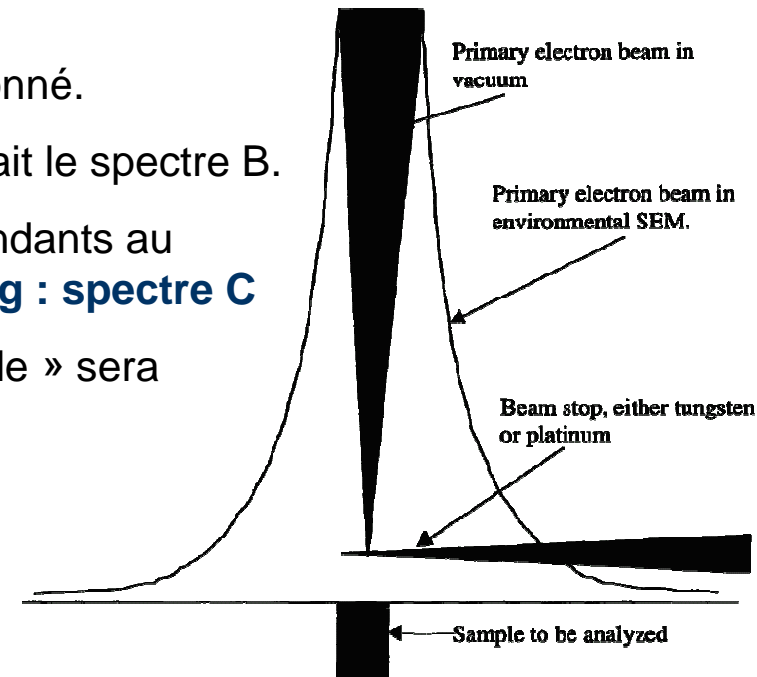
Principe

Un **spectre A** est acquis à un point d'analyse donné.

En ce point d'analyse, on place le masque et on fait le spectre B.

Au spectre B obtenu, on enlève les pics correspondants au masque, on obtient ainsi la contribution du **skirting** : **spectre C**

Le spectre D se rapprochant du spectre « haut vide » sera obtenu par **soustraction**: $D = A - C$



Sauf cas particuliers, approche difficile à mettre en pratique

Modèle à variation de pression

Correction des spectres

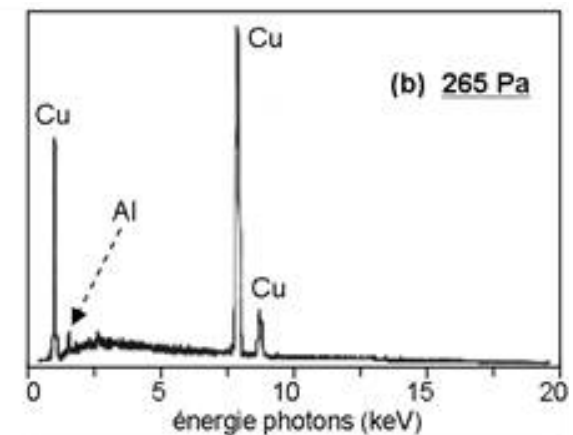
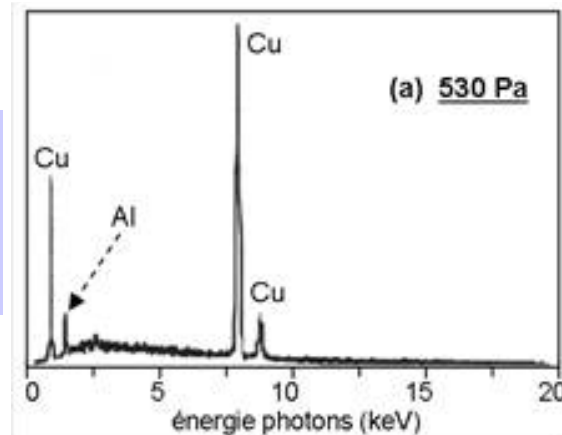
Méthode de Doehne

Doehne, E. (1996). "A new correction method for energy dispersive spectroscopy analysis under humid conditions. *Scanning* 18(3): 164-165.

Échantillon cuivre / aluminium.

Point d'analyse est situé dans le cuivre près de l'interface cuivre / aluminium

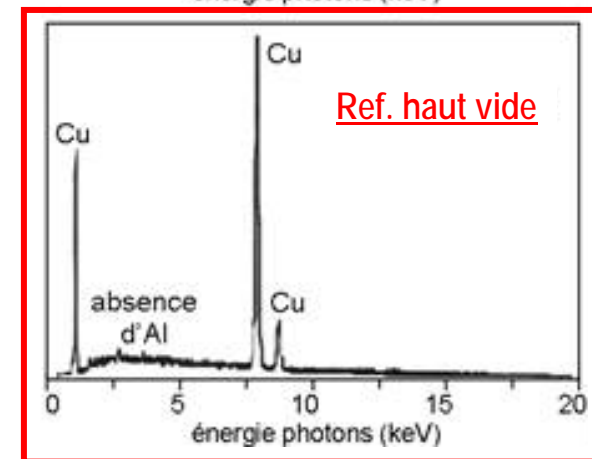
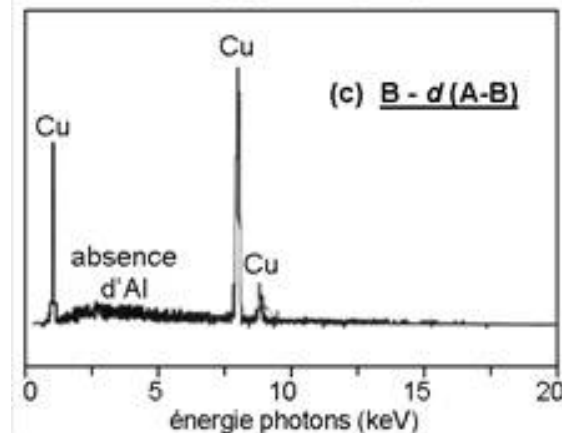
Acquisition de spectres
pour 2 pressions
 P_1 et P_2 avec $P_1 = 2 \times P_2$



Calcul du spectre « vrai »
par différence :

$$C = B - d(A - B)$$

et comparaison avec
spectre « haut vide »



Échantillon cuivre / nickel.

Point d'analyse est situé dans le nickel près de l'interface cuivre / nickel

Ne suppose pas la linéarité avec la pression

f_p : fraction d'électrons incidents n'ayant pas subi de collision

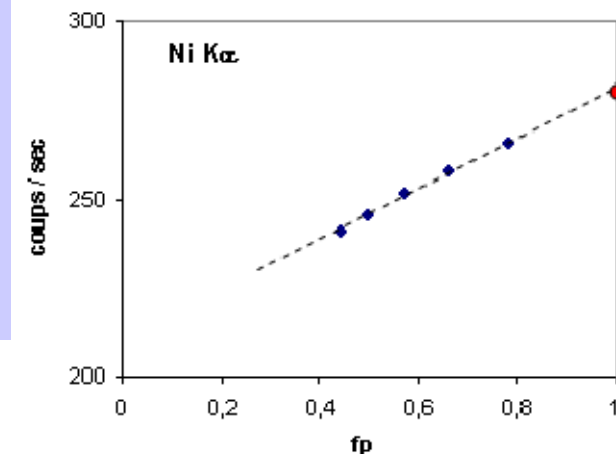
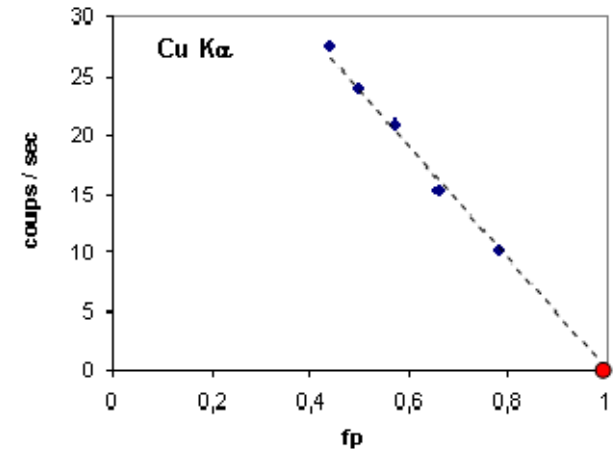
Pour la vapeur d'eau à 25°C:

$$f_p = \exp \left(-0.0021 \frac{P \text{ (Pa)} L \text{ (mm)}}{E_0 \text{ (keV)}} \right)$$

1/ Acquisition de spectres pour différentes pressions

2/ Tracé des intensités des raies en fonction de f_p

3/ Extrapolation à $f_p = 1$



Conclusion

- L'interaction électron-gaz est une limitation à la pratique de la microanalyse X quantitative.
- Il faut être conscient des artefacts que cela entraîne : les principaux proviennent du "skirting" .
- La séparation des effets du "skirting" de l'information réellement utile pour l'analyse quantitative reste difficile.
- Les modèles des corrections restent difficiles à mettre en œuvre.
- Pour atténuer les effets:
 - Pression la plus faible possible
 - Énergie de faisceau élevée
 - Gaz de faible Z
 - Faible distance de travail (utilisation de cône)
 - Faible distance échantillon - détecteur EDS

Merci de votre attention