

Analyse des rayonnements de faible énergie

P. JONNARD

LCPMR - UPMC - CNRS

Microanalyse X quantitative : quelle fiabilité pour quelle analyse?

GN
MEBA

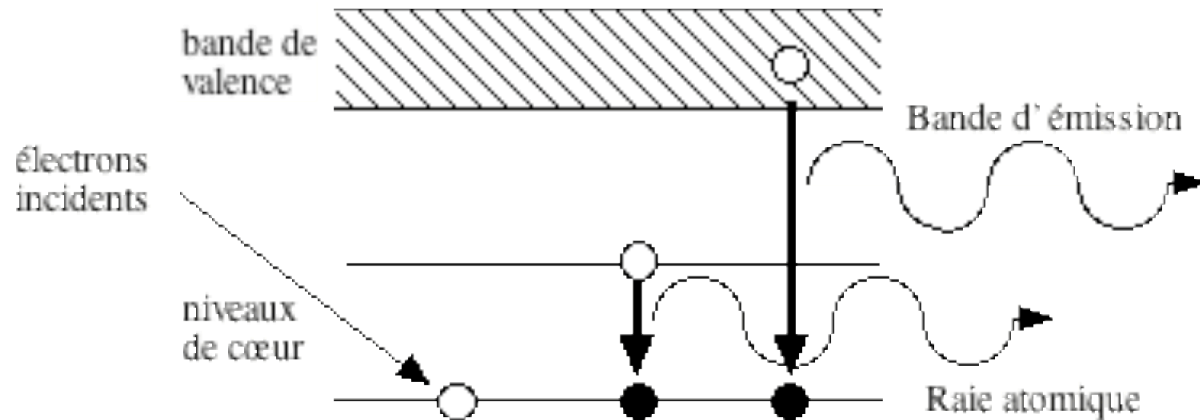


GROUPEMENT NATIONAL DE
MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE
ET DE MICROANALYSES

En convention de coopération avec la Société Française de Physique



Emission X caractéristique



Il faut $E(\text{particule incidente}) > E_{\text{liaison}}(\text{niveau de cœur})$

Particule incidente = particule ionisante

électron EPMA, SEM, TEM

photon XRF

proton, hélion PIXE

Faibles énergies de photon

$$100 \text{ eV} \leq h\nu \leq 1000 \text{ eV}$$

Emissions accessibles

- $K\alpha$ (**2p** - 1s)
des éléments légers Li (Z=3) - Na (Z=11)
- $L\alpha$ (**3d** - $2p_{3/2}$)
des éléments Ca (Z=20) - Zn (Zn=30)
- $M\alpha$ (**4f** - $3d_{5/2}$)
des éléments La (Z=57) - Pm (Z=62)

Emploi de raies peu intenses

Bandes d'émission

Analyse à faible tension

L'intensité mesurée et la forme des émissions X dépendent de la **morphologie** et la **physico-chimie** de la surface de l'échantillon

la rugosité

la contamination intentionnelle (dopage) ou non

la ségrégation

la préparation : nettoyage, décapage, ...

Analyse à faible énergie des électrons incidents

faible volume d'interaction

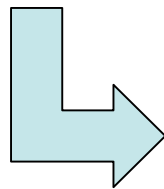
haute résolution spatiale

(en profondeur et latérale)

faible intensité N , $\sigma(U)$

émissions X mous

faible Bremsstrahlung

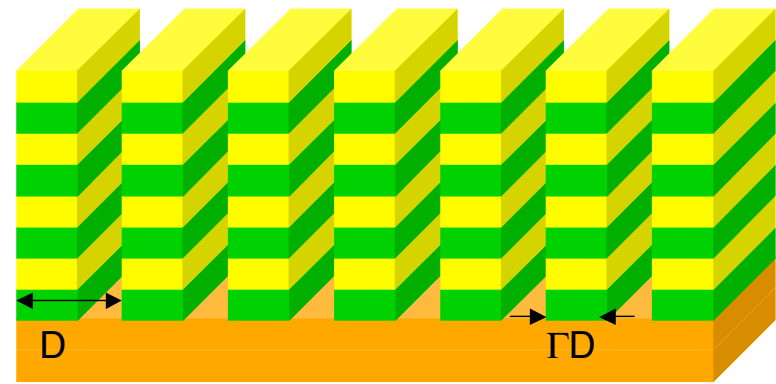


Spectromètres

- WDS - Utilisation de spectromètre à réseau
 $h\nu < 500 \text{ eV}$
- WDS - Utilisation de spectromètre à cristaux multicouches périodiques miroirs gravés
- EDS sans fenêtre (ou ultra-mince)

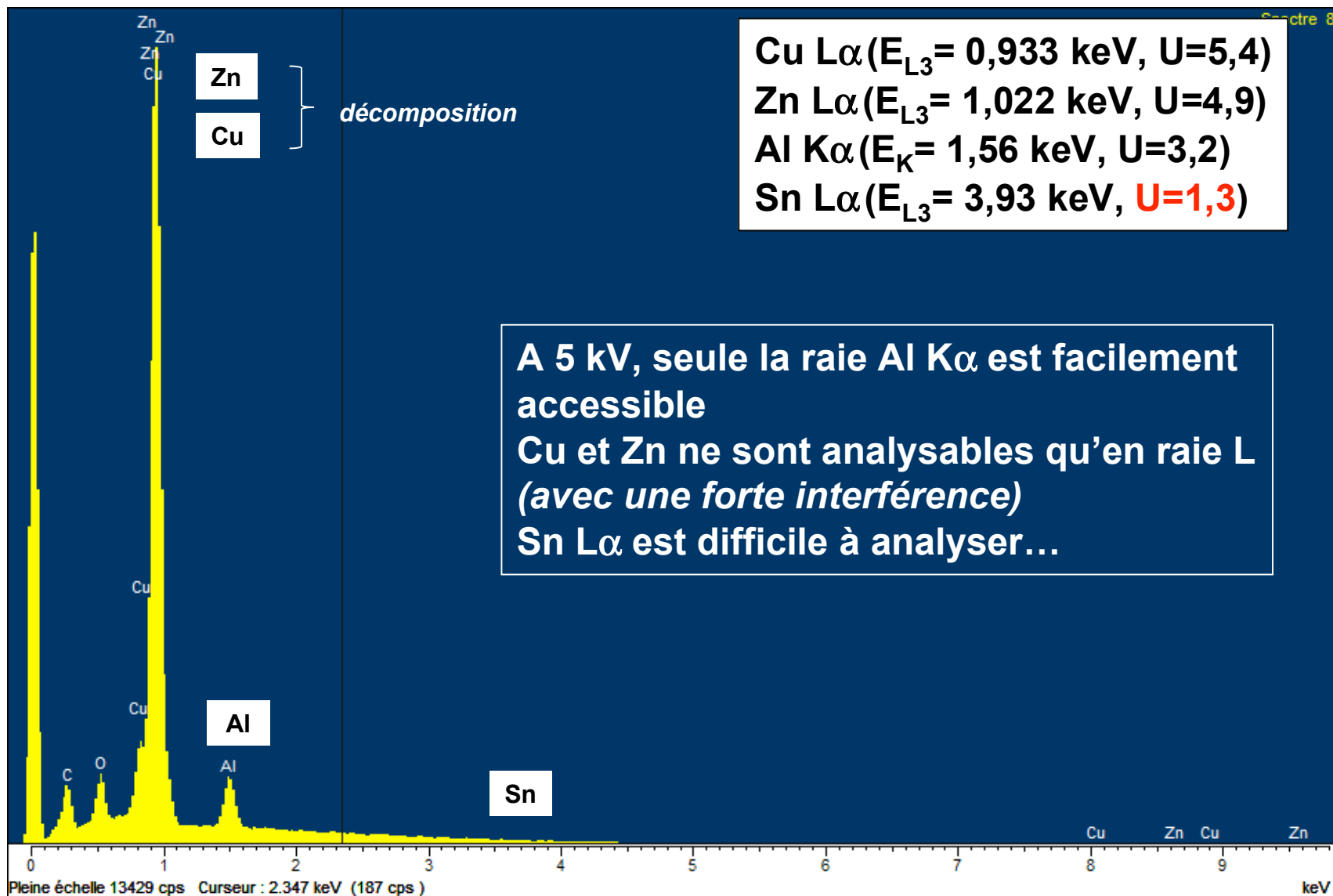


Résolution spectrale modérée



Résolution spectrale améliorée

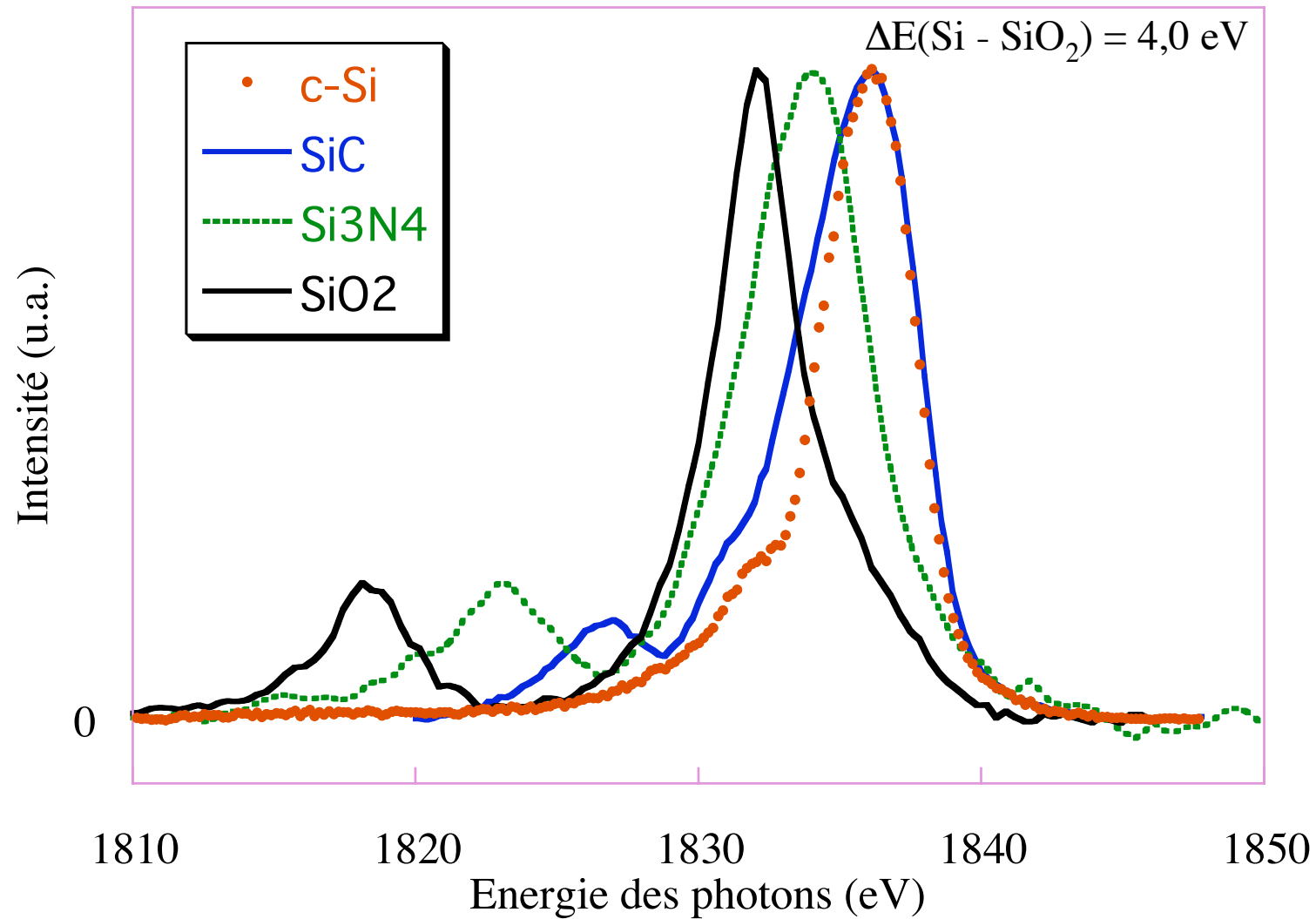
Echantillon test – 5 kV - Analyse EDS



Analyse WDS des bandes d'émission

- Sensibilité de la forme à l'état physico-chimique de l'atome émetteur
- Sensibilité à l'auto-absorption
- Sensibilité aux satellites Coster-Kronig pour les métaux de transition

Emission Si K β (3p - 1s)

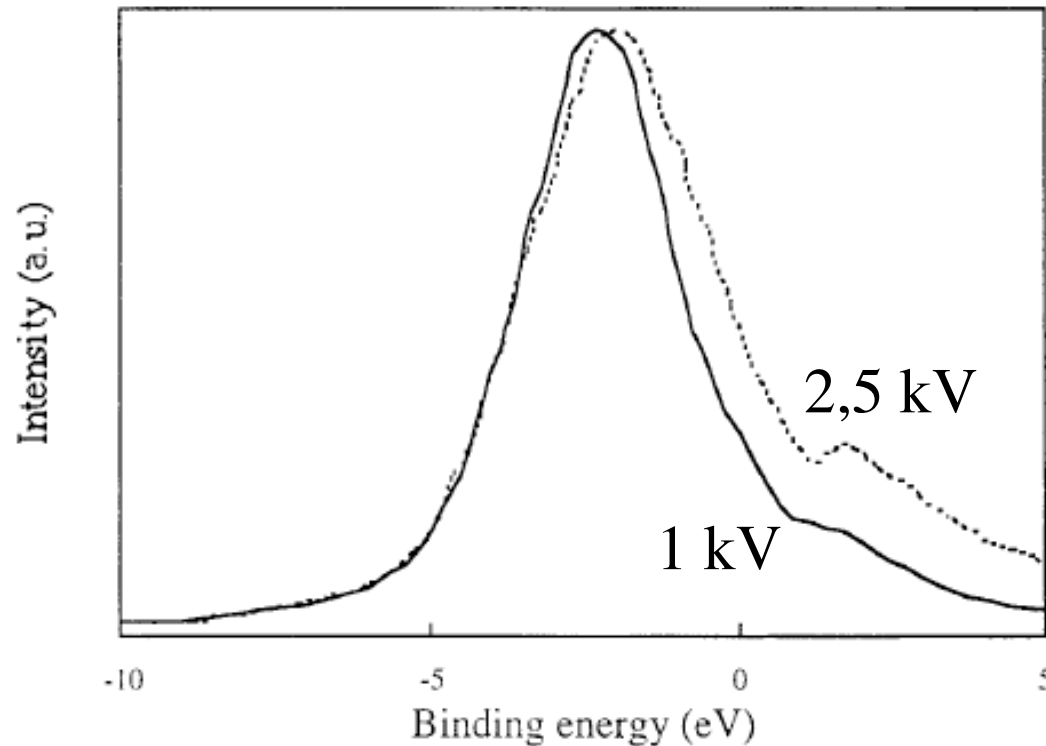


I (Si au max SiO₂) = 0,36

I (SiO₂ au max Si) = 0,24

Satellites Coster-Kronig

Emission Cu $L\alpha$ ($3d - 2p_{3/2}$) 930 eV



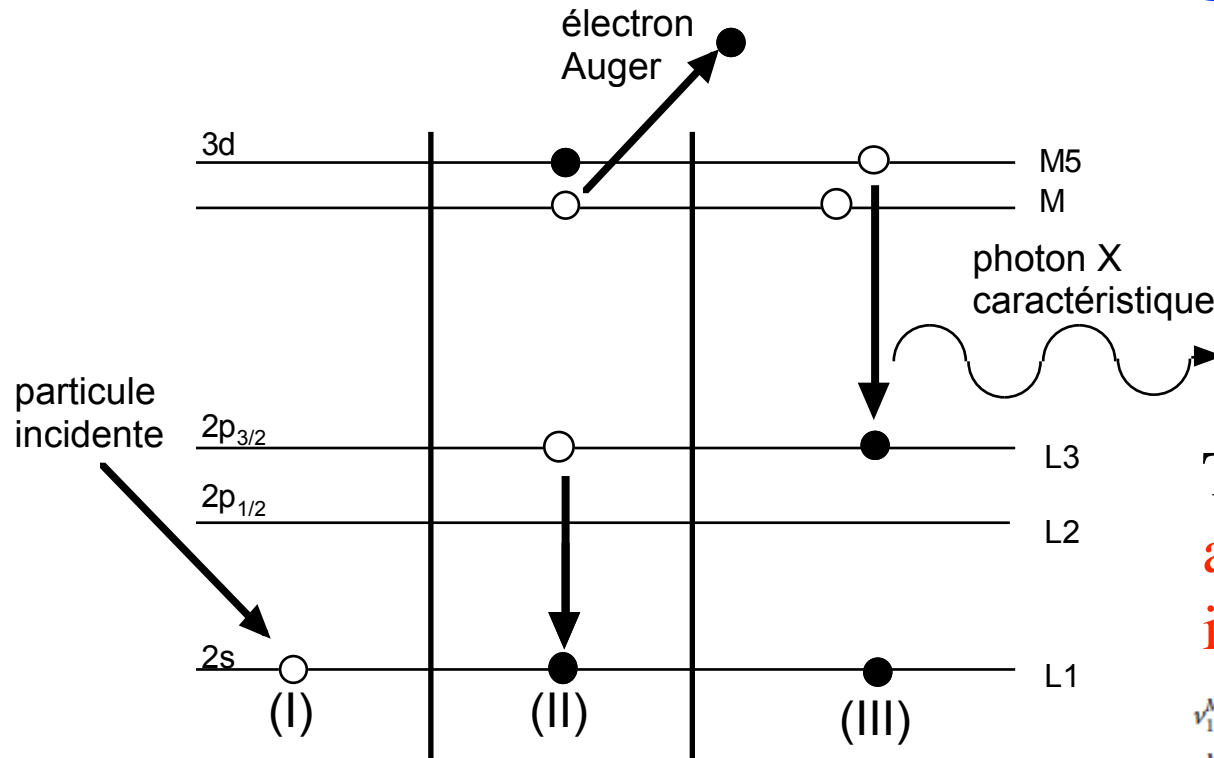
Energie de liaison

Cu 2s	1096,7 eV
Cu 2p _{1/2}	952,3 eV
Cu 2p _{3/2}	932,7 eV

- 10 à 20% de l'intensité
- double ionisation

Fig. 1. Cu $L\alpha$ ($2p_{3/2}-3d$) of the metal as a function of the electron beam energy: 1 keV (solid line); 2.5 keV (dots). The Cu L_1 ionisation threshold is at 1.1 keV

Coster-Kronig



Transfert de l'ionisation
en sous-couche L3

Transition dans un
atome doublement
ionisé

$$v_1^L = N_1^L$$

$$v_2^L = N_2^L + f_{12}^L N_1^L$$

$$v_3^L = N_3^L + f_{23}^L N_2^L + (f_{13}^L + f_{12}^L f_{23}^L) N_1^L$$

$$v_1^M = N_1^M$$

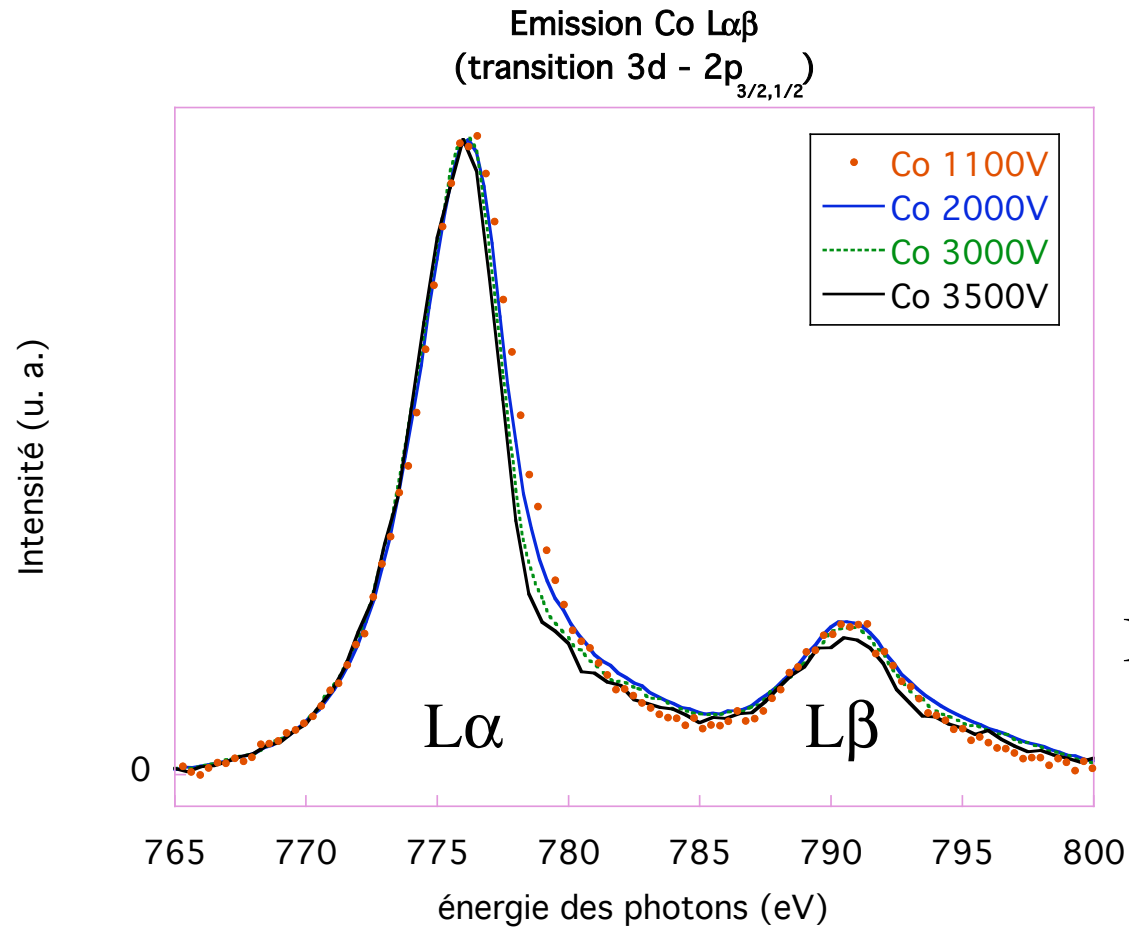
$$v_2^M = N_2^M + f_{12}^M N_1^M$$

$$v_3^M = N_3^M + f_{23}^M N_2^M + (f_{13}^M + f_{12}^M f_{23}^M) N_1^M$$

$$v_4^M = N_4^M + f_{34}^M N_3^M + (f_{24}^M + f_{23}^M f_{34}^M) N_2^M + (f_{14}^M + f_{13}^M f_{34}^M + f_{12}^M f_{24}^M + f_{12}^M f_{23}^M f_{34}^M) N_1^M$$

$$v_5^M = N_5^M + f_{45}^M N_4^M + (f_{35}^M + f_{34}^M f_{45}^M) N_3^M + (f_{25}^M + f_{24}^M f_{45}^M + f_{23}^M f_{35}^M + f_{23}^M f_{34}^M f_{45}^M) N_2^M + (f_{15}^M + f_{14}^M f_{45}^M + f_{13}^M f_{35}^M + f_{12}^M f_{25}^M + f_{13}^M f_{34}^M f_{45}^M + f_{12}^M f_{24}^M f_{45}^M + f_{12}^M f_{23}^M f_{35}^M + f_{12}^M f_{23}^M f_{34}^M f_{45}^M) N_1^M$$

Absorption



quand $E(e^-)$ croît

$$\Delta E(L\alpha) = -0,3 \text{ eV}$$

$$I(L\alpha \text{ 765-785eV}) -7\%$$

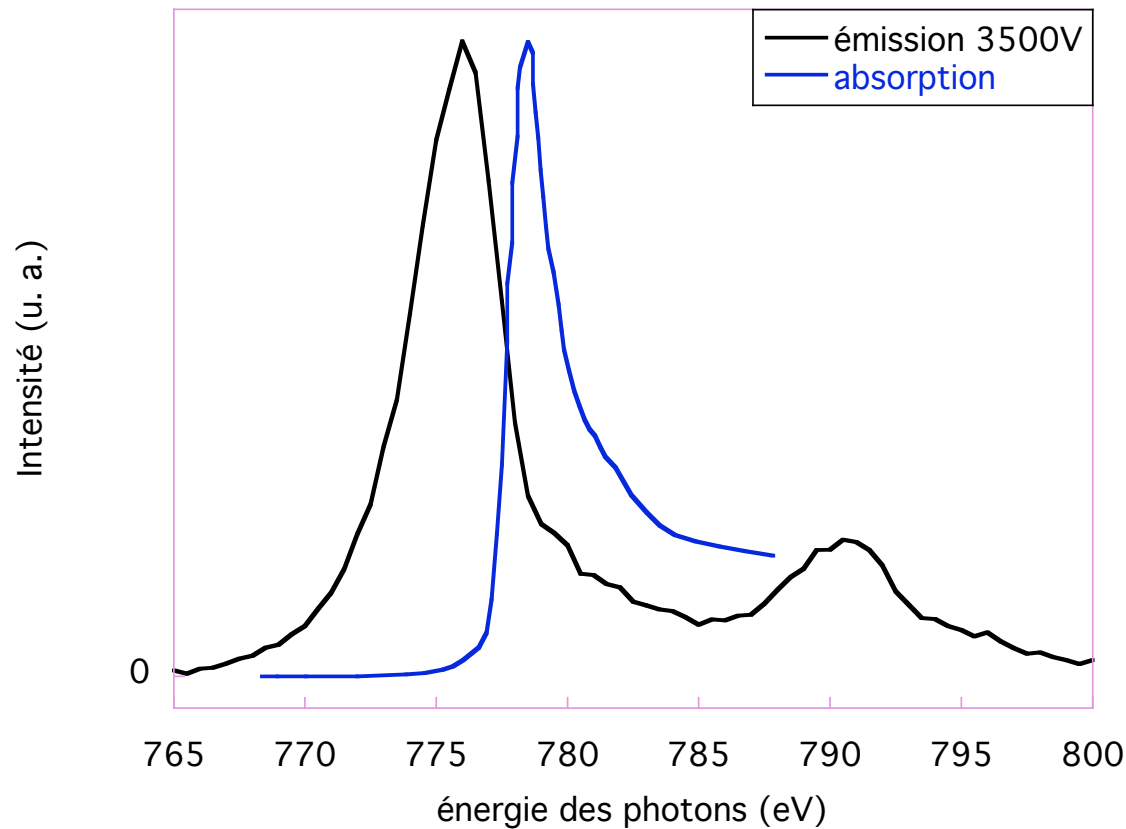
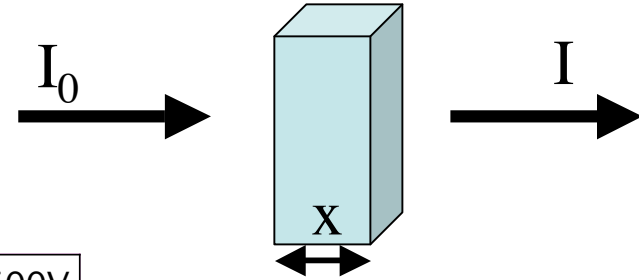
$$I(L\alpha / L\beta) -5\%$$

$$I(3500V \text{ mesurée au max } 1100V) = 0,97$$

Coefficient d'absorption

Cf. Exposé L. KHOUCHAF

Loi de Beer-Lambert $I = I_0 \exp(-\mu x)$
 μ coefficient d'absorption



Métaux de transition

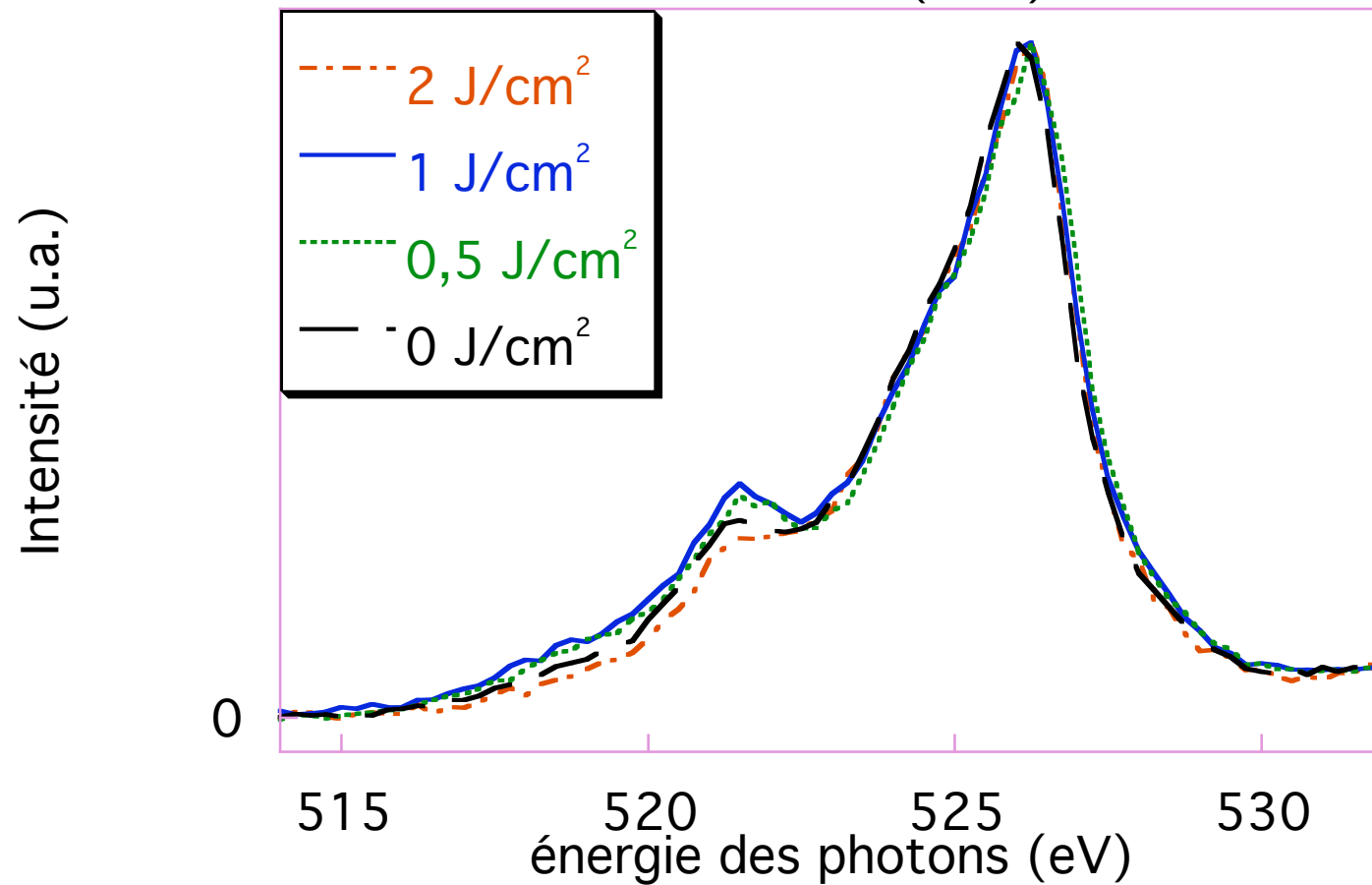
Forte
densité d'états vides
au-dessus de E_F

Dépend de
l'état chimique

Emission O K α

SiO₂ (Au)

5000 V TIAP (001)



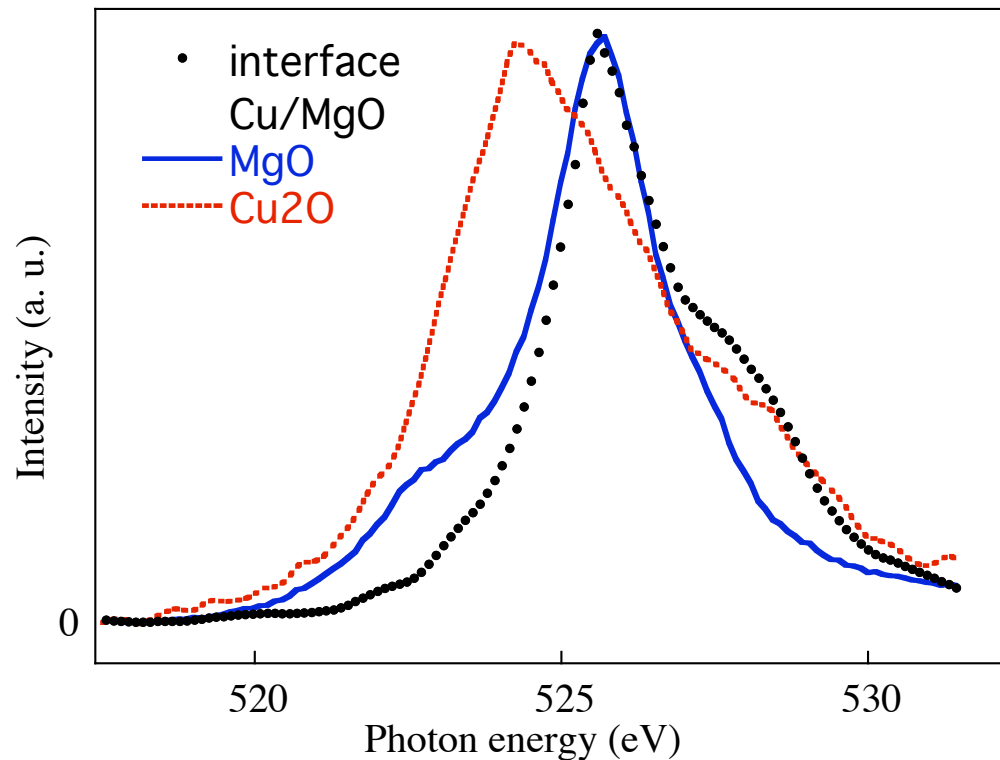
Effet chimique

Surface $\pm 8\%$

Emission O K α

Interface Cu/MgO

5 nm Cu / MgO (100)



Interface abrupt
 ≈ 1 nm analysé

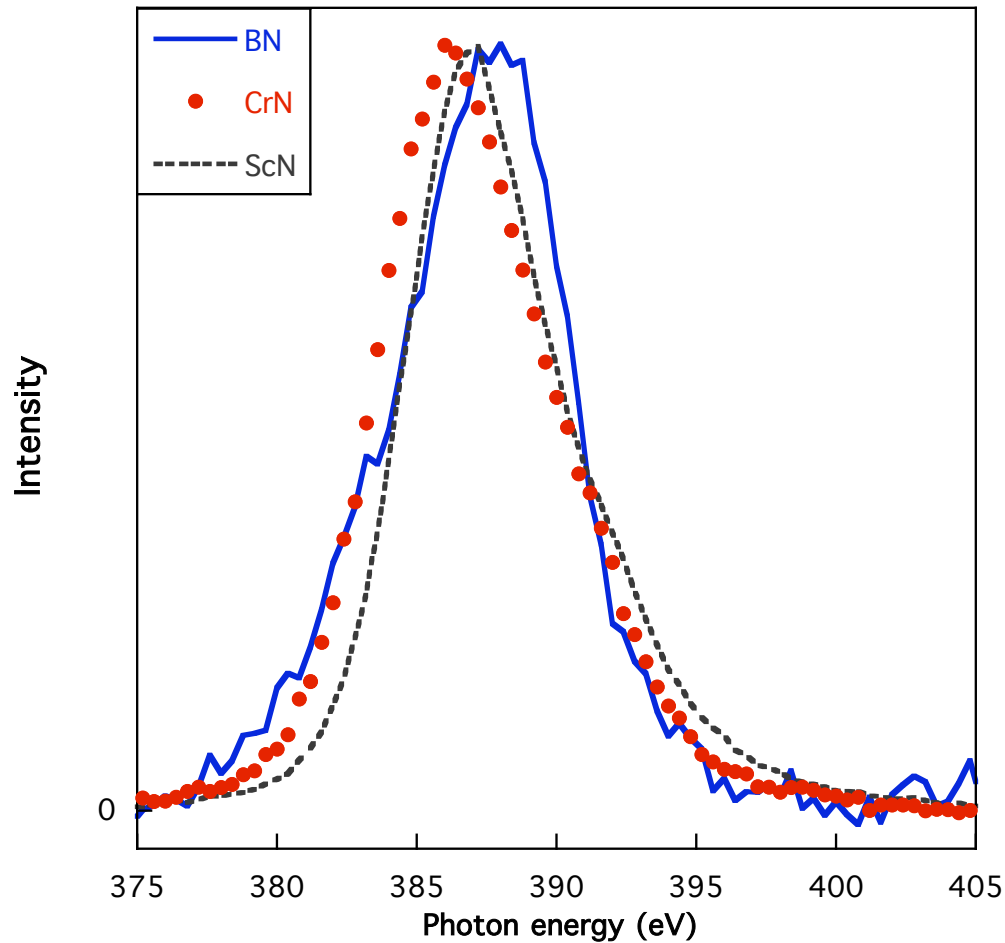
MgO
qq 100 nm analysés

Effet d'épaisseur

Surface (Cu/MgO) \approx Surface (MgO)

Chemical sensitivity

Spectra of various nitride
Excitation by 3 keV electrons



K. Le Guen et al., Appl. Phys. Lett. **91**, 234104 (2007)

$N K\alpha(2p - 1s)$
=
describes N 2p
occupied valence states



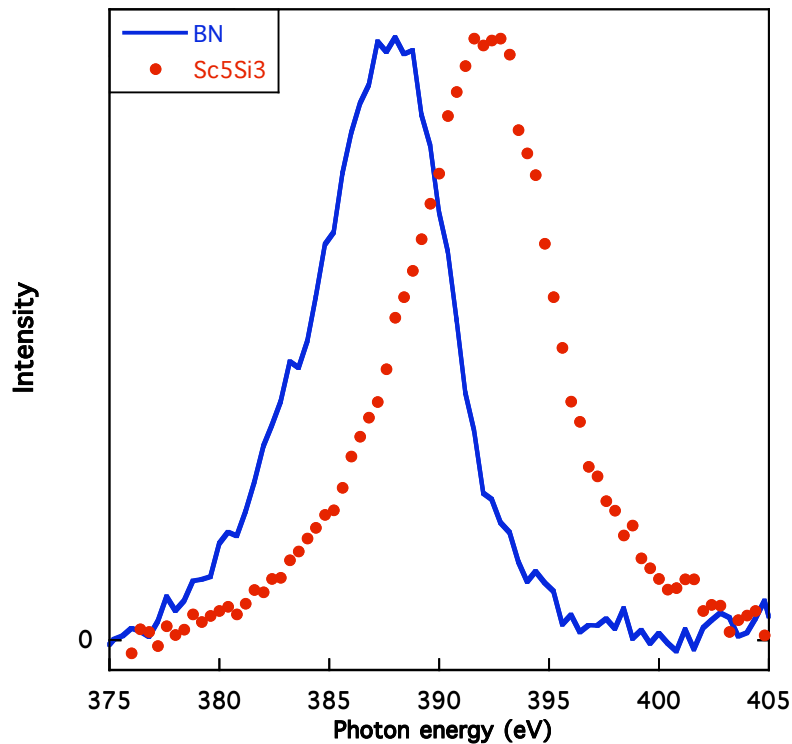
Shape sensitive
to chemical state
N atoms

Multicouches Cr/Sc
Fenêtre de l'eau

Sc L and N K emissions

N K α (2p - 1s)
Sc L α (3d - 2p_{3/2})

Excitation by
3 keV electrons

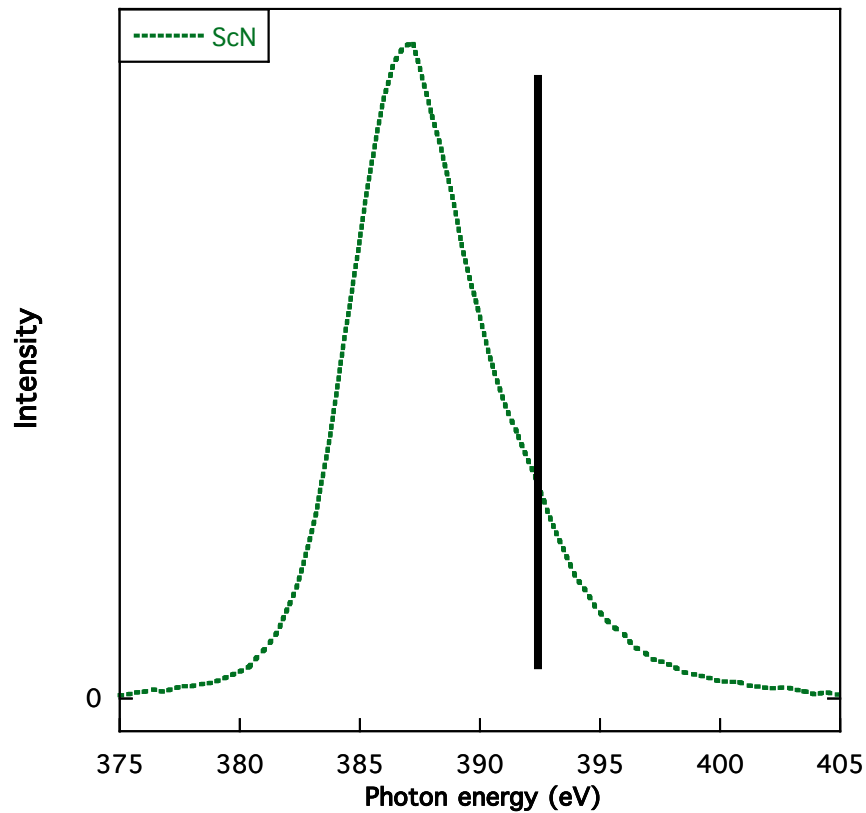


N K - Sc L
> 4 eV

N K and Sc L emissions
easily distinguished

Case of ScN

N $K\alpha$
emission

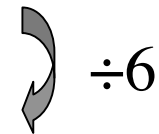


Where is Sc $L\alpha$ emission?
only faint shoulder observed

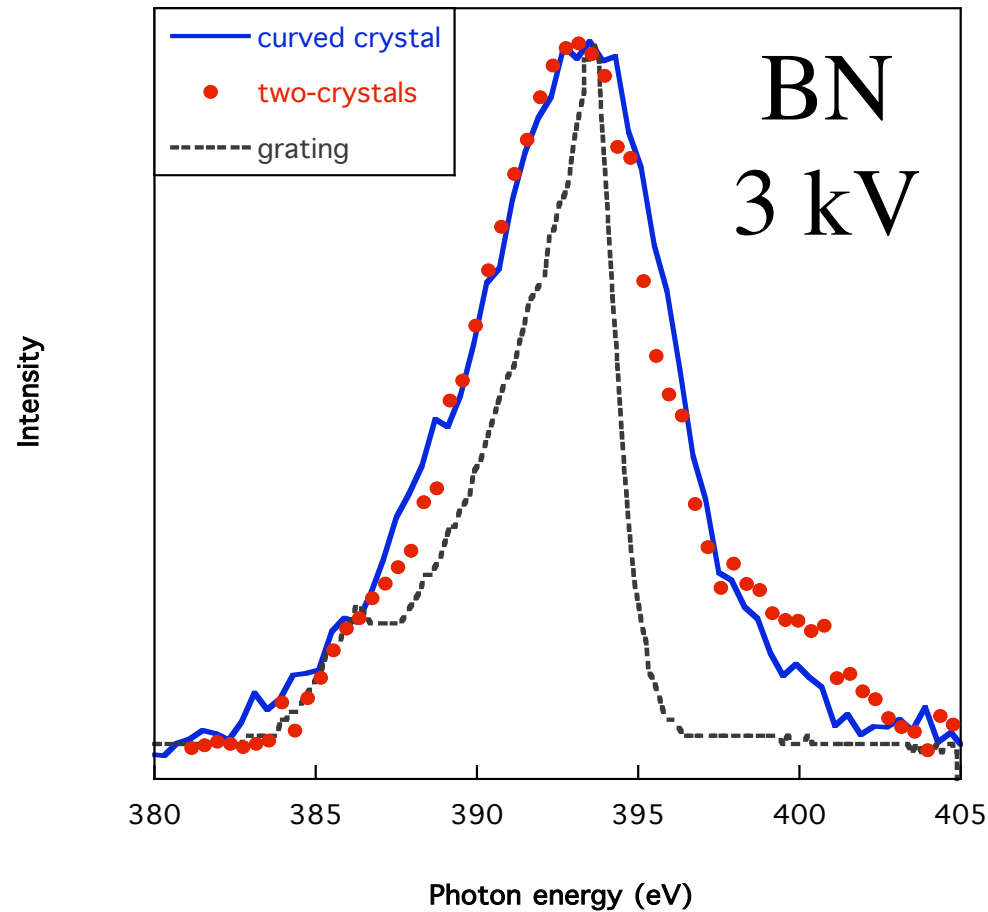
- stoichiometry unknown
- fluorescence yield

$$\omega_K(\text{N}) = 0.0052$$

$$\omega_{L3}(\text{Sc}) = 0.00084$$



Comparison spectromètres cristal courbé, double-cristaux, réseau



grating	3.7 eV
Cr/Sc	6.7 eV
W/Si	15.3 eV

J. B. MacNaughton et al., PRB 72, 195113 (2005)

C. Hombourger et al., XRS 28, 163 (1999)

Emission B K α

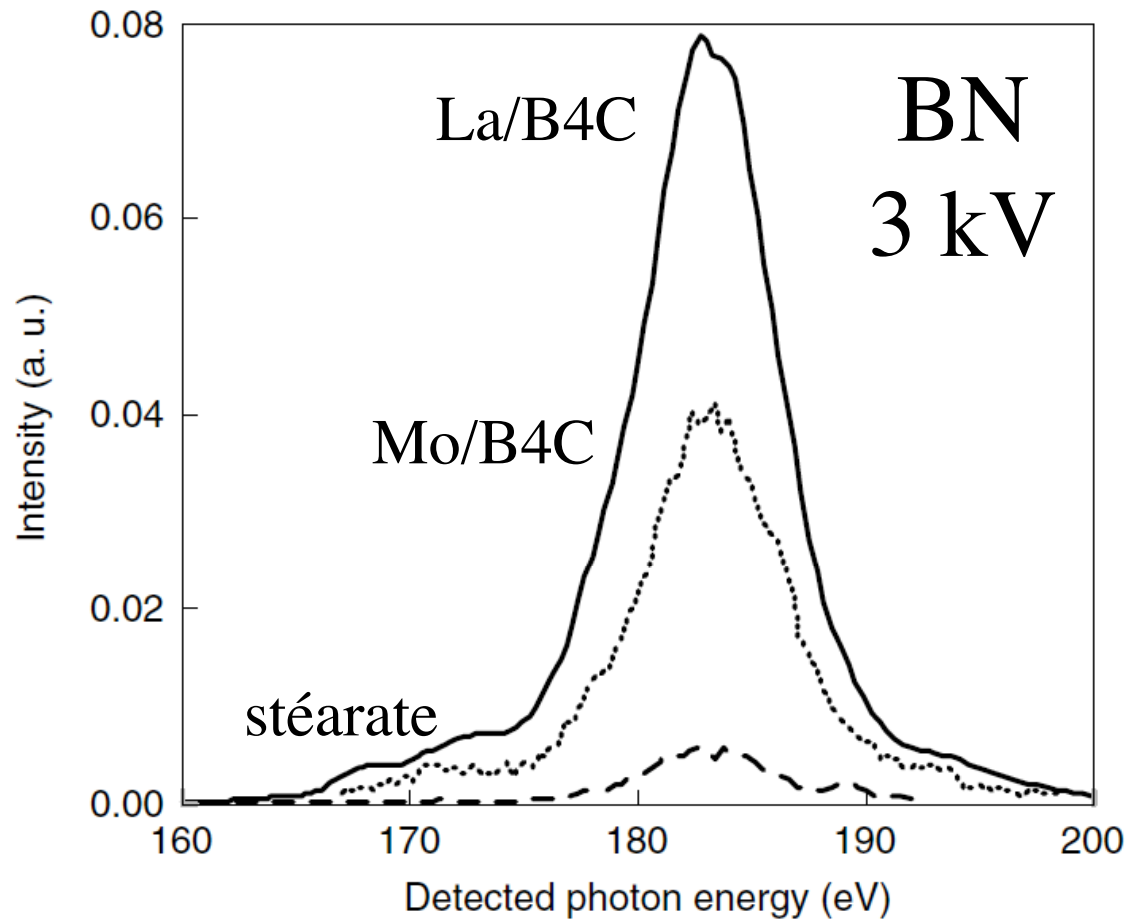


Figure 4. Comparison of the B K emission spectrum from a BN sample recorded with the La/B₄C (solid line) and Mo/B₄C (dotted line) MIMs and the LS crystal (dashed line).

J.-M. André et al., X-Ray Spectrom. 34, 203 (2005)

Choix de la multicouche

La/B₄C d=6,8 nm

Mo/B₄C d=6,9 nm

$$I(\text{La/B}_4\text{C}) = 2 I(\text{Mo/B}_4\text{C})$$

Épaisseur analysée
conditionnée par
l'absorption

HT (kV)	Ep. (nm)
1	19
2	57
3	87
4	91
5	88
6	85
7	84
8	83
9	82
10	81

CONCLUSION

- **Précautions à prendre**
 - Sensibilité à l'état chimique
 - Effet d'auto-absorption
 - Satellite Coster-Kronig
- Domaine en pleine **évolution instrumentale**
 - Spectromètre à réseau sur MEB, TEM
 - Choix judicieux des multicouches