

PARIS 3 – 4 décembre 2009

Microanalyse X quantitative : quelle fiabilité pour quelle analyse ?

Résolution spatiale et microanalyse quantitative

Jacky Ruste

Quelques questions à se poser avant une analyse quantitative :

Quelle est sa résolution spatiale?

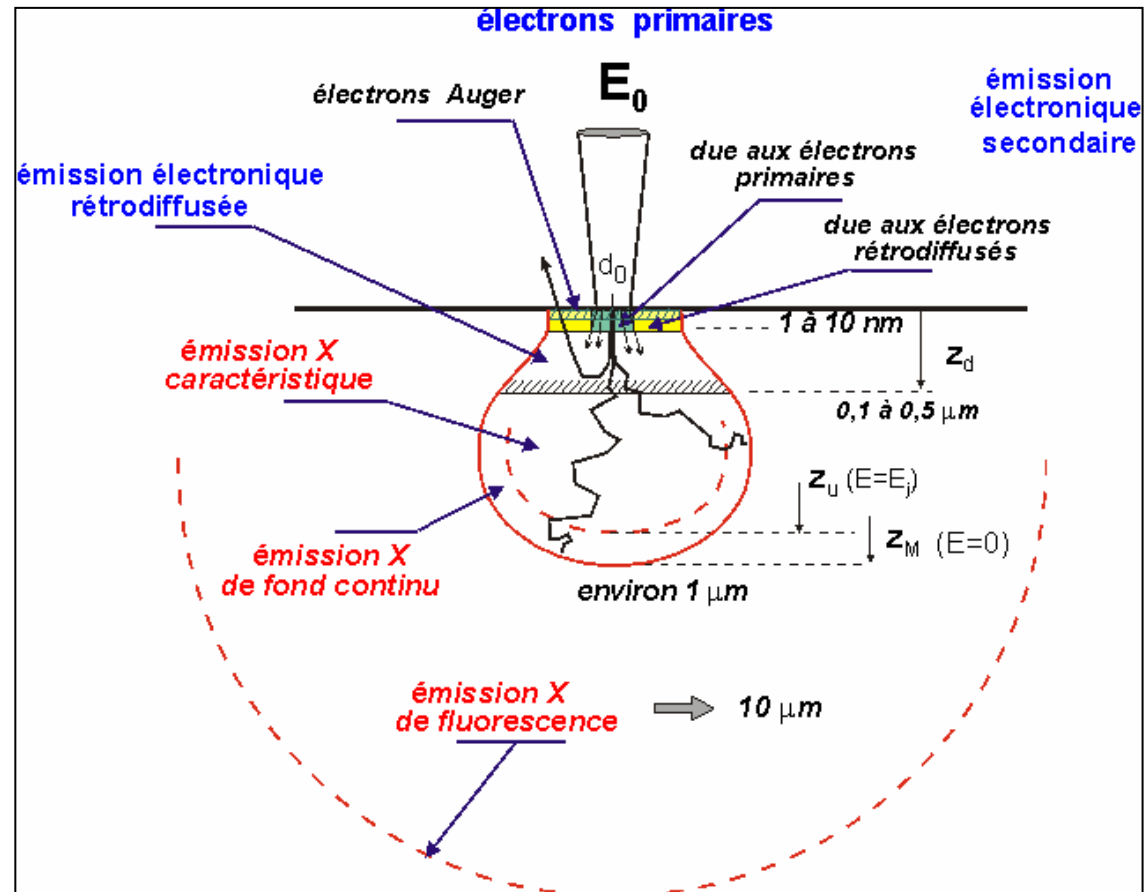
Et comment l'améliorer ?

Quelles conditions opératoires doit-on choisir pour analyser des phases de dimensions données ?

**Jusqu'où pourra-t-on aller dans l'analyse sub-micronique ?
et peut-on parler de « nanoanalyse » ?**

Il faut distinguer :

- la résolution spatiale liée à la diffusion électronique :
latéralement et en profondeur
- la résolution en émission X primaire
- la résolution en émission X secondaire de fluorescence
- l'influence du diamètre d_0 du faisceau électronique incident
- l'influence de phénomènes particuliers comme le « skirting » en pression contrôlée

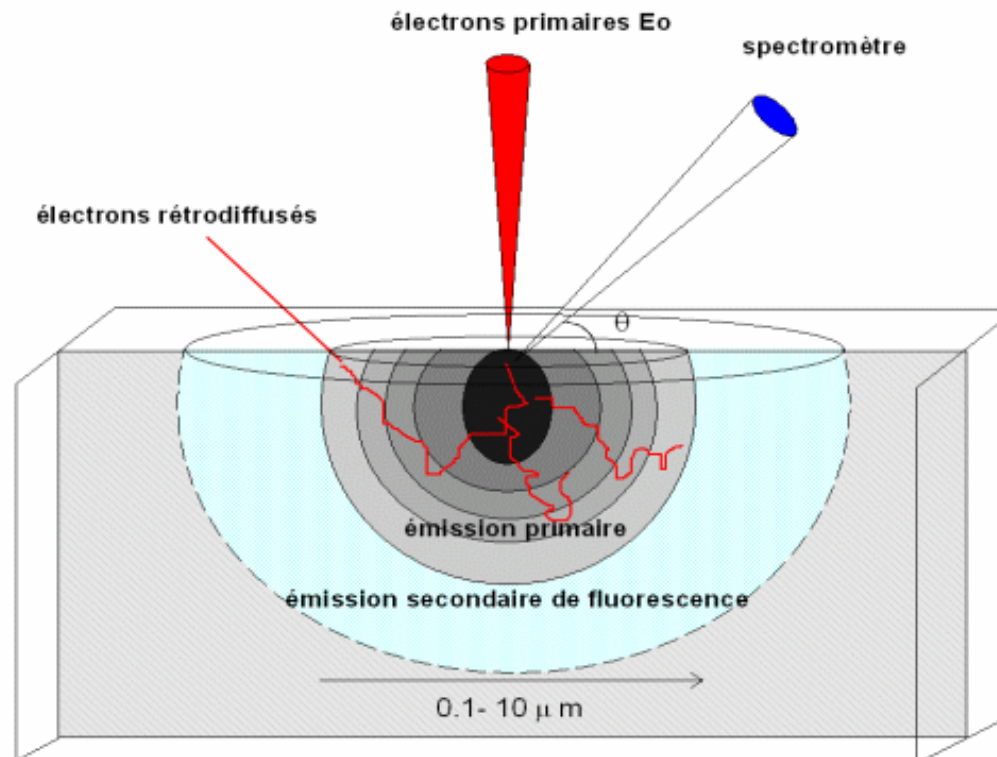


Les paramètres qui influencent directement la résolution spatiale en analyse :

- la tension d'accélération des électrons primaires
- le nombre atomique de la phase analysée
- l'énergie d'ionisation des éléments analysés (et donc la raie d'analyse)

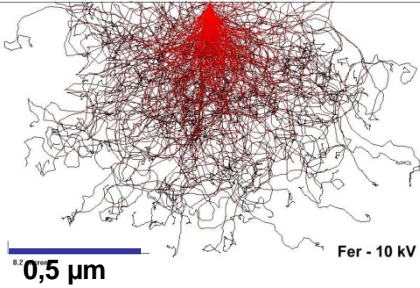
mais aussi :

- *la brillance du canon couplée à la tension d'accélération*
- *la nature et la pression du gaz en pression contrôlée*
- *l'absorption photoélectrique du rayonnement analysé dans la cible*



1 – La tension d'accélération

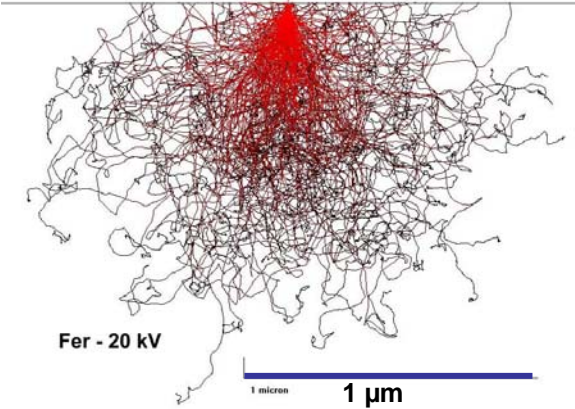
10 kV



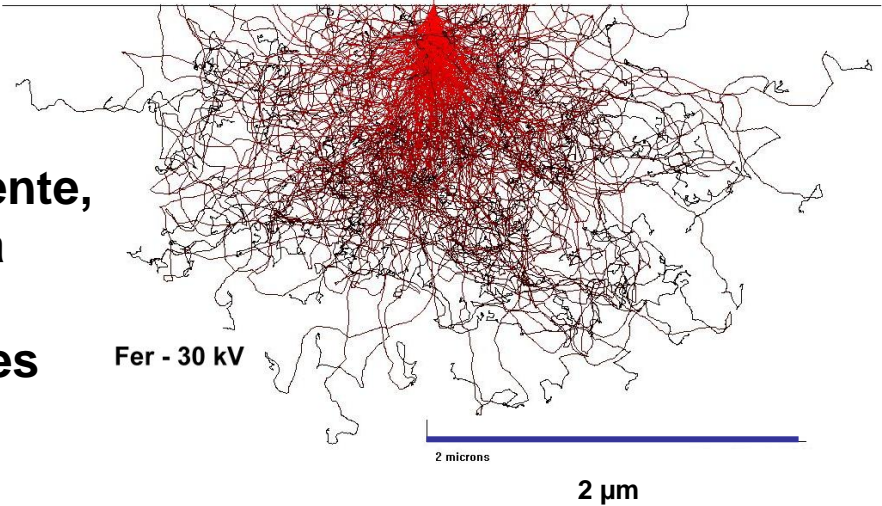
Cible de fer

Simulations de Monte Carlo
(250 trajectoires)

20 kV



30 kV



Lorsque la tension d'accélération augmente, la profondeur de pénétration ainsi que la diffusion latérale augmentent fortement mais la forme générale de l'enveloppe des trajectoires (« poire d'interactions ») ne change pas.

2 – La nature de la cible (nombre atomique Z, densité ρ)

20 kV

Fe (Z=26)

1 μm

C (Z=6)

2 μm

Ag (Z=47)

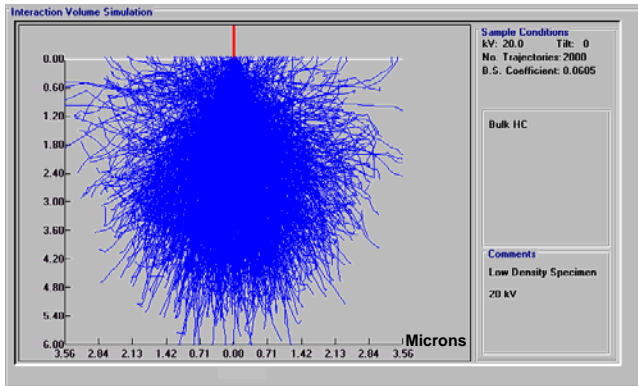
0,5 μm

U (Z=92)

0,5 μm

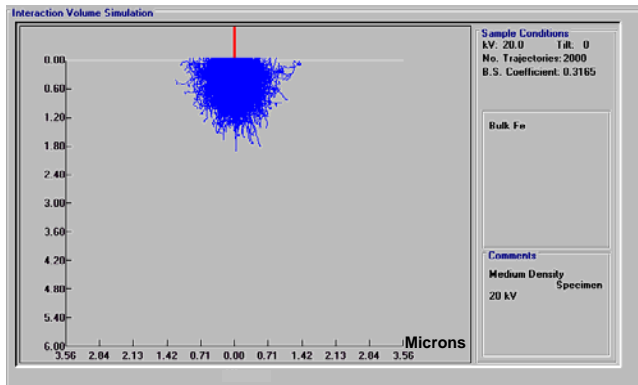
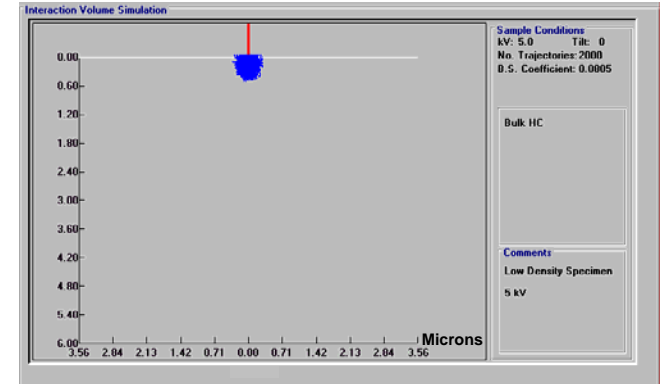
Quand Z croît :

- la pénétration et la diffusion latérale diminuent
- la forme (l'enveloppe) des trajectoires se modifie :
d'une forme de « poire » allongée (Z faible)
elle tend vers une demi-sphère (Z élevé)
- la fraction de trajectoires rétrodiffusées augmente



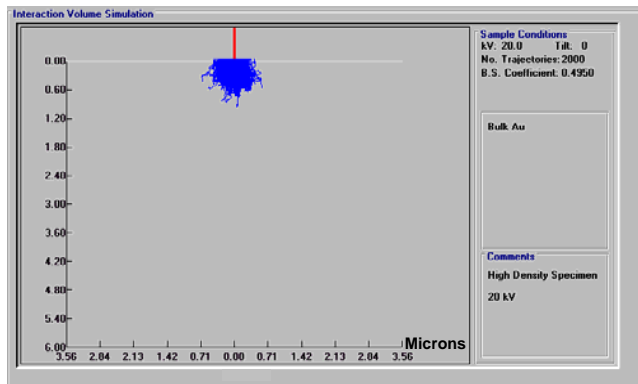
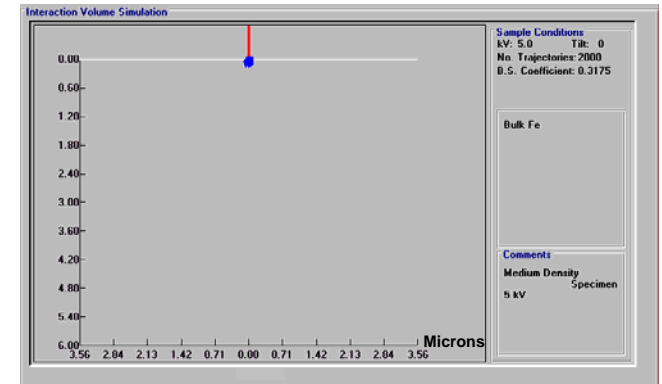
C

matériaux de faible densité



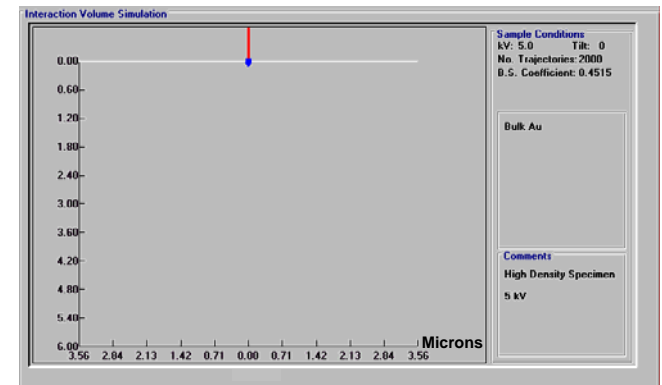
Fe

matériaux de densité moyenne



Au

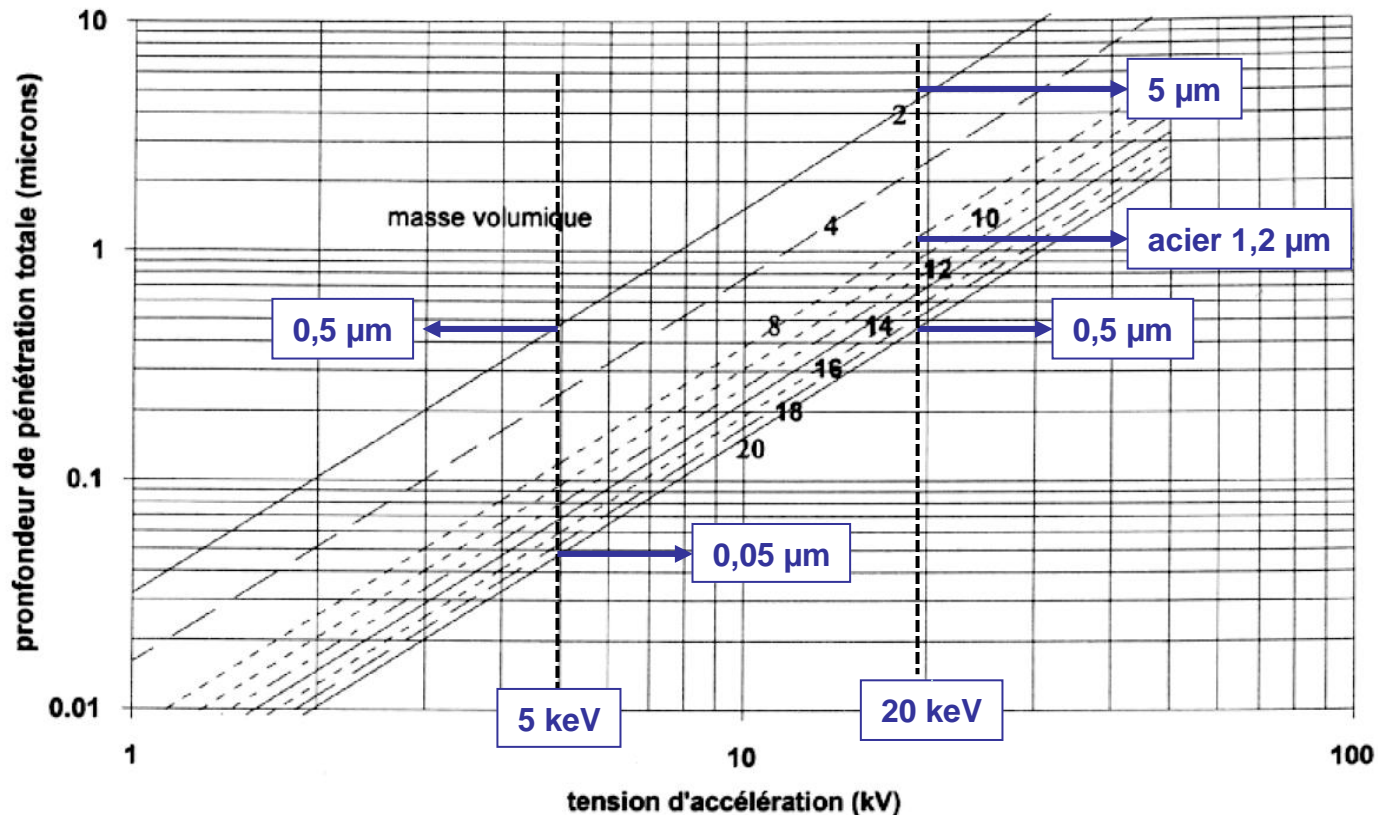
matériaux de forte densité



20 kV

(d'après un document Jeol)

5 kV



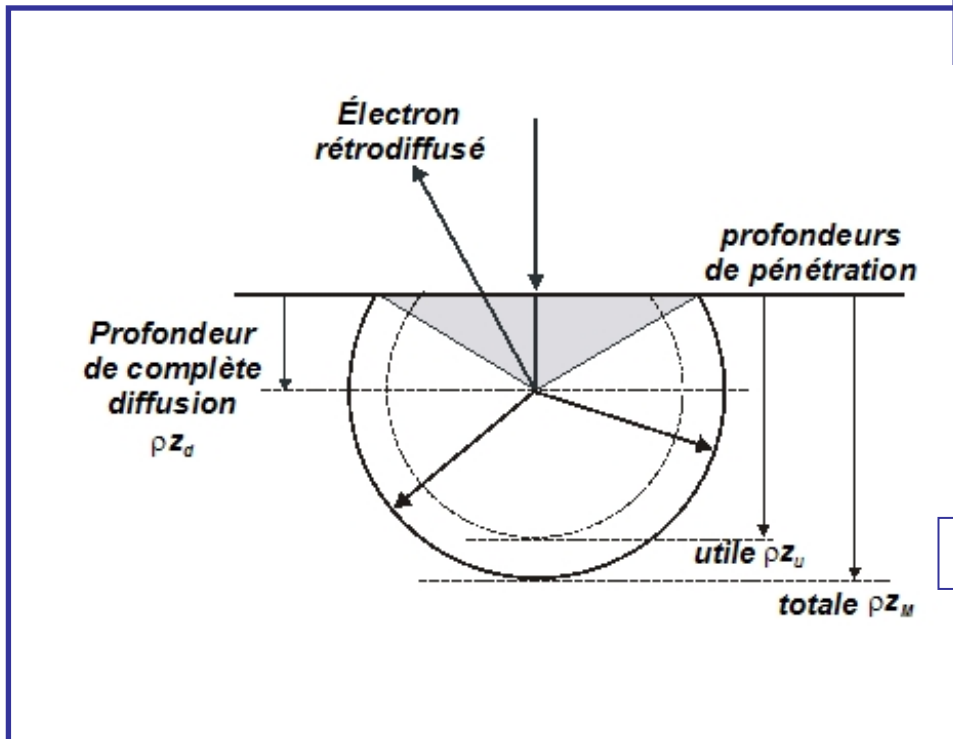
variation du volume d'interactions en fonction de la tension d'accélération pour différentes valeurs de la masse volumique

- A 20 kV, la pénétration peut varier de 5 μ m pour une cible légère (C) à 0,5 μ m pour une cible « lourde »
- A 5 kV, ces valeurs sont réduites d'un facteur 10 environ (0,5 et 0,05 μ m)

Modèle empirique de la diffusion électronique (Archard- Mulvey)

Hypothèses simplificatrices :

- les électrons ne diffusent pas jusqu'à la profondeur de complète diffusion z_d
- au delà, la diffusion devient isotrope
- $E_0 \rightarrow E_j$: profondeur de pénétration utile z_u (avec émission X caractéristique)
- $E_0 \rightarrow 0$: profondeur de pénétration totale z_M



Profondeur de complète pénétration

$$z_M = 0,064 \frac{1}{\rho} E_0^{1,68} \quad (\text{Anderson})$$

Profondeur de pénétration utile

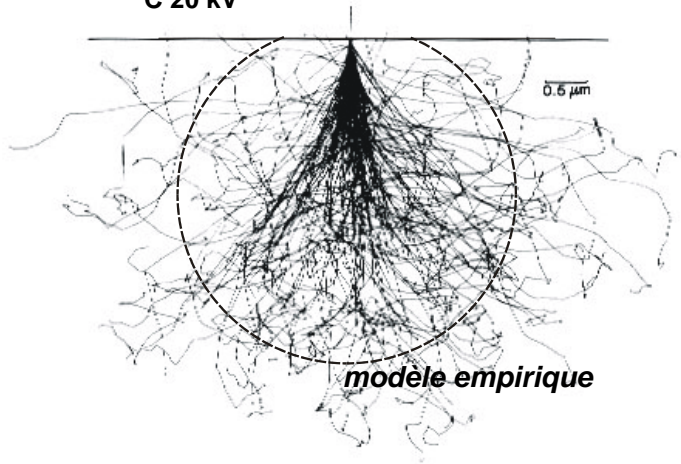
$$z_U = 0,064 \frac{1}{\rho} [E_0^{1,68} - E_j^{1,68}]$$

Profondeur de complète diffusion

$$z_d = 0,5 z_M \exp \left[-\frac{z^{1,25}}{140} \right] \quad (\text{J. Ruste})$$

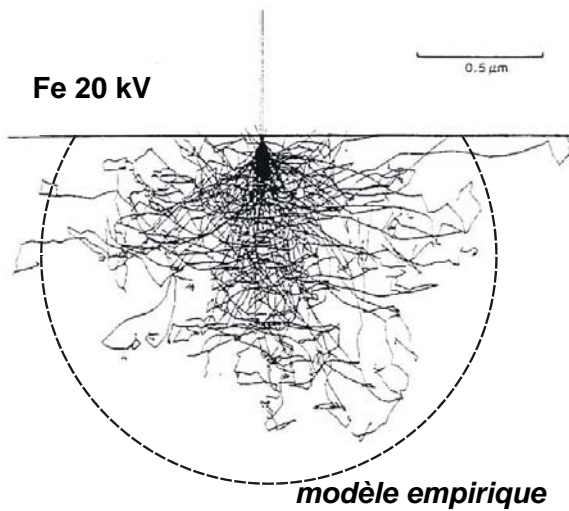
ρ en g/cm^3 , z en μm , E_0 en keV

C 20 kV

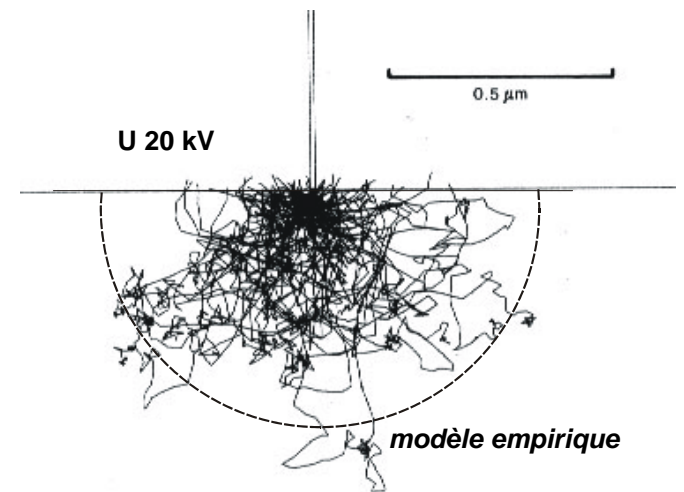


Comparaison entre les simulations de Monte Carlo et le modèle empirique E=20 kV

Fe 20 kV

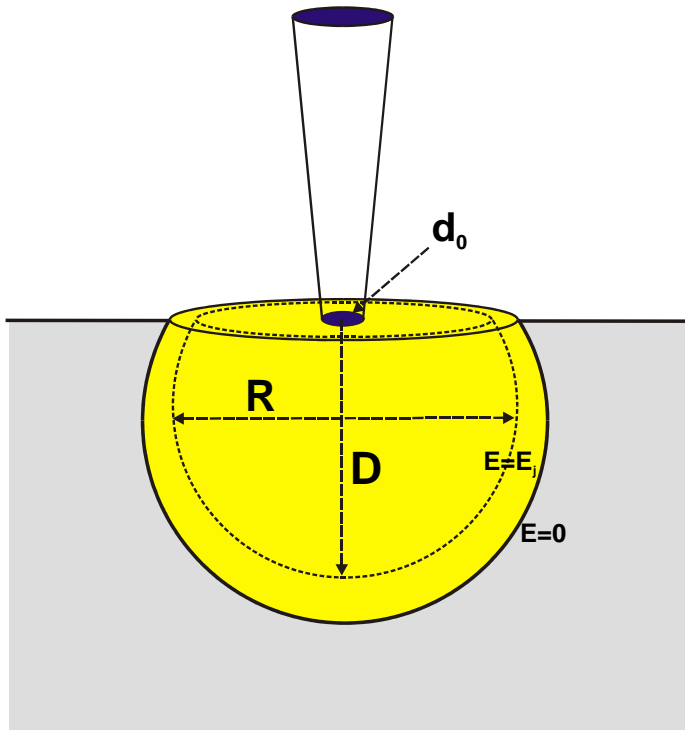


U 20 kV



3 - Dimension finale de la zone d'analyse

Si le diamètre d_0 de la sonde électronique n'est pas négligeable vis-à-vis de la diffusion électronique, il faut en tenir compte



Résolution spatiale en profondeur :

$$R_z = D$$

D (pénétration utile $\Leftrightarrow E \geq E_j$)

$$R_z = z_U = 0,064 \frac{1}{\rho} [E_0^{1,68} - E_j^{1,68}]$$

Résolution spatiale latérale :

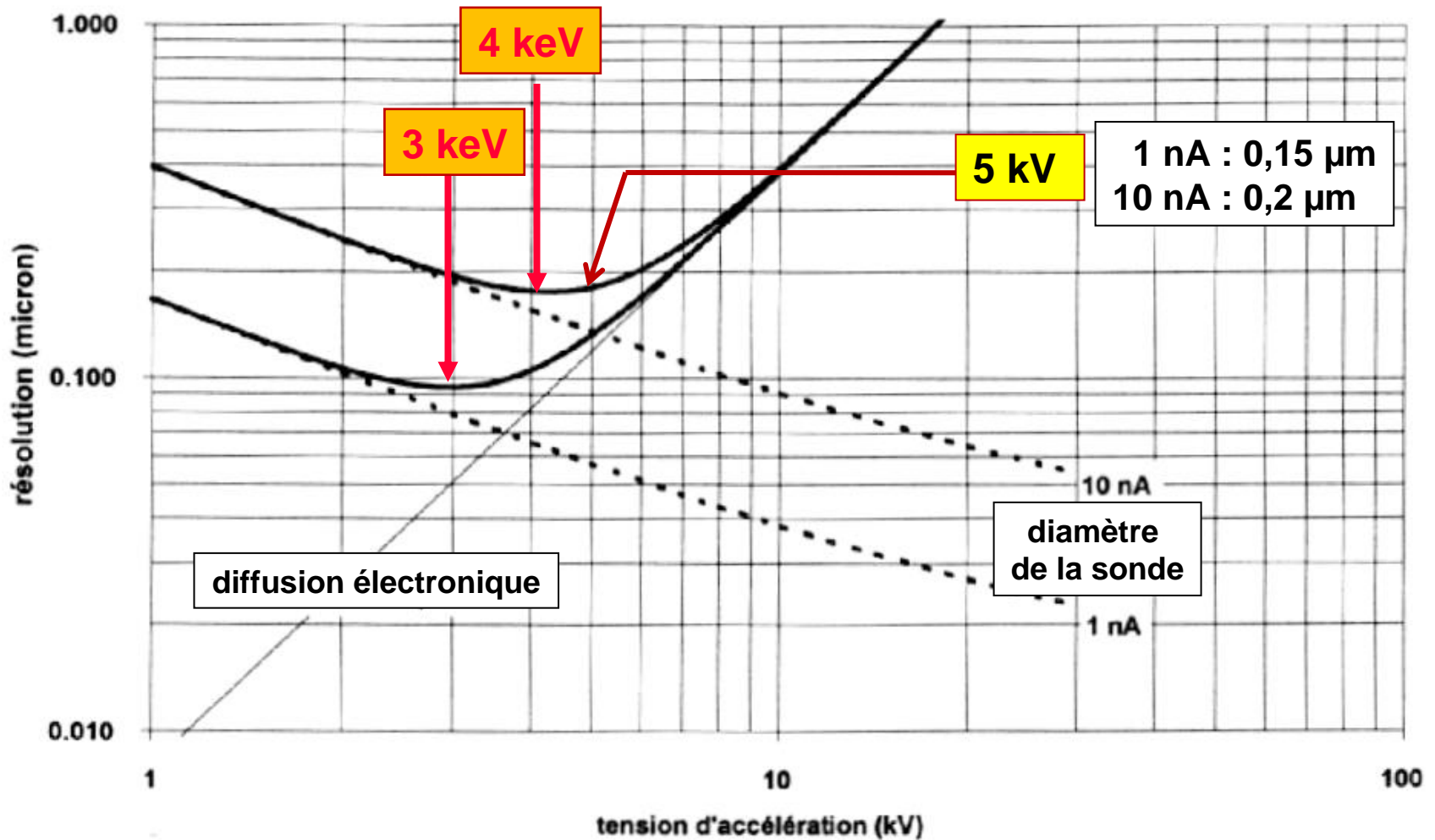
$$R_{xy} = \sqrt{R^2 + d_0^2}$$

Élargissement latéral dû à la diffusion électronique

diamètre de la sonde électronique

$$R_{xy} = \sqrt{d_0^2 + 4(z_u - z_d)^2} \quad \text{avec} \quad z_d = 0,5 z_M \exp\left[-\frac{z^{1,25}}{140}\right]$$

ρ en g/cm^3 , z en μm , E_0 en keV



Calcul de la variation de la dimension latérale du volume analysé dans un acier en fonction de la tension d'accélération, pour différentes valeurs du courant électronique. La taille de sonde est calculée pour un canon à pointe LaB6 et pour une colonne de SX100.

On constate qu'entre 1 et 10 nA, et pour une tension entre 3 et 5 kV, le diamètre analysé serait compris entre 0,1 et 0,2 μm (*calculs théoriques !*).

Le diamètre d_0 du faisceau électronique (« sonde ») dépend à la fois de l'intensité du faisceau électronique mais aussi de la tension d'accélération par le biais de la brillance du canon électronique

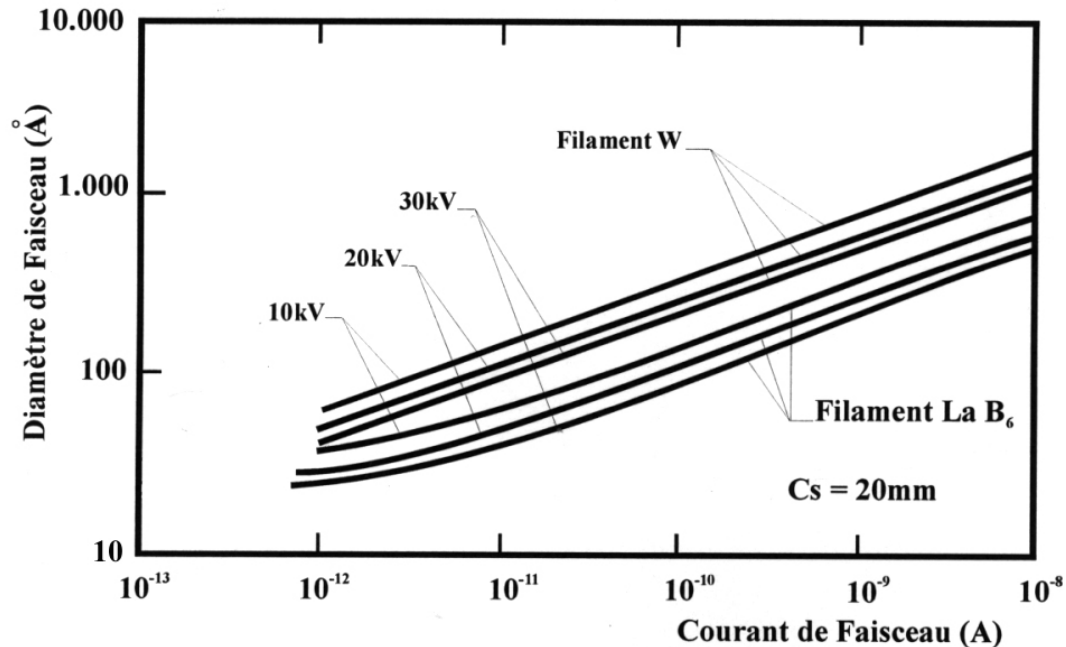
$$d_0^2 = \frac{4I_0}{\pi^2 \alpha_0^2 B}$$

Intensité du faisceau électronique (pointing to I_0)
brillance du canon (pointing to B)

$$B = A \frac{eV}{\pi k} T \exp\left[-\frac{\Phi - \Delta\phi}{kT}\right]$$

émission thermoélectronique

1 – Pour un type de canon, la brillance augmente en particulier avec la tension d'accélération



2 – La brillance varie très fortement selon la nature du canon :

Brillance typique (en $\text{A.sr}^{-1}.\text{cm}^{-2}$)

canon à filament W : 10^5

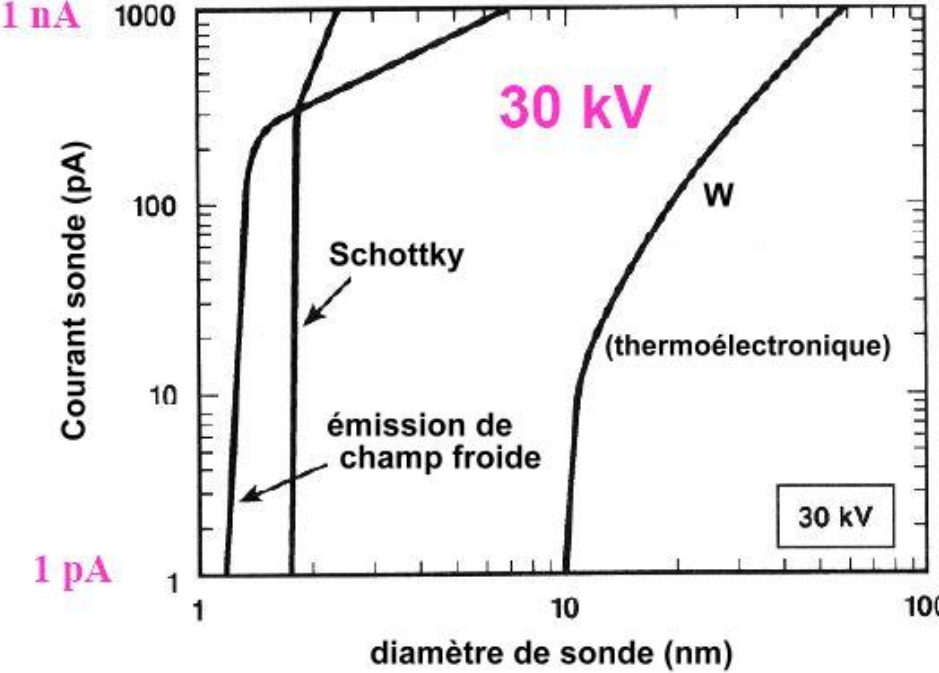
canon à pointe LaB6 : 10^6

canon à émission Schottky : 10^8

canon à émission de champ : $>10^9$

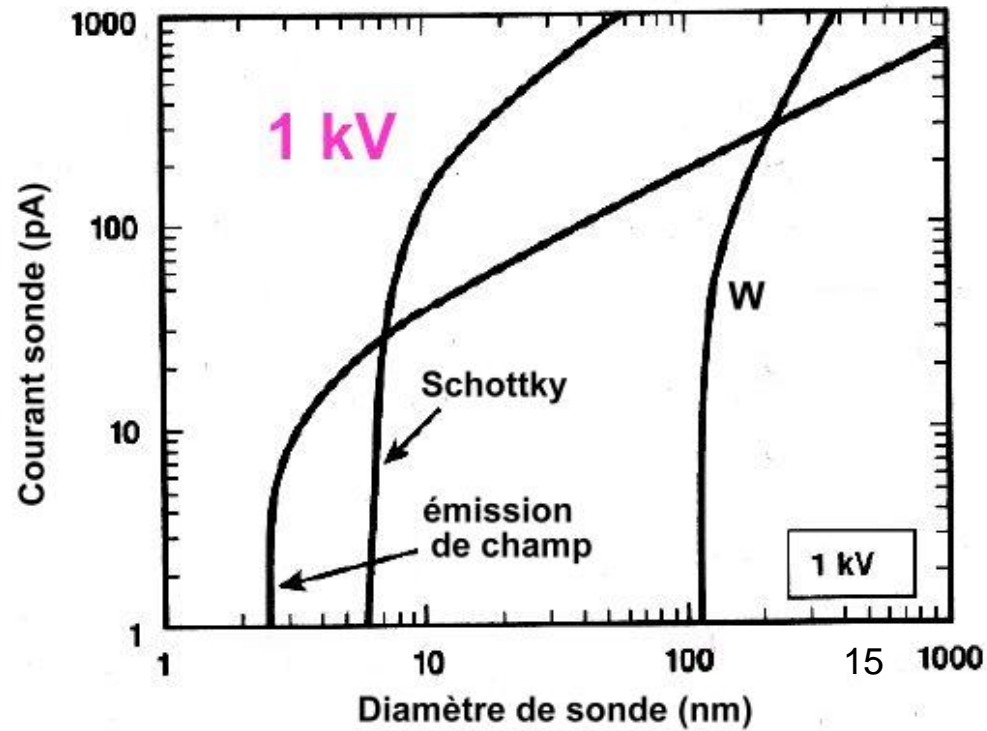
} *émission
thermoélectronique*

3 – Seuls les canons à émission Schottky peuvent concilier une forte émission électronique et un petit diamètre de sonde à faible tension *comme le montrent les courbes suivantes...*



1 – Lorsque le courant augmente, le diamètre de la sonde croît rapidement en émission thermoélectronique W mais peu en Schottky et en FEG (sauf si on demande à ce dernier de fortes intensités : l'influence des aberrations du canon devient prépondérante)

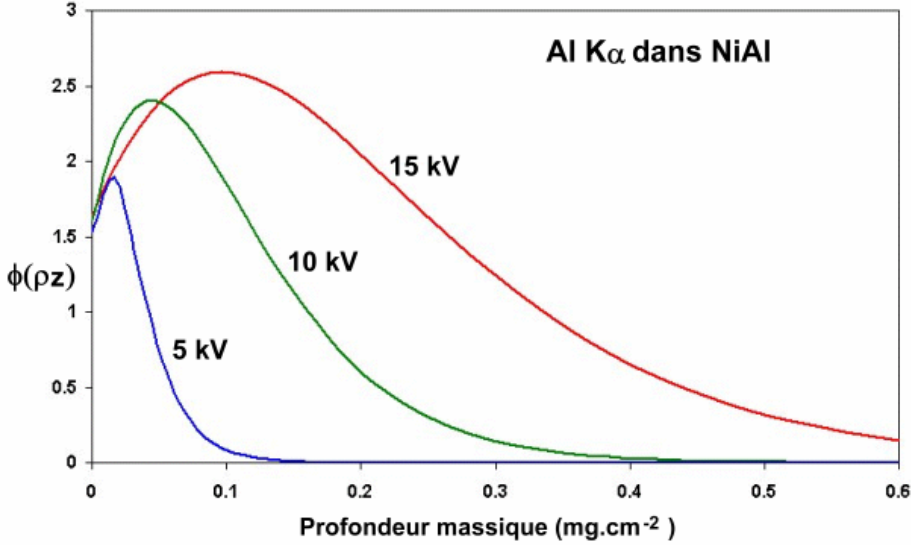
2 – A basse tension, le canon W devient extrêmement médiocre alors que les canons FEG et à émission Schottky restent à un niveau acceptable...



- 3 configurations :
- Filament de W + lentille conique : Cs = 20 mm, Cc = 10 mm
 - Cathode Schottky + lentille Snorkel : Cs = 3,2 mm, Cc = 2,7 mm
 - Cathode froide + lentille à immersion : Cs = 2 mm, Cc = 1,8 mm
- Méthode Kenray et Cliff (1984)

4 - La raie d'émission X (énergie d'ionisation)

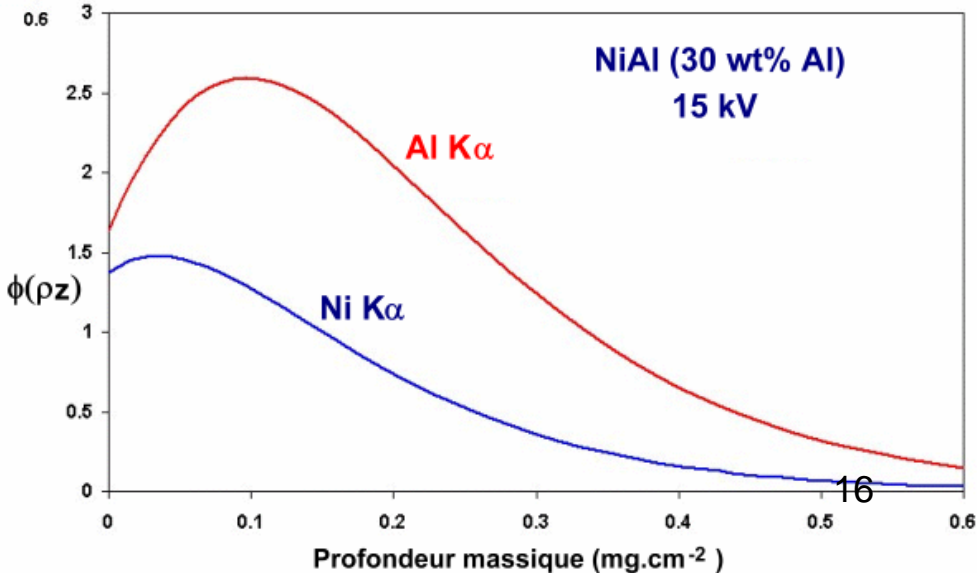
Pour qu'il y ait émission X, il faut que l'énergie des électrons primaires soit supérieure à l'énergie d'ionisation de l'élément analysé
Il est même nécessaire qu'elle soit au moins 2 fois cette énergie !



La profondeur de l'émission X engendrée croît rapidement avec l'énergie primaire

A énergie égale, la profondeur d'émission X engendrée est d'autant plus importante que l'énergie d'ionisation est faible

- Al : E κ =1,56 keV (U=9,6)
- Ni : E κ =8,33 keV (U=1,8)

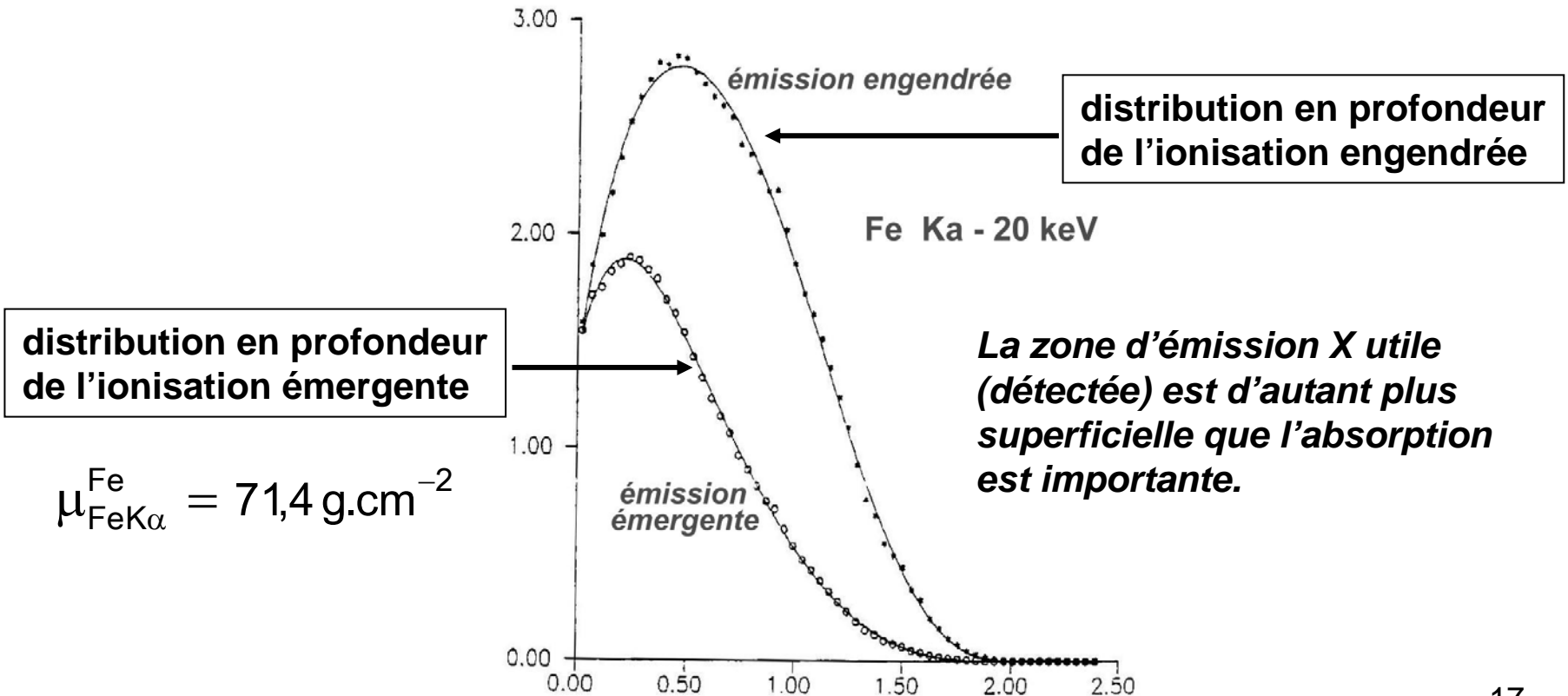


5 - L'absorption photoélectrique de la raie d'émission X

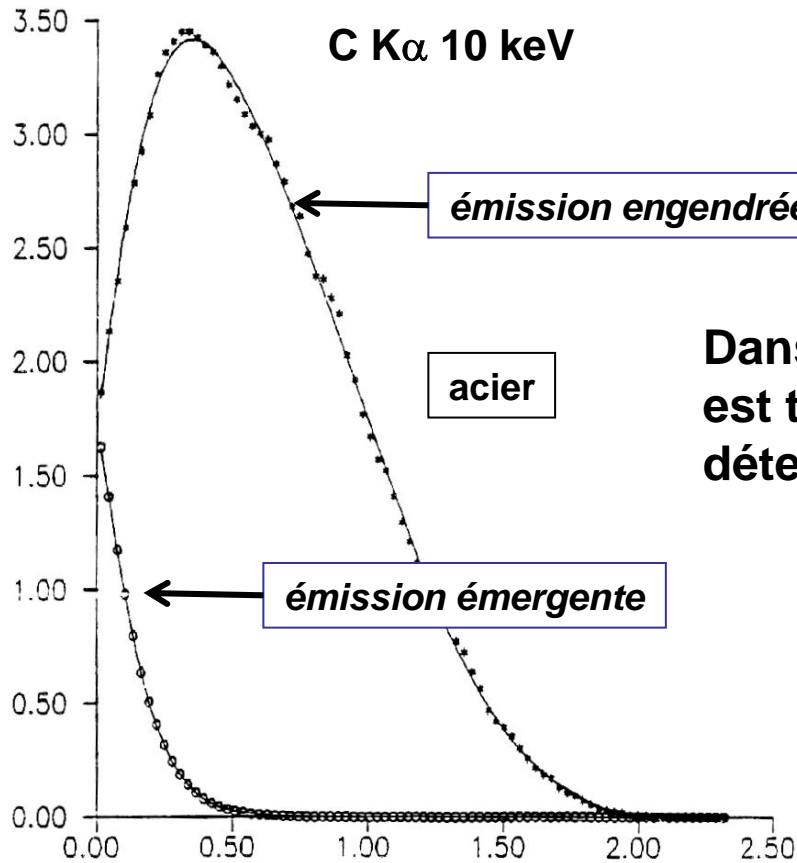
Autre facteur qui influence la résolution spatiale : l'absorption des rayons X

$$I_{\text{emergente}} = I_{\text{engendrée}} f(\chi) \quad f(\chi) : \text{facteur d'absorption} < 1$$

Lorsque la tension augmente, la profondeur de pénétration augmente et donc la profondeur d'émission X et par conséquence l'absorption aussi !



$$\mu_{\text{FeK}\alpha}^{\text{Fe}} = 71,4 \text{ g.cm}^{-2}$$



Dans une cible où le coefficient d'absorption est très élevé, la profondeur d'émission détectée devient très faible.



Attention à l'influence de la surface et de sa pollution (oxydation, contamination...)

$$\mu_{\alpha\alpha}^{\text{Fe}} = 13000 \text{ g.cm}^{-2}$$

! Les effets d'absorption vont agir sur la profondeur d'analyse mais pas sur la résolution latérale !

Pour estimer cette profondeur d'analyse, on peut connaissant le coefficient moyen d'absorption μ de la raie analysée, calculé l'atténuation en fonction de la profondeur par la loi classique d'atténuation :

$$I = I_0 \exp\left(-\frac{\mu}{\sin\theta} \rho z\right) = I_0 \exp(-\chi \rho z)$$

χ : facteur d'absorption

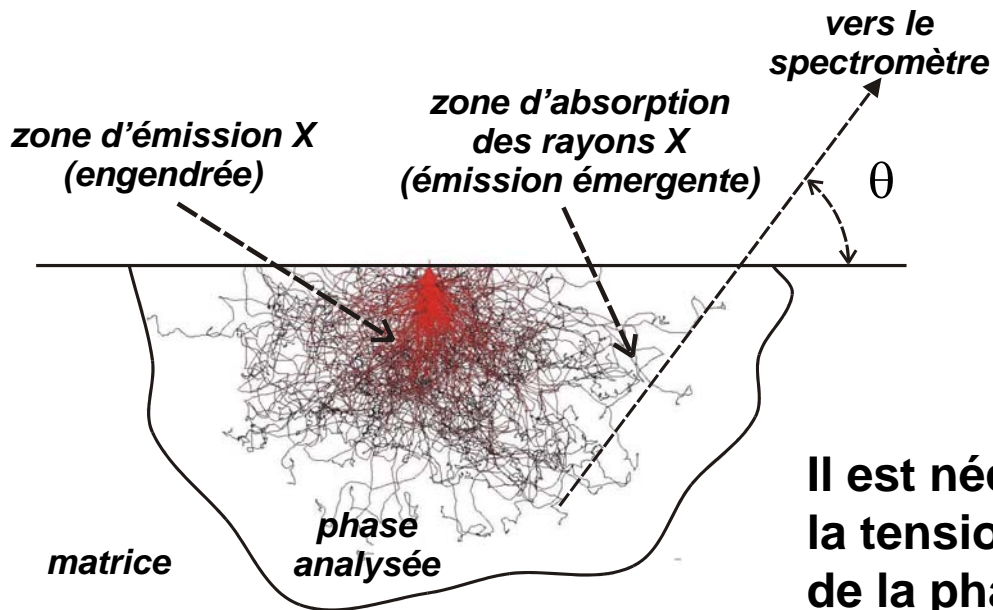
$$\chi = \mu / \sin\theta = \mu \operatorname{cosec}\theta$$

Mais pour le calcul correctif final, tous les éléments étant pris en compte, ce qui importera en fin de compte, c'est la profondeur maximale d'émission donc relative à la raie la moins absorbée...

6 - Conséquences pratiques

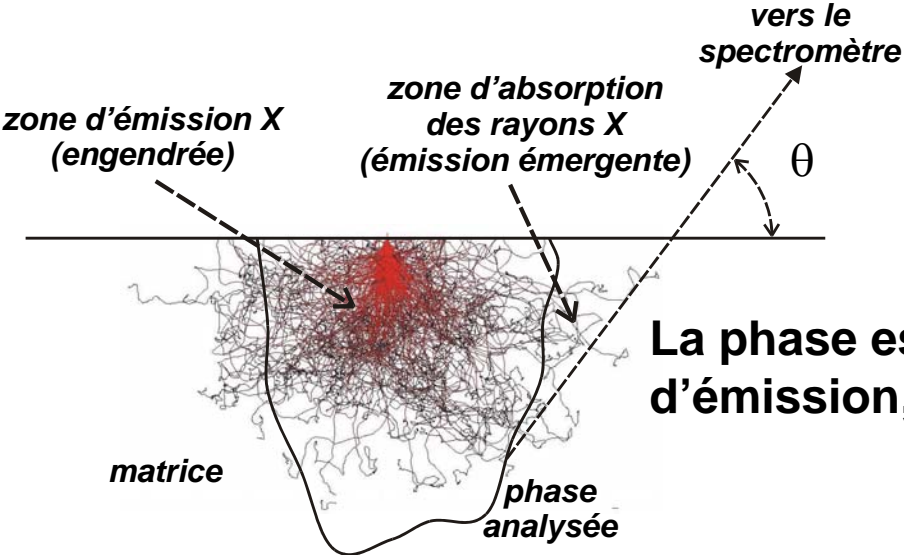
L'application des calculs de correction suppose que l'échantillon soit parfaitement homogène dans la zone qui participe à l'émission X engendrée mais aussi dans celle que traversent les rayons X avant d'émerger.

Pour qu'une analyse soit correcte, il faut que la totalité du volume d'émission X soit incluse dans la phase analysée, ainsi que la zone d'absorption des rayons X qui émergent vers le spectromètre.

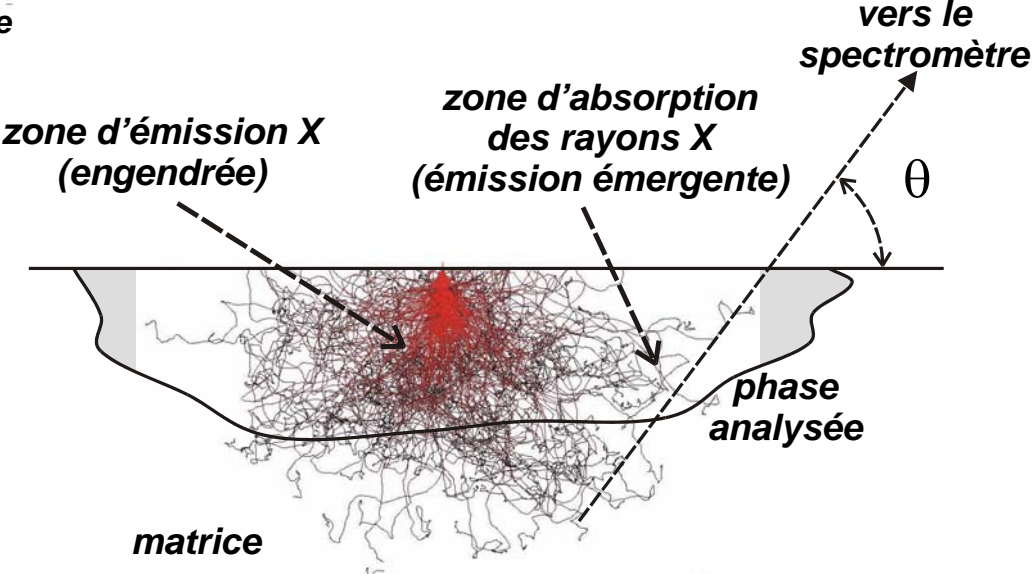


Il est nécessaire d'adapter (si possible) la tension d'accélération aux dimensions de la phase à analyser.

Exemples d'impossibilité d'analyse (correcte !)



La phase est nettement plus petite que le volume d'émission, la matrice participera à l'émission totale.

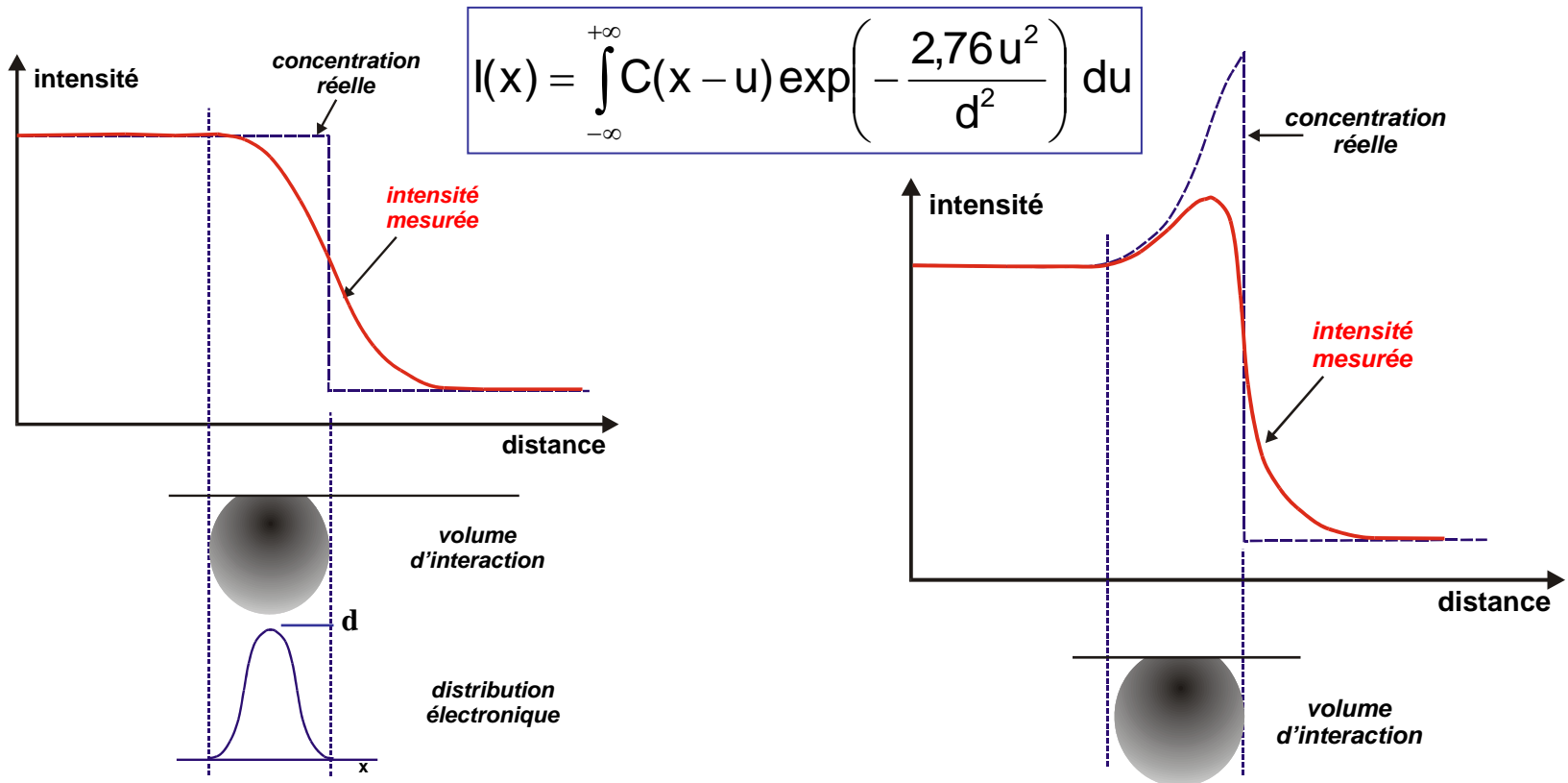


La phase semble plus grande que le volume d'émission, mais son épaisseur n'est pas suffisante : là aussi, la matrice participera à l'émission totale.

Conséquence : influence de la résolution spatiale sur l'analyse de limite de phases

En première approximation, on peut considérer que la densité électronique suit une distribution gaussienne.

Le profil mesuré $I(x)$ au voisinage d'une limite de phase est le produit de convolution de la courbe réelle de concentration $C(x)$ par la distribution gaussienne de la « poire »...

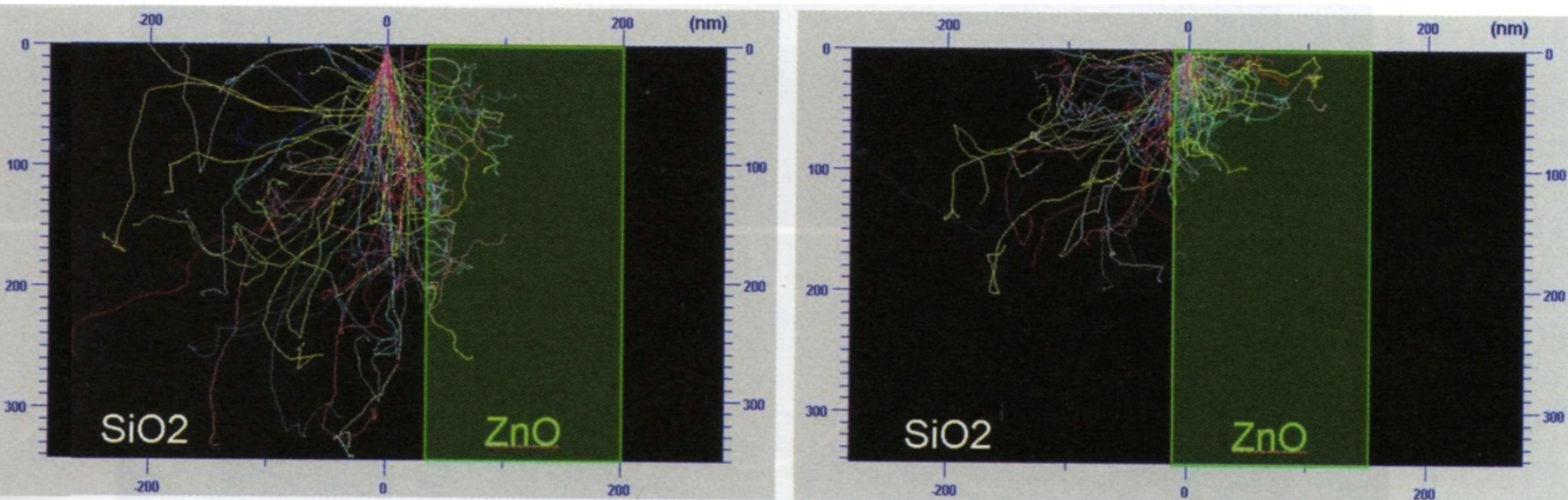


Il sera très difficile de mesurer avec précision la teneur réelle en limite de phase...

Le modèle précédent suppose que les dimensions de la « poire » ne changent pas d'une hase à l'autre.

La réalité est beaucoup plus complexe, surtout si les deux phases ont des nombres atomiques très différents :

Simulation de Monte Carlo des trajectoires électroniques au niveau d'une interface $\text{SiO}_2\text{-ZnO}$



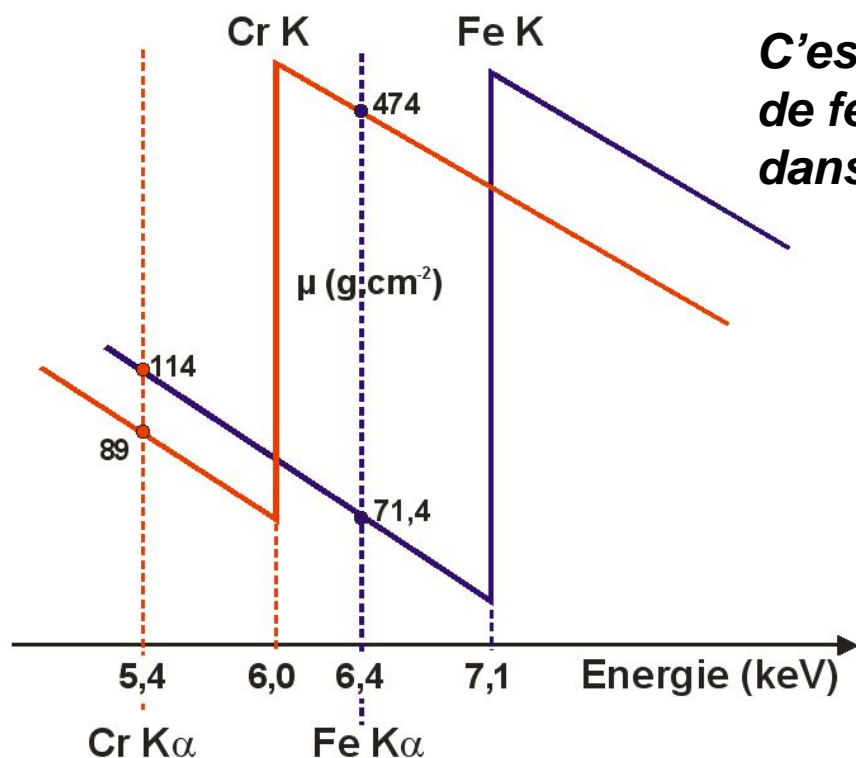
(documents J.L. Pouchou)

Autre source d'erreur : les émissions X secondaires de fluorescence

Dans un échantillon, si un élément B possède un rayonnement caractéristique dont l'énergie est légèrement supérieure à l'énergie d'ionisation de l'élément analysé, il y aura

1 – absorption photoélectrique de B par A

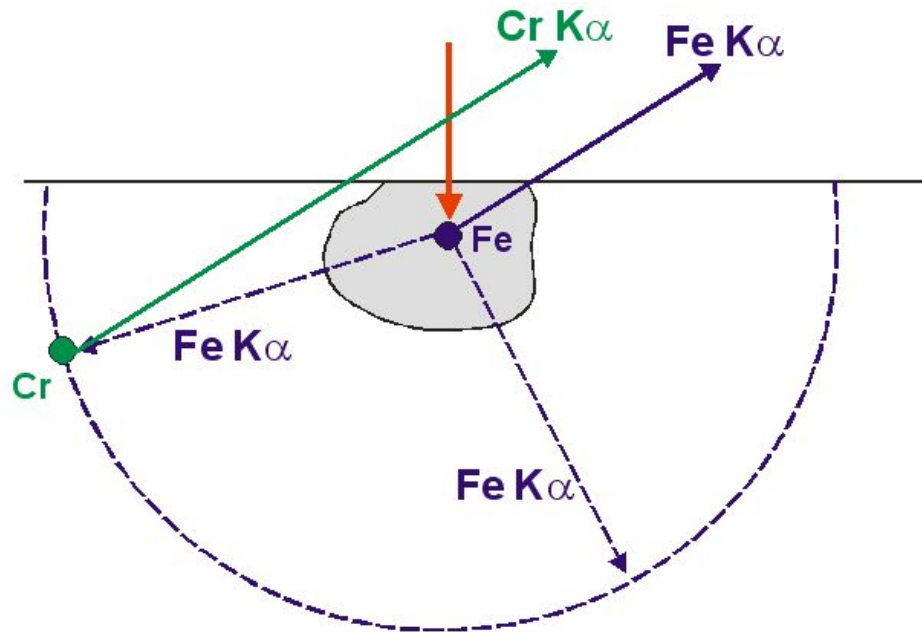
2 – conséquence : émission X caractéristique supplémentaire de A



C'est par exemple le cas du Cr en présence de fer (ou d'un élément Z en présence de Z+2 dans le domaine des éléments de transition, ou de Z et Z+1 dans le domaine des éléments légers)

Conséquence pratique sur le plan analyse :

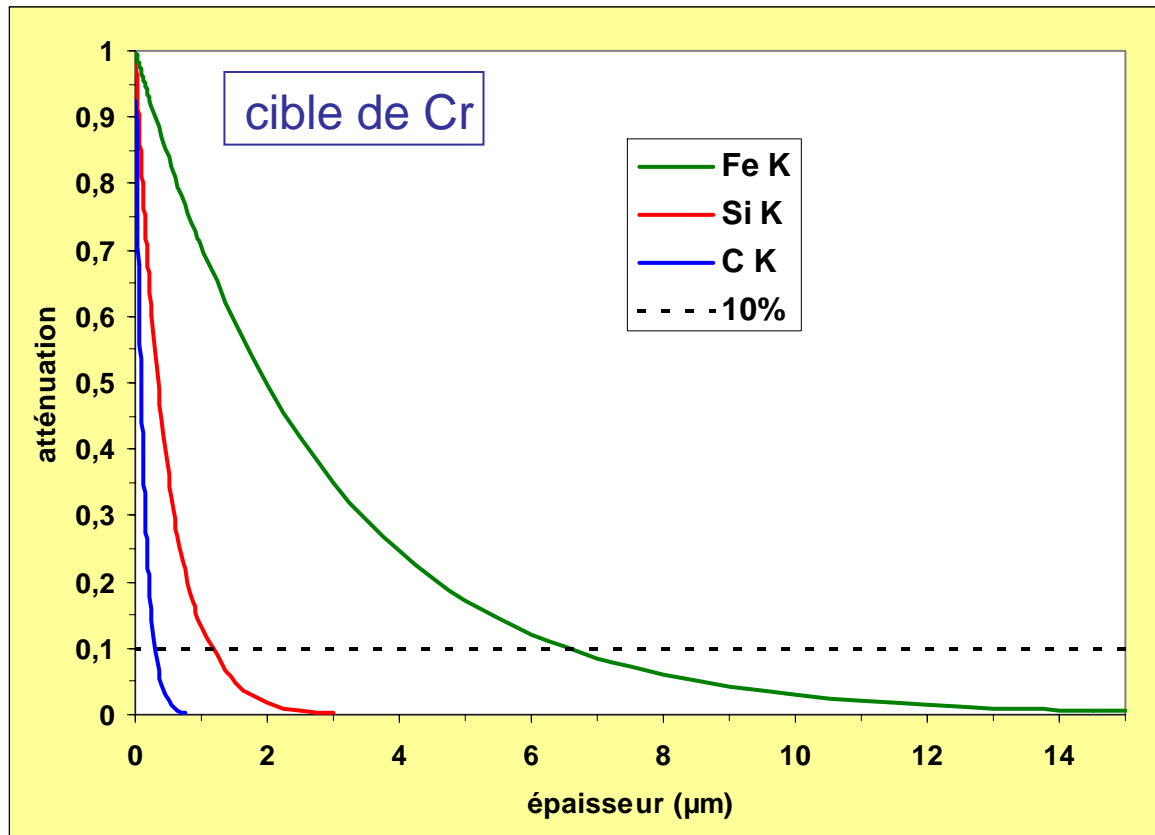
Dans la zone analysée, un élément peut faire fluorescer un autre élément, non présent dans cette zone mais qui, de ce fait, apparaîtra dans le spectre, d'où erreur !



Question :

jusqu'à quelle distance cette fluorescence secondaire peut se produire ?

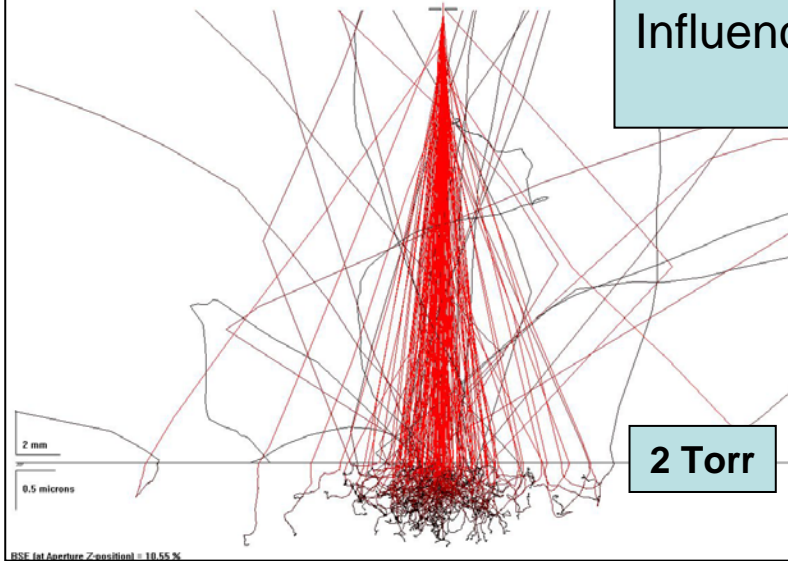
Courbes d'atténuation des rayonnements du Fe K, Si K et C K dans une cible de Cr



- Pour la raie du carbone, très absorbée, l'atténuation est totale à moins d'un micron
- Pour la raie du silicium, à 1 µm il en subsiste encore 10%
- Pour la raie du fer (beaucoup moins absorbée mais qui est responsable de la forte fluorescence du Cr dans les aciers), il en subsiste encore 10% à 7 µm et elle peut encore exciter à plus de 10 µm...

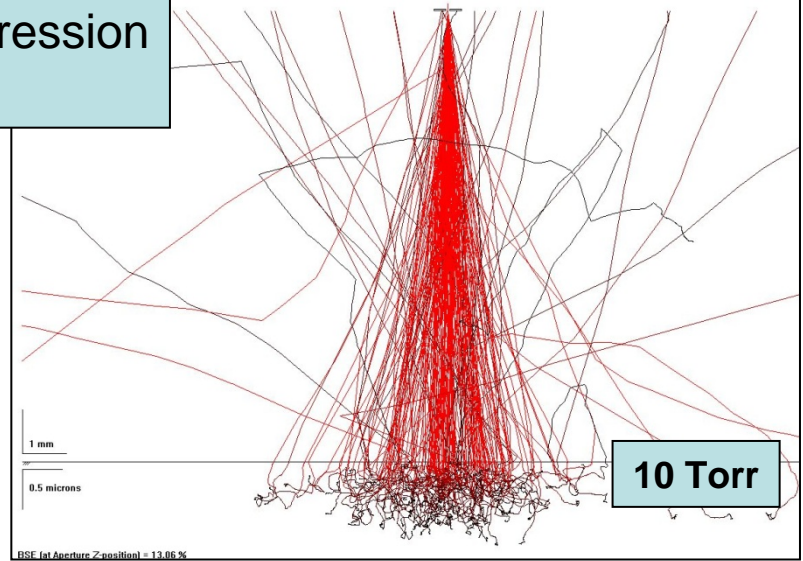
Autre cause pouvant influencer la résolution spatiale : le skirting en pression contrôllée

Eo(kV)-10; Gas-Air; P(Torr)-2; L(mm)-20; Traj-N



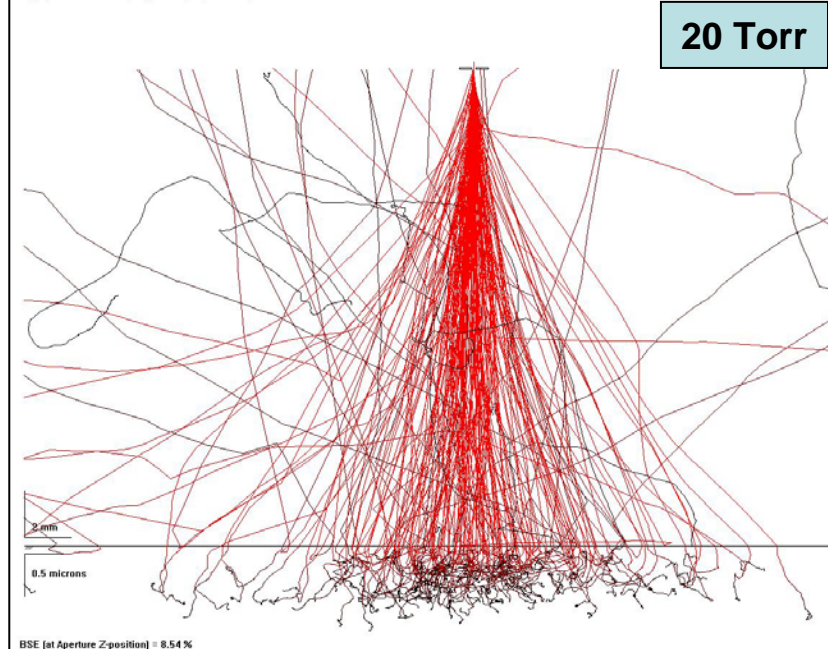
BSE (at Aperture Z-position) = 10.55 %

Influence de la pression
du gaz



BSE (at Aperture Z-position) = 13.06 %

Eo(kV)-10; Gas-Air; P(Torr)-20; L(mm)-20; Traj-N



BSE (at Aperture Z-position) = 8.54 %

**Cible d'aluminium
10 kV
air
distance de travail :
20 mm**

***Sans influence dans
le cas d'échantillons
homogènes, elle est
particulièrement
dangereusement pour
des échantillons multi-
phasés...***

Comment améliorer la résolution spatiale ?

Les possibilités d'analyse sub-micronique ou de nanoanalyse

réduire la diffusion des électrons

Echantillon massif

↓
Diminuer la tension
d'accélération

Condition essentielle :
disposer d'un canon Schottky

Echantillon mince
répliques d'extraction

↓
- STEM
- MEB

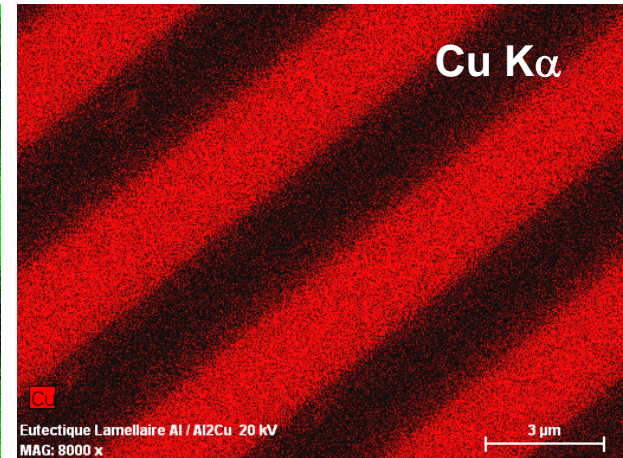
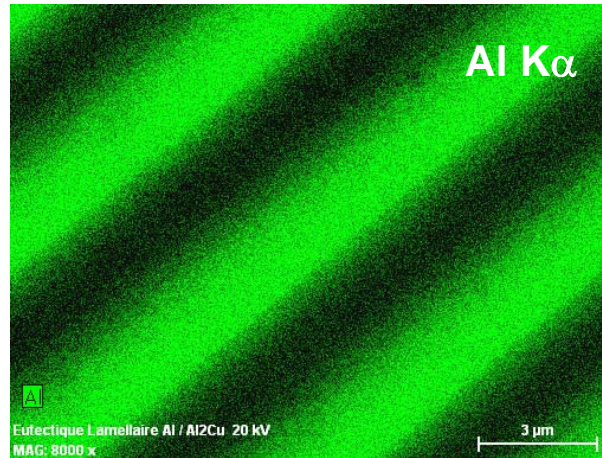
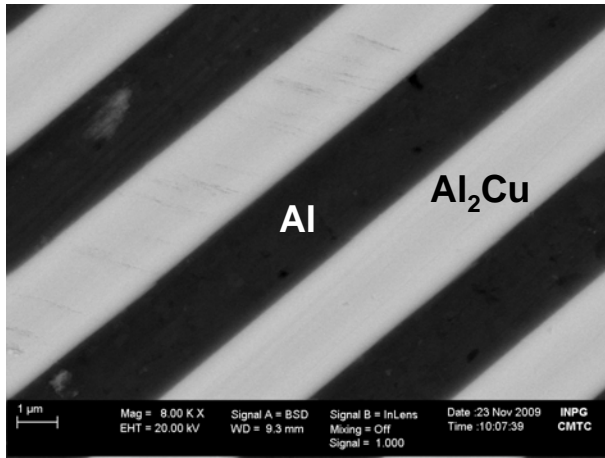
I - Microanalyse
MEB-FEG + EDS
Microsonde Schottky+WDS

Avec des énergies primaires inférieures à 5 kV, on peut espérer des résolutions spatiales en analyse inférieures à 0,1 μm (100 nm)

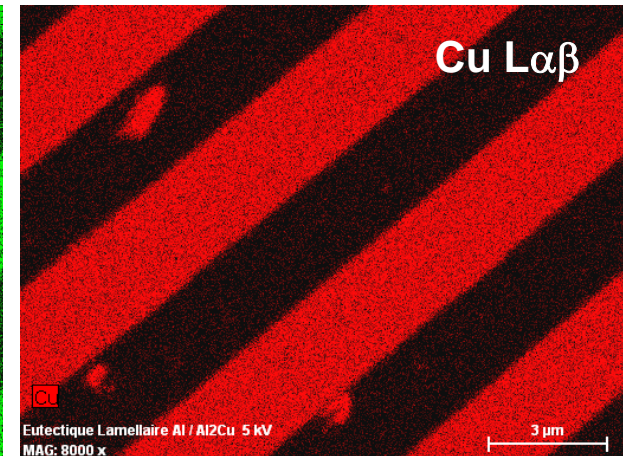
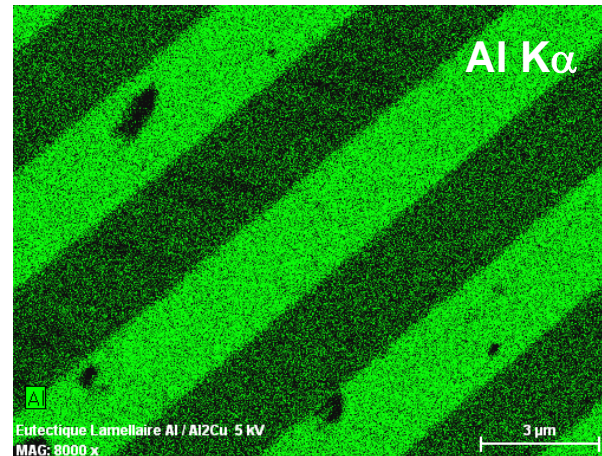
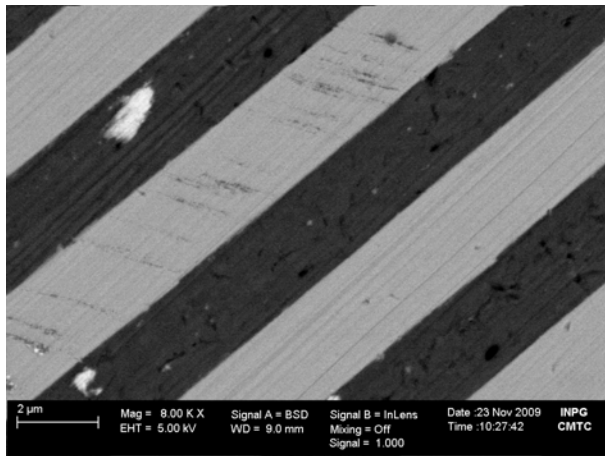
Exemple de cartographie X en MEB-FEG-EDS à basse tension

Eutectique lamellaire Al / Al₂Cu - Cartographies X à 20kV et 5kV

20kV

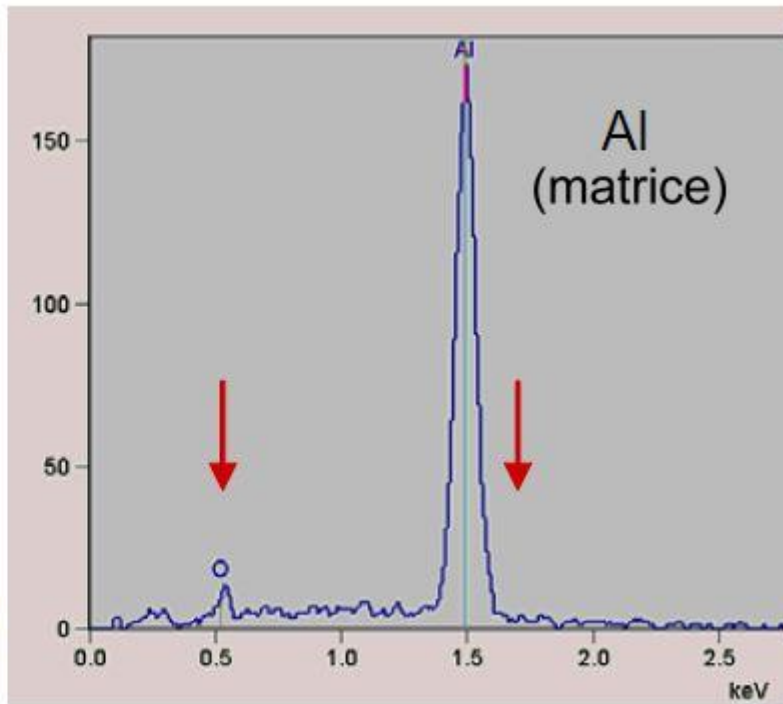
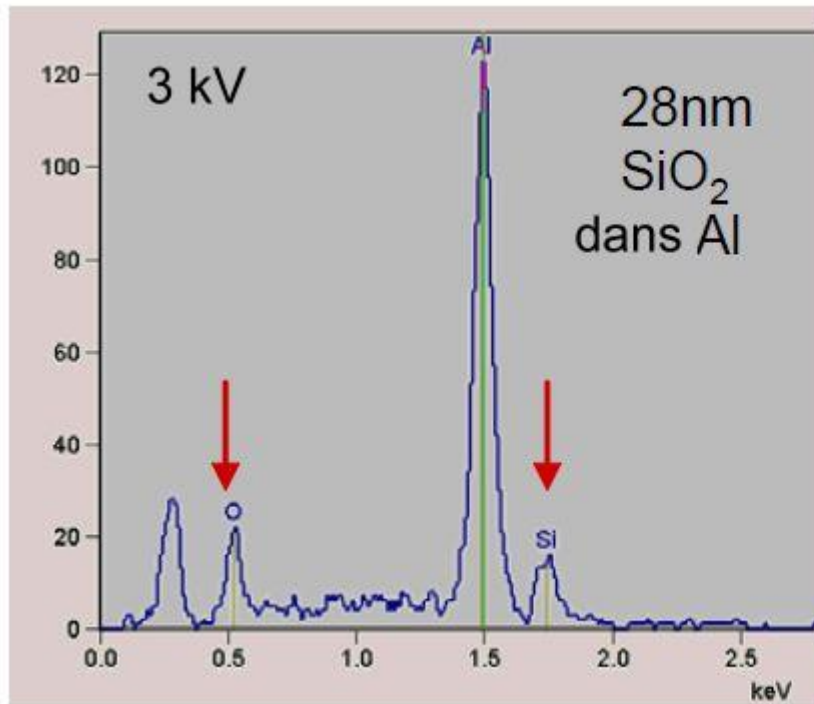


5kV



Zeiss Ultra55 + SDD

(Documents CMTC – Grenoble)



Possibilité d'analyse (qualitative) de petites particules à faible tension :
analyse de particules de SiO₂ dans une matrice d'Al

- diamètre des particules : 28 ± 1 nm
- tension d'accélération 3 kV
- temps d'acquisition : 5 sec

(Hitachi S5000SDX FESEM + EDS Thermo Noran)

Présenté par E. D. Boyes à EMAS 2009 (Pologne)

Exemples de cartographie X haute résolution (Microsonde Jeol HyperProbe JXA 8530F avec un canon Schottky)

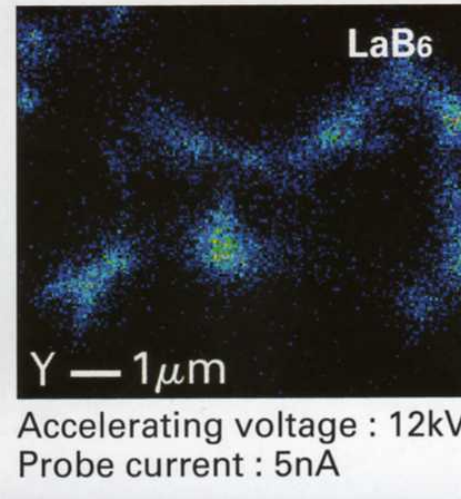
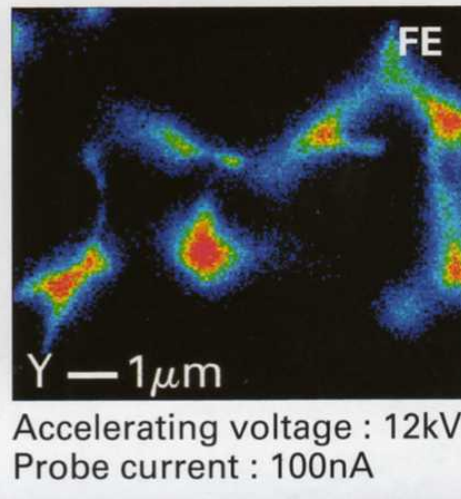
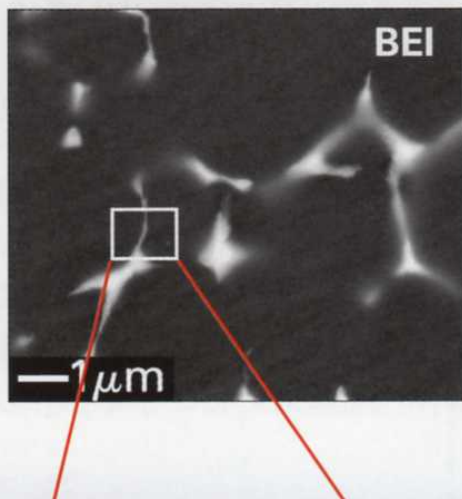


Image X de l'yttrium dans un nitrure d'Al

Image X de l'Ag dans du Pb

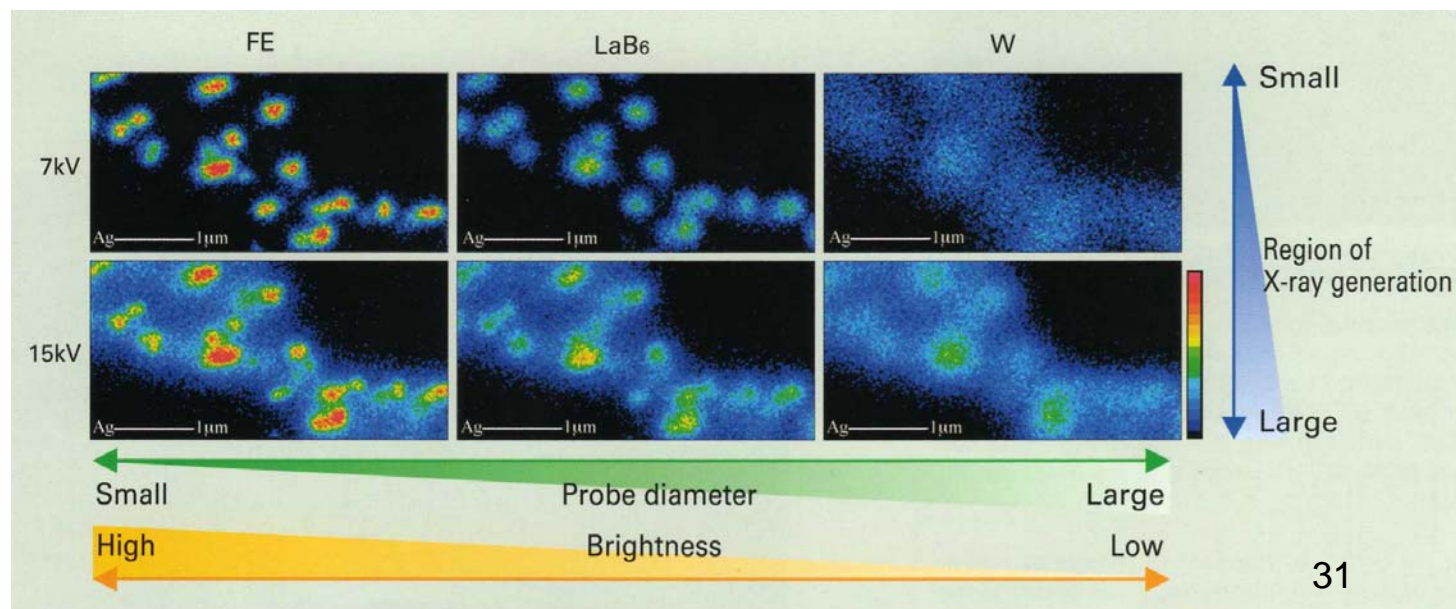
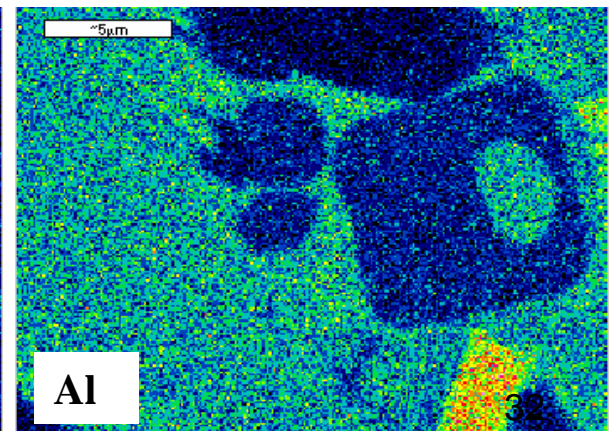
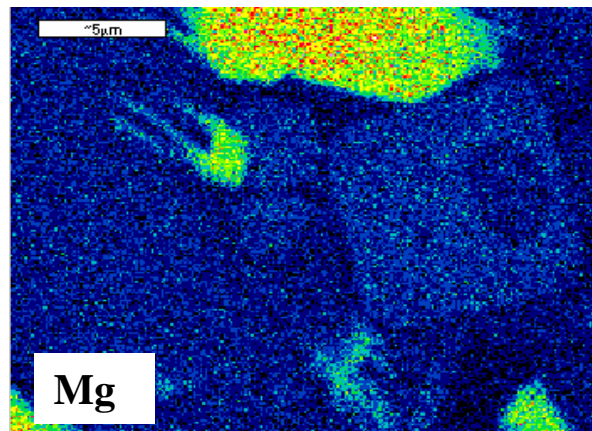
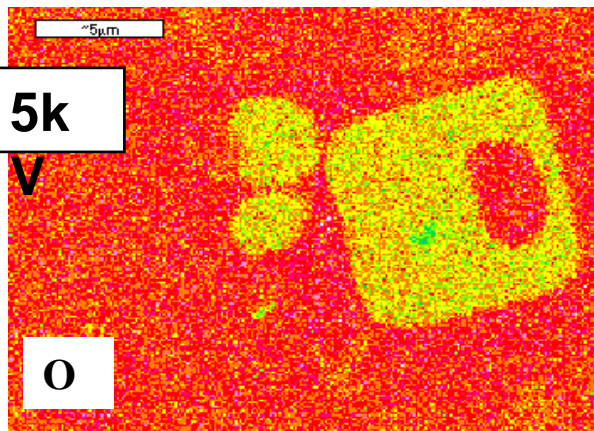
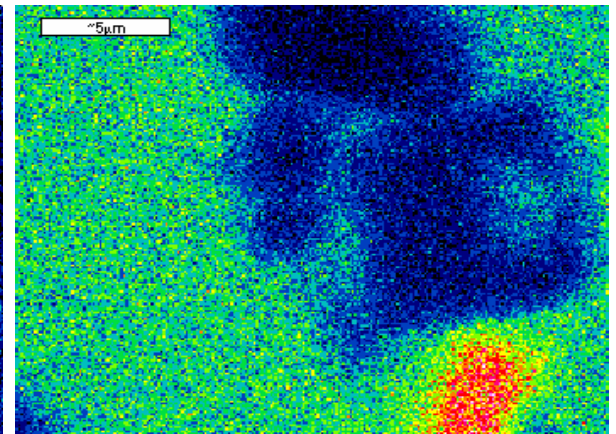
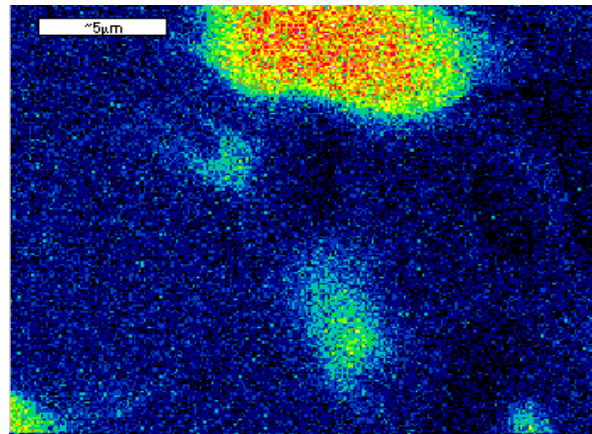
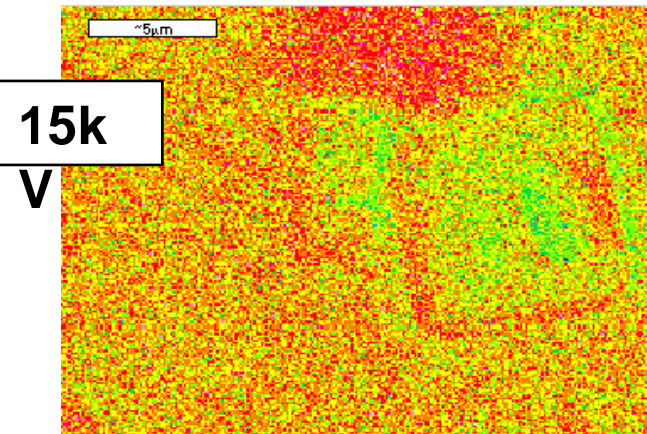
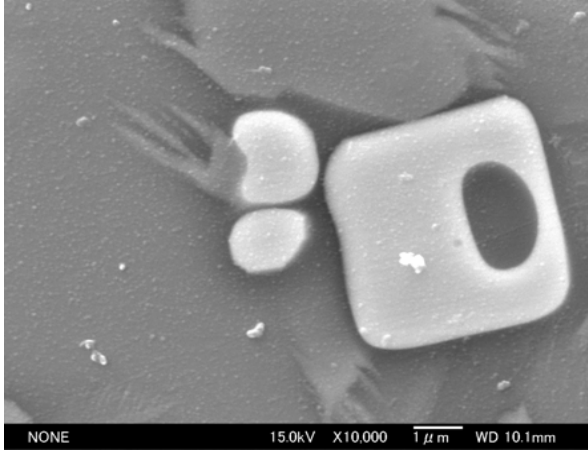


image en électrons rétrodiffusés
d'une section mince polie de minerai
(Miyake island)

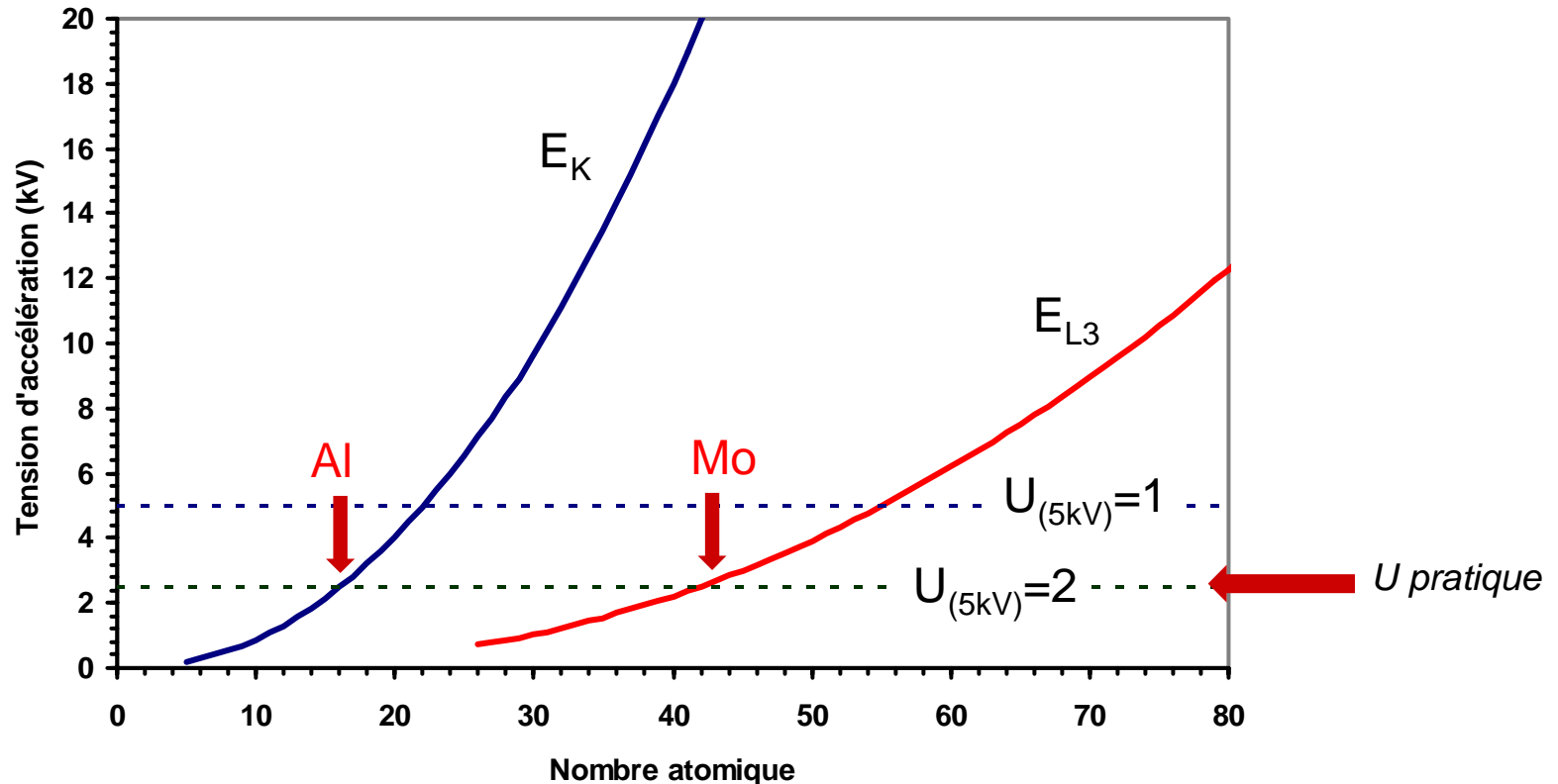
(document Jeol – JXA 8530F Hyper Probe)



Limitations de la méthode

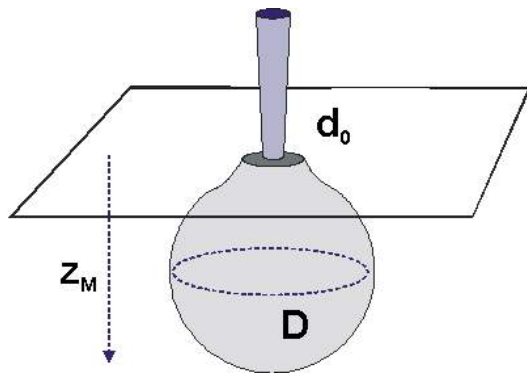
1 - A faible tension (<5 kV), les possibilités d'analyse sont limitées aux rayonnements de faibles énergies :

- en EDS, problème de résolution spectrale
- en WDS, détection possible (multicouches) mais...

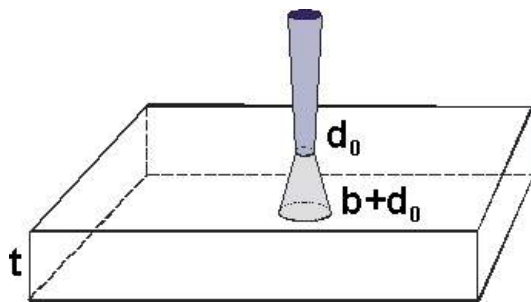


2 - La quantification des rayonnements de faible énergie reste très problématique et donc peu précise...

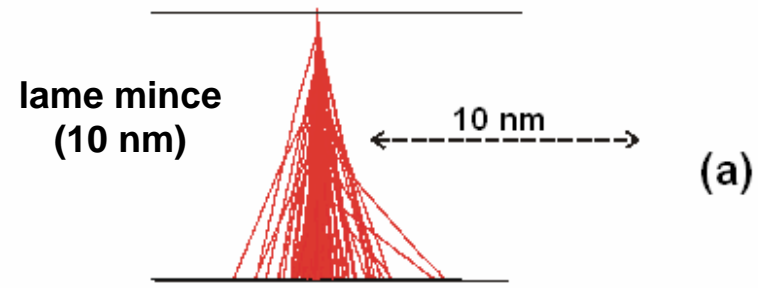
II – Microanalyse sur lame mince ou réplique d'extraction MEB-FEG + EDS, Microsonde +WDS, STEM+EDS



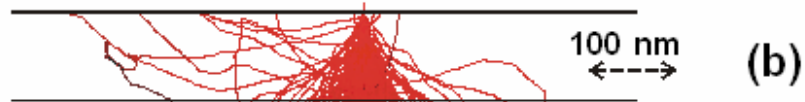
Echantillon massif



lame mince

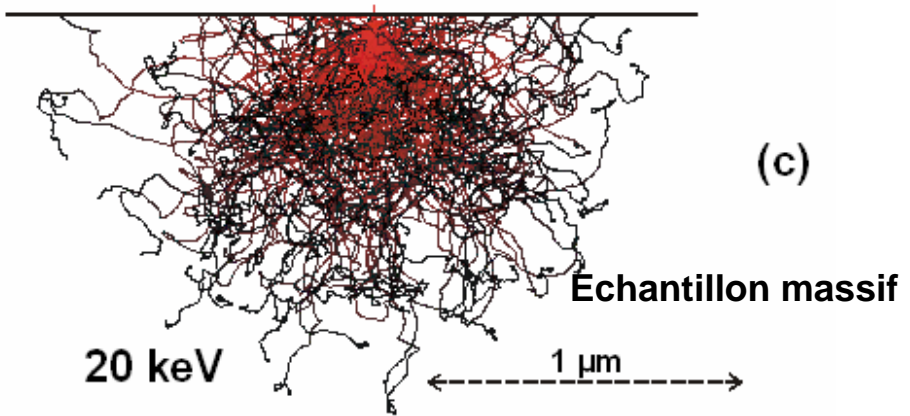


(a)



(b)

lame mince (100 nm)

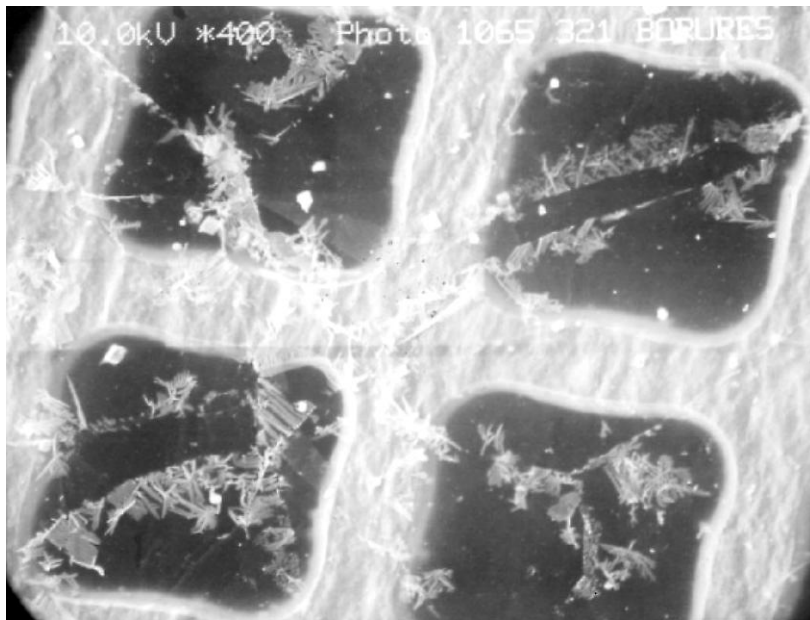


(c)

Echantillon massif

20 keV

Simulation de Monte-Carlo à 20 kV



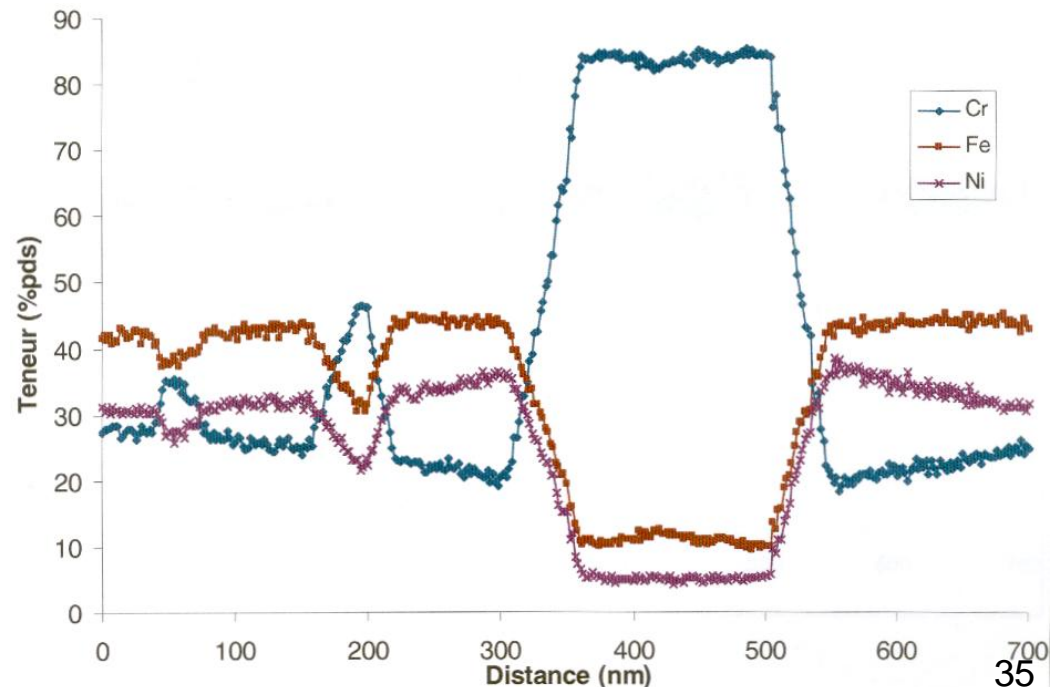
**Réplique d'extraction sur grille
de carbo-borures de Mo, observée
et analysée sur microsonde
(Cameca Camebax, document EDF R&D)**

**En STEM, à 200 kV, la résolution spatiale
peut être de l'ordre du nanomètre !
La quantification est possible et précise
(Méthode de Cliff-Lorimer)**

**Profils en Fe, Cr et Ni au travers
d'un carbure dans un alliage
de type « Coreloy »**

**Composition de l'alliage :
Cr 29,96% - Ni 29,76% - Fe 40,2%**

***Philips TECNAI 20F
(200kV - FEG)
(document EDF R&D)***



Conclusions

1 – La poire d'interactions due à la diffusion électronique représente un volume typiquement de l'ordre du μm^3 .

2 – Ce volume dépend directement de la tension d'accélération, de la densité de la phase analysée et dans une moindre mesure du diamètre de la sonde électronique. Il représente une limitation à la dimension des phases pouvant être analysées.

3 – Pour réduire ce volume, la solution est de réduire la tension d'accélération :

a) à condition de disposer d'un canon de type Schottky

b) d'utiliser des raies de faibles énergies

- *difficultés d'analyse en EDS*

- *quantification peu précise*

4 – Pour de vraies « nanoanalyses » la solution est de se tourner vers les STEM ou l'analyse de lames minces en MEB...