



François Brisset

Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay

Des sources d'erreurs liées aux échantillons

Remerciements à Denis Boivin et Jacky Ruste





Sommaire

Il existe de multiples sources d'erreurs ...

... certaines sont "spécifiquement" liées à l'échantillon

- La composition de l'échantillon
- L'état de surface
- La conductibilité
- La nature/composition de la surface
- La migration d'éléments
- Le positionnement
- La présence d'éléments non détectables
- la cristallographie (dans certaines conditions), etc...



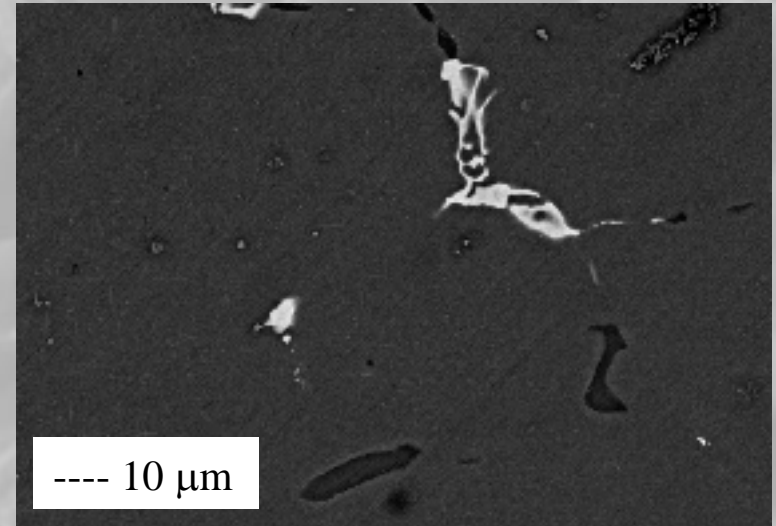
L'hétérogénéité chimique

Les échantillons multi-phasés

Selon les hypothèses définies par Castaing, la microanalyse quantitative ne s'applique rigoureusement que dans le cas d'un volume analysé homogène (c'est-à-dire à l'échelle de la zone d'analyse), volume d'où proviennent les RX.

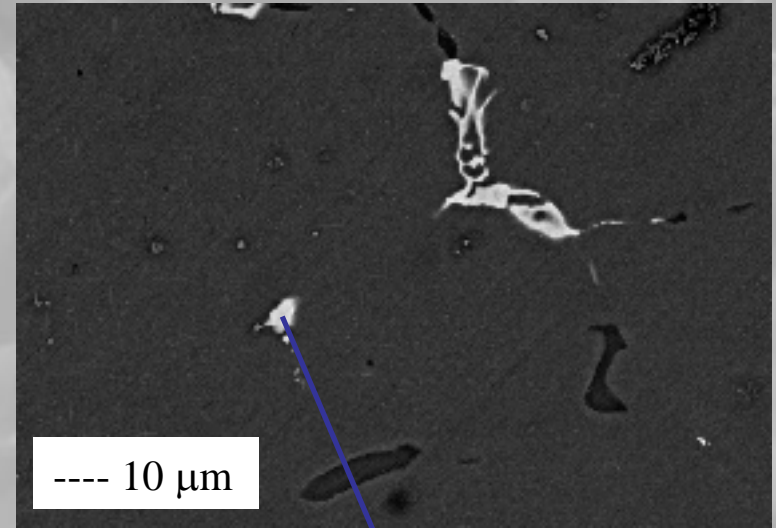
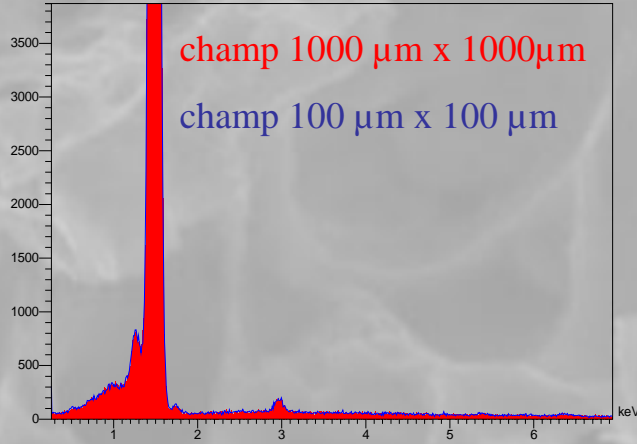
Dans ce cas seulement, il est possible de calculer les facteurs correctifs pour passer des intensités relatives aux concentrations des éléments.

→ **En pratique, les échantillons doivent donc être : suffisamment homogènes, plans et polis, conducteurs, dense, etc.**

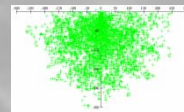
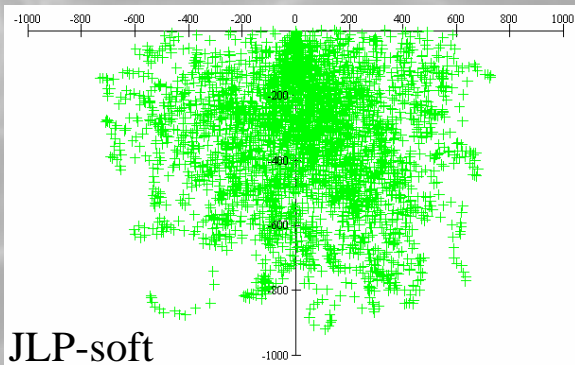


L'hétérogénéité chimique

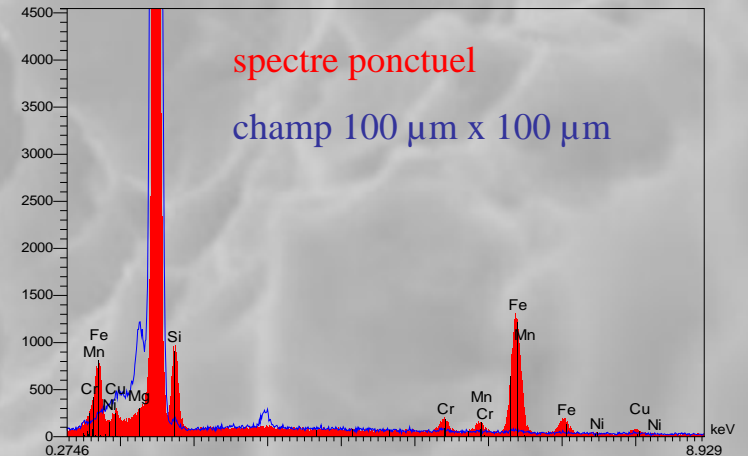
spectre "global"



- Travailler à fort grandissement
- Se donner une idée de la taille de la poire de diffusion
- Réaliser plusieurs analyses, ...



Phase FeSi
10 kV (au dessus)
20 kV (à gauche)



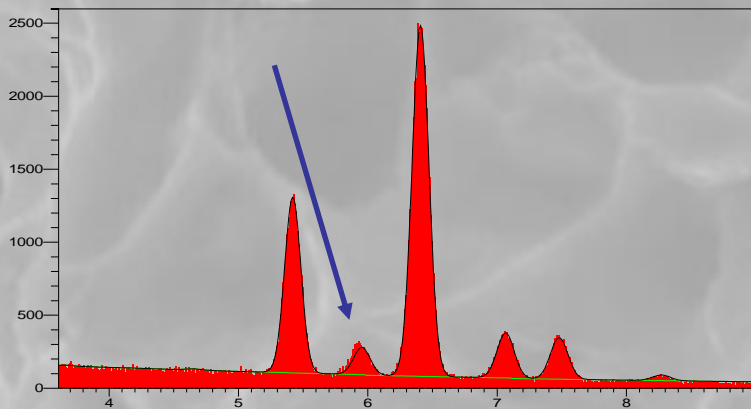


La composition chimique

Un élément est-il présent ou non ? → le problème des raies qui se superposent

→ les classiques Si/W, S/Mo/Pb, Ti/Ba, etc.

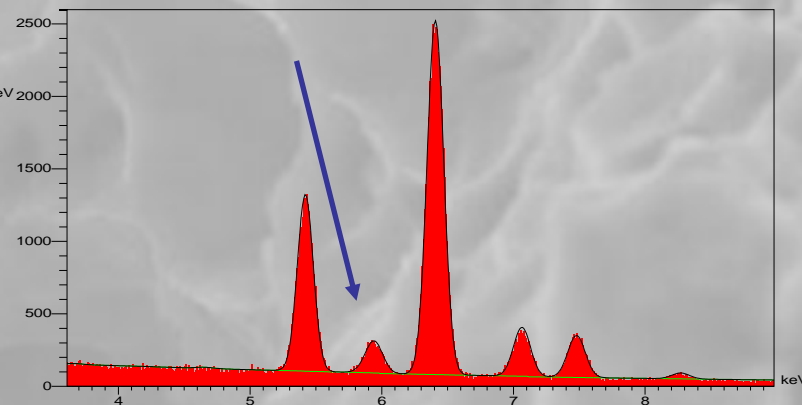
L'observation des spectres, de la forme des pics, le changement de haute tension, peuvent lever une partie de l'ambigüité



échantillon acier

Si, Cr, Fe, Ni, Mo

Parfois, c'est la visualisation du spectre calculé qui va lever le doute



+ Mn

~1.6 %

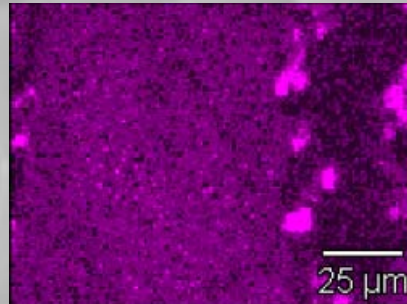
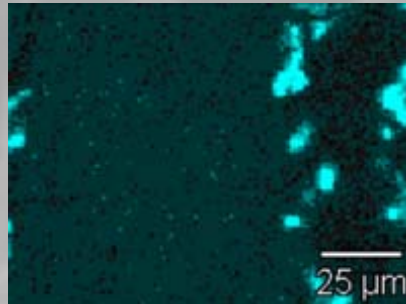


L'hétérogénéité chimique

Un élément est-il présent ou non ? → le problème des raies qui se superposent

Pour la cartographie, le choix de la position de la ROI (région d'intérêt) pour aider

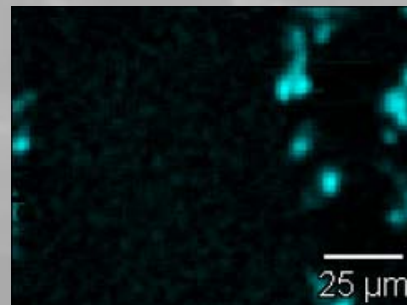
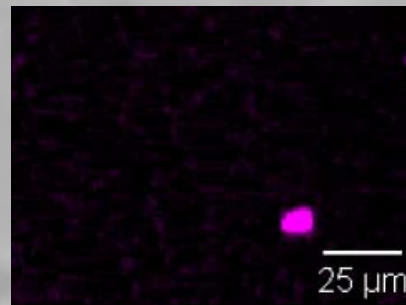
échantillon
contenant des
phases au titane
et au lanthane



cartographie en intensité

Ti-K α | La-L α

Parfois, c'est
l'analyse quanti. qui
va lever le doute



cartographie quantitative

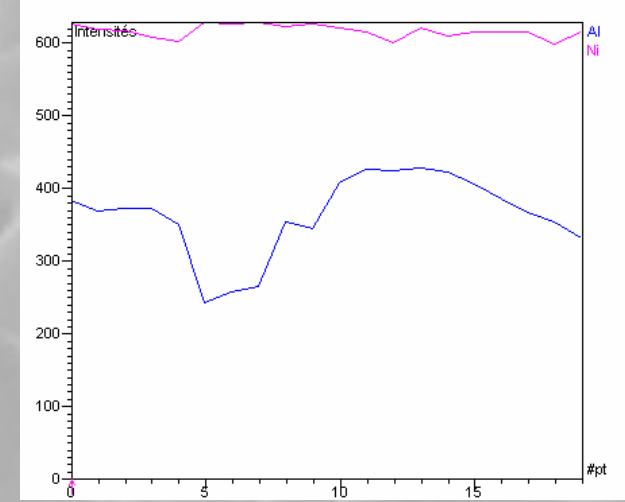
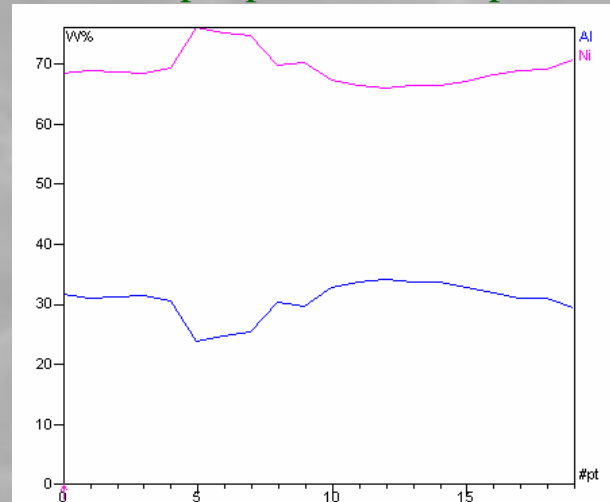
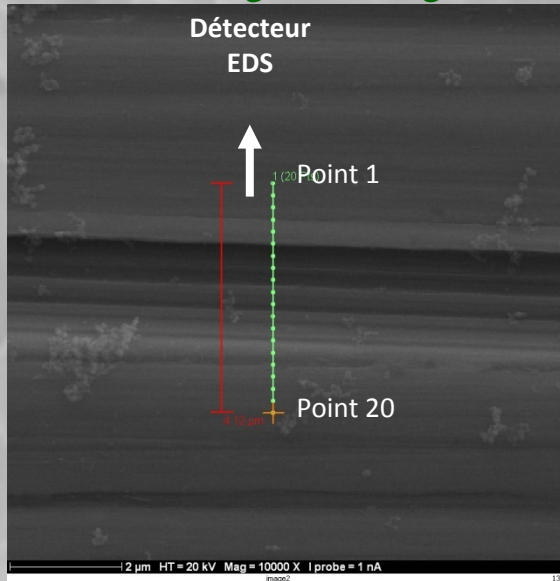
Ti-K α | La-L α

L'état de surface

Influence de la rugosité : 1^{er} cas rayure perpendiculaire à l'axe du détecteur EDS

échantillon NiAl 69.1/30.9 wt%, analyse sans témoins

HT 20kV, angle d'émergence 35°, 100 sec. par point à 2500 cps/sec, échantillon rayé au papier 1200



On constate une variation importante des concentrations obtenues en analyse

- variation importante du rapport des intensités des raies analytiques Al ka / Ni Ka,
- différence d'absorption significative de ces deux raies dans ce composé.

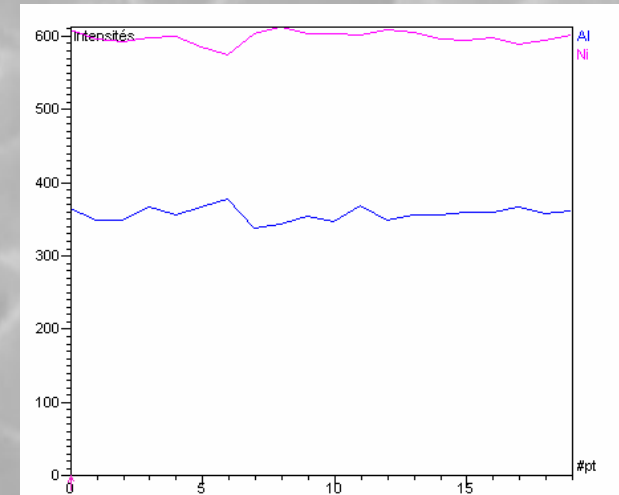
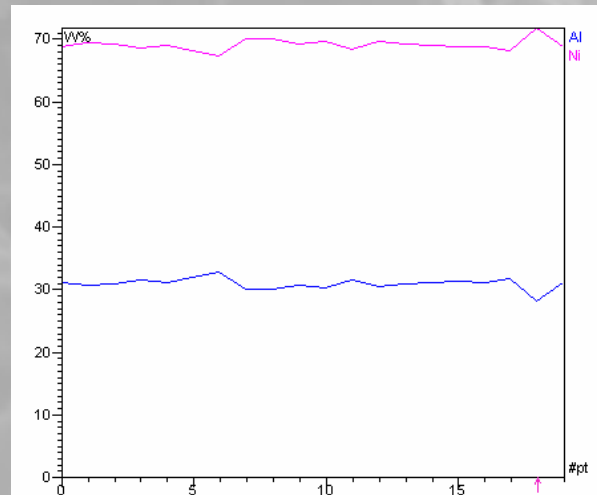
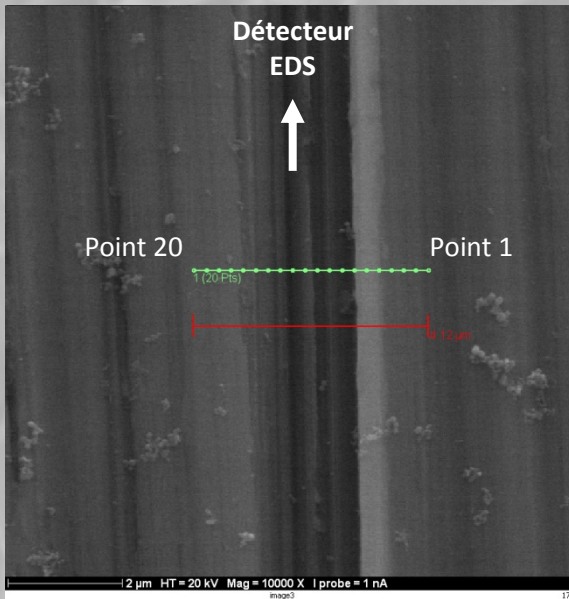
Coefficients d'absorption

Al/NiAl 3300, Ni/NiAl 60

En effet Al Ka est fortement absorbé à la différence du Ni ka, et donc sensible à la variation de l'angle d'émergence avec la topographie locale de l'échantillon, donc à la rugosité. Ce qui n'est pas ou beaucoup moins le cas de Ni Ka, dans ces conditions. Ceci est particulièrement visible sur le graphe des intensités.

L'état de surface

Influence de la rugosité : 2^e cas rayure parallèle à l'axe du détecteur EDS

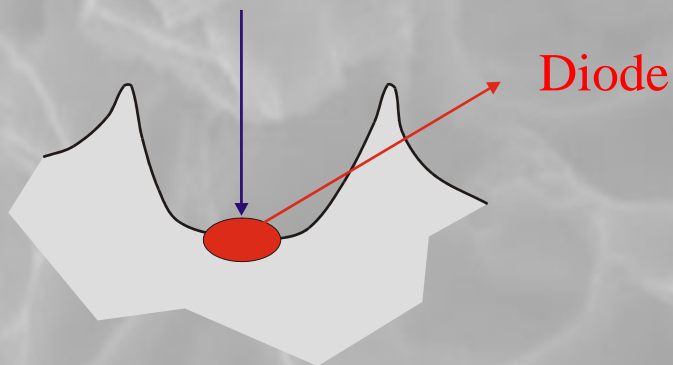


Dans cette seconde géométrie de détection, l'angle d'émergence reste très voisin de sa valeur nominale en chaque point du profil, l'intensité sera "partout" équivalente pour les 2 raies analysées, et donc pas ou peu de variation du rapport Al Ka / Ni ka et du résultat quantitatif.

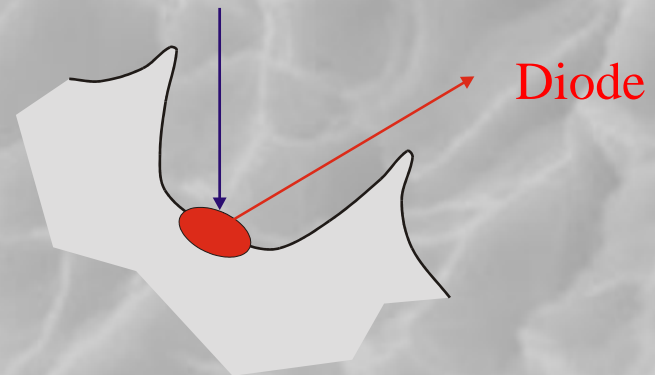
**attention aux orientations privilégiées qui pourraient exister
surtout si les absorptions des raies varient significativement pour les éléments à analyser**

L'état de surface

Variation sur l'état de surface : le relief → présence de cupule



Analyse d'une inclusion/particule
au fond d'une cupule



Il y a nécessité
d'incliner l'échantillon

En cas de relief :

- la quantification est perturbée (raies supplémentaires, émergence et fluorescence)
- une partie du spectre peut être modifiée par le relief et générer une perte de signal ou une augmentation en partie vers les basses énergies ...



L'état de surface - la rugosité

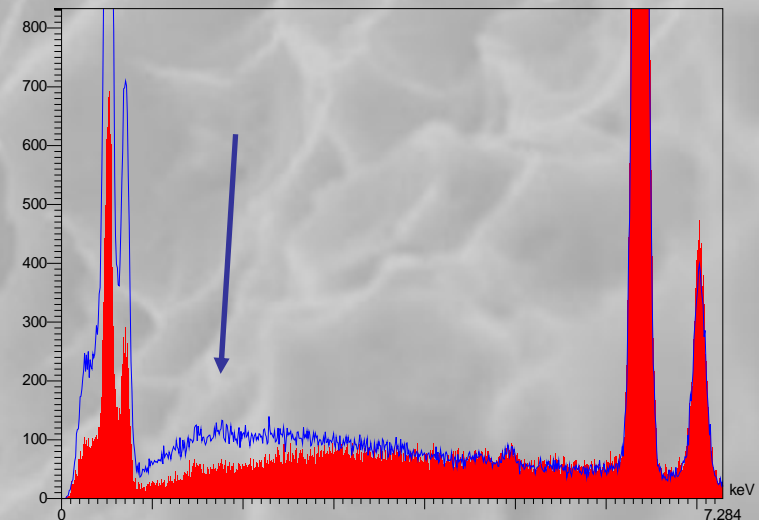
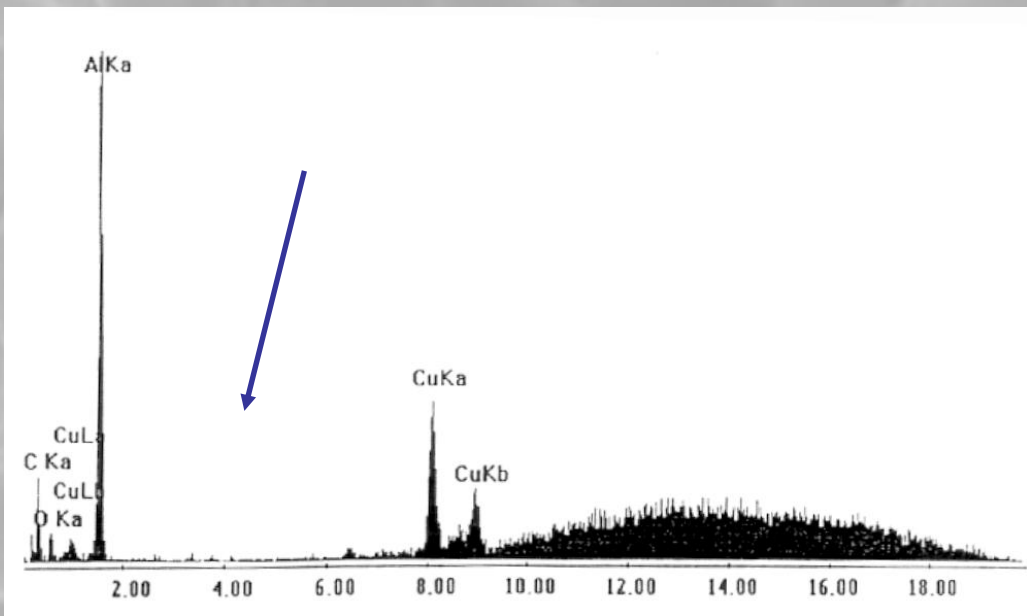
exemples de spectres obtenus au fond d'un trou :

- une partie du fond continu (faible énergie)
- et une partie de l'intensité des raies (faible énergie) sont absorbées

Comparaison des spectres

non-absorbé

et absorbé





La migration d'éléments

Les verres au sodium, potassium

Acquisition sur champ

50 μm x 40 μm

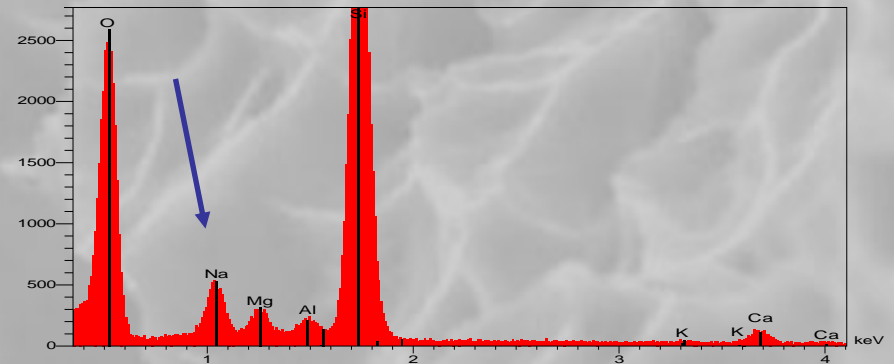
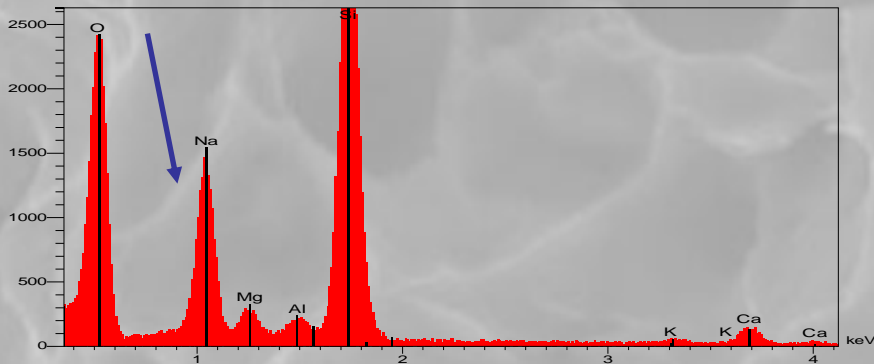
balayage rapide, 60 sec.

50 x 40
balayage

Acquisition en mode ponctuel

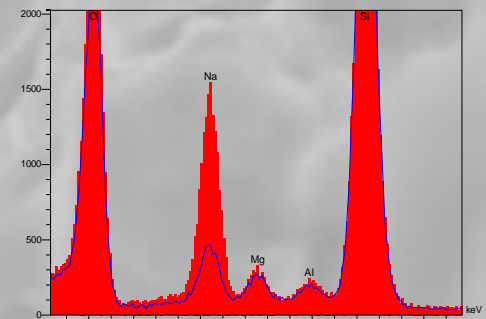
sonde fixe, 60 sec.

sonde
●
fixe



Superposition des 2 spectres pour Na →

"ex. : Na ~11% at. → ~ 4 % at."



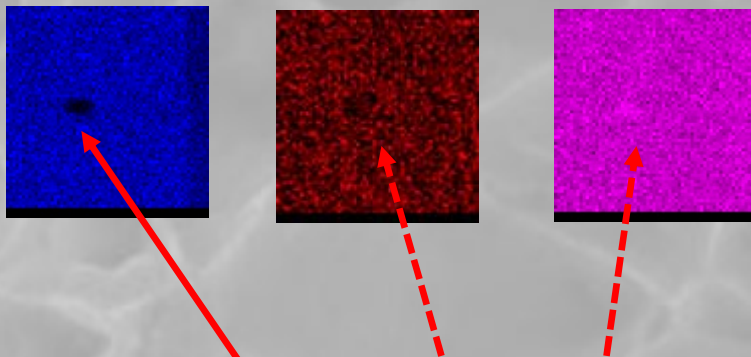
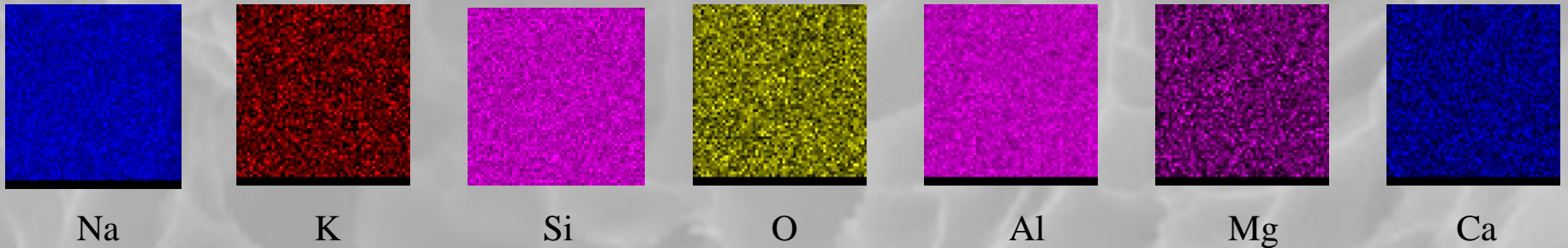
Ces éléments vont migrer sous l'action du faisceau électronique



La migration d'éléments

Les verres au sodium, potassium

Cartographies du verre avant pointé du faisceau électronique

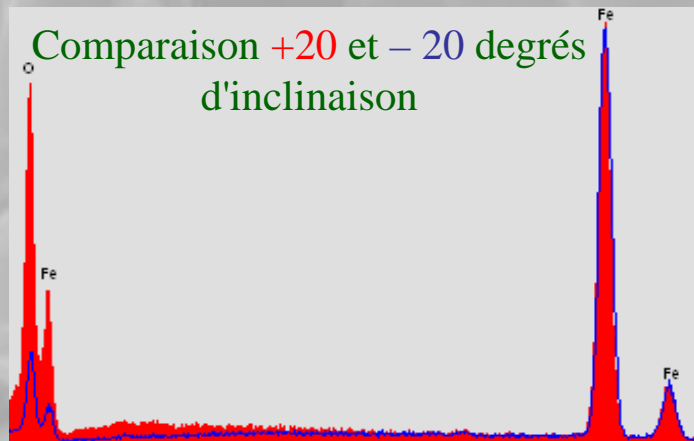
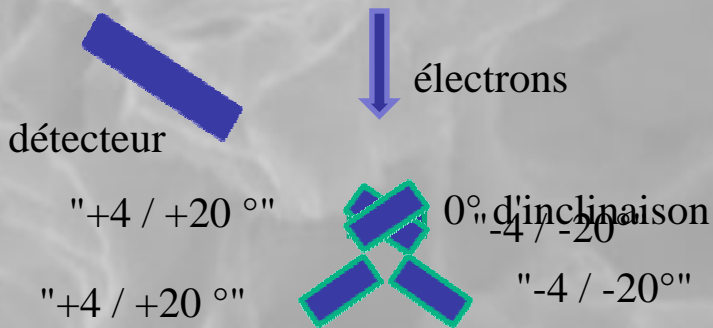


Cartographies du verre après pointé du faisceau électronique (60 sec.)

Position du faisceau électronique

Montage des échantillons

Inclinaison



Noter la forme du fond continu aux basses énergies

échantillon Fe_2O_3

HT 20 kV, 5000 cps/sec.,

(à 0° d'inclinaison, angle d'émergence de 35°)

inclinaison (°)	Fe (at %)	O (at %)
0	40,9	59,1
+ 4	38,6	61,4
- 4	44,8	55,2
+20	33,8	66,2
-20	65,6	34,4
+20 corrigé	40,8	59,2

Coefficients d'absorption

O k dans Fe_2O_3 : ~3200

Fe k dans Fe_2O_3 : ~60



La conductibilité

Echantillon de $(Zr,Y)O_2$ avec ou sans métallisation

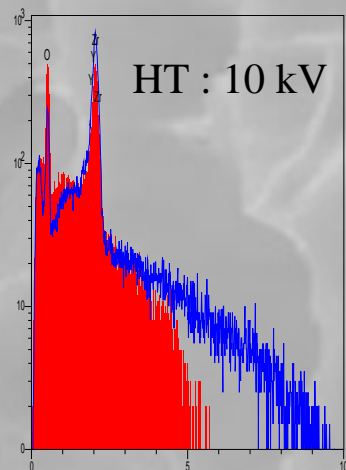
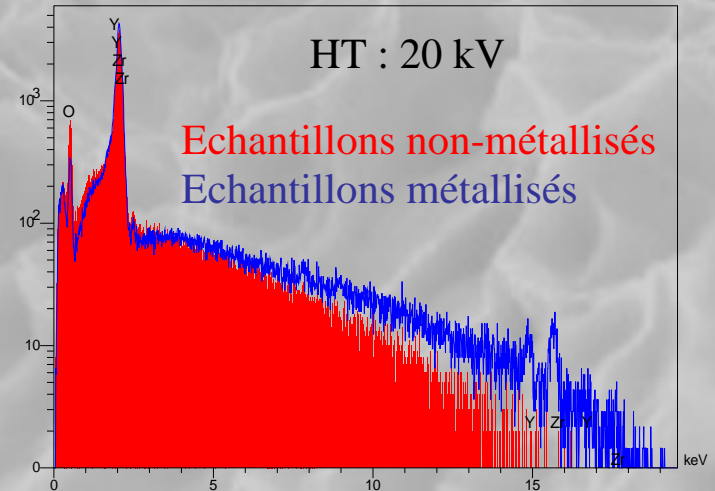
Dans le cas du $(Zr,Y)O_2$ isolant, la charge d'espace crée un potentiel retardateur de l'ordre de 5 keV.

Baisse de la limite de Duane-Hunt.

Métallisation de préférence au carbone.

En cas de métallisation, penser à prendre en compte la couche de métallisation pour la quantification.

S'il n'y a pas de métallisation, modifier la tension et si nécessaire ou si c'est possible, ajuster le fond continu.



échelles log.

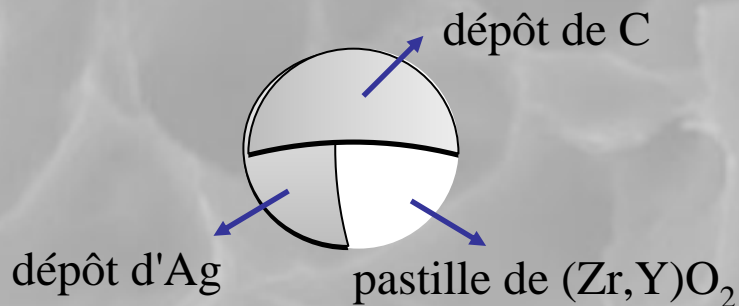
keV	$(Zr,Y)O_2$ (at.%)	
10 keV	15 / 85	non mét.
5 keV	34,1 / 65,9	non mét.
10 keV	35,5 / 64,5	mét.
20 keV	20 / 80	non mét.
15 keV	32,4 / 67,6	non met.
20 keV	33,4 / 66,6	mét.



A la surface

Couche d'oxydation ou de métallisation

Dans le cas de l'échantillon précédent $(Zr, Y)O_2$ des métallisations de carbone et d'argent ont été effectuées.



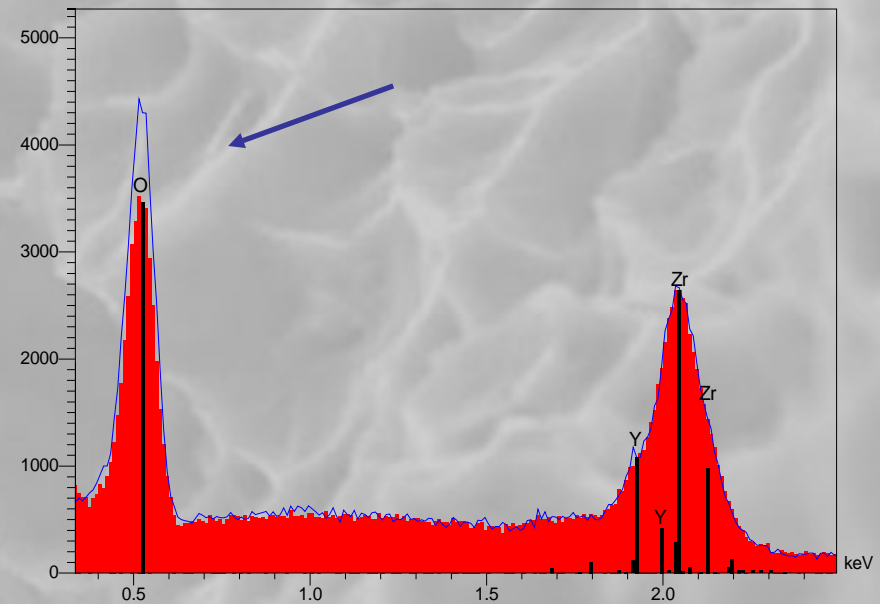
Pour retrouver la composition "nominale", il a fallu tenir compte de la couche conductrice.

16 nm de carbone (et 2 nm d'argent).

Comparaison des spectres (HT 5kV)

non-métallisé

et métallisé au carbone



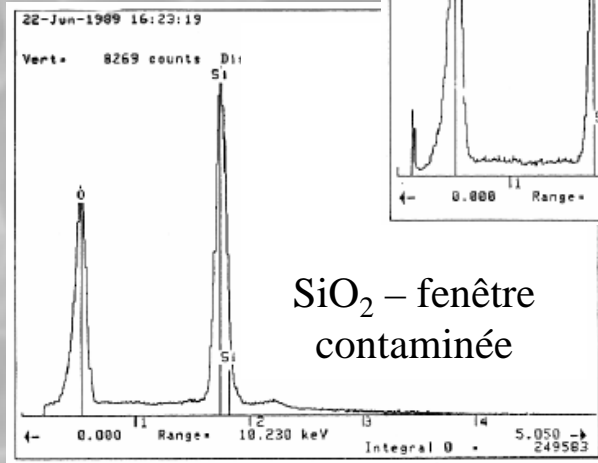
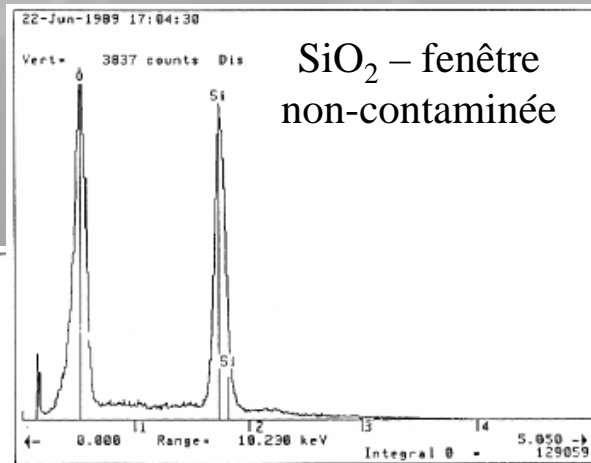
L'absorption est plus élevée pour les raies de plus faibles énergies



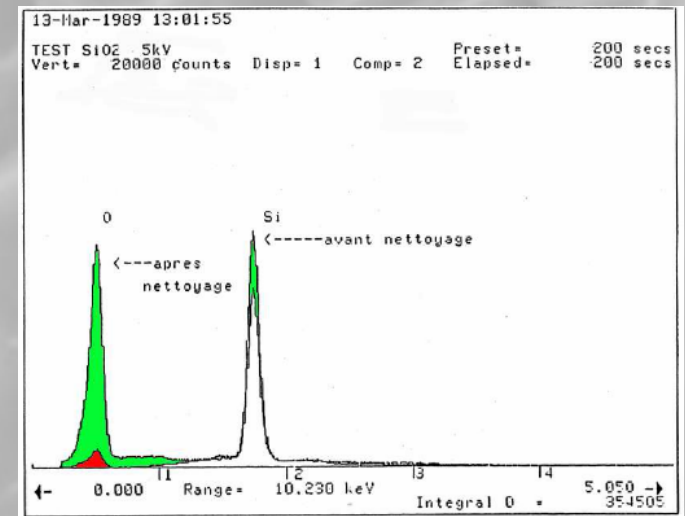
La contamination

Peut avoir un effet similaire à la couche superficielle d'oxydation ou de métallisation au sens de l'absorption des raies de plus faibles énergies

Comparaison des spectres **avant**
et **après** nettoyage
(fenêtre très contaminée)



Alliage de SiO₂
HT : 5 kV



Penser à vérifier périodiquement l'état de la fenêtre en réalisant ce type d'acquisition et en comparant les spectres (ou rap. Cu_{Kα} / Cu_{Lα})



Non-conductivité → gaz

Variation de l'intensité du signal en fonction de la pression gazeuse

HT = 15kV, gaz = azote

Hvac

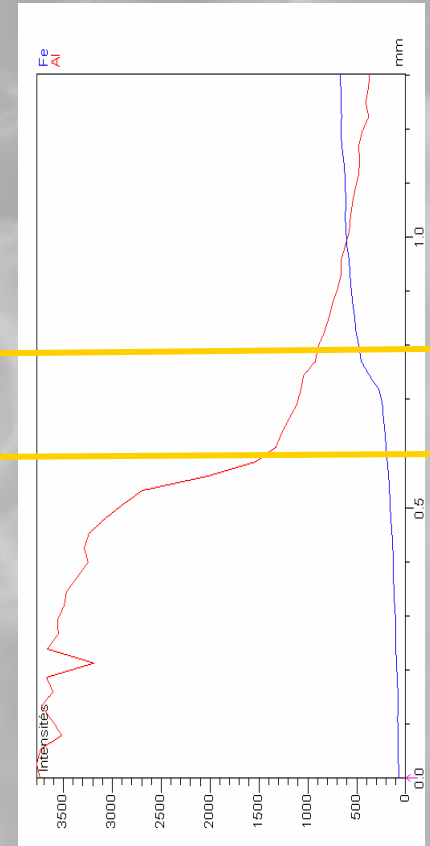
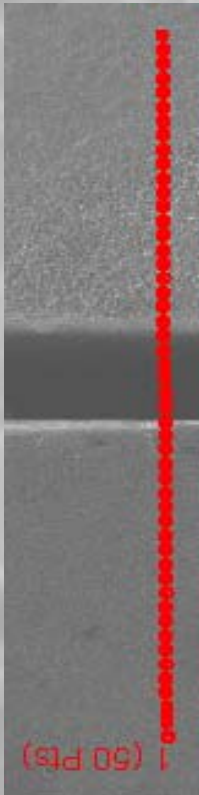
50 Pa

100 Pa

>0.8mm

Fe

Al





Non-conductivité → gaz

Variation de l'intensité du signal en fonction de la pression gazeuse et des raies analysées

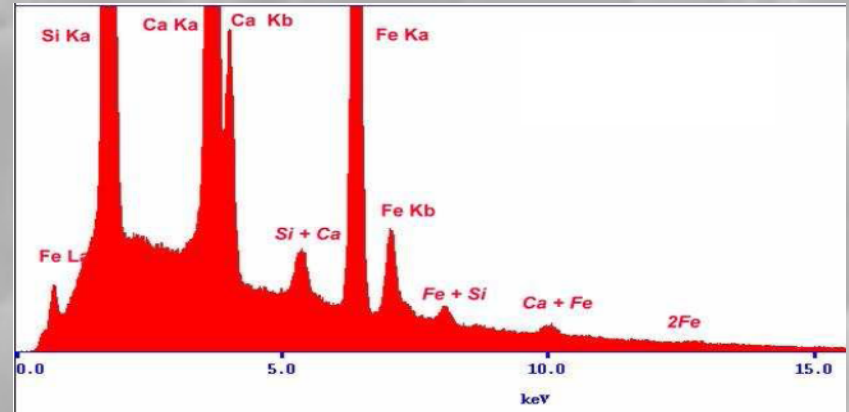
HT = 15kV, gaz = azote

			O	Fe
Fe ₂ O ₃	15kV	Hvac	59.4	40.6
		1 Pa	58.8	41.2
		50 Pa	58	42
		100 Pa	56.6	43.4

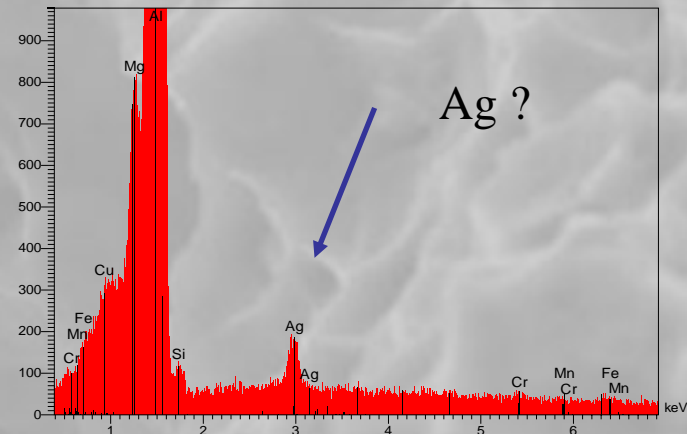
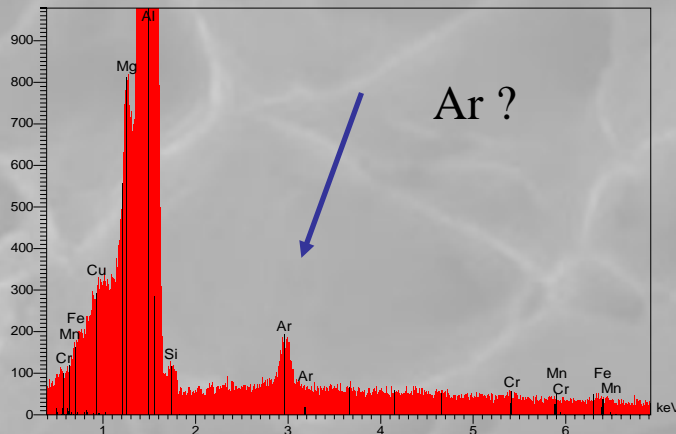
Pics parasites

Pics d'empilement ou d'échappement

- échappement : $E. (\text{pic parent}) - 1,74\text{eV}$
(pris en compte dans les logiciels ?)
- empilement : dès que le temps mort augmente un peu ... trop !



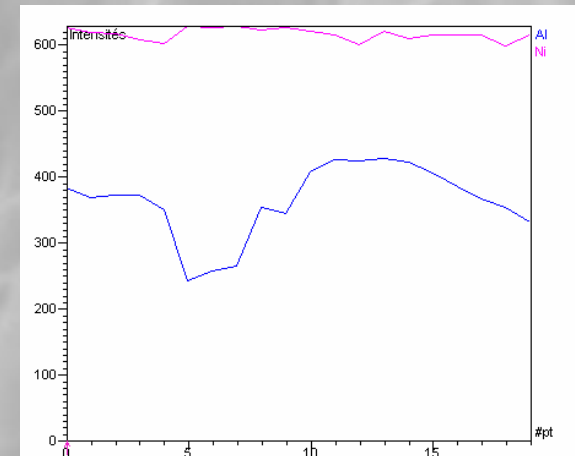
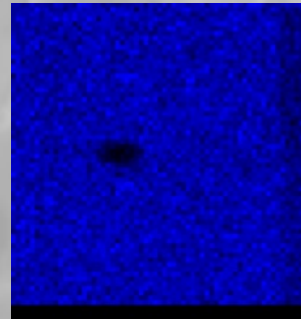
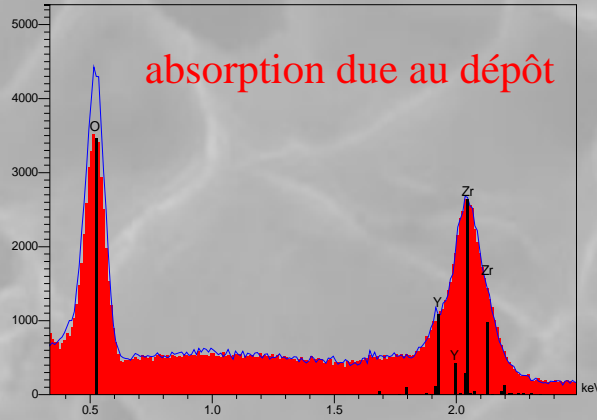
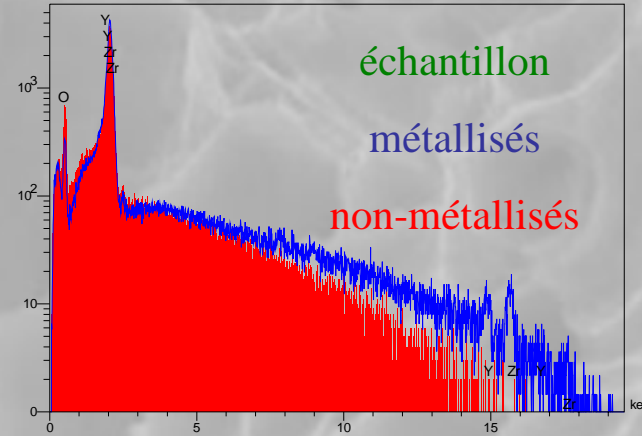
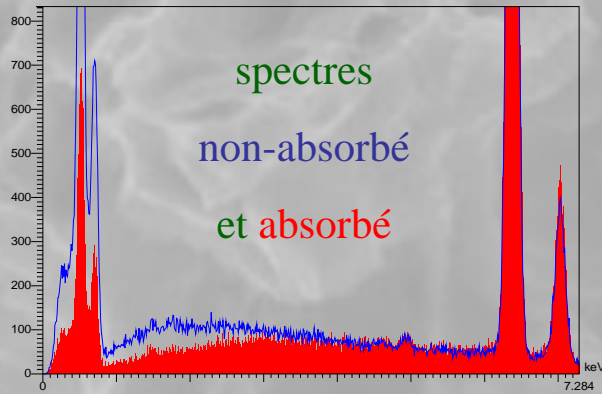
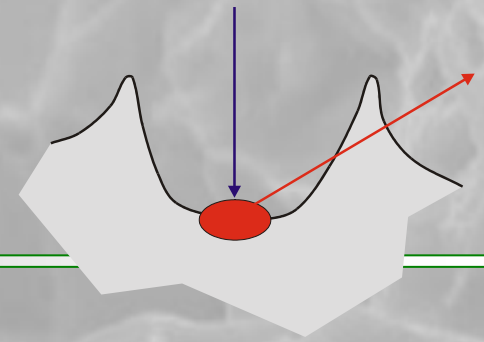
Alliage d'aluminium



Ce pic n'est que le pic d'empilement de l'Al



FIN



Merci de votre attention