

Source FEG en spectrométries EDS et WDS

Apports et limitations



GNMEBA
décembre 2012



sandrine.mathieu@scmem.uhp-nancy.fr

EQUIPEMENTS DU SCMEM



Microsonde sx100 tungstène
5 spectromètres WDS



Meb S4800 hitachi
(cathode froide - haute résolution)

CAHIER DES CHARGES

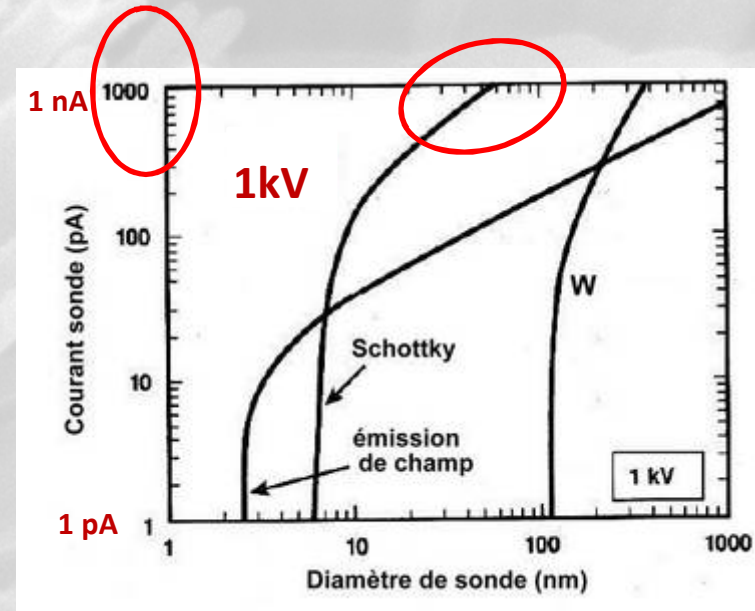
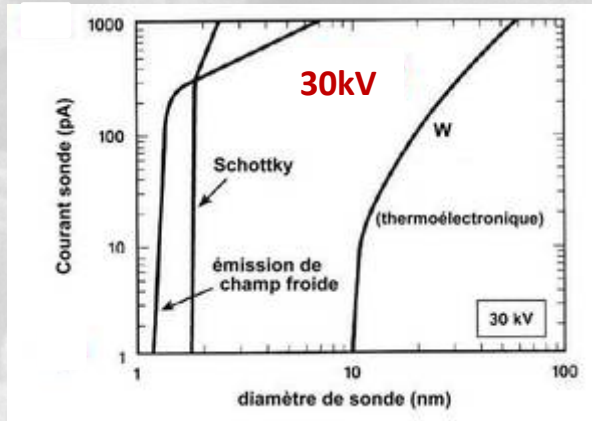
- Bonne résolution en imageries électroniques
- Analyses fiables...
- Prix

ANALYSE FIABLE?

- Propreté, « homogénéité » des échantillons (poire d'interaction)
(polissage – sas d'introduction des échantillons)
- Visualisation précise de la zone à analyser
- Utilisation de standards
- Courant sonde stable et mesurable
(proportionnalité entre courant et nombre de photons X)
- Dosage d'éléments en faible teneur
spectrométrie WDS – courant important (200nA)

CANON FEG – TUNGSTENE

Performances



Résolution

Fort courant

FEG Cathode froide

Tungstène

FEG Cathode chaude

Courant sonde très important (μA) au détriment de la taille de sonde – dégradation également à basse tension ($<10\text{kV}$ – dispersion énergétique)

Courant sonde important (10-100 nA) stable

FEG Cathode chaude

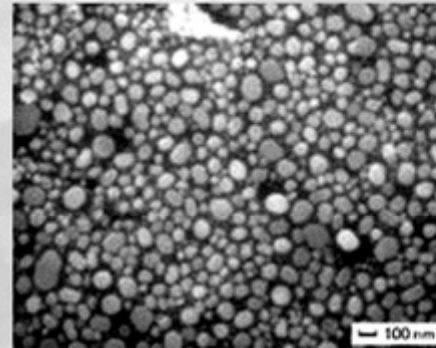
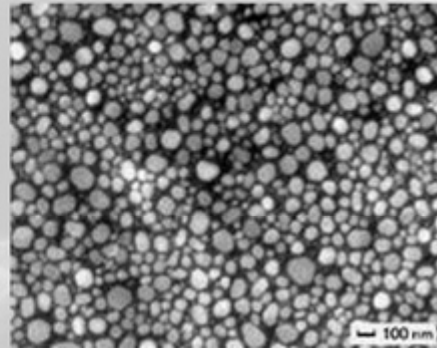
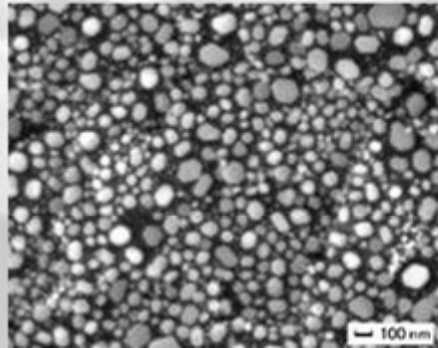
Conservation de la dimension du diamètre de sonde à fort courant et à basse tension

15kV original mag x50,000

30nA

50nA

200nA



Source JEOL

Images en électrons secondaire à basse tension d'échantillon non conducteur ou de structure très fine

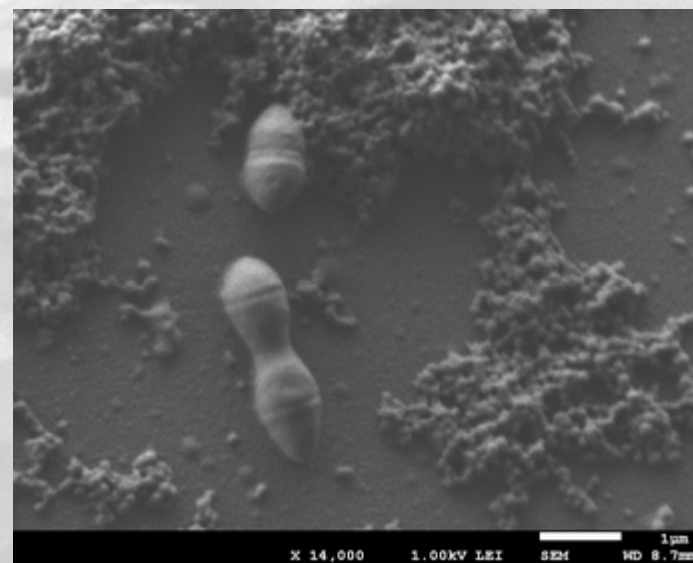
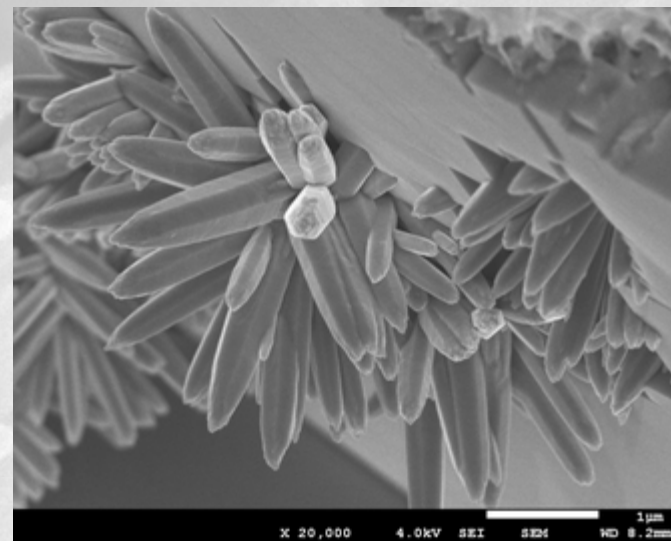
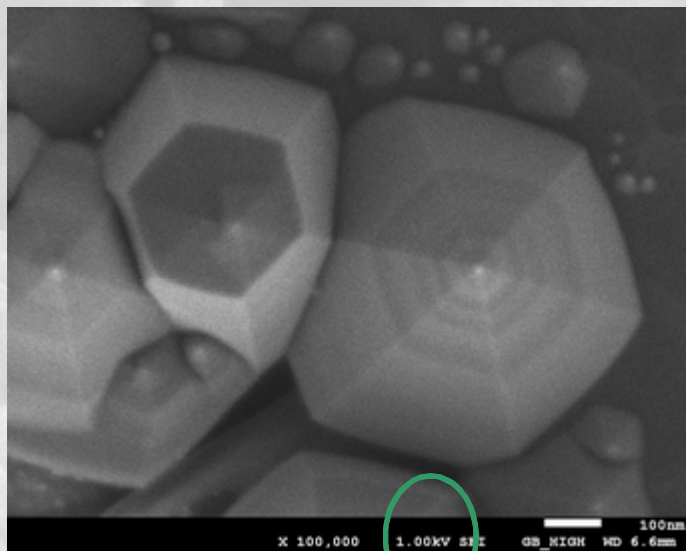
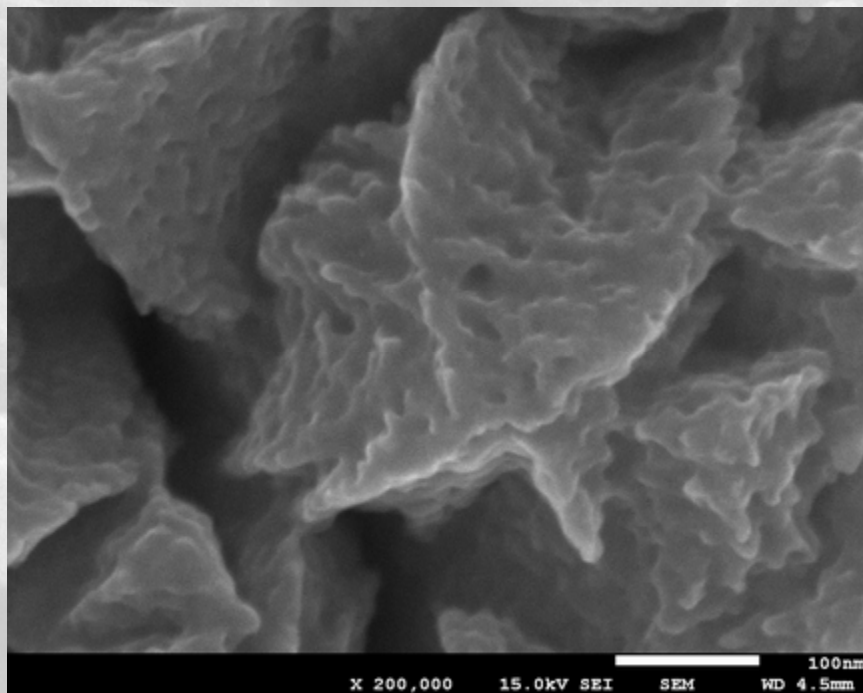


Image haute résolution
échantillon conducteur en
mode électrons secondaires



Tellure électro déposé

Image en mode électrons
rétrodiffusés à fort courant (100nA)

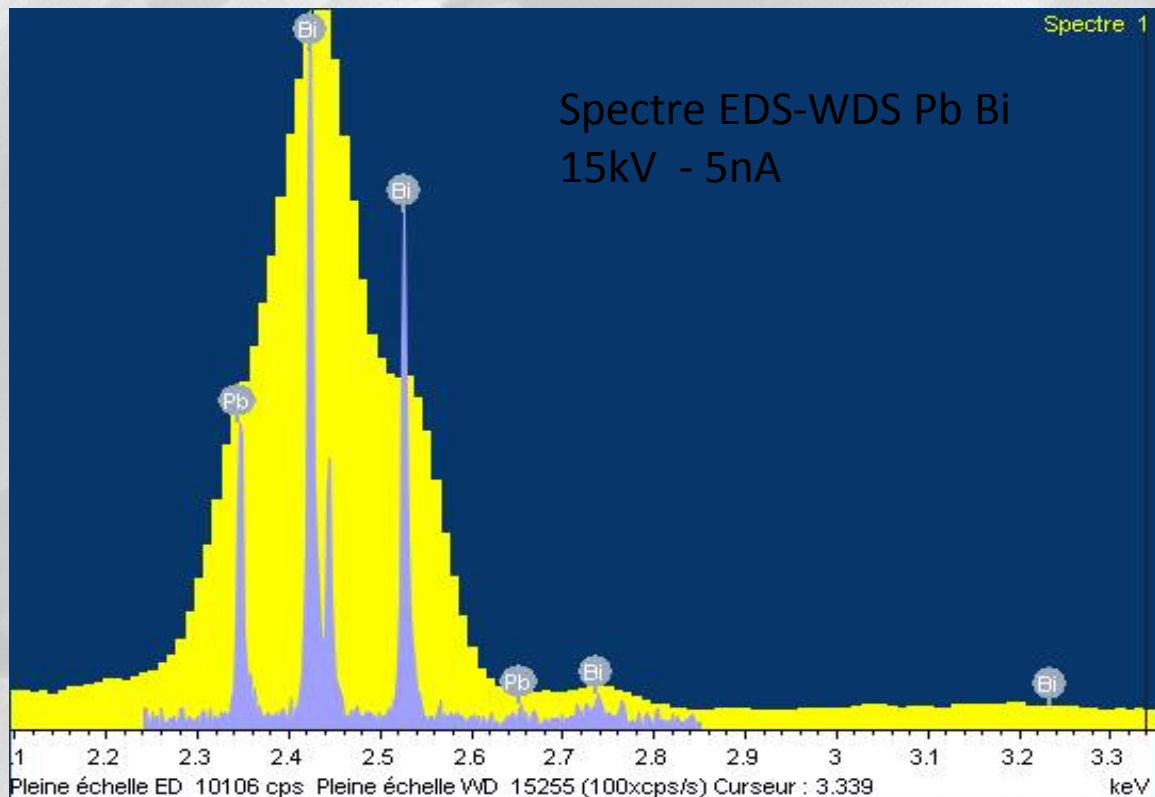


Visualisation de faible zonation
chimique dans un sulfure

INTERET DU WDS

- Résolution spectrale de quelques eV
- Dosage d'éléments en trace et de faible numéro atomique
 - signal/bruit meilleur qu'en EDS
 - mesure précise du fond continu

Nécessite un courant important,
(dizaine de nanoampère)
stable et mesurable
(sensibilité médiocre du
spectromètre)



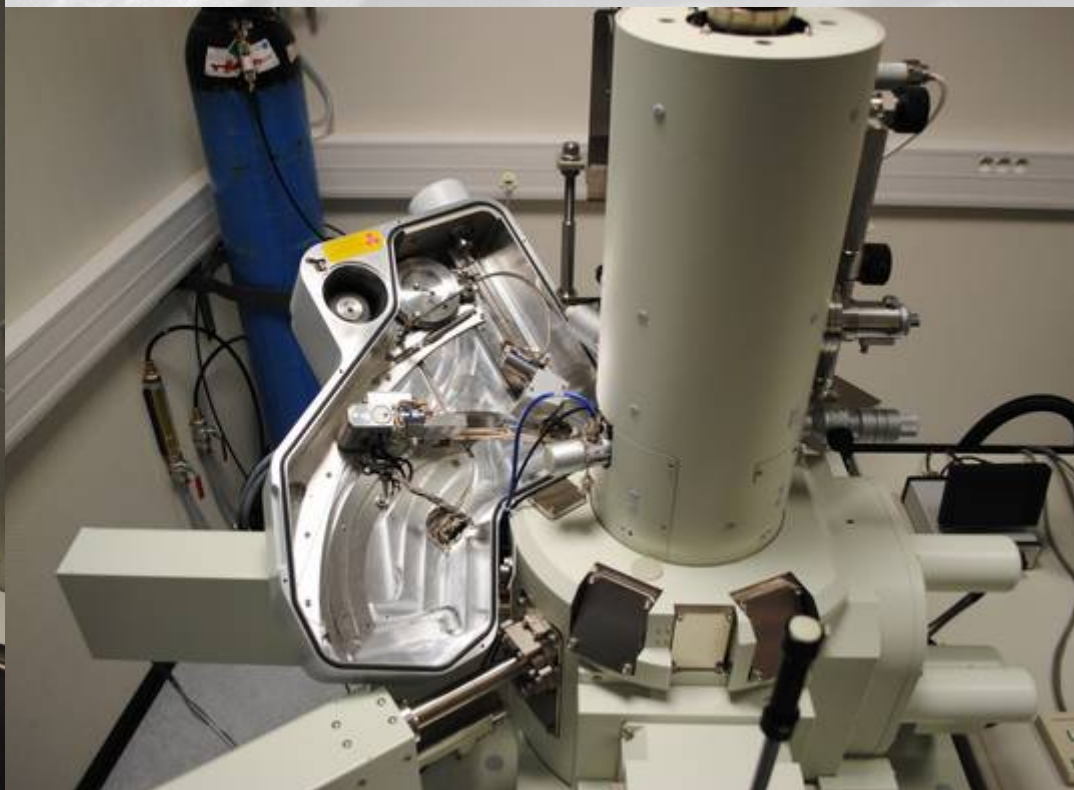
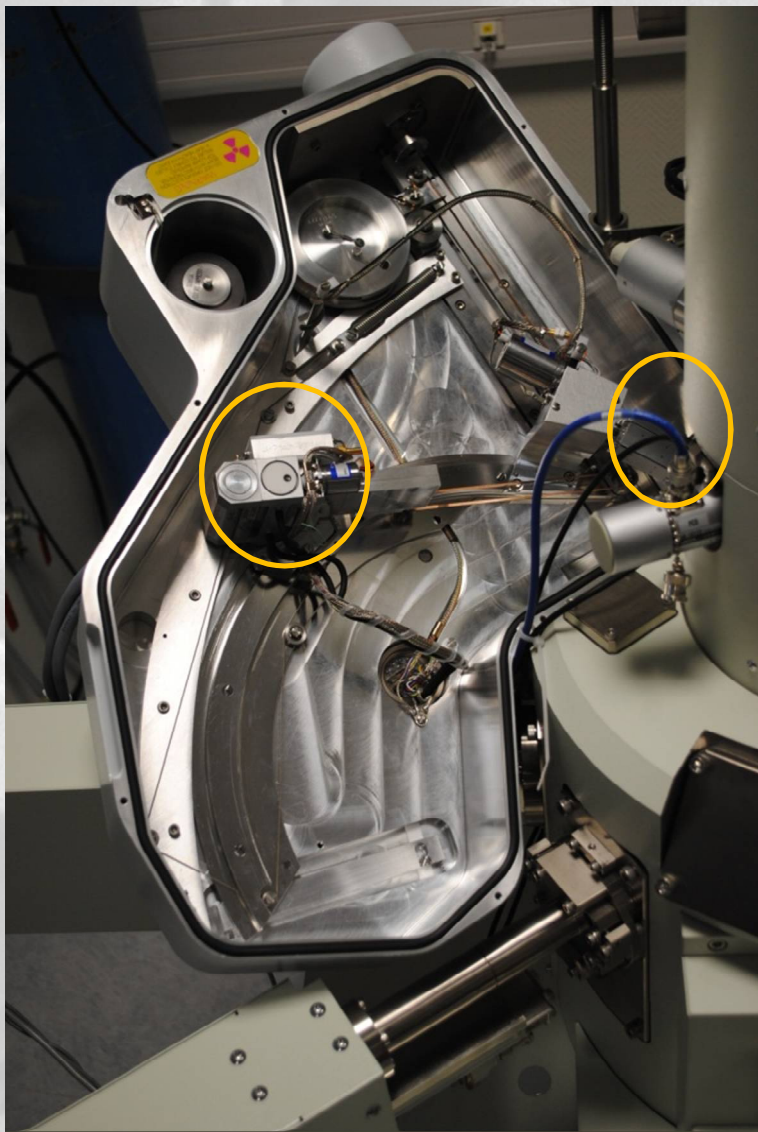


Equipement analytique Oxford Instrument

- Détecteur EDS de type SDD
- Spectromètre WDS

Cage de faraday

SPECTROMETRE WDS



- Focalisation de l'échantillon sur le cercle de Rowland

~~microscope
optique~~

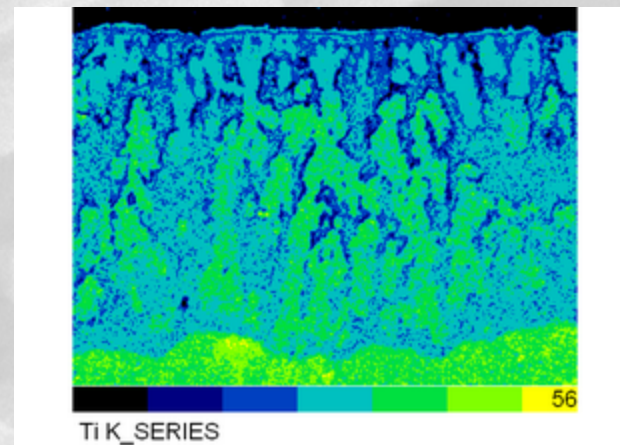
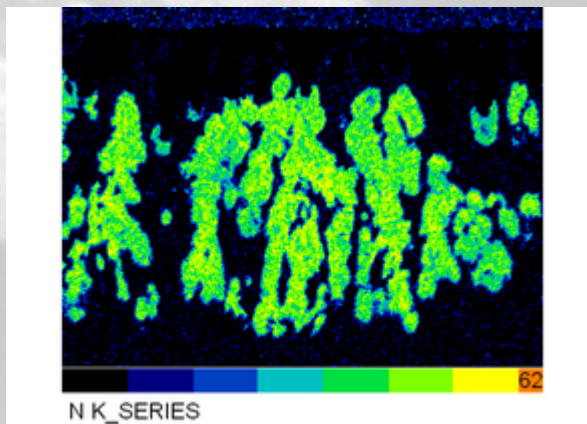
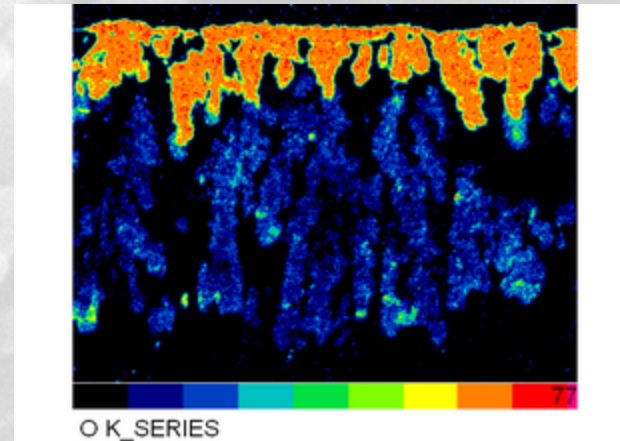
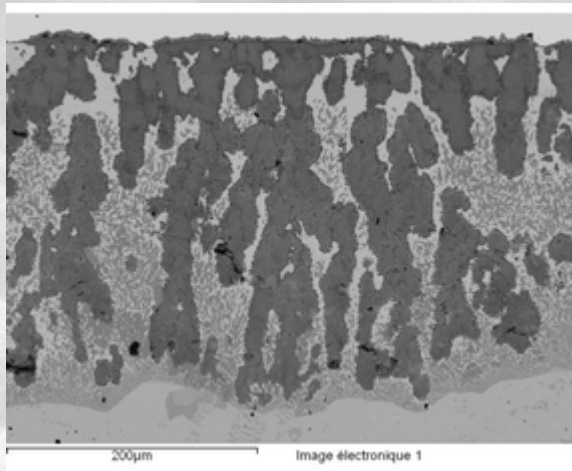


spectromètre
incliné

- 6 cristaux (LIF, PET, TAP, multicouches – 2 compteurs :
 - Ar/CH4 (fenêtre en Mylar)
 - Xénon scellé (fenêtre en béryllium)
- Analyse en mode intégrale (pas de mode différentiel)
- Mesure du bruit de fond obligatoire des deux côtés du pic et interpolation linéaire
- Analyse multi-tensions impossible

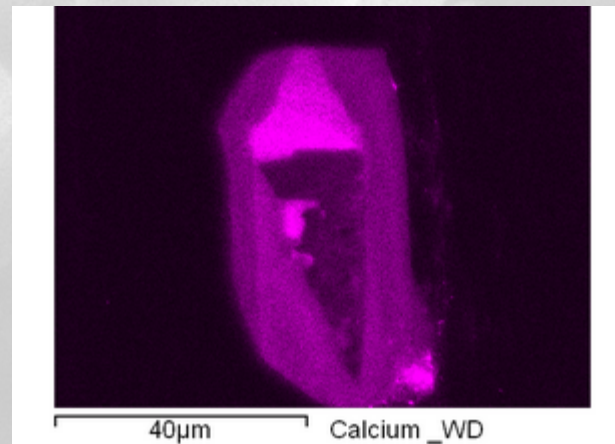
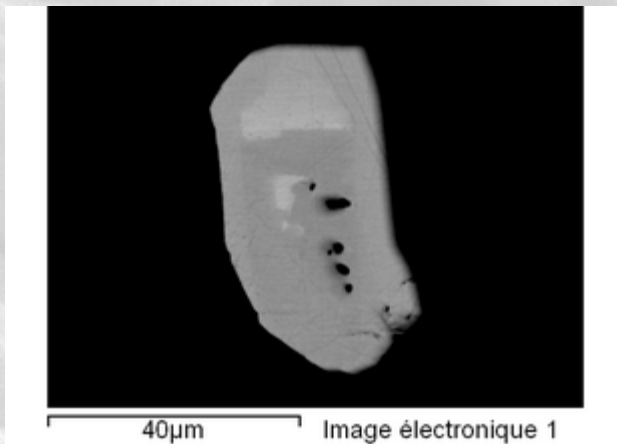


Images X limitée à un grandissement > 800 fois soit $150 \times 150 \mu\text{m}$
Pas d'images X quantitatives possible comme en EDS
Interférence Ti-N



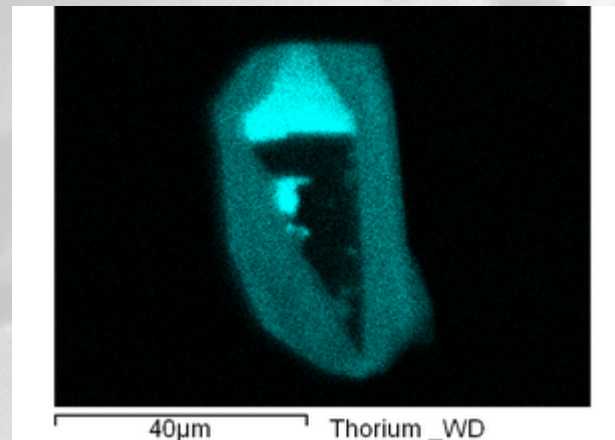
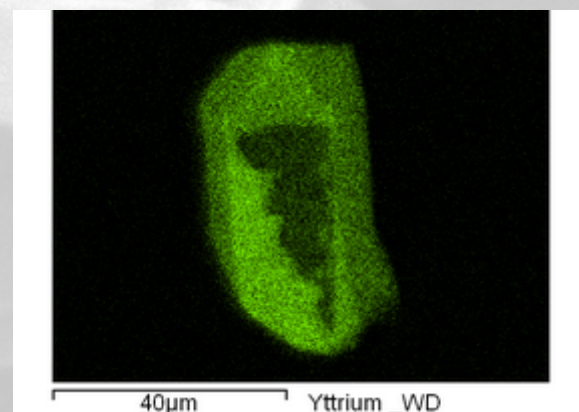
Utilisation du FEG pour l'imagerie de photons X WDS

- Fort courant – conservation de la résolution à 200 nA



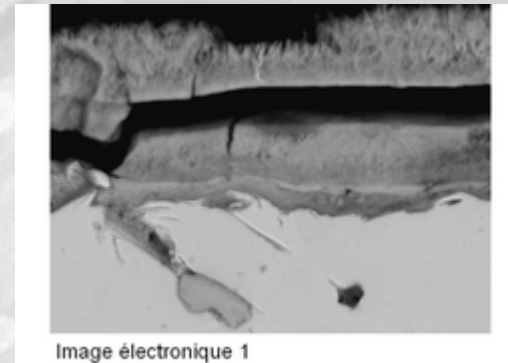
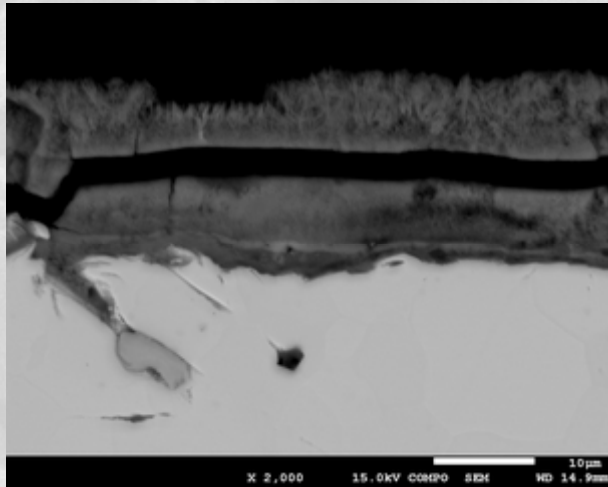
Monazite CePO_4

Interférence Y La
– P Ka en EDS

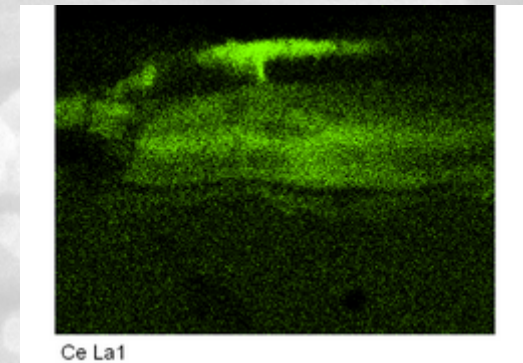
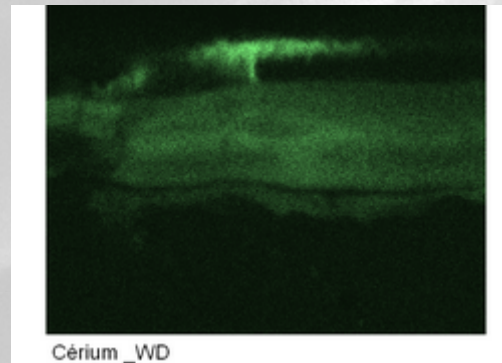


1500 fois – 15kV
1h par élément en WDS

IMAGES X EDS - WDS

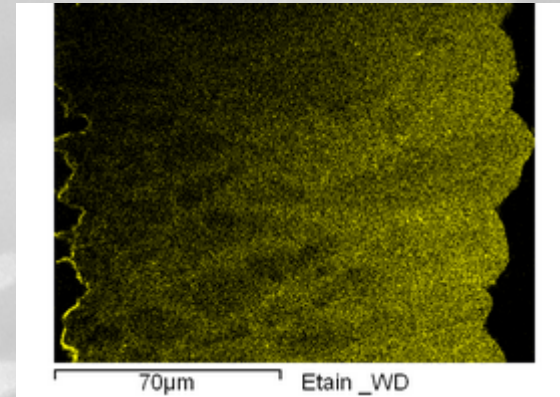
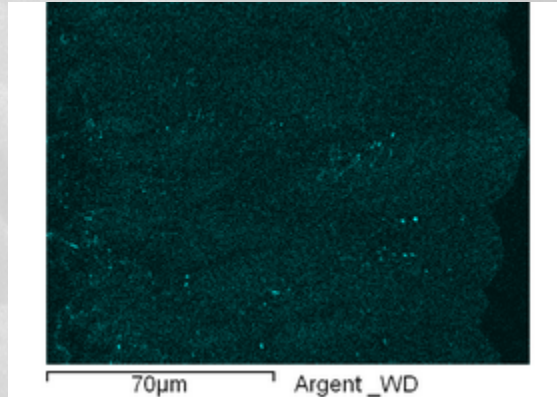
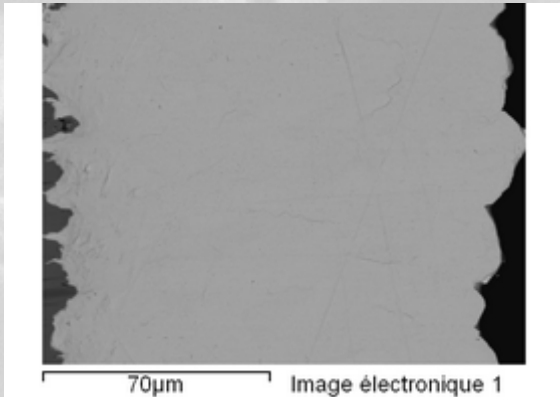


12kV – 50 nA
2% massique Ce
(niveau L = 6.66keV)



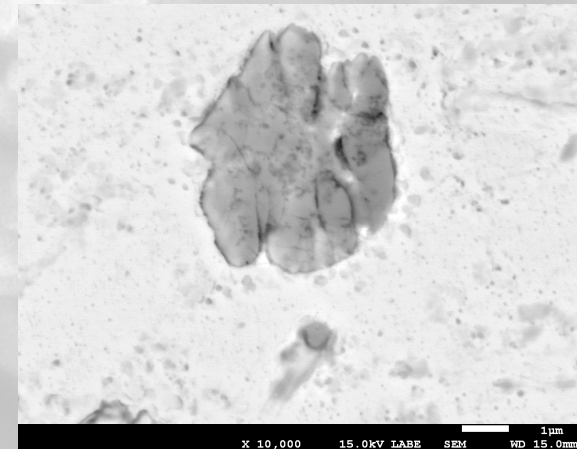
Apport du FEG = adapter la tension d'accélération au rendement d'émission
Sans perte de résolution dû au diamètre de la sonde

800 fois - 50 nA – 15kV



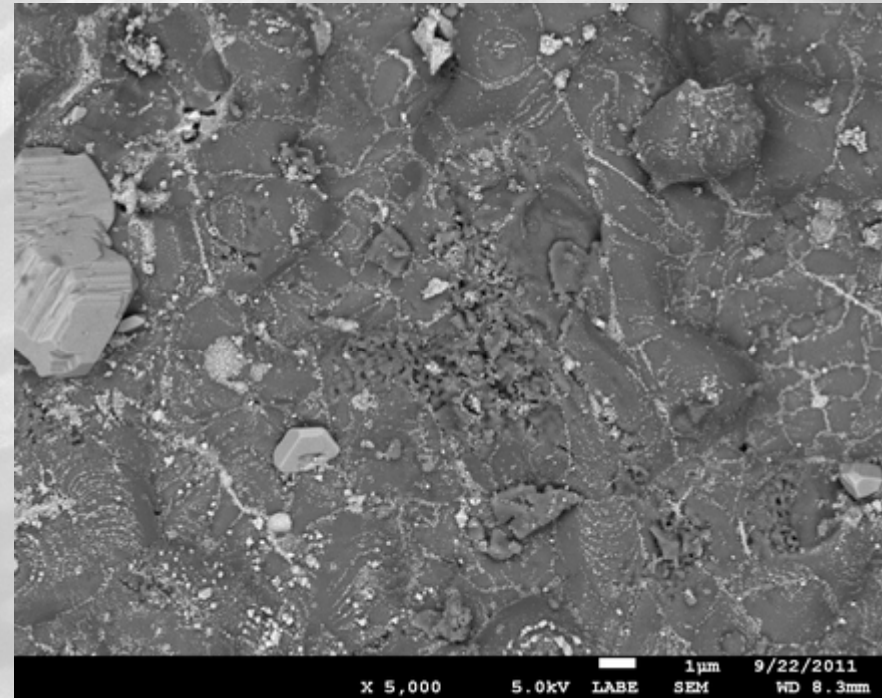
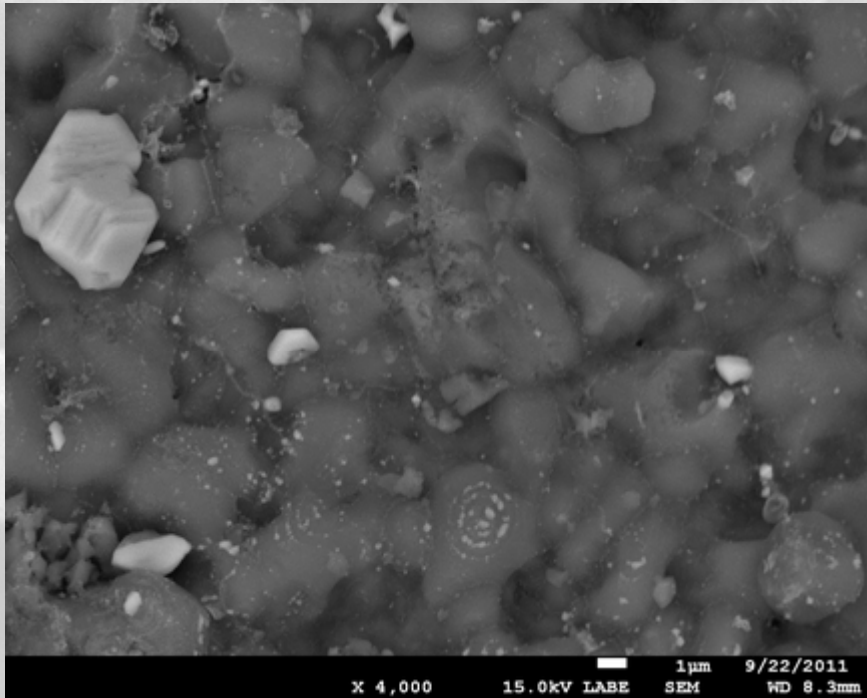
Elément	Données	Ligne	Intensité	%Masse	% Massique	%Atomique
	Type		Correct.		Sigma	
Ag	WD	La	0.7392	0.179	0.062	0.340
Sn	WD	La	0.7514	0.665	0.059	1.150
Pb	ED	M	1.1170	99.444	0.496	98.510
Totaux				100.288		

15kV – 10nA – 30s par élément en WDS



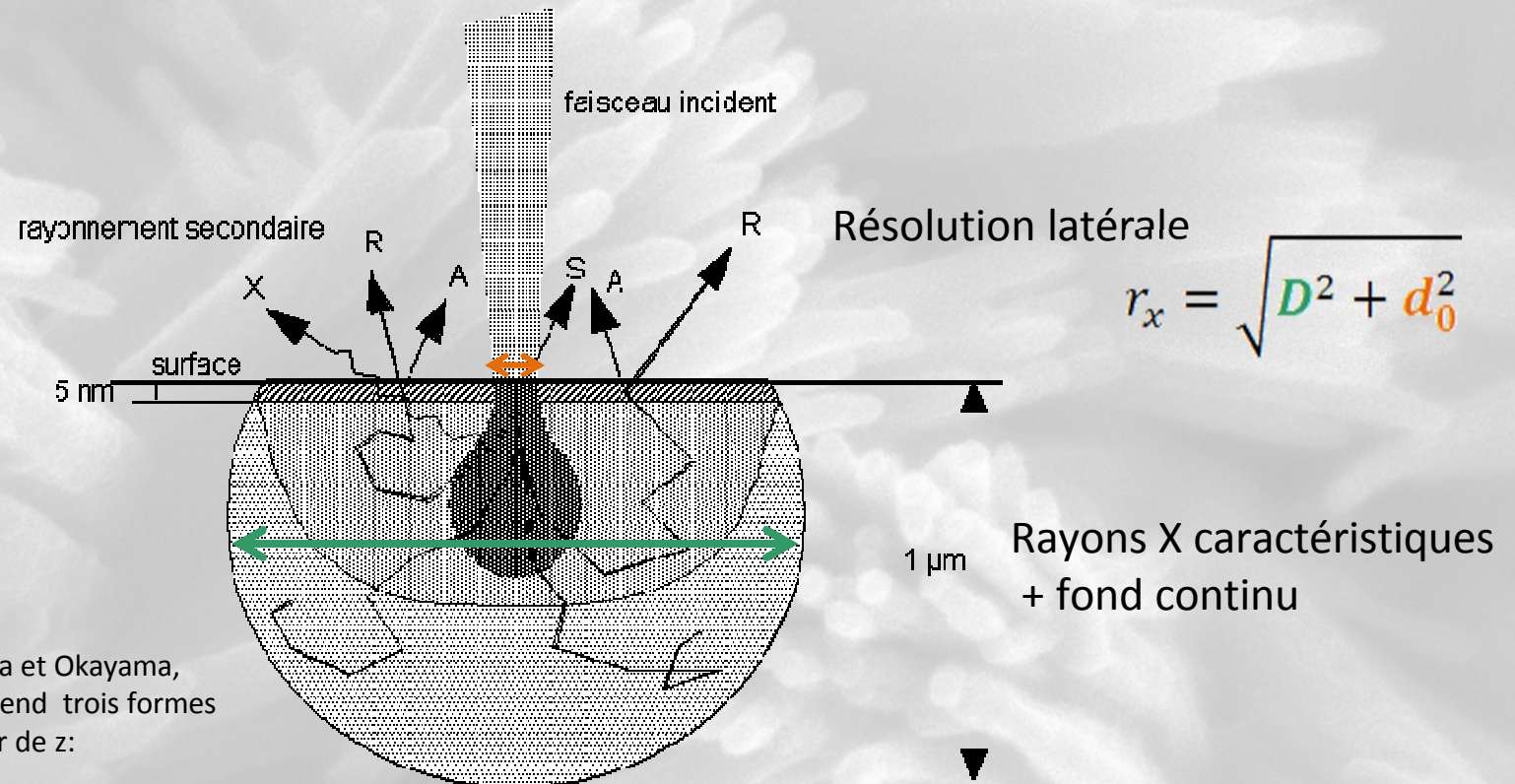
REPERAGE POUR L'ANALYSE

Importance de l'imagerie électronique mais attention...



Visualisation de l'extrême surface à basse tension (phase < 1µm)

POIRE D'INTERACTION INHOMOGENE

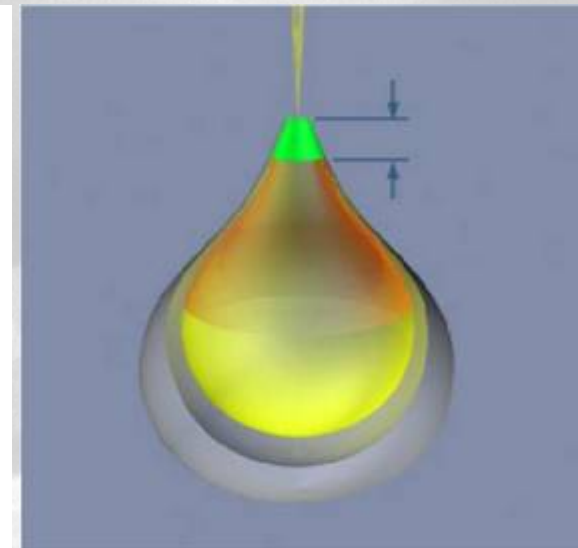
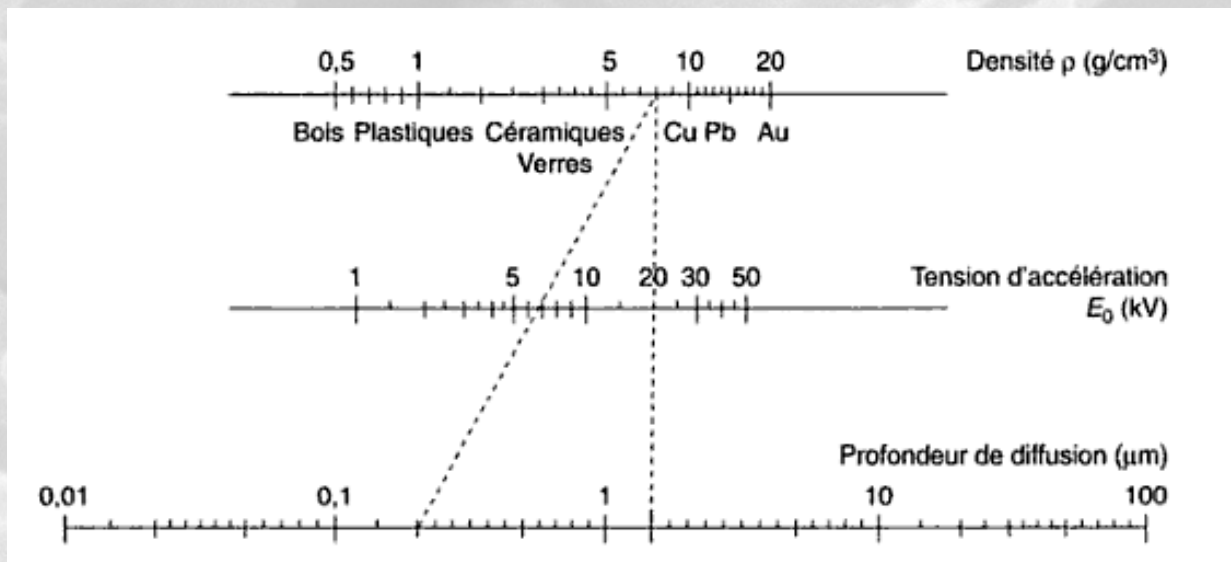


Suivant le modèle de Kanaya et Okayama,
le volume de génération prend trois formes
différentes suivant la valeur de z:

$Z < 15$ forme d'une poire

$15 < Z < 40$ forme sphérique

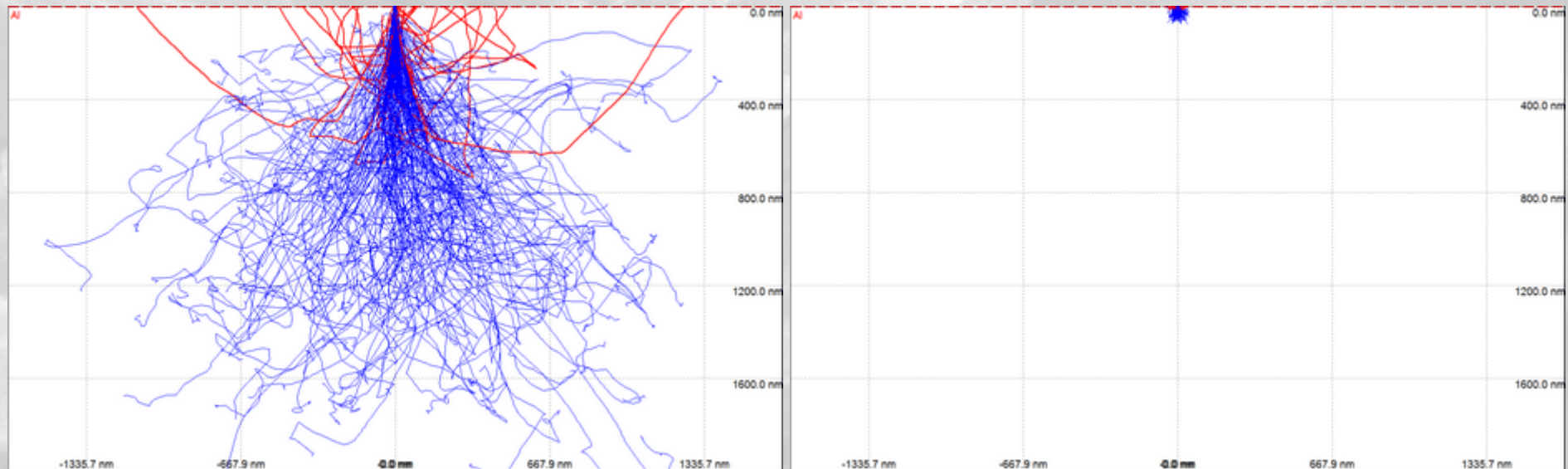
$Z > 40$ forme hémisphérique



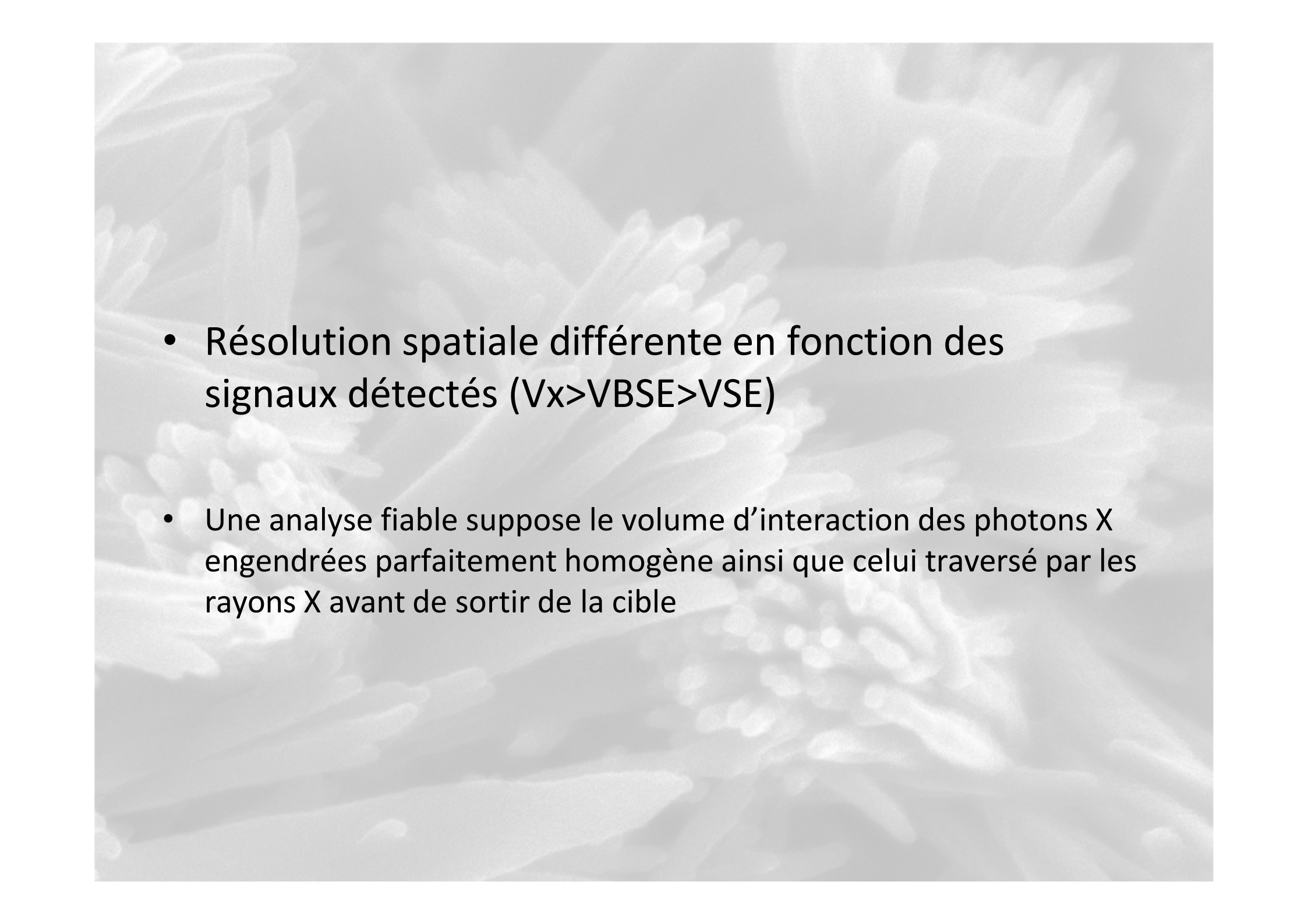
Pour une même haute tension, le volume d'analyse est différent en fonction des éléments constitutifs – le volume analysé sera plus important pour les matrices légères (masse volumique)

BASSE TENSION - FEG

Potentiel d'ionisation Al K = 1.55

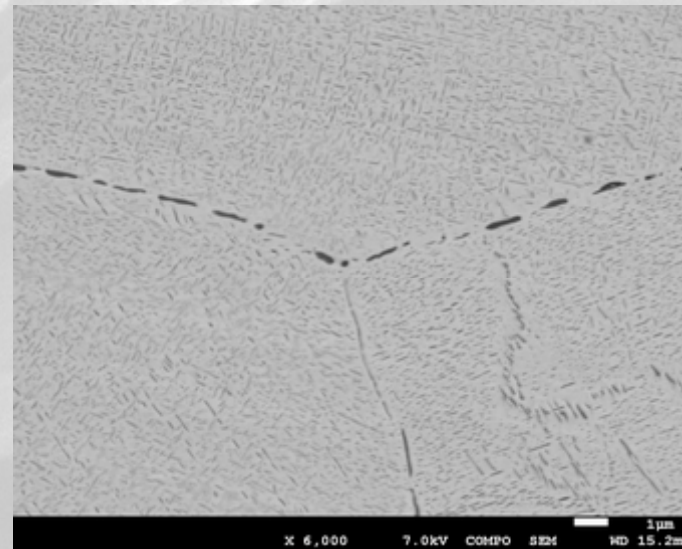
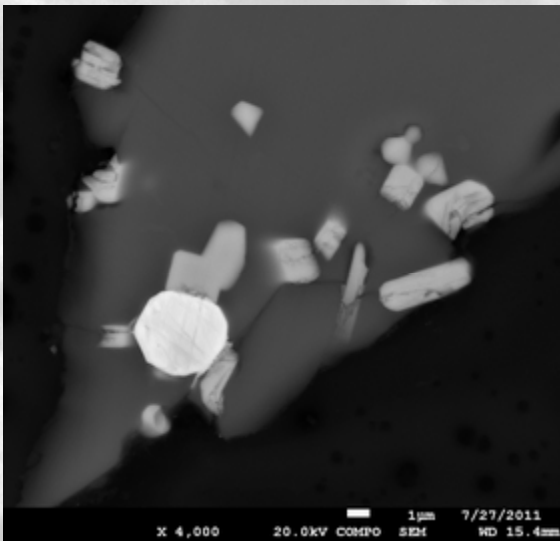


Simulation de trajectoires par Monte-Carlo
Aluminium à 15 kV et 2kV

- 
- A grayscale background image showing a hand holding a bunch of grapes. The image is slightly blurred and serves as a backdrop for the text.
- Résolution spatiale différente en fonction des signaux détectés ($V_x > V_{BSE} > V_{SE}$)
 - Une analyse fiable suppose le volume d'interaction des photons X engendrés parfaitement homogène ainsi que celui traversé par les rayons X avant de sortir de la cible

NEANMOINS..

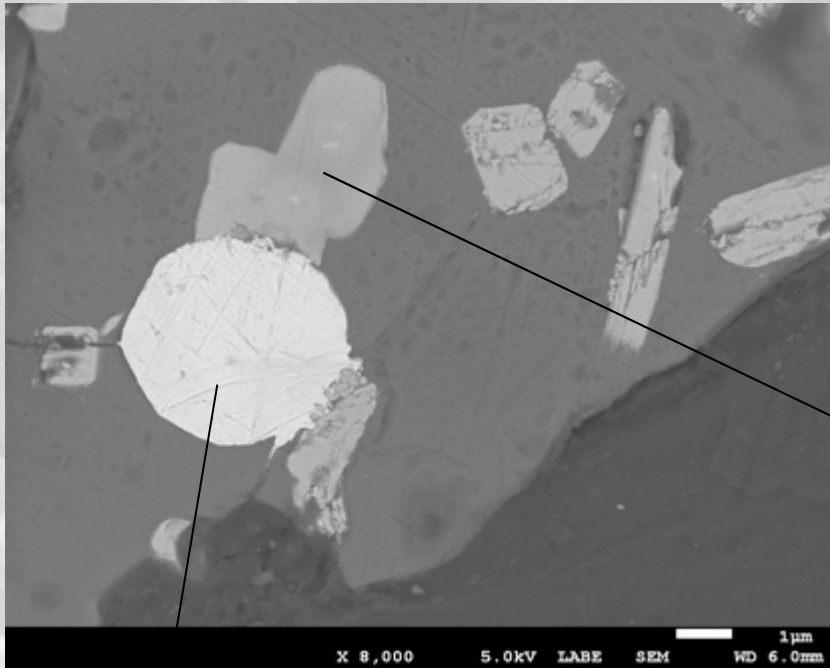
- Estimation « par l'image » d'une analyse quantitative possible ou non



- En diminuant la haute tension, on diminue la poire d'interaction

APPLICATIONS

caractérisation de petits minéraux



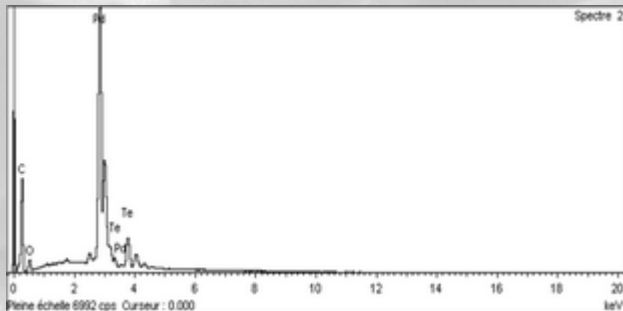
Faisabilité de l'analyse?

L'image électronique à basse tension permet de visualiser l'état de surface

→ RuO₂

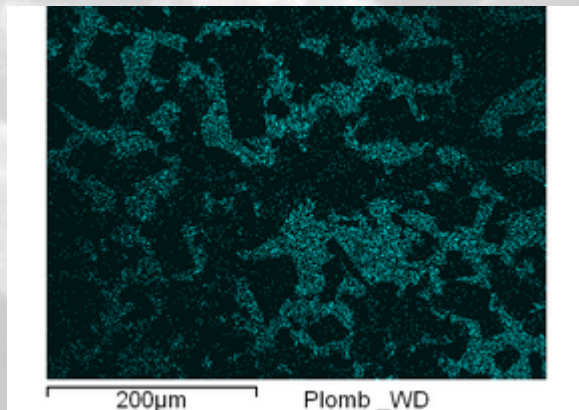
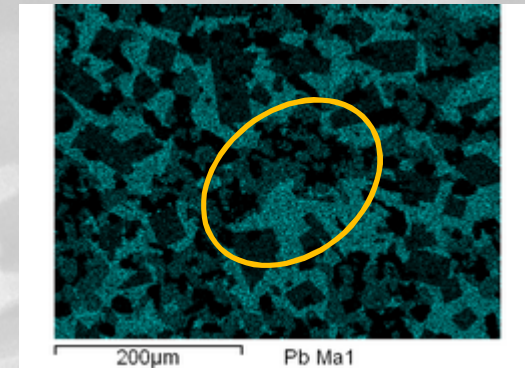
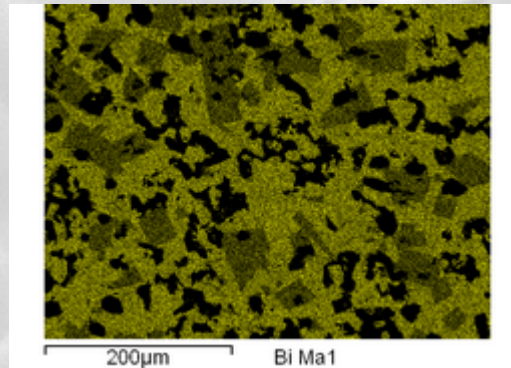
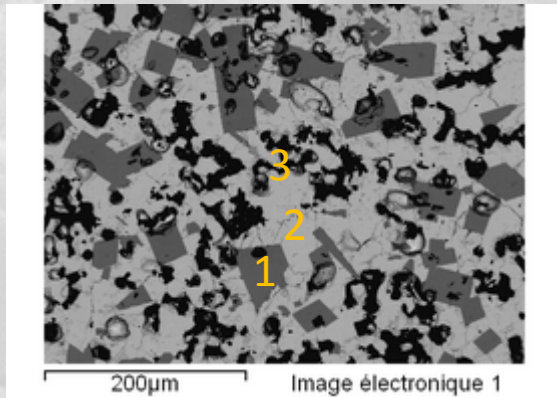
Taille de la particule > 5µm en accord avec la taille de la poire d'interaction (<1µm³)
simulation de Monte Carlos

Analyse EDS avec standards des différentes phases (15kV- 2nA)



	%W	%At	Pd/Te
Pd	76,04	80,97	4,25
Te	21,43	19,03	
Sum	97,47		

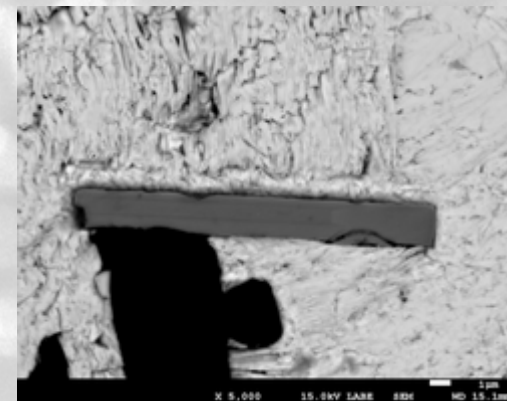
COMBINAISON EDS - WDS FORT COURANT



3^{ème} phases invisible en imagerie BSE

Rapidité de l'imagerie X EDS

Interférence Pb Ma et Bi Ma



ANALYSES EDS - WDS

Option Mise en forme :Oxygène par stoechiométrie

Représente environ 0.2 -0.4%massique
d'aluminium → microsonde (4-5 spectromètres)
Analyse plus rapide

Tous les résultats en % composé

Spectre	Al2O3	PbO	Bi2O3	Total
Phase 1	27,4	1,04	69,63	98,06
Phase 1	27,99	0,85	69,31	98,14
Phase 2	0,35	26,13	71,24	97,72
Phase 2	0,48	27,46	71,53	99,47
Phase 3	0,7	3,71	96,69	101,1
Phase 3	0,87	3,59	94,98	99,44

Pb Ma et Bi Ma en WDS sur un PET
Al en EDS
Stabilité de courant à 15 kV 10nA

Alliage NbRuAl

Potentiel d'ionisation:

Al K = 1.55

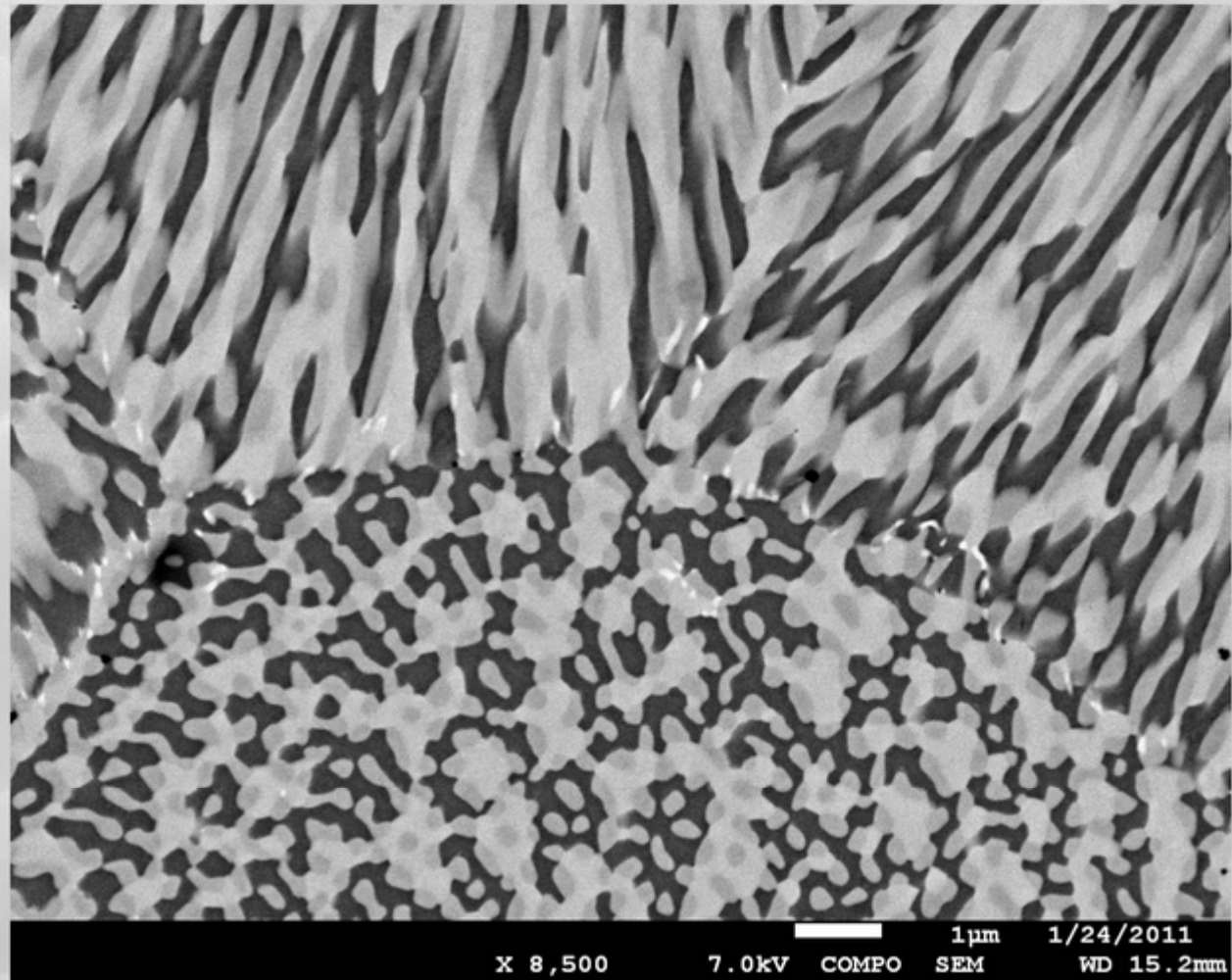
Nb L = 2.71

Ru L = 3.24

Choix de 7keV

$E_0/2$ $E_0/8$

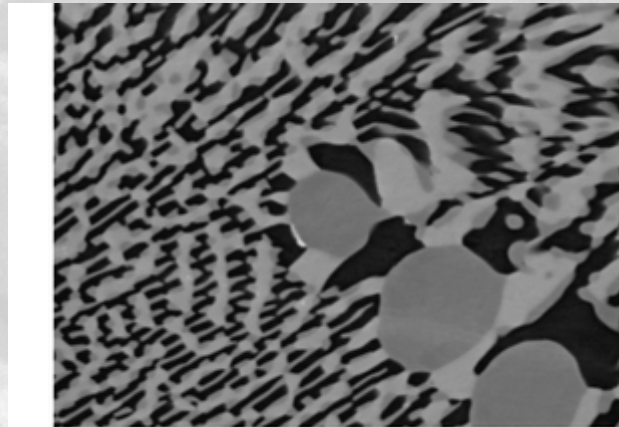
Zones d'analyses < 1 μ m



APPLICATIONS

caractérisation de petites phases

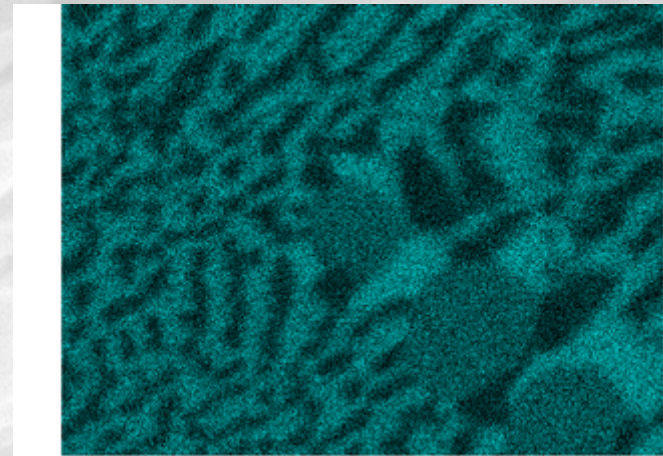
images X EDS



5µm

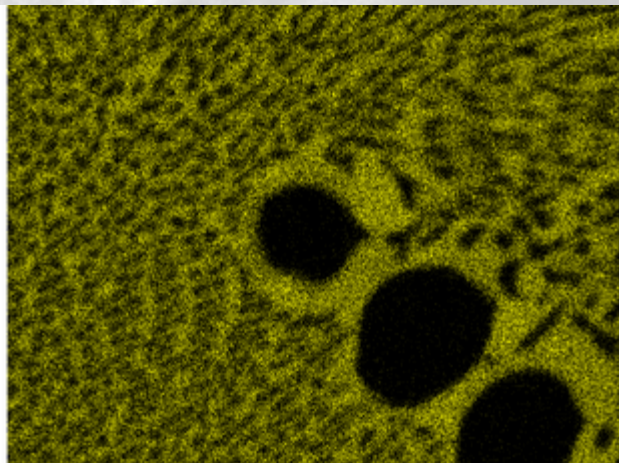
Image électronique 1

7 kV- 10nA
15minutes
Dérive du faisceau
1024
10000 fois
Recouvrement
des points de sonde



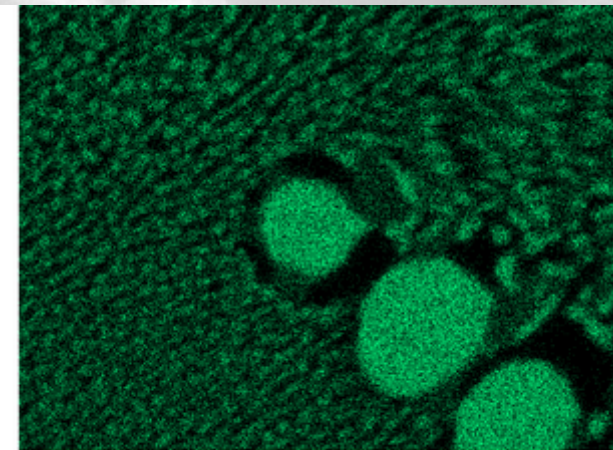
5µm

Al Ka1



5µm

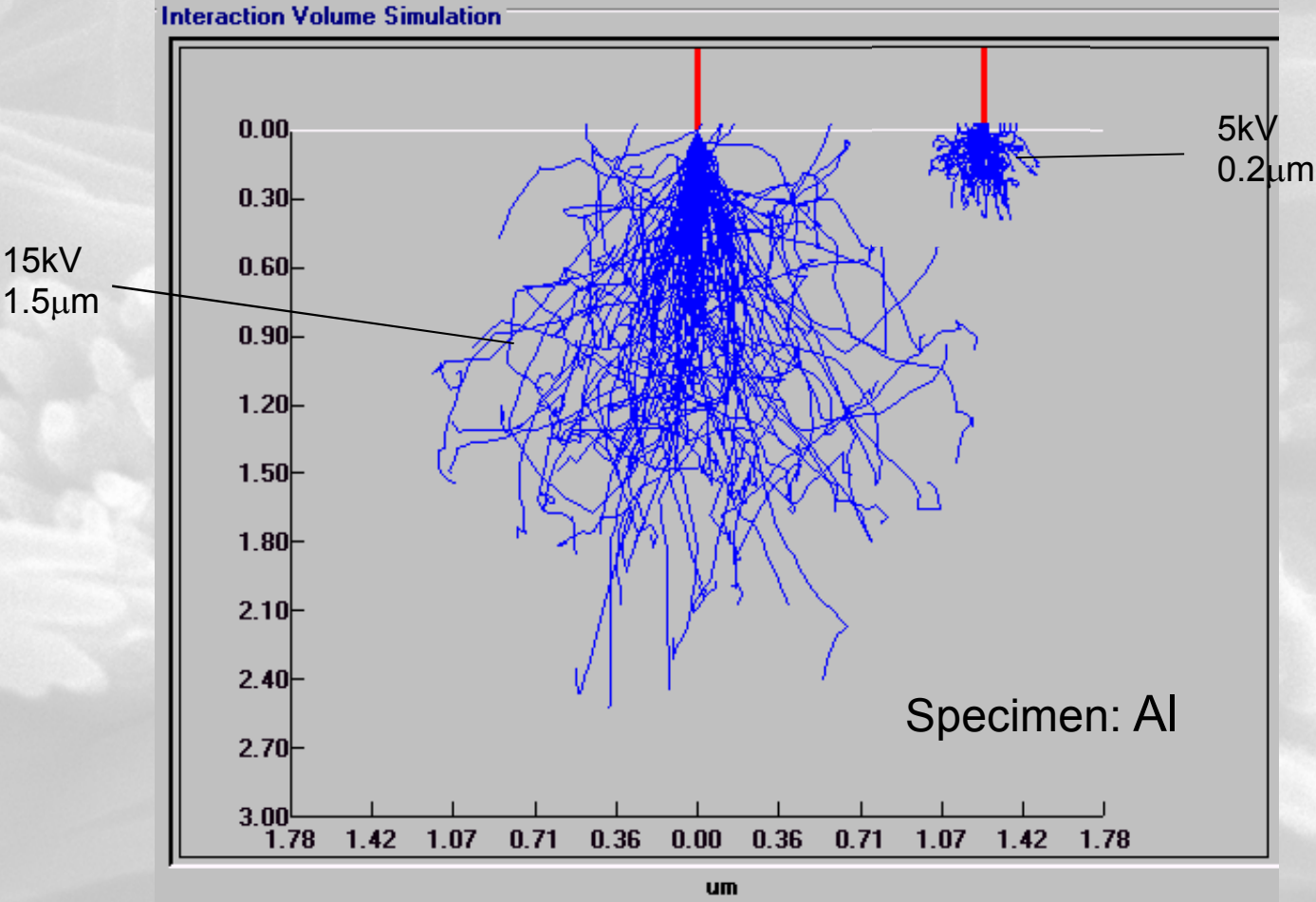
Nb La1



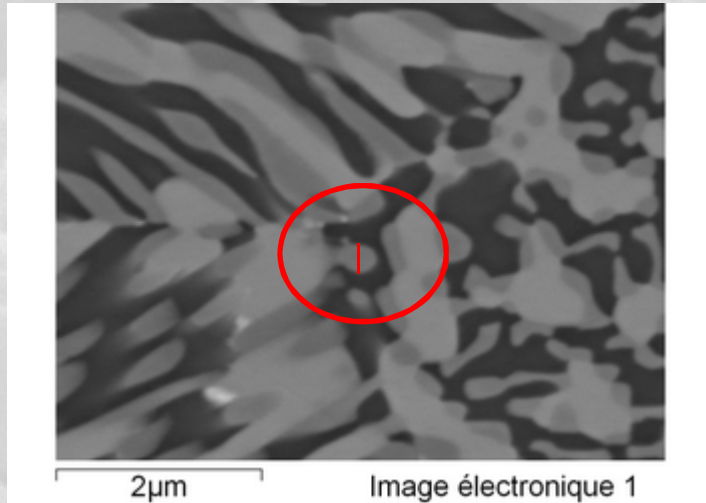
5µm

Ru La1

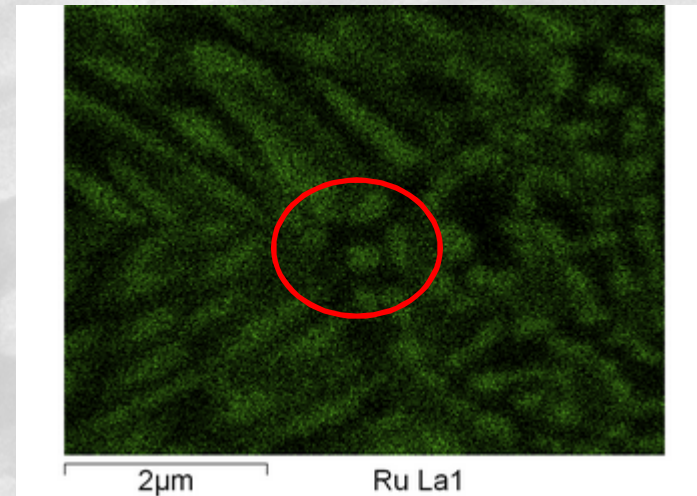
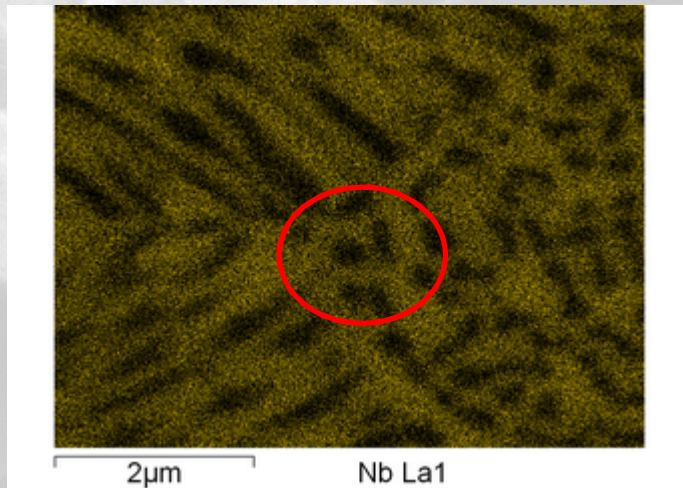
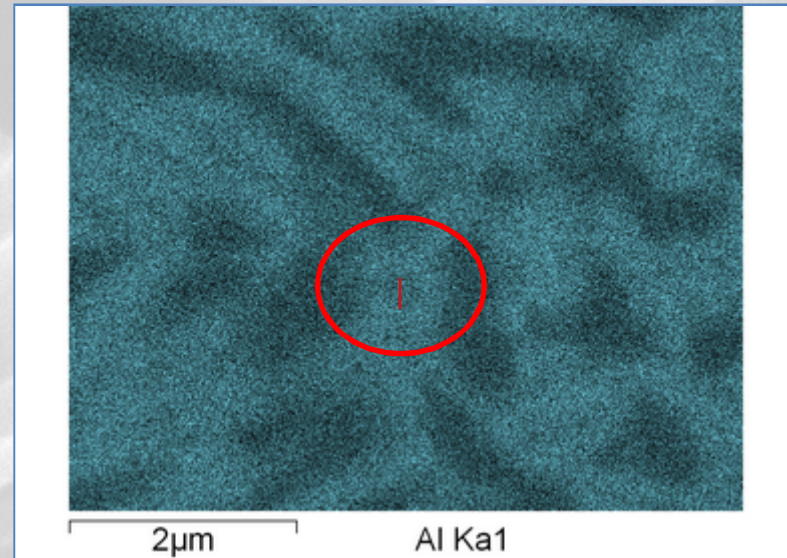
7kV – 380 nm



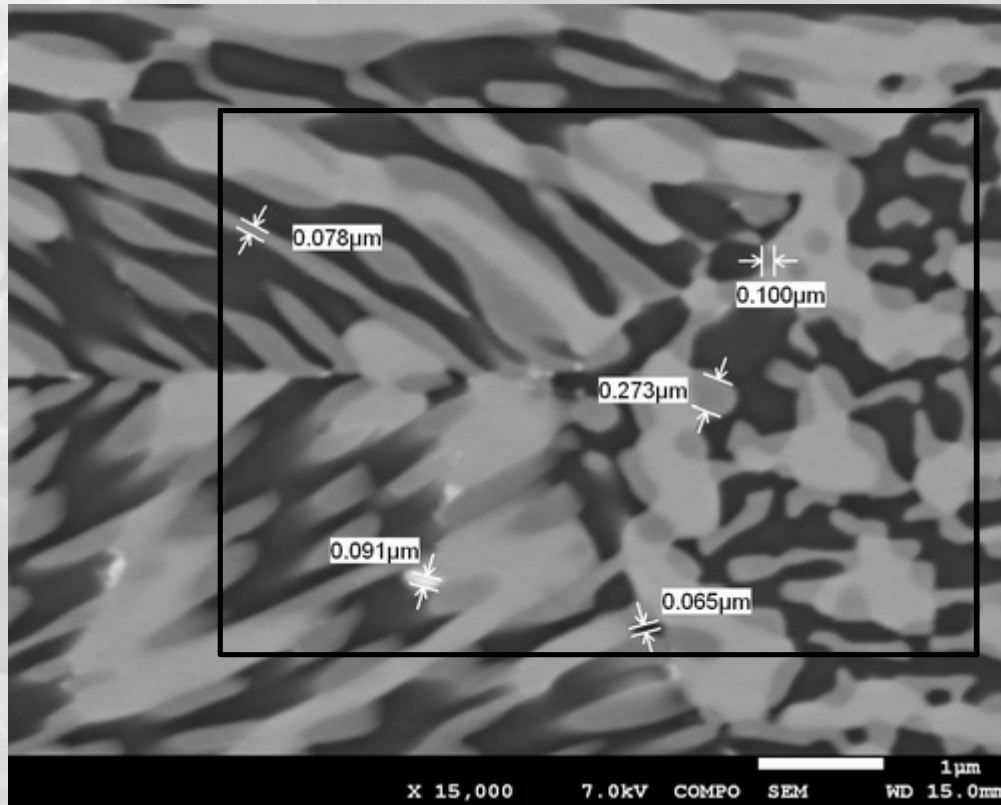
caractérisation de petites phases



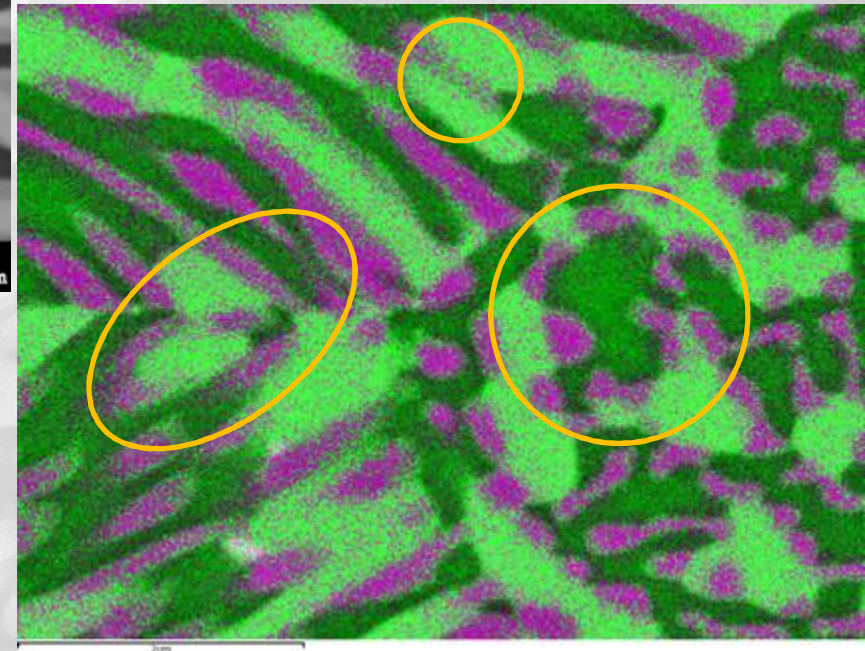
250nm
à 7 kV



WDS ? Meilleur rapport signal/bruit mais temps d'acquisition plus long (dérive du faisceau)



Récupération de photons X du volume total affecté

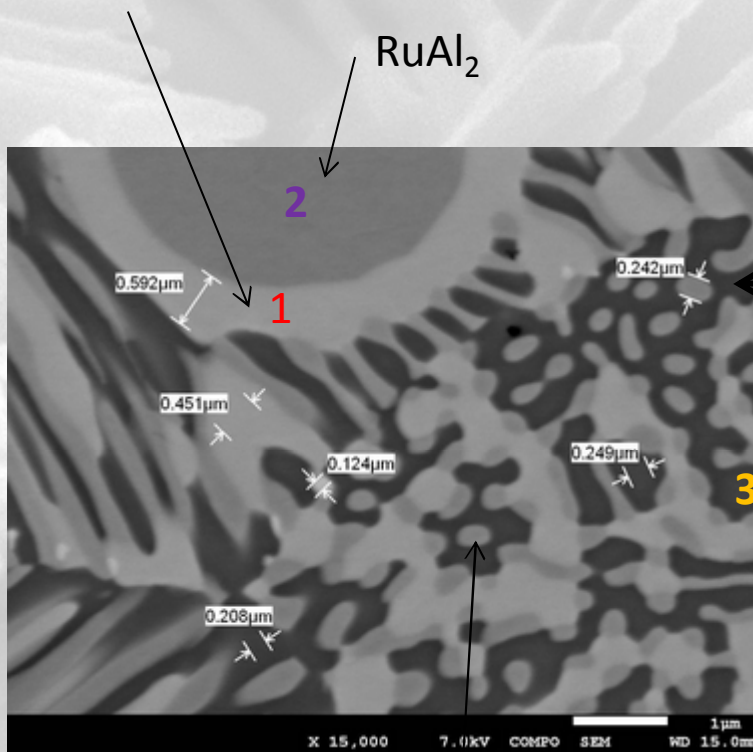


Phase rose= binaire Ru-Al
Nb en jaune
Al en bleu

caractérisation de petites phases

Analyse des phases

Al50Nb35Ru15
(L=400-500nm)



Phase en forme d'ellipse

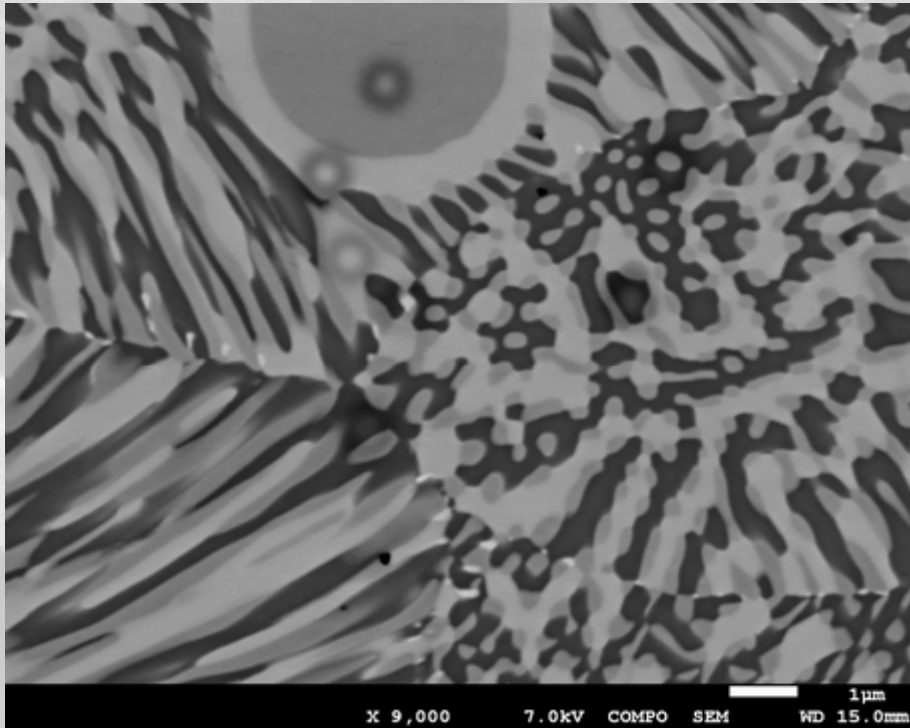
2b ?
(7%Nb massique)

3 ← Al₃Nb

Faisceau incident

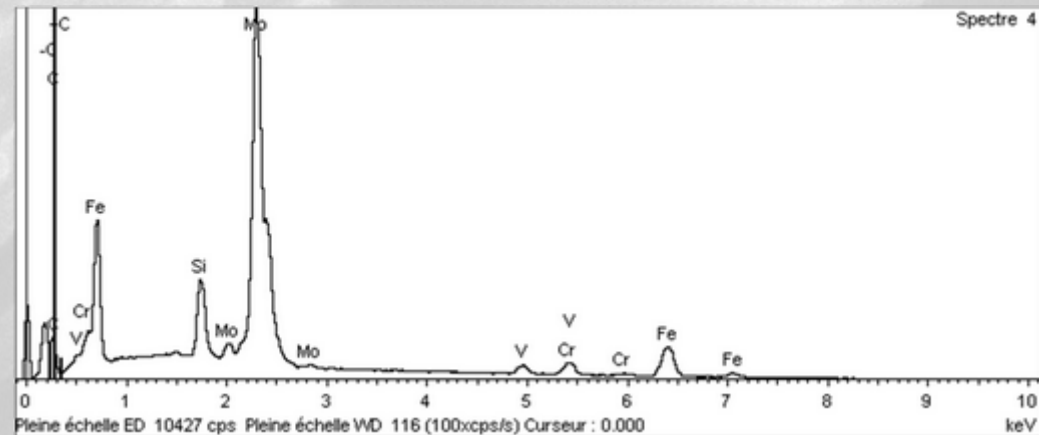
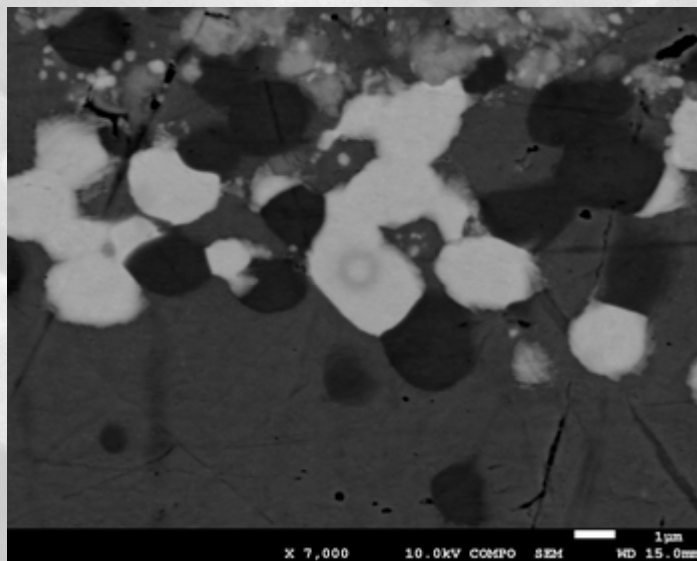
Volume analysé

- Problème de dérive du faisceau
- Etat de surface de l'échantillon
- Visualisation de la taille des zones à analyser en latérale OK uniquement
- Analyse à une tension < 7 kV mais attention au rendement d'émission pour le Ruthénium L



APPLICATIONS ELEMENT LEGER

L<500 nm
simulation de Monte Carlos

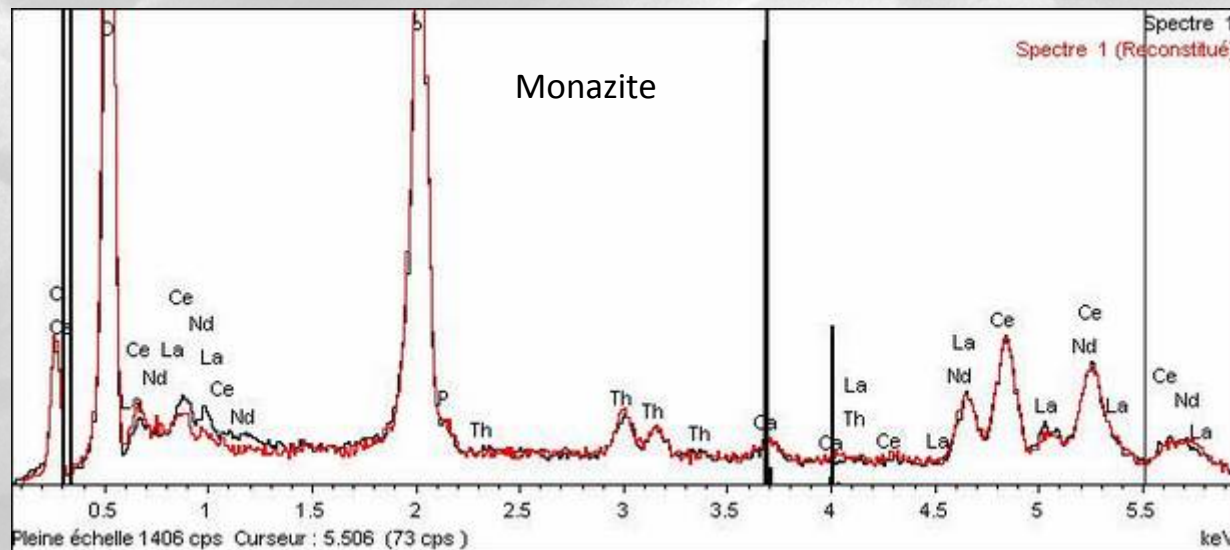


Standards et échantillon non métallisés 10 kV 20 nA:
C (Cr6FeC3)
Si ,V,Cr,Fe,Mo pur

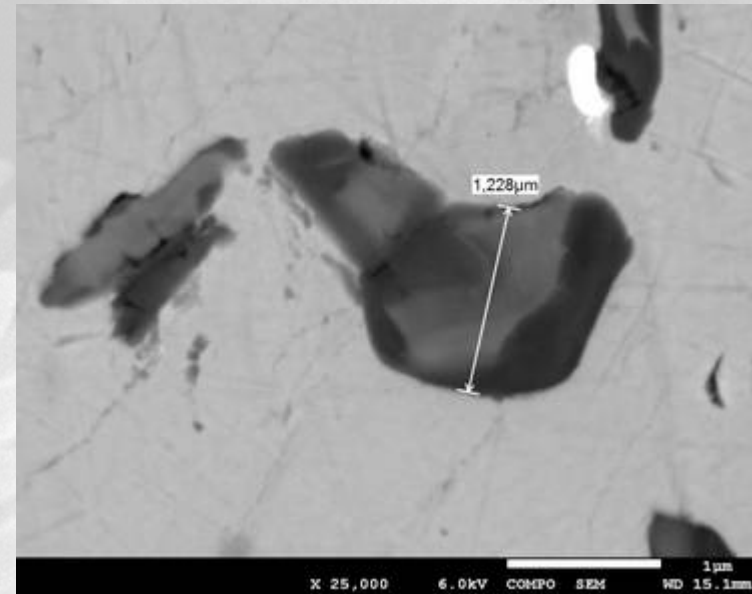
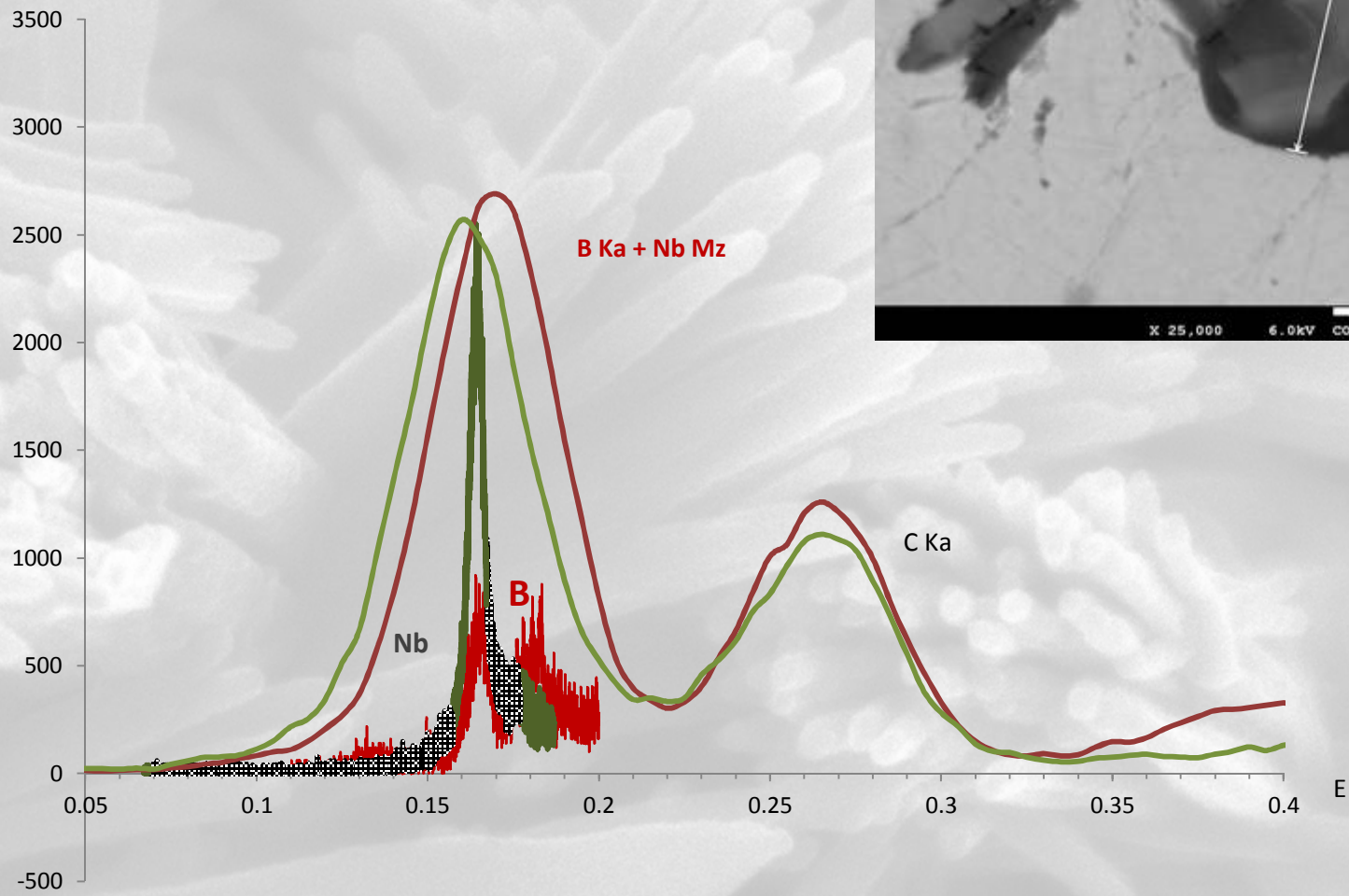
Elément	Données Type	Ligne	Intensité Correct.	%Masse	% Massique Sigma	%Atomique
C	WD	Ka	0.4477	3.644	0.092	17.639
Si	ED	K	0.9736	3.413	0.046	7.066
V	ED	K	1.0156	3.251	0.124	3.710
Cr	ED	K	1.0548	5.912	0.166	6.610
Fe	ED	K	1.0406	33.248	0.417	34.612
Mo	ED	L	0.8846	50.106	0.299	30.364
Totaux				99.575		

WDS - FEG BASSE TENSION < 5 keV

- Limite de la quantification en EDS
- Nombreuses raies convoluées dans ce domaine d'énergie
- Détermination du fond continu peu précise (incertitudes sur les discontinuités d'absorption et la modélisation du bruit de fond)

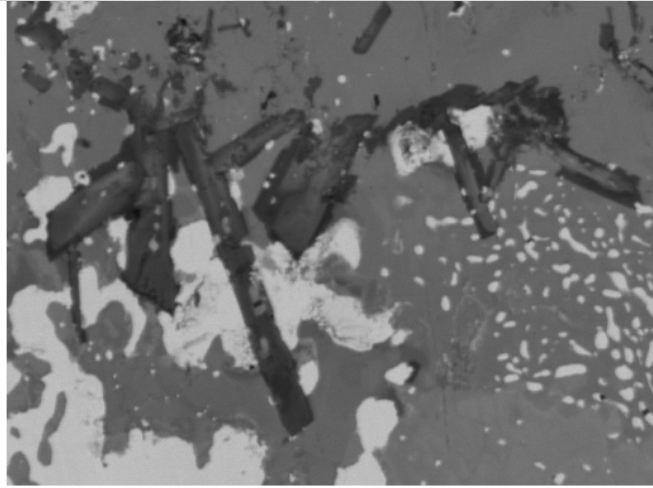


6kV-10nA



- WDS Borure
- WDS Nb
- EDS Borure
- EDS Nb

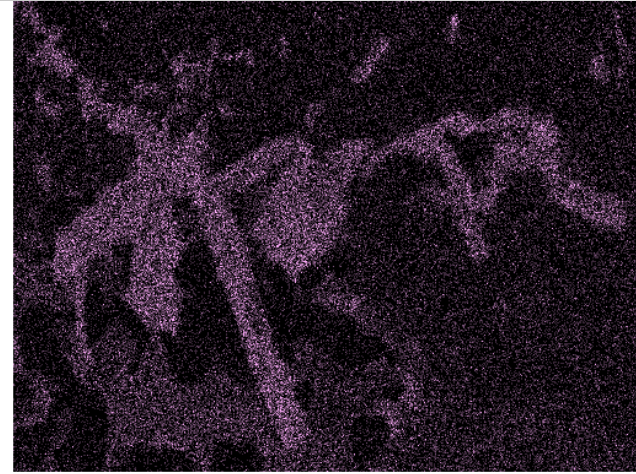
6kV 10nA



10µm

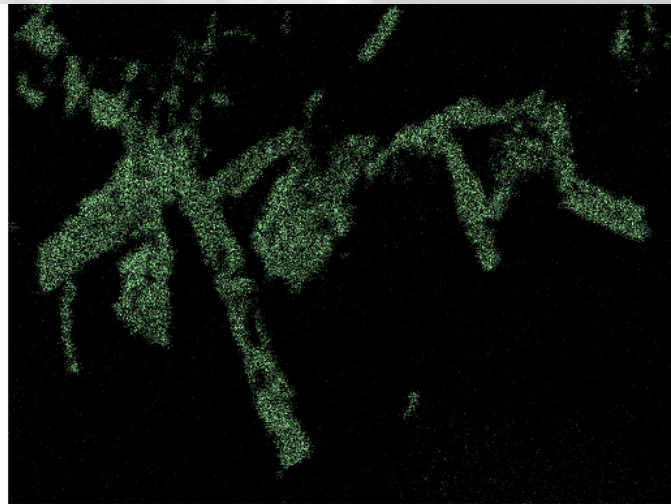
Image électronique 1

8kV 5nA



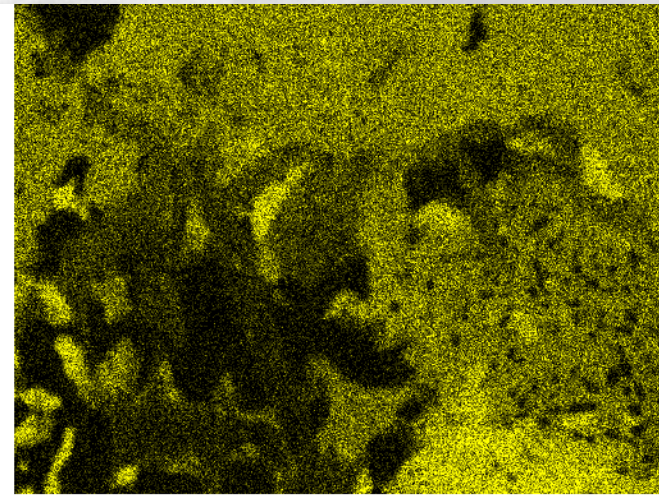
10µm

Ti Ka1



10µm

Bore_WD



10µm

Nb La1

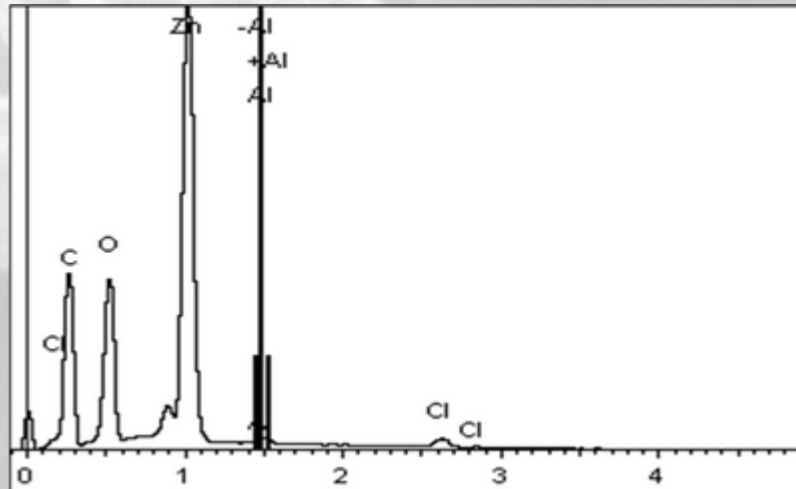
LIMITATIONS

- **Analyses basse tension, raies L ou M, influence de l'environnement chimique:**
 - connaissance des coefficients d'absorptions massiques
 - déplacement chimique
- **Influence de l'extrême surface à basse tension**
 - méthode de préparation des échantillons, contamination, oxydation (« plasma cleaner », système d'anticontamination)
 - échantillon isolant, influence de la nature de couche de métallisation et de son épaisseur

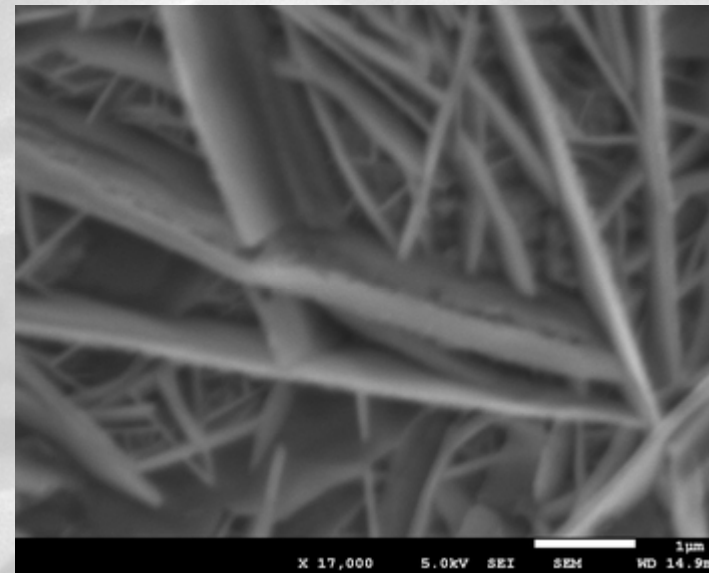
Couches minces

ZnO+Al en trace 500-900nm
In, Sn, O 150nm
verre

5kV-12nA



Zn en EDS – Al en WDS (1 seul spectromètre)
O par stœchiométrie



CONCLUSION

- Les nouveaux développements en terme de conception de colonne électronique et de canon de type émission Schottky permettent d'obtenir, à **basse tension**, **un faisceau électronique de petite taille** et de forte intensité.

Par ces deux moyens, le volume d'interaction électron-matière sera forcément réduit (centaine de nanomètres).

L'avantage est flagrant en cartographie X EDS et WDS.

Par contre, l'analyse quantitative bien qu'aidée par une imagerie électronique performante (résolution de l'ordre de la dizaine de nanomètres en mode analytique - visualisation de l'extrême surface) reste pour les basses énergies (< 5kV) difficile.