



# Analyse de couches très minces par WDS - Corrélation aux analyses Auger et SIMS

7 décembre 2012

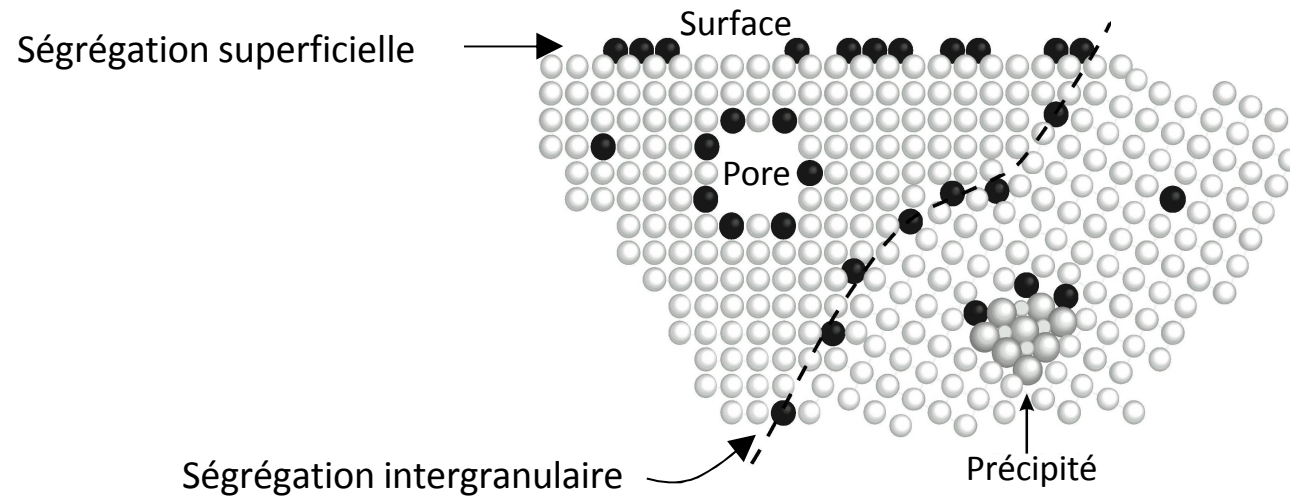
**Frédéric Christien**

Polytech'Nantes - Université de Nantes, Institut des Matériaux Jean Rouxel  
*frederic.christien@univ-nantes.fr*



Merci à : Marion Allart, Pawel Nowakowski, Yann Borjon-Piron, Fanch Guillou, René Le Gall, Chris Grovenor, Katie Moore, Clive Downing

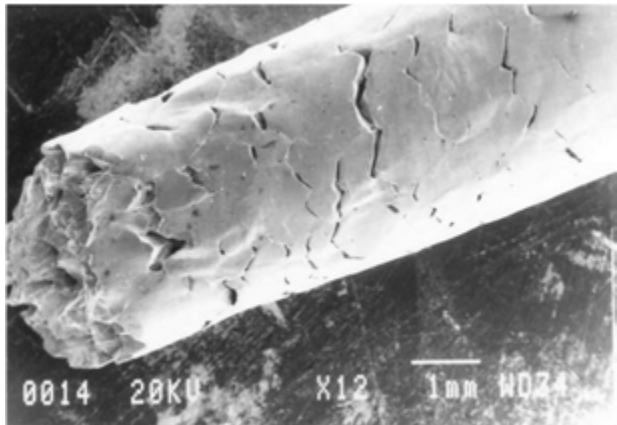
## Ségrégation interfaciale dans les matériaux



### Éléments fragilisants :

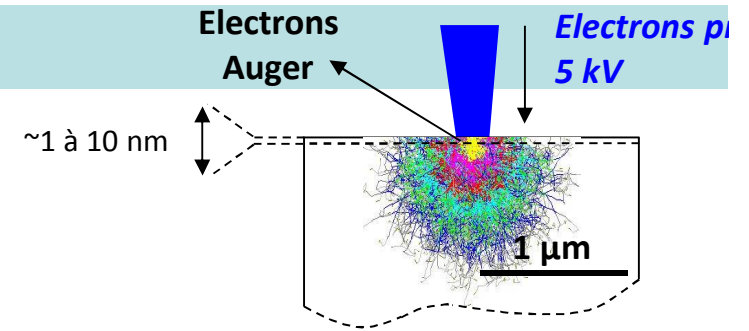
**Phosphore** : fragilisation des aciers

**Soufre** : fissuration à chaud des alliages de nickel



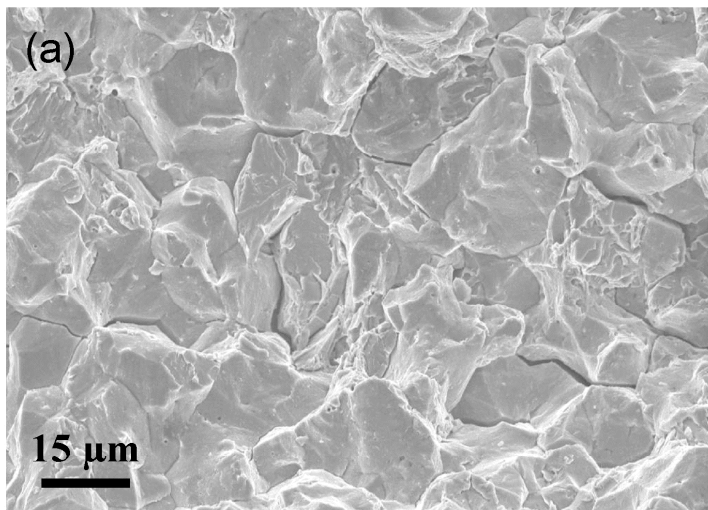
Essai de traction à 600°C d'une éprouvette d'Invar contenant **10 ppm** massique de soufre.

# Spectroscopie Auger

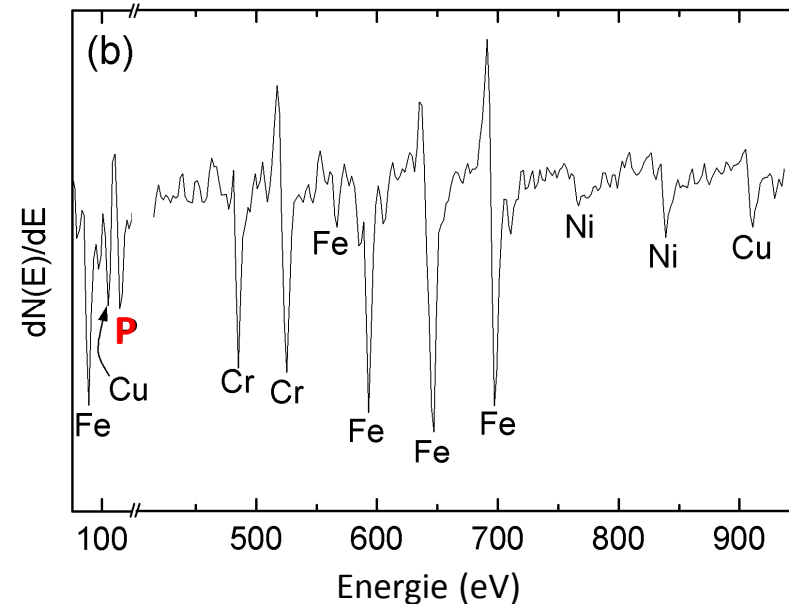


- Très faible profondeur d'analyse
- C'est la technique la plus utilisée depuis 40 ans pour l'études des ségrégations interfaciales
- Très forte sensibilité à la contamination de surface
  - ⇒ Il est impossible d'étudier des surfaces qui ont été en contact avec l'air
  - ⇒ La préparation de surface doit être faite *in-situ*, sous ultra-vide ( $10^{-9}$  mBar)
- La quantification « absolue » de la ségrégation est difficile.

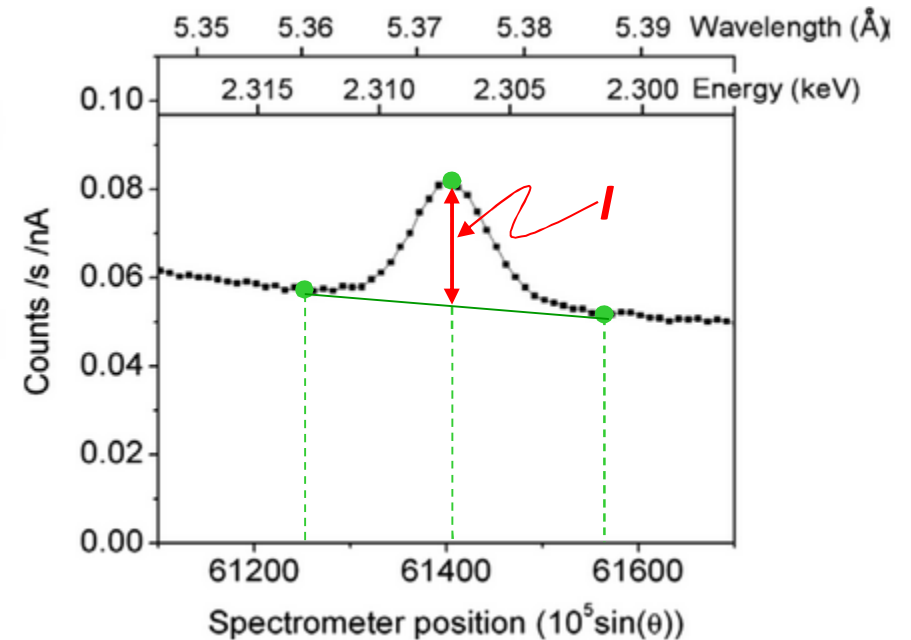
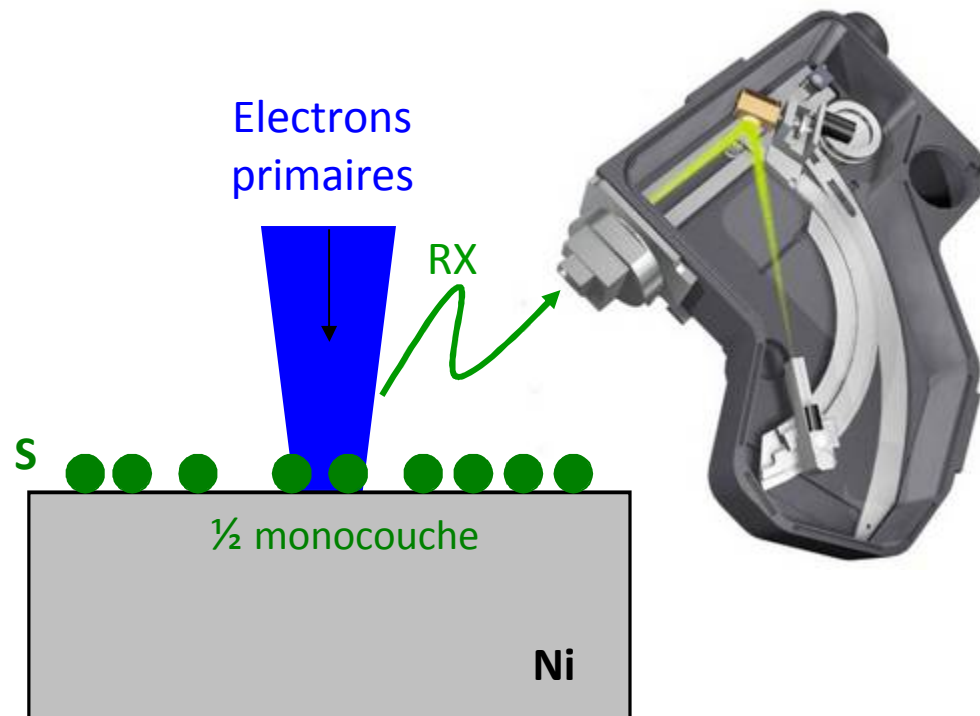
Echantillon d'inox fracturé *in-situ* (a) et spectre Auger correspondant (b).



Echantillon fracturé



## Quantification de la ségrégation de surface par WDS

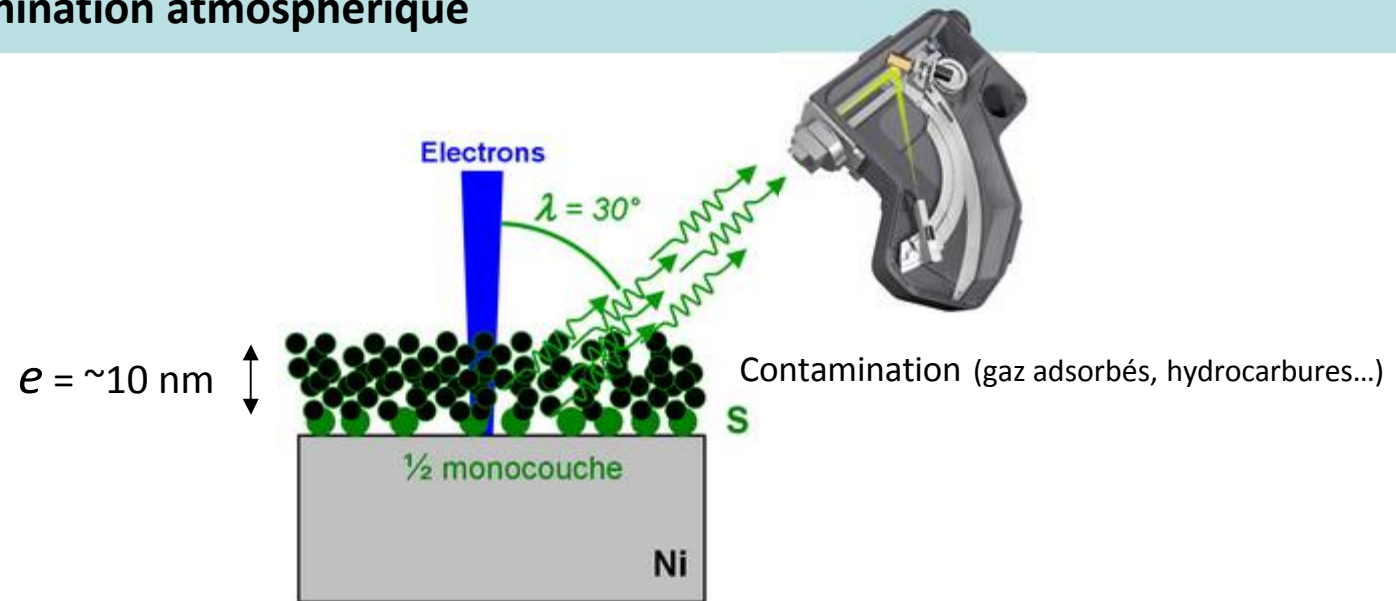


Raie  $K\alpha$  du soufre mesurée à 20 kV et 400 nA.  
Temps de comptage : 100 s par point (~1.5 h au total)

Echantillon de nickel (5.4 ppm massique de soufre) recuit sous vide à **800°C**.  
Ségrégation attendue = ~ **1/2 monocouche**

Le pic de soufre observé par WDS est dû à la **ségrégation de surface**,  
... **pas** au soufre contenu en **volume** !

## Influence de la contamination atmosphérique



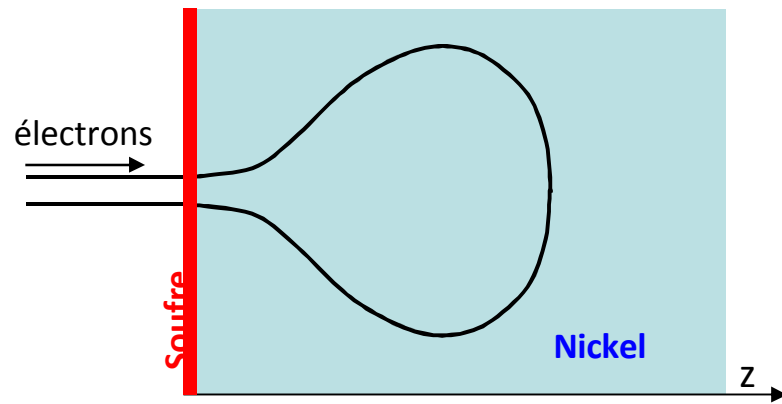
Pourquoi la spectroscopie WDS est-elle si peu sensible à la contamination de surface ?

$$E_{K\alpha}^S = 2.3 \text{ keV} \gg E_{Auger}^S = 152 \text{ eV}$$

$$I = I_0 \exp\left(-\frac{ke}{\cos \lambda}\right) \quad \left. \begin{array}{l} k = 10^5 \text{ m}^{-1} \\ e = 10 \text{ nm} \end{array} \right\} I = 0.9999 \times I_0$$

Absorption négligeable !

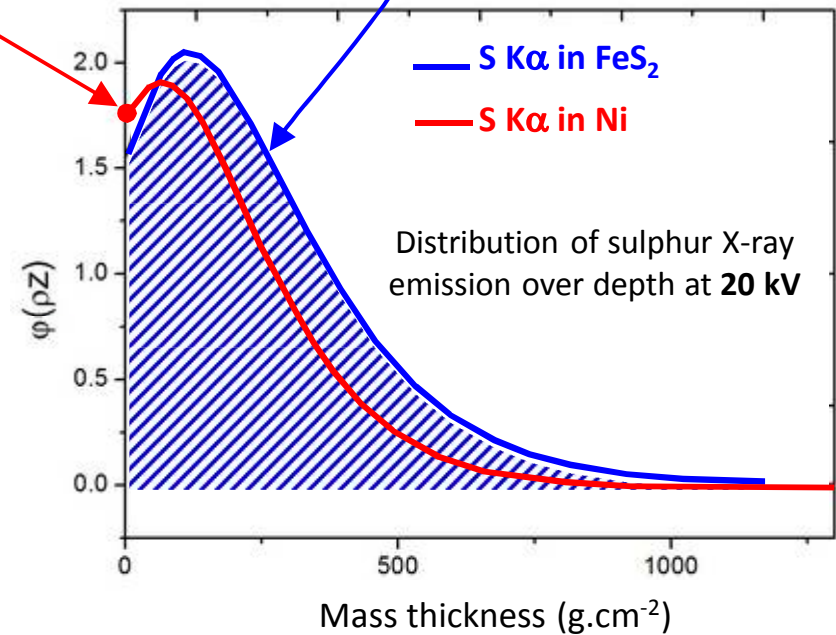
## Cas d'une couche très mince



$$\frac{I}{I_{Std}} = \frac{\int_0^{\mu} \varphi_{Ni}(\rho z) d\rho z}{C_{Std}^S \int_0^{\infty} \varphi_{Std}(\rho z) d\rho z} = \frac{\mu_S \times \varphi_{Ni}(0)}{C_{Std}^S \int_0^{\infty} \varphi_{Std}(\rho z) d\rho z}$$

$$\Rightarrow \mu_S = K \frac{I}{I_{Std}} \quad \text{avec} \quad K = \frac{C_{Std}^S \int_0^{\infty} \varphi_{Std}(\rho z) d\rho z}{\varphi_{Ni}(0)}$$

$$K = 256.1 \mu\text{g cm}^{-2} \text{ at } 20 \text{ kV}$$



## Le MEB



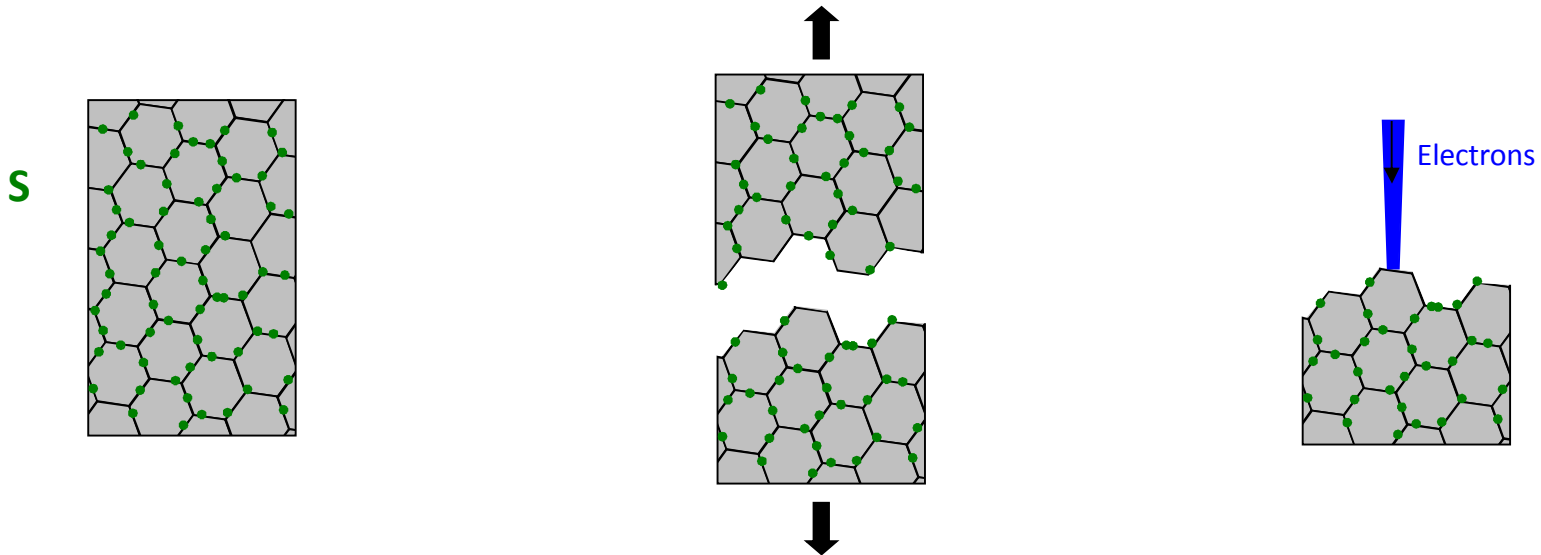
Tension	0.02 – 30 kV
Résolution à 15 kV	1 nm
Résolution at 1 kV	1.7 nm
<b>Courant maximal à 20 kV</b>	<b>~400 nA</b>

### Outils d'analyse (Oxford Instruments)

EDS, WDS and EBSD

Spectromètre WDS incliné, donc peu sensible à la hauteur de l'échantillon.

## Quantification de la ségrégation intergranulaire sur une surface de rupture



1. Ségrégation du soufre aux joints de grains

2. Rupture intergranulaire par traction dans l'azote liquide

3. On analyse une des 2 surfaces de rupture par WDS

La surface à analyser n'est pas plane...

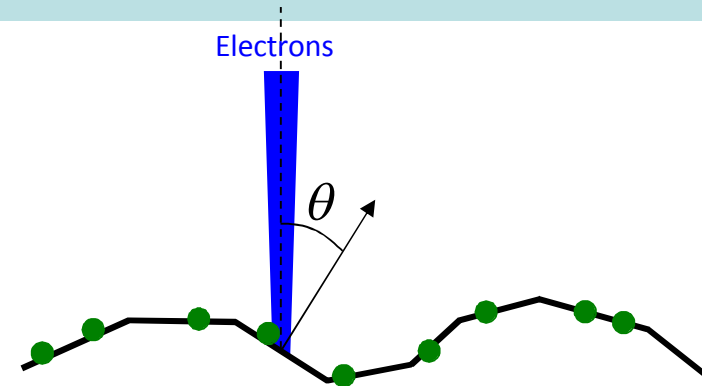
# Quantification de la ségrégation intergranulaire sur une surface de rupture

En incidence normale :

$$\mu_S = K \frac{I}{I_{Std}}$$

Pour une facette inclinée :

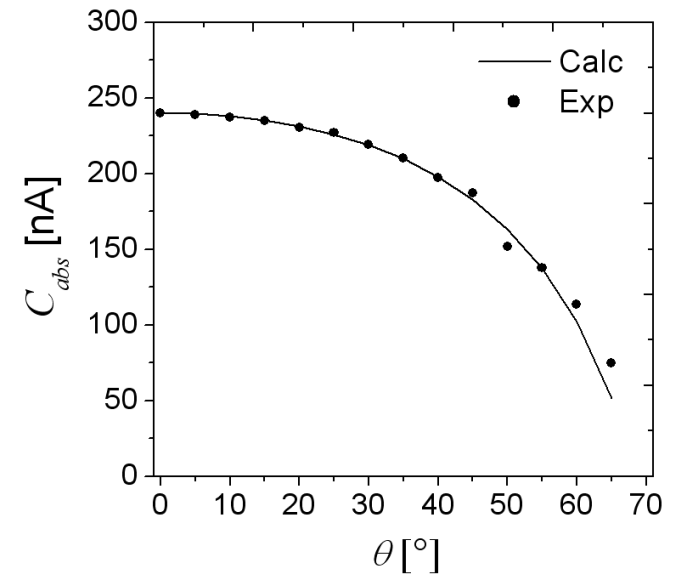
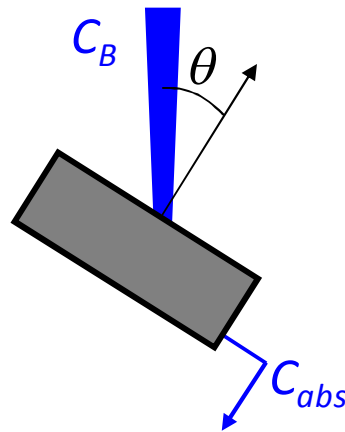
$$\mu_S = K \frac{I}{I_{Std}} \cos \theta$$



Comment déterminer  $\theta$  ?      Simplement en mesurant le courant d'échantillon

$$C_{abs} \approx C_B - \frac{C_B - C_{abs}^0}{\cos \theta}$$

$$\cos \theta \approx \frac{C_B - C_{abs}^0}{C_B - C_{abs}}$$



$$\cos \theta \approx \frac{0.36}{1 - C_{abs}/C_B}$$

# Quantification de la ségrégation intergranulaire sur une surface plane inclinée

## Validation de la mesure de ségrégation sur une surface inclinée

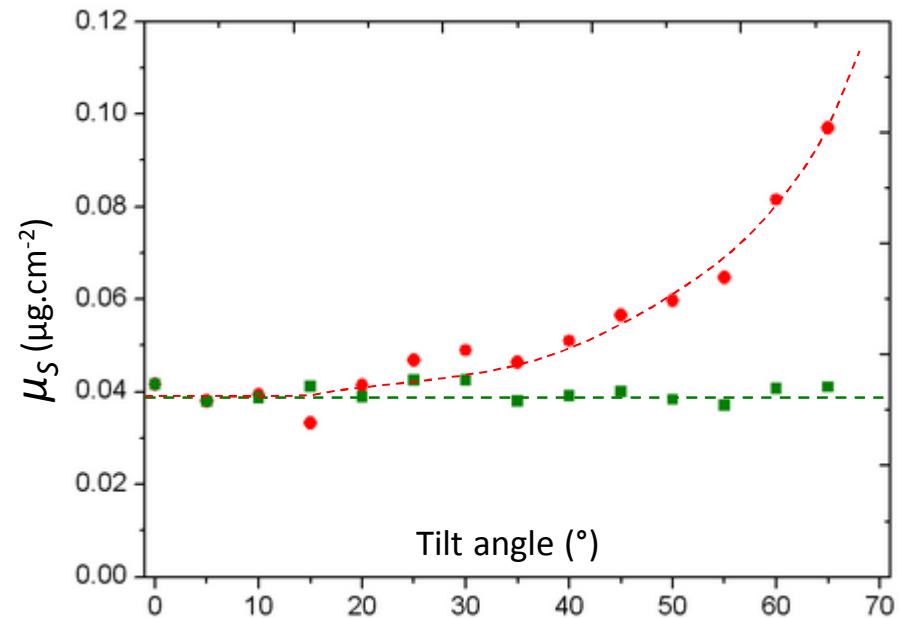
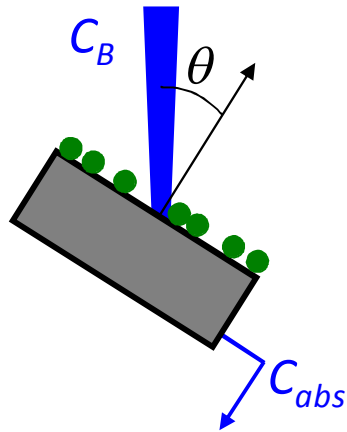
On mesure la concentration de soufre sur la même surface de nickel avec différents angles d'inclinaison.

$$\mu_S = K \frac{I}{I_{Std}}$$

Sans correction de "tilt"

$$\mu_S = K \frac{I}{I_{Std}} \times \cos \theta = K \frac{I}{I_{Std}} \times \frac{0.36}{1 - C_{abs}/C_B}$$

Avec correction de "tilt"



Sans correction de tilt : on surestime  $\mu_S$  quand la surface est très inclinée => ☹☹☹ !

Avec correction de tilt :  $\mu_S$  est indépendant de l'angle => OK ☺☺☺ !

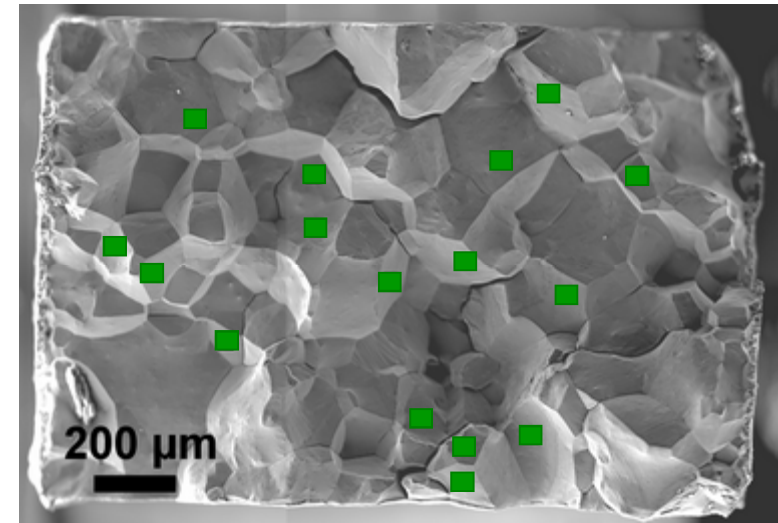
# Quantification de la ségrégation intergranulaire sur une surface de rupture

## Procédure expérimentale

- Rupture de l'échantillon par traction dans l'azote liquide (ex-situ)
- Introduction dans le MEB (20 kV, courant de faisceau ~350 à 400 nA)
- On mesure du courant de faisceau (cage de Faraday)
- On mesure l'intensité de la raie  $K\alpha$  du soufre sur un matériau « standard » ( $\text{FeS}_2$ ) (coups/s/nA)
- On image la surface de l'échantillon et on choisit **~20 zones** intergranulaires ( $\sim 50 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$ ) qui font « face » au détecteur.
- Pour chaque zone :
  1. on mesure le courant absorbé et on détermine l'inclinaison ( $\cos\theta$ ).
  2. on mesure l'intensité de la raie  $K\alpha$  du soufre : Temps de comptage : 3 min (pic) + 3 min (fond) = 6 min
  3. On calcule  $\mu$  ( $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) à l'aide de la relation :

$$\mu = 2K \frac{I}{I_{Std}} \cos\theta$$

*Pour prendre en compte qu'on ne « voit » que la moitié du soufre présent dans le joint de grain avant rupture.*



- On calcule la moyenne de  $\mu$  sur les 20 zones.

# Quantification de la ségrégation intergranulaire sur une surface de rupture

Echantillon de nickel recuit 12 h à 750°C

$$I_{Std} = 252.7 \text{ counts/s/nA}$$

Intensité de  
S K $\alpha$

Intensité  
relative

Courant  
absorbé

Inclinaison

Masse de soufre

Facette	$I$ [counts/s/nA]	$I / I_{Std}$	$C_{abs}$ [nA]	$\cos \theta$	$\mu$ [ $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ ]
1	0.0107	$4.22 \times 10^{-5}$	259.3	0.911	0.0198
2	0.0172	$6.80 \times 10^{-5}$	243.2	0.803	0.0280
3	0.0301	$1.19 \times 10^{-4}$	230.7	0.736	0.0449
4	0.0120	$4.74 \times 10^{-5}$	257.5	0.898	0.0218
5	0.0139	$5.49 \times 10^{-5}$	258.8	0.907	0.0255
6	0.0132	$5.21 \times 10^{-5}$	253.7	0.870	0.0232
7	0.0110	$4.35 \times 10^{-5}$	229.2	0.728	0.0162

⋮

⋮

⋮

⋮

⋮

⋮

20	0.0301	$1.18 \times 10^{-4}$	265.8	0.963	0.0587
21	0.0176	$6.94 \times 10^{-5}$	264.8	0.955	0.0340
22	0.0260	$1.02 \times 10^{-4}$	260.8	0.923	0.0486
23	0.0218	$4.32 \times 10^{-5}$	256.3	0.889	0.0394
<b>Mean</b>	0.0186	$7.36 \times 10^{-5}$	256.1	0.846	<b>0.0319 <math>\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}</math></b>

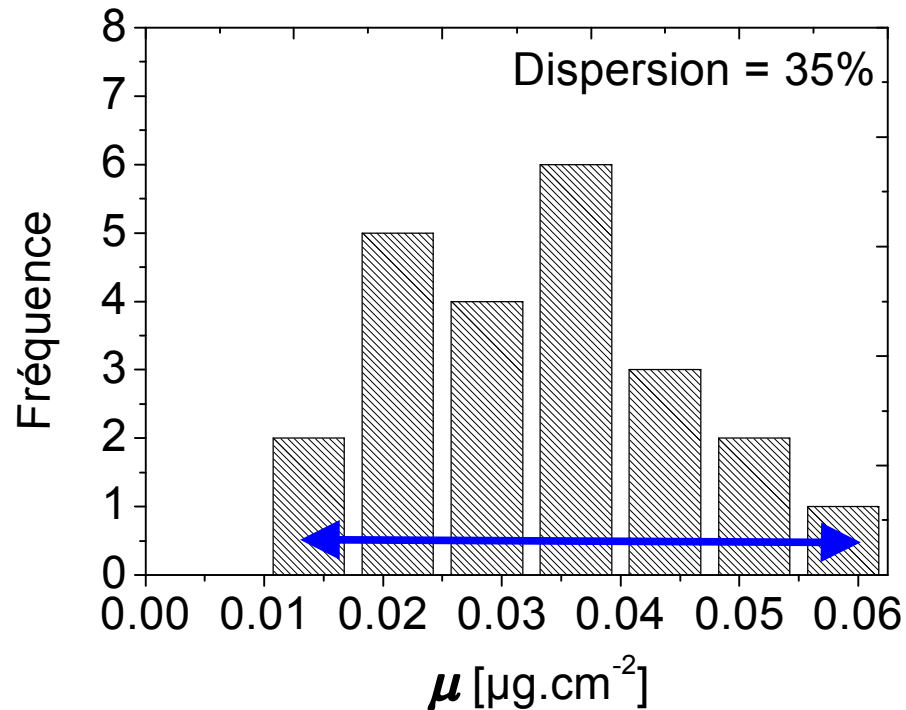
$$\mu = 2K \frac{I}{I_{Std}} \cos \theta$$

$$K = 256.1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-2}$$

(d'après modèle XPP)

## Quantification de la ségrégation intergranulaire sur une surface de rupture

Echantillon de nickel recuit 12 h à 750°C



Les mesures s'étalent de 15 à 60 ng.cm<sup>-2</sup>.

2 contributions à la dispersion :

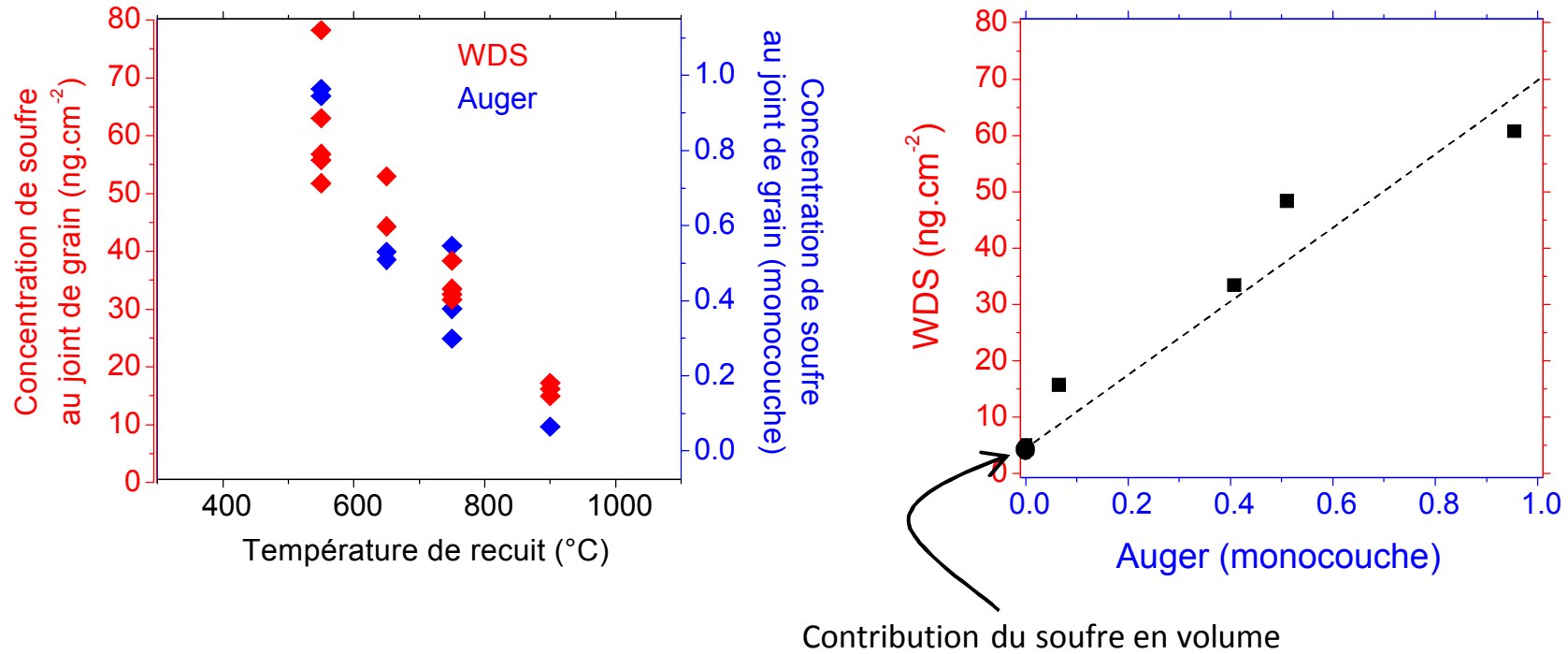
1. La concentration de soufre peut réellement être différente d'une facette à l'autre !
2. La répétabilité de la mesure par facette est estimée à 20 % (dans les conditions choisies)

$$\frac{\Delta\mu}{\mu} = \frac{2}{I} \sqrt{\frac{I + 2I_{Bg}}{C_B \times t}}$$

Courant de faisceau (400 nA)

Temps de comptage (6 minutes)

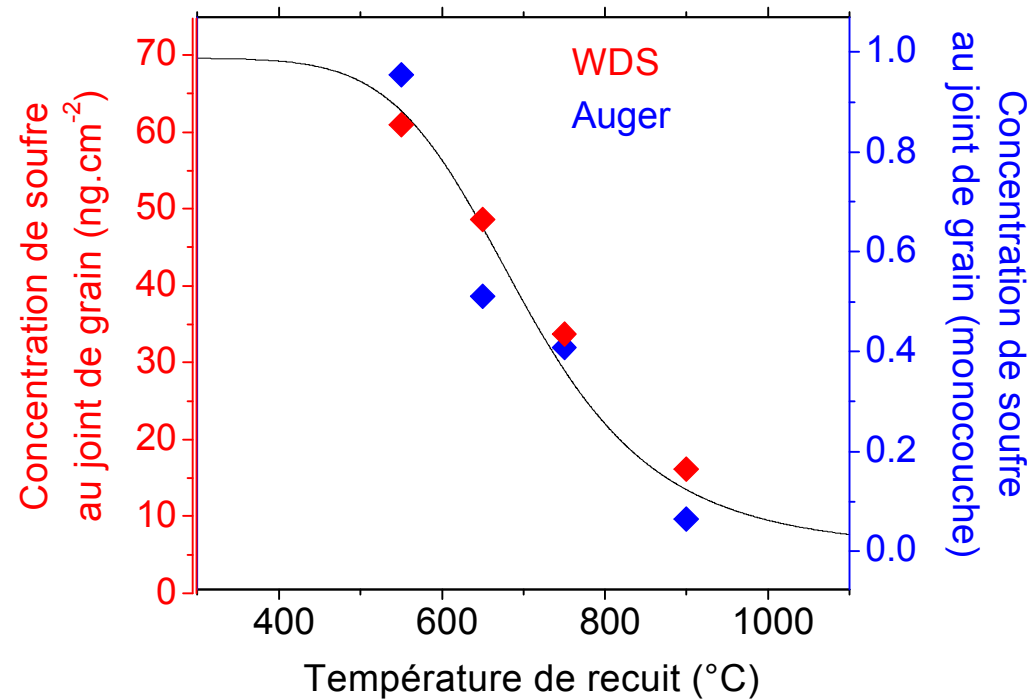
## Ségrégation intergranulaire du soufre dans le nickel – Comparaison WDS / Auger



$$\text{WDS (ng.cm}^{-2}\text{)} = 65.2 \times \text{Auger} + 5$$

$$1 \text{ monocouche} = 65.2 \text{ ng.cm}^{-2} = 1.23 \times 10^{15} \text{ at.cm}^{-2} = \text{plan (110)}$$

## Ségrégation intergranulaire du soufre dans le nickel – Comparaison WDS / Auger



$$\frac{\mu}{\mu_{Max} - \mu} = C_V \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right)$$

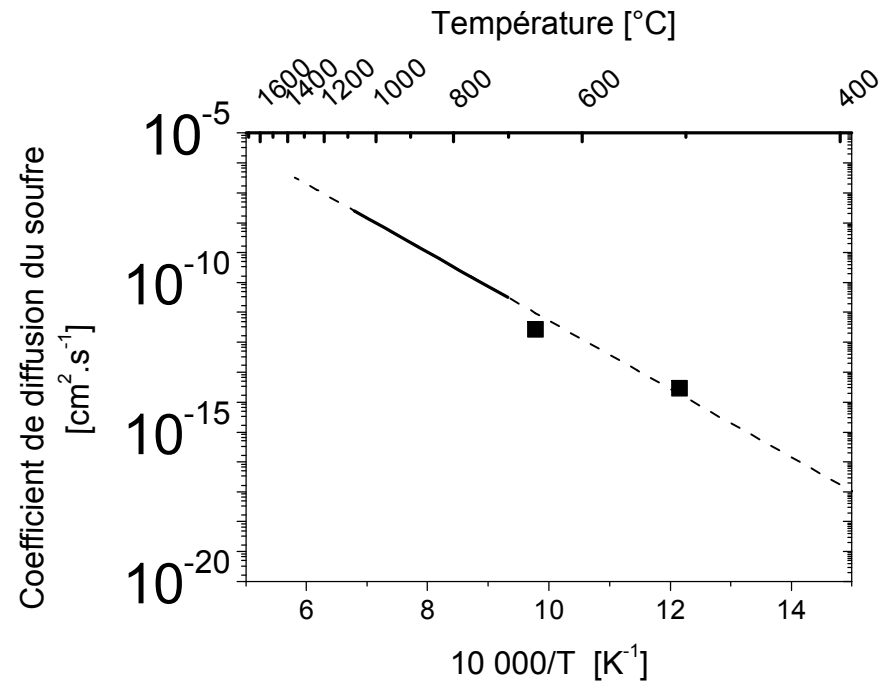
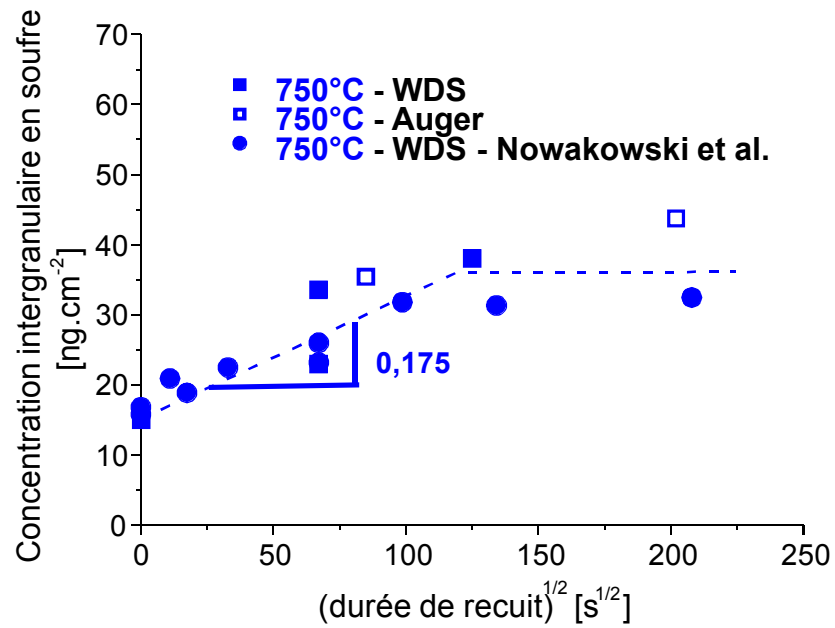
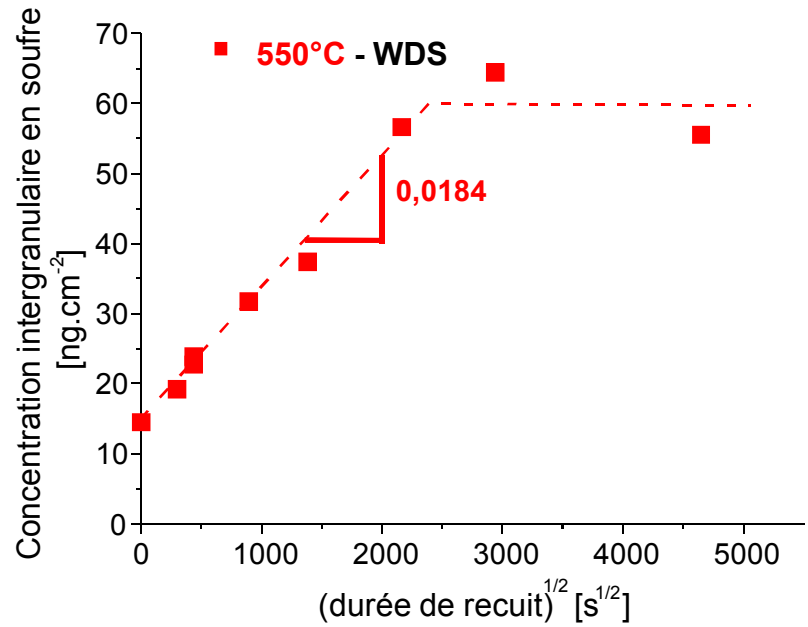
$$C_V = 9.9 \text{ ppm at.}$$

$$\mu_{Max} = 65.4 \text{ ng cm}^{-2} = 0.95 \text{ monocouche}$$



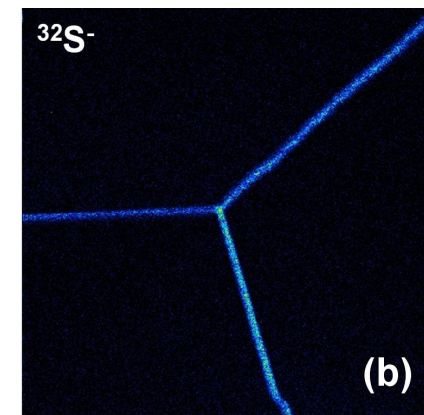
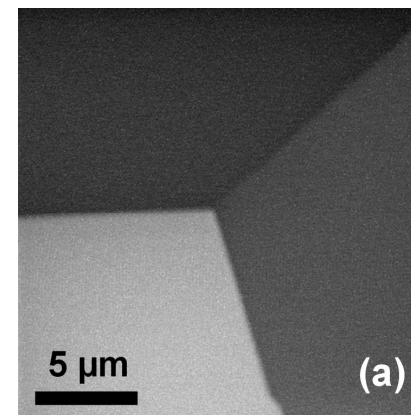
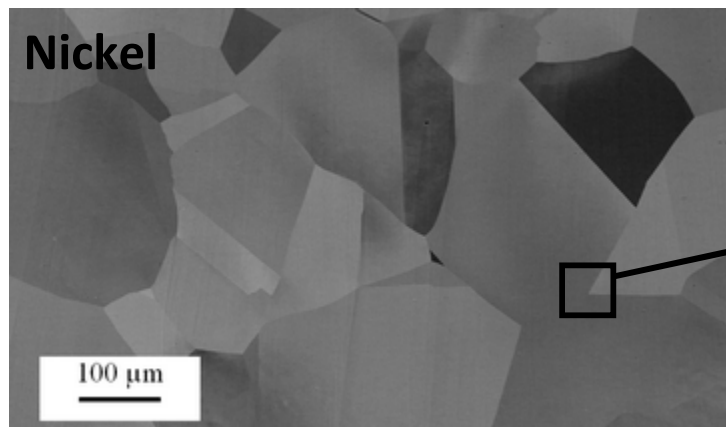
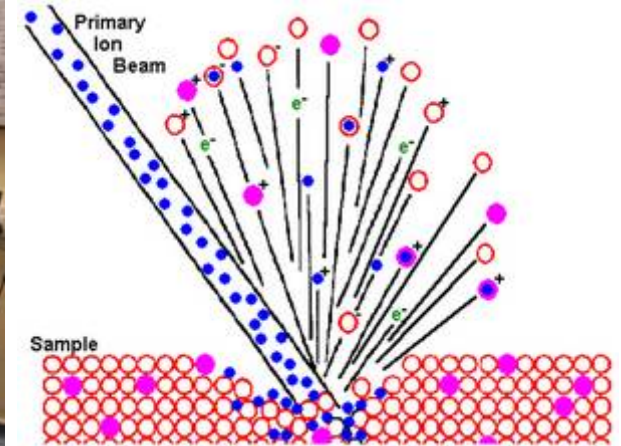
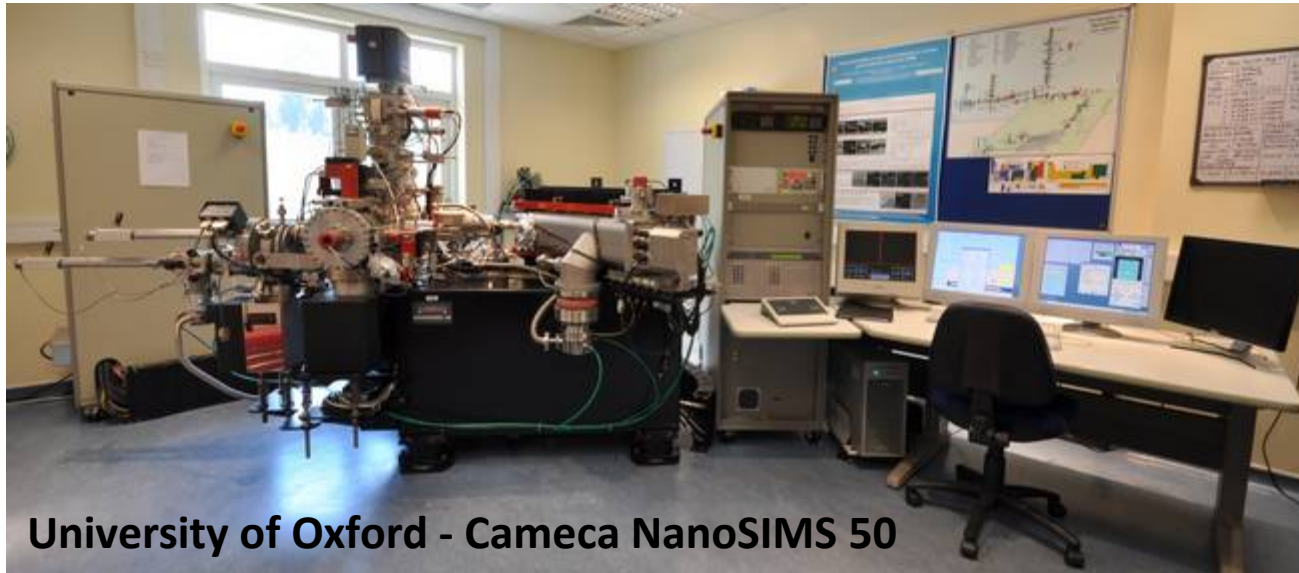
$$\Delta G = -96.2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

# Ségrégation intergranulaire du soufre dans le nickel – Aspects cinétiques

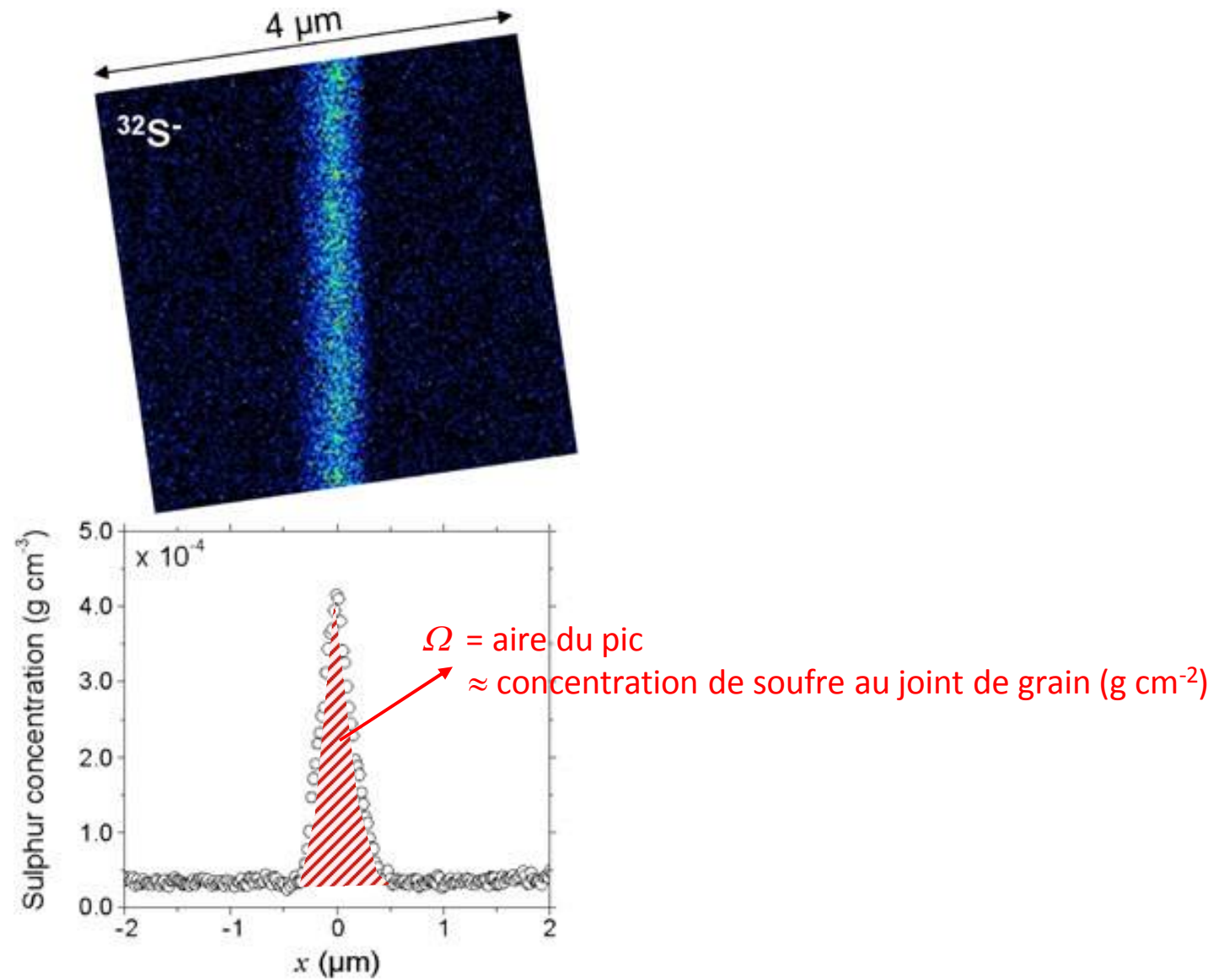


## Mesure de ségrégation intergranulaire par NanoSIMS

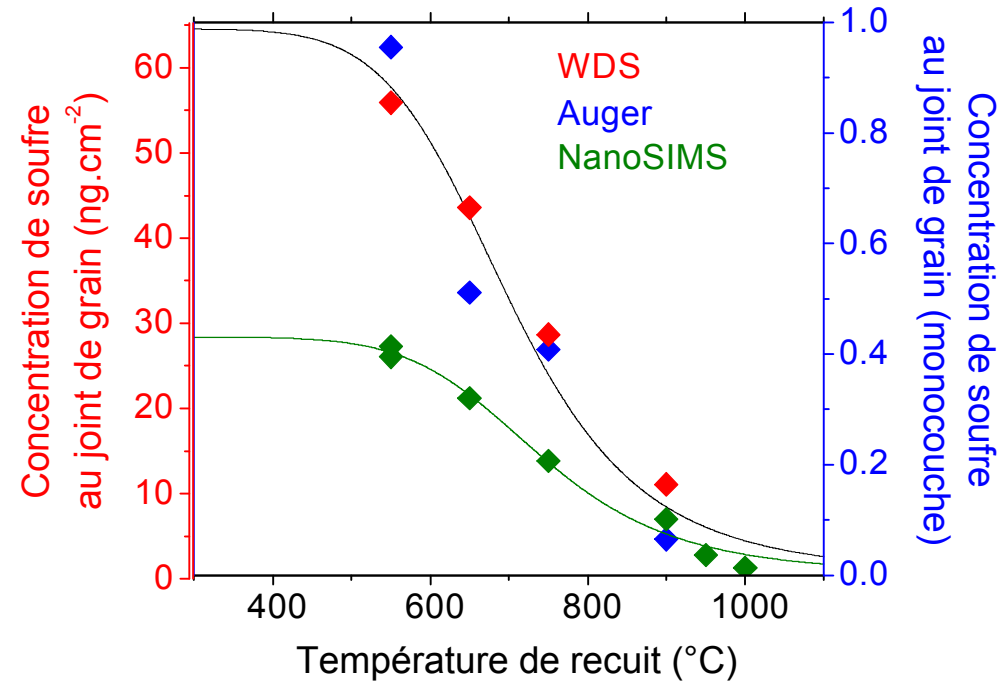
- SIMS: Secondary Ion Mass Spectrometry



## Mesure de ségrégation intergranulaire par NanoSIMS



# Ségrégation intergranulaire du soufre dans le nickel : comparaison WDS / Auger / NanoSIMS



La population de joints de grains analysée par NanoSIMS n'est pas la même !

## Conclusion

	Auger	WDS	NanoSIMS
Analyse qualitative	Oui (spectre complet)	Non (1 élément)	Non (5 elements)
Sensibilité	Bonne	Bonne	Excellente
Quantification	Difficile	"Facile"	Difficile
Fracture	In-situ	Ex-situ	Pas requise
Préparation d'échantillon	Difficile	Facile	Très facile
Nombre de joints de grains analysés	Beaucoup	Beaucoup	Beaucoup
Le soluté en volume peut-il poser problème?	Non	Oui	Eventuellement
Durée de formation	Plusieurs journées	~ une journée	Plusieurs journées
Coût d'une installation neuve	~1.5 M€	~150+350 = 500 k€	~2 M€ ?

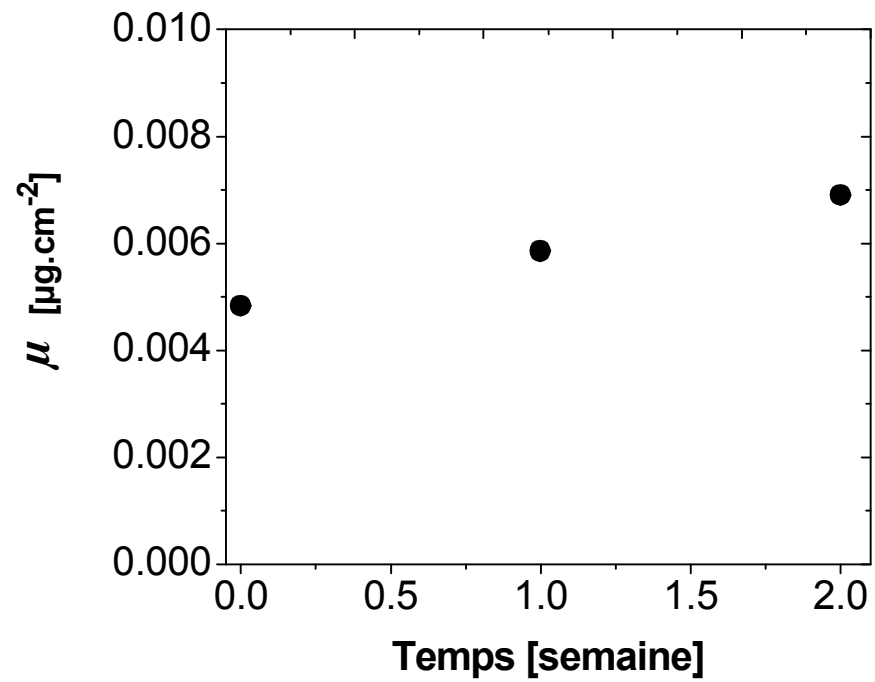
## Remerciements

Marion Allart, Pawel Nowakowski, Yann Borjon-Piron, Fanch Guillou, René Le Gall,  
Chris Grovenor, Katie Moore, Clive Downing



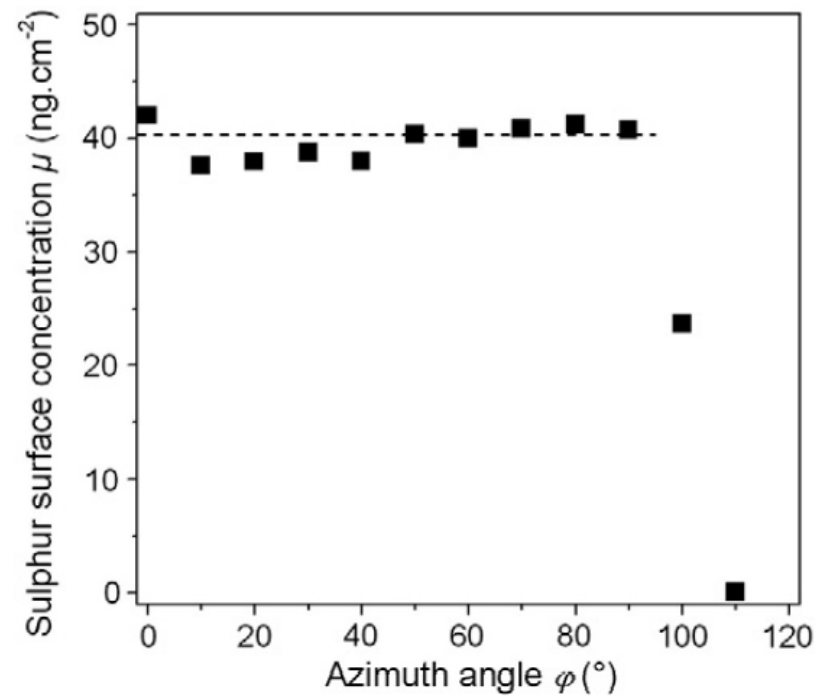
**Merci de votre attention !**

## Contamination de la surface par le soufre atmosphérique au cours du temps



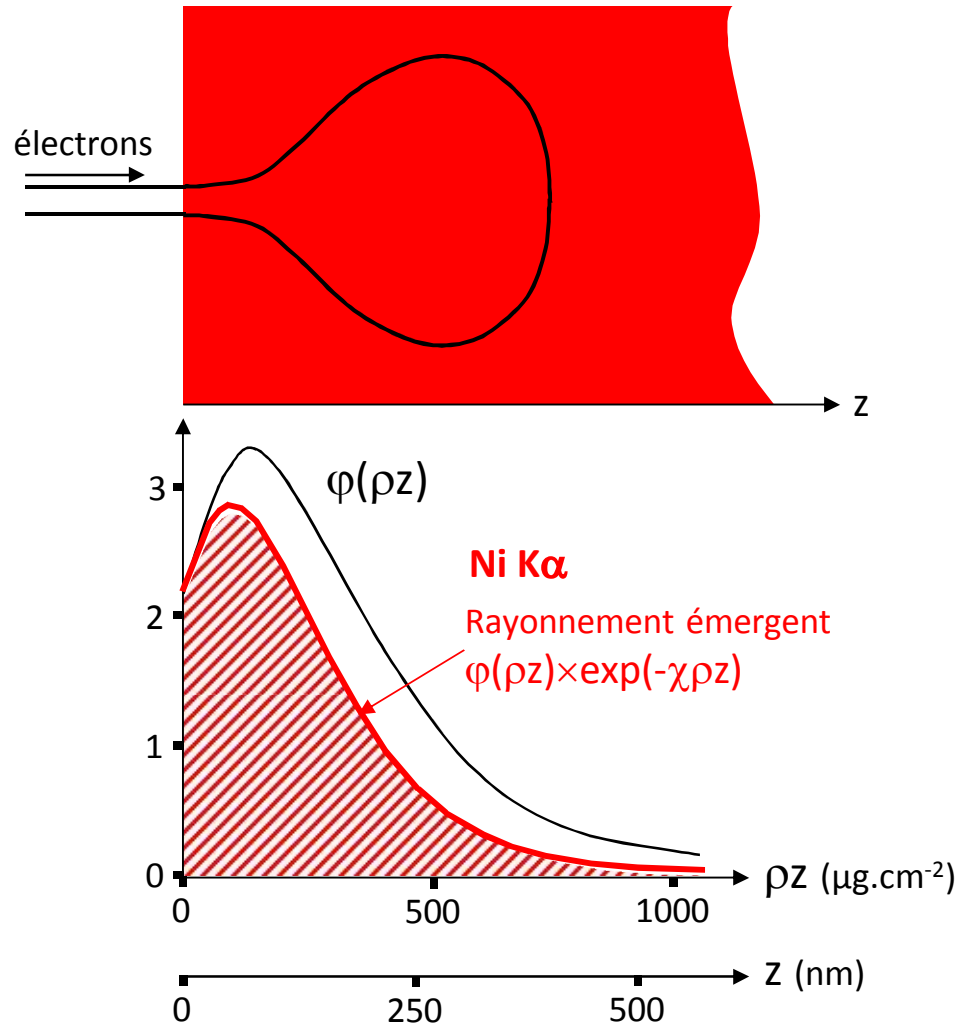
Contamination  $\approx 1 \text{ ng}\cdot\text{cm}^{-2}$  par semaine

## Influence de l'angle d'azimut



## Courbes $\phi(\rho z)$

Elles décrivent l'intensité d'émission en fonction de la profondeur



Intensité mesurée = aire sous la courbe

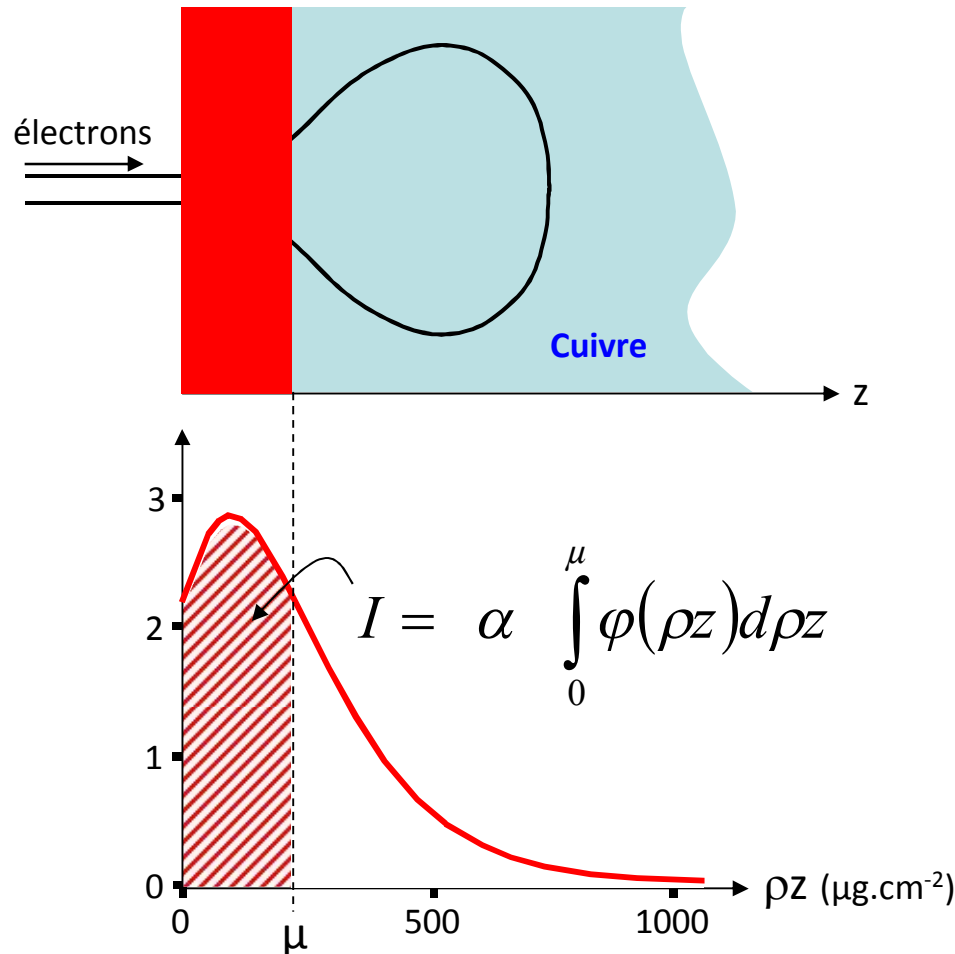
$$I = \alpha \int_0^{\infty} \phi(\rho z) \exp(-\chi \rho z) d\rho z$$

La courbe  $\phi(\rho z)$  dépend de :

1. la raie considérée
2. la tension d'accélération
3. la composition de la matrice

## Echantillon stratifié

Exemple d'une couche mince d'or sur un substrat de cuivre



$$\frac{I}{I_{Std}} = \frac{\int_0^{\mu} \varphi(\rho z) d\rho z}{\int_0^{\infty} \varphi_{Std}(\rho z) d\rho z}$$

- J.L. Pouchou, F. Pichoir, in: Proc. ICXOM 10, Univ. J. Physique, vol. 45, 1984, pp. C2-47.  
 J.L. Pouchou, F. Pichoir, in: Proc. ICXOM 11, Univ. W. Ontario, 1987, p. 249.  
 J.L. Pouchou, F. Pichoir, Electron Probe Quantitation, Plenum Press, New York, 1991. p. 31.  
 J.L. Pouchou, F. Pichoir, J. Microsc. Spectrosc. Electron. 10 (1985) 279.  
 J.L. Pouchou, F. Pichoir, Scanning 12 (1990) 212.  
 J.L. Pouchou, F. Pichoir, Scanning Microsc. 7 (Suppl.) (1993) 167.  
 J.L. Pouchou, F. Pichoir, Anal. Chim. Acta 283 (1993) 81.

# Ségrégation intergranulaire hors d'équilibre du soufre dans le nickel

Ségrégation en cours de compression à chaud

