

GROUPEMENT NATIONAL DE
 MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE
 ET DE MICROANALYSES



En convention de coopération avec la Société Française de Physique

PARIS 6 – 7 décembre 2012

" Caractérisation par faisceau d'électrons "

**Table Ronde :
question et discussion...**

Quelles questions peut-on se poser à la suite de ces deux journées...

1 – Le spectromètre WDS associé à un MEB

- a) Quel peut être son intérêt ?
- b) Comment coupler EDS et WDS pour les analyses quantitatives ?

2 - Source FEG et microanalyse

- a) La résolution spatiale : gain réel ?
- b) L'analyse à basse tension : quel est son intérêt? ses limites ?
 - *en cartographie*
 - *en analyse quantitative*

3 – Un accessoire de microfluorescence couplé à un MEB

Qu'apporte-il de plus ? la quantification ?

4 – L'intérêt d'un spectromètre RAMAN couplé à un MEB

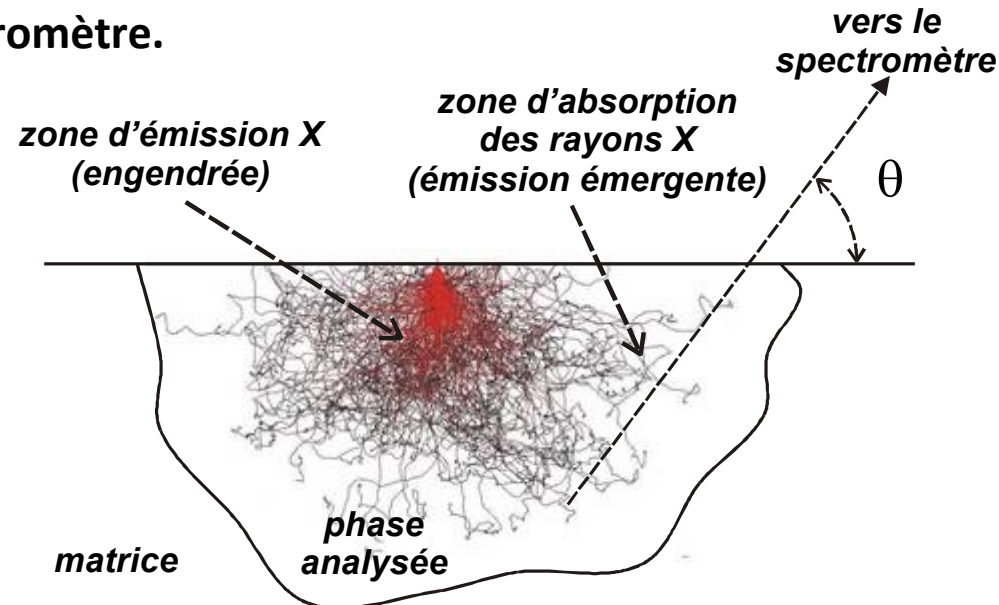
On peut donc espérer pouvoir diminuer la tension d'accélération tout en conservant de bonnes performances (en taille de sonde et en intensité électronique)

Quel en serait l'intérêt pratique ?

I – la résolution spatiale de l'analyse liée à la diffusion électronique

La microanalyse quantitative suppose que l'échantillon est 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.

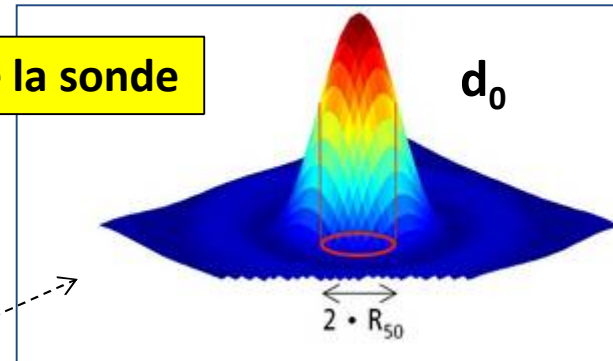


Qu'est ce qui définit la résolution spatiale en analyse ?

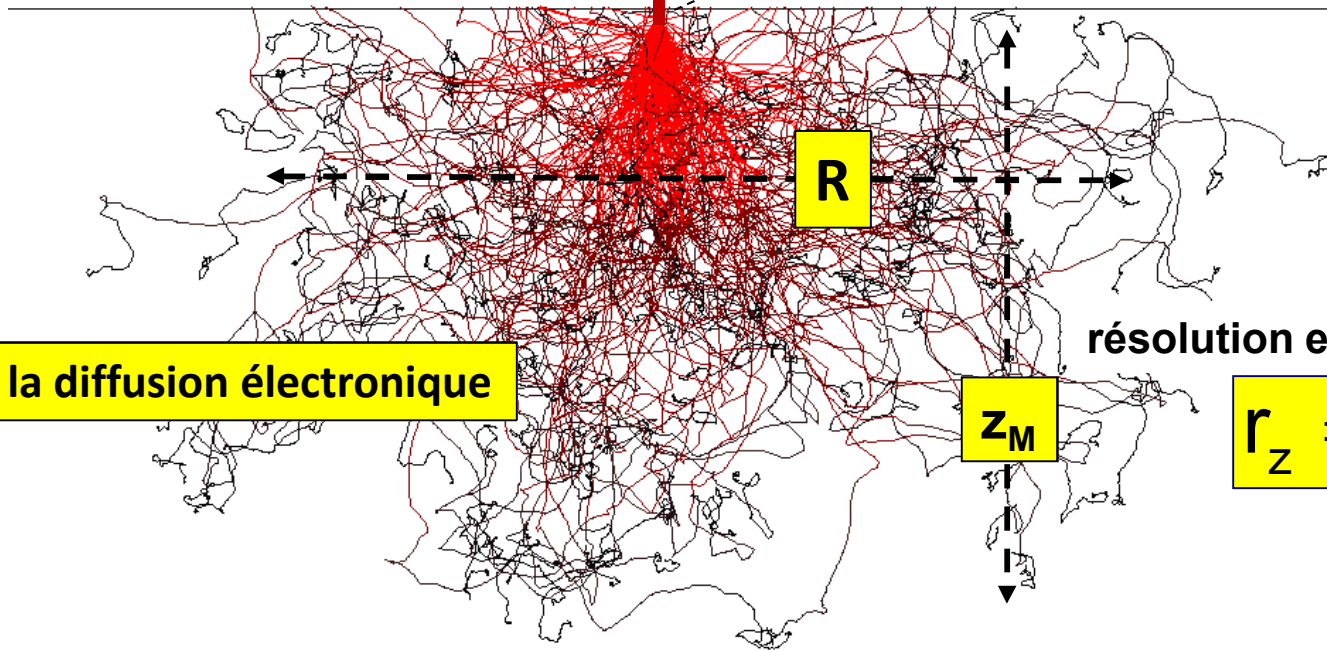
résolution latérale :

$$r_x = \sqrt{R^2 + d_0^2}$$

2 – le diamètre de la sonde



1 – la diffusion électronique



résolution en profondeur :

$$r_z = r_M$$

⇒ *minimiser la diffusion électronique...*

Volume de la zone d'analyse

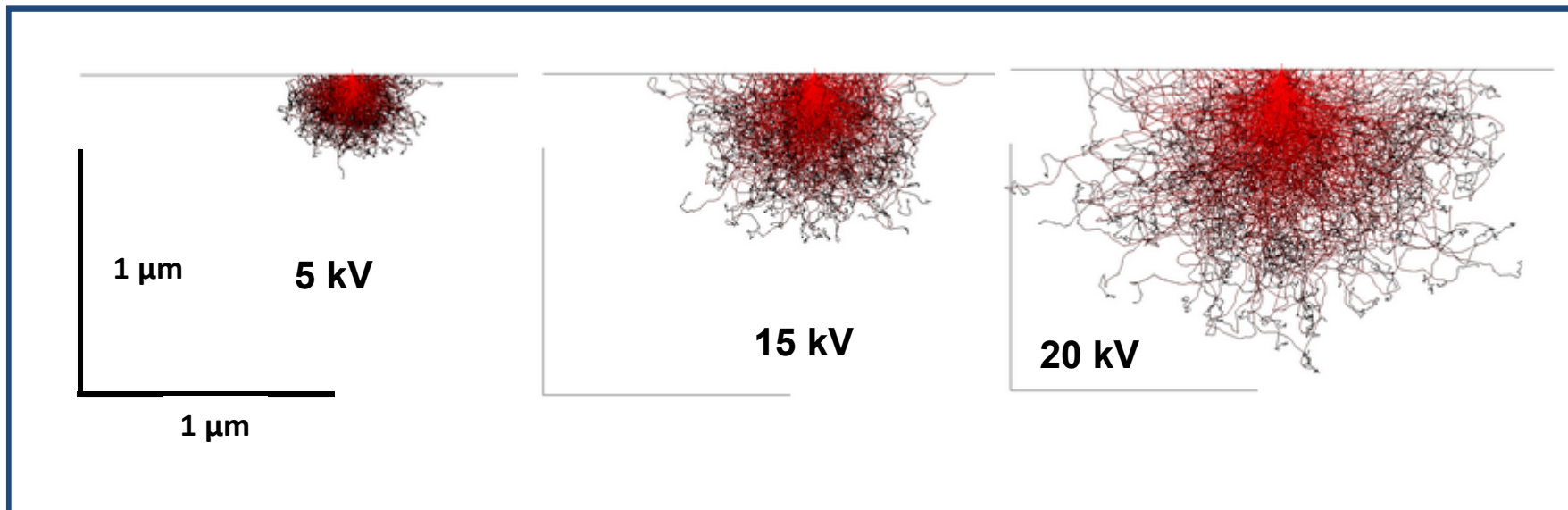
Pour minimiser le volume d'interaction :
réduire la tension d'accélération

La pénétration des électrons dans la cible est en effet fortement liée à l'énergie des électrons primaires

$$z = 0,033 \frac{1}{\rho Z} E_0^{1,67}$$

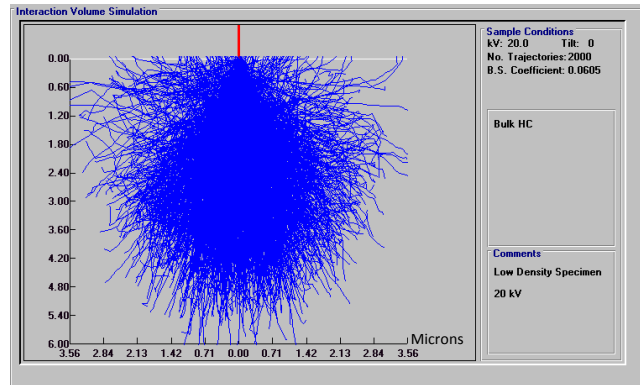
z en μm , ρ en g.cm^{-3} , E_0 en keV

(R. Castaing)



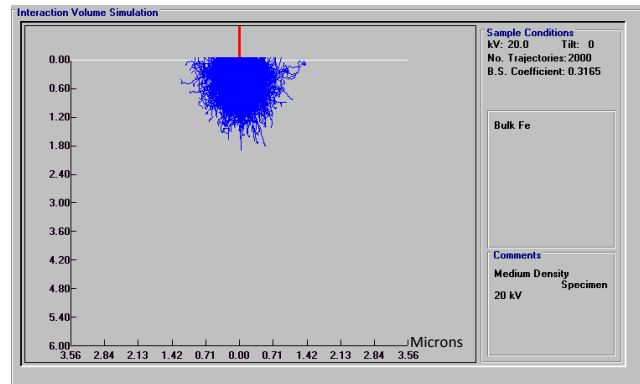
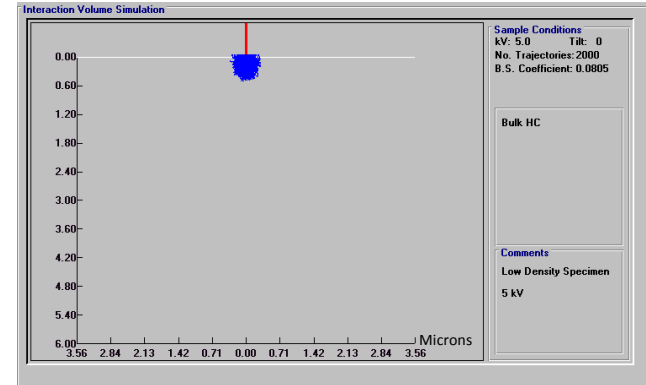
Simulation de Monte Carlo dans une cible de fer pour différentes tensions d'accélération

Volumes de la zone de pénétration électronique



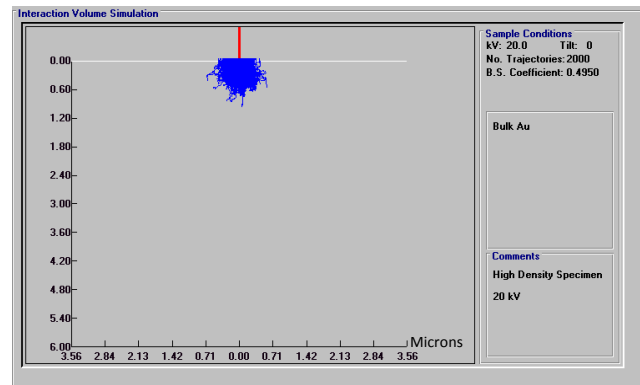
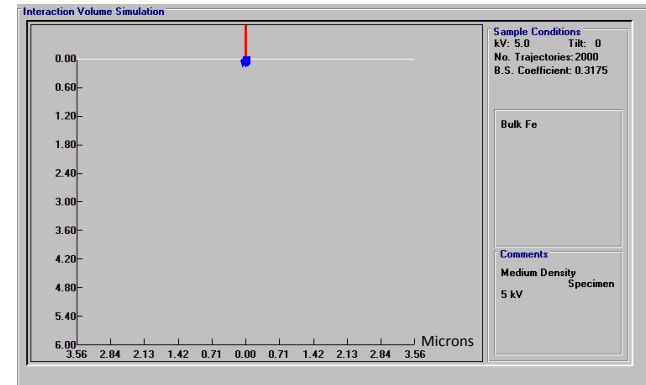
C

matériaux de faible densité



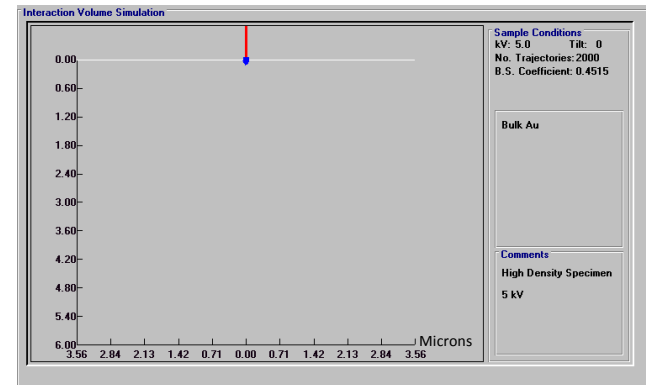
Fe

matériaux de densité moyenne



Au

matériaux de forte densité



20 kV

(d'après un document Jeol)

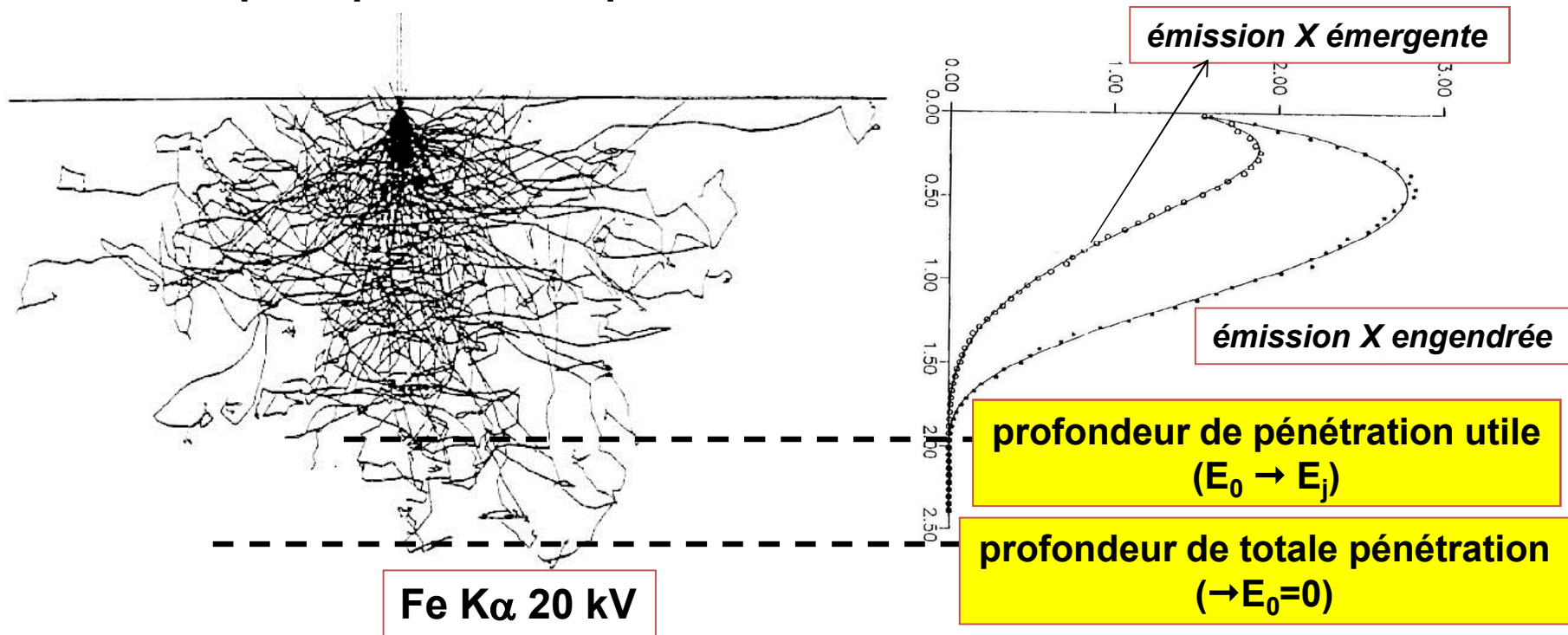
5 kV

La réalité est plus complexe...

Ne pas confondre « pénétration électronique », « émission X engendrée » et « émission X détectée », ce ne sont pas les mêmes volumes !

Le volume réellement analysé dépend de :

- 1 – l'énergie d'ionisation relative à l'élément et à la raie analysée**
- 2 – l'absorption photoélectrique de cette raie dans la cible**



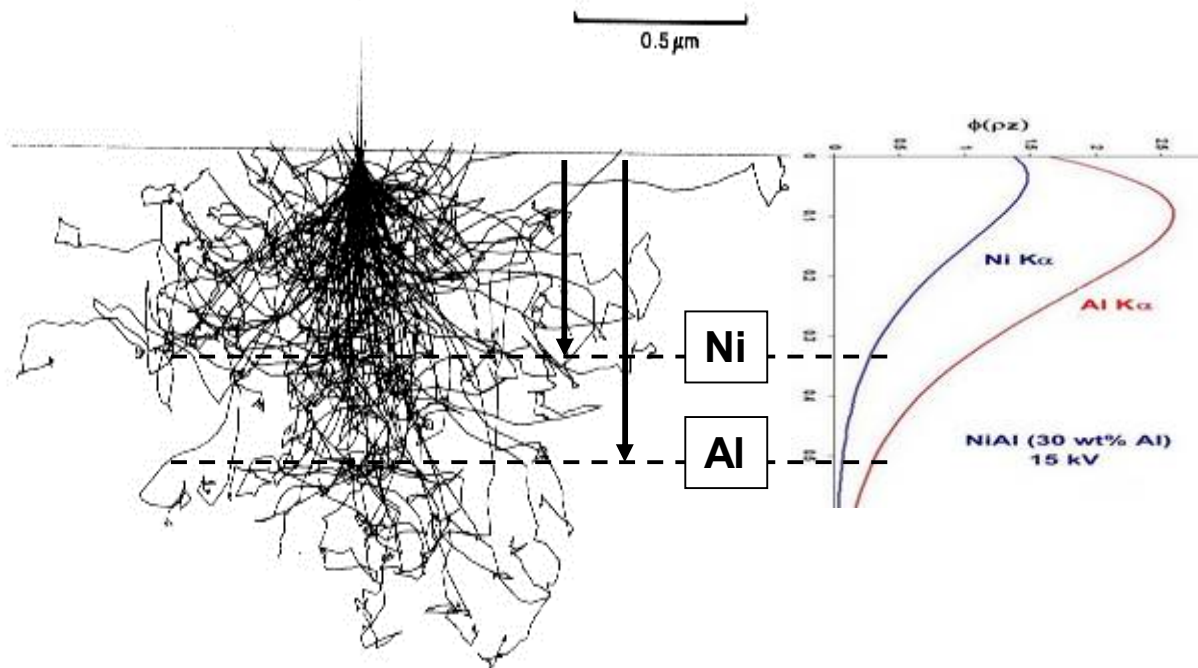
**Profondeur de pénétration utile ($E=E_j$)
(limite de l'émission X caractéristique)**

$$z_U = 0,033 \frac{1}{\rho} \frac{A}{Z} [E_0^{1,67} - E_j^{1,67}]$$

Il faut bien avoir à l'esprit que pour une tension donnée, quelque soit l'élément analysé on a un volume de pénétration des électrons donné mais que le volume d'analyse n'est pas identique pour tous les éléments !

Il dépend en fait à la fois du taux d'excitation (c'est-à-dire de l'énergie d'ionisation du niveau atomique) mais aussi du coefficient d'absorption massique moyen dans la cible de la raie analysée ...

Naturellement plus la tension sera faible, moins la pénétration électronique sera importante et plus les effets d'absorption seront négligeables...

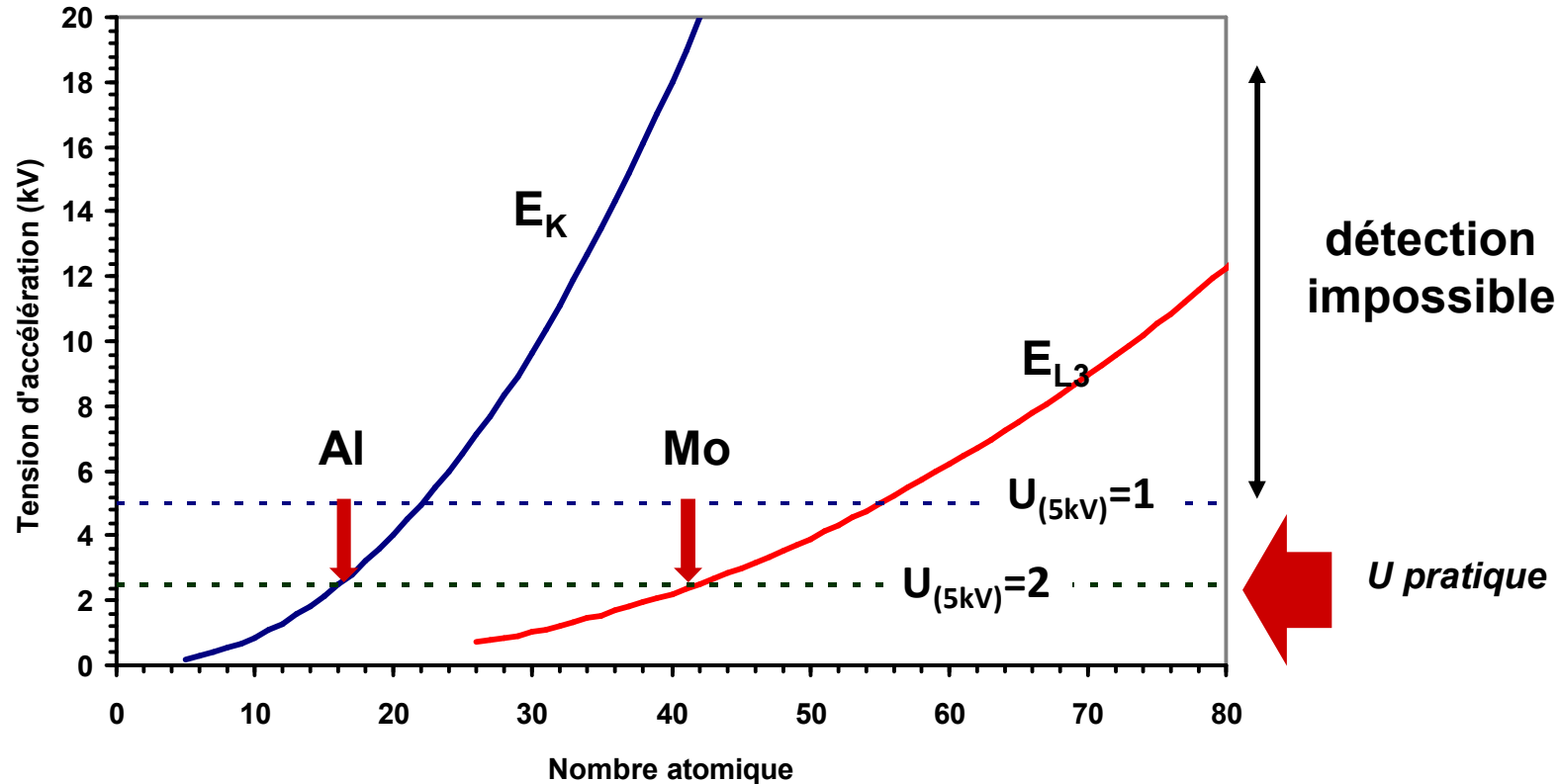


émissions engendrées

Si on tient compte de l'absorption (Al K α étant très absorbé dans le Ni) les volumes « détectés » peuvent être très différents

Analyse quantitative à basse tension : Limitations ?

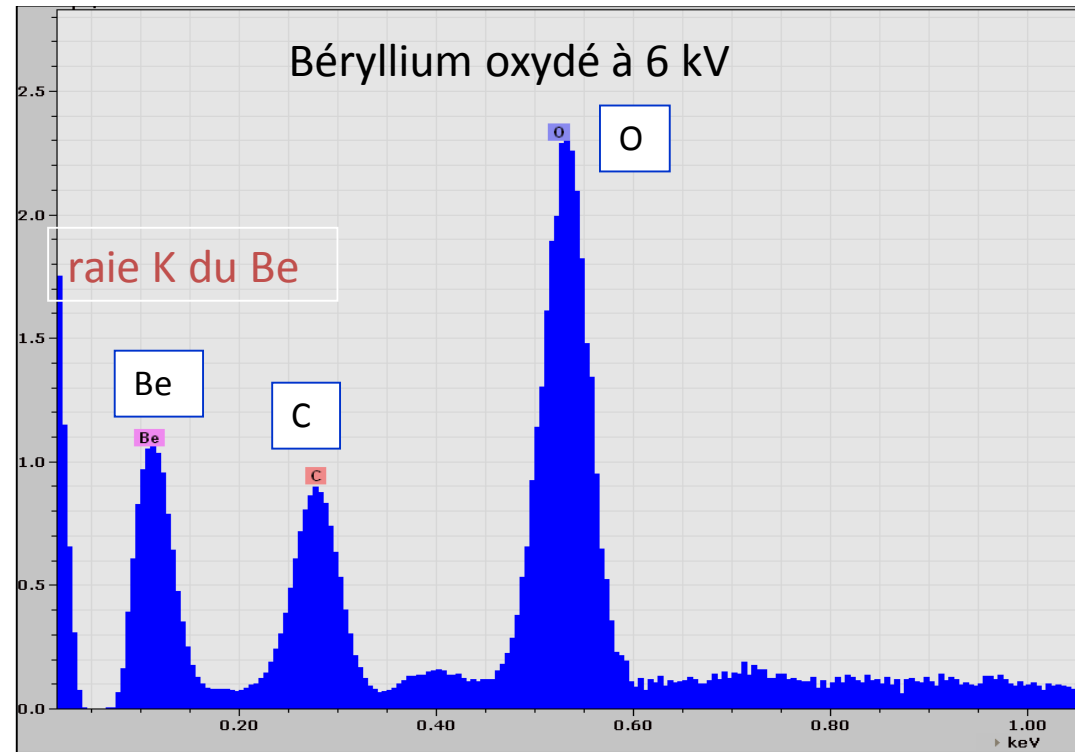
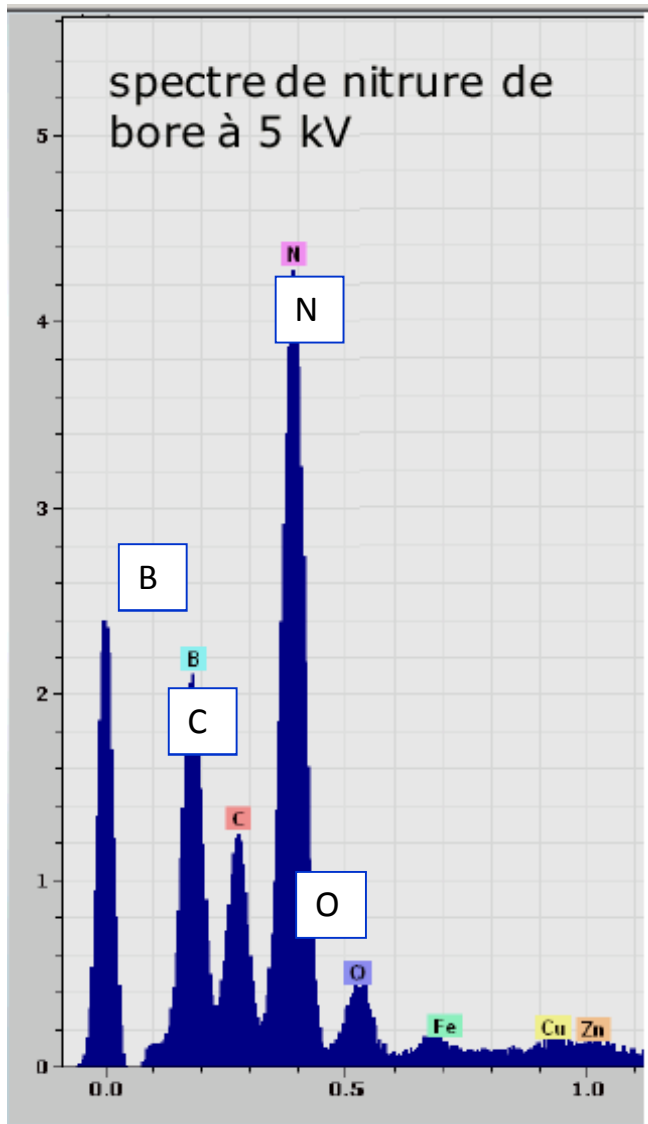
1 - A faible tension (<5 kV), les possibilités d'analyse sont limitées aux rayonnements de faibles énergies



2 – En EDS, la résolution énergétique dans ce domaine ($E_j < 1 \text{ keV}$) n'est pas excellente (45 à 75 eV)

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

**Efficacité de détection
des SDD aux basses énergies**

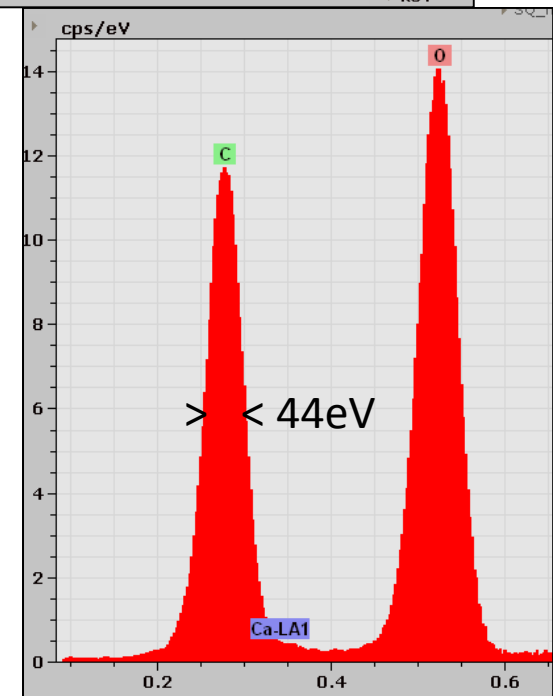


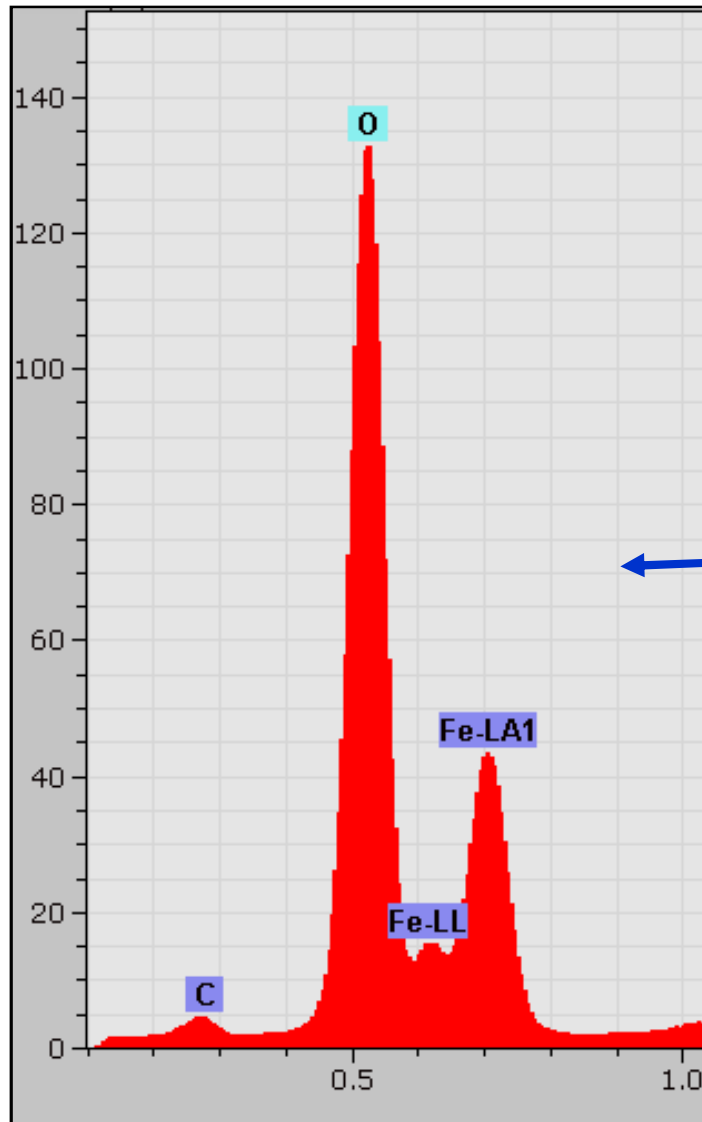
résolutions garanties :
(norme ISO à 1000 cp/s)

45 eV @ C
50 eV @ O
55 eV @ F

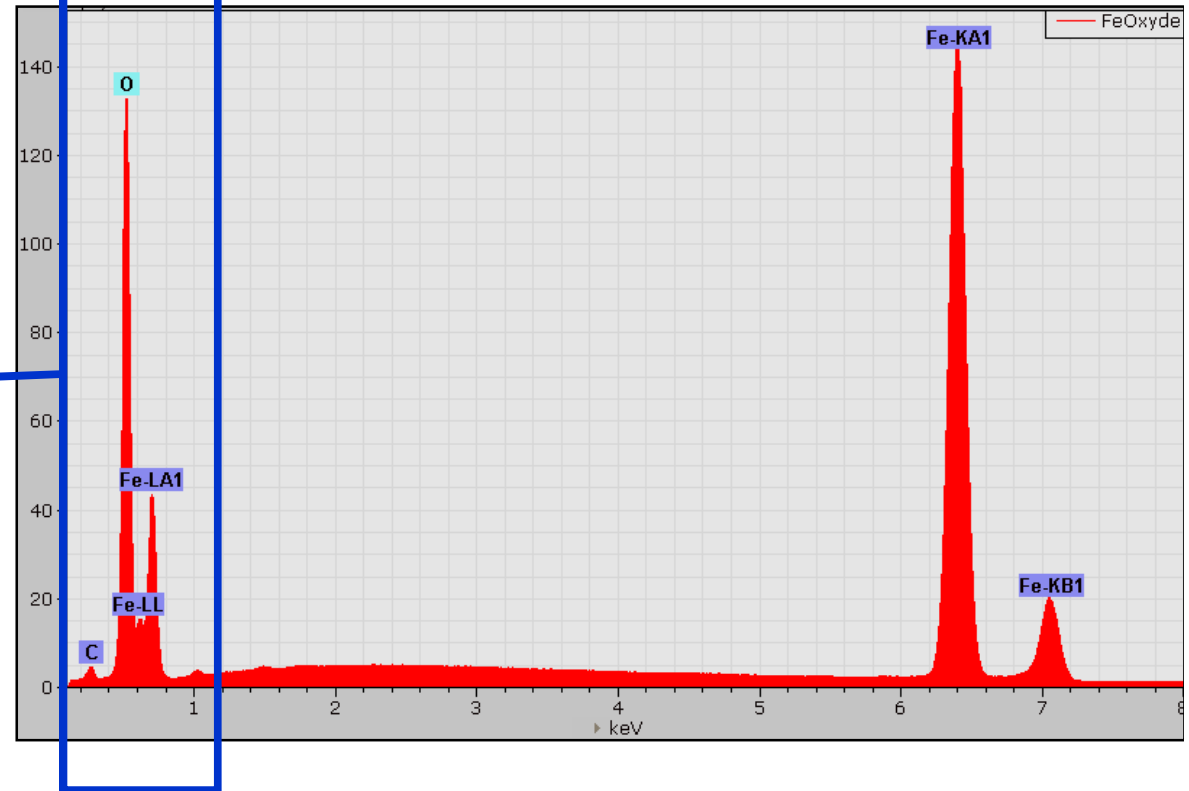
—

123 eV @ Mn @ 100 kcps



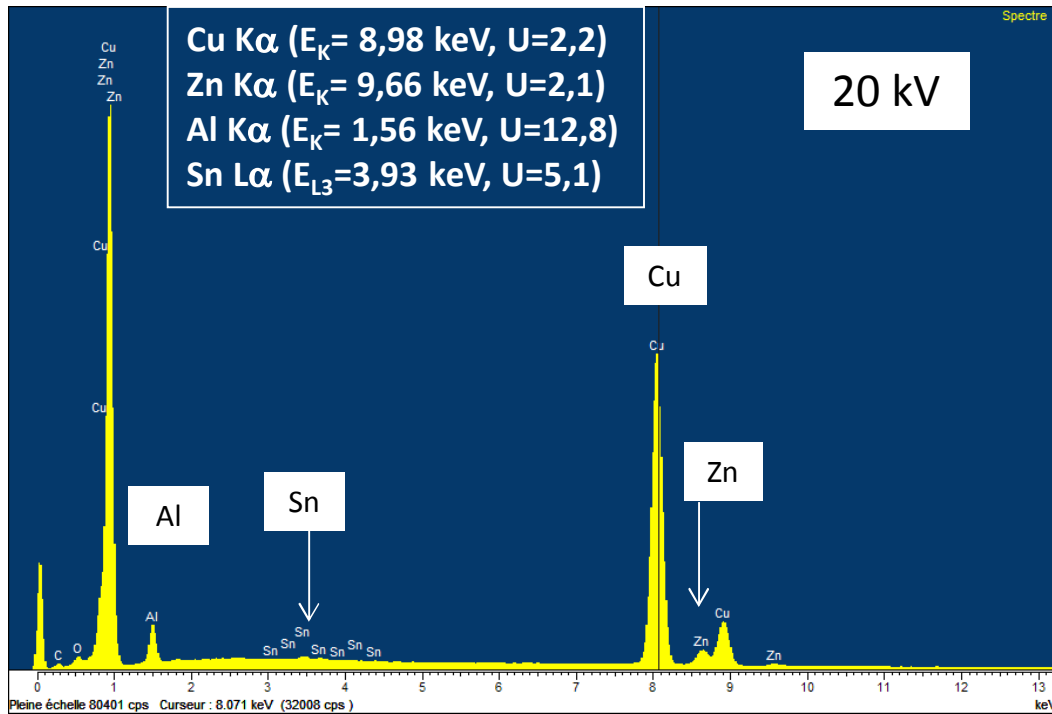


Spectre L du fer



Oxyde de fer (15 kV), séparation O K α , Fe L α et Fe L β

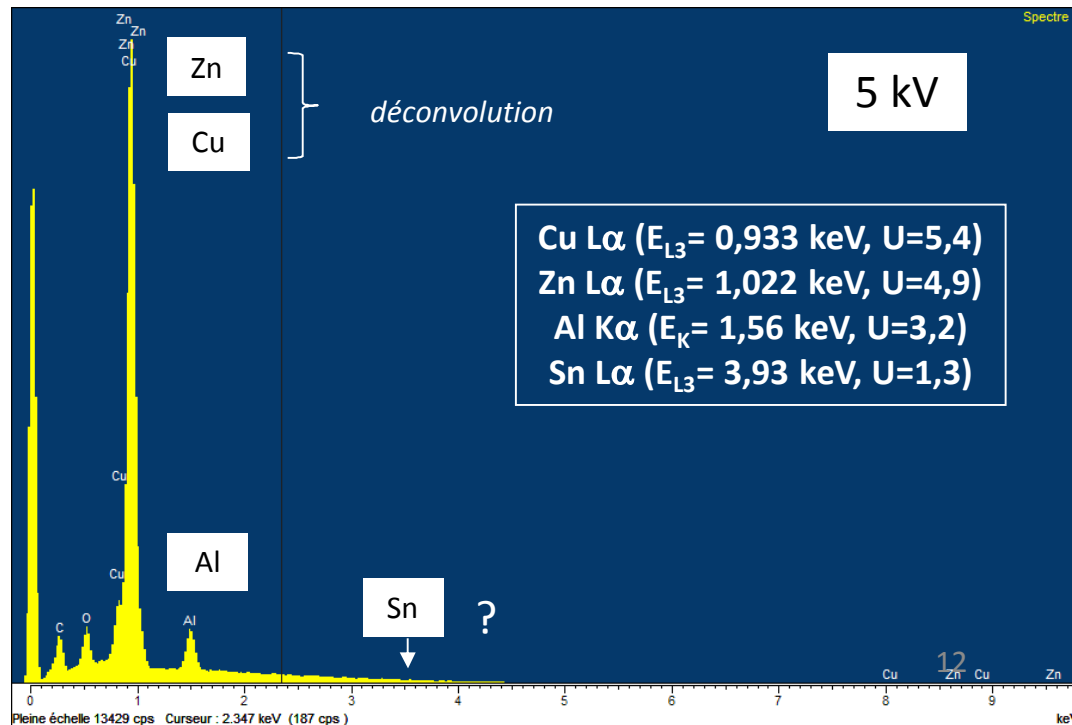
Pour des spectres plus complexes, il faudra « déconvoluer » fortement pour extraire chaque raie individuelle...



Alliage cupro-aluminium
Cu (89%) – Al (5%)
Zn (5%) – Sn (1%)

Comparaison entre des spectres
acquis à 20 et 5 kV

Pour certains éléments, comme l'étain dans cet échantillon, même la détection peut être difficile... surtout si la teneur est faible.

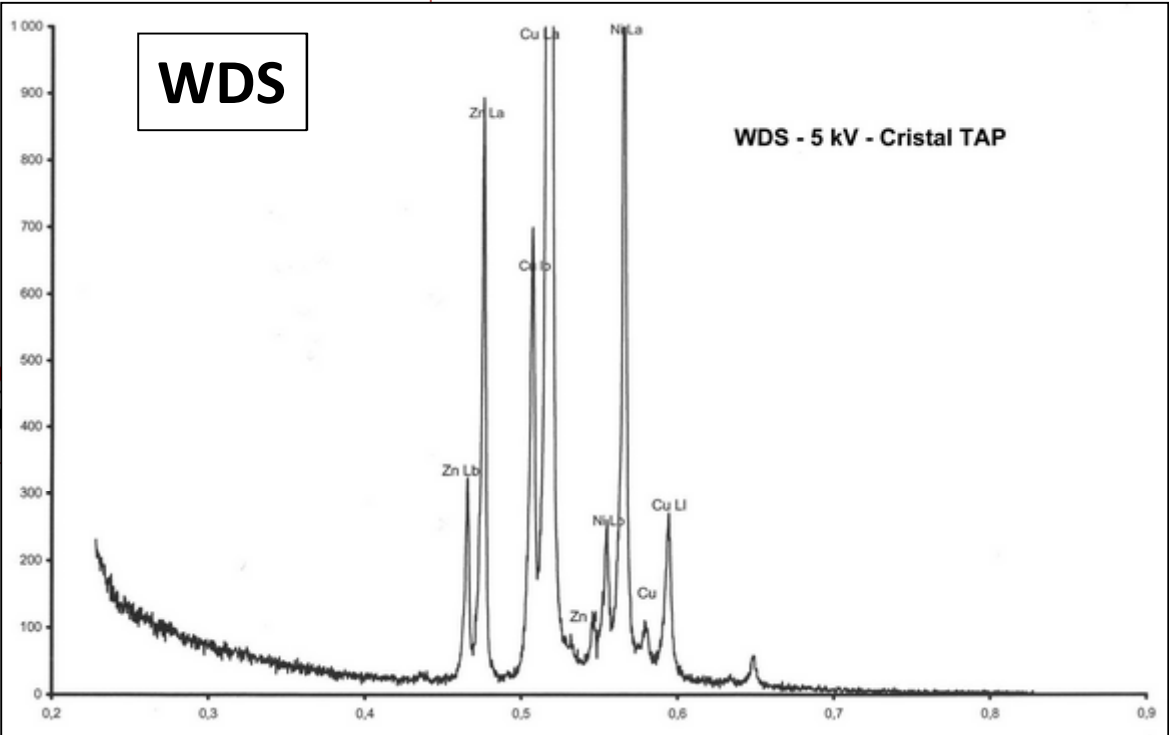
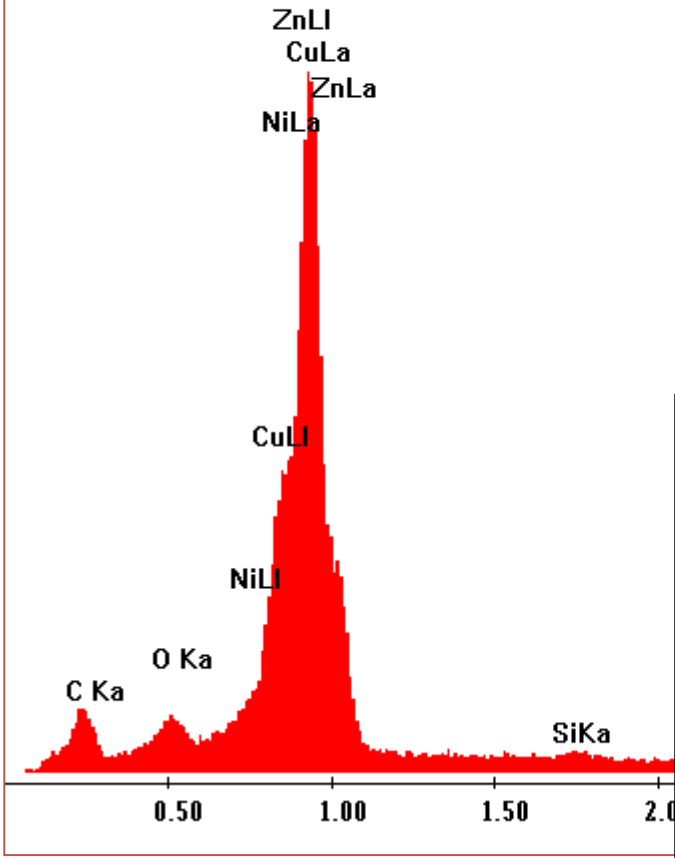


EDS

Echantillon de Maillechort

5 kV

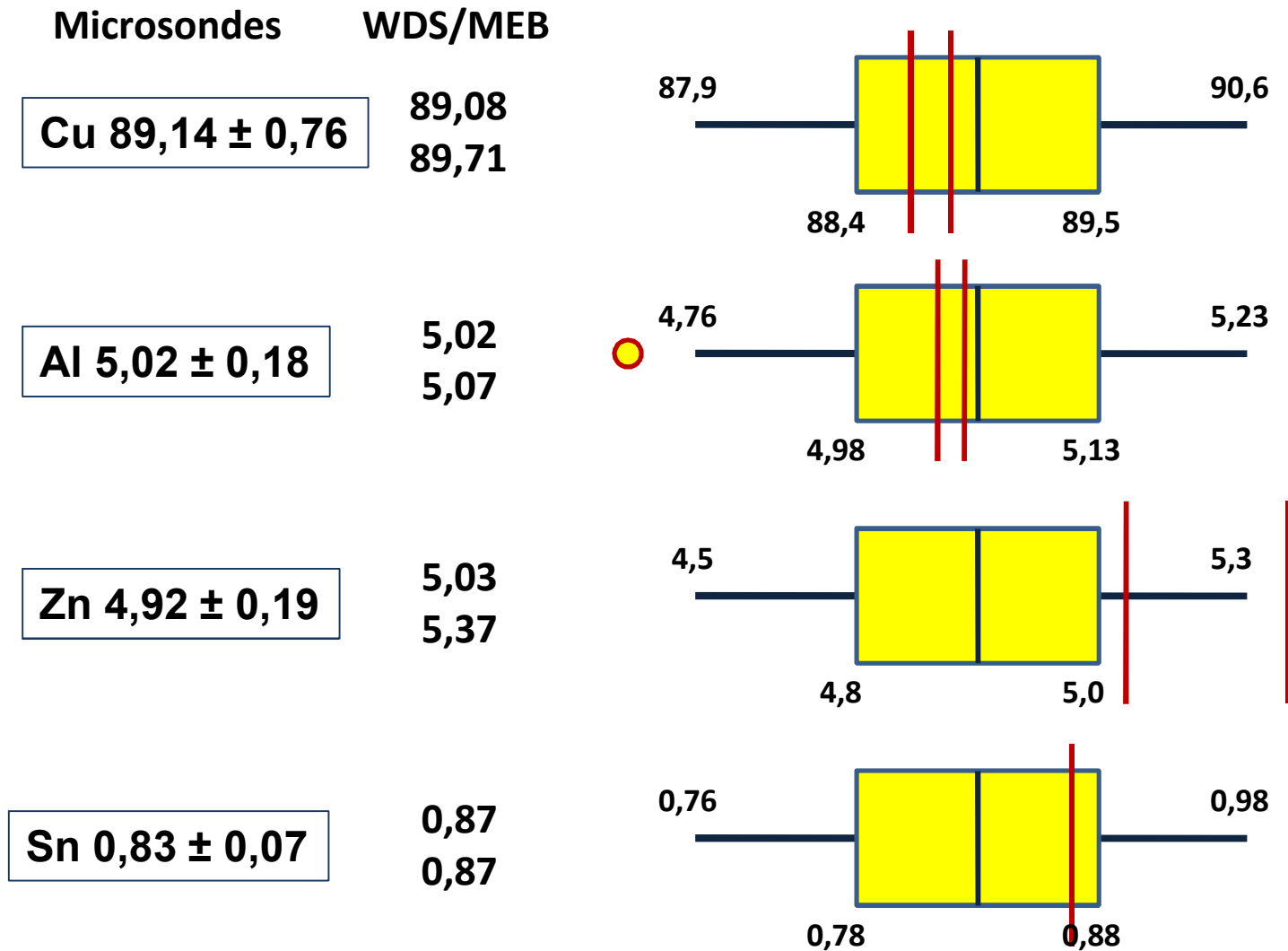
Comparaison EDS-WDS



Comparaison Microsonde et MEB-WDS

Ech Test 2009

20 kV



Le nombre de données est insuffisant pour avoir une statistique convenable mais il semble a priori qu'à part pour Zn on n'observe aucune différence à 20 kV.

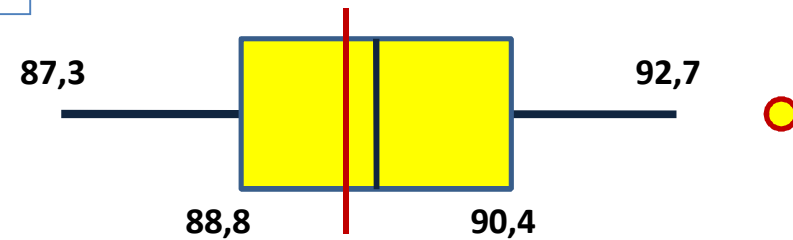
5 kV

Microsondes

WDS/MEB

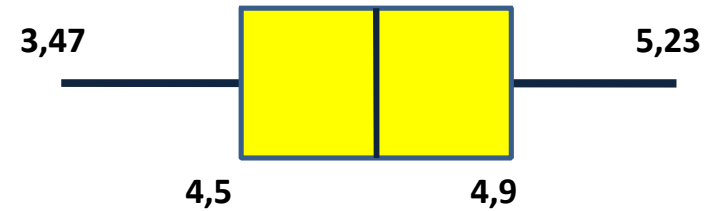
Cu $89,92 \pm 1,89$

89,29



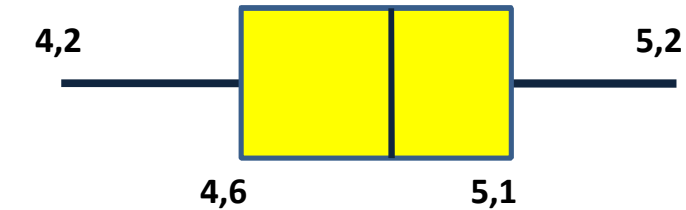
Al $4,65 \pm 0,51$

6,41



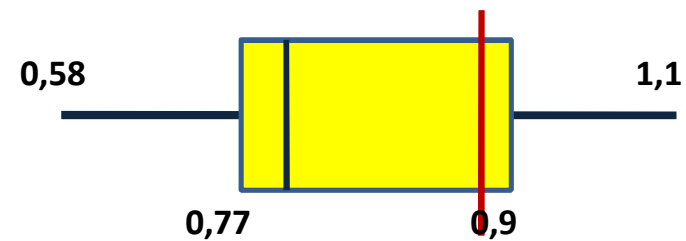
Zn $4,80 \pm 0,34$

3,44



Sn $0,87 \pm 0,24$

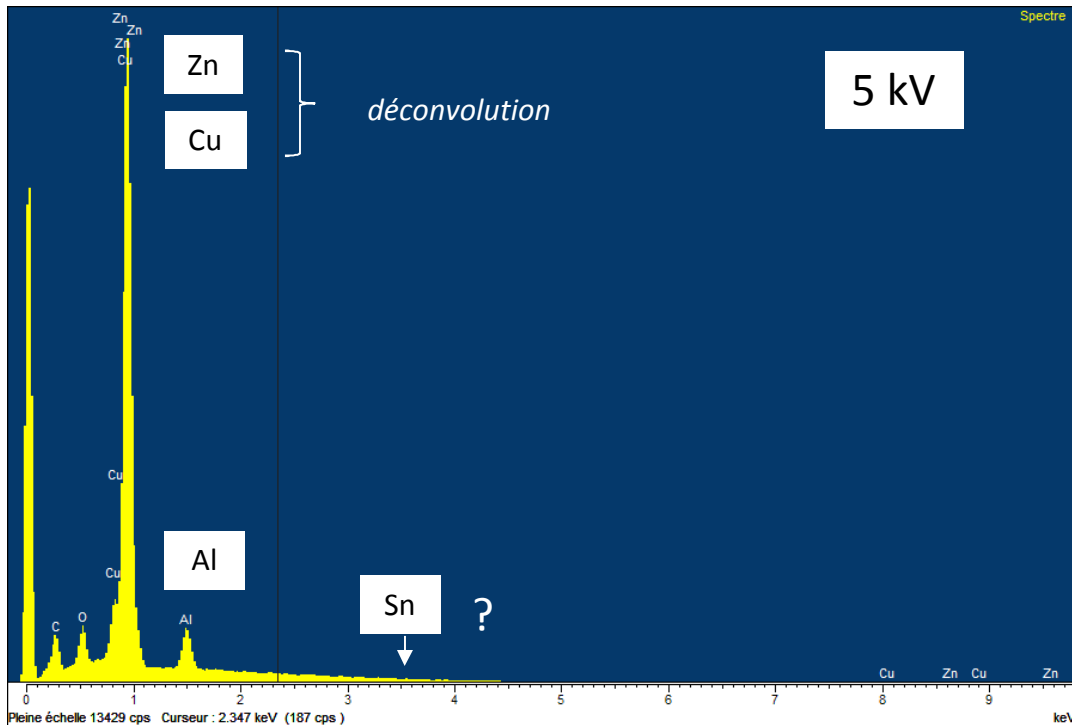
0,86



A 5 kV, avec une seule valeur il est difficile de se faire une idée précise...
Pour Cu et Sn les résultats sont tout à fait conformes...

Quelle précision peut-on attendre d'une analyse quantitative à basse énergie ?

⇒ Echantillon test (Round-Robin test)



**Cupro-aluminium
(pièce de 10 cts d'euro)**

Cet échantillon a circulé dans différents laboratoires en France (GN-MEBA) et en Belgique (Université Catholique de Louvain la Neuve).

Les analyses ont été faites à 20kV et à 5 kV.

**Alliage Cu (89%) – Al (5%)
Zn (5%) – Sn (1%)**

Résultats ICP-AES

Titres massiques >0.01%

	Cu	Al	Zn	Sn	Fe	Ni	Mn	Total
1	86,8	4,53	4,75	0,72	0,07	0,01	0,02	96,9
2	87,6	4,49	4,57	0,86	0,05	0,02	0,01	97,6
3	87,5	4,61	4,74	0,65	0,05	0,01	0,02	97,6
4	88,8	4,65	4,81	0,76	0,05	0,05	0,00	99,1
5	89,3	4,48	4,47	0,83	0,07	0,01	0,04	99,2
Moyenne	88,0	4,55	4,67	0,76	0,06	0,02	0,02	
Ecart	1,02	0,07	0,14	0,08	0,01	0,02	0,01	

résultats obtenus dans le circuit d'intercomparaison belge (2011)

moyenne				
5kV	Al	Cu	Zn	Sn
labo1	3,34	91,66	4,98	0,02
labo2	3,62	37,94		
labo3	4,74	90,03	5,23	
	4,73	90,25	5,03	
labo4	4,74	95,26		
labo5	4,55	83,46	11,94	0,06
	3,47	90,80	4,54	1,19
labo6	4,13	95,46		
	5,28	93,65		
	5,28	90,54	1,06	
	5,22	91,23		
labo7	3,49	89,90	6,62	
labo8	3,34	90,80	5,42	0,44
20 kV	4,75	88,39	5,14	0,93
ICP	4,6	90,75	4,56	0,68

Analyses à 5 kV

N: 16,6%, O : 41,85% (métallisation Au)

PF(Au M α)

60 Pa

20 Pa

100 Pa

Al : 3,34 à 5,28%
Cu : 83,46 à 95,46%
Zn : 1,06 à 11,94%
Sn : 0,02 à 1,19%

- Malgré les difficultés, Al et Cu ont été à peu près correctement analysés
- Pour le Zn, analyses correctes sauf pour 2 labos
- Pour le Sn une seule analyse satisfaisante

Circuit du GNMEBA (50 laboratoires)

	5 kV	20 kV	ICP
EDS - HV	Cu $90,06 \pm 4,10$ Al $4,09 \pm 1,09$ Zn $5,95 \pm 2,68$ Sn $1,38 \pm 1,20$	Cu $88,42 \pm 1,87$ Al $5,01 \pm 1,11$ Zn $5,24 \pm 1,93$ Sn $1,13 \pm 1,12$	Cu 88,0 Al 4,55 Zn 4,67 Sn 0,76
WDS	Cu $89,87 \pm 1,81$ Al $4,80 \pm 0,70$ Zn $4,68 \pm 0,51$ Sn $0,87 \pm 0,23$	Cu $89,11 \pm 0,72$ Al $5,02 \pm 0,18$ Zn $4,92 \pm 0,19$ Sn $0,84 \pm 0,07$	

On peut constater que :

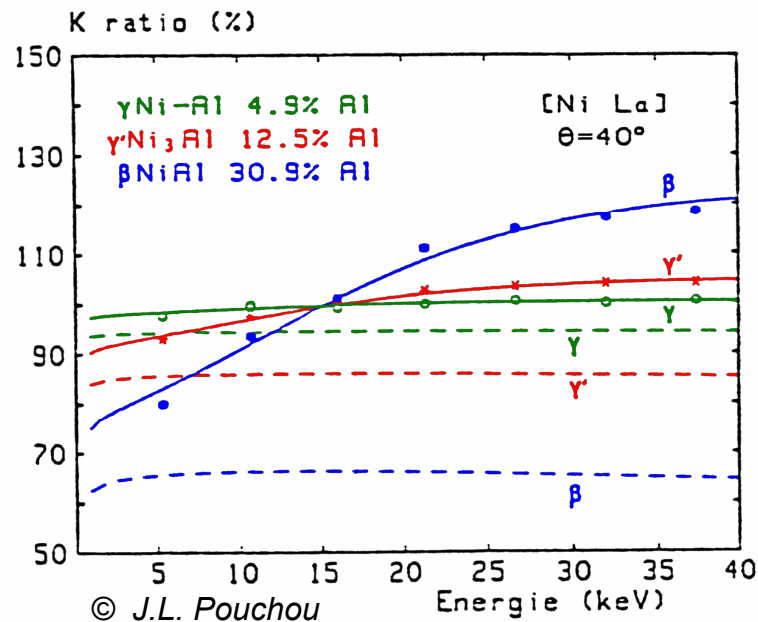
1 – En EDS, l'analyse à basse tension est beaucoup moins précise qu'à 20 kV
(mais en moyenne assez proche cependant...)

Dans tous les cas, la teneur en Sn est toujours surévaluée en EDS

2 – En WDS, les résultats sont très proches de ceux obtenus à 20kV
(avec juste une dispersion un peu plus élevée...)

Incertitude sur les coefficients d'absorption massiques des éléments de transition en raies L

Peu de coefficients d'absorption ont été mesurés directement : la plupart ont été déterminés par interpolation et il subsiste beaucoup de valeurs inexactes ; en particulier pour les rayonnements de faible énergie !



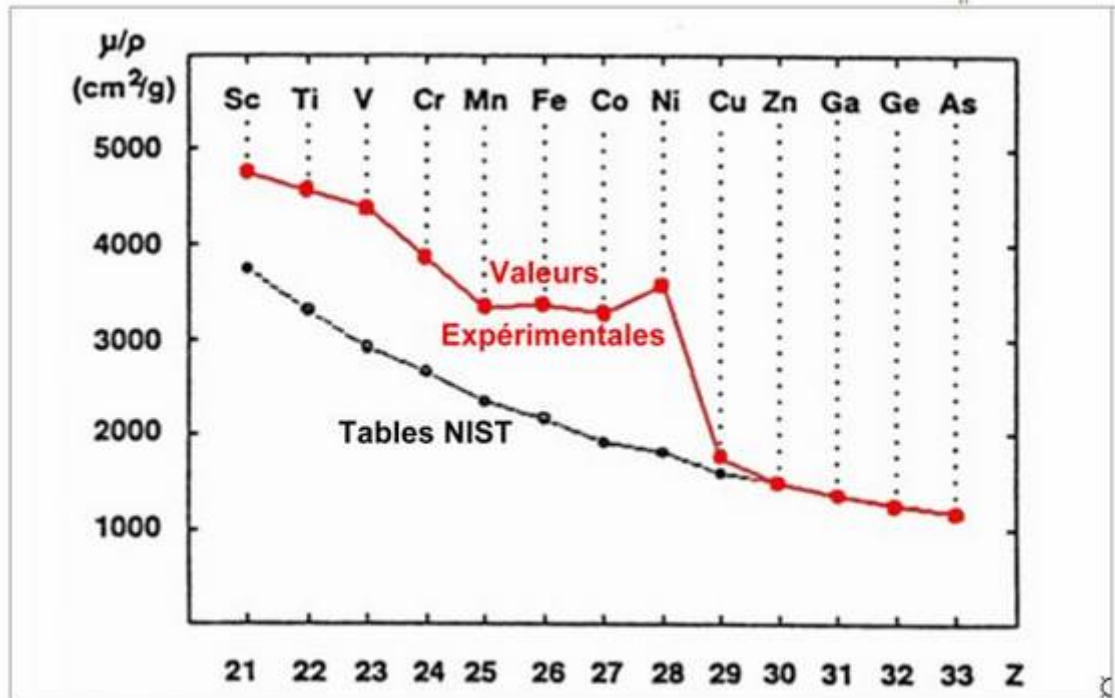
En ---- kratio théorique utilisant
la valeur de la table (tabulée)

Exemple : Analyse d'alliage de Ni

Variation du « k-ratio » en fonction de la tension

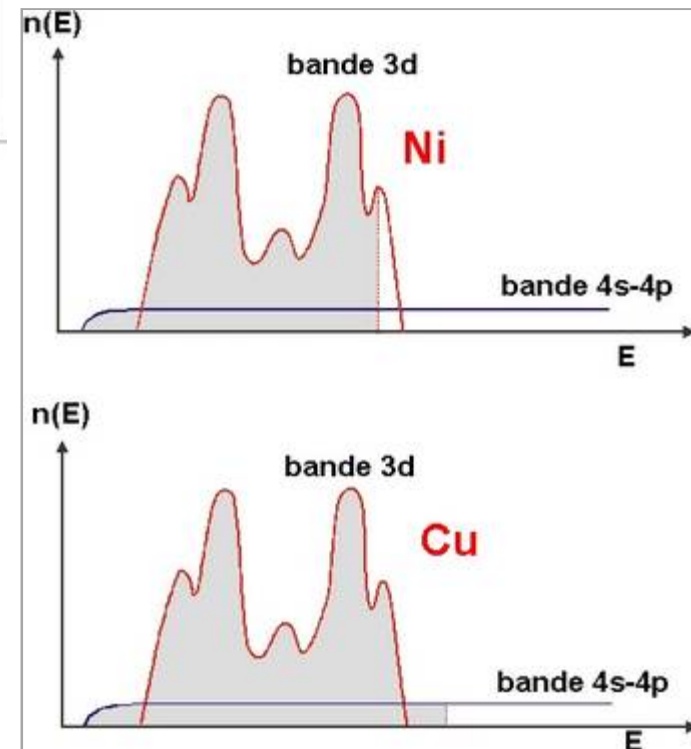
- On observe qu'à 15 kV, les k-ratios sont identiques pour toutes les compositions !
- D'après les tables : $\mu_{\text{NiL}\alpha}^{\text{Ni}} = 1600 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$
- Or pour le Ni pur, il serait plutôt de $3324 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$ (calculs XMAC)
- En faisant varier la teneur en Ni, on constate que la valeur du coefficient d'autoabsorption du Ni diminue avec la teneur en éléments d'addition pour se rapprocher de la valeur théorique...

- En fait, ce phénomène est commun à tous les éléments de transition
- A partir du Cu on retrouve les valeurs théoriques...



Coefficients d'autoabsorption des raies L des éléments de transition, déduits des mesures de la variation de l'émission X émergente en fonction de la tension d'accélération. Comparaison avec les valeurs de la table NIST.

Le coefficient de la table est calculé par une loi en puissance qui suppose la couche 3d complète. Dans le Ni pur, le coefficient d'autoabsorption est augmenté par une contribution supplémentaire due à la possibilité d'éjecter un électron de la 2d vers un site inoccupé de la 3d. Dans un alliage, la couche 3d va se remplir en fonction de la teneur en élément d'addition et donc on va se rapprocher de la valeur tabulée ! Ce phénomène n'existe pas à partir du Cu où la 3d est complète.



Autre exemple : mesure des intensités d'émission de l'arsenic dans l'AsGa en fonction de la tension d'accélération

analyse de l'As dans un acier faiblement allié (16MND5)
(WDS, raie As $L\alpha$, témoin AsGa)

analyse chimique : 110 ppm

10 kV : 190 ppm

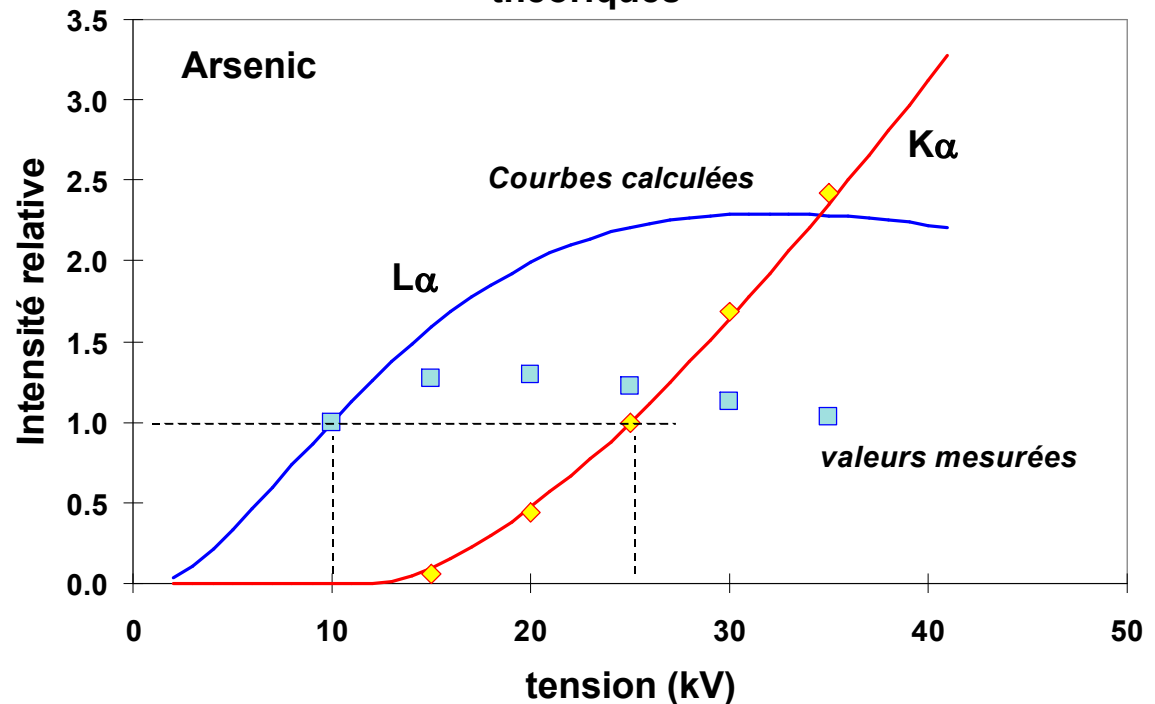
20 kV : 1000 ppm

30 kV : 2500 ppm

L'analyse à 30kV avec
la raie As $K\alpha$ est correcte

?

AsGa - comparaison intensités expérimentales et théoriques



Si le coefficient d'absorption de la raie As $K\alpha$ dans le Ga est correct, celui de la raie As $L\alpha$ (6683 cm^2/g) est trop faible... sa valeur serait plutôt de l'ordre de 12000 (Document EDF R&D)