

# Les émissions X caractéristiques de basse énergie

***Philippe JONNARD***

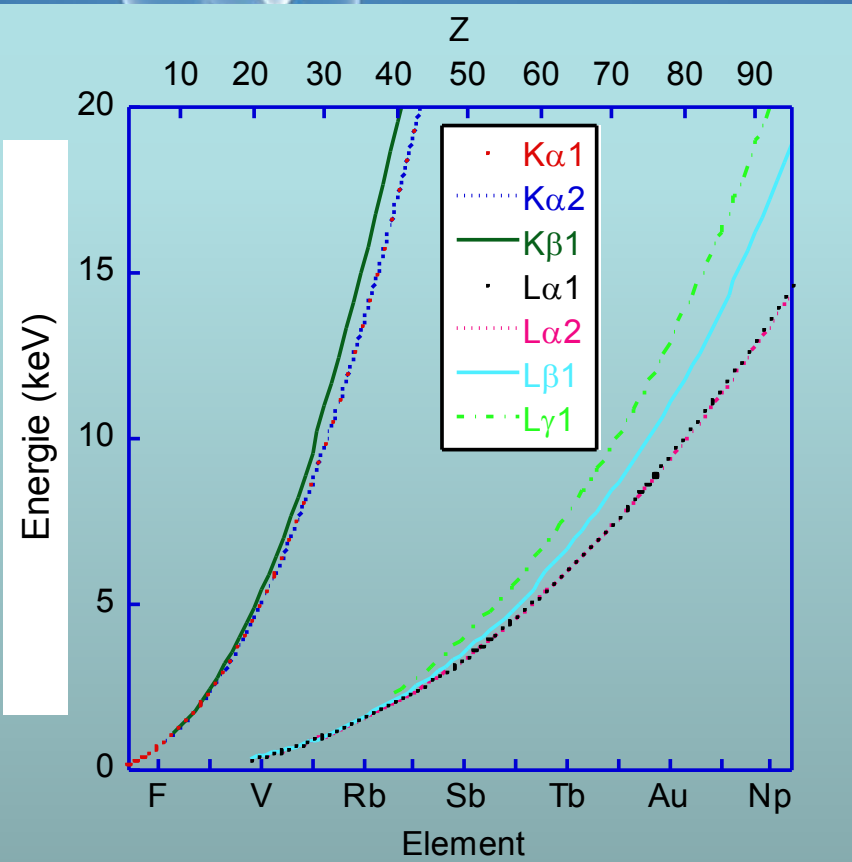
***Laboratoire de Chimie Physique – Matière et Rayonnement  
UPMC / CNRS***



**« La basse énergie en MEB et les microanalyses »  
4-5 décembre 2014, Paris**

# Basse énergie

## Energies inférieures à 700 eV



- $K\alpha$  Li(3) – F(9)
- $L\alpha$  Ca(20) – Fe(26)
- $M\alpha$  trop énergétique
- $M\zeta$  Rb(37) – Te(52)
- $M_{4,5}$  Ge(32) – Ag (47)
- $M_{2,3}$  K(19) – Cu (29)
- $L_{2,3}$  Na(11) – Cl(17)

# Tables Cauchois – Sénémaud

<http://www.lcpmr.upmc.fr/themes-A2f.php>

## TABLES INTERNATIONALES DE CONSTANTES SÉLECTIONNÉES

18

## LONGUEURS D'ONDE DES EMISSIONS X ET DES DISCONTINUITES D'ABSORPTION X

PAR  
Y. CAUCHOIS  
Professeur à l'Université Pierre et Marie Curie, Paris

ET  
C. SENEMAUD  
Chargée de Recherches au C.N.R.S.

PERGAMON PRESS  
OXFORD - NEW YORK - TORONTO  
SYDNEY - PARIS - FRANKFURT  
1978  
PUBLICATION SUBVENTIONNÉE PAR:  
Le BUREAU NATIONAL DE L'INFORMATION SCIENTIFIQUE ET TECHNIQUE  
La DIRECTION DES RECHERCHES ET MOYENS D'ESSAIS  
Le CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE français  
et les gouvernements BELGE, INDIEN et SUISSE

17,551	17,588	26 Fe	$L_{III}M_{IV,V}$	$L\alpha_{1,2}$	1	704,95
17,61	17,65	52 Te	$M_{II}N_I$	-	1	702,5
17,873	17,911	27 Co	$L_{II}M_I$	$L\eta$	1	692,25
17,90	17,94	50 Sn	$M_{III}N_V$	$M\gamma$	1	691,1
18,269	18,307	27 Co	$L_{III}M_I$	$M\zeta$	1	677,25
18,274	18,312 ( $\lambda^i$ )	9 F	émiss. K (pic)	$K\alpha$	1	677,05

$\lambda/\text{kuX}$	$\lambda/\text{Å}$	Élément	Transition	Notation usuelle	Ordre	E/eV
499	500	20 Ca	émiss. $M_{II,III}$ (disc.)	-	1	24,8
503,2	504,3	2 He	abs. K (saut)	-	1	24,59
507	508 ( $\lambda^t$ )	50 Sn	émiss. $N_{IV}$ (pic)	-	1	24,4
519	520	83 Bi	abs. $O_V$	-	1	23,8
519,8	520,9	50 Sn	abs. $N_V$	-	1	23,80
528,8	529,9 ( $\lambda^x$ )	54 Xe	abs. $O_I$	-	1	23,40
531	532 ( $\lambda^t$ )	73 Ta	$N_{VI}O_V$	-	1	23,3
531	532	50 Sn	émiss. $N_V$ (pic)	-	1	23,3
555,5	556,7	39 Y	émiss. $N_{II,III}$ (pic)	-	1	22,27
571,18	572,38 ( $\lambda^x$ )	10 Ne	abs. $L_{II}$	-	1	21,66
573,73	574,94 ( $\lambda^x$ )	10 Ne	abs. $L_{III}$	-	1	21,565
589	590	73 Ta	$N_{VII}O_V$	-	1	21,0
676,5	677,9	19 K	émiss. $M_{II,III}$ (disc.)	-	1	18,29

# Détection

- EDS
- Spectromètre à cristal courbé équipé de
  - cristal (TIAP,  $d = 1,3$  nm)
  - multicouche ( $d = 3-10$  nm)
  - multicouche gravée (Mo/B<sub>4</sub>C,  $d = 6,2$  nm)
- Spectromètre à réseau
  - plan
  - courbe
  - à pas variable
- Spectromètre à zone de Fresnel en réflexion

M. Terauchi et al.  
JEOL News **47**, 23 (2012)

A. Erko et al.  
Opt. Exp. **22**, 16897 (2014)

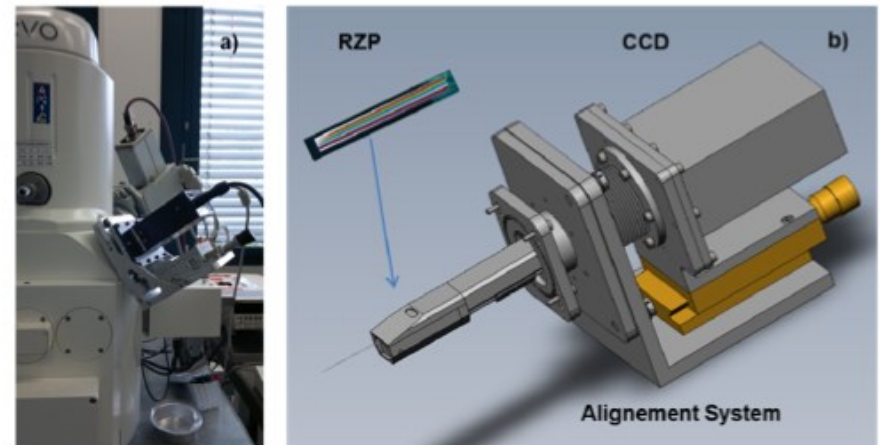


Fig. 2. (a) Photograph of a newly constructed WDX instrument attached to a scanning electron microscope of Zeiss-EVO 40; (b) schematic figure of the WDS design

# Cas des solides

- **Dans les MEB et microsondes électroniques:  
étude de la matière condensée  
En fait étude des solides (pas des liquides)**

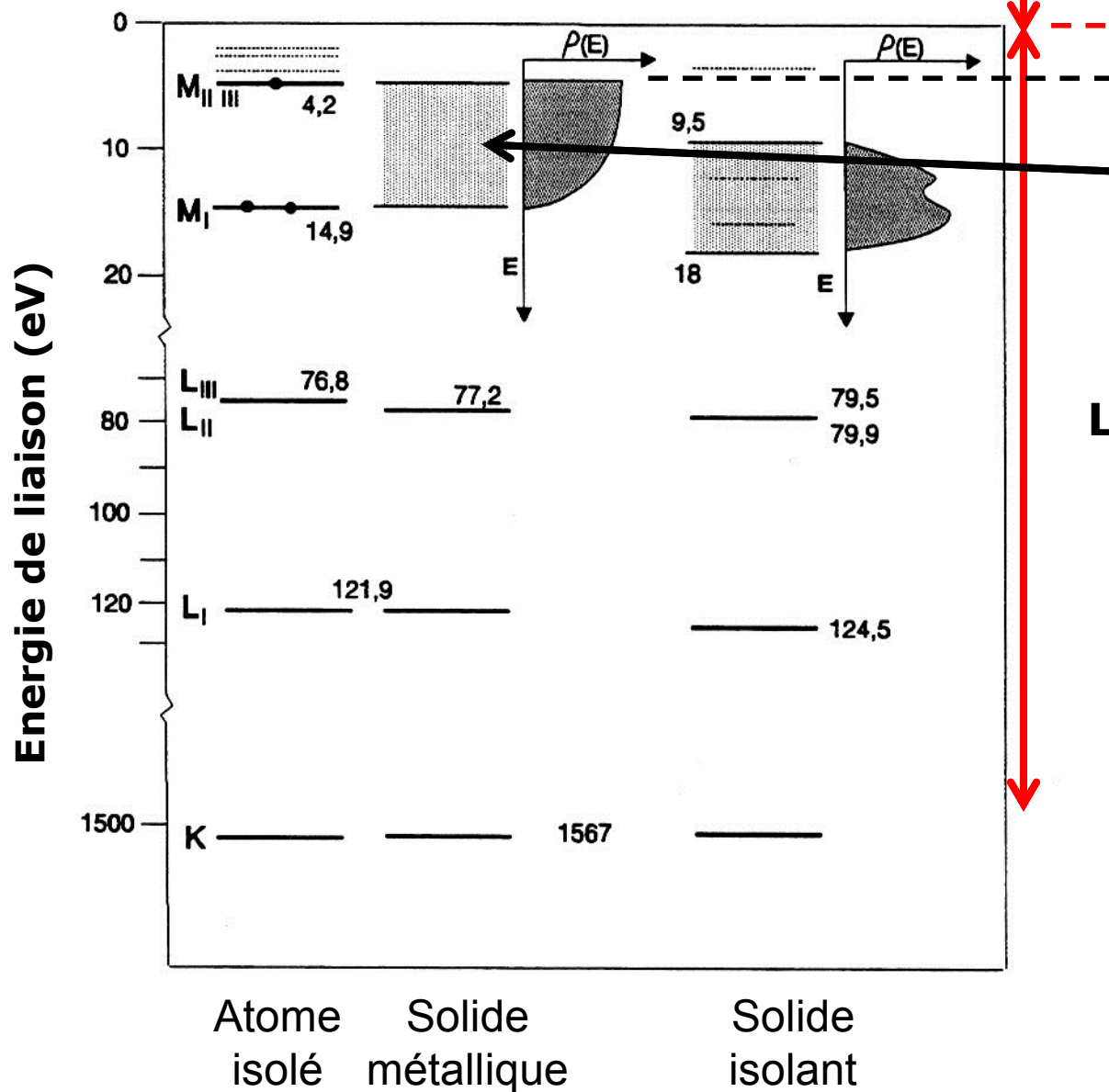
- **Mise en commun de tous les électrons de valence des atomes du (solide) cristal  
 $10^{23}$  électrons distribués dans une bande d'énergie contenant  $n \times 10^{23}$  niveaux**

**Contrairement aux électrons de cœur (énergie de liaison supérieure à  $\approx 25$  eV) qui restent liés à leur atome (noyau)**

- **Structure électronique (distribution en énergie de liaison des électrons dans la bande de valence)**

**Détermine la nature de la liaison chimique**

# Structure électronique de l'aluminium



Électrons libres  
Niveau du vide  
Niveau de Fermi  
Bande de valence  
États occupés  
Électrons liés

**La structure électronique varie avec la liaison chimique**

**On peut observer une modification des énergies de certains niveaux de cœur en fonction de la liaison chimique.**

# Bande d'émission C K $\alpha$

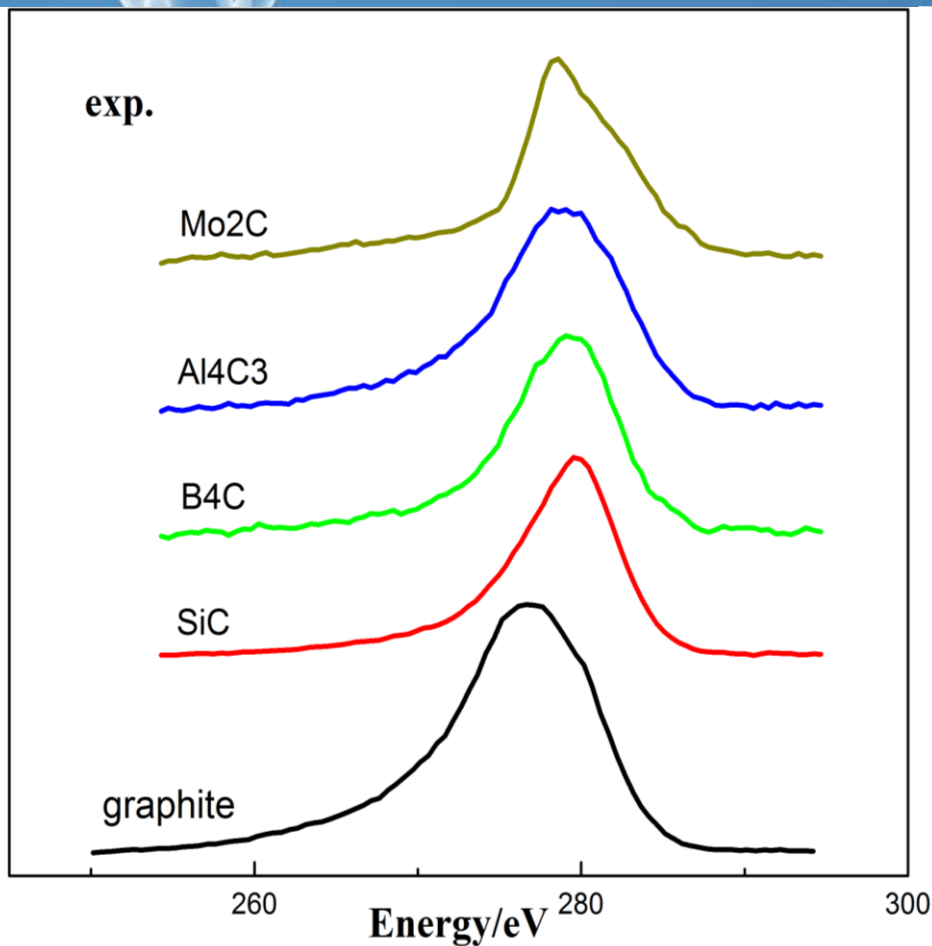
Transition électronique 2p – 1s

Distribution des électrons de valence C 2p

Mo/B4C gravé, e- 4 keV

Environ 20 eV avec  
une multicouche classique

Normalized x-ray intensity (arb.units)



	Peak position (eV)	Shift from graphite(eV)	FWHM (eV)
<b>Graphite</b>	276.75	-	9.60
<b>SiC</b>	277.50	+0.75	7.45
<b>B4C</b>	277.80	+1.05	8.10
<b>Al3C4</b>	277.05	+0.30	9.30
<b>Mo2C</b>	276.65	-0.10	7.35

# Distribution des électrons de valence

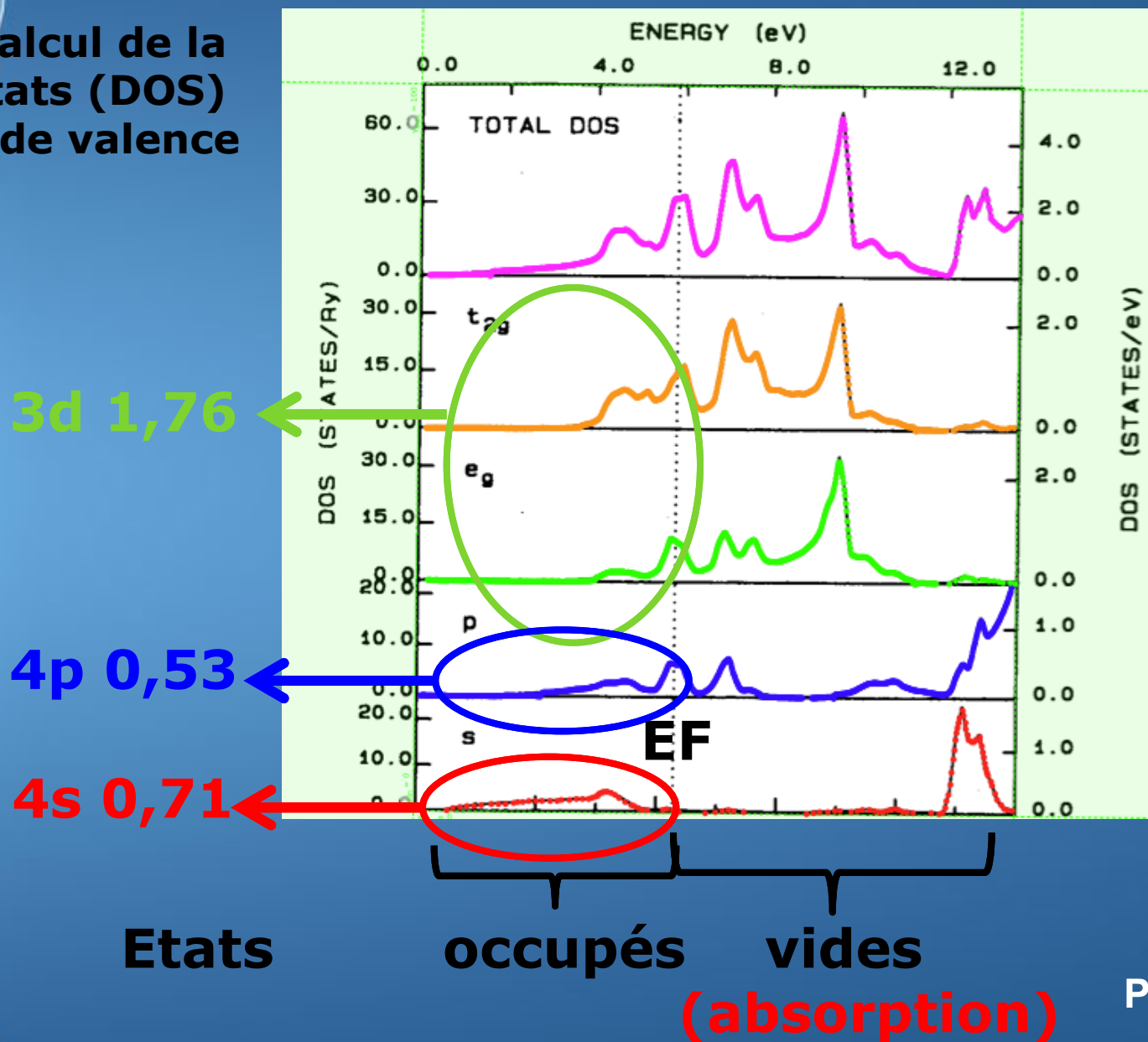
**Emission Li  $K\alpha$  possible!**  
**Transition 2p-1s**

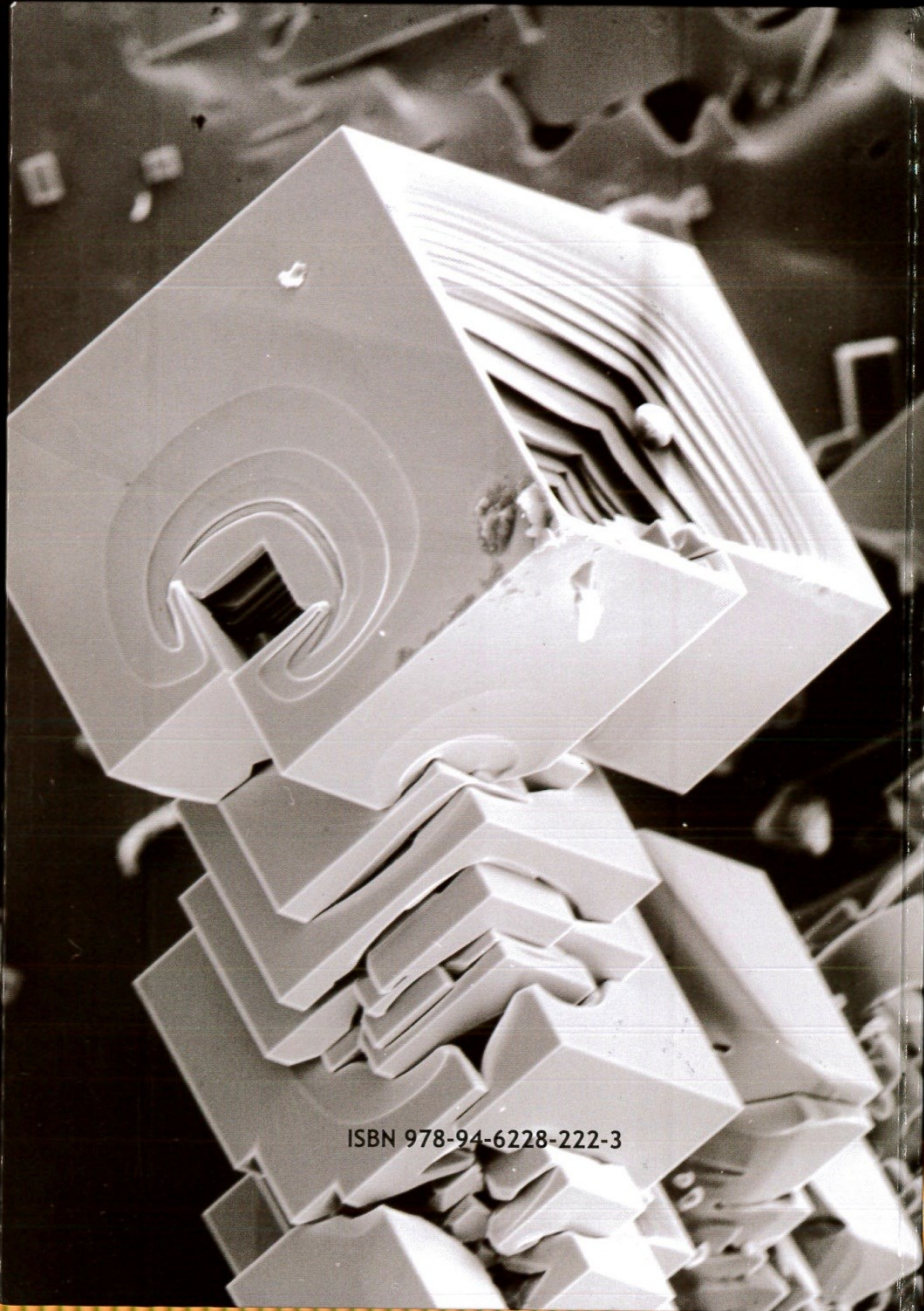
	Nb e- valence			
Li	1	2s 0,52	2p 0,46	
Be	2	2s 0,45	2p 1,48	
...				
Mg	2	3s 0,77	3p 1,12	3d 0,11
Al	3	3s 2,19	3p 0,65	3d 0,15
...				
Sc	3	4s 0,71	4p 0,53	3d 1,76
...				
Cu	11	4s 0,74	4p 0,35	3d 9,91

**métaux  
purs**

# Cas du scandium

Calcul de la densité d'états (DOS) de valence





ISBN 978-94-6228-222-3

# Quantitative Electron Probe Microanalysis of Boron, Carbon, Nitrogen and Oxygen

G.F. Bastin and H.J.M. Heijligers  
The Netherlands

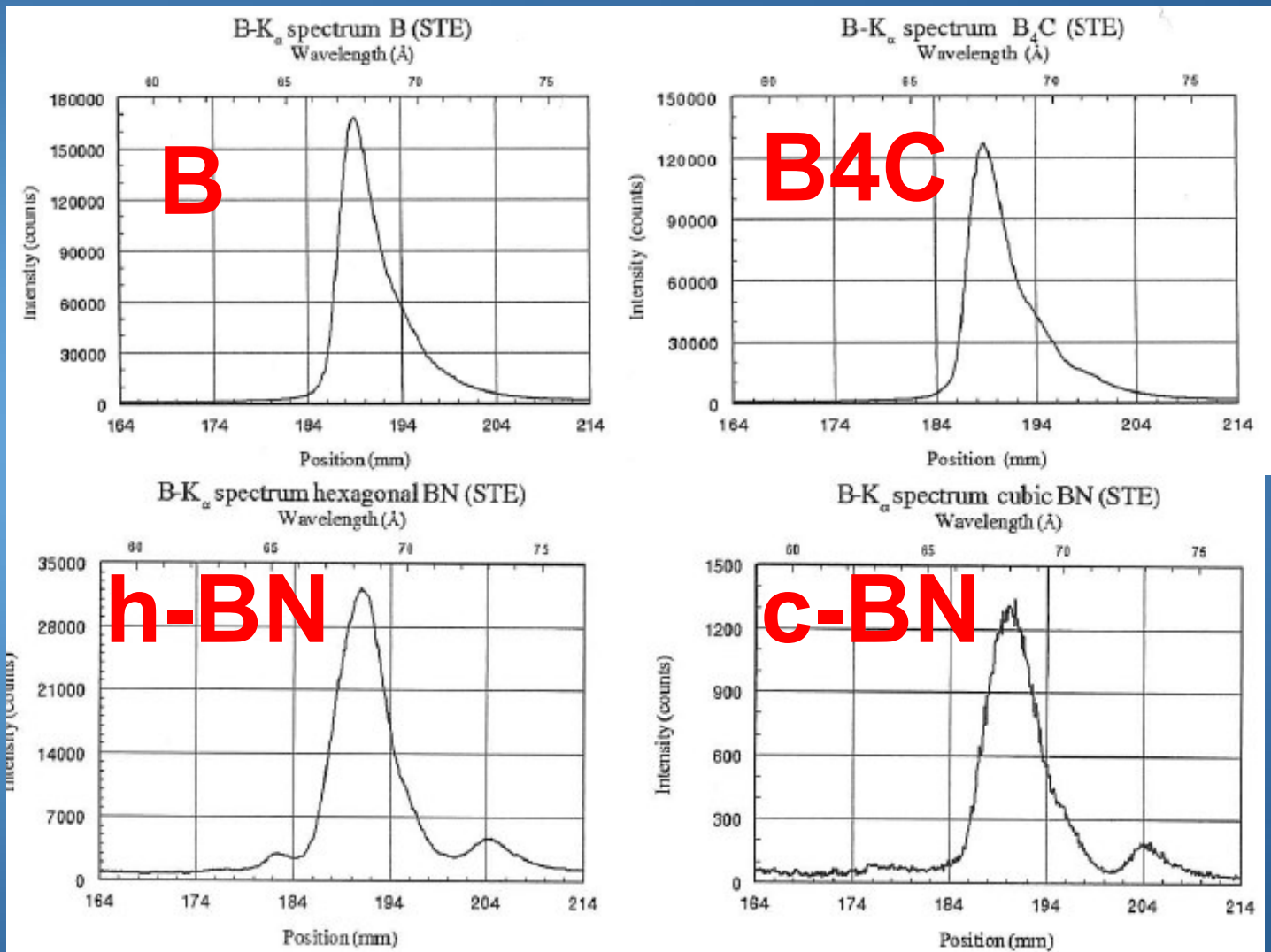


# Difficultés liées à l'analyse des éléments légers (B - O)

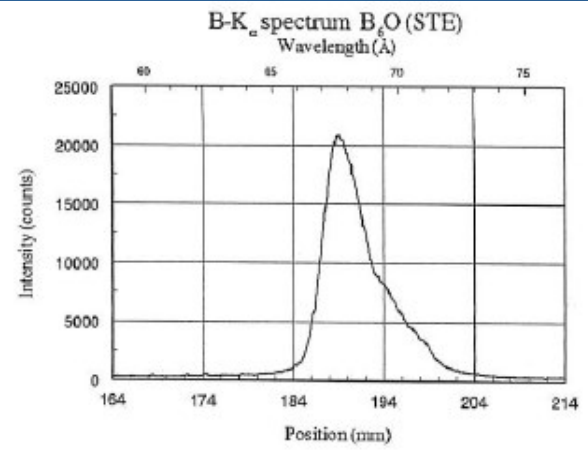
- **Faibles rendements (production, détection)**
- **Temps mort (si mesure avec un autre élément)**
- **Interférence avec d'autres émissions**
- **Fond continu et contamination (très faible épaisseur analysée)**
- **Choix du matériau standard (pour O et N?)**
- **Connaissance des coefficients d'absorption**
- **Choix du programme de correction des effets de matrice**
- **Modification de la position et de la forme des pics**

# Emission B $K\alpha$ (transition 2p-1s)

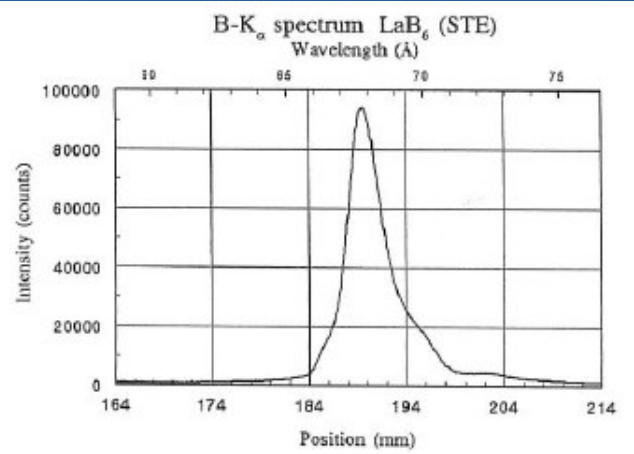
Cristal stearate de plomb, e- 10 keV



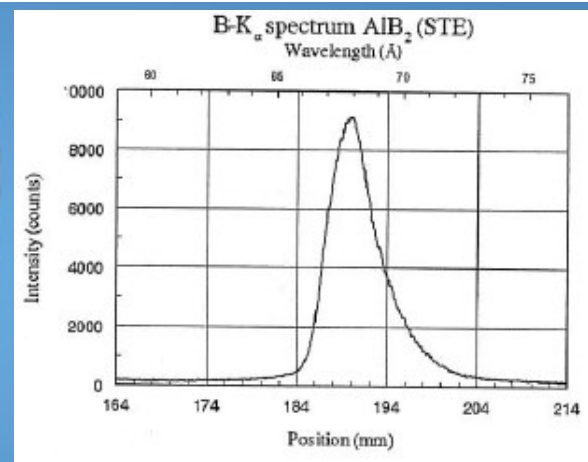
**B6O**



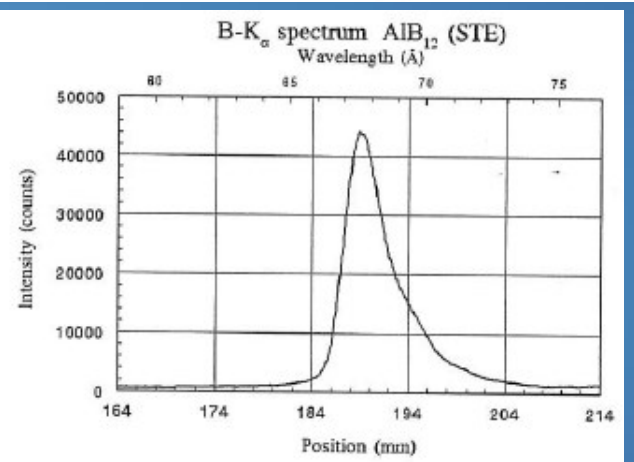
**LaB6**



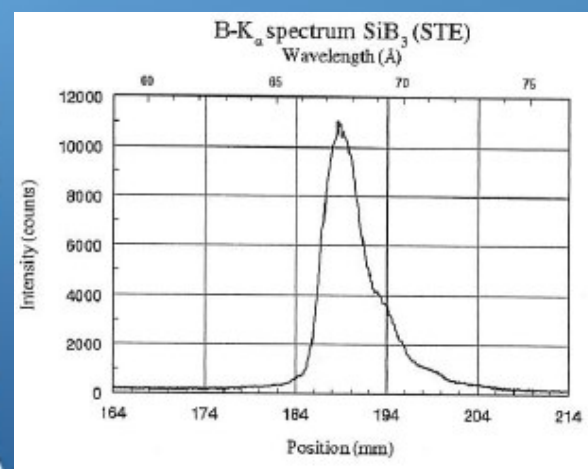
**AIB2**



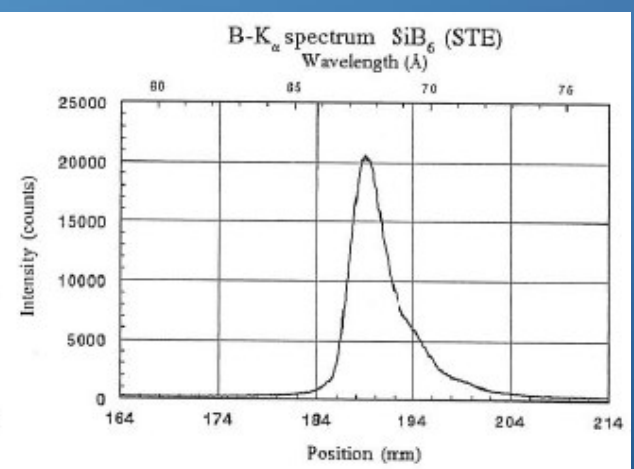
**AIB12**



**SiB3**



**SiB6**



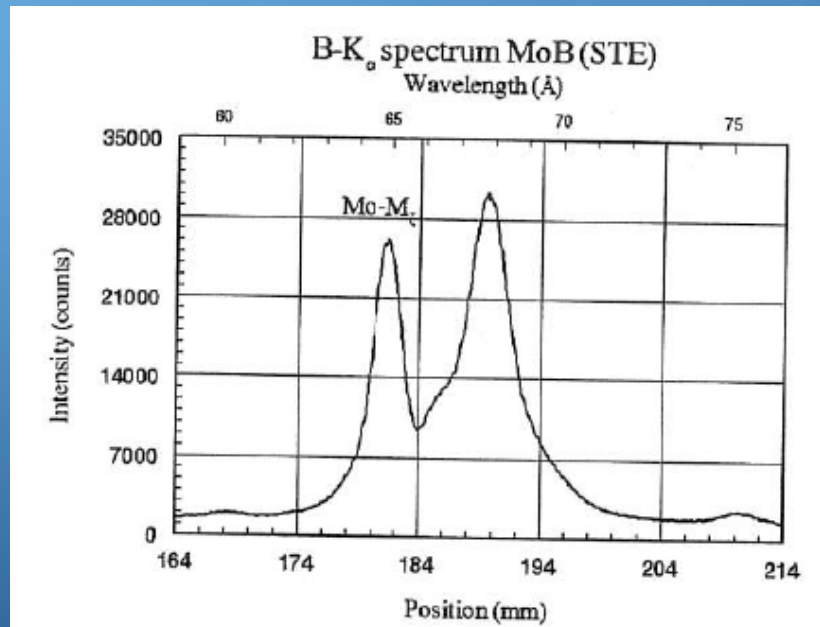
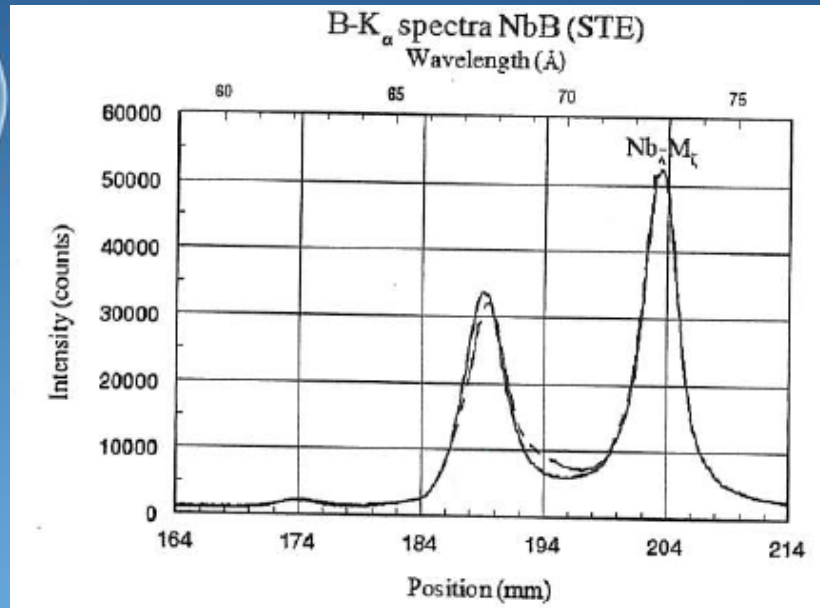
# Interférence

**Nb  $M\zeta$**   
**Transition 3d – 4p**

**Mo  $M\zeta$**   
**Transition 3d – 4p**

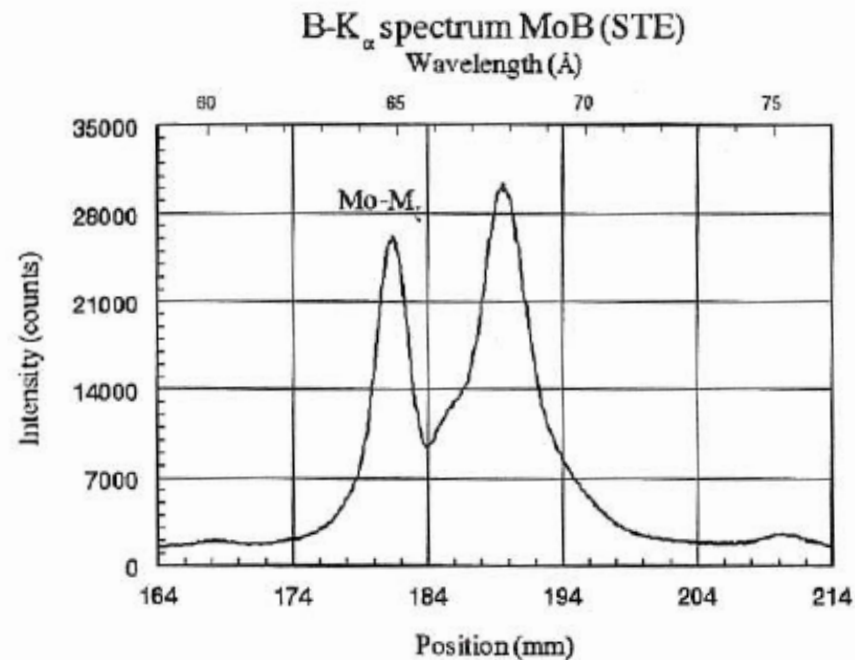
**NbB**

**MoB**

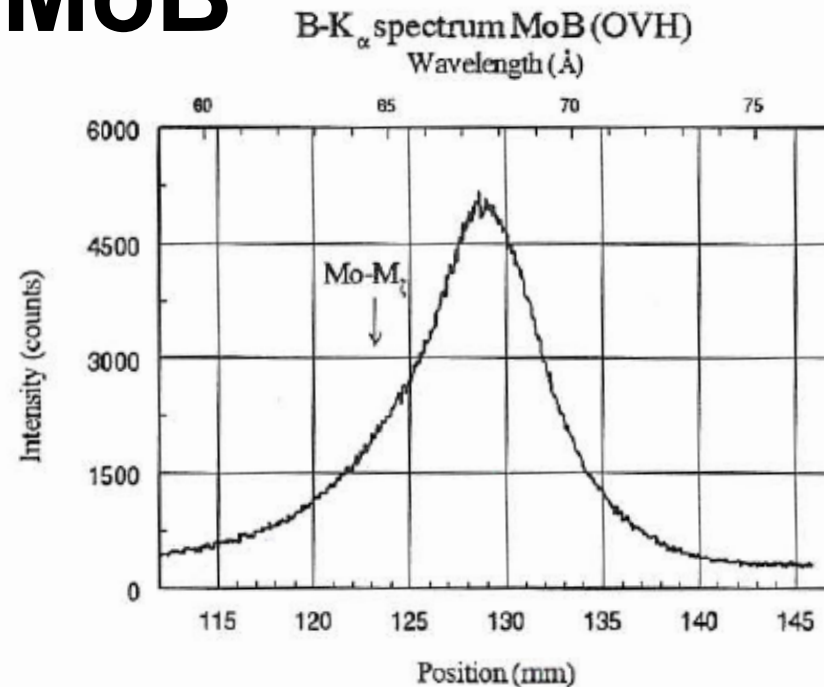


# Résolution

**Cristal  
Stearate de plomb**



## MoB



**Multicouche  
Mo/B<sub>4</sub>C**

Boride	APF		R sinθ Peak position (mm)	Wavelength (Å)
B	1.000	(definition)	189.00	67.60
B <sub>4</sub> C	1.014	(27)	189.00	67.60
BN (Hex)	1.198	(9)	191.05-191.60	68.33-68.53
BN (Cub)	1.192	(14)	190.10	67.99
B <sub>6</sub> O	1.145	(8)	188.74	67.51
AlB <sub>2</sub>	1.152-1.095	(7)	189.50-189.90	67.78-67.92
AlB <sub>12</sub>	1.008	(9)	189.03	67.61
SiB <sub>3</sub>	1.003	(5)	188.85	67.55
SiB <sub>6</sub>	0.922	(5)	189.00	67.60
TiB	0.690-0.835	(12)	188.80-189.45	67.53-67.76
TiB <sub>2</sub>	0.799-0.945	(12)	189.35-190.25	67.73-68.05
VB <sub>2</sub>	0.950-1.045	(9)	189.85-190.70	67.91-68.21
CrB	0.825-1.000	(19)	189.25-190.25	67.69-68.05
CrB <sub>2</sub>	0.950-1.090	(10)	189.90-190.90	67.92-68.28
Fe <sub>2</sub> B	1.242	(6)	188.90	67.57
FeB	0.985-1.160	(11)	189.55-190.00	67.80-67.96
Co <sub>2</sub> B	1.015	(5)	189.10	67.64
CoB	1.186	(5)	190.40	68.10
Ni <sub>3</sub> B	1.020-0.935	(7)	189.40-189.85	67.74-67.91
Ni <sub>2</sub> B	1.059	(14)	189.10	67.64
NiB	1.060-1.310	(18)	189.80-190.45	67.89-68.12
ZrB <sub>2</sub>	0.665-0.915	(13)	188.90-189.90	67.57-67.92
NbB	0.775-0.855	(7)	189.05-189.55	67.62-67.80
NbB <sub>2</sub>	0.810-1.025	(9)	189.50-190.55	67.78-68.16
MoB	0.936	(4)	189.70	67.85
LaB <sub>6</sub>	0.898	(6)	189.55	67.80
TaB	0.853-0.881	(5)	189.55-189.85	67.80-67.91
TaB <sub>2</sub>	0.990-1.120	(8)	189.95-190.60	67.94-68.17
WB	0.978	(5)	189.80	67.89
UB <sub>4</sub>	1.028	(6)	189.95	67.94

**APF**  
**Area/Peak Factor**

**Variation ±25%**

**Position**  
**Energie (eV)**

**Variation -2,5**

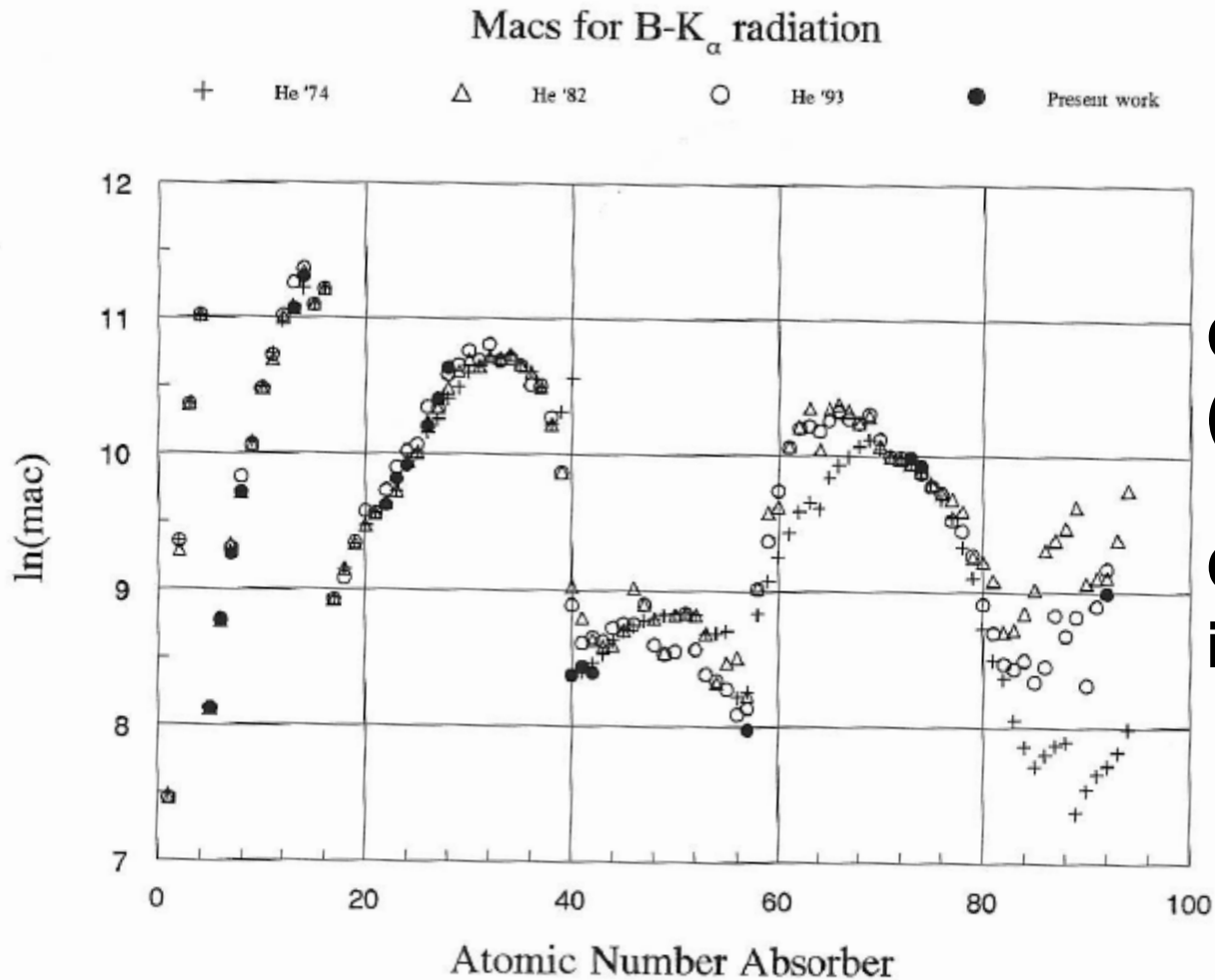
**+0,25**

**Longueur d'onde**  
**(nm)**

**Variation +0,1**

**-0,01**

# Coefficient d'absorption



**Grande variation  
(échelle log)**

**Grande  
incertitude**

# Conclusions