

Pourquoi la microanalyse à basse tension ?

(cf exposé de J Ruste)

- Réduire le volume de matière analysé, donc améliorer la résolution spatiale
- Améliorer la détection des éléments légers

Mais, pour cela, il faut disposer de:

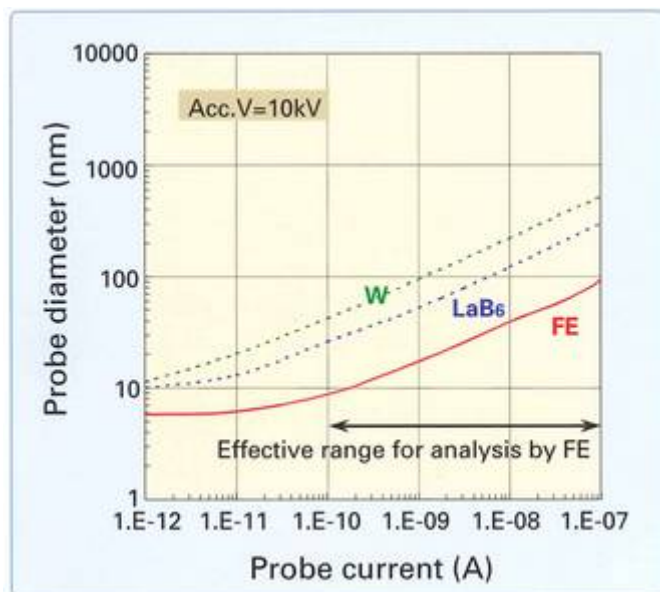
- Une sonde électronique la plus fine possible
- Une énergie et un courant de faisceau stables
- Un moyen de détection adapté et performant
- Des raies d'émission détectables et "utilisables"
- Un protocole d'analyse quanti robuste

Canon, colonne

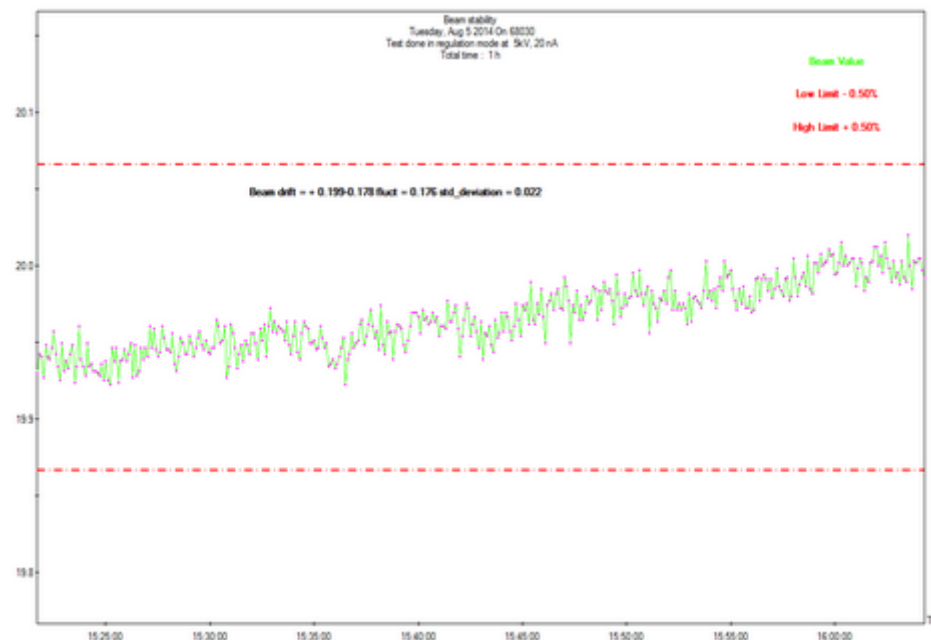
*(cf exposés de
J Ruste et F. Roussel)*

Détecteur

Le faisceau d'électrons - source FEG



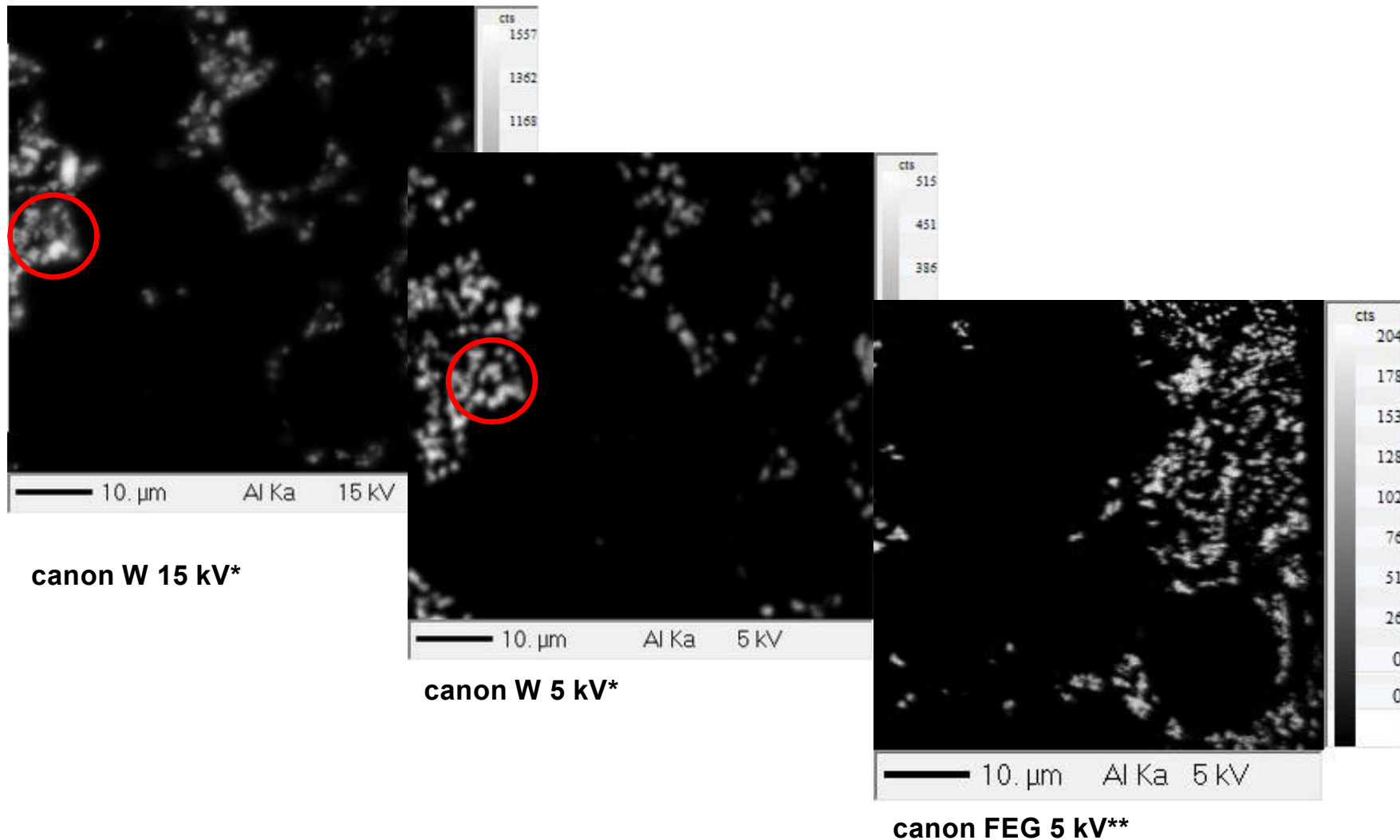
*Diamètre de sonde en fonction
du courant de sonde
(doc. JEOL)*



*Test de stabilité à 5 kV sur une colonne de microsonde
électronique à canon FEG
(doc. CAMECA)*

Actuellement, tous les fabricants de MEB et de microsondes électroniques proposent des colonnes équipées de canons FEG Schottky permettant d'atteindre des courants de sonde élevés (jusqu'à plusieurs centaines de nA) et stables tout en conservant un diamètre de sonde correct, y compris à fort courant et/ou basse tension.

Pourquoi la microanalyse à basse tension ?



*Cartographie WDS à 15 et 5 kV - microsondes à canon W et FEG
Composite SiC / MAS (X. Bourrat - BRGM)*

** SX Five W @ BRGM - G. Wille*

*** SX Five FE @ Cameca - M. Outrequin*

Pourquoi la microanalyse à basse tension ?

(cf exposé de J Ruste)

- Réduire le volume de matière analysé, donc améliorer la résolution spatiale
- Améliorer la détection des éléments légers

Mais, pour cela, il faut disposer de:

- Une sonde électronique de faible diamètre
- Une énergie et un courant de faisceau stables

• Des raies d'émission détectables et "utilisables"

• Un moyen de détection adapté et performant

• Un protocole d'analyse quanti robuste

Canon, colonne

Détecteur

(cf exposé de P Jonnard)

Les raies d'émission à basse énergie

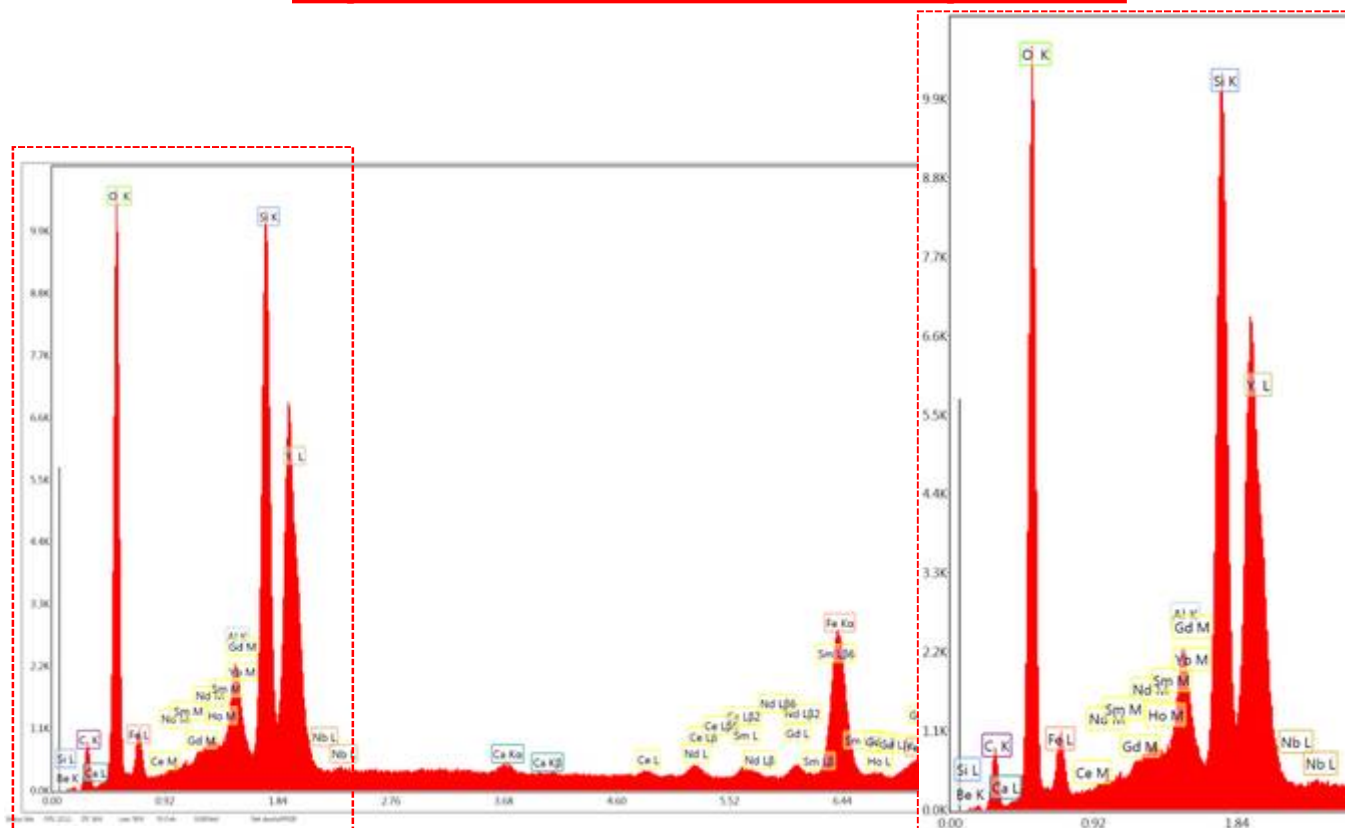
à basse tension (< 5 kV)

nombreuses raies d'émission sur une plage réduite d'énergie

=

risques de chevauchements de raies, donc d'interférence

⇒ importance de la résolution spectrale



spectre EDS - Gadolinite (Suède)

raies K	raies L	raies M
Be	Ca	La
B	Sc	Ce
C	Ti	Pr
N	V	Nd
O	Cr	Pm
F	Mn	Sm
Na	Fe	Eu
Mg	Co	Gd
Al	Ni	Tb
Si	Cu	Dy
P	Zn	Ho
	Ga	Er
	Ge	Tm
	As	Y
	Se	Lu
	Br	Hf
	Rb	Ta
	Sr	W
	Y	Re
	Zr	Os
		Ir
		Pt

**Principales raies
d'émission
entre 0,1 et 2 keV**



Géosciences pour une Terre durable

brgm

Pourquoi la microanalyse à basse tension ?

(cf exposé de J Ruste)

- Réduire le volume de matière analysé, donc améliorer la résolution spatiale
- Améliorer la détection des éléments légers

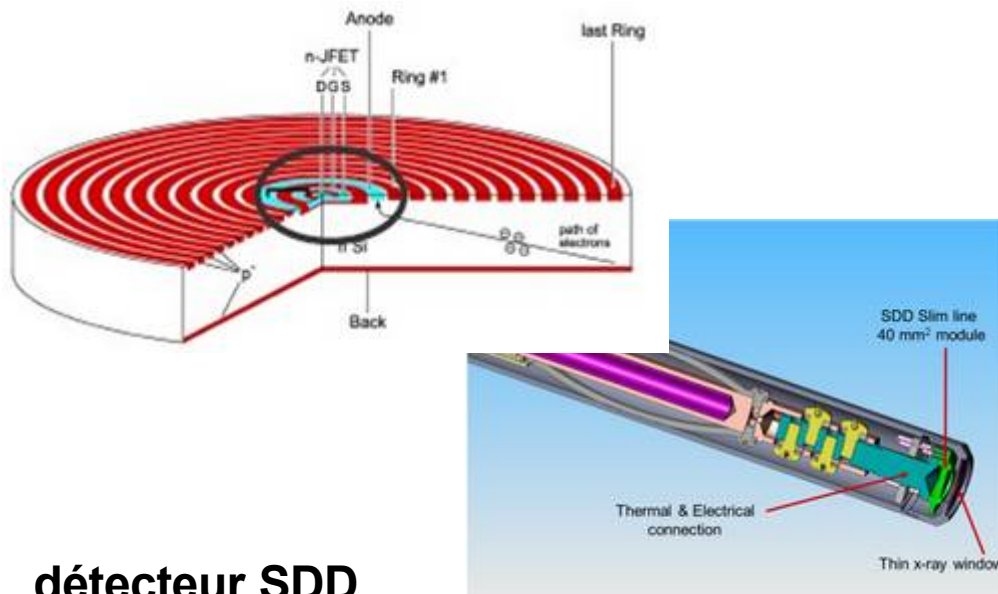
Mais, pour cela, il faut disposer de:

- Une sonde électronique de faible diamètre
 - Une énergie et un courant de faisceau stables
 - Des raies d'émission détectables et "utilisables"
 - Un moyen de détection adapté et performant
 - Un protocole d'analyse quanti robuste *(cf exposé de J Ruste à suivre)*
- Canon, colonne*
- Détecteur**

TECHNIQUES CONVENTIONNELLES

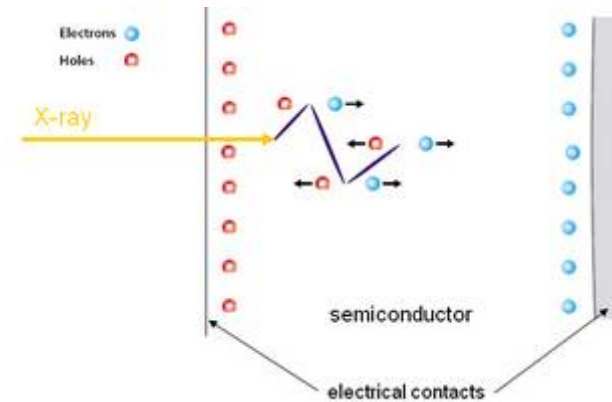
ENERGY-DISPERSIVE X-RAY SPECTROSCOPY (EDS)

le détecteur EDS



détecteur SDD

- détecteur: cylindre de silicium appauvri (Si n⁻)
- face avant: réseau circulaire (jonction p⁺) - au centre, une anode et un FET intégré
- face arrière: dépôt de bore
- Déplacement des électrons créés par les photons X vers l'anode puis processus de décharge continue réalisé par le transistor intégré



détecteur Si(Li)

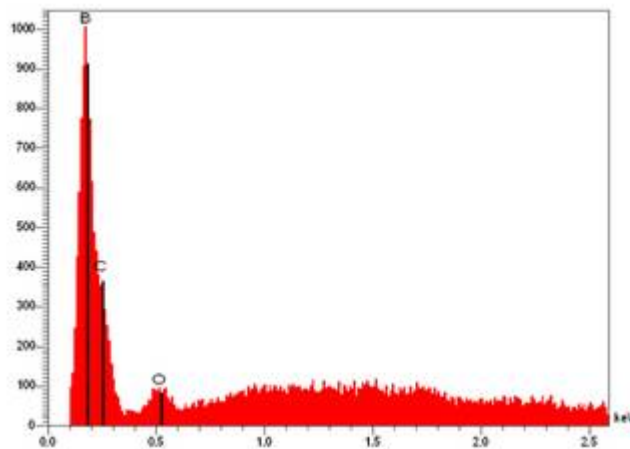
- effet photo-électrique: conversion du photon X en paire électron/trou
- migration des électrons et des trous dans le champ appliqué entre les électrodes
- mesure du signal électrique créé
- énergie de création de la paire e⁻/trou: 3.6 eV pour Si, 2.9 eV pour Ge
- refroidi à 77K (N₂ liquide)

le détecteur EDS SDD

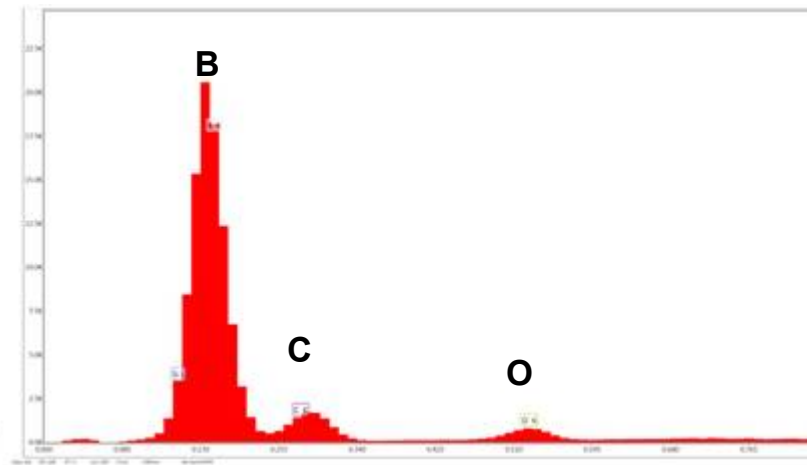
- introduit par E. Gatti et P. Rehak (Nucl. Instr. and Meth. A 225, 1984, pp. 608-614) pour la physique des hautes énergies (CERN, Synchrotrons...)
- évolution vers la détection RX sur appareils de laboratoire (DRX, XRF, EDS), apparition en tant que détecteur EDS en 1997 (Röntec)
- Premiers détecteurs SDD: mauvaise résolution et distorsion de pics à basse énergie par rapport aux Si(Li) / Détecteurs SDD actuels: performances comparables voire meilleures



l'un des premiers détecteur SDD commercialisé en France (2003)



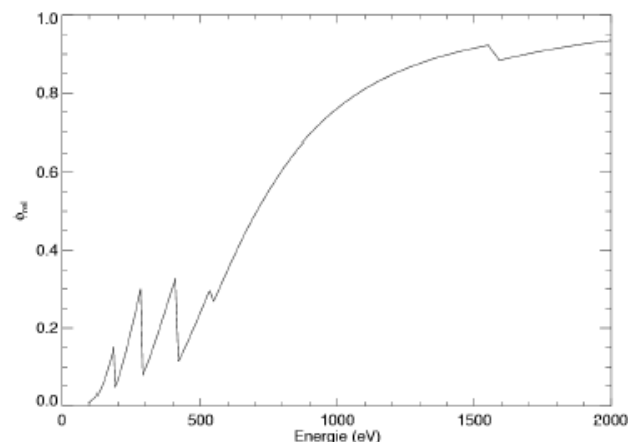
SDD 2003 (138 eV @ Mn Ka)



SDD 2011 (125 eV @ Mn Ka)

la fenêtre

Relative transmission characteristics of the LE module in an energy range of 0 to 2 keV. The entrance window of the complete module is a multilayer system: Al and Polymer (AP3), Nitrogen, Al and Si (SDD chip)



Transmission of a conventional 8 μm Beryllium window is shown.

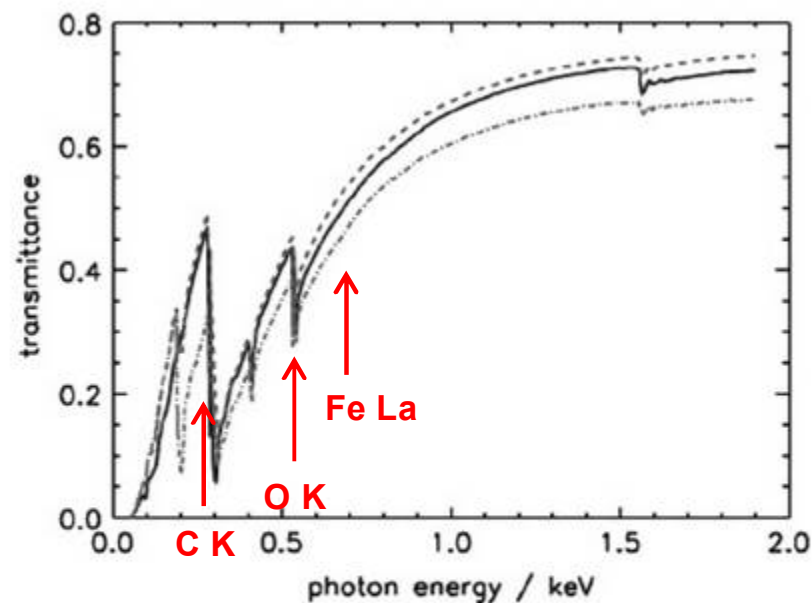
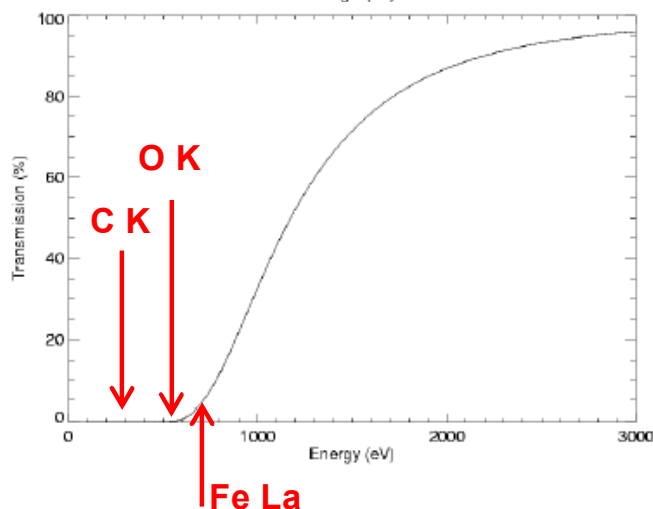


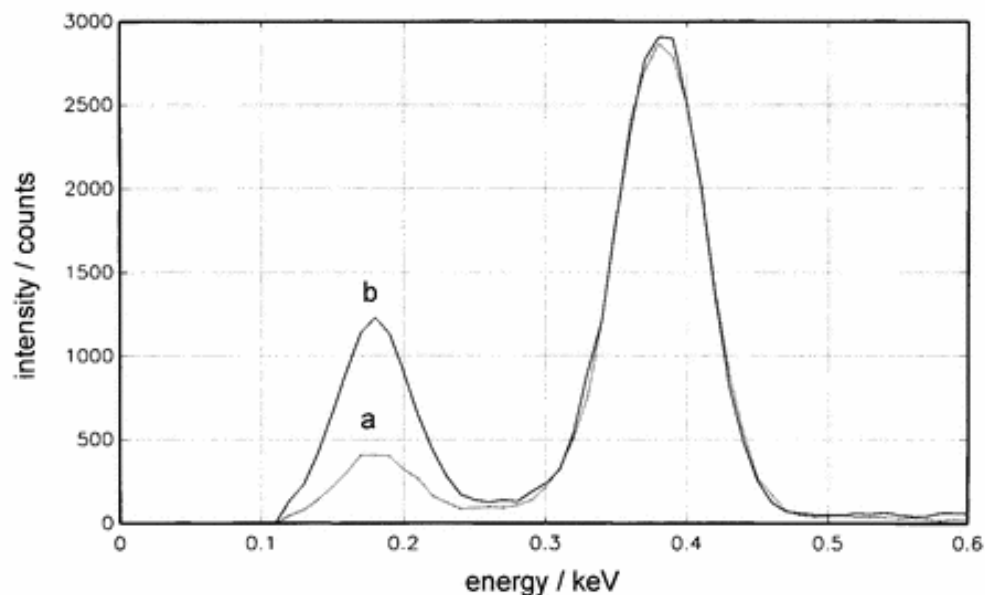
Figure 1. Measured transmittance of low-energy windows of types AP1.3 (solid line), AP3.3 (dashes), and HT2.2 (dash-dots) from Moxtek. Measurements shown are for 400 points in photon energy.

F. Scholze, M. Procop X-Ray Spectrom. 2005; 34: 473–476

A basse énergie, la fenêtre du détecteur est un élément majeur dans l'efficacité de détection:

- fenêtre Be: détection jusqu'à Na, voire O (Be ultra-mince)
- fenêtre polymère (PP ou PI): détection jusqu'à B, voire Be
- pas de fenêtre ou fenêtre amovible: solution optimale, mais...

Contamination

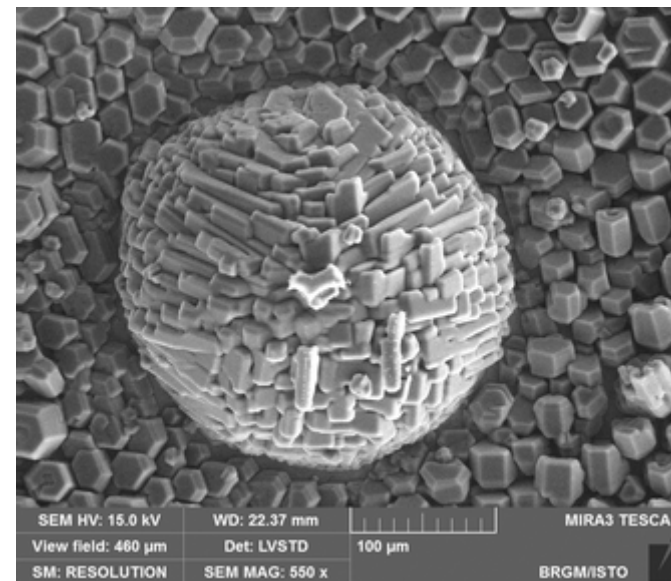


Spectre EDS de BN

a : fenêtre contaminée (glace)

b : après décontamination

(M. Procop, Mikrochim. Acta 13 (1996), 473)



**Condensation sur un plot aluminium
maintenu à -50°C à l'atmosphère**

A basse énergie, l'existence d'une couche de contamination sur la fenêtre du détecteur EDS est un point critique qui induit une baisse sensible du signal détecté.

La résolution spectrale à basse énergie

la résolution spectrale en EDS n'est pas optimale pour l'analyse à basse énergie (quelques dizaines d'eV pour les raies K des éléments légers.

Exemple de résolutions garanties pour un détecteur EDS "premium" (123 eV @ Mn Ka):

C < 40 eV

O < 50 eV

F < 50 eV

Exemple de chevauchement de raies pour la vanadinite ($\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$):

V La 0,510 keV

V Lb 0,519 keV

O Ka 0,523 keV

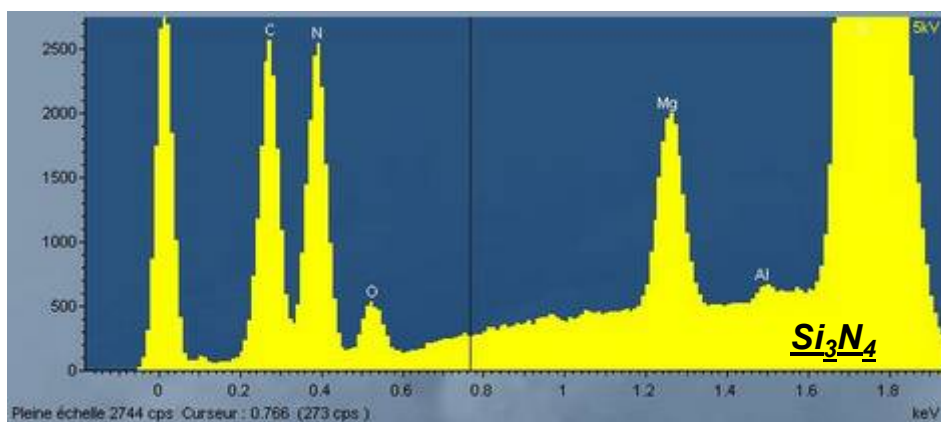
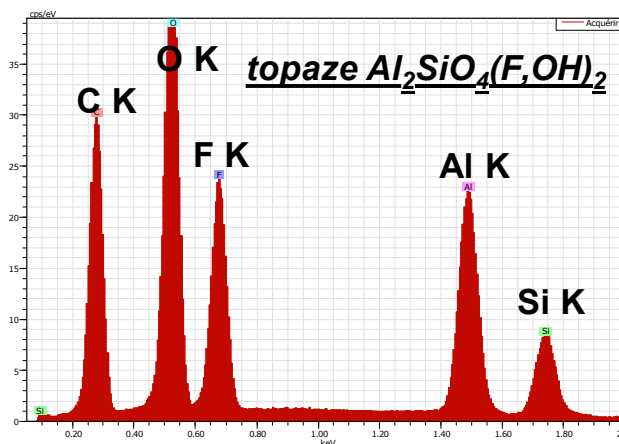
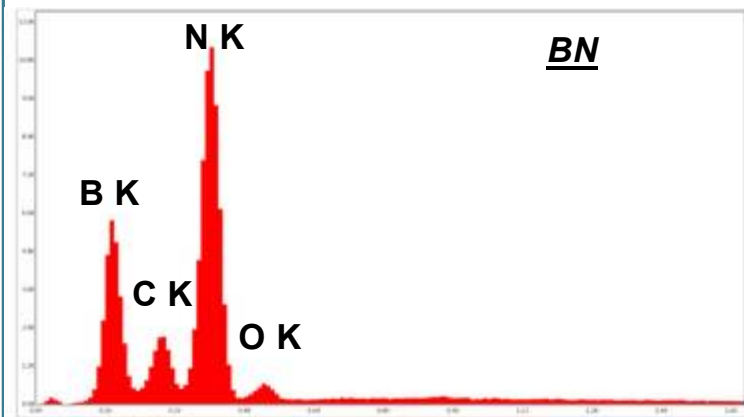
raies K	raies L	raies M
Be	Ca	La
B	Sc	Ce
C	Ti	Pr
N	V	Nd
O	Cr	Pm
F	Mn	Sm
Na	Fe	Eu
Mg	Co	Gd
Al	Ni	Tb
Si	Cu	Dy
P	Zn	Ho
	Ga	Er
	Ge	Tm
	As	Y
	Se	Lu
	Br	Hf
	Rb	Ta
	Sr	W
	Y	Re
	Zr	Os
		Ir
		Pt

*Raies d'émission
entre 0,1 et 2 keV*

**Résolution "ultime" des détecteurs EDS
121 eV @ Mn K α**



Identification des raies de basse énergie

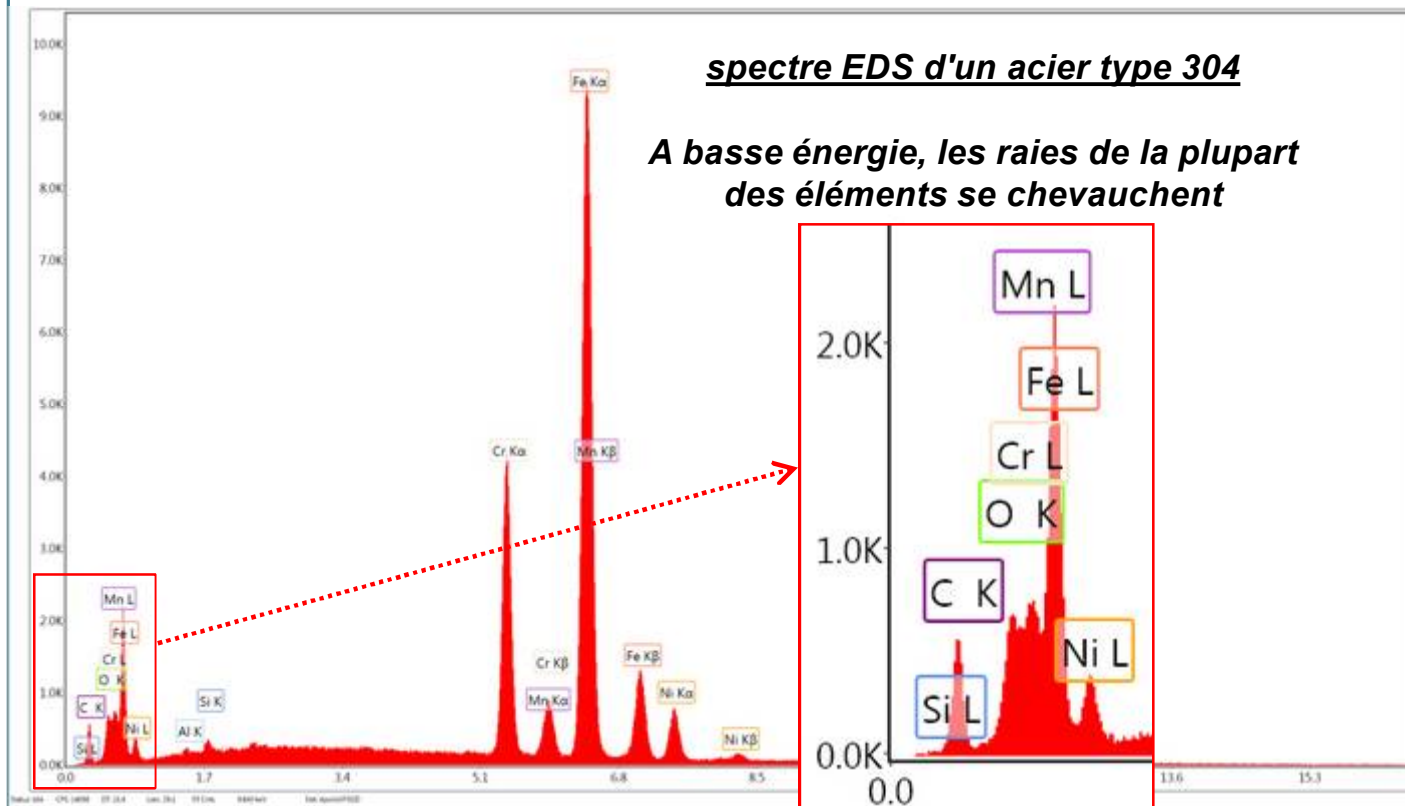


raies K	raies L	raies M
Be	Ca	La
B	Sc	Ce
C	Ti	Pr
N	V	Nd
O	Cr	Pm
F	Mn	Sm
Na	Fe	Eu
Mg	Co	Gd
Al	Ni	Tb
Si	Cu	Dy
P	Zn	Ho
	Ga	Er
	Ge	Tm
	As	Y
	Se	Lu
	Br	Hf
	Rb	Ta
	Sr	W
	Y	Re
	Zr	Os
		Ir
		Pt

Raies d'émission
entre 0,1 et 2 keV

Les éléments légers (Be → F) peuvent être détectés (si la physique et les différents obstacles du détecteur le permettent) avec une bonne séparation.

Identification des raies de basse énergie



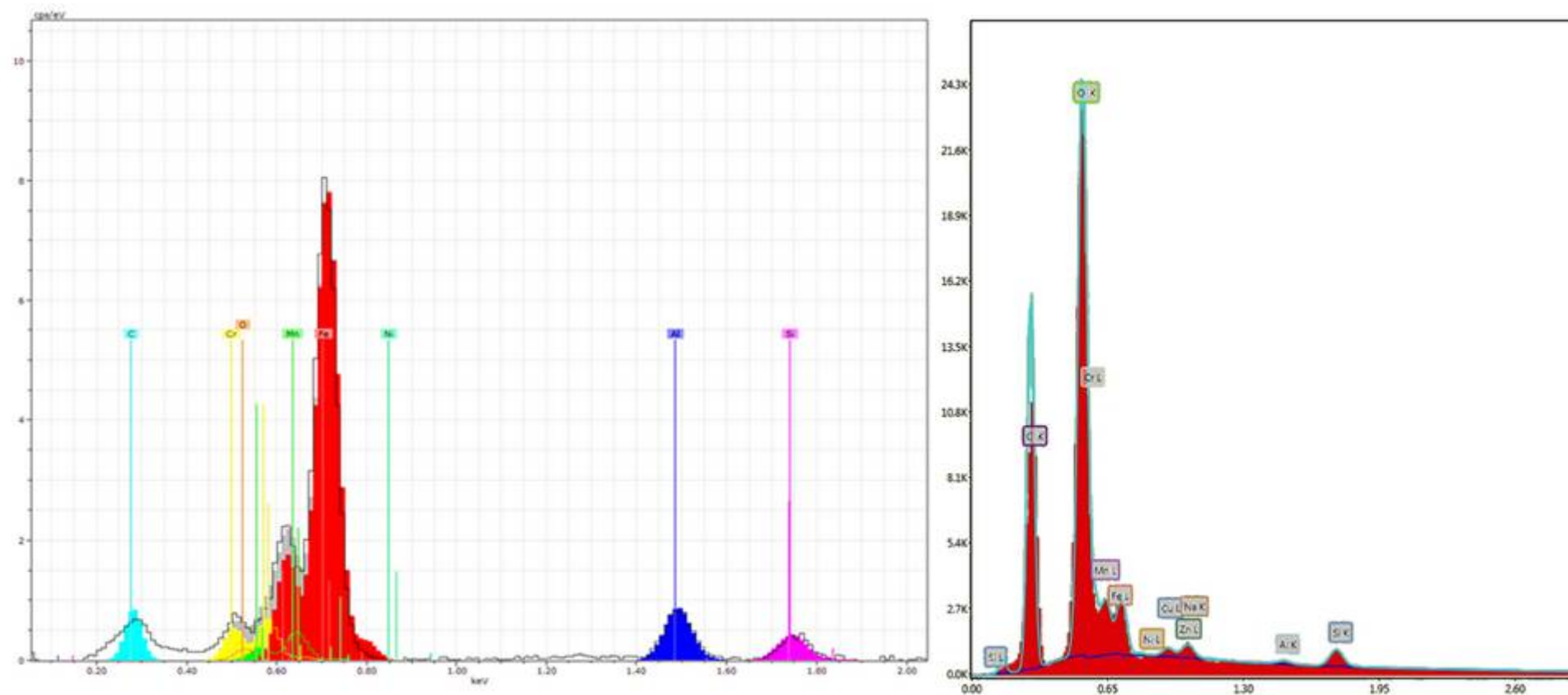
raies K	raies L	raies M
Be	Ca	La
B	Sc	Ce
C	Ti	Pr
N	V	Nd
O	Cr	Pm
F	Mn	Sm
Na	Fe	Eu
Mg	Co	Gd
Al	Ni	Tb
Si	Cu	Dy
P	Zn	Ho
	Ga	Er
	Ge	Tm
	As	Y
	Se	Lu
	Br	Hf
	Rb	Ta
	Sr	W
	Y	Re
	Zr	Os
		Ir
		Pt

Raies d'émission entre 0,1 et 2 keV

Les éléments plus lourds doivent être détectés sur des raies L ou M. Des problèmes d'identification et d'interférences peuvent se poser.

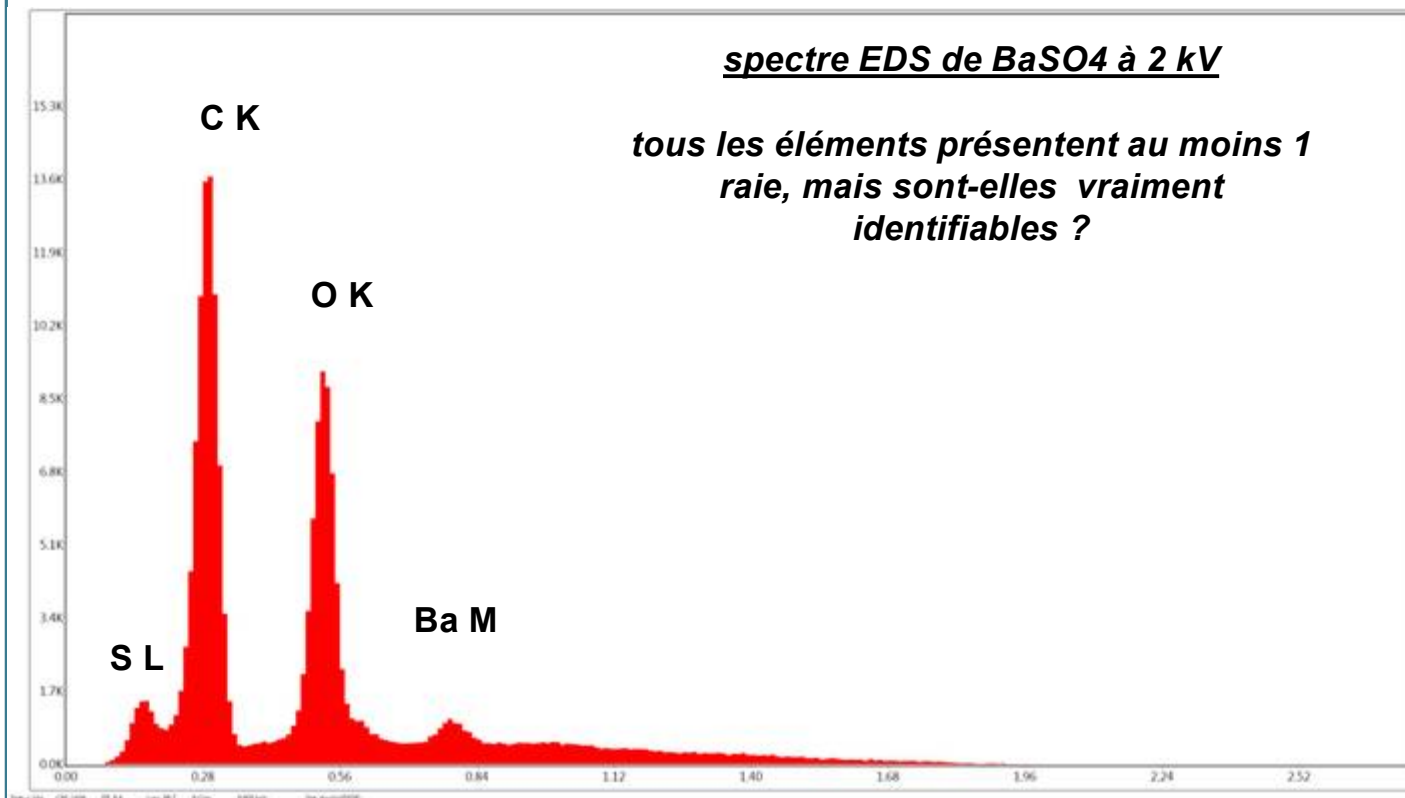
⇒ la déconvolution fonctionne-t-elle aussi bien qu'à haute énergie ?

Identification des raies de basse énergie



Les raies L, M ou N d'éléments plus lourds peuvent être détectés. La déconvolution peut permettre de les identifier.

Identification des raies de basse énergie

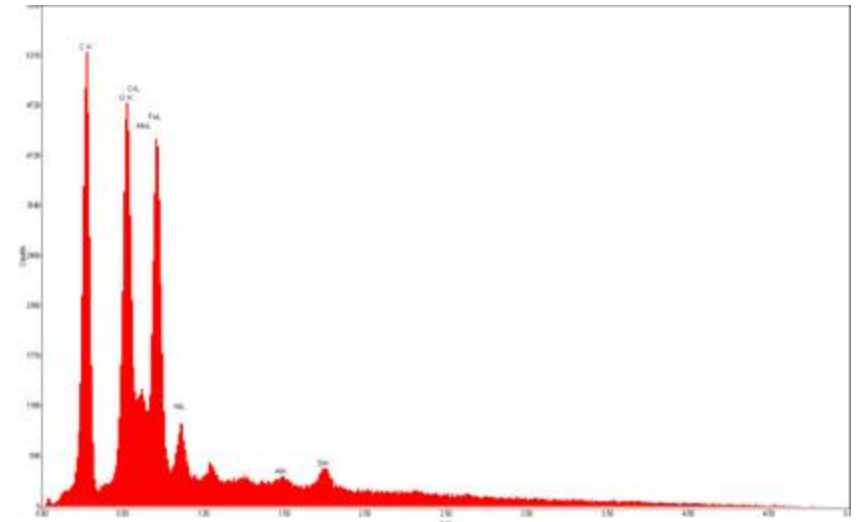
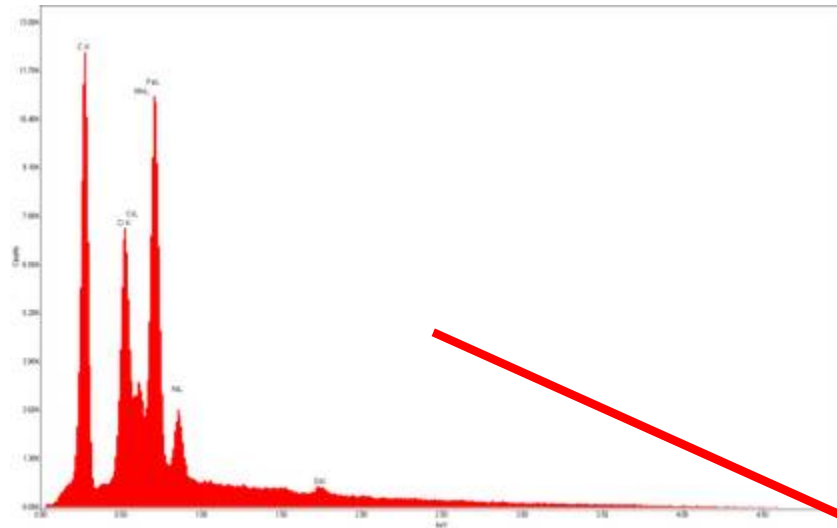


raies K	raies L	raies M
Be	Ca	La
B	Sc	Ce
C	Ti	Pr
N	V	Nd
O	Cr	Pm
F	Mn	Sm
Na	Fe	Eu
Mg	Co	Gd
Al	Ni	Tb
Si	Cu	Dy
P	Zn	Ho
	Ga	Er
	Ge	Tm
	As	Y
	Se	Lu
	Br	Hf
	Rb	Ta
	Sr	W
	Y	Re
	Zr	Os
		Ir
		Pt

*Raies d'émission
entre 0,1 et 2 keV*

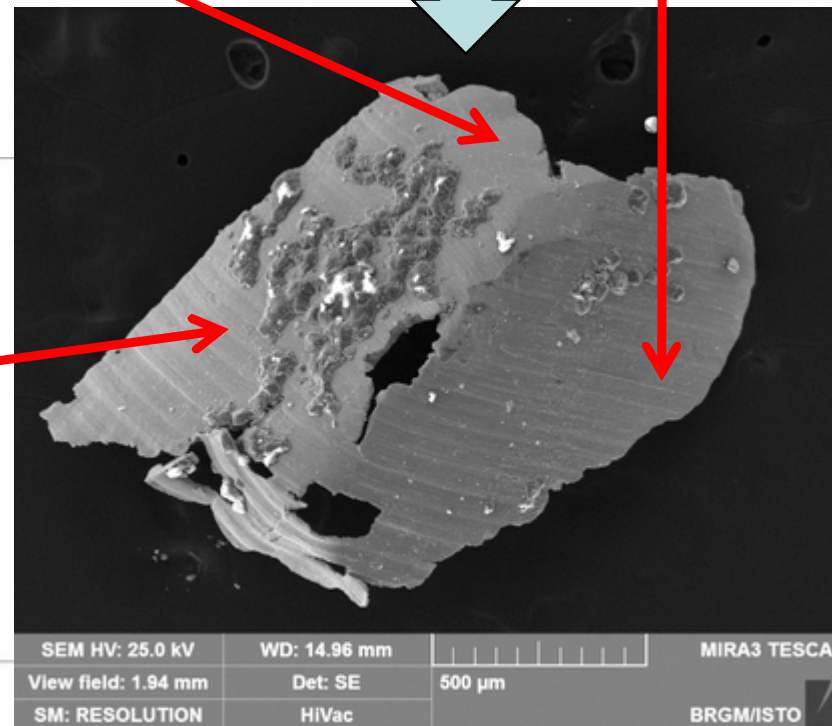
Les éléments plus lourds doivent être détectés sur des raies L ou M. Des problèmes d'identification et d'interférences peuvent se poser.

Topographie de surface



spectres EDS à 5 kV
sur un copeau d'acier 316
à fort relief

détecteur EDS



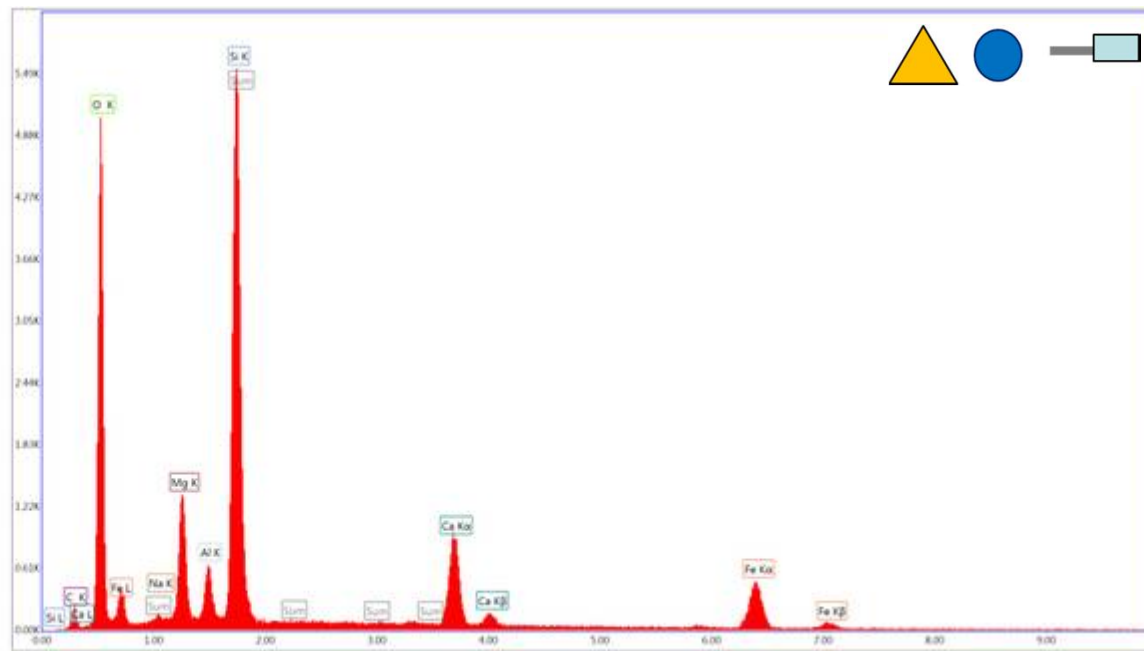
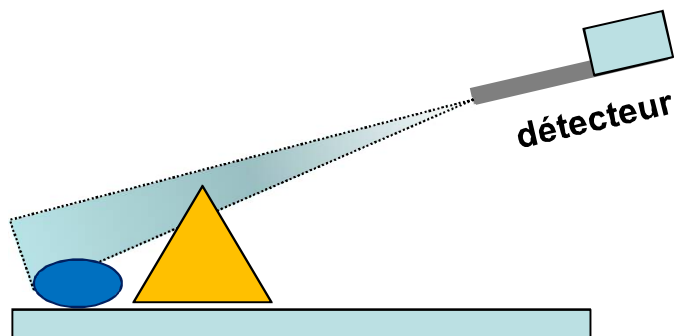
SEM HV: 25.0 kV	WD: 14.96 mm	MIRA3 TESCAN
View field: 1.94 mm	Det: SE	500 μm
SM: RESOLUTION	HiVac	BRGM/ISTO

éosciences pour une Terre durable

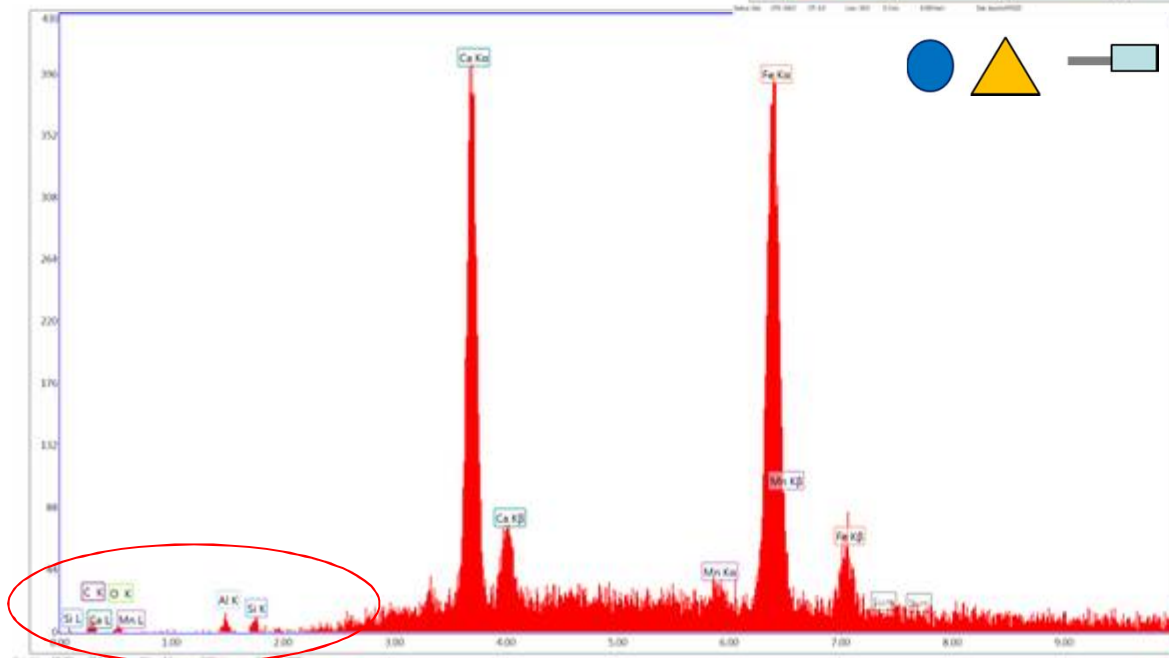
rgm

Détecteur "masqué"

⇒ l'influence du "masquage" est visible sur le spectre dans la région des basses énergies



spectre normal



objet "masqué"

Exemple
analyse EDS d'une actinote
 $\text{Ca}_2(\text{Mg,Fe})_5 \text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$
masquée par un grain de calcite CaCO_3 .



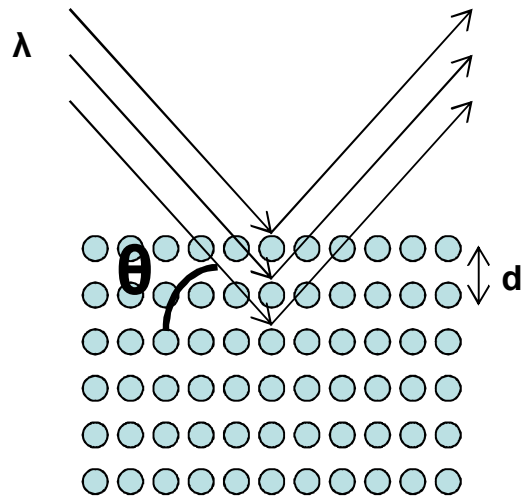
TECHNIQUES CONVENTIONNELLES

WAVELENGTH-DISPERSIVE X-RAY SPECTROSCOPY (WDS)

le détecteur WDS

WDS : Wavelength Dispersive X-ray Spectroscopy

⇒ analyse spectrale d'un faisceau polychromatique de rayons X par dispersion de longueurs d'onde



d : distance interréticulaire

λ : longueur d'onde de la radiation

θ : angle d'incidence de la radiation

n : ordre de la réflexion

Loi de Bragg

$$2d \sin\theta = n\lambda$$

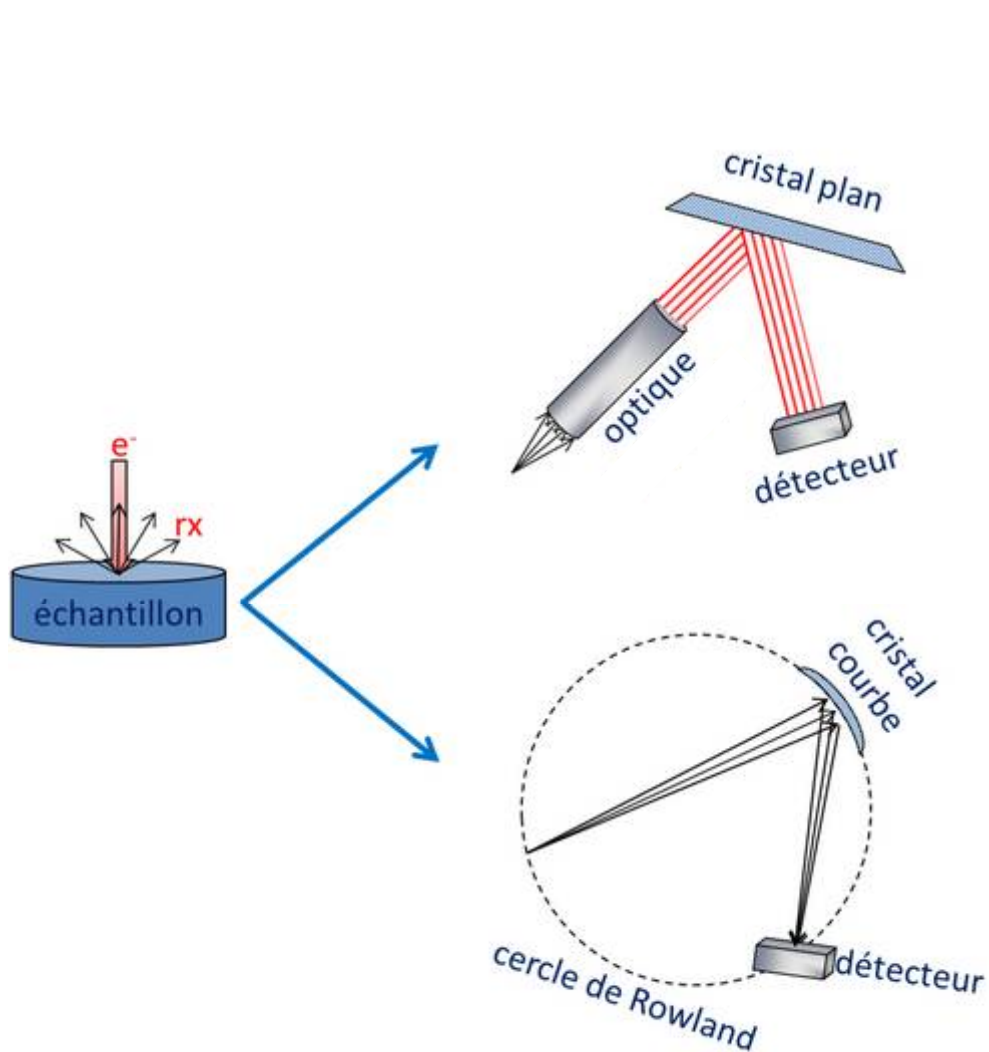
détecteur WDS

- analyse spectrale d'un faisceau polychromatique de rayons X par dispersion de longueurs d'onde sur un cristal (loi de Bragg)
- analyse "pas à pas"

le détecteur WDS

WDS : Wavelength Dispersive X-ray Spectroscopy

⇒ 2 types de spectromètres: cristaux courbes / cristaux plats avec optique de collimation

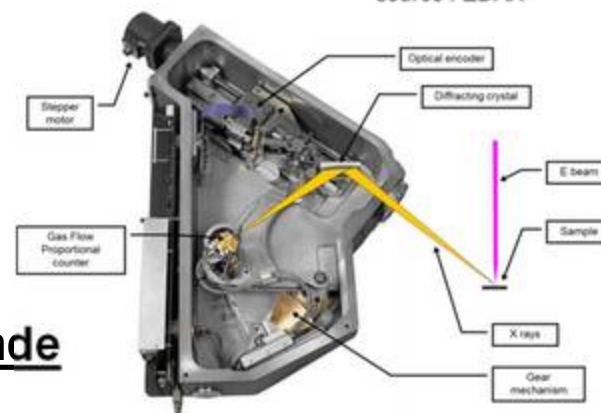


MEB
Edax
Bruker
Thermo



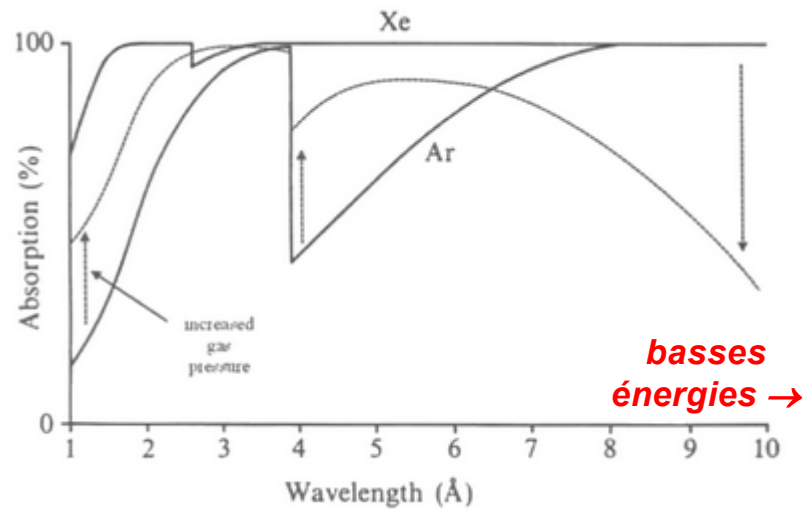
MEB
Oxford

Microsonde
Cameca
Jeol
Shimadzu

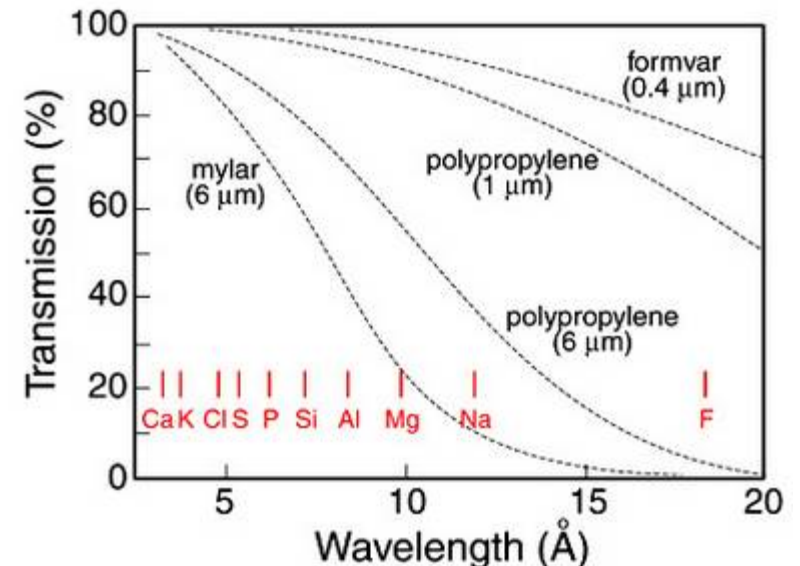


WDS à basse énergie

Gaz de remplissage



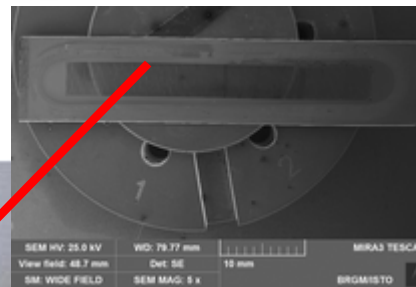
optique de collimation
à miroirs concentriques
(jusqu'à 2.5 KeV environ)



Fenêtre du spectromètre



Compteur (CAMECA SX100)



Fenêtre d'entrée
(CAMECA SX50)

Monochromateurs pour l'analyse à basse énergie

Cristal	Formule chimique	Plan (hkl)	2d (Å)	Domaine*				
				λ (Å)	E (KeV)	K	L	M
LiF	LiF	200	4.0267	0.84-3.30	3.75-14.76	Sc - Sr	Te - U	
PET	C ₅ H ₁₂ O ₄ Pentaerythritol	002	8.74	1.82-7.16	1.73-6.81	Si - Fe	Sr - Ho	W - U
TAP	C ₈ H ₅ O ₄ TI Thallium acid pthalate	10 -11	25.75	5.36-21.10	0.59-2.31	F - P	Mn - Mo	La - Hg

Pseudo Cristal	Formule chimique	2d (Å)	Domaine				
			λ (Å)	E (KeV)	K	L	M
ODPb/STE ¹	(C ₁₈ H ₃₅ O ₂) ₂ Pb ²⁺	100	22-82	0.15-0.56	B-O	Ca-V	
PC0 ²	W / Si	45	9-36	0.34-1.38	N-F	Sc-Se	La-Ho
PC1/LDE1 ²	W / Si	60	12-48	0.26-1.03	C-F	Ca-Zn	La-Nd
PC2/LDE2 ²	Ni / C	95/100	19-76	0.16-0.65	B-O	Ca-Mn	
PC3/LDE3 ²	Mo / B ₄ C	145/150	30-120	0.10-0.41	Be-B	Ca-Sc	
²	W / Si	30	7-11	1.10-1.70	Mg-Al	Ga-Rb	Eu-Lu
LDE5 ²	Cr/Sc	80	25-69	0.18-0.50	(B)-C-N	Ca-Ti	

¹- stéarate de plomb (C₈H₁₆/COO-Pb-COO/C₈H₁₆) obtenu par une technique de Blodgett-Langmuir

²-multicouche (métal lourd/léger) obtenu par dépôts successifs

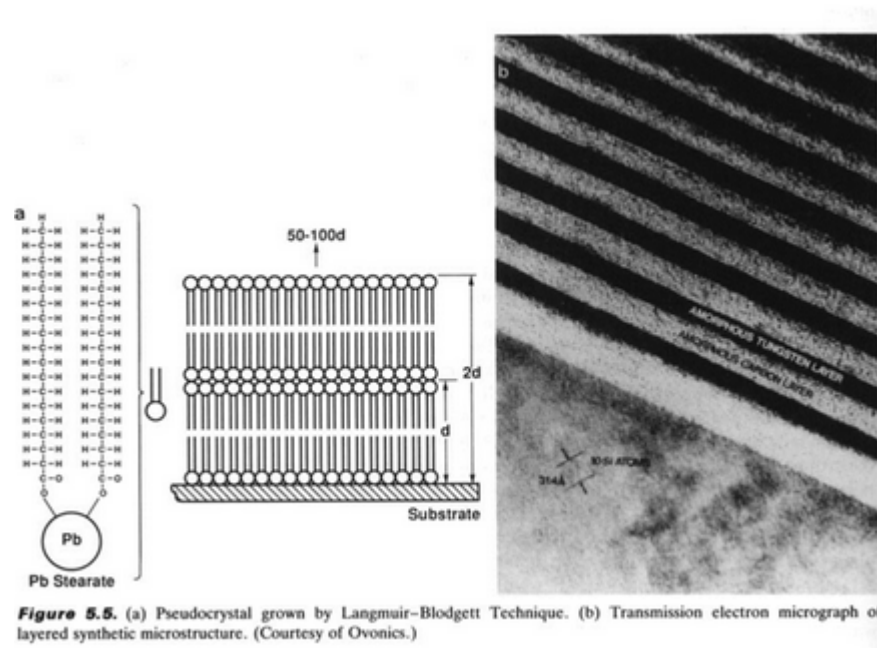


Monochromateurs pour la basse énergie

Stéarate de Plomb

- Apparu dans les années 60
- Stéarate de Plomb (organo-métallique) obtenu par une technique de Blodgett-Langmuir, permet d'obtenir une alternance de couches stéarare / Plomb ($2d=100\text{\AA}$)
- a permis la détection de raies de basse énergie, ouvrant la voie à la détection des éléments légers (B - O)

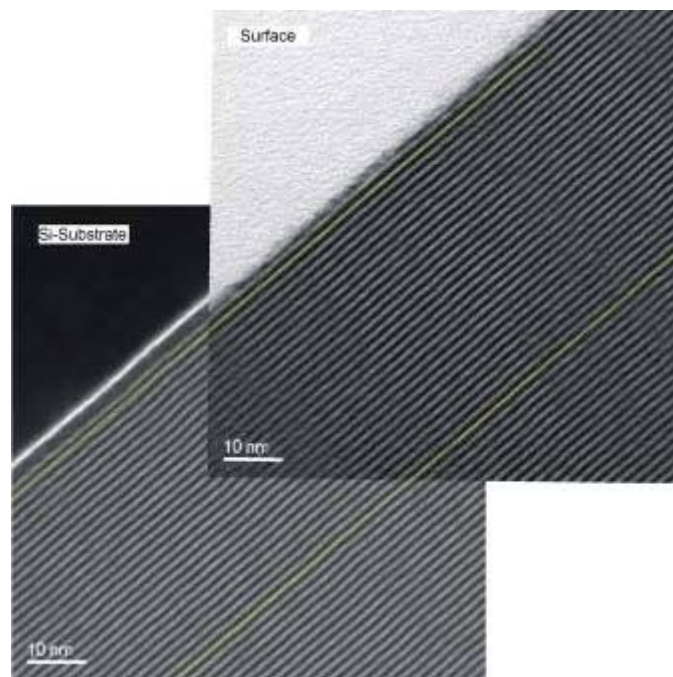
Z	LiF	PET	TAP	ODPb
10			9 K α 1	5 K α 1
20	21 K α 1	14 K α 1	15 K α 1	20 L α 1
30		25 L α 1	25 L α 1	23 L α 1
40	37 L α 1	38 L α 1	41 L α 1	
50	52 L α 1		57 M α 1	
60		55 M α 1		
70		73 M α 1		
80			83 M α 1	
90	93 L α 1	97 M α 1		



Monochromateurs pour la basse énergie

Monochromateurs multicouches

- Obtenus par dépôts de couches successives d'un élément lourd et l'un élément léger (W/Si, Ni/C, Mo/B₄C...)
- permettent d'obtenir n'importe quelle valeur de 2d
- en général, moins performants que les stéarates de plomb en terme de résolution spectrale, mais meilleurs en terme d'intensité réfléchie.

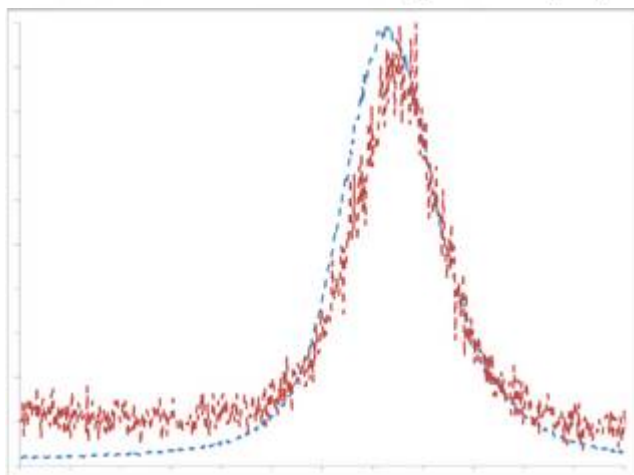
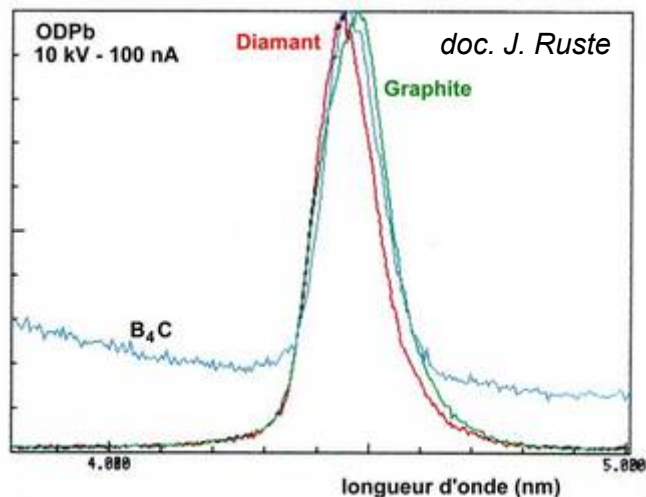


Crystal	2d (Å)	Be	B	C	N	O	F	Ne	Na
PC3 / LDE3	200								
PC2.5 / LDEB	145								
PC2 / LDE2	100								
PC1 / LDE1	60								
PC0	45								
TAP	25.75								
PET	8.74								
LIF	4.0267								

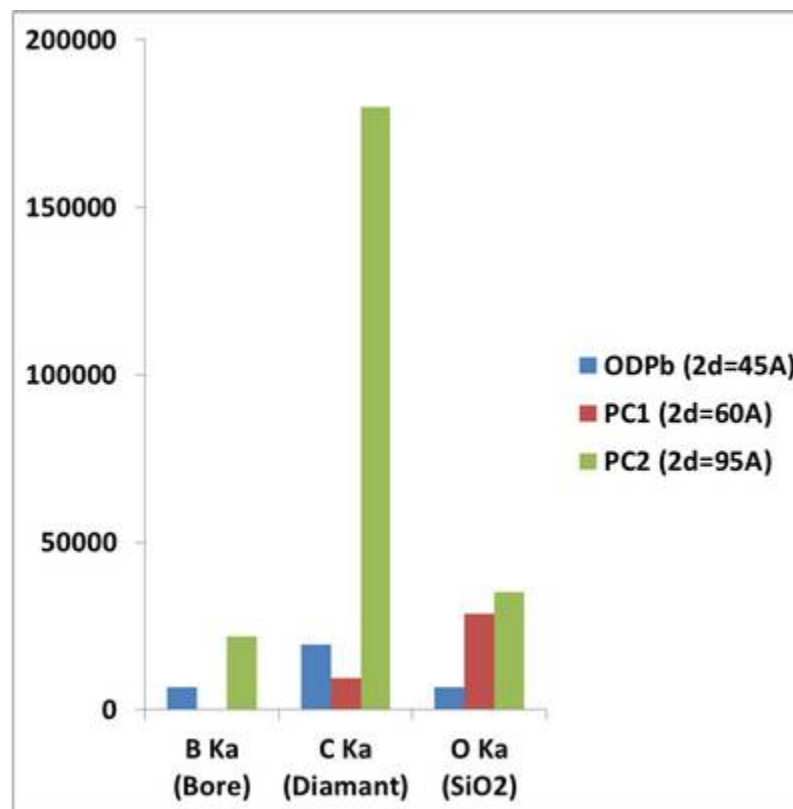
Cameca spectrometers R = 160
JEOL XCE/FCE spectrometers R = 140
JEOL H-type spectrometers R = 100

Monochromateurs pour la basse énergie

Performances comparées des stéarates et des monochromateurs multicouches



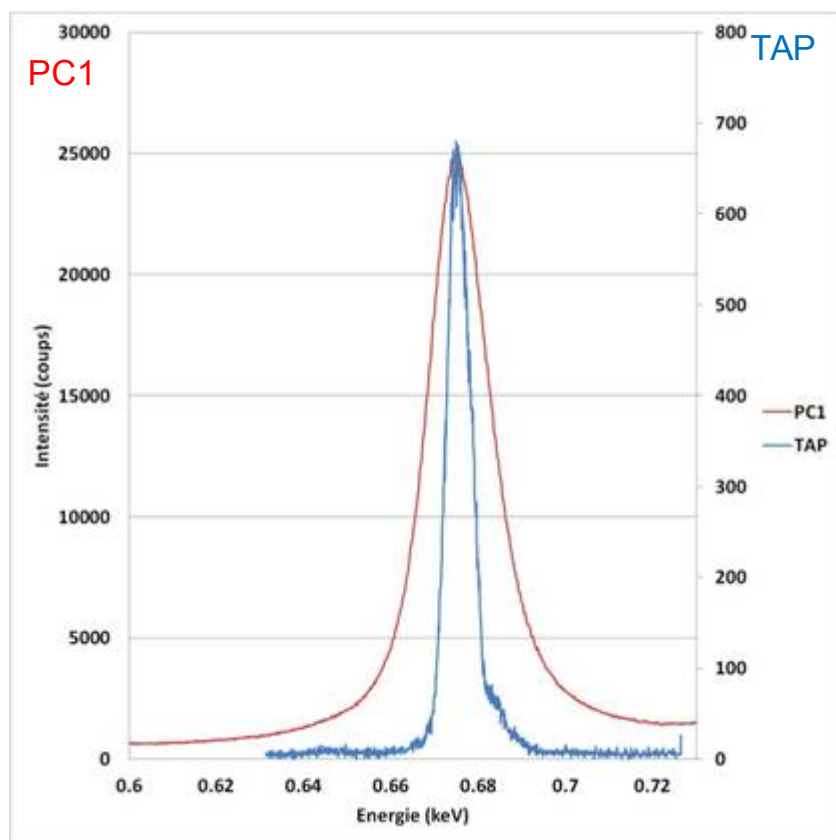
PC2 (rouge B₄C / bleu Diamant)



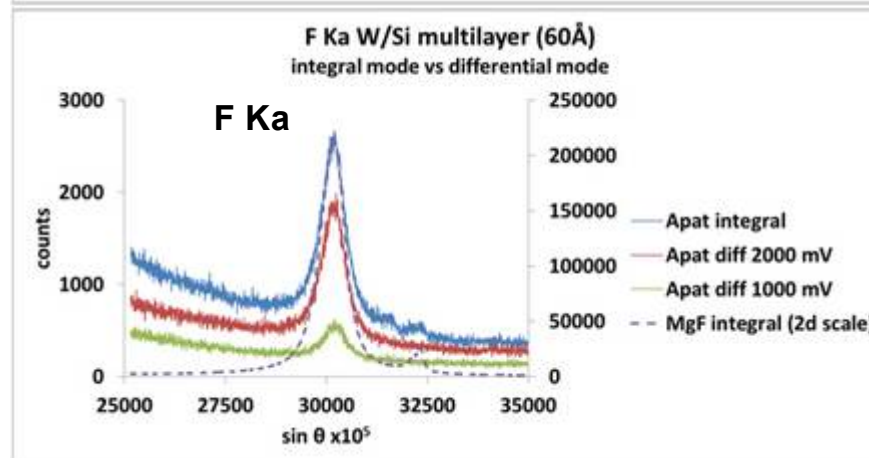
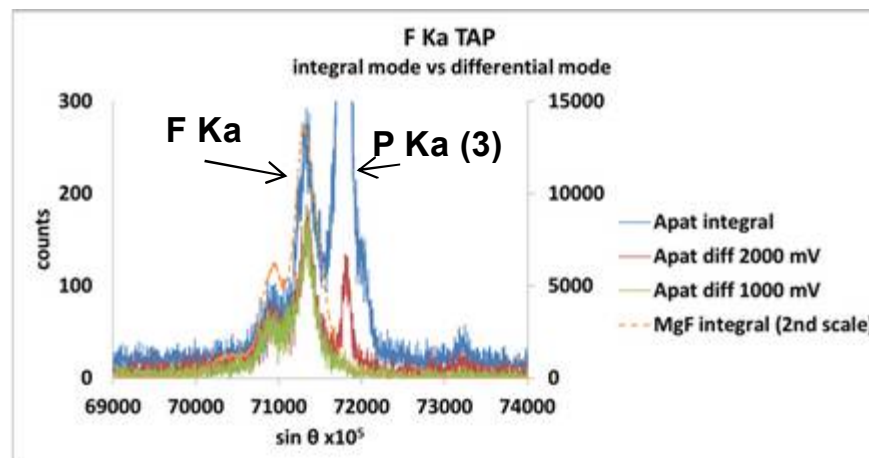
Comparaison des intensités mesurées

Monochromateurs pour la basse énergie

Cristal TAP / Multicouche



Spectre WDS de F sur TAP et multicouche W/Si (2d=60) dans une topaze $\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{F}, \text{OH})_2$



Comparaison du pic F K α sur multi-couche W/Si (2d=60) et TAP dans une fluoroapatite $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$

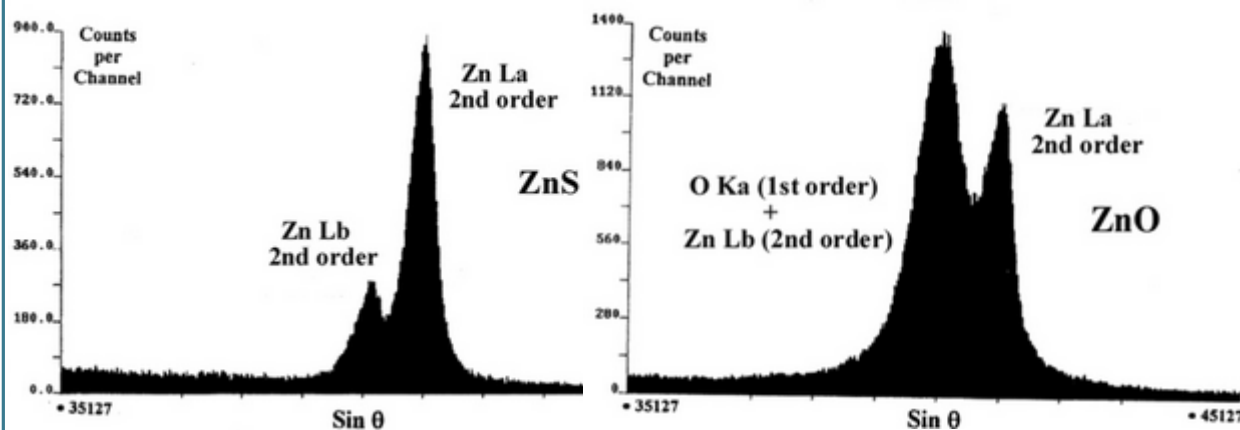
La résolution spectrale à basse énergie

en WDS

la résolution spectrale en WDS est bien meilleure qu'en EDS

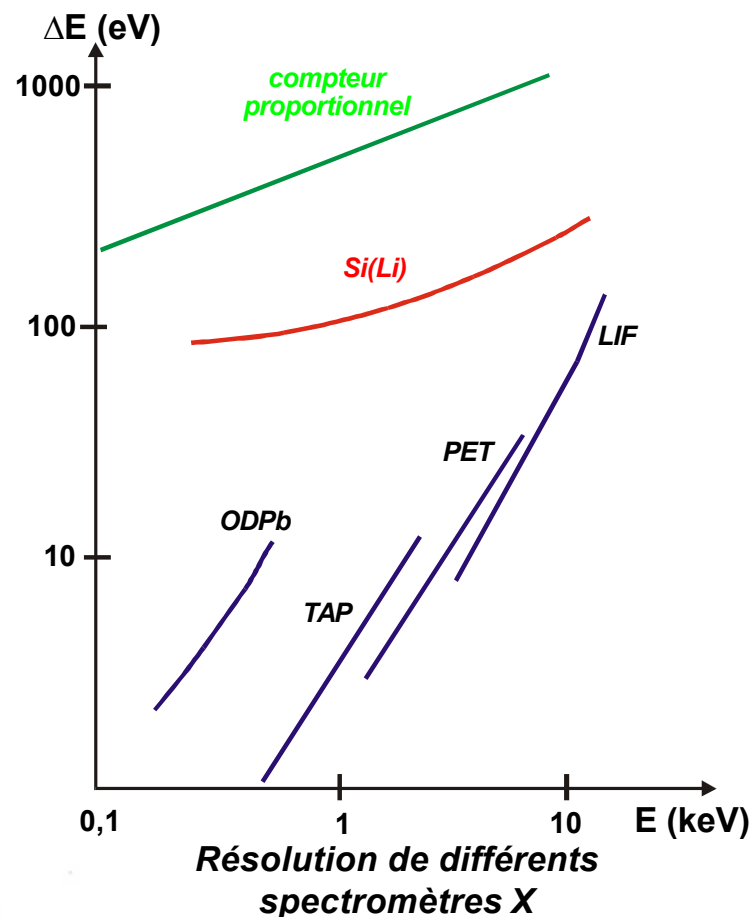
Exemple : $C < 15-20 \text{ eV}$

⇒ moindre risque de chevauchement de raies mais existence d'ordres multiples de diffraction.



*Interférence Zn La (2) et O Ka (multicouche W/Si) **

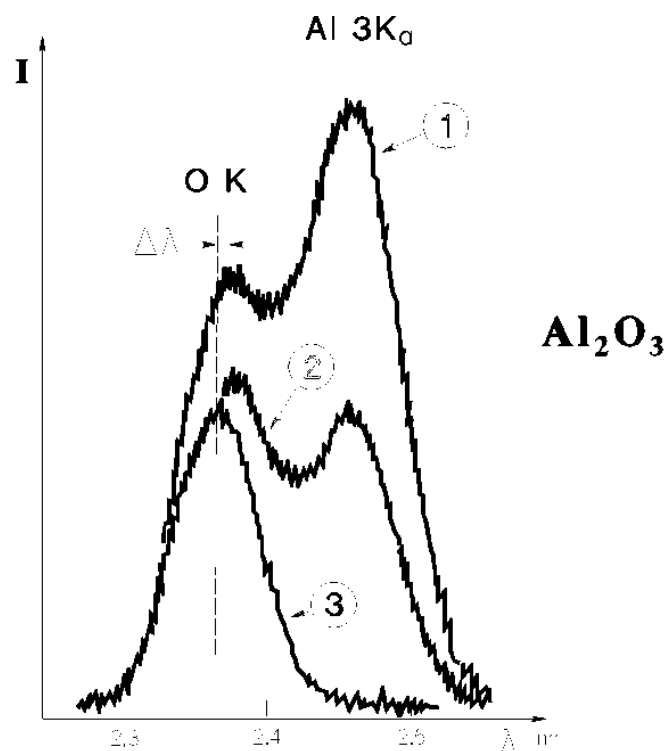
* G. Remond et al., J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol. 107, 509–529, 2002



doc. J Ruste

Monochromateurs pour la basse énergie

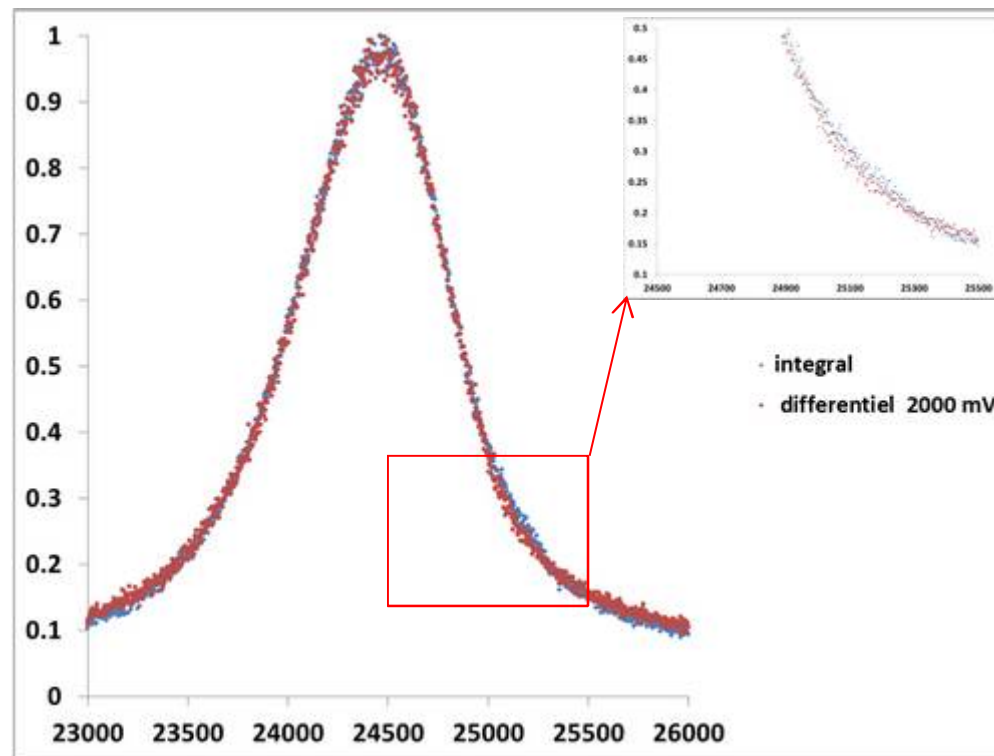
Stéarate de Pb / Multicouches



Spectre WDS de Al_2O_3 sur ODPb

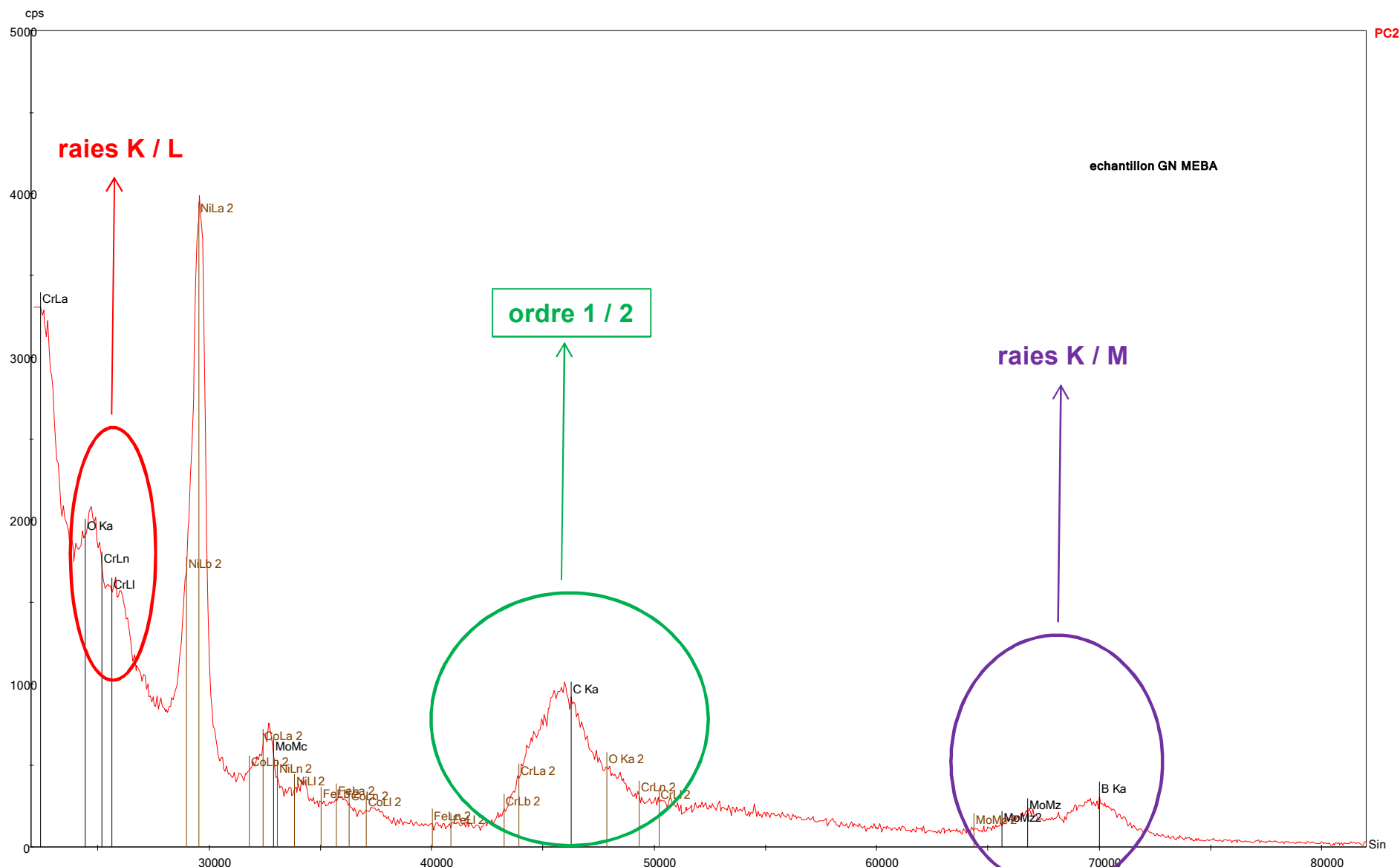
- ① mode intégral
- ② mode différentiel large fenêtre
- ③ mode différentiel fenêtre étroite

doc. J. Ruste



Spectre WDS de Al_2O_3 sur multicouche Ni/C (2d=95) en mode intégral / différentiel

La résolution spectrale à basse énergie



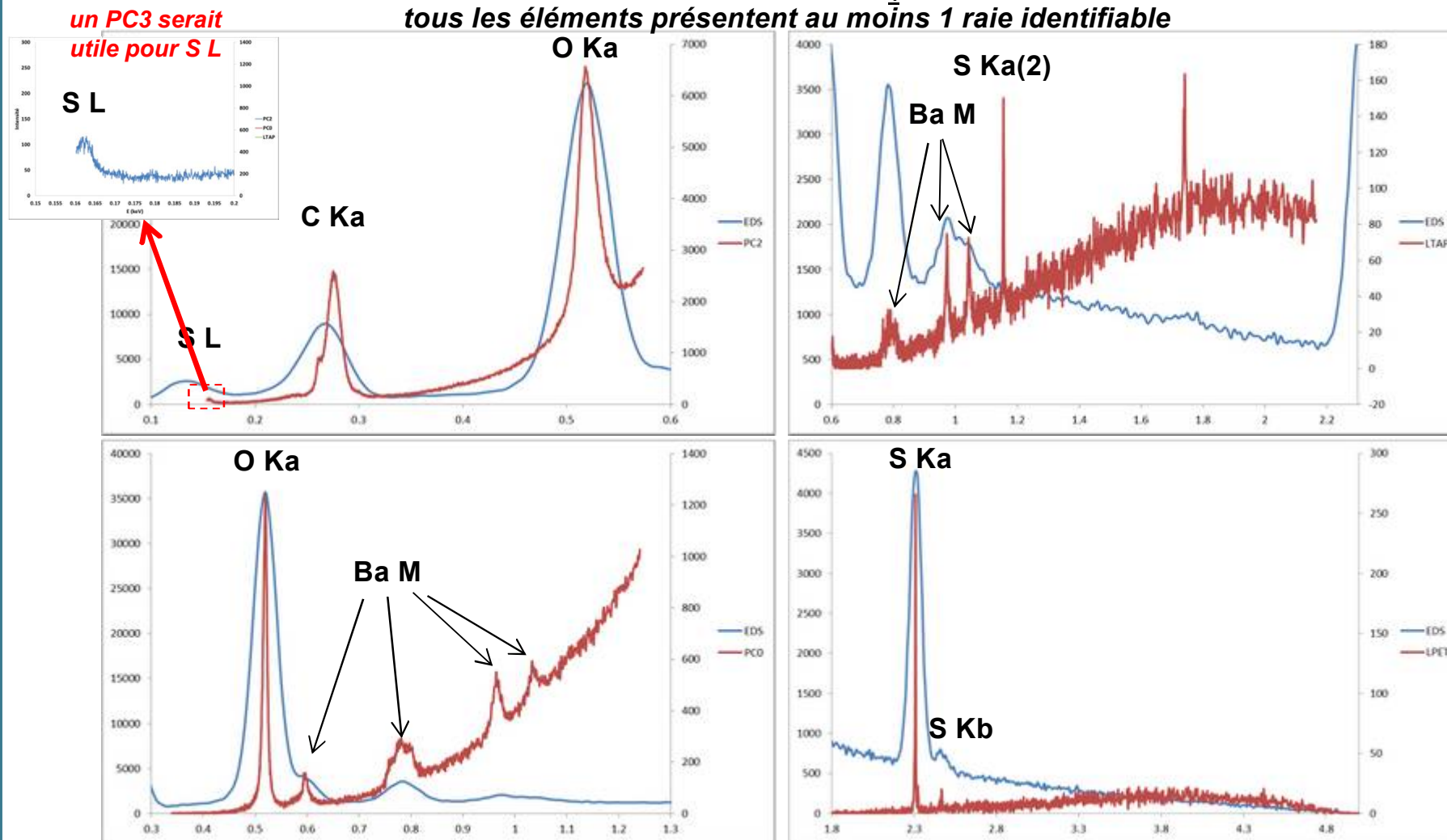
*Interférences sur pseudo-cristal PC2 (Ni/C - $2d = 95\text{\AA}$)
échantillon test GN-MEBA (2013) - 5 kV*



Identification des raies de basse énergie

spectre WDS de BaSO₄ à 5 kV

tous les éléments présentent au moins 1 raie identifiable



La séparation des raies WDS permet aisément une analyse qualitative... à condition de disposer des monochromateurs nécessaires !



Géosciences pour une Terre durable

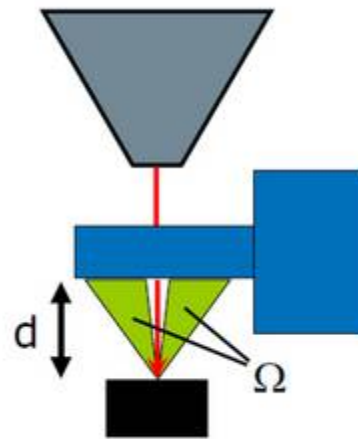
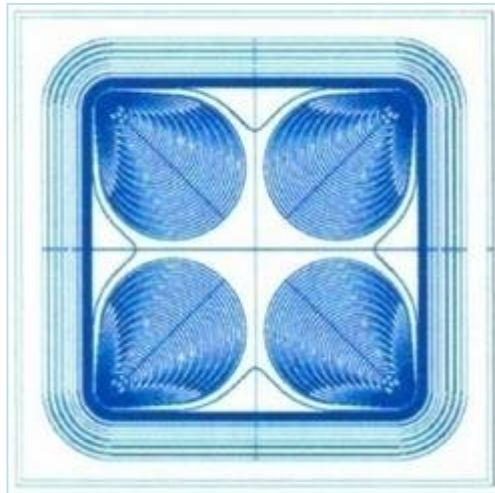
brgm

EVOLUTIONS NOUVELLES TECHNOLOGIES

ENERGY-DISPERSIVE X-RAY SPECTROSCOPY (EDS)

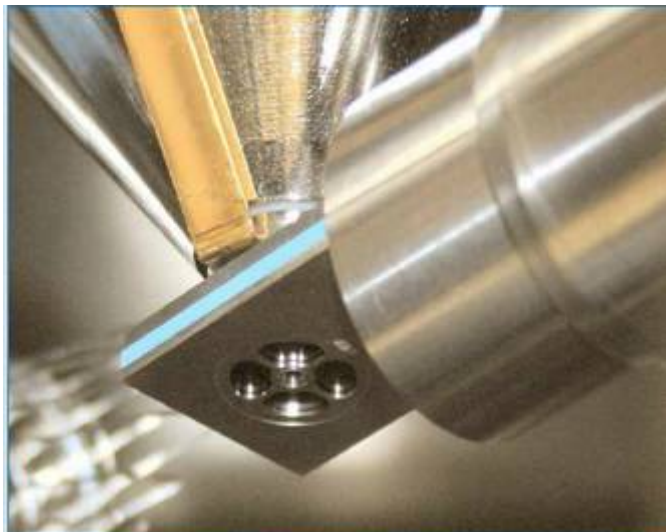


détecteur SDD au-dessus de l'échantillon

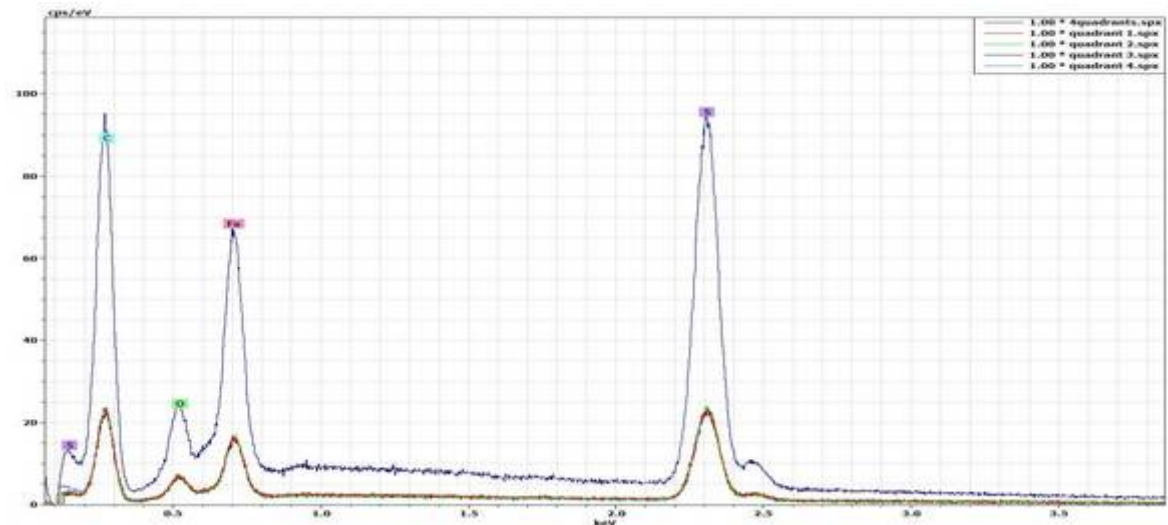


détecteur SDD Bruker Quantax FlatQUAD

- 4 secteurs de $15\text{mm}^2 = 60\text{mm}^2$
- se positionne sous la pièce polaire \Rightarrow angle solide de collection fortement augmenté par rapport à un détecteur SDD classique (jusqu'à plus de 1.2 sr)

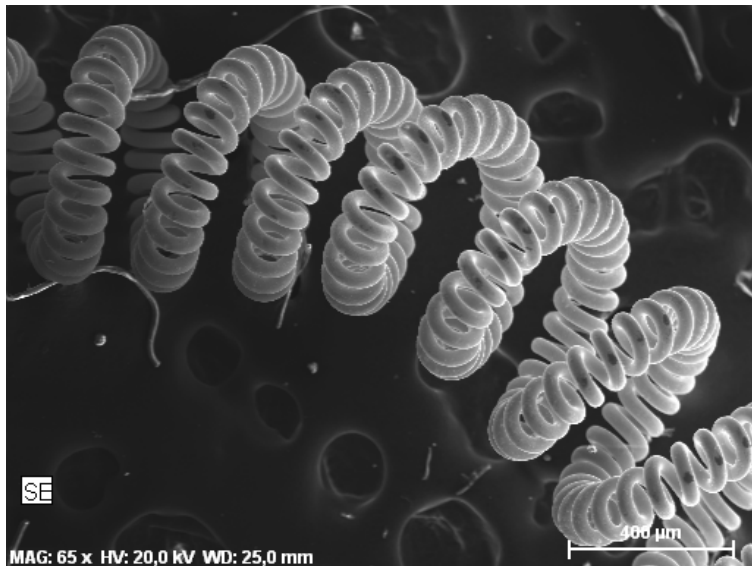


doc. Bruker / Synergie4



Spectre EDS de FeS2 - comparaison 1 cadran 15mm^2 / 4 cadrans

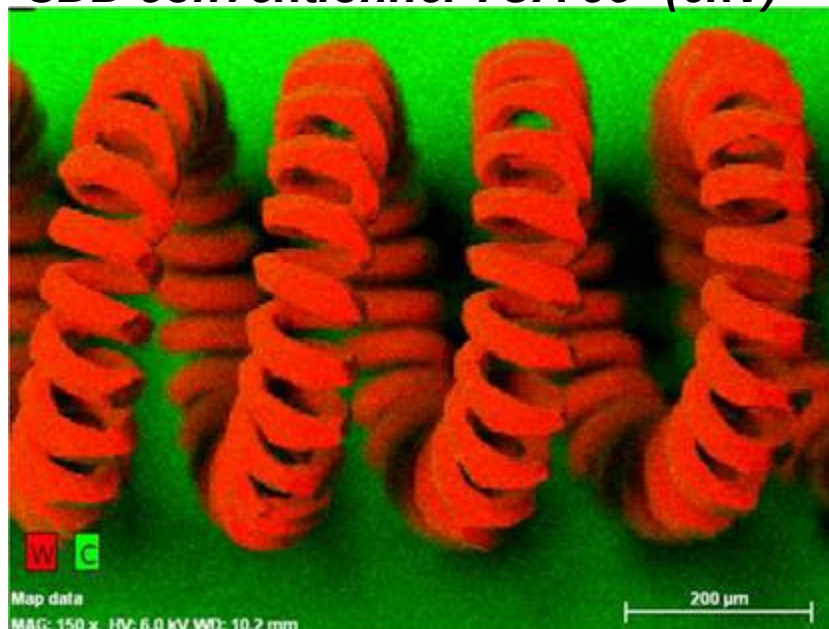
détecteur SDD au-dessus de l'échantillon



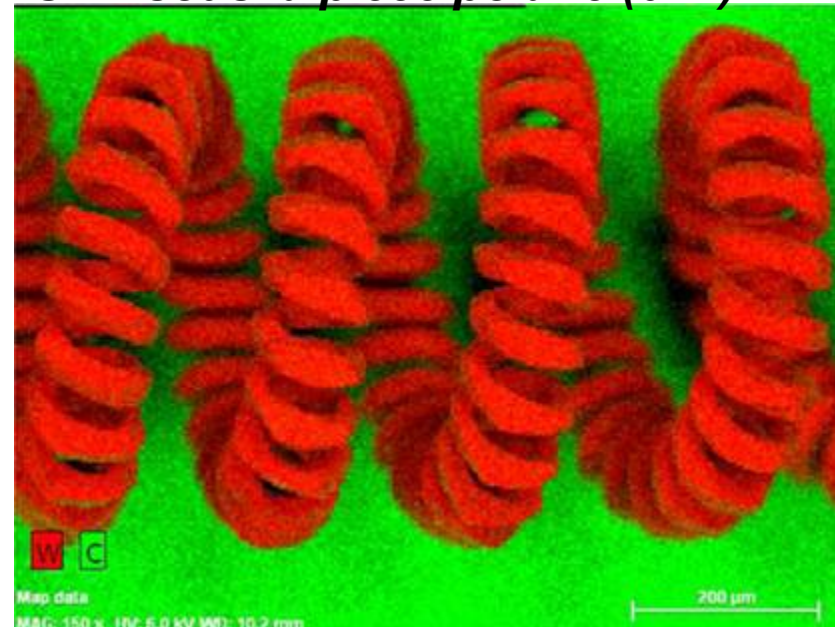
autre avantage du positionnement du détecteur sous la pièce polaire: élimination de l'effet d'ombrage dû à la topographie de surface

doc. Bruker / Synergie4

SDD conventionnel TOA 35° (6kV)



SDD sous la pièce polaire (6kV)



Collimateur

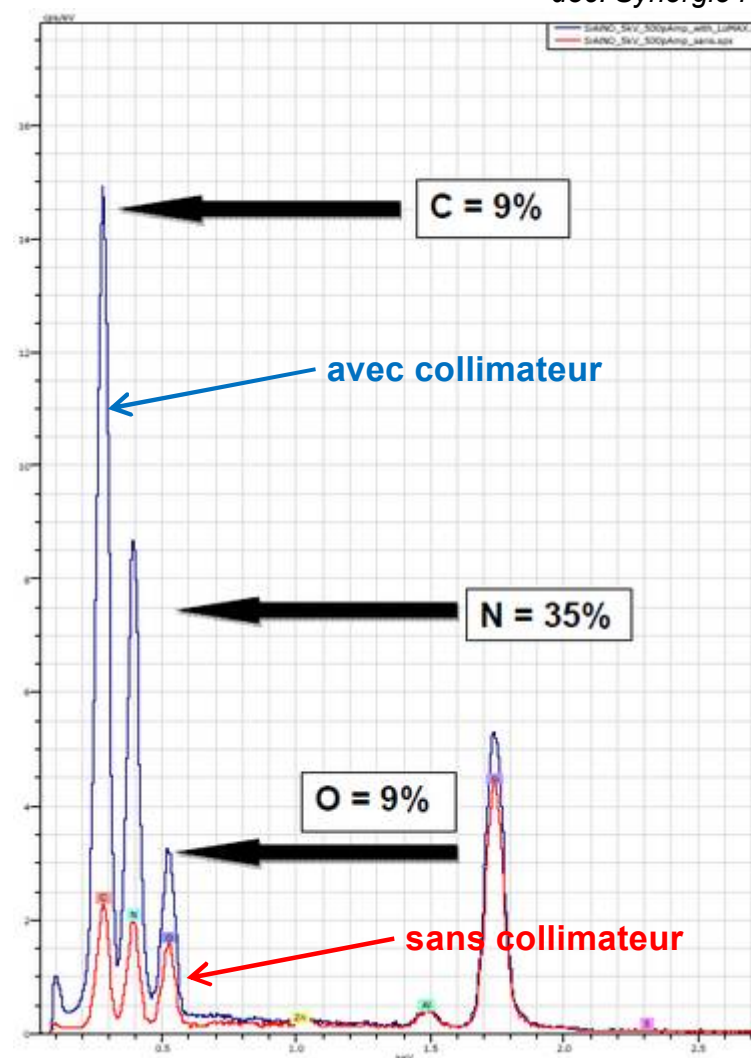


Détecteur SDD avec optique X

En positionnant une optique spécifique* à l'entrée du détecteur, positionnée très proche de l'échantillon, il est possible d'augmenter sensiblement la collection des rayons X de basse énergie

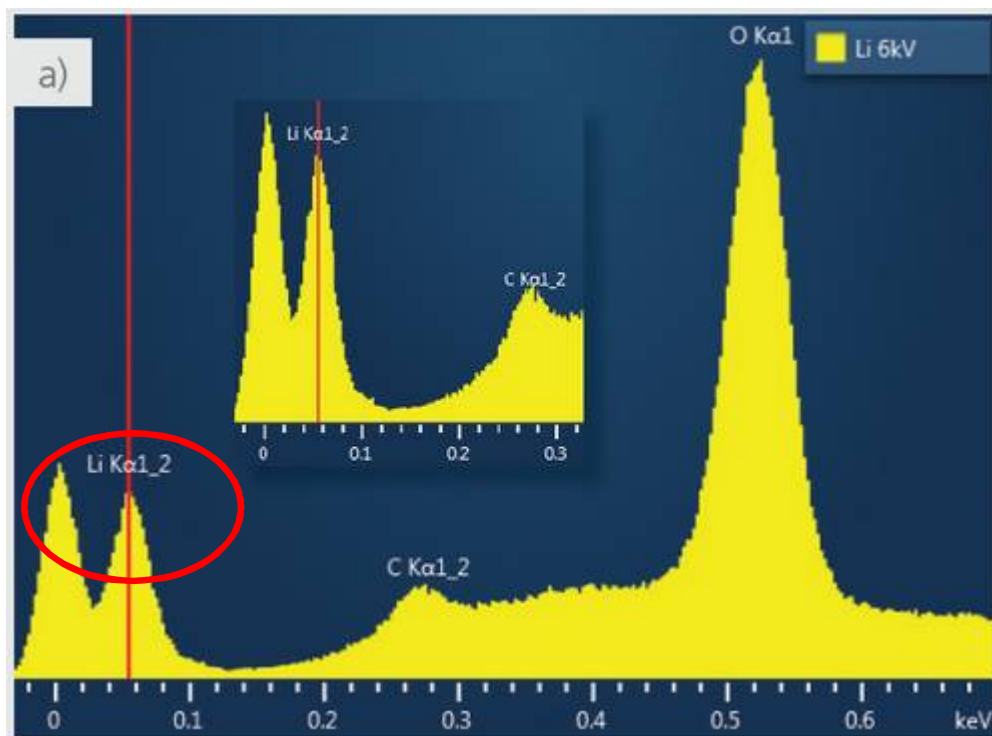
* U. Gernert, D. O'Hara, D. Kloos, M. Mostert - Improving EDS for light elements using an attachable X-Ray optics with an SDD in SEM - Microscopy Congress 2009

doc. Synergie4



Détection de Li $K\alpha$

Détecteur SDD Oxford X-MaxN TLE sans fenêtre

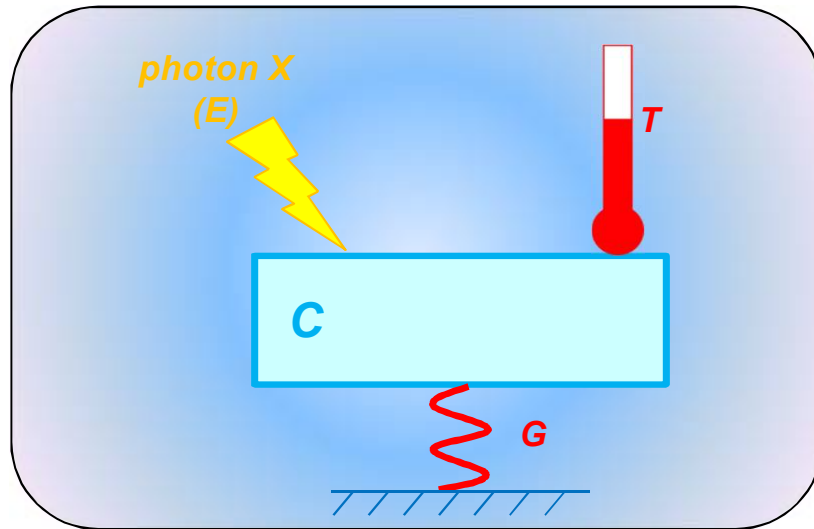


- détecteurs sans fenêtre ou à fenêtre amovible: utilisés avant l'apparition des fenêtres polymère ultrafines pour la détection des éléments légers
- Oxford X-MaxN TLE: détecteur SDD modifié, sans fenêtre permettant la détection de la raie K du Lithium (0.052 keV)

	Si LI	Be Ka	N Ka	O Ka	Si Ka	Mn Ka
$I_{\text{sans}}/I_{\text{avec}}$	x8	x3.3	x2.8	x2.1	x1.5	x1.4

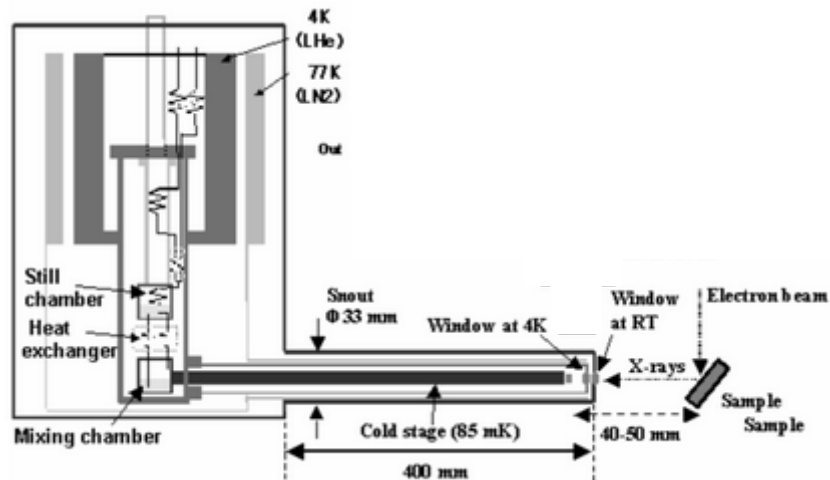
doc. Oxford Instruments

EDS par microcalorimétrie

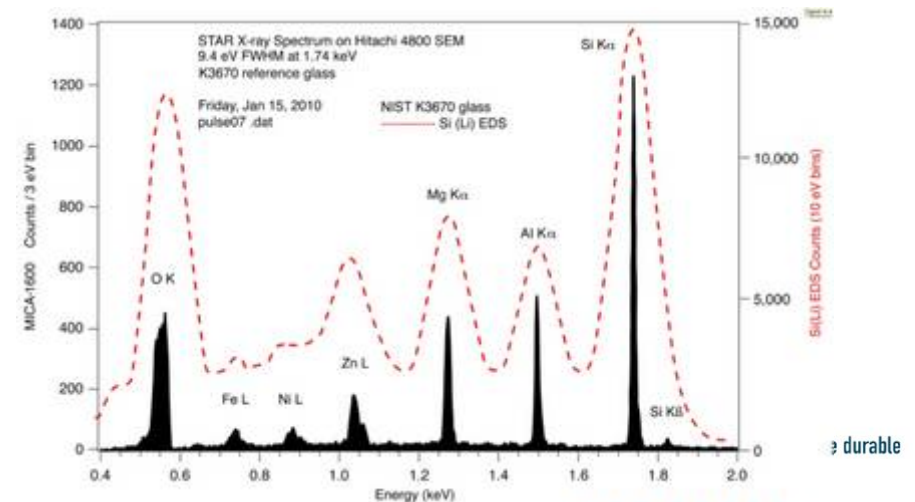


C capacité calorifique
G conductance thermique

- Mesure de ΔT provoquée par l'absorption d'un photon X
- Résolution spectrale similaire au WDS, fonctionnement de type EDS
- taux de comptage faible (quelques centaines de cps)
- Limitation majeure: Détecteur refroidi à ≈ 100 milliKelvins \rightarrow coût / fiabilité / sécurité



K. Tanaka et al. J. Surf. anal. 2005, vol. 12 n°2



durable

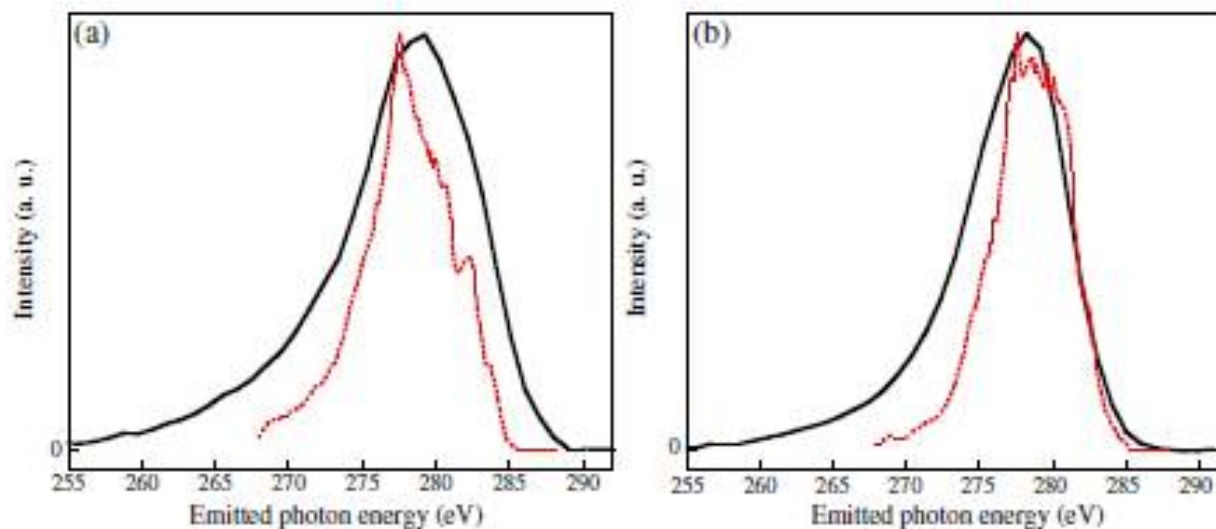
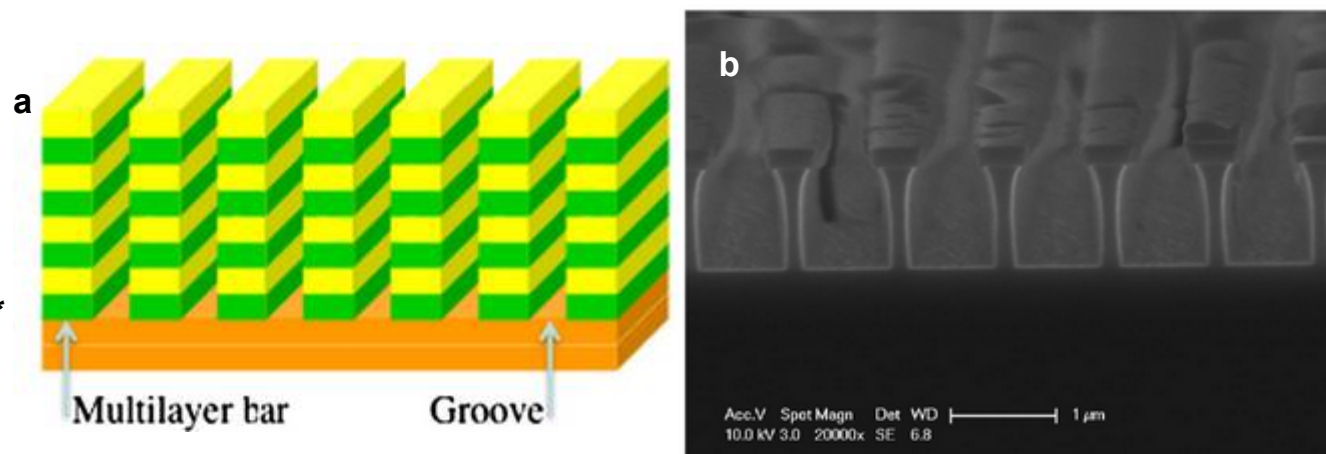
origini

EVOLUTIONS NOUVELLES TECHNOLOGIES

WAVELENGTH-DISPERSIVE X-RAY SPECTROSCOPY (WDS)

Evolution: Monochromateurs multicouches gravés

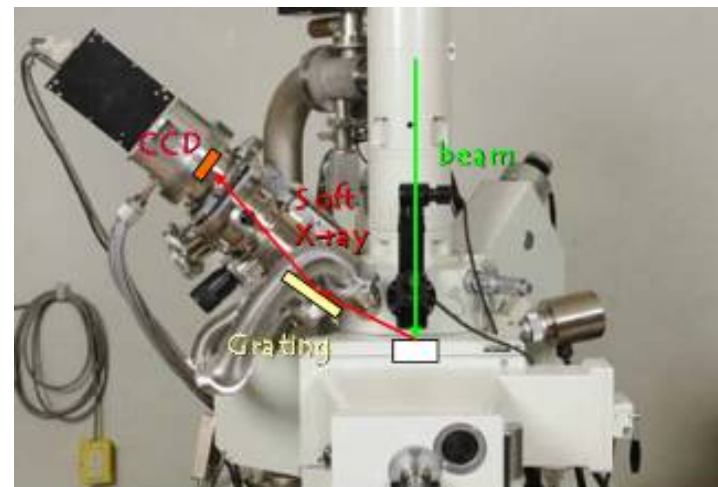
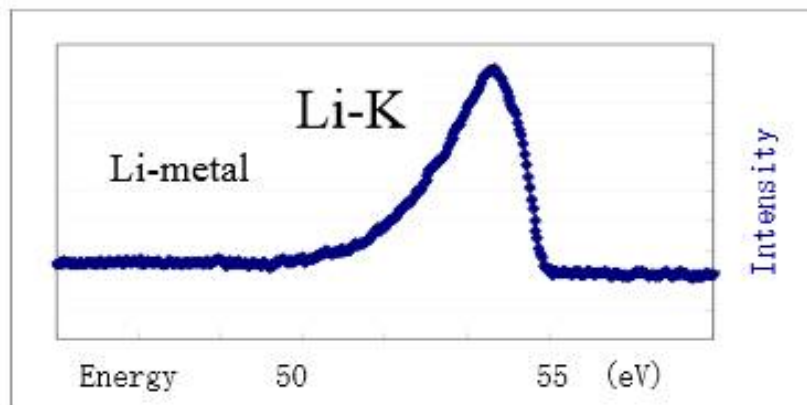
Multicouche Mo/B₄C gravé*
a- principe / b- image MEB



Apport de la gravure sur la résolution spectrale*
(noir: etched multilayer / rouge: grating spectr.)

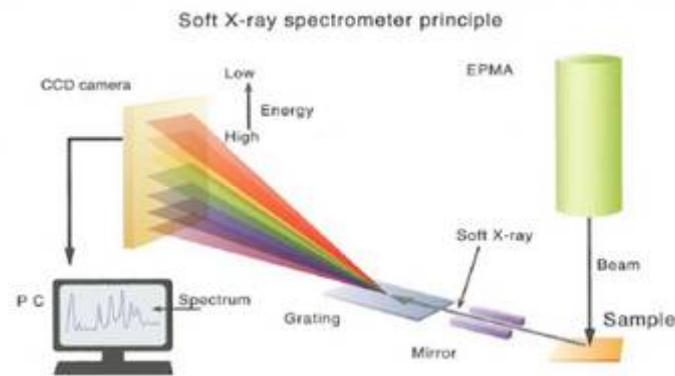
* P. Jonnard et al. X-ray spectrom. 2012, 41, 308-312

Monochromateur à réseau



Spectromètre à réseau

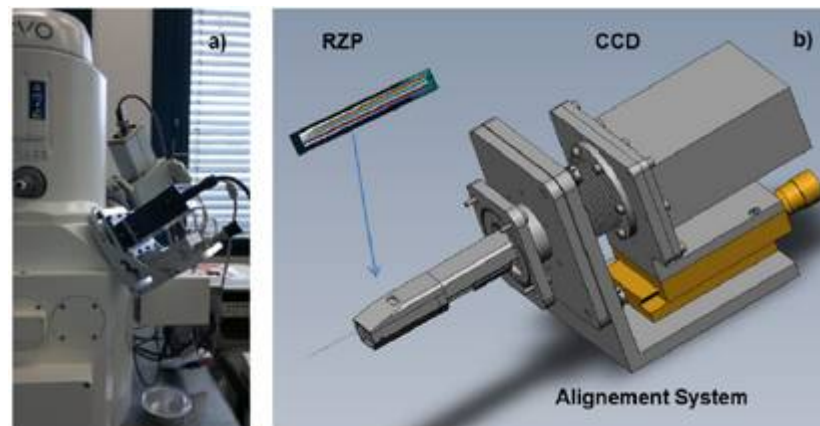
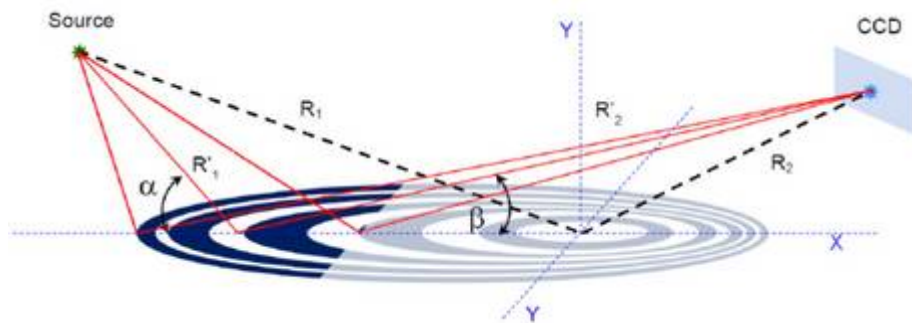
- conçu initialement pour l'étude de la structure électronique*
- réseau en remplacement du cristal utilisé en WDS
- résolution spectrale supérieure au WDS classique
- détection à très basse énergie (50-210 eV selon configuration)



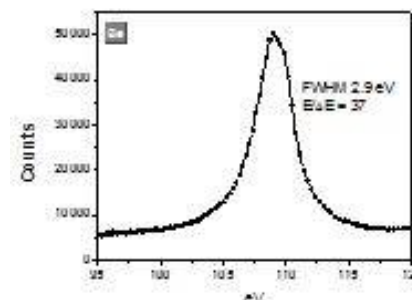
(doc. Jeol)

* M.Terauchi, M.Koike, K.Fukushima and A.Kimura J. Electron Microscopy, 59, 252 (2010)

Monochromateur par Reflexion Zone Plate Array



- spectromètre WDS développé pour la microanalyse sur MEB à basse énergie*
- diffraction par RZPA (Reflexion Zone Plate Array) à 17 ou 200 éléments
- détecteur CCD
- gamme spectrale 50-1120 eV (K: (Li) Be-Na)
- faible angle solide de collection compensé par une absence d'optique



* A. Erko et al. Opt. Express 2014, vol. 22 n°14, p. 16897-16902

Conclusion

> EDS

- bonne séparation des pics des éléments légers sur les Si(Li) et les SDD récents, mauvaise séparation des raies L ou M des éléments plus lourds
- résolution spectrale moyenne, risque d'interférences sur les compositions lourds / légers
- problème de sensibilité sur les éléments très légers (B, Be)

> WDS

- excellente résolution spectrale des cristaux TAP et PET ($E > 0.6 \text{ KeV}$)
- bonne résolution spectrale des multicouches (WDS > EDS)
- problème du décalage des pics en fonction de l'environnement chimique

> Evolutions

- détecteurs EDS plus sensibles, détection de Li K
- spectromètres WDS à réseaux - meilleure résolution spectrale que les multicouches



Remerciements

Jacky Ruste (GN-MEBA), Philippe Jonnard (LCPMR), François Brisset (ICMMO), Fabrice Gaslain (Mines Paristech), C. Gendarme (institut J. Lamour), Xavier Bourrat (BRGM)

et les constructeurs:

Michel Outrequin (Cameca), Eric Pasquier (Oxford Instruments), Guillaume Lathus (Jeol), Philippe Lasson (Synergie4)

Merci pour votre attention



Dicton du jour

**Évite de faire de la microsonde
avant l'imagerie à basse tension,
sinon, tu verras la contamination !!!**

