



Analyses WDS, EDS et EBSD
en MEB analytique

GN-MEBA - Nice Juillet 2015

D. BOIVIN

ONERA

THE FRENCH AEROSPACE LAB

r e t u r n o n i n n o v a t i o n

Sommaire

- Besoins analytiques en MEB (Rappels)
- Spécificités d'un MEB analytique
- Analyse WDS conventionnel
 - *Principe et aspects pratiques*
- Analyse WDS(PBS) à faisceau parallèle
 - *Principe et aspects pratiques*
- Apports WDS / EDS
 - *Exemples d'application*
- Apport couplage WDS et EDS
 - *Exemple d'application d'analyse quantitative*
- Apport couplage EBSD et EDS
 - *Exemple d'application d'analyses combinées*
- Apport courant de sonde élevé
 - *Exemple d'application EBSD*
 - *Exemple d'application en imagerie*

Besoins analytiques en MEB

Détection simultanée de multiples signaux analytiques

- **Electrons secondaires → imagerie en contraste topographie**
 - *Différents détecteurs disponibles (sur port latéral ou dans colonne)*
- **Electrons rétrodiffusés → imagerie en contraste chimique**
 - *Différents détecteurs disponibles (sur port latéral ou dans colonne)*
- **Electrons diffractés → Informations cristallographiques quantitatives**
 - *Caméra CCD EBSD sur un port latéral (sur port latéral)*
- **Rayons X → Analyse élémentaire qualitative et quantitative**
 - *Détecteur EDS sur port latéral*
 - *Détecteur WDS sur port latéral*

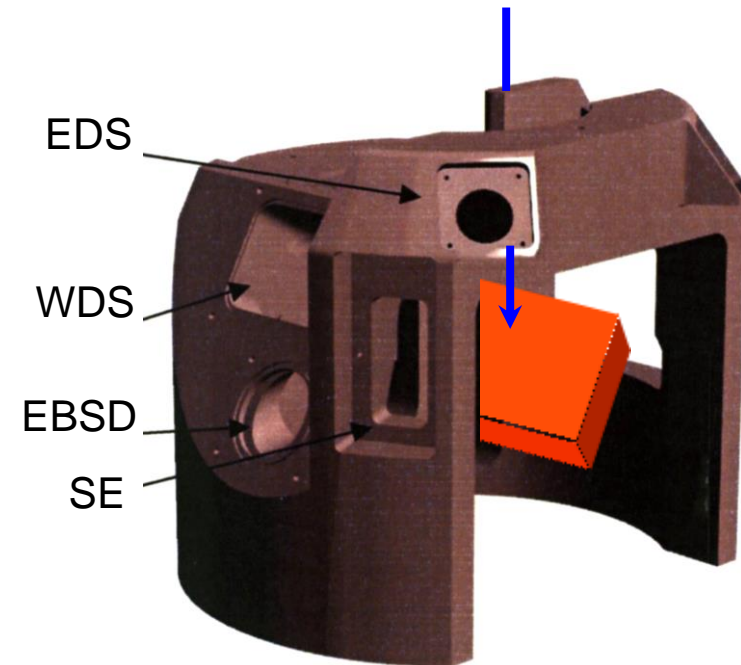


Conception optimisée de la chambre-objet avec ...

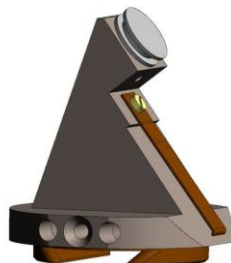
- **des ports en nombre suffisant (analytiques et autres)**
- **des ports spécifiques EDS et WDS en positions d'émergence optimales**
- **la prise en compte du sens d'inclinaison de la platine**
- **la prise en compte de la distance de travail optimale d'analyse X**

Spécificités d'un MEB analytique

Une chambre-objet optimisée



EDS-WDS



EBSD

- **Montage simultané des détecteurs WDS, EDS, EBSD, SE**
- **Disposition du même coté de la chambre dans la direction d'inclinaison de l'échantillon**
- **Ports disponibles pour accessoires potentiellement utiles à l'analyse**
Plasma Cleaner, Charge Compensateur
Détecteur électrons transmis
- **Introduction d'échantillons de grande dimensions par porte d'entrée en façade**
- **Ports disponibles pour autres accessoires**
- **Porte-échantillons spécifiques EDS/WDS/EBSD**

Spécificités analytiques d'un MEB analytique

Une colonne électronique spécifique

L'optique électronique d'un MEB analytique doit être apte à :

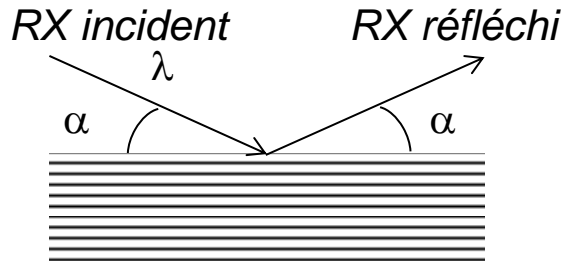
- Délivrer un courant de sonde élevé (≥ 100 nA à 20 kV)
- Conserver une bonne résolution dans des conditions de fort courant de sonde
- Conserver une bonne résolution à basse tension
- Assurer une stabilité du courant de sonde $\leq 1\%$ relatif sur plusieurs heures



**Nécessité d'un MEB à émission de champ
dans une configuration « Haut Courant »**

L'analyse WDS: Principe (rappel)

WDS ou Wavelength Dispersive Spectrometry Principe physique basé sur la diffraction de Bragg



Cristal monochromateur de paramètre inter-réticulaire d_{hkl} d'une famille de plans

La réflexion par la famille de plans d_{hkl} ne donne lieu à une intensité remarquable que si :

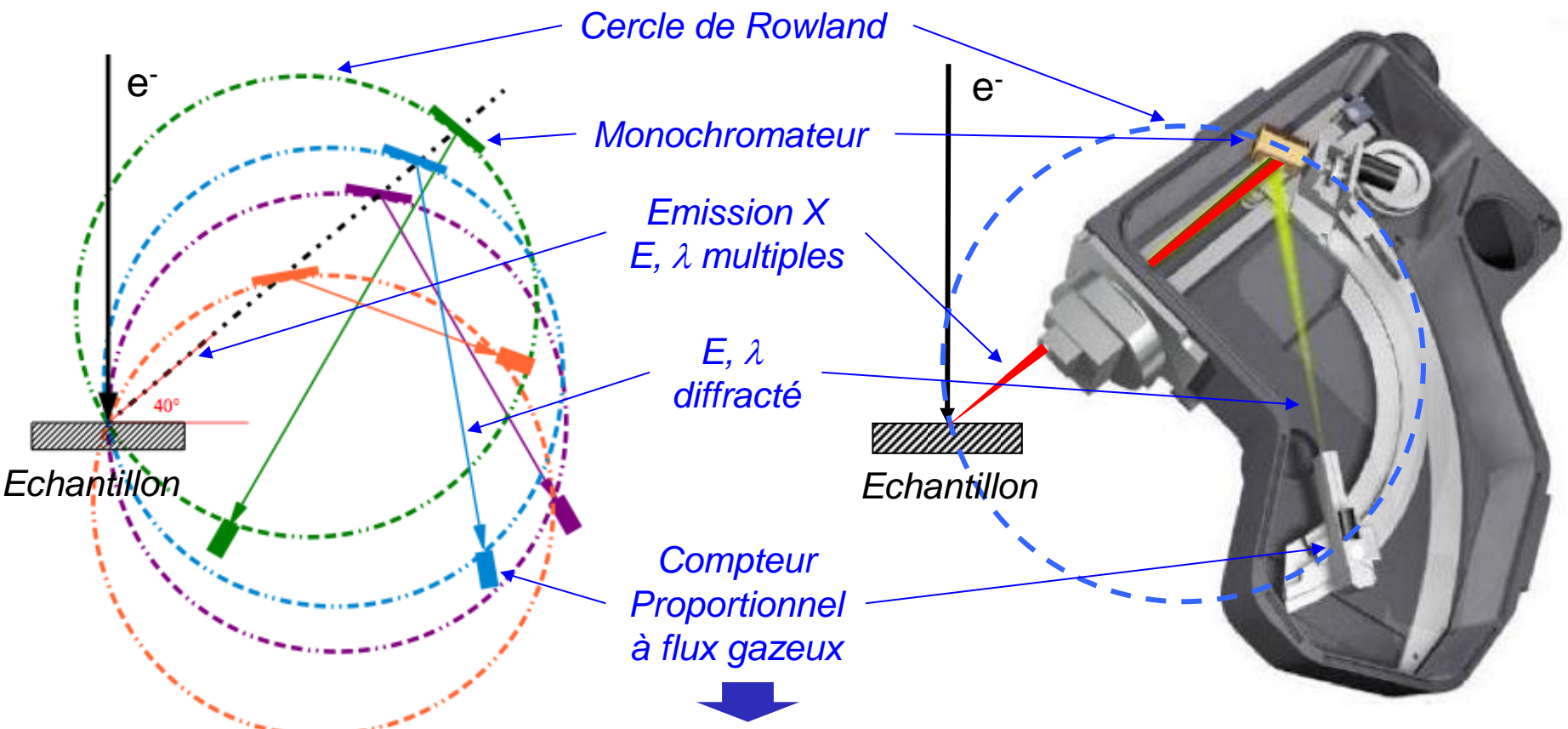
$$2 \cdot d \cdot \sin(\alpha) = n \cdot \lambda$$

n entier

- Nécessité de respecter une géométrie rigoureuse pour connaître l'angle α et donc la longueur d'onde et l'énergie de la l'intensité X diffractée et mesurée.
- Nécessité de plusieurs cristaux monochromateurs pour couvrir toute la gamme d'énergie des photons X (0 – 20 keV)
- Présence du pic parasite due à la diffraction d'ordre multiple ($n > 1$)
 - $n = 1 \rightarrow$ diffraction longueur d'onde λ
 - $\forall n \rightarrow$ diffraction longueur d'onde λ/n

L'analyse WDS: Principe (rappel)

La technologie du spectromètre WDS conventionnel



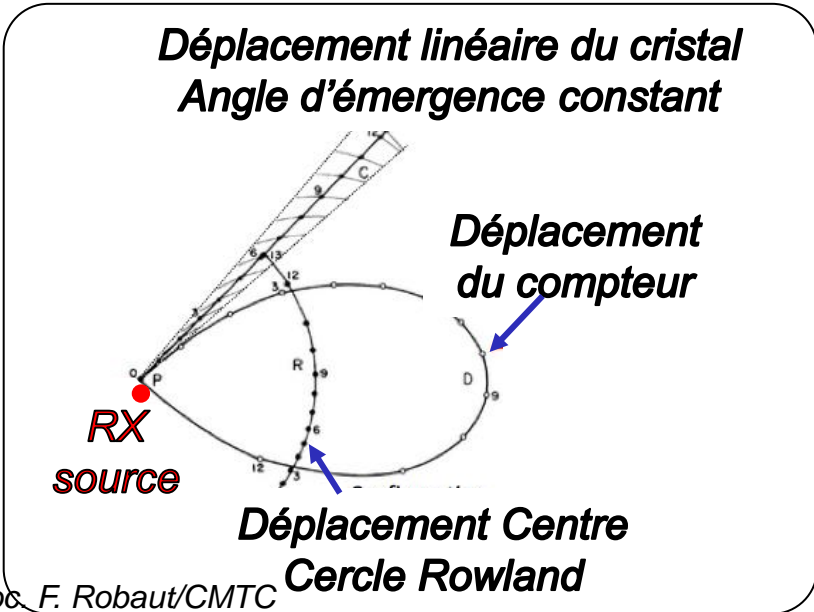
Doc. A. Crisci /CMTC

Intensité du rayonnement λ (ou $E = h.C / \lambda$) en Coups/s

→ Acquisition séquentielle d'un spectre, beaucoup plus lente que la spectrométrie EDS

L'analyse WDS: Principe (rappel)

Encombrement du spectromètre WDS conventionnel sur un MEB



Mécanique de précision encombrante

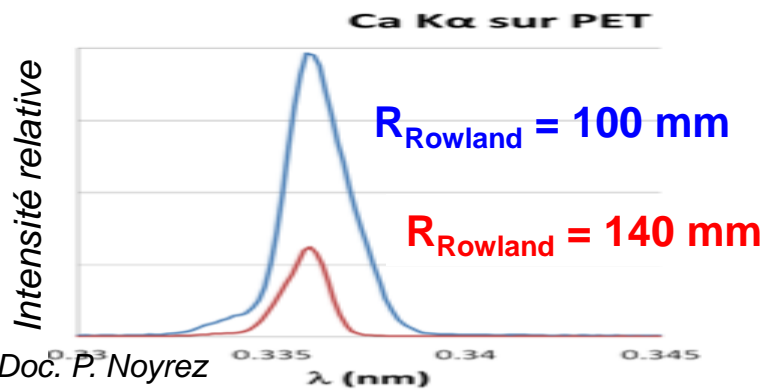
$R_{Rowland} = 160$ mm (Microsonde SX50)

→ Dist. Source-Cristal $L = 70$ mm à 270 mm

→ Faible angle solide de collection (qqes msr)

$R_{Rowland} = 210$ mm pour adaptation sur MEB

→ Angle solide plus faible encore



↓

Nécessité d'un signal X intense obtenu avec courant de sonde élevé

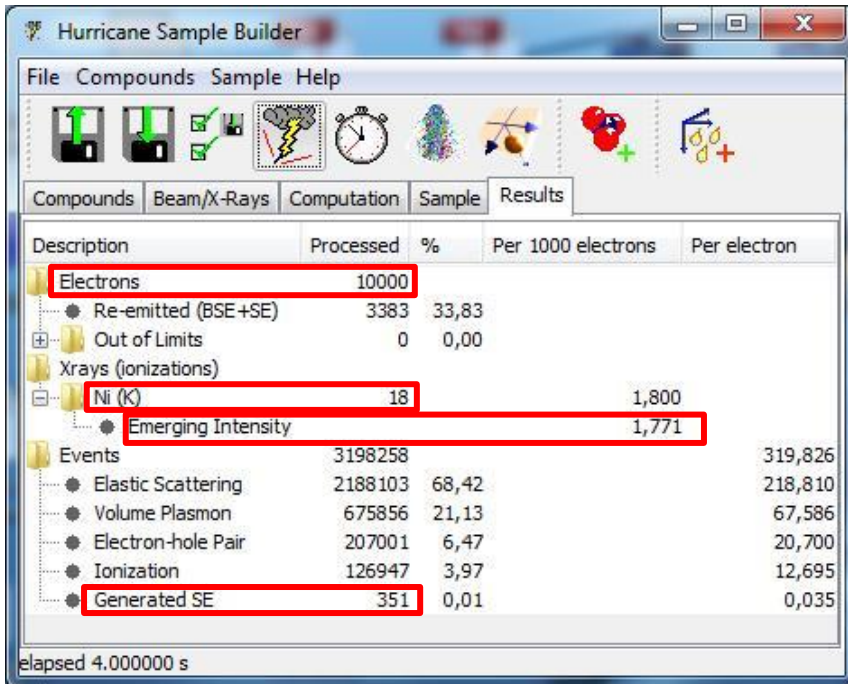
Evolution du signal X détecté avec Rayon Cercle de Rowland

L'analyse WDS: Principe (rappel)

Nécessité d'un courant de faisceau important pour l'analyse X par spectrométrie WDS

2 raisons principales

- La faible efficacité de collection du spectromètre WDS comparativement à l'EDS
- La faible intensité de RX émis comparativement aux signaux d'électrons (WDS et EDS)



Description	Processed	%	Per 1000 electrons	Per electron
Electrons	10000			
Re-emitted (BSE+SE)	3383	33,83		
Out of Limits	0	0,00		
Xrays (ionizations)				
Ni (K)	18		1,800	
Emerging Intensity			1,771	
Events	3198258			319,826
Elastic Scattering	2188103	68,42		218,810
Volume Plasmon	675856	21,13		67,586
Electron-hole Pair	207001	6,47		20,700
Ionization	126947	3,97		12,695
Generated SE	351	0,01		0,035

elapsed 4.000000 s

pour 10 000 électrons incidents

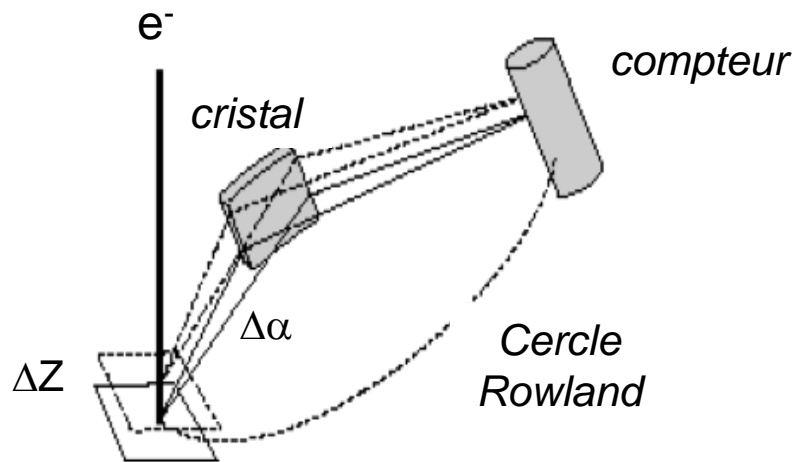
- 18.0 photons Ni Ka engendrés
- 17.7 photons Ni Ka émergents
- 351 électrons secondaires engendrés
- 3383 électrons secondaires et rétrodiffusés émergents

Simulation de Monte-Carlo (Logiciel Hurricane / SAMx)

L'analyse WDS: Principe (rappel)

Montage du spectromètre WDS conventionnel sur un MEB

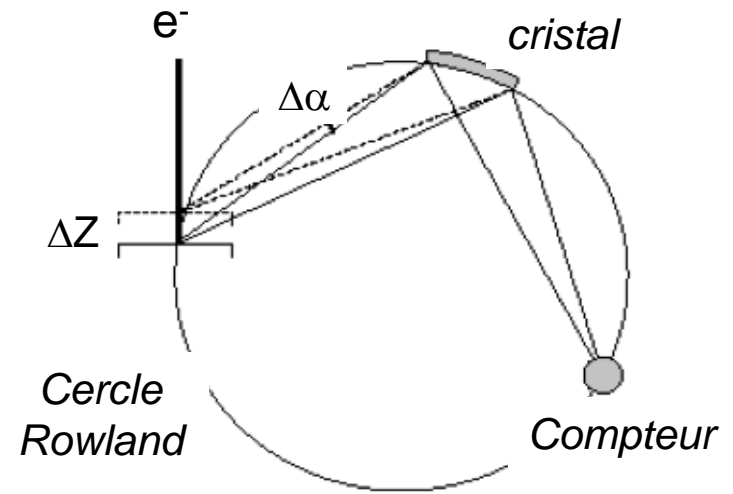
Montage horizontal



Doc. F. Robaut/CMTC

- Moins sensible aux variations ΔZ qui induisent une variation $\Delta\alpha$ réduite
- Montage encombrement important

Montage vertical



Doc. F. Robaut/CMTC

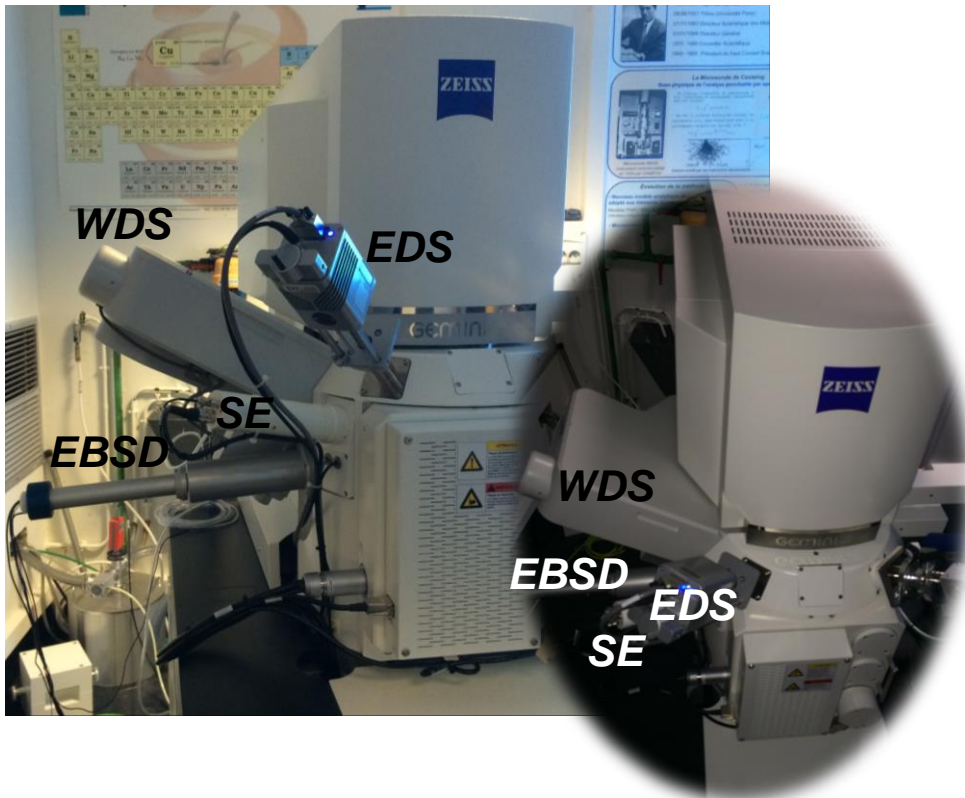
- Très sensible aux variations ΔZ qui induisent une variation $\Delta\alpha$ importante
- Montage encombrement moindre

L'analyse WDS: Principe (rappel)

Montage du spectromètre WDS conventionnel sur le MEB (exemple)

Imprécision du positionnement en Z de l'échantillon dans un MEB
(contrairement à une microsonde)

Montage Horizontal



WD nominales identiques de 10mm
pour WDS et EDS

Angle d'émergence identiques de 35°
Pour WDS et EDS

WD nominal de 14 mm pour EBSD

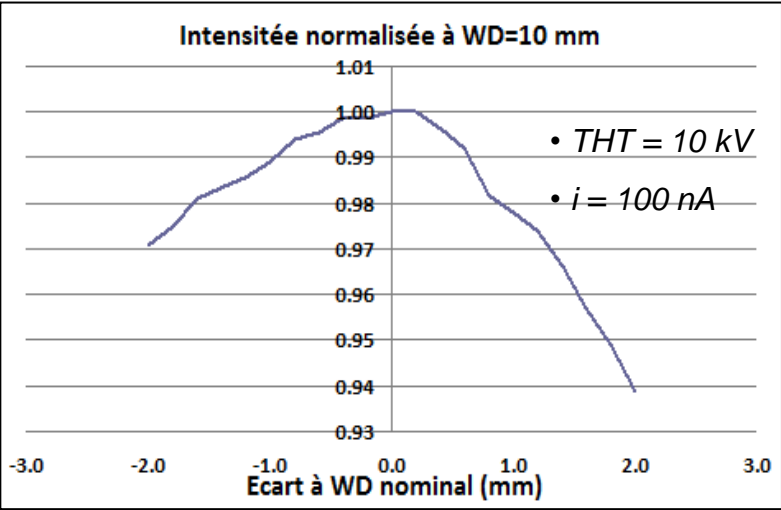
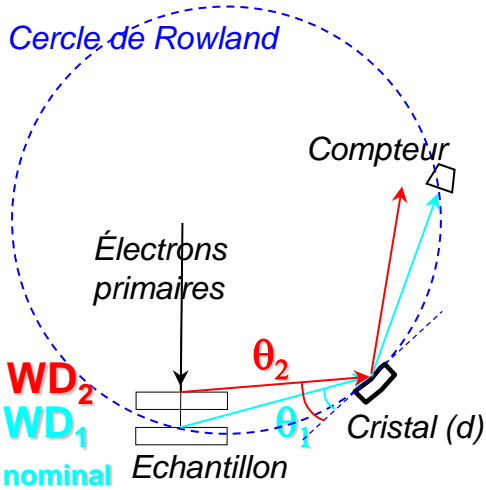
WDS, EDS, EBSD
Opérationnels simultanément

L'analyse WDS : Exigences instrumentales

Reproductibilité Z "Platine »

Sensibilité de la mesure WDS avec WD

Mesure de l'évolution de l'intensité Si Ka avec WD



À WD_1 :

Ech, Cristal, Compteur sur Cercle de Rowland,
avec Diffraction $\lambda_{SiK\alpha}$; $\lambda_{SiK\alpha} = 2.d.\sin(\theta_1)$

À WD_2 :

Ech, Cristal et Compteur plus sur Cercle de Rowland !
Diffraction $\lambda_2 > \lambda_{SiK\alpha}$; $\lambda_2 = 2.d.\sin(\theta_2)$

Lorsque $WD \neq WD$ nominal \rightarrow Modification de l'intensité due à :

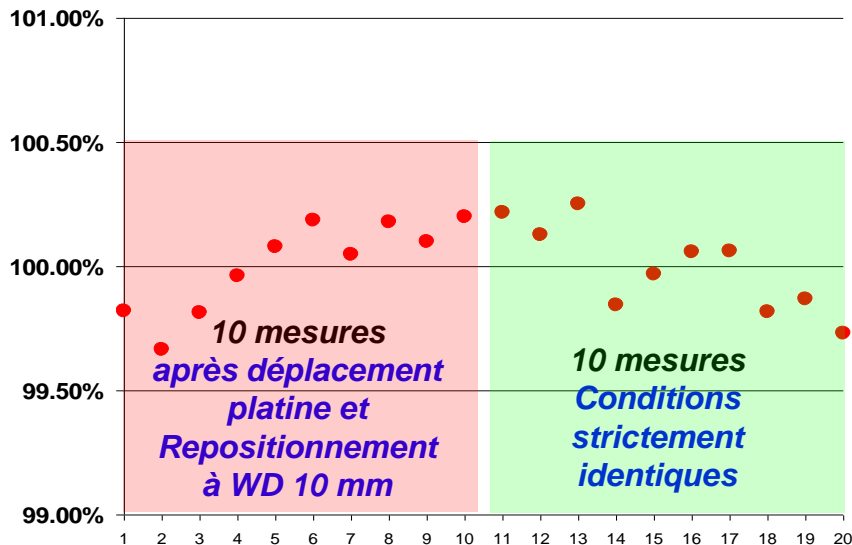
- la diffraction d'une longueur d'onde différente
- un faisceau diffracté dans une direction qui s'éloigne du compteur

L'analyse WDS : Exigences instrumentales

Reproductibilité Z "Platine »

Quelle précision du mouvement "Platine" en Z nécessaire ?

*Evolution relative Intensité Si Ka
avec et sans déplacement platine*



*Pas d'influence sur l'intensité mesurée
du déplacement Z Platine
entre chaque mesure à WD constant.*

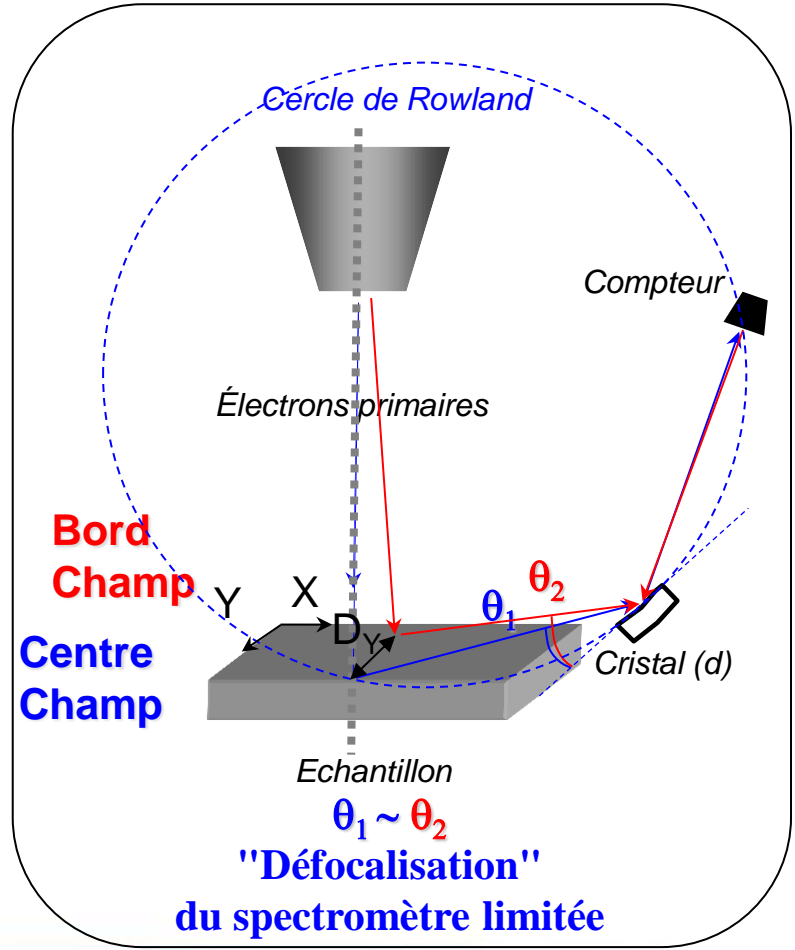
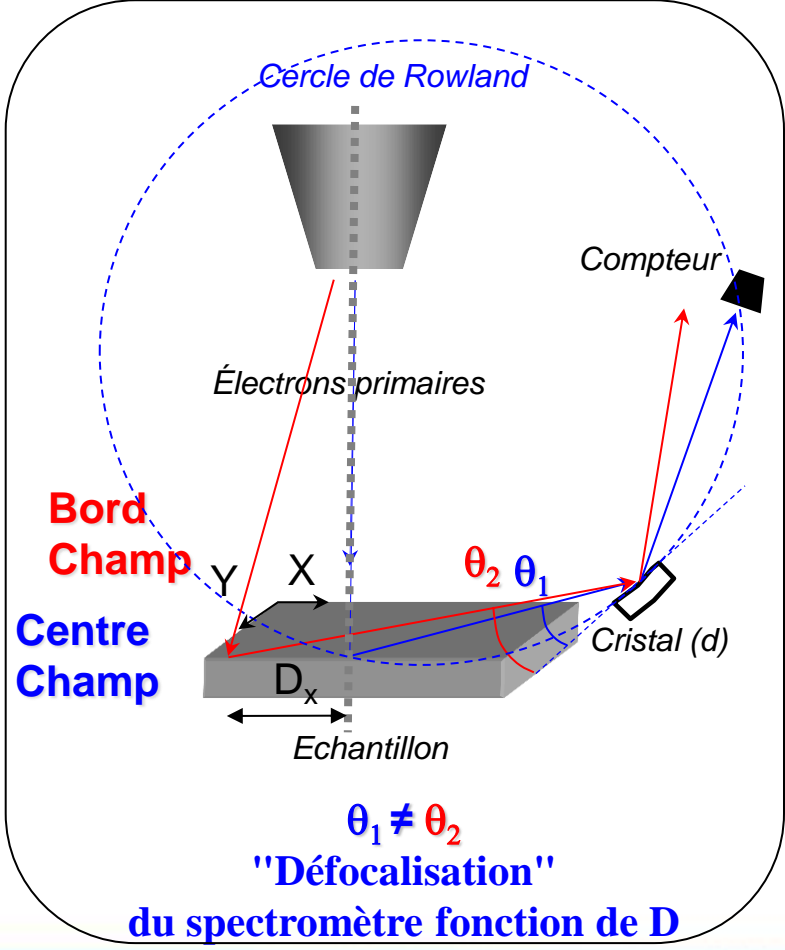
**Test positif de la précision de la reproductibilité
de positionnement de la platine en Z
Nécessaire à l'analyse WDS**

L'analyse WDS : Exigences instrumentales

Précision Déplacements X, Y Platine

Sensibilité de la mesure WDS avec la distance "D" entre le point d'émission du rayonnement X et le centre du champ.

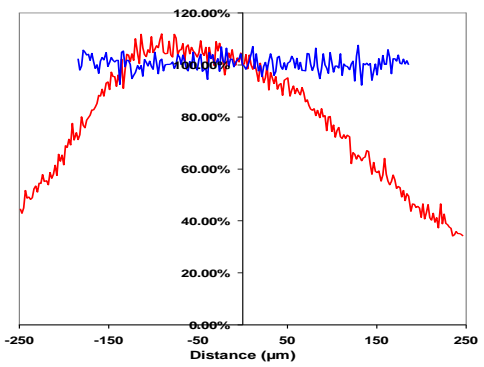
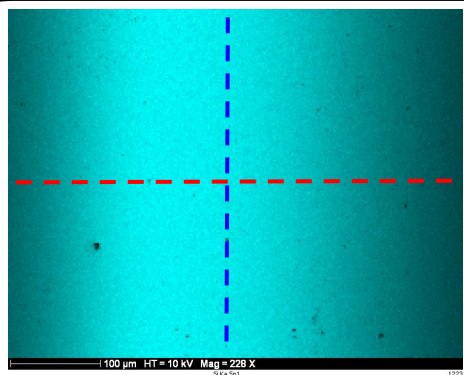
Défocalisation anisotrope du spectromètre WDS



L'analyse WDS: Défocalisation en imagerie « grand champ » Exigences de Précision Déplacements X, Y Platine

Sensibilité de la mesure WDS avec la distance "D" entre le point d'émission du rayonnement X et le centre du champ.

Illustration avec une cartographie de répartition de l'intensité X Si Ka mesurée par WDS sur un champ de 500x375 µm de Si pur



Spectrométrie WDS

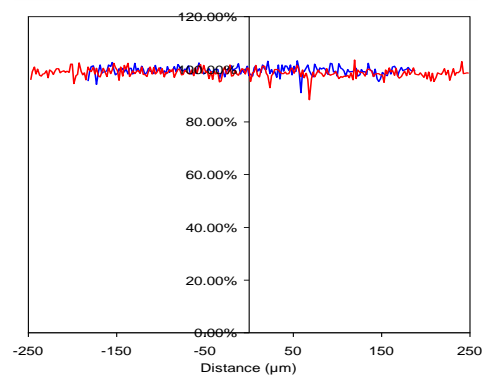
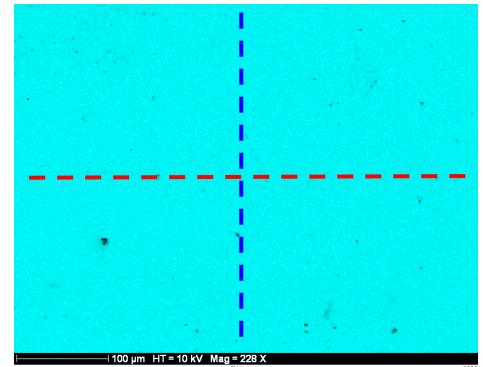
Variation d'intensité supérieure à 5 % relatif au-delà de 25 µm du centre du champ



Obligation d'acquisition de cartographies "grand champ" En mode "platine"



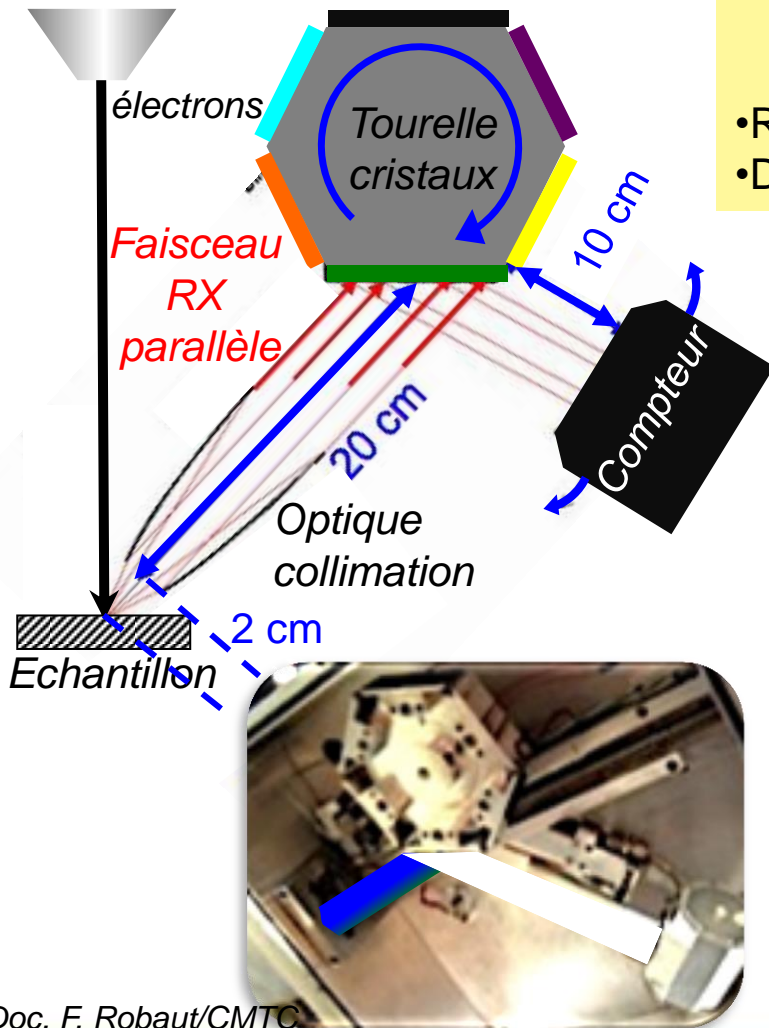
Nécessité d'une platine avec un positionnement précis au micron !



Spectrométrie EDS

L'analyse WDS: Principe WDS à faisceau parallèle WDS-PBS – *Parallel Beam System*

La technologie du spectromètre WDS-PBS à faisceau parallèle



Points communs avec WDS Conventionnel

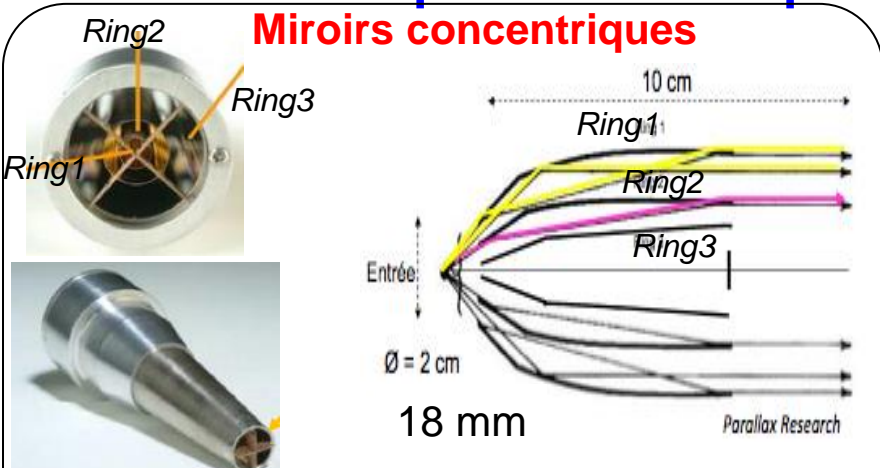
- Réflexion sélective des RX - cristal monochromateur
- Détection des RX diffracté - Compteur proportionnel

Spécificités WDS-PBS : Optique de collimation

- Amélioration de la collection des RX émis
- Utilisation de cristaux plans de plus grande surface, possible grâce au faisceau //
- Amélioration de la collection des RX émis avec conservation $\sqrt{\Theta_{\text{bragg}}}$ de la distance Point-Source-RX \leftrightarrow Cristal
- Compacité → montage sur port MEB – Type EDS
- **Criticité de la position en Z de l'échantillon**

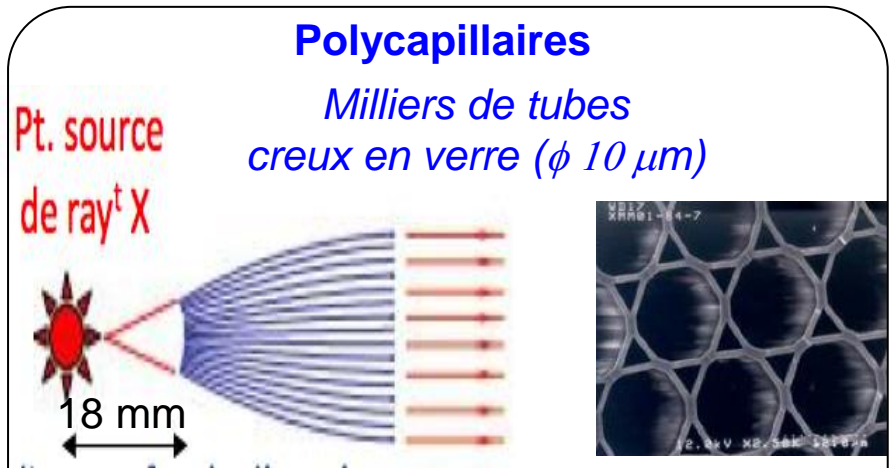
L'analyse WDS: Principe WDS à faisceau parallèle WDS-PBS – *Parallel Beam System*

L'optique de collimation du spectromètre WDS-PBS, Principe basé sur le phénomène de réflexion totale



Miroirs concentriques

- Distance focale objet = 18 mm précise
- **Position Source RX critique**
- Sensibilité **RX entre 80 eV et 2,5 keV**



Polycapillaires

Milliers de tubes creux en verre (ϕ 10 μ m)

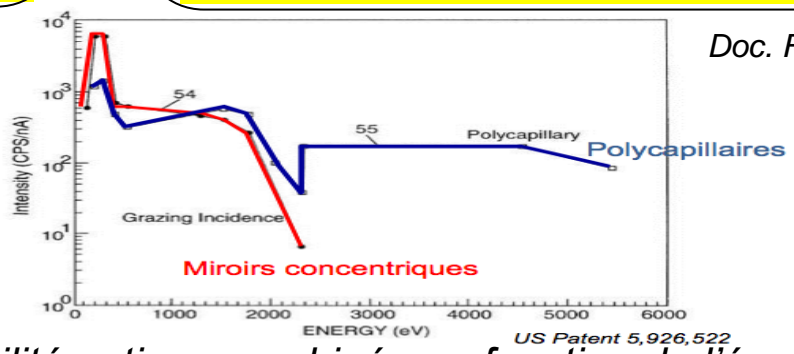
- Distance focale objet = 18 mm précise
- **Position Source RX critique**
- Sensibilité **RX entre 150 eV et 10 keV**

Doc. F. Robaut/CMTC

Combinaison des 2 optiques



Polycapillaires imbriqués dans miroirs concentriques



Doc. F. Robaut/CMTC

Sensibilité optique combinée en fonction de l'énergie

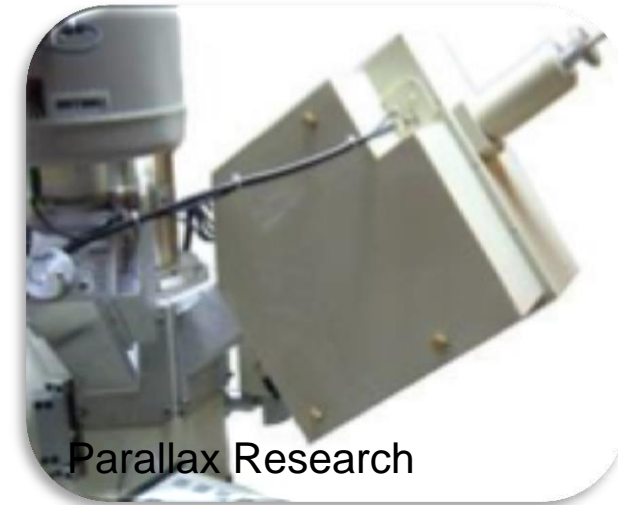
L'analyse WDS: Principe WDS à faisceau parallèle WDS-PBS – *Parallel Beam System*

Montage du spectromètre WDS-PBS à faisceau parallèle



Encombrement réduit

Montage sur port
de petite dimension
Type EDS



Parallax Research

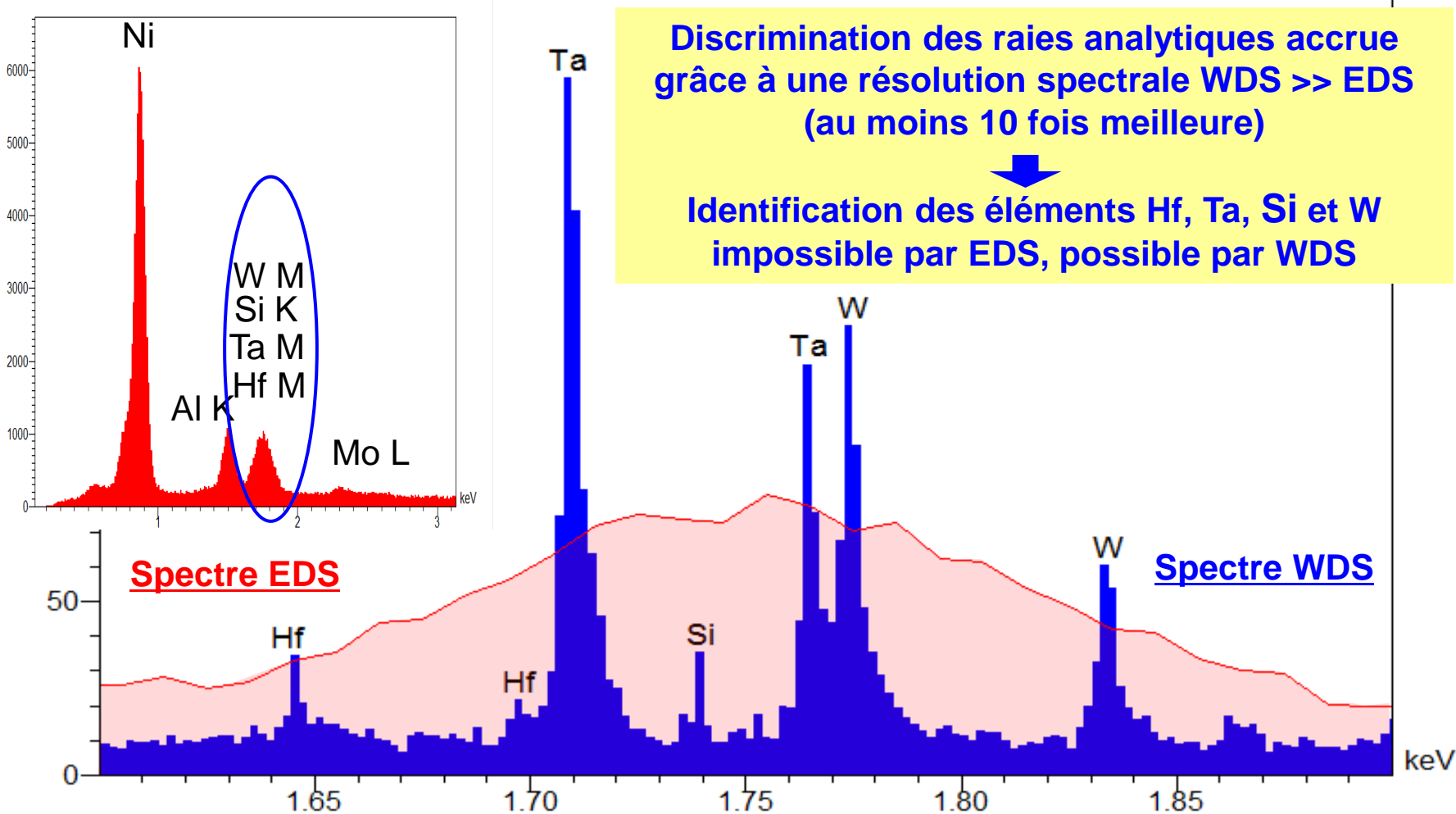


EDAX

L'analyse WDS : Apport Spectrométrie WDS / EDS

Résolution spectrale

Résolution Spectrale – Exemple d'interférences entre raies M



Comparaison des spectres WDS et EDS

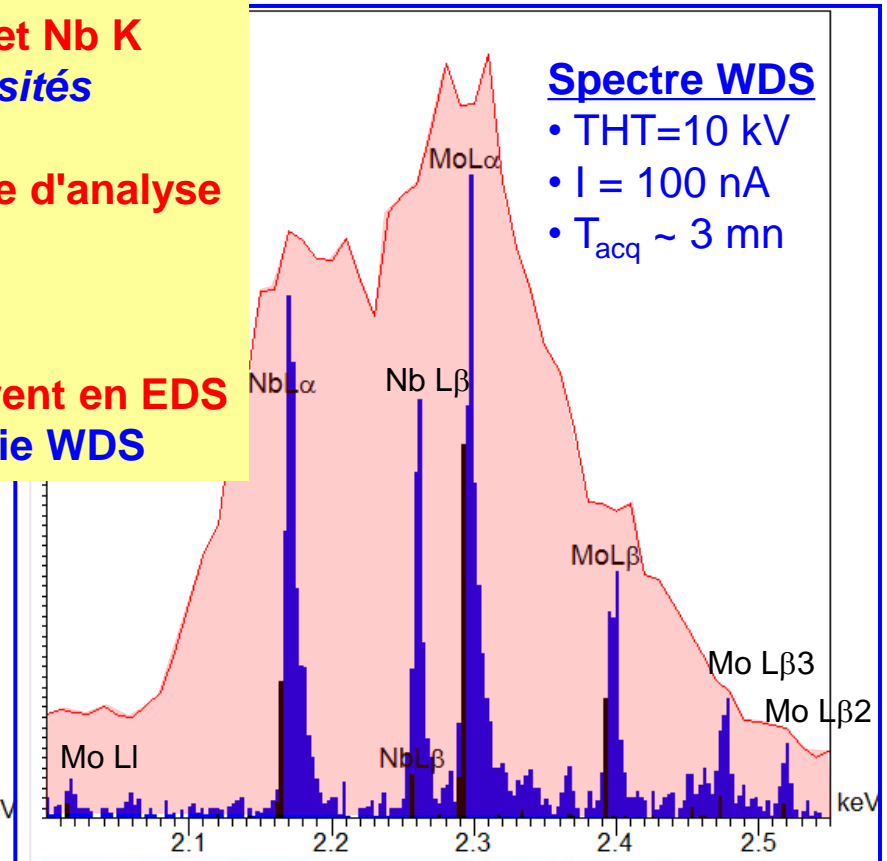
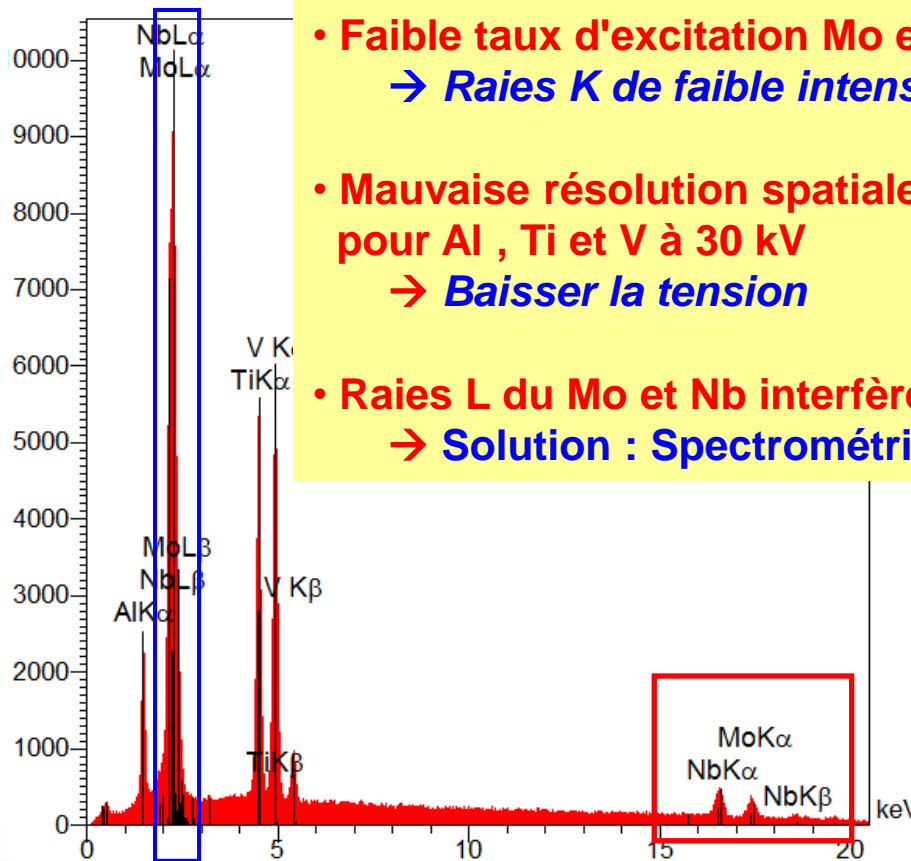
L'analyse WDS : Apport Spectrométrie WDS / EDS

Résolution spectrale

Résolution Spectrale – Exemple d'interférences entre raies L

Spectre EDS à 30 kV

- Raies K, Mo et Nb résolues, mais ...
- Faible taux d'excitation Mo et Nb K
→ Raies K de faible intensités
- Mauvaise résolution spatiale d'analyse pour Al, Ti et V à 30 kV
→ Baisser la tension
- Raies L du Mo et Nb interfèrent en EDS
→ Solution : Spectrométrie WDS



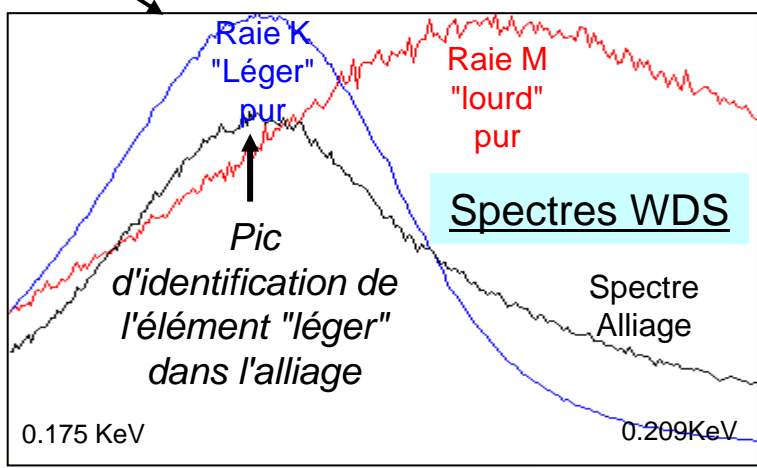
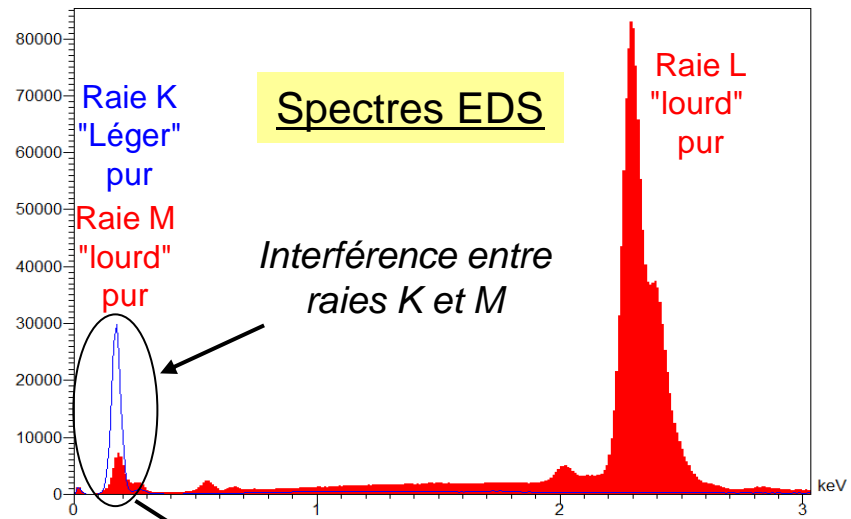
Spectre WDS

- THT=10 kV
- I = 100 nA
- T_{acq} ~ 3 mn

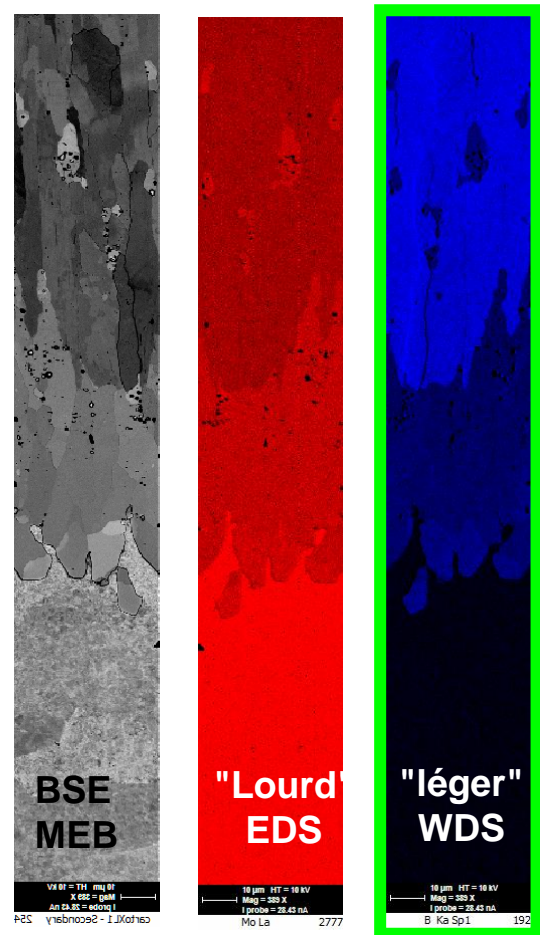
L'analyse WDS : Apport Spectrométrie WDS / EDS

Détection des éléments légers

Détection et analyse des éléments légers en présence d'éléments lourds
Exemple d'un alliage hétérogène constitué d'éléments "léger" et "lourd"



Images de répartition des éléments

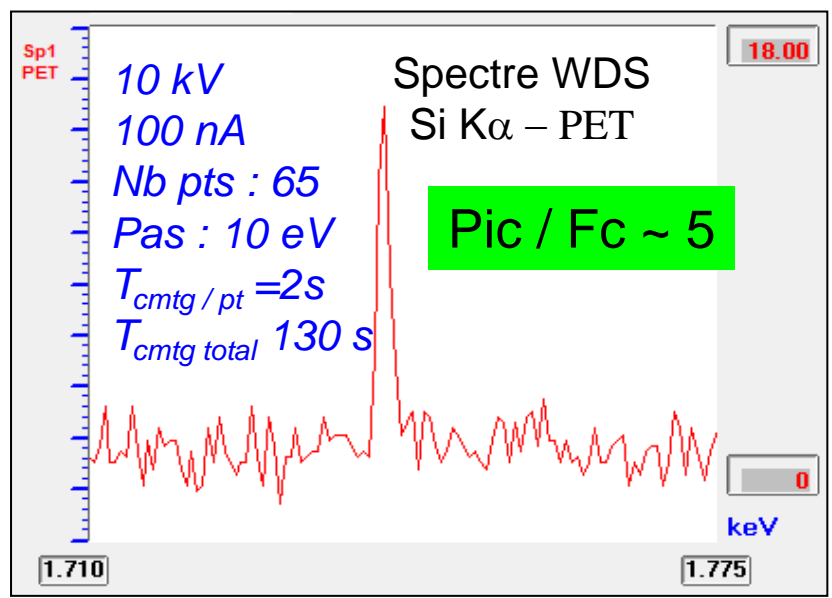
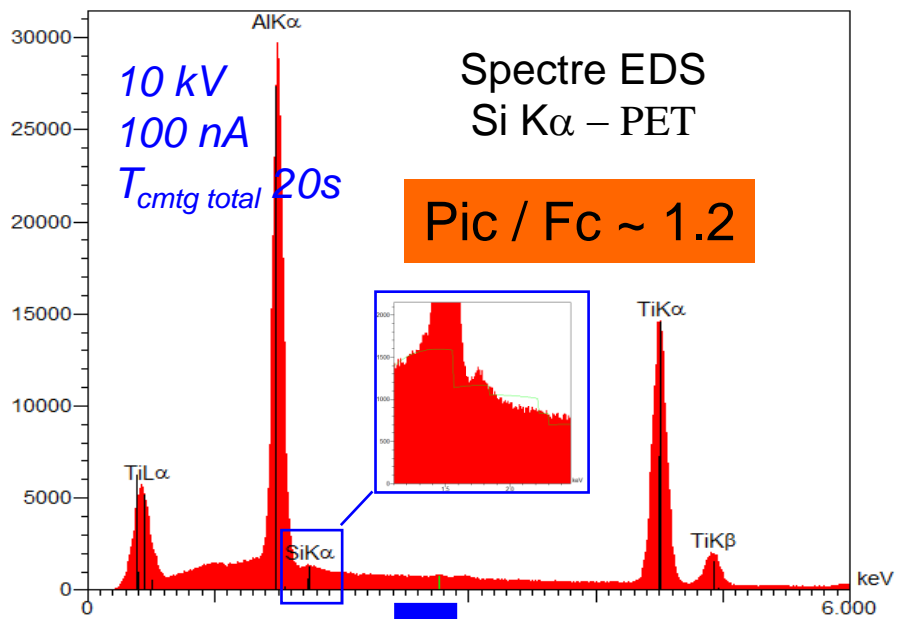


Répartition de l'élément "léger" impossible en EDS, possible en WDS

L'analyse WDS : Apport Spectrométrie WDS / EDS

Limite de détection

Dosage du Si < 0.5 % (masse) dans alliage Ti, Al



Analyse EDS sans témoins

Concentration Si Ka imprécise:

- Pic caractéristique faible (Faible "Pic/FC")
- Fond continu imprécis

Elt	W%	A%
Al	25.13	37.32
Si	0.08	0.12
Ti	74.79	62.56
Total	100	100

Analyse Si par WDS et Ti, Al par EDS avec témoins

Concentration Si Ka précise:

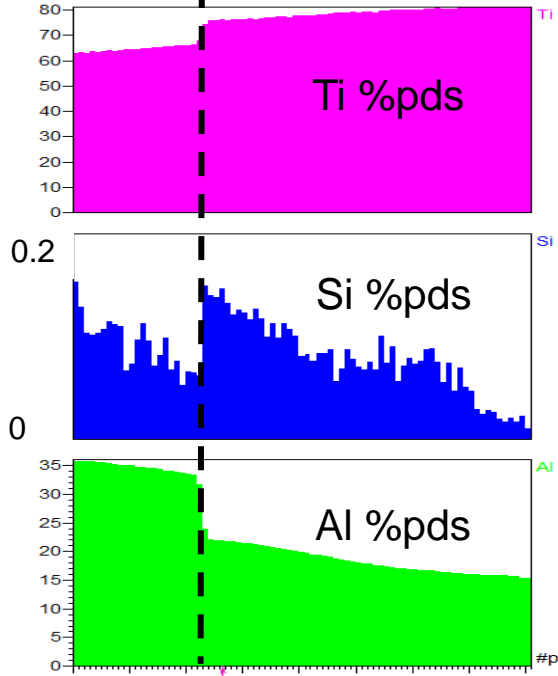
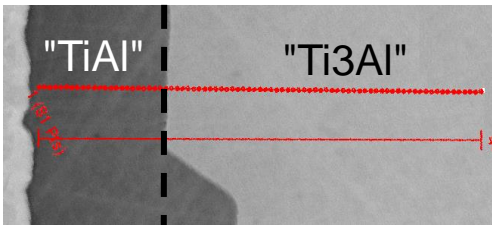
- Pic caractéristique significatif (Bon "Pic/FC")
- Fond continu mesurable précisément

Elt	W%	A%
Al	21.89	33.74
Si	0.15	0.22
Ti	76.07	66.04
Total	98.11	100

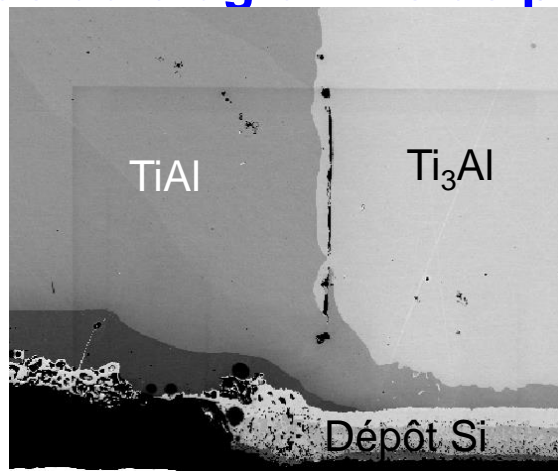
L'analyse WDS : Apport Spectrométrie WDS / EDS

Limite de détection

Application l'étude du diagramme de phases Ti - Al - Si



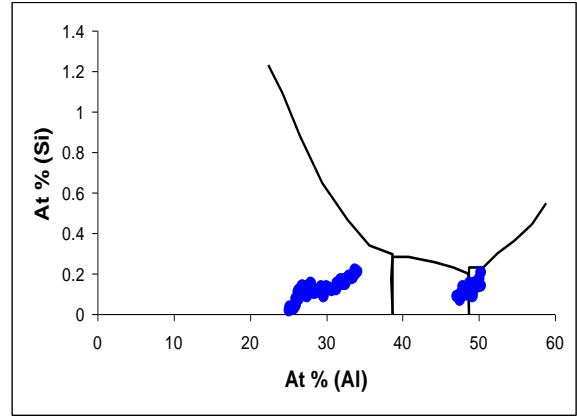
Profil de diffusion à l'interface "TiAl" / "Ti3Al"
80 µm - Pas de 0.5 µm



Diffusion à 1000 °C 70 j

Caractérisation expérimentale domaines d'existence des phases

➔ Conception d'alliage



— Diagramme de Phase "modèle"
● Composition mesurée par WDS-EDS

L'analyse WDS-EDS : Apport du couplage rendu possible avec une géométrie de chambre optimisée

Problématique matériau:

Corréler Microstructure et Chimie d'un superalliage monocritallin Base Ni, Al, Ti, Cr, Co, Mo, Hf, Ta, W

Deux échelles de caractérisation:

- ~ 100 μm : Hétérogénéité chimique de la structure dendritique
→ Analyse chimique
- ~ 1 μm : Microstructure γ_{NiAl} - $\gamma'_{\text{Ni}_3\text{Al}}$
→ Analyse d'images (morphologie)

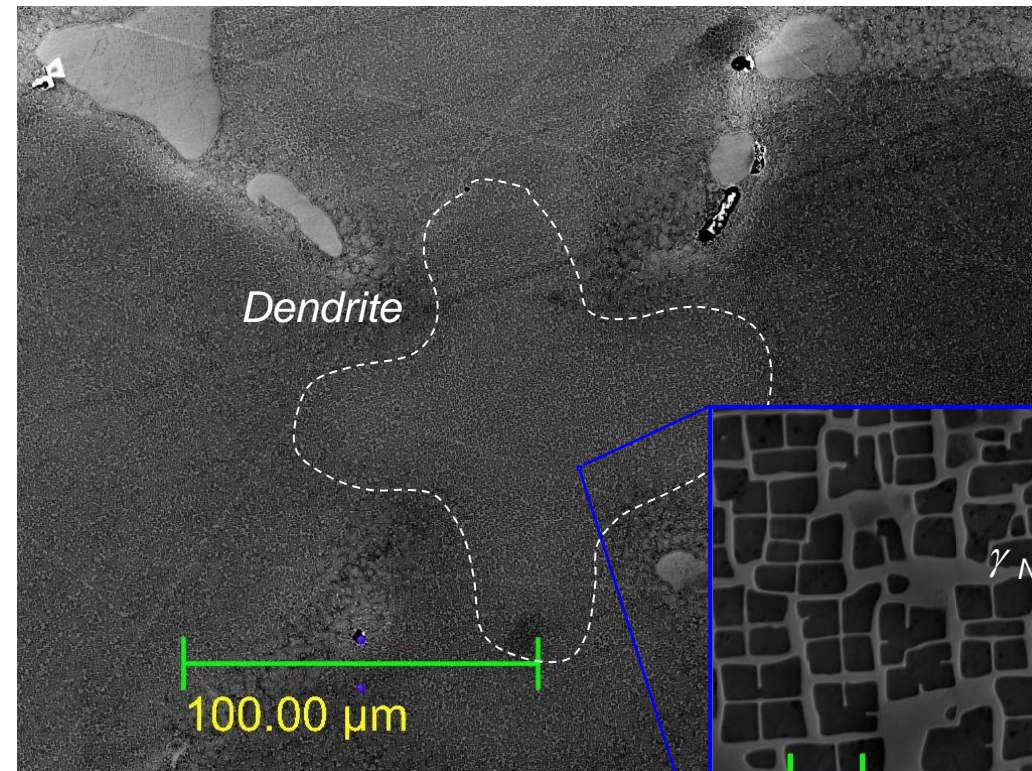


Image BSE

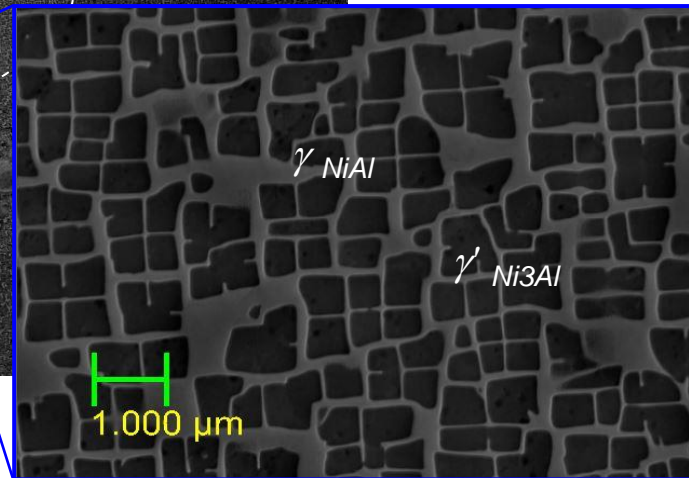
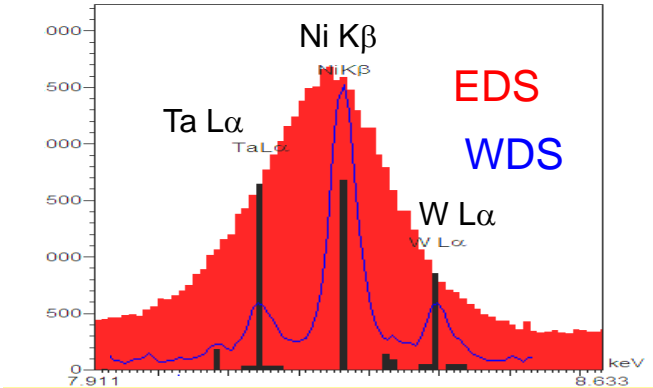
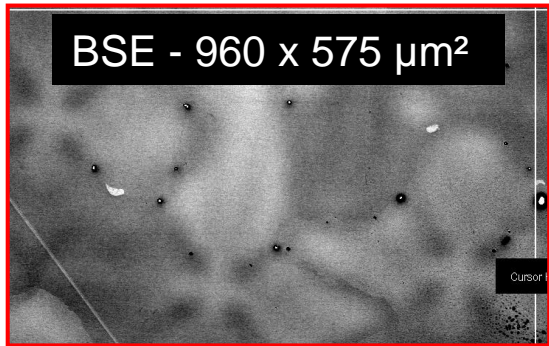


Image SE – Echantillon attaqué

L'analyse WDS-EDS : Apport du couplage rendu possible avec une géométrie de chambre optimisée

Cartographies Quantitatives "grand champ" par EDS et WDS avec témoins en mode "Platine"



EDS: Interférences Ta La, Ni Kb, W La
Nécessité WDS: raies résolues

#	Elt	W %	Cur.	AccVol	Setup	Standard
1	Al	60.00nA	20.00kV		cmsx4-f	
2	Ti	60.00nA	20.00kV		cmsx4-f	
3	Cr	60.00nA	20.00kV		cmsx4-f	
4	Co	60.00nA	20.00kV		cmsx4-f	
5	Ni	60.00nA	20.00kV		cmsx4-f	
6	Mo	60.00nA	20.00kV		cmsx4-f	
7	Hf	60.00nA	20.00kV		cmsx4-f	
8	Ta	60.00nA	20.00kV		Ta_L_WDS	
9	W	60.00nA	20.00kV		W_L_WDS	
10	Re	60.00nA	20.00kV		cmsx4-f	

Conditions d'analyse couplée
 EDS – WDS avec témoins
 Al, Ti, Cr, Co, Ni, Mo, Hf, Re par EDS
 Ta et W par WDS

Microstructure dendritique Alliage
 Ni, Al, Ti, Cr, Co, Mo, Hf, Ta, W

THT = 20 kV; I = 60 nA

Pas en X = 11 μm → 87 points

Pas en Y = 8 μm → 68 points

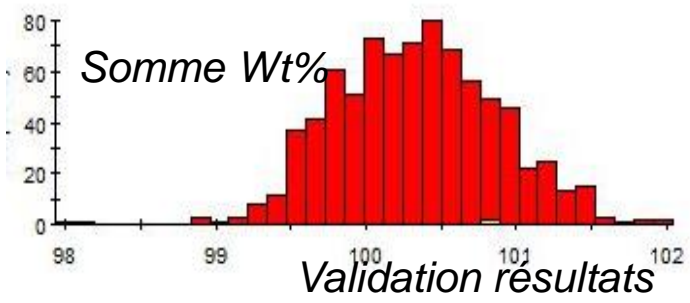
SDD: 30 mm²; 60 Kcps; Tcompt. : 10s

WDS: W La – Ta La – LIF

Temps comptage : (10 s Pic + 5 s FC) x 2

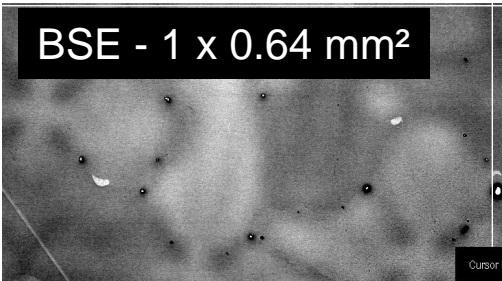
Temps/pt : 35 s

Temps total: 58 h



L'analyse WDS-EDS : Apport du couplage rendu possible avec une géométrie de chambre optimisée

Cartographies Quantitatives "grand champ" alliage base Ni par EDS et WDS avec témoins en mode "Platine"



Ni (62-66 Wt%)

Ta (6-10 Wt%)

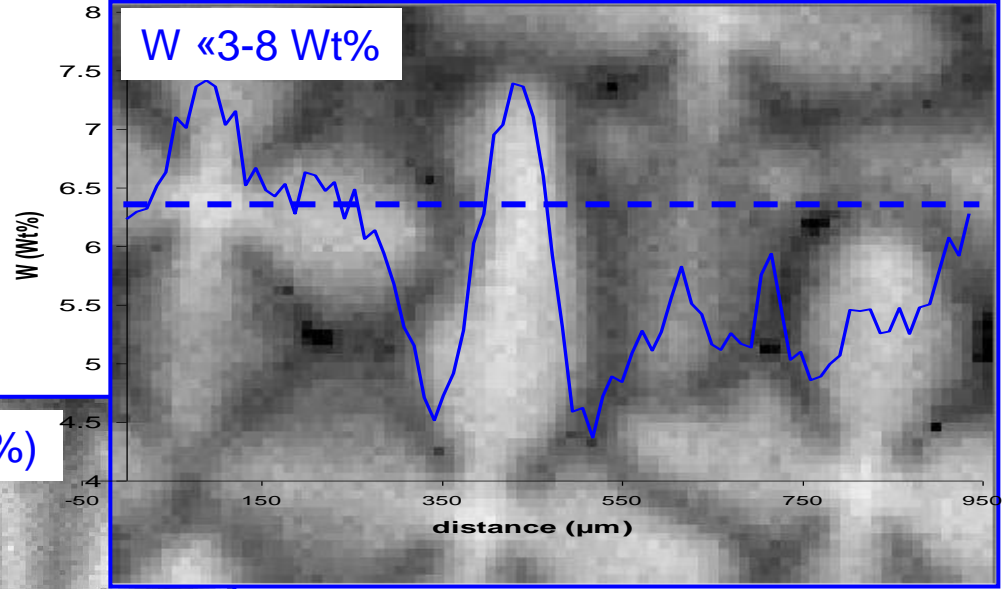
Cr (7.2-8.2 Wt%)

Co (6.2-7.2 Wt%)

Mo (1-2 Wt%)

Ti (0.8-1.5 Wt%)

Al (4-5 Wt%)



L'analyse EBSD-EDS : Apport du couplage rendu possible avec une géométrie de chambre optimisée

Problématique matériau: Identification et analyse de phases cristallographiques dans un alliage Nb, Ti, Hf, Cr, Al, Si.

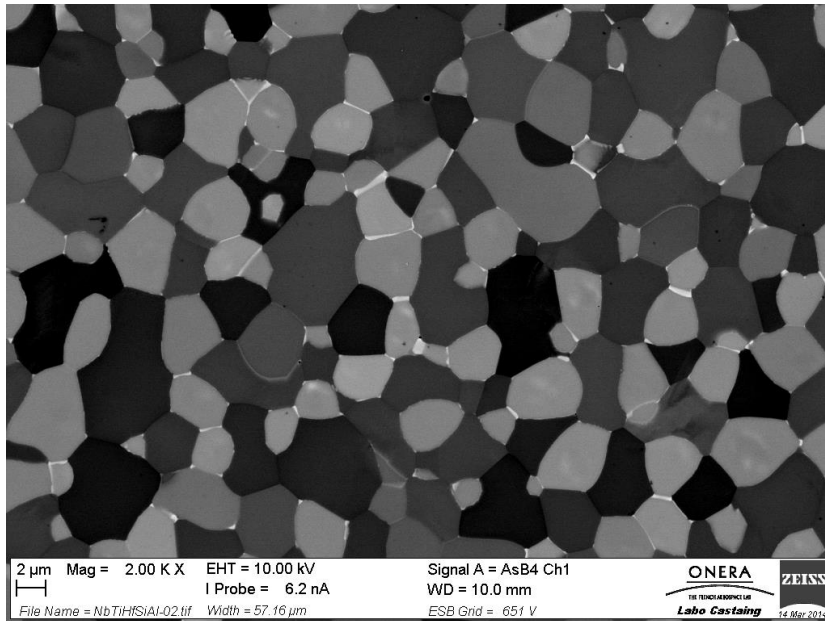
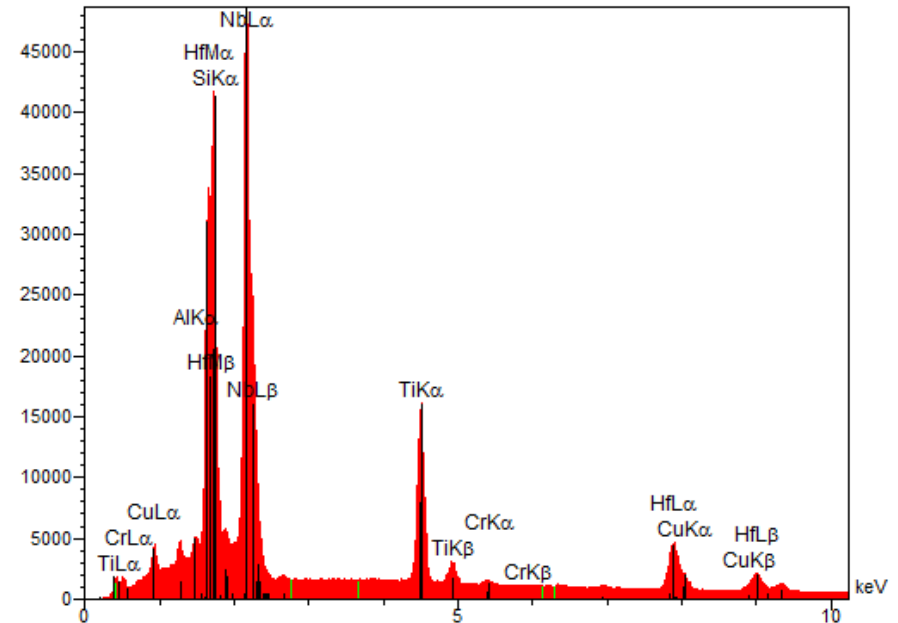


Image MEB (BSE) Microstructure alliage homogénéisé
après filage à chaud de poudres de siliciures de niobium
Contraste mixte cristallin et de numéro atomique



Spectre EDS d'émission X

**Complémentarité des informations cristallographiques et chimiques couplées
nécessaire pour atteindre l'objectif analytique.**

L'analyse EBSD-EDS : Apport du couplage rendu possible avec une géométrie de chambre optimisée

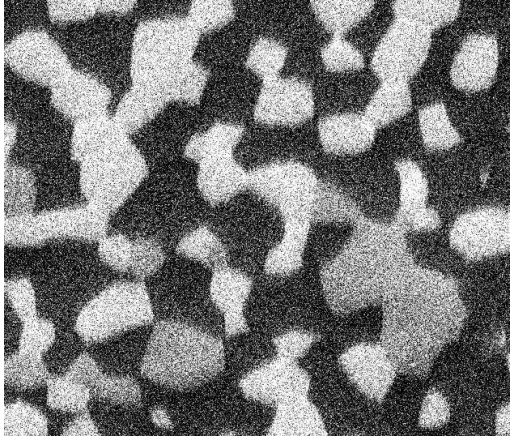


Image MEB (BSE)

Phases cristalllographiques identifiées

Solution solide de Niobium :

Système cubique

$$(a=b=c=3.31 \text{ \AA}; \alpha=\beta=\gamma=90^\circ)$$

Phase intermétallique siliciure type Nb_5Si_3 α :

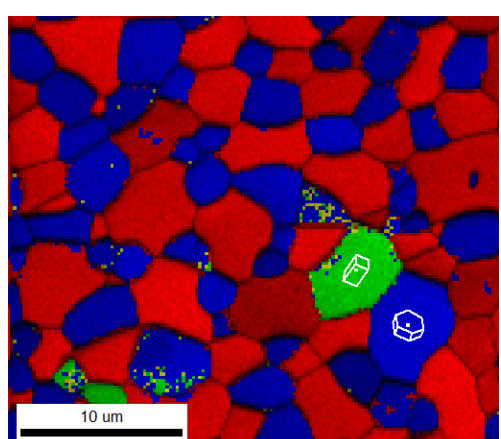
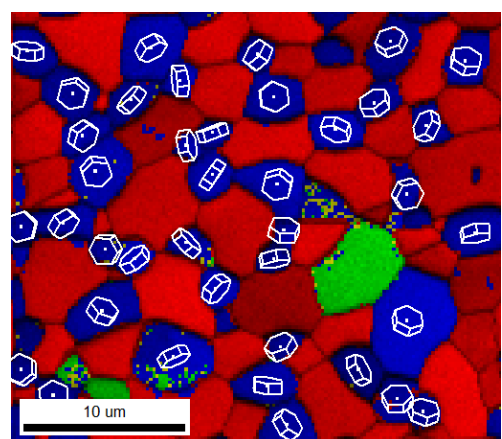
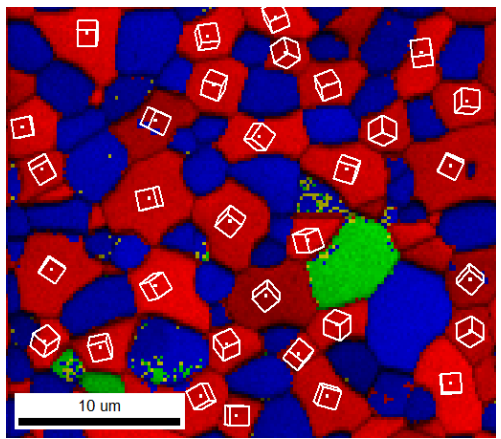
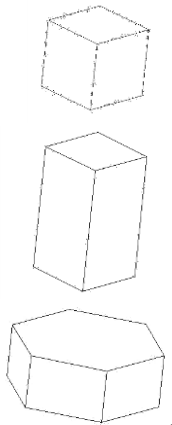
Système quadratique

$$(a=b=6.57 \text{ \AA} \ c=11.84 \text{ \AA}; \alpha=\beta=\gamma=90^\circ)$$

Phase intermétallique siliciure type Nb_5Si_3 γ :

Système hexagonal

$$(a=b=6.57 \text{ \AA} \ c=5.249 \text{ \AA}; \alpha=\beta=90^\circ \ \gamma=120^\circ)$$



Cartes de répartition des phases cristalllographiques avec superposition schéma "maille"

Résultat valide ?

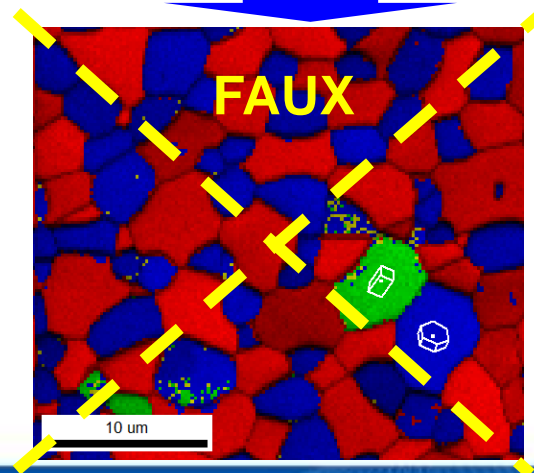
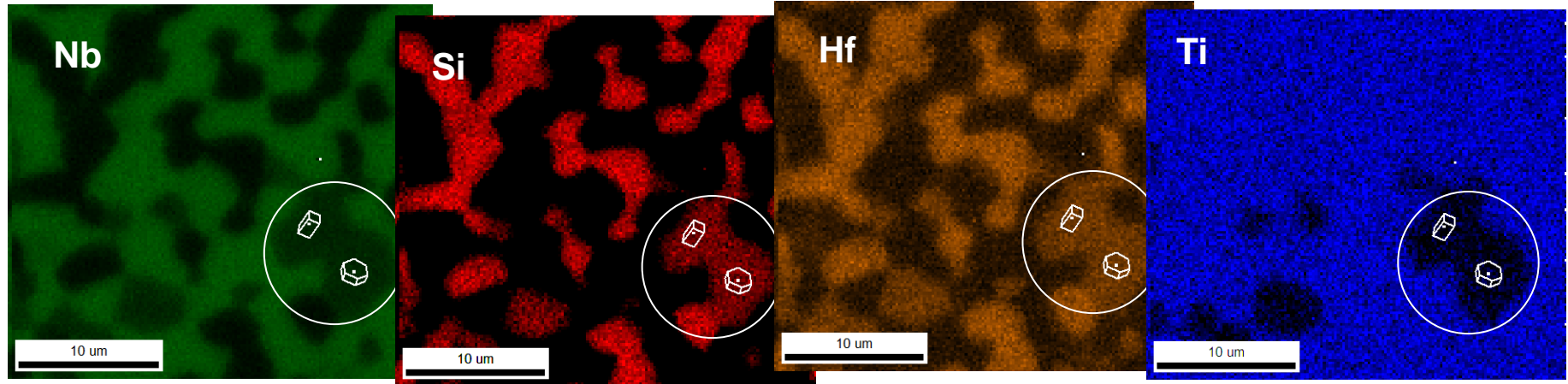


Analyses EBSD / EDS simultanées

L'analyse EBSD-EDS : Apport du couplage rendu possible avec une géométrie de chambre optimisée

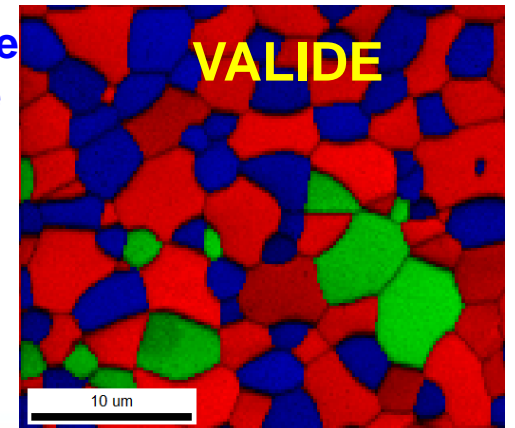
La disposition des détecteurs EBSD et EDS du même côté permet les analyses cristallographique et chimique simultanées

Chimie identique et phases cristallographiques différentes ???



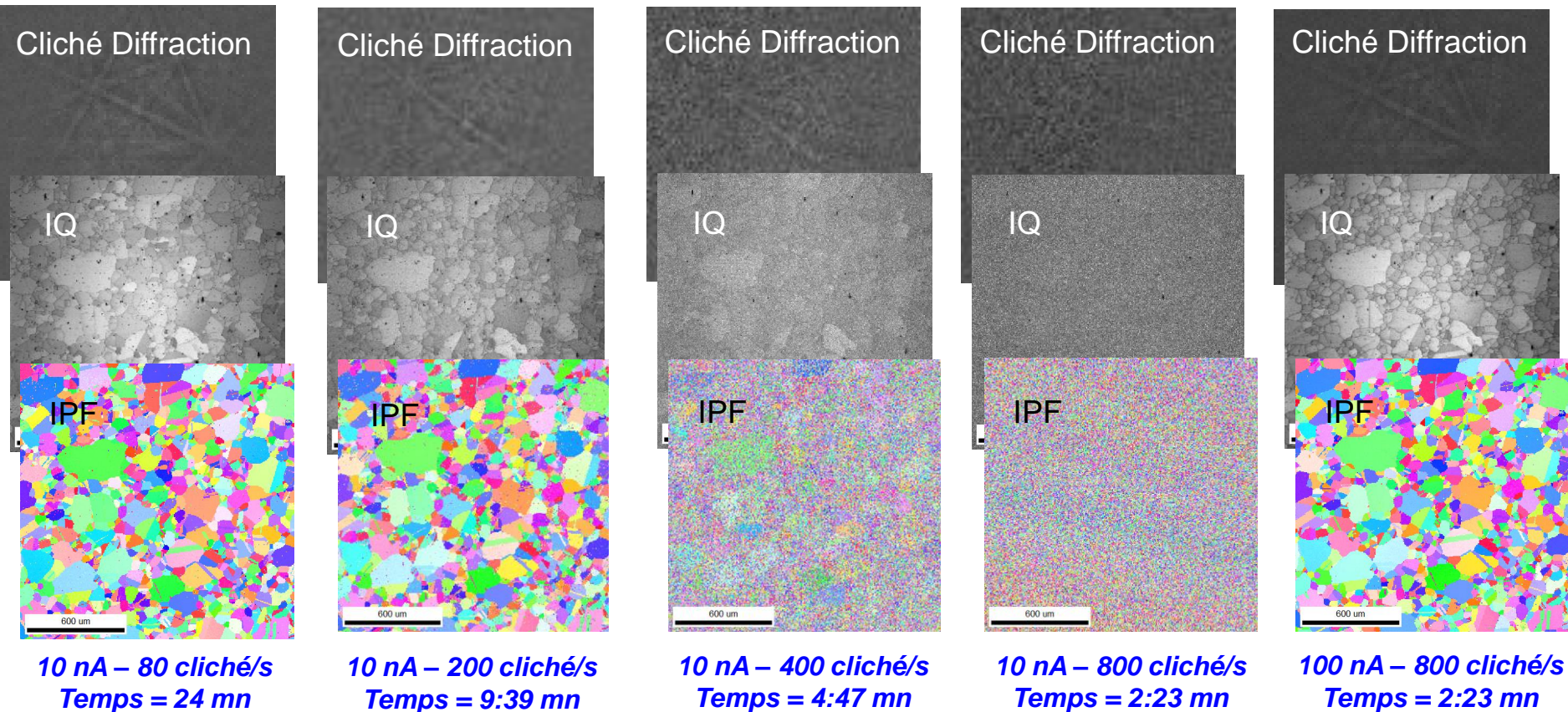
Nouvelle indexation des clichés de diffraction après optimisation de la procédure d'indexation EBSD

Cohérence des informations chimiques et cristallographiques



L'analyse EBSD : Apport du fort courant disponible pour l'analyse EBSD

Problématique matériau: Taille de grains Alliage de nickel polycristallin Réduction du temps d'acquisition des cartes d'orientation ?



Accroissement fréquence d'acquisition des clichés EBSD pour 10 et 100 nA

L'analyse EBSD : Apport du fort courant disponible pour l'analyse EBSD

Problématique matériau: Taille de grains Alliage de nickel polycristallin
Réduction du temps d'acquisition des cartes d'orientation ?

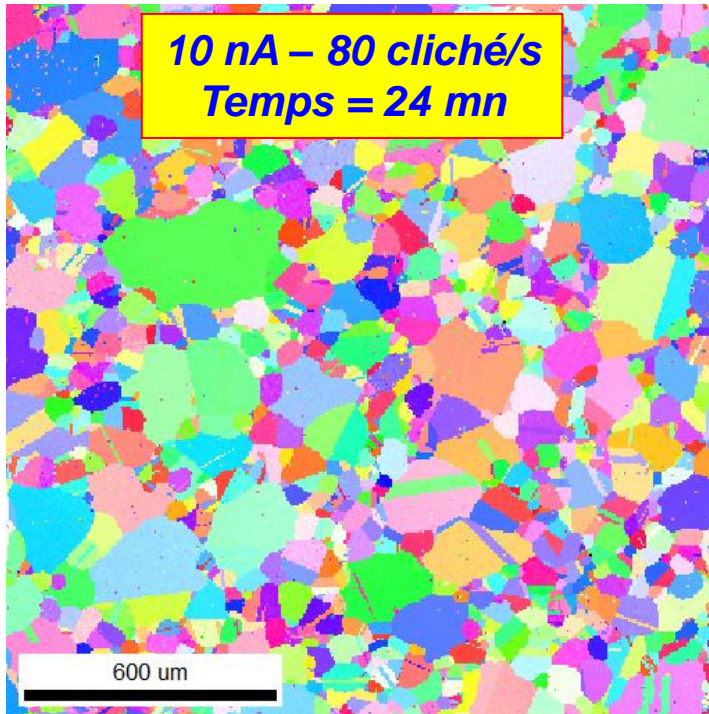


Figure de pôles inverses (IPF)

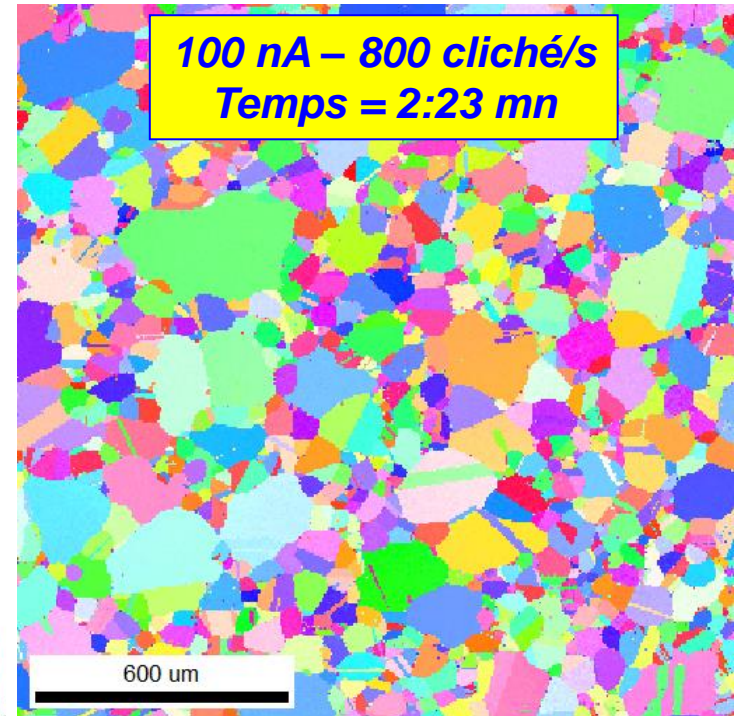
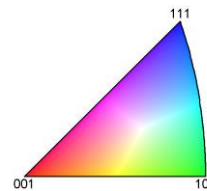


Figure de pôles inverses (IPF)

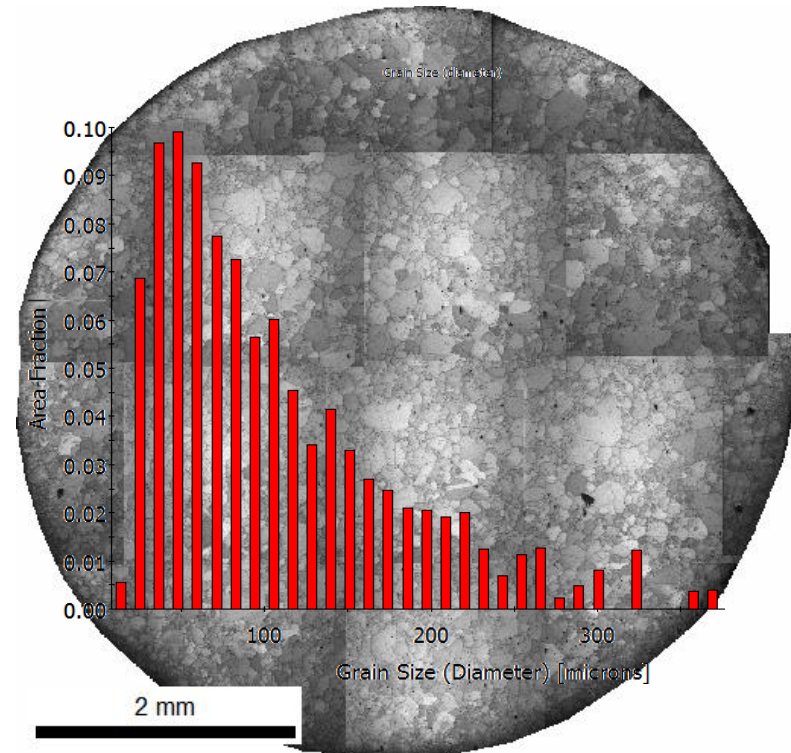
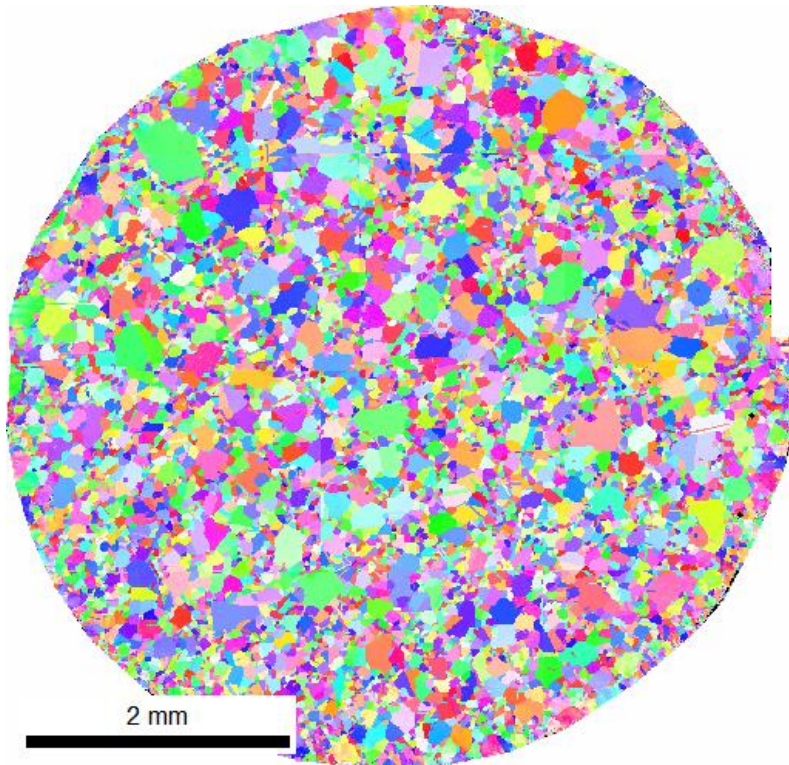
Réduction d'un facteur 10 du temps d'acquisition sans perte de qualité

Gain "Signal/Bruit" du cliché → Cadence d'acquisition élevée de la caméra EBSD

→ Gain d'un facteur 10 sur le temps d'acquisition sans perte de qualité de l'analyse EBSD

L'analyse EBSD : Apport du fort courant disponible pour l'analyse EBSD

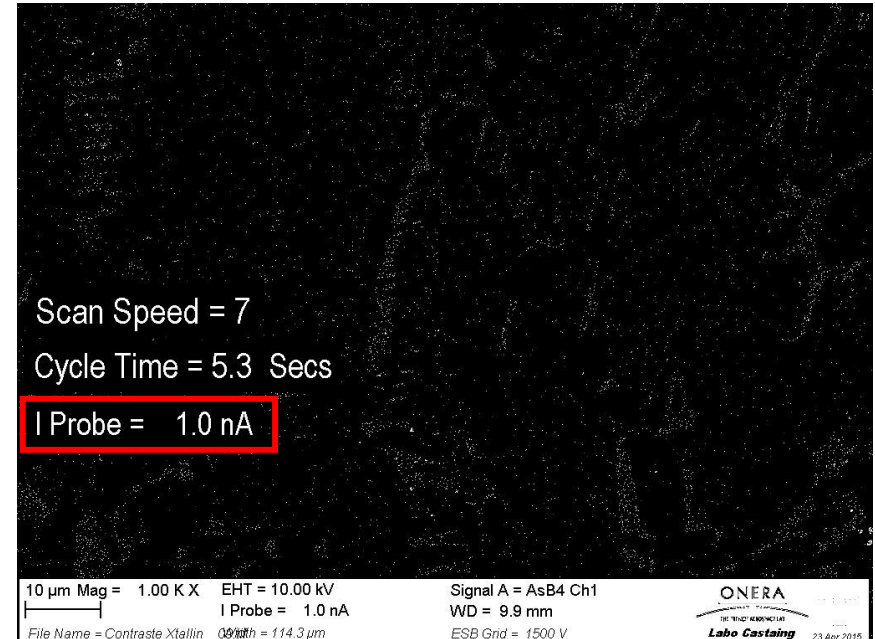
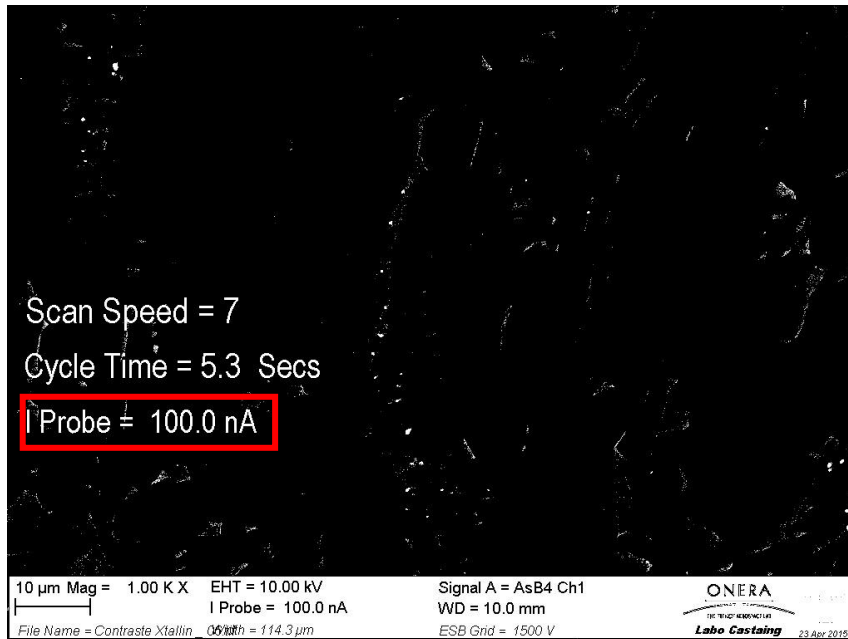
Problématique matériau: Taille de grains Alliage de nickel polycristallin
Réduction du temps d'acquisition des cartes d'orientation ?



Cartographie d'orientation d'un barreau de diamètre 6mm
par une mosaïque de 16 champs au Pas de 5 μ
Obtenue en ~ 2 h (16x2.5mn + temps déplacement platine + Réglage)

L'imagerie : Apport du fort courant pour l'imagerie Révélation de faibles contrastes

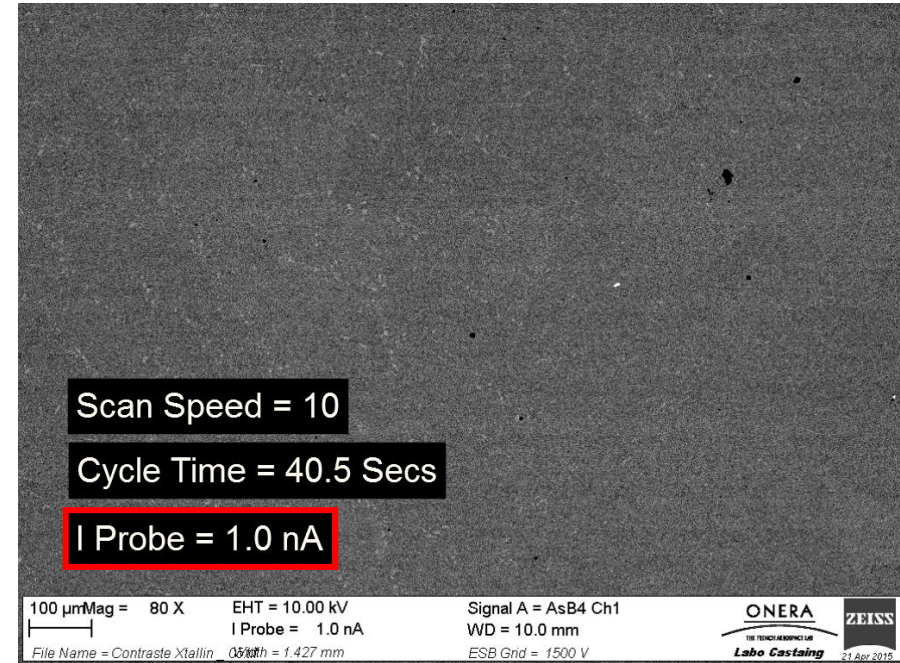
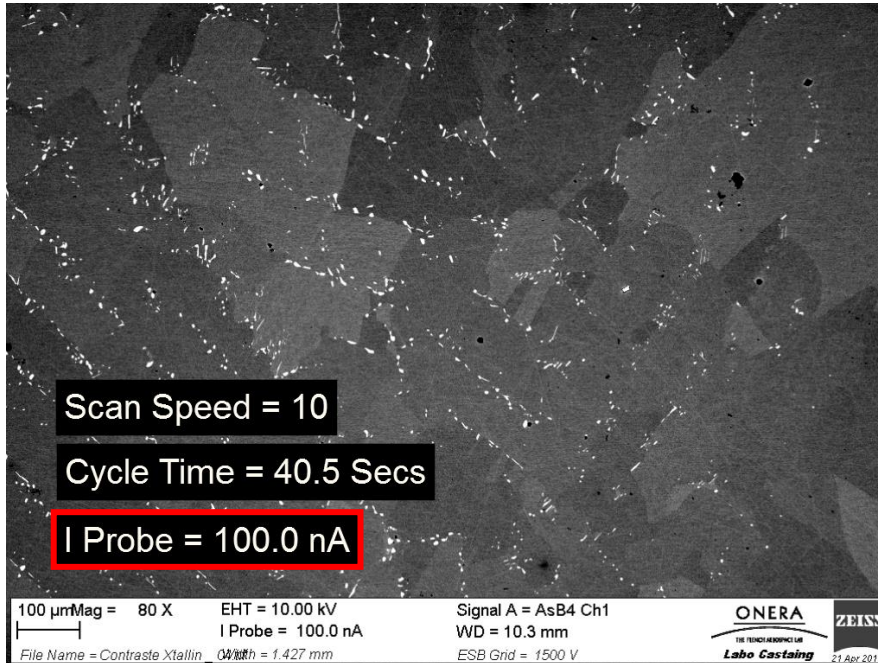
Recherche de précipités – Contraste de numéro atomique



Avec une sonde de courant élevé associée à une faible dégradation de la résolution, le gain en rapport signal/Bruit du signal BSE, permet de visualiser et trouver les précipités en faible proportion volumique avec une vitesse de balayage "rapide" indispensable à cette phase de recherche .

L'imagerie : Apport du fort courant pour l'imagerie Révélation de faibles contrastes

Visualisation des grains métallurgiques – Contraste cristallin



Avec une sonde de courant élevé le gain en rapport Signal/Bruit du signal BSE permet de visualiser les différents grains métallurgiques et la précipitation aux joints de grains avec une vitesse de balayage "rapide".

Considérations analytiques

La résolution ultime du MEB est importante pour les analyses WDS, EDS et EBSD, mais moins critique qu'en imagerie, du fait du volume supérieur de la poire d'émission des signaux analytiques (de moins en moins vrai à basse tension),

Mais conserver une taille de sonde de petite dimension à fort courant est essentiel.

L'analyse WDS en MEB constitue un apport réel par rapport à l'analyse EDS,
(surtout si on ne dispose pas de microsonde)

- Avantages

- Meilleure résolution spectrale → Résolution des interférences de raies
- Meilleure limite de détection → Dosage d'élément en plus faible teneur
- Meilleure détection et dosage des éléments légers

- Inconvénients

- Efficacité de collection inférieure
→ Nécessité d'un courant de sonde plus important
- Temps de mesure globale plus long
 - Acquisition séquentielle
 - Nécessité de témoins pour analyse quantitative

La capacité de l'ensemble, MEB et systèmes d'analyse (WDS / EDS / EBSD) et d'imagerie, à **coupler l'ensemble des informations analytiques et morphologiques est un plus indéniable.**

Merci de votre attention

Remerciements

Nicolas Horezan (ONERA-DMSM)
Florence Robaut (INPG-CMTC)
Alexandre Crisci (INPG-CMTC)