



$\Delta u + \frac{M}{\epsilon} \int_{\Omega} \frac{|u(x,0)|^2}{|x|^2} \Delta u + \sum_{\Omega} p = 0, \nabla u = 0 \text{ on } \partial \Omega, u(x,0) = u_0(x), u(x,t) = e^{-\dots}$

# Couplage EDS / WDS en MEB et applications

*GN-MEBA – 29 novembre 2016*

*D. BOIVIN*

*Laboratoire Raimond Castaing*

ONERA

THE FRENCH AEROSPACE LAB

return on innovation

- Besoins analytiques en MEB
- Spécificités d'un MEB analytique
  - *Aspects pratiques*
- Analyse WDS (*Faisceau convergent*)
  - *Principe et aspects pratiques*
- Apports couplage WDS / EDS en MEB
  - *Exemples d'application*

# 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*

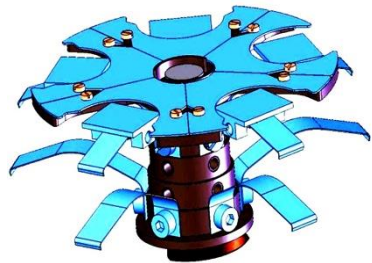
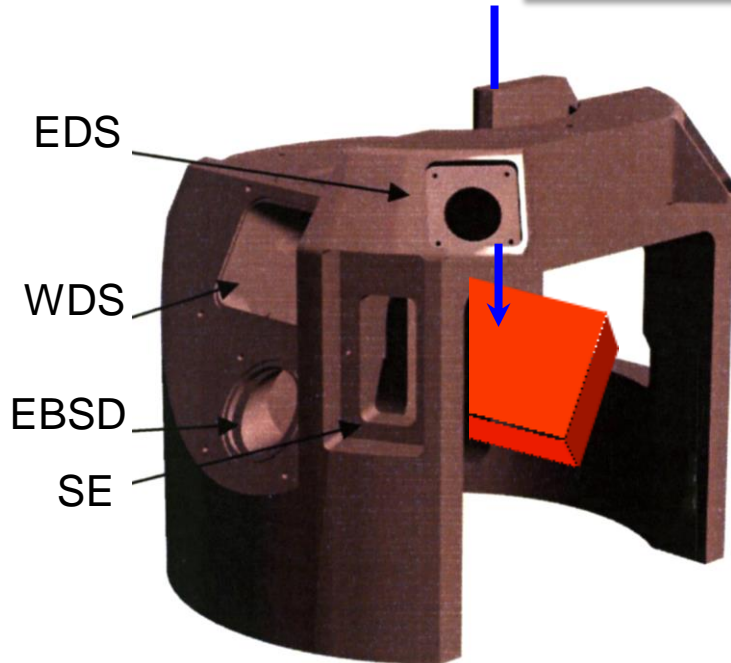


### Conception optimisée de la chambre-objet avec ...

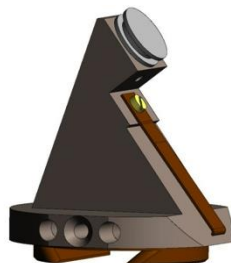
- des ports en nombre suffisant (analytiques et autres)
- des ports spécifiques EDS et WDS en positions d'émergence optimales
- la prise en compte du sens d'inclinaison de la platine
- la prise en compte de la distance de travail optimale d'analyse X

# Spécificités analytiques du MEB

## La Chambre analytique



EDS-WDS



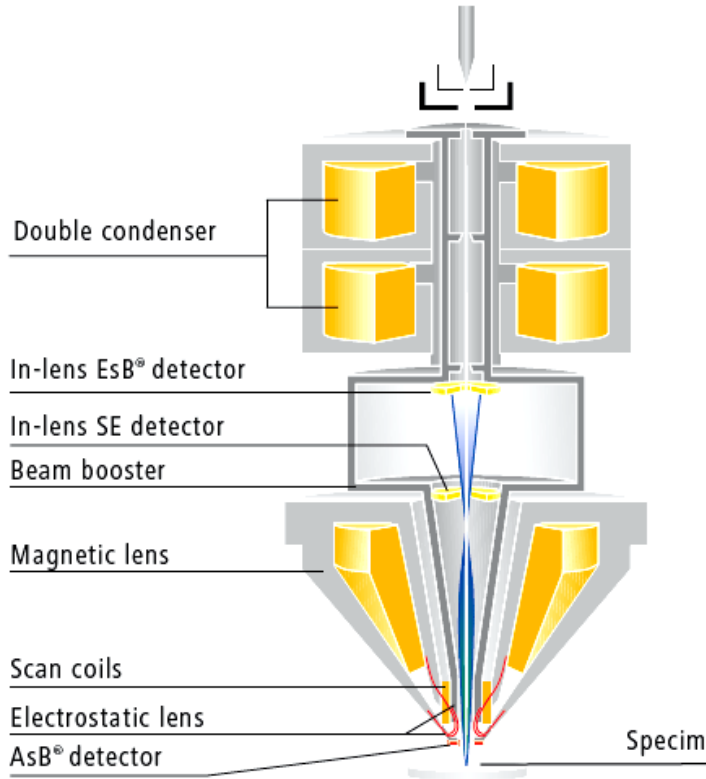
EBSD

### Conception d'une chambre optimisée:

- **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 délectrons 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 du MEB

Capacité à délivrer un courant de sonde élevé  
en conservant une bonne résolution



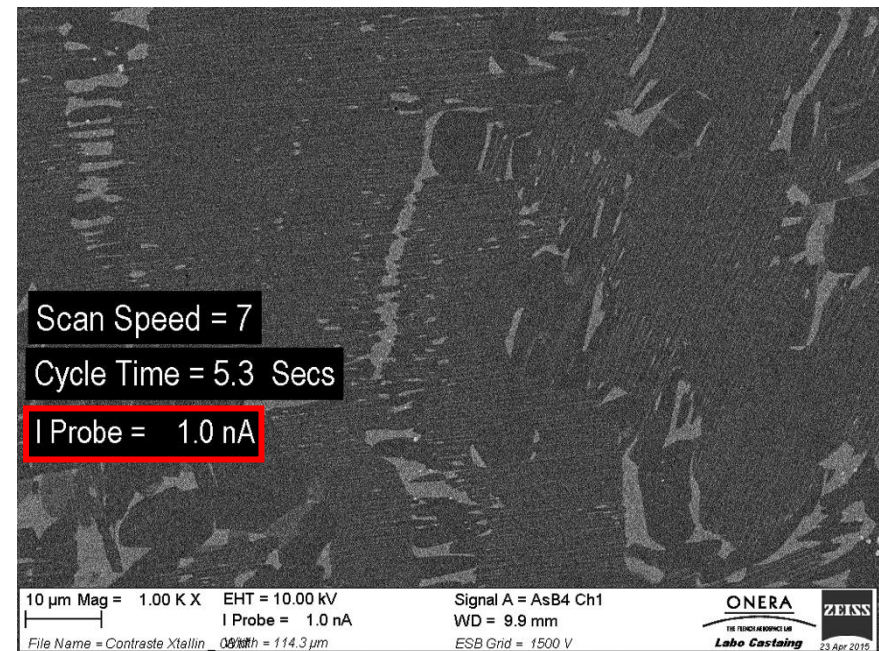
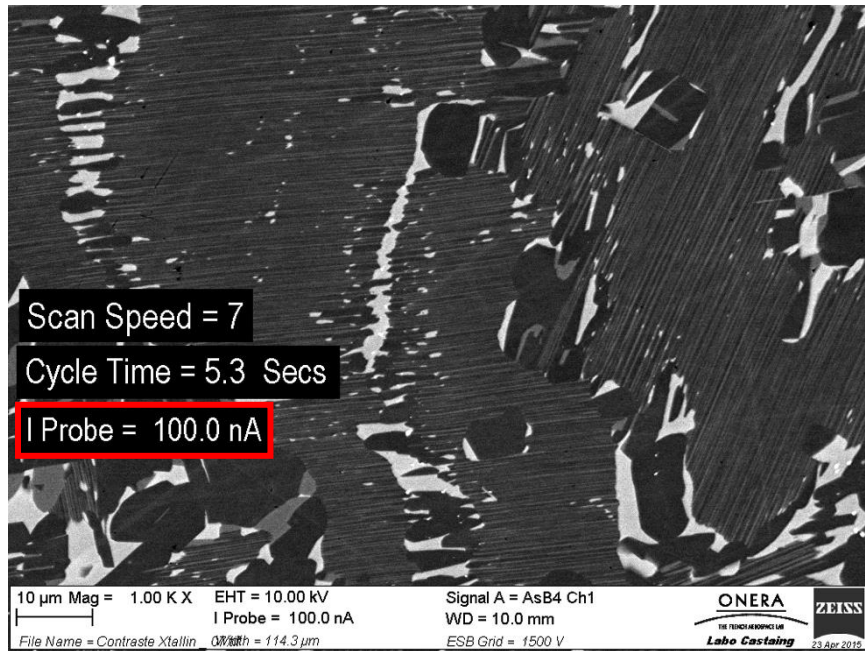
*Optique électronique Gemini II*

## Nouvelle colonne GEMINI II à double condensateur

- Mode « Haute résolution »
  - Trajectoires électroniques sans cross-over
  - Résolution optimale  
→ Imagerie optimale
- **Mode « Analytique »**
  - Trajectoires électroniques avec Cross-over
  - Courant de 4 pA à  $\geq 40/100/300$  nA@30k selon taille d'un diaphragme unique fixe  
→ Signaux analytiques optimisés
  - Résolution 3.0 nm à 20 kV à WD de 8.5 mm
  - Stabilité du courant  $\leq 0.2$  % / h  
→ Condition requise pour analyses avec témoins
- Tension d'accélération variable de 20 v à 30 kV  
→ Adaptation optimale des conditions analytiques

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

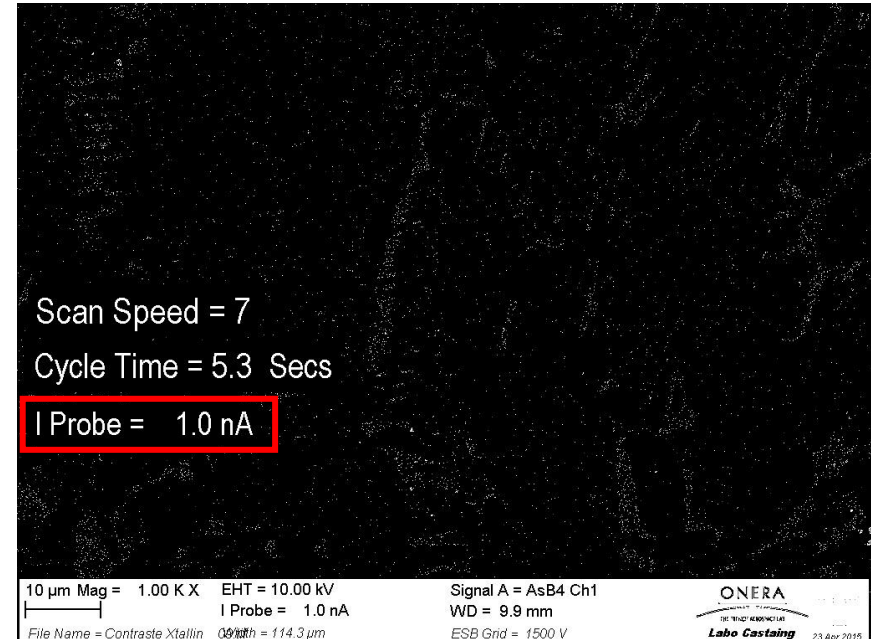
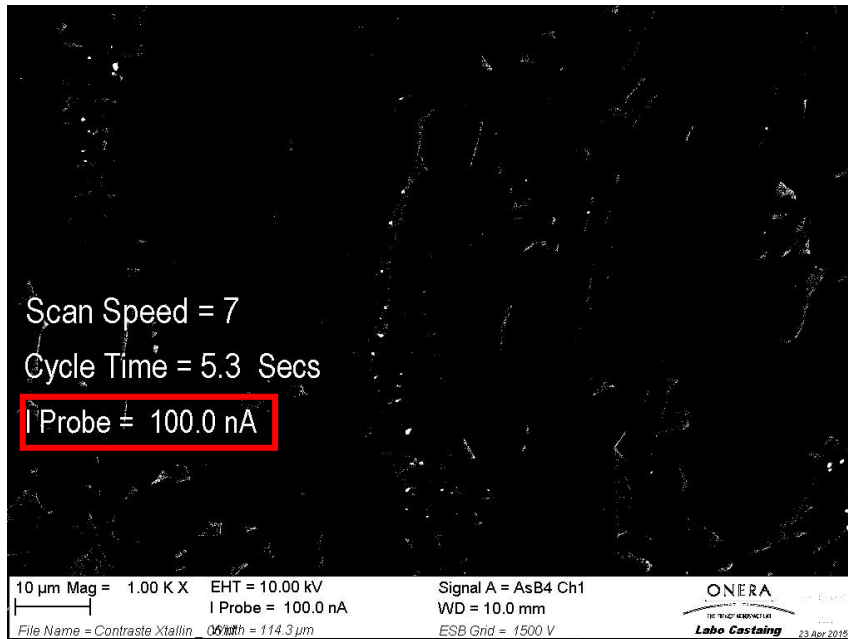
## Recherche de phases – Contraste de numéro atomique



Avec une de courant élevé le gain en rapport signal/Bruit du signal BSE permet de visualiser les différentes phases avec une vitesse de balayage "rapide" adaptée à la recherche de phases dans le champ d'observation.

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

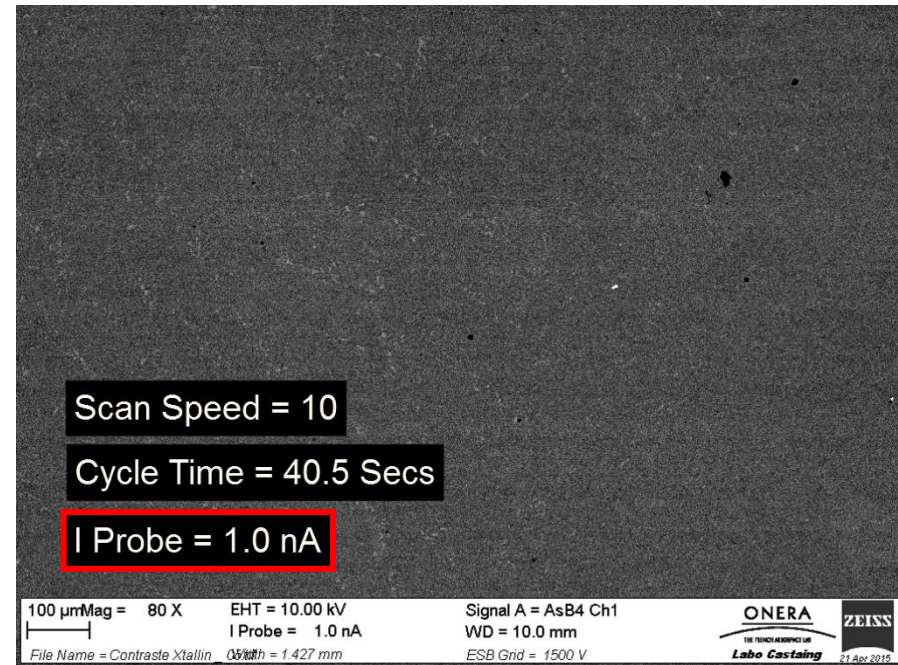
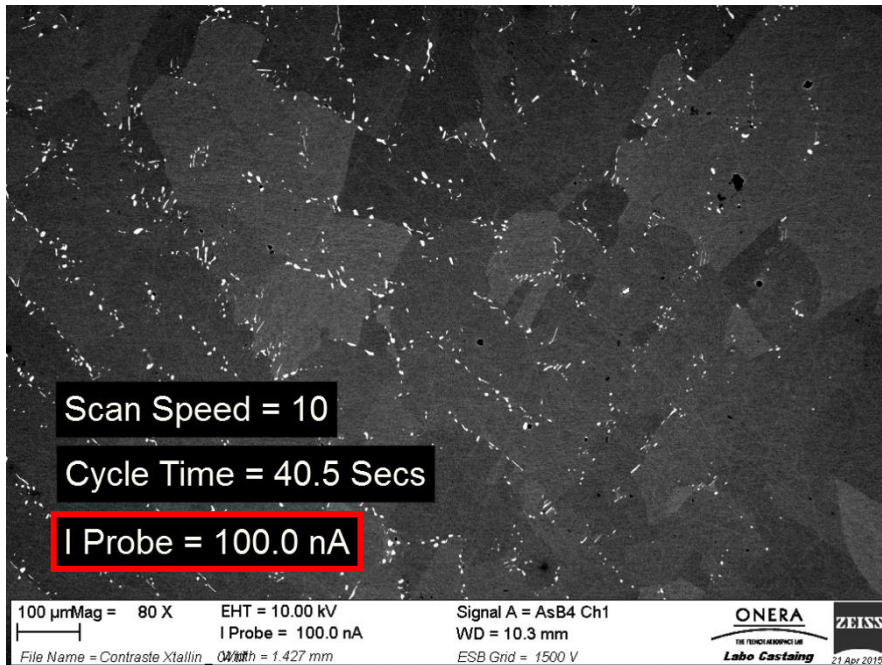
## Recherche de précipités – Contraste de numéro atomique



**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 .**

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

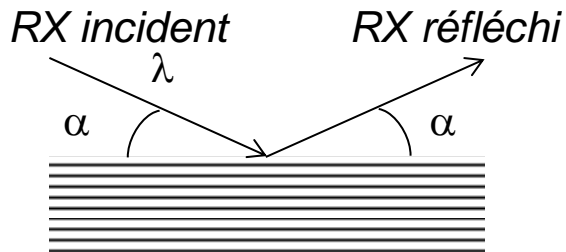
## Visualisation des grains métallurgiques – Contraste cristallin



**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".**

# 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

:

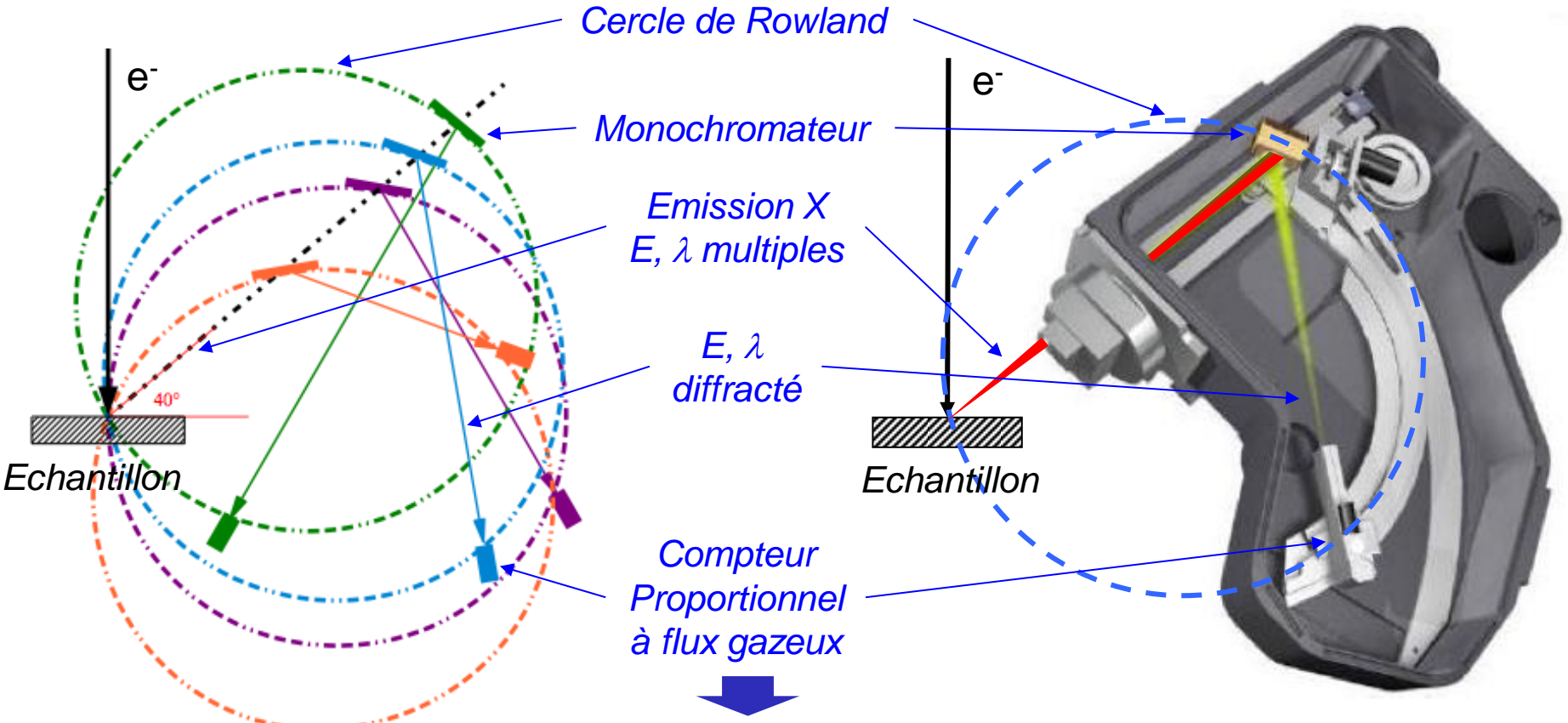
$$2 \cdot d \cdot \sin(\alpha) = n \cdot \lambda$$

*n entier*

- Nécessité de respecter une géométrie rigoureuse pour connaître l'angle  $\alpha$  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  $\lambda$
  - $\forall n \rightarrow$  diffraction longueur d'onde  $\lambda/n$

# L'analyse WDS: Principe (rappel)

## La technologie du spectromètre WDS conventionnel



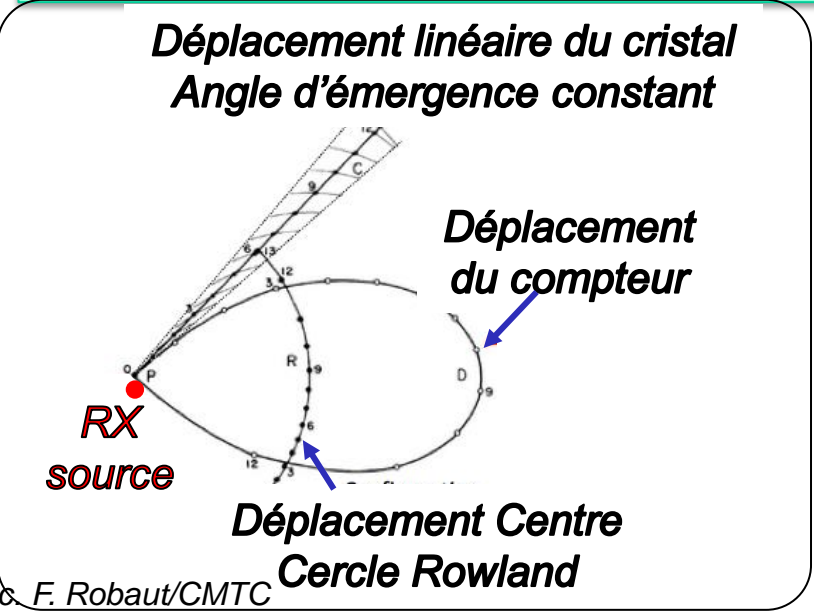
Doc. A. Crisci /CMTC

**Intensité du rayonnement  $\lambda$  (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

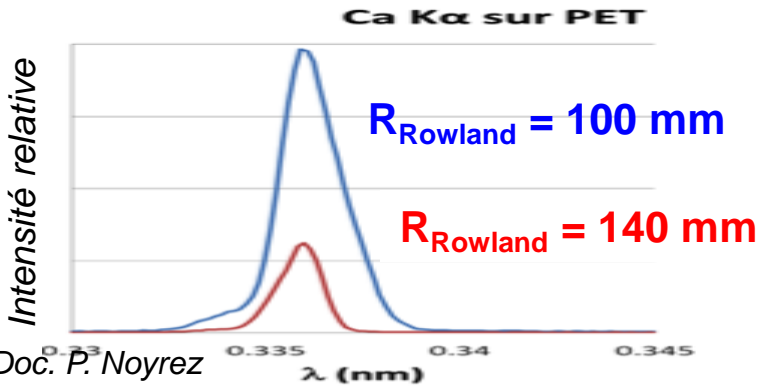
$R_{Rowland} = 160 \text{ mm}$  (Microsonde SX50)

→ Dist. Source-Cristal  $L = 70 \text{ mm}$  à  $270 \text{ mm}$

→ Faible angle solide de collection (qqes msr)

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

→ Angle solide plus faible encore



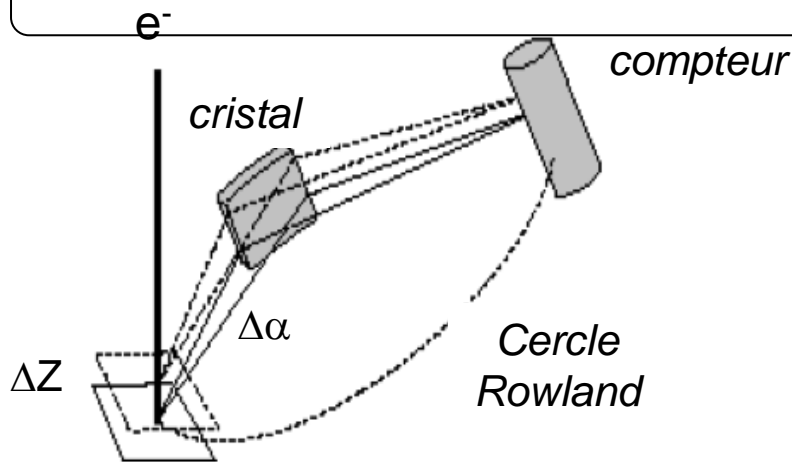
**Nécessité d'un signal X intense obtenu avec courant de sonde élevé Disponible dans la configuration « 300 nA / MERLIN »**

Evolution du signal X détecté avec Rayon Cercle de Rowland

# L'analyse WDS: Principe (rappel)

## Montage du spectromètre WDS conventionnel sur un MEB

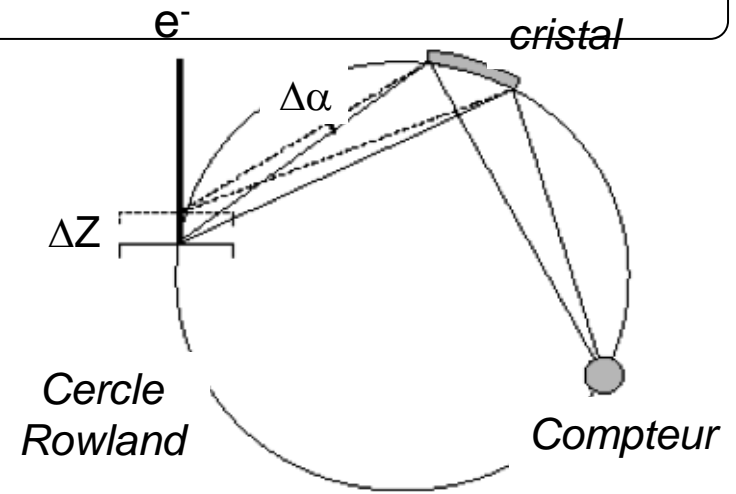
### Montage horizontal



Doc. F. Robaut/CMTC

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

### Montage vertical



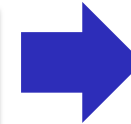
Doc. F. Robaut/CMTC

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

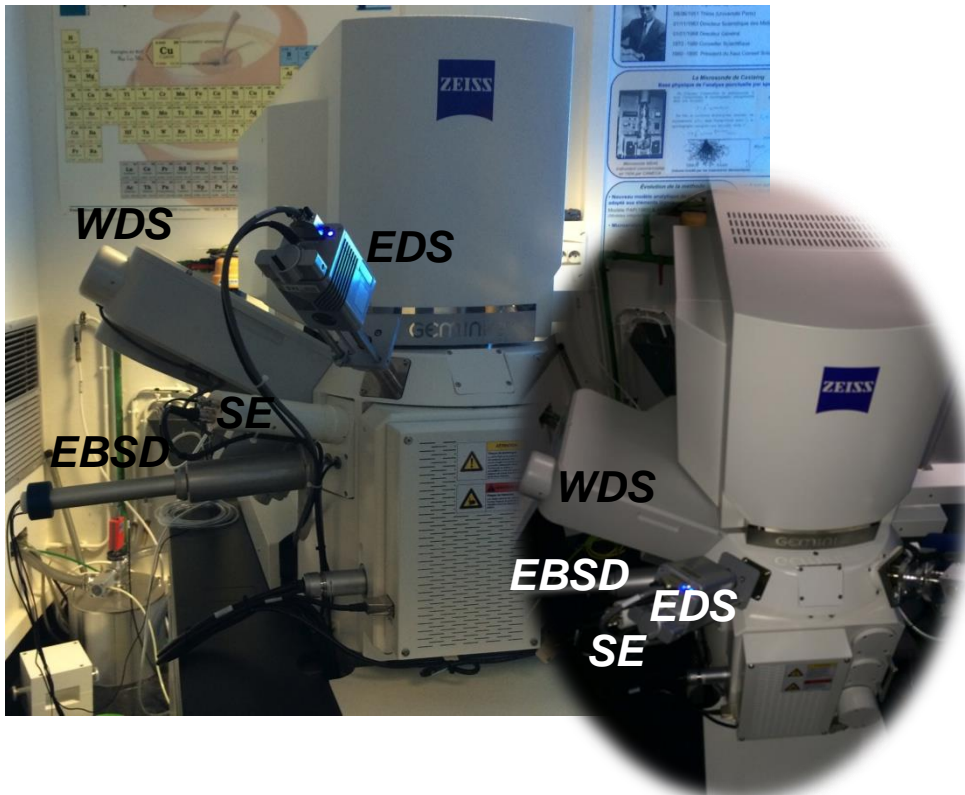
# L'analyse WDS: Principe (rappel)

## Montage du spectromètre WDS conventionnel sur MEB MERLIN

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  $35^\circ$   
Pour WDS et EDS

WD nominal de 14 mm pour EBSD

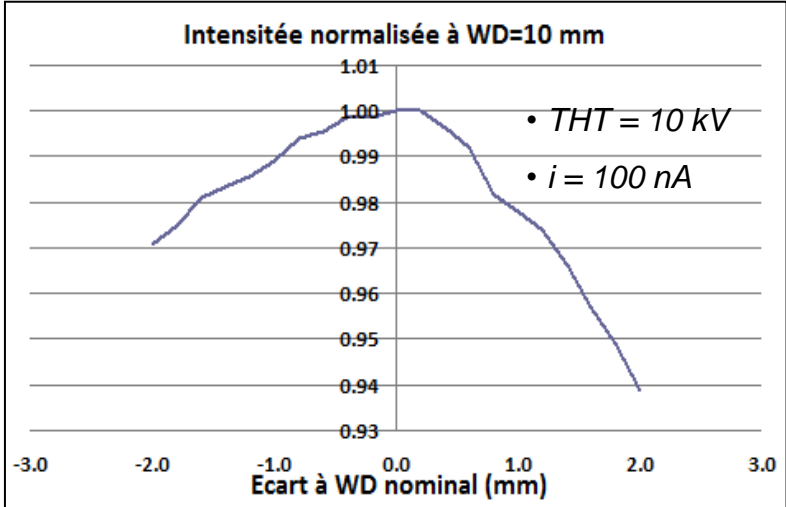
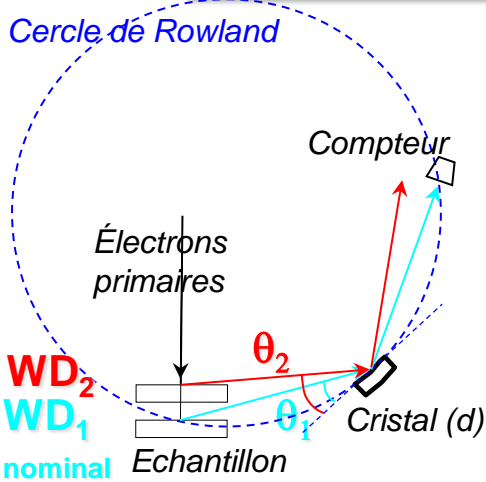
WDS, EDS, EBSD  
Opérationnels simultanément

# L'analyse WDS en MEB : Exigences instrumentales

## Reproductibilité Z "Platine »

### Sensibilité de la mesure WDS avec WD

Mesure de l'évolution de l'intensité Si Ka avec WD (témoin pur Si)



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 :

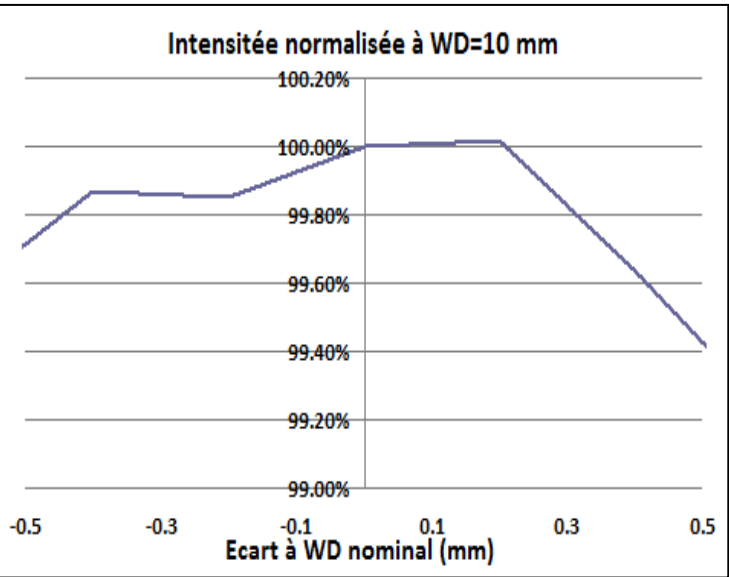
- la diffraction d'une longueur d'onde différente
- un faisceau diffracté dans une direction qui s'éloigne du compteur

# L'analyse WDS en MEB : Exigences instrumentales

## Reproductibilité Z "Platine »

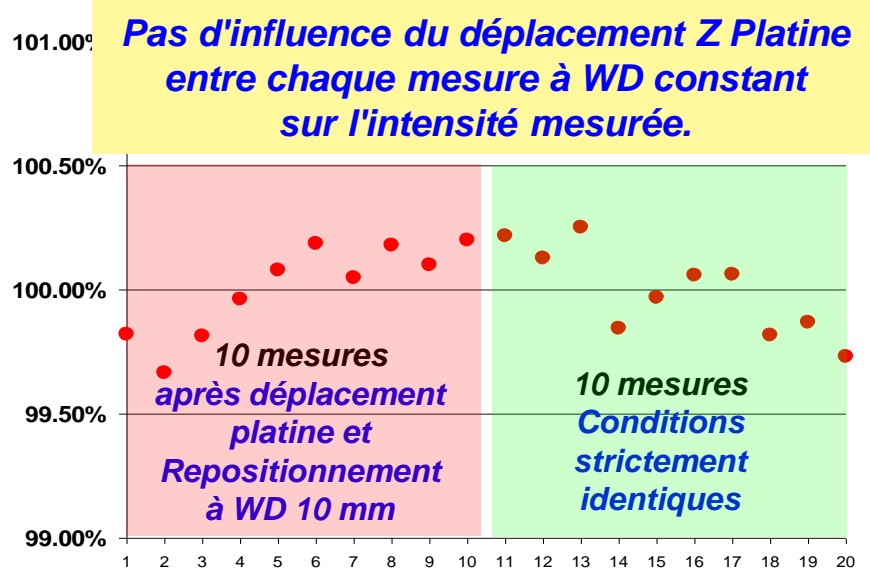
### Quelle précision du mouvement "Platine" en Z nécessaire ?

Evolution relative Intensité Si Ka  
Autour de WD nominal de 10 mm



**Nécessité d'une platine reproductible en position à mieux que 0.5 mm en Z**

Evolution relative Intensité Si Ka  
avec et sans déplacement platine



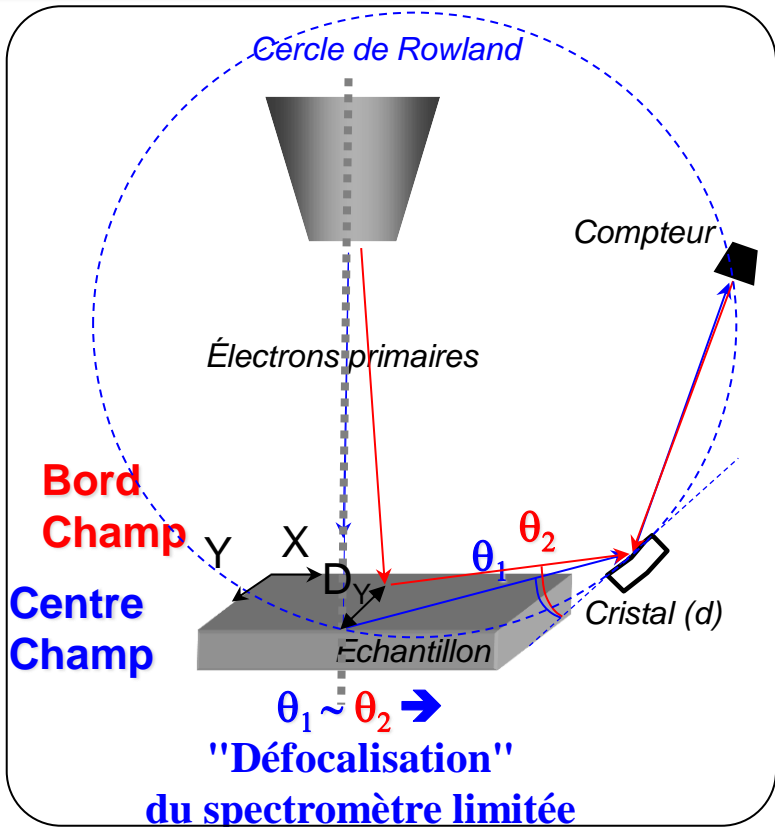
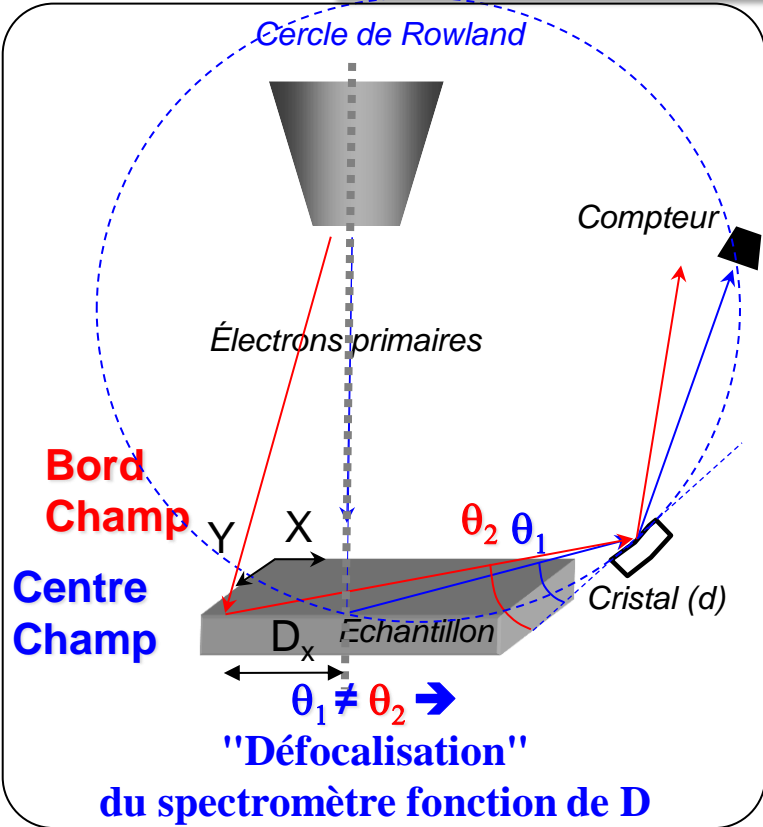
**Reproductibilité de positionnement de la platine en Z adaptée à l'analyse WDS**

# L'analyse WDS en MEB : 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

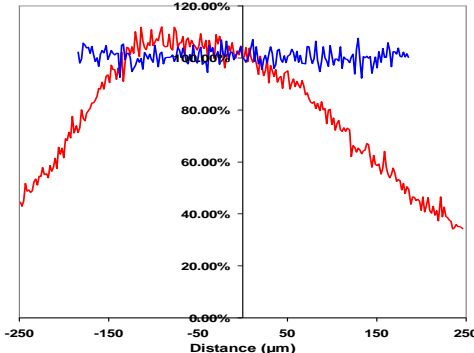
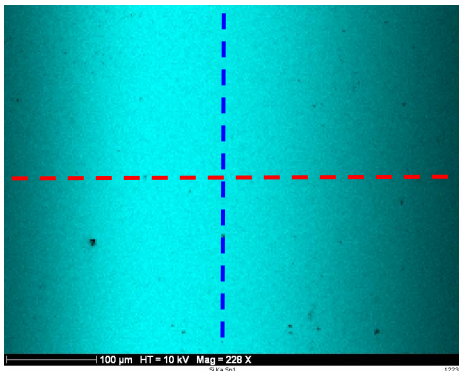


**Images de répartition chimique "Grand champ" par balayage "Platine" nécessaire**

# 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

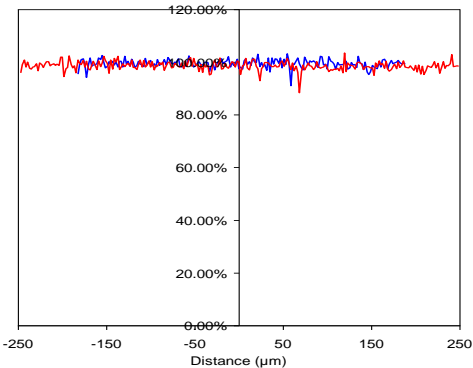
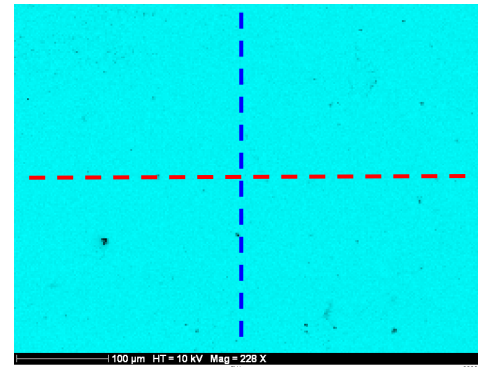
Variation d'intensité supérieure à 5 % relatif au-delà de 25 µm du centre du champ



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



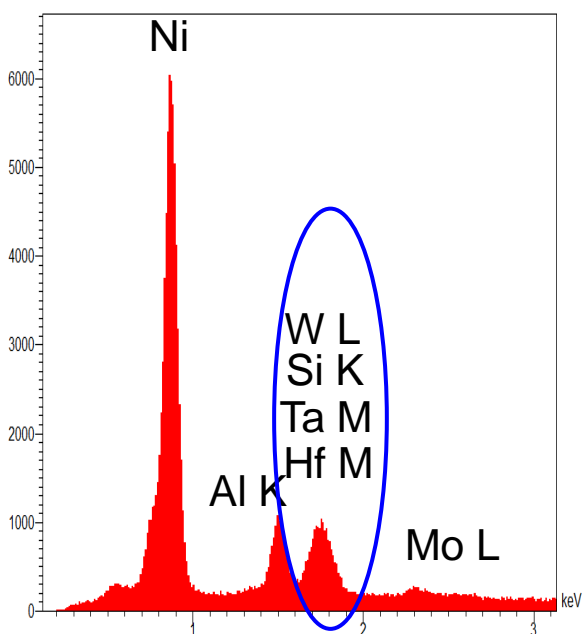
Nécessité d'une platine avec un positionnement précis au micron !



Spectrométrie EDS

# Apport Spectrométrie WDS / EDS : Résolution spectrale

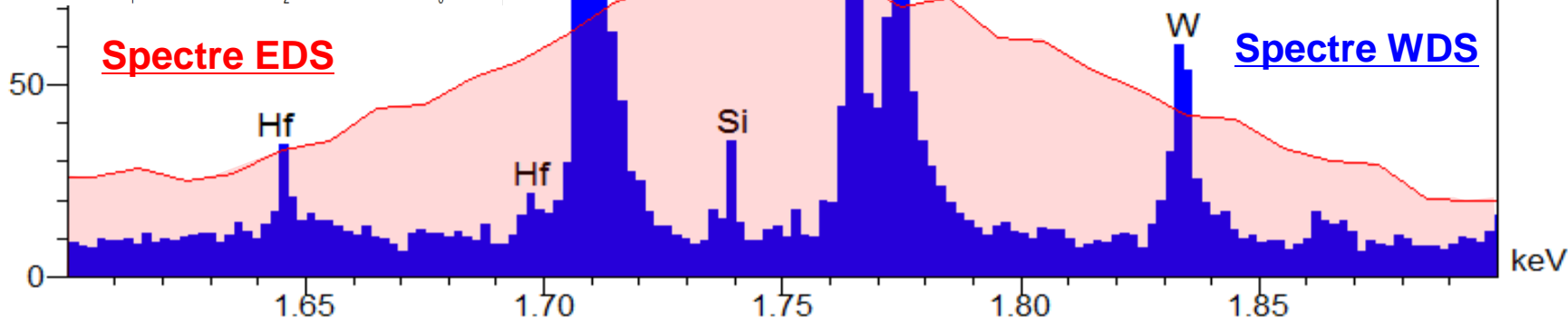
## Résolution Spectrale – Exemple d'interférences entre raies M



Discrimination des raies analytiques accrue grâce à une résolution spectrale WDS >> EDS (au moins 10 fois meilleure)

↓

Identification des éléments Hf, Ta, Si et W impossible par EDS, possible par WDS



Comparaison des spectres WDS et EDS

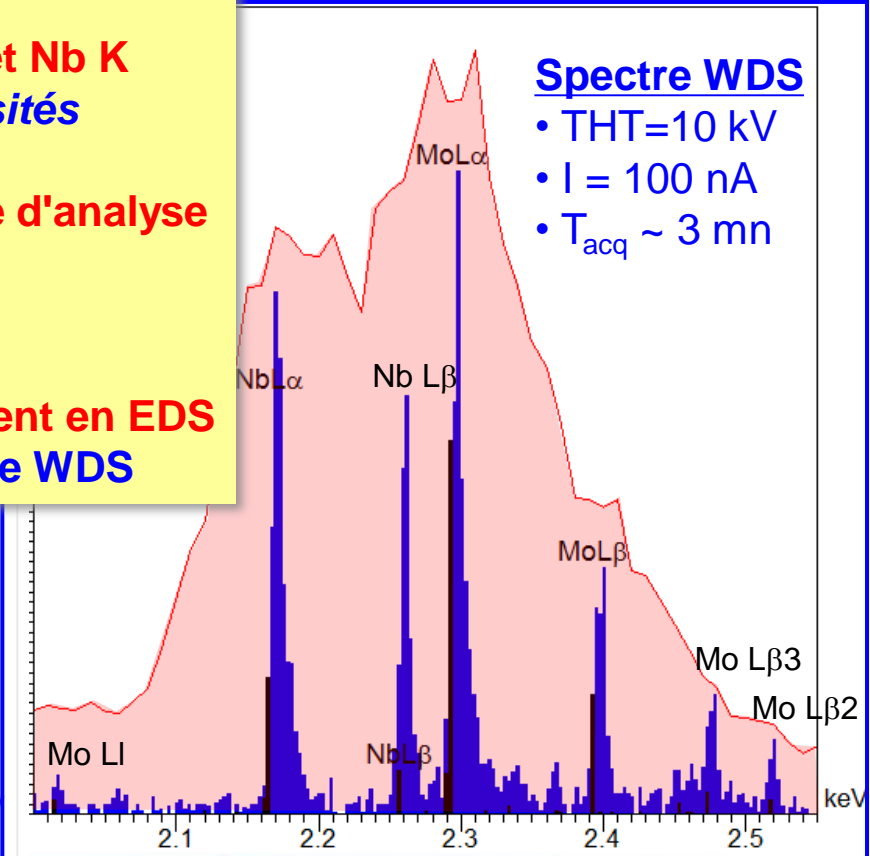
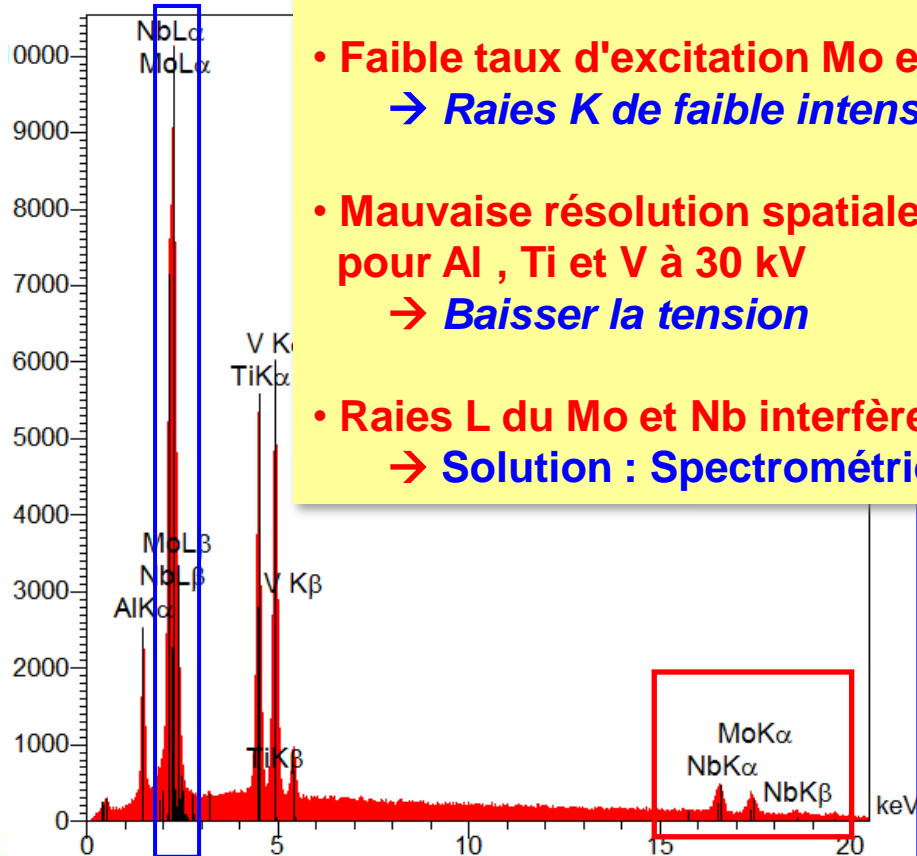
# Apport Spectrométrie WDS / EDS : Résolution spectrale

## 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

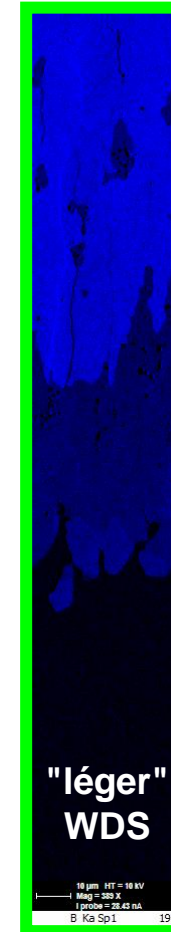
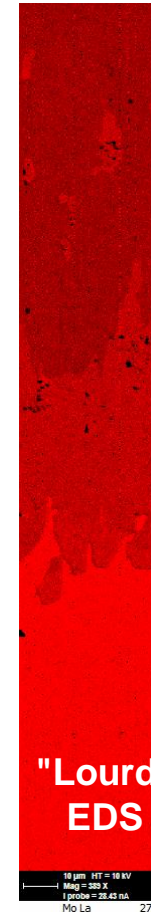
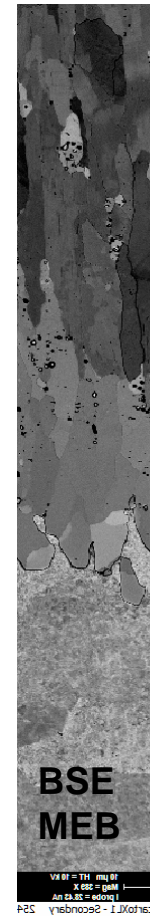
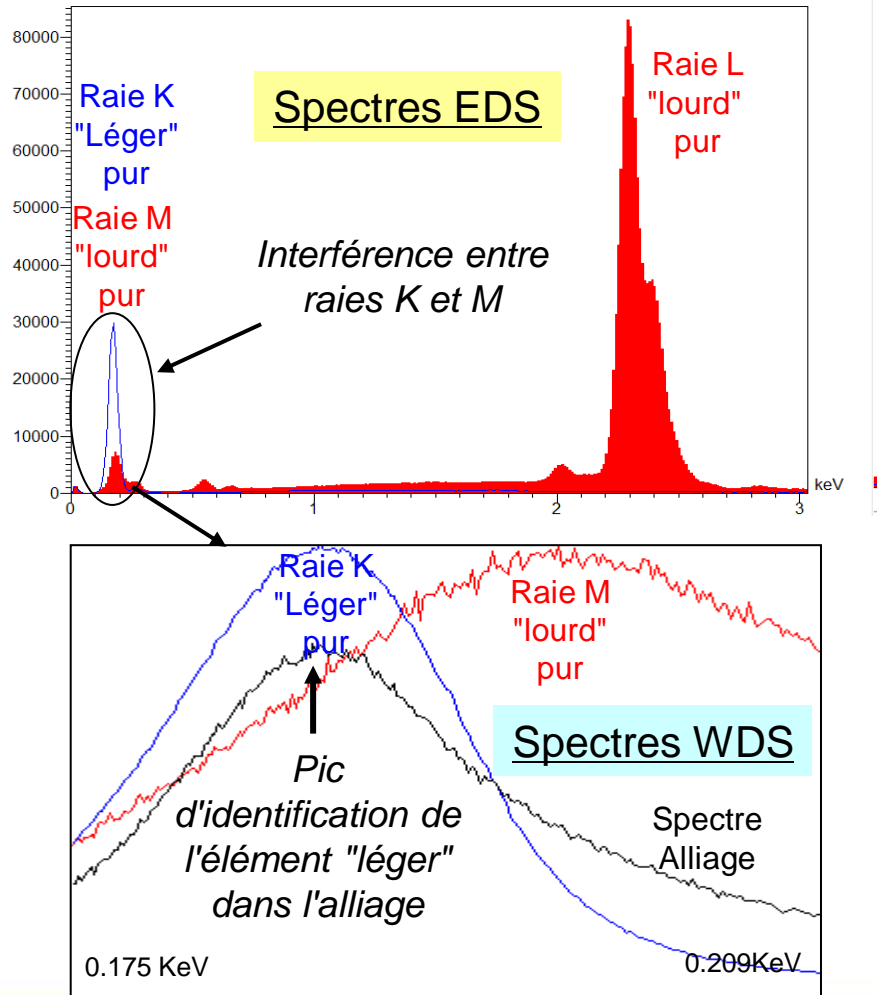
Alliage Nb, Mo Ti, V, Al



# Apport Spectrométrie WDS / EDS

## Résolution spectrale et détection des éléments légers

### Caractérisation revêtement constitué d'éléments "léger" et "lourd"



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

Discrimination des deux raies analytiques



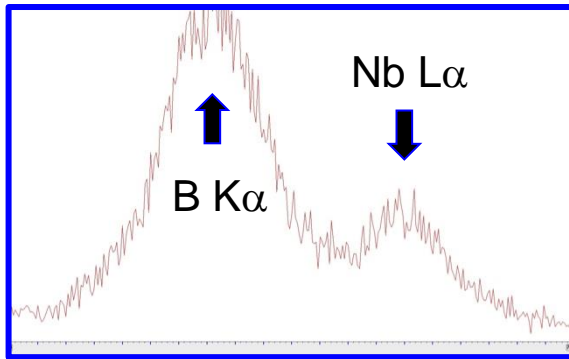
Deux cartes de répartition différentes

Images de répartition des éléments

# Apport Spectrométrie WDS / EDS

## Résolution spectrale et détection des éléments légers

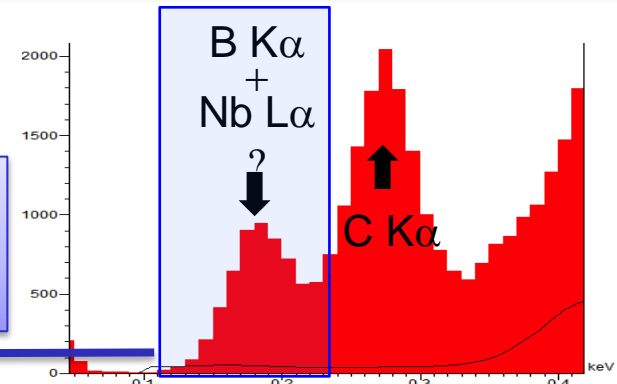
### Analyse revêtement par Cr + borosiliciuration d'un alliage Base NbSi



Spectre WDS précipité

THT : 10 kV  
 $i = 20 \text{ nA}$

Résolution en WDS  
interférence  
B- $k\alpha$  et Nb- $L\alpha$



Spectre EDS précipité

Capacité du MEB à fournir un courant élevé à 10 kV avec une résolution élevée nécessaire !

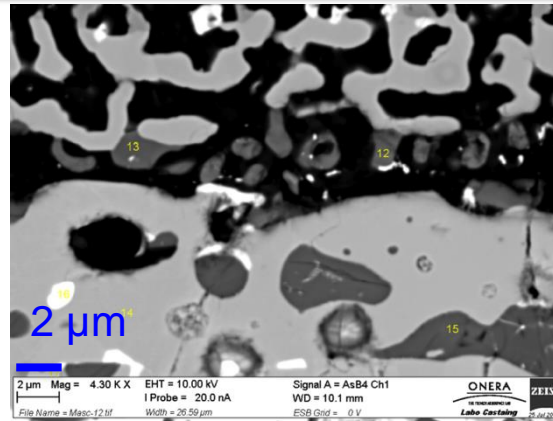
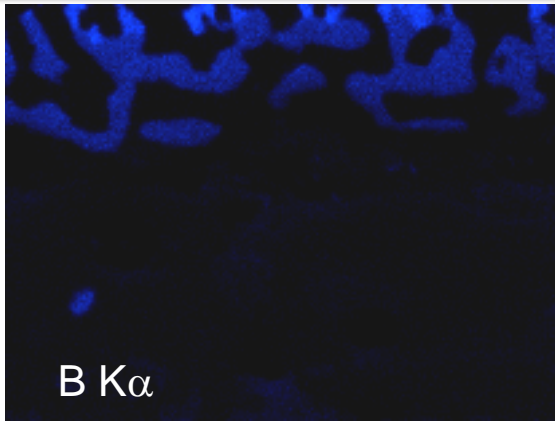
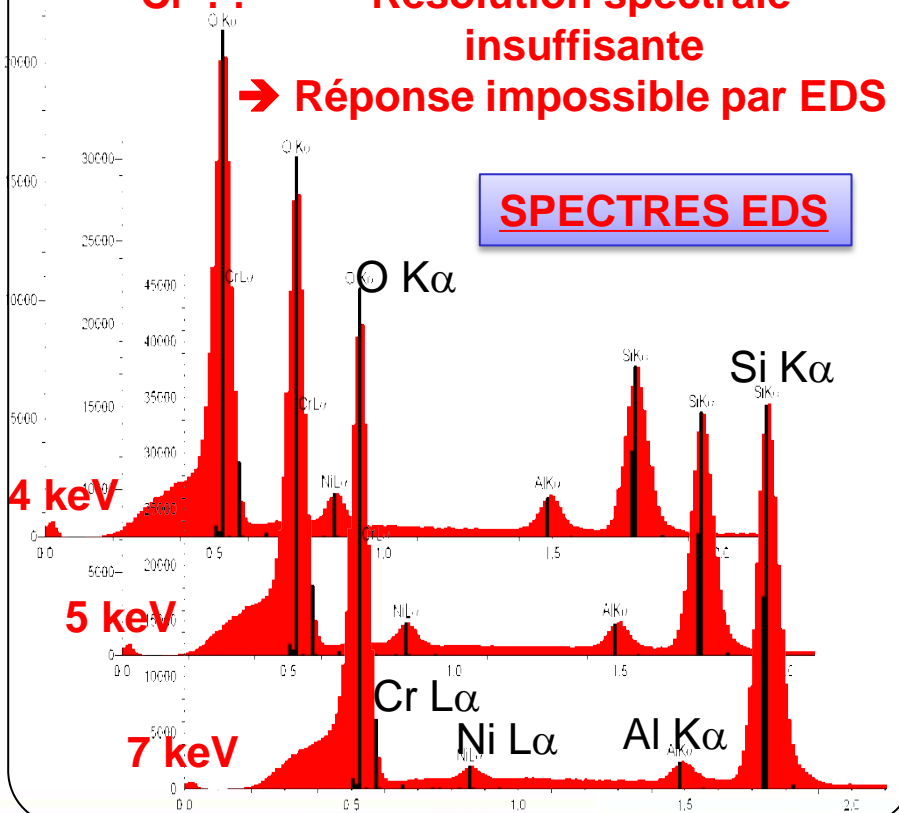


Image BSE et cartes associées de répartition des intensités B-Ka et Nb-La discriminées

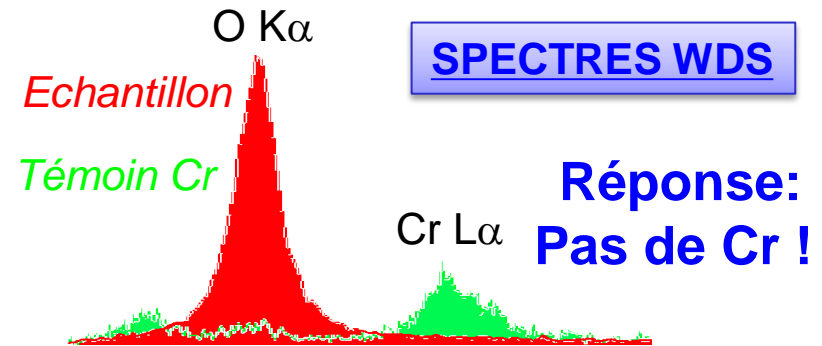
### Analyse d'un échantillon stratifié "Ni ?+ Cr ? + Al ? + O ? / SiO<sub>2</sub>"

#### Analyse EDS qualitative nature du dépôt

- Al et Ni présents , O ? (O substrat ?)
  - Cr ??
- Résolution spectrale insuffisante**  
→ Réponse impossible par EDS



#### Analyse WDS qualitative de la couche (Spectre WDS à 4 keV)



- Analyse à tension variable  
EDS et WDS couplées**
- O par WDS
  - Al, Si et Ni par EDS

# Apport Spectrométrie WDS / EDS

## Résolution spectrale et détection des éléments légers

**Protocole opératoire (identique à chaque THT)**

### Déclaration des éléments WDS et EDS

#	Elt	W %	Cur.	AccVol	Setup	Standard
1	O		20.00nA	7.00kV	0-wds-7kV	
2	Al		20.00nA	7.00kV	Al-7kV	
3	Si		20.00nA	7.00kV	Si-7kV	
4	Ni		20.00nA	7.00kV	Ni-7kV	

Element:   
 Weight %:   
 Standard:   
 Known  Stoic  
 WDS  EDS

### Déclaration Paramètres WDS

0 Ka

FPC  SPC

Slit: 0 Size: 2.00 L60

All Std  0-wds-7kV

Repeats: 1 Statistics:

Background: linear 2 pts Shift1: 2.0000 Shift2: -3.0000

Integral  Search  
 Position: 23.73840  
 Time (s):  10  
 Counts:  10000

PHA bias: 1750 gain: 70 dt: 0 blin: 500 wind: 10e3 mode: Int coef: 0  
 Time (s):  5 Counts:  5000

### Déclaration Paramètres EDS

Window Type: Moxtek AP1.3 Xray Line: Al Idem Si-Kα K Ni-Lα

Thickness (um): 0.30 Carbon coating (nm): 0

Channels: Number of channels: 1024 Ev / Ch: 10

Acquisition: Time(s): 35.00 How: Acquire EDS with WDS

## Résultats

THT	Intensités mesurées					Intensités relatives (≠K Ratio)				
	Pk(O)	Bg(O)	Pk(Al)	Pk(Si)	Pk(Ni)	Ix/Istd(O)	Ix/Istd(Al)	Ix/Istd(Si)	Ix/Istd(Ni)	
4kV	1580.4	34.68	322.133	1632.559	238.4677	1.0001	0.0517	0.3673	0.0414	
5kV	2180.8	43.24	348.3715	3399.4092	231.0215	1.0043	0.031	0.3901	0.0293	
7kV	3196.3999	55.16	375.9636	8147.8115	194.6479	1.0588	0.0156	0.4119	0.0167	

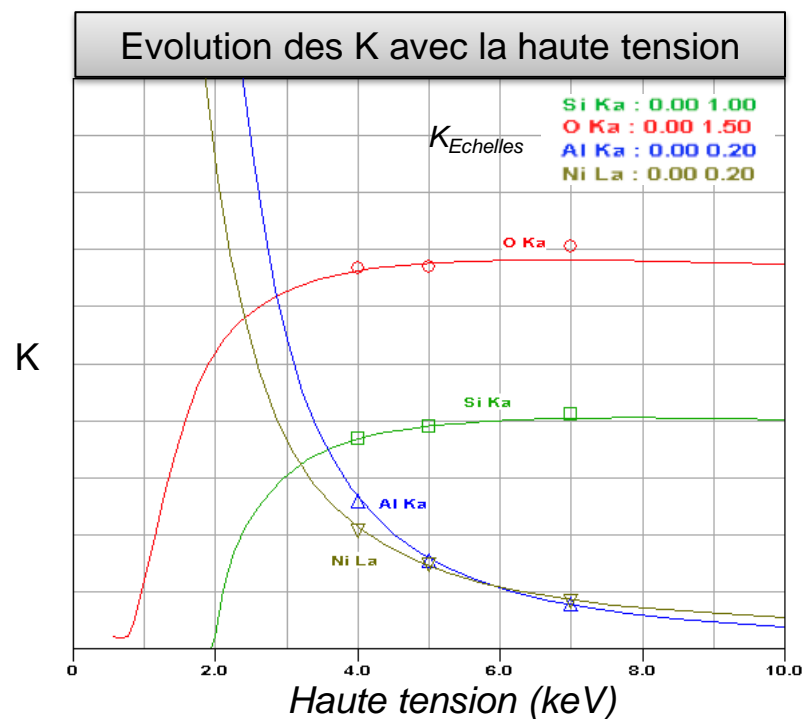
### Exploitation des Résultats par STRATAGEM

Détermination d'un dépôt de 9 nm ( $d=4.75$ )  
Composé de Ni et Al avec une possible pollution en oxygène

Résultat de l'itération (*Stratagem*)

Sample Description

Layer	Element	Weight	# atoms	Mass Thick. ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )	Thickness (nm)	Density
1	Ni	u 0.5271	0.3353	u 4.12	8.67	4.75
	O	u 0.0107	0.0250			
	Al	u 0.4622	0.6397			
Substrate	O	k 0.5326	2.0000			
	Si	k 0.4674	1.0000			



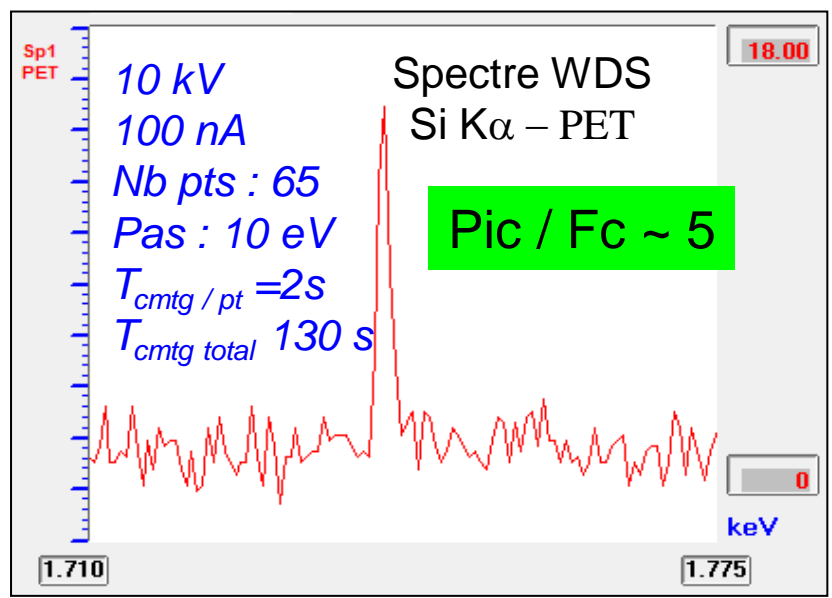
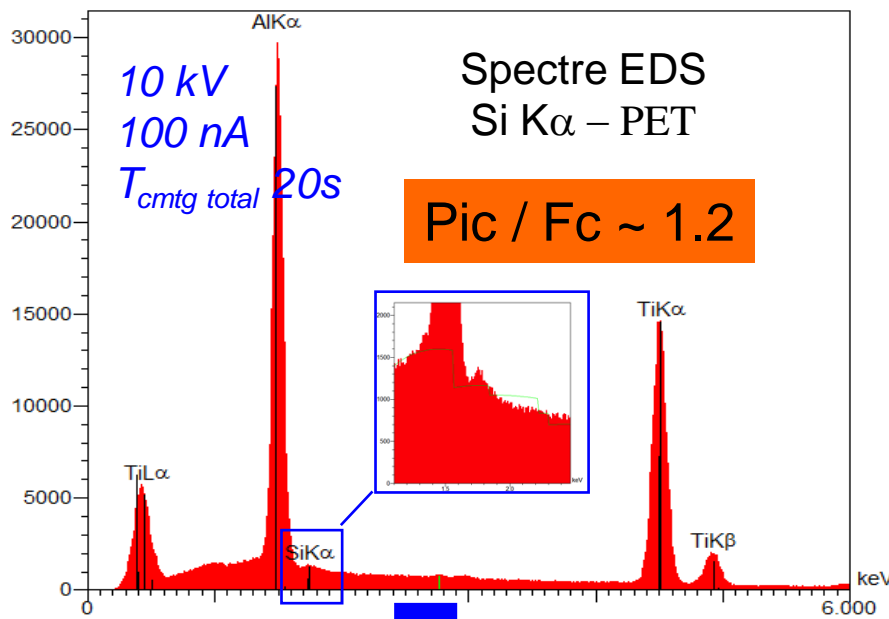
Faible écart entre valeurs expérimentales et calculées des K pour l'hypothèse d'épaisseur et de composition du dépôt optimales.



Résultat valide

# 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

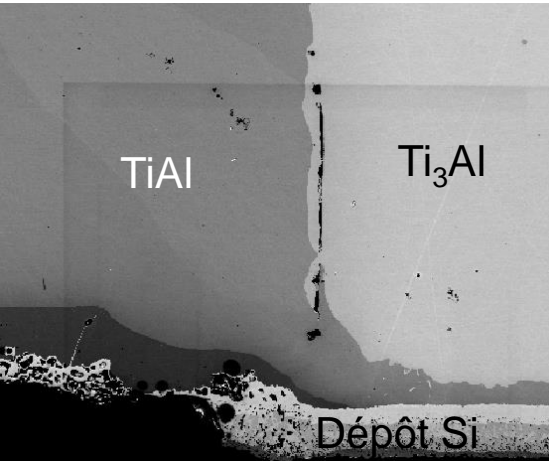
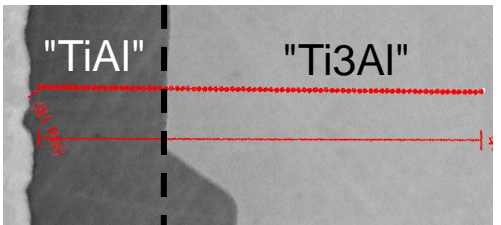
Concentration Si Ka précise:

- 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

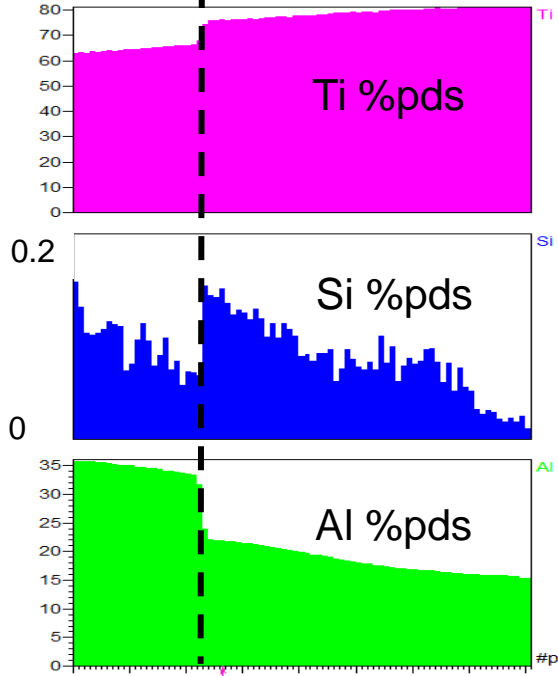
# Apport Spectrométrie WDS / EDS : Limite de détection

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

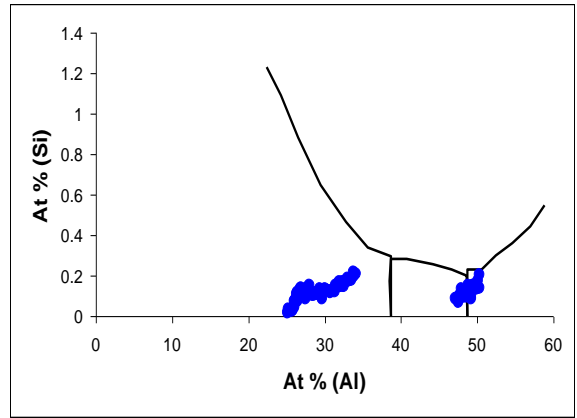


Caractérisation expérimentale domaines d'existence des phases

➔ Conception d'alliage



Diffusion à 1000 °C 70 j



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

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

# Couplage EDS et WDS pour cartographies quantitatives

## Problématique matériau: Corréler Taille Microstructure et Chimie d'un superalliage Base Ni, Al, Ti, Cr, Co, Mo, Hf, Ta, W

### Deux échelles de caractérisation:

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

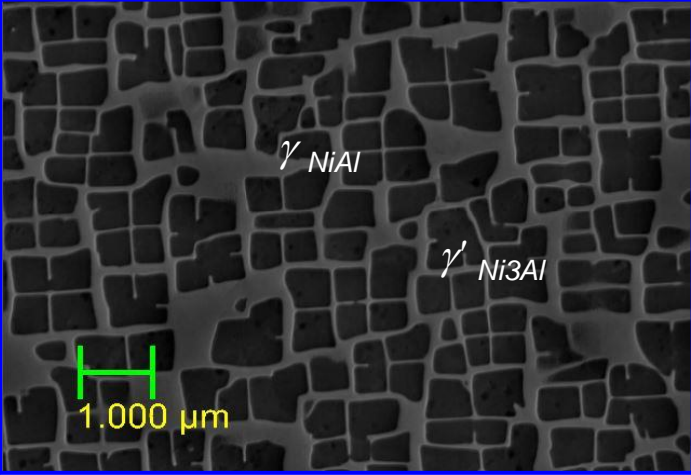
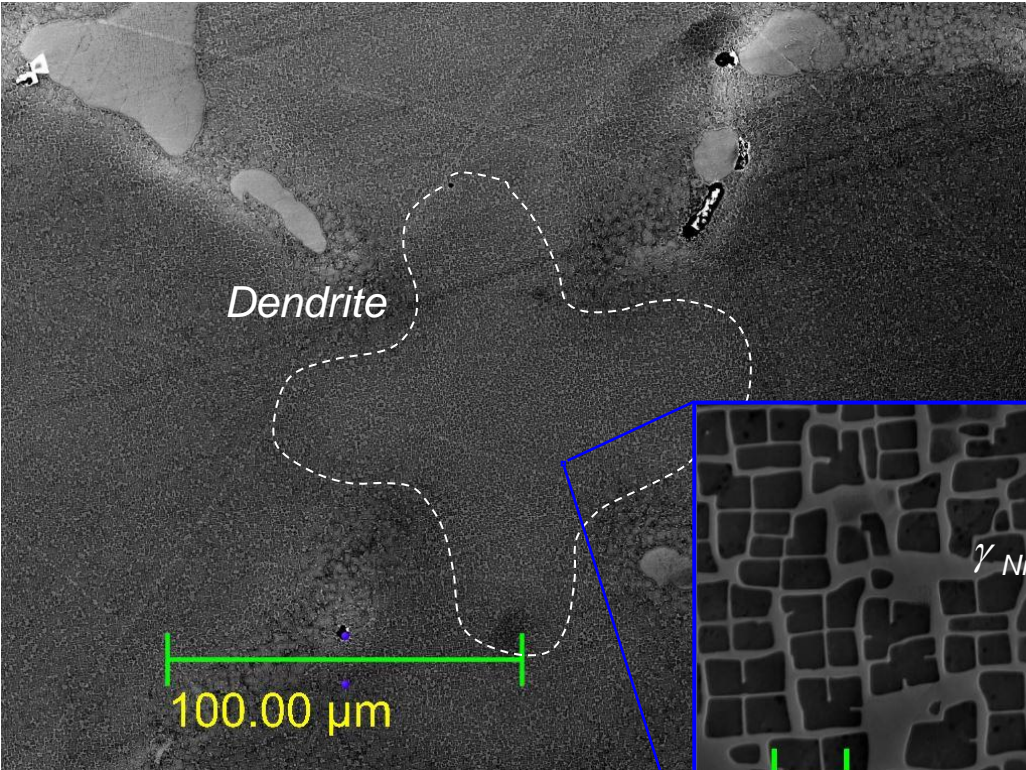
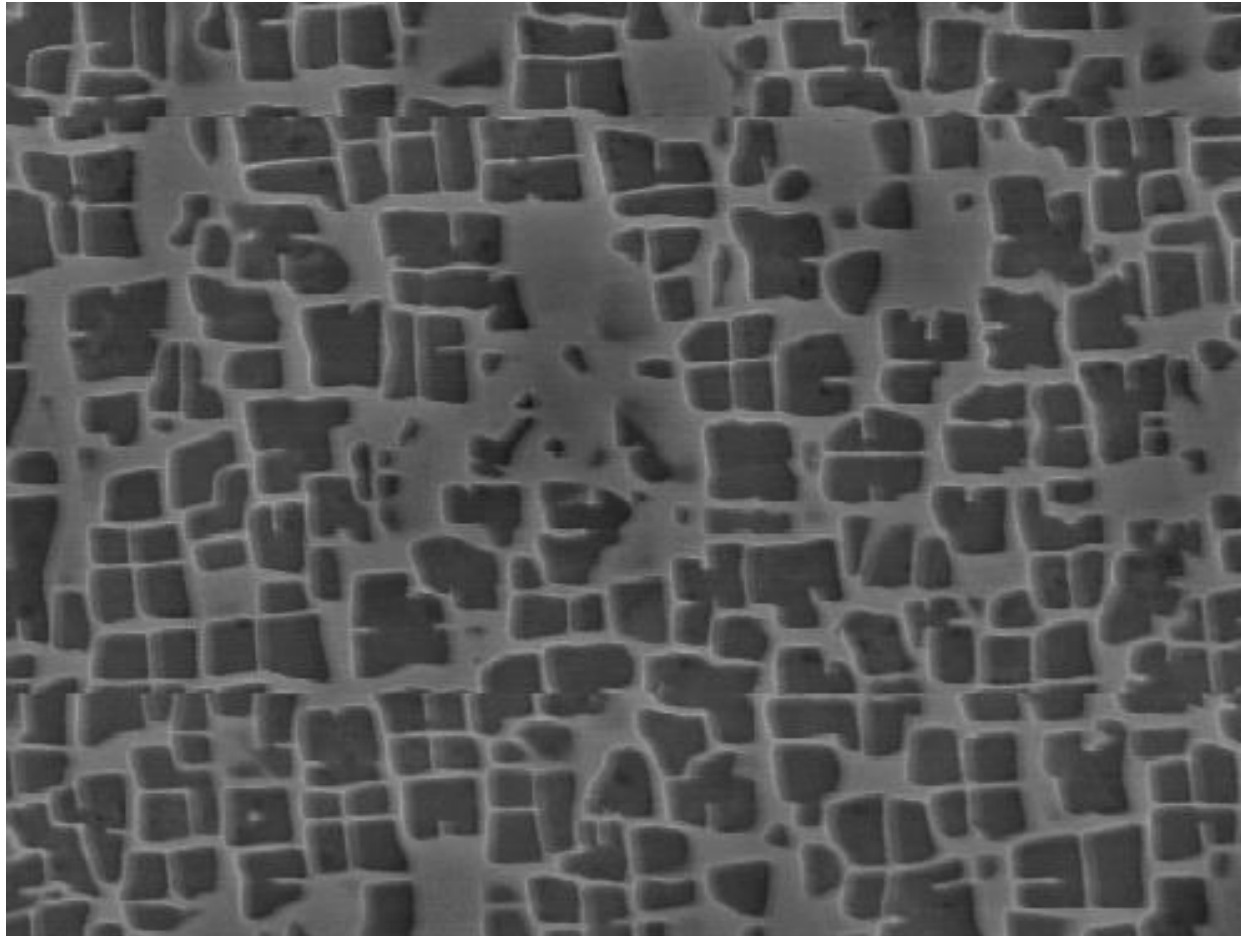


Image BSE

Image SE

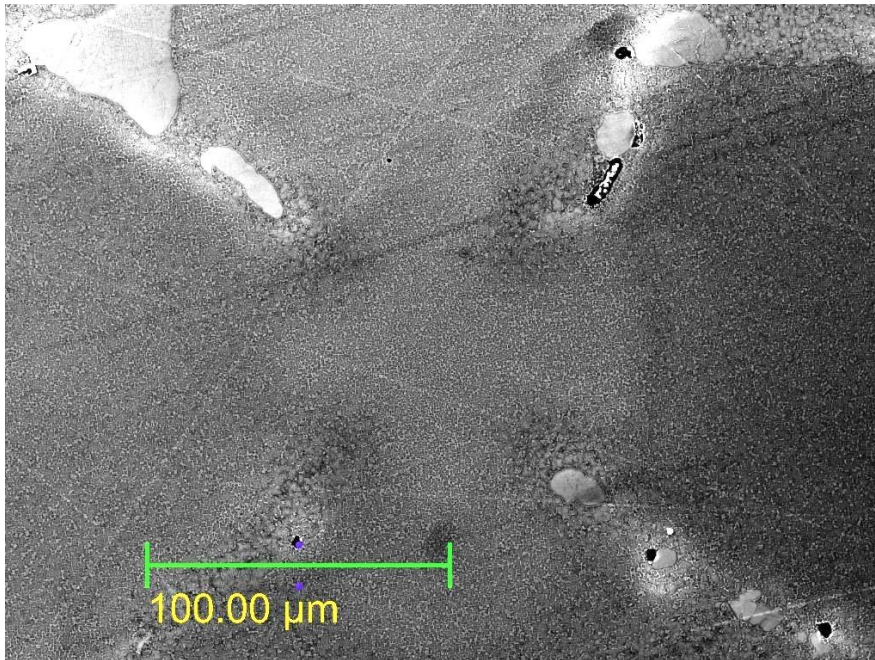
# Couplage EDS et WDS pour cartographies quantitatives

**Mise à profit de la capacité du MEB  
à acquérir une image en haute résolution numérique**

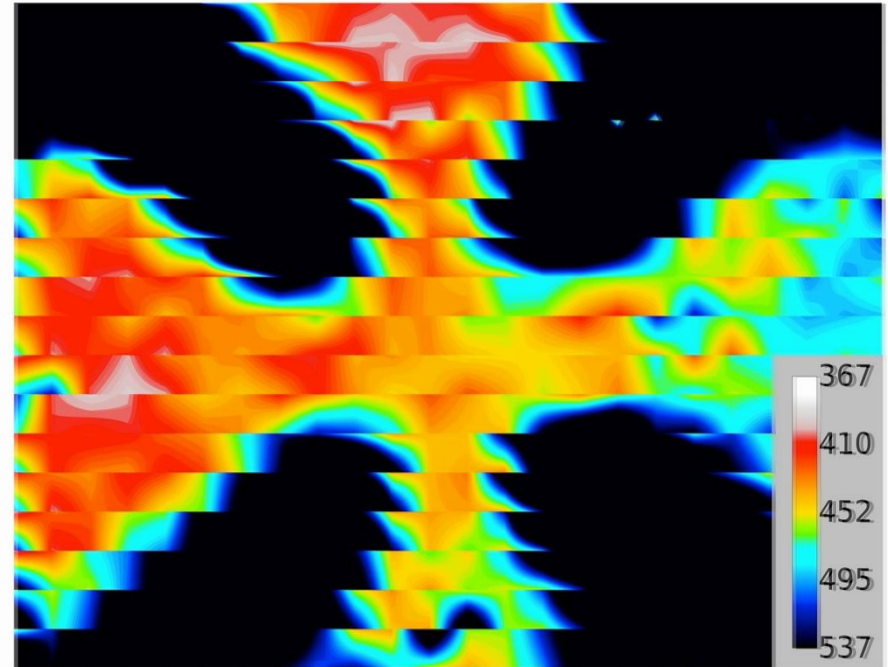


# Couplage EDS et WDS pour cartographies quantitatives

Calcul par analyse d'images par analyse d'images  
de la taille moyenne de précipités de la microstructure  $\gamma/\gamma'$



*Image haute résolution numérique*

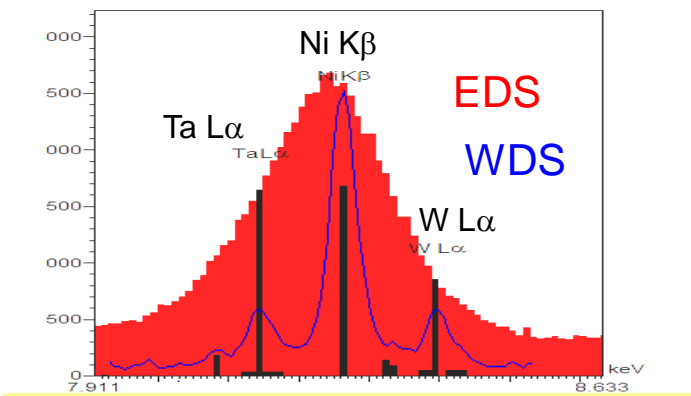
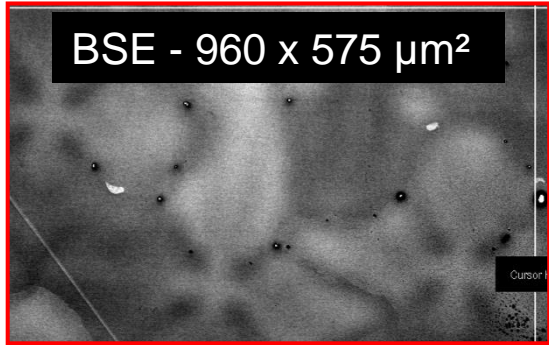


*Taille moyenne locale de précipités (nm)*

**Corrélation entre chimie et microstructure ???**

# Couplage EDS et WDS pour cartographies quantitatives

## 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

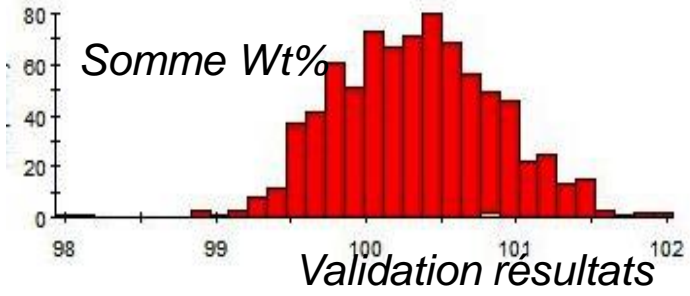
SDD: 30 mm²; 60 Kcps; Tcompt. : 10s

WDS: W La – Ta La – LIF

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

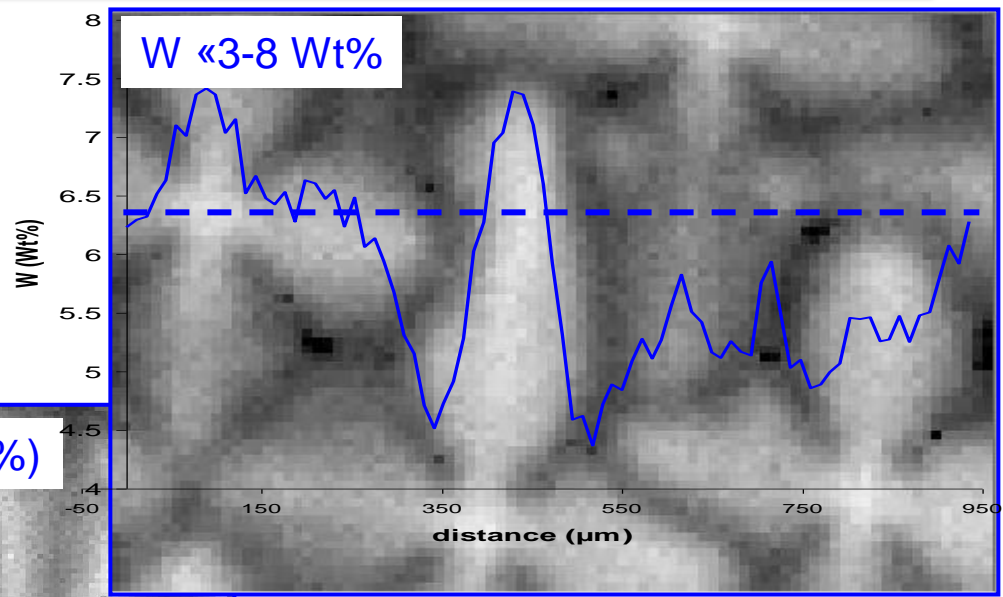
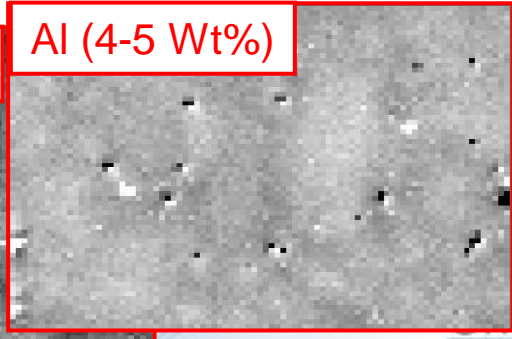
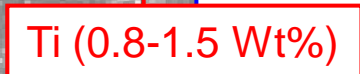
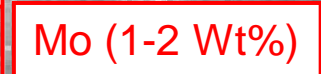
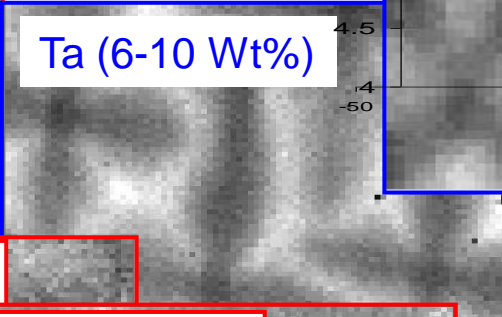
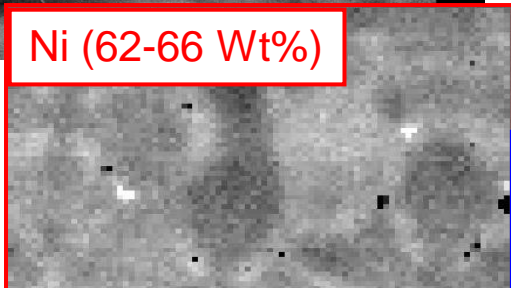
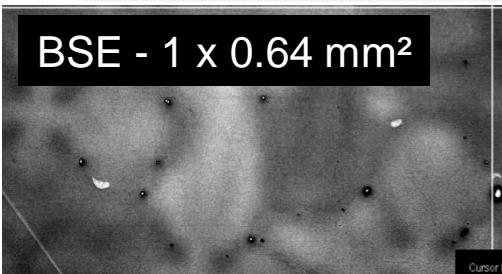
Temps/pt : 35 s

Temps total: 58 h

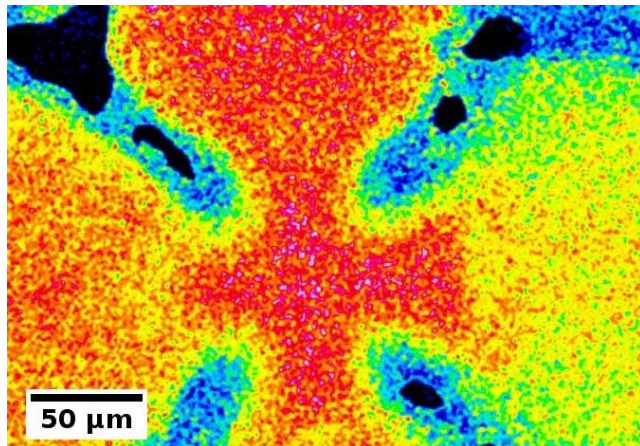


# Couplage EDS et WDS pour cartographies quantitatives

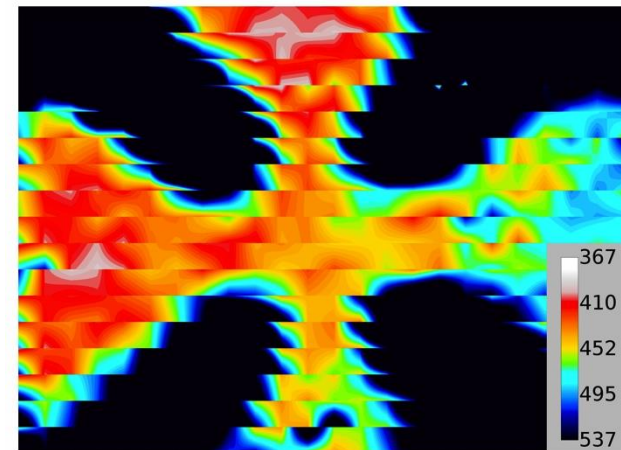
Cartographies Quantitatives "grand champ" alliage base Ni par **EDS** et **WDS** avec témoins en mode "Platine"



## Exemple de Corrélation quantifiée entre chimie et microstructure



*Concentration en W*



*Taille moyenne locale de précipités (nm)*

*Intérêt pour valider des modèles de précipitation  
qui puissent intégrer la dépendance à la composition chimique*

## Répartition des éléments entre WDS et EDS

### WDS pour éléments :

- dont la raie analytique interfère avec une autre
- en faible teneur ou traces
- légers (B, C, O, etc...)

### EDS pour éléments :

- Tous les autres

### Plusieurs éléments possibles en WDS avec 1 seul spectromètre :

*(Multiplication du temps d'analyse par nombre d'éléments en WDS)*

- Raies analytiques sur un même cristal monochromateur
  - pas de problèmes particuliers
- **Raies analytiques sur des cristaux différents**
  - **rotation de la tourelle support des cristaux nécessaire.**
    - Recherche de pic après chaque rotation ?
      - Augmentation du temps d'analyse !!!
      - Risque de mauvaise identification du pic en cas d'élément en faible teneur !!!
    - Pas de recherche de pic
      - Gain de temps
      - Stabilité mécanique et logiciel de pilotage à tester (ça marche !)

## Choix des conditions d'excitation (THT, Courant)

### Energie des électrons primaires – THT

Choix strictement identiques à celui d'une analyse uniquement par EDS.

### Courant du faisceau d'électrons primaires

Choix guidé par plusieurs critères :

1. Taux de comptage suffisant des intensités mesurée par WDS  
→ nécessité d'un courant plutôt élevé (>10 nA)
2. Limitation du % Temps mort de la chaîne de mesure EDS à 20%  
→ possibilité de diminuer l'angle solide de collecte du détecteur EDS en le reculant, pour conserver un courant élevé (fonction de la surface active du détecteur EDS)  
→ limitation du courant éventuellement nécessaire
3. Absence d'endommagement de l'échantillon

## Considérations analytiques

La résolution ultime du MEB est importante pour la microanalyse WDS/EDS , 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 très 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 d'un seul élément (1 seul spectromètre)
  - Nécessité de témoins pour analyse quantitative

**Coupler l'ensemble des informations analytiques EDS, WDS avec la caractérisation morphologique performante d'un MEB FEG est un plus indéniable.**

**Merci de votre attention**

**Remerciements**

*Nicolas Horezan (ONERA)  
Catherine Rio (ONERA)*