

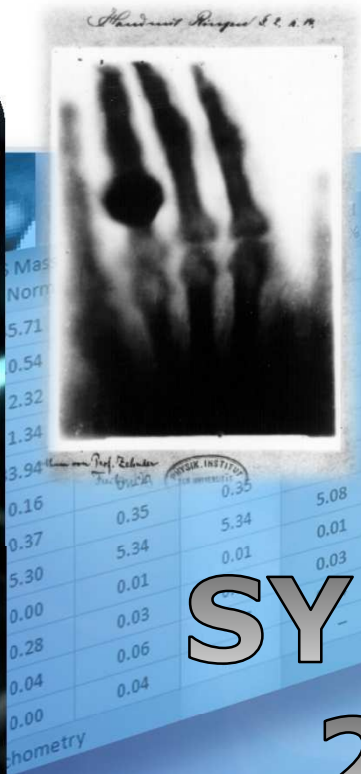
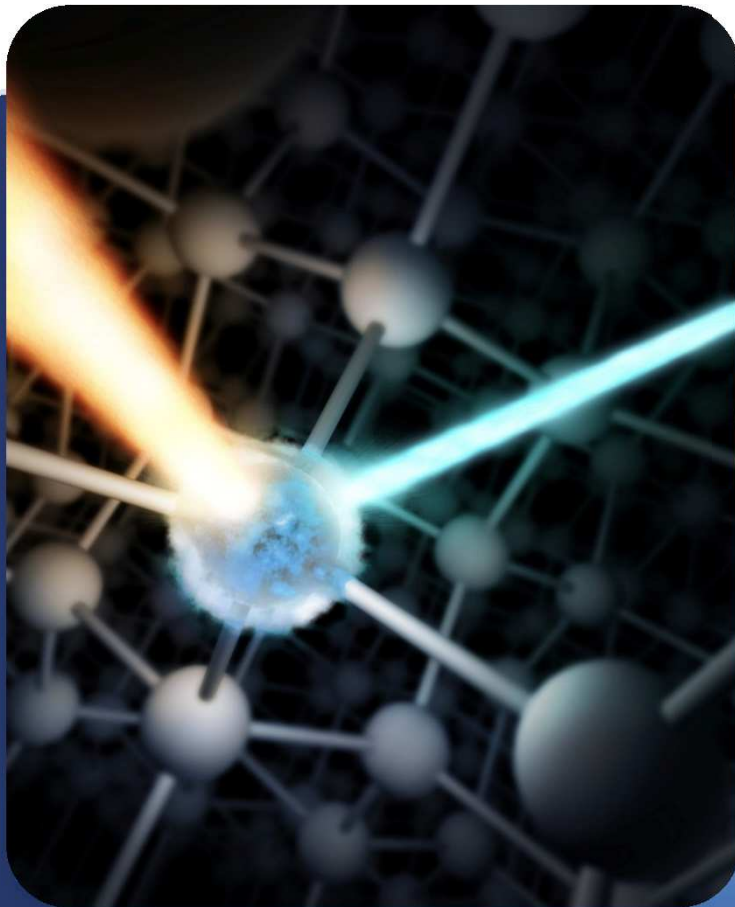
Micro-Fluorescence X pour le MEB



Philippe LASSON Synergie4 France

Stephan Boehm, Bruker Nano GmbH, Berlin, Germany

SYNERGIE⁴



Micro-XRF
on SEM

SYNERGIE⁴ 25 ans (1994-2019)

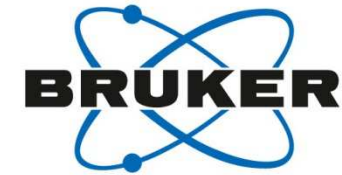
Synergie4 distribue les systèmes de Bruker Nano qui propose 4 techniques autour du MEB



SYNERGIE⁴

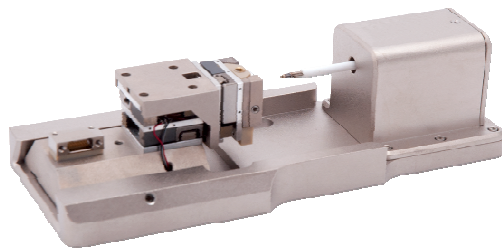


Synergie4 distribue aussi HYSITRON
PicoIndenter[®]



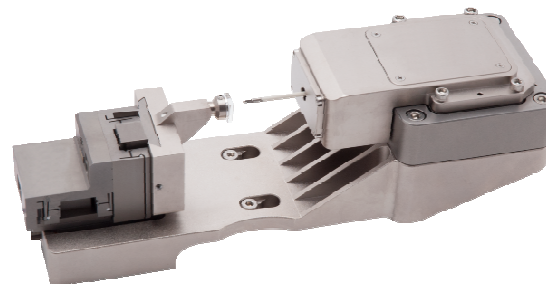
SYNERGIE⁴

Quantitative **In-Situ** Nanomechanics Inside Your SEM or TEM



PI 85L SEM PicoIndenter

Versatile In-Situ Mechanical
Testing Platform



PI 88 SEM PicoIndenter

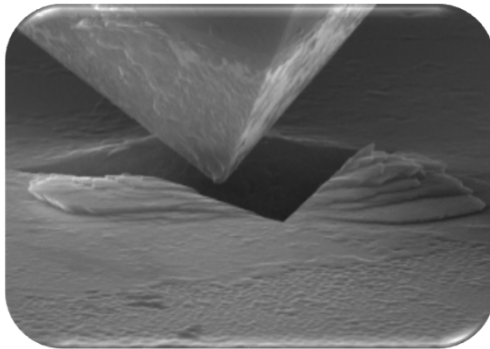
The Ideal Choice for SEM
and FIB/SEM



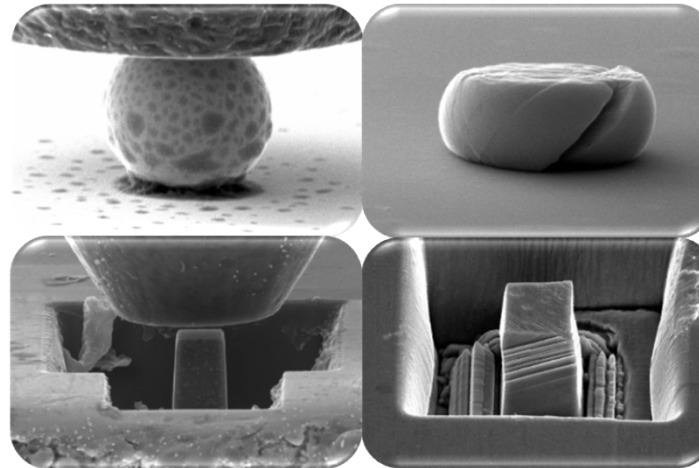
PI 95 TEM PicoIndenter

Quantitative Nanomechanical
Testing Inside Your TEM

Nanoindentation



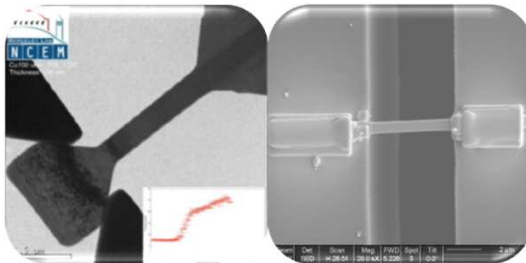
Compression



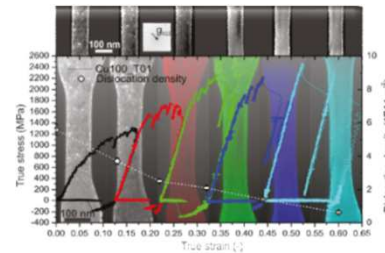
Bend



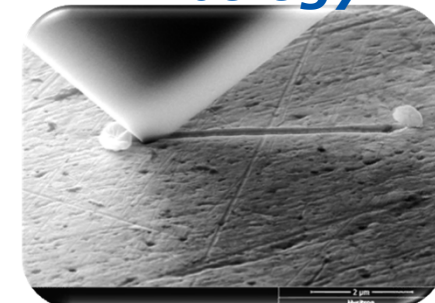
Tension



Fatigue



Tribology

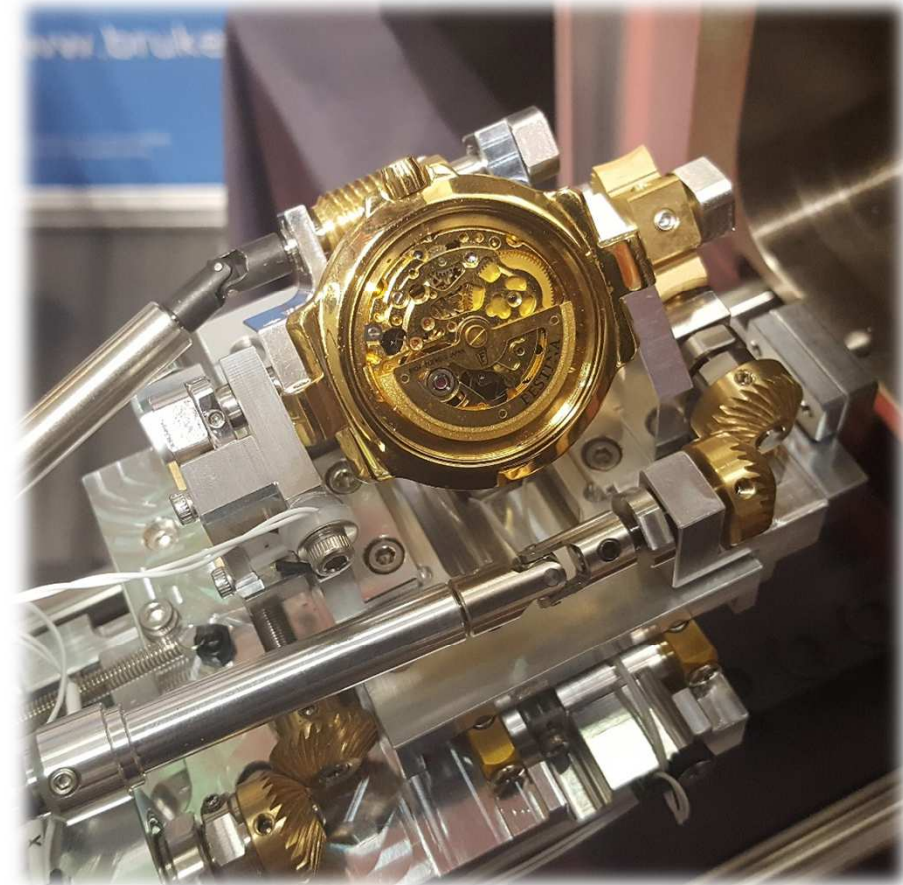


MEB compacts SH-4000M & SH-5500P de HIROX

Résolution de 15/5 nm, 5 axes motorisés
un vrai SEM « de table » de 1 à 30kV, X 60K/150K



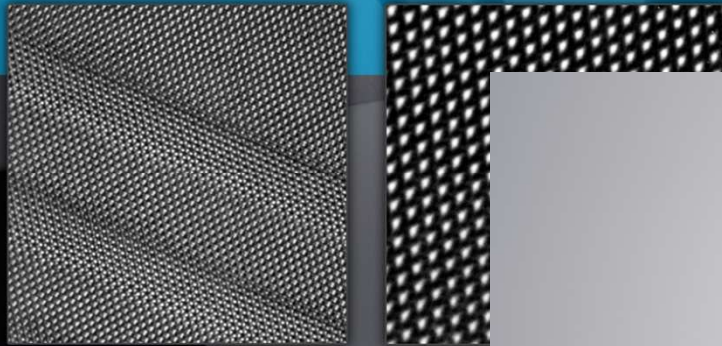
**SE-BSE – LowVac/High Vac
et EDS Bruker nano**



SYNERGIE 4

Technoorg Linda

Systèmes de préparation pour MET et SEM
Polissage par faisceau ionique

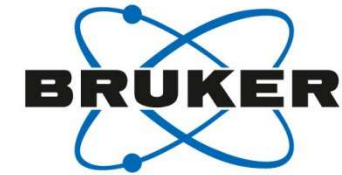


SYNERGIE⁴

- UNI & Gentle Mill: amincissement des lames minces (pour MET)
- SC-2100: Polissage et coupes pour la préparation d'échantillons pour EBSD et observation

Denton Vacuum

Dépôt de couches minces et métallisation pour la microscopie électronique.



Vide primaire



Vide turbo-moléculaire

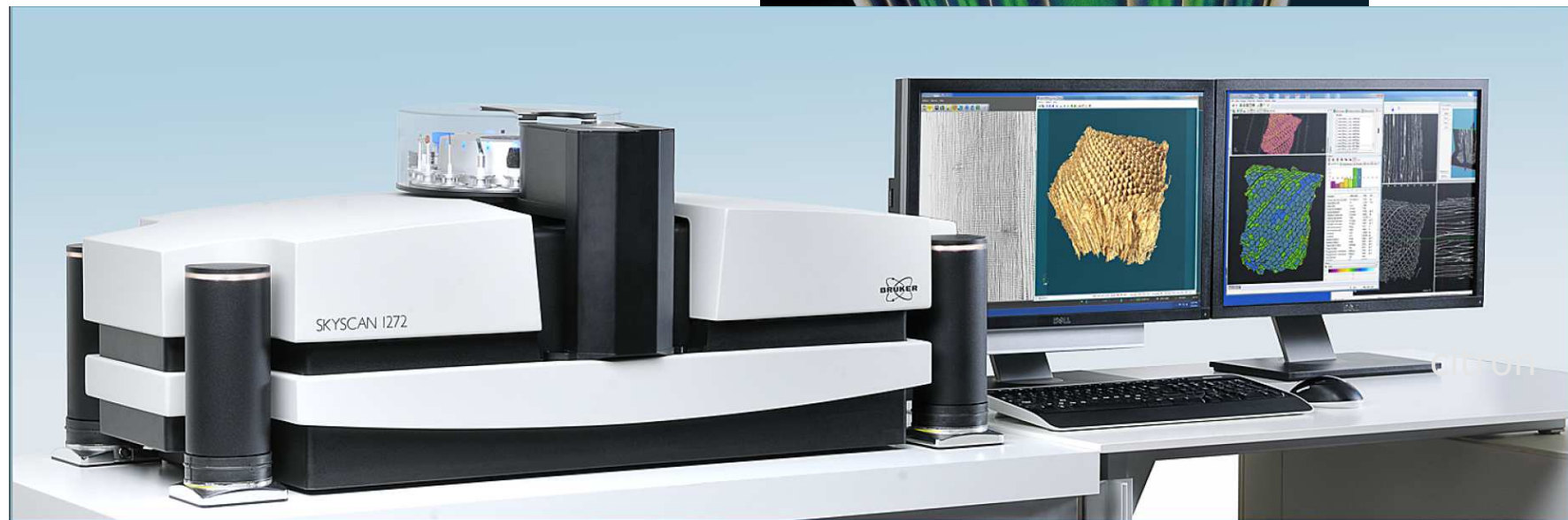
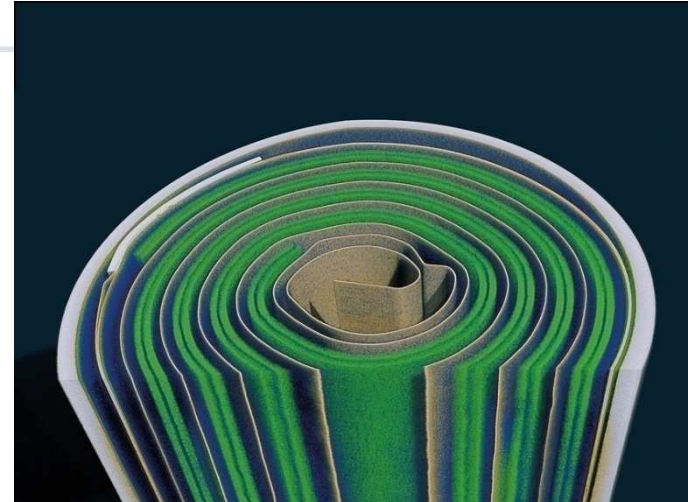
- DENTON Vacuum
- Evaporateurs carbone, dépôts par plasma (sputtering) HV et UHV et métalliseurs Au,Pt... pour la microscopie électronique.

Microscopie 3D par rayons X Bruker μ CT Modèle 1272

SYNERGIE⁴



- μ CT de table
- 100kV 16 MpiX - cooled CCD
- Voxel 350 nm
- Zoom par déplacement de l'échantillon
- Suite de logiciels 3D complète



SYNERGIE⁴

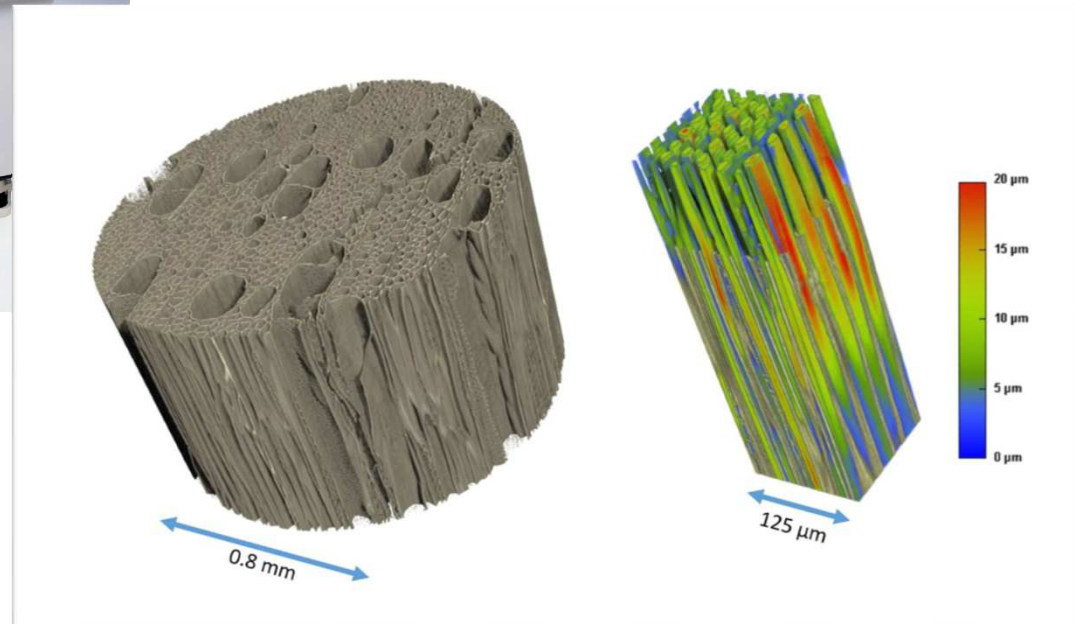
Microscopie 3D par rayons X nouveau Nano-CT SkyScan 2214 Multi-Scale



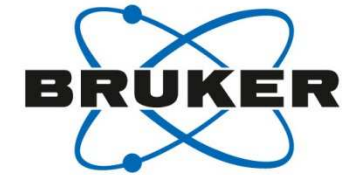
- Nano-CT Cabine (ech. jusqu'à 300mm diam)
- 160 kV Caméras CCD refroidies (3 + Flat panel)
- Voxel 60 nm
- Source ouverte mobile large champ 140mm
- Zoom déplacement de l'échantillon
- Suite logiciels 3D complète

SKYSCAN 2214

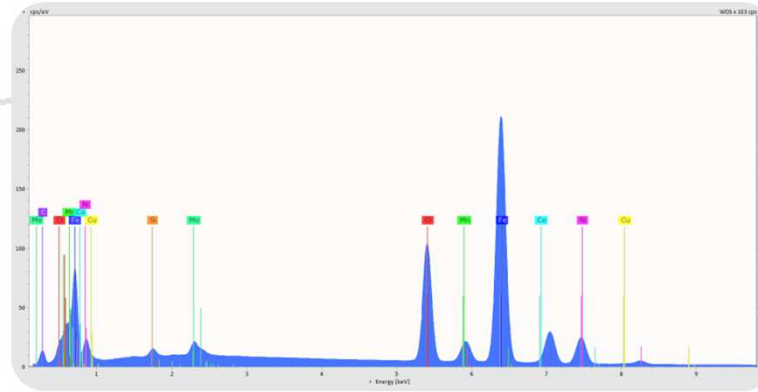
- High-Resolution Multiscale Nanotomograph



Pourquoi Micro-XRF sur le MEB ? Comparaison EPMA & Micro XRF

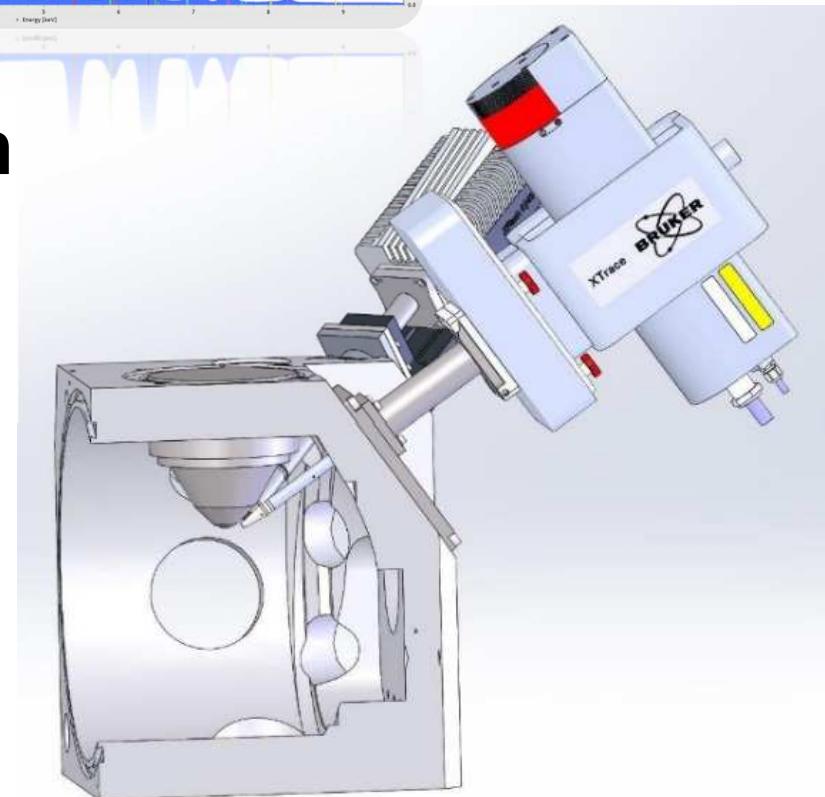


SYNERGIE⁴



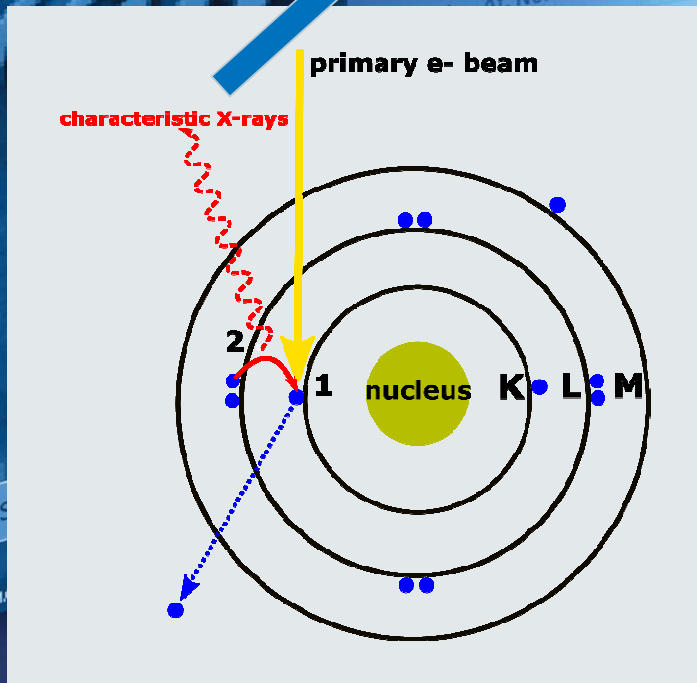
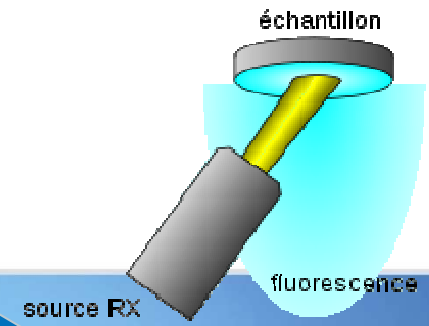
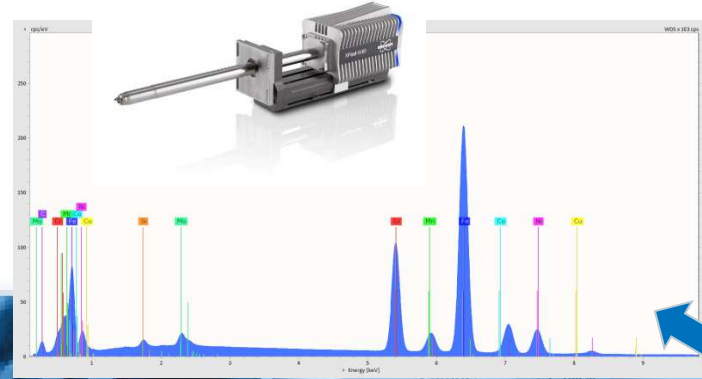
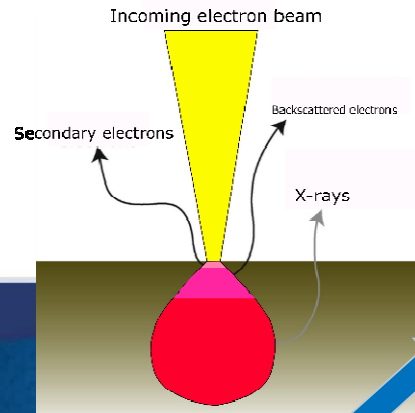
Plan de la présentation

- **1** Rappels et comparaison
- **2** Exemples et analyses
- **3** Cartographie rapide par piezo-stage
- **4** Conclusion

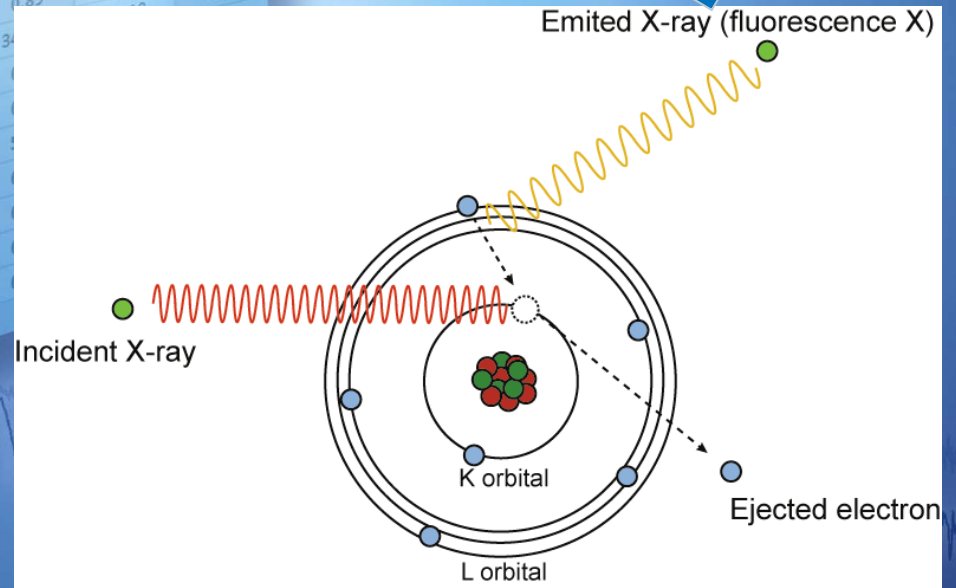


Pourquoi Micro-XRF sur le MEB ?

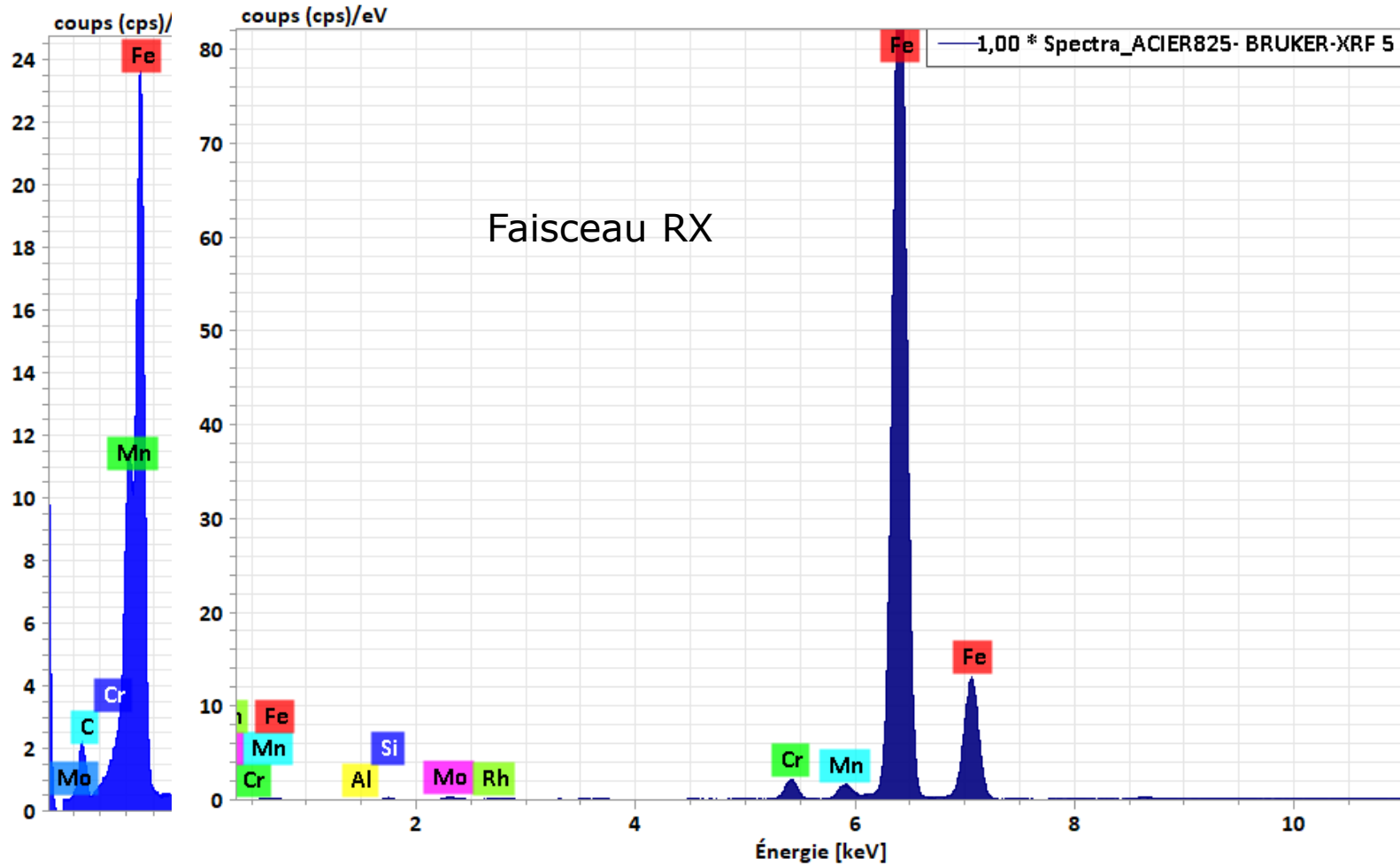
Micro XRF > Effet Photo-électrique



| At. No. | Line S. | EDS Mass [%] Norm. | XRF Mass [%] Norm. | Comp. [%] Norm. | Val. /wt% |
|---------|---------|--------------------|--------------------|-----------------|-----------|
| 71 | | 45.58 | 46.03 | 46.82 | |
| 54 | | 10.32 | 10.61 | 10.68 | |
| 32 | | 2.27 | 2.33 | 2.22 | |
| 34 | | 0.89 | 0.89 | 0.95 | |
| 94 | | | | 33.70 | |

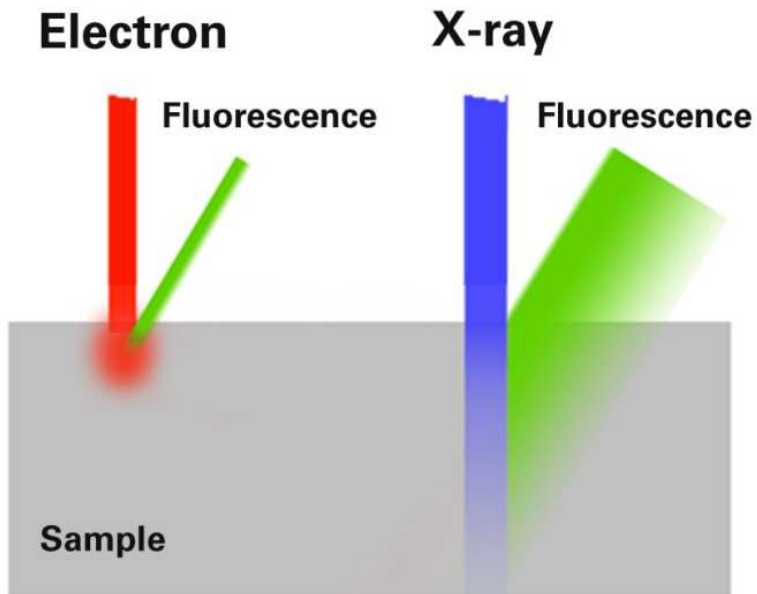


Pourquoi Micro-XRF sur le MEB ? Comparaison EPMA & Micro XRF



Pourquoi Micro-XRF sur le MEB ?

Comparaison EPMA & Micro XRF

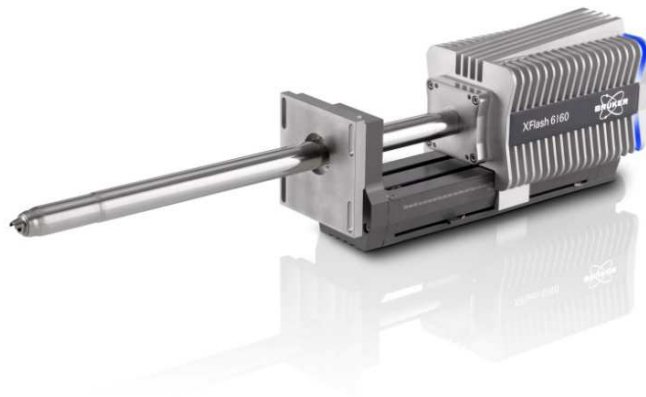


Avantages de l'excitation par rayons X:

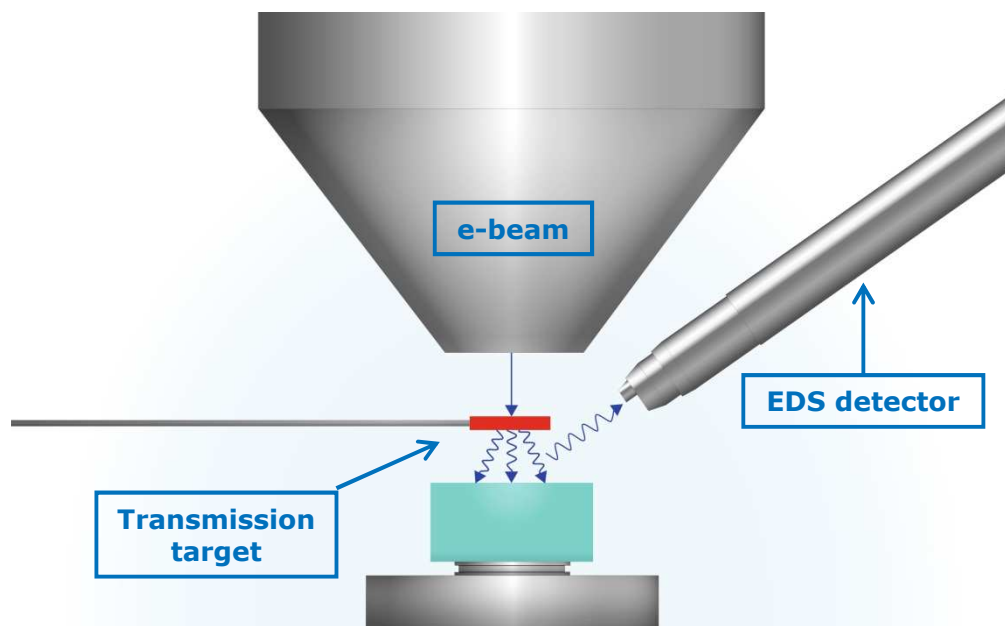
- Forte pénétration des rayons X sans freinage (Bremsstrahlung)
- Forte sensibilité aux traces
- Information en profondeur (multicouches)

Différences dans le spectre:

- Très peu de fond continu.
- Rapport pic/fond excellent
- Meilleur rendement d'excitation > Si



Micro-XRF for SEM Historique

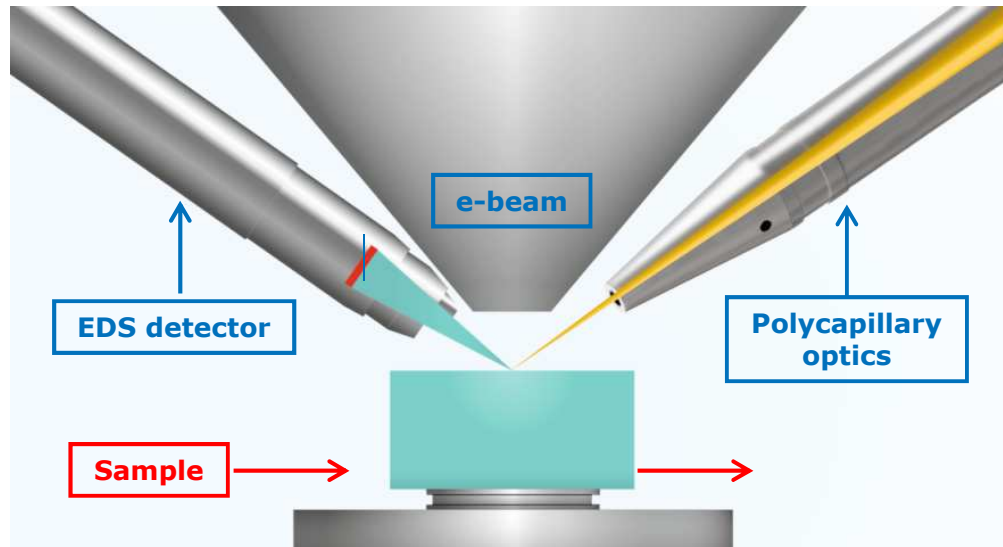
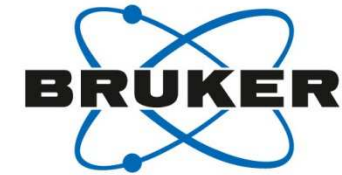


- Depuis longtemps il était connu que l'on pouvait utiliser le faisceau d'électrons pour créer une source de rayons X, en plaçant une cible fine sous le faisceau (Mo).
- Cette solution n'était pas idéale.
- Faible flux, très faible taux de comptage (<1000 cps)
- Aucune focalisation

SYNERGIE⁴

Micro-XRF pour MEB

XRF static beam & stage mapping



- On utilise un faisceau focalisé par un polycapillaire qui autorise des flux très importants.
 - La platine du meb place l'échantillon à la zone d'impact.
 - On peut faire du multipoints.
 - On peut faire du profil de concentration et des cartographies (stage scan).
- C'est la platine qui bouge le faisceau est statique, c'est la différence entre l'XRF -et l'EDS.

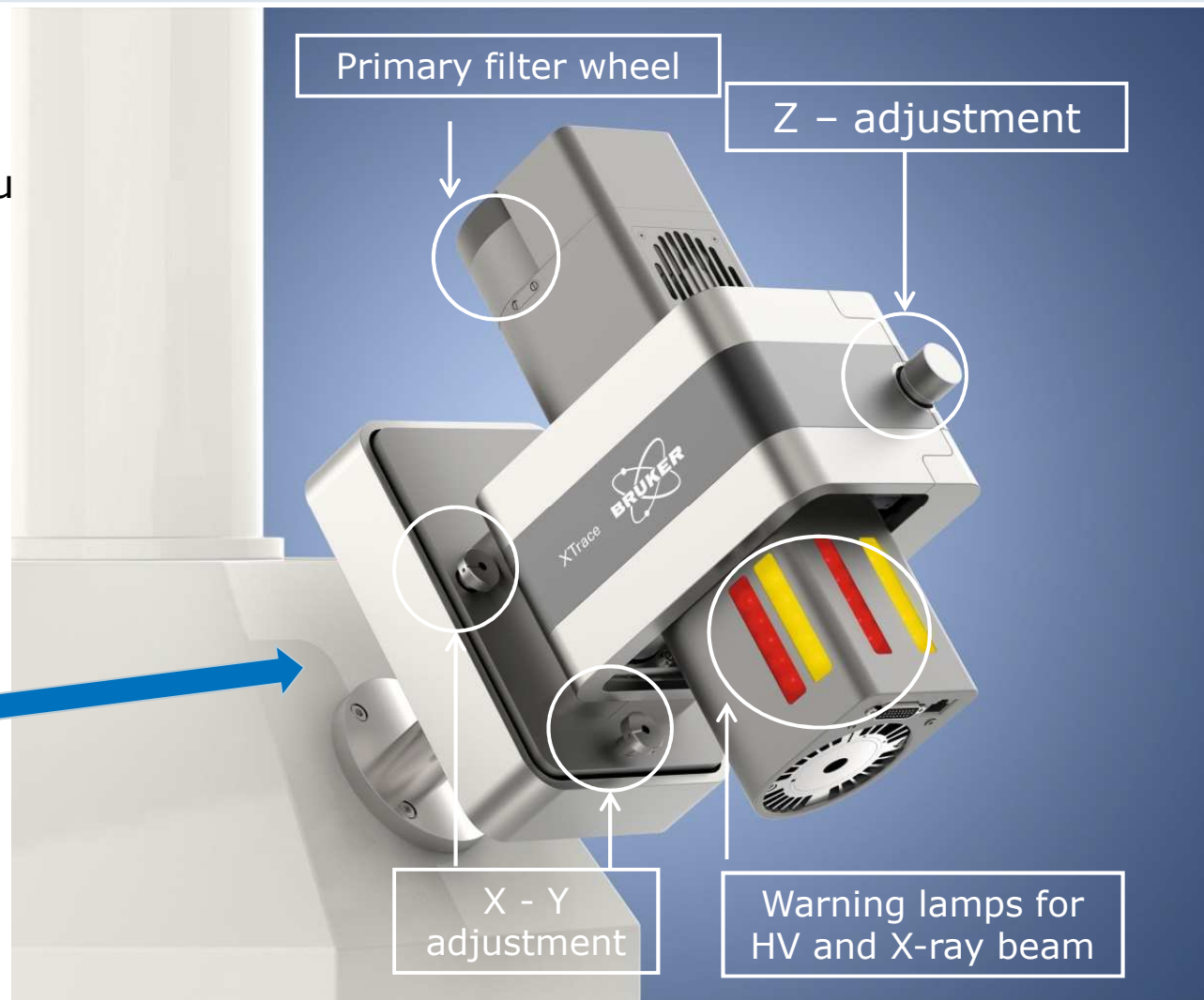
| | | |
|--------------------------------------------------------------|------------------|-------------------------|
| Focal spot size (FWHM) | 10 μm | 35 μm |
| Output focal distance (OFD) | ~ 7 mm | ~ 16 mm |
| Intensity (by using a 30mm ² detector) for Cu, Mn | ~ 7 kcps | $\sim \mathbf{70}$ kcps |
| Length | 400 mm | |

Principe du micro-XRF pour le MEB

Un système simple qui s'adapte facilement au MEB

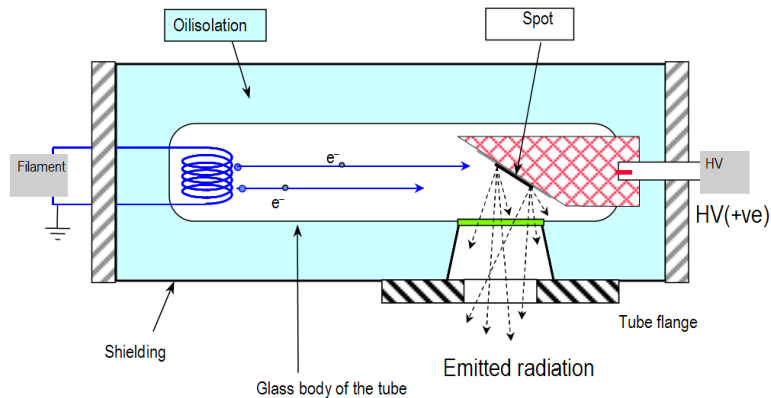


La chambre du MEB sécurise l'émission des rayons X (la sécurité étant liée au vide du microscope) Appareil soumis à déclaration à l'ASN. Le système est certifié NFC74100.



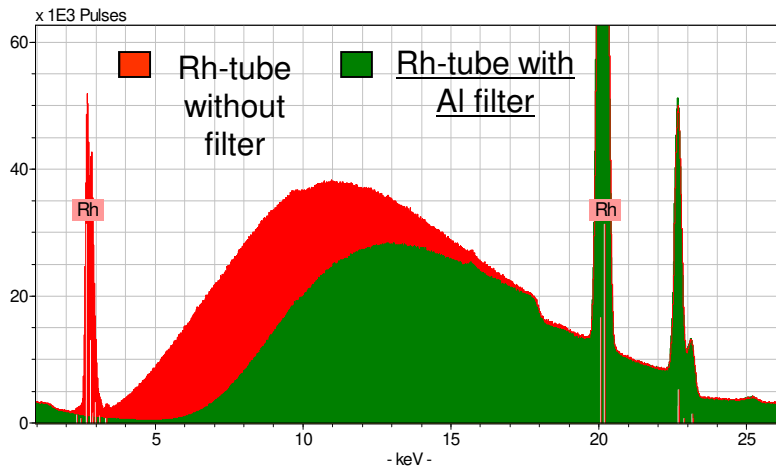
Principe du micro-XRF pour le MEB

X-ray tube added to the SEM



Emission of electrons from the filament by electrical heating
Acceleration of electrons to the anode by HV and de-acceleration of electrons on the anode
Emission of continuous bremsstrahlung and characteristic fluorescence radiation of the anode material (Rh, Mo or W)

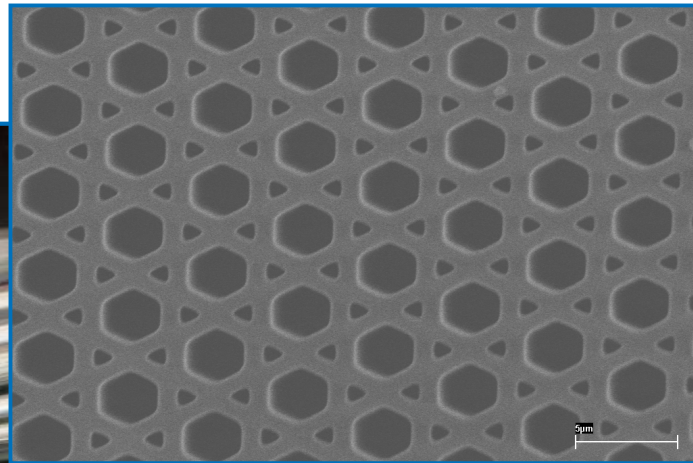
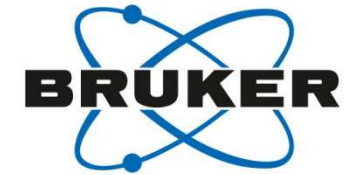
- Contains a micro - focus X-ray tube with a target spot size of 50 x 50 μm



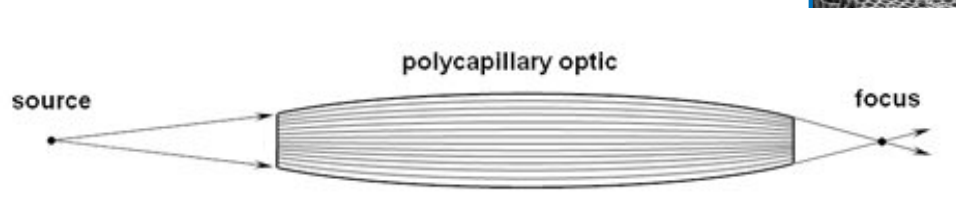
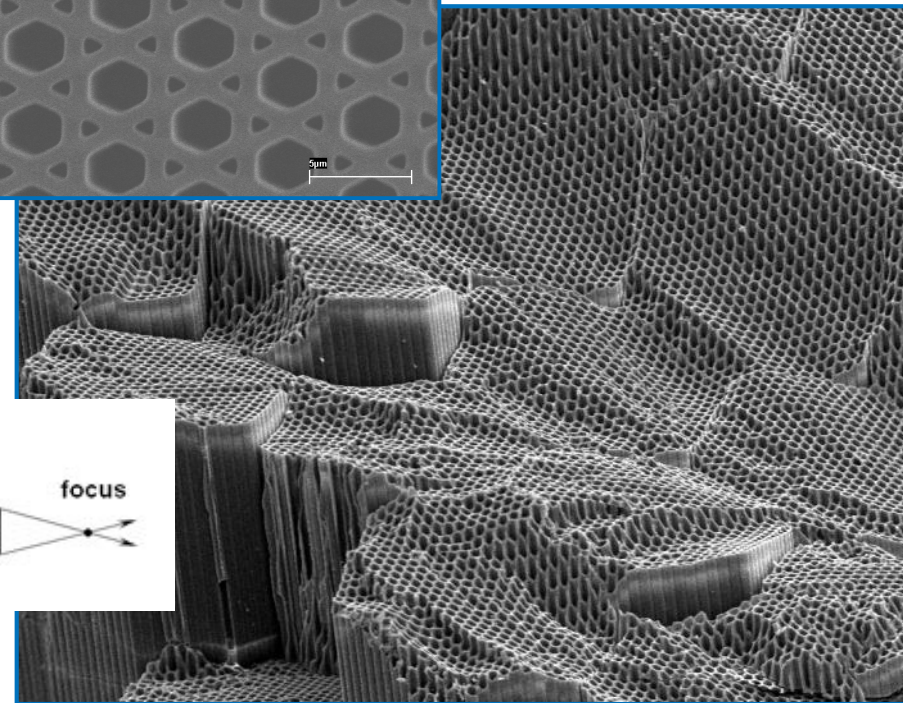
- Target material according to analytical requirements: Rh, Mo preferred due to limited overlaps with lines of typical analyzing elements
- Source includes an integrated shutter \rightarrow allows a continuously X-ray beam .
- Tube radiation is captured by a polycapillary optics and concentrated on the sample surface down to spot sizes of either 10 or 35 μm

Principe du Micro-XRF pour le mEB

Polycapillary X-ray optics



SEM image of a polycapillary structure. Inner diameter in the range of 2 μm



Images courtesy of IfG GmbH, Berlin

XTrace

Tous les MEB sont compatibles pour un couplage μ XRF/EDS.



Configuration μ XRF + EDS



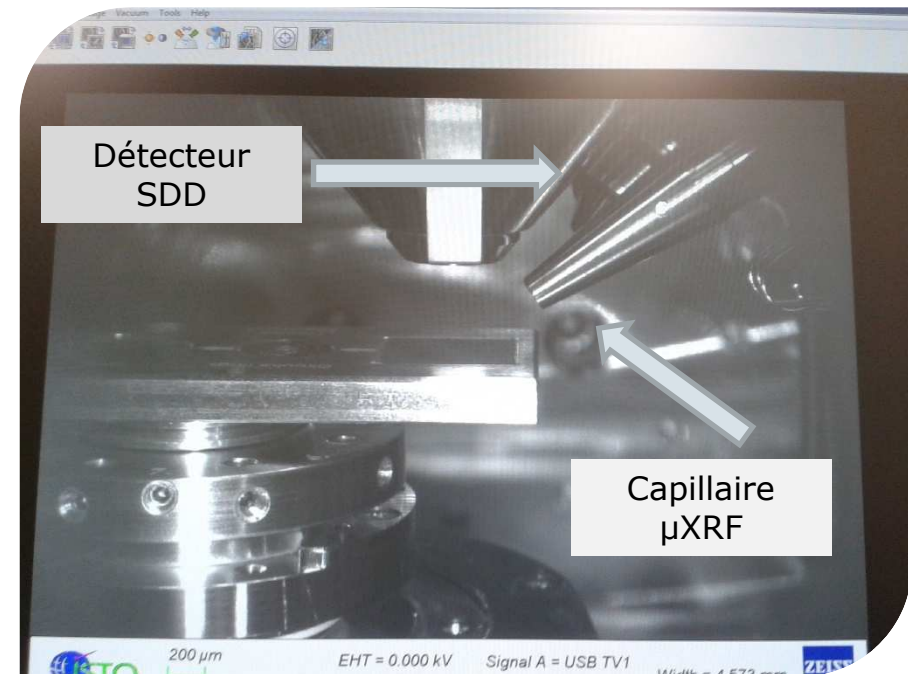
Xtrace, μ XRF
50kV

Détecteur EDS Xflash
30, 60 ou 100 mm²



Micro-XRF sur le MEB

Comparaison EDS & Micro XRF



Vue caméra IR, échantillon inséré (WD 10mm)

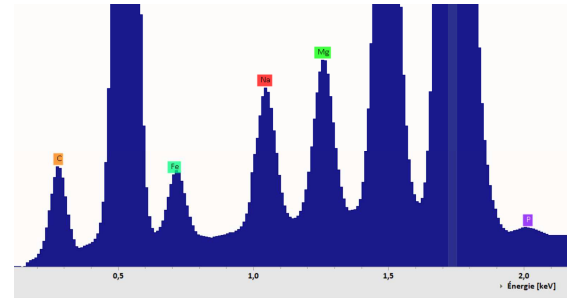
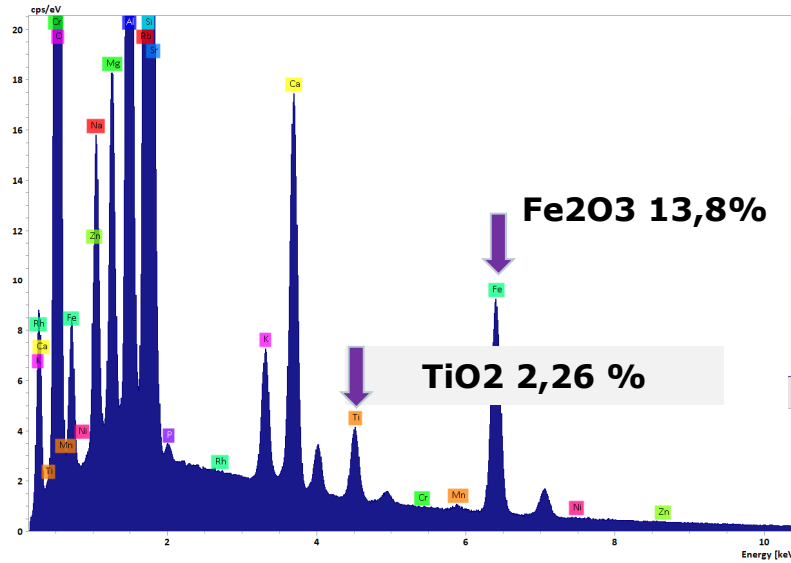
Micro-XRF sur le MEB

Comparaison EDS & Micro XRF

(Basalt BCR2 USGS standard)

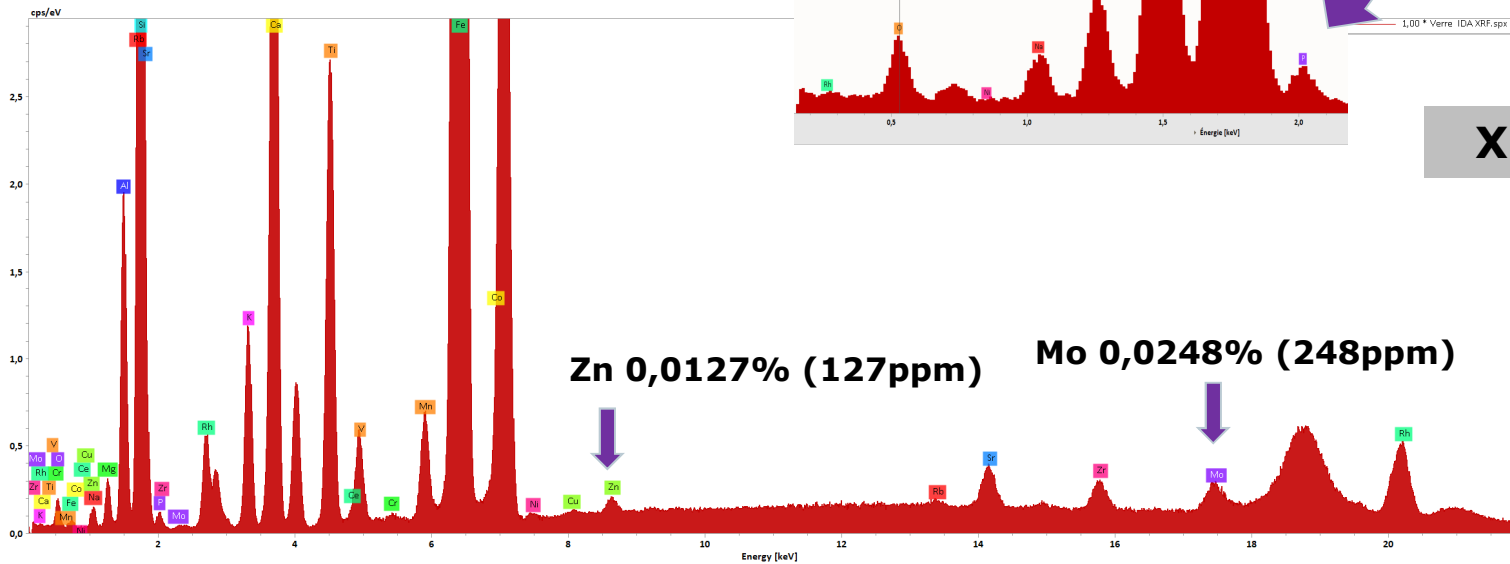


15kV



EPMA

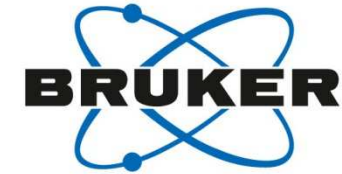
50kV



XRF

Micro-XRF sur le MEB

Comparaison EDS & Micro XRF



Sonde électronique /EDS

- + Idéal pour la détection des éléments légers (< 2 keV)
- + Très bonne résolution spatiale \rightarrow 100 nm to 3 μ m
- - Sensibilité limitée (1000ppm / 0,1%) due aux interférences des raies et du rayonnement de freinage des électrons (*bremsstrahlung*)

XRF/EDS

- - Moins bonne résolution spatiale \rightarrow faisceau de 10 μ ou 35 μ
- - Spectres plus compliqués: Pic de diffraction, Pic de la source (Rh) et diffusion Compton
- + L'excitation par photons produit très peu de *bremsstrahlung* \rightarrow meilleur P/B- ratio
- + Au-delà de 2 keV en XRF, on peut détecter des traces parfois en dessous de 100 ppm (cela dépend de la matrice)
- + Sonde en profondeur

Micro-XRF sur le MEB

Comparaison EDS & Micro XRF



Deux techniques très complémentaires qui élargissent le potentiel analytique du MEB, le même détecteur est utilisé, le programme de quantification est par contre différent.

PhiRoZ versus "Fundamental Parameter" FP

- **EPMA Electron beam excitation (Modèle PhiRoZ, P/B ZAF...)**
 - Technique idéale pour l'imagerie élémentaire (mapping) sonde locale (μm)
 - Analyse quantitative rapide.
- **XRF Photon beam excitation (Modèle FP parm. fondamentaux)**
 - Amélioration très sensible de la limite de détection
 - Analyse de traces même dans les isolants et aussi peu sensible à la surface
 - Délivre un information en profondeur.

Analyse quantitative FP (Paramètres fondamentaux)



L'analyse quantitative en XRF est plus simple à mettre en oeuvre comparativement à l'analyse en EDS.

La méthode des paramètres fondamentaux, "fundamental parameters" nécessite une simple et unique calibration sur l'appareil expérimental :

En fluorescence X, cette méthode est unique, elle est basée sur la relation théorique entre les intensités des rayonnements X mesurés et les concentrations dans l'échantillon.

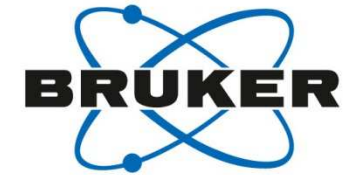
Cette relation théorique s'appuie sur la physique des rayons X et les paramètres fondamentaux liés à l'émission X des atomes excités par une source X, mono (synchrotron) ou polychromatique (Tube RX type XTrace).

A l'installation, tout un ensemble de témoins purs sont mesurés dans les conditions normales d'utilisation et de quelques témoins complexes certifiés. De ces mesures expérimentales les paramètres fondamentaux sont ajustés et définitivement fixés pour cet appareil.

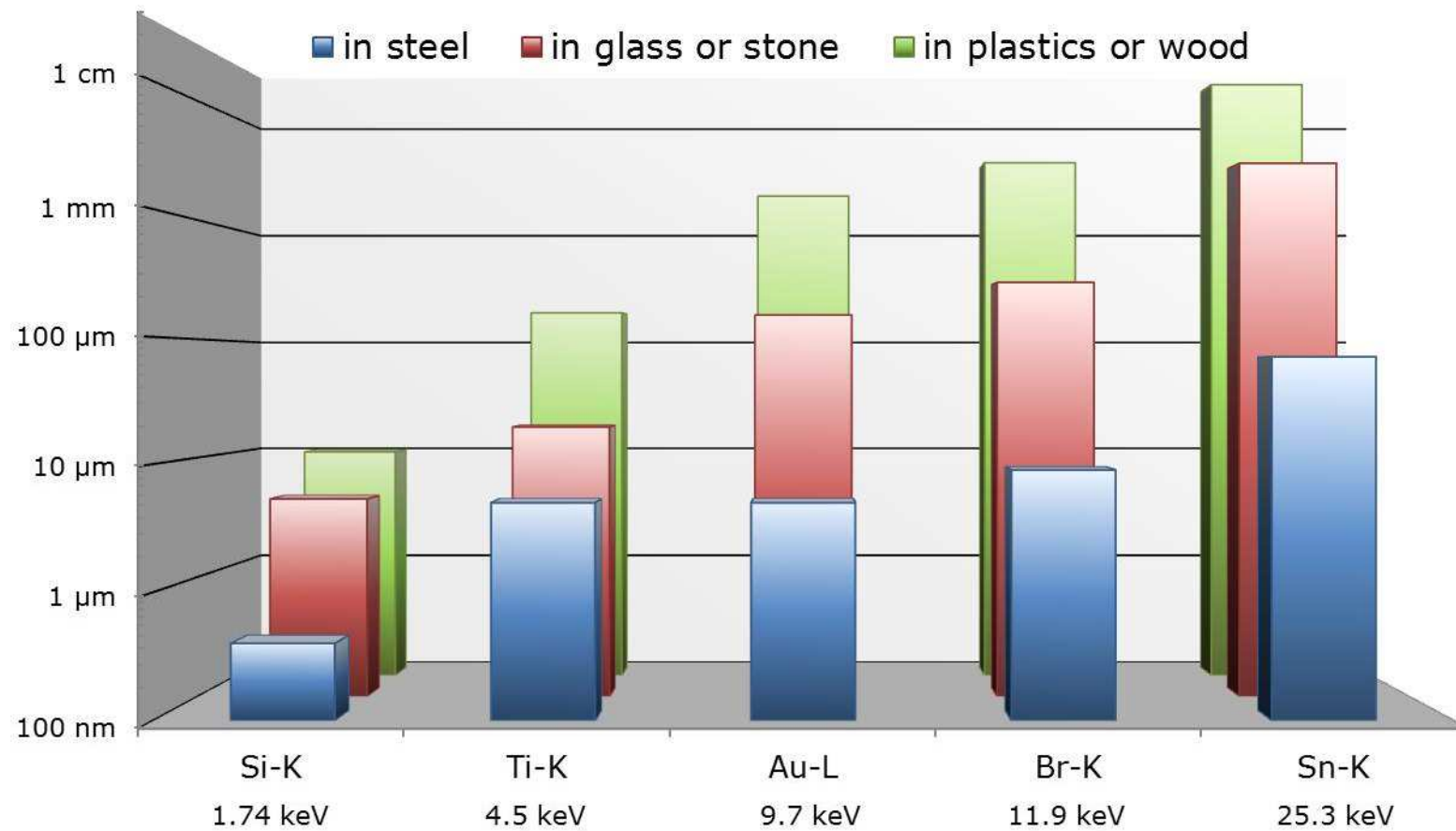
La méthode "FP" est alors capable de donner la composition de tous types de matrices avec précision.

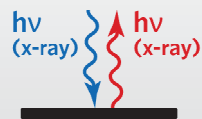
Micro-XRF sur le MEB

Ce qui est important, c'est le rayonnement mesuré et émergent de la matrice.



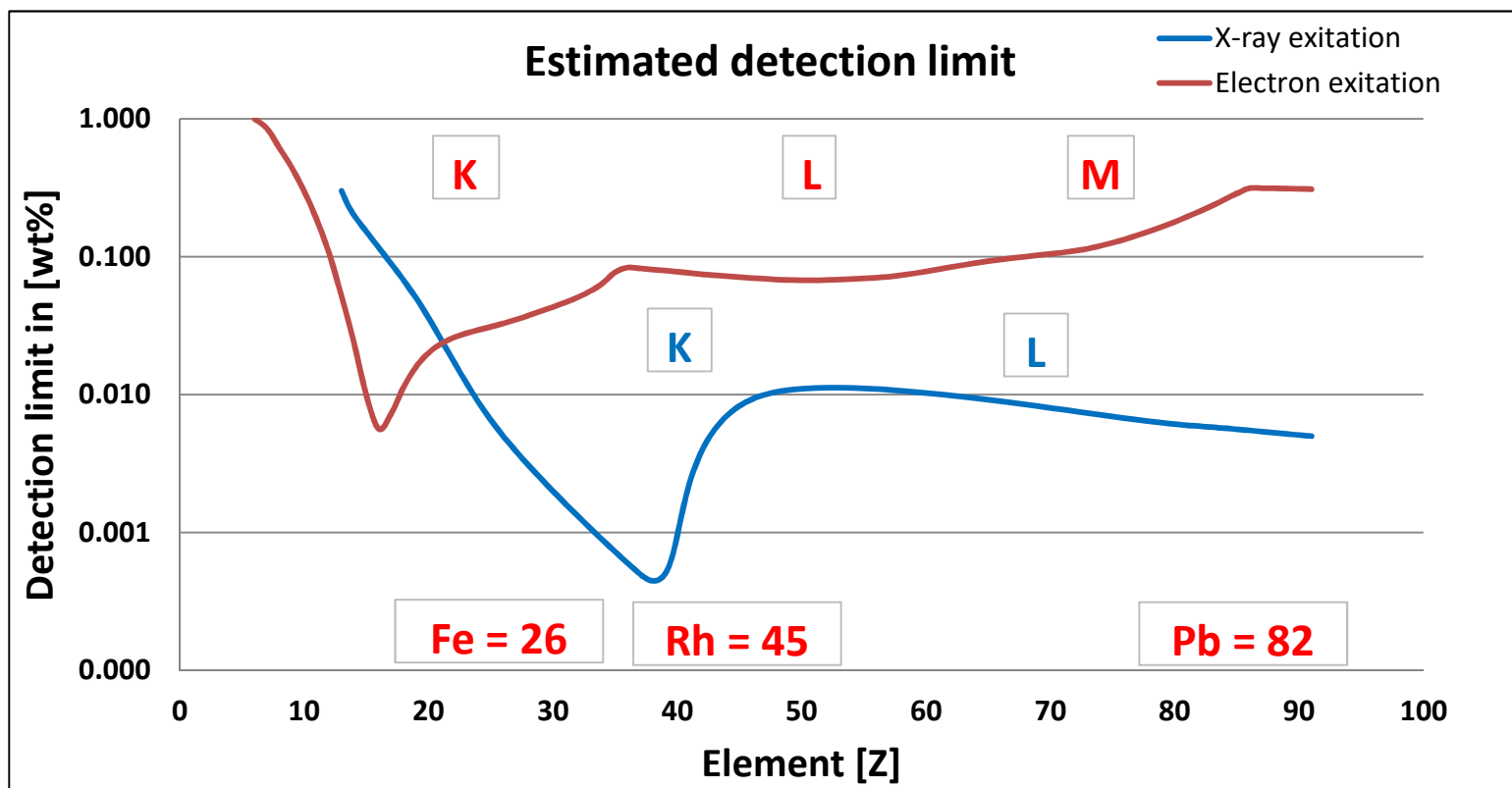
Information depths of selected element fluorescence lines in different matrices





Micro-XRF sur le MEB

Limites de détection



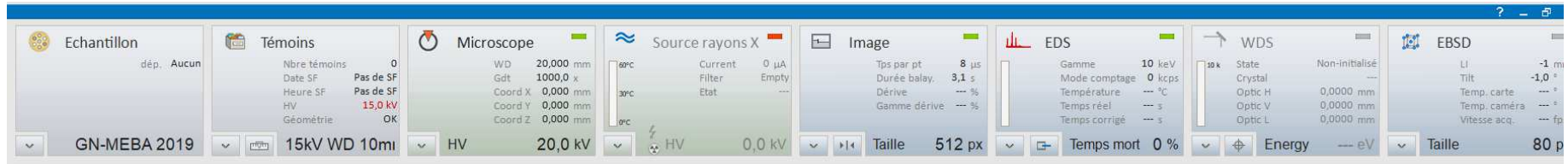
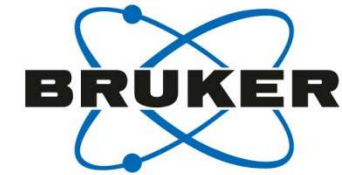
LOD for Micro-XRF are significantly better for elements with $Z > 20$ but depend strongly on analyzed element and **matrix composition!**

- Trace elements in a light matrix: LOD 100 ppm down to even 10 ppm
- Trace elements in a heavier matrix: LOD range 100 ppm to 200 ppm

Micro-XRF sur le MEB

Intégration dans ESPRIT 2.0

EDS ou μ XRF d'un simple clic !



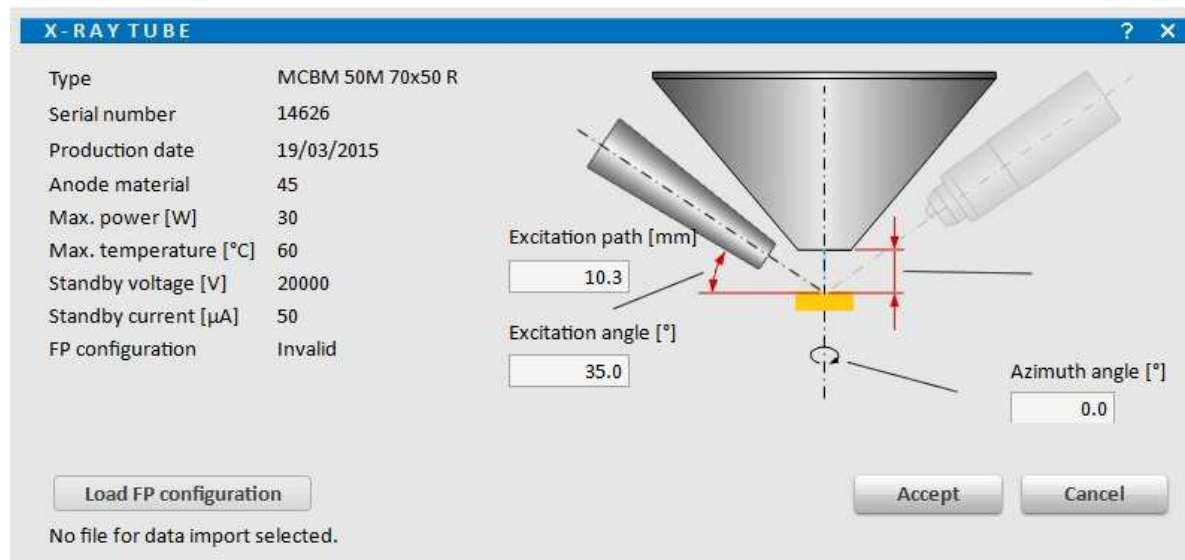
MEB

XRF

EDS

WDS

EBSD



- Toutes les techniques dans l'interface ESPRIT 2.0
- EDS/XRF ensemble ou séparément
- EDS seul, le shutter X est fermé.
- XRF seul, le faisceau du SEM est dévié.

Micro-XRF sur le MEB Analyse quantitative FP exemple :

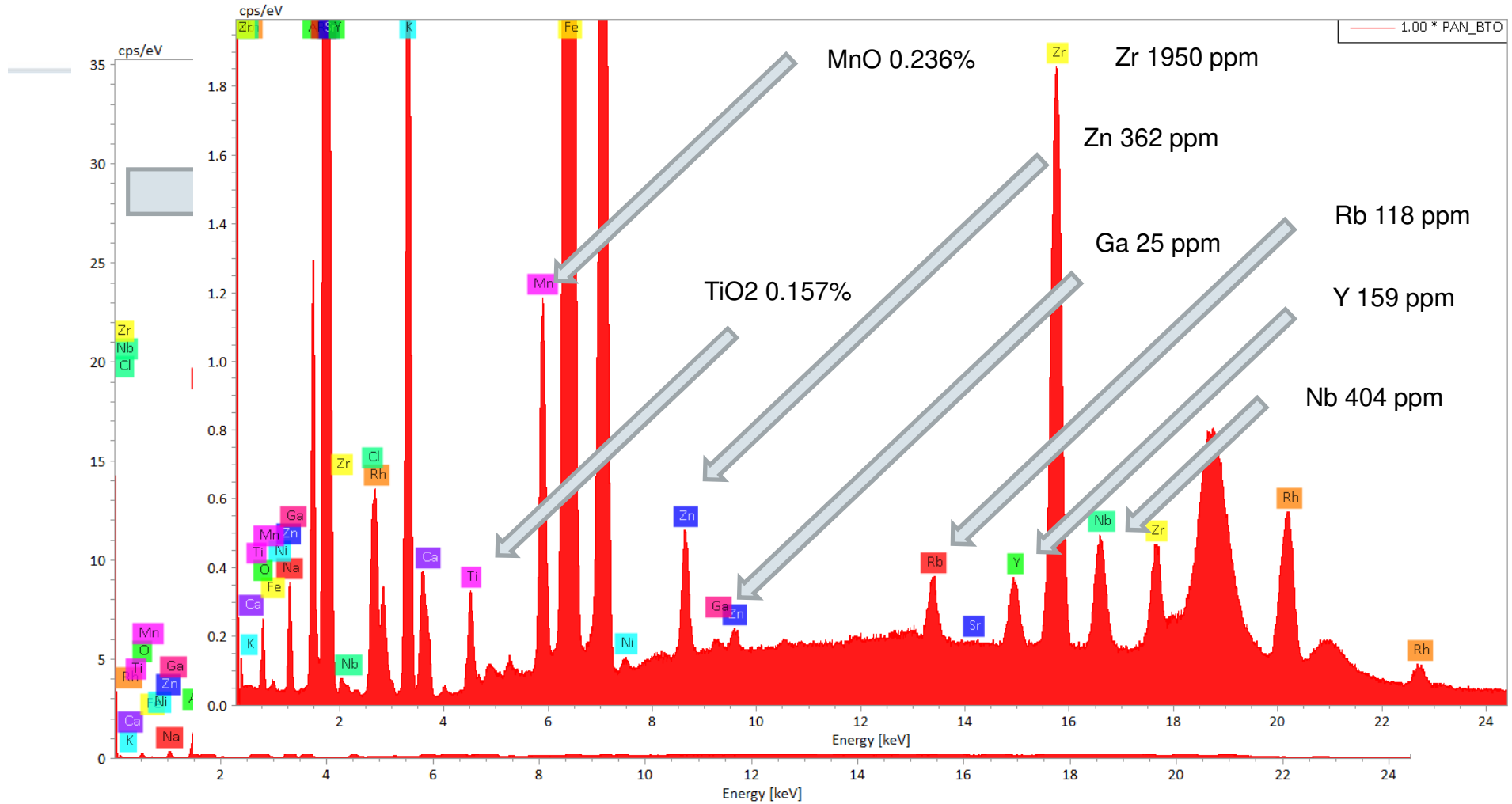


Le verre dragon:
l'Obsidienne verre volcanique



Micro-XRF sur le MEB

Analyse quantitative FP



Echantillon IRAMAT-CRP2A

Micro-XRF sur le MEB

Analyse quantitative FP

Echantillon IRAMAT-CRP2A



Analyse quantitative avec le système EDX/μXRF Quantax- comparaison PIXE/ICP

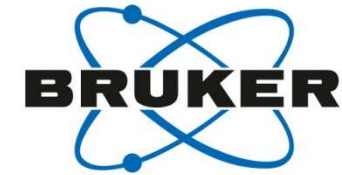
| Sampling site | Sample | Facility | Method | Na ₂ O | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | K ₂ O | CaO | TiO ₂ | MnO | Fe ₂ O ₃ | Zn | Ga | Rb | Sr | Y | Zr | Nb | Type |
|---------------|-------------------|----------|--------|-------------------|--------------------------------|------------------|------------------|-------|------------------|-------|--------------------------------|-----|----|-----|------|-----|------|-----|------|
| PAN-BTO | Balata dei Turchi | AIFIRA | PIXE | 6.8 | 7.8 | 71.9 | 3.8 | 0.26 | 0.157 | 0.236 | 8.44 | 362 | 25 | 118 | nd | 159 | 1950 | 404 | BDT |
| | | AGLAE | PIXE* | 6.9 | 7.5 | 71.1 | 3.9 | 0.26 | 0.19 | 0.29 | 8.25 | 483 | 41 | 170 | <10 | - | 2023 | - | " |
| | | | ICP** | 6.94 | 7.74 | - | 4.05 | 0.295 | 0.223 | 0.326 | 8.57 | nd | nd | 170 | 5.30 | 189 | 2003 | 394 | " |

μXRF Analysis with BRUKER XTRACE of PAN-BTO sample

| Elément | A | Raie | Net | Mass. [%] | Mass. norm. [%] | Atom. [%] | Comp. [%] | Comp. norm. [%] |
|-----------|----|---------|---------|-----------|-----------------|-----------|---------------------------------------|-----------------|
| Sodium | 11 | K-Serie | 7874 | 5.2666 | 5.2799 | 4.8911 | Na ₂ O 7.0992 | 7.1172 |
| Oxygen | 8 | K-Serie | 0 | 46.3851 | 46.5025 | 61.8997 | 0.0000 | 0.0000 |
| Magnesium | 12 | K-Serie | 12 | 0.0032 | 0.0032 | 0.0028 | MgO 0.0053 | 0.0053 |
| Aluminium | 13 | K-Serie | 33964 | 4.0313 | 4.0415 | 3.1900 | Al ₂ O ₃ 7.6170 | 7.6362 |
| Potassium | 19 | K-Serie | 112279 | 4.1298 | 4.1403 | 2.2552 | K ₂ O 4.9748 | 4.9874 |
| Calcium | 20 | K-Serie | 8425 | 0.1661 | 0.1666 | 0.0885 | CaO 0.2325 | 0.2330 |
| Titanium | 22 | K-Serie | 13268 | 0.1182 | 0.1185 | 0.0527 | TiO ₂ 0.1972 | 0.1977 |
| Manganese | 25 | K-Serie | 59151 | 0.2221 | 0.2227 | 0.0863 | MnO 0.2868 | 0.2875 |
| Rhodium | 45 | K-Serie | 51086 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| Silicon | 14 | K-Serie | 540689 | 32.8306 | 32.9137 | 24.9581 | SiO ₂ 70.2357 | 70.4134 |
| Strontium | 38 | K-Serie | 4563 | 0.0053 | 0.0053 | 0.0013 | 0.0053 | 0.0053 |
| Iron | 26 | K-Serie | 1973020 | 5.8284 | 5.8432 | 2.2283 | Fe ₂ O ₃ 8.3331 | 8.3542 |
| Zirconium | 40 | K-Serie | 169032 | 0.1910 | 0.1915 | 0.0447 | 0.1910 | 0.1915 |
| Yttrium | 39 | K-Serie | 14693 | 0.0165 | 0.0166 | 0.0040 | 0.0165 | 0.0166 |
| Rubidium | 37 | K-Serie | 15665 | 0.0184 | 0.0184 | 0.0046 | 0.0184 | 0.0184 |
| Niobium | 41 | K-Serie | 37947 | 0.0430 | 0.0432 | 0.0099 | 0.0430 | 0.0432 |
| Zinc | 30 | K-Serie | 24112 | 0.0455 | 0.0456 | 0.0149 | 0.0455 | 0.0456 |
| Chlorine | 17 | K-Serie | 13838 | 0.4434 | 0.4445 | 0.2670 | 0.4434 | 0.4445 |
| Gallium | 31 | K-Serie | 1697 | 0.0030 | 0.0030 | 0.0009 | 0.0030 | 0.0030 |
| Total: | | | 99.7477 | 100.0000 | 100.0000 | 99.7477 | 100.0000 | |

Cendres volantes (compressées)

Détection des traces sur échantillon non métallisé



Red: XRF (50kV, 600 μ A), 300 sec, ICR: 5 kcps
Blue: EDS (15kV), 300 sec, ICR: 14 kcps

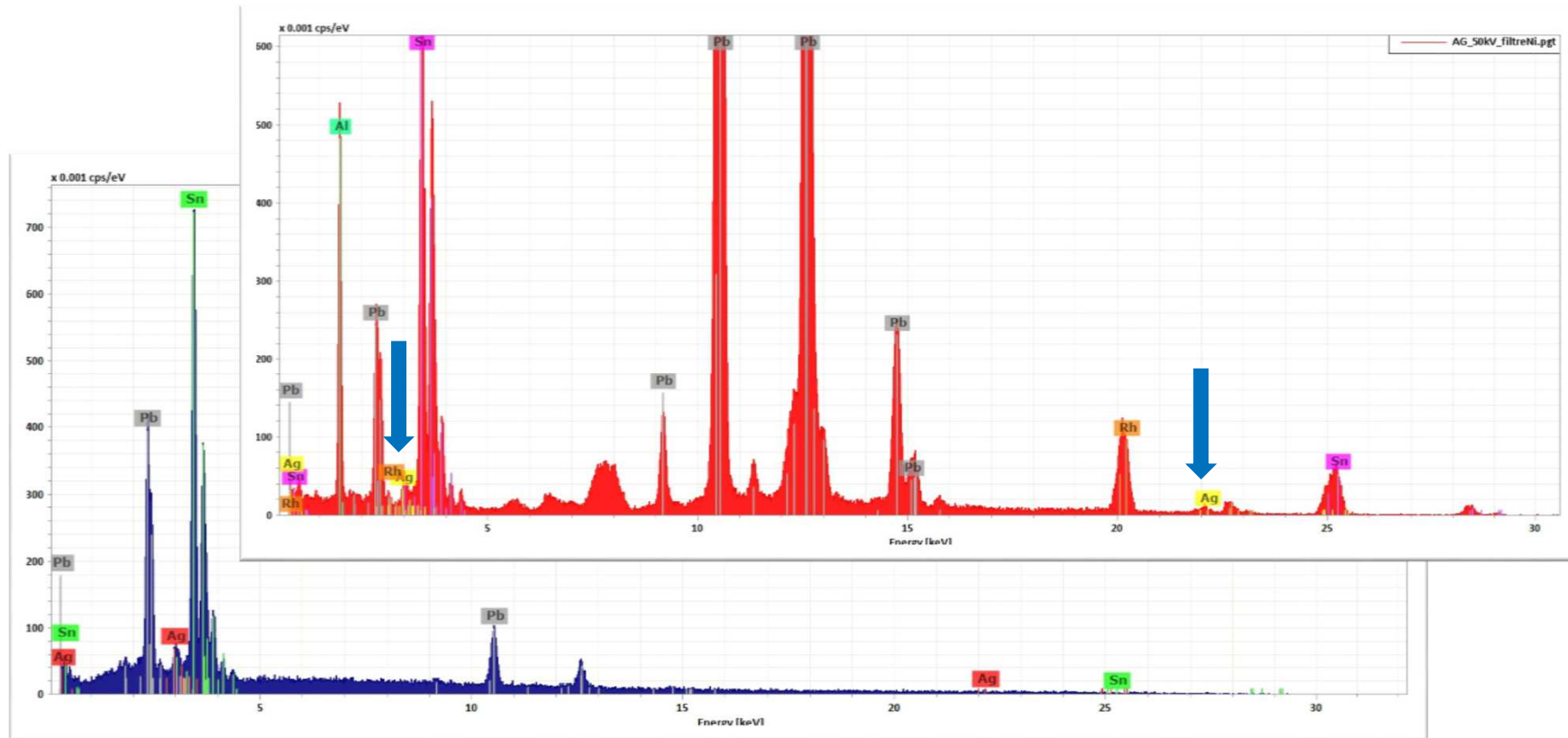


Pressed Fly-ash

XRF improves sensitivity for element lines $Z > 11$

Alliages SnPbAg

Détection des traces Ag ou contrôle des soudures sans plomb

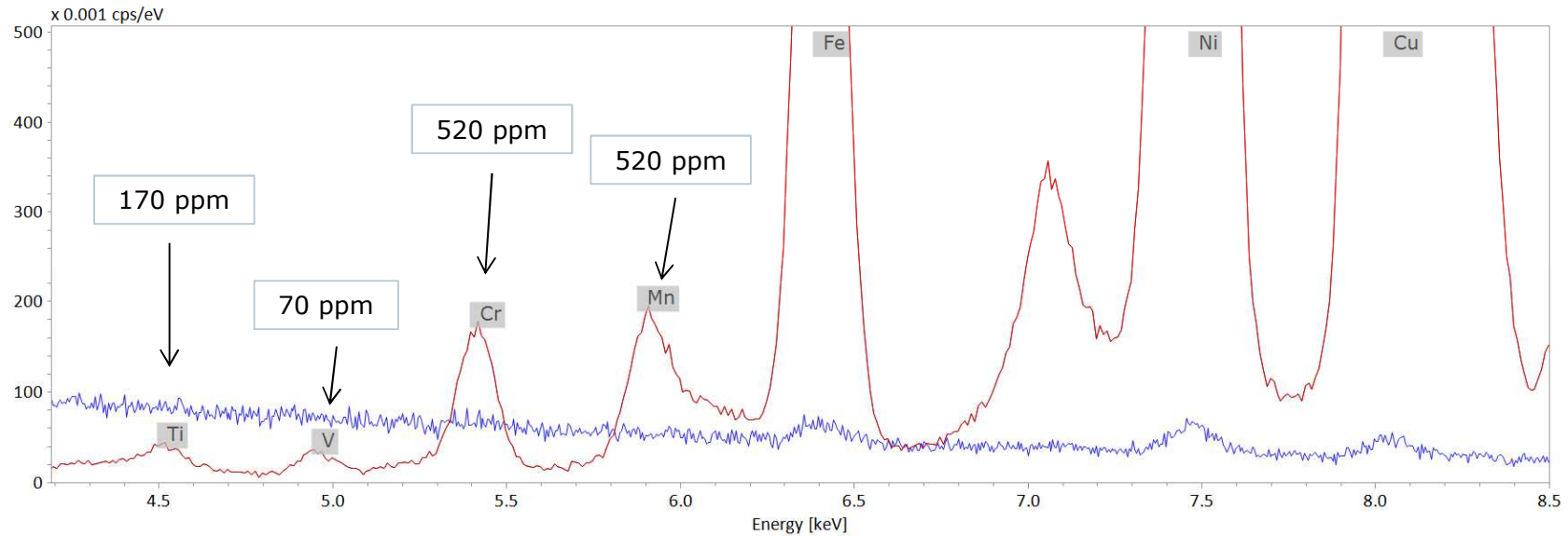
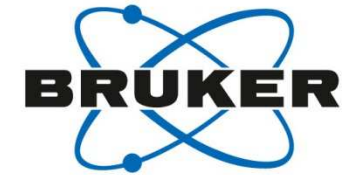


EDS 30kv: Ag (2%) non détectable à 22keV et superposé à l'étain à 3.4 keV

Micro-XRF 50kV: Quantification facile de Sn K et Ag K

Exemples d'application

Alliage Al –XRF quantification



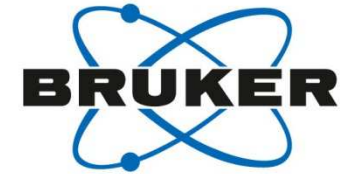
Al alloy sample

Red: XRF (50kV, 600 μ A), 400 sec, ICR: 7.6 kcps
Blue: EDS (15kV), 350 sec, ICR: 7 kcps

- Micro-XRF detects trace elements like Ti, V, Cr and Mn which cannot detect by EDS

Analyse combinée

EDS + XRF



Quel intérêt ?

- Pour des échantillons comprenant de nombreux éléments de numéros atomiques très larges, légers et lourds (ex: verres, polymères et métaux...)
 - Meilleure compréhension de l'échantillon
 - Améliore la quantification

Comment ça marche ?

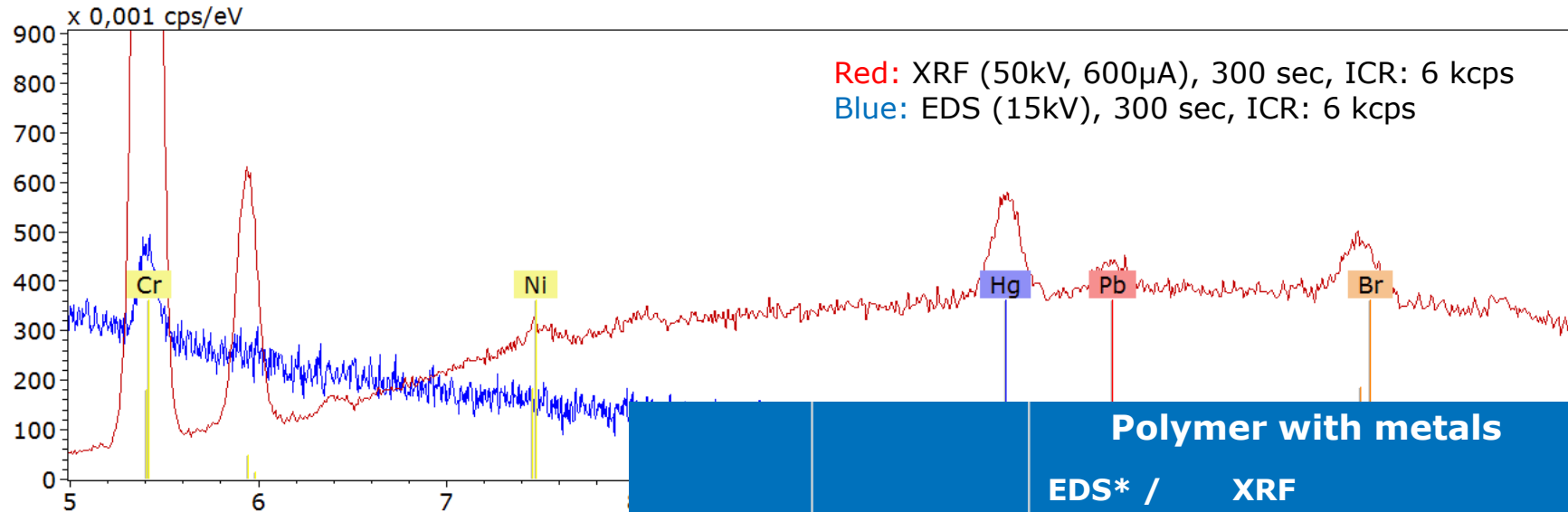
- L'analyse est automatique à partir des deux spectres (EDS/ μ XRF).
- Éléments $Z \leq 12$ sont quantifiés par la méthode EDS, les éléments $Z > 12$ quantifiés par la méthode XRF.

Impératif :

- Homogénéité de l'échantillon – en volume et en profondeur
- Pas de couches
- Pas de contamination de surface (EDS très sensible)

Analyse combinée

EDS + XRF : Metals in polymers



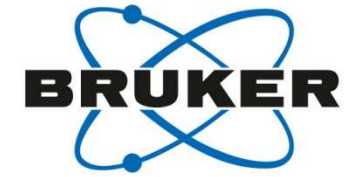
- Wide spectrum of properties
- Metal additives are used to tailor polymer properties for the desired application – these trace elements are detectable by XRF
- Complete sample information

| Element | Certificate | Polymer with metals | | |
|---------|-------------|---------------------|---------------|----------|
| | | EDS* / wt% Norm. | XRF wt% Norm. | EDS+XRF* |
| C | N/A | 78.76 | -- | 78.99 |
| N | N/A | 13.85 | -- | 13.96 |
| O | N/A | 6.86 | -- | 6.90 |
| Cr | 0.1483 | 0.4 | 0.15 | 0.12 |
| Br | 0.0006 | <LoD | <LoD | <LoD |
| Cd | 0.0026 | <LoD | <LoD | <LoD |
| Hg | 0.0396 | <LoD | 0.02 | 0.02 |
| Pb | 0.0060 | <LoD | 0.004 | 0.004 |

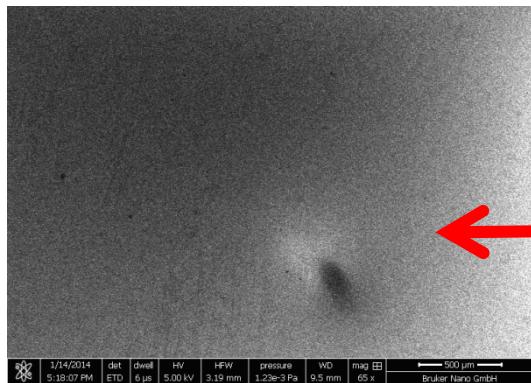
* Neglecting hydrogen content

XTrace mise en oeuvre

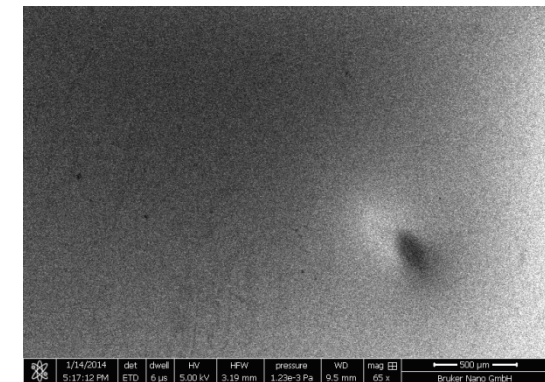
Alignement du faisceau et vérifications



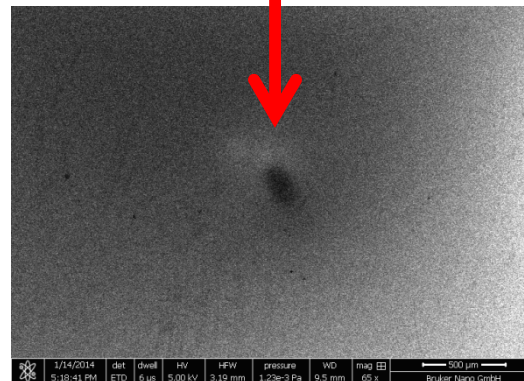
Glass non coated makes the X-ray spot visible (conduction)



Misaligned Xray spot



Misaligned Xray spot



Correct Xray spot

XTrace mise en oeuvre

Alignement du faisceau et vérifications



• Testchip

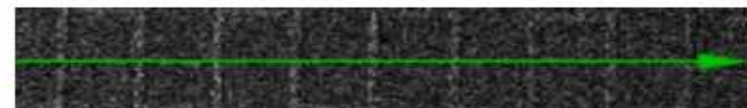
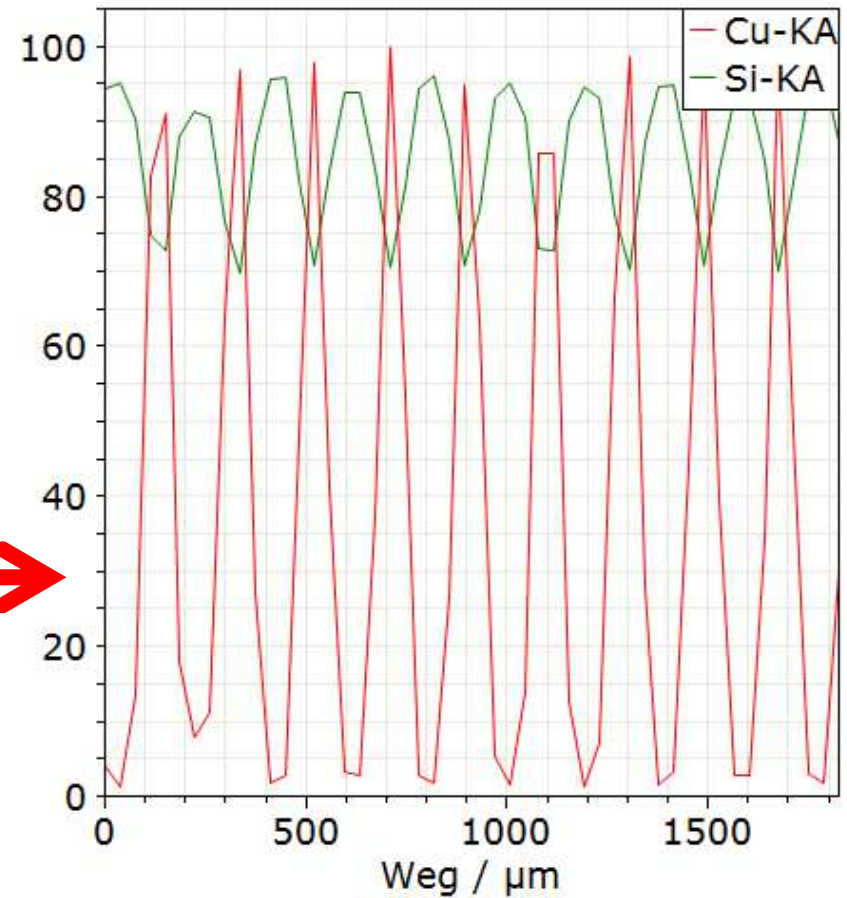
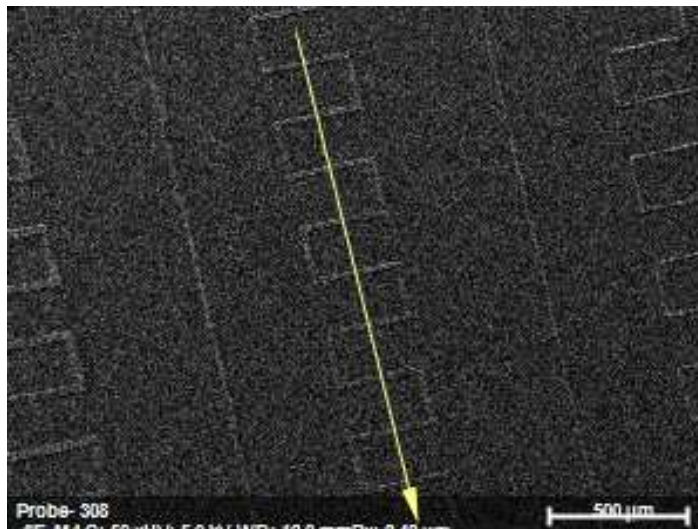
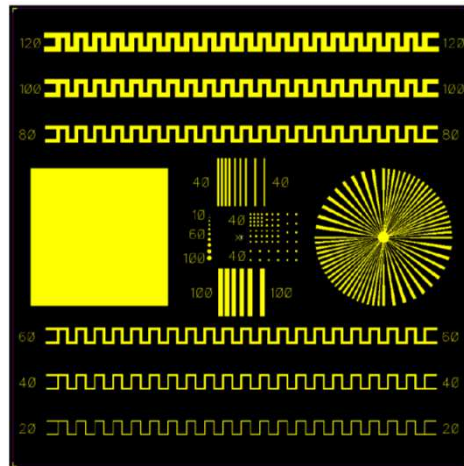
Meander:
Liniensbreiten: 20, 40, 60, 80, 120 μm

Quadrat:
3000 x 3000 μm

Linien:
Liniensbreiten: 40 & 100 μm
Abstände: 40, 80, 160 μm

Quadrate:
Größe: 40 x 40 μm
Abstände: 40, 80, 160 μm

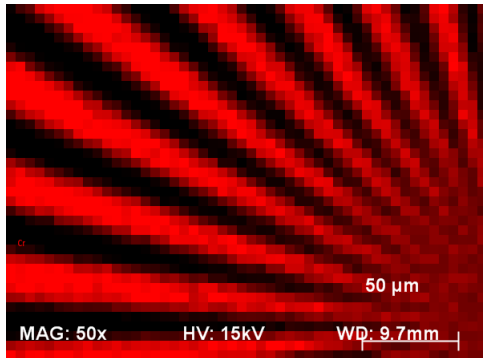
Liniensbreite Schrift: 20 μm
Höhe Schrift: 220 μm



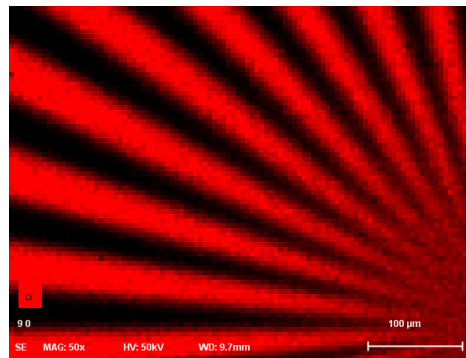
Optimisation de la résolution spatiale „Chromium Siemens Star“



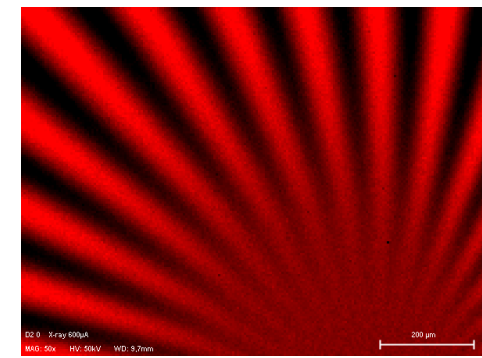
Determined by intensity per pixel, spot size, step size



50 μm, 50 pixel, 3 sec/pixel,
Tilt 0°

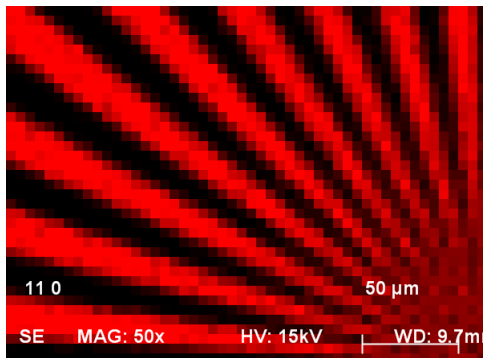


25 μm, 100 pixel, 3 sec/pixel,
Tilt 0°

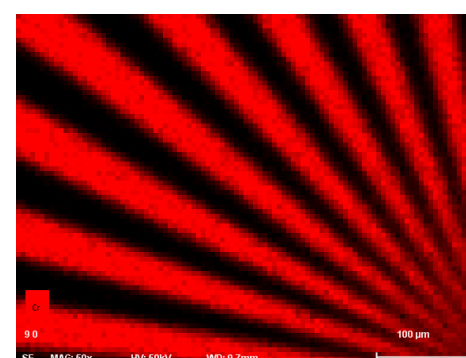


12,5 μm, 200 pixel, 3 sec/pixel,
Tilt 0°

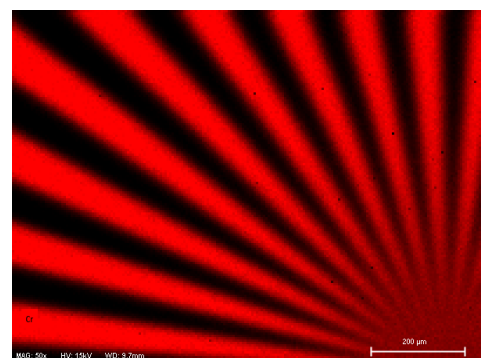
Tilting the specimen towards the X-ray source improves X-ray spot resolution:



50 μm, 3 sec/ pixel, Tilt 30°



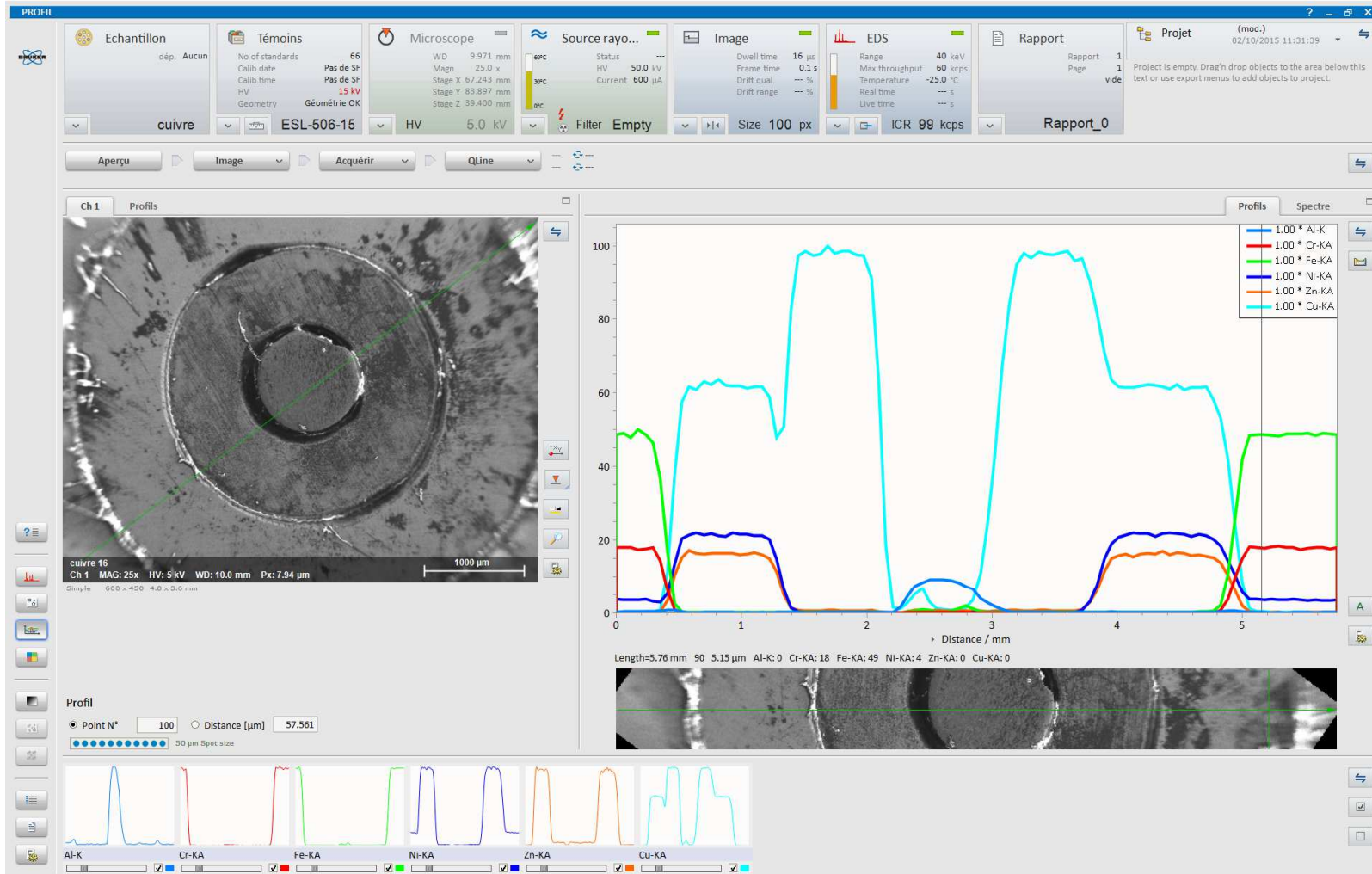
25 μm, 3 sec/ pixel, Tilt 30°



12,5 μm, 3 sec/ pixel, Tilt 30°

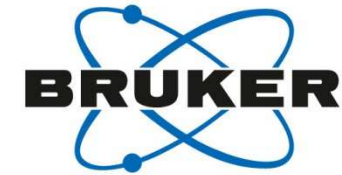
Stage Profiles

Intégration dans ESPRIT 2.0



Stage Mapping

Intégration dans ESPRIT 2.0

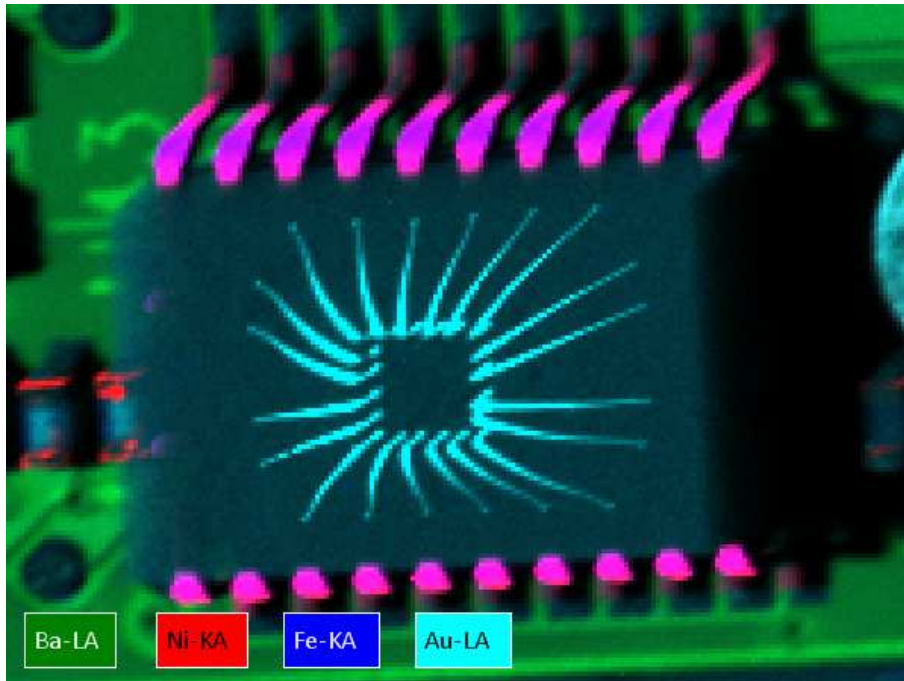


The screenshot displays the ESPRIT 2.0 software interface with the following components:

- Top Panel:**
 - Echantillon:** cuivre
 - Témoins:** No of standards: 66, Pas de SF, Calib. date, Calib. time, HV: 15 kV, Géométrie OK
 - Microscope:** WD: 9.971 mm, Magn: 25.0 x, Stage X: 64.974 mm, Stage Y: 56.696 mm, Stage Z: 39.400 mm
 - Source rayons X:** Status: 50.0 kV, HV: 50.0 kV, Current: 600 µA
 - Image:** Dwell time: 16 µs, Frame time: 0.1 s, Drift qual: ---%, Drift range: ---%
 - EDS:** Range: 40 keV, Max throughput: 60 kcps, Temperature: -25.0 °C, Real time: ---s, Live time: ---s
- Control Panel:** Aperçu, Image, Stop, Qmap, Carto en cours... 12 min restantes
- Main View:**
 - Ch 1 Cartos Phases:** Shows a grayscale image of the sample with a 700 µm scale bar.
 - Cartos Phases Diagrammes Profil Spectre:** Shows a color-coded stage map with a 700 µm scale bar. A legend identifies elements: Fe (red), Al (green), Cu (blue), Zn (magenta).
 - Classification:** A periodic table with 'Zn' highlighted in the 'Entrées' section.
 - Options des cartographies:**
 - Filtere image: Aucun, Lisser, Réhausser
 - Filtere carte: Aucun, Moyenne, Lisser, Auto
 - Types résultats: Coups, Echelle absolue, Déconvolution live
 - Color control: 0.00, 0.90, 1.00
- Bottom Panel:** A row of small thumbnail images for Ch 1, Fe-KA, Ni-KA, Al-K, F1, Cu-KA, and Zn-KA, each with a 1.00 scale bar.
- Right Panel:** 'Projet' section with a timestamp of 02/10/2015 11:33:39 and a note: 'Project is empty. Drag'n drop objects to the area below this text or use export menus to add objects to project.'

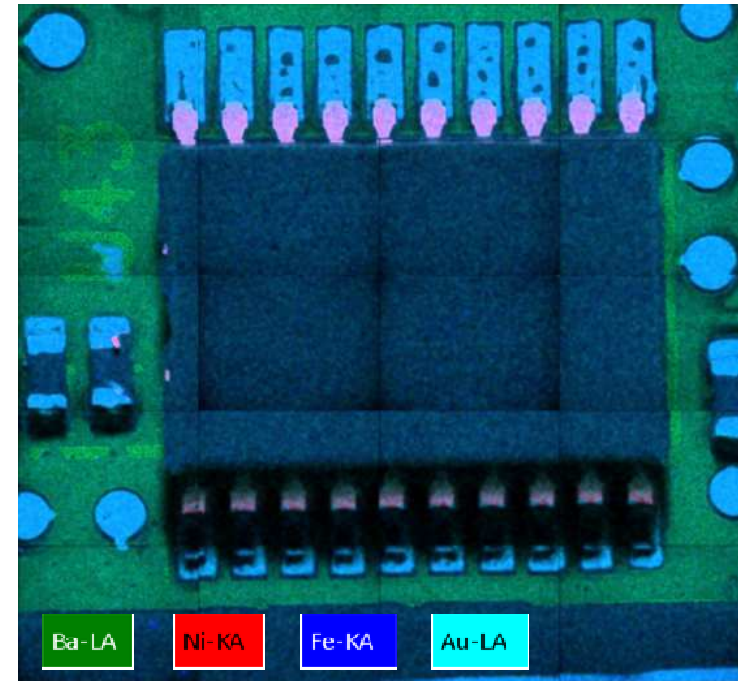
Mapping

Comparaison XRF et EDS: Analyse en profondeur



Tiled multi-element XRF map

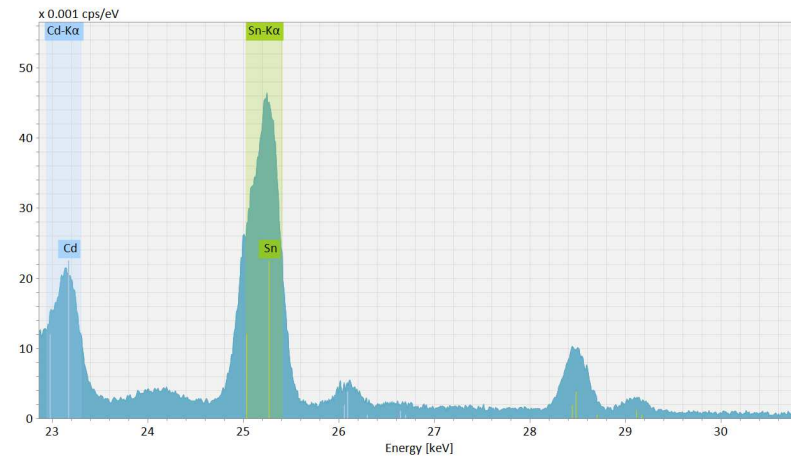
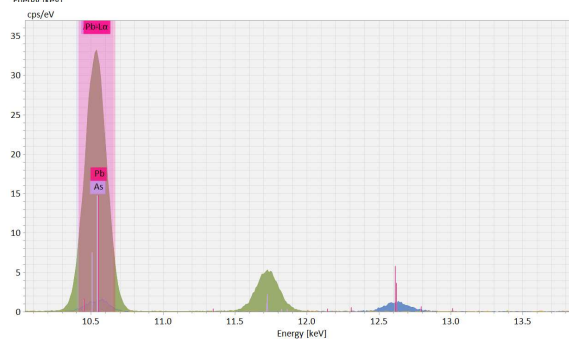
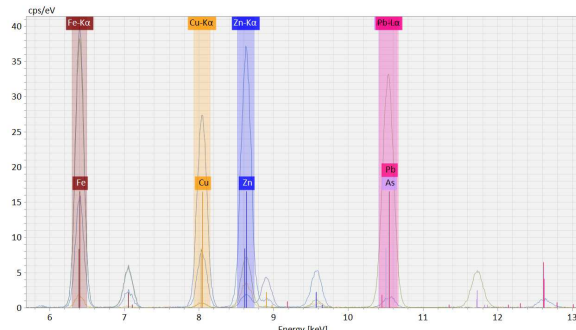
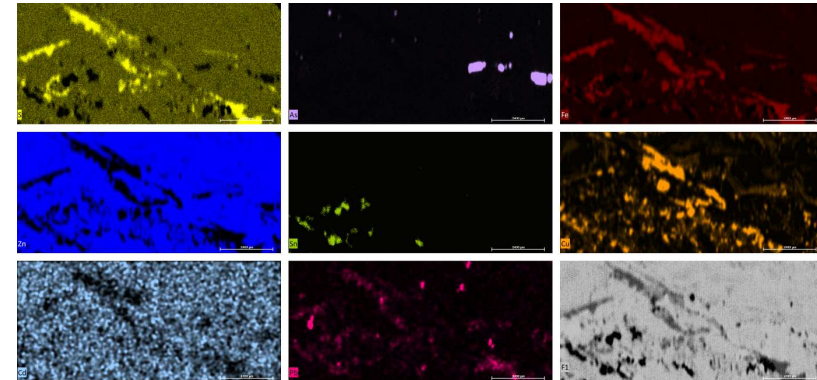
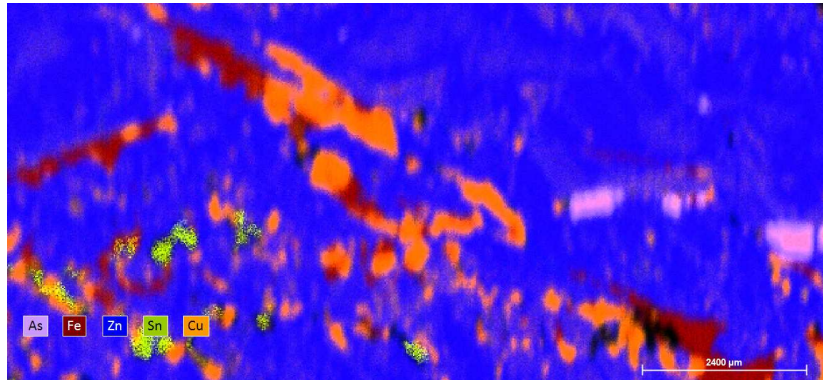
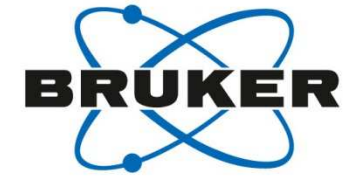
50kV, 600 μ A
ICR: \sim 8.3 kcps
Map area: 10.3 x 7.7 mm²
Map size: 200 x 150 pixel
Step distance: 51.5 μ m



Tiled multi-element EDS map

20kV
ICR: \sim 30 kcps
Map area: 9.6 x 7.2 mm²
Map size: 2048 x 1536 pixels

Mapping Metallurgical Applications: Sphalerite

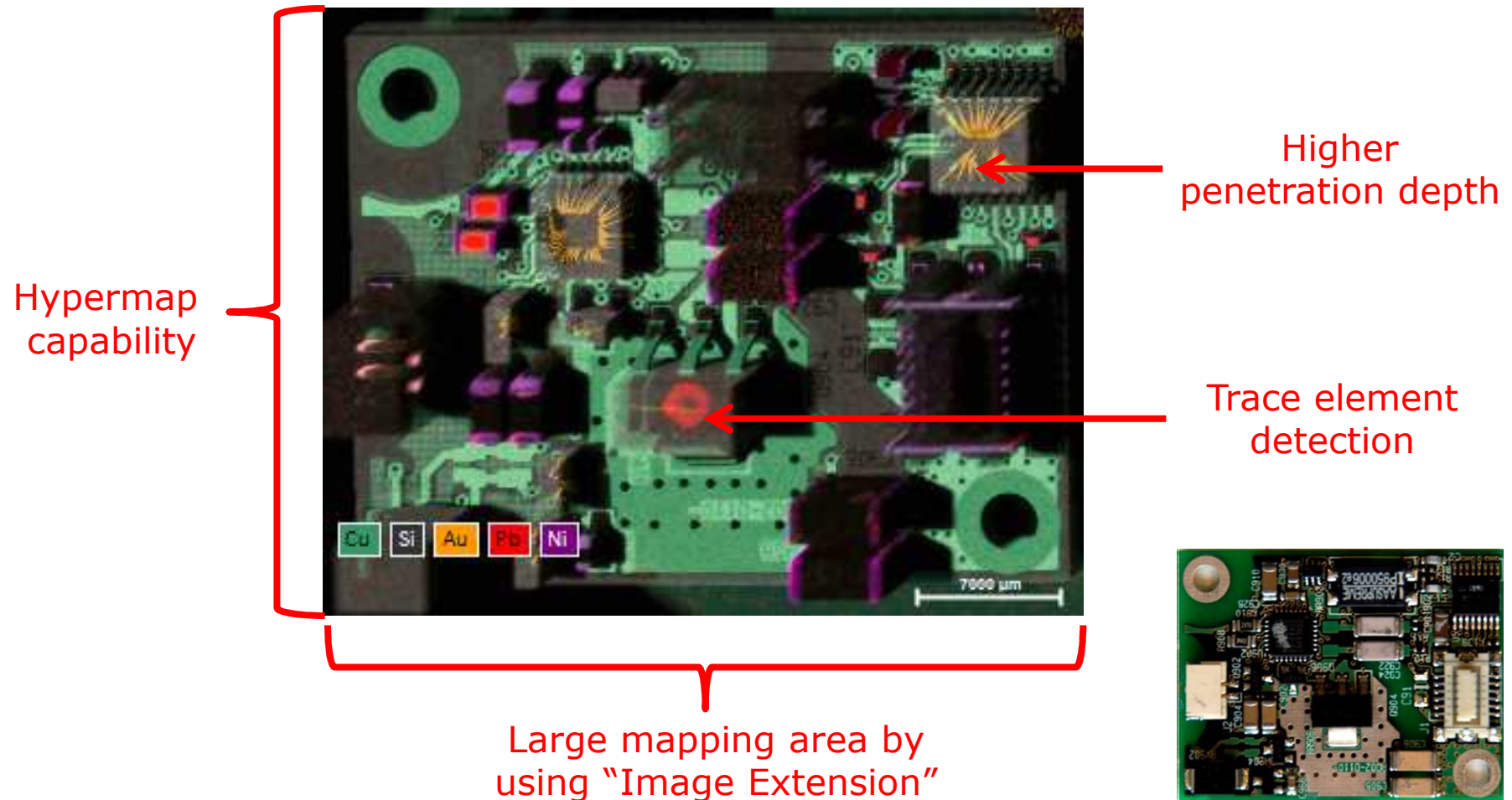


Trace Mineral Phases

High Energy X-Ray Element Lines:

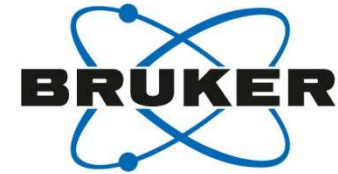
S, As, Fe, Zn, Sn, Cu, Cd, Pb

Mapping sur carte électronique PCB Avantages du μ XRF / ESPRIT 2.0



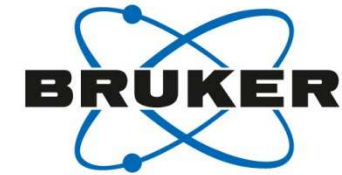
Micro- XRF for SEM applications

Versatility in element analysis



- Geology
- Minerals and mining
- Glass and ceramics (glass chips, paint chips)
- Metals and alloys (Ni, Zr, Co, Ti alloys, stainless steel, brass, bronze)
- Metals in polymers
- Archeology and archeometry (ceramics, pigments, ink)
- Semiconductor industry
- Failure analysis in printed circuit boards and electronic components

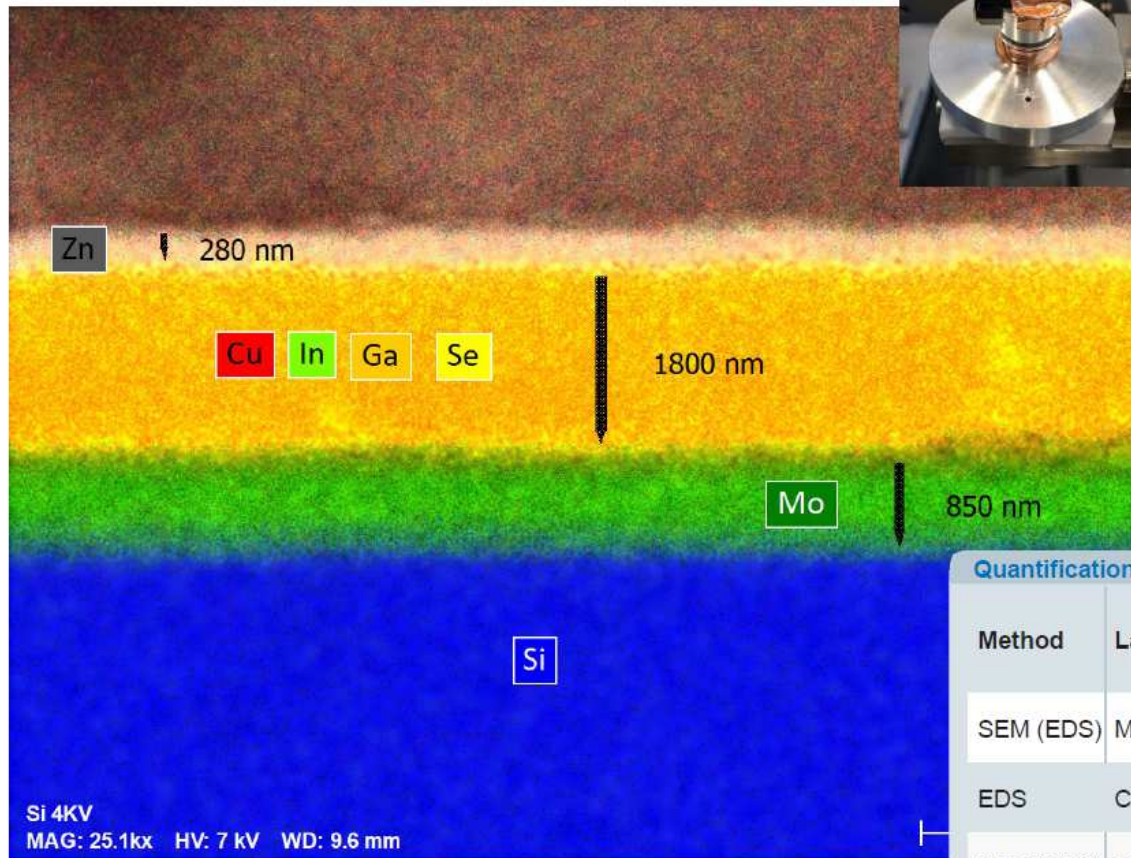
La forte pénétration et la sensibilité de l'analyse par μ XRF permet la mesure de multicouches via un programme dédié : **Xmethod**-mesures d'épaisseur



Coupe analysée au MEB 7kV et EDS 60mm²



CIGS- solar cell sample preparation for SEM cross section analysis



← Passivation layer

← CIGS Layer structure

← Mo – contact layer

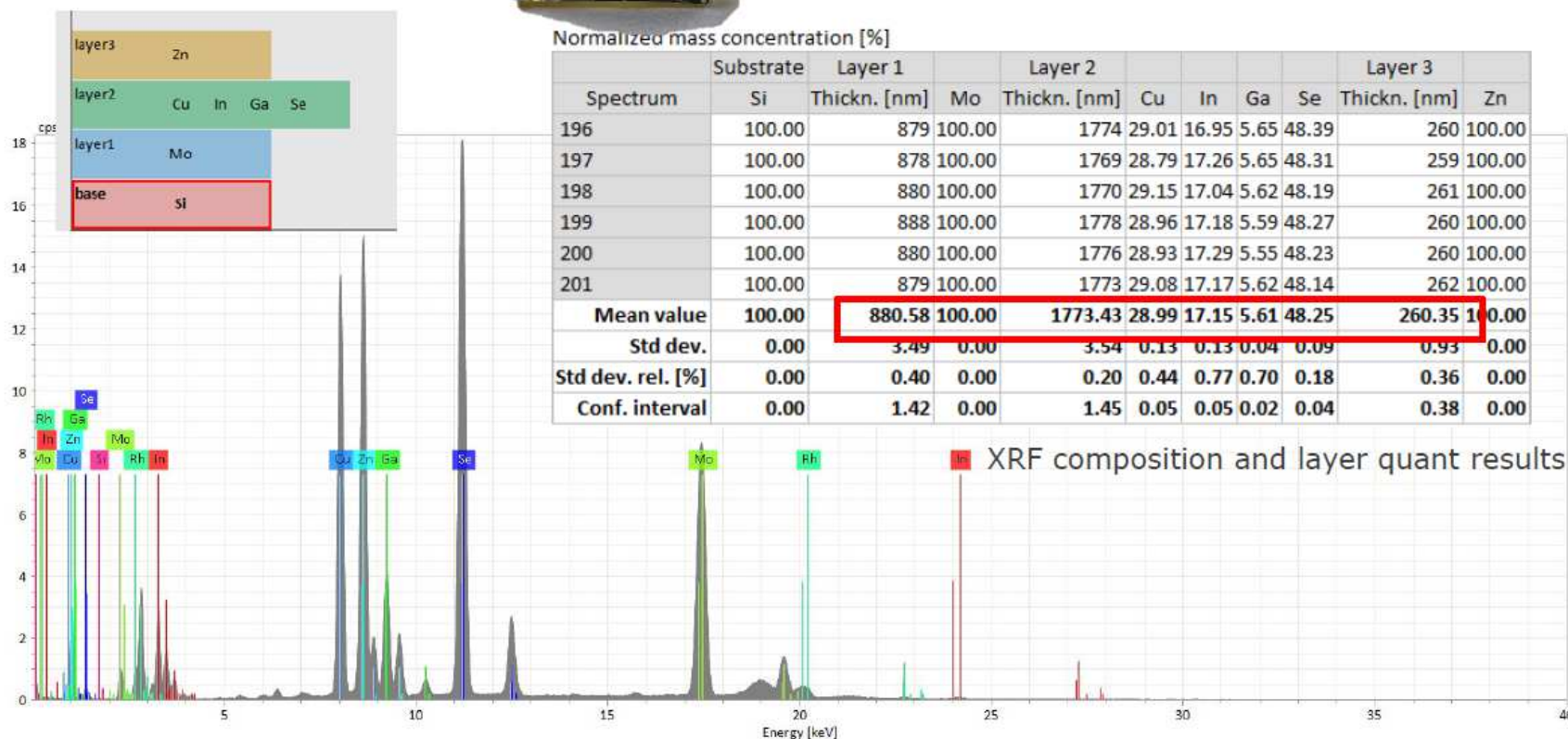
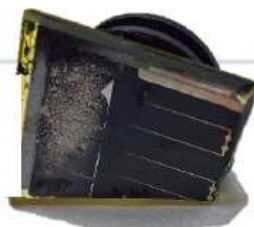
| Quantification of CIGS-layer | | | | | | |
|------------------------------|-------|---------------|-------------------|----|----|----|
| Method | Layer | Thickness /nm | Composition /wt.% | | | |
| | | | Cu | In | Ga | Se |
| SEM (EDS) | Mo | 850 | | | | |
| EDS | CIGS | 1800 | 24 | 18 | 9 | 49 |
| SEM (EDS) | Zn | 280 | | | | |

EDS cross section map of a fracture edge of CIGS Wafer sample

Xmethod: Mesures d'épaisseur (cellule solaire)



Sample courtesy: **HZB** Helmholtz Zentrum Berlin

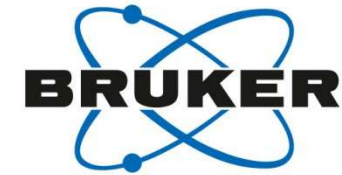


XRF composition and layer quant results

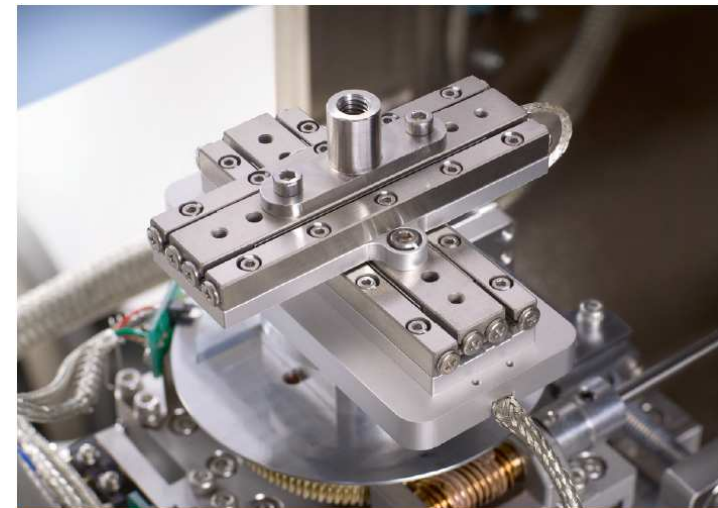
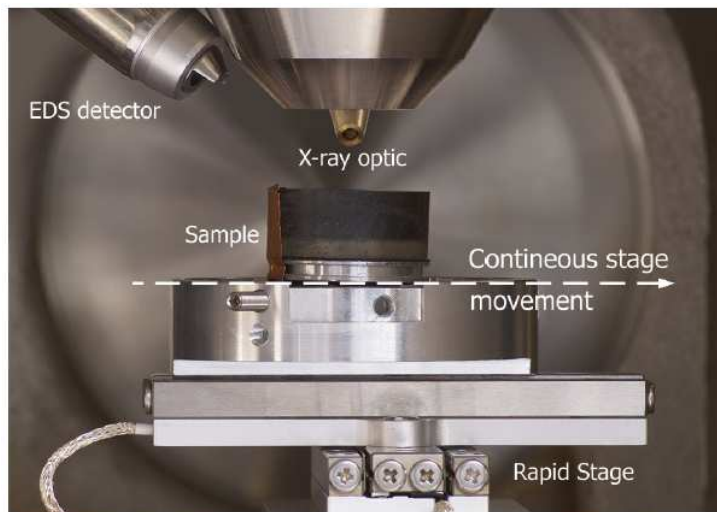
XRF spectrum with all relevant element lines

Rapid Stage :

La cartographie rapide par déplacement platine



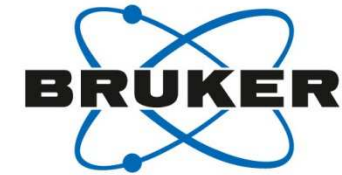
- La Micro-XRF sur MEB a un faisceau fixe (Il n'est pas possible de dévier le faisceau X comme avec le faisceau d'électrons)
- En conséquence, il faut déplacer la platine porte échantillon.
- La "**Rapid Stage**" a été développée pour permettre des vitesses de déplacement élevées et couvrir de larges surfaces (5cm/5cm)
- Cette platine piezo est fixée sur la platine du MEB.
- La "**Rapid Stage**" est contrôlée indépendamment de la platine du microscope et peut se déplacer à plus de 4mm/s en acquisition cartographie EDS ou μ XRF.



Rapid Stage :

La cartographie rapide par déplacement platine

La cartographie X est acquise "à la volée", la platine ne s'arrête pas, on ajuste le pas, la vitesse s'adapte.



The screenshot displays the Bruker software interface for X-ray mapping. Key components include:

- Top Panel:** Sample, Standards, Microsc..., X-ray so..., Scan, EDS, Report, and Project information.
- Substage Panel:** A blue-bordered box highlights the Substage parameters: Position X (0.0 μm), Position Y (-0.8 μm), Velocity (5000.0 μm/s), and Frame time (02:25 min).
- Image extension Panel:** A panel with 'Activate' checked, Width (10 X 25.7mm), and Height (13 X 24.9mm).
- Map time Panel:** A panel with 'Cycles' selected, Measurement time (100 s), and a 'Map area' section with 'Full' selected. Map width is 12833.00 μm (500 Points), Map height is 9571.00 μm (375 Points), and Point distance is 50.00 μm.
- SUBSTAGE MOVEMENT Panel:** A panel showing 'Current values' and 'New values' for Move speed (500 to 3000 μm/s), Dwell time (25.7 to 4.3 ms), and Frame time (12:49min to 02:08min). It includes 'Reference' and 'Apply' buttons.
- Bottom Panel:** A row of element selection buttons: Ch 1, 1.00, Cu-Kα, 1.00, Si-Kα, 1.00, Zn-Kα, 1.00, Ni-Kα, 1.00, Al-K, 1.00, Fe-Kα, 1.00.

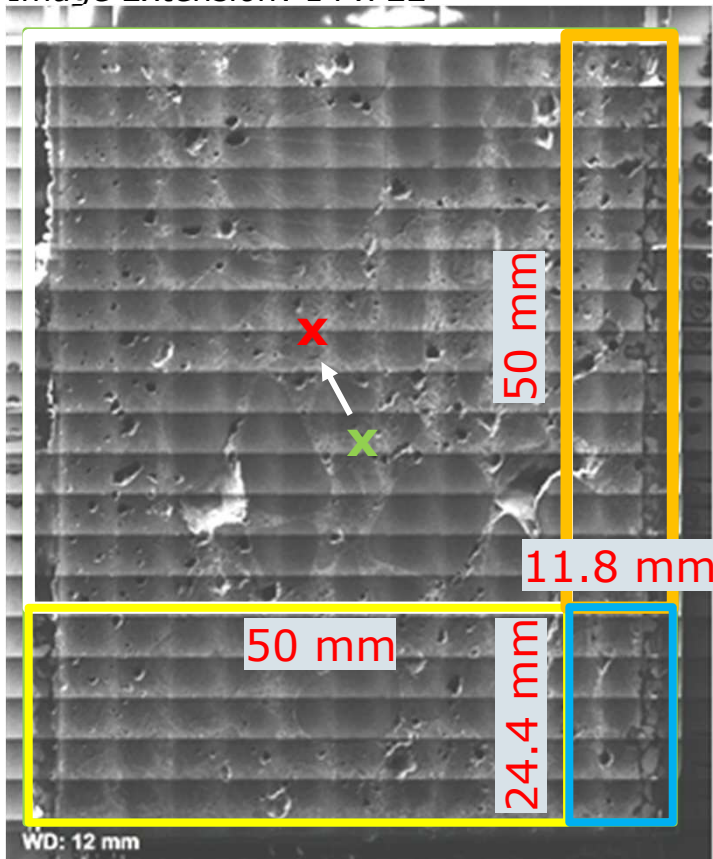
Couplage Platine MEB et "Rapid Stage" Pour des cartographies > 50mm



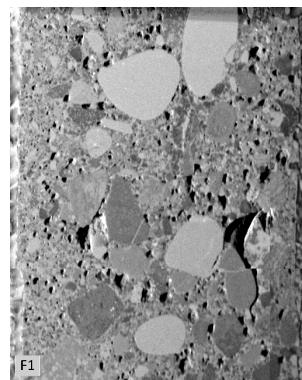
Large Samples: Concrete Block: 61.8 mm x 74.4 mm

Such samples require a combination of the Specialised high speed stage + SEM Stage. The sample is analysed in 4 maps which are mosaiced at the completion of the analysis.

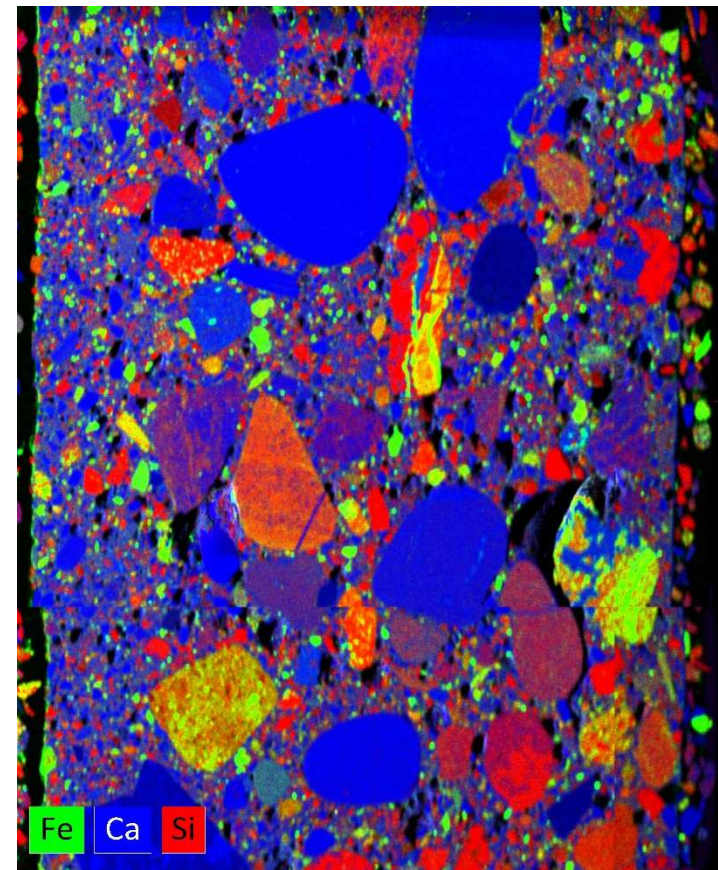
Image Extension: 14 x 22



Photograph of the sample

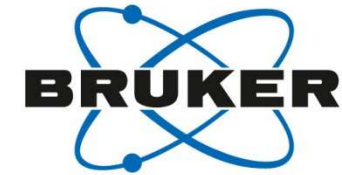


X-Ray Intensity Map



Rapid Stage performance

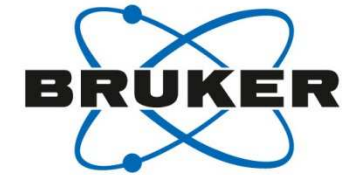
Ajustement de la résolution et de la vitesse



- Augmenter la vitesse → Réduit le temps d'analyse (et le nombre de cps/pixel)
- Augmenter le nombre de pixels → Augmente le temps d'analyse

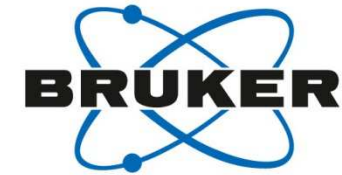
| Image size (aspect ratio 4:3) | Dwell time per pixel | Scan Speed | Scanning time |
|----------------------------------|----------------------|--------------|------------------|
| 200 px | 20 ms | 1.2 mm / sec | ~ 11 min |
| 200 px | 8 ms | 3 mm / sec | ~ 4.5 min |
| 400 px | 40 ms | 0.6 mm / sec | ~ 82 min |
| 400 px | 4 ms | 6 mm / sec | ~ 8 min |

Geological Applications: Exotic-Cu Deposits



- Exotic-Cu deposits often form in the vicinity of the parental porphyry system due to the lateral migration of Cu-bearing fluids.
- Mineralisation in this type of deposit comprises different species of copper minerals and mineraloids broadly defined as green-copper (*cobre-verde*) and black-copper (*cobre-negro*) ores.
- The analysis and subsequent definition of Cu-bearing minerals from exotic-Cu deposits is extremely complex due to the fine scaled textures and compositional variation.
- This is particularly true for so-called "black-copper" minerals. both Cu-wad and Cu-pitch, specifically related to the Mn concentrations, as well as numerous minor and trace elements such as: Mg, Al, Fe, Si, P, Ca, P, Cl, Co and S.

Geological Application: Exotic Cu Deposits



Large Area Map

Sample Size: Polished Section: 45 x 30 mm

Sample from El Tesoro, Chile.

Clearly Defined Elemental and Mineralogical Phases
Can identify the presence of trace elements, in this case, Cobalt (Co), Manganese (Mn), Strontium (Sr)

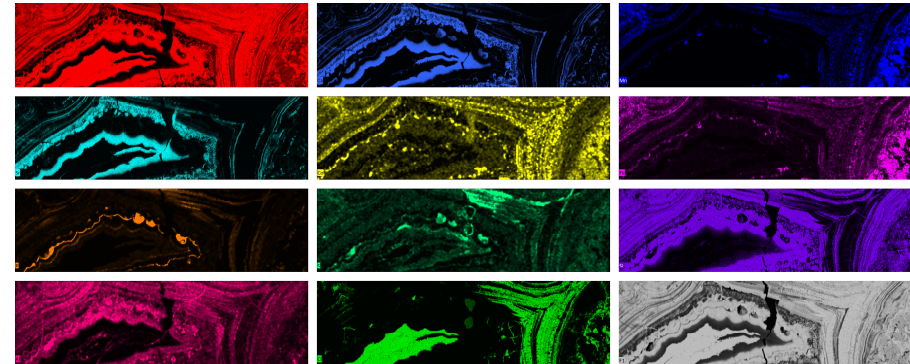
Analytical Parameters:

Tube Voltage: Rh at 50 kV

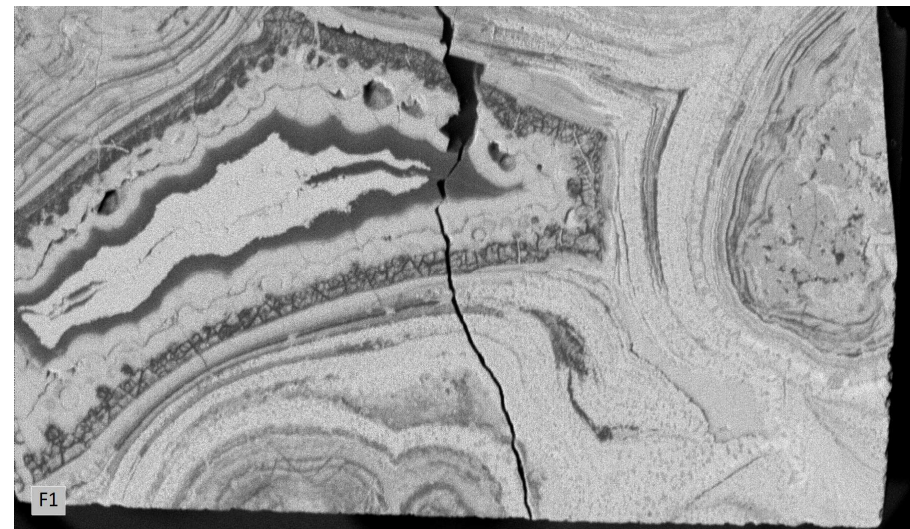
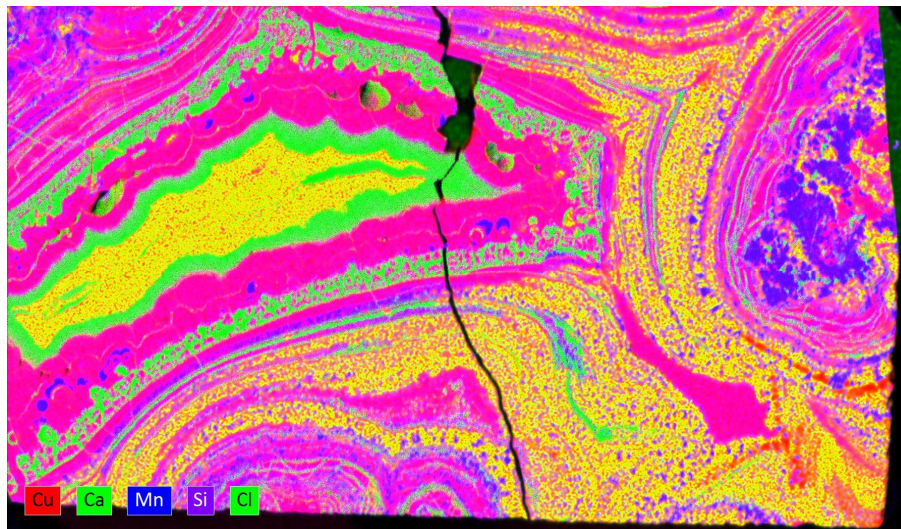
Anode Current: 600 μ A

Pixel Spacing: 25 μ m

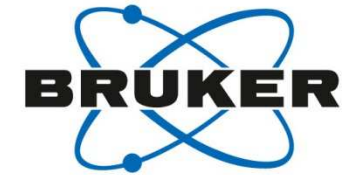
Analytical Time: 101 mins



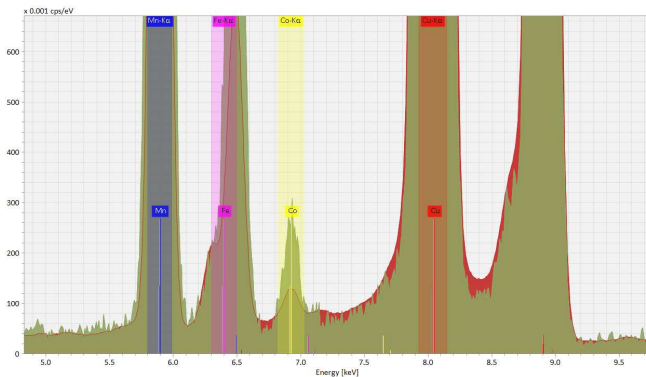
Top: Elemental Maps; Bottom Left: Mixed Elemental Map;
Bottom, Right: X-Ray Intensity Map.



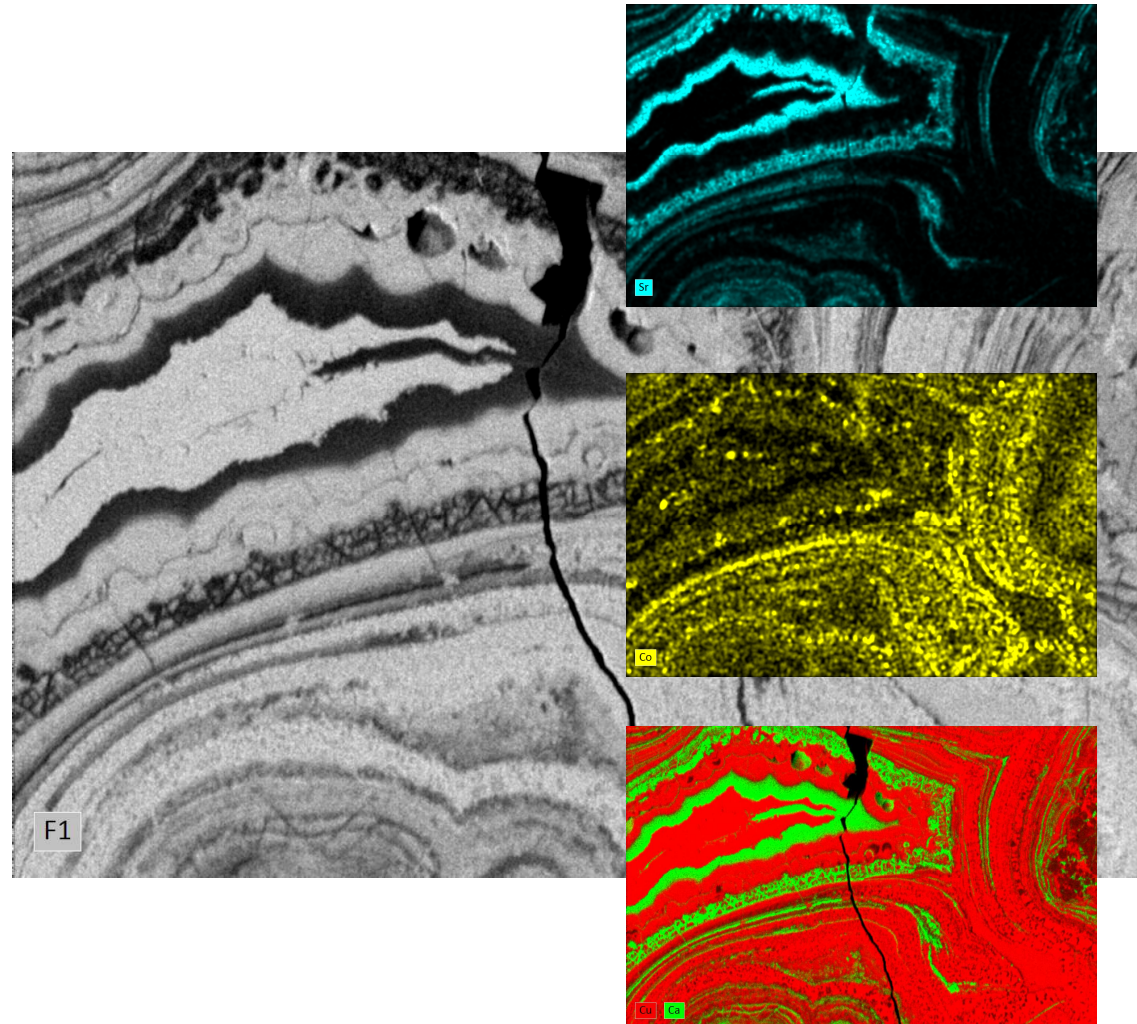
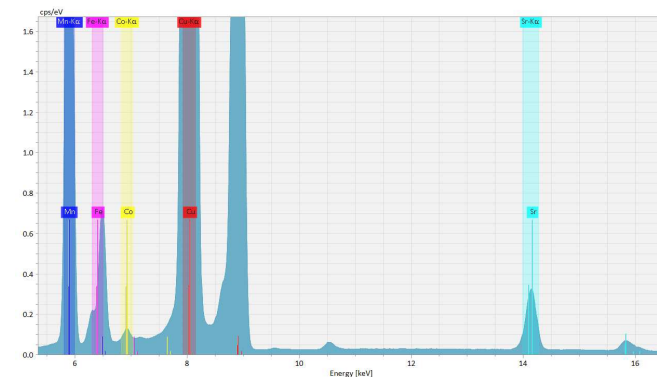
Exotic-Cu Deposits: Elemental Mapping: Benefits of SEM-XRF



- Identify the presence of trace elements, e.g, Cobalt (Co)



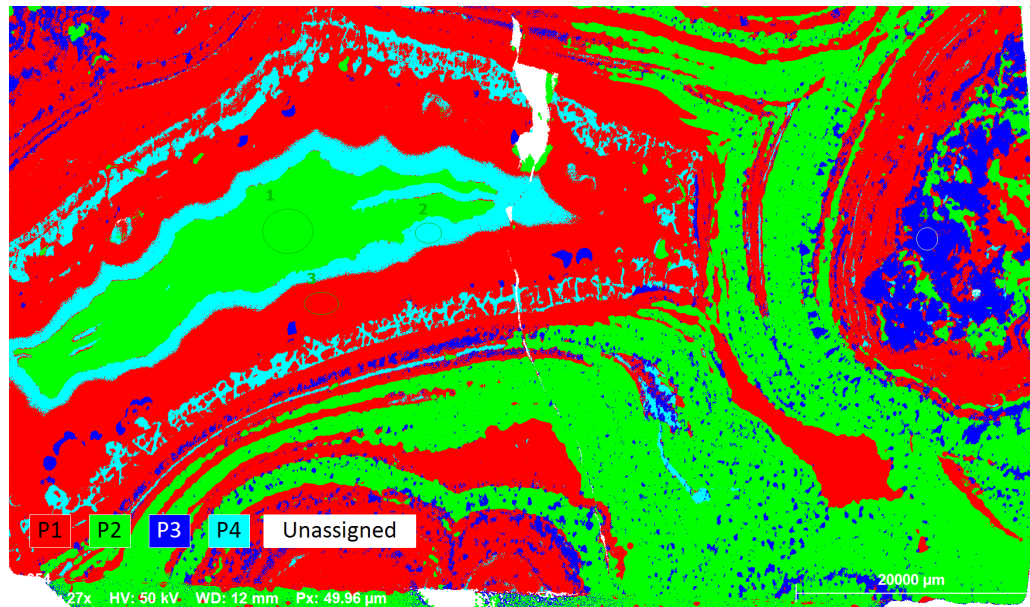
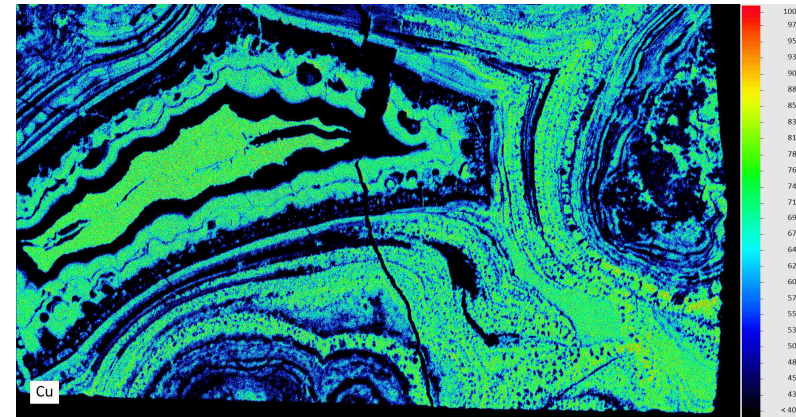
- Identify high energy X-ray lines, e.g Strontium (Sr)



Exotic-Cu Deposits: Mineral Phases



The results can be processed to determine various mineral phases and their area percentages and compositions within the sample, in this case, the various Cu phases.



| Counts/Pixel | Area |
|--------------|--------|
| P1 | 45.6 % |
| P2 | 35.0 % |
| P3 | 7.9 % |
| P4 | 7.7 % |
| Unassigned | 3.8 % |

P1: Chrysocolla
 P2: Atacamite
 P3: Cu-Mn Wad
 P4: Carbonate

Conclusion(s)



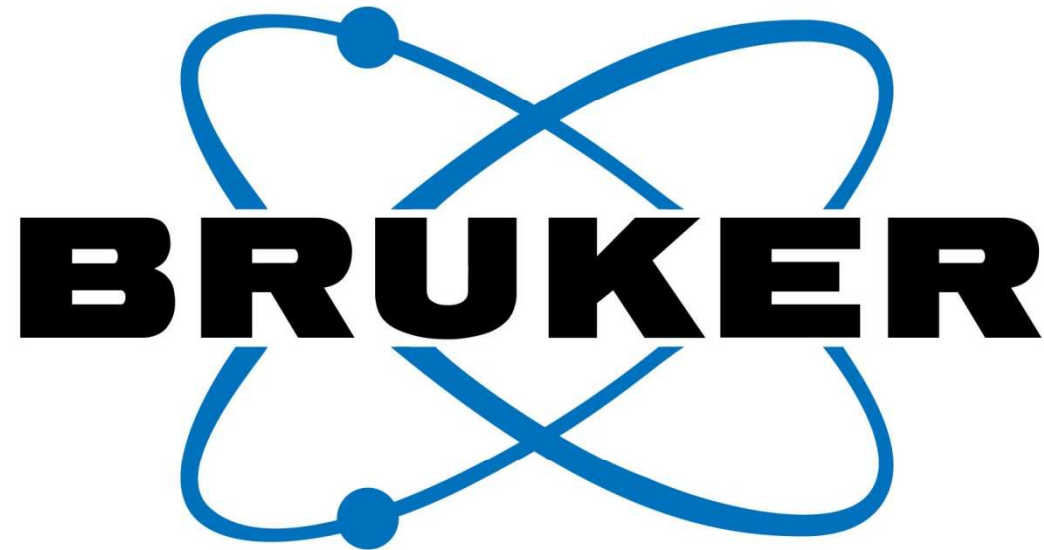
La technologie des capillaires et polycapillaires permet de disposer d'une source ponctuelle intense de rayons X à plusieurs dizaines de centimètres de la sortie d'un tube à rayons X. On peut alors créer un micro-spot au centre de la chambre d'un MEB, ce qui transforme le MEB / EDS en système de μ XRF.

L'analyse qualitative et quantitative combinée des spectres obtenus des deux sources d'excitation est possible avec les avantages des deux techniques : accès aux éléments légers en EDS, accès à l'analyse des traces des éléments moyens et lourds en microfluorescence X.

« Pierre Rolland Alprimage 2007 »

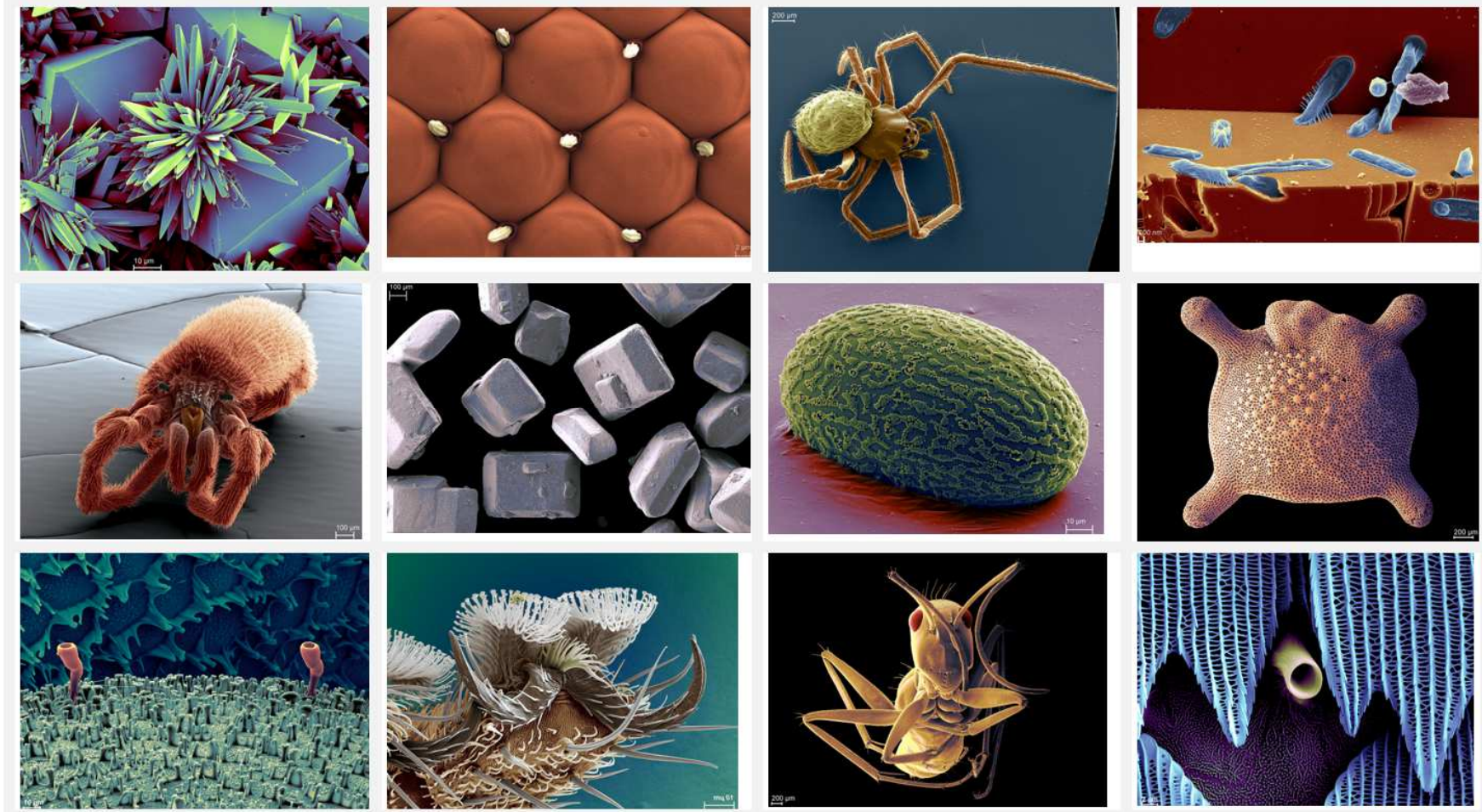
- ***En 2019 la technique est maîtrisée et parfaitement intégrée au MEB par Bruker nano***
- ***Il est possible de faire désormais de la cartographie élémentaire sur de larges échantillons (Fast Stage)***
- ***Cela ouvre la perspective de détection des éléments en trace indétectables en EDS sur de large surface.***
- ***Tout cela avec une facilité d'utilisation identique à l'analyse classique au MEB grâce à l'intégration dans le logiciel Esprit 2.0 de Bruker Nano***

MERCI DE VOTRE ATTENTION



Innovation with Integrity

SYNERGIE⁴ **SYNERGIE⁴**
... le service avant tout **25 ans**
(1994-2019)



Images MEB colorisées par Stephan Borensztajn IPGP