



RÉPUBLIQUE
FRANÇAISE

*Liberté
Égalité
Fraternité*

ONERA



THE FRENCH AEROSPACE LAB

www.onera.fr

Sources d'erreurs en Microanalyse X en MEB

Optimisation des conditions opératoires

Denis BOIVIN / ONERA

- **Rappels Aspects théoriques (Rappels) ...**
 - *Principe la microanalyse X quantitative (Castaing)*
 - *Poire d'interaction et résolution spatiale d'analyse*
 - *Principe de la spectrométrie EDS*
 - *Principe de la spectrométrie WDS*
 - *Avantages & inconvénients WDS / EDS*

- **Quelle bonne pratique de la microanalyse en MEB ... ?**
 - *Quels paramètres opératoires*
 - *listes des erreurs rencontrées*
 - *Cas des échantillons non conducteurs*
 - *Cas des cartographies d'intensités*
 - *Cas des cartographies quantitatives*

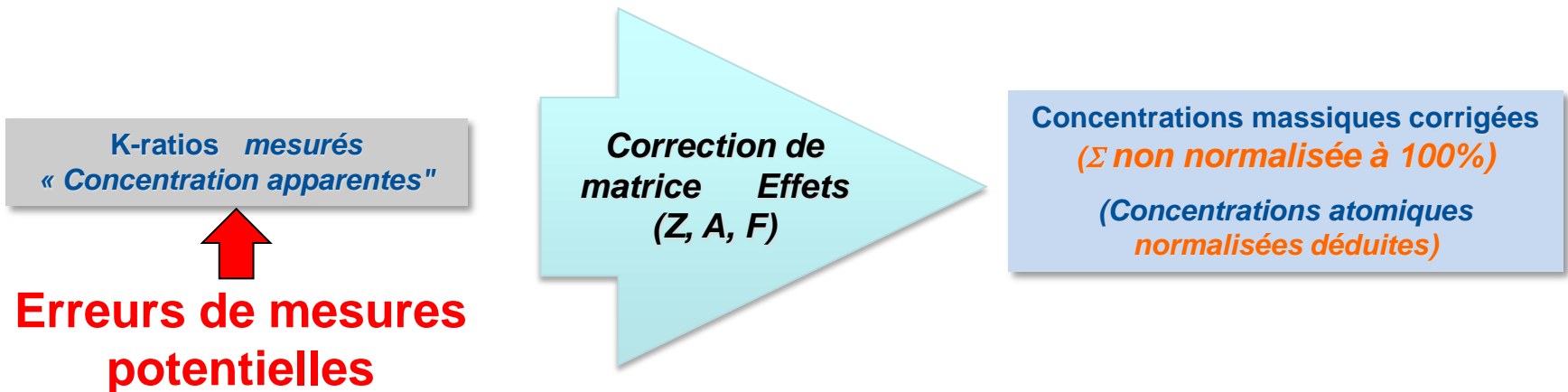
Principe de la microanalyse X

1 : **Production de RX** dans un microvolume de matière irradié par les électrons primaires

2 : **Mesures** pour chaque élément des intensités, I_{ech} émise par l'échantillon dans une de ses raies caractéristiques, et $I_{tém}$ émise par le témoin (pur ou complexe) de ce même élément.

3 : **Calcul des K-ratios (Concentrations apparentes)** : $K\text{-ratio} = I_{ech} / I_{tém}$;
N éléments → N K-ratios

4 : **Correction des concentrations « apparentes » (k-ratios) des effets de matrice (ZAF)**



Conditions d'application de la méthode

1 – Le volume analysé doit être homogène

2 – L'échantillon analysé doit être conducteur

3 – La géométrie d'analyse doit être connue

4 – L'échantillon analysé doit être plan poli

5 – "La microanalyse X est une méthode absolue !" (R. Castaing)
→ l'émission et l'absorption spécifiques des atomes considérés ne doivent pas être modifiées par les liaisons chimiques.

**ATTENTION ! NE PAS OUBLIER SI POSSIBLE
le respect de ces conditions pour un calcul valide
des coefficients de correction ZAF**

Principe de la microanalyse X

Poire d'interaction et résolution spatiale d'analyse X

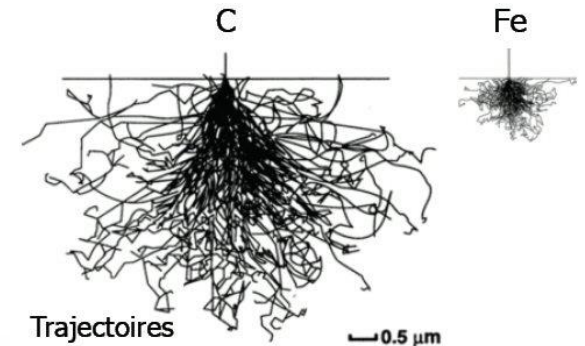
La résolution du signal X dépend :

- du numéro atomique moyen de l'échantillon
- de la THT, mais plus précisément du **taux d'excitation** ($U = E_0 / E_x$) de la raie analytique
- ➔ Le volume analysé est différent pour chaque élément.

Exemple ordre de grandeur profondeur analysée à 10 kV dans un alliage NiAl,

- Pour Al- $K\alpha$: $U = 10 / 1.56 = 6.4 \rightarrow \approx 600 \text{ nm}$
- Pour Ni- $K\alpha$: $U = 10 / 8.38 = 1.2 \rightarrow \approx 300 \text{ nm}$

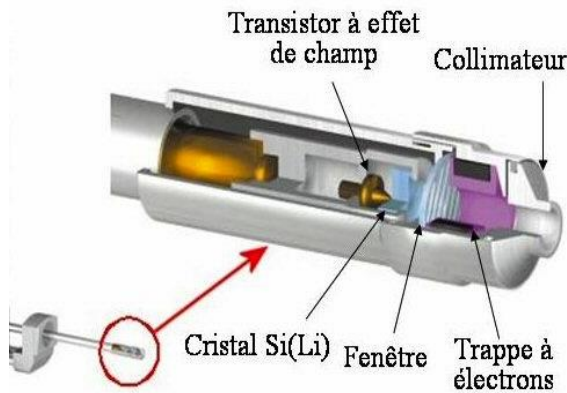
ATTENTION NE PAS OUBLIER :
La résolution spatiale de l'analyse X est bien moins bonne que celle de l'imagerie en SE.



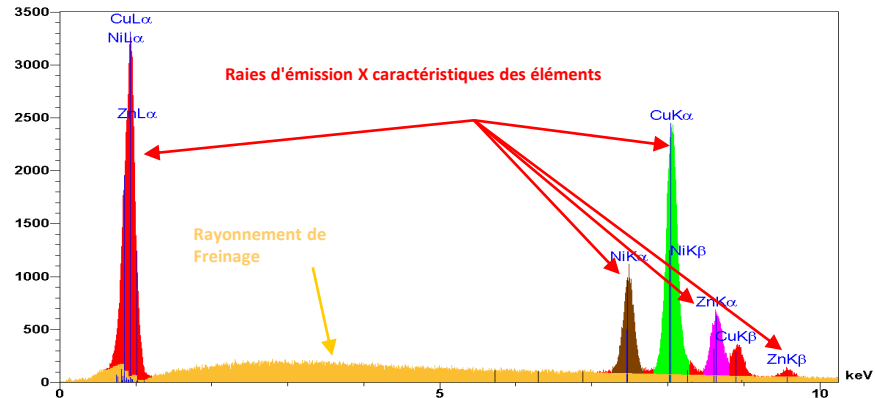
Principe de la spectrométrie EDS

Impulsion d'amplitude proportionnelle à l'énergie du photon

Acquisition simultanée de l'ensemble des photons dans une gamme d'énergie



Détecteur SDD(EDS) placé dans la chambre du MEB



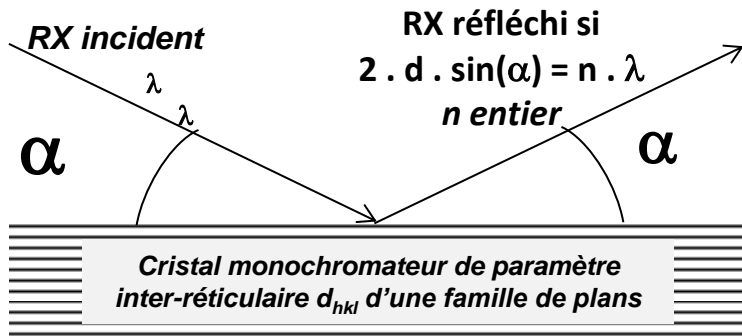
Histogramme de l'énergie des photons = Histogramme de l'amplitude des impulsions

Intensité X raie analytique mesurée = Aire du Pic Caractéristique - Aire du Fond Continu

ATTENTION ! Erreurs potentielles sur la mesure de ces Aires

Principe de la microanalyse X

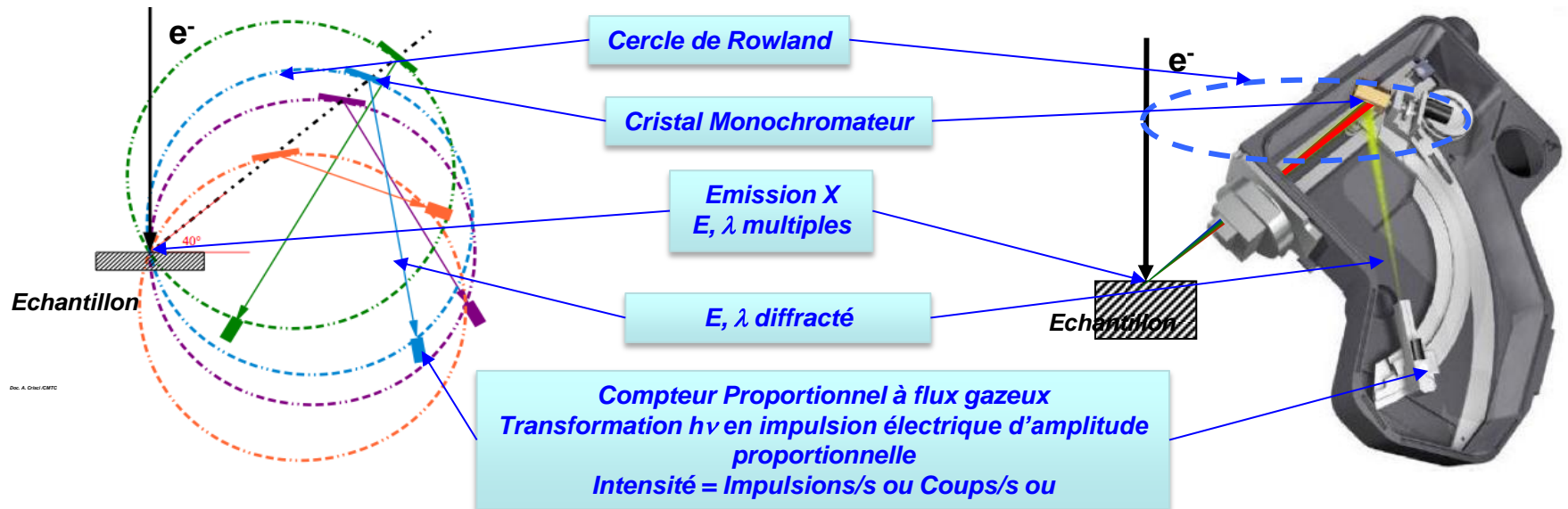
Principe de la spectrométrie WDS à cercle de Rowland



Principe physique basé sur la diffraction de Bragg

- 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.

Technologie du spectromètre WDS conventionnel

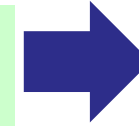


→ Acquisition séquentielle du spectre WDS, beaucoup plus lente que la spectrométrie EDS

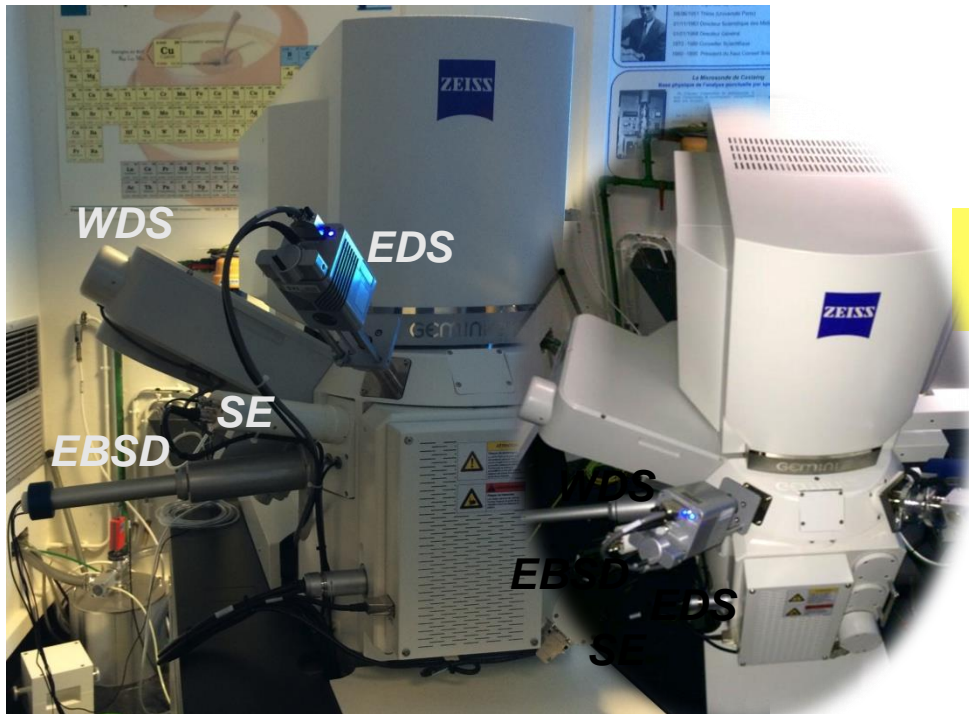
Principe de la microanalyse X

Montage des spectromètres WDS conventionnel et EDS sur un MEB

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

WDS, EDS
Opérationnels simultanément

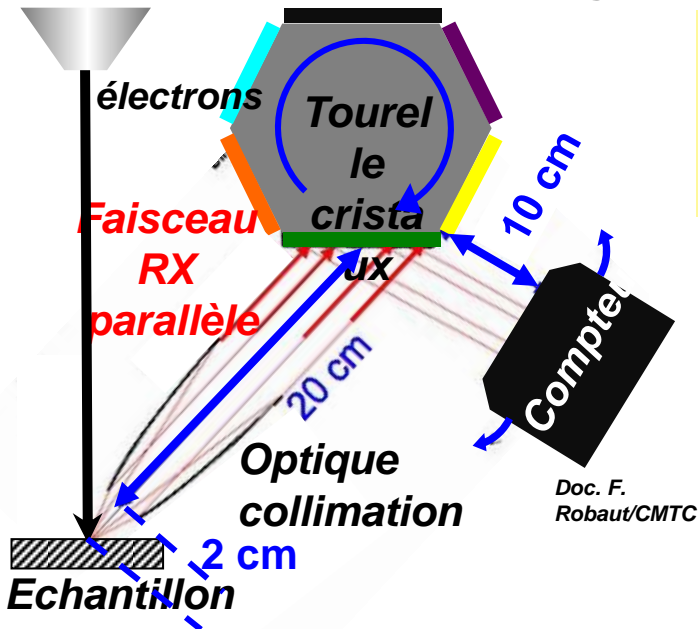
ATTENTION !

**Nécessité d'un même angle d'émergence EDS et WDS ,
sauf si le logiciel d'analyse prend en compte deux angles distincts**

Principe de la microanalyse X

Principe de la spectrométrie WDS à faisceau parallèle (PBS)

Rendre parallèle le faisceau d'émission X divergent par une optique de collimation pour le diriger sur le cristal monochromateur plan.



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 parallèle
- → Amélioration de la collection des RX émis quelle que soit la longueur d'onde grâce à la conservation de la distance Point-Source-RX <-> Cristal
- → Compacité → montage sur port MEB – Type EDS

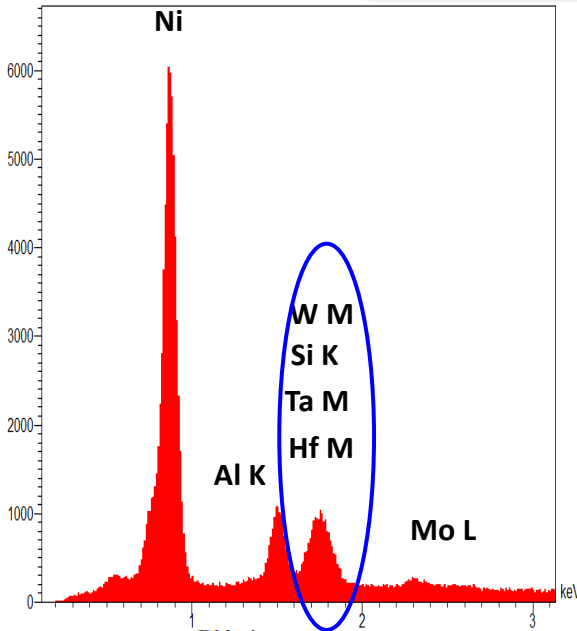
ATTENTION !

Criticité de la position en Z de l'échantillon sur l'efficacité de collection des RX en cas d'absence de focalisation automatique

Principe de la microanalyse X

Avantages WDS / EDS

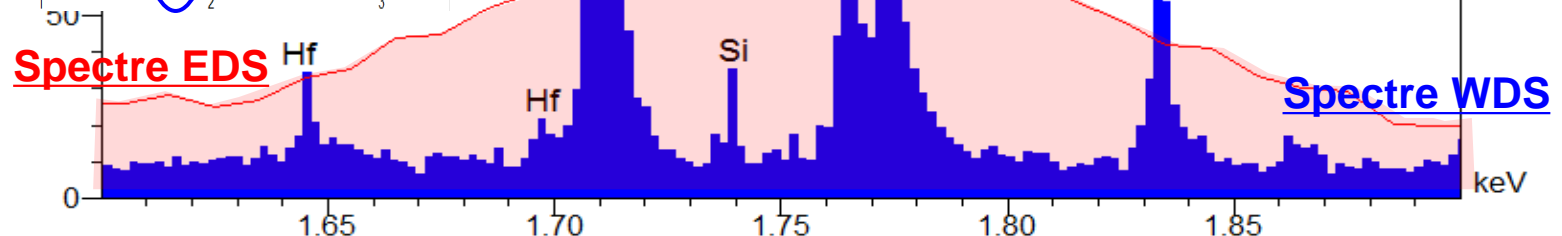
Résolution Spectrale



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



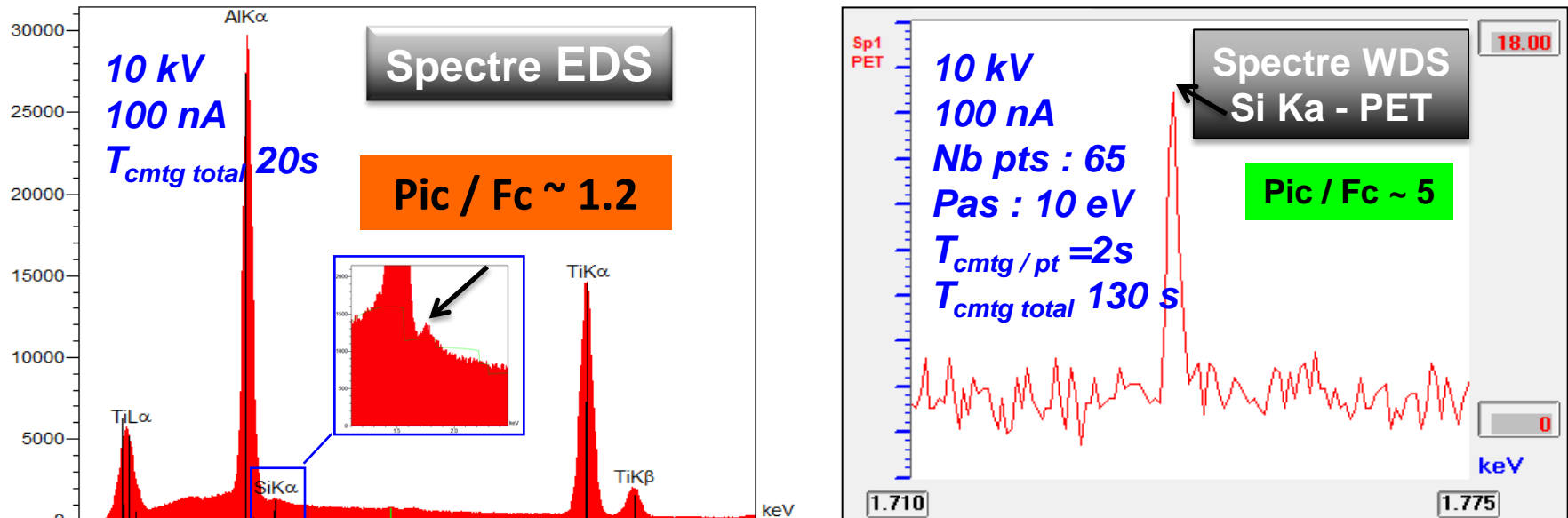
ATTENTION aux interférences de raies analytiques non résolues en EDS !
Erreurs de mesures d'intensité X potentielles

Principe de la microanalyse X

Avantages WDS / EDS

Limite de détection en WDS > EDS

Le gain en résolution spectrale est associé à un gain en rapport Pic/Fond
Conséquence : Limite de détection abaissée.



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

**ATTENTION à la mesure des intensités X
d'éléments en faible teneur par EDS en particulier**

Inconvénients WDS / EDS

Acquisition séquentielle du spectre

- **Mesure d'un seul élément à la fois**
(1 seul spectro WDS possible en MEB)
- **Mesure Intensité d'une raie plus long:**
(3 mesures : 1 au Pic + 2 dans Fond Continu)
→ **Temps total d'analyse significativement plus long**

Respect rigoureux de la géométrie de détection

- **Positionnement précis de l'échantillon à la WD nominale d'analyse**
→ **Défocalisation potentielle du spectromètre**

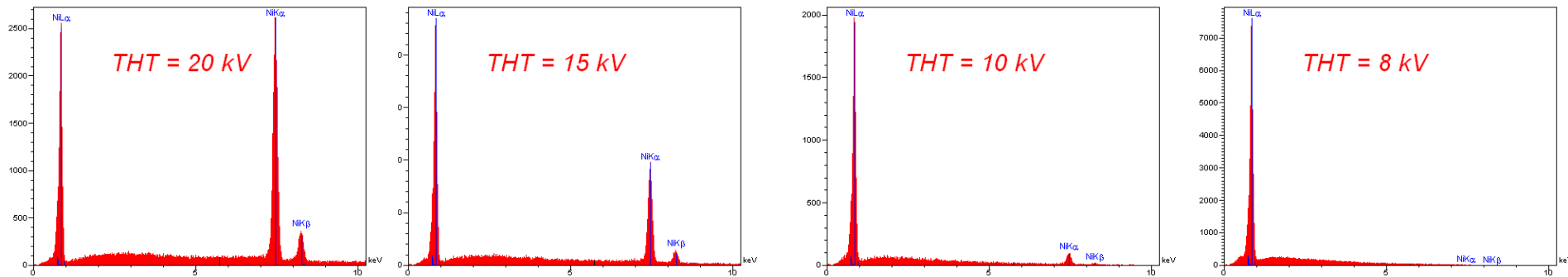
Angle solide de collection variable avec l'énergie des photons

→ **Nécessité d'analyse avec témoins**

La bonne pratique : Quels paramètres opératoires

Quelle THT ?

La THT doit permettre d'exciter correctement la raie analytique la plus énergétique, avec un taux d'excitation (U) optimal compris entre 2 et 3.



E_x NiKα et NiKβ = 8.33 keV

THT= 20 kV → U = 2.40

THT= 15 kV → U = 1.80

THT= 10 kV → U = 1.20

THT= 8 kV → U = 0.96 < 1

E_x NiLα = 0.93 keV

THT= 20 kV → U = 21.5

THT= 15 kV → U = 16.10

THT= 10 kV → U = 10.75

THT= 8 kV → U = 8.60

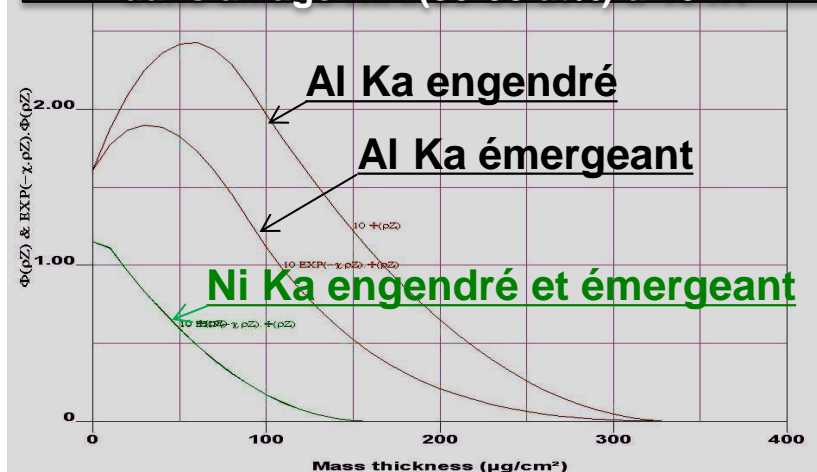
→ Plus d'émission à 8 kV des raies NiKα et NiKβ

ATTENTION !

Le volume analysé est d'autant plus grand que le taux d'excitation est élevé

→ Le volume analysé est différent pour chaque raie analytique

Distribution en profondeur Al Ka et Ni Ka dans alliage NiAl(50-50 at%) à 10 kV



Quel Courant de faisceau électronique ?

Le courant modifie deux paramètres d'analyse:

- Le nombre de photons X produits par unité de temps
- La taille de la sonde, qui croît avec l'augmentation du courant

1

Ajuster le courant pour :

- un taux de comptage EDS maximum qui conduit à un temps mort inférieur à 20 à 30% avec une constante de temps élevée
- limiter les pics parasites d'empilement.

2

- Réduire ce courant si la résolution de l'image électronique est inadaptée à la visualisation résolue des « objets » à analyser
- Compenser la diminution du taux de comptage et de la qualité statistique du spectre EDS, par une augmentation du temps de comptage.

**ATTENTION à l'optimisation de ce compromis
Courant / Taux de comptage / Résolution /
temps comptage / Précision statistique du spectre**

La bonne pratique : Quels paramètres opératoires

Quel Constante de temps de la chaîne de mesure EDS ?

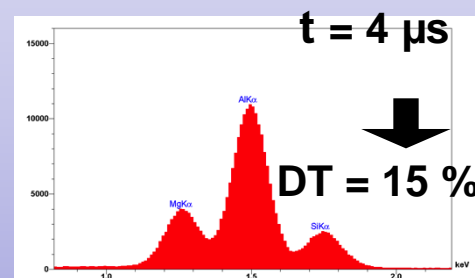
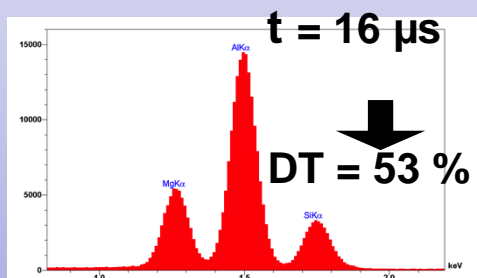
La chaîne de mesure EDS dispose de plusieurs « constante de temps » qu'il est nécessaire d'adapter en fonction du taux de comptage.

2 principes à retenir :

1

Plus la constante de temps est élevée,

- Plus le temps mort (*DT-Dead Time*) augmente
- Plus le risque de pics d'empilement est élevé,
- Plus la résolution spectrale s'améliore, avec la diminution du risque d'interférences de raies néfastes à la précision des mesures des intensités.



2

- **Grande constante de temps** pour « faible » taux de comptage pour acquisition de spectres destiné à la quantification
- **Faible constante de temps** pour « fort » taux de comptage pour acquisition de cartographies de répartition des éléments.

La bonne pratique : Quels paramètres opératoires

Quel temps de comptage ?

Le temps de comptage va modifier la précision statistique du spectre.

Conséquences

- 1 • Plus long sera le temps de comptage, meilleure sera la précision statistique du spectre (nombre de photons comptés), meilleure sera la précision des intensités extraites, et donc des concentrations calculées.

- 2 • Le temps de comptage nécessaire à l'analyse précise d'un élément sera d'autant plus long que sa teneur est faible et corrélativement sa raie analytique présente un faible rapport PIC / FOND CONTINU.

Quelle distance de travail (WD) ?

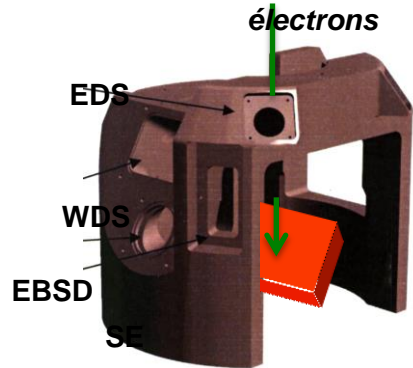
- 1 • WD nominale d'analyse pour analyse quantitative, car émergence connue

- 2 • WD quelconque pour analyse qualitative, à condition de détecter un spectre. Pas de quantification correcte possible !!

La bonne pratique : Quels paramètres opératoires

Quel MEB pour pratique EDS + WDS ?

La pratique de l'analyse WDS nécessite un MEB avec certaines spécificités.



La chambre objet.

- Utilisation simultanée de divers détecteurs disposés du même côté
- WDS, EDS, EBSD, SE, BSE
- WD d'analyse WDS et EDS identiques
- Angles d'émergence EDS et WDS identiques

Colonne électronique

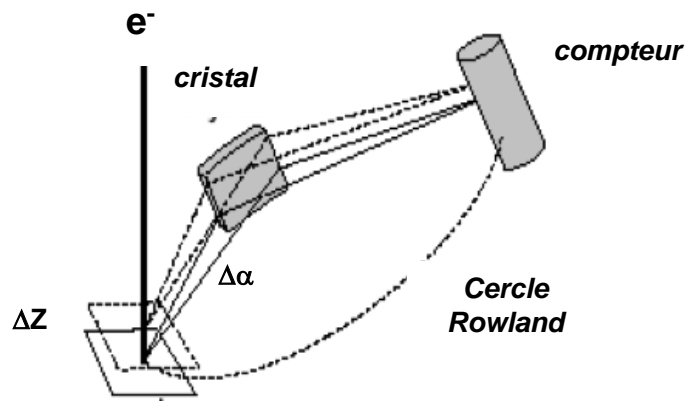
- Courant de faisceau ≥ 40 nA à 20 kV nécessaire pour WDS
- Résolution de l'ordre du nanomètre à 20 kV → MEB FEG

La bonne pratique : Quels paramètres opératoires

Erreurs à éviter en analyse WDS

Mauvais positionnement en Z de l'échantillon
→ **Défocalisation du spectromètre**

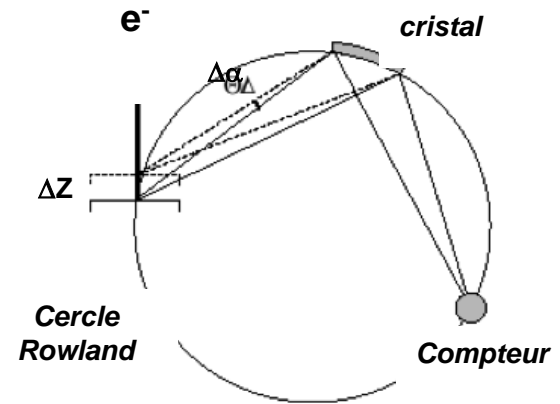
Montage horizontal



Doc. F. Robaut/CMTC

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

Montage vertical



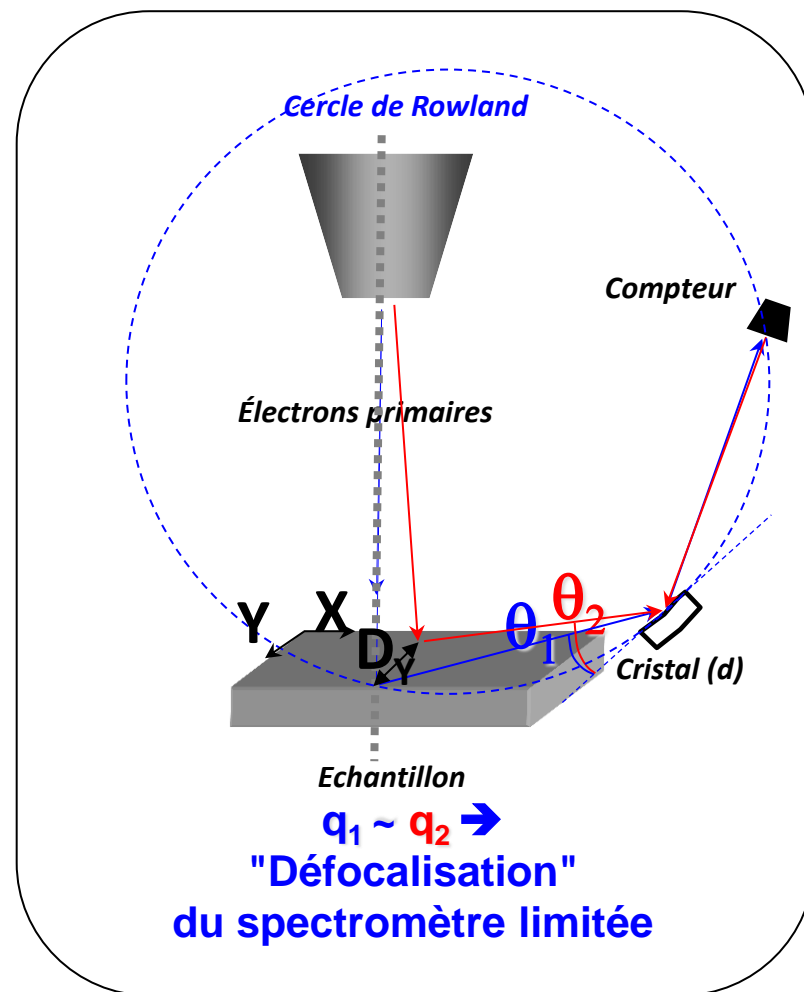
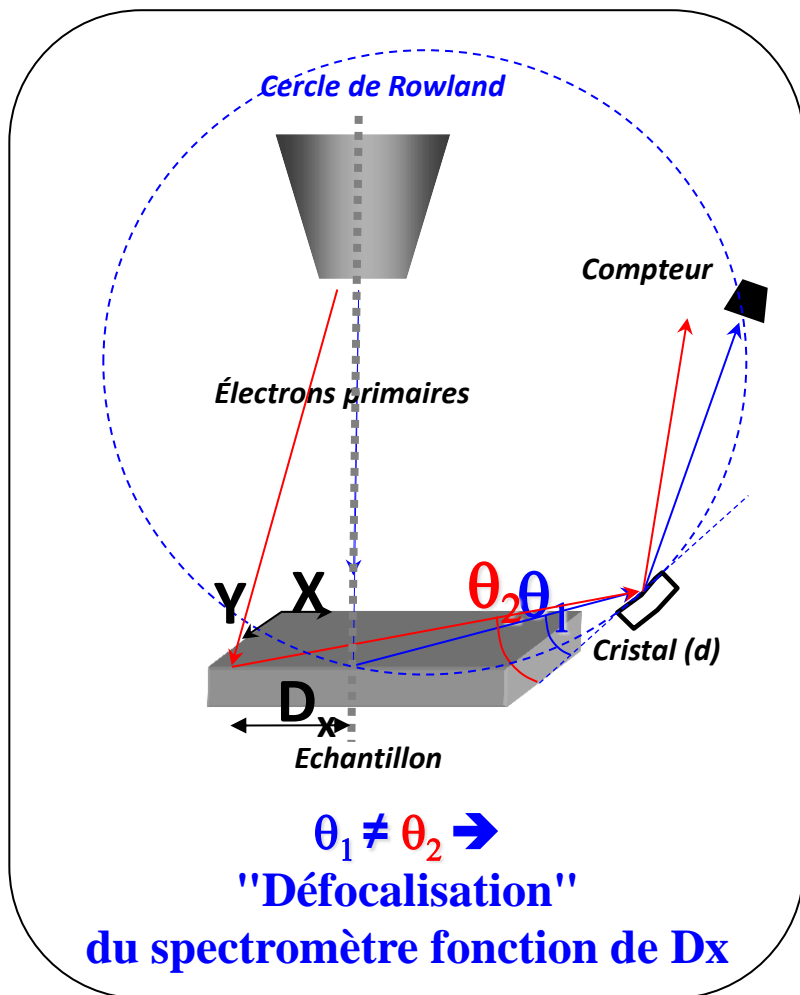
Doc. F. Robaut/CMTC

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

La bonne pratique : Quels paramètres opératoires

Erreurs à éviter en analyse WDS

Défocalisation anisotrope dans le plan (X, Y) du spectromètre WDS

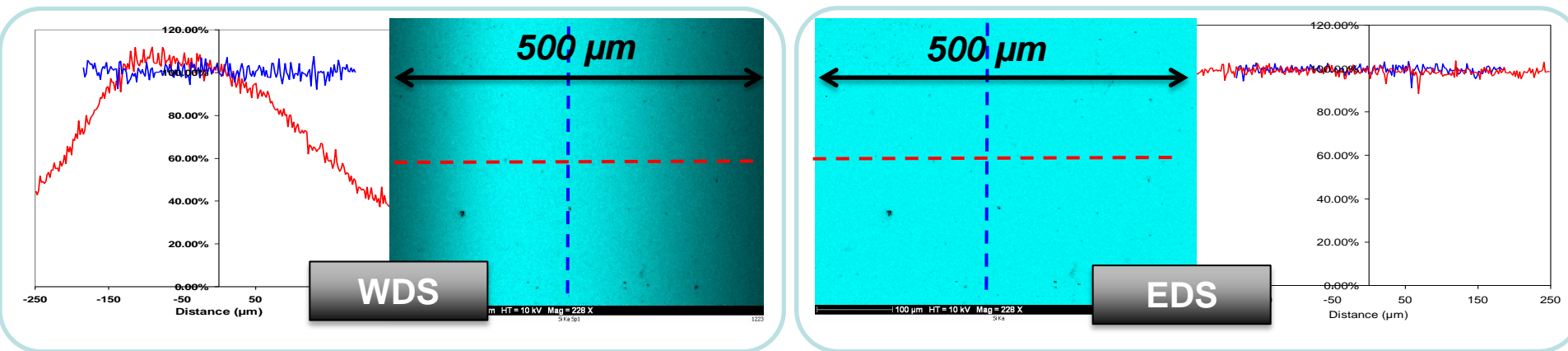


La bonne pratique : Quels paramètres opératoires

Erreurs à éviter en analyse WDS

Défocalisation anisotrope dans le plan (X, Y) balayé du spectromètre WDS

Exemple de variations des cartographies d'intensité Si-Ka d'un monocristal de Si en WDS et EDS



ATTENTION A NE PAS REALISER des cartographies de répartition des éléments sur des **CHAMPS DE DIMENSIONS TROP GRANDES**, où la défocalisation du spectromètre WDS modifie les intensités mesurées et donc la validité de la répartition.

La bonne pratique : liste des erreurs rencontrées

Procédures incorrectes d'analyse en WDS et/ou EDS

Ne pas vérifier sur un spectre WDS acquis sur l'échantillon la validité des positions de mesure du Fond Continu.

→ **Risque d'erreur de la mesure des intensités X et donc des Ratios et du résultat**

Oublier que la résolution spatiale de l'analyse par RX est moins bonne que celle de l'imagerie (SE en particulier), et est d'ordre de $1 \mu\text{m}^3$ à 15 à 20 kV

→ **Risque d'analyse d'un mélange de « Matrice + précipité » forcément faux**

Négliger la possible dérive du faisceau pendant le temps de comptage, problématique pour l'analyse de précipités ou phases d'une dimension faible du même ordre que celle de l'amplitude de la dérive.

→ **Risque d'analyse d'un mélange de « Matrice + précipité » forcément faux**

Négliger et ne pas prendre en compte la présence d'une couche de métallisation dans la cas d'un échantillon isolant.

→ **Risque d'un biais d'analyse quantitative non négligeable.**

Oublier de connecter électriquement la surface métallisée à la masse

→ **Risque de modification de l'énergie des électrons et des intensités X**

La bonne pratique : liste des erreurs rencontrées

Ne pas adapter le temps de comptage pour obtenir des pics caractéristiques statistiquement bien définis.

- *Incertitudes de mesures accrues,*
- *Risque de la non-détection d'éléments en faible teneur*

Ne pas positionner la surface de l'échantillon à la WD nominale d'analyse quantitative

- *Angle d'émergence non nominal inconnu → erreurs de quantification*

Ne pas s'assurer que la surface de l'échantillon est bien sous incidence normale

- *Angle d'émergence inconnu → erreurs de quantification*

Ne pas s'assurer que les paramètres de quantification sont correctement déclarés dans le logiciel d'analyse (THT, angle d'émergence)

- *Erreurs de quantification possibles*

Appliquer en aveugle la procédure de quantification, sans vérifier la validité des étapes de soustraction du Fond Continu et d'extraction des intensités

- *Erreurs potentielles des intensités mesurées → erreurs de quantification*

Ignorer la normalisation imposée à 100% des concentrations massiques des éléments déclarés dans la procédure d'analyse sans témoins

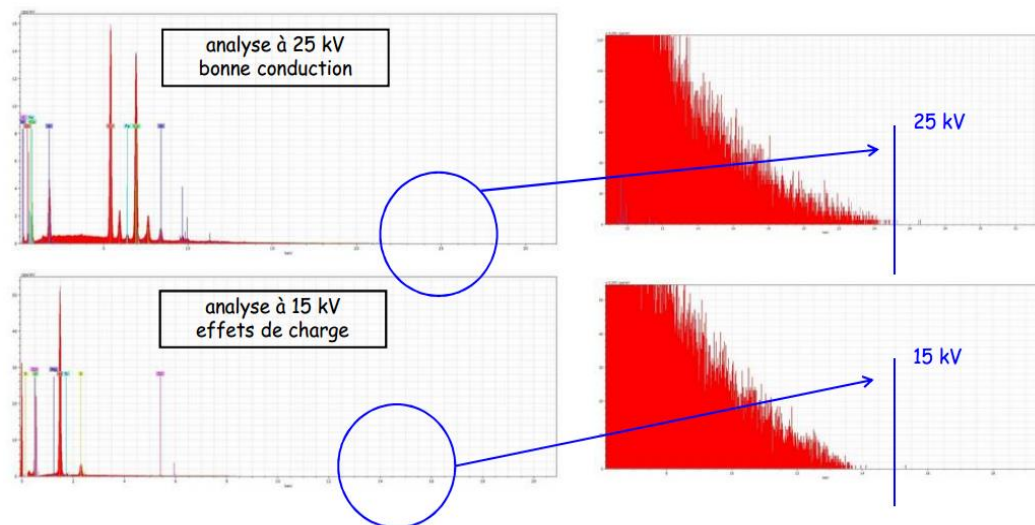
- *Impossibilité de détecter un problème d'analyse ou d'élément(s) oublié(s)*

La bonne pratique : Cas des échantillons non conducteurs

L'accumulation des électrons du faisceau électronique au voisinage de la surface de l'échantillon crée une charge électrostatique de charge négative. Ce potentiel négatif va alors ralentir les électrons incidents, qui vont atterrir avec **une énergie cinétique plus faible que celle communiquée par la haute tension d'accélération.**

Ce phénomène a plusieurs conséquences pour l'analyse:

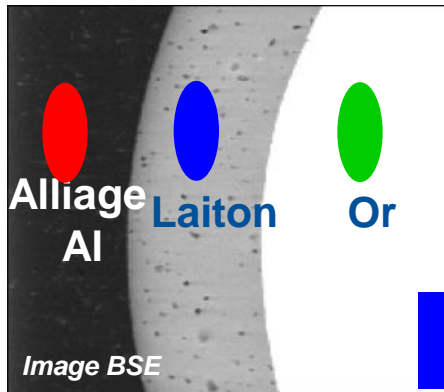
- L'énergie réelle des électrons plus faible, modifie les conditions d'excitation des atomes et donc des taux d'excitation des raies analytiques, et donc de leurs intensités.
- La quantification de ces intensités (mesurées par EDS ou WDS) avec la haute tension nominale d'accélération est forcément erronée.



ATTENTION à prendre en compte l'énergie effective des électrons primaires incidents sur l'échantillon dans la procédure de quantification !

La bonne pratique : Cas des cartographies d'intensité X

Images de répartition de l'intensité X mesurée dans « ROI »
avec ou sans soustraction du FOND CONTINU



Témoin d'or enrobé dans du laiton inséré dans un alliage d'aluminium

Y a-t-il du Cu dans le témoin d'or ??

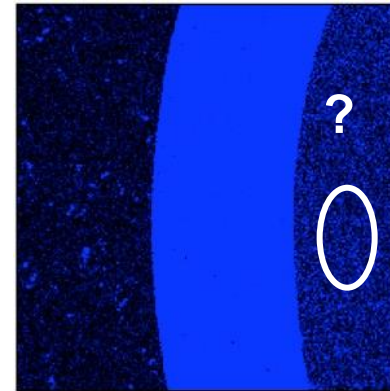


Image répartition intensité X Cu_Kα
Pic + FOND CONTINU

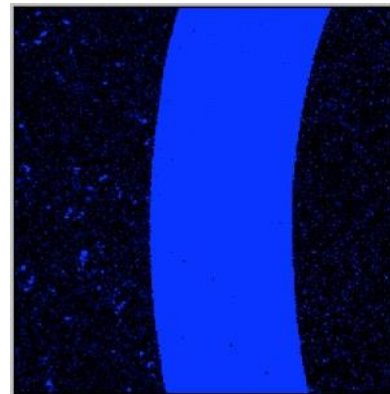
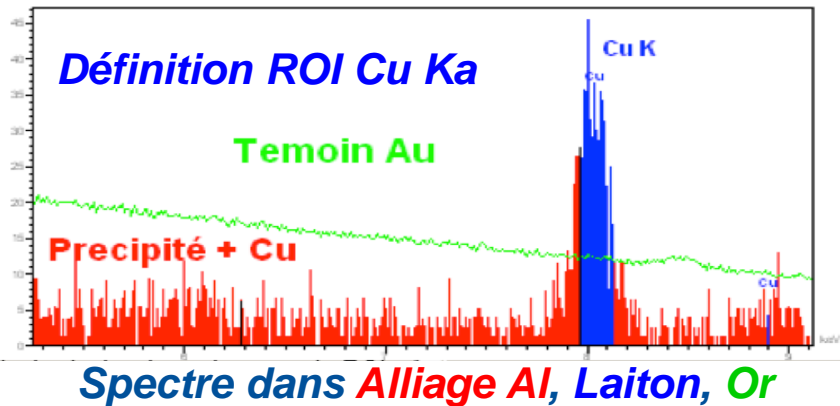


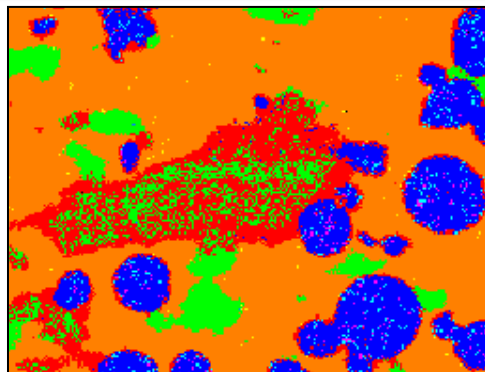
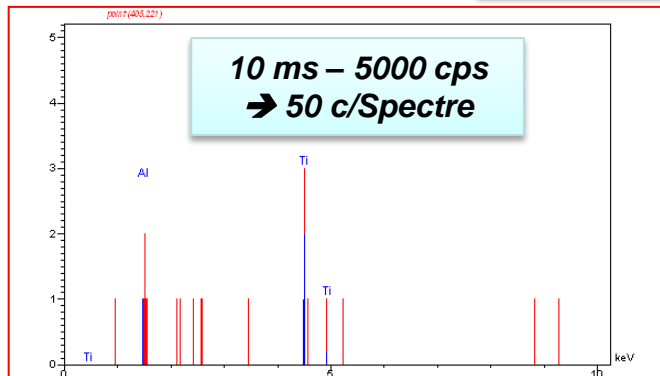
Image répartition intensité X Cu_Kα
Pic - FOND CONTINU

Attention à la signification des images de répartition de l'intensité X sans soustraction du Fond Continu pour des éléments en faible teneur !

La bonne pratique : Cas des cartographies quantitatives

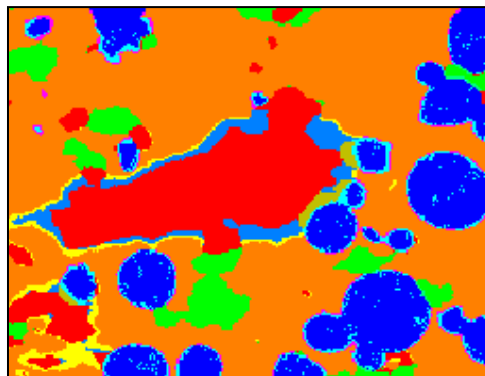
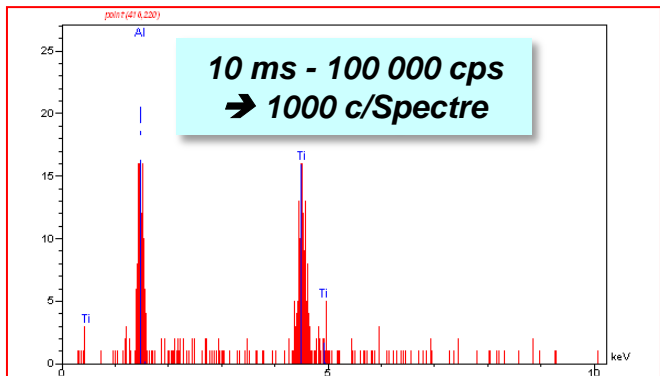
Images d'analyse de phases automatiques

Exemple alliage base Cr, Al, Ti, Ni, Nb



Statistique insuffisante

Mauvaise discrimination et quantification des phases



Statistique améliorée

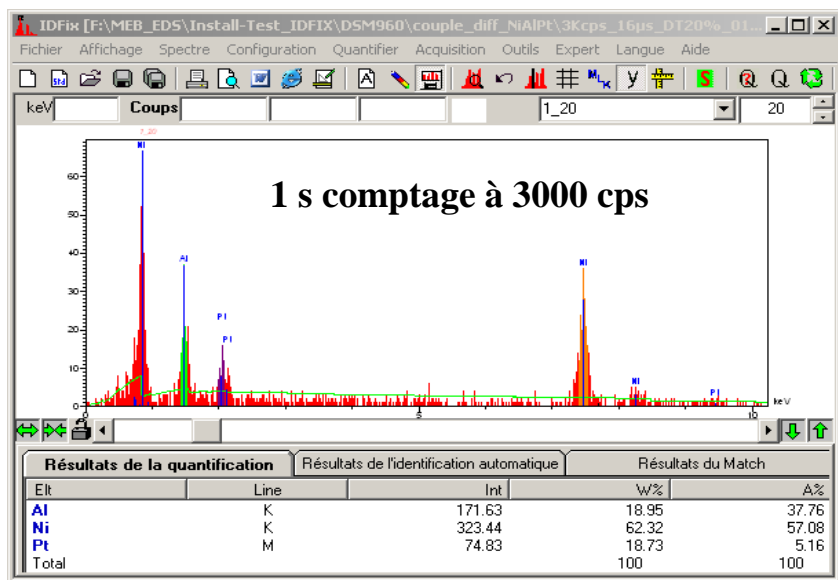
Discrimination correcte des phases améliorée

Attention à la validité des cartographies quantitatives avec un temps un nombre de coups moyen par spectre/pixel insuffisant !

La bonne pratique : Cas des cartographies quantitatives

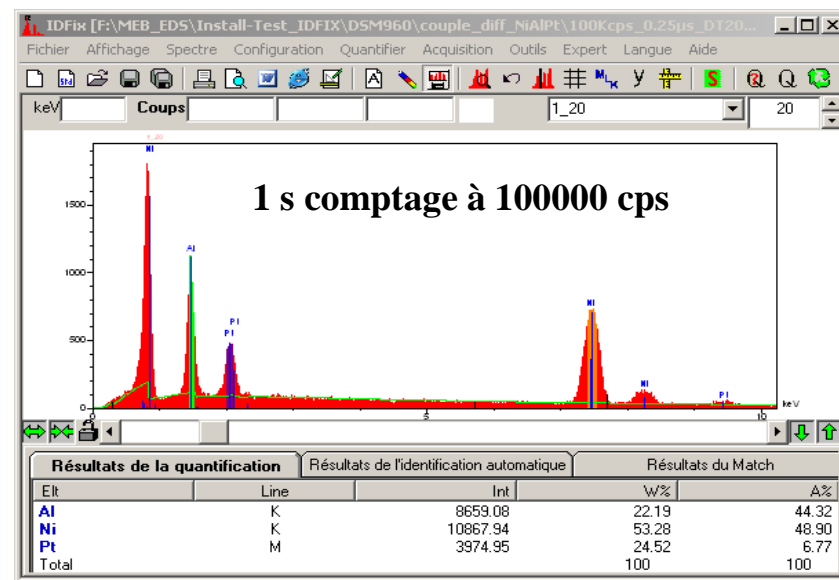
Images quantitatives d'analyse de phases automatiques

Exemple alliage base Cr, Al, Ti, Ni, Nb



Estimation Fond Continu imprécise

Quantification imprécise



Estimation correcte Fond Continu

Quantification plus valide

Attention à la validité des cartographies quantitatives avec un temps un nombre de coups moyen par spectre/pixel insuffisant !

Malgré tous ces risques la microanalyse X quantitative reste une méthode d'analyse fiable, avec une précision qui va varier selon le respect plus ou moins rigoureux de toutes ces précautions opératoires.

La raison ?

Vous,

**avec votre connaissance de vos matériaux
et des résultats plausibles ou non !**

MERCI
de votre attention