



GRUPEMENT NATIONAL DE
MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE
ET DE MICROANALYSES



En convention de coopération avec la Société Française de Physique



Université Lille Nord de France
Pôle de Recherche
et d'Enseignement Supérieur

Ecole d'été de microscopie électronique à balayage et de microanalyses
Cité scientifique de Lille, du 2 au 6 juillet 2012

STAGE NIVEAU 2
TD "Analyse EDS quantitative avec témoins"
(durée 1^h30)

Coordinateurs : Denis Boivin*, François Brisset**

* denis.boivin@onera.fr, ONERA, Office National d'Etudes et de Recherches Aérospatiales –
Département Matériaux et Structures Métalliques
29 avenue de la Division Leclerc 92322 Châtillon

** francois.brisset@u-psud.fr, ICMMO, Université Paris Sud, bat 410, 91405 Orsay Cedex

Préambule

L'objectif de ces travaux pratiques est d'illustrer la pratique de l'analyse EDS quantitative avec témoins, tant sur le plan expérimental que sur celui de son principe et de son intérêt. L'analyse quantitative de deux échantillons de nature différente dans diverses conditions expérimentales va être mise en oeuvre. L'ensemble du protocole expérimental à respecter est alors décrit et commenté, ainsi que l'interprétation de l'ensemble des résultats obtenus.

I. Rappel du principe de l'analyse X EDS quantitative avec témoins

→ Rappeler les notions essentielles de la microanalyse quantitative pour permettre ultérieurement dans le déroulement du TD les interprétations des résultats.

a. Objectif de la microanalyse X quantitative

La microanalyse X quantitative consiste à obtenir la composition d'un microvolume de matériau à partir des intensités X caractéristiques (extraites des spectres acquis par spectrométrie WDS ou EDS) émises par ce microvolume sous un bombardement électronique.

b. Principe

L'analyse quantitative consiste à passer d'un ensemble de concentrations apparentes (ou k-ratios) à un ensemble de concentrations massiques "corrigées" censées représenter la composition de l'échantillon inconnu. Pour chaque élément chimique A présent dans l'échantillon et que l'on souhaite analyser, on mesure l'intensité I_A^{ech} d'une raie caractéristique (fond continu déduit), et on la compare à celle émise par un témoin, I_A^{tem} . Si le témoin employé n'est pas pur, on se ramène au cas d'un témoin pur en utilisant le modèle de quantification lui-même pour calculer l'intensité I_A^{pur} qu'aurait un témoin pur, à partir de l'intensité I_A^{tem} mesurée sur le témoin complexe.

Soit $k_A = I_A^{\text{ech}} / I_A^{\text{pur}}$ le k-ratio de l'élément A. L'analyse quantitative consiste à passer de k_A vers C_A (concentration massique de l'élément A) à l'aide d'un modèle de calcul prenant en compte les effets de production d'ionisations, d'absorption des rayonnements dans les matériaux (échantillon et témoins) et éventuellement d'émission secondaire de fluorescence.

En spectrométrie EDS, l'intensité caractéristique est toujours mesurée à partir de l'aire d'une raie, en général au moyen d'une procédure de "déconvolution" dans laquelle la forme de la raie est soit modélisée mathématiquement, soit extraite d'une banque de spectres témoins stockés dans le système, soit encore à partir d'un spectre témoin acquis par l'utilisateur.

Si l'on suppose le témoin pur, on peut écrire symboliquement l'expression liant le k-ratio de l'élément A à sa concentration massique :

$$k_A = C_A \cdot [Z] \cdot [A] \cdot [F]$$

Cette relation est la base de la microanalyse quantitative. Elle fait apparaître:

- l'effet de numéro atomique [Z] qui représente le rapport des productions d'ionisations primaires dans l'échantillon et le témoin.
- l'effet d'absorption [A] qui représente le rapport entre la fraction non absorbée du rayonnement dans l'échantillon et le témoin.
- L'effet de fluorescence [F] qui représente le rapport entre l'émission secondaire émergeant de l'échantillon et du témoin.

L'intensité effectivement mesurée dépend bien évidemment de la composition de l'échantillon, mais également d'un certain nombre de paramètres physiques et instrumentaux plus ou moins incertains, comme le rendement de fluorescence ou les probabilités de transitions non radiatives, les coefficients de Coster Kroenig, le rendement spectral du détecteur en particulier à basse énergie. Tous ces paramètres s'éliminent lorsque l'on forme le rapport de l'intensité échantillon à l'intensité témoin. En cela la microanalyse avec témoins est plus précise que celle dite sans témoins.

Dans cette procédure « sans témoins » moins précise mais plus rapide, les intensités de référence sont obtenues selon diverses approches, l'une dite « théorique » (intensités de référence calculées de façon entièrement théorique), et l'autre « à témoins cachés » (intensités de référence obtenues par interpolation des intensités X correspondant aux conditions

opératoires effectivement utilisées à partir d'un ensemble de spectres enregistrés pour diverses conditions opératoires).

c. Limites et domaine d'application de la méthode

Les critères d'application de la microanalyse quantitative sont :

- Un volume d'analyse homogène.

Le calcul des coefficients [Z], [A] et [F] suppose un volume homogène d'interaction des électrons primaires incidents. Dans le cas d'un volume hétérogène, les coefficients calculés peuvent être erronés jusqu'à plusieurs dizaines de pourcents et le résultat de l'analyse entachés d'un biais non négligeable. Il en résulte qu'en toute rigueur la pratique de l'analyse quantitative des intensités X obtenues par balayage d'une zone hétérogène dont on souhaite déterminer la composition moyenne va conduire à un résultat incertain.

- Un angle d'émergence connu.

Le calcul coefficient [A] nécessite de connaître précisément cet angle d'émergence des photons X. Le respect de ce critère géométrique de détection des rayons X a plusieurs conséquences. Dans le cas d'une surface d'échantillons rugueuse, l'angle d'émergence inconnu va conduire au calcul incertain du coefficient d'absorption [A] et donc à un résultat incertain. La surface de l'échantillon doit être plane soit naturellement soit après polissage et positionnée dans la chambre du MEB de telle sorte que l'angle d'émergence soit précisément connu.

- Un échantillon conducteur électriquement.

Avec un échantillon isolant, une couche dite de métallisation doit être déposée à sa surface. Il se peut que cette couche influe trop fortement sur les mesures de certains éléments pour qu'il soit licite d'appliquer ensuite un traitement quantitatif destiné aux échantillons homogènes. Il convient alors de métalliser de la même façon (c'est-à-dire simultanément) tous les témoins pour obtenir un effet de compensation sur les k-ratios (bien qu'en toute rigueur cette compensation ne soit pas totale et particulièrement dans certaines situations de très forte absorption. Si l'on préfère ne pas métalliser les témoins, il convient alors de caractériser la couche superficielle à l'aide d'un logiciel dédié aux échantillons stratifiés (ou par simulation de Monte-Carlo) et de corriger les k-ratios de l'influence de cette couche.

II. Mise en œuvre de la méthode pour l'analyse de deux échantillons différents

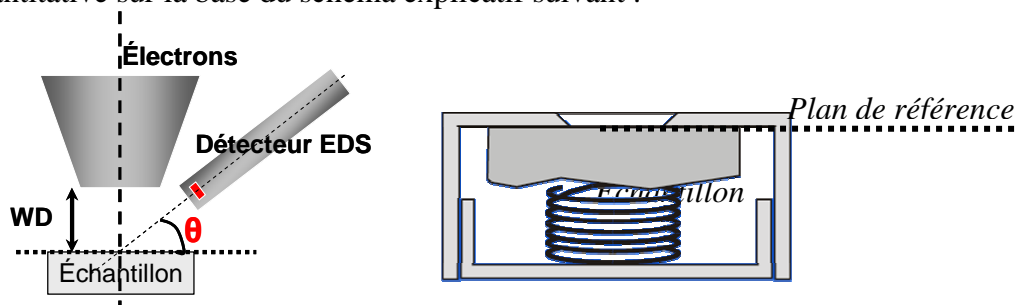
Pour illustrer à la fois le protocole expérimental, l'intérêt, et susciter la réflexion sur cette méthode d'analyse quantitative en microanalyse X, deux échantillons de nature différente, un alliage de Ni+Al et un oxyde de zirconium et d'yttrium vont être analysés dans diverses conditions. Il va en effet s'agir d'effectuer l'analyse avec et sans témoins à différentes distances de travail WD et différentes hautes tensions pour chacun de ces deux échantillons, et de comparer et commenter l'ensemble des résultats quantitatifs obtenus.

Les résultats d'analyse quantitative avec témoins sont fonction de plusieurs paramètres ; cet exercice de travaux dirigés se propose d'illustrer l'influence de certains d'entre eux. Il n'est pas exclu que les résultats obtenus à l'occasion de la mise en œuvre de cette technique sur les équipements de l'école soient un peu différents de ceux obtenus au laboratoire de l'ONERA, qui sont volontairement donnés dans les tableaux de résultats de ce document. Les éventuelles différences seront évidemment commentées et expliquées en accord avec l'objectif pédagogique de ce travail.

a. Montage des échantillons et témoins dans la chambre-objet du MEB

→ Prenez soin de rappeler l'importance de la géométrie de détection (angle d'émergence) dans la procédure de quantification, et donc de la nécessité de positionner son échantillon de telle sorte que la surface soit analysée sous une incidence connue du faisceau d'électrons excitateurs. Souligner en effet le risque de mauvais positionnement avec des échantillons polis avec des faces non parallèles qui seraient simplement posés sur la platine porte-objet, ou encore avec des platines porte-objet plus ou moins inclinées conduisant à un angle d'émergence inconnu et donc potentiellement incorrect. Rappeler à ce sujet la solution du montage de l'échantillon dans un porte-objet spécialement adapté, avec un maintien avec ressort par le dessous de l'échantillon sur le plan de référence correctement positionné sous incidence normale.

→ Montrer chambre ouverte la position du détecteur EDS et son angle de détection afin de rappeler la notion de l'angle d'émergence θ . Redéfinir la distance de travail nominale WD d'analyse quantitative sur la base du schéma explicatif suivant :



En pratique :

- Les deux échantillons à analyser sont à faces parallèles et peuvent par conséquent être simplement posés ou collés sur la platine porte-objet.
- Les témoins purs de nickel, d'aluminium, d'yttrium et de zirconium, devront bien évidemment être déposés sur la platine, en s'assurant de la géométrie de positionnement de leur surface.
- L'épaisseur des deux échantillons, qui est du même ordre, soit de l'ordre de 1 à 2 mm, est très différente de celle du bloc des témoins. Il est par conséquent conseillé de faire en sorte que toutes les surfaces à analyser, échantillons et témoins soient approximativement dans le même plan, à l'aide d'une cale de hauteur adaptée. Ce genre de précautions évitera des problèmes potentiels de géométrie de détection et permettra de ne pas avoir à ajuster le WD entre les échantillons.

b. Analyse de l'échantillon d'alliage d'aluminium et de nickel

Il s'agit d'un échantillon plan poli de composition homogène, ce qui en permet l'analyse en tout point de sa surface, en mode ponctuel ou balayage.

→ En pratique, il va s'agir d'acquérir un spectre sur le l'échantillon, par exemple, puis aussi rapidement que possible sur tous les témoins nécessaires puis recommencer à acquérir un spectre sur l'échantillon. Il s'agira ensuite de traiter les données afin de réaliser l'analyse quantitative avec témoins. Le second spectre échantillon servira à vérifier qu'il n'y a pas eu de "dérive" du courant de faisceau (ou du moins à espérer qu'il n'y en a pas eu en vérifiant que les 2 spectres se superposent parfaitement). Comme dit plus bas, il peut être intéressant d'acquérir plusieurs spectres sur l'échantillon pour des raisons de vérification statistique également.

i. Choix des conditions opératoires

→ Justifier chacun des choix des paramètres expérimentaux suivants, adoptés identiques pour les mesures des intensités des témoins et de l'échantillon, conditions imposées par la méthode :

- Choisir une **haute tension d'accélération** de 20 kV, adaptée à une excitation correcte des raies Ni Ka en particulier et Al Ka (respect d'un taux d'excitation > 2 , rappeler la notion de seuil d'ionisation et de taux d'excitation, en allant chercher ceux de Al K et Ni K sur le système d'analyse si disponible).
- Positionner l'échantillon à la **distance de travail** nominale de l'analyse WD1, (voir avec le responsable de l'équipement cette valeur).
- Choisir une **constante de temps de la chaîne de mesure EDS** apte à fournir la meilleure résolution spectrale (soit une constante de temps élevée), indispensable à la précision des mesures d'intensités de raies, en particulier en cas d'interférences. Rappeler la relation entre constante de temps et résolution spectrale.
- Ajuster le **courant de sonde** pour avoir un temps mort maximum de 25 % pour éviter les pics parasites d'empilement (cela dépend du type de détecteur EDS – Si(Li) ou SDD)
- Choisir **un temps de comptage** pour atteindre une précision statistique relative inférieure ou égale au 1%. Rappeler à cette occasion que l'intensité mesurée pour une raie analytique, soit N coups comptés, suit une loi de Poisson et a par conséquent un écart-type égal à $N^{1/2}$. Par exemple pour une intensité de raie de 500 c/s et un temps de comptage de 60 s, on aura un écart-type relatif de $1/(500 \times 60)^{1/2}$, soit environ 0.6 %. Il est en effet essentiel de rappeler que la précision du résultat quantitatif de l'analyse dépend non seulement des performances de la méthode (Modèle de quantification), mais en tous les cas de la précision statistique des intensités des raies analytiques mesurées.

ii. Acquisition des spectres témoins et échantillon

→ Acquérir les spectres dans les conditions préalables à **WD1** selon la séquence :

Témoin Ni / Témoin Al / Echantillon NiAl – 2 à 3 fois / Témoin Ni / témoin Al.

→ Rappeler la justification de cette séquence par la nécessité de vérifier la stabilité du courant de sonde du MEB, qui ne dispose pas a priori de dispositif de régulation de courant, contrairement à une microsonde de Castaing. Refaire les mesures si une différence significative est observée entre les spectres d'un même témoin avant et après la mesure de l'échantillon. Utiliser les outils de comparaison de spectres par superposition proposés par le logiciel EDS, et / ou la comparaison des intensités de la raie analytique en question. Rappeler également la précaution de faire plusieurs mesures (au moins 3) de votre échantillon, pour pouvoir calculer la moyenne et l'écart-type expérimental de votre série de mesures et permettre également de mieux apprécier la qualité du résultat de l'analyse

→ Acquérir la même série de spectres aux deux autres distances de travail WD2 et WD3, sans aucune autre modification des paramètres opératoires, avec :

$$WD2 = WD1 + 5 \text{ mm}$$

$$WD3 = WD1 - 5 \text{ mm}$$

iii. Traitement des spectres acquis

→ Traiter les spectres selon les diverses procédures du tableau de résultats suivant.

Rappeler, à cette occasion la procédure classique de traitement d'un spectre EDS, avec en particulier les étapes principales et l'influence de tous les paramètres logiciels que sont :

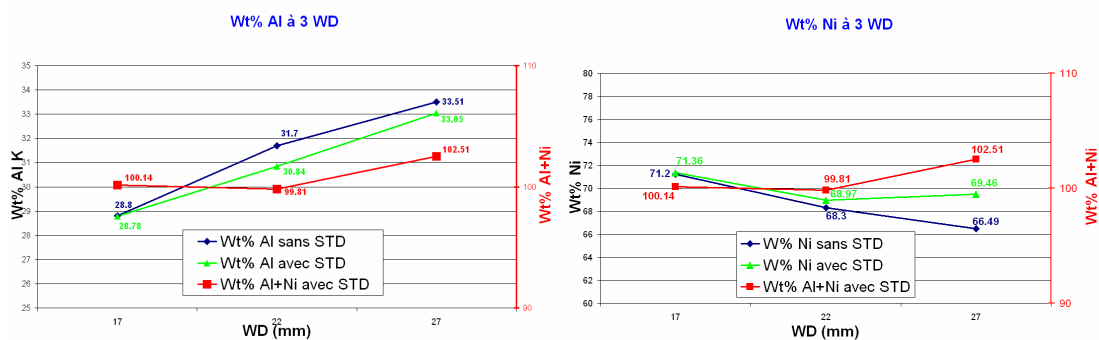
- Soustraction du fond continu (commenter cette étape, avec en particulier le rappel des deux méthodes possibles, le filtrage numérique ou la soustraction d'un fond continu modélisé. Souligner l'importance de cette étape pour la mesure d'éléments en faible teneur avec un faible rapport Pic/Fond).
- Extraction des intensités des raies analytiques des spectres "échantillon inconnu et témoins" (commenter en fonction du système EDS utilisé, méthode de déconvolution mise en œuvre, influence de la résolution du détecteur, etc.)
- Quantification en mode avec et sans témoins (même si l'objectif de ce TD est l'analyse AVEC TEMOINS, il est justement utile et instructif de quantifier les spectres avec la méthode SANS TEMOINS pour comparaison des résultats).

		Avec Témoins			Sans Témoins		
		K ratio	W. %	AT. %	K ratio	W. %	At. %
WD1	Al	11.66	30.84	49.32	15.51	31.70	50.24
	Ni	66.46	68.97	50.68	84.49	68.30	49.76
	Al+Ni	78.12	99.81	100	100	100	100
WD2 (WD1+5mm)	Al	12.75	33.05	50.87	16.89	33.51	52.30
	Ni	66.97	69.46	49.13	83.11	66.49	47.70
	Al+Ni	79.72	102.51	100	100	100	100
WD3 (WD1-5mm)	Al	10.68	28.78	46.74	13.44	28.80	46.81
	Ni	68.95	71.36	53.26	86.56	71.20	53.19
	Al+Ni	79.63	100.14	100	100	100	100

Tableau de résultats (ONERA) du traitement des spectres acquis

iv. Analyse critique des résultats

→ Construire les graphes suivants pour aider à la comparaison des résultats :



Dans ce premier document le tableau a été rempli avec les résultats des analyses effectuées à l'ONERA sur un MEB W aux 3 WD, WD1=22, WD2=27 et WD3=17 mm, équipé d'un système d'analyse EDS SDD SAMx.

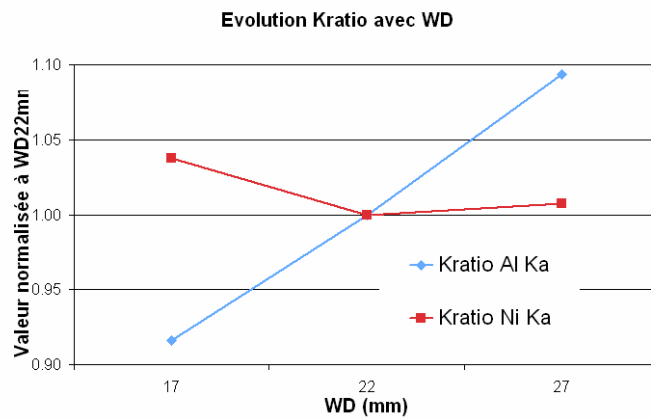
→ Faire constater les différences et l'évolution des résultats obtenus aux 3 WDs,

- de la concentration en Al en mode "avec témoins" (ONERA : Wt% Al croît avec WD)
- de la concentration en Ni en mode "avec témoins" (ONERA : Wt% Ni décroît peu puis reste stable avec WD)

- de ces 2 mêmes concentrations mais en mode "sans témoins" (ONERA : comportement similaire pour l'Al mais différent pour le Ni)
- de la somme des concentrations en Al + Ni en mode "avec témoins" bien sûr (ONERA : identiques pour les 2 plus faible WD et supérieur à 100 significativement pour la plus grande WD)
- de la somme des Kratios (ONERA : somme normalisée à 100% dans le mode "sans témoins" uniquement)

→ Répondre aux questions suivantes afin d'expliquer ces différences :

- Quelles sont les conséquences liées aux modifications de la WD? (augmentation de l'angle d'émergence du rayonnement X avec WD d'une part, et variation de l'angle solide de collection du rayonnement X avec WD d'autre part)
- Pourquoi la variation de l'angle solide avec WD ne peut expliquer les différences observées ? (cette variation est identique pour toutes les mesures des intensités de l'échantillon et des témoins réalisés à la même WD, donc pas d'influence sur les kratios ni sur les concentrations résultantes)
- Comment expliquer alors les variations des résultats avec la variation de WD et donc de l'angle d'émergence ?
- → Pour mettre sur la voie, tracer l'évolution des Kratios Al Ka et Ni Ka :



résultats ONERA

et commenter le tableau des coefficients d'absorption massique suivants :

Cible →	Témoin Al	Témoin Ni	Echantillon AlNi
μ/ρ (Al Ka) dans	398	4544	~ 3263
μ/ρ (Ni Ka) dans	61	60	~ 60

→ Expliquer l'évolution des Kratios, Al K α et Ni K α :

Lorsque WD croît, l'angle d'émergence croît également. L'absorption globale du rayonnement X engendré décroît alors et cela d'autant plus que ce rayonnement a un coefficient d'absorption massique élevé dans la cible où il est émis. Il en résulte une augmentation relative de l'intensité du rayonnement X émergent, différente dans chacune des cibles concernées (témoins et échantillon), et par conséquent une variation des Kratios, par définition égal à un rapport de ces intensités.

Soit l'expression du K ratio de l'Al K α : $kratio_{AlKa} = \frac{I_{AlNi}^{AlNi} - \text{avec_coeff_Abs} = 3263}{I_{AlKa}^{Al} - \text{avec_coeff_Abs} = 398}$,

Le coefficient d'absorption du terme d'intensité au numérateur est supérieur à celui du terme au dénominateur. Avec l'accroissement de la distance WD, il en résulte une augmentation plus

importante du terme au numérateur que de celui au dénominateur, et par conséquent du Kratio de l'Al K α .

Soit l'expression du Kratio du Ni K α : $kratio_{NiK\alpha} = \frac{I_{NiK\alpha}^{AlNi} - avec_coeff_Abs = 60}{I_{NiK\alpha}^{Ni} - avec_coeff_Abs = 60}$,

Les coefficients d'absorption beaucoup plus faibles d'une part et d'autre part identiques au numérateur et au dénominateur, conduisent à une quasi stabilité du Kratio du NiK α à la précision statistique près, puisque la modification de l'absorption globale est identique pour l'intensité de l'échantillon (numérateur) et pour celle du témoin (dénominateur).

→ Expliquer l'évolution des Concentrations massiques obtenue avec la méthode AVEC TEMOINS:

Ces variations d'intensité, et donc des Kratios, induisent inévitablement une variation des concentrations corrigées et de leur somme dans le mode avec témoins :

A WD nominale, l'analyse conduit à une somme des concentrations très proche de 100%, ce qui ne permet pas de remettre en cause le résultat. Il s'agit en fait du résultat correct, dans la mesure où cet échantillon a été analysé par méthode chimique.

A WD3, on constate cette fois une somme ou "bouclage" significativement éloigné de 100%, ce qui traduit un résultat d'analyse très incertain ou imprécis voire erroné.

A WD2, comme on peut le vérifier, bien que l'on ait une somme des concentrations très proche de 100%, le résultat de l'analyse est différent de celui obtenu à WD nominale dont le bouclage est lui aussi proche de 100%. Dans ce cas particulier, les effets inverses de diminution de l'Al et de légère augmentation relative du Ni mais significative en valeur absolue, expliquent ce bouclage correct, même avec un résultat imprécis ou incorrect.

En conséquence, ce "bouclage" à 100% des concentrations massiques est une condition nécessaire mais pas suffisante. Néanmoins, dans la plupart des cas, à condition d'avoir correctement qualifié et validé votre équipement complet d'analyse EDS, ce paramètre de bouclage est un bon indice de validité du résultat quantitatif d'analyse avec témoins.

→ Expliquer de l'évolution des Concentrations massiques, obtenue avec la méthode sans TEMOINS:

Avec la procédure d'analyse SANS TEMOINS, le critère de "bouclage à 100%" des teneurs massiques ne tient plus, puisque la somme des concentrations massiques est par construction imposée à 100% des éléments déclarés. Il en résulte que toutes erreurs sur la mesure d'un ou plusieurs éléments rejaillissent sur le ou les autres. C'est exactement ce que l'on observe dans ce cas particulier entre l'Al et le Ni.

→ Comment tenir compte de la distance de travail WD effective ?

Les résultats quantitatifs précédents ont été obtenus la valeur de distance de travail nominale d'analyse WD1, y compris les mesures effectuées à WD2 et WD3, le but étant justement d'appréhender l'influence de ce paramètre géométrique. Il en résulte les modifications observées et commentées précédentes.

Il est en fait possible de prendre en compte la distance de travail effective. Il convient de rentrer la valeur de l'angle d'émergence effective dans les paramètres de configuration du logiciel de quantification, c'est-à-dire celle qui résulte de la modification de WD. La difficulté est qu'elle n'est pas mesurable aisément en pratique.

Pour le besoin pédagogique de ce TD, on va simplement pour WD2 et WD3 déterminer par essai/erreur la valeur des angles d'émergence θ_2 et θ_3 respectifs qui vont permettre de

retrouver approximativement le résultat d'analyse de l'élément Aluminium, parce que le plus sensible à l'émergence, obtenue à la distance de travail nominale (WD1).

D'après les mesures préalables il conviendrait de mettre :

- à $WD_2 = WD_1 - 5$ mm; un angle voisin de 31° , soit plus faible que celui nominal de 35° , pour faire accroître la teneur massique en Al de 28.8% à 30.8%

- à $WD_3 = WD_1 + 5$ mm; un angle voisin de 40° , soit plus élevé que celui nominal de 35° , pour diminuer la teneur massique en Al de 33.8% à 30.8%

v. *Conclusion de l'analyse de cet échantillon test "Ni+Al"*

L'analyse quantitative avec témoin d'un échantillon binaire de composition connue, tel que cet alliage Ni+Al, avec une différence d'absorption significative des raies analytiques, est un moyen utile pour valider l'ensemble de votre chaîne d'analyse quantitative, et en particulier sa géométrie de détection. Avec un système d'analyse correct, les résultats d'analyse avec témoins à la distance de travail nominale d'analyse doivent être proches de la composition nominale, et similaires à ceux obtenus sans témoins à une précision relative de l'ordre de 5%. Un écart important entre les résultats d'analyse avec et sans témoins, peut traduire en particulier une contamination de la fenêtre du détecteur, puisque celle-ci n'a d'influence que sur le résultat de l'analyse sans témoins.

Ce type d'analyse test avec témoins devrait être mise en œuvre à l'installation de votre système EDS pour compléter les tests de validation. Il peut s'avérer utile de pratiquer régulièrement ce test pour identifier une éventuelle contamination de fenêtre dans le cas où vous n'avez de spectres de référence normalement utilisé pour détecter une contamination de fenêtre.

c. Analyse de l'échantillon, constitué d'un mélange d'oxyde ZrO₂ + Y₂O₃

Il s'agit d'un échantillon homogène plan poli qui a été métallisé par un dépôt de carbone de l'ordre de 10 nm, ce qui permet théoriquement l'analyse en tout point de sa surface, en mode ponctuel ou balayage. Dans ce cas particulier d'un échantillon isolant, il conviendra toutefois d'utiliser plutôt le mode balayage pour limiter les phénomènes de charge potentiels malgré la présence de la couche de carbone et également d'échauffement local.

L'analyse de ce second échantillon a pour objet de montrer l'intérêt de l'analyse avec témoins dans le cas d'un échantillon, contenant un élément léger comme l'oxygène pour lequel on ne dispose pas de témoin complexe et dont on souhaite valider le résultat de l'analyse sans témoins. Différentes conditions et options de quantification seront mises en œuvre pour comparaison et analyse critique.

i. Choix des conditions opératoires

Pour illustrer les performances et la pratique de l'analyse quantitative avec et sans témoins de cet échantillon, l'analyse sera effectuée à deux tensions d'accélération avec la mesure des éléments Y et Zr avec deux témoins :

- 30 kV pour l'analyse avec les raies analytiques Y K α et Zr K α

- 10 kV pour l'analyse avec les raies analytiques Y L α et L K α

→ Commenter le choix de ces deux HT :

Les considérations sur les autres paramètres expérimentaux (constante de temps, courant de sonde, temps de comptage) sont identiques à celles du précédent échantillon.

ii. Acquisition des spectres témoins et échantillon

→ Acquérir les spectres à **30kV** selon la séquence :

Témoin Y / Témoin Zr / Echantillon – 2 à 3 fois / Témoin Y / témoin Zr.

(Attention : Refaire la série de spectres si une dérive est constatée)

→ Traiter ces spectres (acquis à 30kV) selon les diverses procédures de quantification possibles.

Remarque : Si le logiciel de quantification le permet, prendre en compte dans la procédure de quantification la présence de la couche de métallisation de C de 10nm avec une densité de 2.

En pratique remplir le tableau suivant :

Méthode	Elément	Avec Témoins			Sans Témoins		
		Kratio	W.%	At.%	Kratio	W.%	At.%
O Stoech. Y K α Zr K α	O	-	24.66	65.74	-	25.15	65.59
	Y	12.18	11.63	5.58	13.64	13.73	6.45
	Zr	57.61	61.34	28.68	54.90	61.13	27.96
	Somme	69.79	97.63	100	68.54	100	100
O Diff Y K α Zr K α	O	-	25.26	65.74	-	25.15	65.59
	Y	12.18	11.91	5.58	20.16	13.73	6.45
	Zr	57.61	62.83	28.68	81.19	61.12	27.96
	Somme	69.79	100	100	101.35	100	100
O Kα Y K α Zr K α	O	-	-	-	5.12	40.87	79.68
	Y	-	-	-	10.09	10.30	3.61
	Zr	-	-	-	43.11	48.83	16.70
	Somme	-	-	-	58.33	100	100

Tableau de résultats (ONERA) du traitement des spectres acquis à 30 kV

→ Acquérir les spectres à **10kV** selon la même séquence :

Témoin Y / Témoin Zr / Echantillon – 2 à 3 fois / Témoin Y / témoin Zr.
(Attention : Refaire la série de spectres si une dérive est constatée)

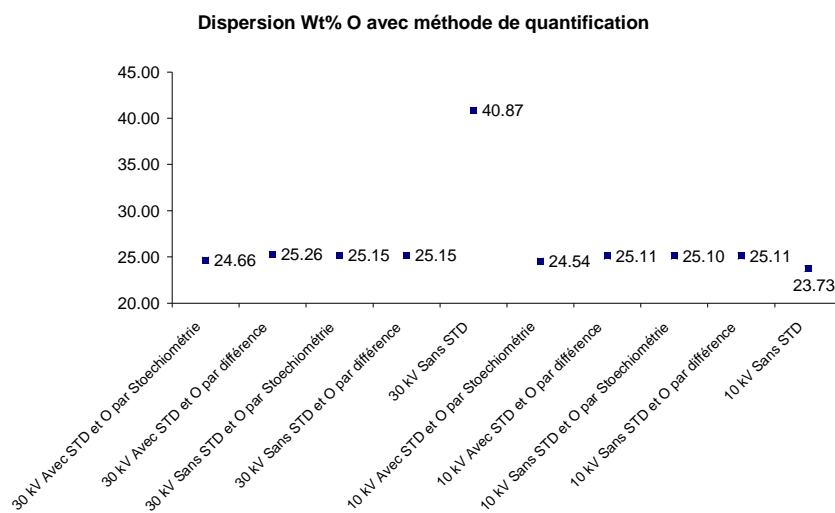
→ Traiter ces spectres (acquis à 10kV) selon les diverses procédures de quantification possibles.

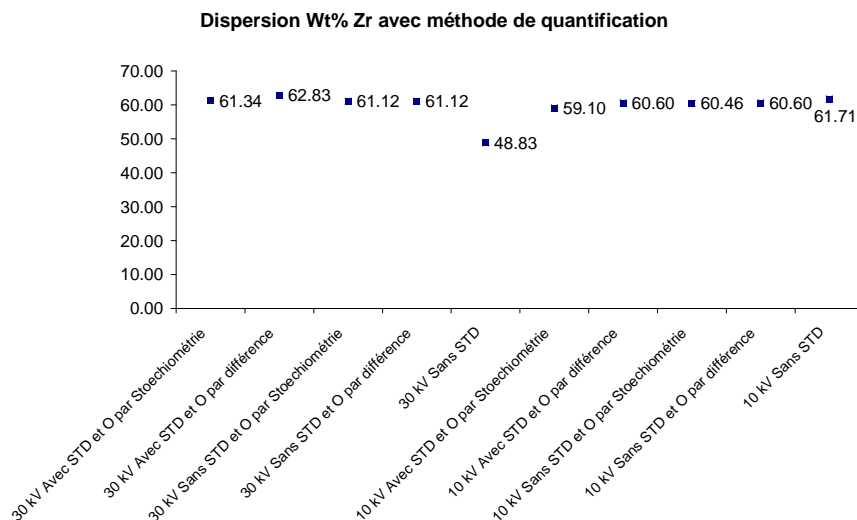
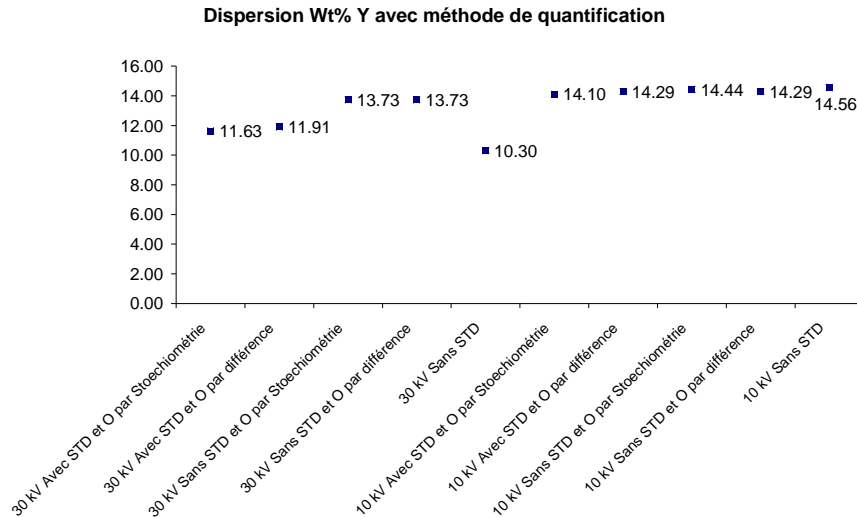
En pratique remplir le tableau de résultats suivant :

Méthode	Elément	Avec Témoins			Sans Témoins		
		Kratio	W.%	At.%	Kratio	W.%	At.%
O Stoech. Y L α Zr L α	O	-	24.54	65.54	-	25.10	65.54
	Y	12.61	14.10	6.78	13.02	14.44	6.78
	Zr	52.76	59.10	27.68	54.43	60.46	27.68
	Somme	65.37	97.74	100	67.45	100	100
O Diff Y L α Zr L α	O	-	25.11	65.55	-	25.11	65.55
	Y	12.43	14.29	6.71	19.13	14.29	6.71
	Zr	52.63	60.60	27.74	80.89	60.60	27.74
	Somme	65.06	100	100	100.02	100	100
O Kα Y L α Zr L α	O	-	-	-	8.50	23.73	63.83
	Y	-	-	-	13.41	14.56	7.05
	Zr	-	-	-	56.73	61.71	29.12
	Somme	-	-	-	78.64	100	100

Tableau de résultats (ONERA) du traitement des spectres acquis à 10 kV

→ Construire les graphes suivants pour aider à la comparaison des résultats :





➔ Faire une analyse critique de ces résultats, en expliquant les différences constatées entre les diverses méthodes et mode de quantification, à l'aide des interrogations suivantes :

- Différences significatives entre les résultats obtenus à 10 et 30 kV ?
- Différences significatives entre méthode avec témoins et sans témoins ?
- Différences significatives entre les diverses options de quantification avec témoins ?

Les résultats ci-dessus obtenus au laboratoire de l'ONERA montrent :

- une bonne homogénéité des compositions obtenues à 10 et 30 kV avec les diverses options de quantification « avec témoins ». Avec les « bons » résultats d'analyse à 10 kV avec les raies Y $L\alpha$ et Zr $L\alpha$ qui présentent une interférence, on notera le traitement du logiciel d'analyse. D'une façon générale, il n'en reste pas moins vrai qu'en cas d'interférences de raies analytiques, l'incertitude du résultat quantitatif est accrue.
- Une différence significative entre toutes les méthodes « avec témoins » et celle « sans témoins avec mesure de l'intensité O $K\alpha$ », en particulier à 30 kV. La haute tension de 30 kV est en effet totalement inadaptée pour l'analyse de l'oxygène et conduit à un résultat erroné dû à un calcul de correction faux.

- Peu de différence entre les diverses options de quantification de la méthode « avec témoins » et « sans témoins sans mesure de l'intensité O $k\alpha$ ». En effet, que la teneur en oxygène soit obtenue par « Stœchiométrie » ou par « Différence » on obtient des compositions similaires au regard de la précision de la microanalyse EDS dans un MEB. Ce point particulier permet de valider l'hypothèse de départ, à savoir que l'échantillon est bien constitué d'un mélange d'oxyde Y₂O₃ et ZrO₂.

iii. Conclusion de l'analyse de cet échantillon « ZrO₂ + Y₂O₃ »

L'analyse quantitative avec témoins d'un tel échantillon pour lequel on ne dispose pas de témoin complexe d'oxygène constitue une méthode utile pour valider ou invalider les conditions et les résultats de l'analyse « sans témoins ».

III. Bilan de ces deux analyses

Même si l'analyse quantitative « avec témoins » est plus contraignante et moins rapide à mettre en œuvre que celle « sans témoins » très majoritairement pratiquée dans le MEB, elle reste essentielle à maîtriser. Elle permet de valider la configuration de votre système d'analyse EDS pour des résultats plus fiables en analyse sans témoins. Dans le cas d'échantillon difficile à analyser avec la procédure sans témoins, présentant en particulier des éléments légers et ou des interférences, la pratique de l'analyse avec témoins reste indispensable pour apporter une solution beaucoup plus fiable (à condition d'être menée dans les règles de l'art...).