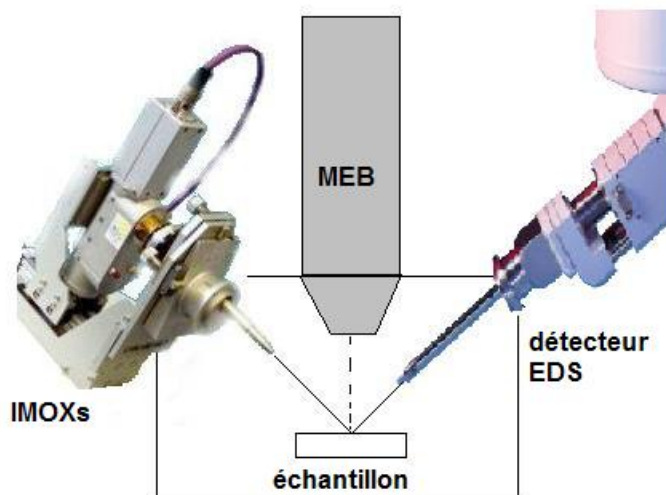


## **Exemples d'applications du système de microfluorescence X iMOXS pour MEB.**

Un microscope électronique à balayage (MEB) équipé d'un détecteur EDS permet d'analyser la composition locale d'un échantillon. Cette méthode permet de choisir la zone d'analyse dans l'image du MEB. La limite de détection est de l'ordre de 1000 à 5000 ppm (0.1 à 0.5 %) selon les éléments. Cette limite de détection est fixée par le niveau du fond continu du spectre. Ce fond continu dû au ralentissement des électrons et est donc partie intégrante de la technique.

Si on ajoute au microscope un système de microfluorescence X ( $\mu$ fluoX) tel que le système iMOXS, on accède à des limites de détection bien plus basses. Ceci est dû au meilleur rapport



pic sur fond fourni par une excitation par des rayons X par rapport à l'excitation par des électrons.

Le système iMOXS est constitué d'un tube à rayons X monté sur une interface du microscope. Les rayons X sont focalisés à l'aide d'un polycapillaire au centre de l'image. Le système iMOXS utilisé pour acquérir les spectres suivants fournit une taille de spot de 60  $\mu$  à plus de 40 cm de la source de rayons X. Cette dimension correspond aux plus grandes chambres de MEB.

Le système EDS de détection pour ces spectres utilisait une diode SDD (PGT) qui offre la particularité de ne pas être refroidie par de l'azote liquide.

L'ajout d'un système de  $\mu$ fluoX sur un MEB / EDS apporte les avantages ci-dessus qui seront illustrés par des exemples :

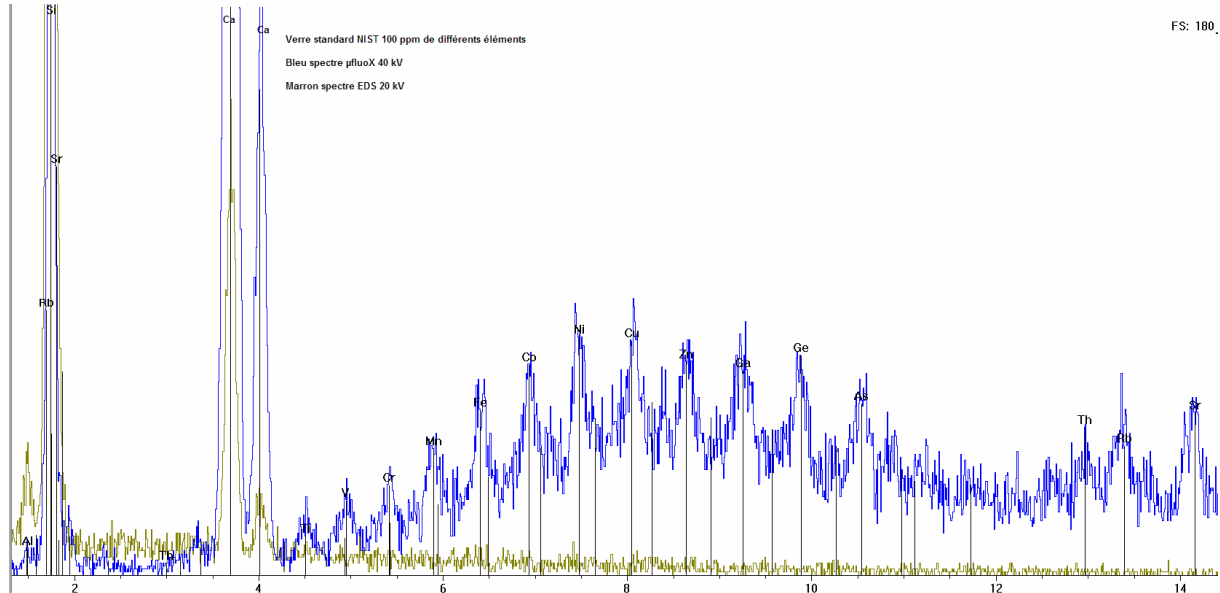
- Meilleur rapport pic / fond à partir de 2 keV
- Excitation des raies de plus haute énergie (jusqu'à 25 keV), ce qui donne accès à des éléments difficiles à analyser en EDS
- Suppression d'ambiguïtés dues à des superpositions de raies
- Meilleure statistique en cas de déconvolution

Cependant la fluorescence X est moins performante pour exciter les éléments légers : C, N, O, F, Na, Al. L'énergie où la fluorescence devient plus efficace se trouve à environ 2 kV. Par rapport à un système de  $\mu$ fluoX autonome, un des intérêts de disposer de ce système sur un MEB est de permettre de combiner les avantages de l'excitation par des électrons à faible tension et par des rayons X. Enfin la comparaison des spectres EDS et  $\mu$ fluoX apporte des renseignements, ceci est notamment vrai pour l'analyse de couches minces.

Les pages suivantes présentent des exemples dans divers domaines : verres et céramiques, métallurgie.

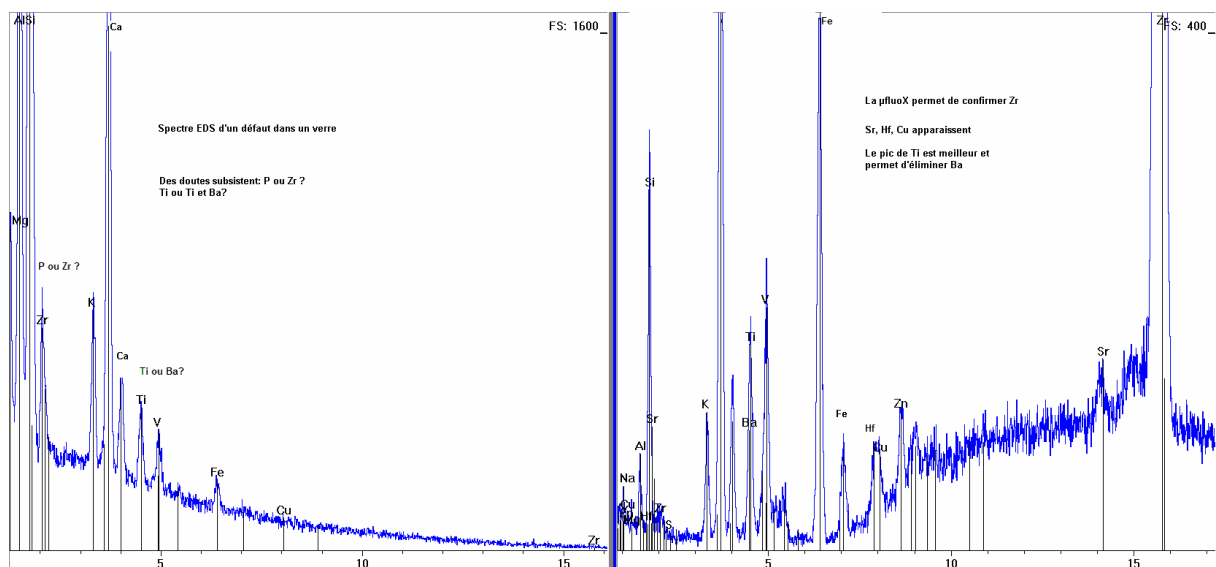
## Verres et céramiques :

Le spectre ci-dessous montre la superposition du spectre obtenu sur un échantillon de verre en EDS (en vert) et en  $\mu$ fluorX (en bleu). Ce verre standard NIST contient 100 ppm d'une série d'éléments, en plus des constituants majeurs : O, Al, Si, Ca

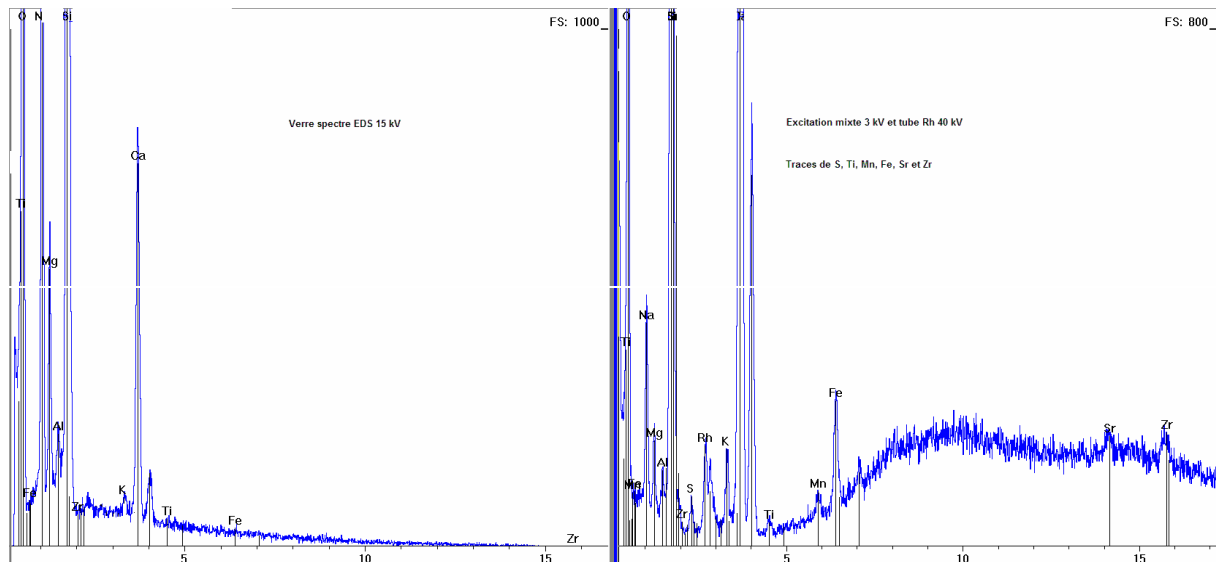


Le bénéfice d'une excitation par des rayons X est immédiatement démontré : une quinzaine d'éléments sont visibles en  $\mu$ fluorX alors qu'en EDS ils ne sont pas détectables. Mais ce cas particulier ne se présente pas dans tous les cas d'analyse. On notera aussi que le rapport pic/fond du pic de Ca est largement en faveur de la  $\mu$ fluorX.

### 1. Défauts dans un verre :

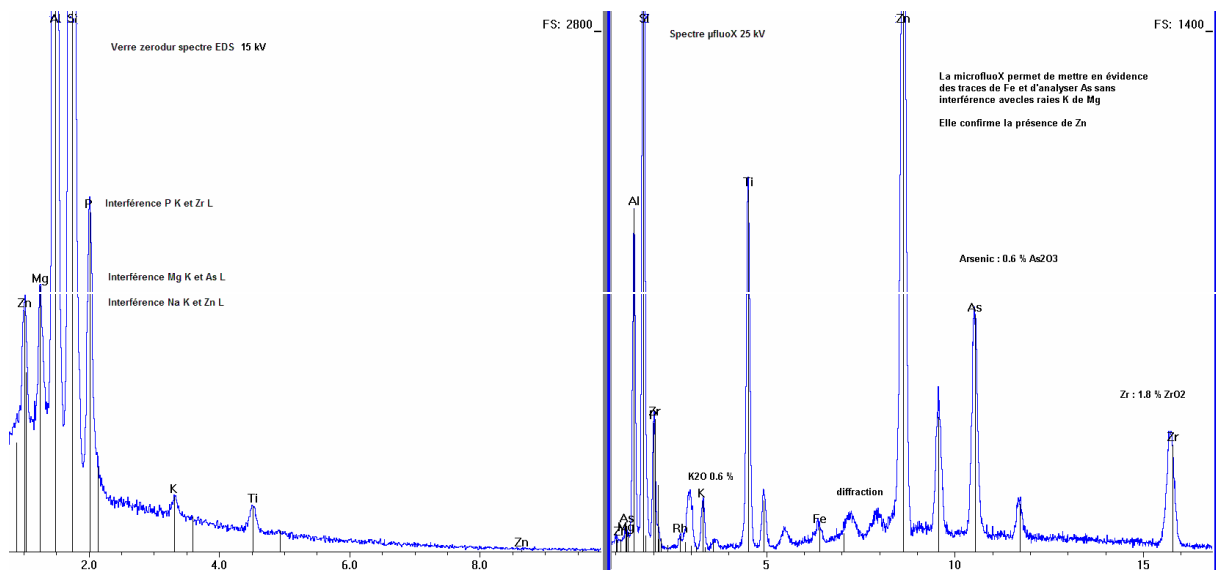


Ces spectres acquis sur un défaut dans un verre montre que la  $\mu$ fluorX permet dans ce cas, de supprimer l'ambiguïté P / Zr, de montrer la présence d'éléments à faible concentration : Cu, Hf, Sr. Au niveau du Titane / Ba on dispose de pics mieux définis pour déconvoluer le pic.



Le même verre dans la zone saine, montre des traces de Ti, Mn, Fe, Sr et Zr indétectables en EDS. Dans le spectre  $\mu$ fluoX on constate un pic d'oxygène très intense qui est obtenu par une excitation combinée d'un faisceau d'électrons à 3 kV. Cette combinaison n'affecte en rien le rapport pic sur fond dans la gamme où la  $\mu$ fluoX est efficace ( $> 2$  kV).

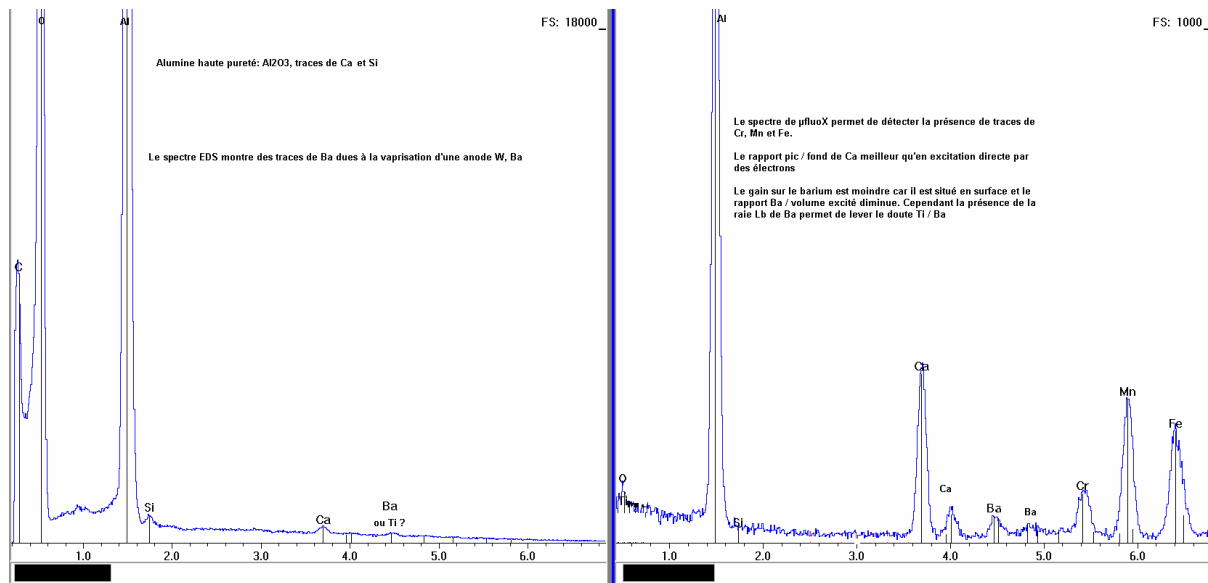
## 2. « Verre » Zérodur



Les deux spectres ci-dessus acquis sur un verre zérodur montre que la  $\mu$ fluoX permet de montrer que la raie K de Mg masque les raies L de la trace d'arsenic ( $\text{As}_2\text{O}_3$  0.6%) présente dans ce verre. De même, le pic de phosphore est en partie constitué de la raie L de Zr ( $\text{P}_2\text{O}_5$  7.5% et  $\text{ZrO}_2$  1.8%). Le zinc n'est pas détectable directement en EDS car le pic, juste avant Mg, est constitué des raies Na K et Zn L ( $\text{Na}_2\text{O}$  0.18% et  $\text{ZnO}$  1.6%) et à 15 kV les raies K ne sont pas excitées.

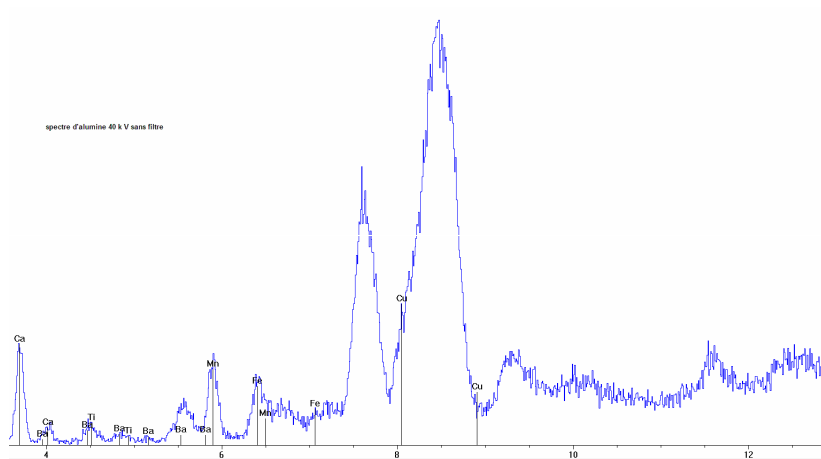
La présence de pics de diffraction montre que le « verre » zérodur n'est pas un verre mais une céramique car la présence de ces pics indiquent une structure cristalline et non pas amorphe.

## 3. Céramiques



L'alumine ci-dessus, utilisée comme isolant en électronique de puissance, analysée en EDS montre des traces de Ba ou Ti. Le pic est trop faible pour pouvoir assurer une déconvolution significative. Le spectre de  $\mu$ fluoX montre non seulement les deux raies La et Lb de Ba mais en plus montre la présence de traces de Cr, Mn et Fe. Ce spectre a été acquis en utilisant une tension de 40 kV et en mettant un filtre de vanadium, ce qui a supprimé les pics de diffraction dans cette gamme d'énergie.

### Pics de diffraction



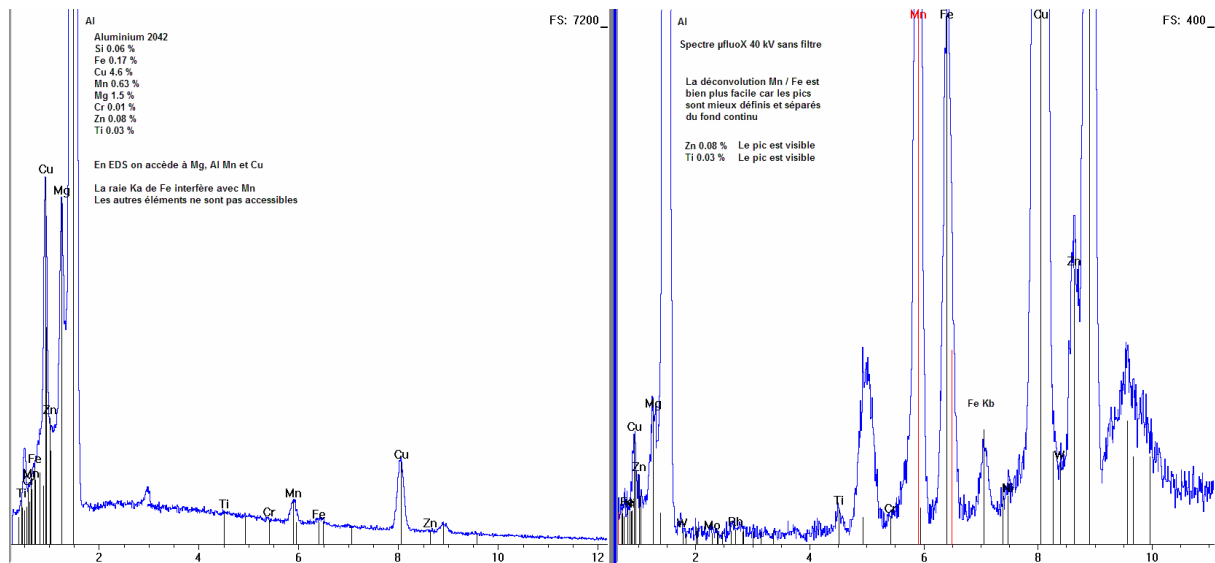
Le même point d'analyse montre la présence de pics de diffraction si on emploie une excitation directe sans filtre.

Le filtre de vanadium diminue l'efficacité de l'excitation des éléments tels que Si et Ca, mais par contre est efficace pour supprimer les pics de diffraction dans la gamme

Mn, Fe et Cu.

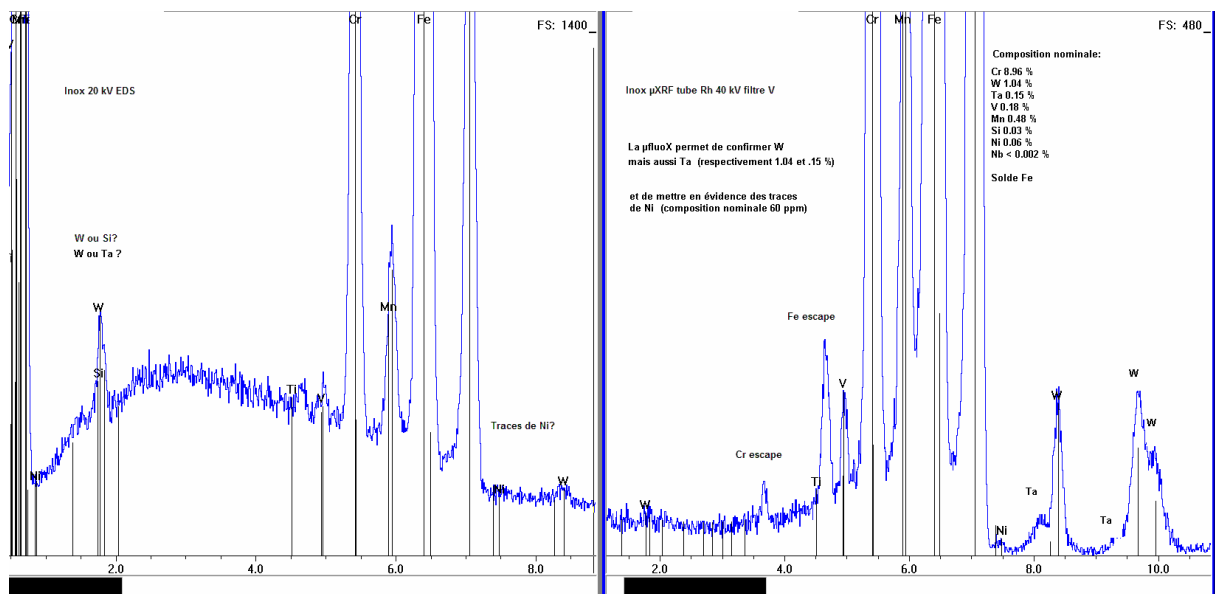
D'autres domaines d'application de la  $\mu$ fluoX en métallurgie sont présentés ci-dessous. Dans ce cas, les échantillons sont plus fréquemment cristallins, donc susceptibles de présenter des pics de diffraction. L'usage de filtres intégrés dans le système iMOXS permet de modifier les conditions d'excitation pour améliorer le rapport pic sur fond ou pour supprimer les pics de diffraction dans une gamme d'énergie.

### 1. Bases aluminium

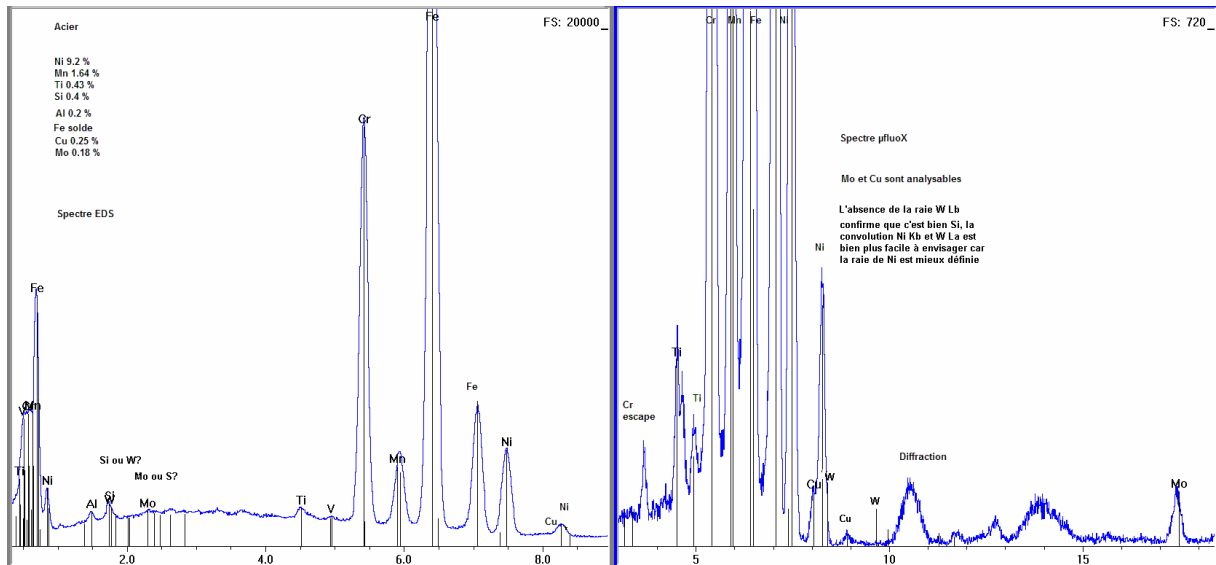


Les bases aluminium se différencient par leur teneur en éléments à faible concentration, notamment Ti, V, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn. Dans le spectre EDS ci-dessus à gauche, le pic de Mn et Cu est visible. La présence de Fe est plus problématique à cause de la convolution Mn K b avec la raie Ka de Fe. Le spectre de µfluoX montre immédiatement la présence de Ti (0.03%), Fe (0.17%) et Zn (0.08%).

### 2. Aciers et inox

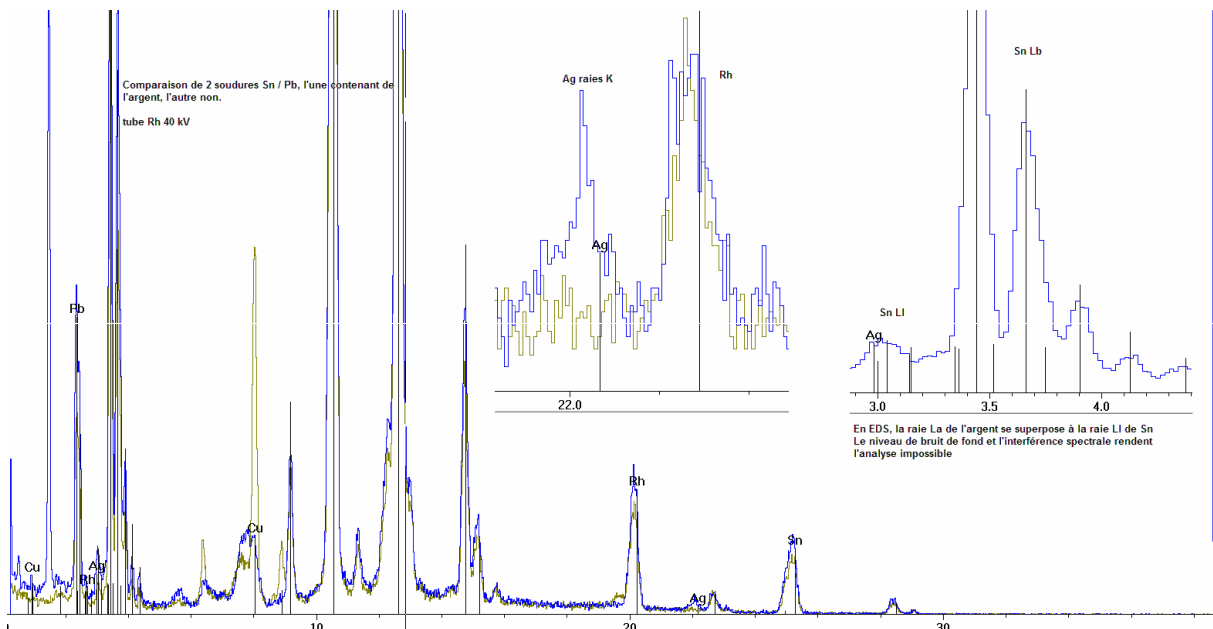


Dans le spectre ci-dessus, l'ambiguïté Si K, Ta M et W M à 1.7 -1.8 keV est soulevée : l'échantillon contient bien Ta et W dont les raies L sont bien visibles de 8 à 10 keV. La présence de 600 ppm de Ni est visible malgré la proximité du pic de Fe Kb. Le filtre de vanadium utilisé a supprimé les pics de diffraction dans la gamme d'énergie des raies de Ti à Ni.



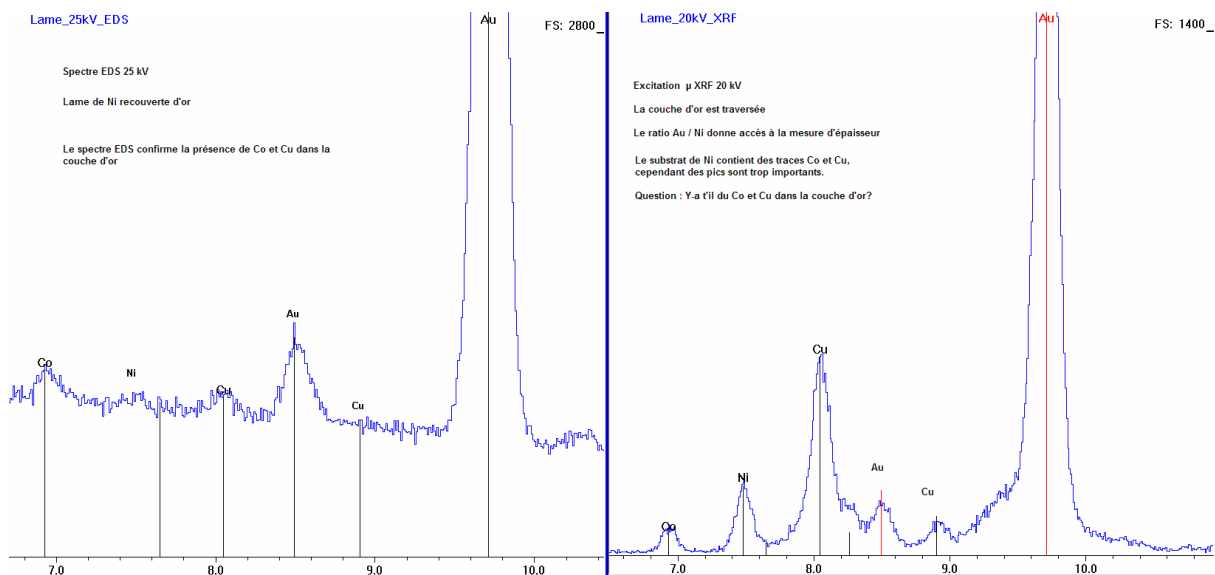
Cet acier présente aussi quelques ambiguïtés d'analyse: est-ce une trace de Si ou W ? Le molybdène est-il vraiment présent? La  $\mu$ fluor fournit une réponse rapide: il n'y a pas de W détectable : la raie La de W interfère avec la raie Kb de Ni, mais l'absence de la raie Lb suffit à résoudre le problème. La meilleure définition du pic de Ni permettrait d'ailleurs de réaliser une meilleure déconvolution. Par contre c'est bien du Mo, il n'y a pas de Nb qui aurait un pic juste avant le pic de Mo. Le cuivre est présent sous forme d'un épaulement dans la raie Kb de Ni et par sa raie Kb.

### 3. Traces de Ag dans un alliage Sn / Pb



Ces deux spectres de  $\mu$ fluor montrent la différence entre deux échantillons de soudure, l'un contenant une trace Ag, l'autre non. La présence de Ag à ce niveau est impossible à détecter en EDS car la raie La de Ag interfère avec la raie LI de Sn. Cette dernière raie est petite, mais comme la teneur en Sn est bien plus importante, l'interférence rend la mesure impossible.

## Couches minces



Cet échantillon est constitué d'une couche d'or de 4  $\mu$  sur un substrat de cuivre. Le cuivre est recouvert d'une fine couche de Ni. Le spectre de  $\mu$ fluorX à droite montre la présence de Cu, de Ni mais aussi Co. La question qui se pose, sachant que l'épaisseur de la couche d'or est de 4  $\mu$ , est de savoir si le cobalt vient de cette couche. Le spectre EDS montre la présence de Co, qui ne peut pas venir du substrat Cu, car les électrons ne traversent pas 4  $\mu$  d'or, de même le petit pic de Cu en EDS ne provient pas du substrat. Le rapport Cu / Au en  $\mu$ fluorX donne accès à la mesure d'épaisseur de la couche d'or.

La comparaison des deux spectres fournit des renseignements sur l'origine des éléments.

### Conclusion :

Ces exemples montrent le bénéfice qu'une combinaison EDS /  $\mu$ fluorX peut fournir.

Les bénéfices apportés par cette combinaison sont démontrés dans différents domaines :

- Meilleure limite de détection
- Disponibilité des raies à haute énergie où les recouvrements de raies sont plus faciles à résoudre
- Bruit de fond plus faible et pics plus intenses qui sont favorables dans le cas d'une éventuelle déconvolution
- Information simultanée sur les éléments légers, mieux excités par le faisceau d'électrons à faible tension
- Informations fournies par la comparaison des deux spectres