

## Microfluorescence X sur MEB

### Résumé :

La microanalyse X sur MEB est une technique utilisée dans un grand nombre de laboratoires car elle donne accès à une information sur la composition locale de l'échantillon dans un volume de quelques microns. Le microscope permet de choisir la zone à analyser, le système EDS fournit la composition élémentaire du point visualisé. La limite de détection des éléments varie de 0.1 à 0.5 %. En fluorescence X la limite de détection est 100 fois plus basse. Il est donc intéressant d'envisager un micro spot de rayons X qui exciterait la même zone. Sur un tel système MEB / EDS / microfluorescence X, le MEB est alors utilisé pour localiser la zone à analyser, le détecteur EDS pour acquérir le spectre émis soit par le faisceau d'électrons soit par le micro spot de rayons X focalisé au centre de l'image. La microfluorescence X permet de détecter les éléments à faible concentration.

### Mots-clés

Microanalyse, microscopie électronique, microfluorescence X

#### I. Introduction

Disposer d'une source de rayons X ponctuelle et intense est devenu possible depuis l'apparition des polycapillaires pour rayons X (1). Ces dispositifs permettent de collecter une grande quantité de rayons X à la source et de focaliser un faisceau polychromatique intense à plusieurs dizaines de centimètres de distance. Ils sont constitués d'une grande quantité de tubes de verre assemblés en nid d'abeille fig. 1. La résolution du spot obtenu est typiquement de l'ordre de 50  $\mu$ .

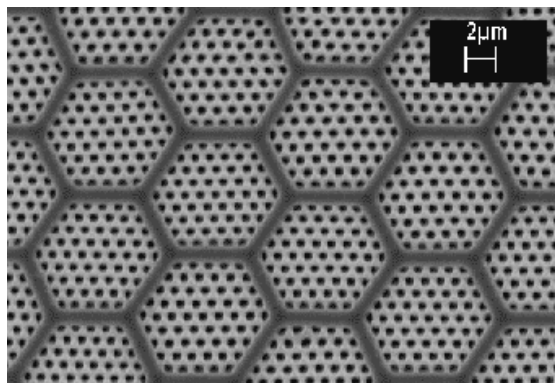


Fig. 1 Structure interne d'un polycapillaire.

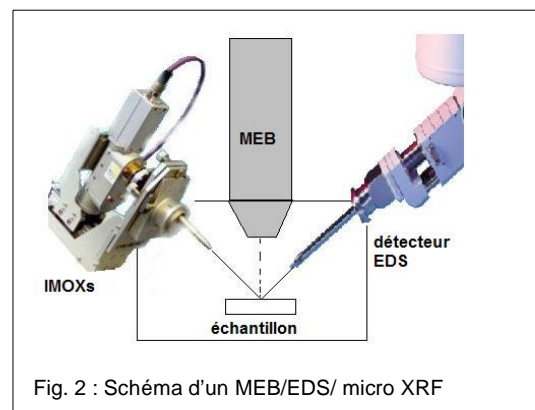


Fig. 2 : Schéma d'un MEB/EDS/ micro XRF

Les rayons X rentrent à une extrémité du capillaire et sont réfléchis par les parois de verre pour être guidés et déviés par réflexion totale sur les parois. Ce dispositif permet de disposer à l'extérieur de la chambre du MEB un tube de rayons X de quelques dizaines de watt, refroidi par air. (Fig. 2 et 3) Les rayons X sont guidés jusqu'au centre de la chambre du MEB sous la forme d'un spot intense. L'opérateur dispose alors de deux sources d'information pour analyser son échantillon : le faisceau direct pour une analyse EDS et la source ponctuelle de rayons X pour la microfluorescence X. Par

rapport à un dispositif identique qui utiliserait un collimateur pour diminuer la taille du spot au point d'impact sur l'échantillon, un polycapillaire permet un gain d'intensité de 5000 à 10000 (2).

Le polycapillaire est placé dans un tube de laiton d'un centimètre de diamètre dont l'extrémité arrive à environ 25 mm de l'échantillon comme le détecteur EDS. Il offre l'avantage d'avoir un encombrement faible dans la chambre du MEB. Il permet de voir l'échantillon lorsque la source de fluorescence X est en place. Le tube à rayons X et son électronique associée sont placés à l'extérieur de la chambre. Il est monté sur une interface qui permet d'aligner le point d'impact au centre de l'image. Ce dispositif préserve les fonctions du MEB : déplacer l'échantillon et choisir son point d'analyse et de disposer des différents détecteurs secondaires et rétrodiffusés, EBSD. Le taux de comptage détecté par seconde est de quelques milliers de photons : on obtient un spectre en une à deux minutes d'acquisition comme pour un spectre EDS.

Les limites de détection habituellement observées par analyse directe (EDS) et par microfluorescence X sont données dans le tableau 1. Pour les rayons X dont l'énergie est inférieure à 2 keV, l'excitation par les électrons est plus efficace (C, N, O, F). Elle est équivalente de 1 à 2 keV : (Al, Si) puis nettement plus favorable pour la microfluorescence X à partir de 2 keV. La combinaison des deux méthodes d'excitation permet alors de disposer de deux méthodes simultanées pour analyser les éléments présents dans un échantillon.

Limites de détection ppm		
Élément raie	EDS	µfluorescence X
Ti K	1000	50
Cr K	1000	50
Mn K	1000	40
Fe K	1000	40
Ni K	1500	30
Zn K	1500	20
Sr K	3000	40
Pb L	5000	200
Mo K	20000	200

Tableau 1 : limite de détection dans un verre

A l'actif de l'EDS :

- spot plus petit (de .5 à 3 µm),
- meilleure détection des éléments légers.

A l'actif de la microfluorescence X :

- meilleure limite de détection  $Z > 16$  (P)
- analyse efficace des rayons X de 10 à 25 keV
- plus grande profondeur d'analyse

## II. Apport de la fluorescence X pour l'analyse de traces :

La capacité d'analyser des traces est illustrée par la comparaison des spectres de verre obtenus sur un même échantillon en EDS (excitation par le faisceau d'électrons) et en microfluorescence X, (figure 4). L'échantillon est un verre standard du NIST qui contient des traces de Cr, Cu, Ga indétectables en EDS et du Sr et Zr. Le strontium est difficilement analysable à cause du recouvrement de la raie de Si K et de la raie Sr L. La raie L de Zr peut être confondue avec la raie K du phosphore. A ce niveau de concentration, la présence de ces éléments est confirmée par le spectre de microfluorescence X. A plus faible concentration, seule la microfluorescence X permettrait l'analyse de ces éléments. Le passage d'un type d'excitation à l'autre est immédiat. Pour passer à une excitation par des rayons X, il suffit de diminuer la tension d'accélération du MEB, par exemple à 2 keV ou de diminuer le courant de faisceau au minimum et d'ouvrir le « shutter » du système de microfluorescence X. En gardant une tension de 2 keV, on continue à voir l'échantillon pour choisir la zone à analyser et on dispose dans les basses énergies du spectre EDS d'informations sur les éléments légers (B, C, N, O) inaccessibles à la fluorescence X.

## III. Traitement quantitatif du spectre de microfluorescence X

En fluorescence X, on analyse très souvent les échantillons par rapport à une série de standards de composition proche. Cette approche, bien adaptée aux échantillons massifs et au contrôle de fabrication ne peut être utilisée dans ce cas de figure : en microanalyse, la composition peut changer

complètement d'un point à un autre. Un précipité aura une composition totalement différente de la matrice dans laquelle il se situe. Les standards proches ont alors toutes les chances de ne pas pouvoir être disponibles. Le traitement quantitatif des spectres de microfluorescence X doit alors utiliser une approche sans témoin. Comme on peut aussi disposer d'informations par l'analyse EDS, par exemple la teneur en oxygène ou la présence de carbone, il est intéressant de considérer la combinaison des deux informations.

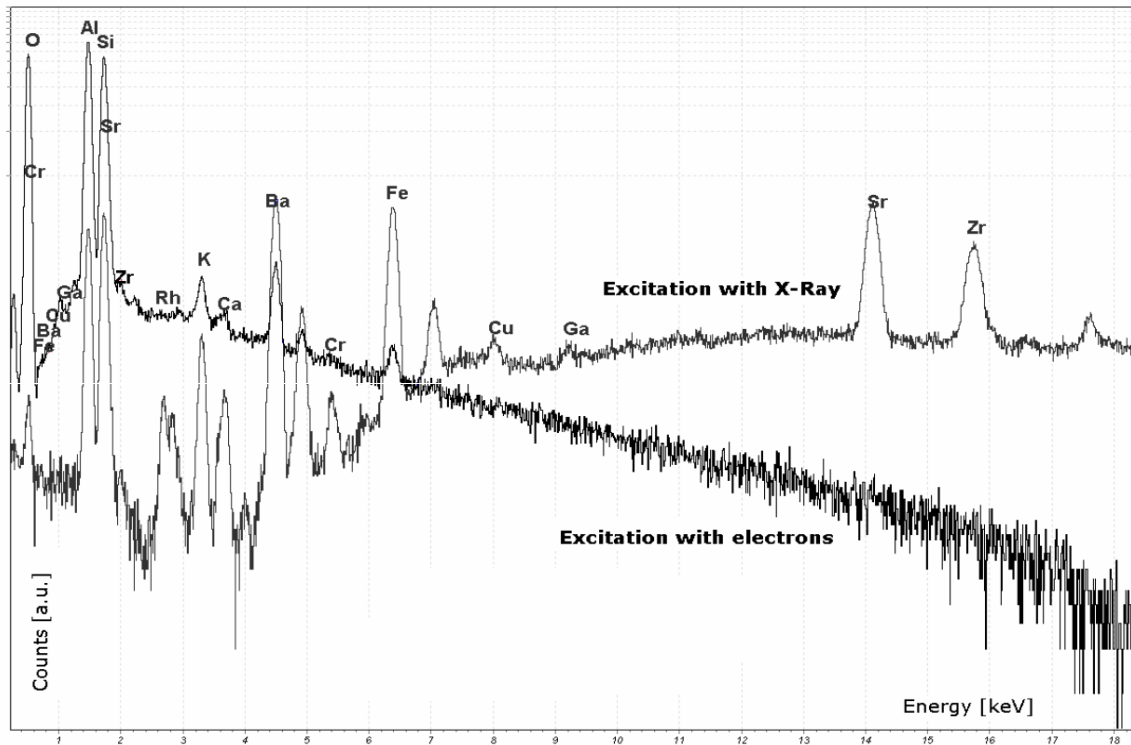


Fig. 4 : Comparaison de spectres EDS et microfluorescence X d'un même standard de verre, en EDS la présence de Cr, Cu, Ga est indétectable. L'analyse de Sr et Zr est complexe à cause des interférences spectrales.

L'utilisation de témoins peut aussi être envisagée pour améliorer la justesse de l'analyse. Les détails des routines utilisées ont été publiés (3). La procédure comprend les opérations suivantes :

- Transfert du spectre acquis par le système EDS,
- Identification des éléments à analyser,
- Calcul du bruit de fond
- Mesure de l'intensité nette de chaque pic ou de chaque série de raies des éléments choisis,
- Conversion de ces intensités en concentration avec correction de matrice en fonction des conditions d'excitation, de la géométrie et des paramètres du détecteur EDS.
- A ceci s'ajoute la possibilité d'utiliser des témoins analogues pour améliorer le résultat quantitatif.

A ce stade on a seulement pris en compte les intensités directement mesurées dans le spectre de microfluorescence X, on peut aussi y ajouter la possibilité de prendre en compte des éléments non accessible à la fluorescence X : par exemple, l'analyse par stoechiométrie de l'oxygène si on sait que l'échantillon est un oxyde.

Le fait que le système de microfluorescence X soit monté sur un MEB fait que l'on dispose de deux moyens d'analyser un même point de l'échantillon. Le système EDS fournira des informations plus précises sur la teneur en oxygène, ou de faibles teneurs de F, Na ou Mg. Il est donc intéressant de pouvoir combiner les informations de ces deux sources. Le logiciel permet de traiter aussi bien le spectre EDS que le spectre de microfluorescence X et de transférer certains résultats du traitement du

spectre EDS dans le processus de traitement du spectre de microfluorescence X. La figure 5 montre les résultats obtenus sur un standard en prenant en compte les différentes étapes : traitement du spectre seul, traitement en EDS de la même zone, combinaison des deux informations pour avoir le résultat final.

Elem	Nominal Wt-%	EDS		μ- FluoX			EDS + μFluoX
		Wt-%	stat. error	Wt-%	stat. error	Wt.% O by stoich.	
<b>O</b>	56.7	<b>55.9</b>		nd		<b>49.16</b>	<b>55.9</b>
<b>Mg</b>	0.088	<b>0.56</b>	<b>7.5</b>				<b>0.56</b>
<b>Al</b>	20.71	21.9	1.4	39.90	1	25.57	21.47
<b>Si</b>	20.19	19.2	1.5	50.70	0.9	22.16	20.10
<b>P</b>	0.152	0.50	7.2	0.32	60.1	0.20	0.095
<b>K</b>	0.42	0.42	4.5	1.40	3.3	0.46	0.402
<b>Ca</b>	0.095	0.08	17.2	0.29	8.0	0.09	0.081
<b>Ti</b>	1.11	1.17	3.6	3.79	0.6	1.18	1.03
<b>Cr</b>		nd		0.06	3.6	0.02	0.014
<b>Fe</b>	0.32	0.33	7.9	1.31	0.6	0.38	0.329
<b>Cu</b>		nd		0.03	3.0	0.09	0.007
<b>Ga</b>		nd		0.03	3.0	0.07	0.006
<b>Sr</b>	0.153	nd		0.81	0.5	0.22	0.191
<b>Zr</b>		nd		0.28	0.8	0.08	0.067
<b>Ba</b>	0.062	nd		1.14	2.5	0.34	0.309

nd = non détecté

Fig: 5 Evolution du processus analytique d'un standard : analyse EDS seule, analyse en microfluorescence seule, puis complétée par une analyse par stoechiométrie et enfin analyse combinée des deux excitations (O et Mg par EDS).

#### IV. Conclusion

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 microfluorescence X. Ceci donne accès à l'analyse de traces à des teneurs inaccessibles dans la configuration standard : MEB / EDS. 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.

#### Références :

- 1 . V.A. Arkadiev, A.A. Bjeoumikhov, H.-E. Gorny, M. Schiekel, R. Wedell: "Use of polycapillary structures for x-ray fluorescence analysis", J.Trace and Microprobe Techniques Vol. 14(1) (1996) 131-135.
- 2 V. Arkadiev, V. Beloglazov, A. Bjeoumikhov, H.-E. Gorny, N. Langhoff, R. Wedell: "Application of capillary optics in modern scientific instrumentation", Surface Vol. 1 (2000) 48-54.
- 3 W.T Elam, Robert B. Shen, Bruce Scruggs and Joseph Nicosi Accuracy of standardless FP analysis of bulk and thin film samples using a new atomic database, JCPDS International centre for Diffraction data 2007 Advances in X-ray analysis Vol. 47