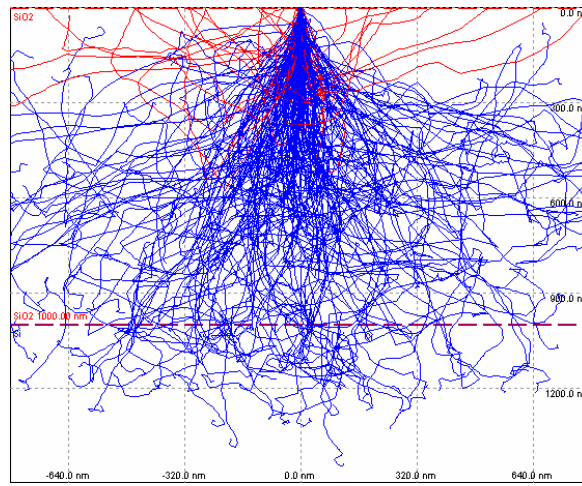


Présentation de la Microsonde Electronique Electron Probe Micro Analyser (EPMA)



I Introduction

L'analyse d'un échantillon par Sonde Electronique (Electron Probe Micro Analysis) permet d'atteindre une composition. Elle s'appuie pour cela sur la mesure de l'intensité du rayonnement X caractéristique émis par un élément donné, dans des conditions particulières d'excitation.

Castaing a été le premier à établir les bases physiques de l'analyse quantitative en démontrant l'existence d'une relation entre cette intensité et la concentration de l'élément correspondant. Dans les 40 dernières années, la microanalyse a largement évolué. Si les bases physiques posées par Castaing sont sensiblement les mêmes, nous avons maintenant à notre disposition des moyens de calcul performants grâce au développement des calculateurs. Les différents modèles développés depuis cette date ont permis d'affiner les effets de ralentissement et de rétrodiffusion des électrons, l'absorption et la fluorescence.

Les modèles les plus récents s'appliquent à des situations de plus en plus complexes et il est désormais possible de quantifier des éléments aussi difficiles à mesurer que les éléments légers, des structures complexes telles les couches minces et les échantillons stratifiés. L'augmentation de la puissance des calculateurs associée à l'amélioration des algorithmes de calcul, permet, entre autres, le traitement des images quantitatives en temps réel (sur massifs et films minces) et l'optimisation de la mesure par simulation analytique.

II Eléments de base

II. 1 Génération de rayons X sous faisceau d'électrons

Lorsqu'un faisceau d'électrons bombarde une cible, il se produit dans la matière une diversité d'interactions entre les électrons et les atomes de la cible qui conduisent à l'émission de signaux caractéristiques, électroniques et électromagnétiques exploités en analyse et microanalyse X, en microanalyse Auger, en microscopie électronique à balayage ou en transmission, en spectroscopie X, UV, visible. On admet généralement que le domaine d'interaction du faisceau avec la matière est un volume hémisphérique (Figure 1). Ce volume d'interaction est la source d'émission électronique et électromagnétique : les électrons Auger, les électrons secondaires, les électrons rétrodiffusés, les rayons X, le rayonnement de fluorescence.

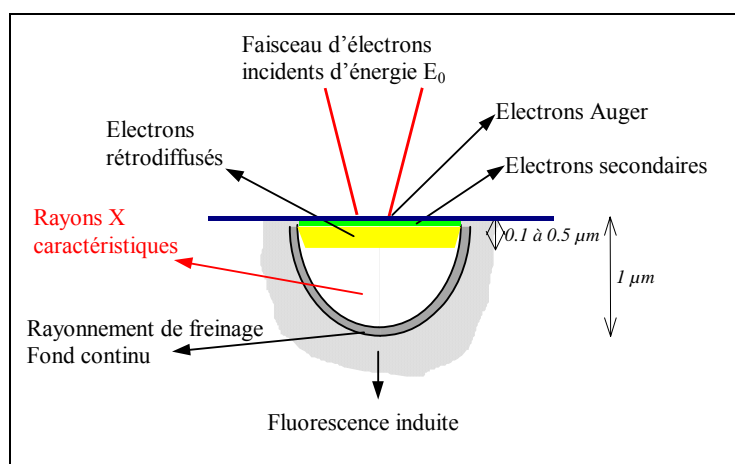


Figure 1 : Volume d'interaction électrons/matière. Les dimensions indiquées sont des ordres de grandeur. Elles dépendent de E_0 et du numéro atomique moyen de la cible.

II. 2 Formation des rayons X

L'émission X constitue la part du rayonnement électromagnétique dont les longueurs d'onde sont comprises entre 0.01 nm et 10 nm. Les rayons X possèdent, comme toute forme d'énergie radiante, un double caractère ondulatoire et corpusculaire. Ils peuvent être assimilés à un ensemble de particules se propageant à la vitesse de la lumière et dont l'énergie est donnée par :

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

où h est la constante de Planck, c la vitesse de la lumière, λ la longueur d'onde et ν la fréquence de la radiation.

Le spectre de rayons X émis par une cible bombardée par un faisceau d'électrons convenablement accélérés provient en majeure partie des interactions inélastiques entre électrons incidents et atomes de la cible. Les raies d'émission X sont produites par transitions d'électrons entre les niveaux énergétiques de cœur de l'atome. Le spectre X comporte d'une part le spectre continu constitué par une distribution continue de l'intensité en fonction de l'énergie, d'autre part le spectre caractéristique représenté par une série de raies d'intensité

variable et d'énergie discrète. Ce dernier résulte de l'interaction du rayonnement, ondes et particules d'énergie suffisante, avec la matière.

II. 3 Spectre continu de rayons X

L'origine du fond continu est liée au ralentissement des électrons dans la cible. L'émission du fond continu est causée par le rayonnement de freinage ou Bremsstrahlung. En effet, les électrons traversant la matière sont freinés progressivement par interactions successives avec les électrons atomiques. La perte d'énergie d'un électron donne naissance à un photon X d'énergie ΔE , énergie perdue par l'électron. La perte d'énergie cinétique a lieu par fraction aléatoire pendant le trajet des particules incidentes, et le rayonnement émis forme un spectre continu de longueur d'onde.

L'énergie ainsi perdue rayonne sous la forme de photons X qui se distribuent suivant un spectre continu depuis l'énergie zéro jusqu'à E_0 (énergie du faisceau incident). La plus forte contribution à l'émission du fond continu est due aux interactions avec le champ électrique du noyau. Duane et al. ont présenté la dépendance existant entre l'énergie des éléments incidents E_0 et la longueur d'onde minimale λ_0 :

$$\lambda_0 = \frac{hc}{E_0}$$

La variation de l'intensité de l'émission du fond continu avec la longueur d'onde, nulle pour $\lambda < \lambda_0$, passe par un maximum pour $\lambda = 1.5\lambda_0$. Elle croît avec le numéro atomique et avec l'énergie primaire des électrons. (figure2)

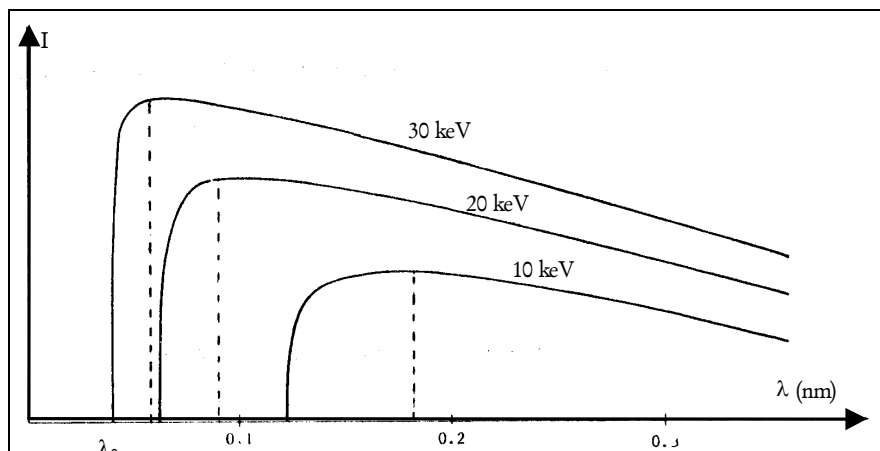


Figure 2: Spectre continu de rayonnement X en fonction de l'énergie des électrons incidents

En principe, un électron incident peut perdre toute son énergie sur une trajectoire et elle représente alors l'énergie la plus probable du fond continu. La probabilité de générer des rayons X augmente quand l'énergie des électrons diminue. Les pertes d'énergie possibles varient en conséquence de 0 à l'énergie incidente et les angles possibles de diffusion sont très nombreux.

II. 4 Spectre caractéristique de rayons X

Au spectre continu, se superpose un spectre de raies dont les énergies sont indépendantes de l'énergie des électrons incidents. Le spectre caractéristique des rayons X est issu des transitions s'effectuant entre les niveaux électroniques profonds de l'atome. Une partie des électrons produit des chocs inélastiques avec la cible. Si un électron communique assez d'énergie à un atome placé dans un état stable, il peut ioniser un niveau

profond de celui-ci et porter l'atome dans un état excité. Les électrons incidents, s'ils sont suffisamment énergétiques, éjectent un électron d'une couche profonde des atomes de la cible. C'est le phénomène d'ionisation. Une lacune apparaît sur le niveau interne et l'atome se trouve dans un état excité. Il revient à un état d'équilibre par le déplacement d'un électron d'un niveau moins énergétique vers le niveau instable. Cette désexcitation s'accompagne d'une perte d'énergie égale à la différence d'énergie des deux niveaux mis en jeu. Cette libération d'énergie s'accompagne:

- de l'éjection d'un électron appartenant à un niveau externe moins lié : c'est l'émission Auger
- de l'émission d'un photon X dont l'énergie est caractéristique de l'atome ionisé.

Le processus de désexcitation, dont la première étape vient d'être décrite, se poursuit par une série de transitions électroniques d'un niveau plus externe vers le niveau nouvellement ionisé jusqu'à ce que finalement son énergie soit abaissée à une valeur approchant celle due à l'agitation thermique (de l'ordre de l'eV).

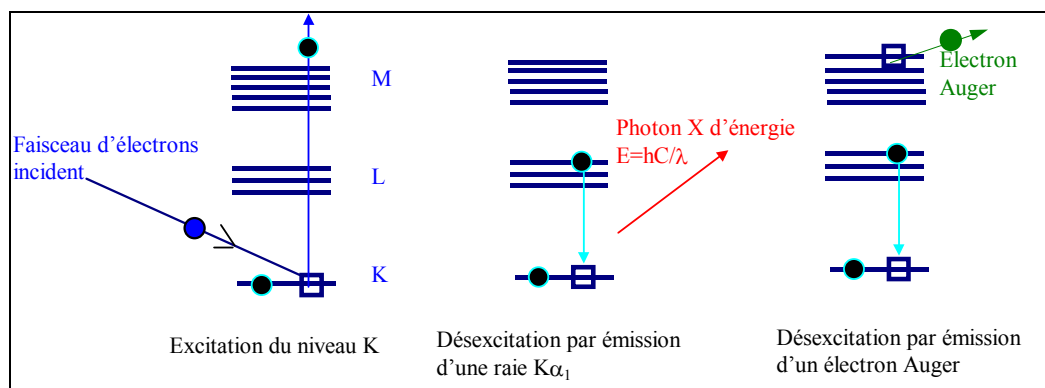


Figure 3: Principe de formation du rayonnement X et d'un électron Auger.

Si l'ionisation initiale se produit dans le niveau énergétique le plus profond (niveau K), l'émission des rayons X résultants est identifiée comme une radiation K. Le spectre des raies K contient plusieurs raies dues aux transitions provenant des différents niveaux L et M, qui contiennent des orbites électroniques de rayon moyen croissant et dont les énergies de liaison sont décroissantes. Le niveau L contient 3 sous-niveaux et le niveau M 5 sous-niveaux. (voir figure 4)

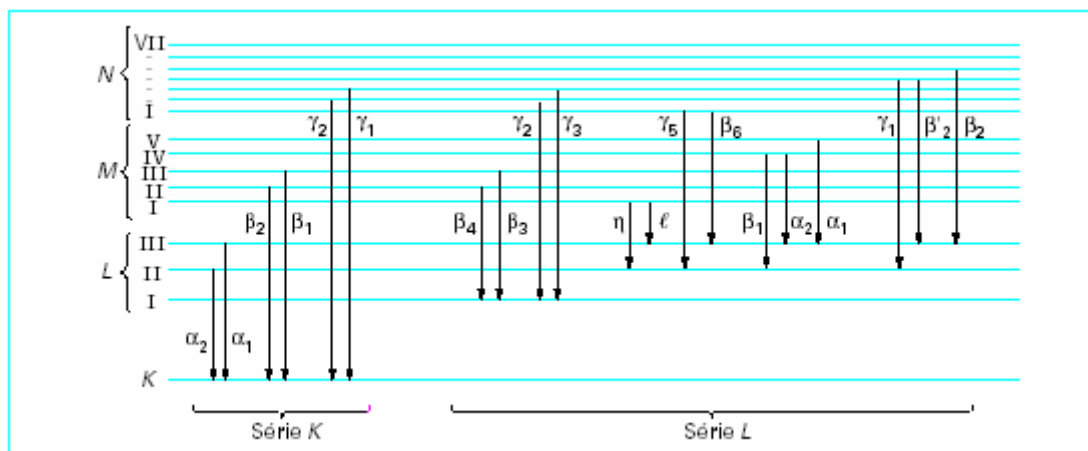


Figure 4 différents niveaux et couches

L'émission X est appelée émission caractéristique car l'énergie des raies est spécifique à l'élément émettant. L'énergie d'une raie X caractéristique augmente régulièrement avec le numéro atomique de l'atome diffusant, et cela en raison de l'énergie de liaison croissante des niveaux de cœur. Seuls les électrons de cœur sont mis en jeu, et dans ces conditions, les énergies des raies caractéristiques sont pratiquement indépendantes de l'état physique et chimique de l'atome diffusant. Les spectres des raies L et M sont plus complexes que le spectre des raies K en raison de l'existence de sous-niveaux. Un exemple de spectre de raies X est présenté figure 5.

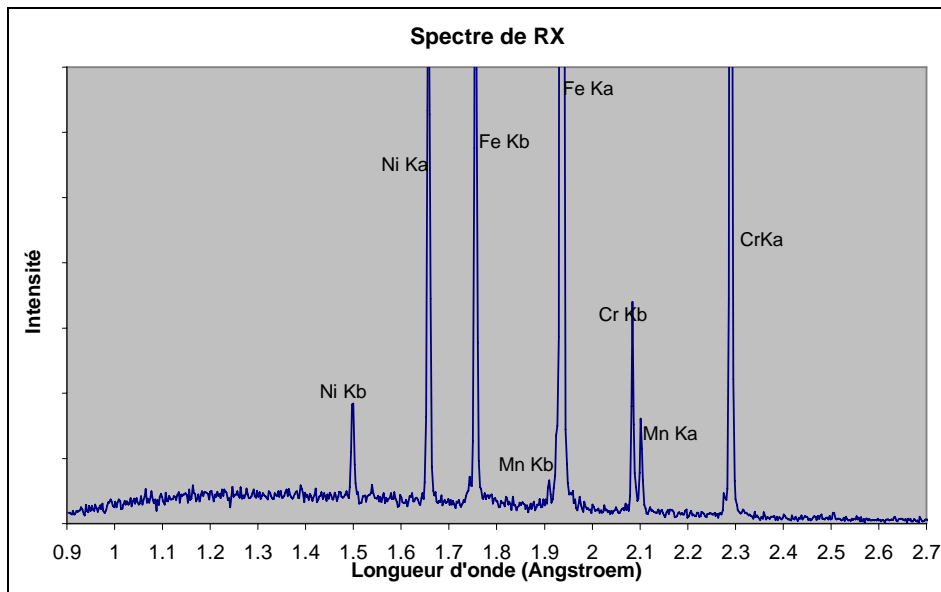


Figure 5: Exemple de spectre de raies X en fonction de la longueur d'onde

III De nécessaires corrections:

Ceci dit, pour quantifier, il faut tenir compte des trois phénomènes suivants:

- le premier est l'Emission X primaire c-a-d l'émission qui va être générée par les électrons dans l'échantillon. Les électrons qui arrivent sur l'échantillon avec une énergie E_0 vont subir des chocs élastiques et inélastiques jusqu'à épuisement total de leur énergie. Ces chocs vont entraîner une modification de la trajectoire des électrons et une partie de l'énergie perdue par les électrons incidents sert à ioniser les atomes de la cible, et donc à produire le rayonnement X. Cette émission X primaire qui est générée dans l'échantillon n'est pas uniforme; elle est caractérisée par sa distribution.

D'autre part les chocs élastiques peuvent amener les électrons à sortir de la cible, ce sont les électrons rétrodiffusés. Ces électrons ne vont pas participer à l'émission X, Il y a donc une perte d'émission. Il faut en tenir compte dans le calcul de l'émission X primaire.

- Le deuxième phénomène est l'Absorption. Une partie de l'émission primaire va être absorbée dans l'échantillon et ne pourra donc pas être mesurée. La connaissance de la distribution en profondeur du rayonnement X ou "Phi-Rho-z", est indispensable au calcul de l'émission X mesurée et donc à la quantification d'un échantillon.

- Le troisième phénomène rencontré est la Fluorescence. L'intensité d'une raie caractéristique peut être augmentée par fluorescence par un rayonnement X d'énergie plus élevée qui peut faire partie du spectre continu ou d'une raie caractéristique. Cette émission X secondaire de fluorescence est donc générée dans un volume supérieur à celui correspondant à

l'émission X primaire. Le calcul exact de l'émission X secondaire de fluorescence nécessite la connaissance de la distribution du rayonnement X primaire.

IV Appareillage

Une microsonde électronique, comme un microscope électronique à balayage, est constituée d'un canon à électrons, d'une colonne électronique destinée à réduire le diamètre de la sonde électronique au niveau de l'échantillon, d'un dispositif interne de balayage du faisceau électronique, de détecteurs pour le rayonnement X, éventuellement d'autres détecteurs (électrons, photons visibles), et aussi d'un microscope optique.

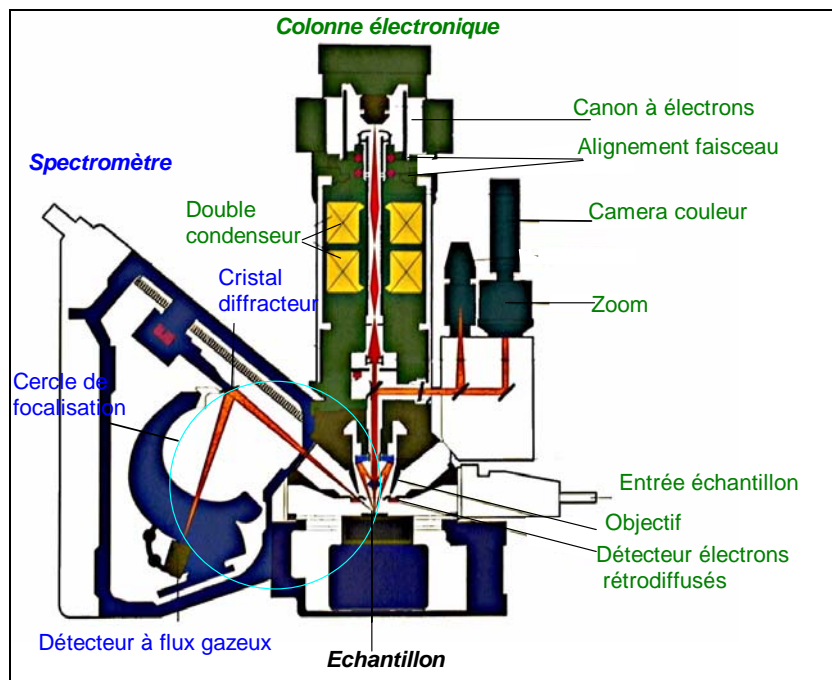


Figure 6: Schéma d'une microsonde WDS

Le canon à électrons utilise le plus souvent l'effet thermoélectronique, ce qui correspond tout simplement à un fil de tungstène en pointe (le filament) qui est chauffé par effet Joule à une température de 2700°K. Les électrons émis par le filament sont accélérés par le champ électrique qui règne entre le filament (polarisé négativement) et l'anode reliée à la masse. Ce champ électrique correspond à la tension d'accélération des électrons.

La colonne électronique est constituée de plusieurs lentilles électromagnétiques, dont le but est à la fois d'obtenir sur l'échantillon un faisceau focalisé de faible diamètre et d'ajuster l'intensité du faisceau primaire en fonction des besoins.

IV. 1 Spectromètre à dispersion de longueur d'onde.

Un spectromètre à dispersion de longueur d'onde (WDS) est constitué d'un cristal monochromateur, d'un compteur proportionnel à flux gazeux et d'une chaîne de comptage (Fig.7). La source de rayons X (l'échantillon), le cristal monochromateur et le compteur sont situés sur le cercle de focalisation ou de Rowland.

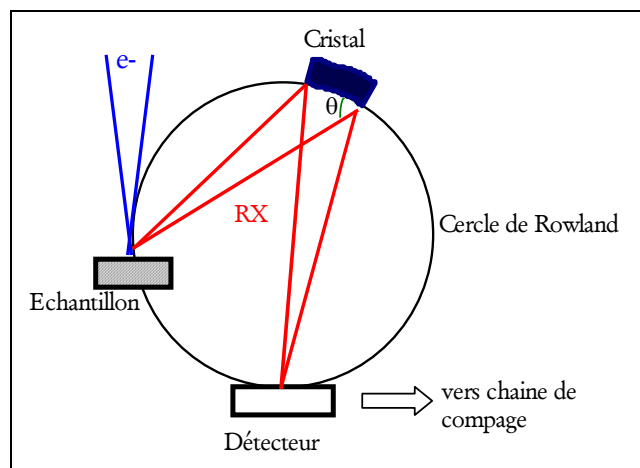


Figure 7: Spectromètre WDS

IV. 2 Monochromateur.

Lorsque pour un rayonnement de longueur d'onde donnée λ , le cristal se trouve en position de Bragg, c'est-à-dire lorsque l'angle d'incidence θ du rayonnement X sur le cristal ; la longueur d'onde λ et la distance inter réticulaire d obéissent à la relation $2d \sin\theta = n\lambda$ (n étant un entier), ce rayonnement est diffracté vers le compteur (Fig7)

Ce type de spectromètre à focalisation parfaite et à angle d'émergence constant (c'est-à-dire qui regarde l'échantillon toujours sous le même angle) est un système mécanique complexe, et extrêmement délicat à mettre en œuvre (usinage inférieur au micromètre) et donc coûteux.

Un spectromètre WDS ne peut mesurer qu'une gamme de longueur d'onde restreinte. Cette gamme dépendra du cristal monochromateur utilisé. Pour pouvoir mesurer l'ensemble des éléments (Be, U) il est nécessaire d'avoir 4 types de cristaux différents.

Exemple : si on veut mesurer un échantillon contenant du C, Si, Ti, Fe, il est nécessaire soit d'utiliser un spectromètre muni de 4 monochromateurs, avec changement de cristal après la mesure de chaque élément (opération longue, qui nécessite une vérification du spectromètre après chaque changement) soit d'utiliser une microsonde équipée de 4 spectromètres.

Nom du Cristal	2d (nm)	Domaine d'analyse ⁽⁴⁾		Raies X analysables (ordre 1)		
		Longueur d'onde (nm)	Energie (keV)	Raie K	Raie L	Raie M
LiF ⁽¹⁾	0.4026	0.08 à 0.33	14.76 à 3.75	Sc à Sr	Te à U	×
PET ⁽²⁾	0.874	0.18 à 0.72	6.81 à 1.73	Si à Fe	Sr à Ho	W à U
TAP ⁽³⁾	2.575	0.54 à 2.11	2.31 à 0.59	F à P	Mn à Mo	La à Hg
PC1(W/Si)	6.100	1.83 à 4.42	0.68 à 0.28	C, N, O, F	K à Ni	La à Ce
PC2 (Ni/C)	9.500	2.36 à 6.74	0.53 à 0.19	B, C, N, O	S à Cr	×
PC3 (Mo/B ₄ C)	14.000	3.10 à 11.62	0.40 à 0.10	Be, B	Si à Sc	×

Tableau 1: Cristaux utilisés en WDS en fonction des raies α et β des éléments à analyser.

(1)Fluorure de Lithium, (2)Pentaérythriol C₅H₁₂O₄, (3)Phtalate Acide de Thallium C₈H₅O₄Tl, (4)domaine d'analyse calculé pour un angle de Bragg compris entre 13° et 55°.

IV. 3 Compteur à flux gazeux.

Lorsqu'un photon X pénètre dans le compteur, il est absorbé par effet photoélectrique, par un atome du gaz, avec émission d'un photo électron. En sortie du compteur on aura une impulsion électrique dont l'amplitude sera proportionnelle à l'énergie du photon incident. Ces impulsions auront leur amplitude distribuée suivant une gaussienne en raison du caractère aléatoire des ionisations dans le gaz.

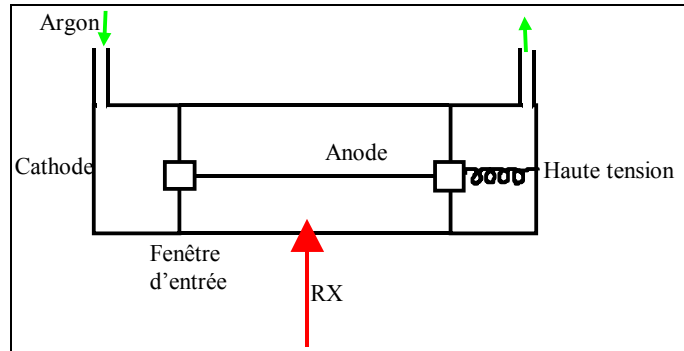


Figure8: Détecteur à flux gazeux

IV. 4 Chaîne de comptage monocanal.

La chaîne de comptage consiste en un ensemble d'amplificateurs et d'un analyseur monocanal permettant de sélectionner l'amplitude des impulsions dans un intervalle centré sur l'énergie des photons X incidents. En sortie on aura une impulsion de type numérique, qui pourra être comptabilisée par un compteur numérique. L'intensité du rayonnement X émis par l'échantillon sera donnée par le nombre d'impulsions qui arrivent dans le compteur en une seconde.

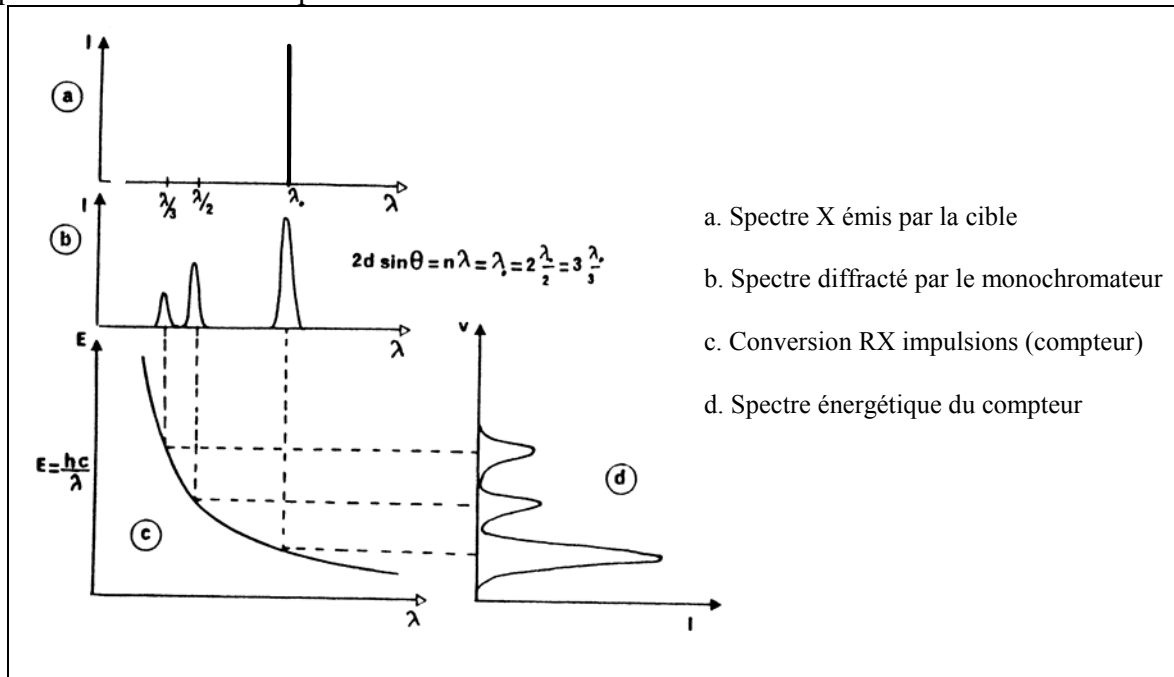


Figure 9: Spectre X et spectre énergétique.

V Modèles analytiques de quantification

Le but d'une méthode de quantification est de relier une intensité émise à une concentration massique et donc de déterminer la concentration C_A d'un élément A à partir de l'intensité mesurée. Cette intensité détectée est donnée par:

$$I_e = C_A \cdot \frac{N^o}{A} \cdot n \cdot \frac{\Omega}{4\pi} \cdot \varepsilon \cdot \omega_j \cdot P_{nl} \cdot (1 + T_{KC}) \cdot \frac{1}{\cos \alpha} \cdot Q_i^A(E_o) \cdot \left(\int \phi(\rho z) \cdot \exp(\chi \rho z) \cdot d\rho z \right) \cdot \left(1 + \sum f_c + f_{FC} \right)$$

avec

C_A la concentration massique de l'élément,

N^o le nombre d'Avogadro,

A la masse atomique,

n le nombre d'électrons incidents,

Ω l'angle solide de détection,

ε le rendement du détecteur,

ω_j le rendement de fluorescence,

P_{nl} le poids de la raie,

$(1+TKC)$ les transitions de Coster-Kronig,

α l'angle d'inclinaison de l'échantillon,

$Q_i^A(E_o)$ la section efficace d'ionisation,

$\phi(\rho z) = f(E_o, E_j, \alpha, \sum C_i)$ la distribution en profondeur du rayonnement X primaire dans l'échantillon,

$$\chi = \frac{\mu}{\rho} \cos \theta$$

$\frac{\mu}{\rho}$ le coefficient d'absorption massique,

θ l'angle d'émergence, et

$(1 + \sum f_c + f_{FC})$ le facteur de fluorescence pour les raies caractéristiques et pour le fond continu.

Dans un contexte historique et pour simplifier les calculs, la distribution du rayonnement X est habituellement exprimée non pas spatialement, mais en fonction, uniquement, de la profondeur dans l'échantillon. En effet Castaing et Descamps [2], en mettant au point la méthode du traceur, ont permis de mettre en évidence expérimentalement la distribution en profondeur du rayonnement X (figure 10). Mais cette simplification a pour conséquence de limiter les calculs de quantification aux échantillons massifs et aux échantillons stratifiés (ou présentant des variations en fonction de la profondeur).

Ces dix dernières années, une attention particulière a été portée sur la distribution en profondeur du rayonnement X. En effet, la forme de cette distribution, comme nous venons de le voir (si on ne tient pas compte de la fluorescence), contrôle l'intensité mesurée, c'est-à-dire l'émission X primaire après absorption. Des coefficients d'absorption élevés caractérisent les rayonnements de faible énergie, et en particulier ceux des éléments légers. Cette distribution en profondeur est la caractéristique qui permet de quantifier les échantillons stratifiés ou inhomogènes. Il est important de noter que, pour des conditions expérimentales identiques, suivant le matériau, et la raie analysée, cette distribution peut varier dans de larges proportions.

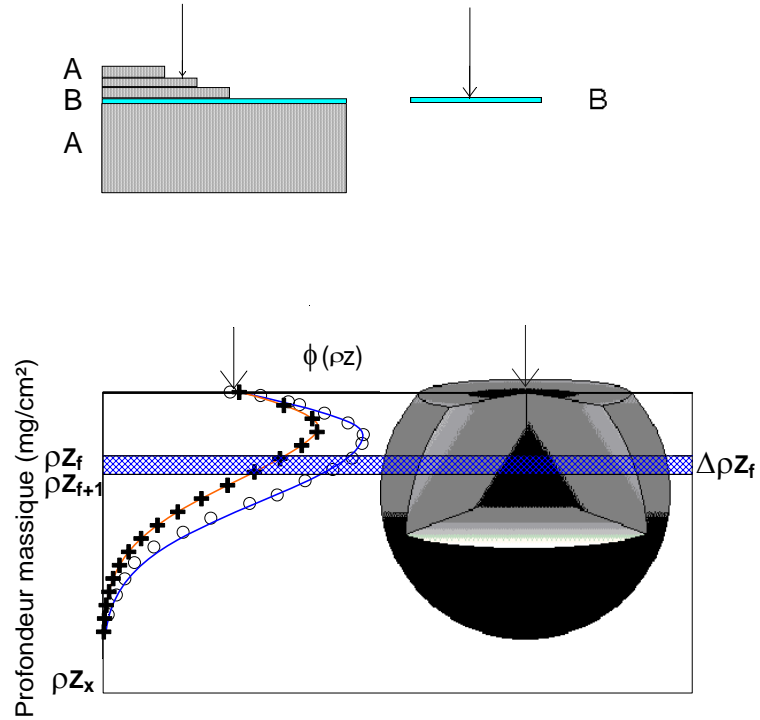


Figure 10: Distribution en profondeur du rayonnement X ($\phi(\rho z)$) obtenue par la méthode du traceur développée par Castaing et Descamps [2]. La distribution du rayonnement caractéristique de l'élément B (traceur) dans une matrice A est donnée (après correction d'absorption) par le rapport de l'intensité du rayonnement de l'élément B dans le système multicouche A-B-A à celle dans le film mince autosupporté.

La quantité mesurée est généralement le rapport de l'intensité d'une raie caractéristique émise par l'échantillon à l'intensité émise dans les mêmes conditions opératoires par un témoin de concentration connue, et ceci pour chaque élément présent dans l'échantillon. Ce rapport d'intensité est appelé couramment K-ratio (K_A), ou concentration en première approximation si on utilise un témoin pur (première approximation de Castaing).

$$K_A = \frac{I_{mes}}{I_{std}} = \frac{C_A \cdot \left(\int \phi_A(\rho z) \cdot \exp(\chi_A \rho z) \cdot d\rho z \right) \cdot \left(1 + \sum f_{c_A} + f_{FC_A} \right)}{\left(\int \phi_S(\rho z) \cdot \exp(\chi_S \rho z) \cdot d\rho z \right) \cdot \left(1 + \sum f_{c_S} + f_{FC_S} \right)}$$

Pour des tensions d'accélération supérieures à 10kV, pour des raies caractéristiques d'énergie supérieure à 5keV et pour des matériaux dont le numéro atomique moyen est voisin du témoin pur, la concentration calculée à partir de ce rapport est une approximation correcte de la concentration C_A . En revanche, pour les éléments légers dont le coefficient d'absorption peut être très important, le K-ratio peut être très différent de la concentration C_A , il en est de même pour des matériaux contenant des éléments de numéros atomiques très différents. L'utilisation de témoins permet d'éliminer les facteurs suivants: angle solide, efficacité du spectromètre, poids de la raie, rendement de fluorescence, section efficace d'ionisation et transitions de Coster-Kronig (en partant de l'hypothèse qu'il n'y a pas d'effets chimiques susceptible de faire varier ces facteurs).

VI Aspects pratiques de la microanalyse

VI. 1 mode d'utilisation

Si à l'origine, la microanalyse a été développée dans le but essentiel de fournir une information quantitative ponctuelle, l'aspect " imagerie " a pris une importance de plus en plus grande.

- *mode ponctuel*. En positionnant à l'aide du microscope électronique à balayage ou du microscope optique, la sonde sur la phase à analyser, on peut obtenir la composition élémentaire dans un volume de l'ordre du micron cube.

- *mode " traversée " ou " profil "*. En déplaçant linéairement le faisceau électronique, ou l'échantillon, et en mesurant la variation de l'émission X d'un élément donné, on obtient le profil de concentration correspondant. Ce mode d'utilisation est en général qualitatif. Ce mode peut être quantitatif, mais nécessite un échantillon parfait sur tout le déplacement.

- *mode image*. C'est le mode habituel du microscope électronique à balayage. On peut ainsi obtenir l'image de la distribution des éléments de l'échantillon. Ce mode peut être qualitatif, ou quantitatif et visualisé en pseudo couleur. Une image X complète quantitative nécessite une à deux heures de mesures avec une sonde WDS.

VI. 2 Analyse qualitative

La mesure d'un spectre permet de préciser la nature des éléments en présence. L'intensité des raies donne une estimation de la concentration. Dans les cas simples, cette estimation sera de l'ordre de 20%. Dans les cas complexes, par exemple les éléments légers on ne peut que donner un ordre de grandeur.

VI. 3 Analyse quantitative

Nécessite des conditions de préparation d'échantillon, et des conditions opératoires draconiennes.

- échantillon massifs. La microanalyse par sonde électronique est capable de quantifier avec une incertitude de l'ordre du % ou mieux les échantillons massifs.

- échantillon stratifiés. Il est possible également de quantifier en concentration et en épaisseur les différentes couches d'un échantillon composé de couches de matériaux différents. La profondeur maximale analysée sera de l'ordre d'une dizaine de microns. Des couches d'une épaisseur monoatomique peuvent être quantifiées en concentration et en épaisseur.

VI. 4 conditions opératoires

- Choix de la tension d'accélération. Cette tension d'accélération (HT) devra être choisie de manière à exciter tous les éléments de l'échantillon. Le volume analysé est proportionnel à la tension d'accélération, et en première approximation le volume excité double tout les 5 keV. L'intensité émise sera également proportionnelle à cette tension (très grossièrement si le volume double, l'intensité mesurée double). On augmente la sensibilité en augmentant la HT, mais on perd en résolution spatiale.

- Choix de l'intensité du faisceau électronique. L'intensité du faisceau électronique doit être suffisante pour que le signal X soit statistiquement significatif. Quant on augmente l'intensité électronique, le diamètre de la sonde augmente, on a donc une perte de résolution (faible comparée à la HT). On ne peut augmenter indéfiniment l'intensité du faisceau électronique, car il y aura destruction de l'échantillon.

VI. 5 Préparation de l'échantillon

Pour l'analyse quantitative il est nécessaire d'avoir un échantillon poli optiquement. Une surface rugueuse (au sens microscopique, c-a-d des défauts de planéité de l'ordre du micron) entraîne des modifications importantes de l'émission X primaire et donc des concentrations calculées. Pour les échantillons isolants il est nécessaire d'effectuer une faible métallisation de surface, afin d'établir la continuité électrique entre l'échantillon et la masse de l'appareil (le faisceau électronique étant un courant électrique).

Le document <http://www.gm.univ-montp2.fr/spip/IMG/pdf/formEPMA-2.pdf> détaille la préparation à l'analyse par microsonde électronique.