

DE LA RECHERCHE À L'INDUSTRIE

cea

Séminaire Scientifique CERTeM 2020

La microsonde de Castaing : Principes et applications

www.cea.fr

29 Septembre 2016

J.L. Longuet, CEA/Le Ripault



La MicroAnalyse X

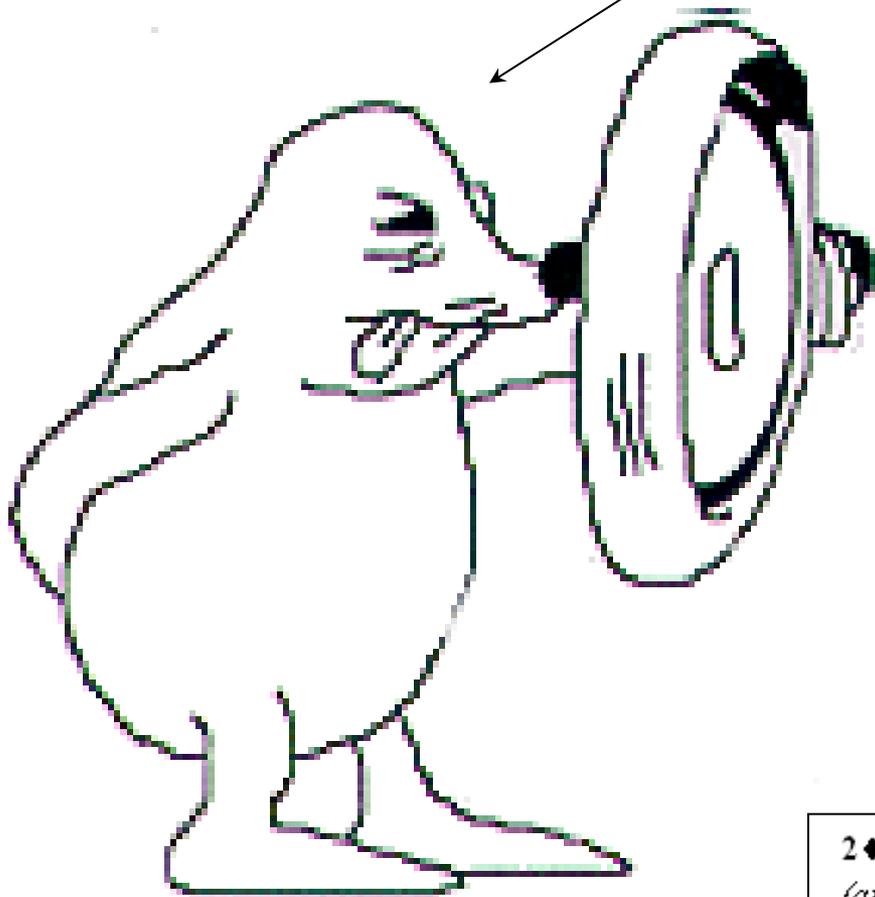


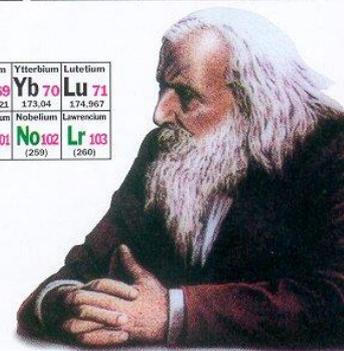
Tableau périodique des éléments

Hydrogen H 1 1,00794																	Helium He 2 4,002602										
Lithium Li 3 6,941	Beryllium Be 4 9,012282															Boron B 5 10,811	Carbon C 6 12,011	Nitrogen N 7 14,00674	Oxygen O 8 15,9994	Fluorine F 9 18,9984032	Neon Ne 10 20,1797						
Sodium Na 11 22,989768	Magnesium Mg 12 24,3050															Aluminum Al 13 26,9815385	Silicon Si 14 28,0855	Phosphorus P 15 30,973762	Sulfur S 16 32,066	Chlorine Cl 17 35,4527	Argon Ar 18 39,948						
Potassium K 19 39,0983	Calcium Ca 20 40,078	Scandium Sc 21 44,955910	Titanium Ti 22 47,88	Vanadium V 23 50,9415	Chromium Cr 24 51,9961	Manganese Mn 25 54,93808	Iron Fe 26 55,847	Cobalt Co 27 58,93320	Nickel Ni 28 58,6934	Copper Cu 29 63,546	Zinc Zn 30 65,39	Gallium Ga 31 69,723	Germanium Ge 32 72,61	Arsenic As 33 74,92159	Selenium Se 34 78,96	Bromine Br 35 79,904	Krypton Kr 36 83,80										
Rubidium Rb 37 85,4678	Sr Sr 38 87,62	Yttrium Y 39 88,90585	Zirconium Zr 40 91,224	Niobium Nb 41 92,90638	Molybdenum Mo 42 95,94	Technetium Tc 43 (98)	Ruthenium Ru 44 101,07	Rhodium Rh 45 102,90550	Palladium Pd 46 106,42	Silver Ag 47 107,8682	Cadmium Cd 48 112,411	Indium In 49 114,82	Tin Sn 50 118,710	Antimony Sb 51 121,757	Tellurium Te 52 127,60	Iodine I 53 126,90447	Xenon Xe 54 131,29										
Cesium Cs 55 132,90543	Barium Ba 56 137,327	Lanthanum La 57 138,9055	Hafnium Hf 72 178,49	Tantalum Ta 73 180,9479	Tungsten W 74 183,85	Rhenium Re 75 186,207	Osmium Os 76 190,2	Iridium Ir 77 192,22	Platinum Pt 78 195,08	Gold Au 79 196,96654	Mercury Hg 80 200,59	Tallium Tl 81 204,3833	Lead Pb 82 207,2	Bismuth Bi 83 208,98037	Polonium Po 84 (209)	Astatine At 85 (210)	Radon Rn 86 (222)										
Francium Fr 87 (223)	Radium Ra 88 (226,025)	Actinium Ac 89 227,028	Unk Unk 104 (261)	Unp Unp 105 (262)	Unh Unh 106 (263)	Uns Uns 107 (262)	?																				
Cerium Ce 58 140,115	Praseodymium Pr 59 140,90765	Neodymium Nd 60 144,24	Promethium Pm 61 (145)	Samarium Sm 62 150,36	Eurp Eu 63 151,965	Gadolinium Gd 64 157,25	Terbium Tb 65 158,92534	Dysprosium Dy 66 162,50	Holmium Ho 67 164,93032	Erbium Er 68 167,26	Thulium Tm 69 168,93421	Ytterbium Yb 70 173,04	Lutetium Lu 71 174,967	Thorium Th 90 232,0381	Protactinium Pa 91 231,03588	Uranium U 92 238,0289	Nepthunium Np 93 237,048	Plutonium Pu 94 (244)	Americium Am 95 (243)	Curium Cm 96 (247)	Berkelium Bk 97 (247)	Californium Cf 98 (251)	Einsteinium Es 99 (252)	Fermium Fm 100 (257)	Mendelevium Md 101 (288)	Nobelium No 102 (269)	Lawrencium Lr 103 (260)

Code couleur des éléments
 Noir = solide
 Bleu = liquide
 Rouge = gaz
 Vert = préparation de synthèse

Élément — Nom
 — Numéro atomique
 Poids atomique

Iron — Nom
Fe 26 — Numéro atomique
 55,847 — Poids atomique



2 ♦ Chim. Analyse chimique : séparation d'un composé pour identification (analyse qualitative) ou dosage (analyse quantitative) de ses composants.

3 Outils au CEA/LR :

- Microsonde de CASTAING (μ Sonde)
- Microscope Électronique à Balayage (M.E.B.)
- Microscope Électronique en Transmission (M.E.T.)



CAMECA SX50



FEI Versa-3D
EDS/EBSD Oxford
FIB FEI



JEOL 2100F
EDS JEOL
EELS GATAN

Principe général commun :

- ① Excitation de la matière par un faisceau d'électrons focalisés
- ② Détection et analyse du rayonnement X résultant



Technologie de détection des Rayons X :

NF ISO
18115

- Spectrométrie de dispersion de **longueur d'onde** : W.D.S.
- Spectrométrie à sélection d'**énergie** : E.D.S.

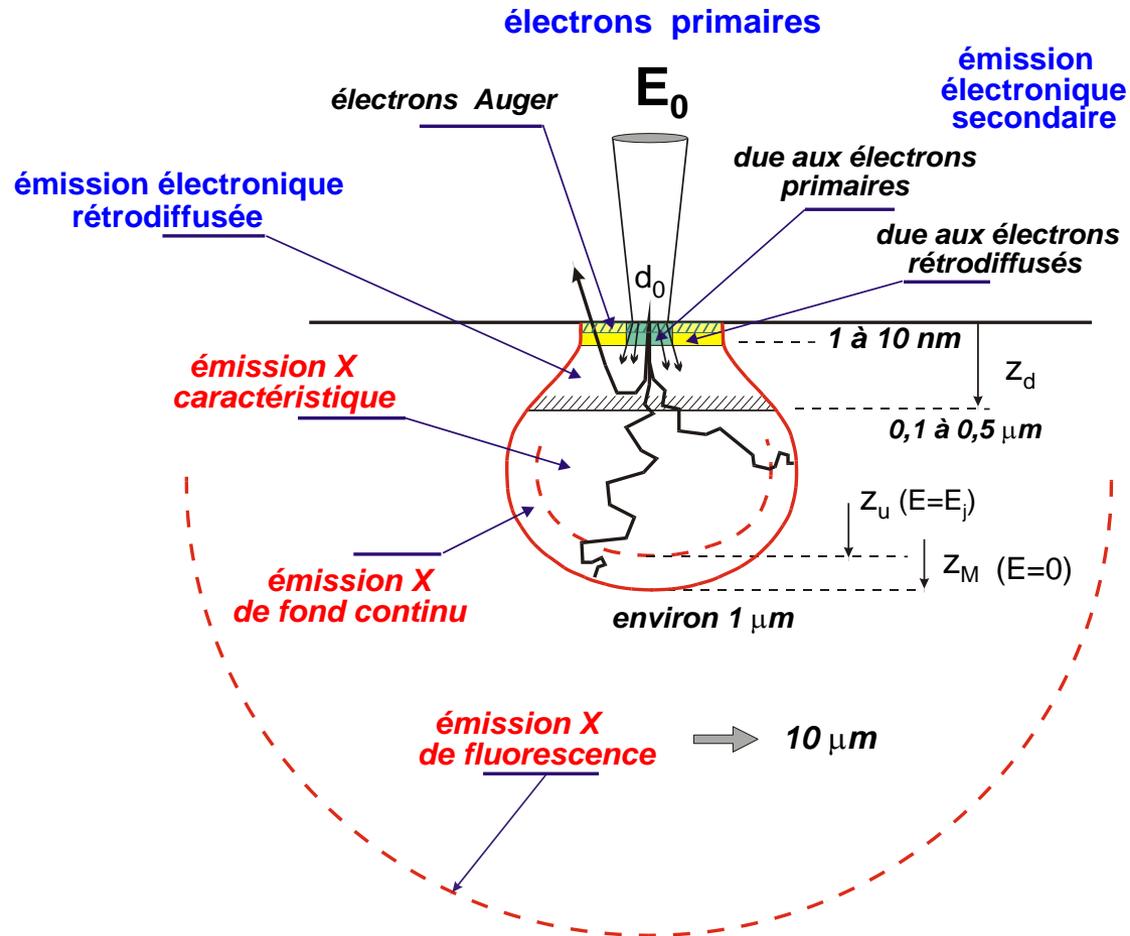
$$E = hc / \lambda$$

Qui ?

Combien ?

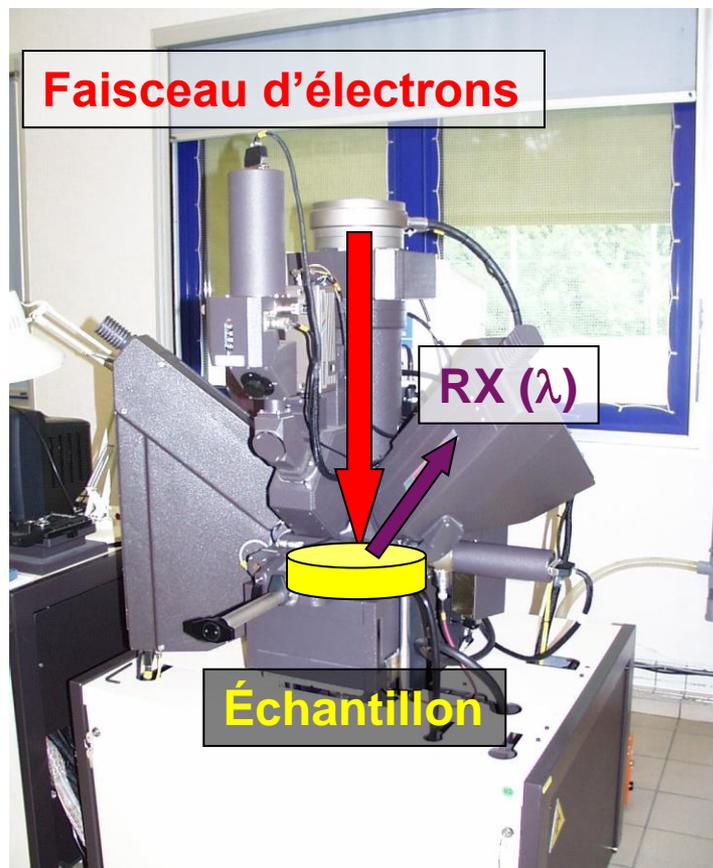
Où ?

Analyse élémentaire à l'échelle du micron



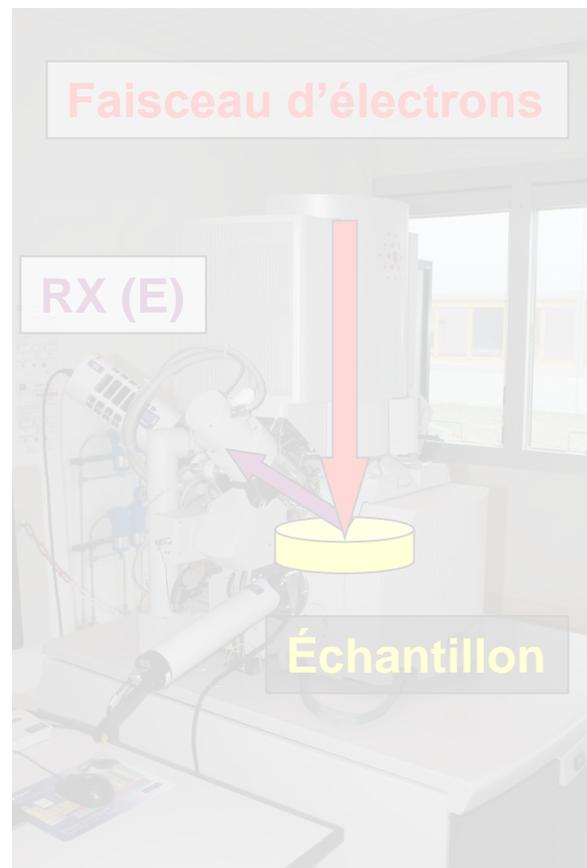
Unité caractéristique de la technique
 ↳ **le micron** (1 millionième de mètre)

Principe de détection des photons en microanalyse X



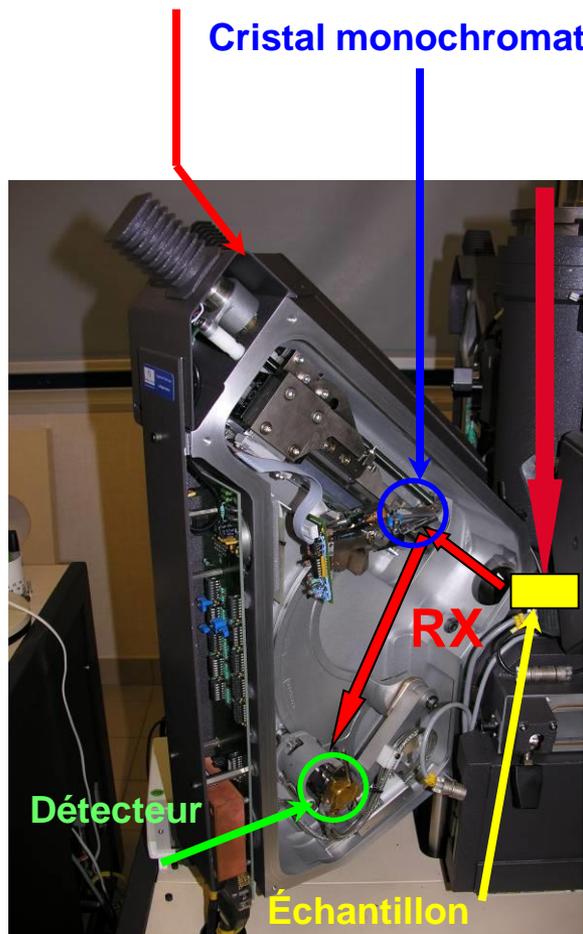
Microsonde SX50 / WDS

$$E = hc / \lambda$$



MEB-FIB Versa-3D / EDS

Spectromètre WDS



$$\text{Loi de Bragg : } n\lambda = 2d \bullet \sin\theta$$

Contraintes :

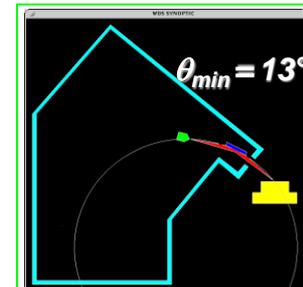
✓ Balayage mécanique spectromètre :

$$13^\circ < \theta < 56^\circ \text{ c'est-à-dire } 0,23 < \sin\theta < 0,83$$

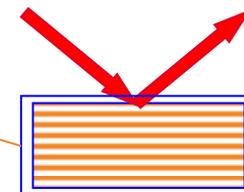
✓ Nature cristaux : $2d$ fixes

Cristal	Nature	$2d$ (Å)	Cristal	Nature	$2d$ (Å)
PC3	Mo/B ₄ C	200	TAP	C ₈ H ₅ O ₄ TI	25,745
PC2	Ni/C	95	PET	C ₅ H ₁₂ O ₄	8,75
PC1	W/Si	60	LiF	LiF (200)	4,0267

Microsonde
CAMECA SX50
CEA/Le Ripault



#



➔ **Éléments analysables** $\Rightarrow \lambda$ de 0,1 nm à 16,5 nm :
Be (Z=4) K_α = 11,2 nm jusqu' à U (Z=92) L_α = 0,1 nm

Massifs



Godets d'enrobage
φ25,4 et φ40 mm

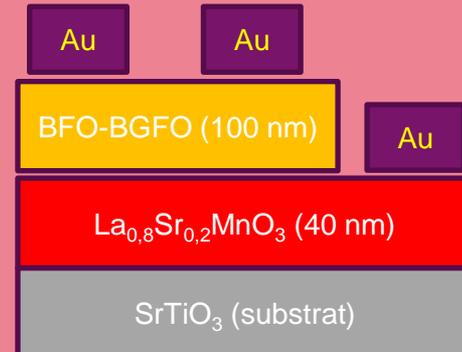
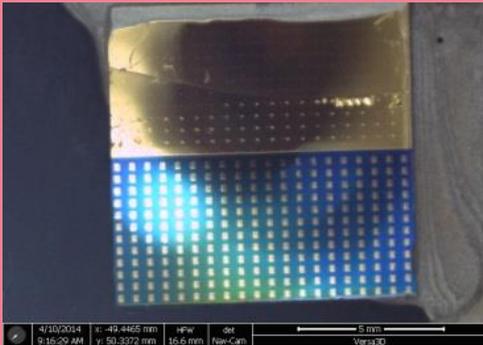


Navette « godets » φ22 et φ38 mm utiles



Navette « étai » 50x50 mm utiles

Couches minces



Analyse Chimique Qualitative et Quantitative

Mesures locales de **composition** (volume d'analyse X : 1 à 2 μm^3)

Détection des éléments de Be à U ($Z \geq 4$)

Sélectivité en longueur d'onde : pics très fins ($\Delta\lambda/\lambda \sim 0,5\%$ pour $Z \geq 11$)

Résolution équivalente en énergie : 5 eV (125 eV pour EDS) sur Mn K_α

Sensibilité en concentration : 100 ppm (5000 ppm pour EDS) (\nearrow avec Z \searrow)

Précision de mesure (1σ) $\sim 0,1\%$ en relatif sur la concentration

Quantification précise et juste, y compris sur éléments **légers** (B, C, O, N)

Adapté aux **couches minces** ($\ll \sim 1 \mu\text{m}$)

Détermination concentration et épaisseur massique

Cartographie de répartition élémentaire

Localisation à l'échelle du micron sur de larges champ (du μm au mm)

Forte dynamique de visualisation

Localisation des éléments constitutifs : Cartographies X élémentaires

Sélectivité du WDS

Sensibilité du WDS

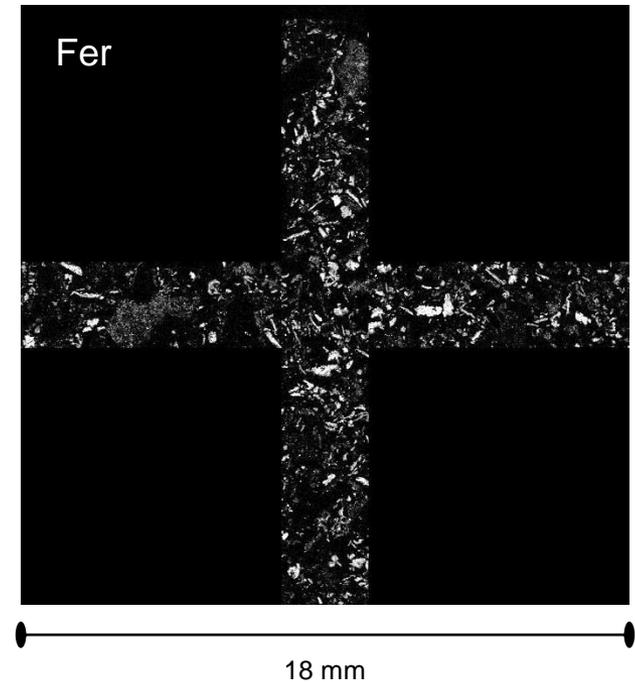
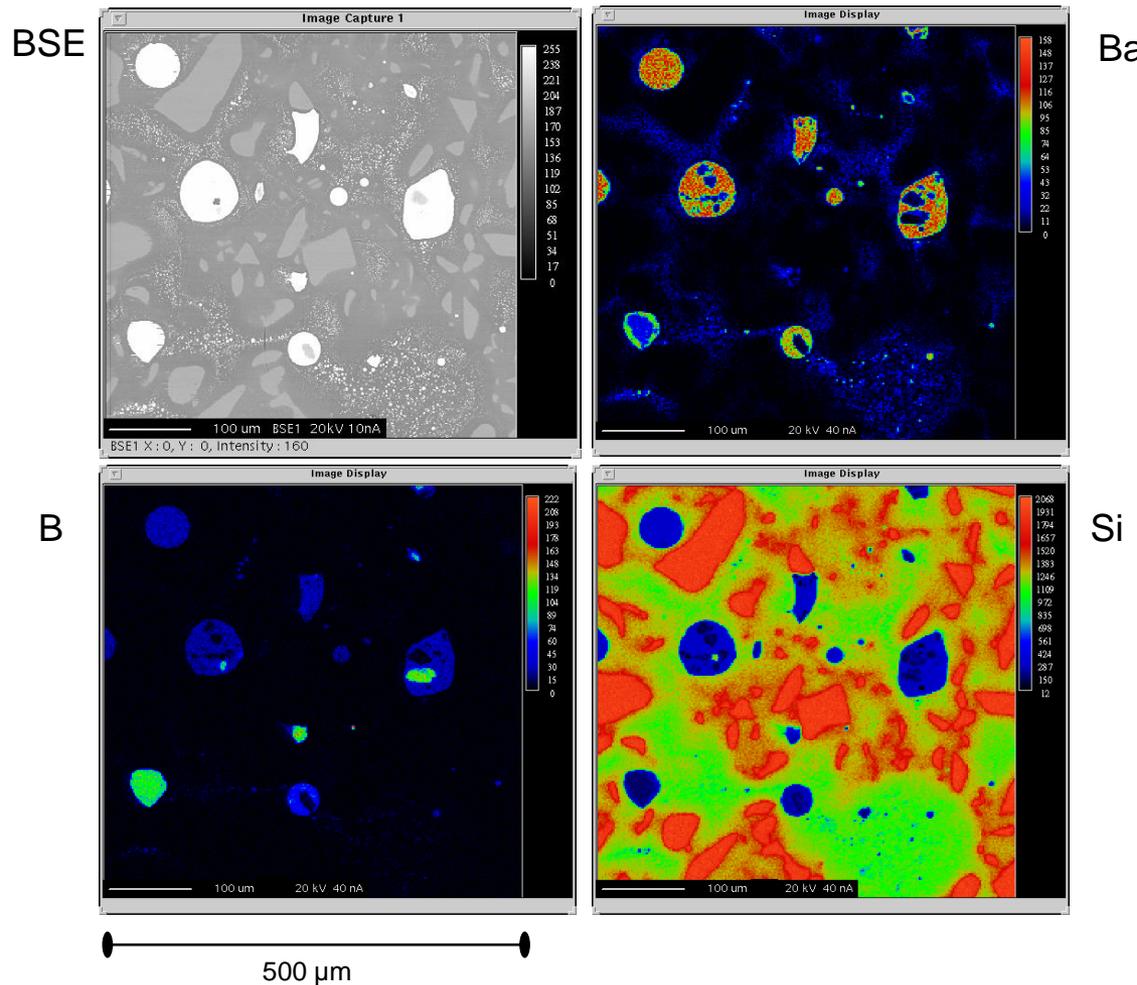
Justesse et Précision du WDS/QUANTI

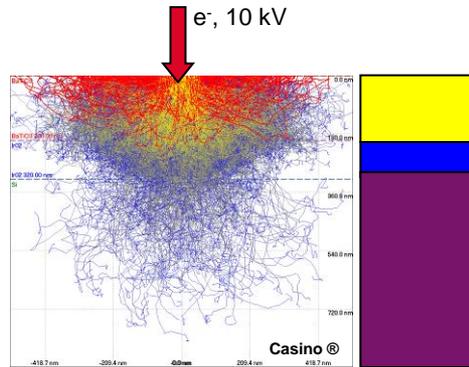
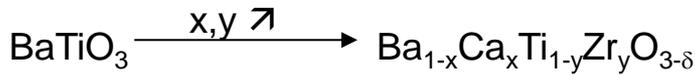
Capacités sur les raies de basses énergies ($E_{RX} < 1 \text{ keV}$)

Localisation des éléments constitutifs : Cartographies X élémentaires

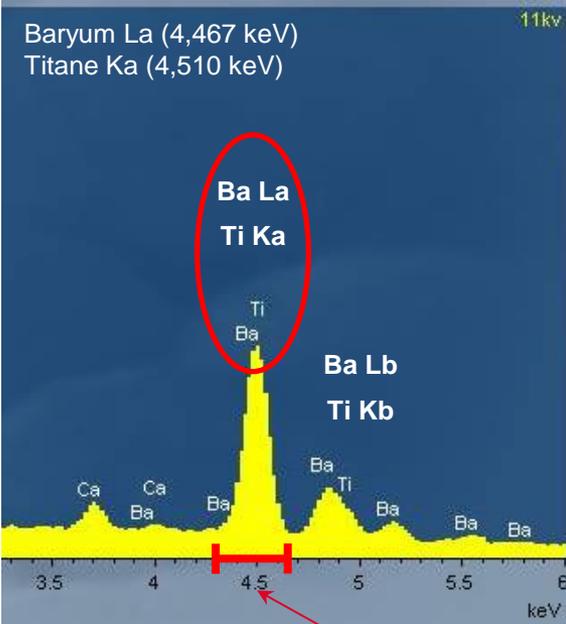
Balayage (X,Y) de l'échantillon ou du faisceau pour visualiser le mode de répartition spatiale des éléments sélectionnés

- ⇒ Visualisation de gradients
 - ⇒ Repérage de zones d'intérêts
- ⇒ « Nature » des particules
 - ⇒ Analyses Quali – Quanti

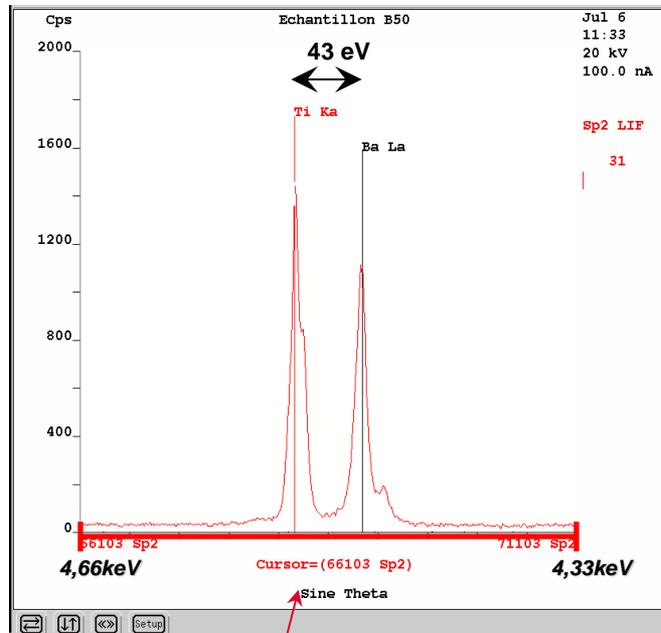




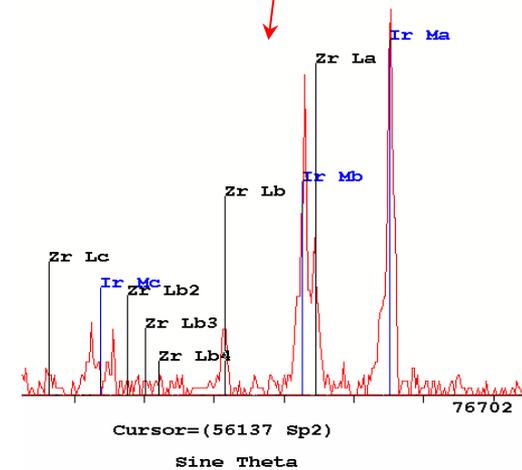
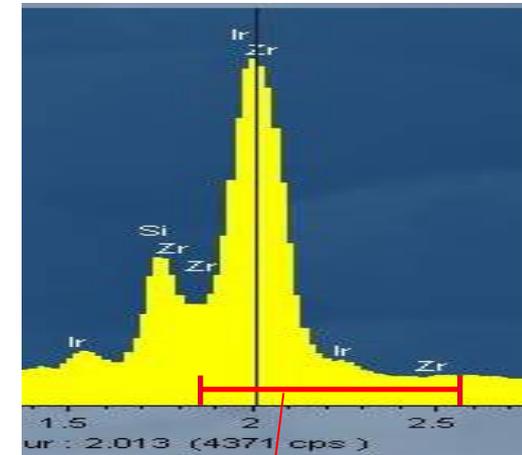
Interférence Ba-Ti en EDS



Pas d'interférence en WDS



Idem pour interférence
Zr-Ir en EDS

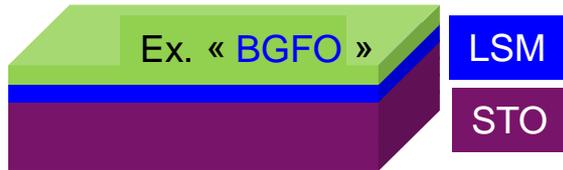


Pas d'interférence en WDS



Microsonde de Castaing CEA/LR – EPMA/WDS

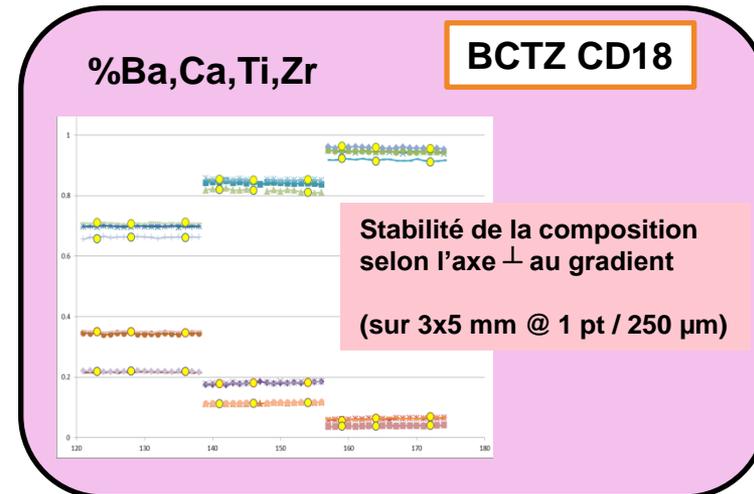
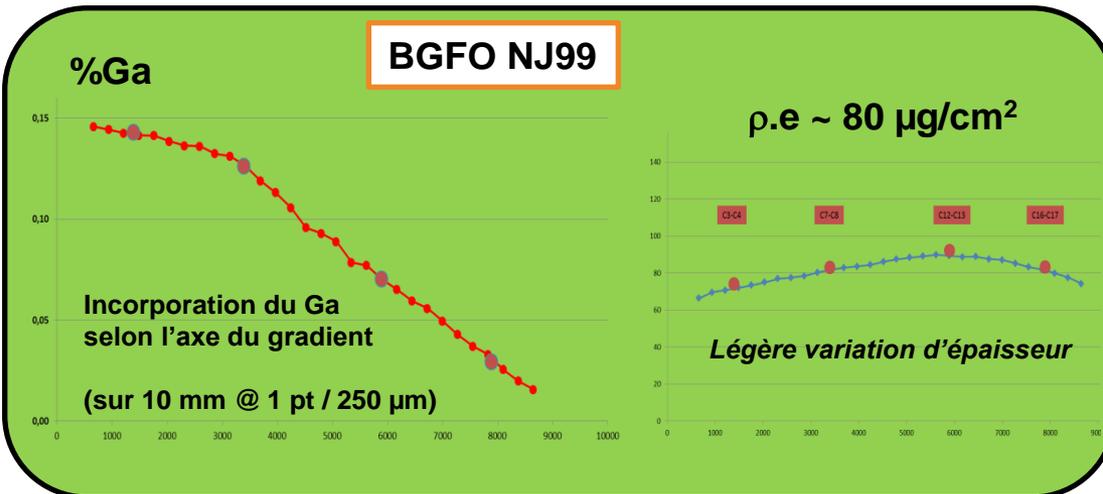
Collaboration avec J. Wolfman (GREMAN)

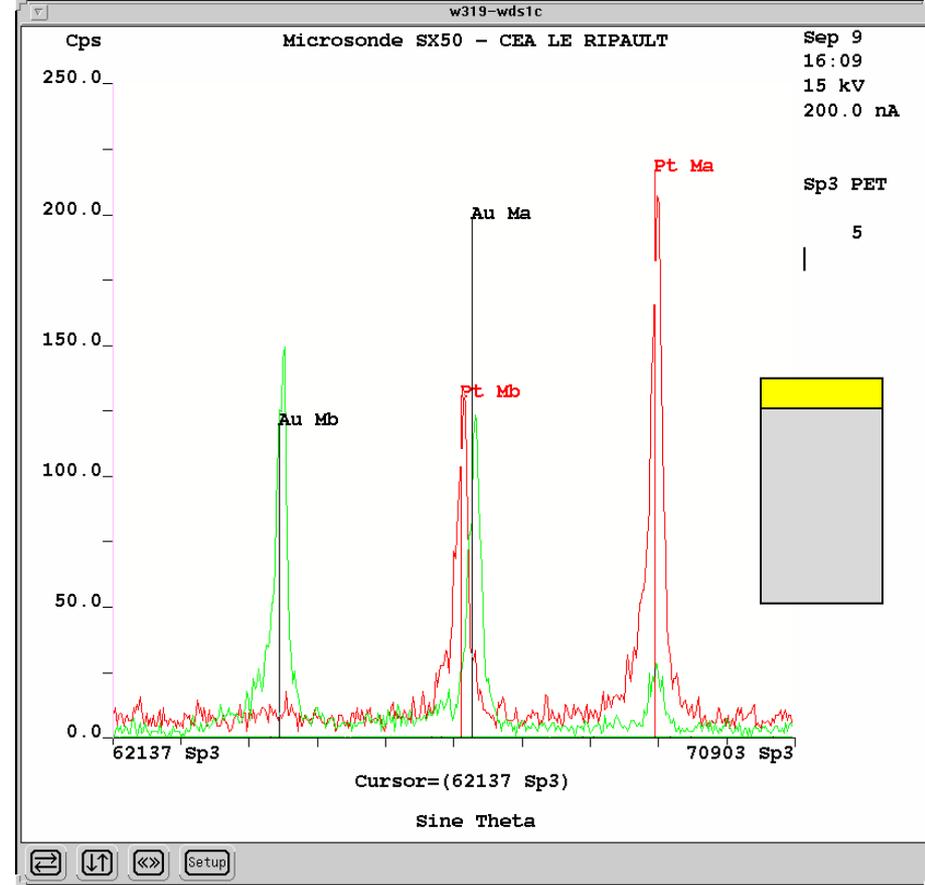
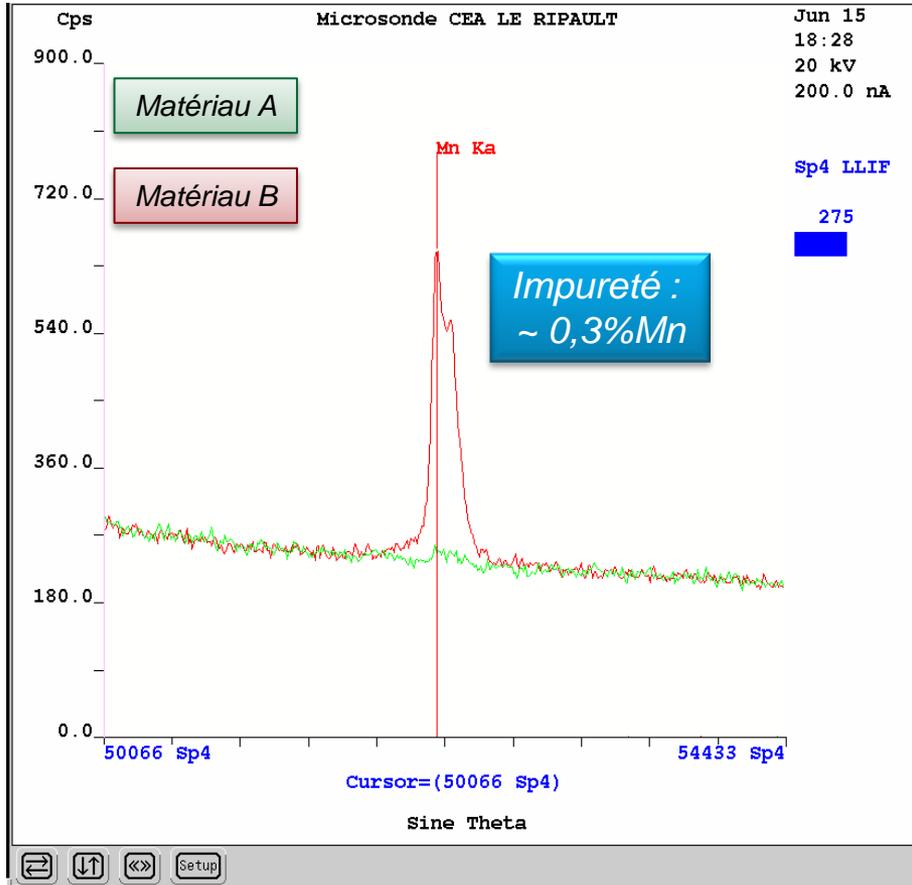


⇒ Analyses quantitatives locales de composition et d'épaisseur massique

⇒ Avantages (vs MEB/EDS) de la spectrométrie WDS par Microsonde :

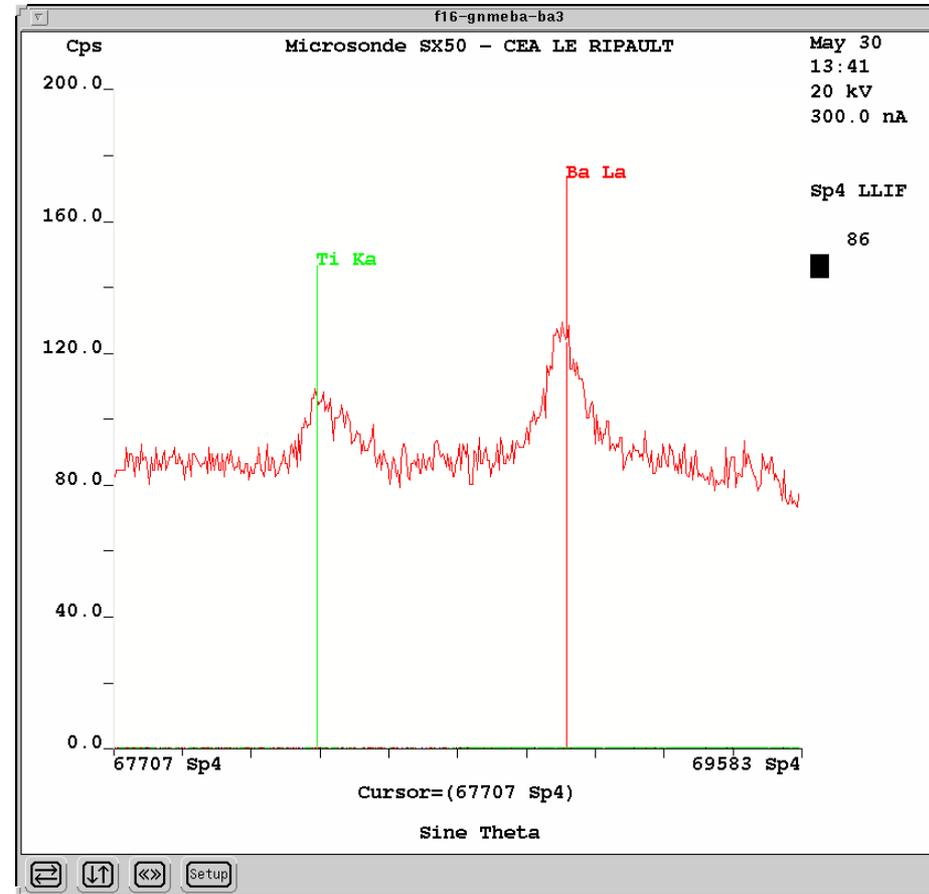
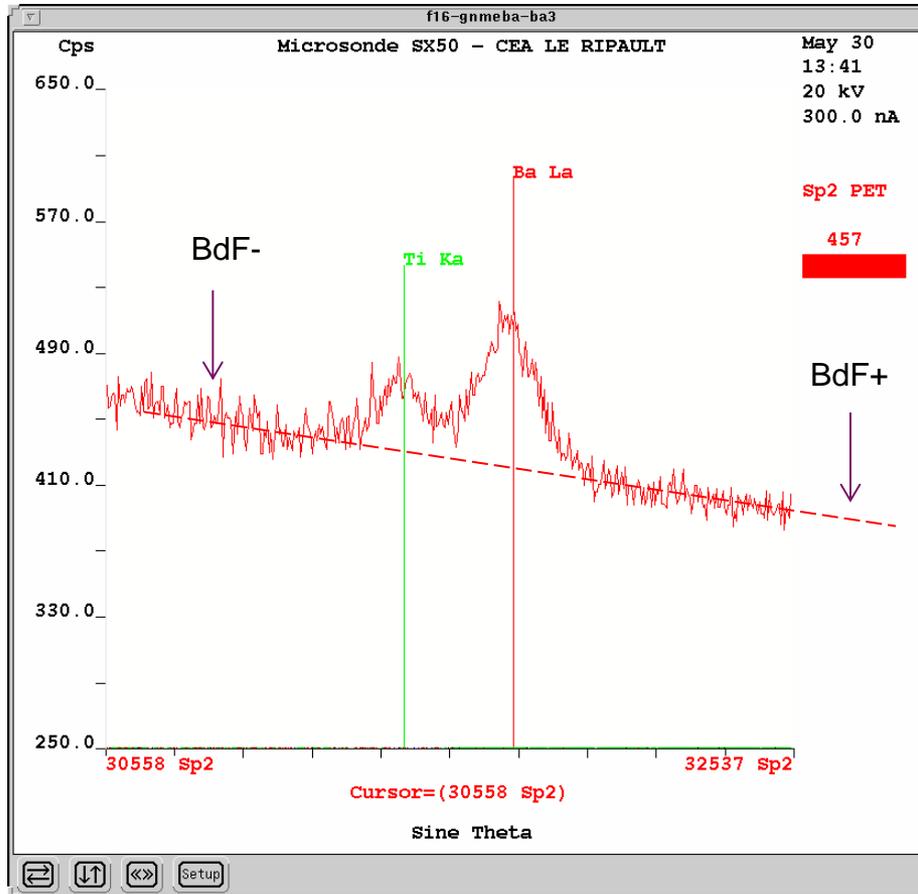
- Pas d'interférences Ba-Ti, Zr-Ir
- Sensibilité de détection (faible teneur, Ca, Ti, Ga)



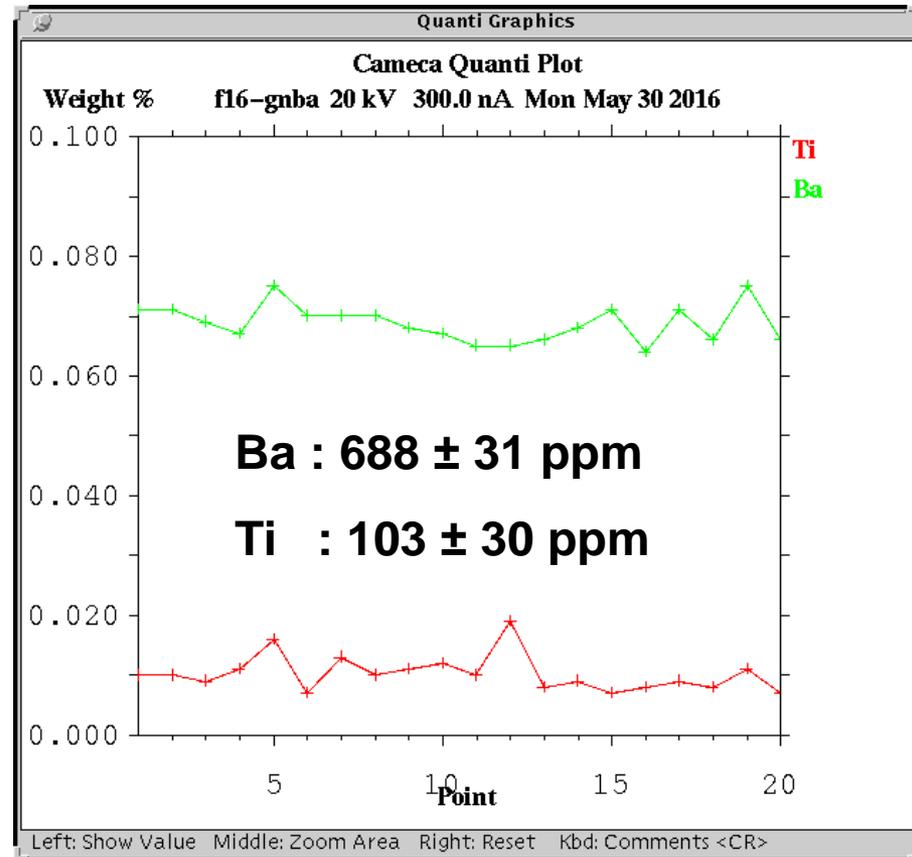
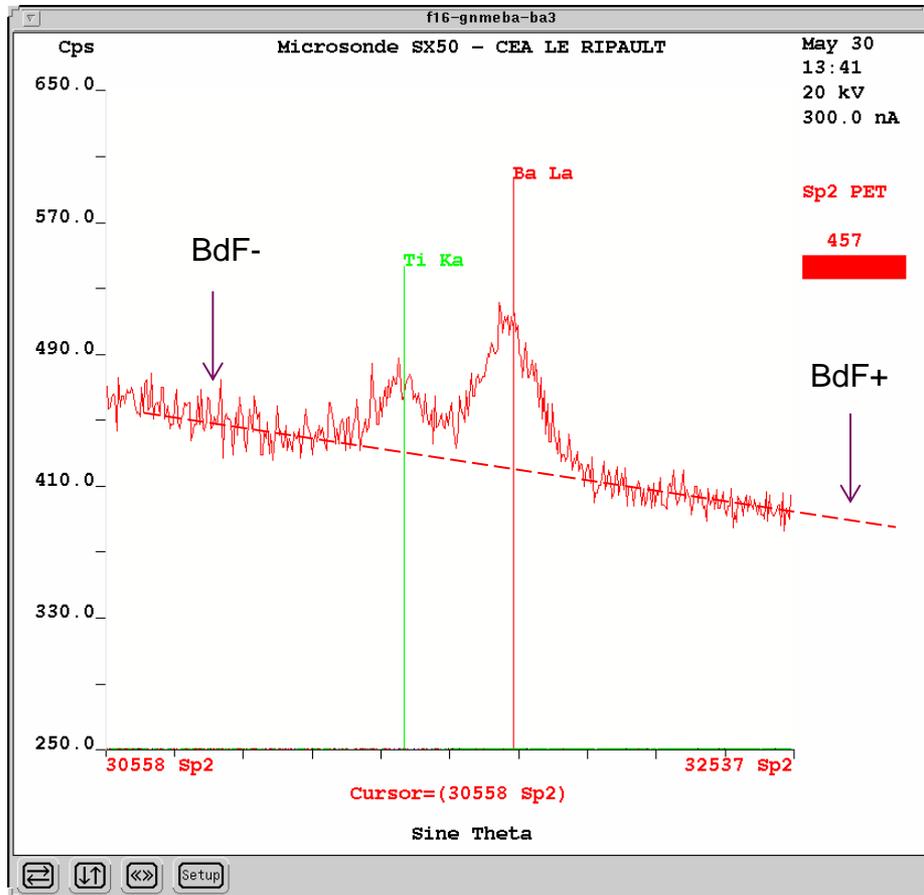


Couches très minces (< 10 nm) de Au-Pt sur substrat Al_2O_3 (J. Sakai / J. Wolfman)

Compromis Sélectivité / Sensibilité



SP2 – PET – Haute Pression retenu pour la quanti plutôt que SP4 – LLiF – Basse Pression
 (~2,5x plus de coups nets sur le PET2 que le LLiF4)

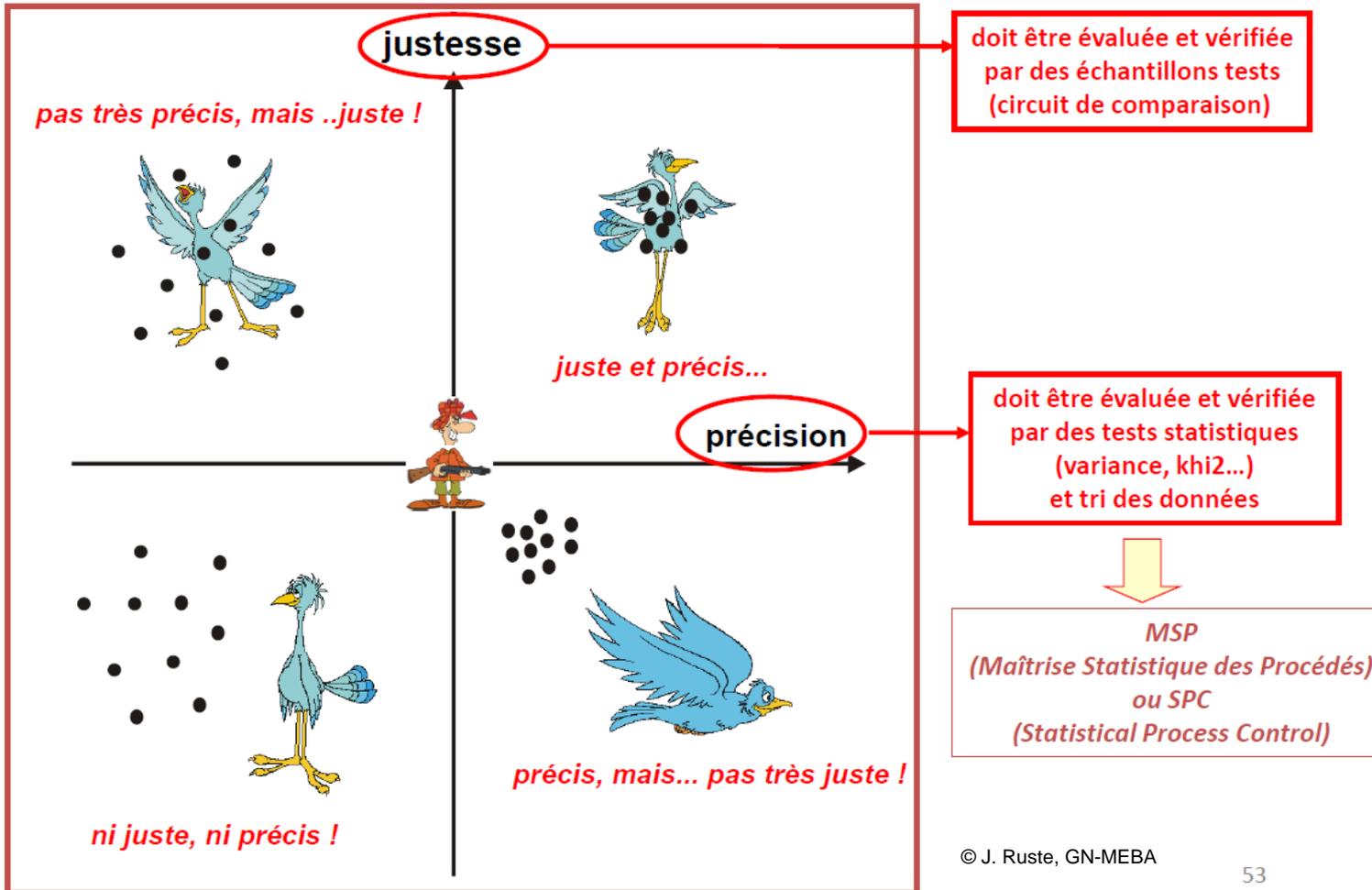


Limites de détection estimées (pour 20kV 300nA 50 secondes sur pics et 25s sur chaque BdF sur SP2 PET : (# Bdf+3√Bdf))
Ti ~ 30 ppm et Ba ~ 100 ppm

Justesse et Précision du WDS/QUANTI

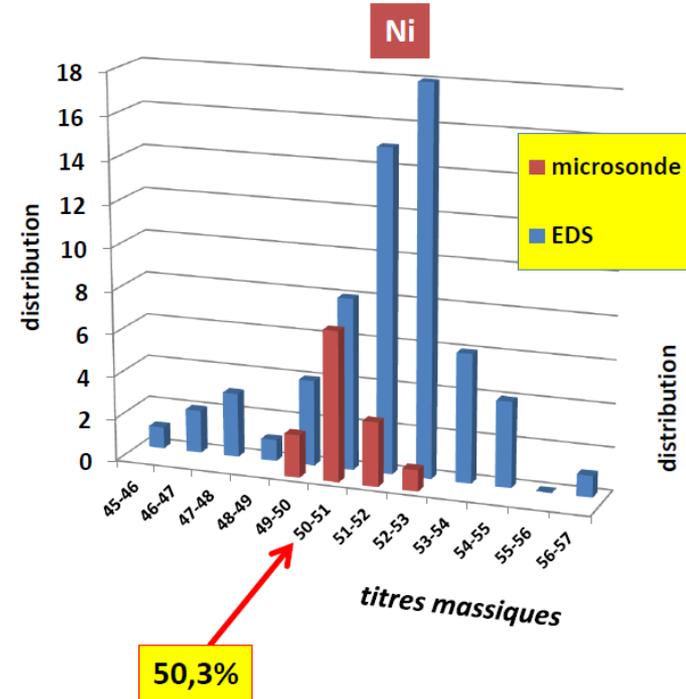
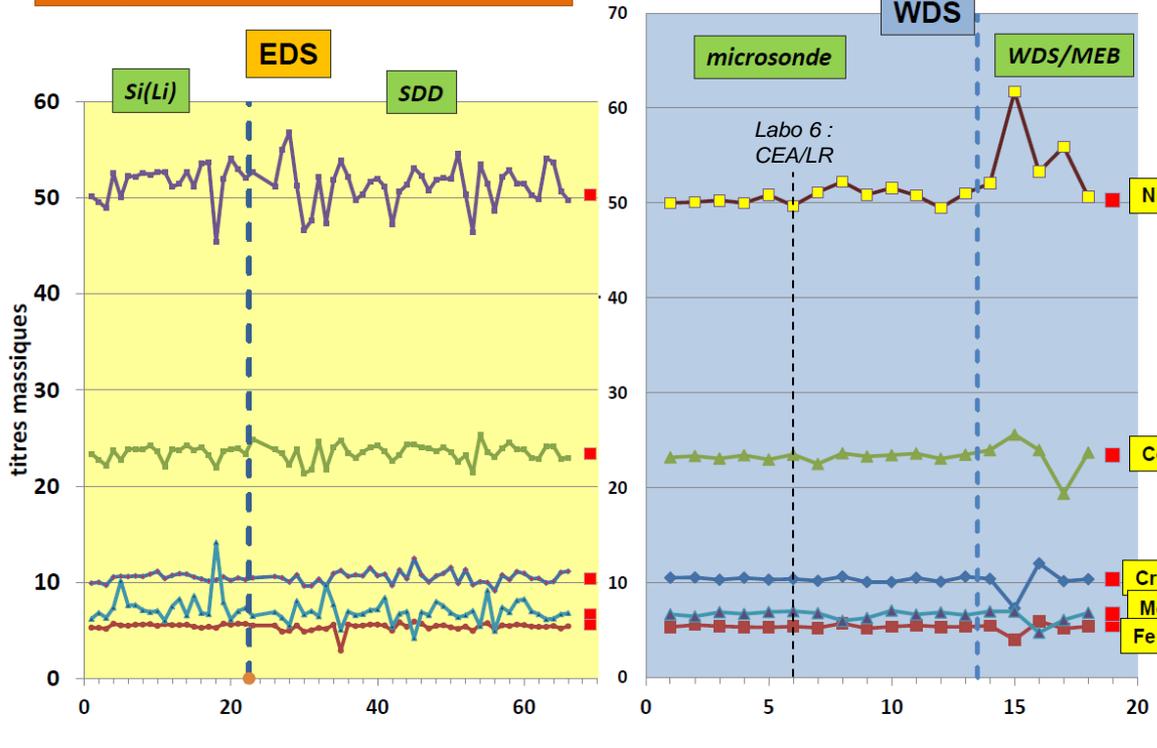
! Attention ne confondons pas justesse et précision (ou exactitude)...

une série de mesures peut être précise (faible dispersion) mais fausse... et inversement !



Ex. : Circuit GN-MEBA 2012

Comparaison EDS/WDS 15/20 kV

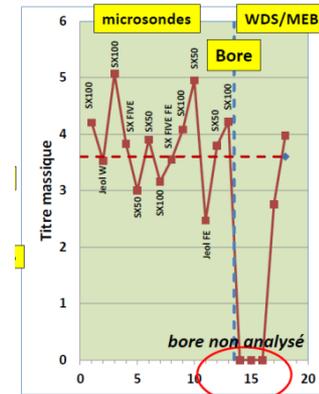
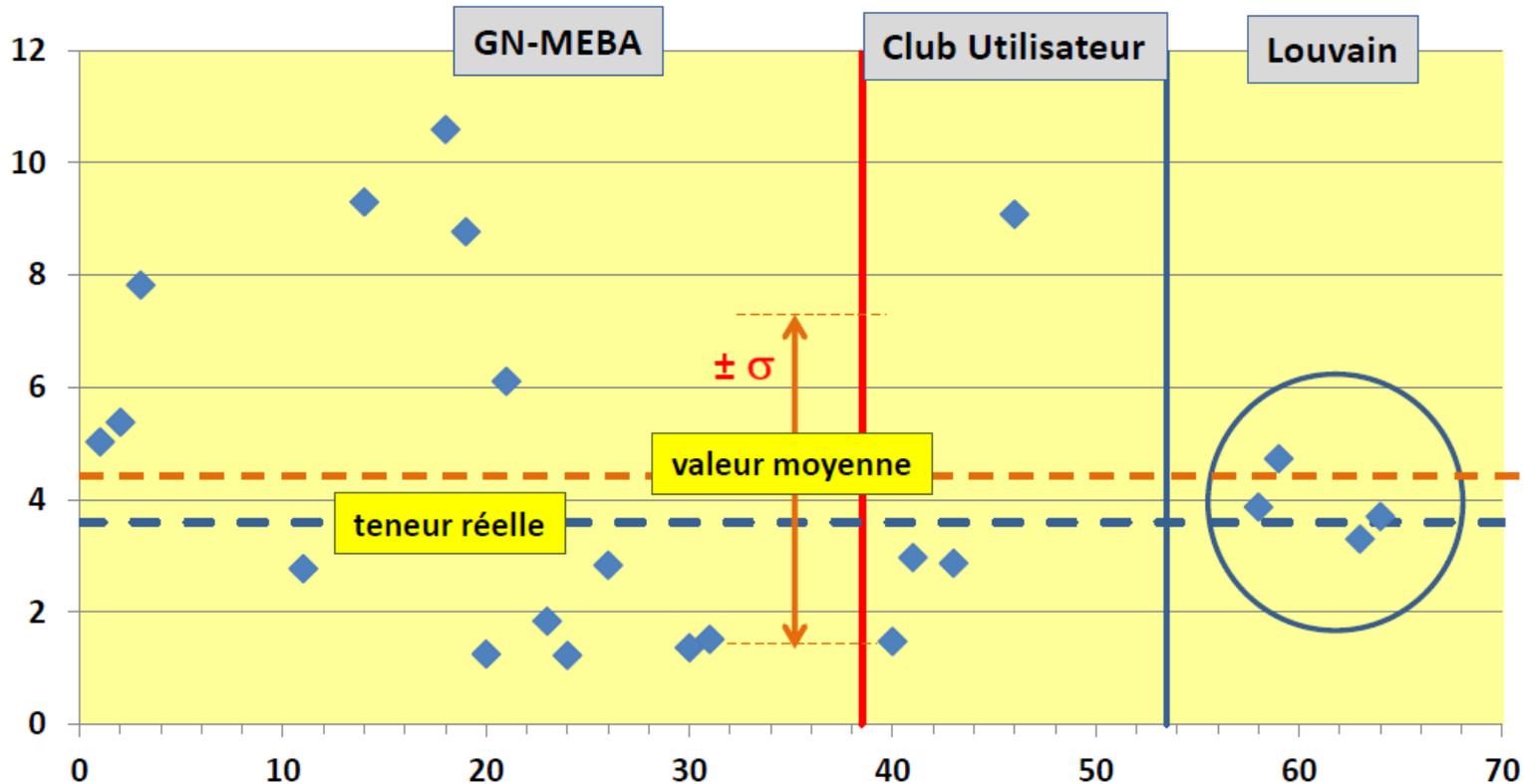


	#	B	Cr	Fe	Co	Ni	Mo	total
théorique		3,6	10,4	5,6	23,4	50,3	6,7	100
EDS	64	4,5	10,5	5,4	23,5	51,4	7,1	102,3
WDS μsonde	13	3,8	10,4	5,4	23,3	50,6	6,7	100,2

titres massiques

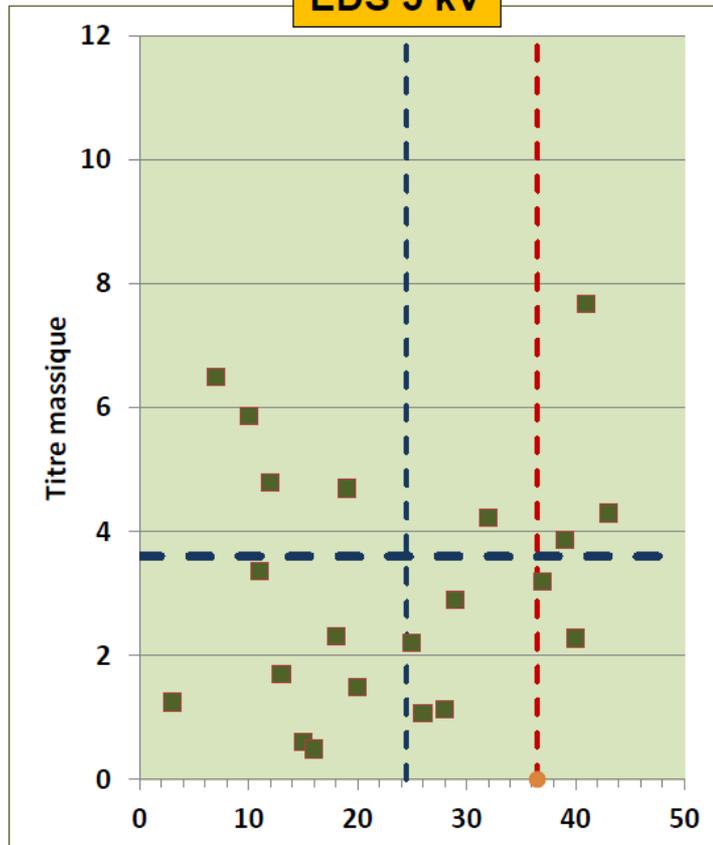
circuits participants

Ensemble des analyses EDS du bore – vide secondaire – 15/20 kV



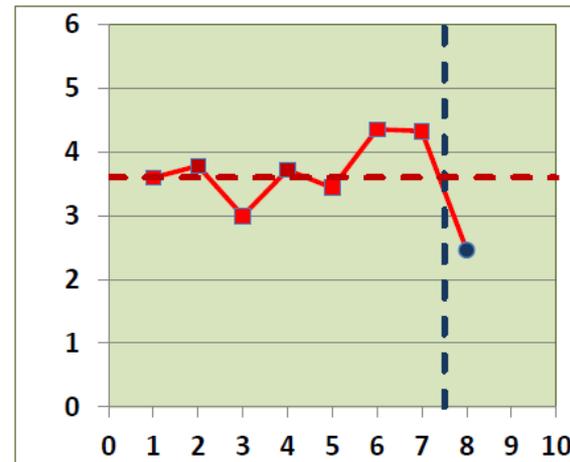
Analyse du Bore

EDS 5 kV



Il est évident que pour l'analyse d'un élément comme le bore, le WDS est de loin le plus performant

WDS 5 kV



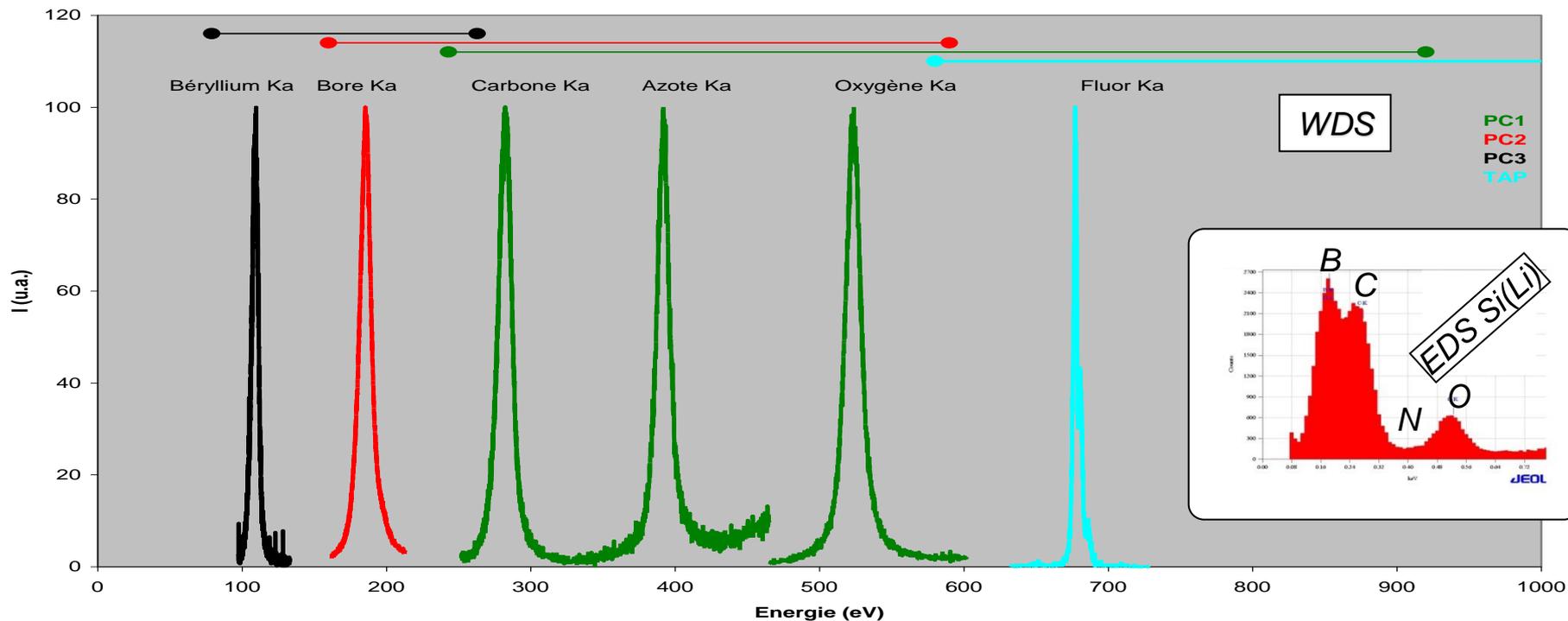
Sélectivité à très basse énergie en WDS

$E < 1 \text{ keV}$ soit $\lambda > 12 \text{ \AA}$



PC3, PC2, PC1 et TAP

$$n\lambda = 2d \cdot \sin\theta$$



Raie	E (eV)	Raie	E (eV)	Raie	E (eV)
Be K_{α}	110	C K_{α}	282	O K_{α}	523
B K_{α}	185	N K_{α}	392	F K_{α}	677

Effets chimiques sur les raies de basse énergie

Les possibilités d'études:

- **Décalage en énergie**
 - ⇒ Variation des valeurs des niveaux d'énergie
- **Modification de formes de pics**
 - ⇒ Occupation des niveaux de valence
- **Modification de rapport de raies**
 - ⇒ Évolution des probabilités de transition entre niveaux
- **Apparition / Disparition de raies satellites**
 - ⇒ Transitions permise ou interdite selon le type de liaison

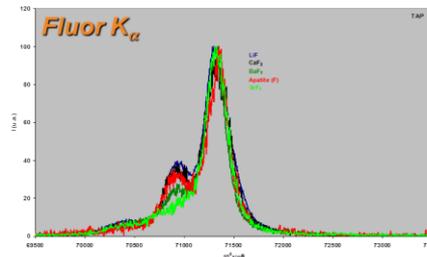
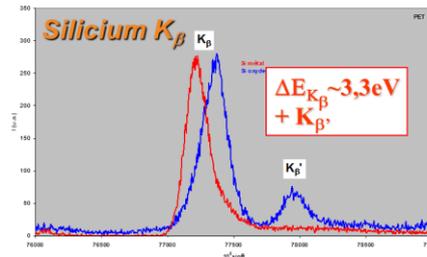
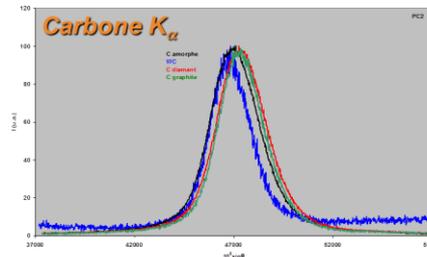
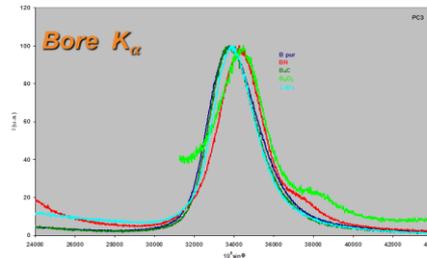
✓ Raies de « Diagramme » : Transitions radiatives

(Règles de sélection $\Delta n \geq 1, \Delta l = \pm 1, \Delta j = 0$ ou ± 1)

- Transitions entre couches profondes Ex. Si K_{α}
- Transitions dans la bande de valence Ex. Si K_{β}

✓ Raies « Satellites » :

- Coté Haute énergie : ionisations multiples Ex. Si $K_{\alpha 3,4}$
- Coté Basse énergie : transferts d'électrons Ex. Si K_{β}



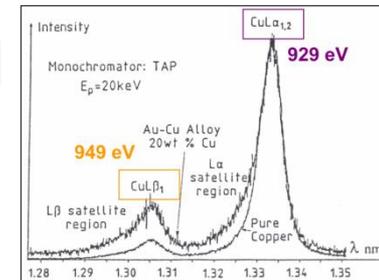
Cuivre

WK	WL1	WL2	WL3	niv.	W _X	n	l	j
				N3		4	1	3/2
				N2		4	1	1/2
				N1		0	1	1/2
				M5		2	2	5/2
				M4		2	2	3/2
				M3		3	1	3/2
				M2	74	1	1	1/2
				M1	120	0	0	1/2
				L3	931	1	1	3/2
				L2	951	2	1	1/2
				L1	1096	0	0	1/2
				K	8979	1	0	1/2

Ex. : Niveaux d'énergie dans le cuivre – Transitions K et L

Cu $L_{\alpha_{1,2}} : M_{4,5} \rightarrow L_3$
 Cu $L_{\beta_1} : M_4 \rightarrow L_2$

$$\left(\frac{I_{L_{\alpha}}}{I_{L_{\beta}}} \right)_{\text{Cuivre}} \neq \left(\frac{I_{L_{\alpha}}}{I_{L_{\beta}}} \right)_{\text{Cu}_{20}\text{Au}_{80}}$$





Acquisition CEA en 1991 ⇒ Problématique de maintenance (approx. pièces et coûts)

Eléments à $Z \geq 4$ (Be)

Renouvellement du moyen

⇒ Mutualisation CEA/LR + CERTeM 2020

Deux fabricants mondiaux identifiés ⇒ CAMECA (FR) et JEOL (JP)

↳ Capacités d'analyses précédentes + Nouveautés :

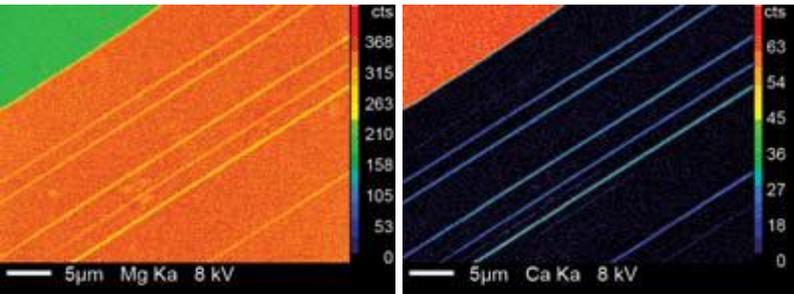
- Technologie F.E.G. ⇒ Amélioration de la résolution d'analyse : $\leq \mu\text{m}_{\text{RX}}$
- Nouveaux détecteurs ⇒ Spécifiques pour le Lithium ($Z=3$) et faibles E_{photonsX}

Les 2 principales microsonde de nouvelle génération



EVOLUTION = La spectrométrie WDS à haute résolution spatiale (latérale : ~100 nm, profondeur : ~10 nm)

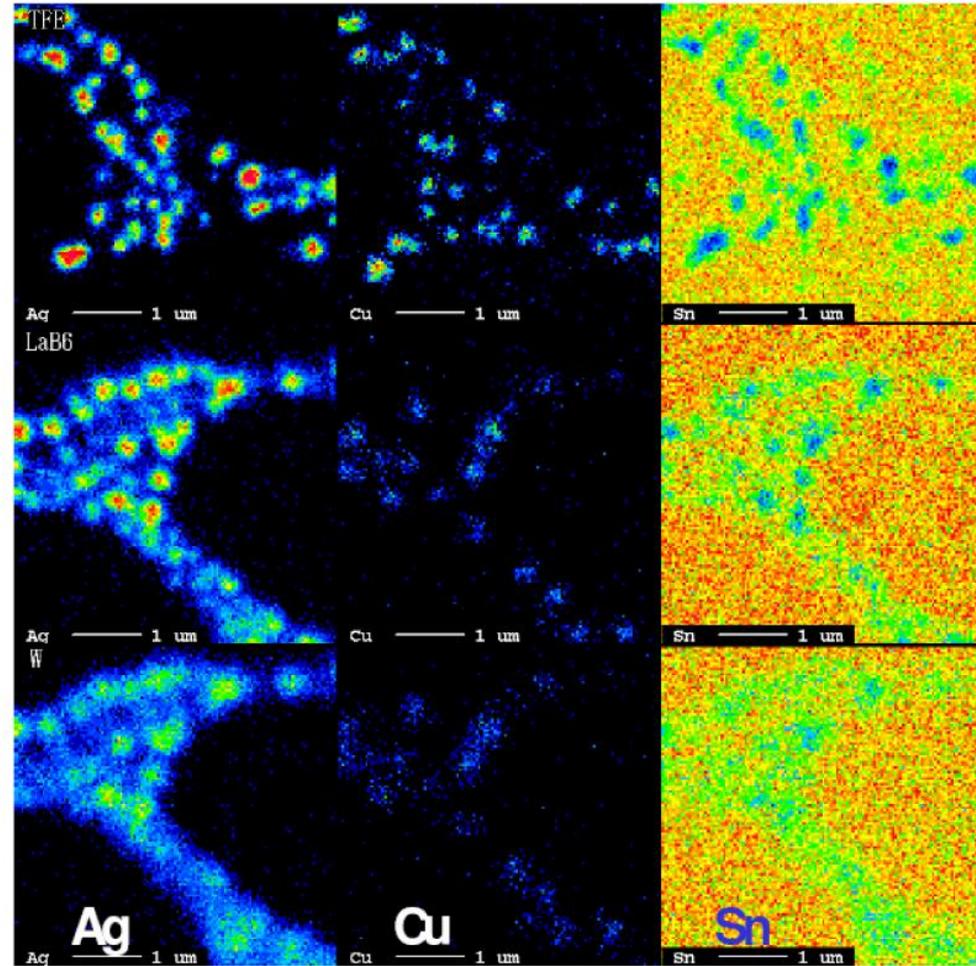
Documents CAMECA & JEOL



TFE

LaB₆

W



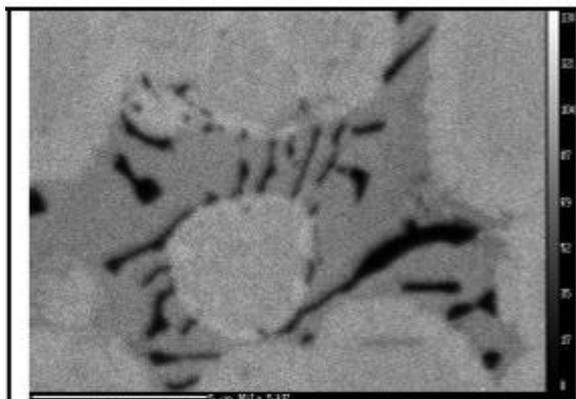
Nouvelles Générations

Ancienne Génération

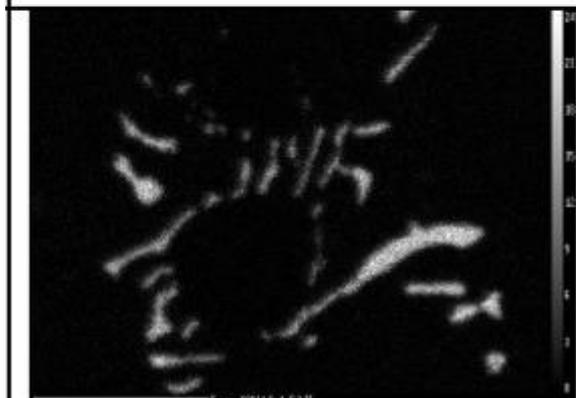
Du micron vers la centaine de nanomètres, voire moins



Documents
CAMECA & JEOL

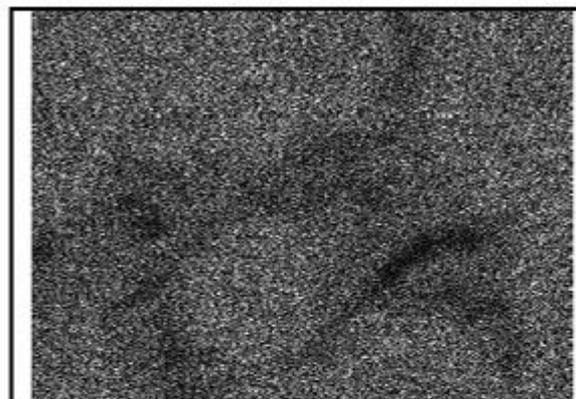


Ni L α

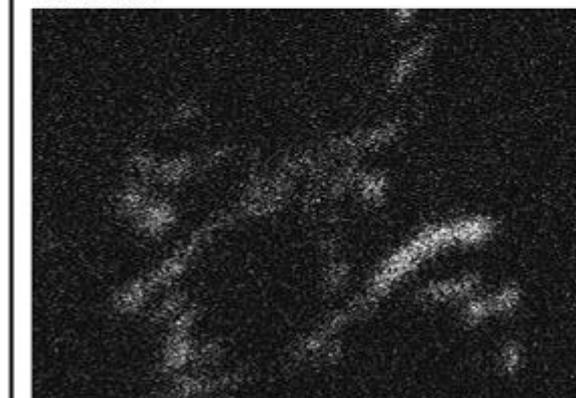


B K α

Nouvelle Génération



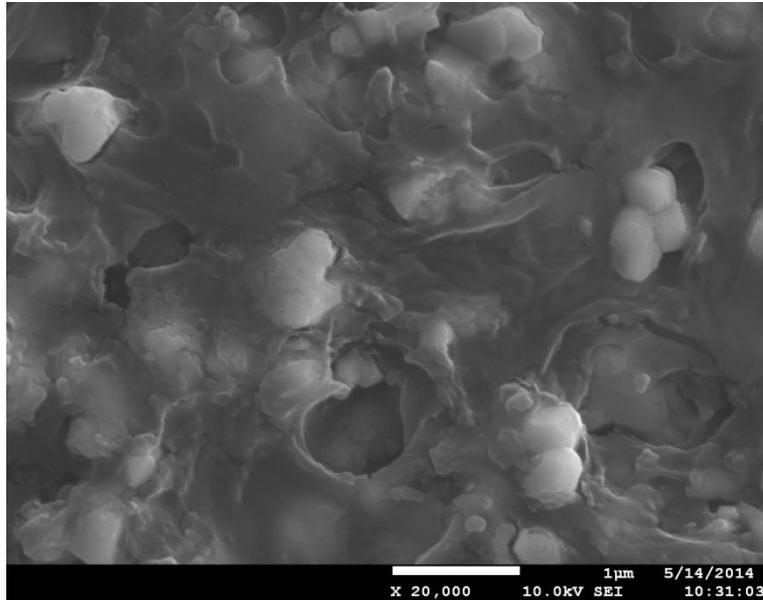
Ni K α



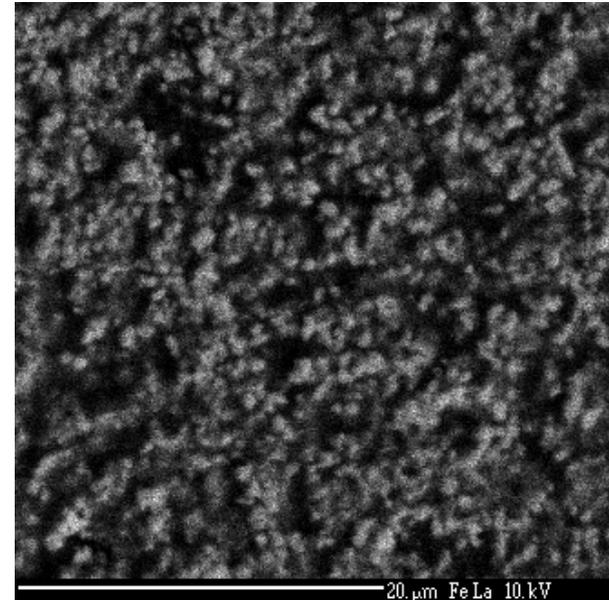
B K α

Ancienne Génération

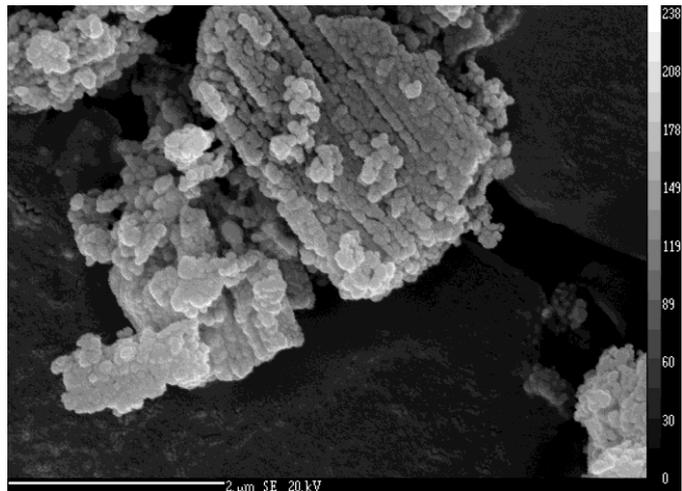
Amélioration de la résolution d'observation



Électrons Secondaires FEG



Cartographie du Fer L α

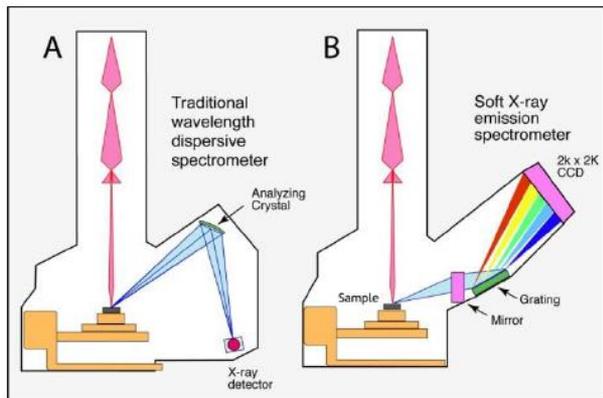


*Ex. : Démonstrations 2013-2014
(JEOL 8530F et CAMECA SX-Five FE)*

MICROSCOPY AND ANALYSIS | Nanotechnology supplement November/December 2014



The SXES soft X-ray WDS Spectrometer mounted on a JEOL JXA-8230 EPMA.



Comparison of traditional Rowland circle WDS and the new JEOL SXES Spectrometer.

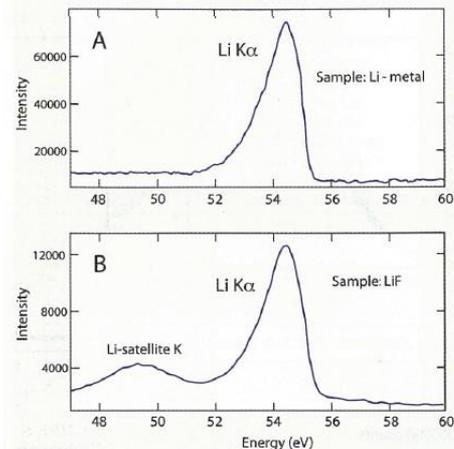
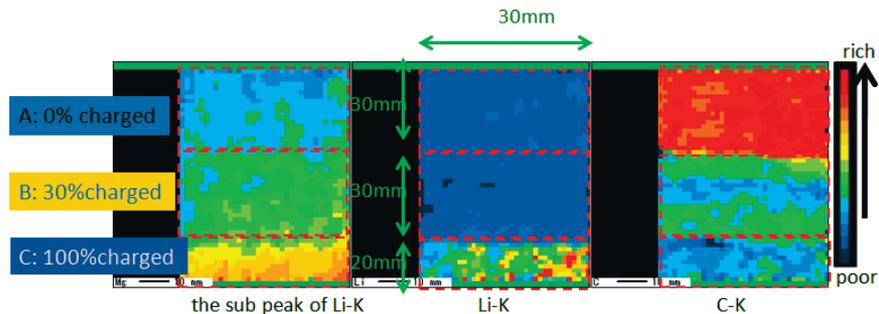
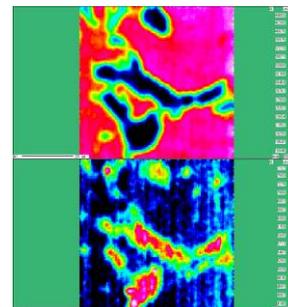


FIGURE 4
Lithium K α spectra from Li metal (A) and LiF (B). The operating conditions used were a 100 nA of beam current, and 150 seconds of total acquisition time for both spectra, and a 15 kV accelerating voltage for the Li metal and a 5 kV accelerating voltage for the LiF.

© Documents JEOL



Chemical state mapping of Aluminum in Al matrix (Top) vs. AlB₂ inclusions (Bottom) with only a 1eV energy shift in peak position.



Nouveaux détecteurs pour photons de basses énergies

CAMECA News Display

Page 1 sur 1

© Document CAMECA



Workshop on EPMA at Banaras Hindu University



1st June 2016: the Department of Geology at Banaras Hindu University (BHU) in Varanasi, India invited to a one day workshop on "Advances In Electron Probe MicroAnalysis" just before the Electron Microscopy Society of India 2016 annual conference.

The workshop - which followed the inauguration of the BHU EPMA facility in April 2016 - was coordinated by Prof. N.V. Chalapathi Rao, main user of the CAMECA SXFive Electron Probe Microanalyzer, and presided by Prof. B. Singh, Director of BHU Institute of Science.

Detailed information was provided on latest developments in EPMA instrumentation, and talks from CAMECA SX microprobe users covered a wide spectrum of EPMA applications: lithium measurements, ceramics, advanced alloys, nuclear materials, geology.

CAMECA wishes to thank once more the organizers and speakers, among which Prof. NV Chalapathi Rao, Department of Geology, BHU, Varanasi, Dr. Praneesh Sengupta, Materials Science Division, Bhabha Atomic Research Centre (BARC), Mumbai, Dr. C. Sudha, Calorimetry and Materials Modelling Section, Indira Gandhi Centre for Atomic Research, Kalpakkam, and Dr. Pulak Sengupta, Jadavpur University.



EVENTS

Conferences & User meetings

NEWS

Current news
Archive 2012
Archive 2011
Archive 2010

« Advances in Electron Probe MicroAnalysis » @ Electron Microscopy Society of India 2016 annual conference

Detailed information was provided on latest developments in EPMA instrumentation, and talks from CAMECA SX microprobe users covered a wide spectrum of EPMA applications: lithium measurements, ceramics, advanced alloys, nuclear materials, geology.

Rédaction et validation CEA/CERTeM du Cahier des Charges : Mai 2016

Lancement de l'Appel d'Offres Ouvert (AOO) : Septembre 2016

Ouverture des plis : Fin Octobre 2016

Livraison et mise en service : Fin 2017, voire début 2018

2.	<u>SPECIFICATIONS PRINCIPALES DE L'APPAREIL</u>	2
2.1	<u>Colonne électronique</u>	3
2.2	<u>Spectromètres à dispersion de longueur d'onde</u>	3
2.3	<u>Microscope optique</u>	4
2.4	<u>Imagerie électronique</u>	4
2.5	<u>Système d'introduction d'échantillon, platine mouvement objet et porte échantillons</u>	5
2.6	<u>Système de vide</u>	6
2.7	<u>Etalons de référence</u>	6
2.8	<u>Matériel informatique et logiciels</u>	6
3.	<u>SPECIFICATIONS OPTIONNELLES DE L'APPAREIL</u>	7
3.1	<u>La spectrométrie à sélection d'énergie (EDS)</u>	7
3.2	<u>La détection et l'analyse des rayons X de très faible énergie</u>	7
3.3	<u>Logiciels optionnels</u>	8
3.4	<u>Etalons complémentaires</u>	8
3.5	<u>Imagerie en courant absorbé</u>	8

FEG

> 10 nA

4 WDS

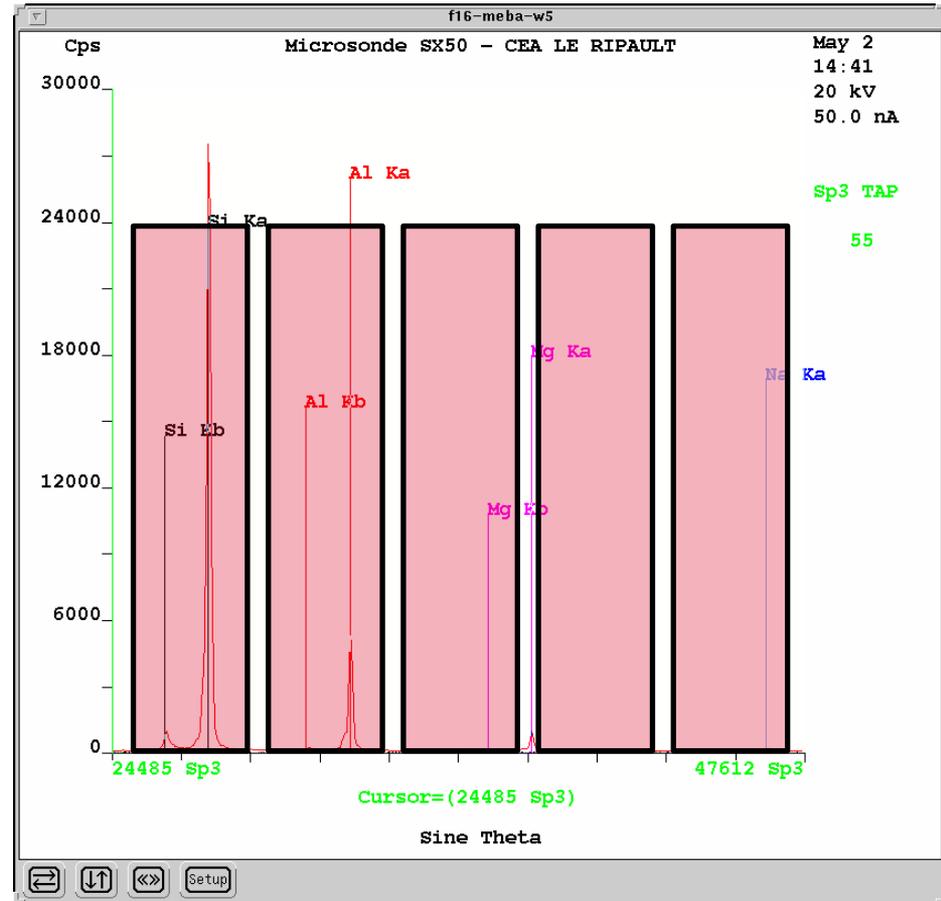
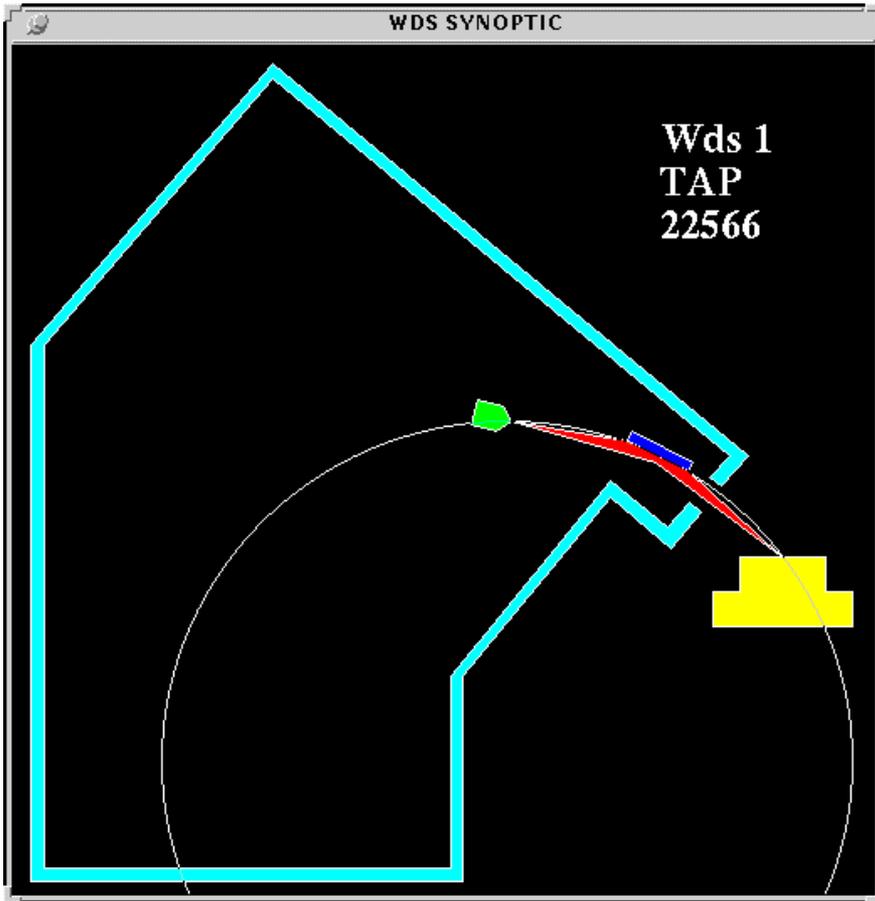
MO

SE / BSE

Cahier des charges : Tests envisagés

- **la qualité de l'imagerie électronique à canon FEG** : des clichés en électrons secondaires et rétrodiffusés seront effectués sur des préparations de poudres céramiques. Le critère d'évaluation sera basé sur l'appréciation visuelle de l'opérateur ainsi que la valeur de la résolution mesurée par le soumissionnaire avec le détail du protocole de mesure associé.
- **la qualité de la sélectivité en longueur d'onde et de la sensibilité des spectromètres WDS** : fournir des spectres qualitatifs WDS montrant, par exemple, la séparation des raies Ba L_{α} et Ti K_{α} d'un dépôt mince de BaTiO₃ ou des raies M d'un alliage de Au-Pt en couche très mince. La largeur à mi-hauteur et l'amplitude de séparation des pics d'intérêts, ainsi que le ratio des intensités pic et fond serviront de critères d'évaluation.
- **la qualité des cartographies X à forte résolution spatiale** : fournir une cartographie X à forte résolution spatiale enregistrée sur des éléments de transition, comme le Fe ou le Ni par exemple, dans un mélange de poudres submicroniques enrobées et polies. La taille du champ sera de quelques dizaines de microns de côté. Le critère d'évaluation sera basé sur l'appréciation visuelle de l'opérateur ainsi que la valeur de la résolution mesurée par le soumissionnaire avec le détail du protocole de mesure associé
- **la qualité de l'analyse quantitative sur un échantillon témoin** : détermination de la nature et de la concentration des éléments constitutifs d'un échantillon de référence. La justesse et la précision des mesures serviront de critères d'évaluation. La justesse sera appréciée par rapport aux valeurs de référence issues de travaux d'intercomparaison préalables. La pertinence de la précision de mesure rendue sera appréciée par rapport au détail des traitements statistiques effectués.
- **La détection des rayons X de très faible énergie** :
 - Applications Li : détection d'un signal attribuable à la raie du Li K_{α} à 54 eV et mise en évidence de variation locale de la teneur sur un échantillon de type LiPON / LiCoO
 - Application Spectroscopie : mise en évidence d'effets chimiques sur des raies d'éléments impliqués dans différents types de liaisons chimiques. Par exemple, différents types de carbures pourront être observés.

Merci de votre attention



#