

La microanalyse X par sonde électronique

Paris VI, Université Pierre et Marie Curie (Jussieu) Tour n° 24, amphithéâtre n° 24

Jeudi 8 décembre 2005

8h45 - 9h00 Accueil

9h00 - 9h45 Production et caractéristiques du rayonnement X
Christiane Bonnelle, (Université P. et M. Curie, Paris Jussieu)

L'ionisation des atomes d'un matériau, dans l'une de leurs couches électroniques complètes, constitue la première étape du processus d'émission X et conditionne la production de ce rayonnement. Les caractéristiques de l'ionisation par irradiation électronique seront donc rappelées. Les nombres d'atomes ionisés dans les différentes sous-couches électroniques et leur répartition dans le matériau seront discutés en fonction de l'énergie des électrons incidents.

Au cours de la deuxième étape, l'atome ionisé en couche profonde se réorganise en émettant des rayonnements. Les caractéristiques des raies X, à savoir leur énergie, leur intensité et leur forme, seront rappelées. L'influence des transitions non radiatives sur leurs caractéristiques sera mentionnée. La présence de rayonnements parasites et l'intensité des raies X seront discutées en liaison avec la microanalyse

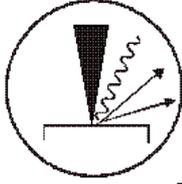
9h45 - 10h30 Statistique en microanalyse
Jacky Ruste (EDF, Les Renardières)

10h30 - 13h45 Rencontres techniques et pause-buffet offerte par les constructeurs aux adhérents du GN-MEBA

14h00 - 15h00 Assemblée Générale du GN-MEBA

15h - 15h45 Les spectromètres WDS - aspects technologiques
Florence Robaut (CMTC-INP Grenoble)

15h45 - 16h15 Pause

**16h15 - 16h45 Le traitement des spectres WDS**

Claude Merlet (Université de Montpellier)

En microanalyse par sonde électronique (EPMA), le traitement des spectres à dispersion de longueur d'onde (WDS Wavelength Dispersive Spectrometer) joue un rôle important. En effet, l'acquisition des spectres WDS et leur traitement sont à la base de la microanalyse par sonde électronique et le point de départ de toute analyse quantitative. Ce spectre déterminera en grande partie le choix des conditions expérimentales et aura, par conséquent, une influence importante sur la justesse des résultats, en particulier, pour les rayonnements X mous et les éléments à faible teneur.

La première partie traite des grandes lignes de l'acquisition des spectres WDS. La spectrométrie WDS est beaucoup plus performante que la spectrométrie EDS classique mais, en contre partie, elle est beaucoup plus complexe à maîtriser. Une bonne maîtrise de la spectrométrie WDS nécessite une bonne connaissance de chaque étape de cette technique. Les différents éléments d'un spectromètre WDS et leur influence sur les spectres seront passés en revue.

Dans la deuxième partie, des exemples concrets montrent la puissance, mais aussi les difficultés de la spectrométrie WDS. Ces spectres peuvent être très complexes aux faibles énergies et leur interprétation nécessite une bonne connaissance de la physique de l'émission X.

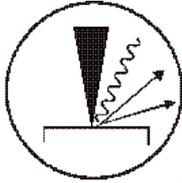
La troisième partie concerne les traitements des spectres WDS ainsi que la pertinence et la justesse de ces méthodes.

Enfin, le dernier point donne un aperçu sur la possibilité de faire de l'analyse quantitative avec et sans témoin, à partir de spectres WDS. L'accent est mis sur l'intérêt et la précision que l'on peut attendre de ces méthodes.

16h45 - 17h15 Miroirs multicouches gravés pour l'analyse spectrométrique X des éléments légers

Jean-Michel André (Université P. et M. Curie, Paris Jussieu)

Les miroirs interférentiels multicouches (MIMs) fonctionnant dans les conditions de diffraction de Bragg constituent des éléments dispersifs très intéressants pour la spectrométrie à dispersion de longueur d'onde (WDS) dans le domaine de grandes longueurs d'onde où les cristaux naturels ne sont pas disponibles. Actuellement Les MIMs sont très utilisés pour l'analyse WDS des éléments chimiques de faible numéro atomique (dit légers). Cependant la large bande passante (B.P.) de ces MIMs nuit à la résolution spectrale de cette technique. Nous présentons dans ce travail une méthode permettant de réduire la B.P. des MIMs. Celle-ci consiste à les graver selon le profil d'un réseau de diffraction lamellaire avec des paramètres judicieusement choisis. Nous développerons le principe de cette méthode et donnerons des exemples des performances obtenues.



Vendredi 9 décembre 2005

9h00 - 10h00 Les spectromètres EDS et les détecteurs SDD - aspects technologiques

Laurent Maniguet O. Limousin, F. Roussel-Dherbey, F. Charlot (CMTC-INP Grenoble,
CEA - CEN Saclay)

En introduction, seront retracées les grandes dates de la spectrométrie X à sélection d'énergie (EDS).

La première partie de l'exposé sera consacrée à des rappels pédagogiques sur le fonctionnement d'un détecteur à diodes semi-conductrices où de nombreux aspects technologiques seront passés en revue. Nous introduirons ensuite les notions de résolution et d'efficacité en prenant en compte les spécifications instrumentales de la nouvelle norme ISO 15632:2002. La question du traitement du signal sera ensuite abordée.

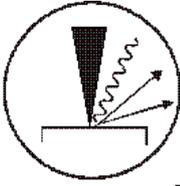
La seconde partie de l'exposé sera consacrée au détecteur SDD (Silicon Drift Detector). Le principe du détecteur SDD a été introduit en 1984 par Gatti et Rehak. L'apparition de ces détecteurs, qui fonctionnent à une température proche de l'ambiante, est récente en microanalyse X. Le principe de fonctionnement d'un SDD sera présenté. Les questions de résolution et d'efficacité seront ensuite abordées. Divers exemples de spectres illustrant les caractéristiques d'un SDD par rapport à une diode semi-conductrice seront présentés.

10h00 - 10h30 Le traitement des spectres EDS

Denis Boivin (ONERA, Châtillon)

Le traitement des spectres EDS comporte des aspects à la fois qualitatifs et quantitatifs. La présence des pics parasites d'échappement et d'empilement, la détection d'éléments en traces, l'identification des éléments en cas d'interférences de raies, la forme du fond continu, sont autant d'aspects à considérer dans le traitement qualitatif d'un spectre EDS. L'influence et l'importance des paramètres expérimentaux (résolution détecteur et paramètres d'acquisition) sur l'analyse qualitative et quantitative d'un spectre est évidemment à prendre en considération.

Le traitement quantitatif d'un spectre comporte quatre étapes essentielles; le traitement des pics d'échappement, la soustraction du rayonnement continu, l'extraction des intensités des raies d'émission caractéristiques en vue du calcul ultérieur de quantification. Pour certaines de ces étapes, différentes approches sont aujourd'hui utilisées par les logiciels commerciaux d'analyse EDS. L'élimination du fond continu peut être obtenue par filtrage numérique ou par soustraction d'un fond modélisé. L'extraction des intensités caractéristiques utilise des formes de raie qui peuvent être soit expérimentales (références internes stockées dans une bibliothèque de spectres fournie par le constructeur ou construite par l'utilisateur), soit théorique (Gaussienne déformée). Divers exemples illustrent l'influence de ces différentes approches sur les résultats quantitatifs.



10h30 - 10h45 Pause

10h45 - 12h00 Les Méthodes de quantification, application à des micro-volumes homogènes et stratifiés

Jean-Louis Pouchou (ONERA, Châtillon)

Dans un premier temps, on rappellera les principes des modèles couramment utilisés en microanalyse pour transformer les intensités relatives mesurées (ou concentrations apparentes) en concentrations "corrigées", dans le cas d'échantillons massifs homogènes à l'échelle du volume analysé (une fraction de μm^3 à quelques μm^3 selon la nature de l'échantillon, les rayonnements utilisés et les conditions opératoires). Les plus anciens modèles encore utilisés à ce jour par certains systèmes commerciaux sont les modèles de type ZAF, dans lesquels des facteurs correctifs liés aux effets de numéro atomique (Z), à l'absorption des rayonnements caractéristiques (A) et à la fluorescence (F) sont calculés indépendamment et appliqués aux concentrations apparentes pour les faire converger, à l'issue d'une procédure itérative, vers des concentrations "vraies".

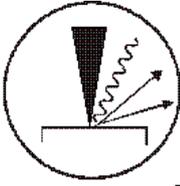
Ces modèles ont des insuffisances certaines dès qu'ils sont appliqués à des situations où les effets d'absorption sont élevés (c'est à dire dans lesquelles on utilise des rayonnements d'assez faible énergie). C'est pourquoi les modèles de type ZAF ont été progressivement supplantés par des modèles de type $\Phi(\rho Z)$, qui s'appuient sur une représentation réaliste de la fonction de distribution en profondeur du rayonnement primaire engendré, ce qui permet de calculer directement les intensités primaires émergentes, après absorption partielle dans l'échantillon lui-même.

L'intérêt majeur des modèles $\Phi(\rho Z)$ est qu'ils permettent d'étendre la microanalyse quantitative au cas des couches minces superficielles et des échantillons stratifiés à l'échelle sub-micronique. Dans ces situations, ils permettent d'obtenir simultanément une information d'épaisseur et une information de composition pour chacune des couches constituant l'échantillon. Les possibilités effectives de cette méthode dépendent fortement de la complexité de l'échantillon considéré (nombre de strates, nature des éléments présents, présence simultanée de certains éléments dans plusieurs strates).

Pour des échantillons de structure et de géométrie plus complexes, ce ne sont guère que les simulations par méthode de Monte-Carlo qui peuvent fournir des informations quantitatives, mais elles sont difficilement utilisables en routine.

Qu'il s'agisse de l'analyse quantitative d'échantillons homogènes ou non, on devra rester conscient de certaines difficultés, voire impossibilités, pour analyser de façon fiable les éléments très légers ou pour utiliser les rayonnements de faible énergie des éléments de transition. On devra aussi garder à l'esprit que les effets de charge qui se produisent dans les échantillons isolants (même métallisés) sont susceptibles de fausser significativement les résultats, dans la mesure où ils ne sont pas pris en compte dans les modèles usuels.

12h00 - 13h45 Pause déjeuner

**13h45 - 14h15 La microscopie électronique à pression contrôlée et l'analyse EDS**

Lahcen Khouchaf (Ecole Nationale Supérieure des Mines de Douai, Douai)

Le microscope électronique à balayage (MEB) équipé d'un système de microanalyse X est de plus en plus utilisé, particulièrement pour l'analyse de matériaux hétérogènes. Cet appareil trouve ses limites lorsque la métallisation de matériaux isolants ou fragiles n'est pas souhaitée. Avec l'apparition de la microscopie électronique à balayage environnementale (MEBE) l'étude des matériaux isolants, fragiles, humides ...est devenue possible. Ces avantages sont malheureusement accompagnés d'inconvénients qu'il est important de maîtriser afin d'éviter des résultats de microanalyse X aberrants. Nous avons étudié la diffusion du faisceau d'électrons induite par l'utilisation de deux types de gaz dans la chambre d'analyse du microscope électronique à balayage environnemental : la vapeur d'eau et l'hélium, ainsi que leurs conséquences du point de vue de l'imagerie et des résultats de microanalyse X. Une augmentation de la pression de vapeur d'eau dans la chambre d'analyse, provoque une amplification du phénomène de diffusion du faisceau d'électrons au-delà de 160 microns. De meilleurs résultats sont obtenus avec l'hélium. Son utilisation induit une meilleure focalisation du faisceau d'électrons sur la zone à analyser et permettant ainsi une amélioration du contraste chimique des images et une meilleure stabilité des résultats de microanalyse X. Une amélioration du rapport signal sur bruit qui contribue à la diminution de la limite de détection est constatée. En revanche, l'utilisation de l'hélium, peut engendrer la dégradation de la surface de matériaux fragiles ainsi qu'une déshydratation des matériaux humides. Une application concerne la localisation et la diffusion de certains cations au sein de matériaux hétérogènes tels que un granulat SiO₂ utilisé dans la composition du béton sera présentée.

14h15 - 14h45 Les Images X (numériques, quantitatives, ...)

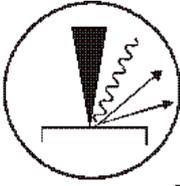
Annie Malchere (INSA, Lyon)

Après un rappel du principe d'acquisition des images X numériques en région d'intérêt, nous aborderons les dernières méthodes d'acquisition et de traitement des images X : L'imagerie spectrale, les cartographies quantitatives, les cartographies de phases. Nous détaillerons l'avantage d'utiliser l'une ou l'autre de ces méthodes et évoquerons leurs limitations.

14h45 - 15h00 Pause**15h00 - 15h30 L'analyse combinée EDS-WDS**

Jean-François Thiot (SAMx)

En introduction une comparaison des deux techniques sera faite (pic/fond, résolution) ceci nous conduira à regarder dans quel cas on peut combiner ces deux techniques. Nous nous attarderons ensuite sur les conditions expérimentales qui peuvent être relativement différentes. Compte tenu de ce qui a été dit, nous regarderons quel pourrait être l'interface utilisateur logiciel la plus appropriée. Nous terminerons par des applications annexes qui peuvent parfaitement s'appliquer à cette combinaison.



15h30 - 16h00 Détecteurs cryogéniques de type bolomètre pour la spectrométrie X, applications dans la recherche et l'industrie

Elvire Leblanc (CEA Saclay)

Les performances des détecteurs de type bolomètre fonctionnant à très basse température ont franchi les limites inhérentes aux détecteurs conventionnels à semi-conducteur. En particulier pour la spectrométrie X, les seuils de détection et les résolutions en énergie sont meilleurs de plus de un ordre de grandeur. Cette rupture technologique n'est possible que par l'introduction d'un principe physique de détection fondamentalement différent de celui des détecteurs classiques et rappelle la révolution introduite par les détecteurs à semi-conducteur par rapport aux détecteurs à scintillateur dans les années 1970. L'apparition récente sur le marché de réfrigérateurs sans liquide cryogénique, de faible encombrement et très simples d'utilisation ouvre de nouvelles perspectives d'applications de ces bolomètres, en particulier pour l'analyse de matériaux par spectrométrie X.

16h00 - 16h30 Analyse des résultats sur les échantillons tests et discussion-bilan

Jacky Ruste (EDF, Les Renardières)



Alprimage



**Rencontres techniques
Pause-Buffer offerte par les
constructeurs et distributeurs présents
aux adhérents du GN-MEBA**

Cette année, sur proposition du conseil, les constructeurs qui ont accepté, présenteront leurs produits et nouveautés lors des rencontres techniques du jeudi 8 décembre à partir de 10h30 aux adhérents du GN-MEBA.

Cette pause aura lieu dans les caves Esclangon à Jussieu, situées à 5 minutes à pied de l'amphithéâtre 24. Le cheminement entre ces deux emplacements vous sera indiqué à la fin de la première session.

Les personnes intéressées pourront bénéficier des locaux jusqu'à 13h30, heure à laquelle la salle devra impérativement être libérée.