

Journées pédagogiques des 3 et 4 décembre 2009

Université Pierre et Marie Curie
Site des CORDELIERS
Amphi FARABEU

15, rue de l'École de Médecine, 75006 Paris (métro Odéon)

Thème

**"Microanalyse X quantitative :
quelle fiabilité pour quelle analyse ?"**

Jeudi 03 décembre 2009

09h00 - 09h30 Accueil

09h30 - 10h30 **Les principes de l'analyse quantitative - Comment effectuer une bonne analyse ?
Rappels sur les méthodes de quantification**

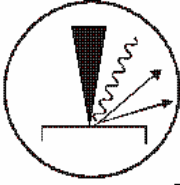
Jacky Ruste, GN-MEBA, Jacky.ruste@free.fr <http://micro.icaunais.free.fr>

Si les moyens actuels permettent d'effectuer très rapidement une analyse quantitative, elle n'en reste pas moins toujours délicate. De nombreux paramètres entrent en jeu dans la qualité finale de cette analyse et il n'est pas toujours facile de trouver le meilleur compromis. Au cours de cet exposé on explicitera les différents paramètres qui interviennent directement dans la précision de l'analyse, en particulier les paramètres opératoires.

Après un bref rappel sur les traitements de spectre nécessaires avant la quantification, on exposera succinctement les différentes méthodes de quantification (ZAF, Phiroz, courbes d'étalonnage...) mises à la disposition des utilisateurs.

10h30 - 14h00 **Exposition Constructeurs avec pause café et repas (buffet froid) offert par le GN-MEBA et les constructeurs aux adhérents du groupement - Stand EDP Sciences**

14h00 - 14h30 Assemblée Générale et résultats de l'enquête sur les MEB

**14h30 - 15h15 Les sources d'erreurs et d'incertitudes**

Claude Merlet, Univ Montpellier

Au travers d'exemples cet exposé montre les sources possibles d'erreurs en microanalyse X quantitative et montre comment les évaluer. Ces sources d'incertitudes peuvent être très nombreuses et de tout ordre et sont fortement liées, d'une part à l'échantillon, et d'autre part au choix des conditions expérimentales. La bonne connaissance de l'échantillon, de la technique instrumentale et du but à atteindre permettent à la fois de réduire efficacement ces sources d'erreurs et d'évaluer de manière réaliste l'incertitude de sa mesure. Une méthode simple de ce calcul d'incertitudes en microanalyse X quantitative est proposée.

15h15 - 15h45 Les sources d'erreurs sur les paramètres fondamentaux

Marie-Christine Lepy, CEA Saclay

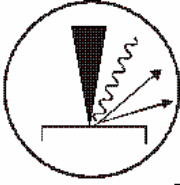
Les «paramètres fondamentaux» sont les données atomiques qui sont utilisées pour quantifier un résultat obtenu par analyse X (émission induite par particule -PIXE- ou fluorescence X). Ils sont caractéristiques de la composition des matériaux : ce sont les énergies de liaison des différentes couches et sous-couches, les énergies et intensités relatives des émissions X, les sections efficaces d'interaction, les rendements de fluorescence, etc. Généralement, les données utilisées sont basées sur des tables dans lesquelles les rares valeurs expérimentales sont anciennes (40 à 50 ans), et ce d'autant plus que l'énergie est faible; de plus, les incertitudes associées sont rarement quantifiées et sont de l'ordre de 10 à 20 %. Aujourd'hui, le développement des nouvelles techniques (en particulier l'utilisation du rayonnement synchrotron) et l'amélioration des performances des détecteurs devraient permettre des mesures plus précises de ces paramètres et ainsi conduire à l'amélioration des résultats quantitatifs.

15h45 - 16h05 Exemples d'erreurs liés aux coefficients d'absorption

Lahcen Khouchaf, Ecole des Mines de Douai, Jacky Ruste, GN MEBA, Micro. Icaunaise

Les résultats de l'analyse quantitative sont étroitement liés à la valeur du coefficient d'absorption massique utilisé. Malheureusement, ces valeurs manquent de précision en particulier dans le domaine des faibles énergies. Dans le cas des raies L, on constate des divergences importantes entre les valeurs des tables et celles mesurées. Des difficultés s'ajoutent lorsque l'utilisateur ne peut pas modifier ces valeurs des coefficients d'absorption dans les programmes de microanalyses proposés. Lors de cet exposé, nous rappelons les origines physiques de l'absorption, les différentes méthodes disponibles pour sa mesure ainsi que des exemples d'erreurs conduisant à des résultats quantitatifs erronés. Enfin, nous préconisons la nécessité d'entreprendre de nouvelles études pour une détermination précise des valeurs des coefficients d'absorption.

16h05 - 16h30 Pause

**16h30 - 17h00 EDS : fiabilité de l'analyse sans témoin**

Denis Boivin, ONERA Châtillon

La microanalyse quantitative par spectrométrie EDS sans témoins est largement utilisée en tant que technique d'analyse chimique associée au microscope électronique à balayage. L'utilisation de logiciels aux interfaces de plus en plus conviviales a rendu sa mise en œuvre aisée et rapide et par suite très attrayante. Toutefois, il reste indispensable de se rappeler que sa fiabilité, autrement dit la confiance dans ses résultats quantitatifs, n'est pas celle que peut atteindre l'analyse avec témoins pratiquée à la microsonde électronique, technique certes plus contraignante dans sa mise en œuvre et en particulier plus coûteuse en temps mais plus fiable. Au cours de cet exposé sont abordés les divers aspects dans cette procédure d'analyse EDS sans témoins (paramètres d'acquisition du spectre, méthodes de traitement du spectre disponibles) qui sont sources d'incertitude du résultat quantitatif et de dispersion des résultats. Un exemple particulier d'analyse d'un même échantillon dans diverses conditions de traitement disponibles illustre le degré de fiabilité de cette méthode d'analyse.

17h00 - 17h30 Microanalyse X sous pression contrôlée

Christian Mathieu, Univ. D'Artois, Lahcen Khouchaf, Ecole des Mines de Douai, Monique Repoux, ENSMP Sophia-Antipolis

La microscopie sous pression contrôlée permet d'observer sans préparation des échantillons non conducteurs, humides ou présentant un fort taux de dégazage, mais qu'en est-il de la microanalyse dans ces conditions? La présence d'une pression non négligeable dans la chambre du microscope n'est pas sans conséquence sur le faisceau incident (collisions élastiques et inélastiques des électrons sur les atomes du gaz) ni sur la qualité de détection des rayons X émis par l'échantillon.

Nous décrirons au cours de cet exposé les artefacts inhérents à ce mode d'observation ainsi que les moyens existants pour les minimiser ou pour en corriger en partie les effets.

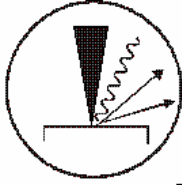
Vendredi 04 décembre 2009**09h00 - 09h30 Analyse des rayonnements de faible énergie**

Philippe Jonnard, Univ. Pierre et Marie Curie, CNRS

L'analyse des rayons X de faible énergie ou rayons X mous, c'est-à-dire ayant une énergie inférieure ou égale à 1000 eV peut nécessiter certaines précautions. Ce type d'analyse fait généralement suite à une analyse à faible tension (énergie des électrons incidents inférieure à 5 keV). Au niveau de l'appareillage, il est en général préférable de faire une analyse WDS plutôt qu'une analyse EDS. Ensuite, il n'est pas toujours possible de travailler avec les raies les plus intenses ($K\alpha$, $L\alpha$, $M\alpha$) ou bien ces raies sont des bandes d'émission qui peuvent être sensibles à plusieurs phénomènes :

- L'état chimique de l'atome émetteur qui change la forme de la bande d'émission X ;
- Les satellites Coster-Kronig qui déforme la bande d'émission et augmente son intensité ;
- L'auto-absorption qui rétrécit la bande d'émission et diminue son intensité.

Différents exemples couvrant tout le domaine des rayons X mous seront présentés pour illustrer ces différents points.


09h30 - 10h00 Résolution spatiale de la microanalyse, influence de la tension d'accélération, du rayonnement X et de l'absorption

 Jacky Ruste, GN-MEBA, Jacky.ruste@free.fr <http://micro.icaunais.free.fr>

Par rapport à l'imagerie en émission électronique secondaire, la résolution spatiale en analyse X est considérablement détériorée en raison de la diffusion électronique. Les conséquences pour la qualité des analyses sont très importantes. Après avoir explicité les différents paramètres qui interviennent dans cette résolution, on envisagera les différents moyens de l'améliorer et on s'interrogera sur la réalité de la « nanoanalyse » en microanalyse X.

10h00 - 10h20 Sources d'erreurs liées à l'échantillon

François Brisset, Univ. Paris Sud 11, CNRS

Au cours de cette courte présentation, seront exposées des sources d'erreurs, principalement liées à l'échantillon. Ces sources sont généralement connues ou devraient l'être. Nous ferons donc une petite revue de ce qu'il est possible de rencontrer au cours des analyses journalières, qu'elles soient directement liées, à sa composition, à sa surface, ou encore à son positionnement, etc.

Cette revue n'est certainement pas exhaustive, mais sera dans la mesure du possible illustrée par quelques exemples concrets.

10h20 - 10h35 Pause

10h35 - 11h00 Cas des échantillons stratifiés : méthode et limites

Claude Merlet, Univ Montpellier

Depuis les années 1990 il est possible, grâce à des logiciels, de quantifier les couches minces et les échantillons stratifiés par sonde électronique. Cet exposé, d'une part, développe les principes de base de la quantification des couches minces et des échantillons stratifiés par sonde électronique et, d'autre part, met en avant les capacités et les limites de la méthode utilisée, en insistant sur le fait que ces capacités et ces limites sont dépendantes de la qualité de la mesure, de l'instrumentation et de l'expérience d'opérateur. Dans un premier temps, le principe de calcul est décrit puis, au travers d'exemples simples, les capacités et les limites de la méthode sont mises en avant. Il est précisé que l'analyse des multicouches par microsonde peut être aussi performante que l'analyse d'échantillons massifs quand elle est effectuée dans de bonnes conditions et avec discernement.

11h00 - 11h45 Microanalyse X sur échantillons isolants

 Jacques Cazaux, Univ. Reims, jacques.cazaux@univ-reims.fr
Plan

1° LES ISOLANTS NON CHARGES: PROPRIETES ELECTRIQUES.

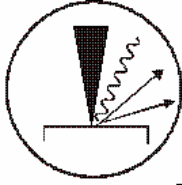
2° PHENOMENES DE CHARGE: ECHANTILLONS DENUDES ; MODE DEFOCALISE

Echantillon épais, homogène, surface libre: Limite de Duane Hunt : effet miroir

3° ECHANTILLONS METALLISES

i) analyse des verres ;

 ii) Distorsion de $\Phi(\rho z)$ – choix de la métallisation (C; Cr, Au)



iii) Autres: film flottant ; échantillon mince.

4° STRATEGIES

5° CONCLUSION

Résumé. La plupart des matériaux de notre environnement sont des isolants électriques et ces isolants sont constitués d'éléments légers (polymères, oxydes métalliques, verres, minéraux, etc.). Leur analyse en microsonde, même quand leur surface a été métallisée et mise à la masse, donnent naissance à une grande variété d'artefacts abondamment décrits dans la littérature [1;2].

Après un bref rappel des propriétés spécifiques des isolants (§ 1), l'étude des mécanismes de charge relatifs à des échantillons épais, homogènes et nus sera détaillée avec une attention particulière pour la mesure de la limite de Duane-Hunt (queue du fond continu du spectre X). Cette mesure de l'énergie effective des incidents sur la cible, permet d'évaluer le potentiel de surface et d'en déduire, quand elle est bien conduite, la frontière entre les potentiels de surface positifs (peu perturbateurs) des potentiels négatifs (très perturbateurs) (§ 2).

En supprimant les effets perturbateurs externes, la métallisation de la surface de l'objet permet la microanalyse mais ne garantit pas une bonne analyse. C'est en particulier le cas des verres via la migration des ions mobiles du type Na^+ : un phénomène qui se produit aussi en ESEM. La distorsion éventuelle de la fonction $\Phi(\rho z)$ et le choix guidant la nature du revêtement seront aussi évoqués ainsi que quelques cas spécifiques concernant les échantillons minces sur substrat conducteur (§ 3).

Enfin, précédant la conclusion (§5), des stratégies pour minimiser ces effets néfastes seront décrites (§ 4).

[1] J. Cazaux, 'Microscopie Électronique à Balayage et Microanalyses' Les Editions de Physique F Brisset Editeur Chap XVIII de (2008) 611-644

[2] J. Cazaux. J. of Electron Spectrosc. Rel Phen. (2009) 45691

11h45 - 12h15 Traitement statistique des données

Jean-Louis Longuet, CEA Le Ripault

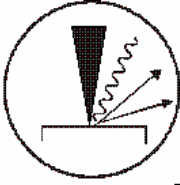
L'émission de photons X d'un matériau soumis à un bombardement électronique est un phénomène statistique par nature. Cet exposé présentera les grandes lignes des traitements statistiques applicables aux données de microanalyses X recueillies par spectrométrie de dispersion de longueur d'onde (WDS) ou par spectrométrie à sélection d'énergie (EDS).

12h15 - 14h00 Déjeuner libre

14h00 - 14h30 Contrôle et calibration en EDS et WDS

Christine Gendarme, Institut Jean Lamour, Nancy

Un suivi régulier des appareils de microanalyse par EDS et WDS est indispensable pour pouvoir bénéficier de leurs performances optimales et garantir la qualité et la fiabilité des résultats obtenus. Une perte de résolution, une déformation des pics, une augmentation du bruit électronique, une mauvaise identification automatique, des résultats quantitatifs faux, etc. sont autant de signaux d'alerte qu'il faut être capable de détecter afin d'y remédier. Il est donc primordial d'effectuer un certain nombre de tests lors de la réception de ces appareillages et de les répéter à intervalles réguliers. La norme ISO 15632 (2002) décrit très précisément pour les systèmes EDS, les vérifications à effectuer.

**14h30 - 15h00 Les normes en analyse quantitative**

Florence Robaut, CMTC, Grenoble

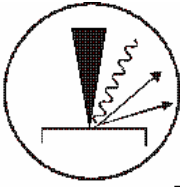
15h00 - 16h30 Présentation des résultats sur les échantillons testsJacky Ruste, GN-MEBA, Jacky.ruste@free.fr, <http://micro.icaunais.free.fr>, et Jean-Louis Longuet, CEA Le Ripault

Cette année, 50 laboratoires ont participé à cette nouvelle opération « échantillon-test », représentant presque 200 analyses à 20 et 5 kV, aussi bien en EDS, WDS et microsondes, en vide poussé comme en pression contrôlée.

Par une étude statistique des résultats, on tentera d'en extraire quelques indications concernant l'influence de certains paramètres opératoires.

Nous présenterons les résultats d'un circuit d'intercomparaison sur deux échantillons de SiC. Cette étude a été effectuée au sein du groupe de travail n°21 (GT21) de la Commission d'ETablissement des Méthodes d'Analyses (CETAMA) du C.E.A.. Il regroupe des utilisateurs de microanalyses X par WDS et EDS. Après avoir rappelé quelques exemples d'applications du SiC au C.E.A., nous précisons les difficultés analytiques rencontrées sur ce type de matériau qui ont motivé la mise en place d'un circuit d'intercomparaison interne. L'ensemble des résultats a été traité à l'aide des outils statistiques présentés lors de l'exposé « Traitement statistiques des données de microanalyses ». L'effet de ces traitements sera discuté. Nous présenterons également quelques exemples d'informations pouvant être tirées à partir des données brutes (comparaison de la sensibilité des cristaux suivant l'âge des machines WDS, comparaison des rapports pics/fond suivant la méthode de mesure, etc...).

TABLE RONDE



Alprimage



RENCONTRES TECHNIQUES

Pause café et buffet offerts

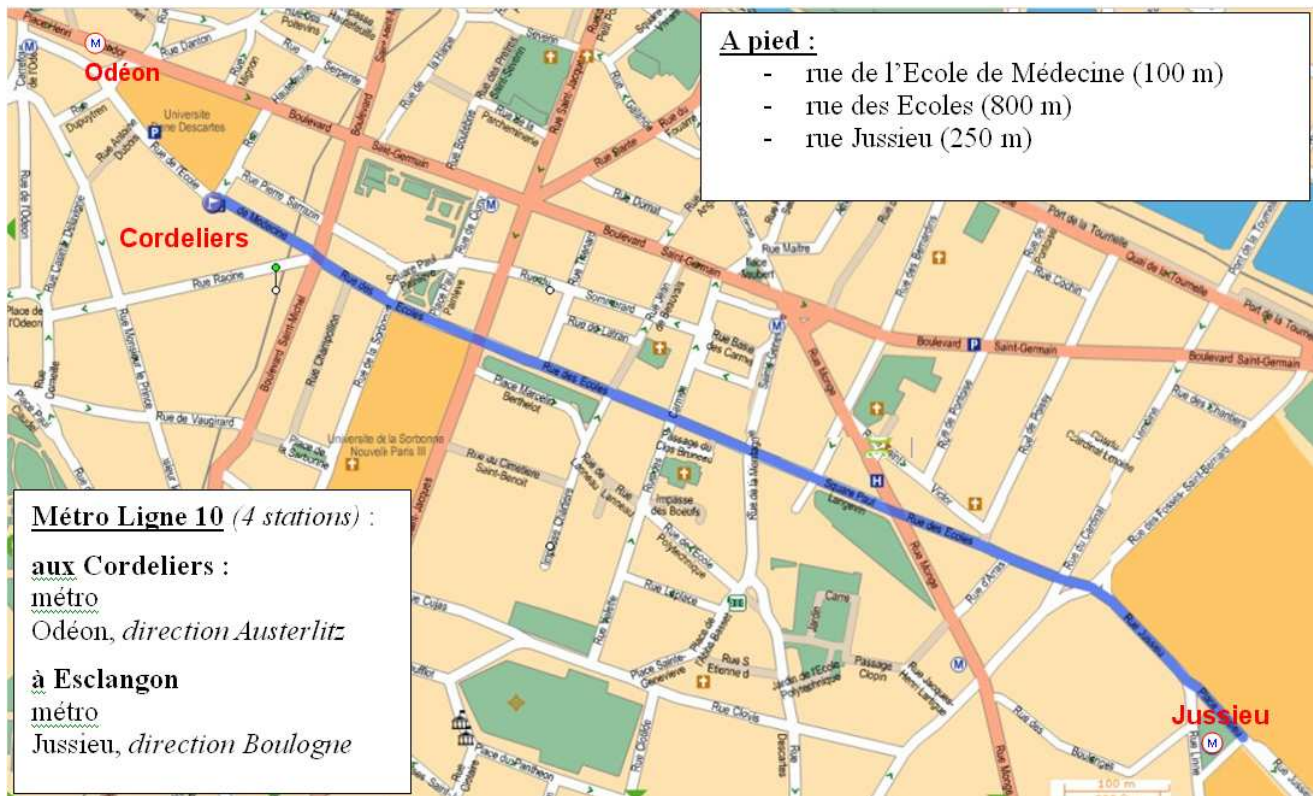
**aux adhérents du GN-MEBA par les constructeurs
ou leurs représentants et le conseil du GN-MEBA**

Comme les années passées, sur proposition du conseil, les constructeurs qui ont accepté présenteront leurs produits et nouveautés lors des rencontres techniques du jeudi 3 décembre à partir de 10h45 aux adhérents du GN-MEBA.

Cette pause aura lieu dans les **caves Esclangon à Jussieu**, situées à 15 minutes à pied ou en métro du site des Cordeliers (dans ce dernier cas pensez à acheter vos billets à l'avance). Le cheminement entre ces deux emplacements est joint à cet envoi (vous pourrez aussi suivre les membres du Conseil !)

Elle commencera par une pause café
puis un buffet froid sera servi à partir de 12h.

Les personnes intéressées pourront bénéficier des locaux jusqu'à 13h30, heure à laquelle la salle devra impérativement être libérée et nous retournerons sur le site de Cordeliers pour la suite de la réunion.

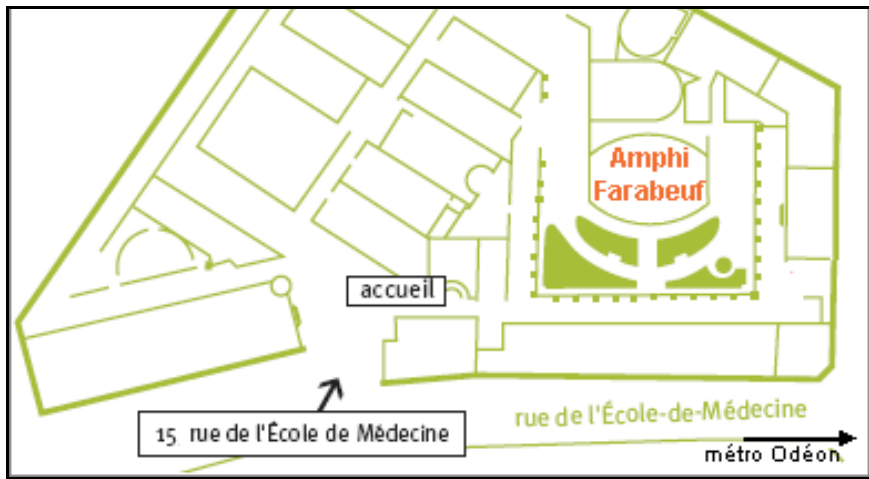


- A pied :**
- rue de l'École de Médecine (100 m)
 - rue des Ecoles (800 m)
 - rue Jussieu (250 m)

Métro Ligne 10 (4 stations) :

aux Cordeliers :
 métro
 Odéon, *direction Austerlitz*

à Esclangon
 métro
 Jussieu, *direction Boulogne*



Site des Cordeliers
 Amphi Farabeuf
 15 rue de l'École de Médecine
 Paris 06
 Métro Odéon



Caves Esclangon
 Campus de Jussieu
 Paris 05
 Métro Jussieu