

Microsonde électronique de Castaing

I_ Introduction

La **microsonde électronique de Castaing** est un microscope électronique amélioré pour faire une analyse quantitative précise d'un point de l'échantillon.

Celle-ci emploie un courant de sonde plus fort afin d'avoir un signal plus important mais avec une moins bonne résolution. Ce courant est très stabilisé afin d'avoir une meilleure analyse.

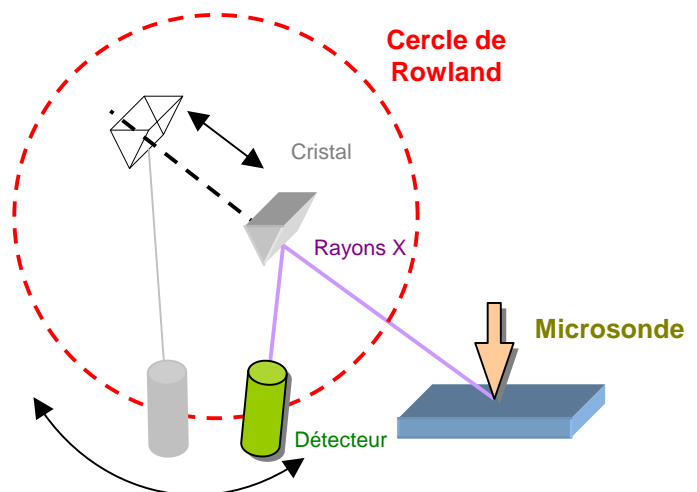
Un échantillon doit être parfaitement plane pour être analysé à la microsonde. Ce type de microscopie utilise des **spectromètres WDS** (4 ou 5 généralement), qui sont plus précis mais prennent plus de place.

II_ Spectrométrie WDS

A. Fonctionnement

Dans un spectromètre WDS, les rayons X provenant de l'échantillon passent à travers un cristal monochromateur. En fonction de l'angle entre le cristal et l'échantillon, un rayonnement sera diffracté.

Un détecteur est placé de manière à mesurer les longueurs d'onde qui nous intéressent. Celui-ci doit se déplacer avec le cristal selon une trajectoire appelée le **cercle de Rowland**, afin de changer l'angle entre le cristal et l'échantillon, et donc afin de changer la longueur d'onde mesurée.



Une limite du spectromètre apparaît ici : tous les angles ne sont pas permis, simplement à cause de la place que prend l'instrumentation. On est donc limité à un certain intervalle (généralement entre 12° et 60°).

B. Cristal monochromateur

Le cristal diffracte un rayonnement uniquement s'il respecte la **loi de Bragg**.

$$2d \times \sin(\theta) = n\lambda$$

Avec un angle θ entre le cristal et la source, les rayonnements de longueur d'onde λ sont diffractés, selon les distances réticulaires du cristal. Ainsi pour une position du cristal et du détecteur donnée, une seule longueur d'onde sera analysée, ce qui améliore le signal reçu.

Il faut faire attention à ne pas confondre des signaux d'ordre 2 ($n=2$), qui proviennent du même rayonnement que celui d'ordre 1.

On observe encore une limite de la microsonde de Castaing ; l'intervalle des longueurs d'onde observables dépend des plans réticulaires du cristal. Ainsi un cristal donné permet d'observer une certaine gamme d'éléments. Il faut donc employer plusieurs spectromètres munis de cristaux différents.

L'échantillon doit être en retour parfaitement plane pour que le même endroit soit analysé par chaque spectromètre, et avec le moins d'encombrement possible.

Cristal	Éléments observables	Utilisation
LiF	Sc~Sr Te~U	Toujours utilisé
PET	Si~Fe Sr~Mo W~U	Toujours utilisé
KAP	F~P Mn~Mo La~Hg	Toujours utilisé
W-Si	N, O, F	Exceptionnel
Ni-C	C	Exceptionnel

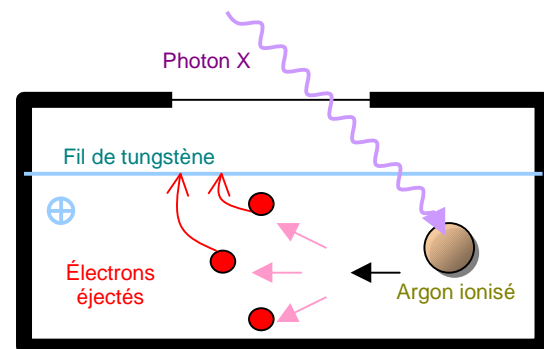
En microsonde, tous les éléments sont observables sauf les éléments légers (en dessous du Fluor). Il faut alors utiliser des **cristaux multicouches** (W-Si ou Ni-C) où l'on a artificiellement fait des couches alternant entre un élément léger et un élément lourd.

Les distances entre chaque couche peuvent ainsi être choisies, et on choisit alors quel élément sera observé. Ce type de cristal ne peut alors détecter qu'un seul élément, et sa précision est plutôt médiocre.

C. Détecteur

Le détecteur est un **compteur proportionnel à flux gazeux**. Celui-ci est constitué d'une chambre remplie d'Argon renouvelé.

Lorsqu'un photon X pénètre dans la cellule, il ionise un atome d'Argon. L'électron éjecté de cette manière peut encore réagir avec d'autres atomes, et libérer ainsi plusieurs électrons en cascade (**avalanche de Townsend**). Un fil de Tungstène chargé positivement attire les électrons et permet de détecter le signal.



Cascade de Townsend

D. Comparaison entre EDS et WDS

1) Encombrement

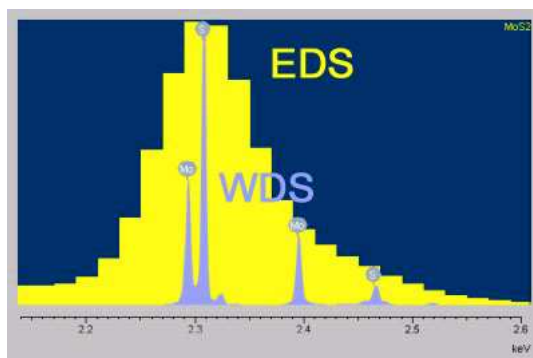
Pour une analyse WDS, il faut 4 ou 5 spectromètres autour de la sonde. Chaque spectromètre possède une enceinte sous vide, assez grande et avec tout la mécanique pour le déplacement du cristal et du détecteur.

L'analyse EDS ne comporte qu'une spectrophotomètre. Il faut tout de même une grande cuve contenant de l'azote liquide afin de refroidir la diode de détection.



2) Résolution

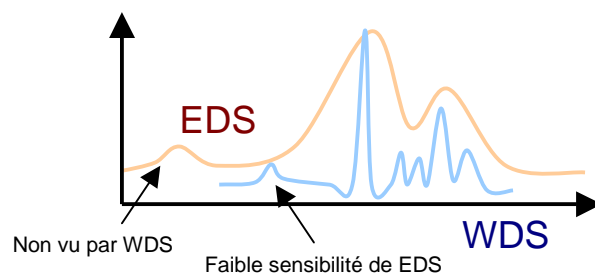
La résolution du spectre WDS dépend du cristal, soit généralement quelques eV. On peut ainsi repérer des raies se superposant. La résolution du spectre EDS dépend de la diode, environ 150 eV.



3) Détection

Le spectromètre WDS n'analyse que les longueurs d'onde qu'on lui demande d'analyser. Cependant les amplifications importantes dans le détecteur permettent d'avoir un bruit très faible.

Le spectromètre EDS analyse la totalité du spectre en une fois. Les faibles amplifications dans le détecteur font qu'il y a un bruit de fond important.



4) Rapidité

Un spectre WDS est acquis en balayant tous les angles pour chaque cristal. Il prend à peu près 5 minutes.

Un spectre EDS est obtenu en une seule fois pour toutes les longueurs d'onde. Il prend de 30 secondes à 2 minutes.

III_ Microanalyse X

A. Préparation des échantillons

Chaque spectromètre devant focaliser sur un point précis de l'échantillon, celui-ci doit être parfaitement plane pour avoir une mesure qualitative. Les échantillons passent donc toujours par une étape de polissage.

Si nécessaire, on enrobe l'échantillon dans une résine. Après polissage, les échantillons non conducteurs sont recouverts d'une mince couche de carbone.

B. Conditions d'analyse

1) Énergie E^0 du faisceau primaire

Pour avoir un signal suffisant, l'énergie du faisceau doit satisfaire à la section efficace d'ionisation. Soit pour analyser des rayonnements X d'énergie E_x , le

faisceau doit avoir une énergie $2 E_x < E^0 < 10 E_x$. On change donc l'énergie du faisceau en fonction des éléments à analyser.

Cependant, la taille de la poire d'interaction va aussi changer avec l'énergie du faisceau, et il faut faire attention à ne pas analyser des traces cachées pour des énergies élevées.

2) Intensité du faisceau d'électrons

La quantité de rayons X reçus dépend de l'intensité de la sonde, donc pour un meilleur signal, il faut une intensité importante. Le problème est que l'échantillon risque un échauffement important, voire une modification de sa composition à des intensités trop importantes.

3) Raies analysées

L'intensité des raies d'émission est plus importante pour les raies K, puis L, puis M. On a donc intérêt à mesurer les raies K. Mais pour les éléments lourds, les raies K ont parfois une énergie trop importante pour être observées (les électrons ne sont pas assez énergétiques), et il faut alors mesurer les raies L.

C. Analyse qualitative

Elle consiste à reconnaître les atomes présents dans le volume de la sonde. Il faut faire attention à certaines règles :

- ➔ Un élément donne toujours un ensemble de raies d'intensités relatives, qui doivent toutes être observées pour dire que l'élément est présent. Pour un spectromètre WDS, il faut faire attention car on observe des raies d'ordre supérieur.
- ➔ Selon la résolution du spectromètre, certaines raies proches peuvent être confondues.
- ➔ Pour les éléments légers, la longueur d'onde émise peut être déplacée en fonction de leur environnement chimique.
- ➔ Une longueur d'onde ne peut être observée que si l'énergie des électrons incidents est supérieure à l'énergie du photon mesuré.
- ➔ Certaines raies émergent à peine du bruit de fond, elles sont difficile à observer.

D. Analyse quantitative

Pour mesurer quantitativement la composition d'un certain élément, on mesure son écart par rapport à un échantillon de concentration connue. L'intensité mesurée n'est pas l'intensité brute, il faut la retrancher au bruit de fond.

$$k_i = \frac{I_i^{\text{échantillon}}}{I_i^{\text{référence}}} \rightarrow C_i$$

Pour connaître la concentration en fonction de k_i , on étalonne l'appareil avec un échantillon possédant des variations connues de composition. En effet ce rapport n'évolue pas linéairement, à cause des interactions dans le matériau.

On l'appelle l'**effet de matrice**, et on obtient un facteur ϕ qui nous permet d'obtenir la concentration à partir de k_i tel que $k_i = C_i \times \phi$.

Une correction est systématiquement appliquée à l'intensité mesurée. L'intensité mesurée est modifiée par l'absorption des photons par le matériau et par

la fluorescence. On effectue une correction dépendant du numéro atomique Z, appelé **correction ZAF**.