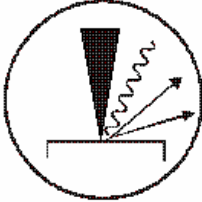


**GN
MEBA**



**GROUPEMENT NATIONAL DE
MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE
ET DE MICROANALYSES**



En convention de coopération avec la Société Française de Physique

Journées pédagogiques GN-MEBA des 03 et 04 décembre 2009

Contrôle et calibration en EDS et WDS

Christine GENDARME

Institut Jean Lamour - Ecole des Mines - Nancy

christine.gendarme@mines.inpl-nancy.fr



Institut Jean Lamour

Matériaux-Métallurgie-Nanosciences-Plasmas-Surfaces
UMR 7198 - CNRS – Nancy-Université – UPV-Metz

Pourquoi contrôler et calibrer les systèmes EDS et WDS?

- suivi régulier indispensable pour pouvoir bénéficier des meilleures performances des appareillages

- qualité des résultats obtenus

- signaux d'alerte :

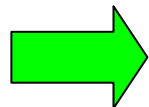
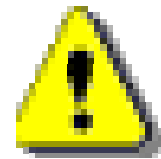
* perte de résolution

* déformation des pics

* bruit électronique

* mauvais fonctionnement de l'identification automatique

* résultats quantitatifs faux



norme ISO 15632 (2002) pour l'EDS

Contrôle et calibration des systèmes EDS

Contrôles :

- 1 - isolation électrique
- 2 - pollution de la fenêtre
- 3 - glace sur le détecteur
- 4 - résolution
- 5 - consommation en azote liquide
- 6 - température du détecteur
- 7 - chaîne de comptage



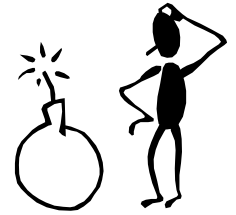
Calibrations :

- 8 - en énergie
- 9 - en grandissement

1 - isolation électrique du détecteur

- symptômes :

- * déformation des pics
- * perte importante de résolution
- * augmentation du bruit électronique dans le spectre

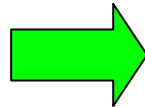


- vérification :

- * isolation électrique parfaite entre détecteur et colonne du MEB

- processus :

- * arrêt de l'électronique
- * débrancher physiquement le détecteur
- * faire une mesure de l'impédance entre la masse du détecteur et la masse du MEB



impédance > 20 MΩ

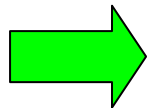
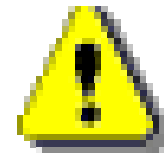
2 - pollution de la fenêtre

- processus :

- * évolution du rapport raie L_{α} / raie K_{α} pour le cuivre (ou Ni ou Ti)
- * échantillon plan, poli et propre
- * toujours dans les mêmes conditions de HT (25 kV)
- * à faire à l'installation de l'appareil ou après chaque intervention puis très régulièrement

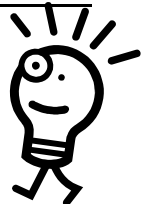
- signal d'alerte :

diminution du rapport L/K



contamination de la fenêtre (absorption des rayonnements de faible énergie)

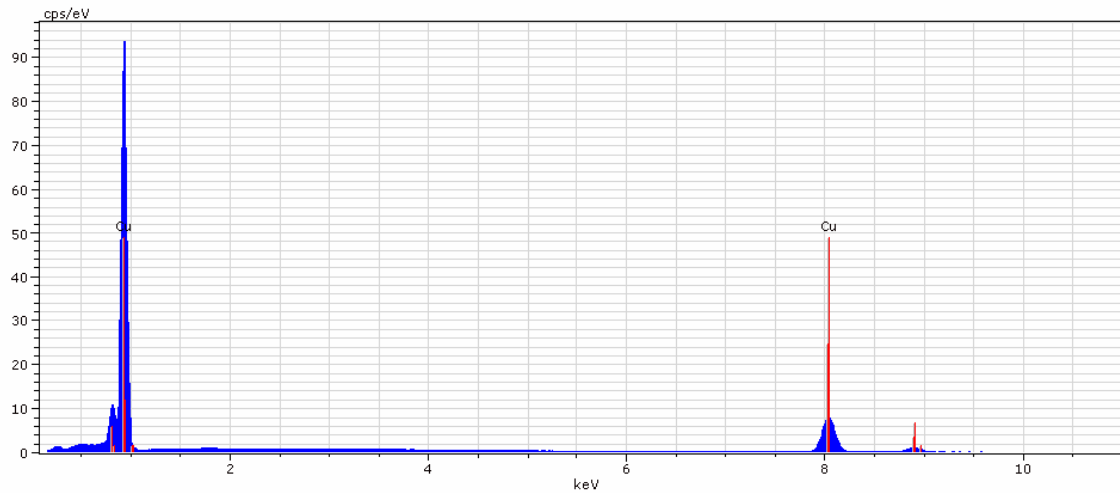
- remède :



- * nettoyage de la fenêtre (fréon, alcool absolu, solvant volatil...)

fenêtre non polluée

- après maintenance sur le détecteur

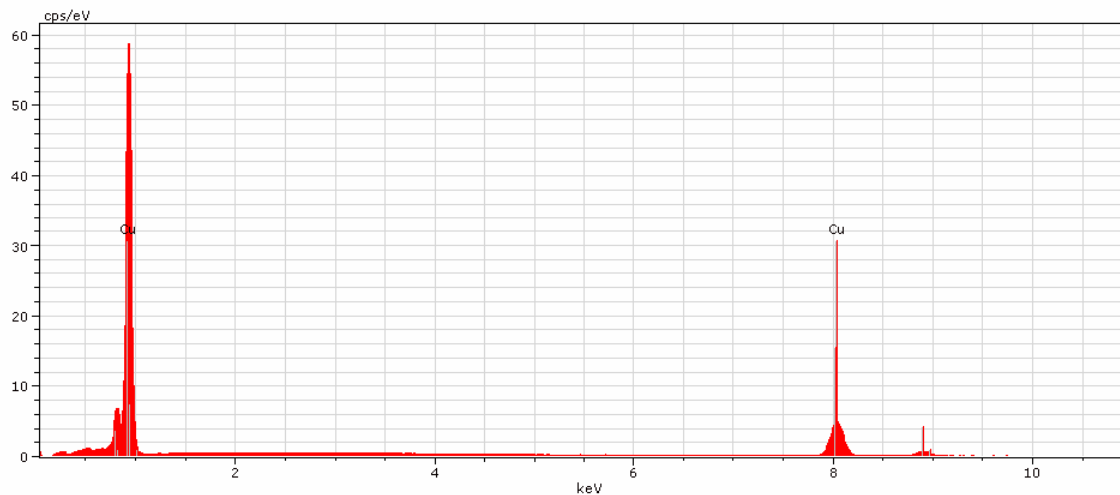


raie K = 148 025

raie L = 734 514

L/K = 4,96

- après 6 mois d'utilisation



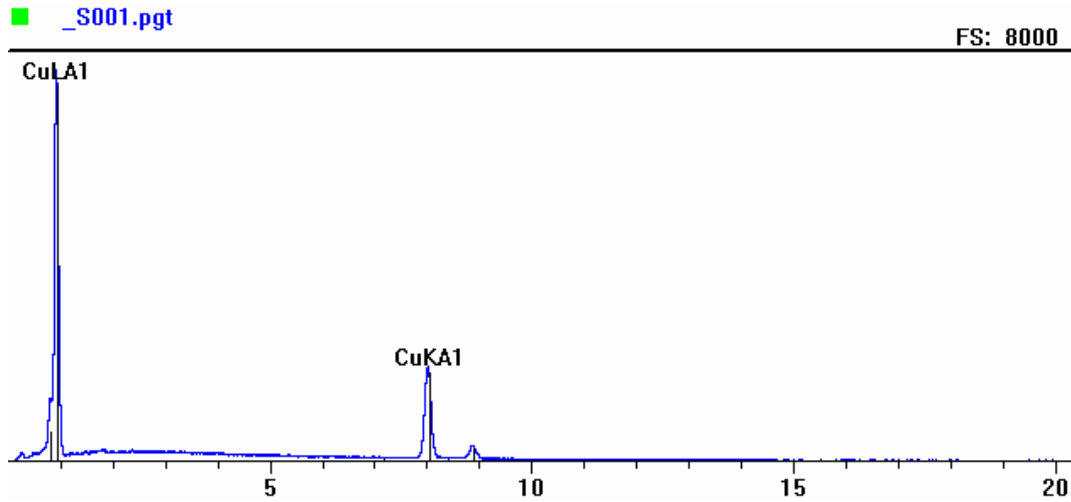
raie K = 90 024

raie L = 447 872

L/K = 4,97

fenêtre polluée

- après maintenance sur le détecteur

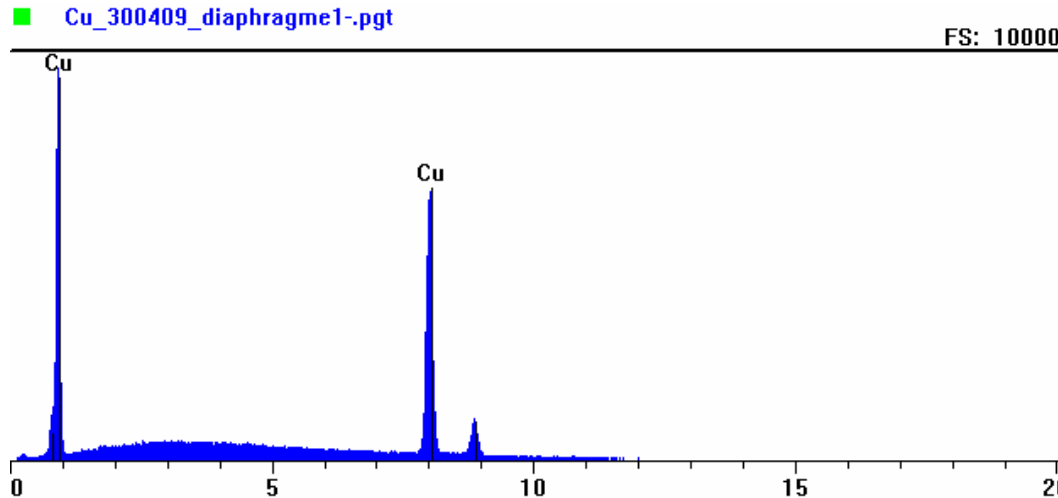


raie K = 358,1

raie L = 911,1

L/K = 2,54

- après 7 mois d'utilisation



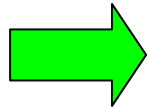
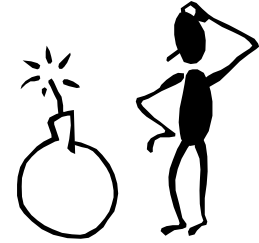
raie K = 683,8

raie L = 589,2

L/K = 0,86

3 - glace sur le détecteur Si(Li) ou Ge

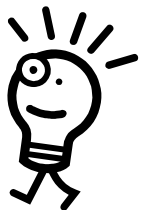
- symptômes :
- * apparition de bruit électronique
 - * perte de résolution



glace dans le dewar

- isolant qui empêche la circulation de LN2
- plus de refroidissement du détecteur
- détérioration de la diode semi-conductrice
- diffusion du lithium

- remèdes :
- * réchauffage du détecteur (cristal)
 - * jet d'air chaud à très faible pression (fenêtre)
 - * préventif : essayer le bouchon du dewar

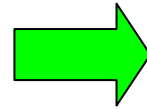


- processus :

* échantillon de Chrome poli

* HT de 15 kV

* mesure du rapport L_α / L_1



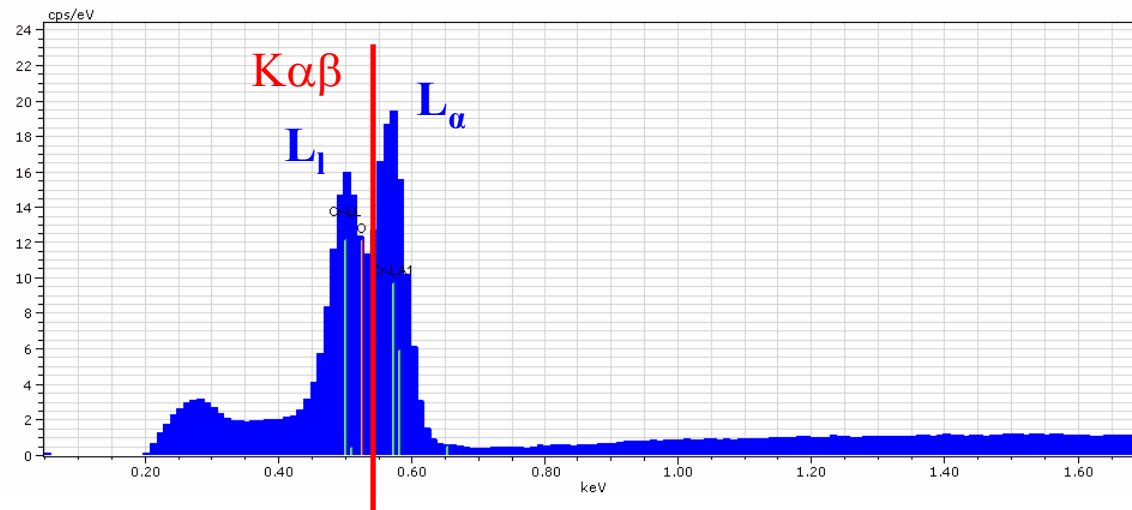
rapport > 1

$\text{Cr}(L_\alpha) = 572 \text{ eV}$

$\text{Cr}(L_1) = 500 \text{ eV}$

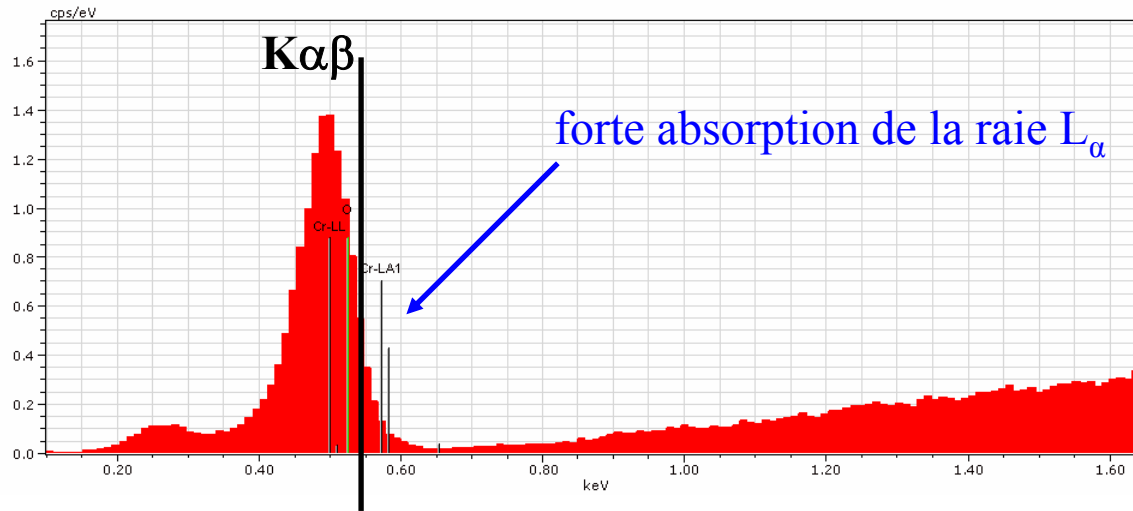
$\text{O}(K\alpha\beta) = 543 \text{ eV}$

- échantillon sans glace sur le détecteur :



$L_\alpha / L_1 > 1$

- échantillon avec glace sur le détecteur :



$$L_{\alpha} / L_1 < 1$$

Estimation de l'absorption en fonction de l'épaisseur de glace (simulation par le logiciel X-Film)

Épaisseur de glace	100 nm	500 nm	1 μm	2 μm
L_{α} / L_1	85%	50%	26%	6%

4 - vérification de la résolution

- origines de la détérioration :

- * détérioration du vide dans le détecteur
- * présence de glace dans le dewar
- * régulation de la température du détecteur
- * polarisation du détecteur

- relation importante :

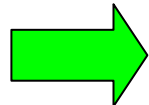
raie caractéristique = pic gaussien (caractère statistique de l'ionisation)

$$\Delta E_{1/10} = 1,855 \Delta E_{1/2}$$

dixième de la hauteur du pic

largeur à mi-hauteur du pic

sinon mauvaise collection des charges (recombinaisons couche morte)



déformation des pics côté basse énergie

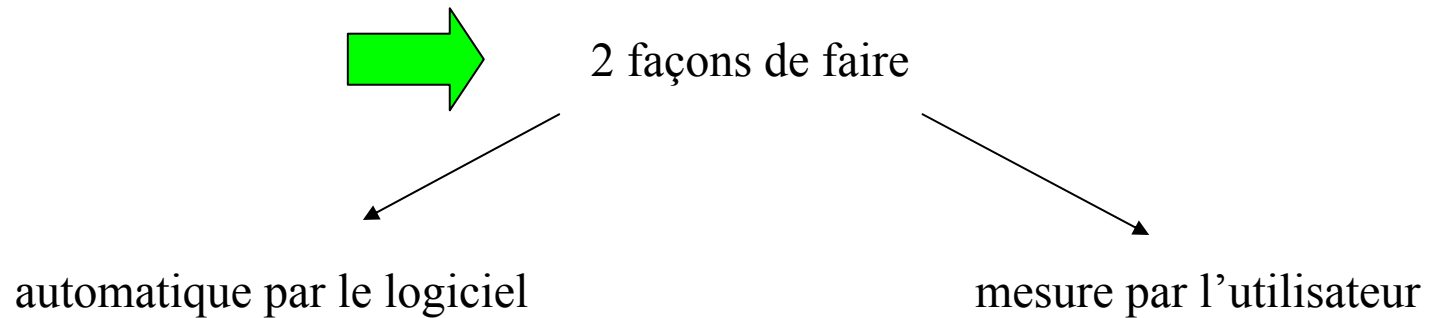
- processus :

* sur la raie K_{α} de **Mn** :

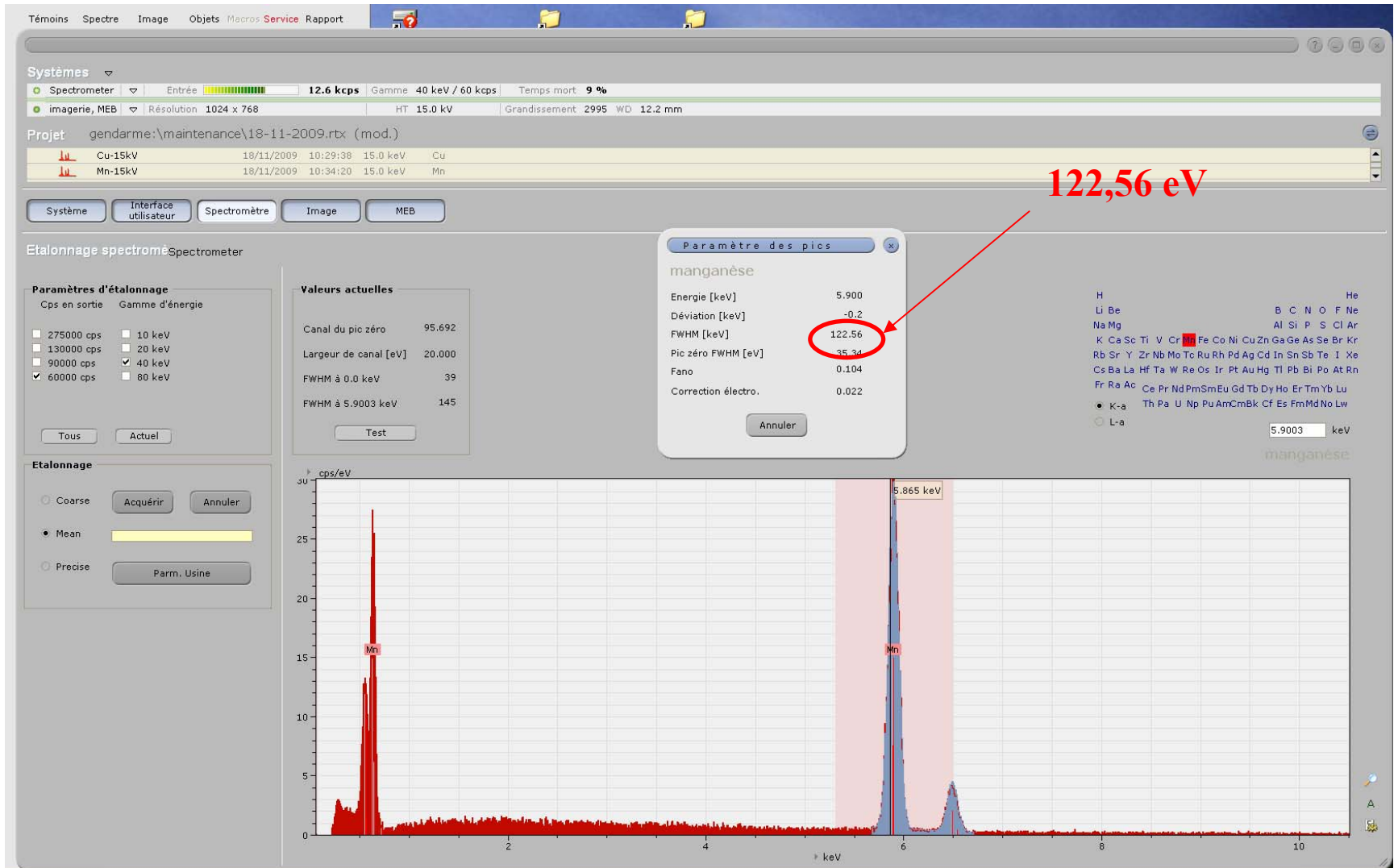
- constante de temps la plus grande
- 1 000 coups/sec sur le spectre
- 100 000 coups sur le pic (précision de 3 eV)

* cas des fenêtres pour rayonnements faible énergie :

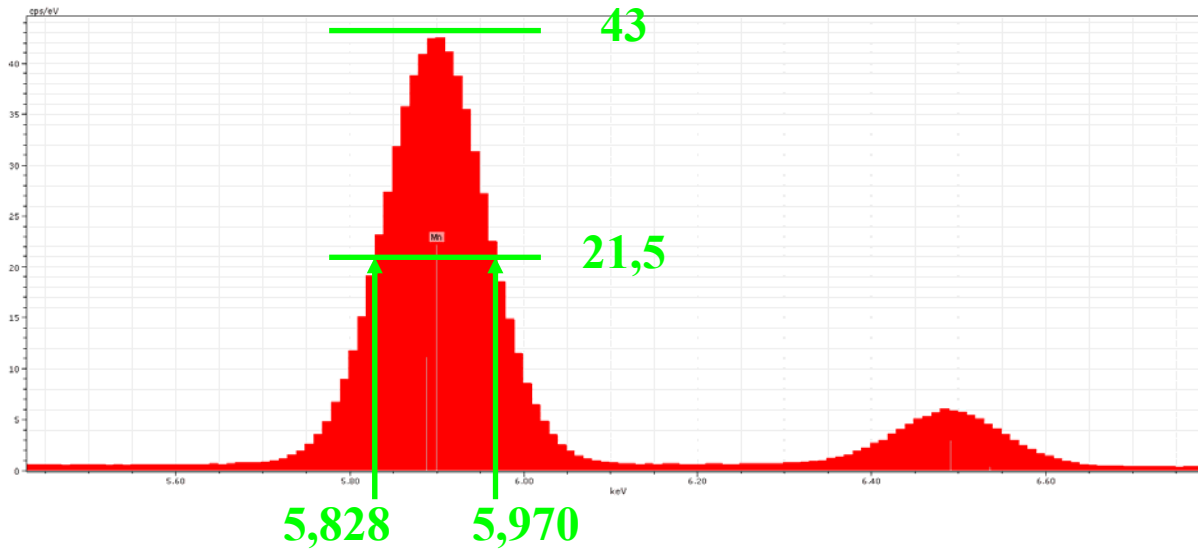
- mesure sur **C** (PTFE)
- mesure sur **F** (PTFE ou CaF_2)



automatique par le logiciel



mesure par l'utilisateur



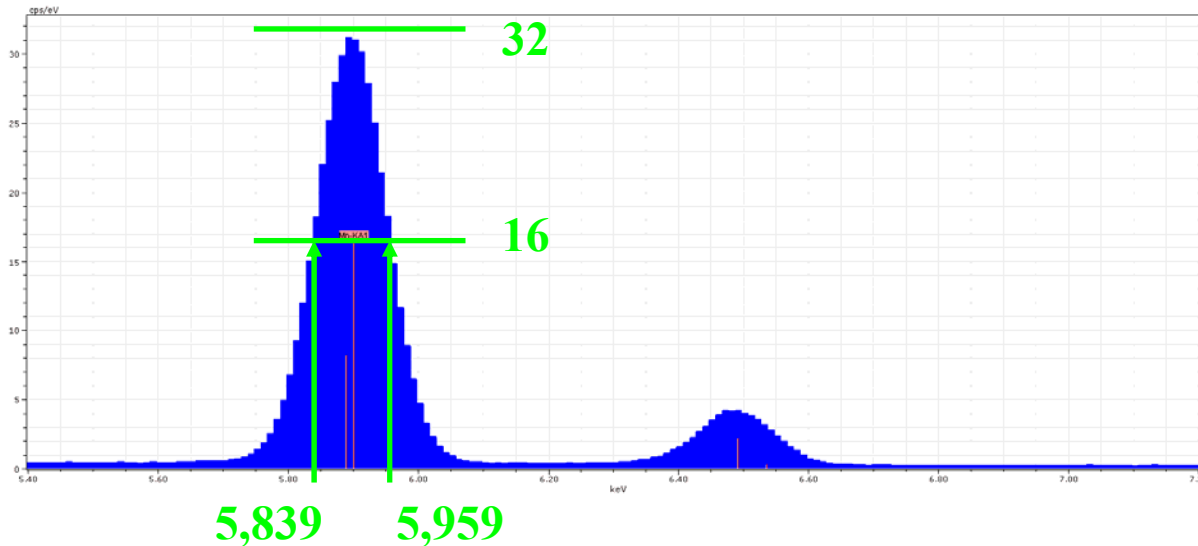
hauteur = 43

mi-hauteur = 21,5

keV gauche = 5,828

keV droite = 5,970

res = 142 eV



hauteur = 32

mi-hauteur = 16

keV gauche = 5,839

keV droite = 5,959

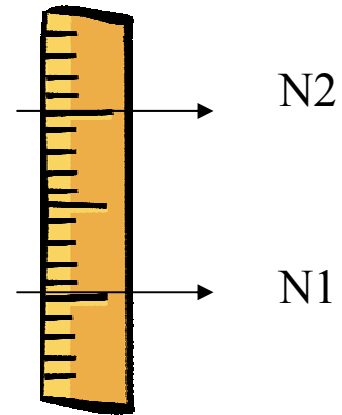
res = 120 eV

5 - consommation en azote liquide

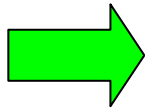
- consommation classique : environ 1 litre/jour

- origines du problème :

- * porosité de la fenêtre
- * mauvaise tenue de son collage
- * saturation des zéolites



- solution :

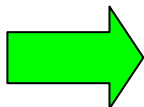


repompage du détecteur après réchauffage

- processus :

* jour 1 heure h : mesure avec une règle du niveau d'azote → N1

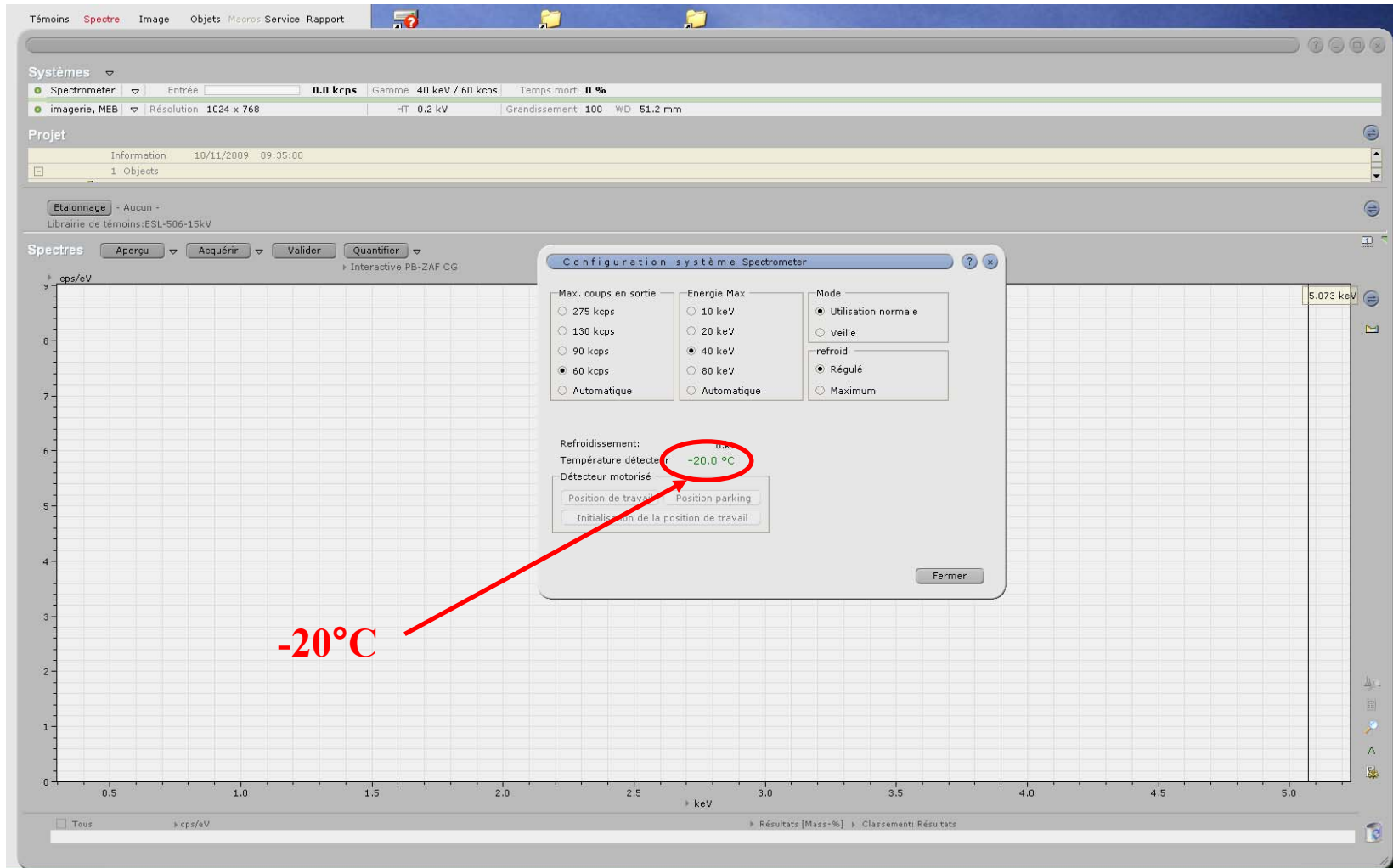
* jour n heure h : même chose → N2



$(N2-N1)/n = \text{consommation sur 1 jour (4 cm = 1 l)}$

6 - température du détecteur

à vérifier en cas d'augmentation du bruit électronique, d'une perte de résolution...

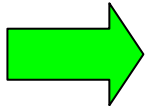


7 - chaîne de comptage

- but : faire apparaître tous les défauts de la chaîne de comptage

- processus :

- * constante de temps la plus grande
- * faible taux de comptage
- * augmenter le courant pour $DT = 80\%$



déformations du spectre

- mauvaise séparation des raies (vitesse de réponse)
- élargissement pic zéro (bruit électronique)
- pic somme (rejet d'empilement)
- traînée basse E (défaut de collection de charge)

à ajuster avec les fournisseurs

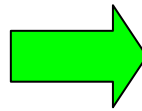
8 - calibration en énergie

- pourquoi c'est important?

- * très important pour les identifications automatiques
- * primordiale pour les analyses quantitatives

- source de variation :

dérives thermiques



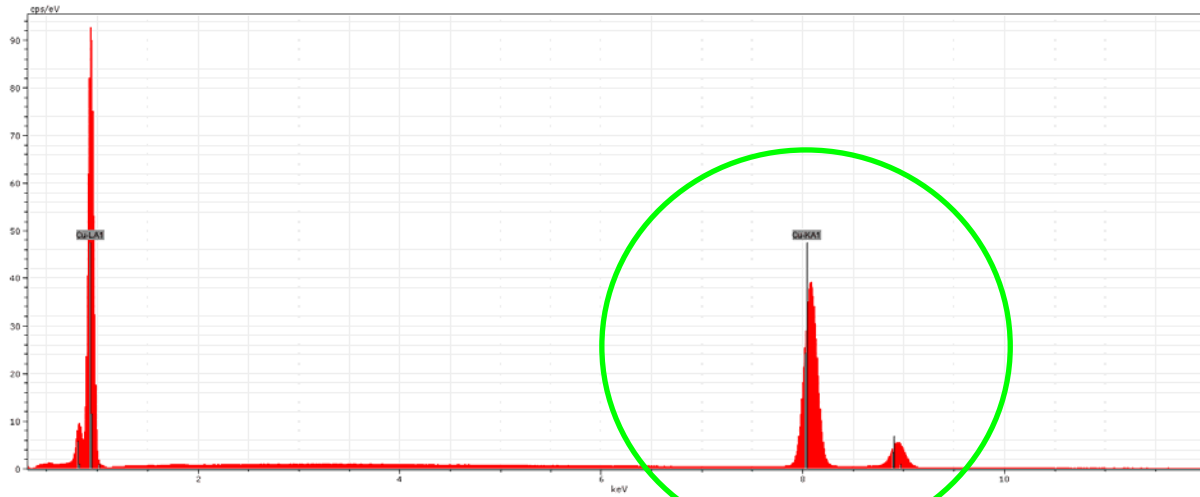
ne pas arrêter l'appareillage

- processus :

- * à vérifier régulièrement pour toutes les constantes de temps
- * plusieurs heures après remise sous tension
- * utiliser 2 pics : basse E pour le **zéro** et haute E pour le **gain**
 - 1) échantillon Cu pur : K_{α} (8,046 keV) et L_{α} (0,928 keV)
 - 2) grille Cu sur plot Al : CuK_{α} (8,046 keV) et AlK_{α} (1,486 keV)

utilisation du cuivre seul

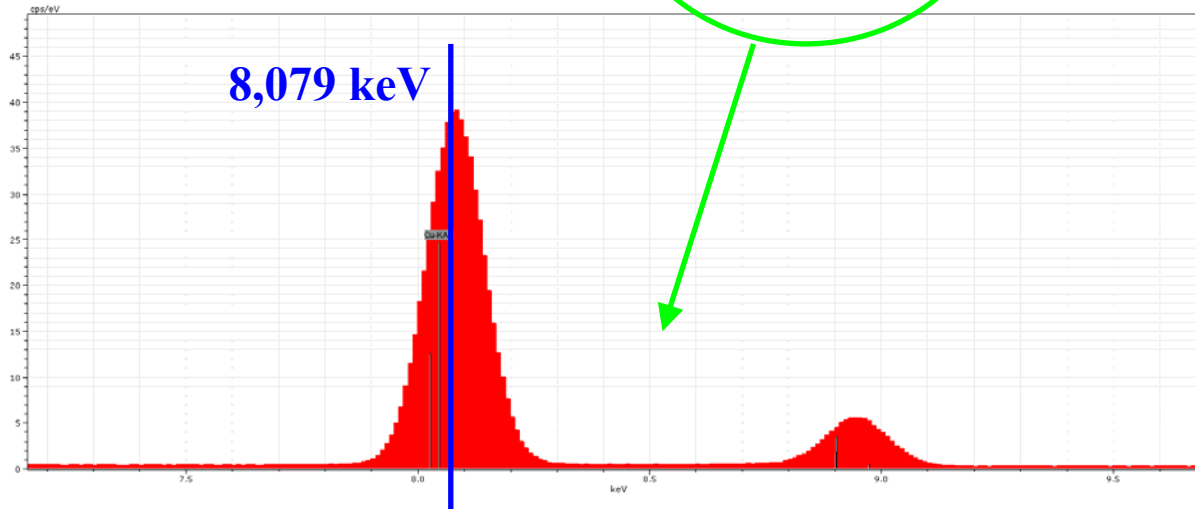
- avant calibration



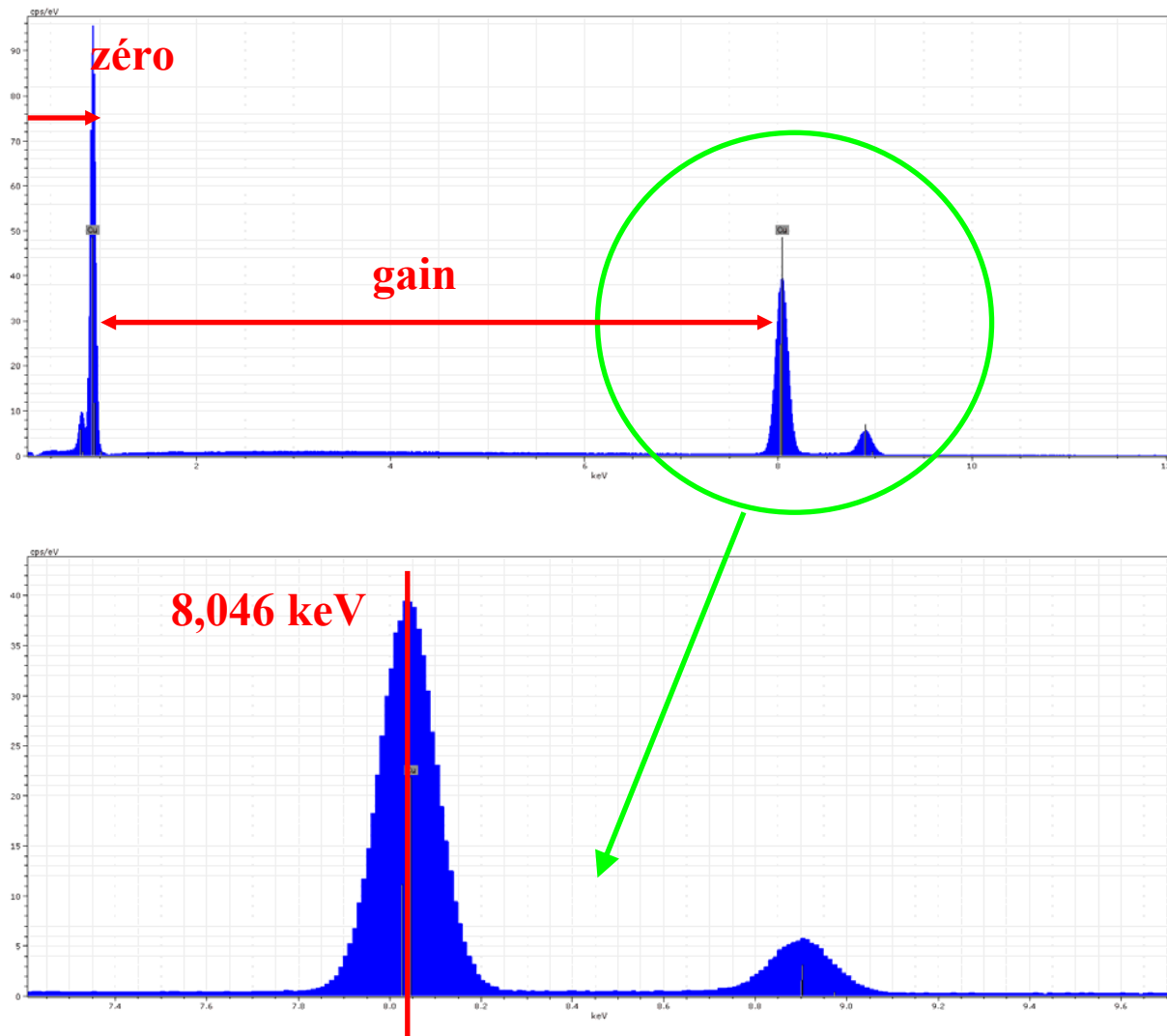
position théorique du pic : 8,046 keV

position réelle du pic : 8,079 keV

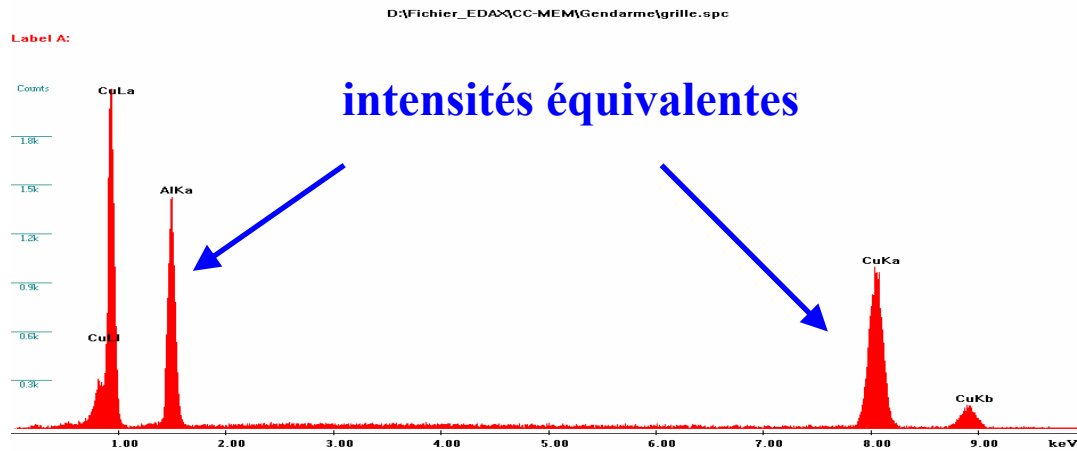
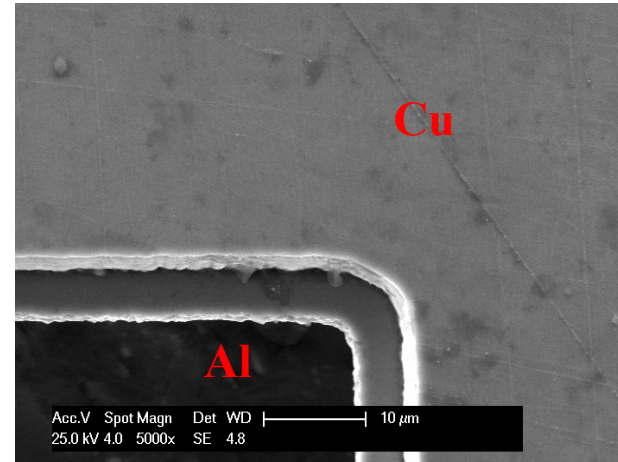
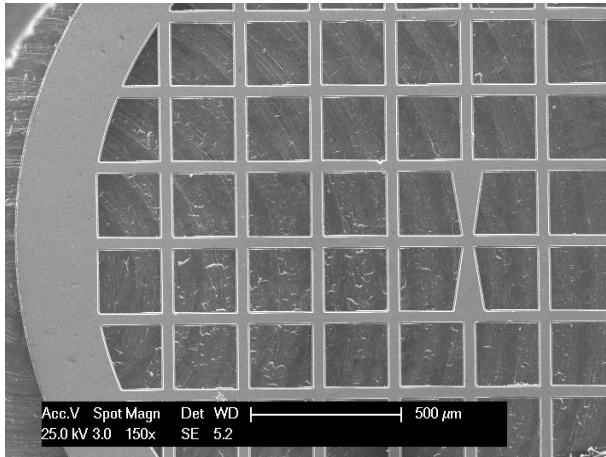
décalage = 33 eV



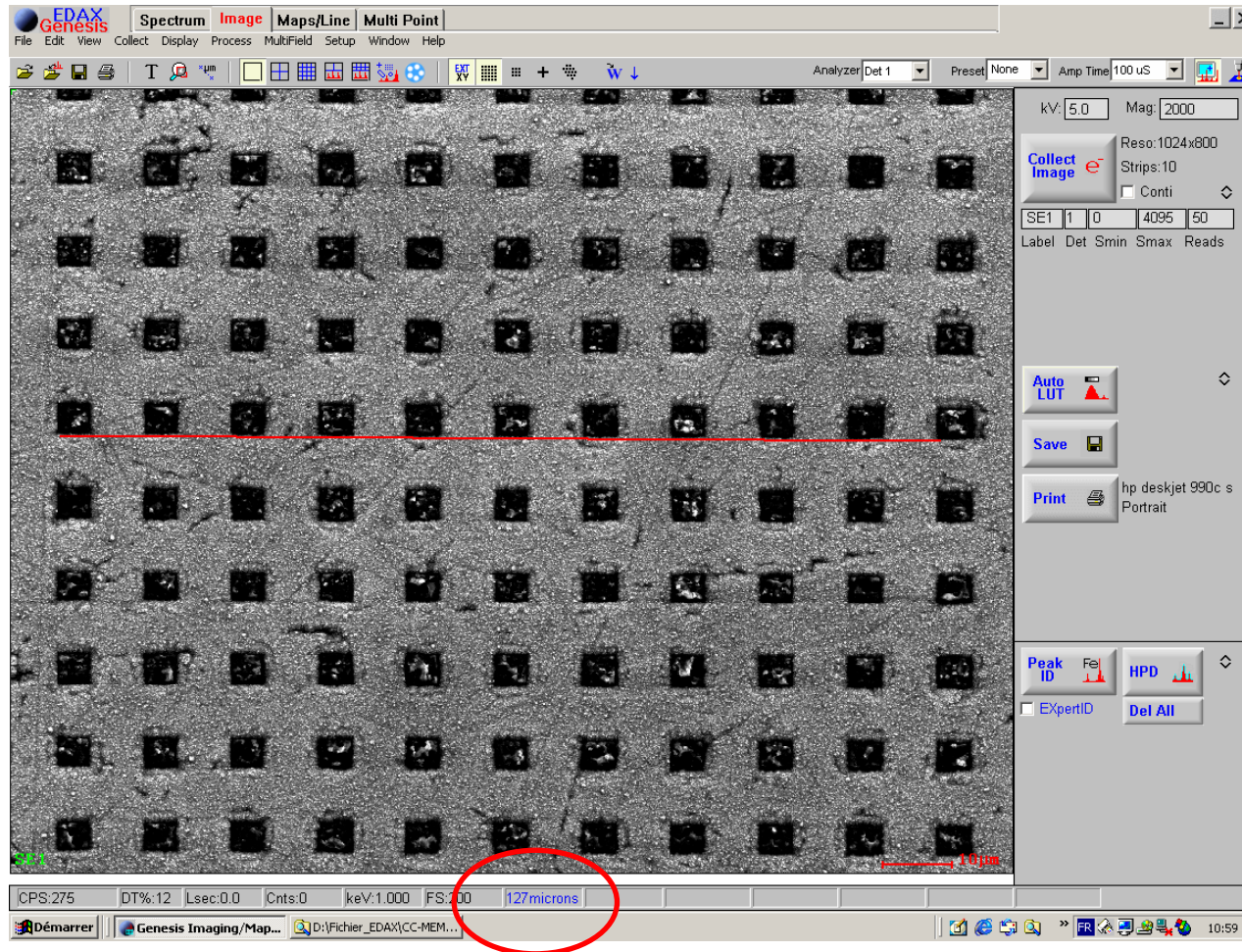
- après calibration



utilisation cuivre + aluminium



9 - calibration en grandissement



- dépend de la calibration du microscope
- important pour les profils en ligne
- aussi valable en WDS

Contrôle et calibration des systèmes WDS

Contrôles :

- 1 - stabilité des paramètres du faisceau
- 2 - proportionnalité du compteur
- 3 - dérive du compteur en fonction du taux de comptage

Calibrations :

- 4 - calibration du spectromètre
- 5 - réglage du PHA

1 - stabilité des paramètres du faisceau

- paramètres concernés :

- * le courant
- * la haute tension

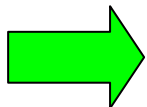


- processus :

- * noter la valeur des ces paramètres (I, V?) à un temps t
- * contrôler à $t + x$, à $t + 2x$, etc....

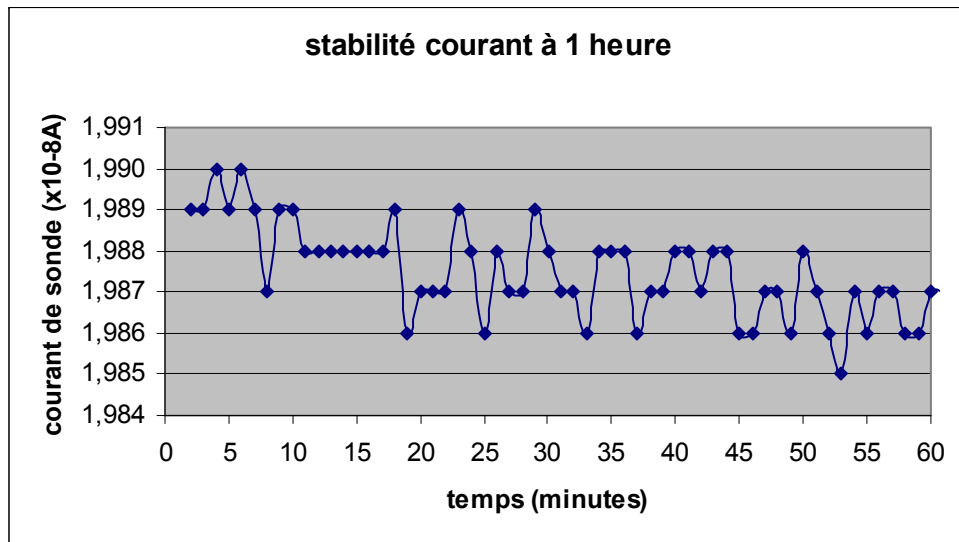
- pourquoi?

- * toute variation aura une incidence sur la quantification
- * pour V, variation du taux d'excitation



stabilité = facteur primordial dans la quantification

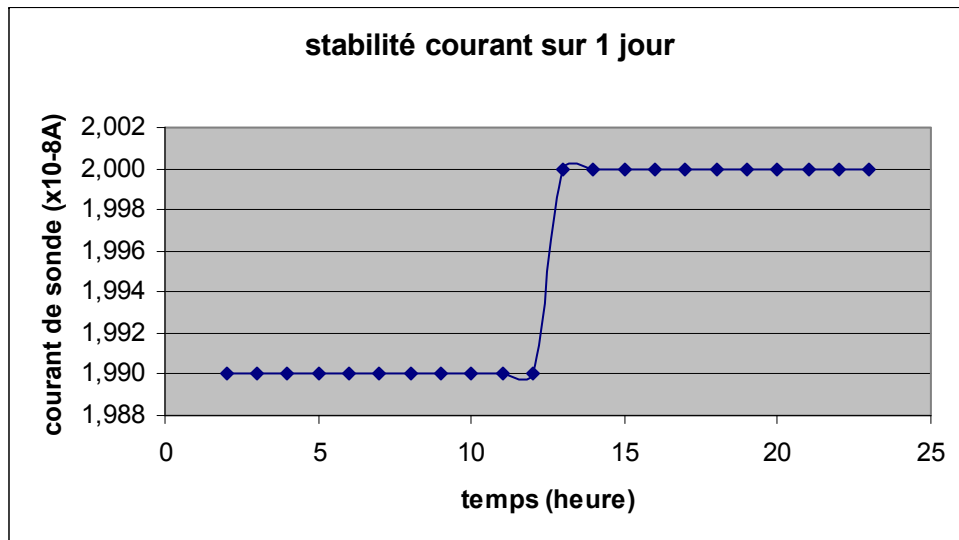
tests de stabilité sur Al₂O₃, cristal TAP, courant de 20 nA



courant max = 19,9 nA

courant min = 19,85 nA

différence = 50 pA (0,2%)

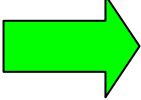
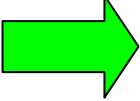


courant max = 20 nA

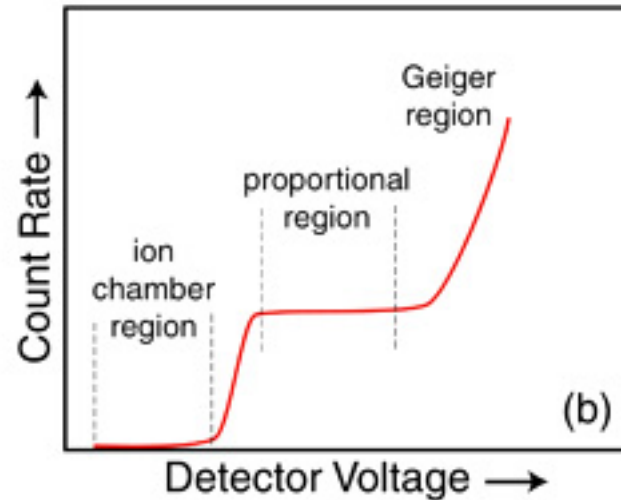
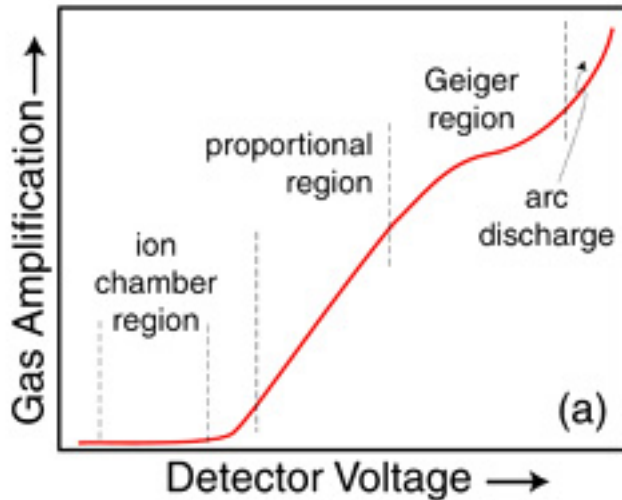
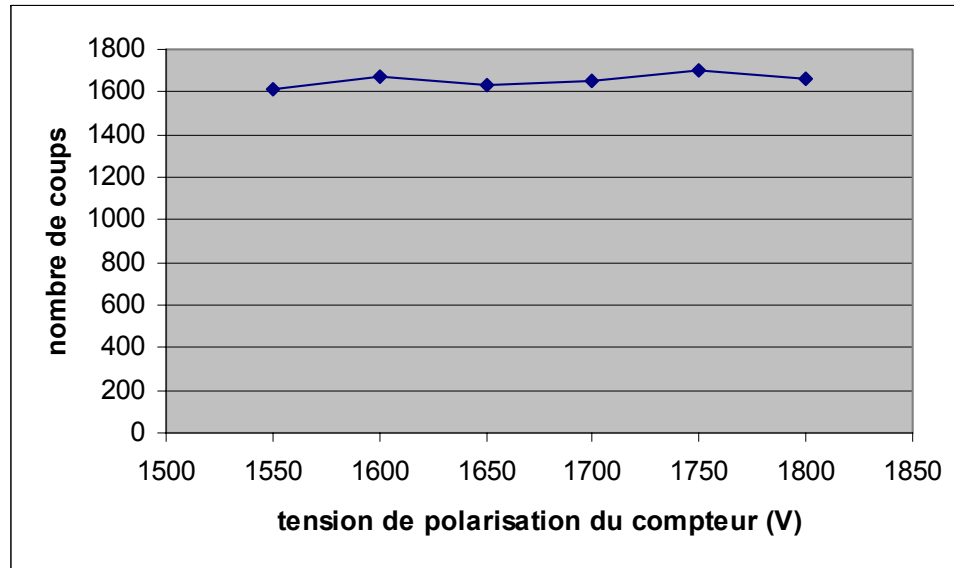
courant min = 19,9 nA

différence = 100 pA (0,5%)

2 - proportionnalité du compteur

- but : vérifier que le compteur fonctionne bien en régime proportionnel
(le niveau de l'impulsion au max du pic est proportionnel à l'énergie du photon incident)
- processus :
 - * utiliser un témoin (Ti)
 - * placer le compteur sur la position théorique du pic
 - * faire varier la tension de polarisation du compteur de 0 à 3000 V (ici de 1550 à 1800 V)
 - * tracer la courbe nombre de coups = $f(\text{HT})$
 -  **plateau?**
 - * à faire pour 3 à 4 positions du spectromètre
 -  **partie commune à toutes les gammes?**

test de proportionnalité compteur, Ti, cristal LiF, 20 nA

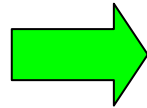


3 - dérive du compteur en fonction du taux de comptage

- but : visualiser les déplacements de pics en fonction du courant

- processus :

- * utiliser un témoin
- * faible taux de comptage (1000 cps/s)
- * observer la position du pic quand on fait varier le courant
- * à faire pour un cristal et un spectromètre

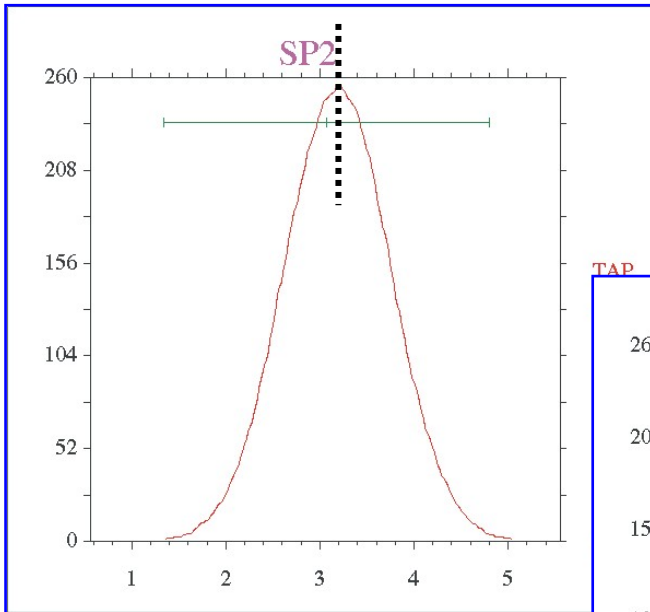


le déplacement augmente avec le taux de comptage
(dérive plus importante pour les éléments légers)

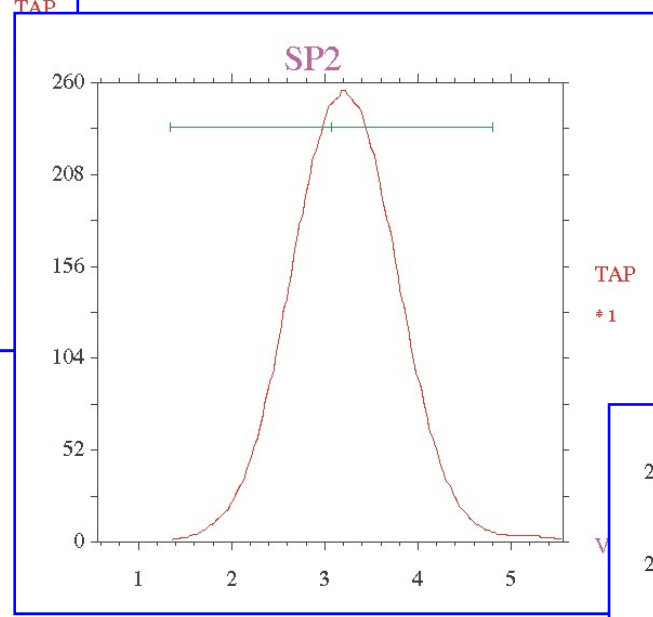
- pourquoi?

- * quand le taux de comptage augmente, la fréquence des impulsions dans le compteur augmente aussi
- * le rétablissement de la tension de polarisation se fait moins bien
- * dérive de la distribution par diminution de l'amplitude des impulsions

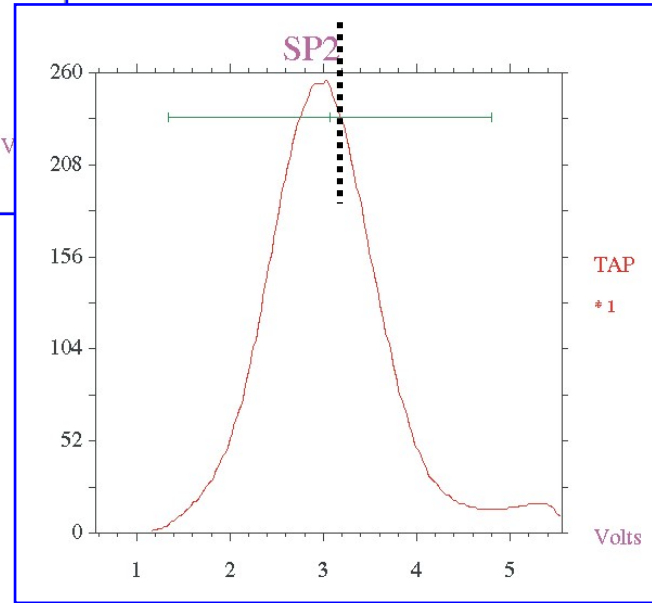
exemple de dérive sur un échantillon d'Al



Al K α – I=5nA



Al K α – I=20 nA



Al K α – I=100nA

4 - calibration du spectromètre

- pourquoi?

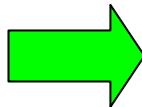
- * mesure du nombre de coups sous le pic
- * décalage possible, surtout pour les éléments légers

- processus :

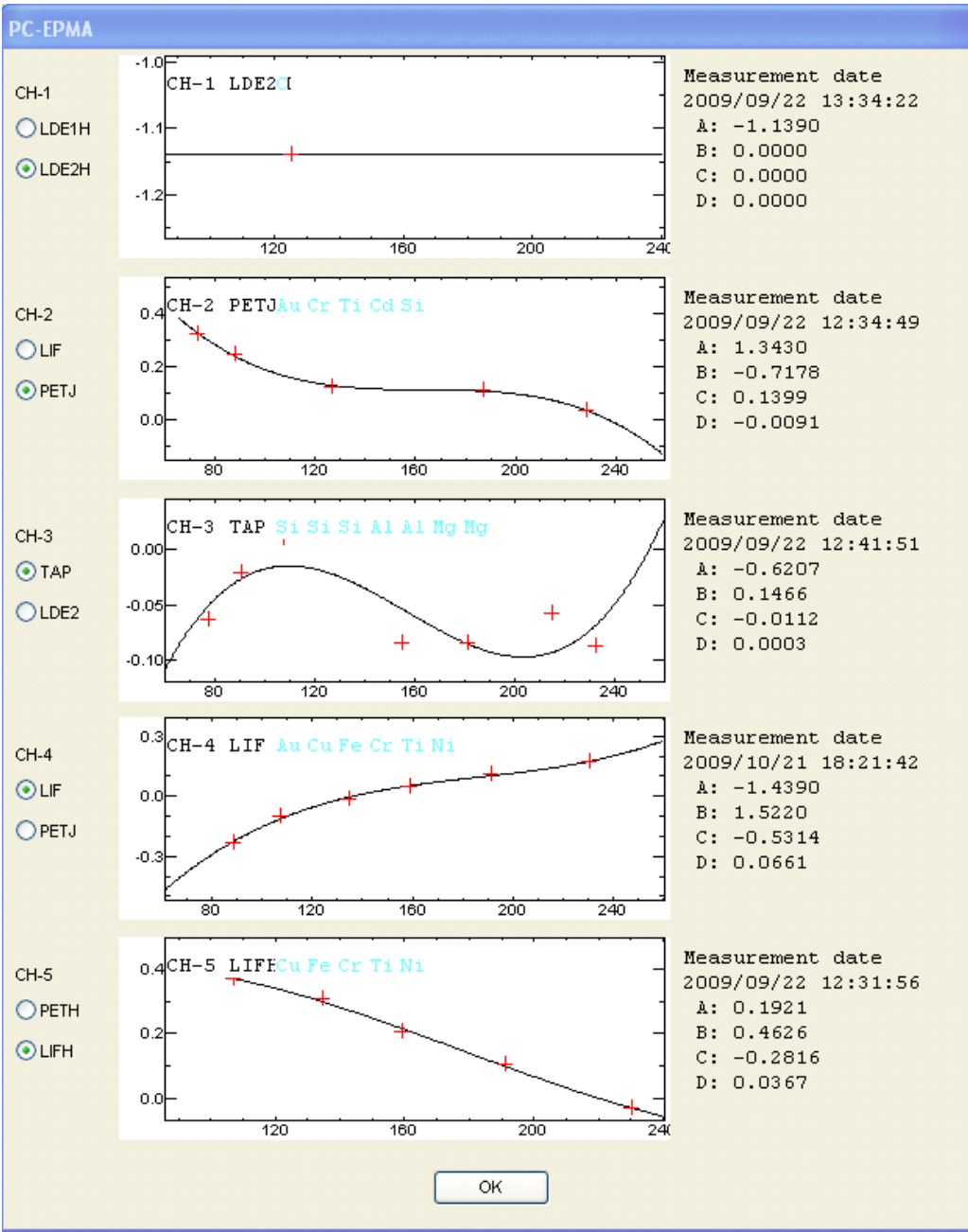
* **à l'installation :** courbes de calibration pour chaque spectro

* **lors de chaque analyse :**

- choix du spectro et du cristal en fonction de l'élément
- positionnement sur la position théorique du pic
- recherche du pic par balayage du compteur
- affinement de la position du pic
- mise en mémoire de la nouvelle position



le pic doit être bien au centre



Courbes de calibration

- 1) réglage des cristaux sur le cercle de Rowland pour avoir le max de coups
- 2) balayage sur toute la gamme du spectro (60 à 260 mm), pour différents éléments
- 3) comparaison valeur théorique du pic / valeur pratique
- 4) courbes de calibration

5 - réglage du PHA (Pulse Height Analyser)

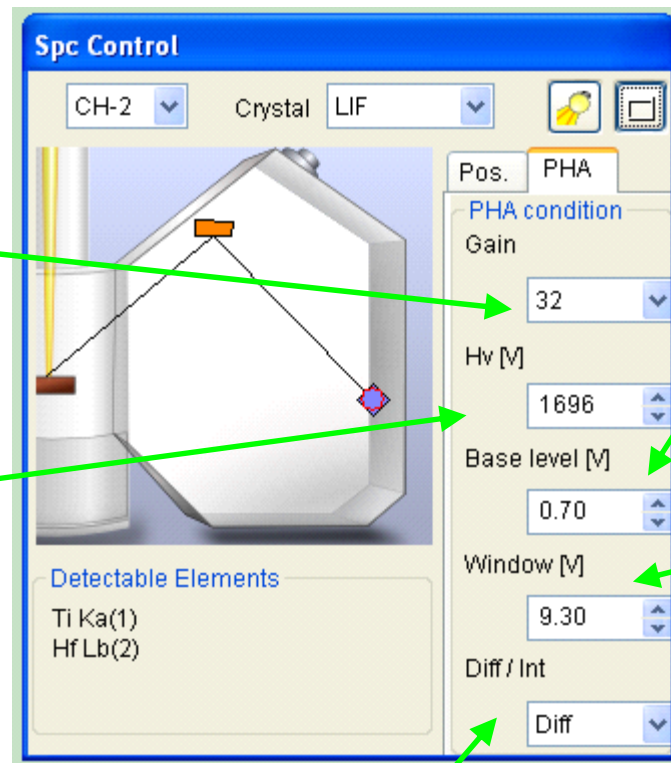
- rôle du PHA :

- * supprimer les ordres multiples de diffraction (n de la loi de Bragg)
- * supprimer le bruit électronique

- paramètres à régler :

gain de l'amplificateur
(pic centré)

tension de polarisation
du compteur
(régime proportionnel)



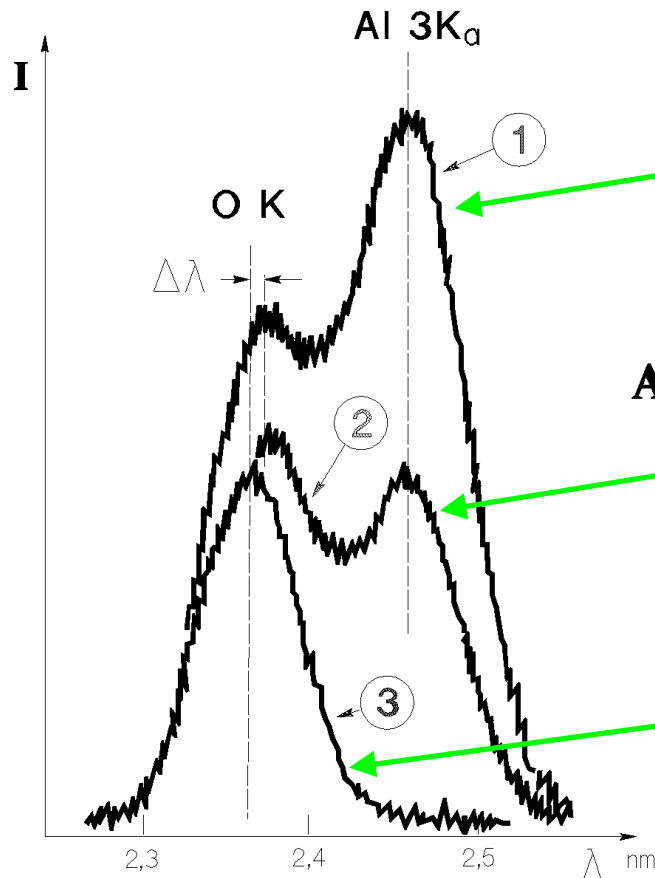
seuil de discrimination
(bruit)

fenêtre de discrimination
(bruit + ordres multiples)

mode différentiel (bruit + ordres multiples) ou intégral (bruit seul)

exemple de discrimination des ordres multiples sur un échantillon de Al_2O_3

spectre de O(K) + interférence avec le 3^{ème} ordre de diffraction de Al(K)



* **cas 1 : mode intégral**

la raie O(K) est très perturbée par la raie Al

* **cas 2 : mode différentiel, fenêtre large.**

La discrimination est meilleure mais pas suffisante.

* **cas 3 : mode différentiel, fenêtre plus étroite.**

La raie de Al a disparu.

CONCLUSION

- les techniques d'analyse par EDS et WDS sont **performantes** à condition que tout soit bien réglé et fonctionne correctement
- **contrôles réguliers indispensables** pour obtenir des résultats fiables et les interpréter de façon correcte
- nécessite donc de faire le point lors de la **réception** de l'appareillage
- **fréquence** de ces contrôles : à adapter à chaque cas (1 fois / mois?)
- **enregistrements** des spectres et images comme fichiers de référence

Je vous remercie pour votre attention

*et un merci particulier à Sophie, Daniel, François,
Jacky L. et Jacky R. pour leur aide si précieuse*

