

Cartographies X : de la genèse aux tous derniers développements. A quoi peut-on s'attendre ?

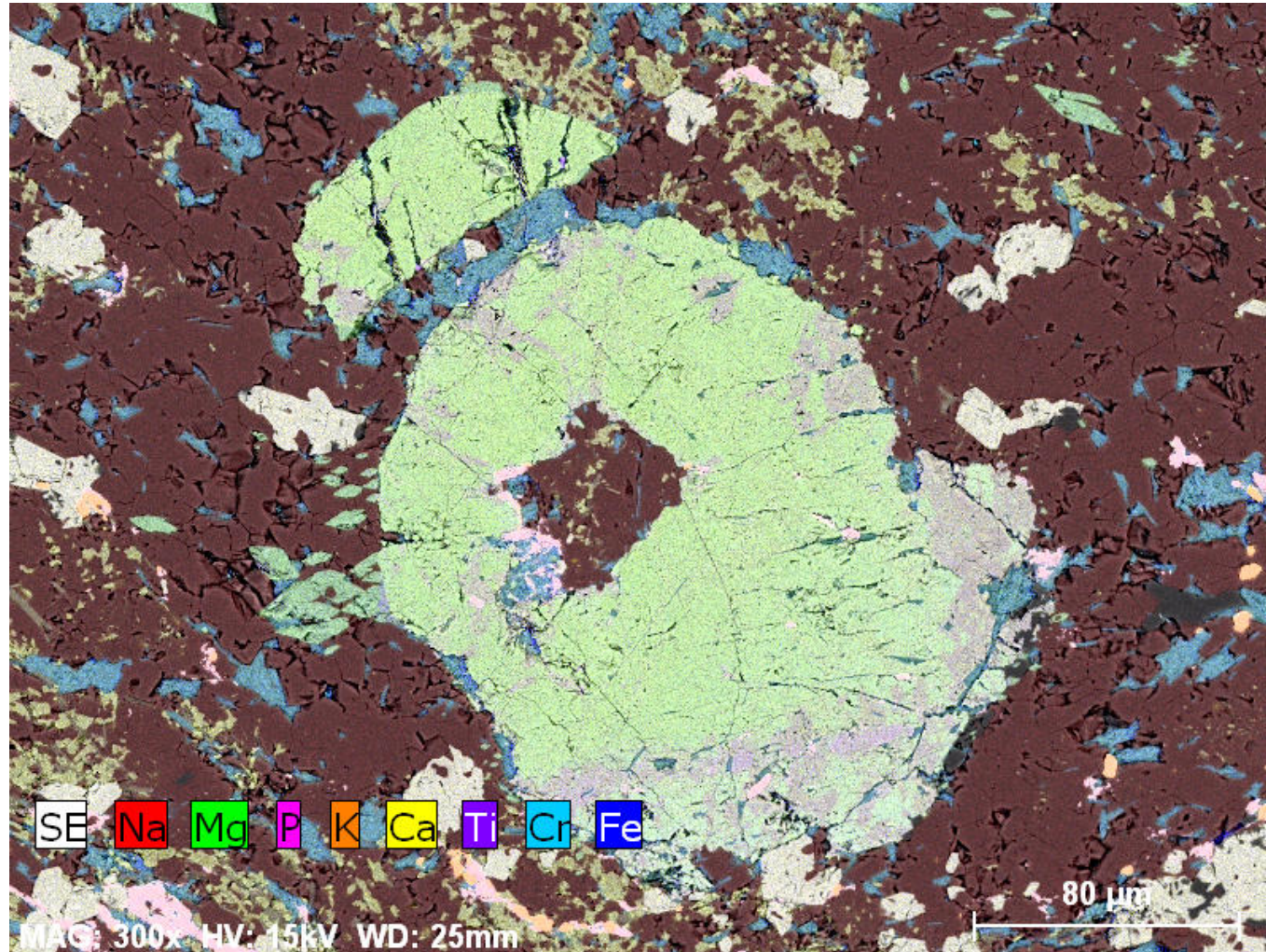


Fabrice GASLAIN

Centre des Matériaux,
Mines ParisTech / Armines / CNRS UMR 7633
BP 87, 91003 Evry cedex
Tel : 01 60 76 30 34
Email : fabrice.gaslain@mines-paristech.fr



Cartographies X



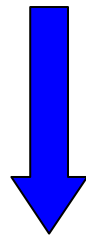
**Cartographie X quantitative
composée d'un granite**

Paramètres d'acquisition :
Décteur EDS SDD
15 kV, 130 kcps en entrée
800x600 pixels
Durée = ~ 2 heures

L'histoire de la cartographie X

1^{ère} cartographie X type "dot map"

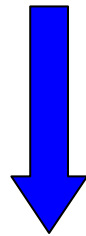
- Duncumb and Cosslett (1956)



50 ans

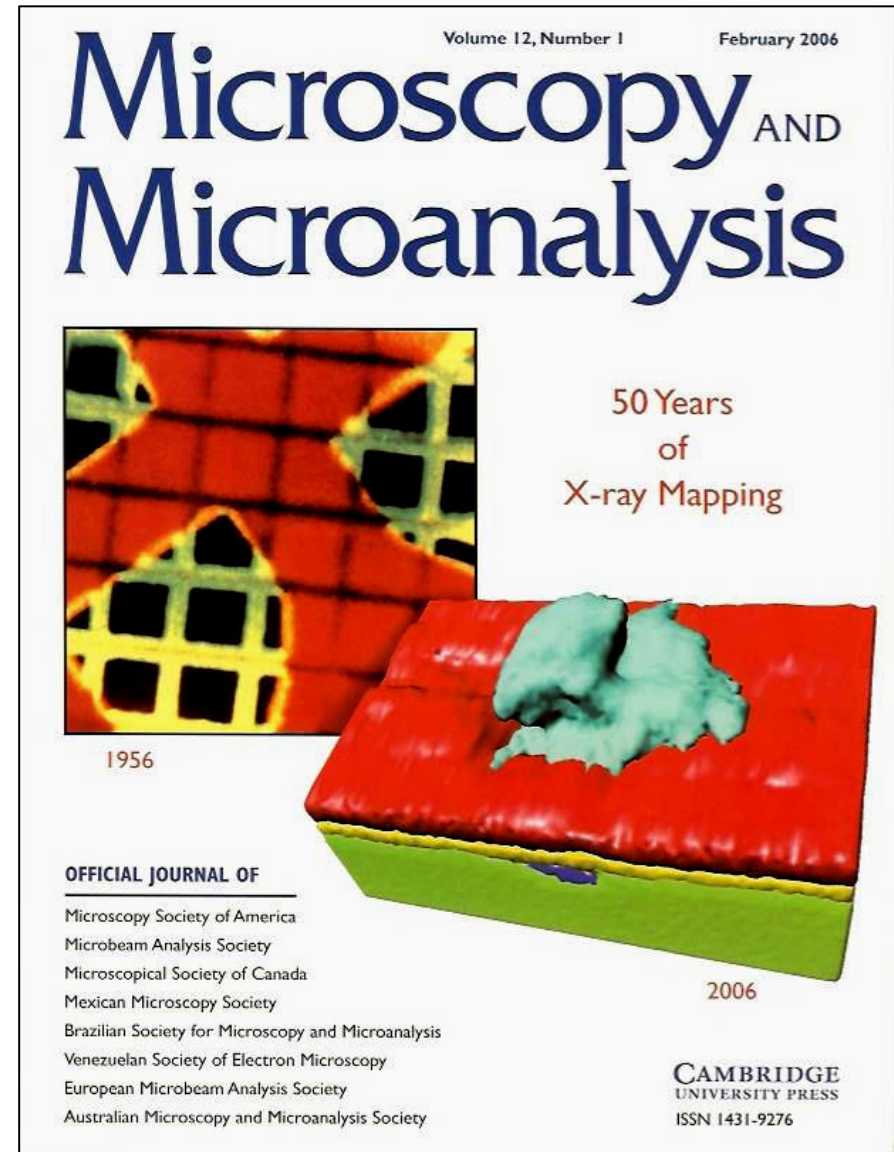
Cartographie 3-D tomographique

- Kotula et al. (2006)



Dans le futur :

“ Chaque image obtenue sera une analyse, et chaque analyse sera une image ”



Cartographies X

Analogiques vs. Digitales

- **Cartographies X type “Dot Maps” (depuis 1956)**
 - Lors du balayage en mode “dot-mapping”, chaque fois qu’un rayon X est détecté par un spectromètre dans une fenêtre énergétique présélectionnée, la position correspondante sur l’écran CRT est indiquée en augmentant l’intensité jusqu’à la brillance maximale. Un point (dot) est alors affiché à l’écran pour montrer la détection et positionner l’endroit où le rayon X est apparu, puis cet affichage est photographié → **Pas d’information sur l’intensité.**
 - Par rapport au signal BSE, le signal X d’un élément est inférieur d’un facteur x10,000 à x100,000 ou plus → **Acquisition par balayages successifs.**
 - **Un balayage par élément.**
- **Images Digitales (depuis le début des années 1980)**
 - **Les niveaux de gris donne les intensités des différents éléments ;**
 - **Plusieurs cartographies X élémentaires peuvent être obtenues en un seul balayage ;**
 - **Les cartographies X peuvent être quantitatives.**
- **Images Spectrales (depuis 1989)**
 - **Pour chaque pixel de l’image est enregistré un spectre ;**
 - **Les images peuvent être obtenues par balayage multi-trames ;**
 - **Plus besoin de présélectionner les éléments ;**
 - **Traitement off-line.**

Cartographies X

Questionnement à faire

- **Questions importantes :**
 - Où se trouvent certains éléments ?
 - Quels éléments sont associés les uns aux autres ?
 - Comment les éléments sont-ils répartis ?
 - Ai-je oublié un élément ?
- **Types de cartographies X :**
 - Qualitative
 - Quel élément est présent ?
 - Quantitative
 - Quelle est la teneur pour chaque élément présent ?
 - Imagerie spectrale
 - Pour chaque pixel de l'image est enregistré un spectre.

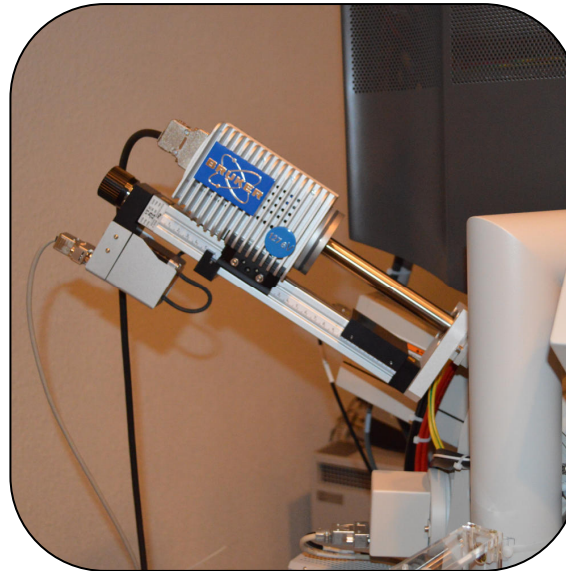
Cartographies X

Instrumentation

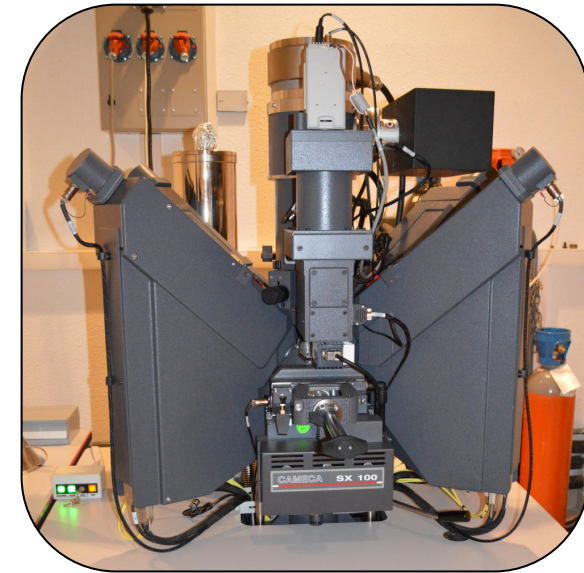
MEB équipé d'un ou plusieurs spectromètres à sélection d'énergie (EDS)



Si(Li)



SDD



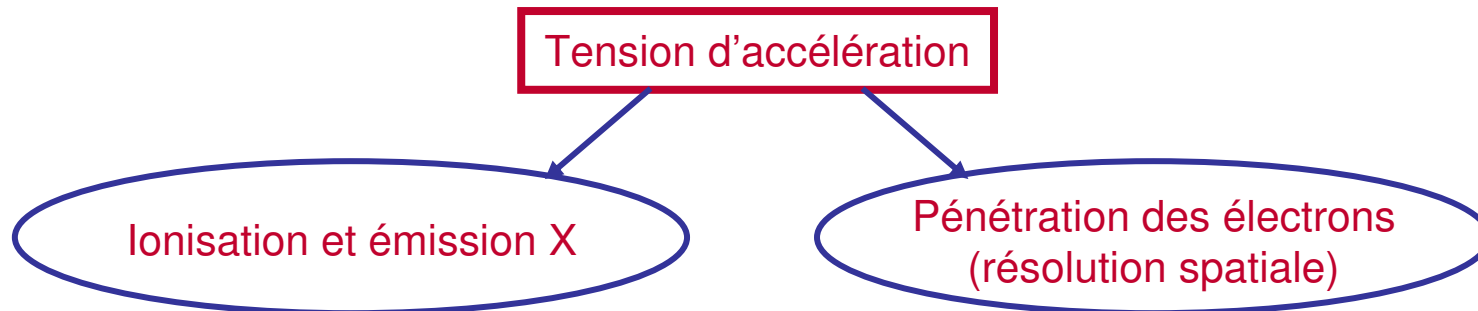
Microsonde de Castaing équipée de spectromètres à dispersion de longueur d'onde (WDS)

Ou bien encore le MET-STEM couplé à un ou plusieurs détecteurs EDS ou à un système de pertes d'énergies EELS.

Choix des conditions opératoires

1. Le choix de la tension d'accélération du MEB

- Doit-être suffisante pour ioniser la raie la plus énergétique des éléments à cartographier.
- Influence :
 - Sur la profondeur de pénétration des électrons primaires, donc sur la résolution spatiale de l'analyse,
 - Sur la forme du spectre et sur les amplitudes des raies d'émission.



Choix des conditions opératoires

Tension d'accélération et résolution spatiale

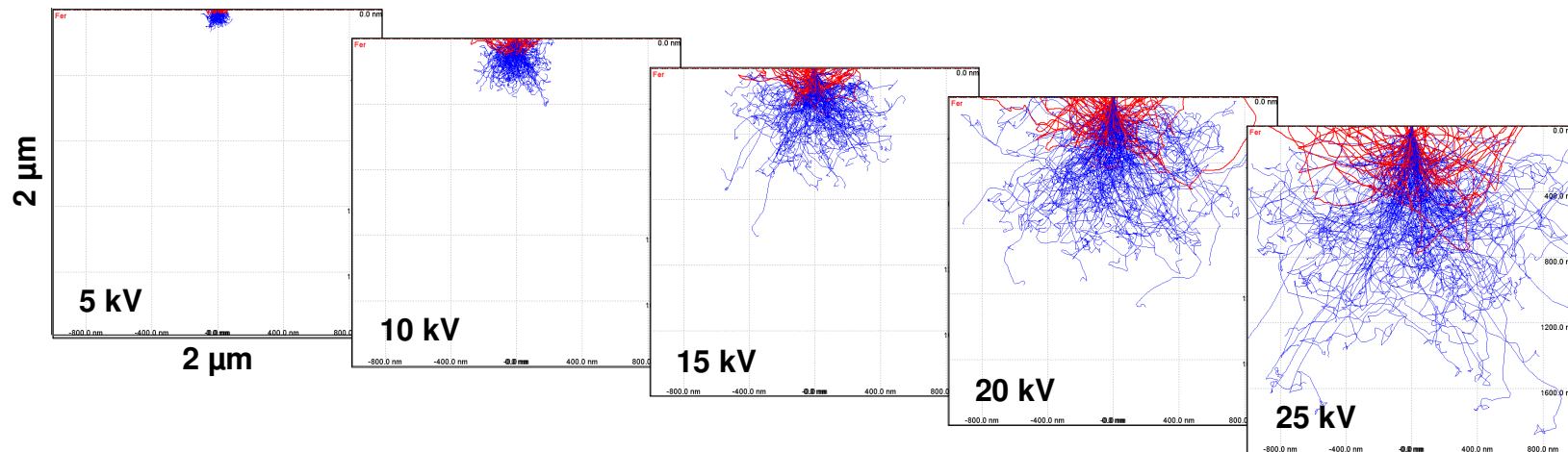
La résolution spatiale en cartographie X est déterminée par la poire d'interaction. Elle peut-être calculée par la relation d'Anderson et Hasler :

$$R_x = \frac{0,064 (E_0^{1,68} - E^{1,68})}{\rho}$$

R_x en μm
 E en keV
 ρ en g.cm^{-2}

Plus la tension sera élevée, et plus la zone analysée sera grande...

Simulation Monte Carlo (logiciel CASINO) dans une cible de fer à différentes tensions d'accélération



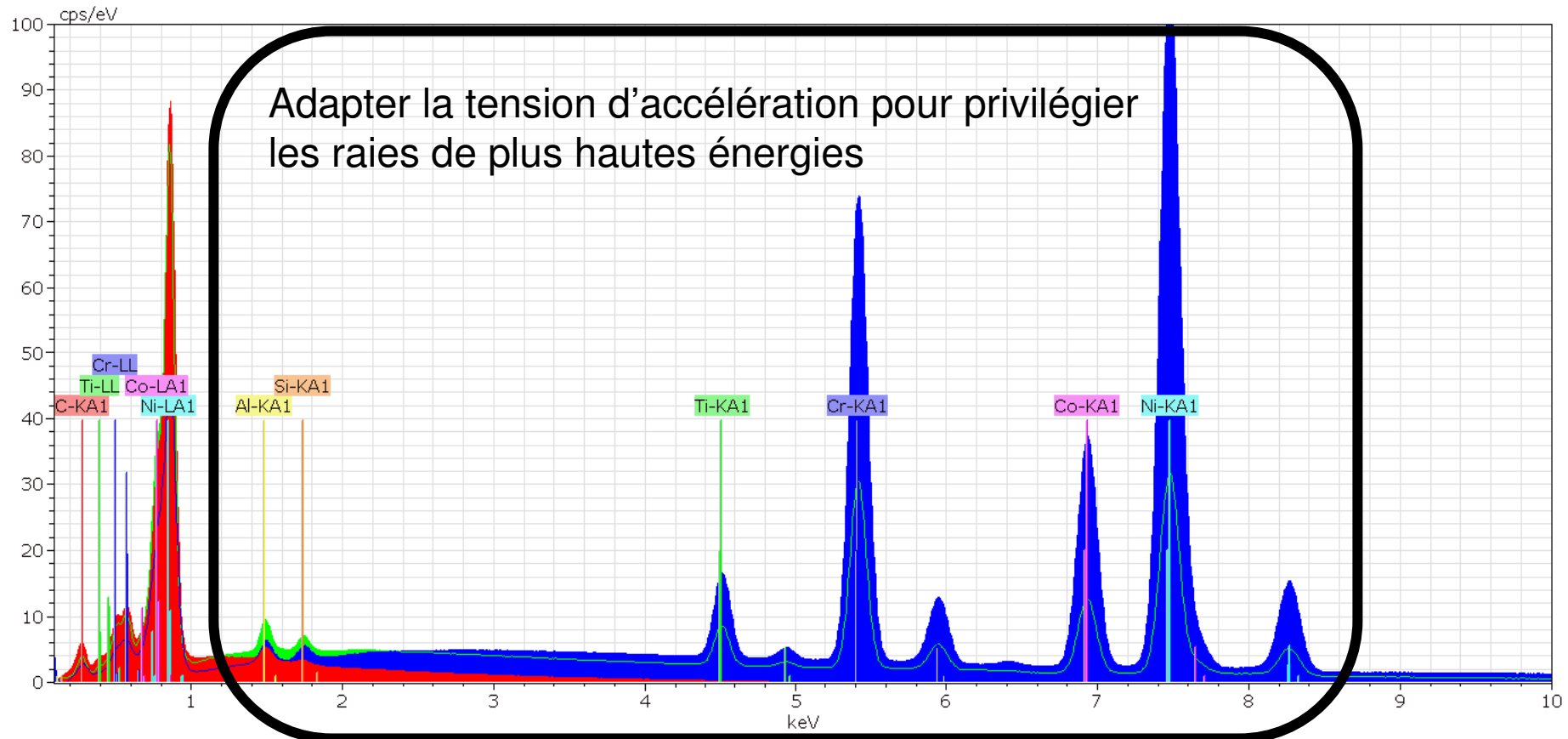
Selon la tension d'accélération et la nature de la cible, les dimensions de la zone analysée (latéralement et en profondeur) peuvent varier de quelques dixièmes à quelques dizaines de μm ...

Choix des conditions opératoires

Influence de la tension d'accélération et émission X

Composition du Nimonic 90 :

58.6 Ni, 19.4 Cr, 17.0 Co, 2.4 Ti, 1.1 Al, 0.5 Si, 0.3 Mn, 0.2 Fe



Spectres obtenus à : ■ 5 kV, ■ 15 kV et ■ 25 kV

Choix des conditions opératoires

2. Choix de la résolution des cartographies X (nombre de pixels).

- Idéalement, le nombre de pixel N_p doit être équivalent à la résolution spatiale R_x
- Pour éviter la pixellisation des images obtenues (confort au sens de l'œil) et puisque les rayons X ne sont pas générés de manière uniforme, un sur-échantillonnage de pixels par un facteur **deux** ($\sim 2 N_p$ pixels = R_x) est souvent utilisé.
- Une cartographie sous-échantillonnée permet d'avoir une idée rapide ou bien de balayer un champ large sur une période raisonnable au détriment de la qualité de l'information.
 - Attention au phénomène de vignetage lorsque le champ balayé est trop large.

Choix des conditions opératoires

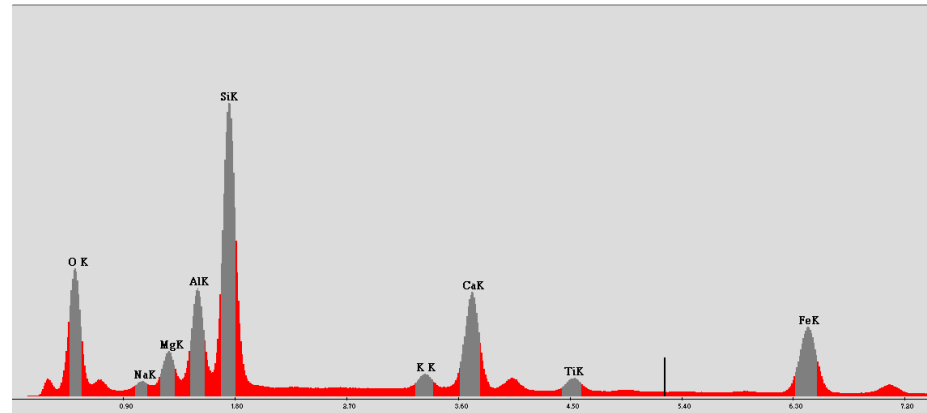
3. Choix de l'intensité du faisceau électronique.

- En règle générale, on privilégiera un faisceau très intense pour augmenter la statistique de comptage en un minimum de temps.
 - Max. 40 kcps en entrée pour un détecteur EDS Si(Li)
 - > 100 kcps en entrée pour un détecteur EDS SDD
 - Proche de la limite de comptage pour un spectro. WDS
- Un DT ne dépassant pas les 60 %
- La durée d'une cartographie X élémentaire doit être ajustée afin qu'on obtienne un minimum de **8 coups/pixel** pour que la cartographie X est un sens statistique (Fiori, ~1986)

Cartographies X par répartition ROI

- **Principe des cartographies X par répartition ROI**

Réalisation de cartographies X en fonction de l'intensité du signal EDS dans des fenêtres d'énergies ou "Regions Of Interest", centrée autour de la position des pics des éléments à cartographier.



Historiquement, les cartographies étaient obtenues par balayage simple (très lent, pas de visualisation rapide, risque de contamination et de dérive) puis par accumulations successives de trames.

Avantages :

- **Rapide** et nécessite très peu de ressources informatiques.

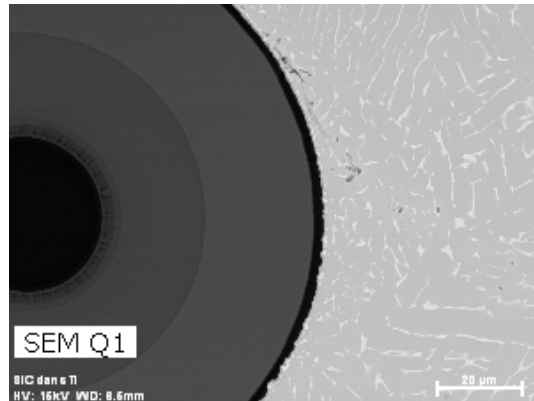
Inconvénients :

- **Impossible d'ajouter des éléments.**
- **Information qualitative** pouvant être erronée dans le cas où les pics se superposent.

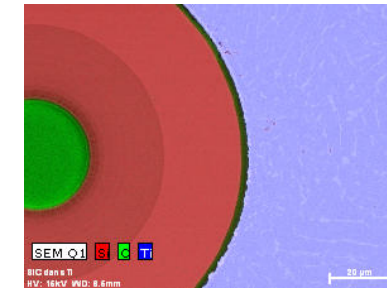
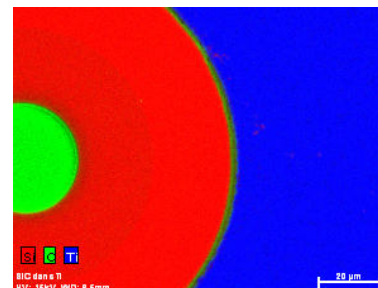
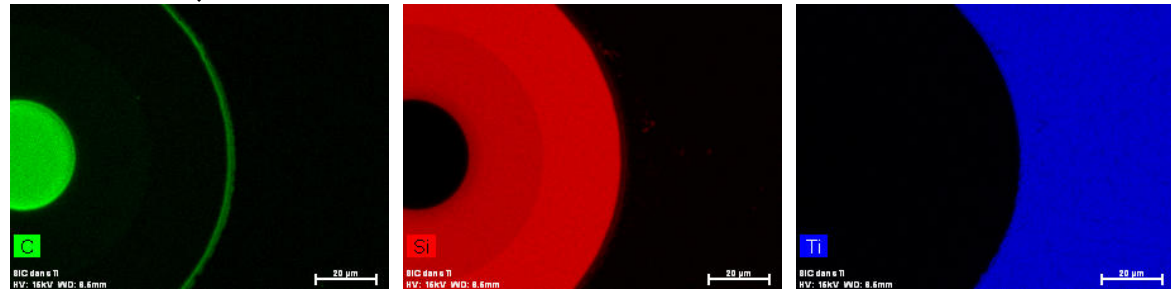
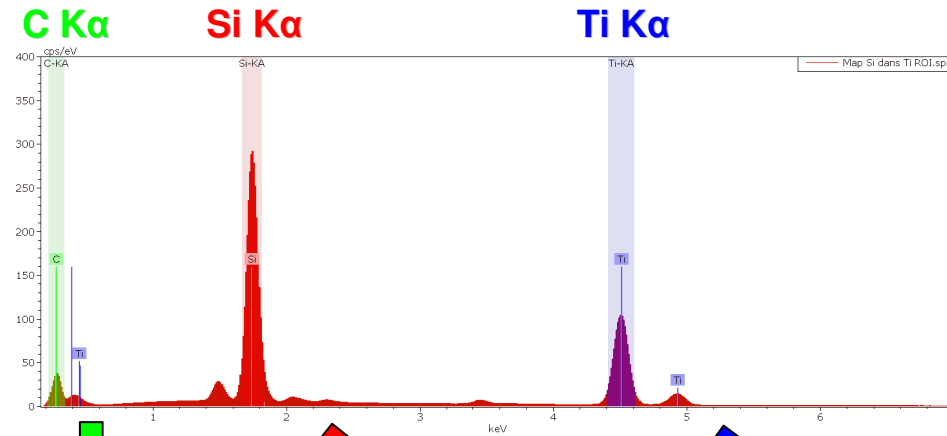
Cartographies X par répartition ROI

Exemple : Fibre C recouverte SiC dans matrice de Ti

Paramètres d'acquisition :
MEB FEG, détecteur EDS SDD
15 kV, ~ 130 kcps en entrée
300x225 pixels
15 ms/pixel, 1 trame
Durée = ~ 17 min



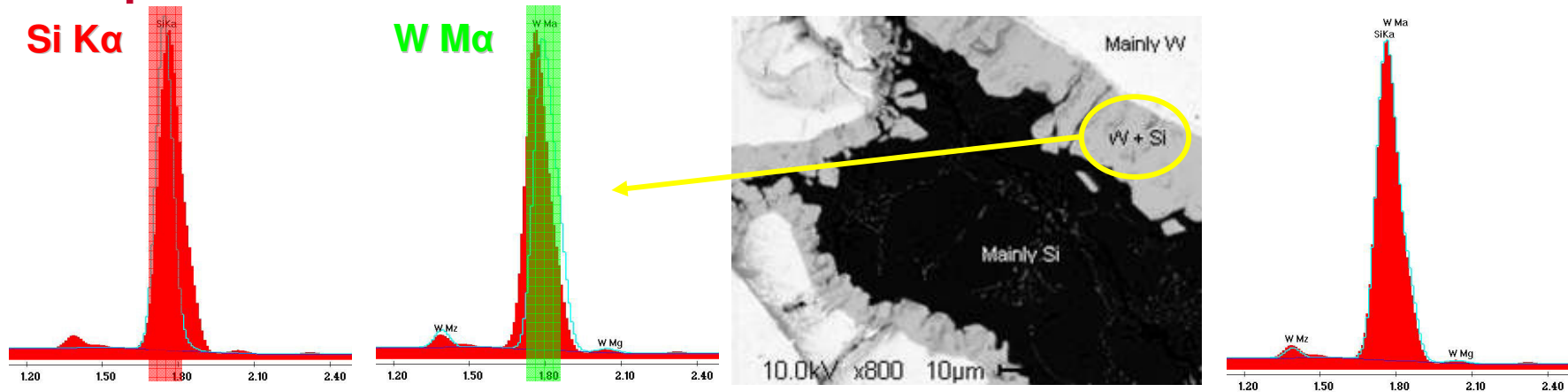
Attention : pour avoir une statistique équivalente avec un détecteur Si(Li) (10 – 20 kcps en entrée), il faudra étendre la durée de ~ 1h25 à 2h50.



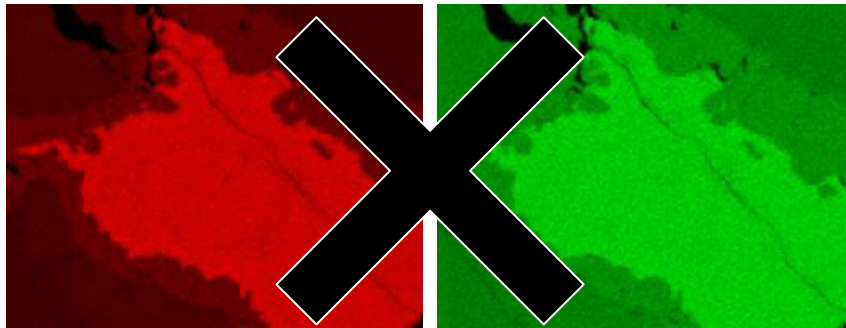
Cartographies X par répartition ROI

Mise en évidence des limitations – Chevauchement de pics

Exemple d'un échantillon contenant du Si et du W :

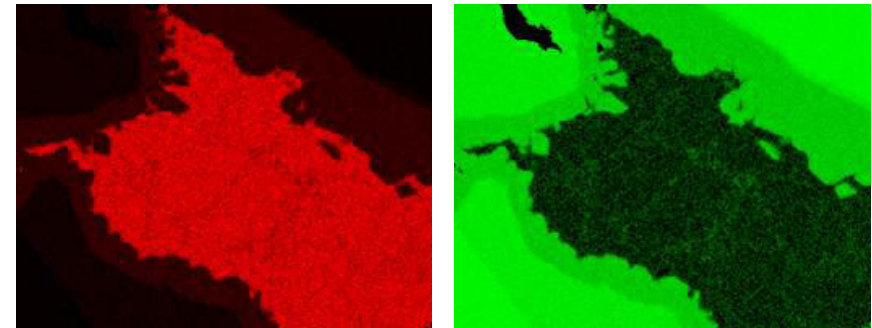


Cartographies X ROI de Si K α et W M α



1. Ces 2 cartographies sont dépendantes l'une de l'autre et ne permettent pas de distinguer les zones riches de chaque élément.
2. L'utilisateur est induit en erreur sur le résultat de la cartographie du W.

Solution - Cartographies X déconvoluées



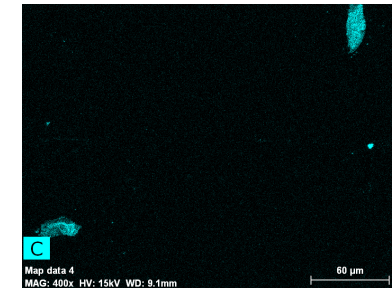
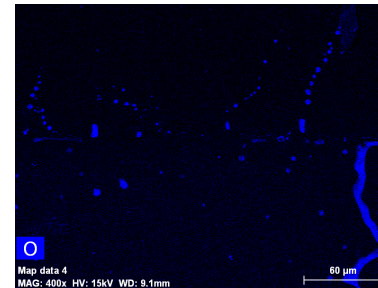
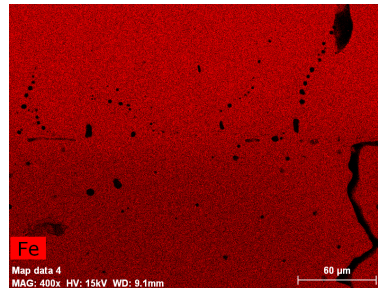
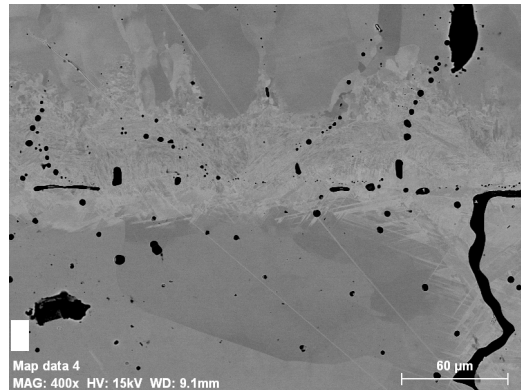
Ces 2 cartographies ne sont plus dépendantes l'une de l'autre et permettent de distinguer les zones riches de chaque élément en accord avec l'image BSE.

Cartographies X par répartition ROI

Mise en évidence des limitations – Artefact de fond continu

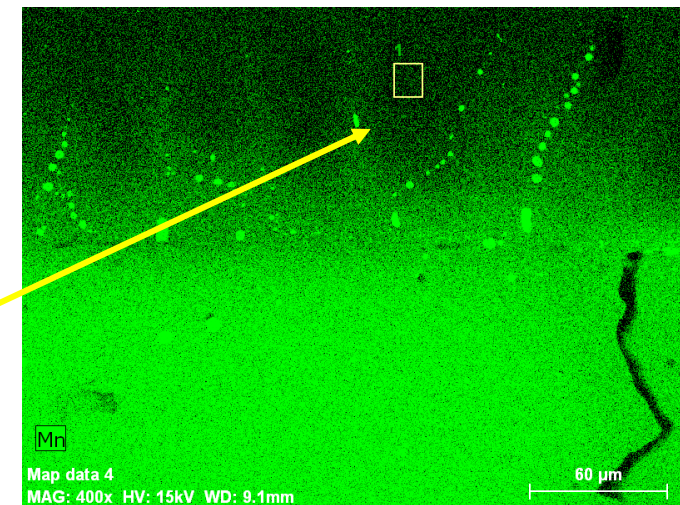
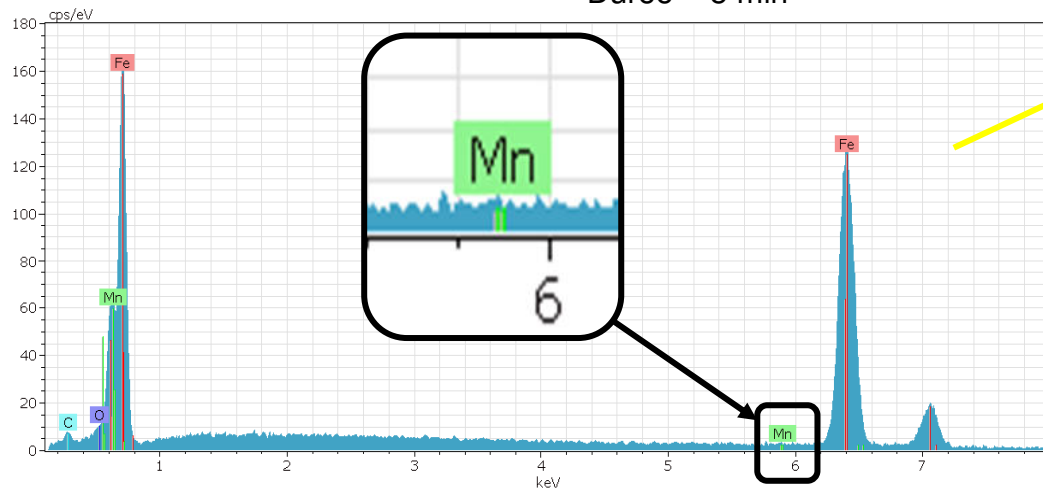
Exemple d'un acier contenant du Mn :

Cartographies X ROI



Paramètres d'acquisition :

Détecteur EDS SDD
15 kV, 100 kcps en entrée
800x600 pixels
0.6 ms/pixel,
Durée = 5 min



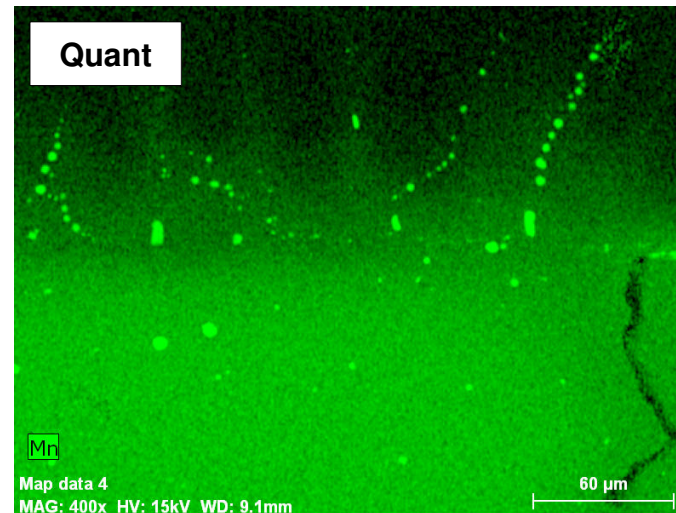
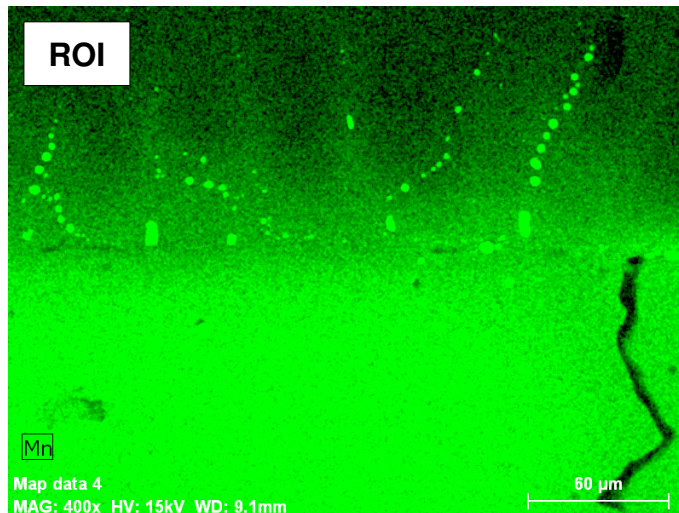
Pas de présence de Mn dans la zone → **on cartographie le fond continu.**

Cartographies X "quantitatives"

(1)

- **Principe des cartographies X "quantitatives"**

On effectue un traitement quantitatif (soustraction du fond continu, déconvolution et application d'une routine corrective ZAF ou PhiRhoZ) sur le spectre de chaque pixel pendant l'acquisition.



Avantages :

Semi-quantitative.

Inconvénients :

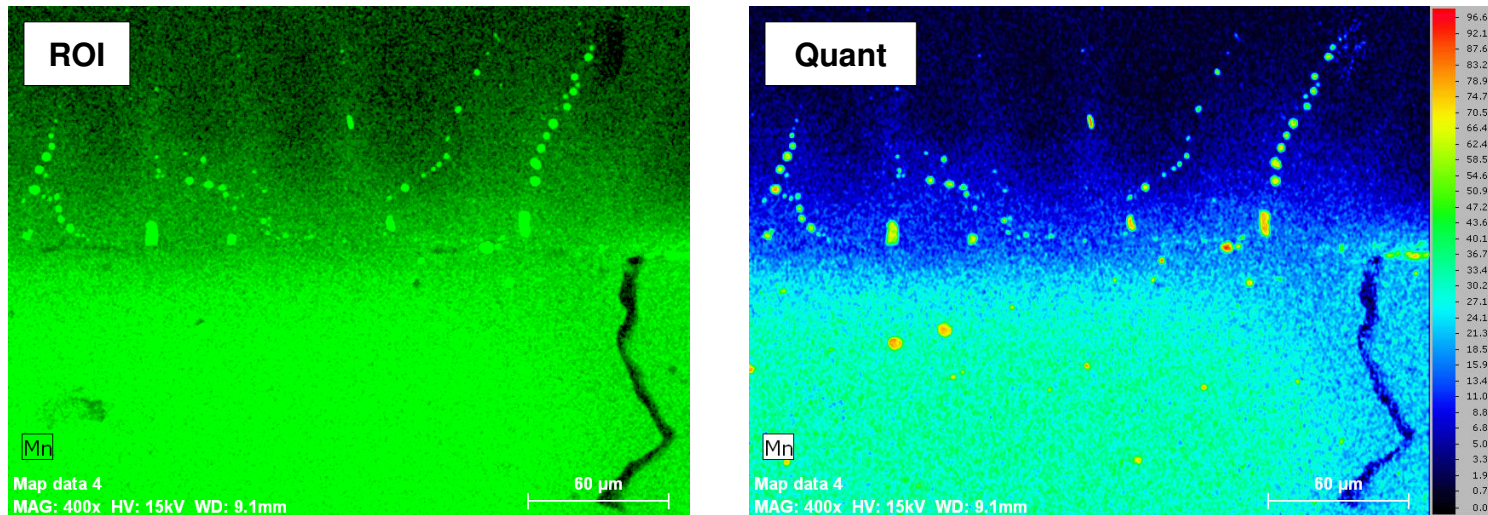
- **Impossible d'ajouter des éléments.**
- Les cartographies sont obtenues par **balayage simple** (très lent, pas de visualisation rapide, risque de contamination et de dérive).

Cartographies X "quantitatives"

(2)

- **Principe des cartographies X "quantitatives"**

On effectue un traitement quantitatif (soustraction du fond continu, déconvolution et application d'une routine correctrice ZAF ou PhiRhoZ) sur le spectre de chaque pixel pendant l'acquisition.



Avantages :

Semi-quantitative.

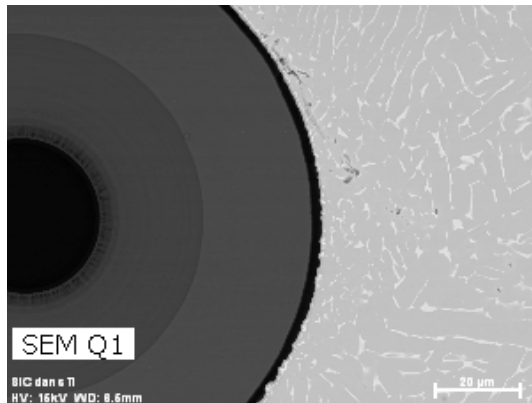
Inconvénients :

- **Impossible d'ajouter des éléments.**
- Les cartographies sont obtenues par **balayage simple** (très lent, pas de visualisation rapide, risque de contamination et de dérive).

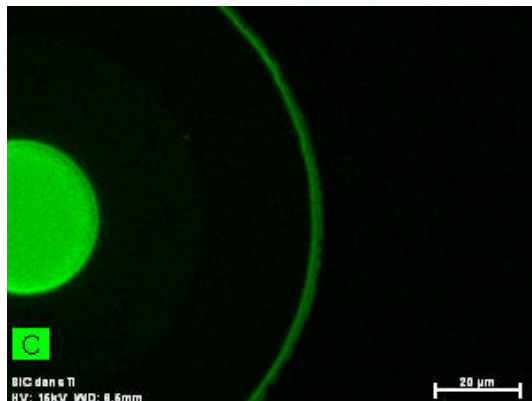
Cartographies X (ROI ou quantitatives)

Mise en évidence de la dérive du faisceau (1)

Exemple : Fibre C recouverte SiC dans matrice de Ti

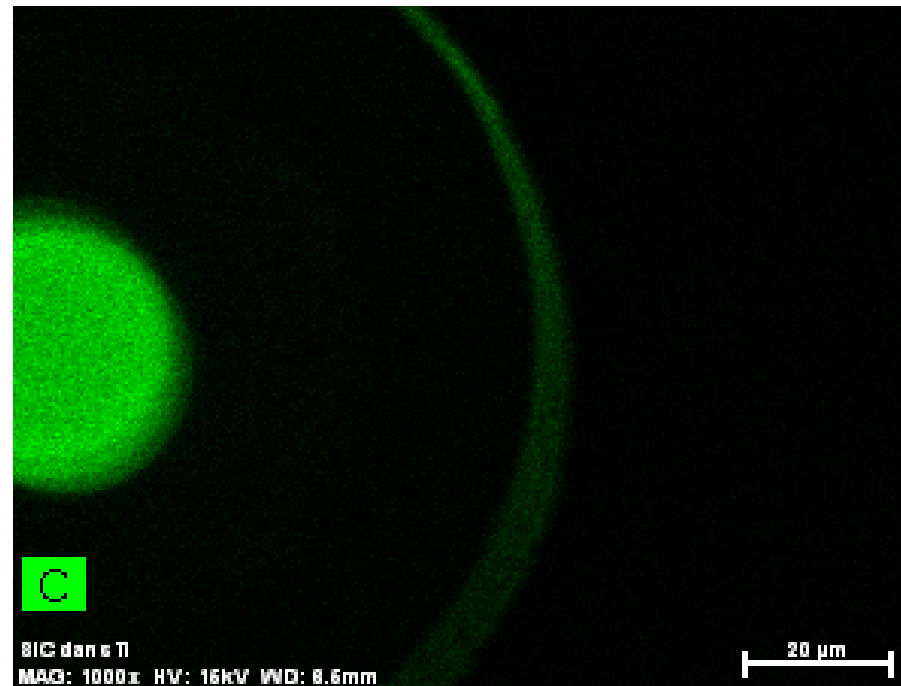


Résultat OK



Le phénomène de dérive apparaît souvent sur les échantillons moyennement conducteurs et il est exacerbé lorsque l'intensité du faisceau est forte (ce qui est maintenant souvent le cas pour exploiter toutes les capacités des détecteurs EDS SDD)

Cartographie X par accumulation de trames

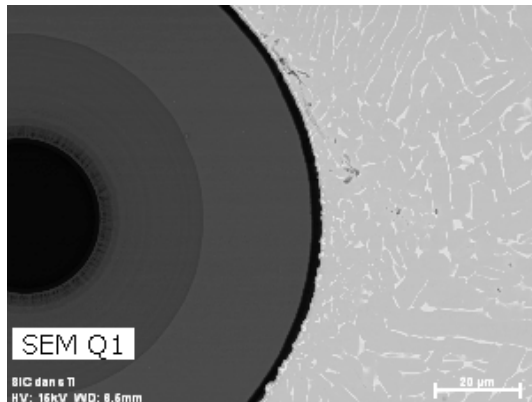


La cartographie X est floue

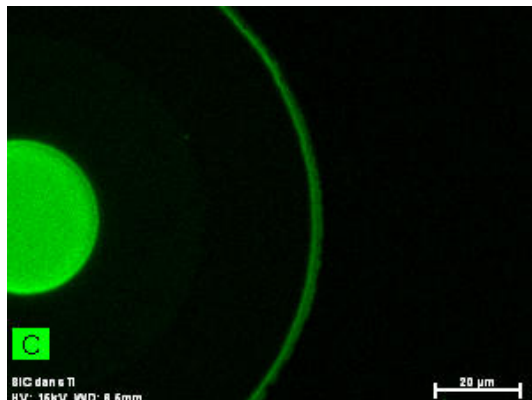
Cartographies X (ROI ou quantitatives)

Mise en évidence de la dérive du faisceau (2)

Exemple : Fibre C recouverte SiC dans matrice de Ti

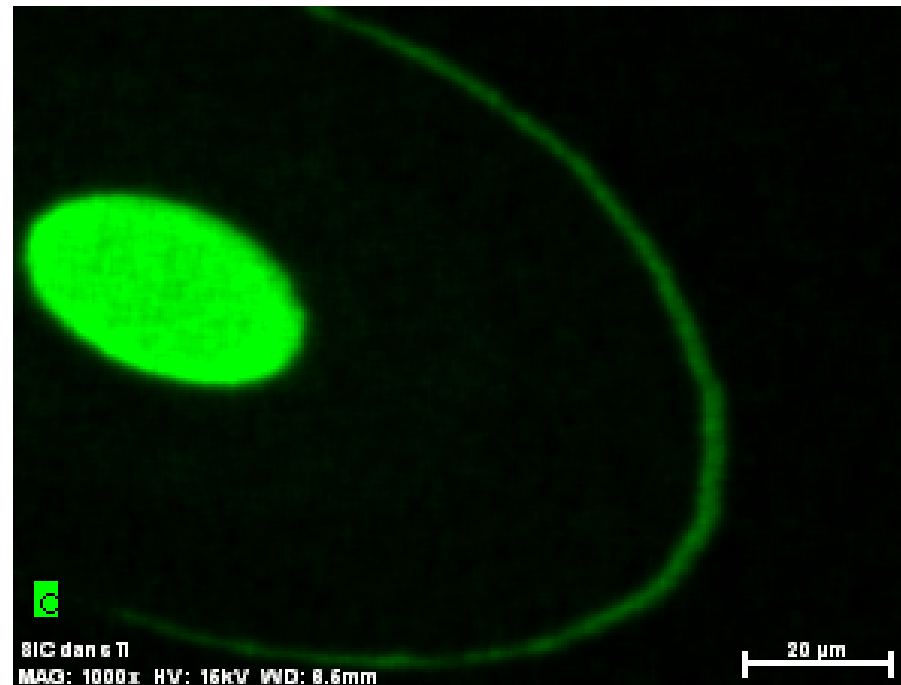


Résultat OK



Le phénomène de dérive apparaît souvent sur les échantillons moyennement conducteurs et il est exacerbé lorsque l'intensité du faisceau est forte (ce qui est maintenant souvent le cas pour exploiter toutes les capacités des détecteurs EDS SDD)

Cartographie X mono-trame

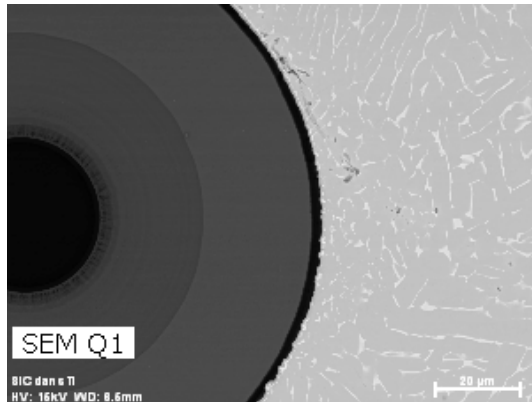


La cartographie X est distordue

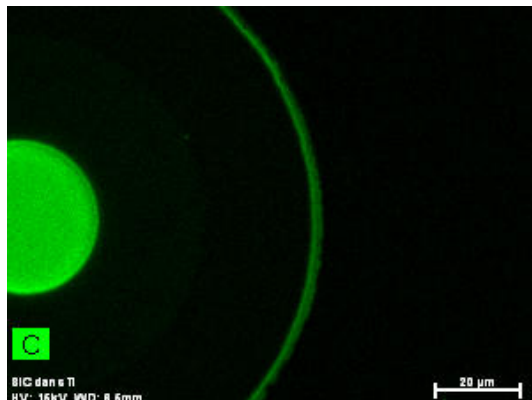
Cartographies X (ROI ou quantitatives)

Mise en évidence de la dérive du faisceau (3)

Exemple : Fibre C recouverte SiC dans matrice de Ti



Résultat OK



Le phénomène de dérive apparaît souvent sur les échantillons moyennement conducteurs et il est exacerbé lorsque l'intensité du faisceau est forte (ce qui est maintenant souvent le cas pour exploiter toutes les capacités des détecteurs EDS SDD)

Les systèmes d'acquisition EDS récents ont tous la possibilité d'effectuer une correction de la dérive (Drift Correction) en balayage multi-frames.

Elle est soit :

- **Fixe** – l'opérateur détermine le laps de temps entre chaque correction.
- **Dynamique** – le système adopte un modèle prédictif pour adapter le laps de temps entre chaque correction.

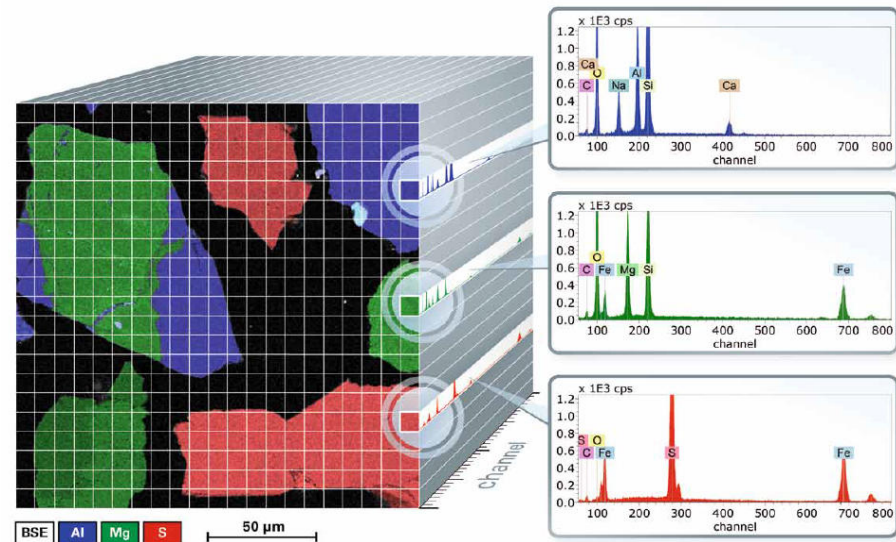
Dans tous les cas, et malgré cette aide, il ne faut jamais oublier les fondamentaux et mettre tout en œuvre pour éviter les phénomènes de dérive du faisceau.

Cartographies X spectrales

- **Principe des cartographies X spectrales**

Pour ce type de cartographie X, à chaque pixel est associé un spectre EDS complet. On obtient ainsi des cube de données 'x-y-spectre'.

Cette fonction nommée '**PTS**' pour **P**osition-**T**agged **S**pectrometry a été développée pour les systèmes PIXE en 1979. Elle permet d'associer un ou plusieurs signaux à un pixel d'une image balayée continuellement.



Source : Publicité Bruker AXS

Avantages :

- **Post-traitement possible des cartographies.**
- **Possibilité d'ajouter des éléments.**
- Ne nécessite pas de connaître au préalable la composition de l'échantillon.

Inconvénients :

- **Nécessite des ressources informatiques** (traitement et stockage ~ 100 Mo).

Cartographies X spectrales

Possibilités

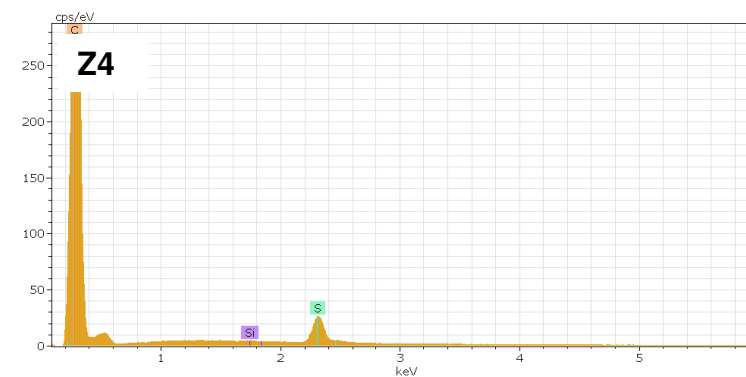
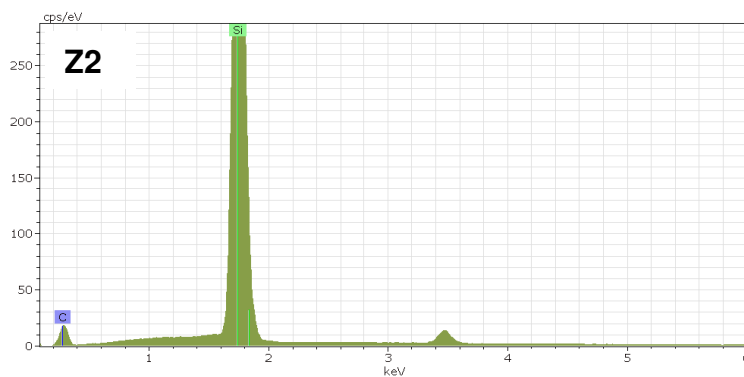
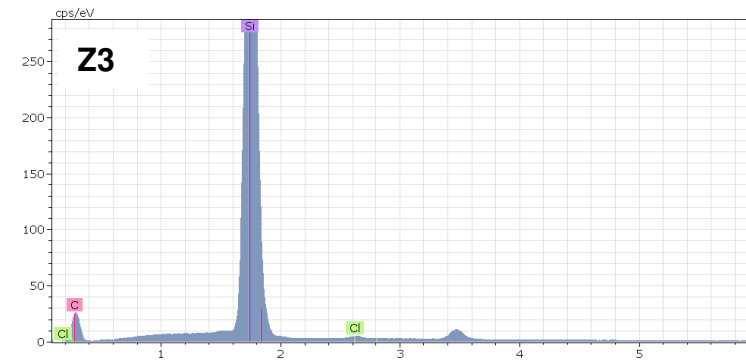
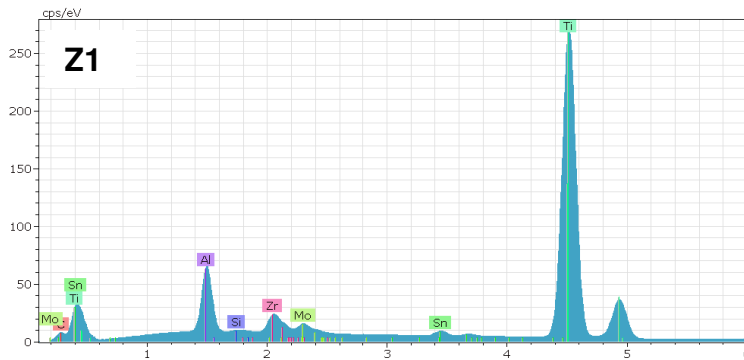
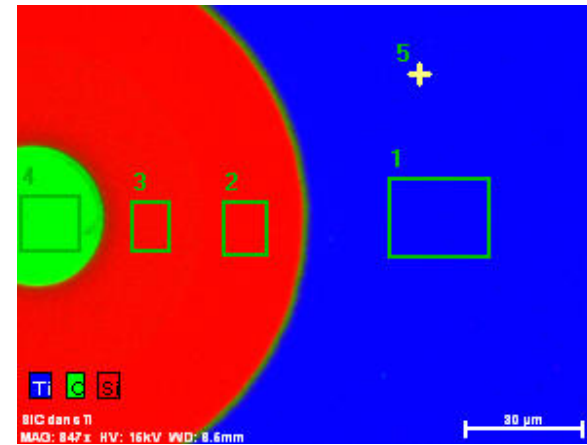
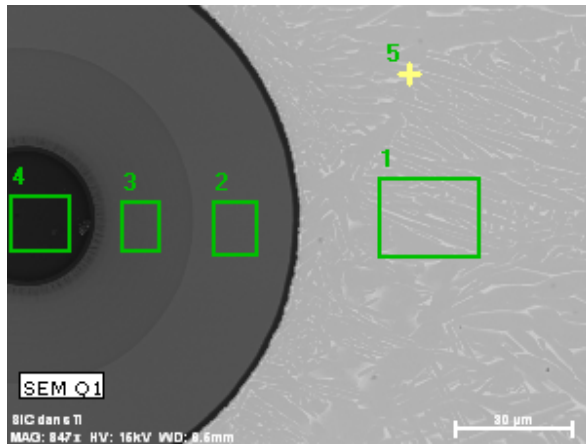
- **Apports des cartographies X spectrales**

L'acquisition s'effectue toujours par accumulation de balayages. On obtient alors des cartographies X ROI ayant les mêmes avantages et inconvénients que les cartographies X ROI standards avec en plus la possibilité de :

- Extraire des spectres de zones spécifiques sur la cartographie,
- Ajouter des éléments à cartographier,
- Extraire des profils de ligne (qualitatifs ou quantitatifs),
- Effectuer un post-traitement quantitatif (soustraction du fond continu, déconvolution et application d'une routine corrective ZAF ou PhiRoZ),
- Calculer un 'Maximum Pixel Spectrum' pour faciliter la recherche d'éléments "dilués" dans la cartographie,
- Faire de la recherche de phase.

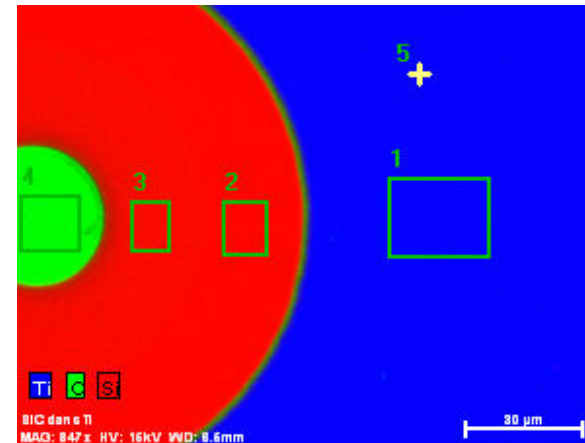
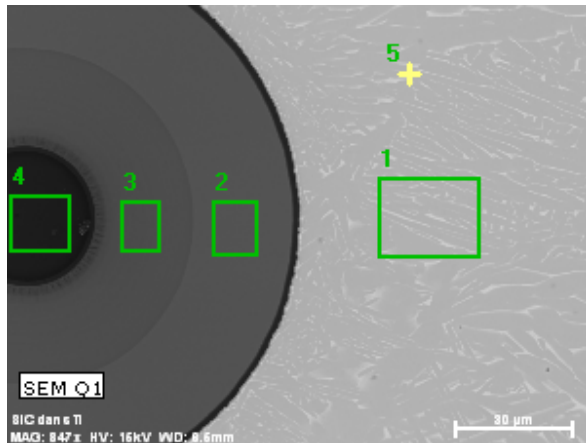
Cartographies X spectrales

Extraction de spectres X (1)



Cartographies X spectrales

Extraction de spectres X (2)



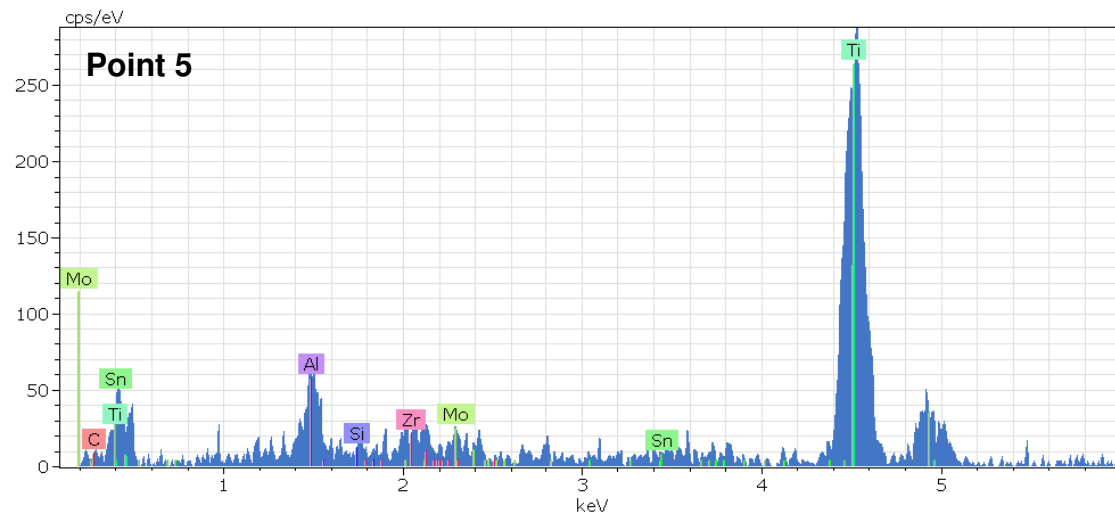
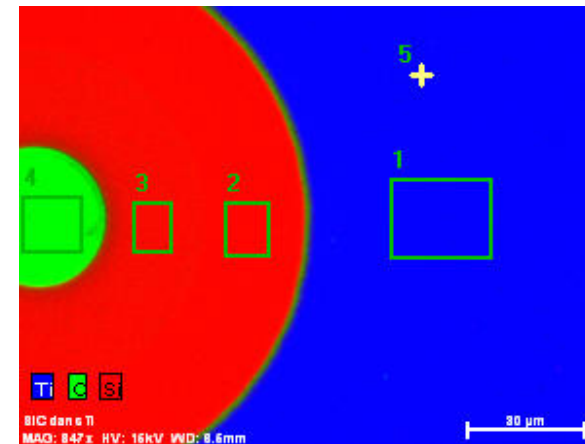
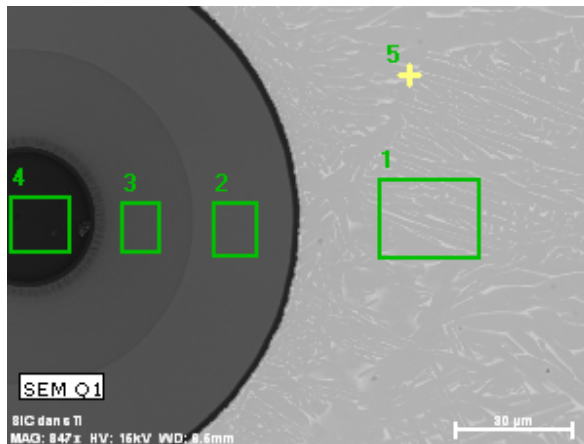
On peut ensuite faire une détermination quantitative sur chaque spectre :

Atomic percent (%)

Spectrum	C	Al	Si	S	Cl	Ti	Zr	Mo	Sn
1	5.66	11.30	0.17	-	-	78.53	2.95	0.98	0.39
2	43.70	-	56.30	-	-	-	-	-	-
3	52.15	-	47.64	-	0.20	-	-	-	-
4	98.83	-	0.02	1.15	-	-	-	-	-
Mean value:	50.09	11.30	26.03	1.15	0.20	78.53	2.95	0.98	0.39
Sigma:	38.27	0.00	30.16	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Sigma mean:	19.14	0.00	15.08	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

Cartographies X spectrales

Extraction de spectres X (3)

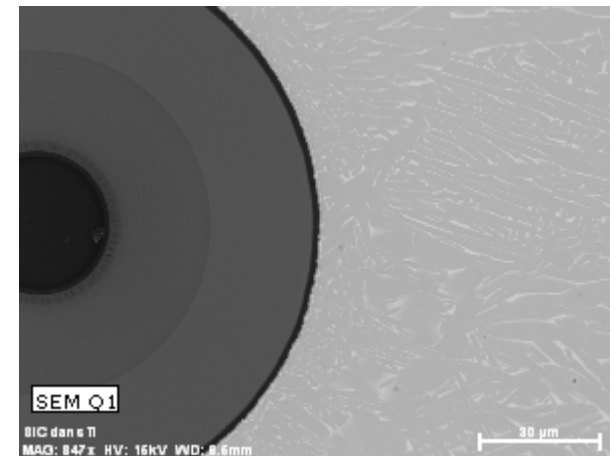
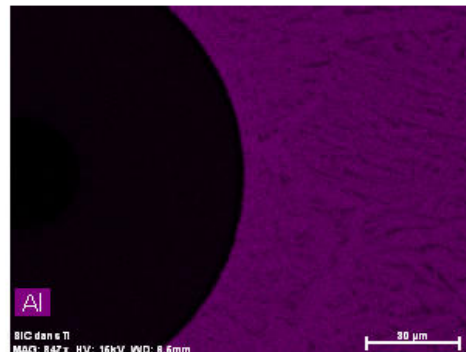
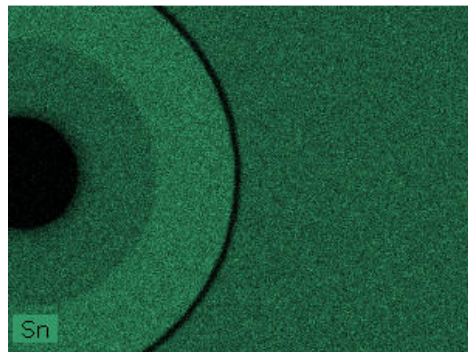
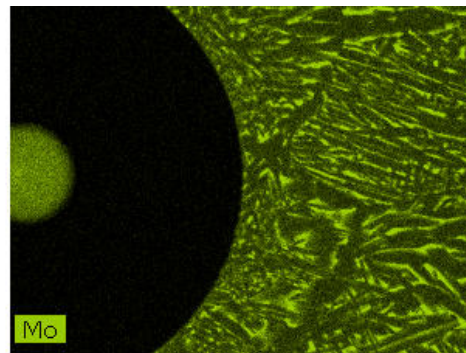
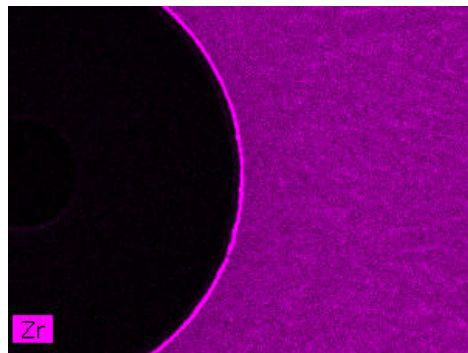
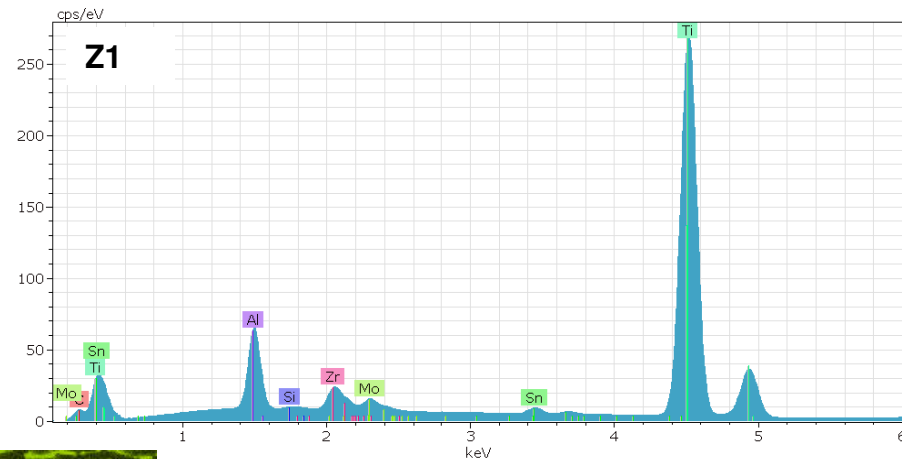


Attention à sélectionner suffisamment de pixels pour avoir une statistique raisonnable et donc un traitement quantitatif pertinent !

Cartographies X spectrales

Ajouts d'éléments

En extrayant les spectres on a pu se rendre compte que d'autres éléments sont présents. La cartographie X spectrale permet d'ajouter Al, Zr, Mo et Sn à la liste des éléments à cartographier.



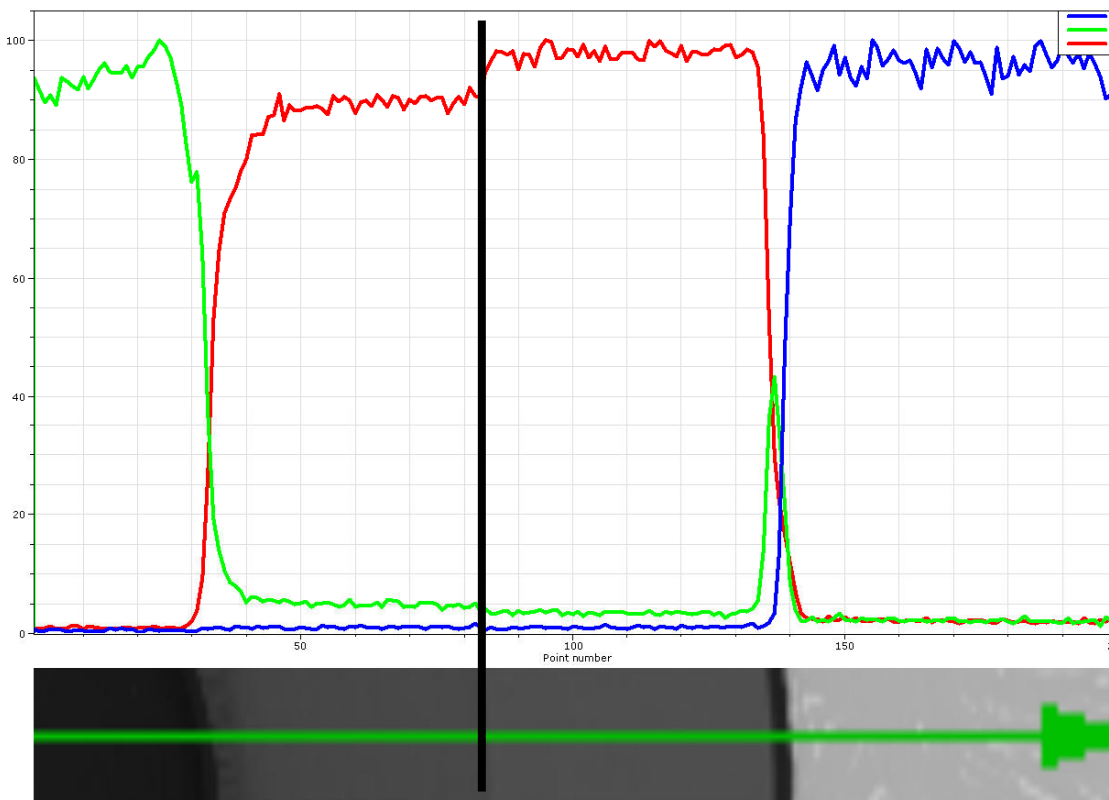
Le contraste BSE dans la matrice Ti s'explique par une variation de composition en Mo, Al et Zr principalement.

Cartographies X spectrales

Extraction de profils de ligne

La cartographie X spectrale donne la possibilité d'extraire très facilement des profils de ligne.

Bien que cette fonction puisse sembler très pratique, elle ne remplace pas totalement un véritable profil de ligne (statistique moins bonne, plus chronovore).

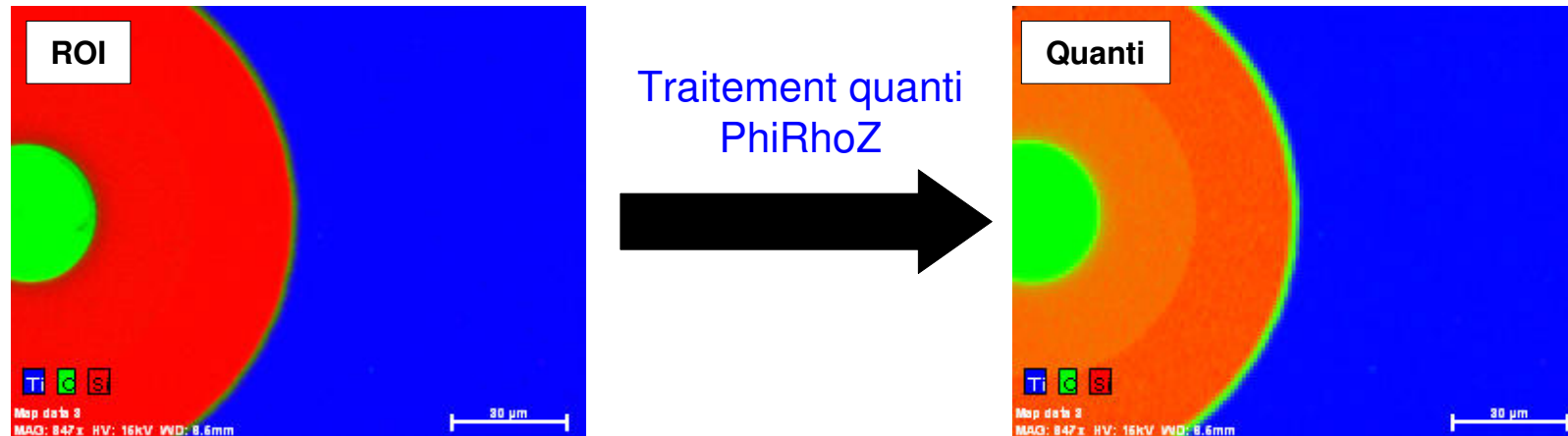


Profil de ligne quantitatif (% Wt):
Correction PhiRhoZ
Binning 2x2

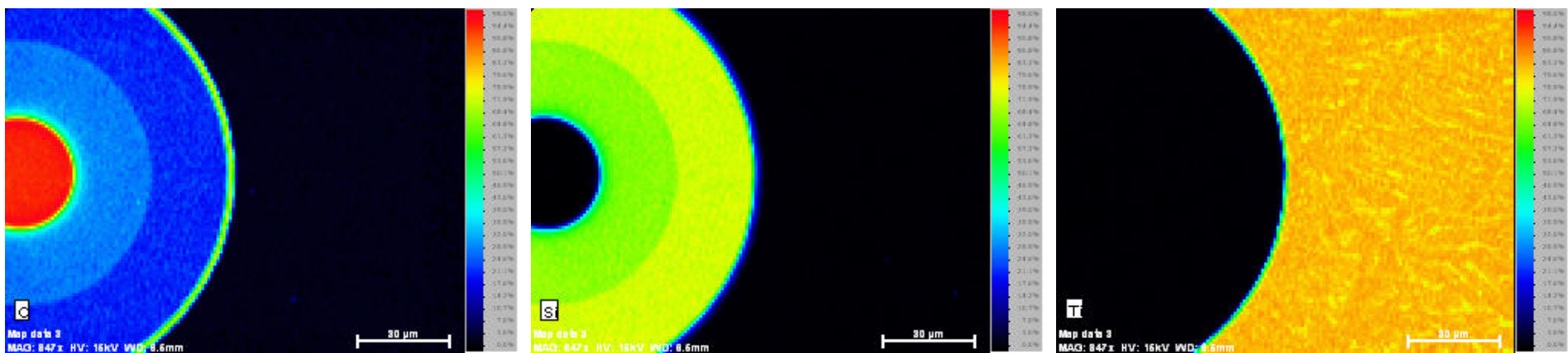
Cartographies X spectrales

Traitement quantitatif des cartographies

Les cartographies précédentes peuvent être traitées quantitativement pour palier aux limitations des cartographies X ROI.



Cartographies élémentaires quantitatives de chaque élément principal



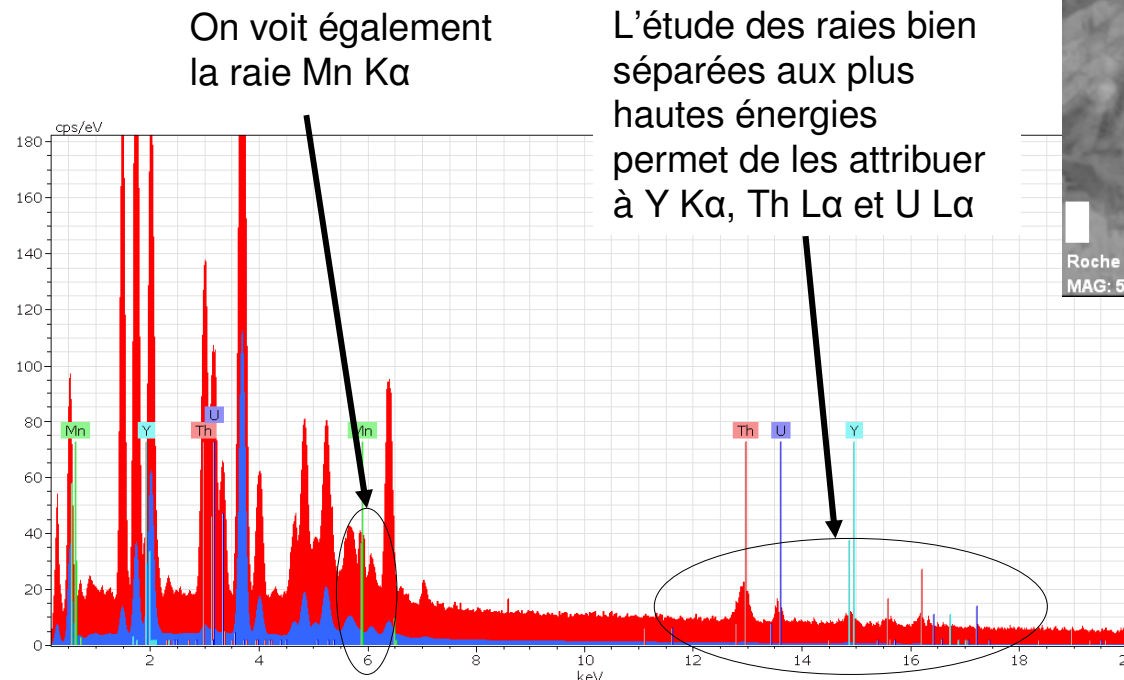
Cartographies X spectrales

Maximum Pixel Spectrum

Les éléments concentrés dans des phases mineures, occupant un espace restreint ne sont pas facilement détectables. La fonction 'Maximum Pixel Spectrum' permet de calculer un spectre synthétique utilisant le maximum de nombre de coups par canal de l'ensemble des spectres de la cartographie spectrale.

Exemple d'une roche uranifère :

La fonction 'Maximum Pixel Spectrum' permet de bien révéler la présence de Mn, Y, Th et U.



Paramètres d'acquisition :

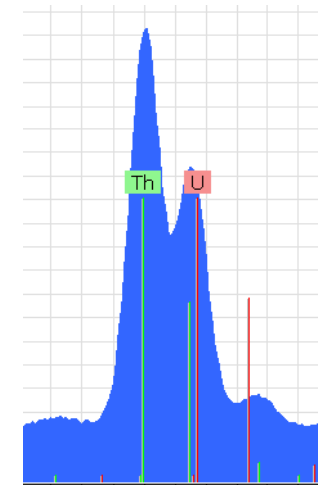
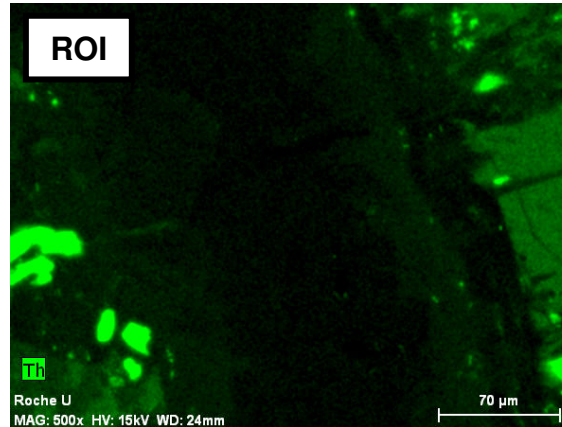
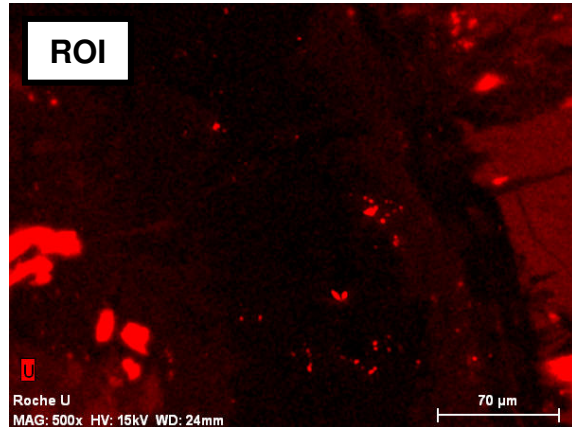
Détecteur EDS SDD
30 kV, 130 kcps en entrée
600x450 pixels, 163 trames
Durée = ~ 45 min

■ spectre de la fenêtre
■ Maximum Pixel Spectrum

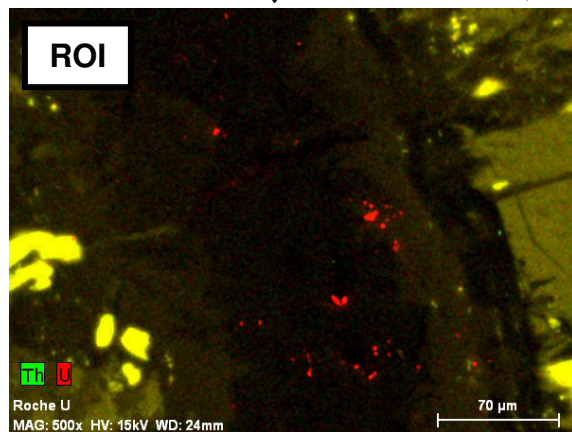
Cartographies X spectrales

Application du 'Maximum Pixel Spectrum' (1)

Cartographie X de la roche uranifère :



MAIS artéfact de chevauchement de pics.

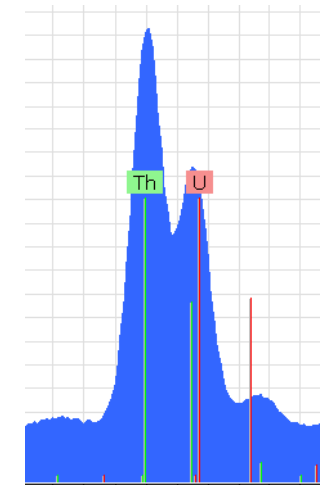
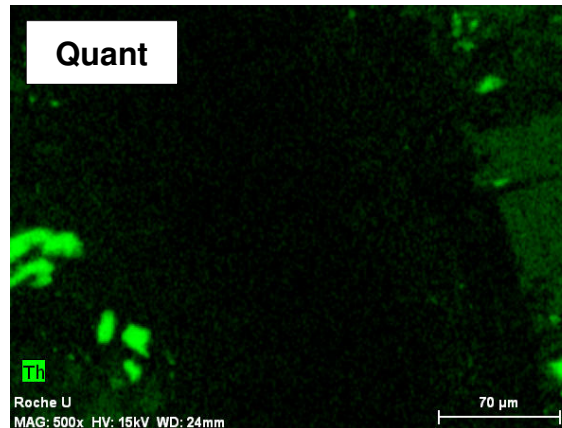
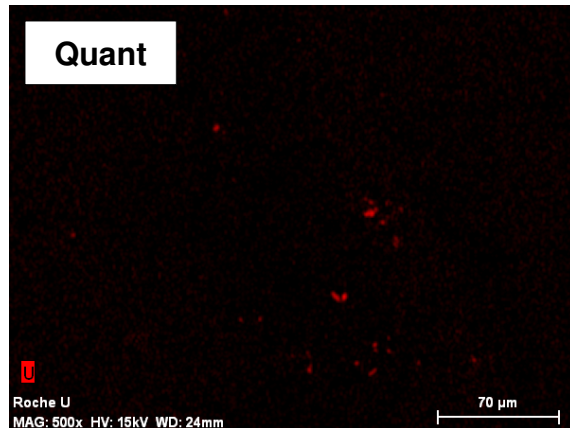


La cartographie X ROI composée montre que Th et U sont liés (jaune).

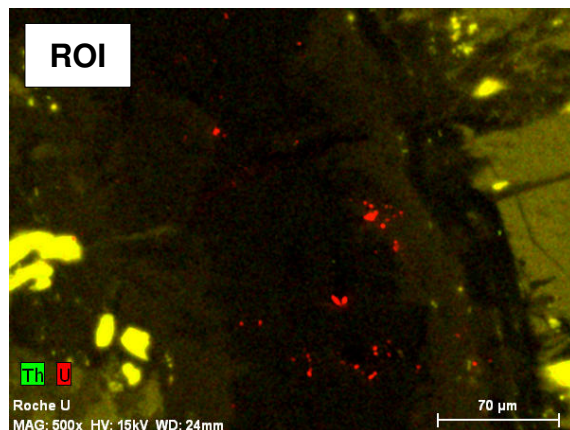
Cartographies X spectrales

Application du 'Maximum Pixel Spectrum' (2)

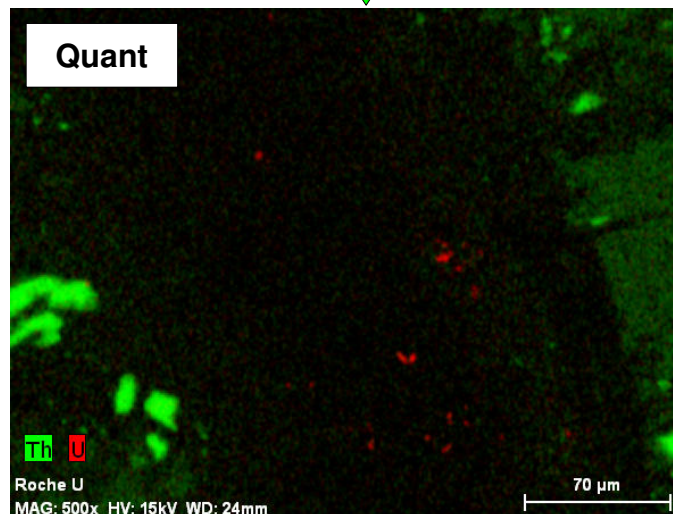
Cartographie X de la roche uranifère :



MAIS artéfact de chevauchement de pics.



La cartographie X ROI composée montre que Th et U sont liés (jaune).



La cartographie X quantitative composée n'a plus du tout la même allure !

Th et U sont en fait présents dans des inclusions bien différentes.

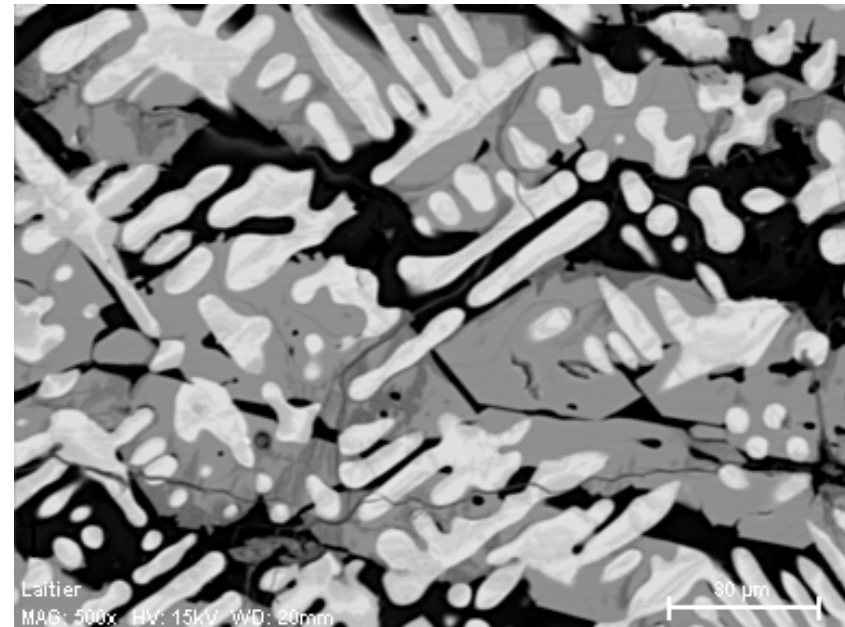
Cartographies X spectrales

Cartographies X de phases (1)

Exemple d'un laitier :

Analyse automatique de phases

1 - Extraction de 3 phases



Paramètres d'acquisition :

Détecteur EDS SDD
10 kV, 130 kcps en entrée
384x288 pixels
0.064 ms/pixel, 60 trames
Durée = ~ 7 min

Cartographies X spectrales

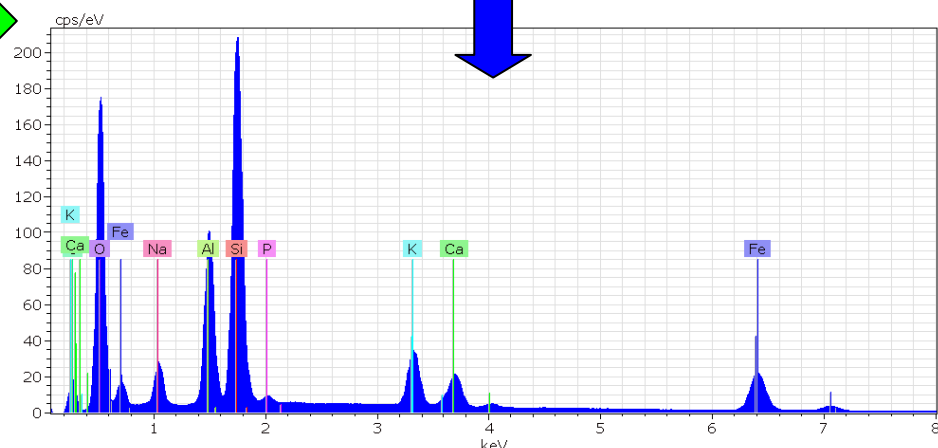
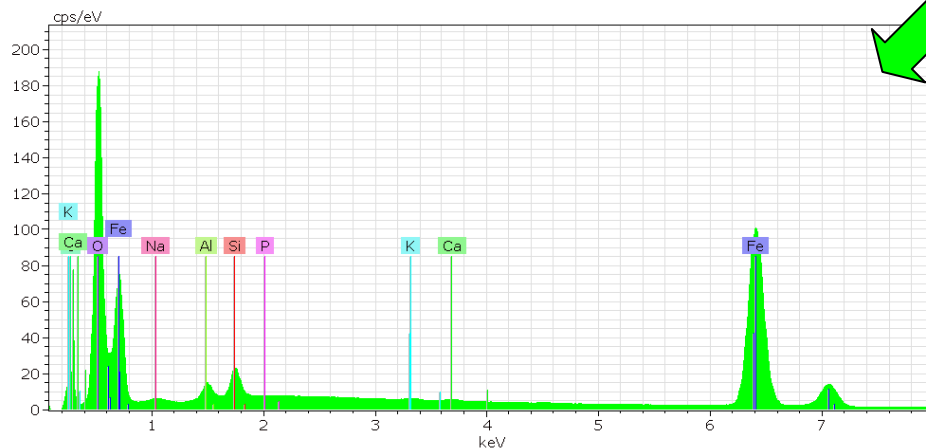
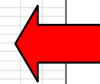
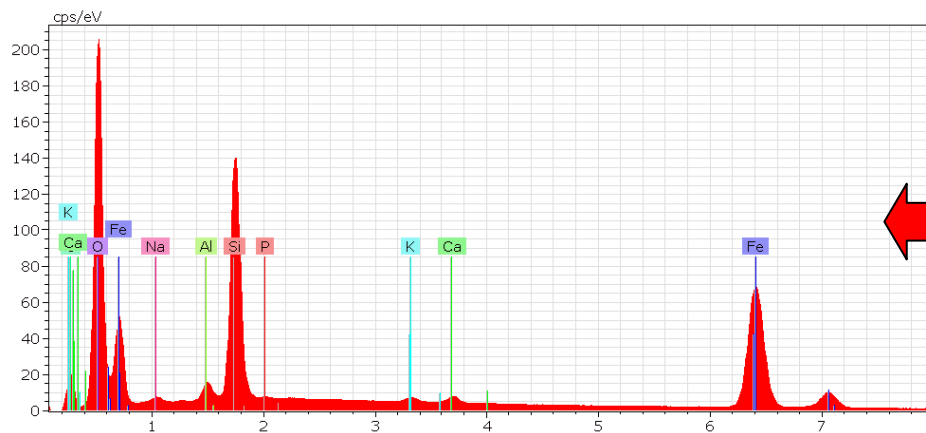
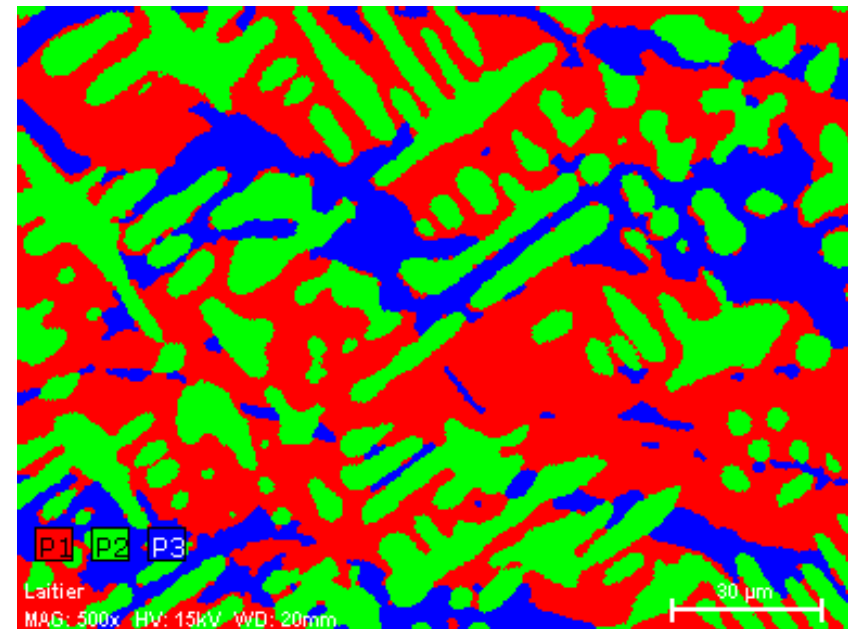
Cartographies X de phases (2)

Exemple d'un laitier :

Analyse automatique de phases

1 - Extraction de 3 phases

2 - Extraction du spectre de chaque phase



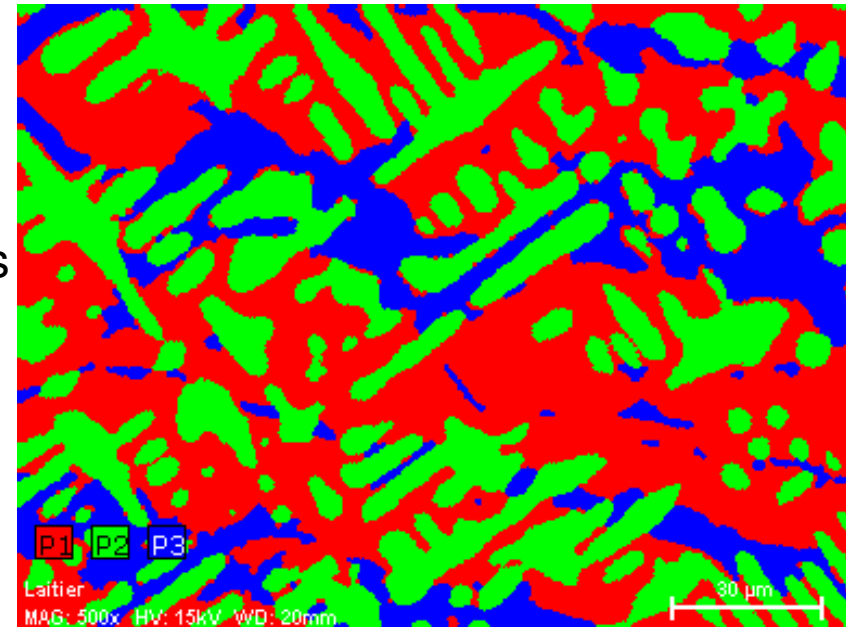
Cartographies X spectrales

Cartographies X de phases (3)

Exemple d'un laitier :

Analyse automatique de phases

- 1 - Extraction de 3 phases
- 2 - Extraction du spectre de chaque phase
- 3 - Détermination quantitative des éléments



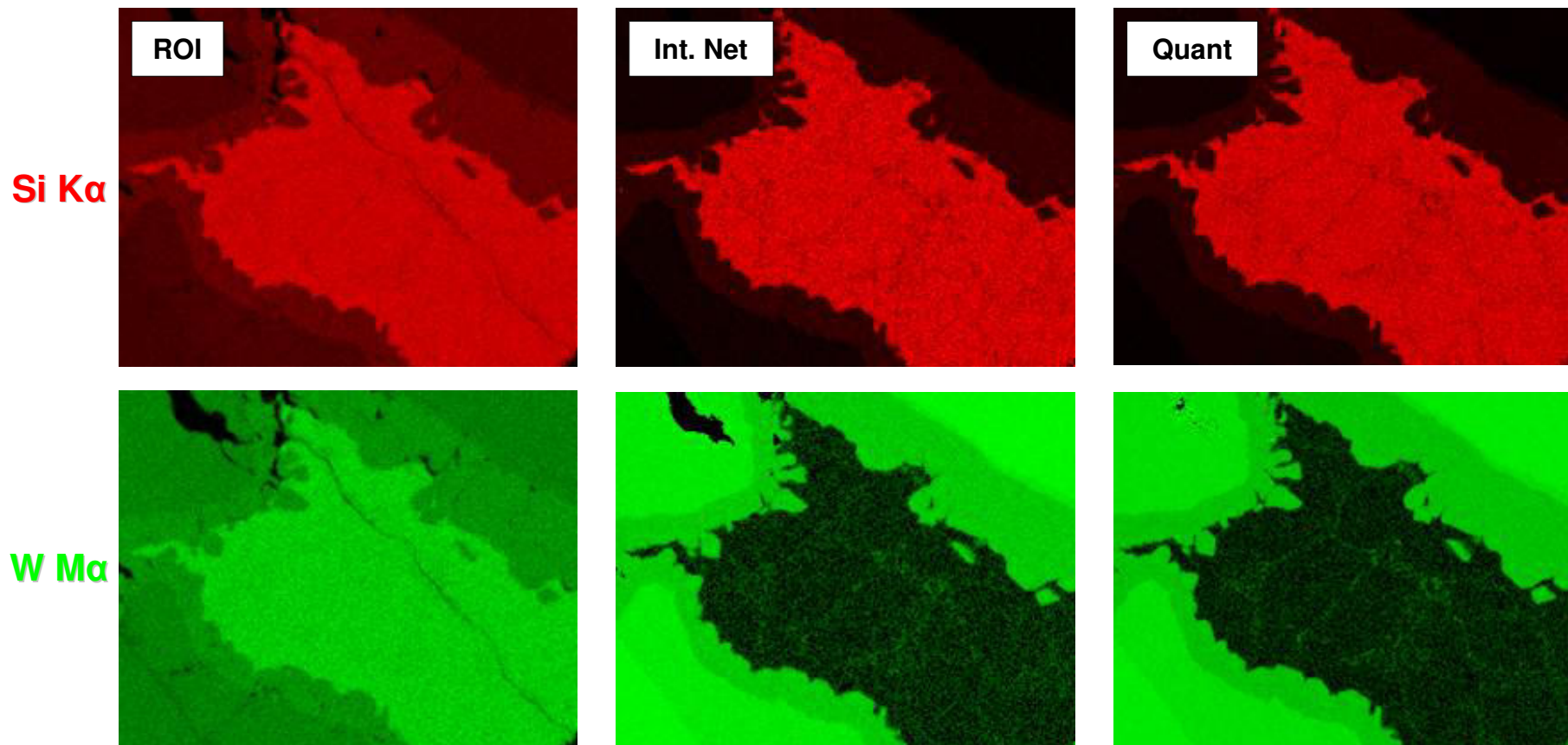
Mass percent (%)									
Spectrum	C	O	Na	Al	Si	P	K	Ca	Fe
P1	0.00	32.70	0.46	1.13	14.39	0.26	0.43	0.70	49.93
P2	0.00	25.82	0.36	1.17	1.93	0.09	0.14	0.17	70.32
P3	0.00	40.23	3.11	9.15	21.15	0.64	5.45	3.94	16.31
Mean value:	0.00	32.92	1.31	3.82	12.49	0.33	2.01	1.60	45.52
Sigma:	0.00	7.21	1.56	4.62	9.75	0.28	2.99	2.04	27.27
Sigma mean:	0.00	4.16	0.90	2.67	5.63	0.16	1.73	1.18	15.75

Cartographies X spectrales

Nouveautés - Cartographies X déconvoluées « live »

Avec la montée en puissance de l'informatique, l'ensemble des systèmes d'acquisition récents sont capables d'effectuer en direct des cartographies X déconvoluées permettant ainsi d'éviter une grande partie des problèmes d'interprétation des cartographies X ROI.

Exemple d'un échantillon contenant du Si et du W :

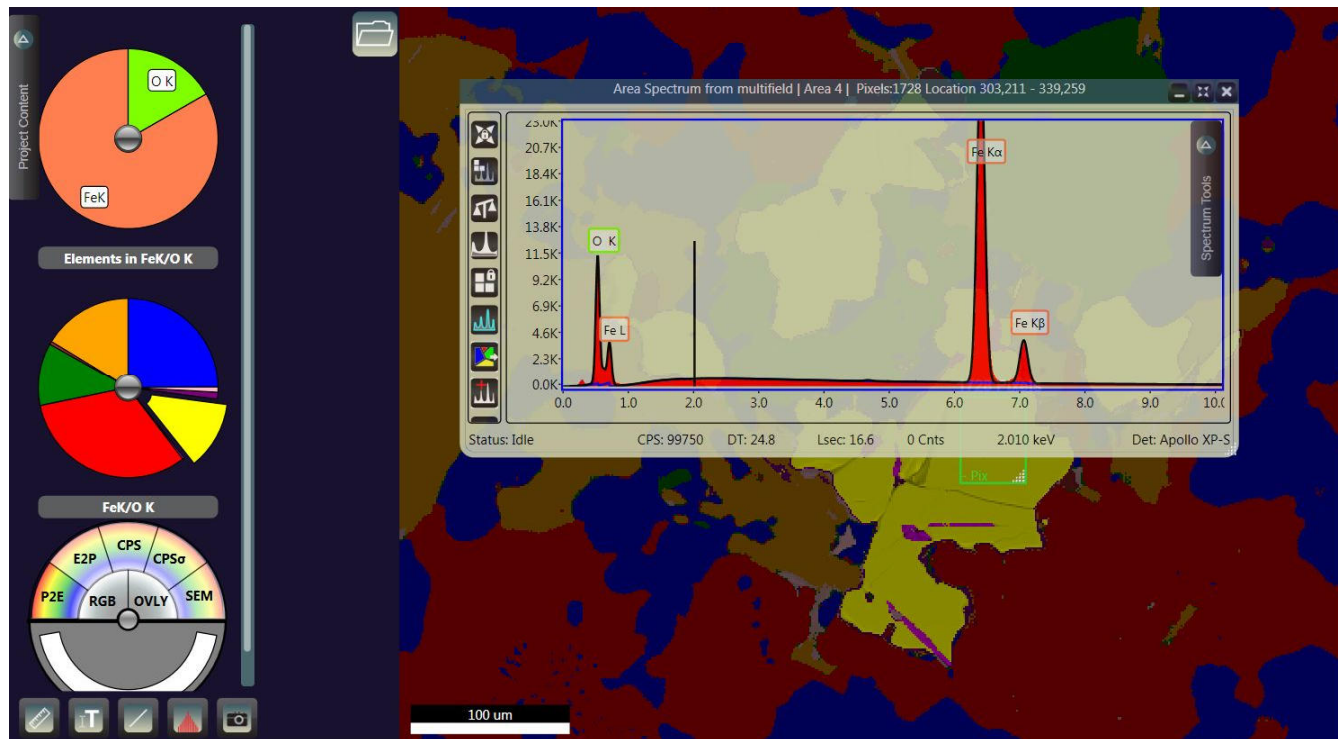


Cartographies X spectrales

Nouveautés - Cartographies X de phases « live »

Plus qu'une nouveauté, c'est **une approche différente**.

Par défaut, le système effectue une recherche automatique de phases en direct (ce qui implique une recherche des éléments et une étude semi-quantitative) et affiche à l'écran les différentes phases qu'il a trouvé.



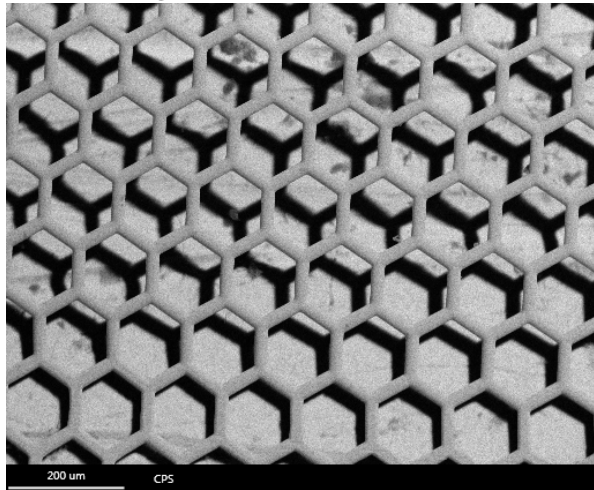
Paramètres d'acquisition :
Détecteur EDS SDD
25 kV, 100 kcps en entrée
512x400 pixels, 48 trames
Durée = ~ 33 min

Cartographies X spectrales

Nouveautés - Cartographie cps

Cartographie X CPS d'une grille de Cu sur un stub Al :

Cette cartographie cps permet de voir clairement les effets d'ombrages.

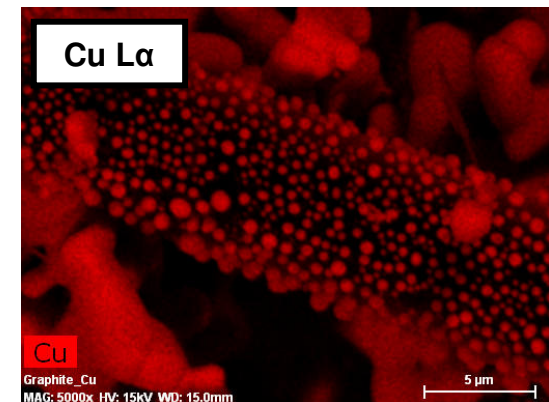
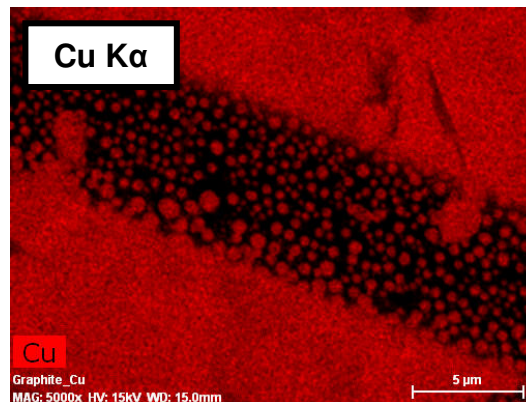
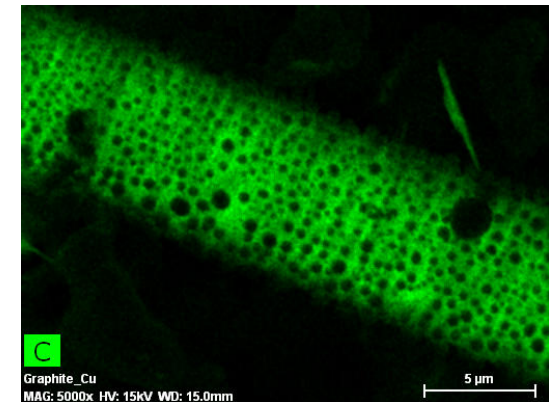
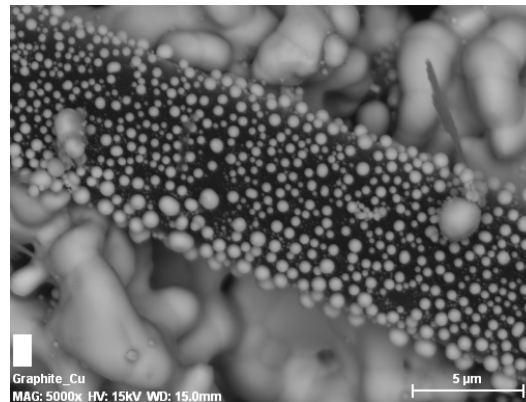


Paramètres d'acquisition :

- 1 - Carto CPS
Décteur EDS SDD
25 kV, 100 kcps en entrée
512x400 pixels
- 2 - Carto X ROI
Décteur EDS SDD
15 kV, 100 kcps en entrée
512x384 pixels, 12 trames
Durée = 4 min 40 s

Cartographie X ROI d'une fibre de C recouverte de gouttelettes de Cu :

Le choix de la raie énergétique est primordial pour faire apparaitre la topographie.



Les raies faiblement énergétiques laissent apparaitre la topographie → **absorption des RX**

Bibliographie

- John J. Friel and Charles E. Lyman. **Tutorial Review: X-ray Mapping in Electron-Beam Instruments.** *Microsc. Microanal.*, **2006**, 12, 2-25.
- Annie Malchère et Christine Clément-Gendarme. **Chapitre IXb – Les cartographies X en EDS.** *Microscopie électronique à balayage et Microanalyses, GN-MEBA*, Ed. François BRISSET, ISBN : 978-2-7598-0082-7. EDP Sciences, **2008**, 357-368.
- Documents constructeurs : EDAX / Bruker AXS / Oxford Instruments

Remerciements

- GN-MEBA
- Harry Verhulst – EDAX NL Tilburg
- Philippe Lasson – Synergie4
- Mes collègues du Centre des Matériaux

Vous tous pour votre attention