



**Ecole d'été de microscopie électronique à balayage et de microanalyses
Cité scientifique de Lille, du 2 au 6 juillet 2012**

TD au choix – Cartographie spectrale EDS (durée 1^h30)

Coordinatrice : Christine Gendarme

christine.gendarme@ijl.nancy-universite.fr, Université de Lorraine, Institut Jean Lamour, Ecole des
Mines de Nancy, Parc de Saurupt, 54042 Nancy Cedex

Résumé : les cartographies EDS sont des images en couleur, ou éventuellement en niveaux de gris, permettant de mettre en évidence la répartition en surface des éléments composant un échantillon.

Après un rapide descriptif des paramètres d'acquisition mis en jeu, des exemples d'application mettront en évidence les différents types de cartographies qu'il est possible de réaliser.

Ce TD mettra un accent particulier sur l'acquisition des images spectrales et surtout sur leur traitement ultérieur. Quelles sont les données qui peuvent être extraites d'une cartographie spectrale? Quelles sont les limitations de cette technique? Des réponses seront apportées au travers d'exemples pratiques.

1. Introduction (temps estimé : 15 minutes).

1.1. Caractéristiques des cartographies.

Une cartographie donne la répartition d'un élément à la surface d'un échantillon. Pour avoir une idée globale de l'échantillon, il convient donc d'afficher les cartographies de chaque élément présent sur sa surface.

Suivant les types d'acquisition (cartographies classiques en régions d'intérêt, cartographies semi-quantitatives, imagerie spectrale), les résultats à exploiter seront différents. Ce sera à l'utilisateur de choisir le bon mode d'acquisition, lui permettant d'obtenir les informations souhaitées dans un minimum de temps.

Depuis les années 1980 et l'informatisation des spectromètres X, les cartographies sont devenues numériques. Elles sont définies par le nombre de pixels qui les constituent et les niveaux de gris ou de couleurs représentatifs de la présence en un élément. Elles sont facilement imprimables et réutilisables. On peut les sauvegarder sur des ordinateurs ayant des capacités de stockage de plus en plus importantes. Les cartographies sont donc particulièrement attrayantes à condition que l'utilisateur choisisse au mieux les paramètres d'acquisition.

La généralisation actuelle des détecteurs SDD a permis de franchir une nouvelle étape en diminuant considérablement le temps d'acquisition de ces cartographies. On est passé d'un temps d'acquisition « classique » de plusieurs heures à un temps d'acquisition de l'ordre de la dizaine ou de quelques dizaines de minutes (cartographies ROI).

1.2. Objectif du TD.

Le stagiaire ayant suivi les différents cours et TD sur le MEB et l'EDS, nous ne reviendrons pas sur les notions déjà abordées telles que l'acquisition des images (SE et BSE), l'acquisition des spectres, l'identification des pics, la déconvolution, les différents types de quantification...

A la fin de ce TD, le stagiaire sera conscient de l'importance des paramètres d'acquisition (haute tension, courant, géométrie de détection, constante de temps, temps mort, résolution des cartographies) sur la qualité et la rapidité d'obtention des résultats.

Il aura eu une description des différents types de cartographies et aura acquis des notions sur :

- leur principe d'acquisition ;
- les résultats pouvant en être tirés et les traitements ultérieurs ;
- leurs limitations.

Attention car tous les temps donnés ont été estimés à partir d'un système EDS de type SDD. Ils seraient considérablement augmentés avec un système de type Si(Li).

1.3. Echantillon utilisé.

L'échantillon utilisé pour ce TD est une stellite c'est-à-dire un alliage base Cobalt. Les autres éléments et leur quantité respective sont précisés dans le tableau ci-dessous. L'échantillon a été poli puis attaqué avec le réactif de Broesbeck (20g de KMnO_4 + 20g de NaOH + 500ml de H_2O).

Eléments	Co	Cr	W	C	Fe
% massique	52,5	32	13	2,5	traces
raies K_α en keV	6,931	5,415	8,398 (L_α)	0,277	6,405

Tableau n°1 : composition chimique de l'alliage utilisé et raies correspondantes.

Cet alliage est utilisé pour la fabrication de pièces mécaniques exigeant une excellente tenue mécanique à chaud et une exceptionnelle résistance à la corrosion.

1.4. Principe général d'acquisition d'une cartographie.

Lors de l'acquisition d'une cartographie, le faisceau électronique balaie une zone définie par l'utilisateur. Le balayage, contrôlé par le spectromètre EDS pour construire la cartographie, se fait pas à pas, ligne par ligne, sur une ou plusieurs trames.

En chaque position du faisceau électronique sur l'échantillon, le spectromètre va mesurer la présence en chacun des éléments préalablement définis (ou éventuellement de toute la classification périodique). Il va afficher en cette position, pour chacune des cartographies élémentaires, un pixel dont l'intensité de couleur ou de gris sera fonction de la présence en l'élément.

Application n°1 : faire une image de l'échantillon à 25 kV, en mode BSE, sur une zone d'environ 100 μm présentant des phases blanches de grande taille (cf. image n°1), avec un diaphragme objectif de 50 μm . Acquérir ensuite un spectre EDS puis une cartographie en ROI dans les conditions suivantes :

- distance de travail optimale pour l'EDS ;
- résolution de 300 x 250 pixels ;
- 50 000 coups/s (taille de spot à adapter), courant supérieur à 3 nA ;
- choisir la constante de temps adaptée à ce taux de comptage ;
- temps d'acquisition par pixel : 64 μs ;
- temps d'acquisition total : 5 minutes.

Montrer l'acquisition point par point, puis ligne par ligne. Interpréter l'intensité des pixels en fonction de l'image BSE. Expliquer l'intérêt de l'accumulation des balayages.

2. Choix des paramètres d'acquisition (temps estimé : 20 minutes).

Les paramètres d'acquisition des cartographies doivent être optimisés, quel que soit le type de cartographie choisie. Toutefois certains paramètres (constante de temps, temps mort) auront plus ou moins d'importance selon le type de système EDS utilisé (Si(Li) ou SDD).

2.1. Géométrie de détection.

Faire rapidement quelques rappels sur la géométrie nécessaire pour une détection optimale :

- approche du détecteur ;
- angle d'émergence ;
- distance de travail (cf. figure n°1).

2.2. Tension d'accélération.

La tension d'accélération doit être suffisante pour exciter tous les éléments mais, contrairement à la quantification, il est possible de travailler sur les raies L ou M. En revanche, elle ne doit pas être trop élevée de manière à avoir un volume de génération des photons aussi faible que possible et ainsi préserver une bonne résolution spatiale sur la cartographie.

Il faut donc adapter cette valeur en fonction de la taille des objets à visualiser sur les cartographies. Pour la mise en évidence d'objets de taille de l'ordre du micromètre, il peut s'avérer nécessaire de faire des cartographies à faible tension, en utilisant les raies L ou M des éléments.

Le choix de la tension résulte donc d'un compromis entre l'excitation des éléments et la résolution spatiale désirée.

Application n°2 : rester sur la même zone que précédemment mais utiliser une tension de 15kV, tous les autres paramètres restant identiques. S'il n'est pas possible de garder le même nombre de coups, adapter la constante de temps à ce nouveau taux de comptage. Temps d'acquisition : 5 à 10 minutes.

Montrer qu'il est possible de visualiser des détails plus fins à 15 kV qu'à 25 kV (cf. image n°2).

Dans la suite du TD, les paramètres d'acquisition du MEB ne devront plus être modifiés.

2.3. La constante de temps ou constante de mise en forme.

Le contexte sera différent si le système EDS utilisé est de type Si(Li) ou SDD.

Rappeler l'incidence de ce choix sur le nombre de photons traités et sur la résolution des pics. Il faut adapter cette constante en fonction de la rapidité souhaitée, mais aussi des éléments présents (cartographies sur éléments légers ; superposition de pics).

Le choix de la constante de temps relève donc d'un compromis entre vitesse d'acquisition (liée au nombre de coups traités) et résolution des pics sur le spectre :

- à temps mort constant : plus le nombre de coups à traiter est grand, plus la constante de temps doit être petite ;

- à constante de temps égale : plus le nombre de coups est grand, moins bonne est la résolution.

2.4. Temps mort (DT%).

Le contexte sera différent si le système EDS utilisé est de type Si(Li) ou SDD :

- pour un Si(Li) : adapter la sonde électronique pour avoir un temps mort inférieur à 50% (nombre de coups traités important mais sans saturation de la chaîne de comptage).
- pour un SDD : à adapter au taux de comptage (pas la même importance que pour un Si(Li)).

2.5. Résolution des cartographies (nombre de pixels).

Le nombre de pixels qui sera choisi agit sur la distance séparant deux positions du faisceau électronique lors d'un balayage ligne. Pour une optimisation des cartographies, il convient de définir un nombre de pixels, sur le champ que l'on souhaite cartographier, tel que la taille du pixel P soit comparable au volume L générant les photons (cf. figure n°2).

A chaque grandissement du microscope correspond donc une résolution optimale pour les cartographies (voir tableau ci-dessous) en évitant toutefois le phénomène de pixellisation.

largeur du champ (en μm)	résolution optimale si $L = 0,5 \mu\text{m}$	résolution optimale si $L \approx 1 \mu\text{m}$	résolution optimale si $L \approx 4 \mu\text{m}$
1000	2048	1024	256
500	1024	512	128
200	512	256	128
100	256	128	128
50	128	128	128

Tableau n°2 : résolution optimale des cartographies en fonction de la taille de la zone analysée.

Par exemple, si l'on souhaite analyser une zone de $100 \mu\text{m}$ et que le volume d'émission des photons dans le matériau est de l'ordre de $0,5 \mu\text{m}^3$, alors une résolution de 256×192 est suffisante pour l'acquisition de la cartographie (pas plus d'information avec une résolution plus grande).

3. Cartographies classiques en régions d'intérêt (ROI) (temps estimé : 10 minutes).

3.1. Avantages.

Les cartographies en ROI (Regions Of Interest) sont construites en comptabilisant, pour chaque position du faisceau sur l'échantillon, les photons dont l'énergie est comprise dans une bande d'énergie (ROI), centrée sur le pic de l'élément à analyser et dont la largeur est définie par l'utilisateur.

Cette technique d'acquisition a l'avantage :

- d'être rapide ;
- de se faire par balayages successifs de la zone analysée (donc visualisation en temps réel de l'amélioration des cartographies) ;
- d'être bien adaptée pour les échantillons fragiles et sensibles au faisceau d'électrons ;
- de pouvoir être stoppée dès qu'on le souhaite.

3.2. Limitations.

Malheureusement, ce type de cartographies a aussi quelques inconvénients qui portent notamment sur leur interprétation :

- ces cartographies intègrent le rayonnement de freinage du spectre X (fond continu) ;
- le fait de définir des ROI sur le spectre empêche d'obtenir des cartographies réellement représentatives de l'échantillon, dans le cas où, par exemple, des pics caractéristiques se superposent.

Application n°3 : utiliser la même cartographie que celle réalisée pour l'application n°2.

Noter d'après ces cartographies les éléments présents dans chaque phase. Constater que dans la phase blanche il semble y avoir plus de Fe que dans la phase en gris foncé (cf. image n°3).

Avec les mêmes réglages de faisceau (15kV, courant d'environ 3 nA), faire pendant 50 secondes un pointé d'analyse sur la phase blanche et un autre sur la phase en gris foncé (cf. image n°4). Constater après quantification de ces spectres, qu'en réalité l'intensité nette en fer est similaire, voire légèrement plus élevée, dans la phase en gris foncé que dans la phase blanche (cf. tableau n°3). Expliquer ce désaccord entre les spectres et les cartographies en ROI.

	intensité en fer
phase blanche	
phase gris foncé	

Tableau n°3 : variation de l'intensité en fer dans deux phases différentes.

Montrer sur le spectre de la phase en gris foncé la superposition des pics $FeK\beta$ et $CoK\alpha$. Discuter la conséquence sur la cartographie en ROI du Cobalt.

4. Cartographies semi-quantitatives (temps estimé : 20 minutes).

4.1. Principe.

Pour effectuer une cartographie semi-quantitative, les éléments présents dans l'échantillon doivent être préalablement définis.

Durant l'acquisition, le faisceau électronique balaie la zone à cartographier point par point mais fait un seul passage. Un spectre est acquis en chaque pixel de l'image pendant une durée définie par l'utilisateur. Chaque spectre est automatiquement traité et les opérations suivantes réalisées :

- modélisation et soustraction du fond continu ;
- déconvolution en considérant les éléments préalablement définis ;
- calcul semi-quantitatif pour en déduire les concentrations élémentaires.

A noter qu'il est tout à fait possible de s'arrêter après les 2 premières opérations : les cartographies sont alors représentatives des intensités nettes en éléments.

4.2. Avantages.

Les cartographies semi-quantitatives doivent être privilégiées dans certains cas très particuliers. Ce sera le cas notamment lorsque :

- le spectre global de l'échantillon présente des pics caractéristiques superposés. En effet, la cartographie semi-quantitative est alors la seule possibilité de séparer les différentes contributions X et donc d'afficher en final des cartographies réellement représentatives de l'échantillon.

- l'on souhaite visualiser sur les cartographies des éléments présents en faible quantité (cas où le rapport pic/fond est inférieur à 1). On aura alors une bonne visualisation de la répartition de ces éléments sur les cartographies semi-quantitatives en intensités nettes (fond continu soustrait). Cela peut aussi éviter des problèmes d'interprétation liés au fait que la variation de fond continu peut être importante d'une phase à l'autre (fond continu plus important pour les matériaux lourds).

4.3. Limitations.

Il est important de noter que l'acquisition de cartographies semi-quantitatives est nettement plus longue que celle de cartographies en ROI. En effet les traitements de modélisation du fond, de déconvolution et de calcul quantitatif (éventuellement) doivent être faits sur chaque spectre.

Ce temps d'acquisition est étendu à plusieurs heures si l'on souhaite des cartographies semi-quantitatives en concentration (donc temps de passage sur chaque pixel plus long). Néanmoins, un affichage fiable de la concentration en chaque pixel reste utopique.

durée d'acquisition (sans le traitement)		temps de passage sur chaque pixel (s)				
		0,05	0,5	1	10	60
nombre de pixels	100 x 75 = 7500	6,2 min	1 h	2,1 h	21 h	125 h
	128 x 96 = 12 288	10 min	1,7 h	3,4 h	34 h	204 h
	150 x 112 = 16 800	14 min	2,3 h	4,7 h	47 h	280 h
	256 x 192 = 49 152	41 min	6,8 h	14 h	140 h	819 h
	512 x 384 = 196 608	2,7 h	27 h	55 h	550 h	3 277 h

Tableau n°4 : durée d'acquisition (sans traitement) d'une cartographie semi-quantitative en fonction de la résolution choisie et du temps de passage sur chaque pixel.

Par ailleurs, pour ce mode d'acquisition en un seul balayage (donc avec un temps de passage plus grand sur chaque pixel), la contamination peut être importante. Les échantillons fragiles ou sensibles au faisceau risquent de poser quelques soucis.

Application n°4 : cartographie semi-quantitative « rapide ».

Rester sur la même zone que précédemment et dans les mêmes conditions d'analyse.

- Faire un spectre global et vérifier que la modélisation du fond continu et la déconvolution des pics se fassent de façon correcte.
- Trouver les paramètres qui permettraient d'acquérir une cartographie semi-quantitative (en concentration) en un temps raisonnable de l'ordre de 1 heure. Par exemple :

zone limitée à 50 x 50 μm

résolution de 100 x 75 (donc 7 500 pixels)

0,005 seconde/point (donc temps d'acquisition < 1 minute)

temps d'acquisition réel (avec temps de traitement) > 1 heure.

- Expliquer à l'aide du tableau n°4 pourquoi il n'est pas raisonnable d'acquérir une cartographie semi-quantitative sur une durée trop courte.

Application n°5 : cartographie semi-quantitative acquise dans des conditions « normales ».

Pour des raisons de durée, cette cartographie aura été acquise avant le TD.

- Rester sur la même zone que précédemment (environ 50 μm) et dans les mêmes conditions d'analyse.

- *Utiliser par exemple les conditions suivantes (temps estimé d'acquisition : 5 heures) :
zone limitée à 50 x 50 μm
résolution de 150 x 112
1 seconde/point (en temps corrigé)*
- *Montrer que cette fois-ci, les résultats entre le spectre et la cartographie pour l'élément Fer sont cohérents (cf. image n°5).*

5. Imagerie spectrale (temps estimé : 25 minutes).

5.1. Principe.

L'obtention d'une image spectrale consiste à acquérir et à sauvegarder de façon automatique un spectre en chaque pixel de l'image. Ainsi, pour chaque pixel de l'image, sont enregistrés le spectre complet et les coordonnées (x,y) du pixel correspondant. Avec ce mode, il n'est pas obligatoire de définir au préalable les éléments présents dans l'échantillon. Une acquisition peut donc être initiée sans que l'utilisateur ne connaisse quoi que ce soit de l'échantillon.

Le principe d'acquisition est le même que celui d'une cartographie en ROI : la cartographie est réalisée par balayages rapides successifs de la surface de l'échantillon. Les informations en chaque pixel sont donc accumulées lors de chaque passage.

5.2. Avantages.

L'avantage de l'image spectrale est, qu'en une seule acquisition, et en chaque point de l'image, toutes les données concernant l'échantillon sont enregistrées. Les traitements ultérieurs offrent donc une grande flexibilité et peuvent permettre d'obtenir :

- le spectre qualitatif de n'importe quelle région ou phase ;
- la quantification de n'importe quelle région ou phase (sous réserve que le spectre somme soit construit avec une statistique de comptage suffisante) ;
- un profil qualitatif ou quantitatif sur n'importe quelle ligne tracée sur l'image ;
- une cartographie de n'importe quel élément, y compris un élément non pris en compte au départ ;
- une cartographie semi-quantitative de n'importe quelle zone...

Application n°6 : l'image spectrale aura été acquise avant le TD pour des raisons de durée.

Conditions utilisées : tension de 15 kV, 20 000 cps, courant de 3 nA, zone de 50 x 50 μm , résolution de 150 x 112, pendant toute une nuit (par exemple 17 heures pour 16 800 points et donc 3,6 sec/point).

Utiliser tous les outils disponibles pour le post-traitement de cette image (cf. image n°6). Par exemple :

- à partir des données de l'image spectrale, extraire le spectre global de la zone ;
- afficher les cartographies élémentaires du Cobalt, du Chrome, du Tungstène et du Fer ;
- analyser qualitativement et quantitativement les 3 phases (blanche, gris clair et gris foncé). Montrer qu'une quantification correcte (faire les réserves nécessaires) peut être faite à partir de ces données, en sélectionnant une région suffisamment grande sur une phase homogène ;
- tracer un profil qualitatif sur une ligne choisie arbitrairement.

5.3. Limitations.

Il faut toujours garder à l'esprit que beaucoup de données peuvent être déduites d'une image spectrale mais que la statistique de comptage n'est pas toujours suffisante.

Par ailleurs, l'enregistrement de toutes les données en chaque pixel de l'image peut entraîner des fichiers de taille importante (la cartographie de l'application n°6 a une taille de 28 Mo). Mais de nos jours, l'utilisation d'ordinateurs ayant des capacités de stockage importantes minimise ce genre de désagréments, qui sont à mettre en regard des apports importants de l'imagerie spectrale. Encore faut-il en éprouver le besoin !

6. Figures.

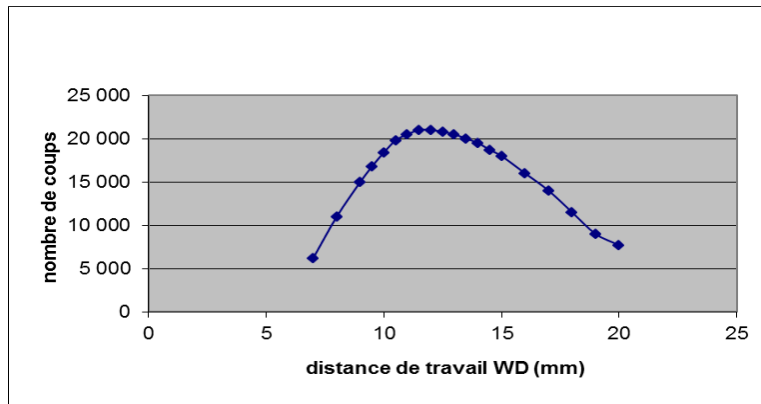


Figure n°1 : évolution du taux de photons détectés en fonction de la distance de travail utilisée.

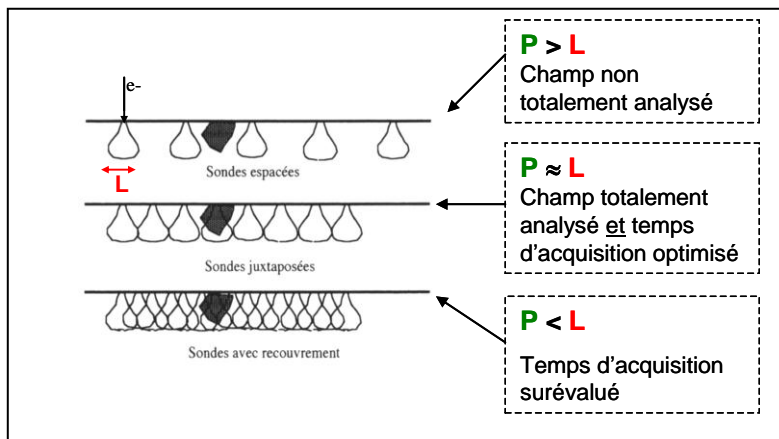


Figure n°2 : schématisation du balayage effectué sur un échantillon, dans le cas de différentes tailles de pixel P pour une valeur L liée à la résolution spatiale du volume générant les photons (en noir sur la figure un détail de la surface).

7. Images de l'échantillon.

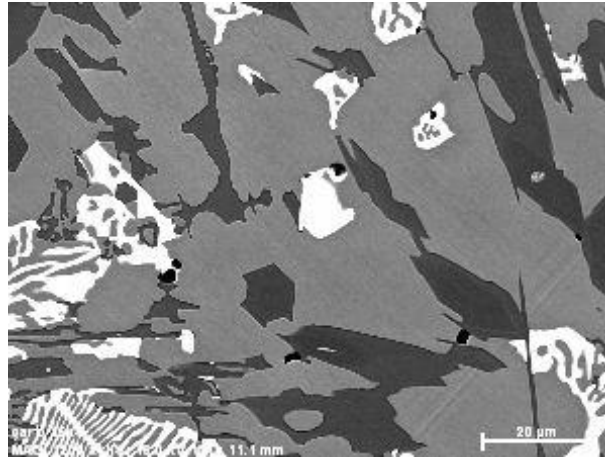


Image n°1 : image BSE d'une zone d'environ 100 μm de l'échantillon de stellite.

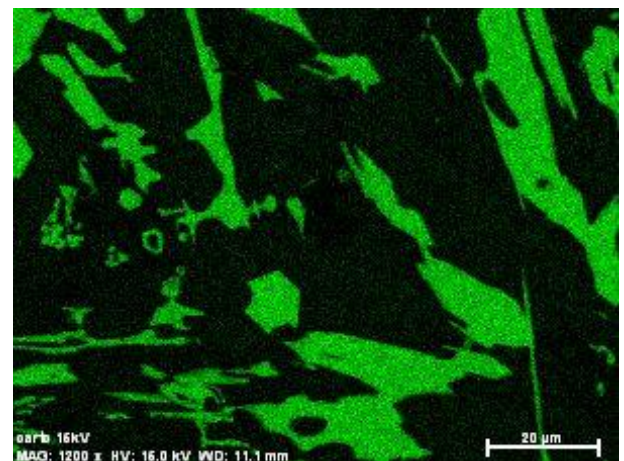
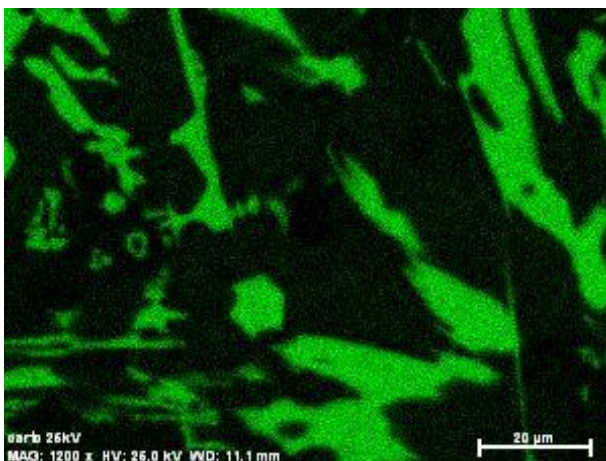


Image n°2 : comparaison des cartographies ROI du Cr à 25 kV (à gauche) et à 15 kV (à droite).

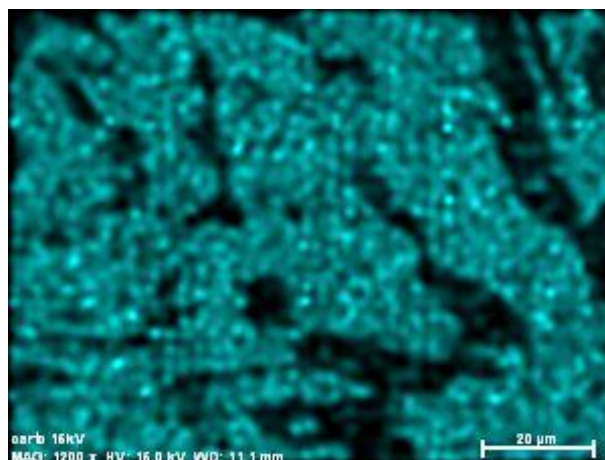


Image n°3 : cartographie ROI du Fe à 15 kV.

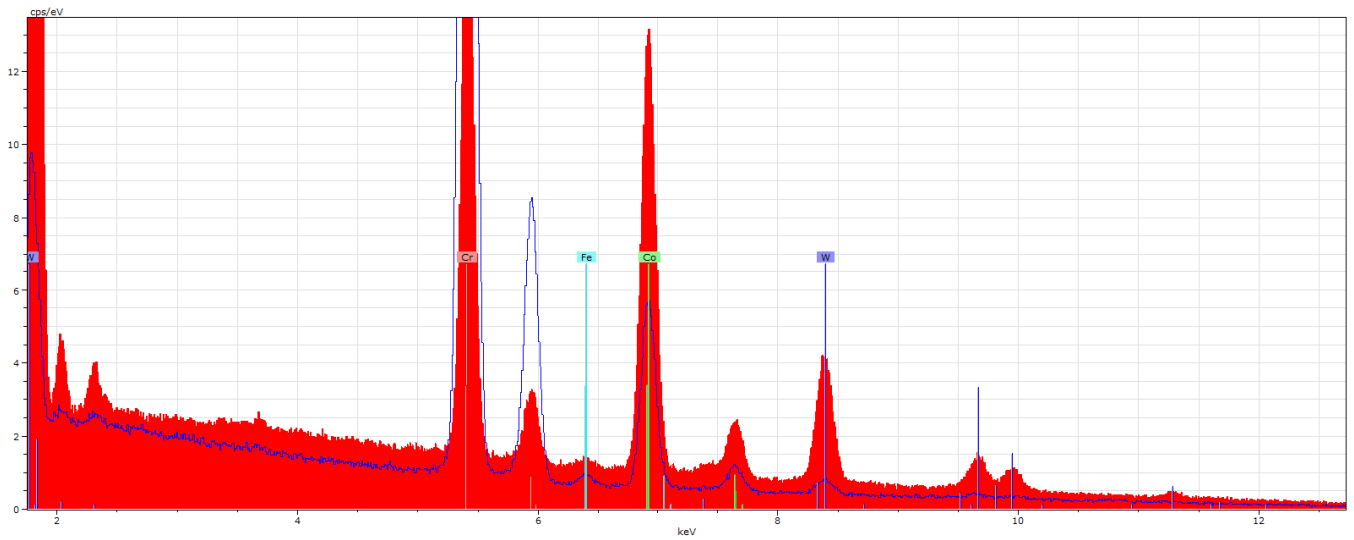


Image n°4 : comparaison des spectres EDS acquis sur la phase blanche (en rouge - courbe pleine) et sur la phase gris foncé (en bleu – courbe en trait).

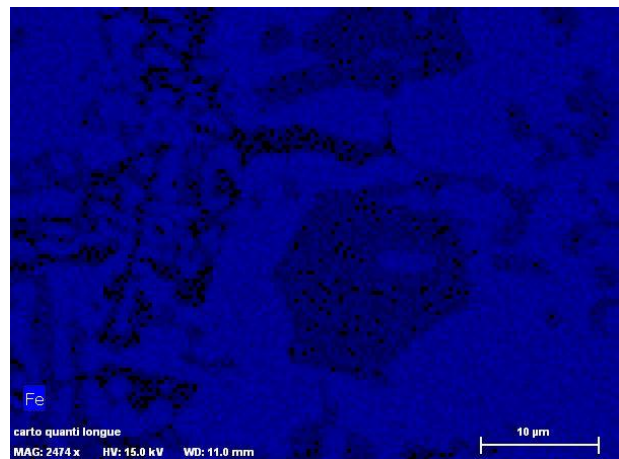
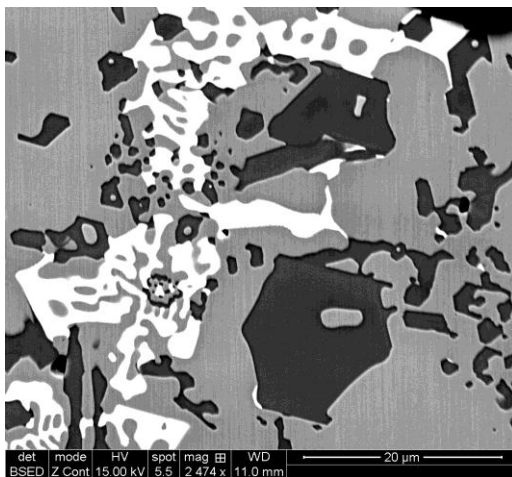


Image n°5 : image BSE (à gauche) et cartographie semi-quantitative du Fe à 15 kV (à droite).

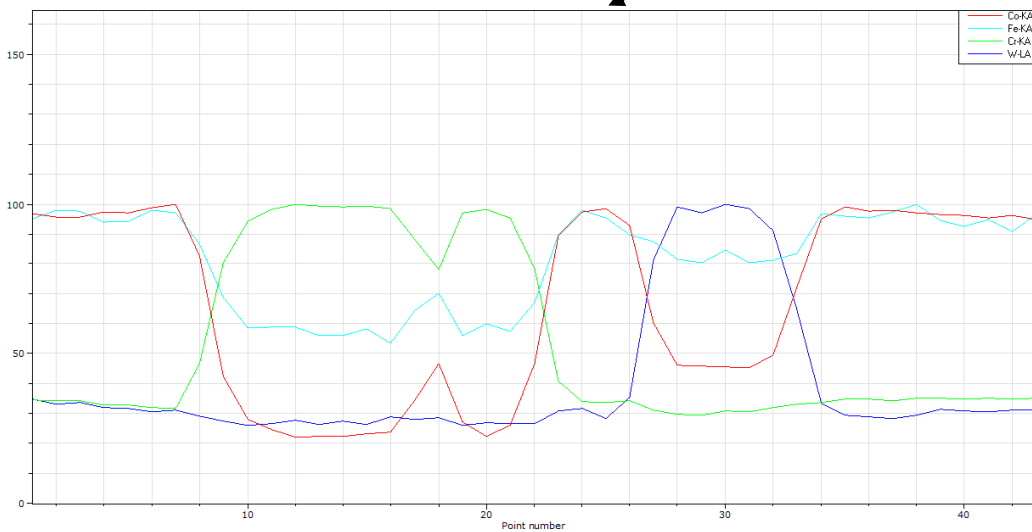
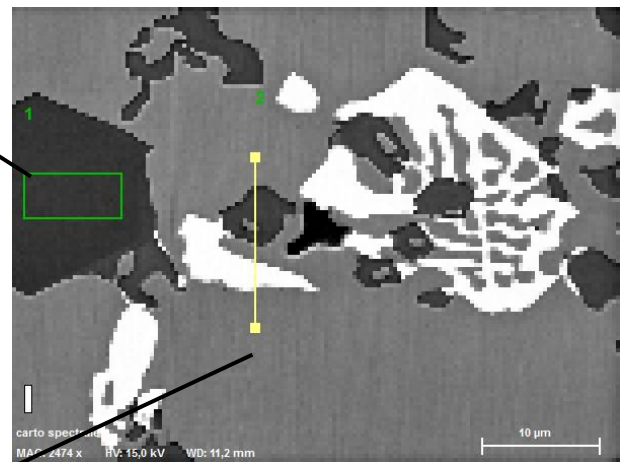
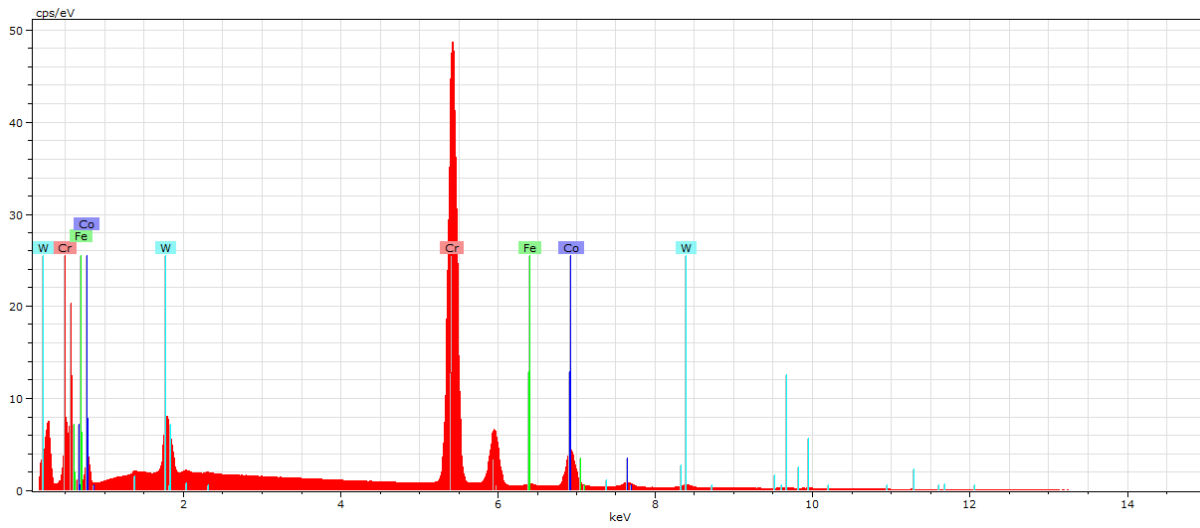


Image n°6 : exemple de post-traitement d'une image spectrale (au milieu) : spectre dans une zone 1 de la phase gris foncé (en haut) et profil qualitatif suivant la ligne 2 tracée sur l'image (en bas).