



GROUPEMENT NATIONAL DE
MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE
ET DE MICROANALYSES

En convention de coopération avec la Société Française de Physique



Université Lille Nord de France
Pôle de Recherche
et d'Enseignement Supérieur

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

STAGE NIVEAU 1 Les Fondamentaux - TD EDS (durée 3^h00)

Coordinateurs : Christine Gendarme, Jacky Ruste et François Brisset

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

jacky.ruste@free.fr, GN-MEBA, 89770 Boeurs en Othe

francois.brisset@u-psud.fr, ICMMO, Université Paris Sud, 91405 Orsay Cedex

Résumé : l'objectif des travaux dirigés sur instruments du niveau 1 est de permettre à chaque stagiaire d'acquérir, en 3 heures, une compétence aussi complète que possible de la pratique de l'analyse EDS sur un microscope électronique à balayage. La géométrie du système, le traitement d'un spectre et la quantification seront abordés d'un point de vue pratique. Les particularités théoriques et la préparation des échantillons seront vues en cours.

1. Objectif du TD.

1.1. Description.

Au cours de ce TD, après une description de l'ensemble des constituants du spectromètre à sélection d'énergie, on abordera le choix des principaux paramètres d'acquisition liés au microscope et au spectromètre.

On décrira les contrôles indispensables à effectuer avant toute analyse. Après acquisition d'un spectre, on détaillera les différentes opérations à réaliser pour en extraire l'information utile : soustraction du fond continu (Bremsstrahlung), décomposition des raies d'interférence et détermination des régions d'intérêt en vue d'une analyse quantitative.

L'échantillon analysé lors de ce TD est un alliage d'aluminium à durcissement structural, de type 6061, avec des intermétalliques de deux types : Mg_2Si et $AlFeSi$. Ces intermétalliques, de différentes formes et de différentes tailles, apparaissent en fin de processus de solidification. Cet alliage est utilisé notamment pour la fabrication de cadres de vélo mais aussi pour le caisson du nouveau réacteur expérimental Jules Horowitz (CEA).

Un autre échantillon (cf. paragraphe 5) sera utilisé pour la partie relative au mode « pression contrôlée ».

1.2. Acquis.

A la fin du TD le stagiaire aura acquis des connaissances sur les aspects suivants :

- la chaîne d'acquisition : du détecteur de rayons X au spectre multicanal et pourquoi on appelle cette technique spectrométrie à sélection d'énergie ;
- le mode opératoire à suivre pour acquérir dans de bonnes conditions un spectre et posséder toutes les connaissances de base du processus d'acquisition. A savoir, les paramètres géométriques (microscope et échantillon) et l'optimisation des conditions d'acquisition ;

- la lecture d'un spectre, l'identification des raies caractéristiques (avec les notions de recouvrement, de déconvolution, de pics de fuite et de pics somme, largeur à mi-hauteur et résolution, limite de détection, etc.) ;
- la quantification d'un spectre sans témoin ;
- l'analyse en mode « pression contrôlée » ;
- la connaissance de certaines limites de cette technique.

2. Partie descriptive du TD.

2.1. Présentation générale du système d'analyse (temps estimé : 10 minutes).

Au cours de cette introduction seront présentés : le positionnement du détecteur dans la chambre du microscope, le détecteur en lui-même et le système de traitement.

2.1.1. La chambre et le détecteur (cf. figures n°1 à 4).

- La géométrie du système : position du détecteur (incliné ou horizontal), la géométrie faisceau/émission X/détecteur/échantillon, distance de travail, angle d'émergence, angle solide de détection.
- La diode : mouvement extraction/insertion, fenêtre, collimateur, protection contre les électrons rétrodiffusés, résolution (Mn $K\alpha$, C $K\alpha$, F $K\alpha$ - limite basse théorique).
- Le refroidissement de la diode : les différents types (réservoir azote liquide ou effet Peltier), son rôle.
- La fenêtre : matériaux utilisés, épaisseur, état de la fenêtre, nettoyage, spectres de contrôle à l'installation puis périodiquement (SiO₂ ou Cu K-L).
- Présence du préamplificateur.

2.1.2. Le système d'acquisition.

- La chaîne d'acquisition.
- Le logiciel.
- Les périphériques.

2.2. Choix des paramètres d'acquisition (temps estimé : 10 minutes).

Au cours de cette étape sera détaillé le choix des paramètres relatifs au MEB et au spectromètre.

2.2.1. Paramètres du MEB.

- La tension d'accélération : en fonction des éléments présents, de la nature de l'échantillon (isolants, ...), des raies à analyser.
- L'intensité du faisceau électronique (nombre de cps/s) : différencier la résolution en imagerie et en analyse.
- Le grandissement : attention à l'adéquation entre la zone visible et la zone analysée ; en mode spot, différencier la position du spot et la zone analysée.
- La distance de travail (imposée par la géométrie du système).

2.2.2. Paramètres du spectromètre.

- L'angle d'incidence (géométrie du système).
- Le gain et le zéro de l'amplificateur : calibration à l'installation puis périodiquement ; zéro et gain sur raie de haute énergie ; conséquence sur l'identification et l'extraction des intensités.
- La constante de mise en forme du signal : adaptée au type d'analyse ; variation du nombre de coups traités ; temps mort ; modification de la résolution.
- La gamme énergétique d'acquisition (tension, choix des raies).
- Le nombre de canaux (résolution).

2.3. Acquisition du spectre (analyse qualitative) (temps estimé : 10 minutes).

Au cours de cette étape seront détaillés les différents éléments qui composent un spectre (cf. figure n°5). Placer l'échantillon dans le microscope.

Acquérir un spectre à 15 kV, fenêtre d'acquisition entre 0 et 20 keV puis commenter :

- les échelles (en énergie et en intensité) ;
- le fond continu, les raies caractéristiques et le bruit statistique ;
- l'énergie maximale ou cut-off E_0 (intérêt HT, calibration, écoulement des charges...) ;
- la limitation à basse énergie (fenêtre, bruit électronique, pic zéro) ;
- la largeur à mi-hauteur, la résolution ;
- les pics parasites (échappement, somme).

3. Partie expérimentale n°1 du TD : acquisition et identification.

Au cours de cette partie nous allons discuter des paramètres d'acquisition sur un échantillon puis nous allons acquérir un spectre. Cette partie doit être le plus interactive possible avec les stagiaires (par exemple leur demander de réfléchir au résultat avant les acquisitions et/ou de le commenter ensuite).

3.1. Préparation de l'échantillon et mise en place (temps estimé : 10 minutes).

Malgré le cours, rappeler l'importance de la préparation.

- Polissage.
- Nécessité d'avoir un échantillon conducteur qui écoule bien les charges en surface.
- Attention à la planéité de la surface, la porosité (taille du faisceau – mode ponctuel, aire sélectionnée).
- Montage (classique, platine porte-échantillon inversée, orientation des surfaces analysées).

3.2. Acquisition et identification.

Le but sera d'acquérir différents spectres en fonction des conditions d'acquisition puis de commenter les résultats. Le discours sera à adapter en fonction du système utilisé (type Si(Li) ou SDD).

3.2.1. Conditions géométriques et détecteur (temps estimé : 15 minutes).

- Se placer dans les conditions suivantes : tension de 15 kV, zone de 100 μm , nombre de coups optimal.
- Discuter le réglage de la distance de travail (WD) et de l'inclinaison. Acquérir des spectres sur la même zone à au moins WD 5, 15 et 25 mm (si possible) et les comparer entre eux

(cf. figure n°6, par exemple). Aborder les notions d'angle solide, d'angle d'émergence, de nombre de coups/seconde.

- Discuter la distance diode-échantillon (butée). Eventuellement acquérir des spectres et comparer.

3.2.2. *Spectre* (temps estimé : 15 minutes).

- Rester dans les mêmes conditions que précédemment et se placer à la distance de travail optimale.
- Acquérir une image BSE qui permette de visualiser, en plus de la matrice, les deux types de précipités (cf. image n°1).
- Acquérir un spectre global.
- Identifier les raies (à corrélérer avec le contraste BSE des phases analysées).
- Décrire les raies possibles (KLM) en fonction du numéro atomique.
- Interférence des raies (L de basses énergies ou K/L/M, ...).
- Si possible, utiliser la déconvolution pour vérifier l'identification.
- Comparer l'identification manuelle avec l'identification automatique et si possible modifier le seuil d'identification (cf. figure n°7, par exemple).

3.2.3. *Choix de la tension d'accélération* (temps estimé : 20 minutes).

- Augmenter le grandissement pour visualiser une phase blanche de grande taille (contraste BSE).
- Acquérir des spectres en mode spot à au moins 5, 15 et 25 kV sur la même zone (penser à vérifier entre chaque spectre que le spot reste bien sur la même zone). Rappeler les seuils d'ionisation des raies ou les énergies de liaison des niveaux électroniques (cf. tableau n°1).

Raies	E_l (énergie de liaison en keV)	E_x (seuil excitation en keV)	E_0 (tension d'accélération en keV)				
			25	20	15	10	5
Al $K\alpha$	1,486	1,559	16	12,8	9,6	6,4	3,2
Mg $K\alpha$	1,254	1,303	19,2	15,3	11,5	7,7	3,8
Si $K\alpha$	1,74	1,839	13,6	10,9	8,2	5,4	2,7
Fe $K\alpha$	6,405	7,11	3,5	2,8	2,1	1,4	0,7
Fe $L\alpha$	0,705	0,71	35,2	28,2	21,1	14,1	7

Tableau n°1 : évolution du taux d'excitation $U (E_0/E_x)$ en fonction de l'énergie primaire des électrons.

- Comparer les différents spectres acquis (outils de comparaison) et discuter des raies, des interférences. Décrire les variations de hauteur des différentes raies (relation entre le volume d'émission et le volume de diffusion des électrons et donc l'énergie du faisceau primaire – poire d'interaction).
- Acquérir à 15 kV un spectre sur une phase blanche (contraste BSE) mais de petite taille. Le comparer au spectre acquis précédemment à la même tension. Discuter des résultats.

----- Fin de la première partie -----

3.2.4. Choix du courant de faisceau et du temps de comptage (temps estimé : 20 minutes).

- Se placer à la distance de travail optimale.
- Acquérir des spectres sur une zone d'environ 50 μm présentant des intermétalliques de couleur blanche (contraste BSE).
- Montrer la relation entre le nombre de coups et le temps mort.
- Modifier le réglage de l'amplificateur en changeant la constante de temps (en fonction du système utilisé).
- Comparer la présence éventuelle du pic somme de l'aluminium et des combinaisons de raies à faible puis à fort taux de comptage.
- Sur les mêmes spectres que précédemment, comparer les résolutions sur l'une des raies du spectre (plus difficile avec un système SDD, utiliser les outils de détermination de la résolution – cf. figure n°8, par exemple). Montrer en particulier la dégradation de la résolution à basse énergie.

Remplir les tableaux suivants (à adapter au système d'analyse – cf. figure n°9) et discuter des résultats :

constante de temps	nbre cps/s	temps mort	pic somme	vallée entre les pics	résolution
rapide					
classique					
lente					

Tableau n°2 : le nombre de coups est constant.

constante de temps	temps mort	nbre cps/s	pic somme	vallée entre les pics	résolution
rapide					
classique					
lente					

Tableau n°3 : le temps mort est constant.

4. Partie expérimentale n°2 du TD : quantification des spectres.

Au cours de cette partie nous allons discuter des paramètres de quantification.

4.1. Acquisition – Identification (temps estimé : 10 minutes).

- Pensez à régler les paramètres d'acquisition du MEB (tension, courant – temps mort / constante de temps, position de l'échantillon – WD / tilt, position de la diode, mode d'acquisition – balayage / spot, temps de comptage) dans le but de réaliser une quantification.
- Pensez, si besoin, à la prise en compte des éventuelles couches de contamination ou de métallisation.
- Choisir une zone avec des précipités de couleur sombre (contraste BSE) les plus larges possible. Ces précipités correspondent à des phases Mg_2Si .
- Lancer l'acquisition en mode spot sur ces précipités.
- Identifier les éléments et commencer à remplir le tableau n°4.

4.2. Quantification (temps estimé : 30 minutes).

Décrire les différentes options de quantification (en fonction des systèmes).

- Expliquer les différentes méthodes de correction (ZAF, PhiRhoZ, autres à définir).
- Utiliser les outils de déconvolution (Gaussienne ou autres – cf. figure n°10).
- Expliciter les différentes méthodes de calcul du fond (filtre, calcul – cf. figure n°10).
- Lancer la quantification (bouclage à 100%, différence avec les analyses avec témoins).
- Discussion concernant le résultat, pourquoi il peut y avoir une différence avec le résultat attendu.

Eléments	% massique	% atomique

Tableau n°4 : résultat de quantification sur un précipité de couleur sombre.

- Acquérir d'autres spectres à 20, 25 et 30 kV sur le même précipité. Comparer à la fois les spectres et le résultat des quantifications (en % atomique par exemple). Commenter.

Eléments (en % at)	20 kV	25 kV	30 kV

Tableau n°5 : modification des résultats quantitatifs en fonction de la tension.

5. Partie expérimentale n°3 du TD : focus sur l'EDS en mode pression contrôlée (faible vide, vide dégradé, low vacuum...).

Attention : ce focus pourra éventuellement être réalisé lors de la 1^{ière} partie du TP si le microscope utilisé pour la 2^{ème} partie n'est pas un microscope à pression contrôlée.

Selon les constructeurs, ce mode est appelé pression contrôlée, pression partielle, faible vide, vide dégradé, low vacuum ou encore mode environnemental (suivant les pressions atteintes dans la chambre du microscope).

5.1. Petit rappel sur le mode « pression contrôlée » (temps estimé : 5 minutes).

Les microscopes « classiques » ont besoin d'une surface conductrice ou rendue conductrice (par exemple par métallisation) pour pouvoir fonctionner correctement.

Depuis quelques années, de nouveaux microscopes ont vu le jour, utilisant un gaz dans leur chambre (air, azote, vapeur d'eau...) pour éliminer les effets de charge dus à l'analyse d'échantillons non-conducteurs. La pression dans la chambre peut atteindre plusieurs milliers de Pa, alors qu'un vide poussé est toujours nécessaire au niveau du canon. Un système de vide différentiel est donc créé dans la colonne à l'aide de diaphragmes et de différents systèmes de pompage.

Lors du passage du faisceau incident dans la chambre (cf. figure n°11), les électrons primaires vont venir interagir avec les molécules du gaz, provoquant la création d'ions positifs. Ces ions vont à leur tour se recombinaison avec les charges négatives présentes en surface de l'échantillon, ceci ayant pour effet de minimiser les effets de charge et donc de rendre l'analyse "possible" (mais avec quelle fiabilité ?).

5.2. Effet du mode « pression contrôlée » sur l'analyse EDS (temps estimé : 25 minutes).

La présence de gaz dans la chambre du microscope peut induire des effets non négligeables lors d'une analyse EDS. Parmi eux :

- le skirting ou élargissement du faisceau : apparition sur le spectre de raies d'éléments non présents sur la zone d'intérêt ;
- apparition de pics dus au gaz présent dans l'enceinte ;
- modification de l'allure du pic (absorption des raies de basse énergie et augmentation du fond continu) ;
- effets de charge résiduels lorsque la compensation n'est pas parfaite.

5.2.1. Echantillon utilisé = jonction Al / Cu.

Coller un bout de scotch cuivre sur un porte-échantillon du microscope (souvent en aluminium). Faire bien attention de découper proprement le scotch afin de n'avoir aucun résidu de colle au bord, à la frontière porte-échantillon / scotch (cf. image n°2).

5.2.2. Mise en évidence du skirting.

5.2.2.1. Analyse du porte-échantillon.

Il faut tout d'abord s'assurer que le porte-échantillon ne contient pas de cuivre. Pour cela, acquérir un spectre à 25 kV. Si du cuivre est détecté, noter les intensités relatives en Cu et Al.

5.2.2.2. Effet de la distance sur le skirting.

Choisir les conditions opératoires : nature du gaz, tension de 25 kV, courant optimal, distance de travail optimale, pression de 70 Pa. Utiliser un détecteur d'électrons secondaires, sans dispositif de compensation du skirting (petit cône qui vient se placer sous la pièce polaire).

Faire des pointés EDS à 1 μm du scotch, 10 μm , 100 μm , 500 μm , 1 mm puis 2 mm (cf. exemple image n°3). Noter dans le tableau suivant les intensités des pics de Cu et de Al. Commenter en tenant compte de la contribution éventuelle du porte-échantillon.

distance	1 μm	10 μm	100 μm	500 μm	1 mm	2 mm
intensité Cu(K)						
intensité Al(K)						

Tableau n°6 : intensité des pics en fonction de la distance à la jonction.

5.2.2.3. Effet de la pression sur le skirting.

Rester dans les mêmes conditions que précédemment. Se placer à une distance de 100 μm de la jonction Al / Cu.

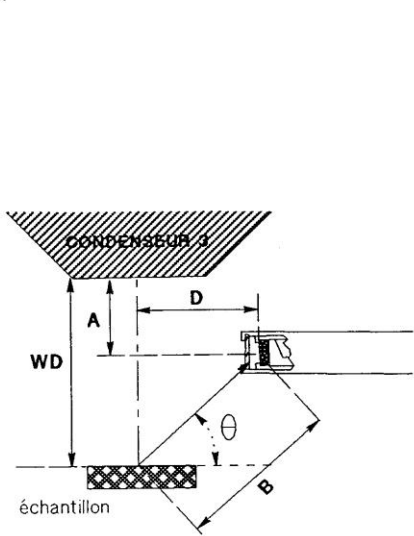
Faire plusieurs pointés en faisant varier la pression.

Remplir le tableau n°6 et commenter.

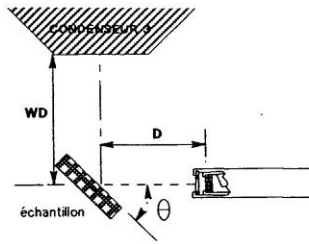
pression	20 Pa	50 Pa	70 Pa	100 Pa	150 Pa
intensité Cu					
intensité Al					

Tableau n°7 : intensités des pics en fonction de la valeur de la pression dans la chambre du microscope.

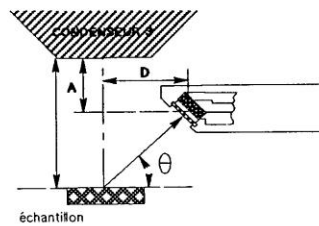
6. Figures.



Montage Horizontal



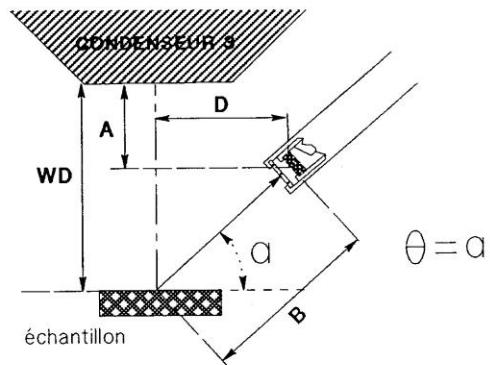
Par inclinaison de l'échantillon



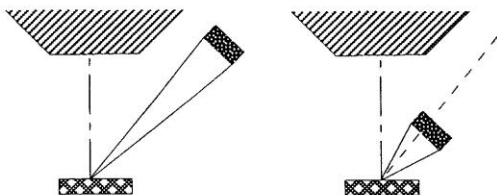
Par inclinaison de la pastille de Si (doide "hypersense")

Amélioration de l'angle d'émergence

- WD: Distance de travail ("working distance")
- B: distance du détecteur à l'objet
- D: projection horizontale de B
- C: distance du condenseur à l'axe du détecteur
- A: distance du condenseur à l'axe horizontal du détecteur
- Q: angle du détecteur avec l'horizontale
- θ : angle d'émergence des rayons X



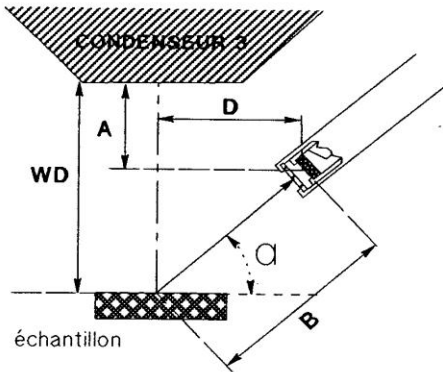
Montage Oblique



Amélioration de l'angle solide de détection

Figure n°1 : détecteurs et montages.

Détecteur en position oblique

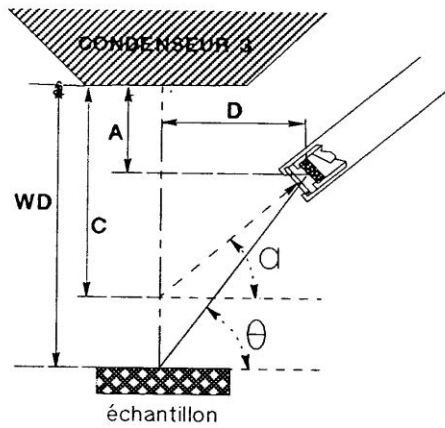


- WD: Distance de travail ("working distance")
- B: distance du détecteur à l'objet
- D: projection horizontale de B
- C: distance du condenseur à l'axe du détecteur
- A: distance du condenseur à l'axe horizontal du détecteur
- α : angle du détecteur avec l'horizontale
- θ : angle d'émergence des rayons X

Echantillon dans le plan de référence

Angle d'émergence: $\theta = \alpha$

épaisseur effective de la fenêtre et des couches d'or et de Si "mort" } x_o
(valeurs réelles)



Echantillon hors du plan de référence

$WD > A$

Angle d'émergence:

$$\theta = \text{Arc tg } \frac{WD - A}{D}$$

avec $D = B \cos \alpha$

épaisseur effective de la fenêtre et des couches d'or et de Si "mort"

$$x = x_o / \cos \beta$$

avec $\beta = \theta - \alpha$

Figure n°2 : détecteur en montage oblique et WD.



Type de fenêtre	B	C	N	O	F
8 microns Be	0 %	0 %	0 %	0 %	5 %
0.3 micron SUTW	25 %	85 %	42 %	60 %	70 %

Figure n°3 : fenêtre, collimateur et facteur de transmission.

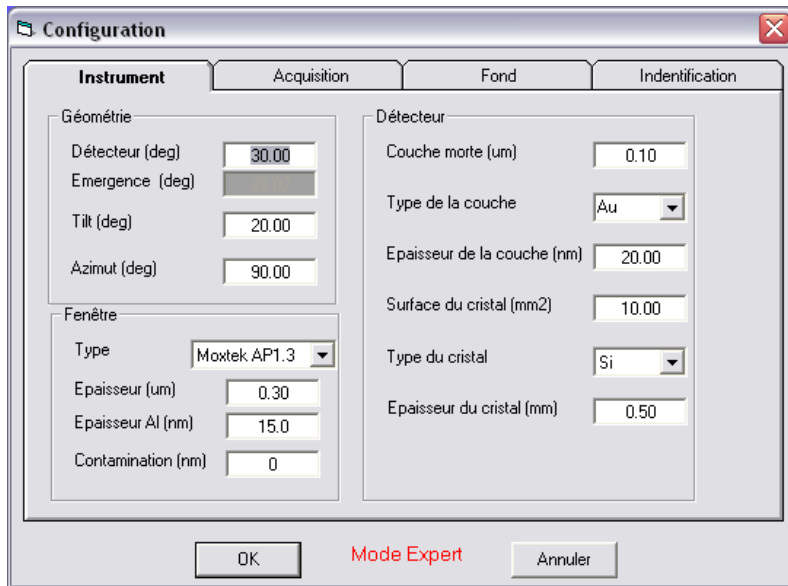


Figure n°4 : exemple de données détecteur.

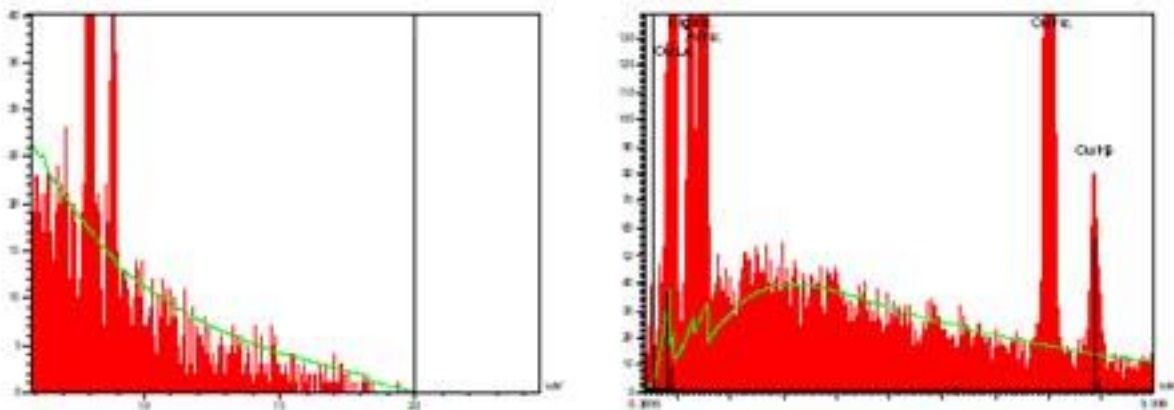


Figure n°5 : exemple de cut-off et de fond continu.

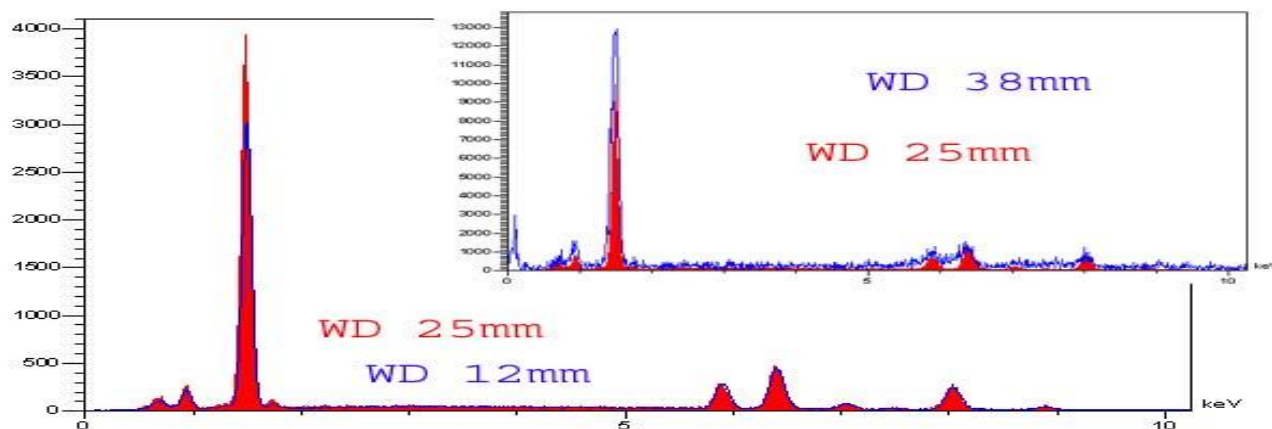


Figure n°6 : spectres pour plusieurs valeurs de la distance de travail.

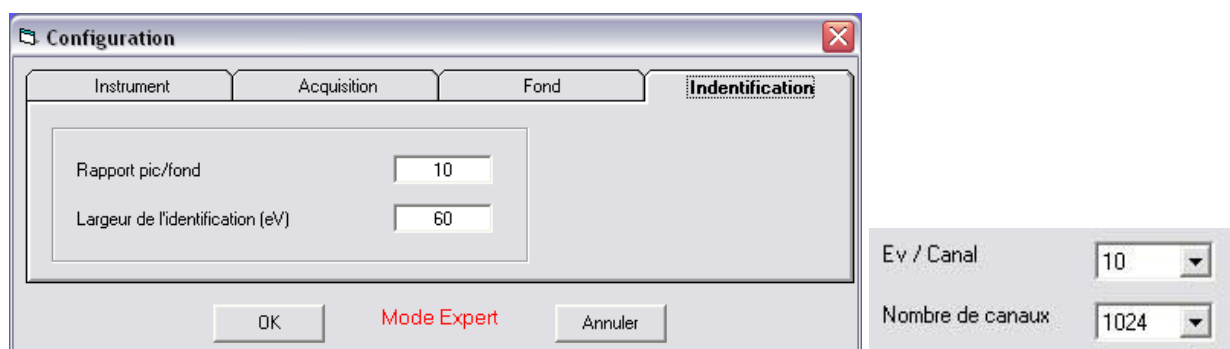


Figure n°7 : exemple de seuil de détection, d'identification automatique et nombre de canaux.

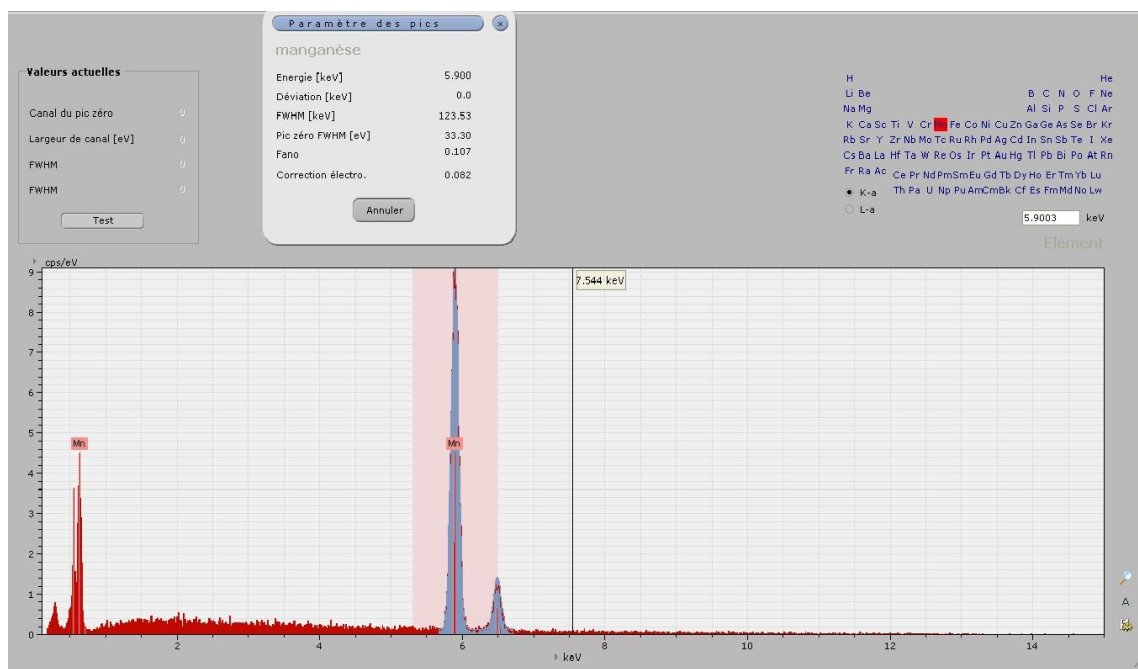


Figure n°8 : outil permettant la détermination de la résolution sur le manganèse.

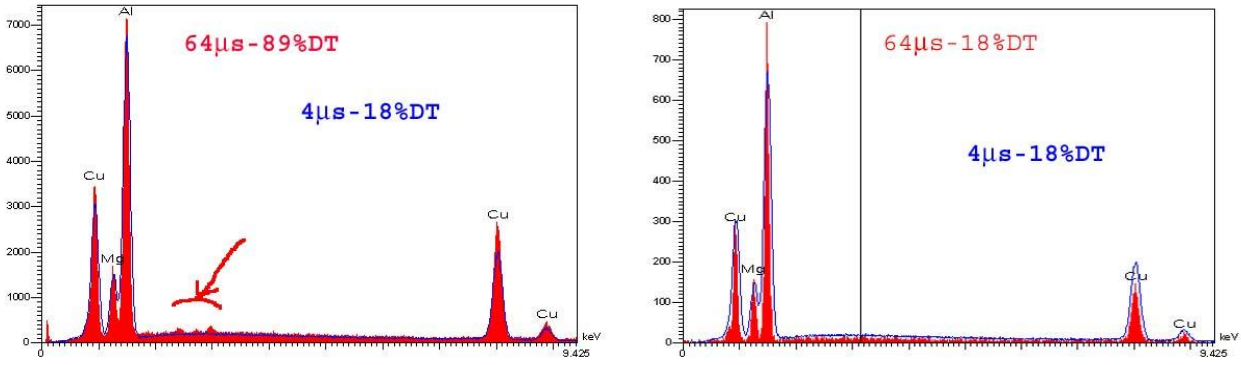


Figure n°9 : relation entre constante de temps, temps mort, pics parasites et résolution.

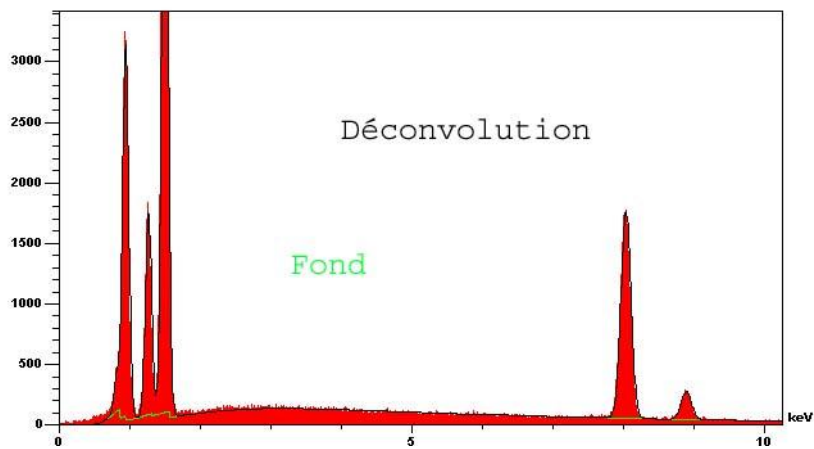


Figure n°10 : spectre avec fond continu et déconvolution.

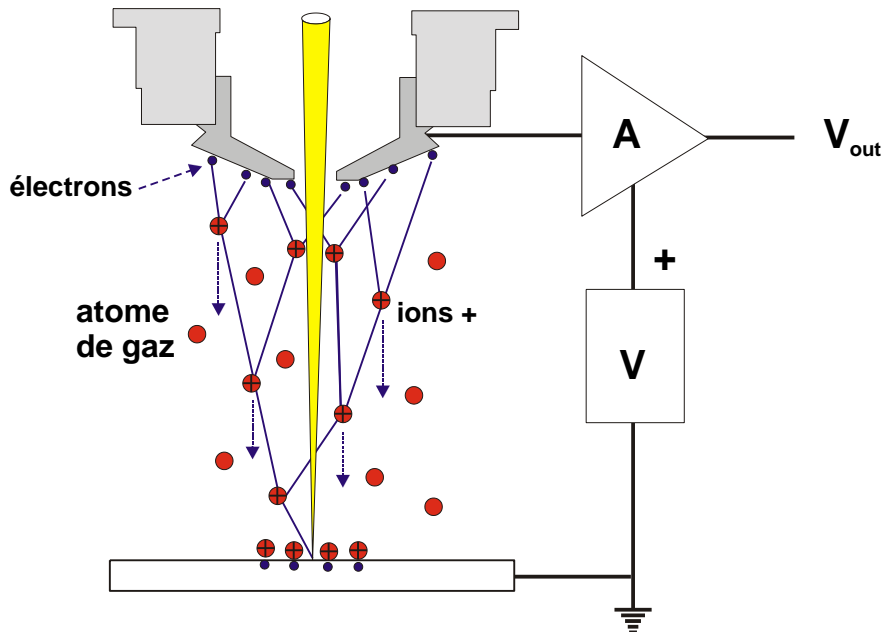


Figure n°11 : illustration du mode « pression contrôlée » dans un MEB.

7. Images des échantillons.

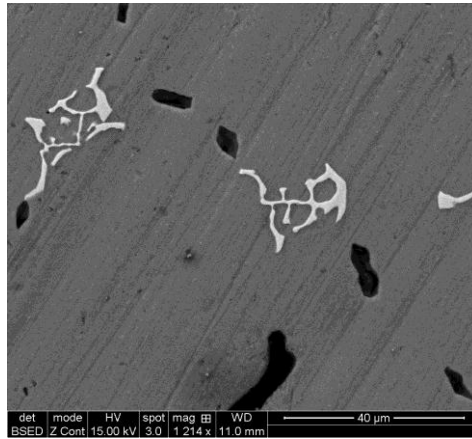


Image n°1 : image en BSE de l'alliage d'aluminium permettant de visualiser les deux phases.

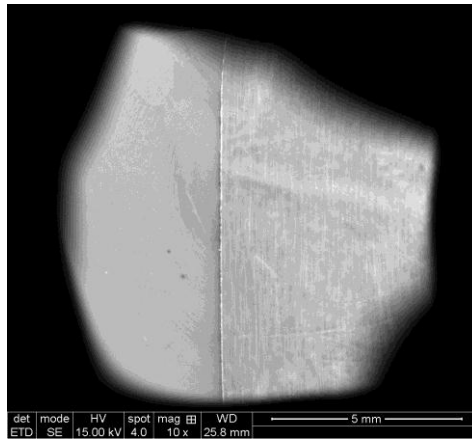


Image n°2 : image du scotch (à droite) posé sur un porte-échantillon en aluminium (à gauche).

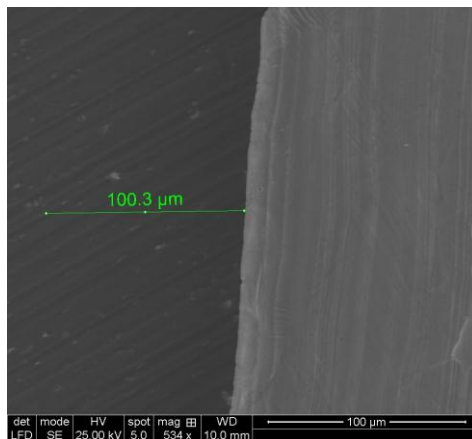


Image n°3 : mesure de 100 μm entre le scotch cuivre et le pointé EDS.