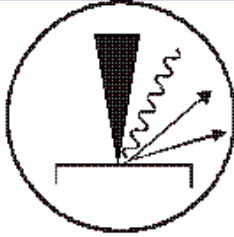


GN
MEBA



GRUPEMENT NATIONAL DE
MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE
ET DE MICROANALYSES



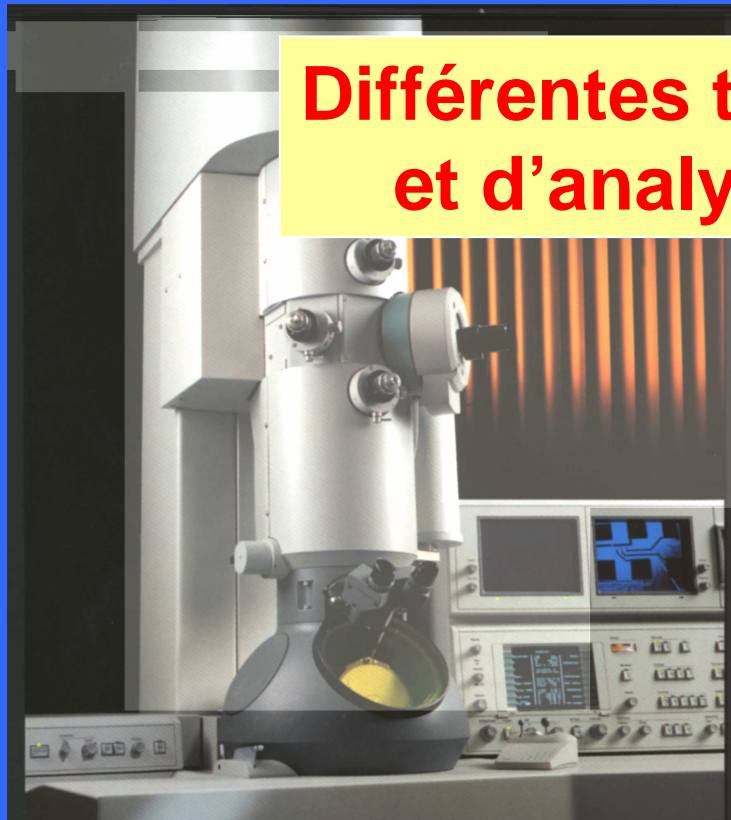
En convention de coopération avec la Société Française de Physique

ARRAS

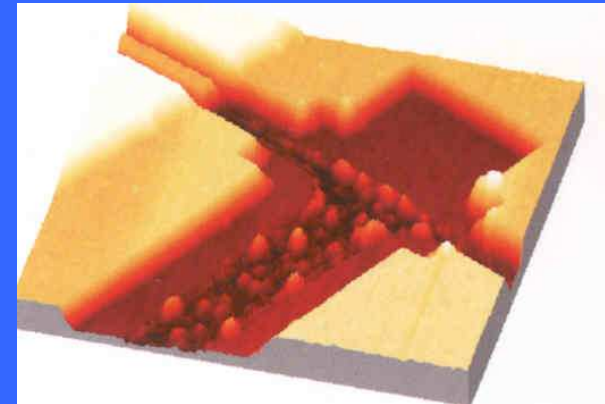
29 – 30 Mai 2008

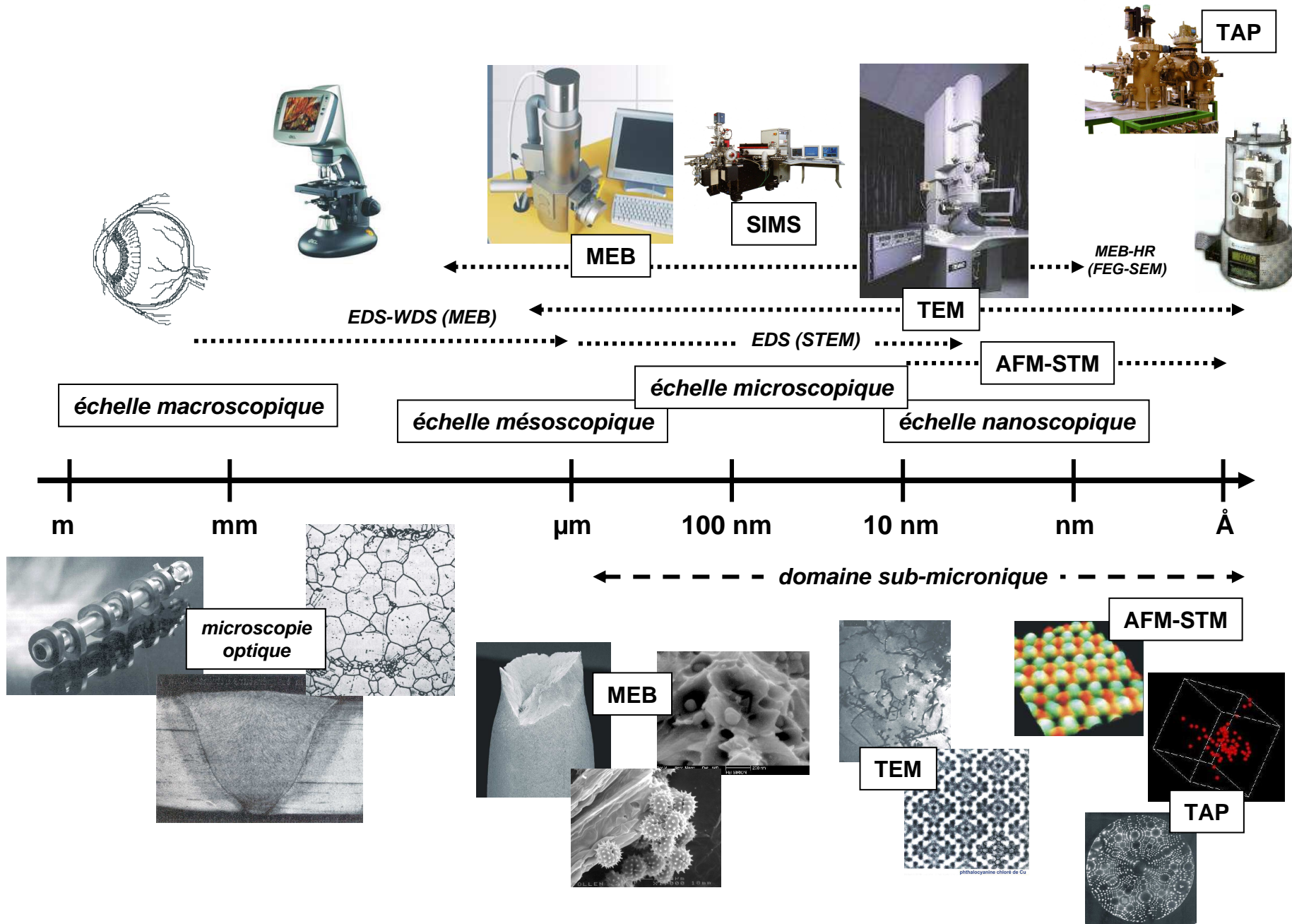
Matériaux sub-microniques

**Différentes techniques d'observation
et d'analyse des nanomatériaux**



Jacky RUSTE





Echelles d'observation et les techniques expérimentales associées

En résumé :

Pour observer et analyser les matériaux sub-microniques, on peut utiliser

Principalement :

- le MEB haute résolution (FEG)**
- le TEM**
- les microscopes à champ proche (STM et AFM)**

Accessoirement :

- Le SIMS (version haute résolution)**
- la sonde atomique tomographique**

I – Les microscopes électroniques à balayage haute résolution

Equipés d'un canon à émission de champ ou d'un canon Schottky

Ils permettent actuellement d'obtenir des résolutions spatiales voisines ou inférieures au nm

Hitachi S5500	0,4 nm
Jeol JSM 7700F	0,6 nm
Zeiss Supra/Ultra60	0,8 nm

(30 kV)

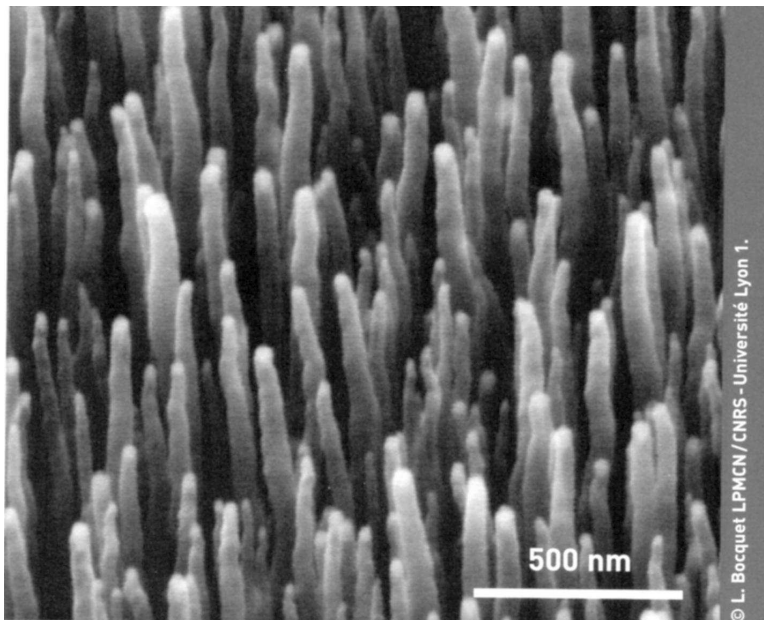
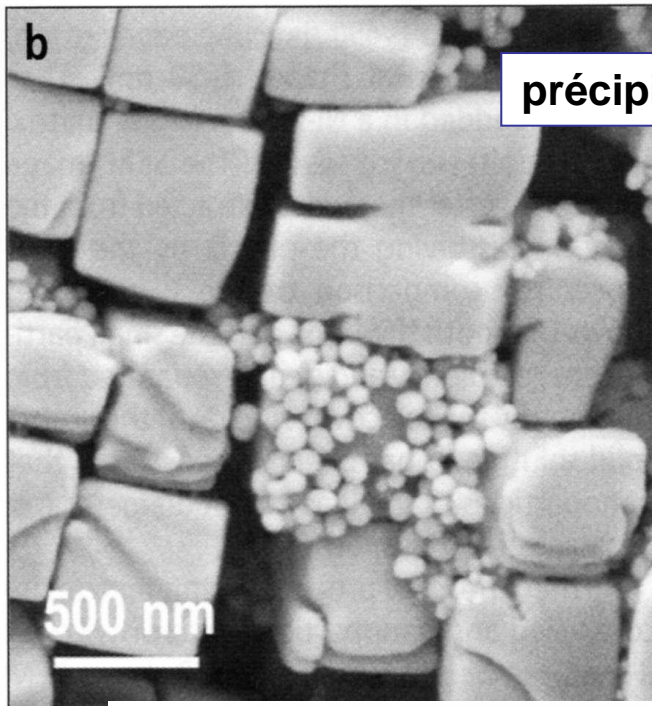


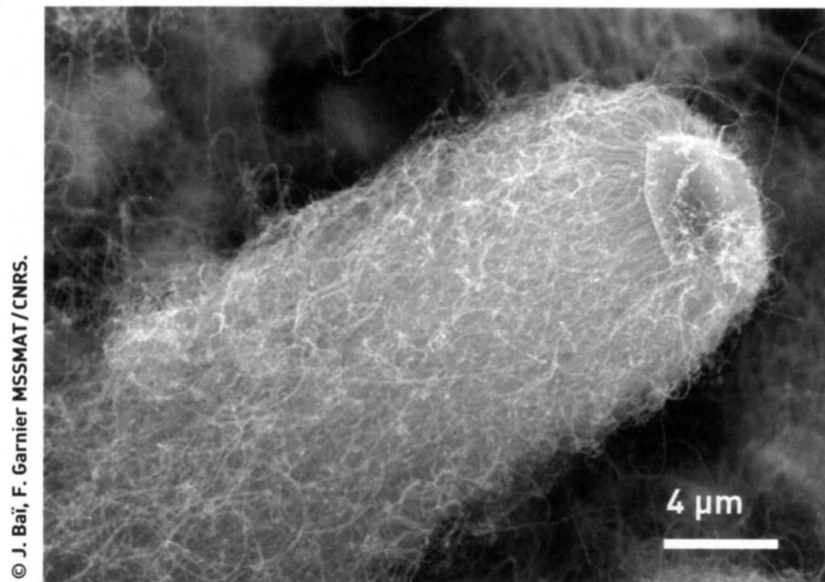
Image de tapis de nanotubes réalisée au microscope à faisceau d'électrons.



JSM 7700F



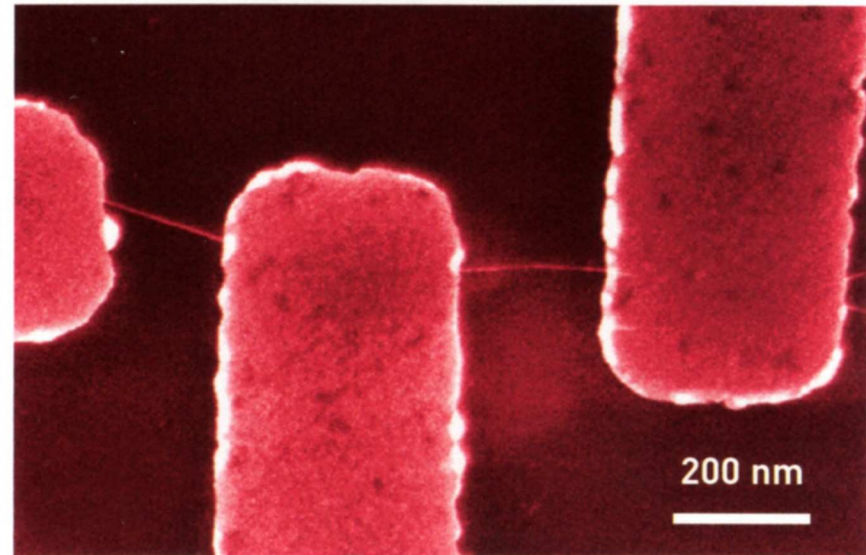
précipités de Ni_3Al



© J. Bai, F. Garnier MSSMAT/CNRS.

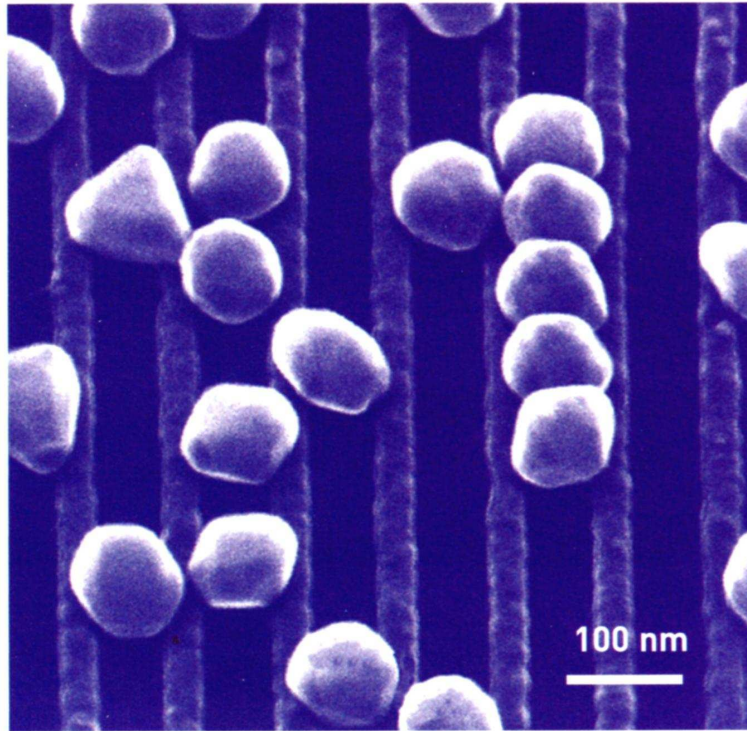
Nanotubes de carbone greffés sur des renforts micrométriques.

© LEPEs - CRTBT/CNRS - Grenoble.



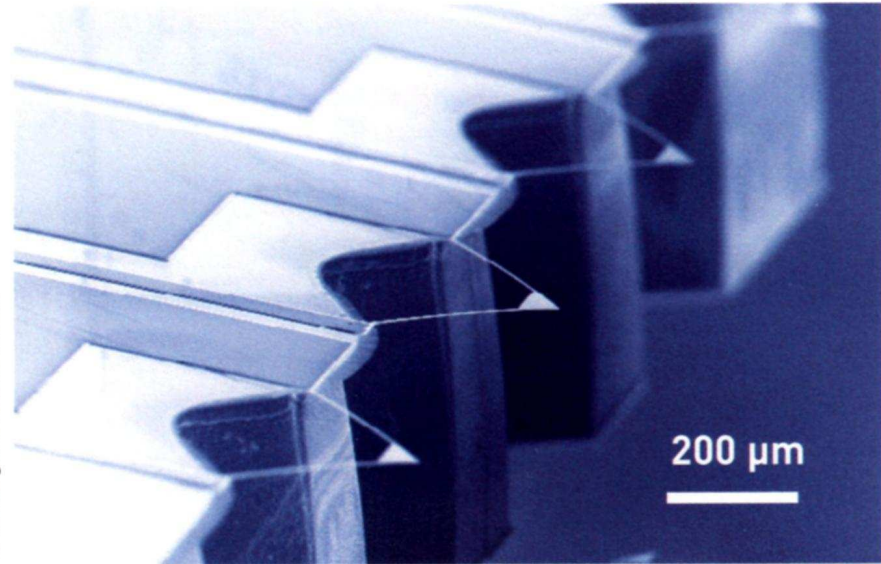
Transistor à base d'un nanotube de carbone auto-assemblé et connecté électriquement pendant sa synthèse.

© C. Vieu LAAS / CNRS.



Nanoélectrodes de 30nm de large pontées par des nanobilles d'or de 90 m de diamètre

© C. Bergaud LAAS / CNRS.



Nanoleviers piézorésistifs

**Avantage :
préparation d'échantillon (massif) simplifiée**

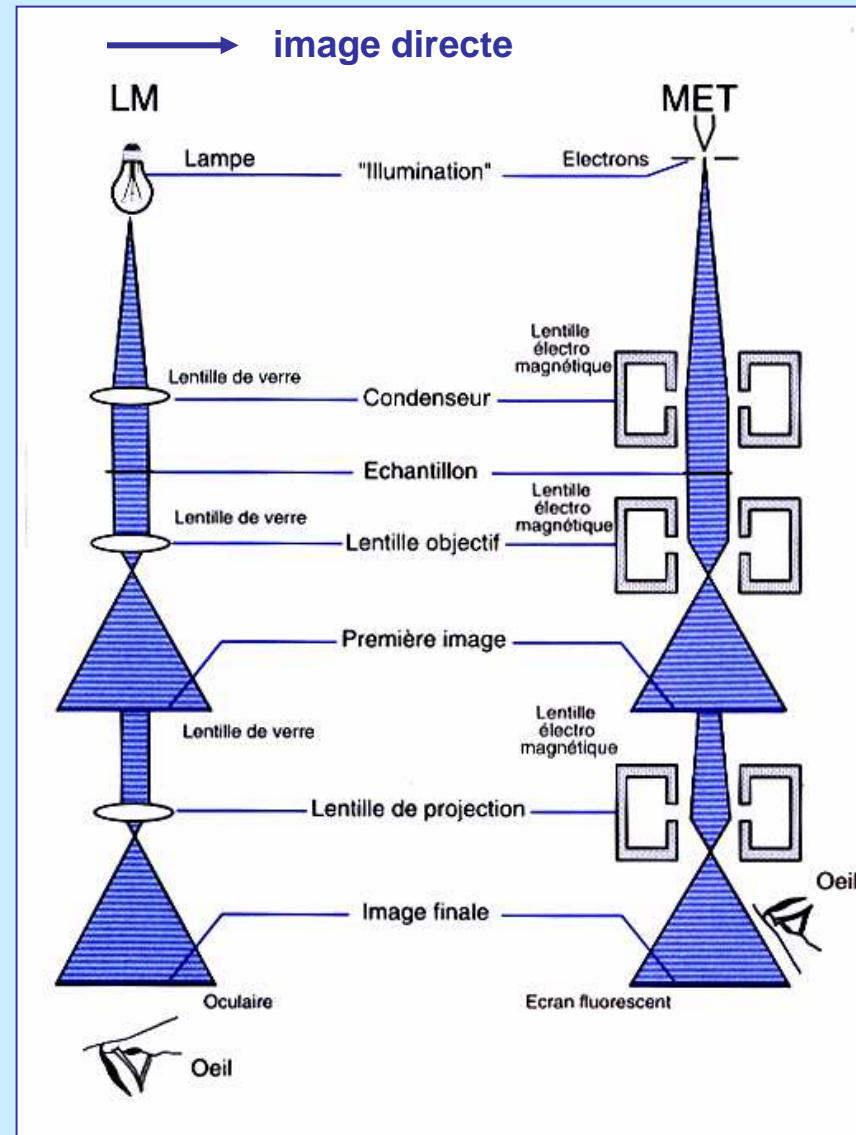
**Inconvénient :
analyse X impossible (> 1μm)**

I – Les microscopes électroniques en transmission

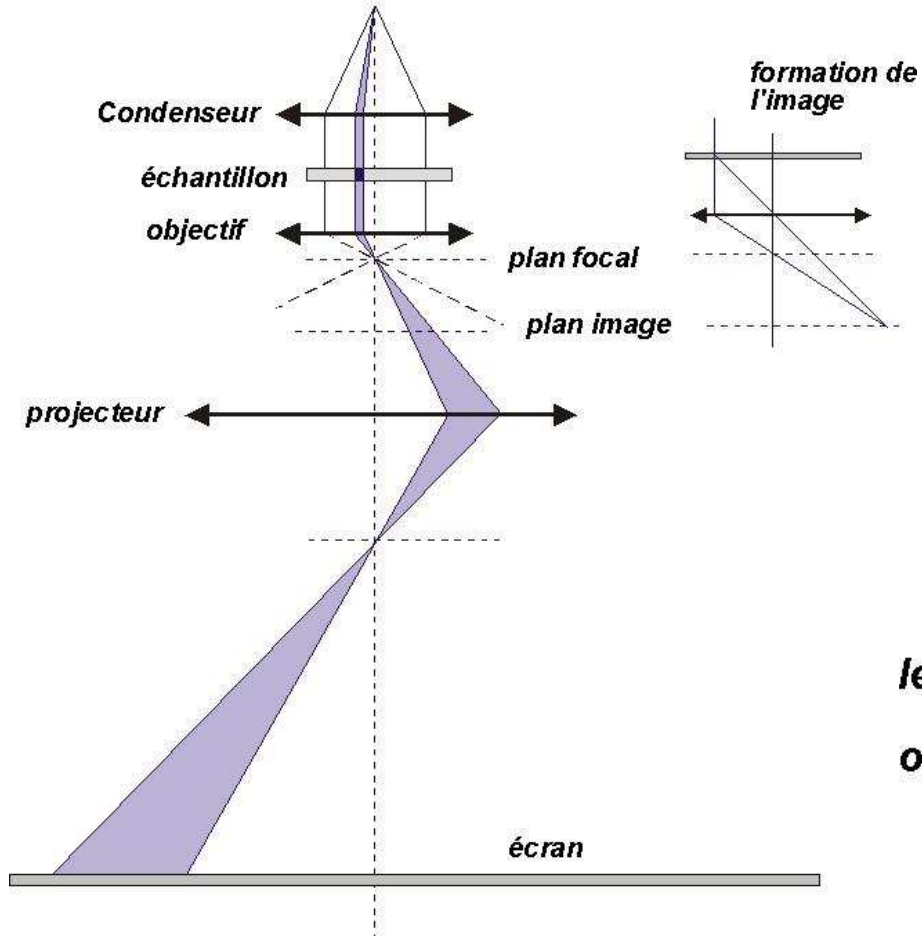
observation de la microstructure, de la structure cristallographie (et de la composition chimique locale)



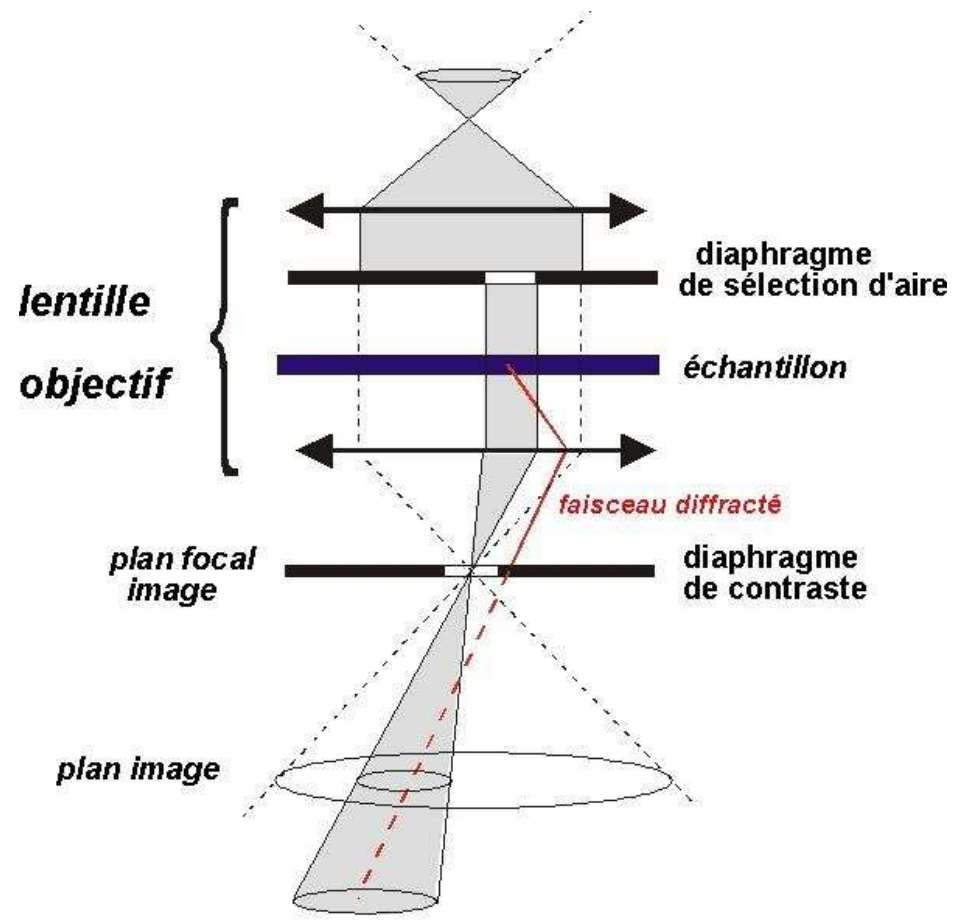
FEI Technai 200kV FEG



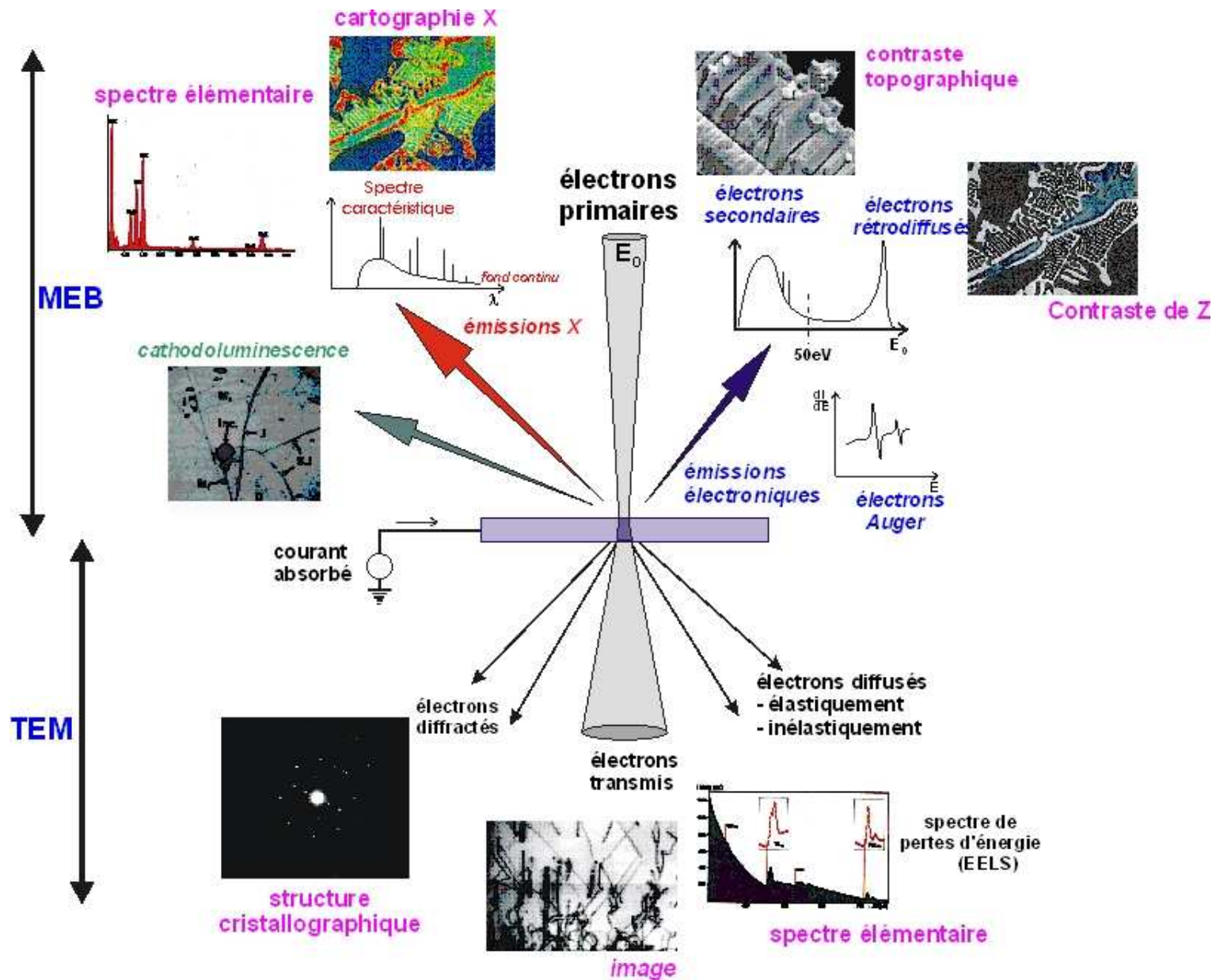
Formation de l'image en microscopie électronique en transmission



présence de 2 diaphragmes
 - de contraste
 - de sélection d'aire



interactions électrons-matière dans une cible mince

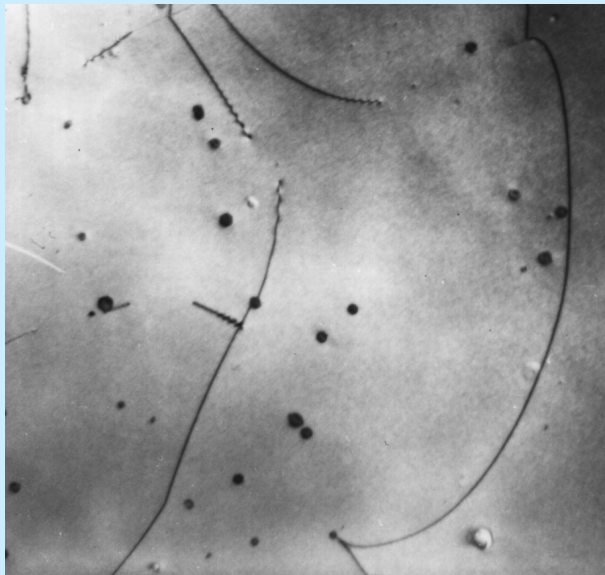


→ échantillons minces (« lame mince ») ou répliques

→ résolution 0,1 nm

→ *préparation longue et délicate...*

image



lignes de dislocation

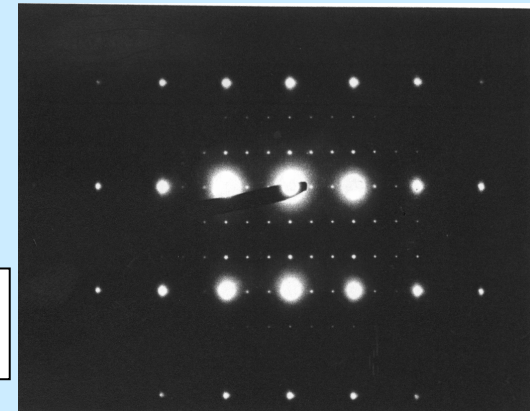
• microstructure
• précipitation...

diffraction



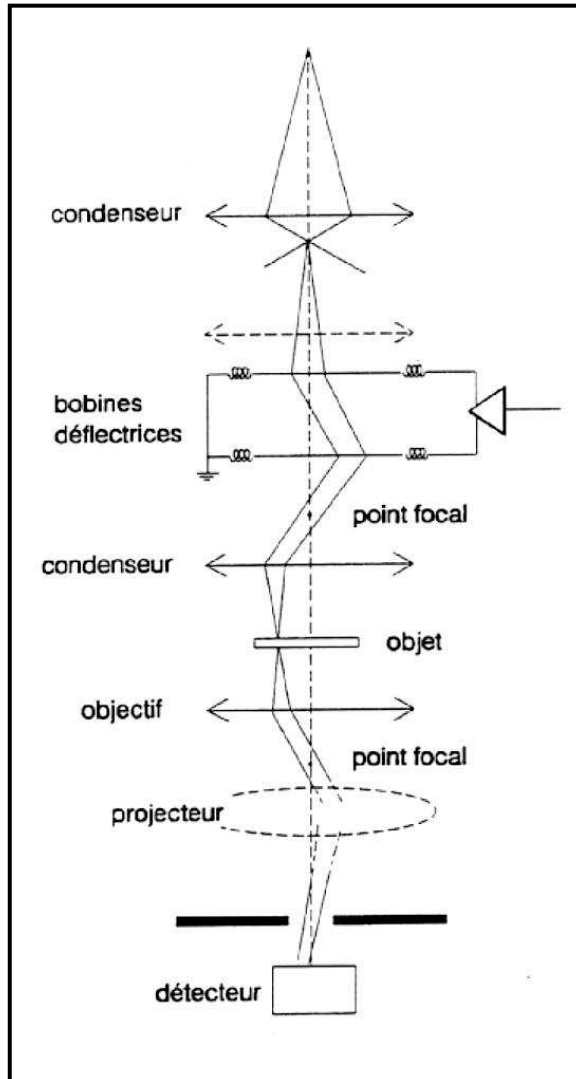
diagramme
de diffraction

cristallographie
(locale)



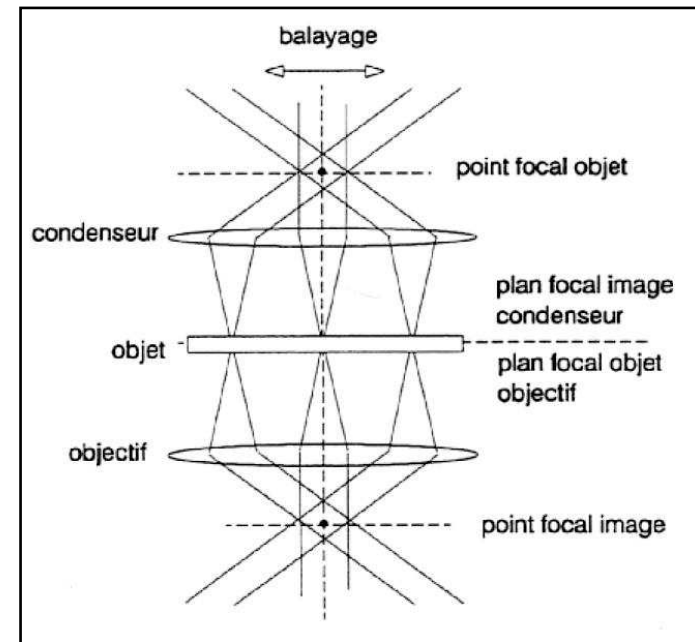
Analyse chimique (nm) par rayons X et par pertes d'énergie

STEM Scanning Transmission Electron Microscopy...



→ image par balayage comme dans un MEB

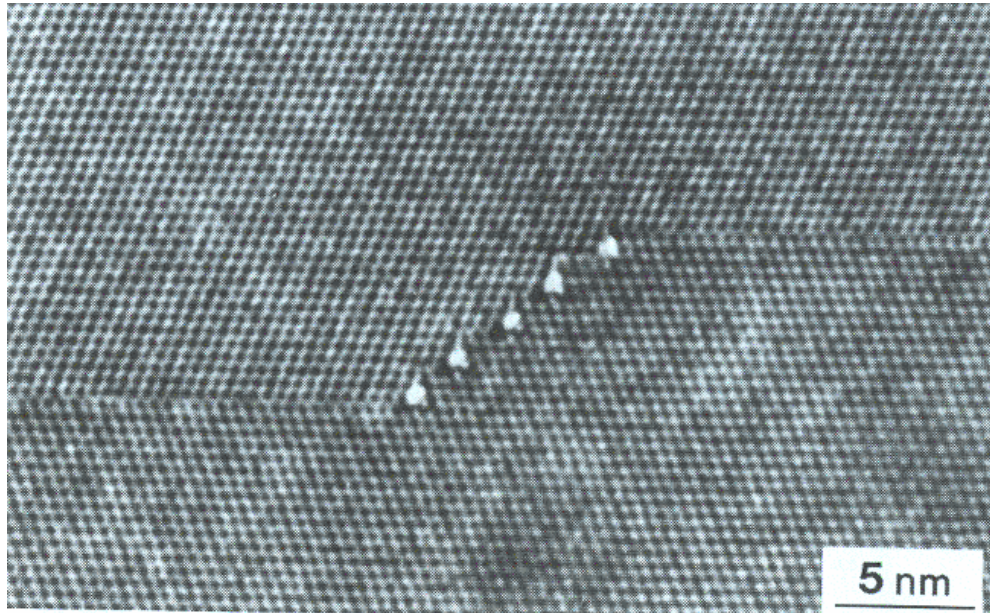
formation de l'image en mode STEM
détail de la lentille objective



Contrairement au TEM conventionnel, la sonde électronique est focalisée sur l'échantillon et l'image est formée par balayage (comme dans un MEB)

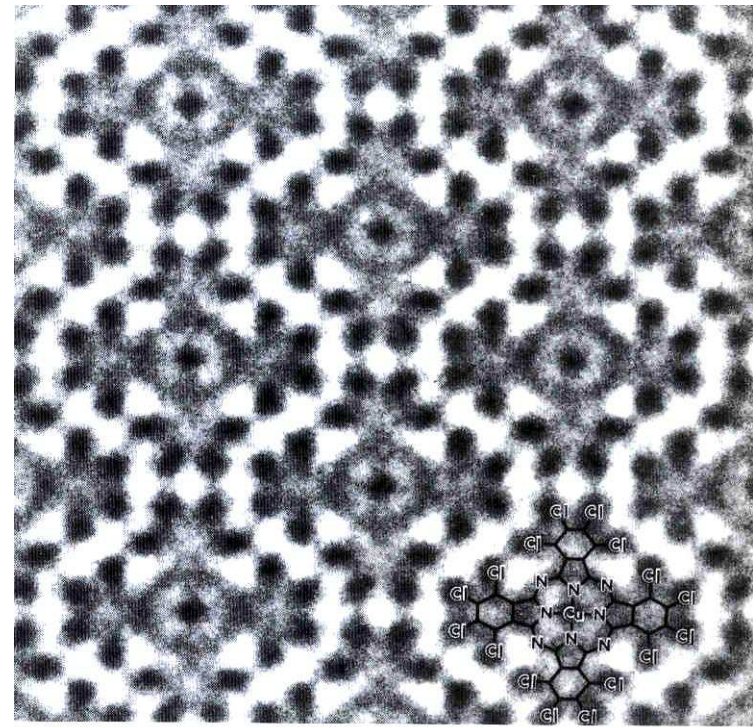
La résolution en image et en analyse est directement liée au diamètre de la sonde électronique (1nm) .

Les STEM récents sont équipés de canons à émission de champ (à cathode chaude ou Schotky)



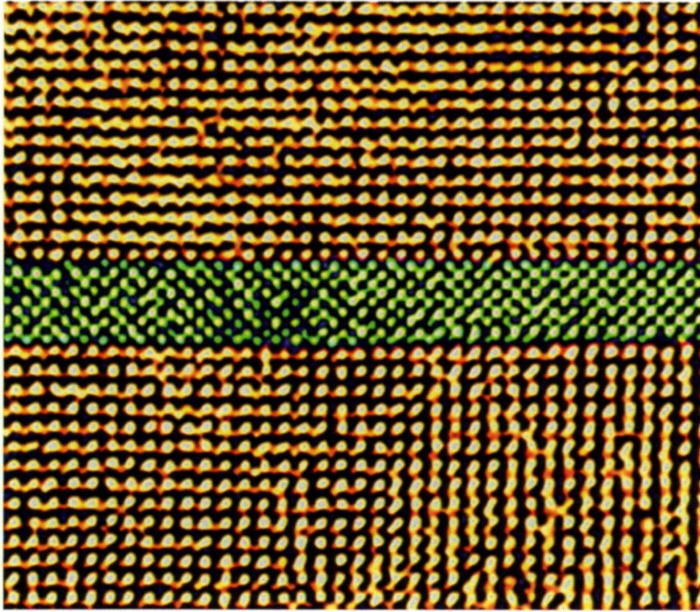
**Observation en TEM
haute résolution**

(visualisation d'atomes)



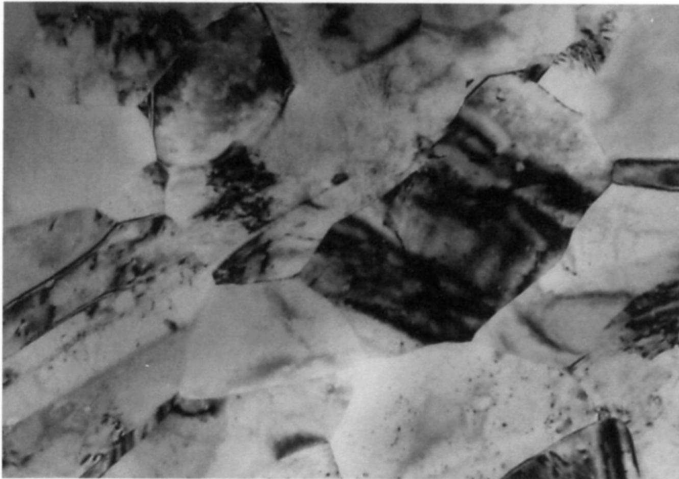
phthalocyanine chloré de Cu

© CNRS Photothèque /Thales - J.-L. Maurice.



Jonction tunnel magnétorésistive vue en coupe par microscopie électronique haute résolution.

© L. Langlois, Y. Champion LCCM/CNRS.



Grains de cuivre nanostructurés mesurant environ 100 nanomètres observés en microscopie électronique à transmission.



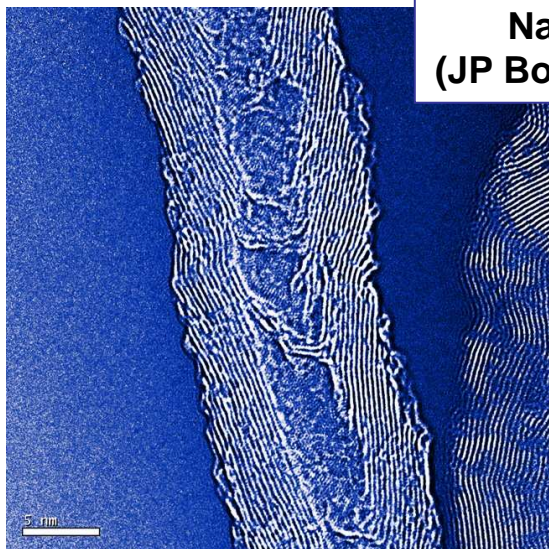
© LPS/CNRS - Orsay.

Image par microscopie électronique à très haute résolution de nanotubes d'oxyde de titane.

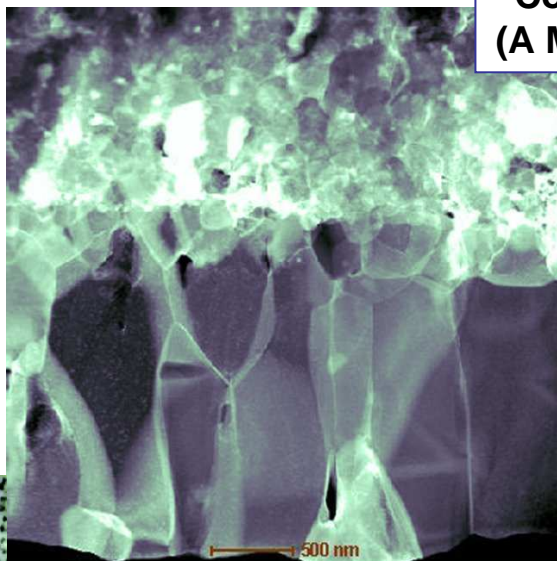
© GEMPPM/CNRS - Insa Lyon.



Nanotubes de carbone vus par microscope électronique à transmission.

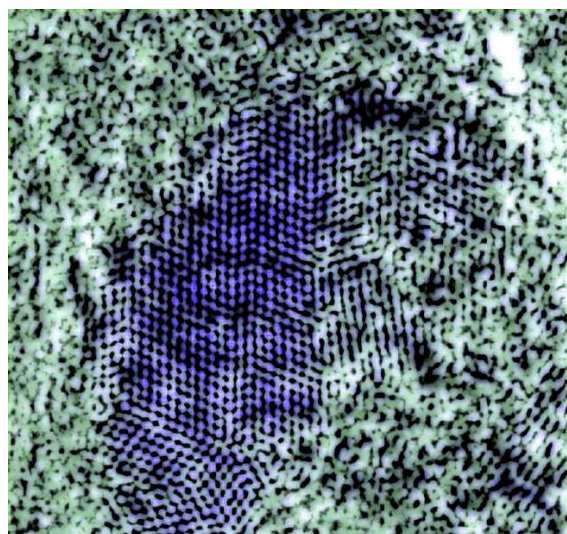
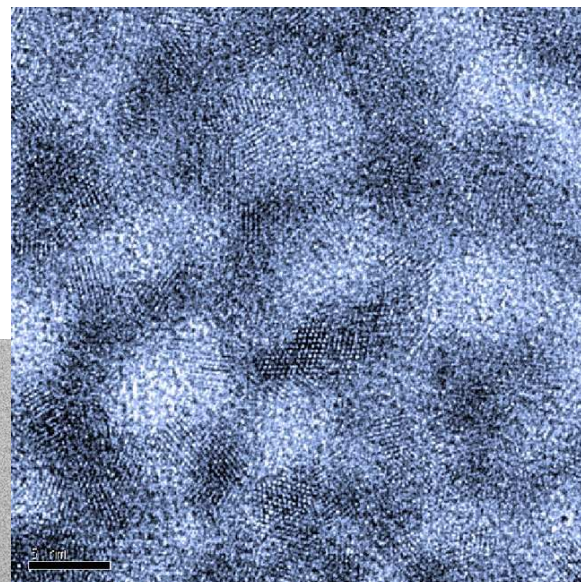


**Nanotube de carbone
(JP Boudou Univ P et M Curie)**

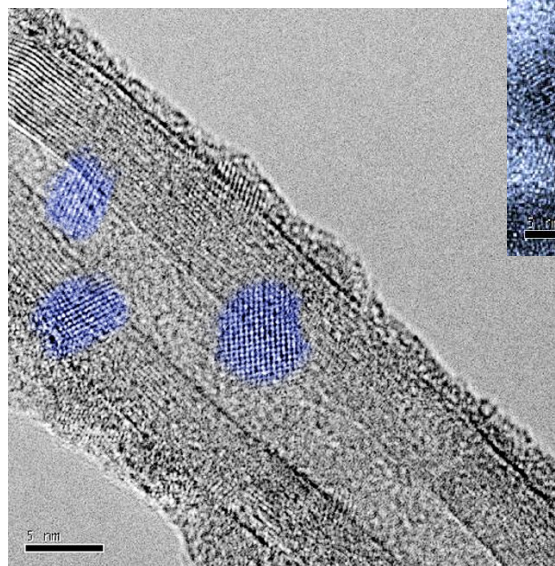


**Couche duplexe NiO – Ni
(A M Huntz Univ Paris Sud)**

**Catalyseur cerine- silice
nanoporeux
J Y Chane-Ching, Rhodia**



**nanomaclage dans un nanodiamant,
marquage de protéine et
support de catalyseur
(INSERM PetM Curie)**



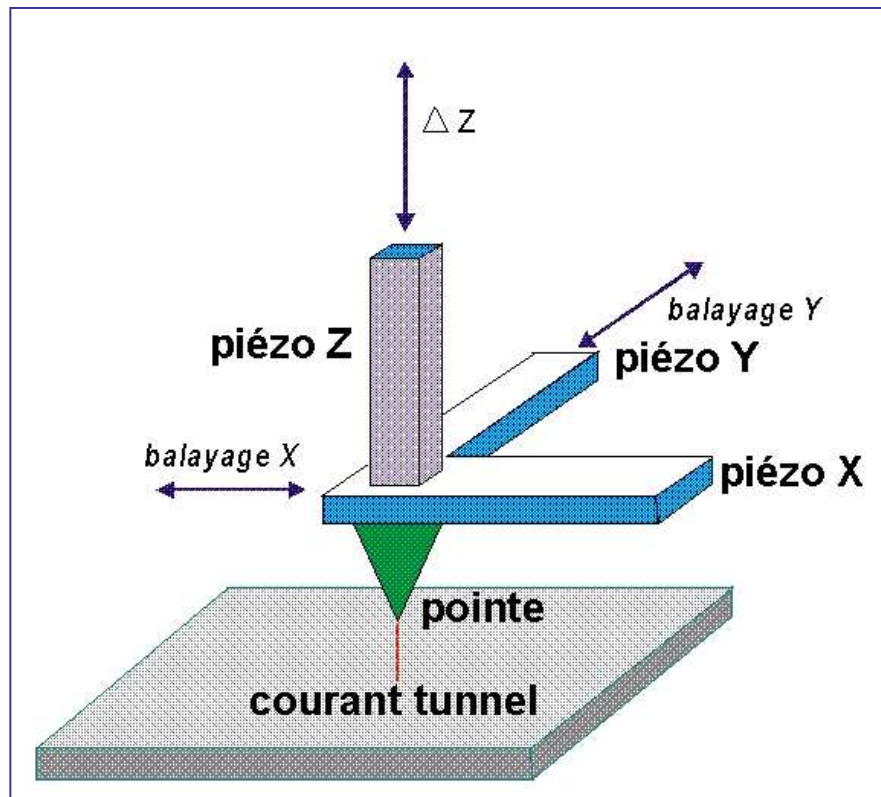
**TiO₂ dans des nanotubes
de Carbone
(photocatalyse)
S Bonnamy, CNRS Orléans**

III - Les microscopies à champ proche

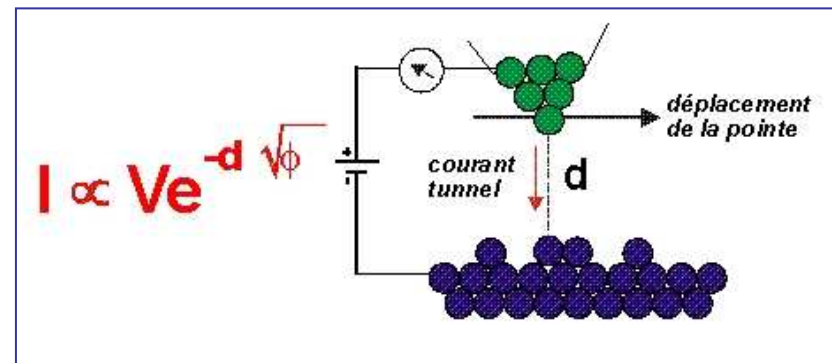
microscopie à effet tunnel (STM) et microscopie à force atomique (AFM)

microscopie à effet tunnel (STM)

On mesure le courant « tunnel » qui s'établit entre l'atome de la pointe et un atome de la surface. Ce courant varie très fortement avec la distance (variation d'une décade par Å). La pointe balaie la surface, soit en maintenant la distance fixe (et on mesure la variation de courant) soit en maintenant le courant constant (et en déplaçant en Z). La surface 3D est reconstruite par l'ordinateur.

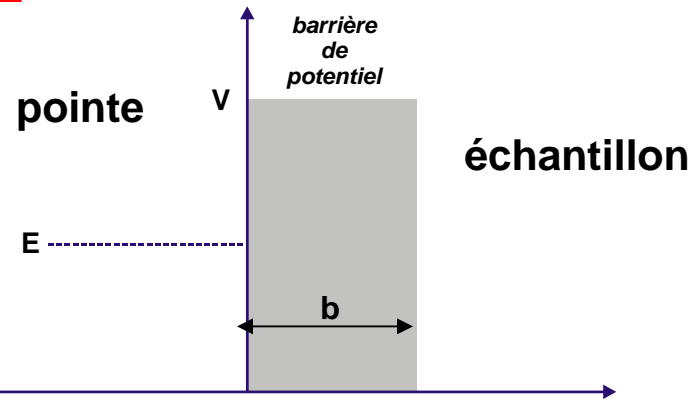


- pointe de W
- échantillon conducteur
- résolution :
 - X, Y : 1 Å
 - Z : 0,1 Å



Principe de l'Effet tunnel

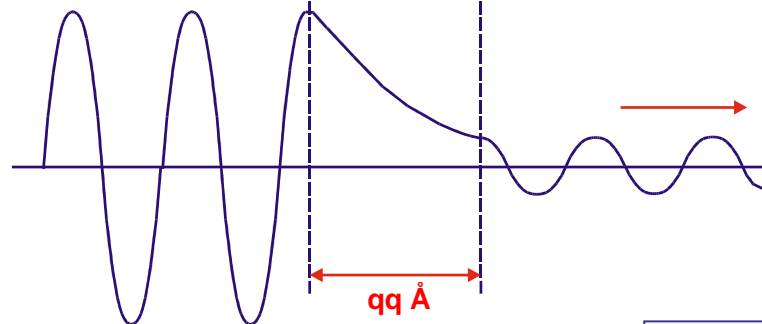
Effet quantique



Fonction d'onde électronique Ψ :

Ψ^2 :
→ probabilité de présence

Courant tunnel $I \propto \exp(-2k_2 b)$



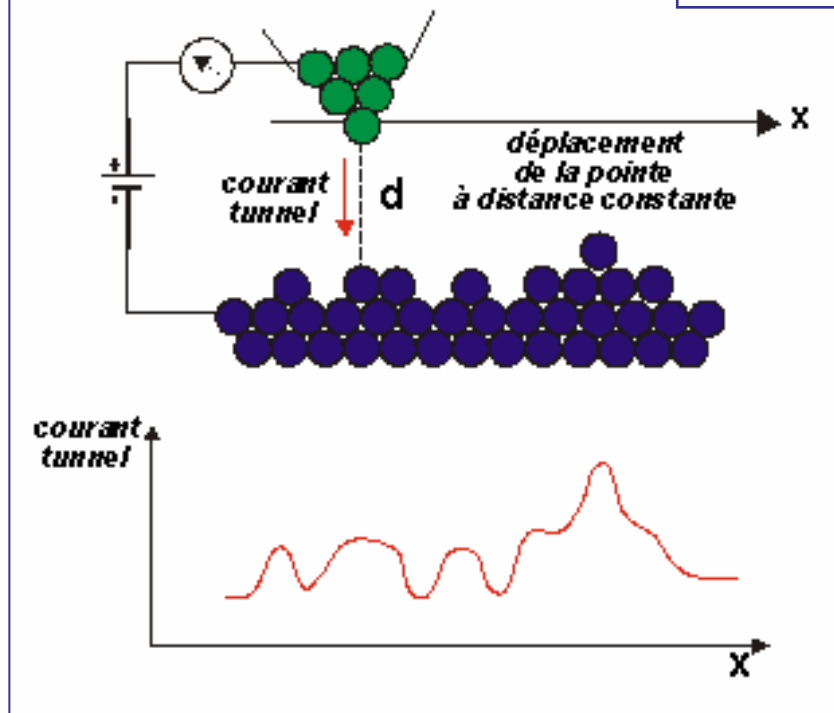
$$\Psi_1 = A_1 \exp(-ik_1 r)$$

$$\Psi_3 = A_3 \exp(-ik_3 r)$$

$$\Psi_2 = A_2 \exp(-k_2 x)$$

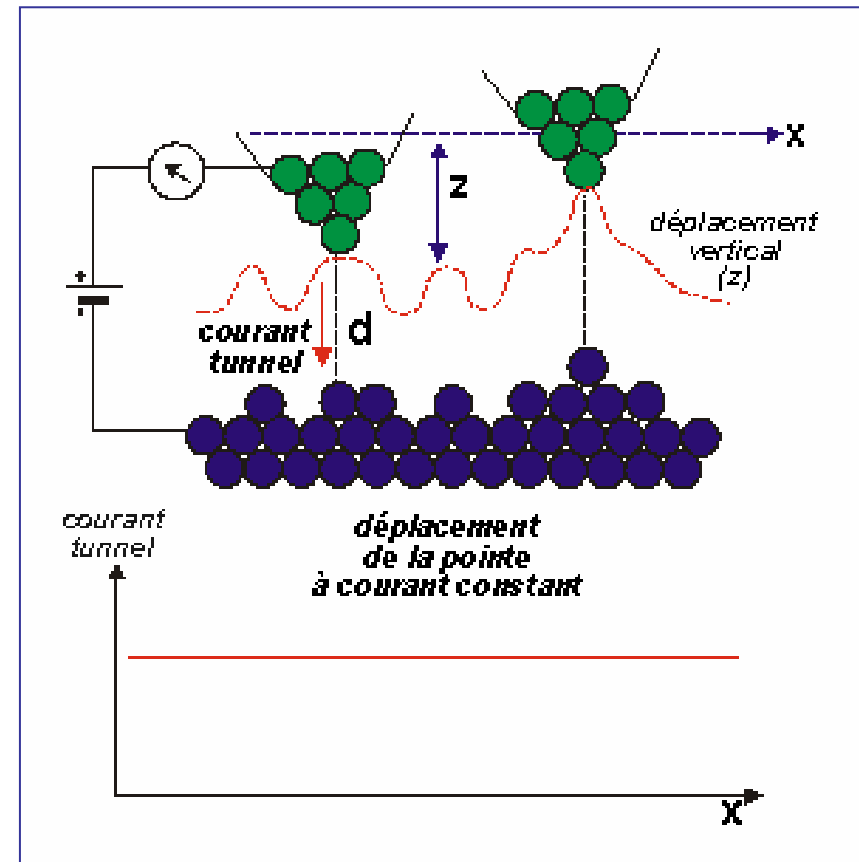
A l'intérieur du métal, la fonction d'onde de l'électron est périodique ; hors de métal, la probabilité diminue très rapidement mais peut avoir une valeur non nulle au delà de la barrière de potentiel si celle-ci est suffisamment étroite ou si l'autre métal est suffisamment proche (quelques Å).

Modes d'utilisation



1) déplacement de la pointe à distance constante (échantillon présentant peu de relief)

On mesure les variations du courant tunnel pour reconstruire l'image

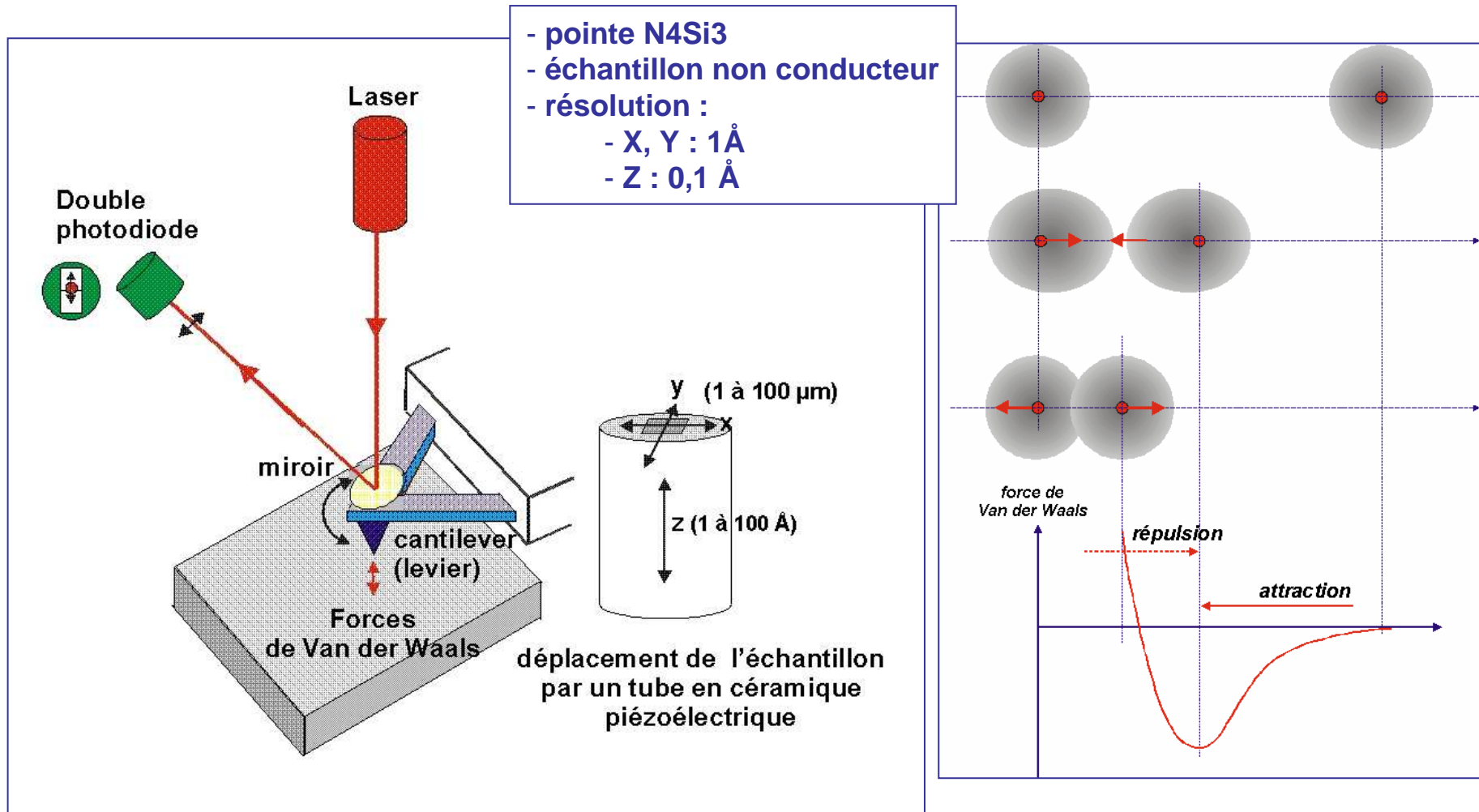


2) déplacement de la pointe à courant tunnel constant (échantillon présentant beaucoup de relief)

On mesure le déplacement en Z de la pointe nécessaire pour maintenir le courant tunnel constant

microscopie à force atomique (AFM)

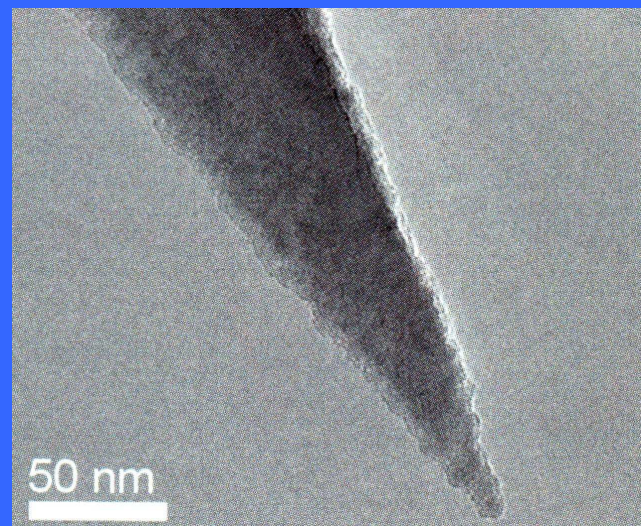
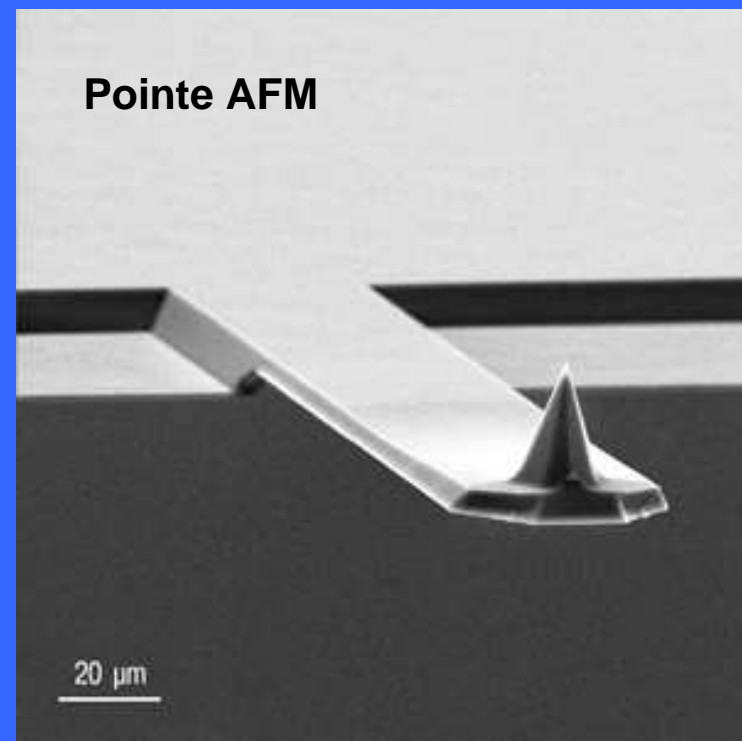
On mesure la force qui s'établit entre l'atome de la pointe et l'atome de la surface (entre 10^{-7} et 10^{-11} N), cette force entraîne un mouvement oscillant de la pointe grâce au bras de levier (cantilever) en fonction du relief de l'échantillon et qui est mesuré à l'aide d'un miroir fixé sur le cantilever et une double photodiode.

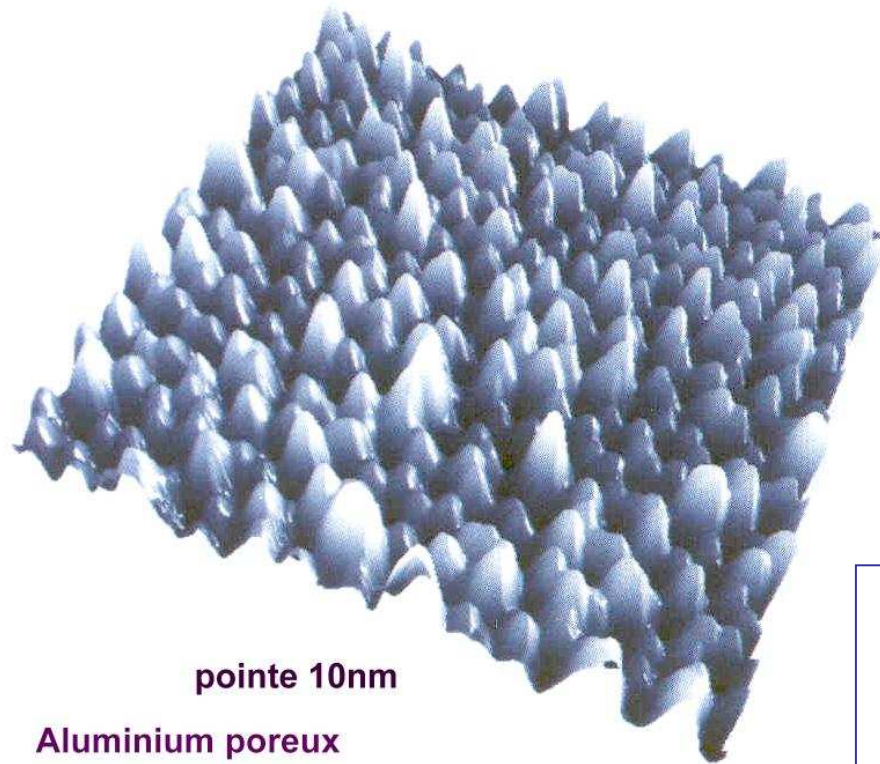


Microscope à force atomique



Observation MEB
de la pointe AFM

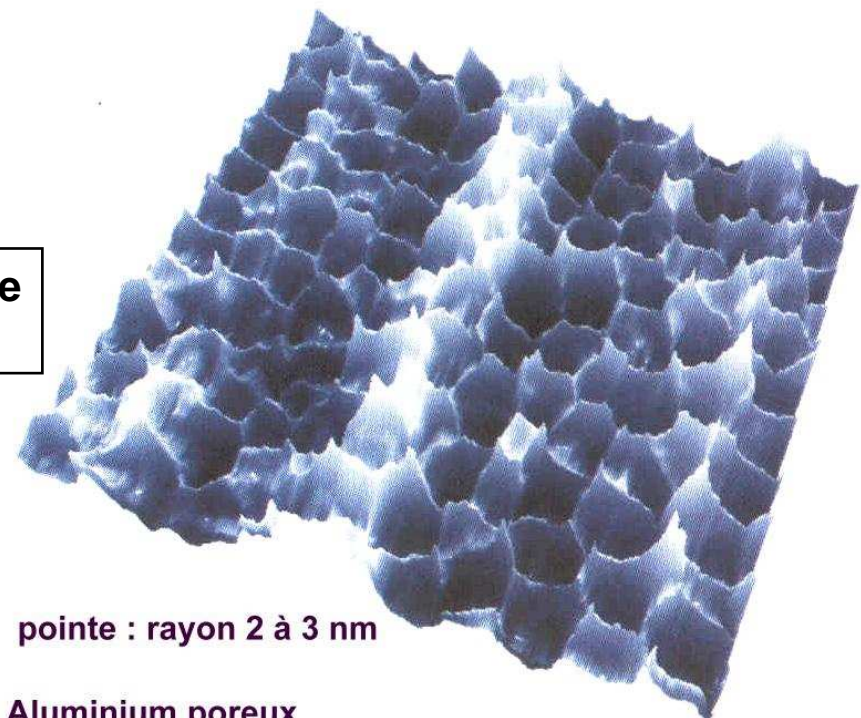




pointe 10nm

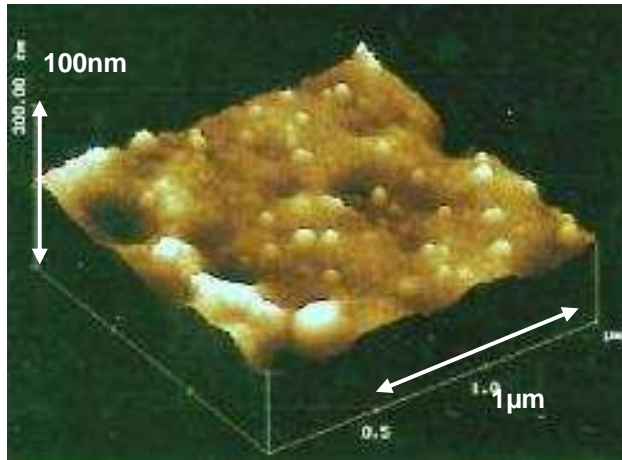
Aluminium poreux

**Influence du rayon de courbure de la pointe
sur l'image obtenue de la surface**

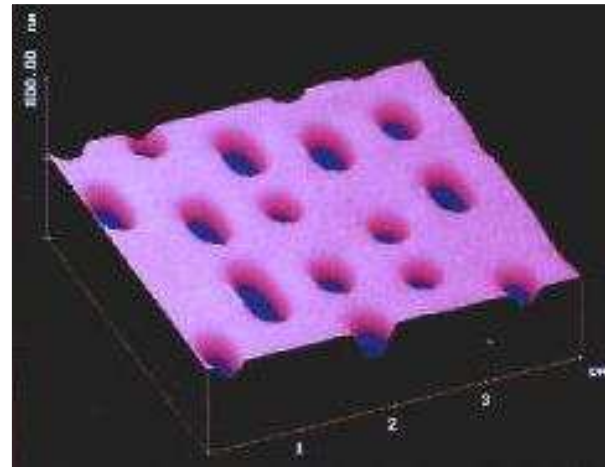


pointe : rayon 2 à 3 nm

Aluminium poreux



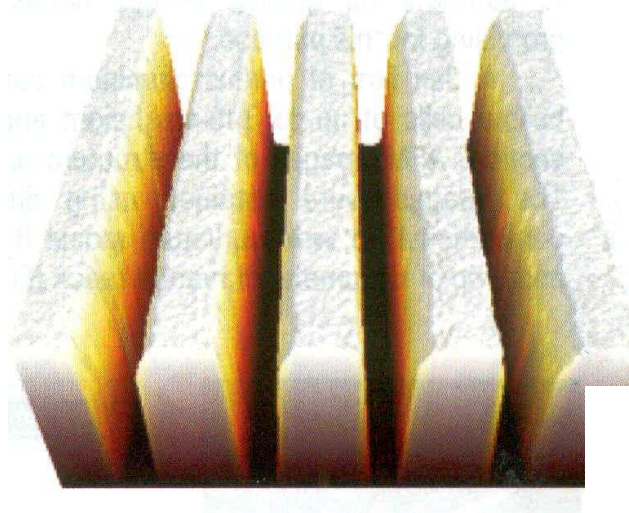
Traces de laminage sur une plaque d'Al (AFM)



Structure d'un DVD

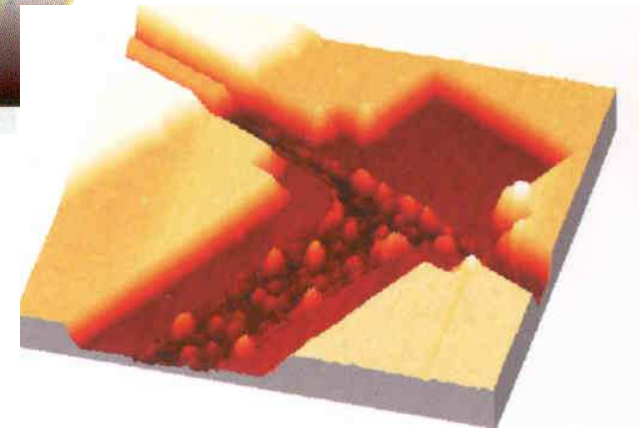
Quelques images...

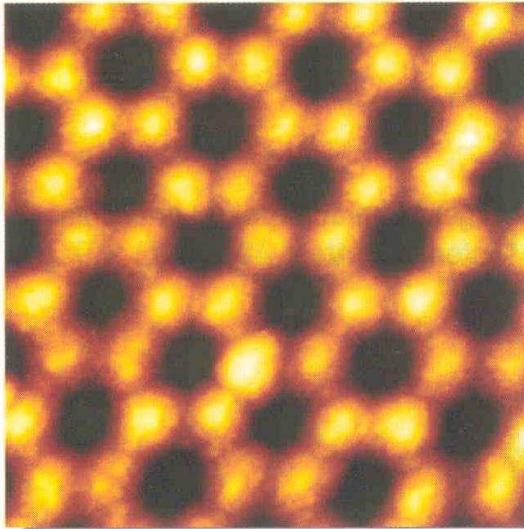
échelle
« macro et microscopique »



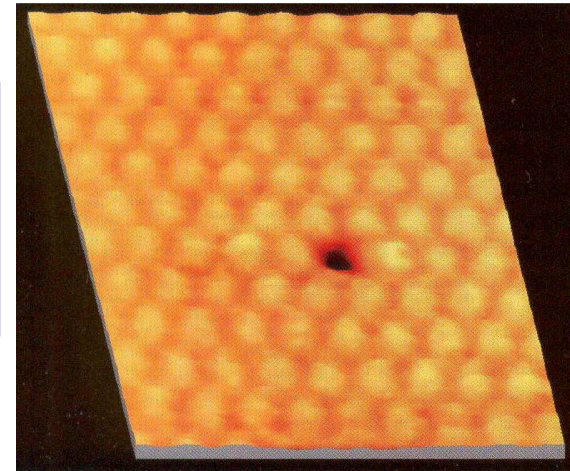
transistor

Mode AFM non-contact
représentation 3D de
gravures de largeur 160 nm,
profondeur : 550 nm
dimension de l'image : 1,5µmx1,5µm





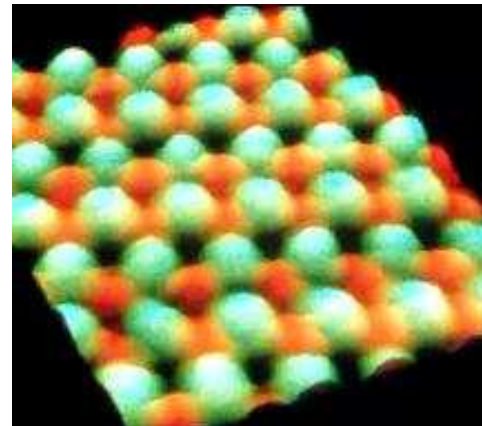
**Mode AFM non-contact
nano-structure sur une
surface d'Al
dimension de l'image : $0,5\mu\text{m}\times 0,5\mu\text{m}$
résolution latérale : 2nm**



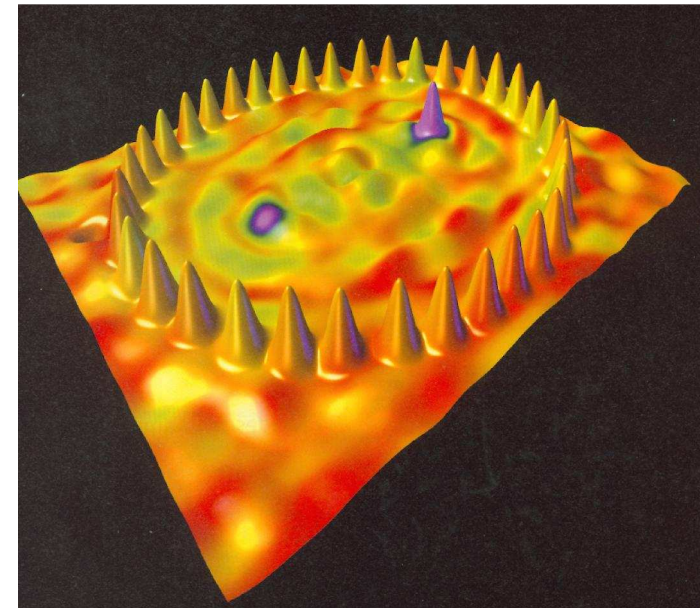
**lacune
 $50\times 50\text{\AA}$**

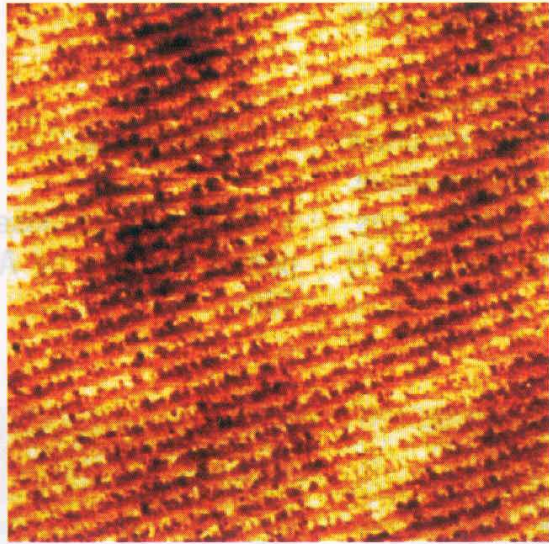
**échelle « nanoscopique »
ou atomique**

atomes de germanium

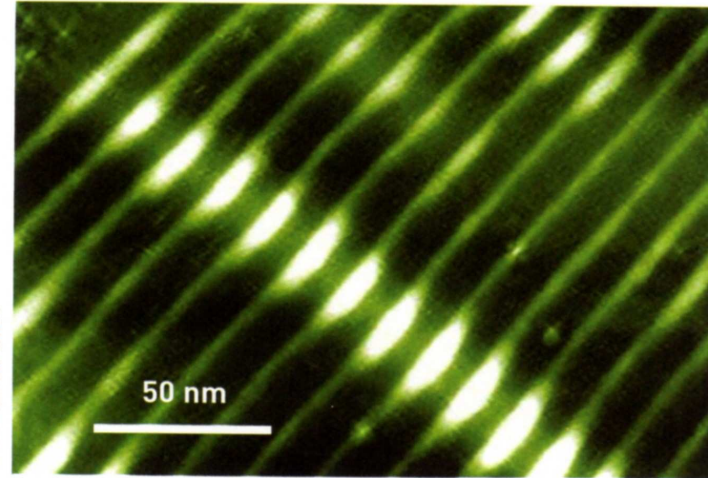


Microscopie tunnel :
image de 36 atomes de Co sur une surface de Cu
disposés en ellipse.
Un autre atome de Co est sur l'un des foyers de l'ellipse.
On observe sur l'autre foyer l'image fantôme d'un atome
de Co, provoquée par la réflexion des ondes électroniques
sur les atomes de l'ellipse, qui se focalisent au niveau du
foyer.



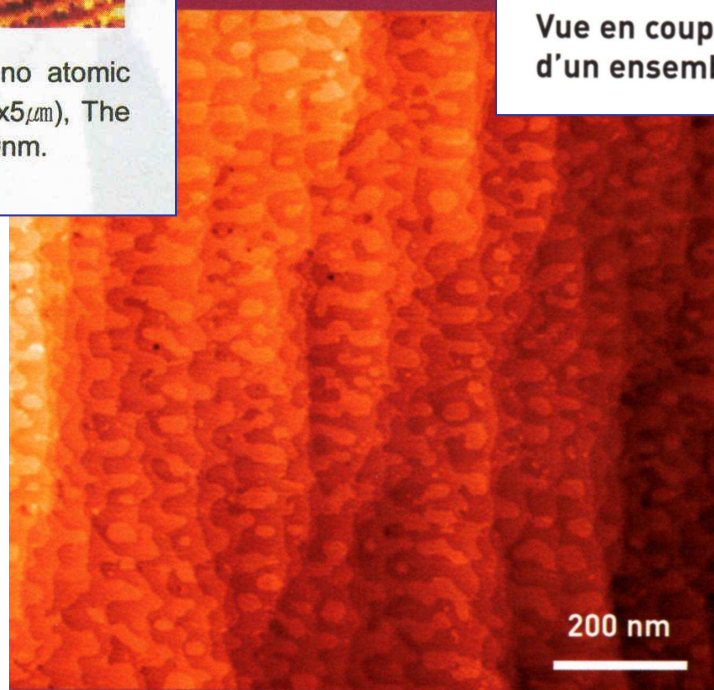


Non-Contact AFM image of mono atomic steps on LaAlO₃(001) surface (5x5 μ m). The height of each atomic step is 0.19nm.



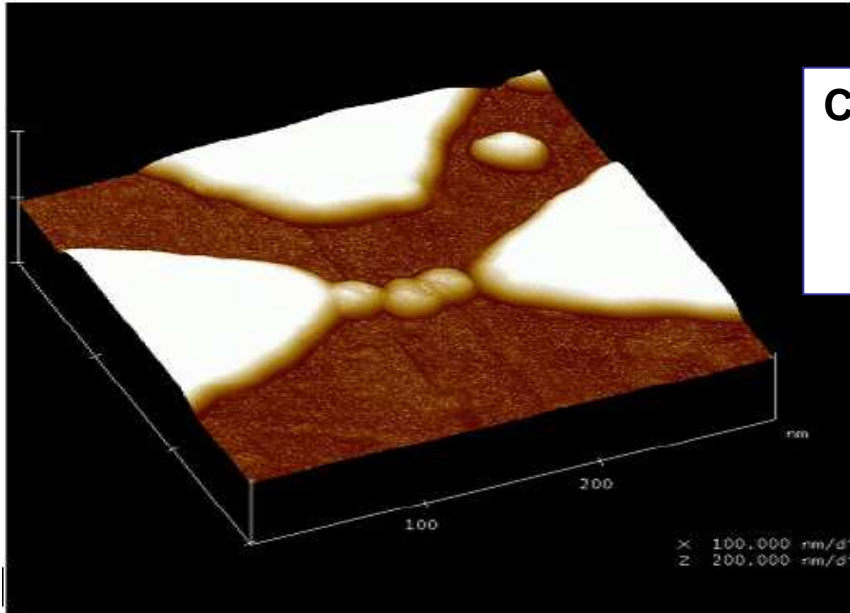
© LPN-IEMN/CNRS.

Vue en coupe par microscopie à effet tunnel d'un ensemble de boîtes quantiques.

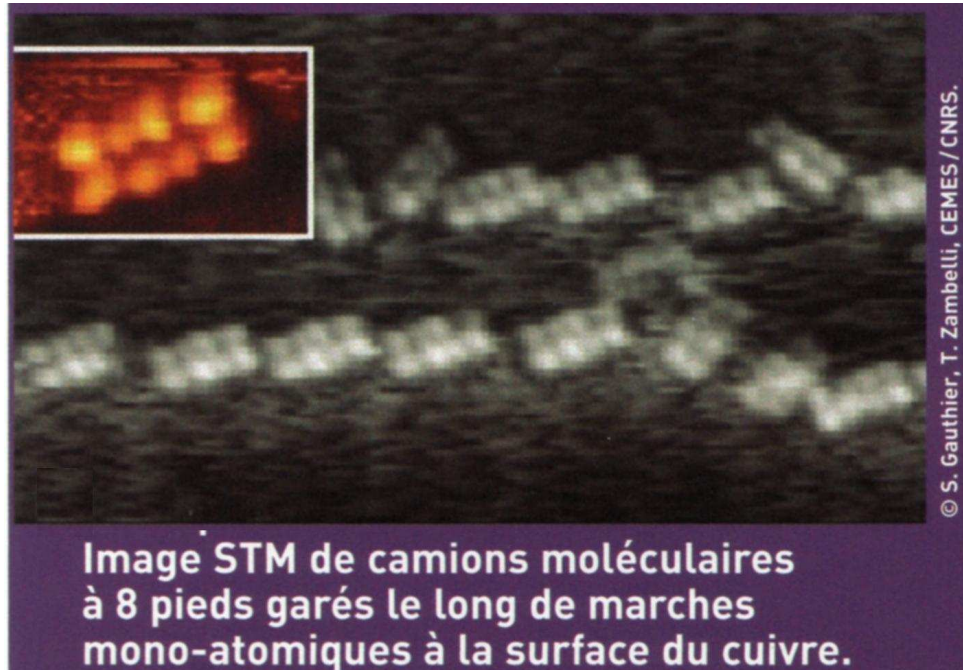


© CNRS Photothèque - C. Derantot.

Monocrystal d'or observé par microscopie à effet tunnel (STM).



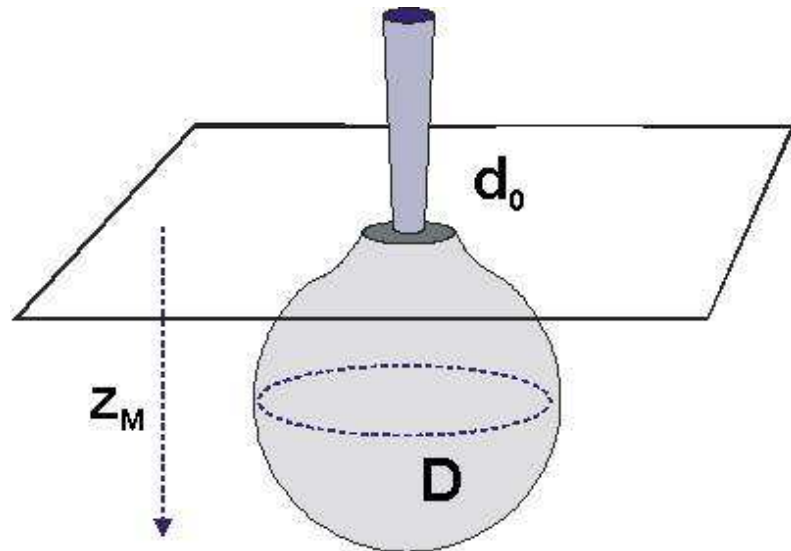
**Construction d'un transistor monoélectronique
par déplacement de nanocristaux de Si entre
2 électrodes métalliques (image AFM)
(G. Bremond et al., Villeurbanne)**



**Image STM de camions moléculaires
à 8 pieds garés le long de marches
mono-atomiques à la surface du cuivre.**

et pour l'analyse...

I - Analyse X par EDS



MEB

d_0 qq nm à qq 10^2 nm

z_M, D : μm

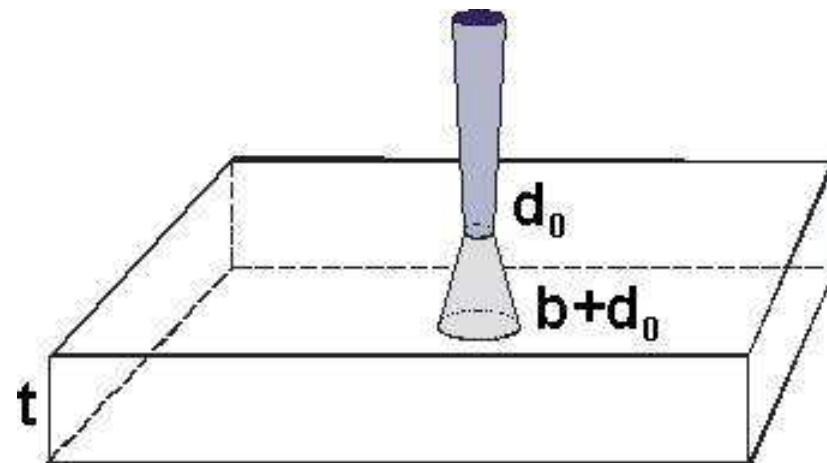
Volume analysé : μm^3

⇒ *inadapté*

d_0 : qq nm

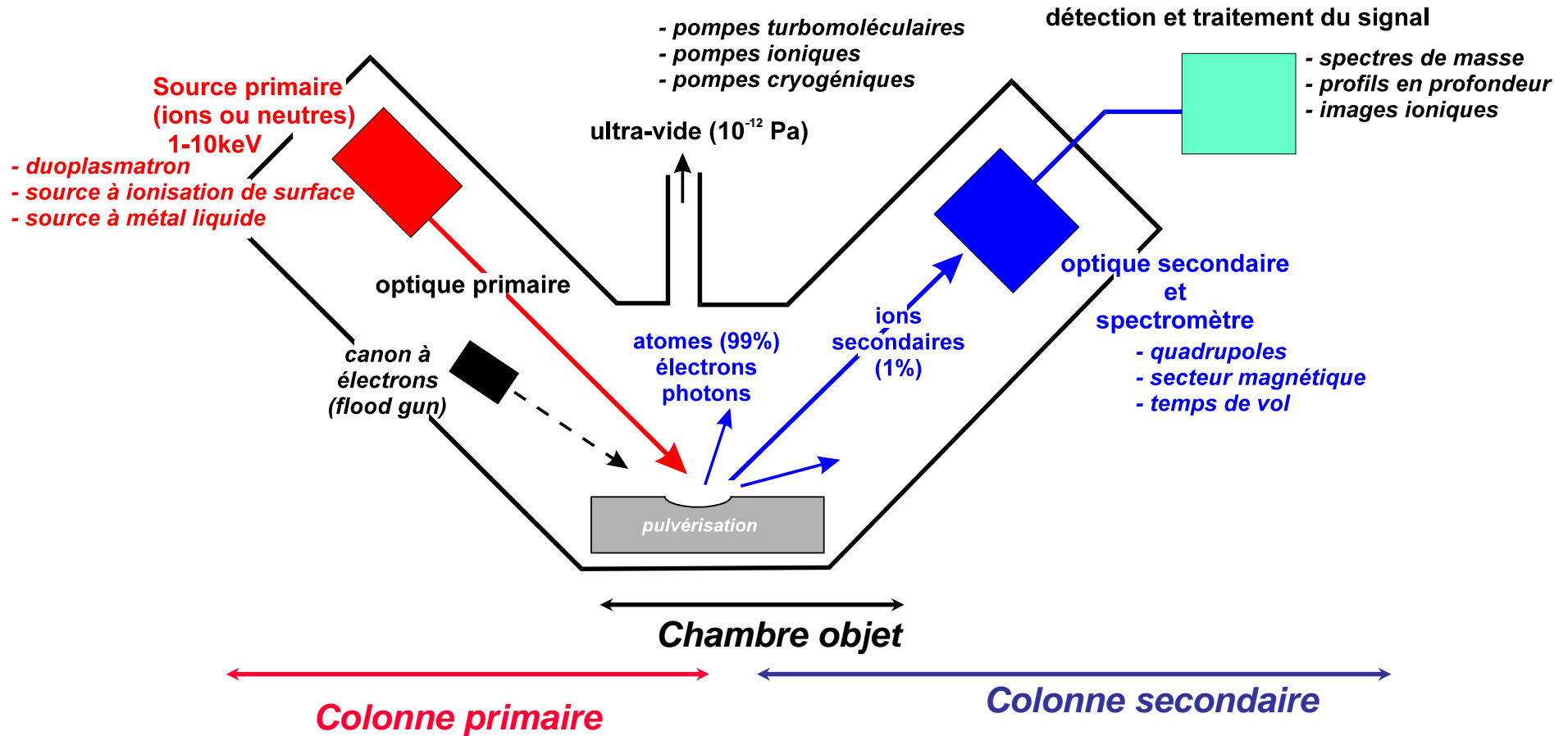
t : qq 10 à 100 nm

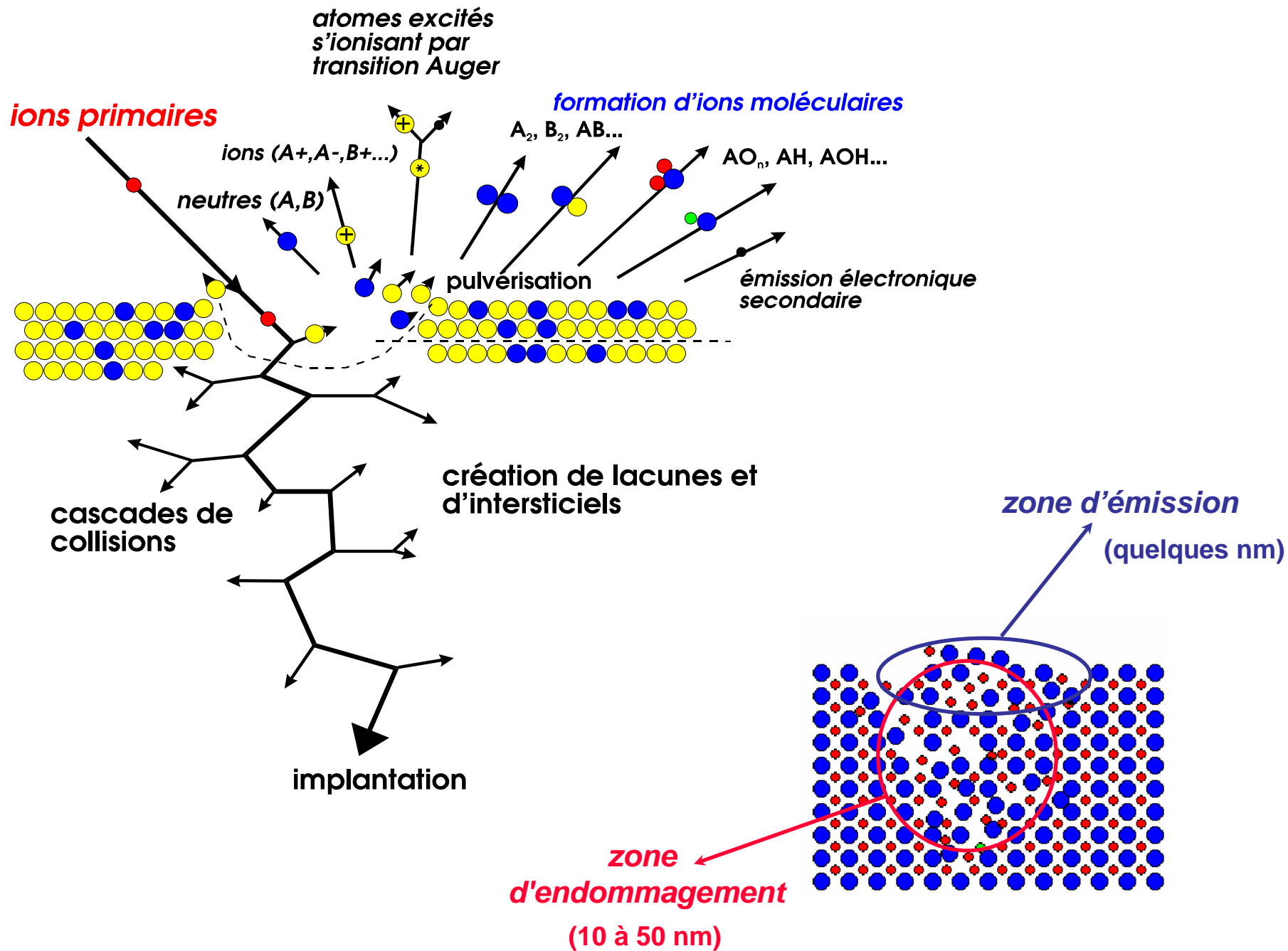
Volume analysé : qq nm^3

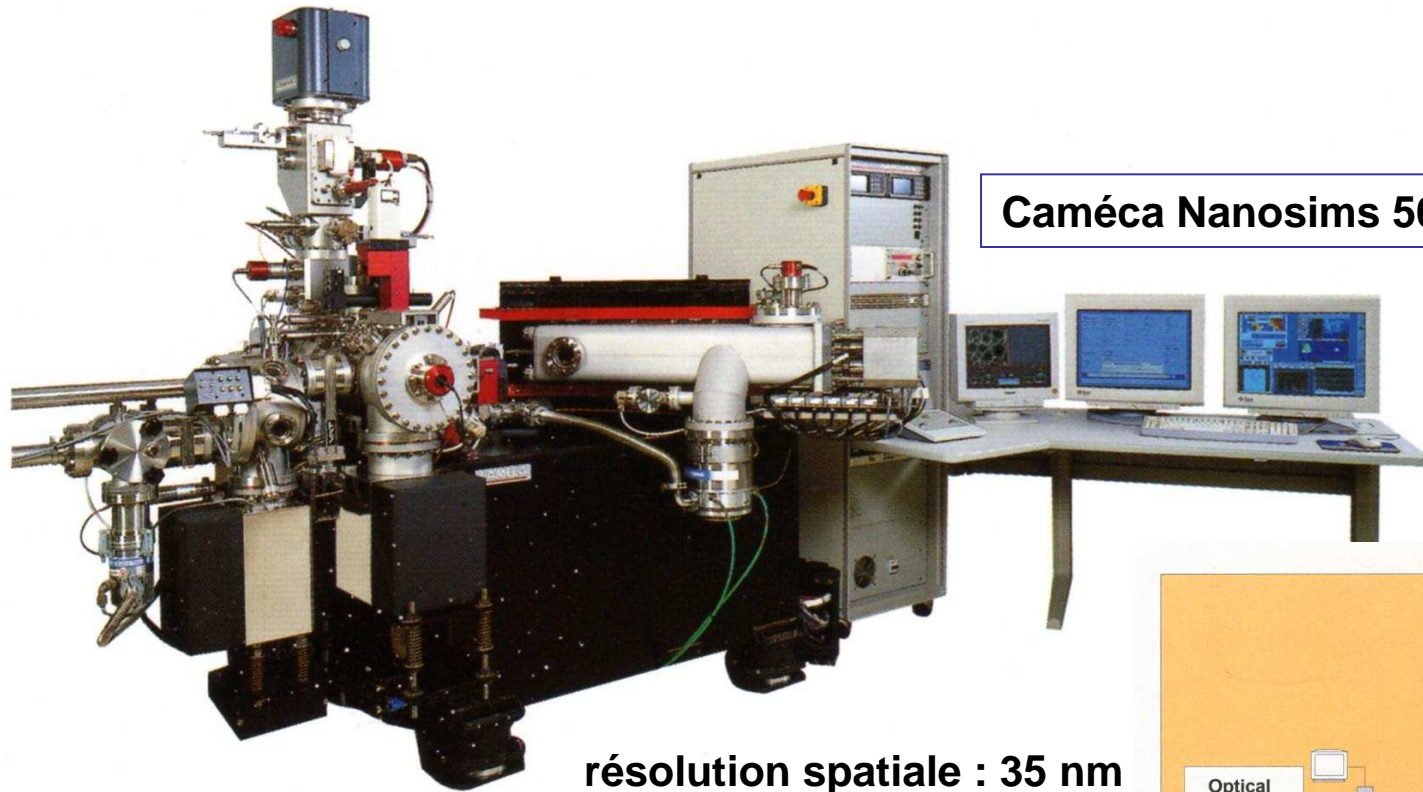


STEM

II – La spectrométrie d'émission ionique haute résolution (nanosims 50)





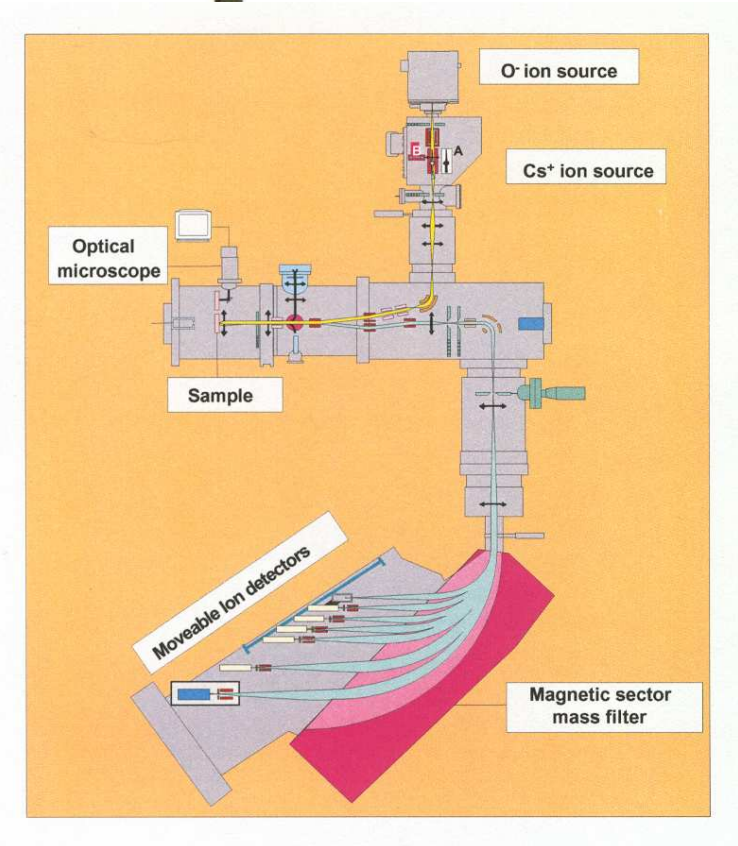


Caméca Nanosims 50

résolution spatiale : 35 nm

Analyse chimique par émission ionique

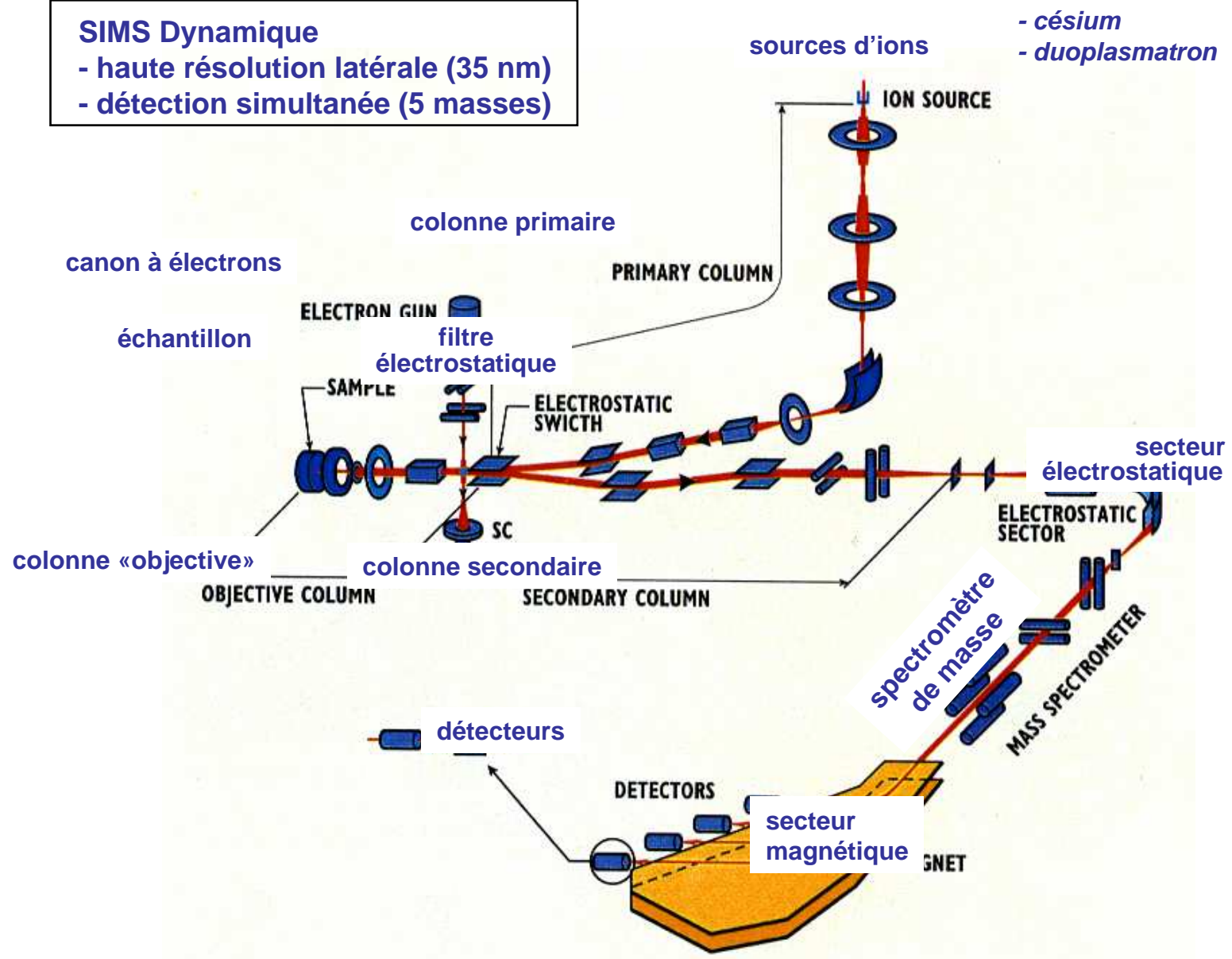
- analyse isotopique
- à partir de l'hydrogène
- très basse limite de détection (ppm à ppb)
- *analyse destructive*

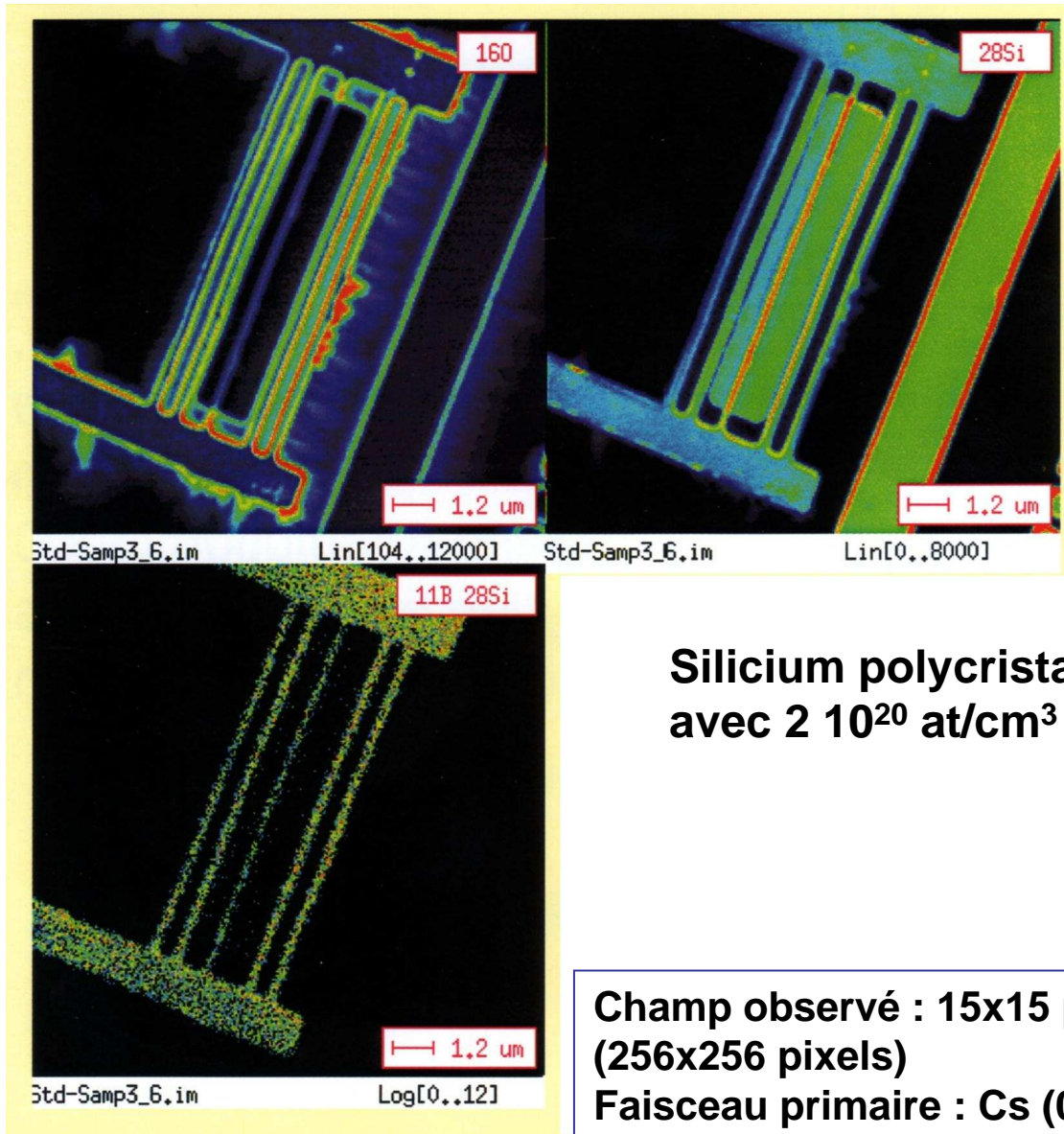


CAMECA Nanosims 50

à partir d'un instrument conçu à l'ONERA

SIMS Dynamique
- haute résolution latérale (35 nm)
- détection simultanée (5 masses)





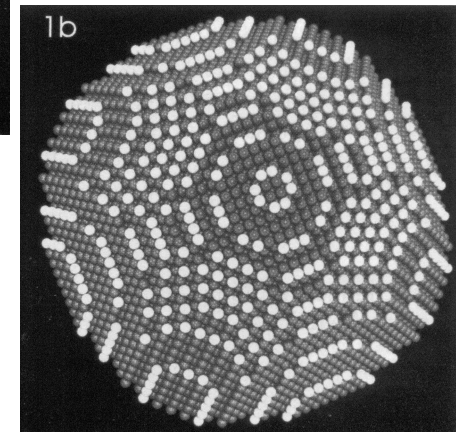
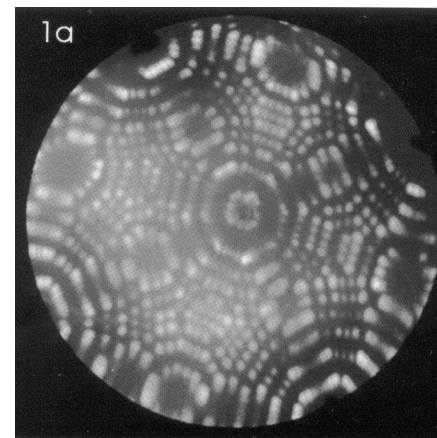
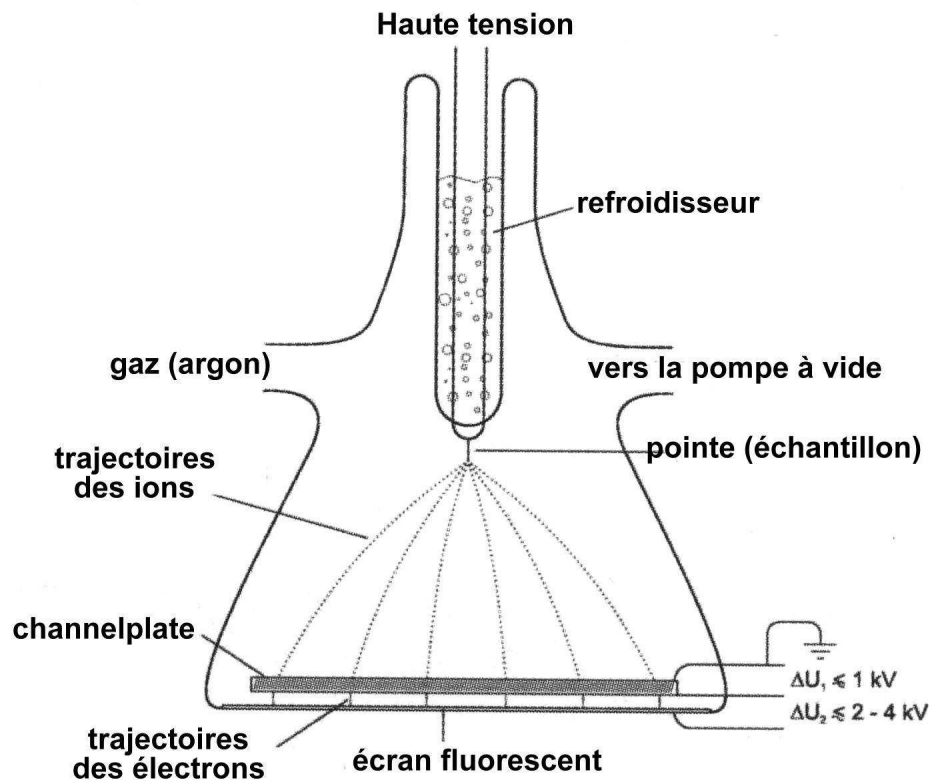
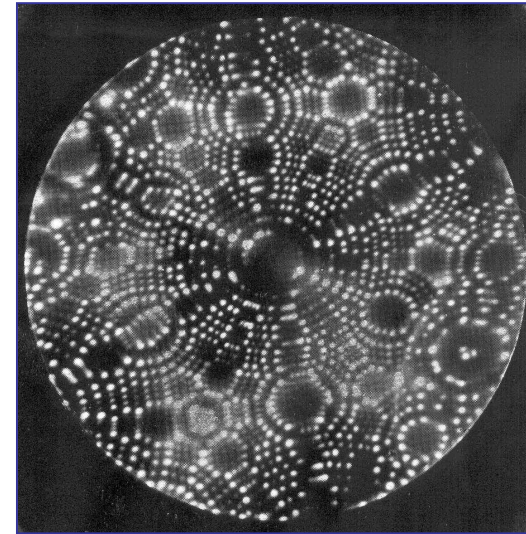
**Silicium polycristallin dopé
avec $2 \cdot 10^{20}$ at/cm³ de bore**

**Champ observé : 15x15 μm
(256x256 pixels)
Faisceau primaire : Cs (0,1μm, 1,5 pA)
temps d'acquisition : 15 mn**

III - La sonde atomique tomographique

a) La microscopie ionique à champ

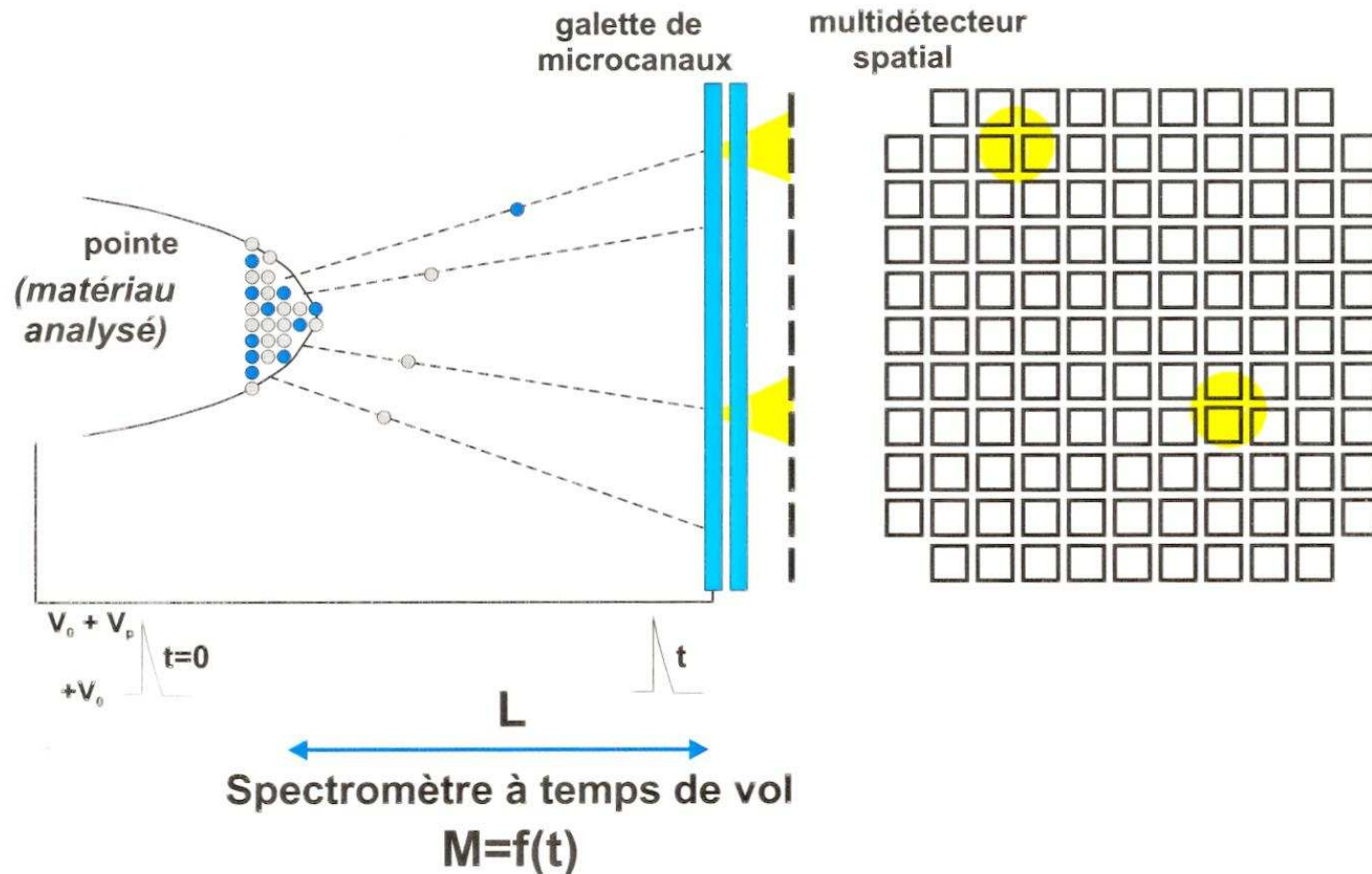
L'échantillon est sous forme d'une pointe fine. les atomes d'argon sont ionisés au niveau des atomes de la pointe en raison du fort champ électrique et forment sur l'écran l'image de leur position.



b) La sonde atomique tomographique

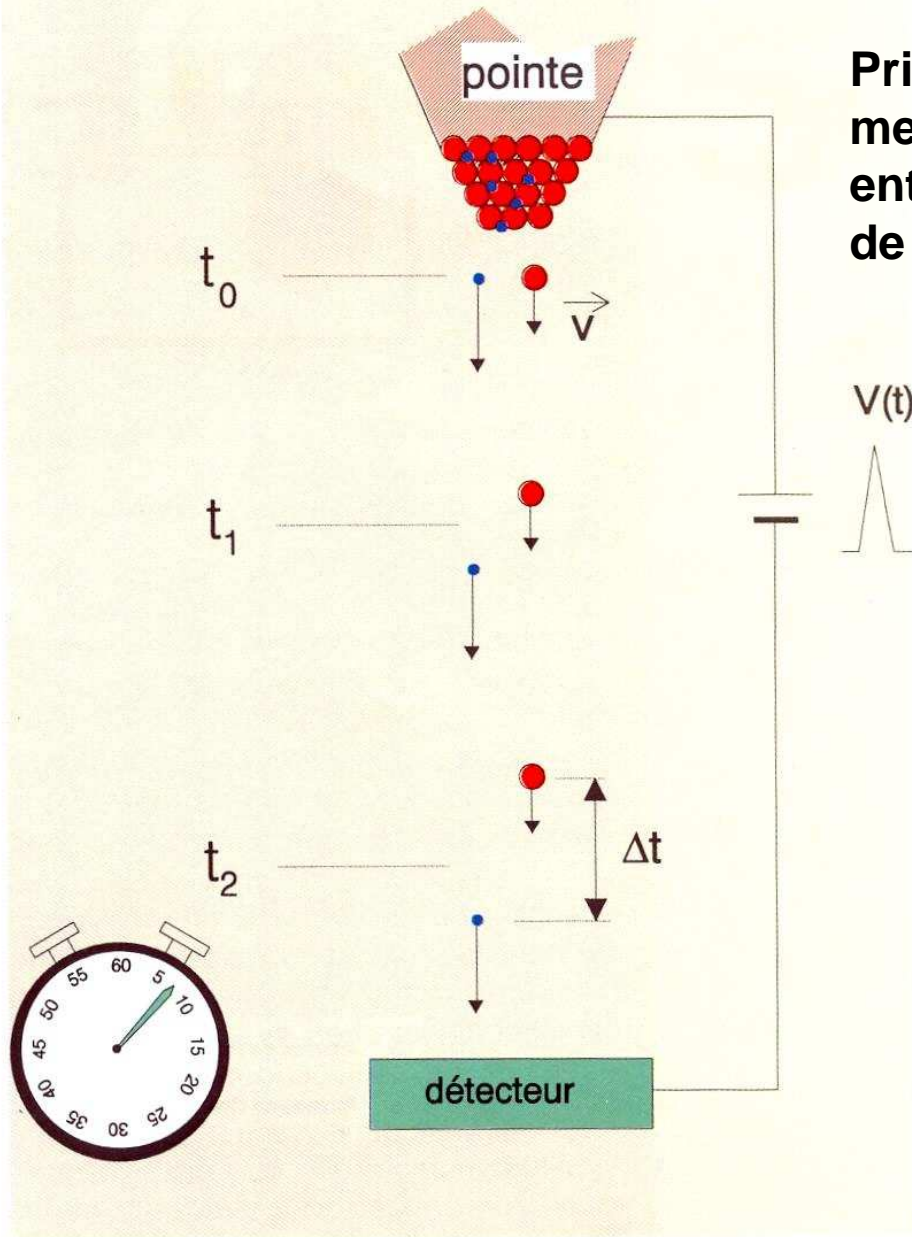
En appliquant une augmentation brève de tension, on abrase couche par couche les atomes.

Leur nature est analysée par un spectromètre à temps de vol (la vitesse est inversement proportionnelle à la masse) et leur position par un détecteur à localisation spatiale.



Le spectromètre à temps de vol (TOF) :

Principe de l'analyse atomique :
mesure du temps de parcours des atomes
entre la pointe et le détecteur qui dépend
de la masse des atomes :

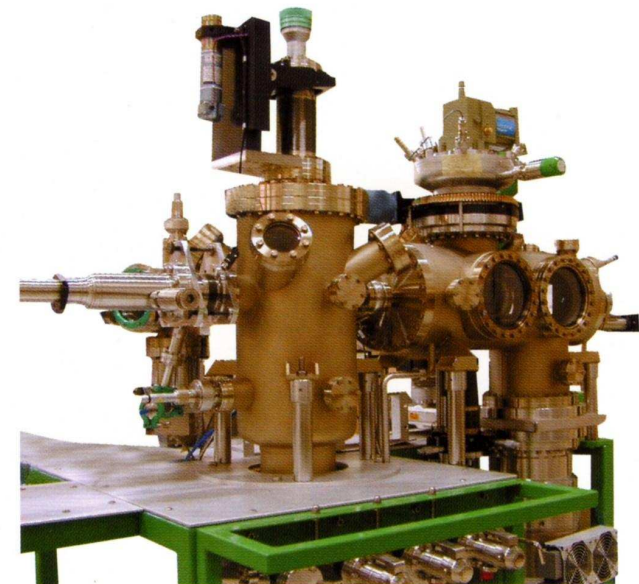


$$t = L \sqrt{\frac{m}{2qV}}$$

OTAP



**Sonde atomique tomographique commercialisée par CAMECA
(OTAP : Optical Tomographic Atom Probe)
avec une chambre de préparation UHV à gauche et la chambre
d'analyse à droite)**

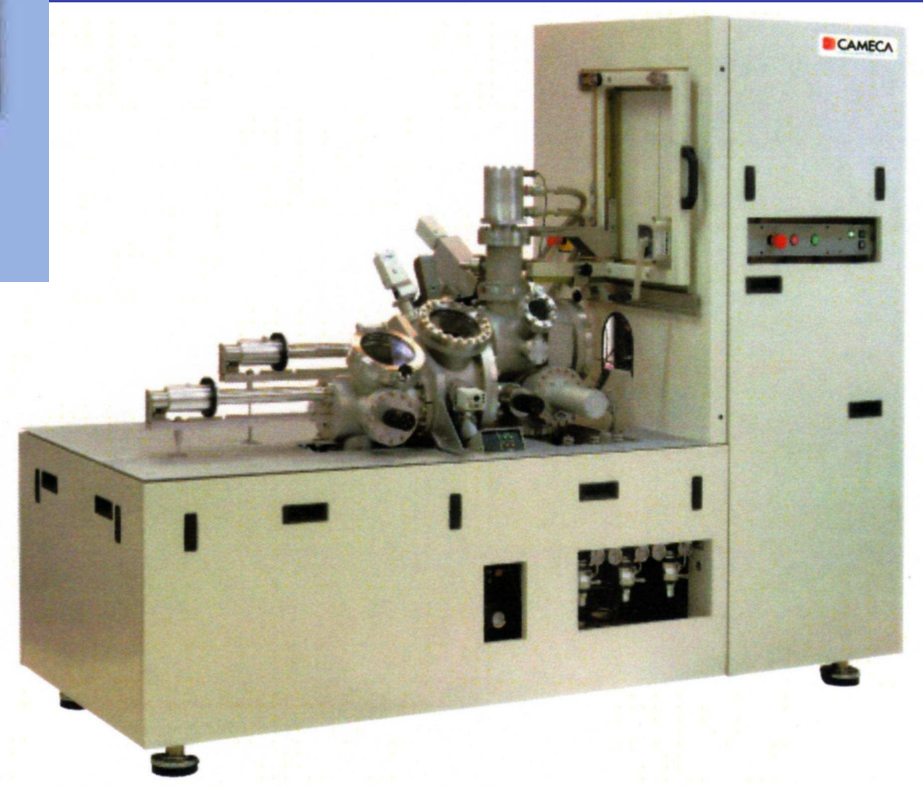


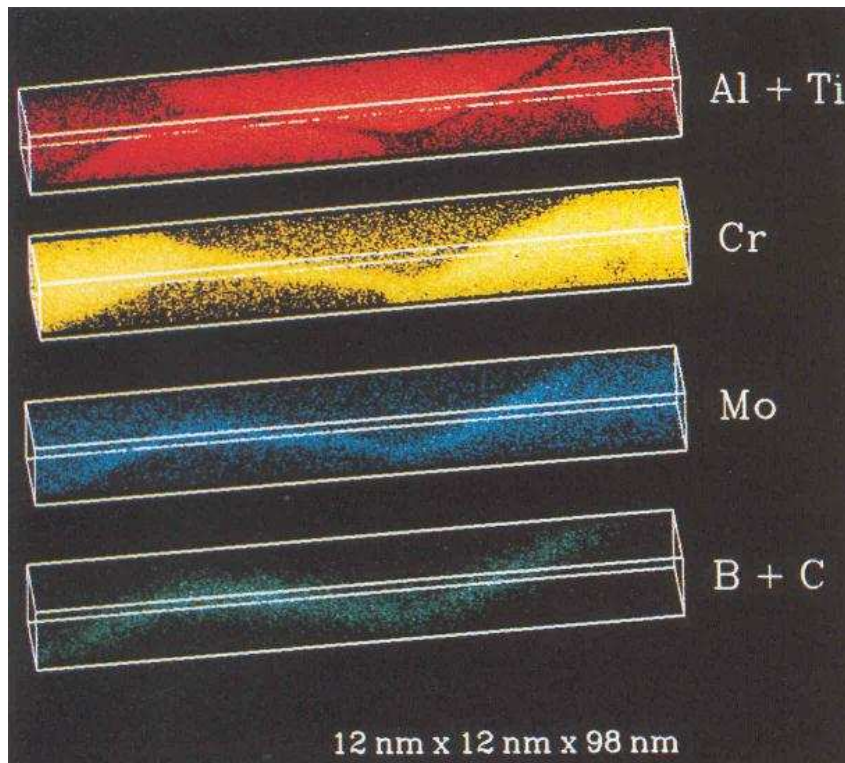
Sonde atomique IMANGO
(Oxford Instrument)



Cameca LA-WATAP

*(Laser Assisted Wider Angle
Tomographic Atom Probe)*

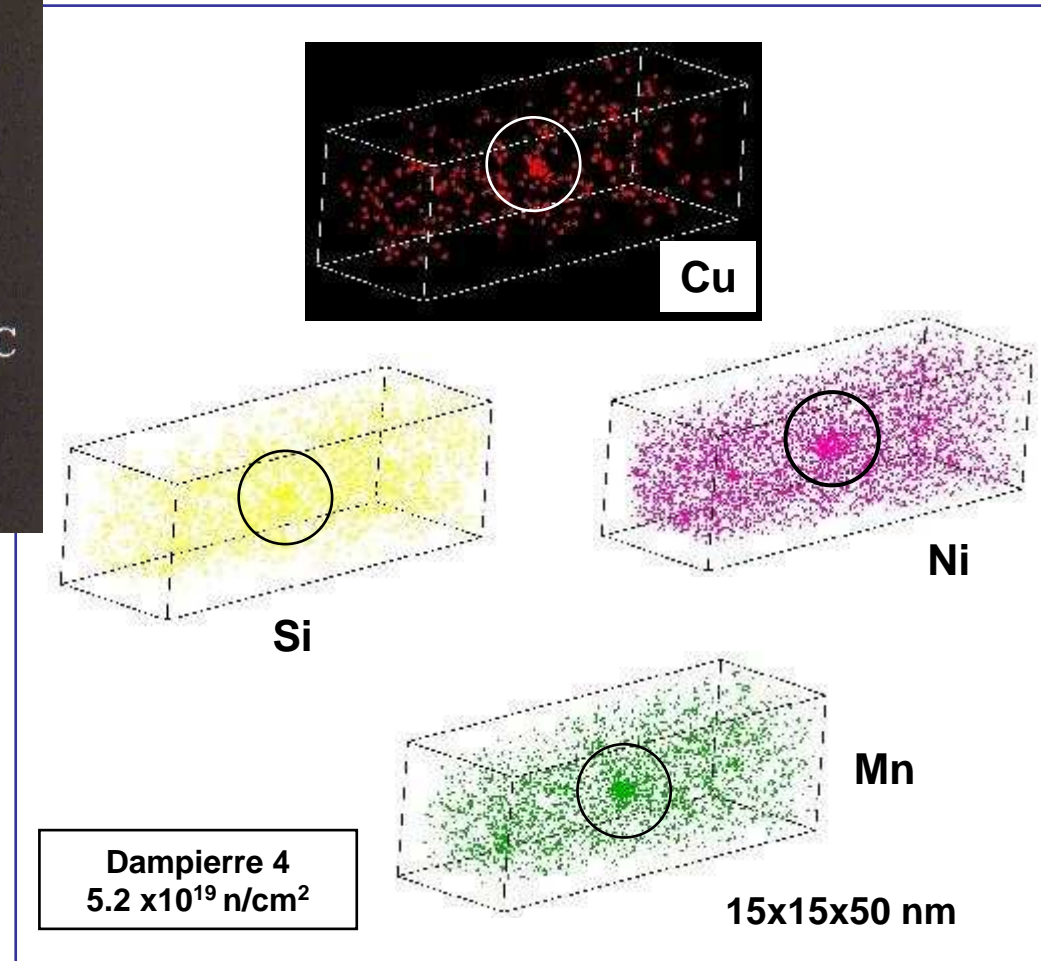




ségrégations dans un joint de grains
(superalliage Astroloy)

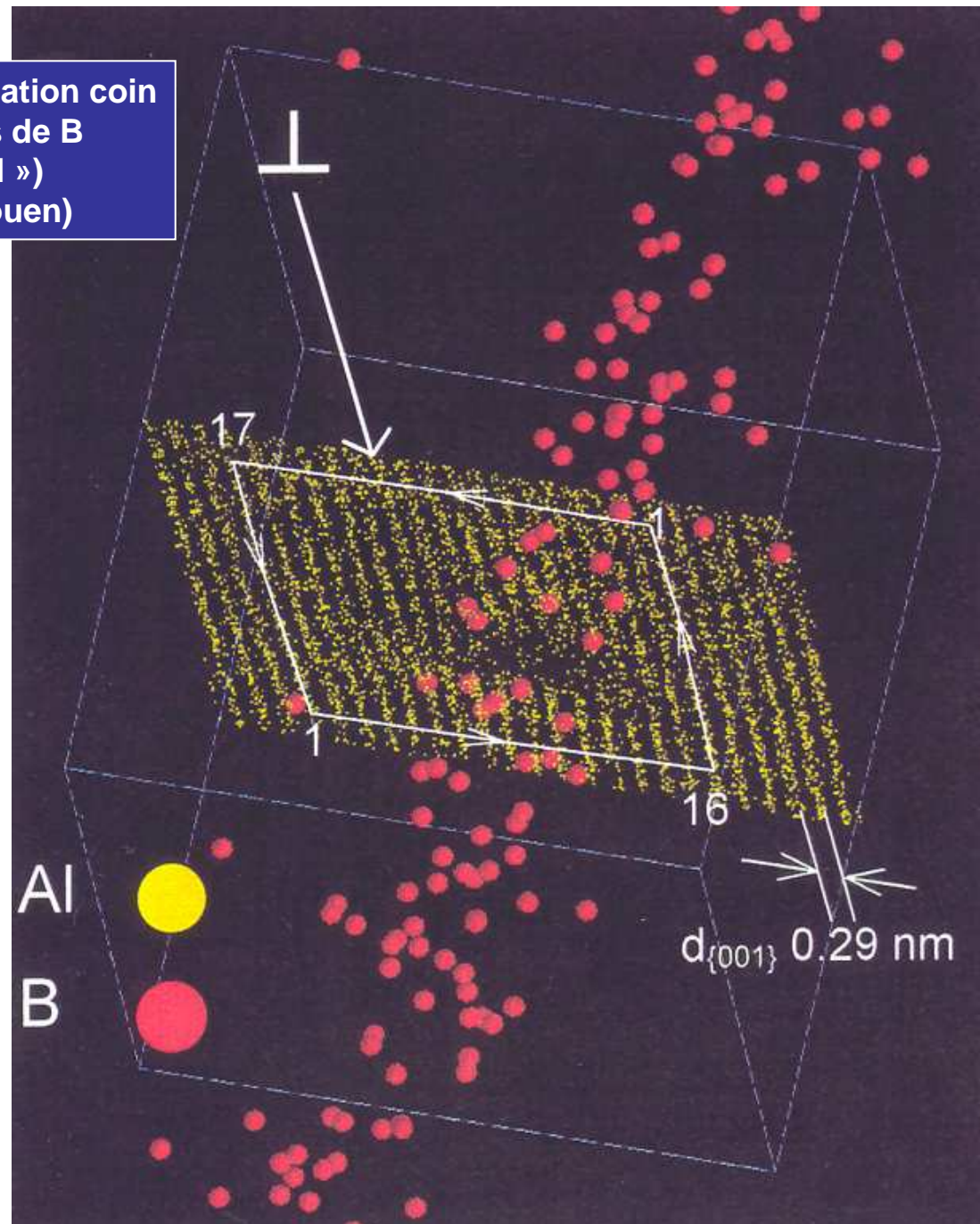
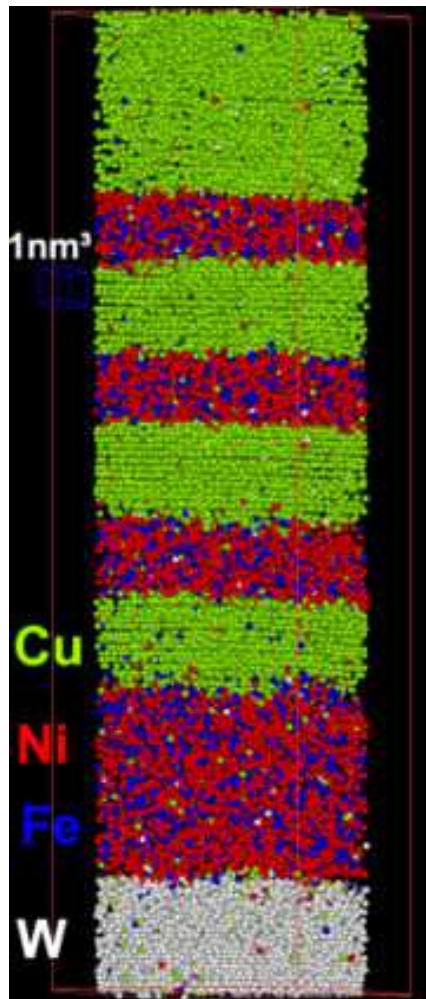
reconstruction d'une fraction
nanométrique de l'échantillon
atome par atome

*L'échantillon doit être sous la forme
d'une pointe très effilée...*



Acier de cuve d'une centrale nucléaire :
amas de soluté après irradiation aux neutrons

Décoration d'une ligne de dislocation coin dans de l'Al par des atomes de B (« atmosphère de Cottrell »)
(D. Blavette et al., INSA Rouen)



Conclusions

Pour l'observation de structures sub-microniques :

on dispose actuellement de plusieurs techniques expérimentales dont la résolution spatiale peut atteindre le nanomètre :

- *Microscopie électronique en transmission et à balayage*
- *Microscopies à champ proche*

En ce qui concerne l'analyse chimique :

la résolution spatiale latérale varie de :

- **35 nm, sans préparation particulière (Nanosims50)**
- **10 nm, sur échantillons minces (STEM)**
- **résolution atomique (TAP) sur échantillon sous forme de pointe fine**

avec des limites de détection qui peuvent varier :

de quelques centaines de ppm (STEM) à quelques ppb (SIMS) et même atteindre le niveau atomique (TAP)