

# Microanalyse Ionique. Débuts et Suites.

Georges Slodzian

CSNSM, Bât 104, Campus d'Orsay,  
91405 Orsay

# Les débuts

1957, arrivée à Paris pour réaliser un projet de microscope ionique *sans balayage* dont l'idée avait germé quelques mois plus tôt à Toulouse où je préparais un D.E.S. sous la direction de Raimond Castaing, Professeur.

## Mots clefs du projet

Pulvérisation cathodique → Émission d'ions secondaires

Lentille à immersion → Image ionique globale

Filtrage en masse de l'image → résolution visée  $\leq 1\mu\text{m}$

## Améliorations et "nouveautés"

Éléments légers (H, B, C, O,...)

Faibles concentrations

Isotopes

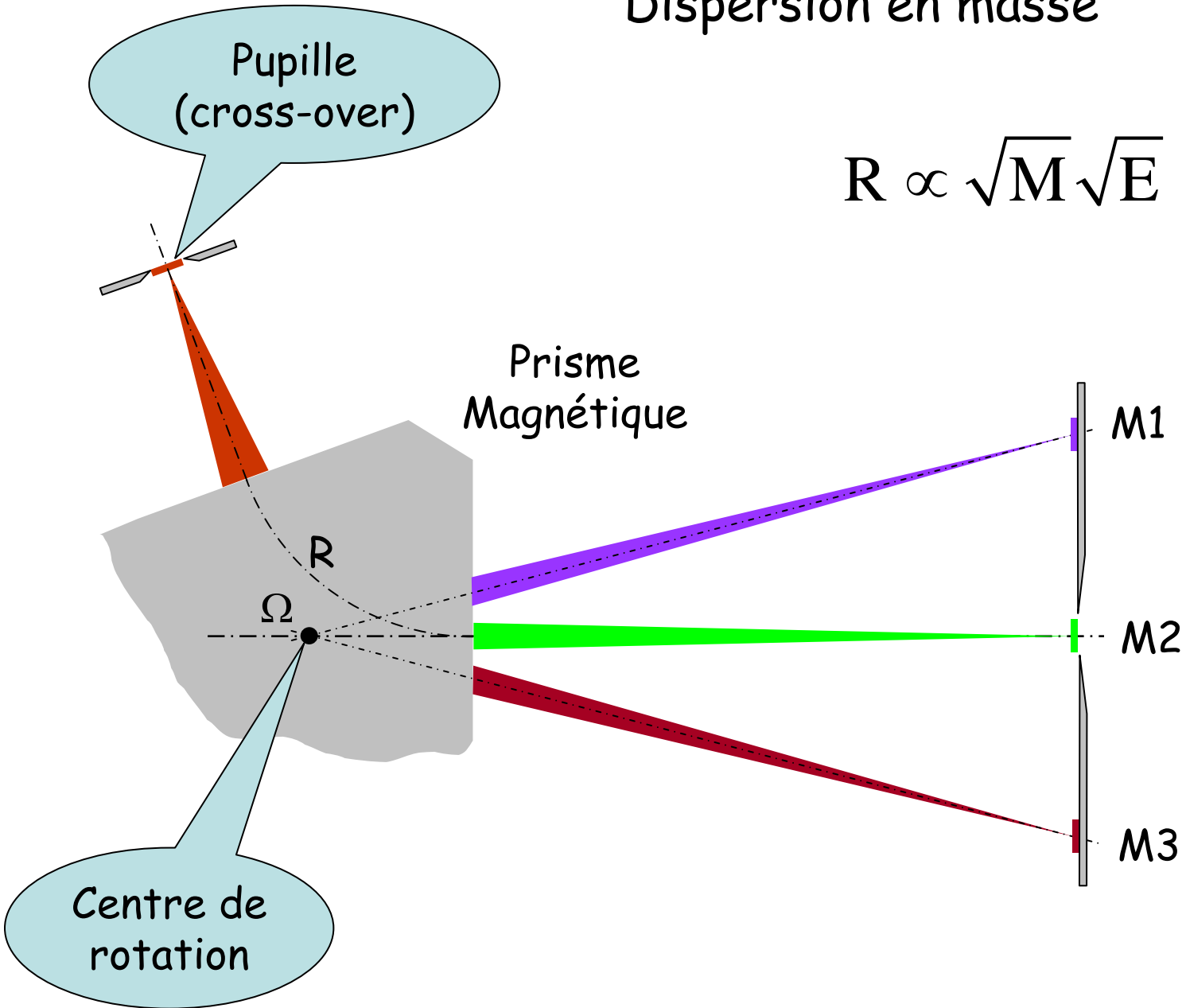
Analyse en profondeur par érosion

Incertitudes:

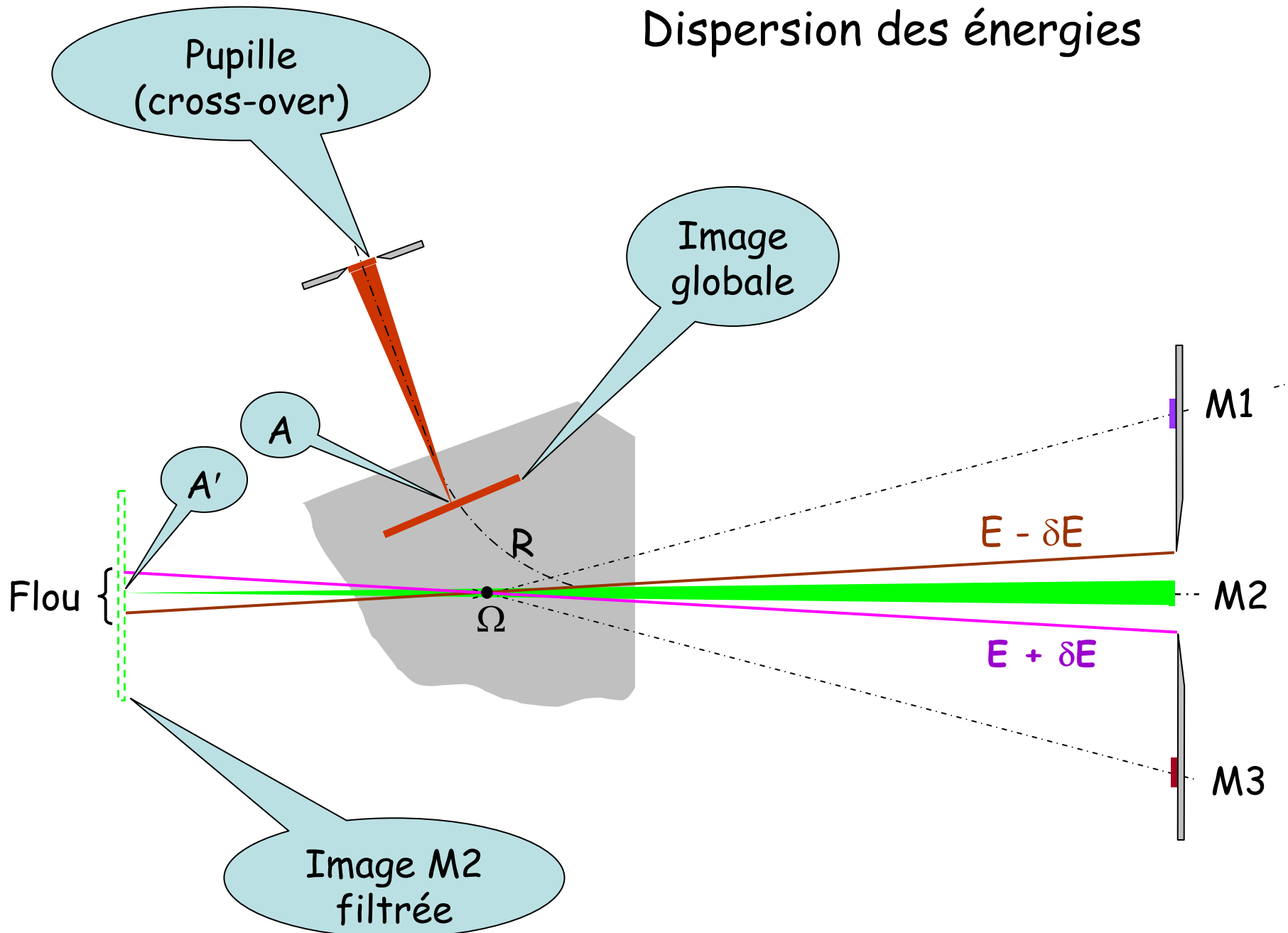
processus  
d'ionisation  
inconnus !

# Dispersion en masse

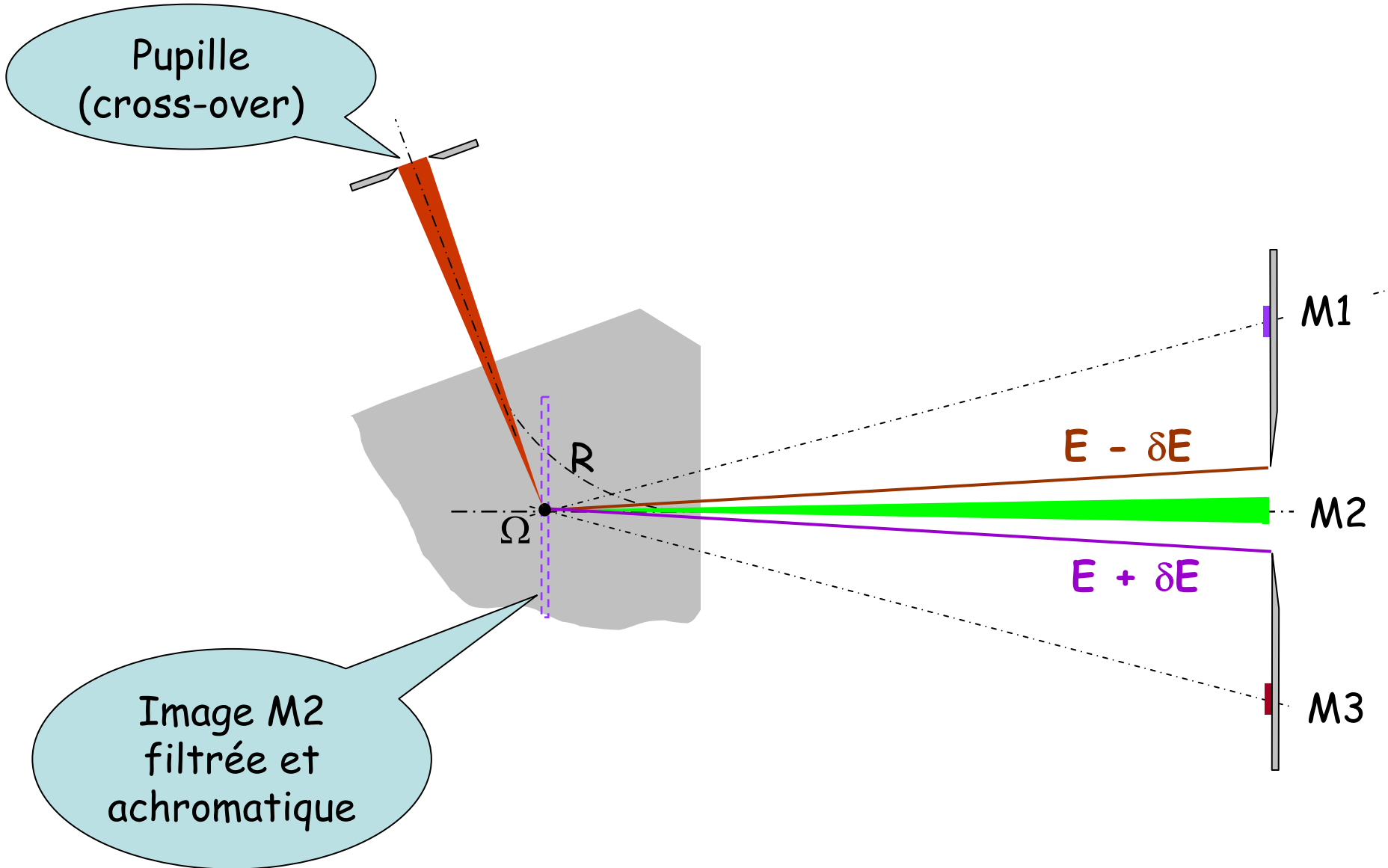
$$R \propto \sqrt{M} \sqrt{E}$$



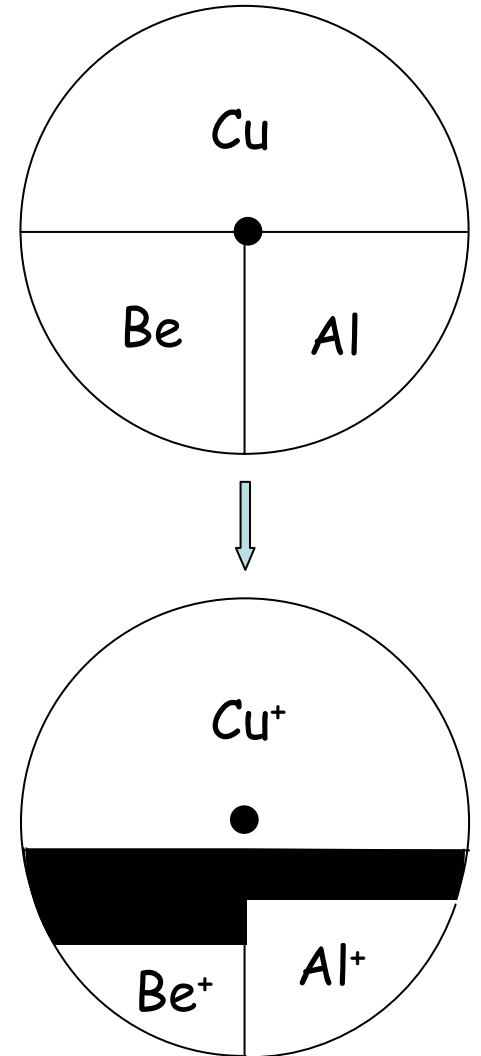
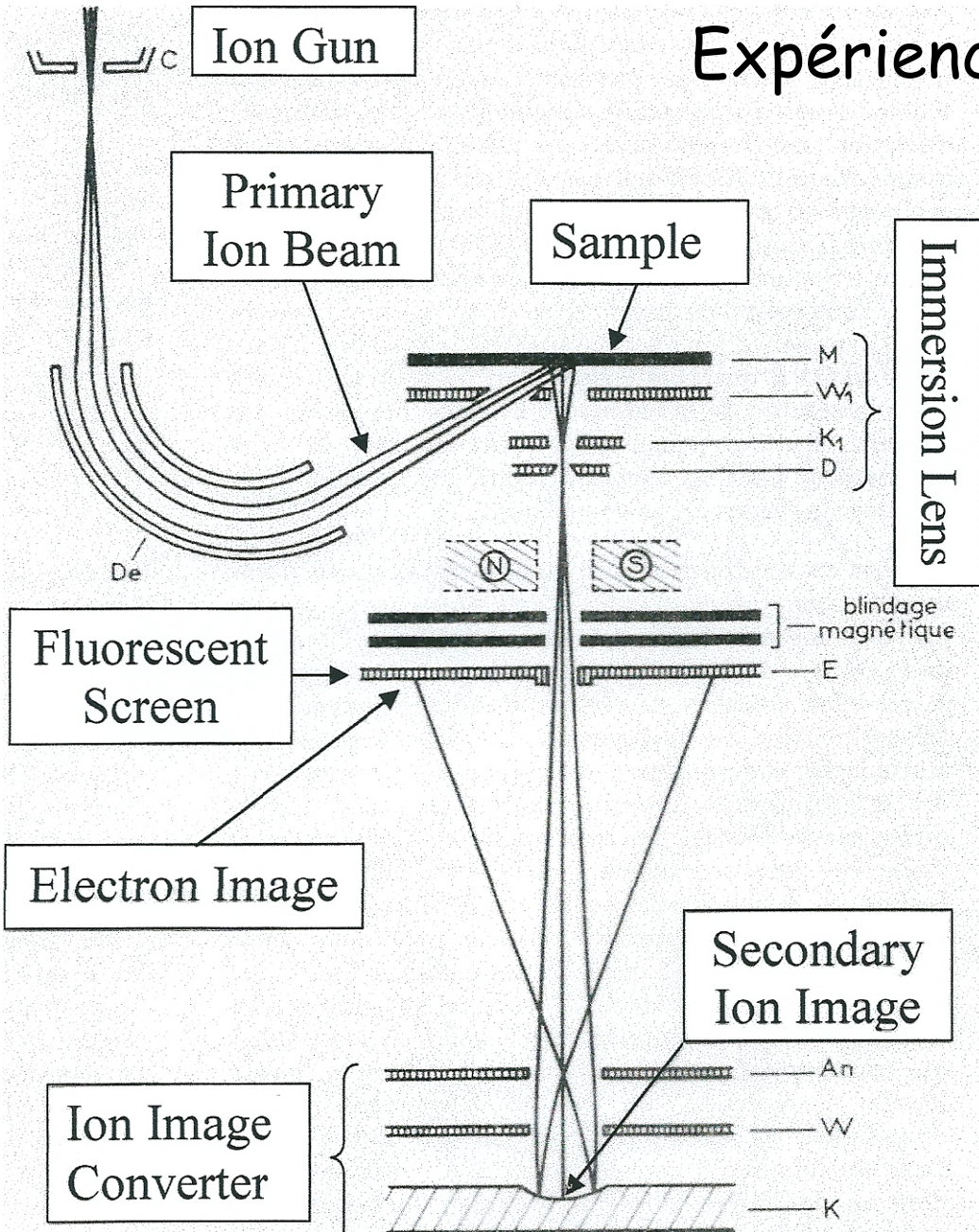
# Dispersion des énergies



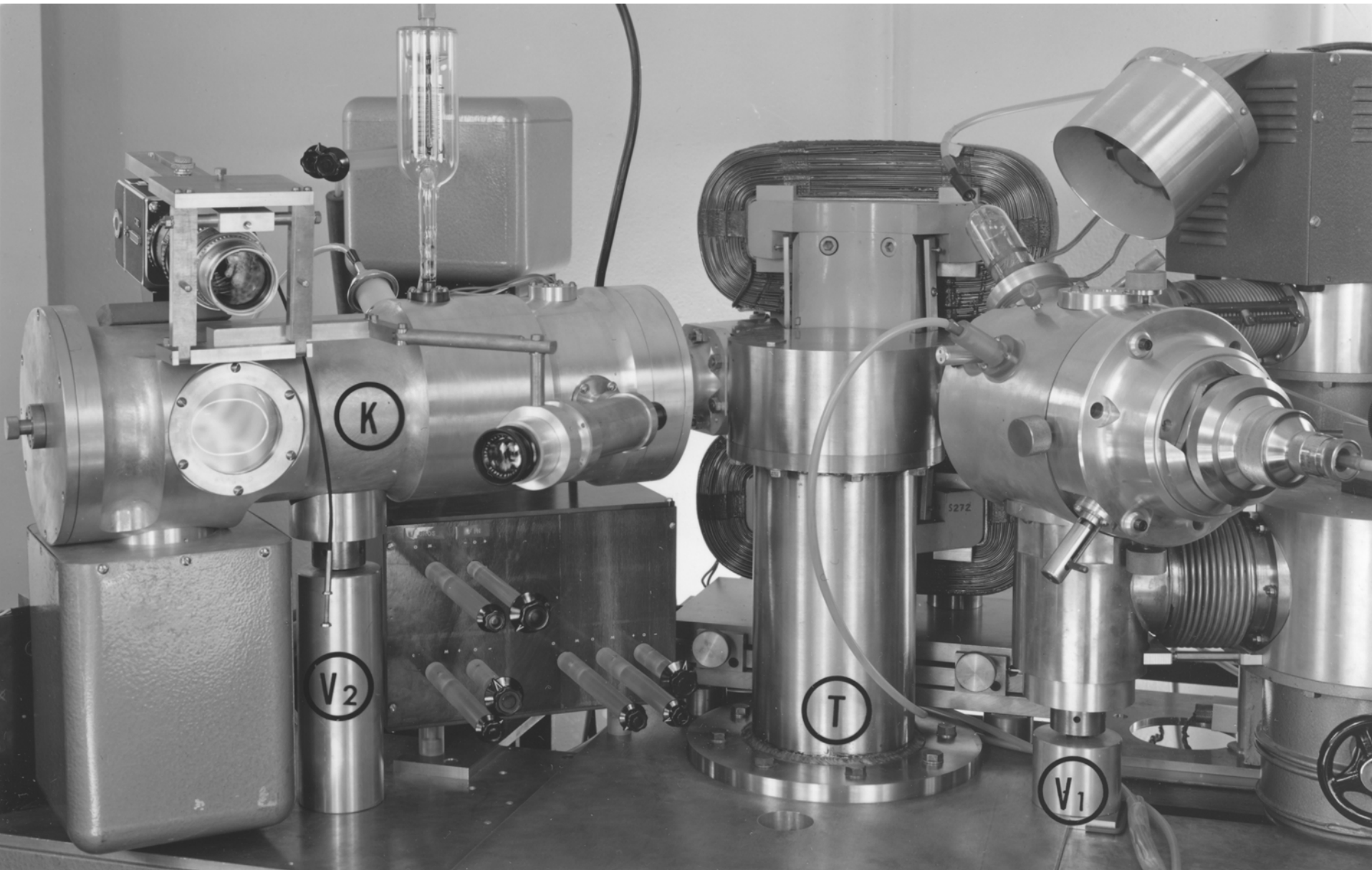
# Image filtrée en masse et achromatique



# Expériences Préliminaires (1960)



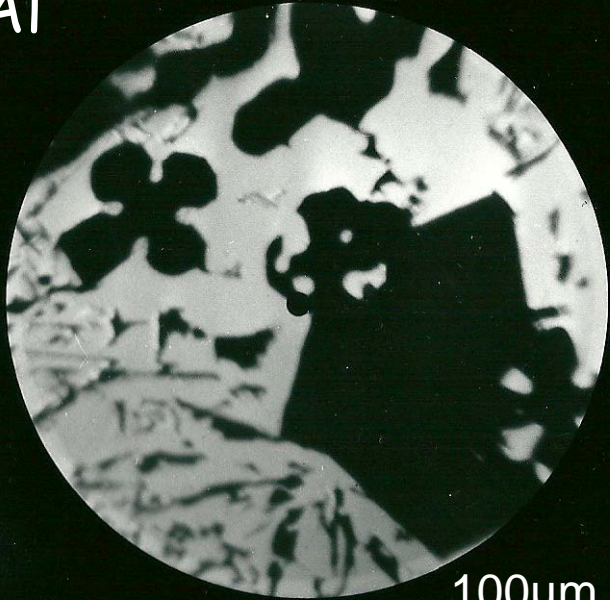
Le premier microscope ionique (vers 1962).



# Les premières micrographies ioniques

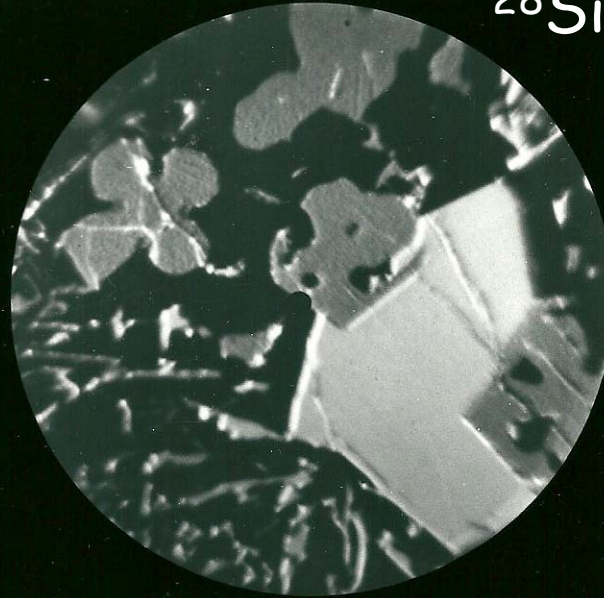
Alliage Al-Mg-Si  
brut de fonderie

Al

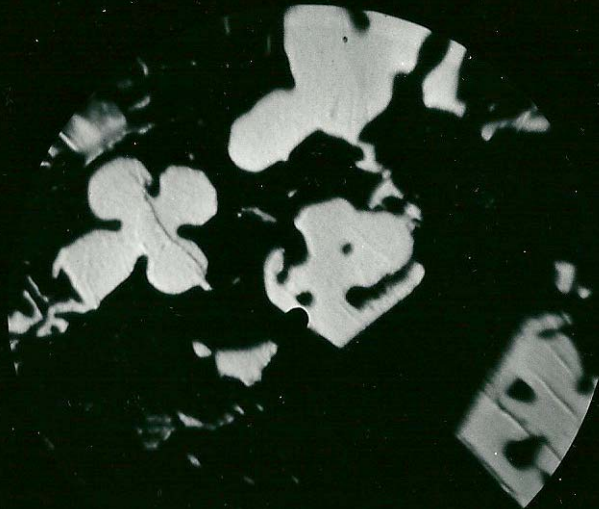


100µm

$^{28}\text{Si}$



$^{24}\text{Mg}$



Journal de Microscopie 1962

Vol.1, N°6 - pp. 395 à 410

# L'émission secondaire, un phénomène complexe

**Effets « chimiques »**  $\Rightarrow$  forte dépendance de l'ionisation avec les liaisons chimiques dans la cible:

$M^+$  est plus élevé, sur l'oxyde que sur le métal

$M^-$  est très sensible à la présence d'alcalins à la surface

## **Effets de « Bombardement »**

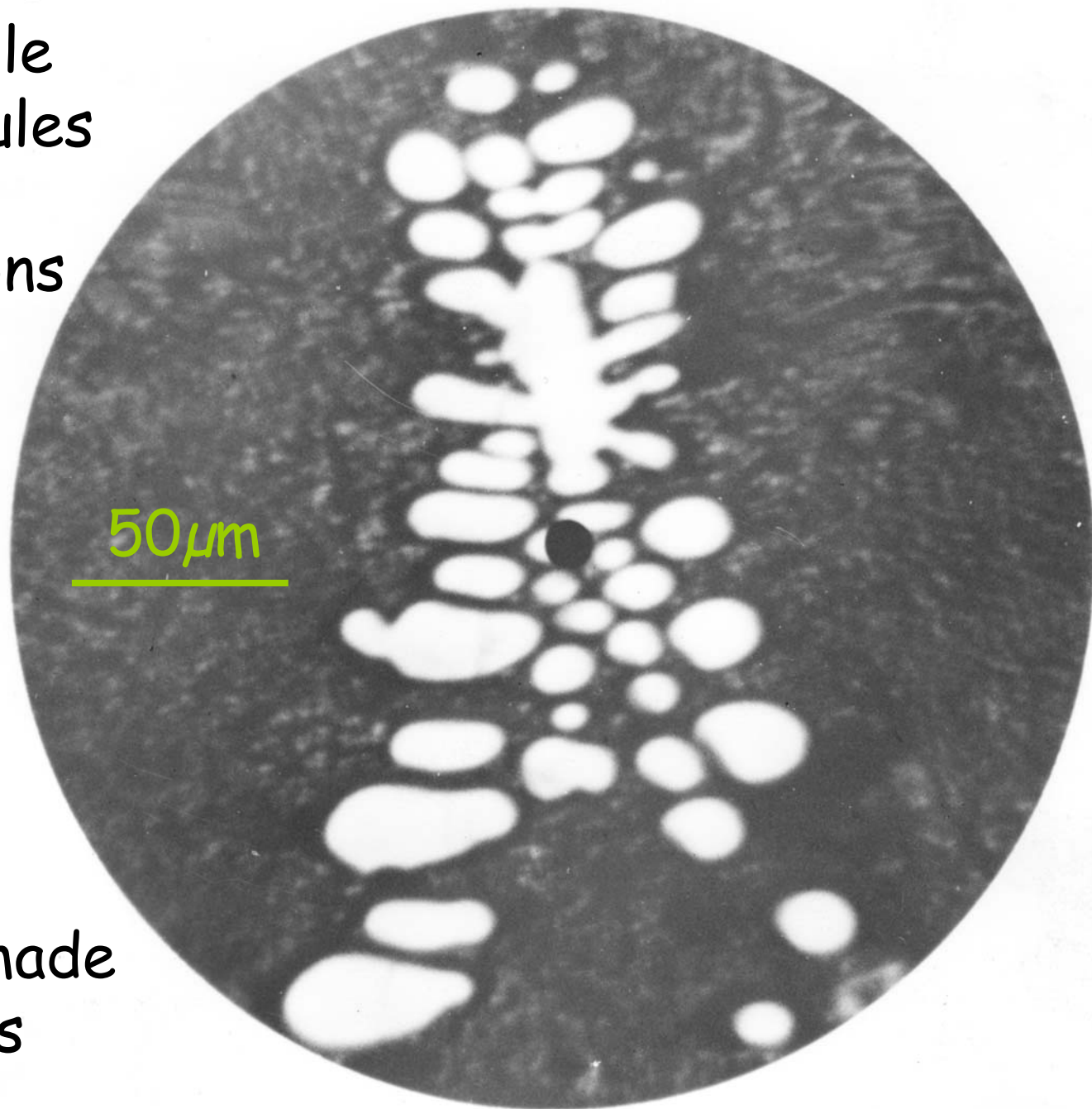
L'implantation des ions primaires et l'orientation cristalline influent sur les rendements

## **Présence d'ions polyatomiques**

Nécessité de la haute résolution en masse pour séparer les isobares:  $^{56}\text{Fe}$ ,  $^{16}\text{O}^{40}\text{Ca}$ ,  $^{28}\text{Si}_2, \dots$

Copper sample  
with CuO nodules

Primary  $\text{Ar}^+$  ions



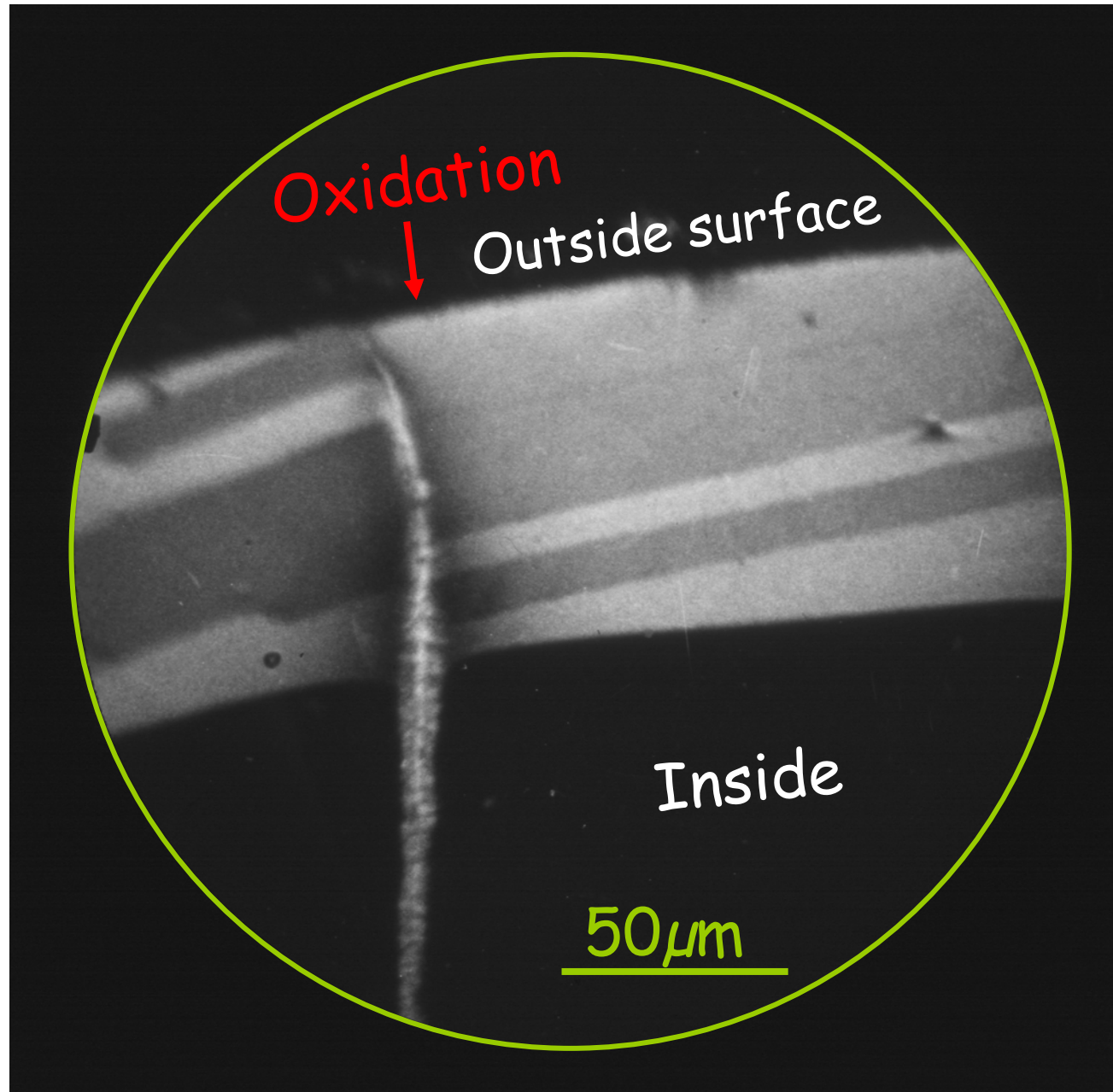
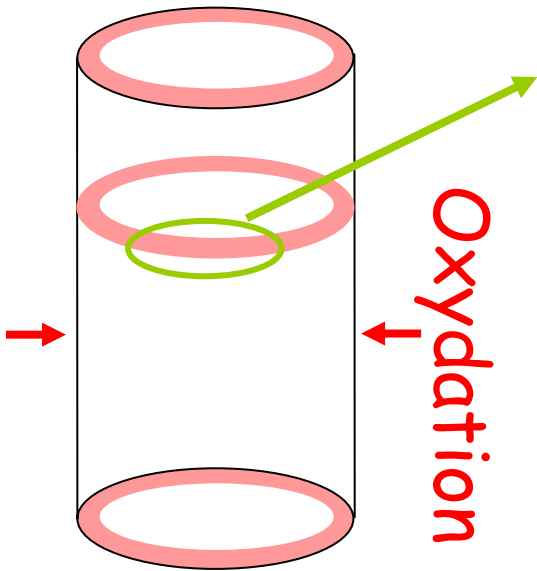
Direct image made  
of  $^{63}\text{Cu}^+$  ions

CuBe (1.7%)

Oxidized

Primary Ar<sup>+</sup>  
ions

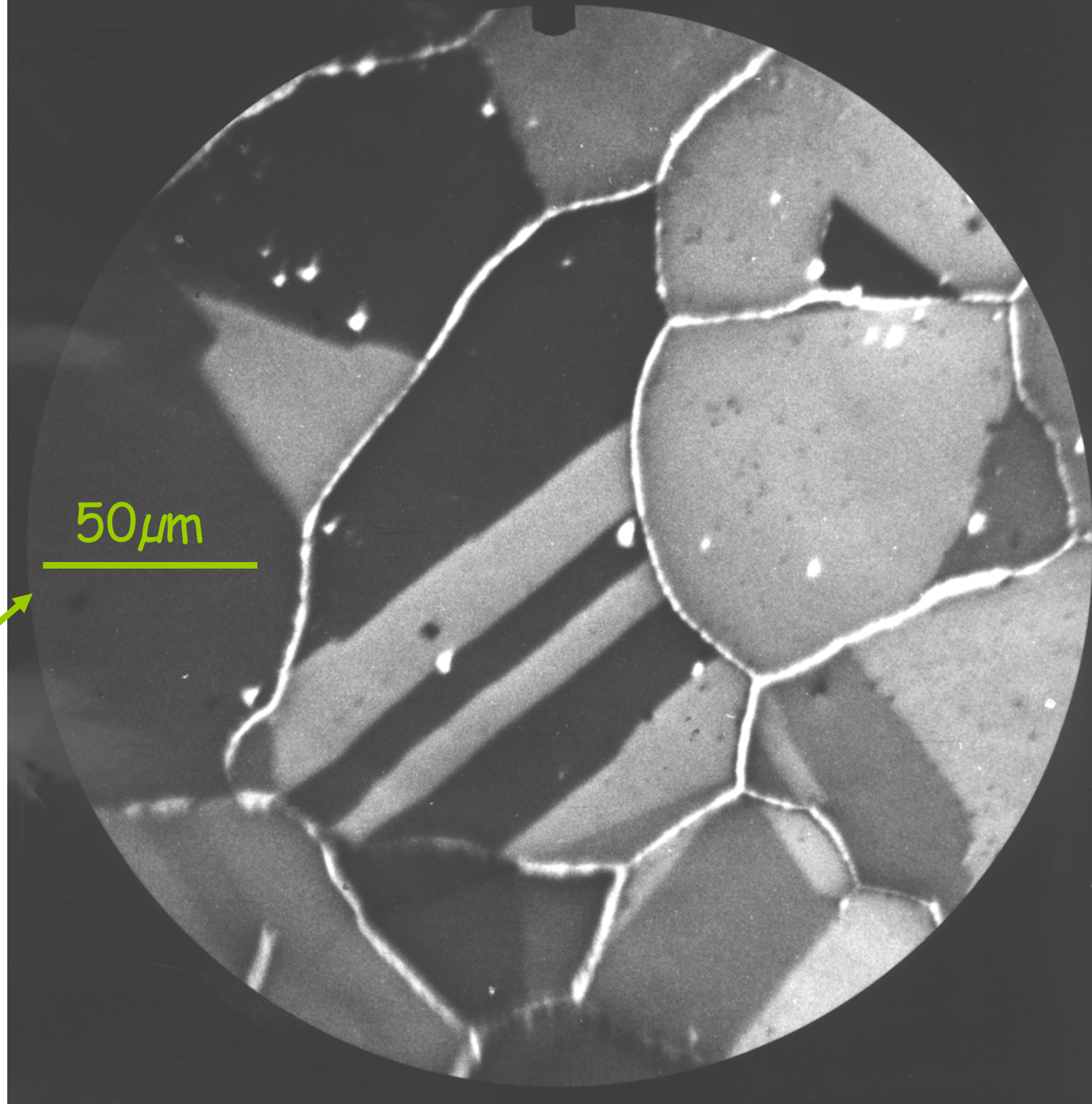
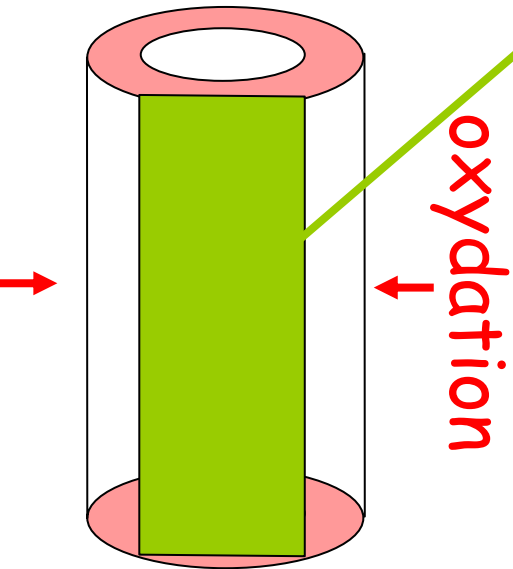
Image made  
of <sup>63</sup>Cu<sup>+</sup> ions



CuBe (1.7%)  
Oxidized

Primary Ar<sup>+</sup>  
ions

Image made of  
<sup>16</sup>O<sup>-</sup> ions



AlCu (4%) Alloy

With  $\text{Al}_2\text{Cu}$   
Precipitates

$\text{Ar}^+$  Primaires  
and Cs flooding  
for negative  
emission  
enhancement

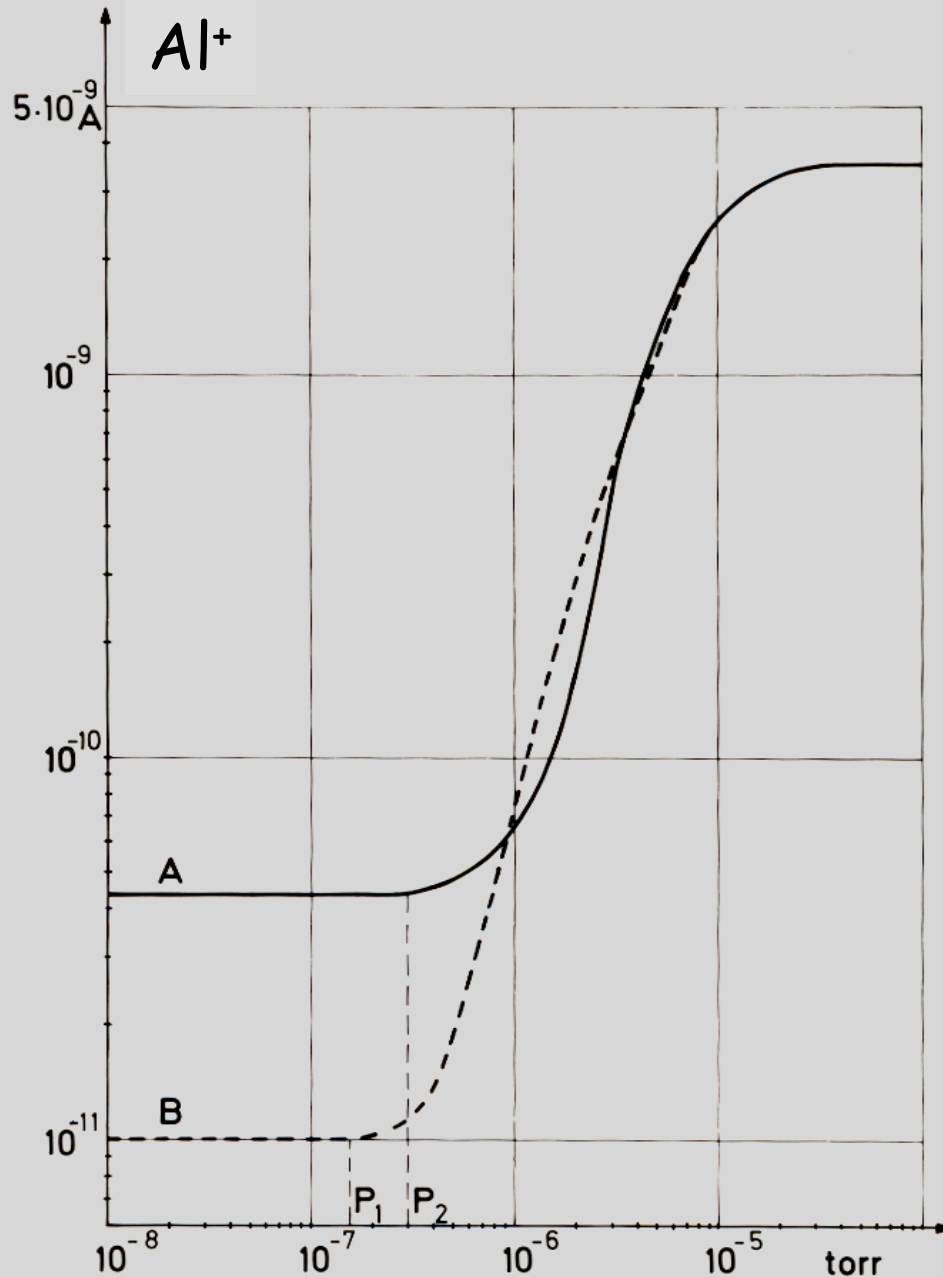
Direct  
Image with  
 $^{63}\text{Cu}^-$



Courtesy Marc Bernheim

Field of view  $80\mu\text{m}$

$Al^+$  increase with oxygen supply at the surface while bombarding with  $Ar^+$



Bombardment induced "amorphous" oxide layers for suppressing lattice effects.

Vacuum pressure for monitoring oxygen supply.

Courtesy Marc Bernheim

Comment un phénomène aussi complexe peut-il servir en analyse élémentaire ?

## Faibles concentrations

L'érosion progressive de la cible et profils de diffusion des dopants dans les semi-conducteurs

## Mesures isotopiques in situ

Géo et cosmochimie

Marquage isotopique (biologie-médecine)

## Imagerie dans les matériaux hétérogènes

L'analyse quantitative est souvent difficile  
mais elle n'est pas impossible.

## Contexte

Au départ le Microscope Ionique doit sans doute sa diffusion au succès de la Microsonde Électronique et au prestige de Castaing qui ont aidé la société **Cameca** à décider la construction d'un instrument.

La structure de l'instrument a évolué au cours du temps mais les fondamentaux du début sont restées les mêmes.

La Microscopie Ionique fait partie de l'ensemble plus vaste du SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry)

- ◆ Analyse de surface (quadrupoles)
- ◆ Analyse des composés organiques (temps de vol)
- ◆ ...

## Rendement utile et résolution spatiale

$$\tau = \frac{\text{nombre d'ions } M^{\pm} \text{ détectés}}{\text{nombre d'atomes } M \text{ enlevés de la cible}}$$

Avec  $\tau \approx 0.01$

$$1 \mu\text{m}^3 \rightarrow 10^{11} \text{ atomes} \rightarrow S \approx 10^9 \text{ ions}$$

$$[M] \approx 10^{-5} \rightarrow S \approx 10^4 \text{ ions}$$

Choix du volume: Aire  $\approx 10^4 \mu\text{m}^2 \rightarrow$  épaisseur  $\approx 10^{-4} \mu\text{m}!$

Réduction du volume d'analyse à  $10^{-3} \mu\text{m}^3 \rightarrow S \approx 10 \text{ ions}$

$\rightarrow$  diaphragmer l'objectif conduit à réduire  $\tau \rightarrow$

Retour à la sonde ionique  $\rightarrow$  images par balayage et détection parallèle de plusieurs éléments ou isotopes.

Mon projet de sonde ionique a été développé à l'ONERA avec le soutien de Raimond Castaing, Directeur Général, tout près de l'endroit où il avait réalisé la microsonde électronique...

Le prototype a été construit dans le cadre d'une convention de recherche entre l'ONERA et l'Université de Paris-Sud.

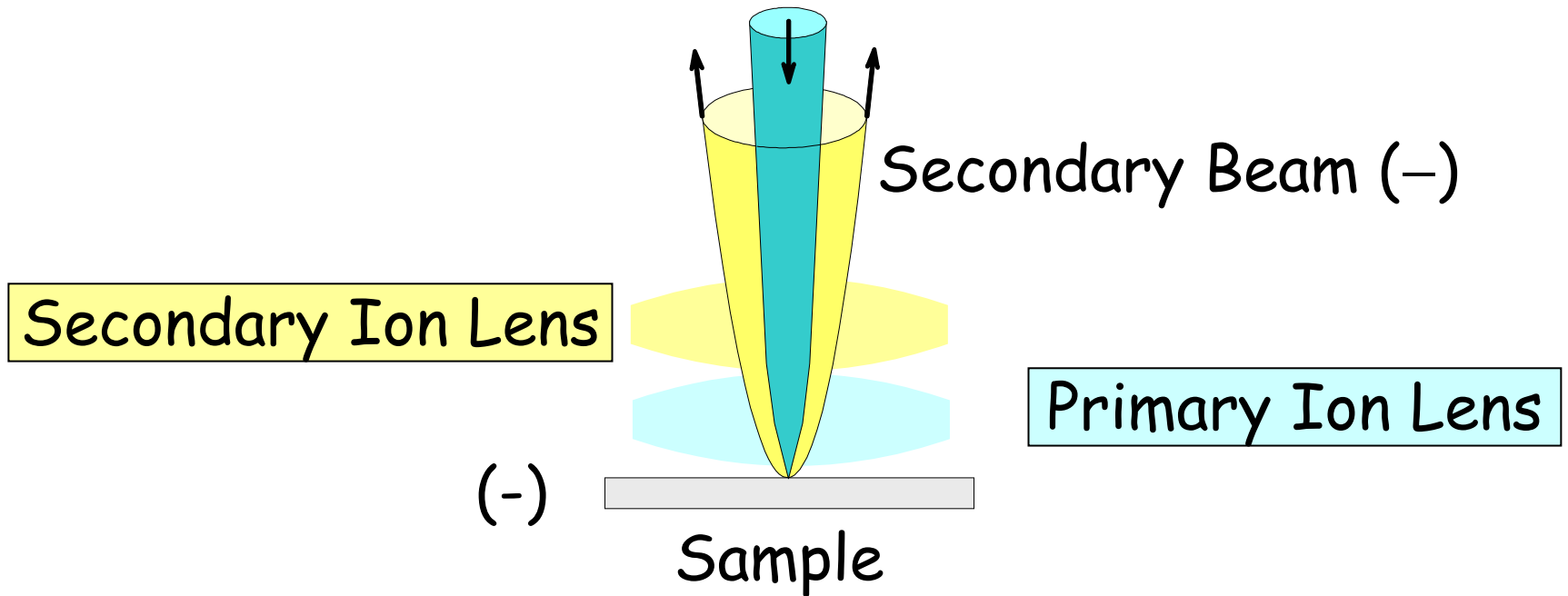
Bernard Daigne (ONERA), François Girard (ONERA),  
Fabrice Boust (thésard ONERA) et, un peu plus tard,  
François Hillion (Cameca)

ont pris une part déterminante dans cette réalisation.

Le projet a débuté en 1980, les premières publications sur les micrographies ioniques datent de 1990 et le premier appareil commercial, construit par la Société Cameca, a été livré en 2000 sous le nom de Nanosims 50.

# Co-axial Optical System

Primary beam (+)



Reduced frontal distance allows to form small probe with enough intensity when using a thermal  $\text{Cs}^+$  ion source:

100 nm with 2pA, down to 35 nm with 0.2 pA

# SiC fiber in TA6V matrix

Simultaneous  
recording of 4  
elements

$^{12}\text{C}^-$  (940)

$^{27}\text{AlO}^-$  (25)

$^{28}\text{Si}^-$  (2500)

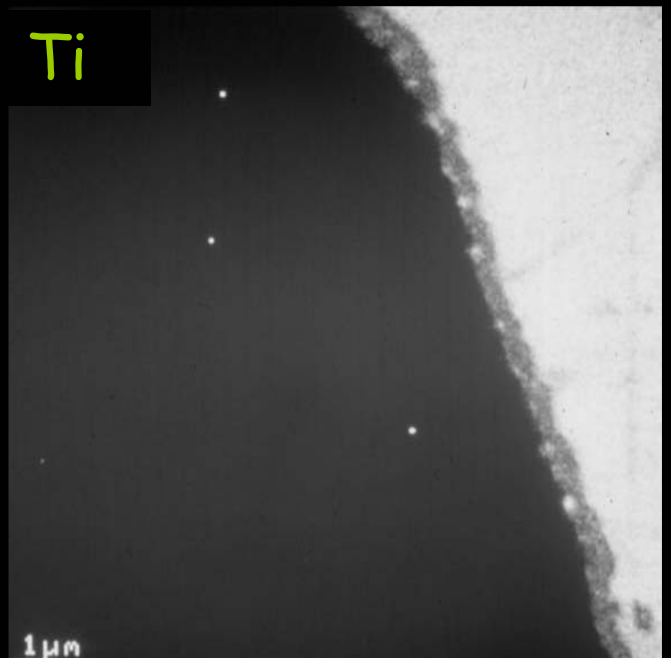
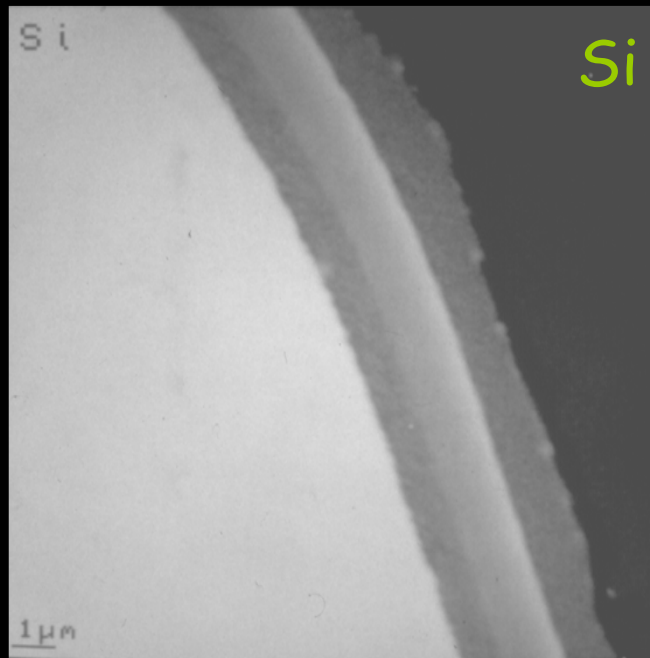
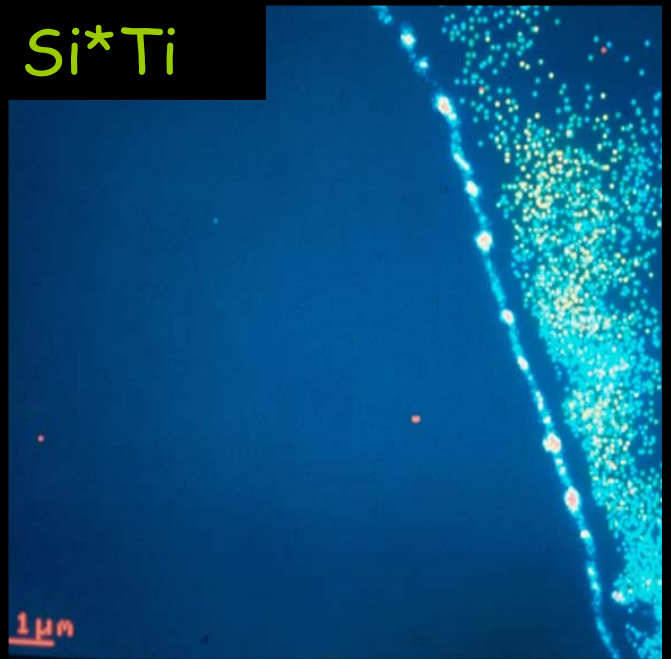
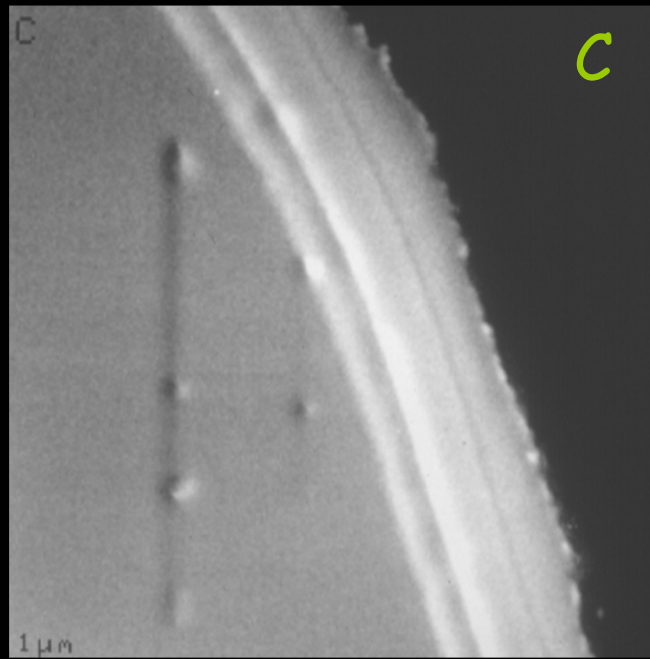
$^{48}\text{TiO}^-$  (100)

( ) Maximum  
counts/pixel

$\text{Cs}^+$  probe  
 $\varnothing$  100 nm

$15\mu\text{m} \times 15\mu\text{m}$   
(256x256)

Recording  
time  $\approx$  18mn



# Graphite Sample

Secondary  
Electron  
Scanning Image

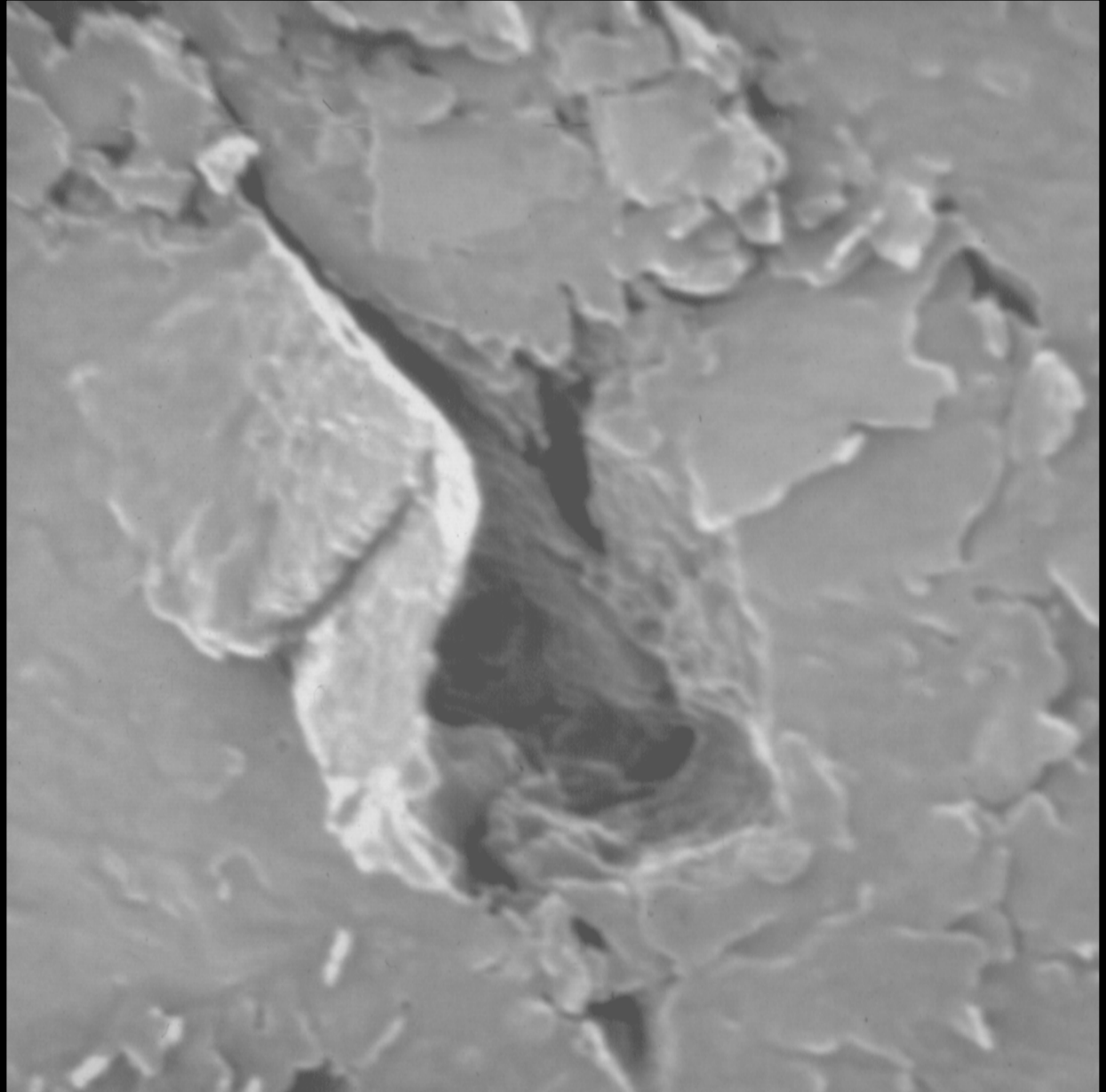
Cs<sup>+</sup> probe

$\varnothing \approx 0.03 \mu\text{m}$

$10 \times 10 \mu\text{m}^2$

(512x512)

Acquisition time  
 $\approx 35 \text{ mn}$



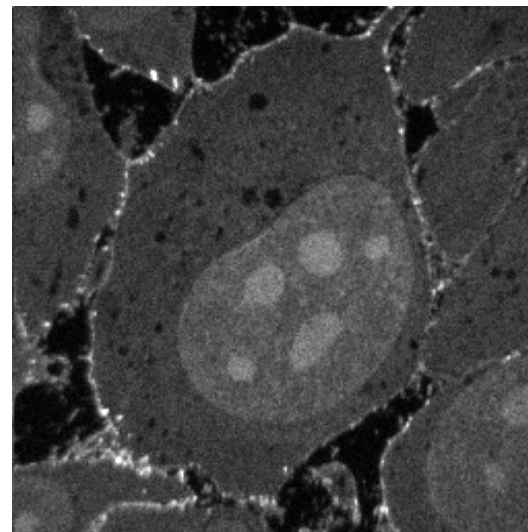
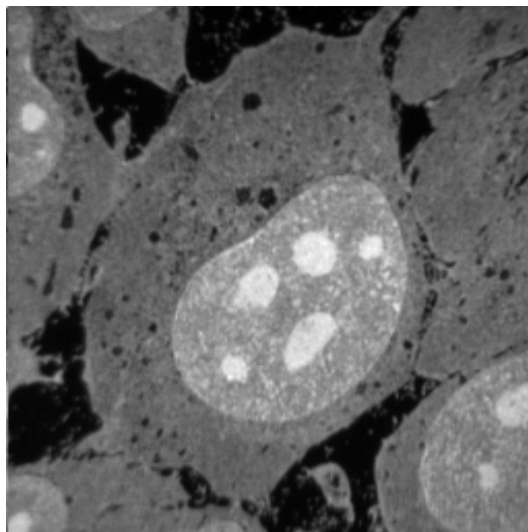
## Etude de la fixation et de l'internalisation d'un vecteur protéique marqué à $^{15}\text{N}$

Ce vecteur, la sous-unité B de la toxine de Shiga (STxB), peut être utilisé en thérapie anti-cancéreuse pour cibler et traiter avec des molécules thérapeutiques

# Fixation de STxB sur les récepteurs membranaires

Cellule Hela

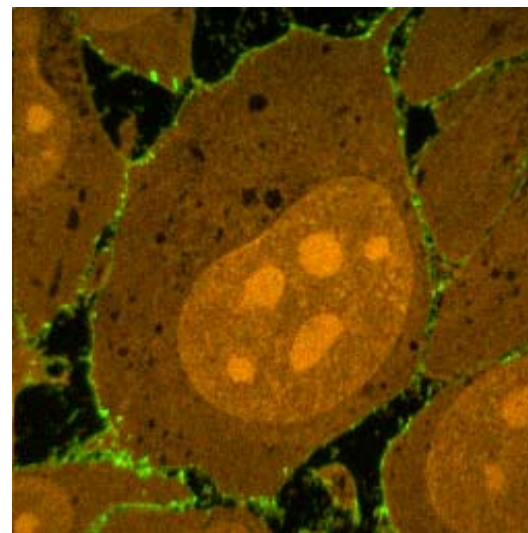
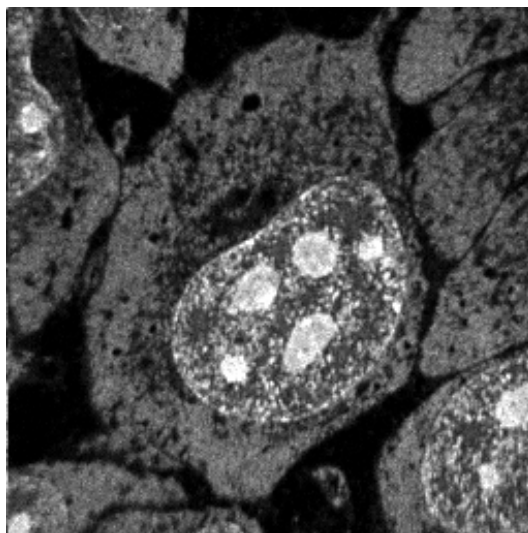
$^{12}\text{C}^{14}\text{N}^-$



Champ  
 $35 \times 35 \mu\text{m}^2$

$^{12}\text{C}^{15}\text{N}^-$

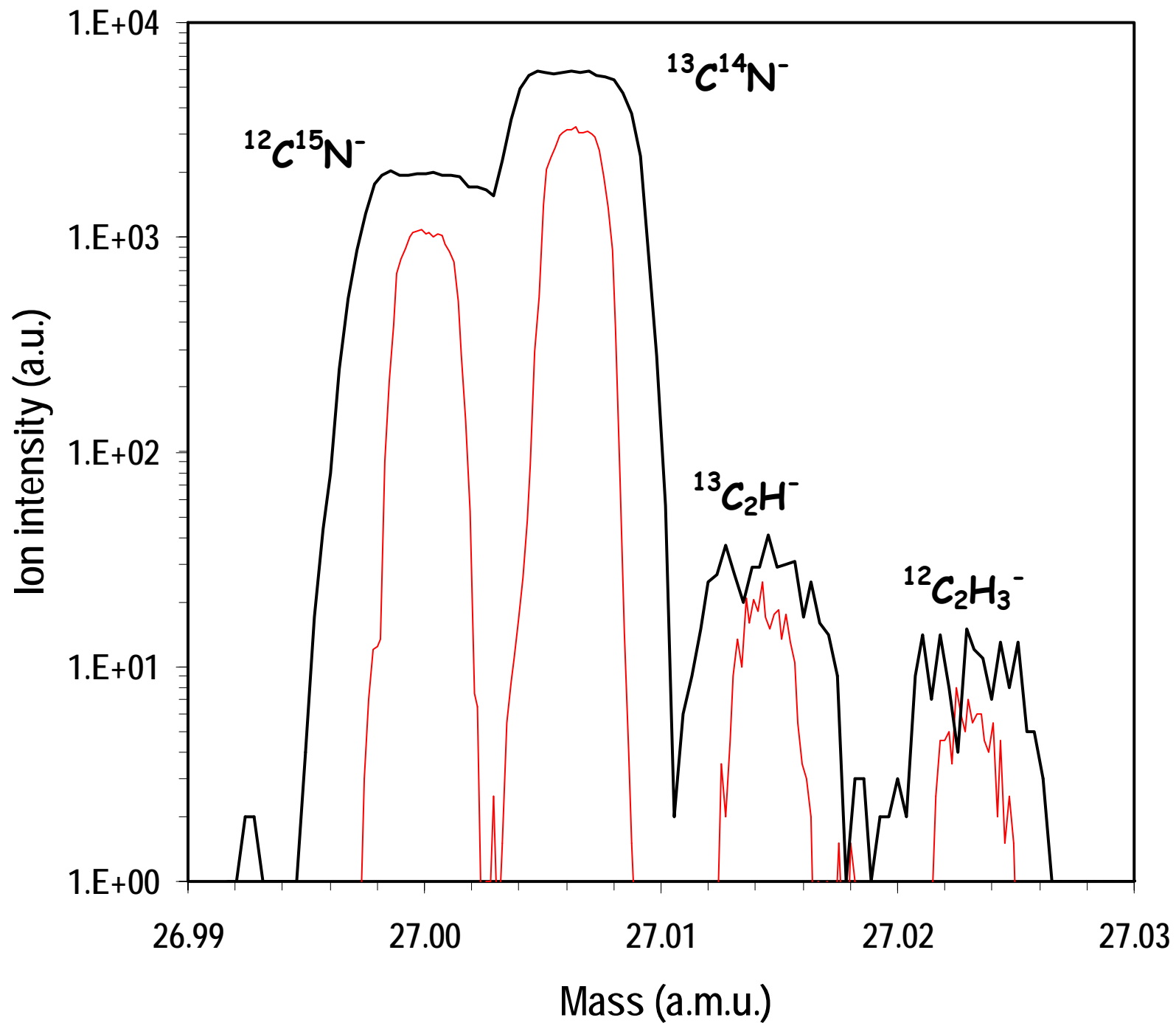
P-



Superposition

$^{12}\text{C}^{15}\text{N}^-$  sur

$^{12}\text{C}^{14}\text{N}^-$



## Brève rétrospective sur les inquiétudes du début

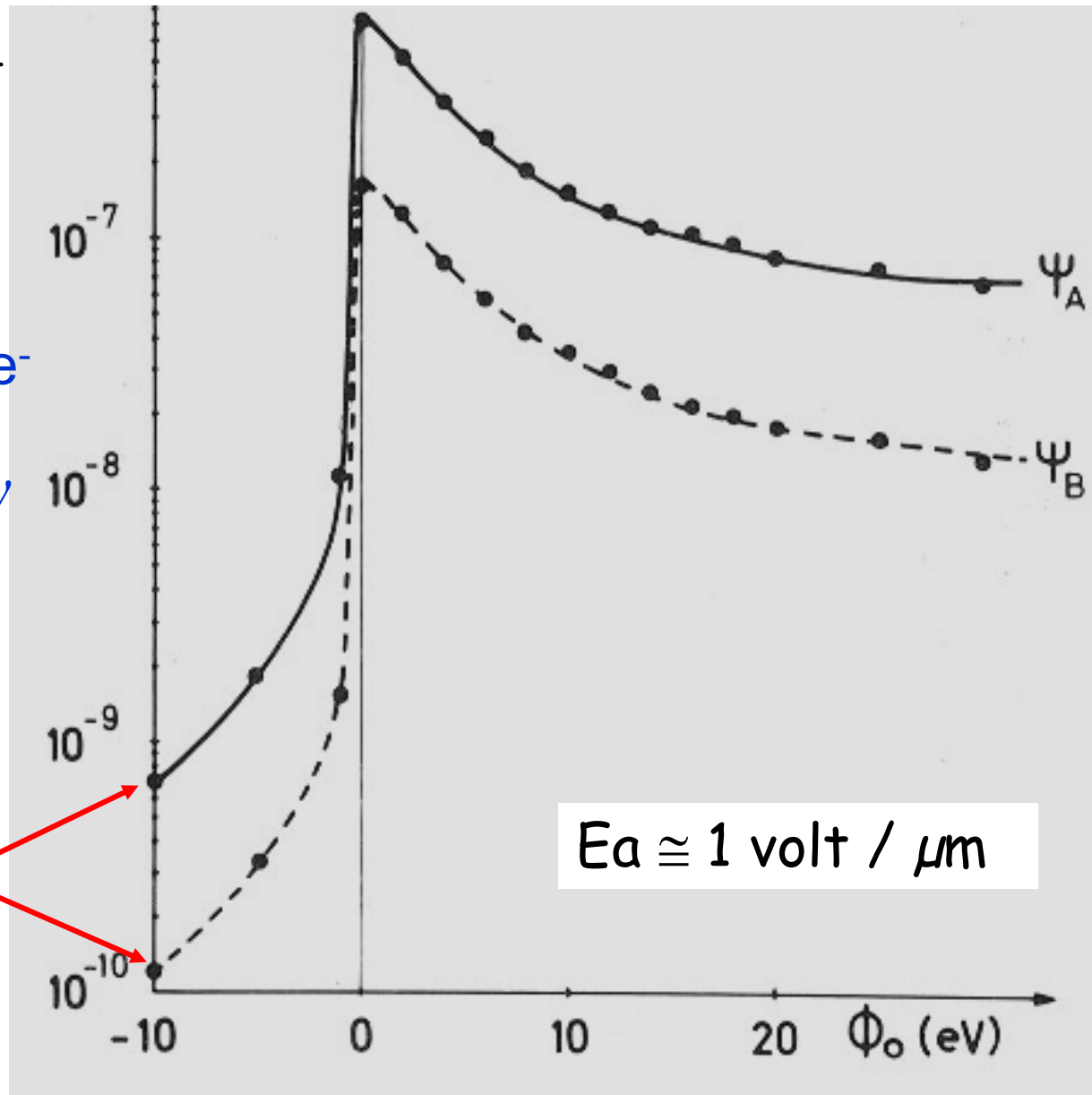
Il était tout à fait légitime de craindre que l'ionisation des atomes éjectés se produise à une distance de la surface incompatible avec la formation d'images avec une résolution dans le domaine du micromètre !

Aluminium crystal  
bombarded with  $\text{Ar}^+$



.....

Ions produced at  
 $10\mu\text{m}$  or more  
from surface



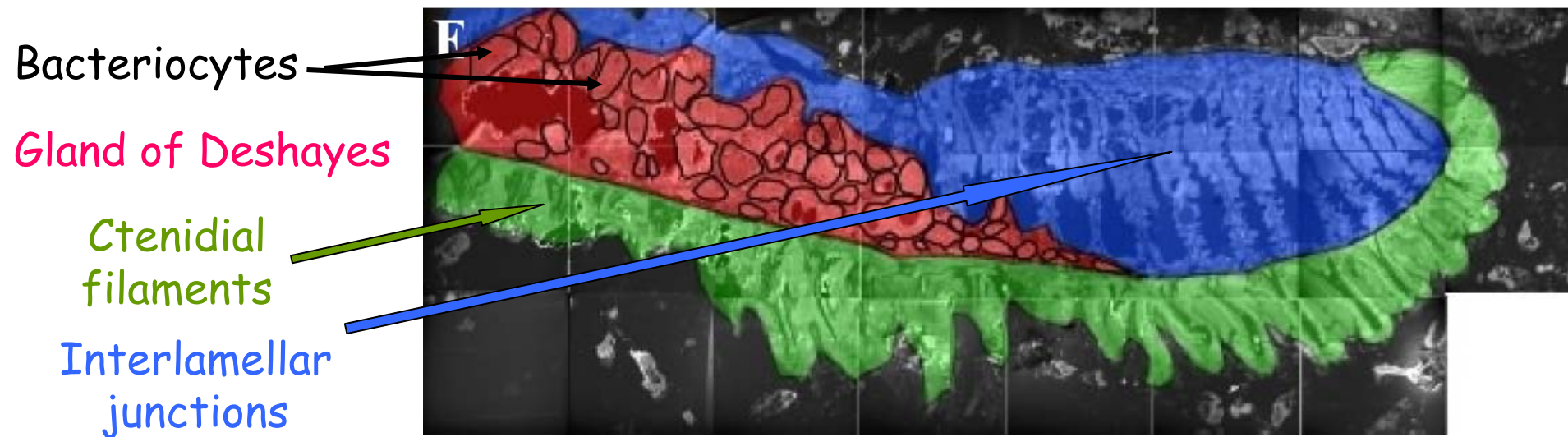
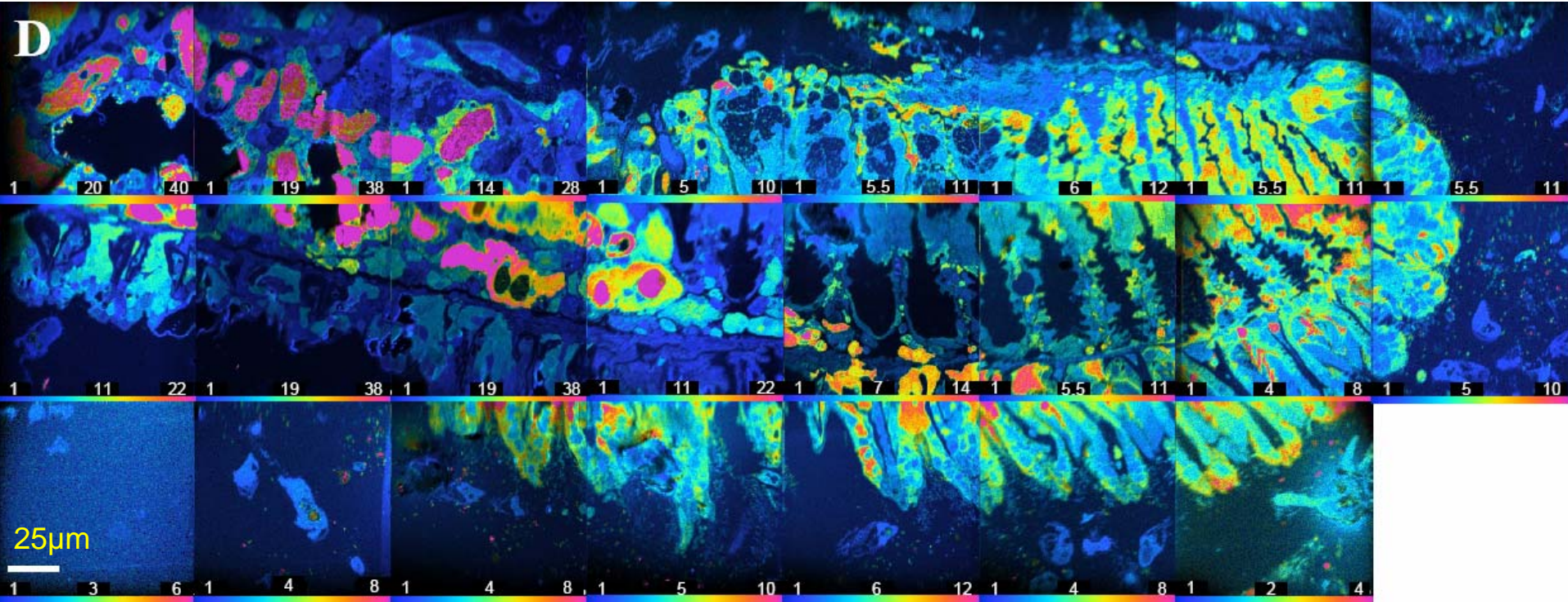
# Fixation d'azote par des bactéries en symbiose dans des cellules animales.

Exemple d'une bactérie symbionte *Teredinibacter turnerae* et d'un bivalve marin s'attaquant au bois immergés dans l'eau de mer, *Lyrodus Pedicellatus* (shipworm, taret).

Les shipworms, incubés dans de l'eau de mer sous une atmosphère enrichie en azote 15 sont ensuite fixés au formaldéhyde puis inclus dans l'Epon et finalement débités en coupes minces pour divers examens.

Dans une région des branchies du shipworm, la **glande de Deshayes**, des cellules spécialisées, les **bactériocytes**, rassemblent les **bactéries *T. turnerae***. Ces bactéries extraient l'azote gazeux dissous dans l'eau et fabriquent des molécules azotées assimilables par les autres cellules du shipworm.

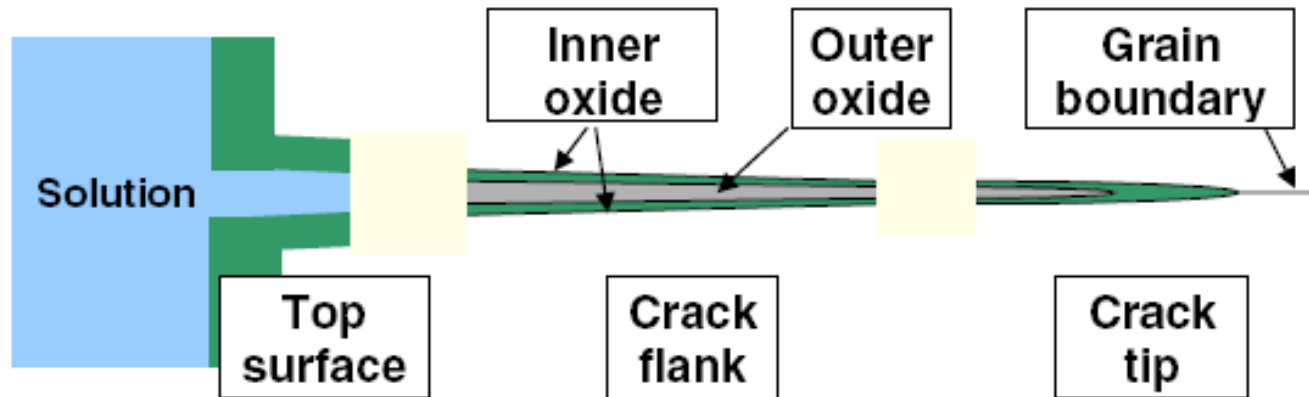
# Image mosaïque du rapport $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ normalisé





# Etudes sur la fissuration par corrosion sous tension d'aciers utilisés dans les réacteurs nucléaires

Tests sur des aciers inox de type 304 , 0.05 wt% C, 0.4 wt% Si, 1.5 wt% Mn, 18.3 wt% Cr, 8.4 wt% Ni, with Fe balance, mis sous tension constante et placés, à 320°C, dans de l'eau pressurisée de composition analogue à celle utilisée dans les réacteurs PWR (durée 666 heures). Développement de fissures inter granulaires jusqu'à 100µm de longueur.



Data by Courtesy of Matt Kilburn, Oxford University, U.K.

# Crack in stainless steel

Analysis done on a polished section

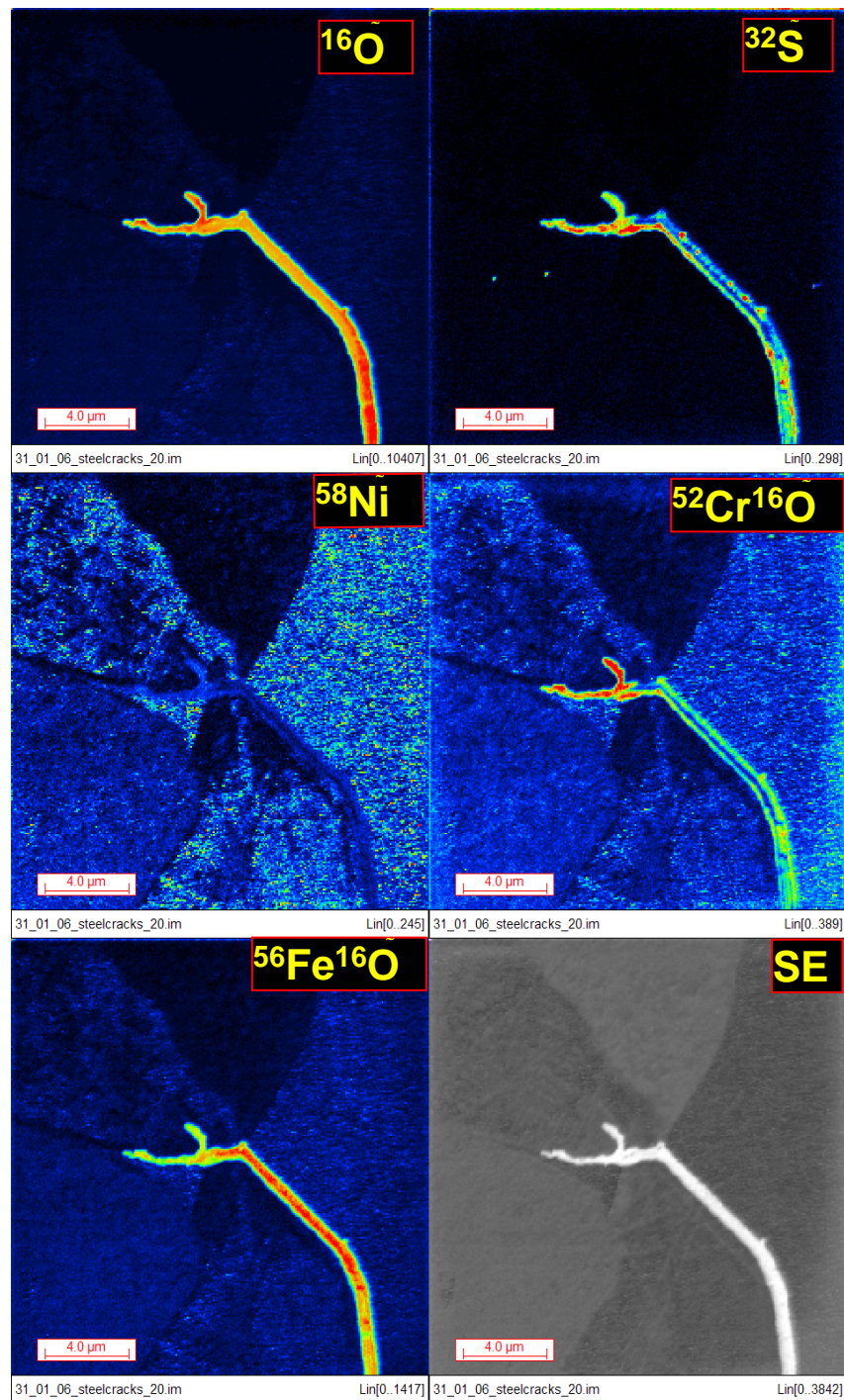
**Key question:**  
distribution of Fe, Cr, and Ni oxides in the crack ?

Cs<sup>+</sup>, 3pA, 20μm x 20μm

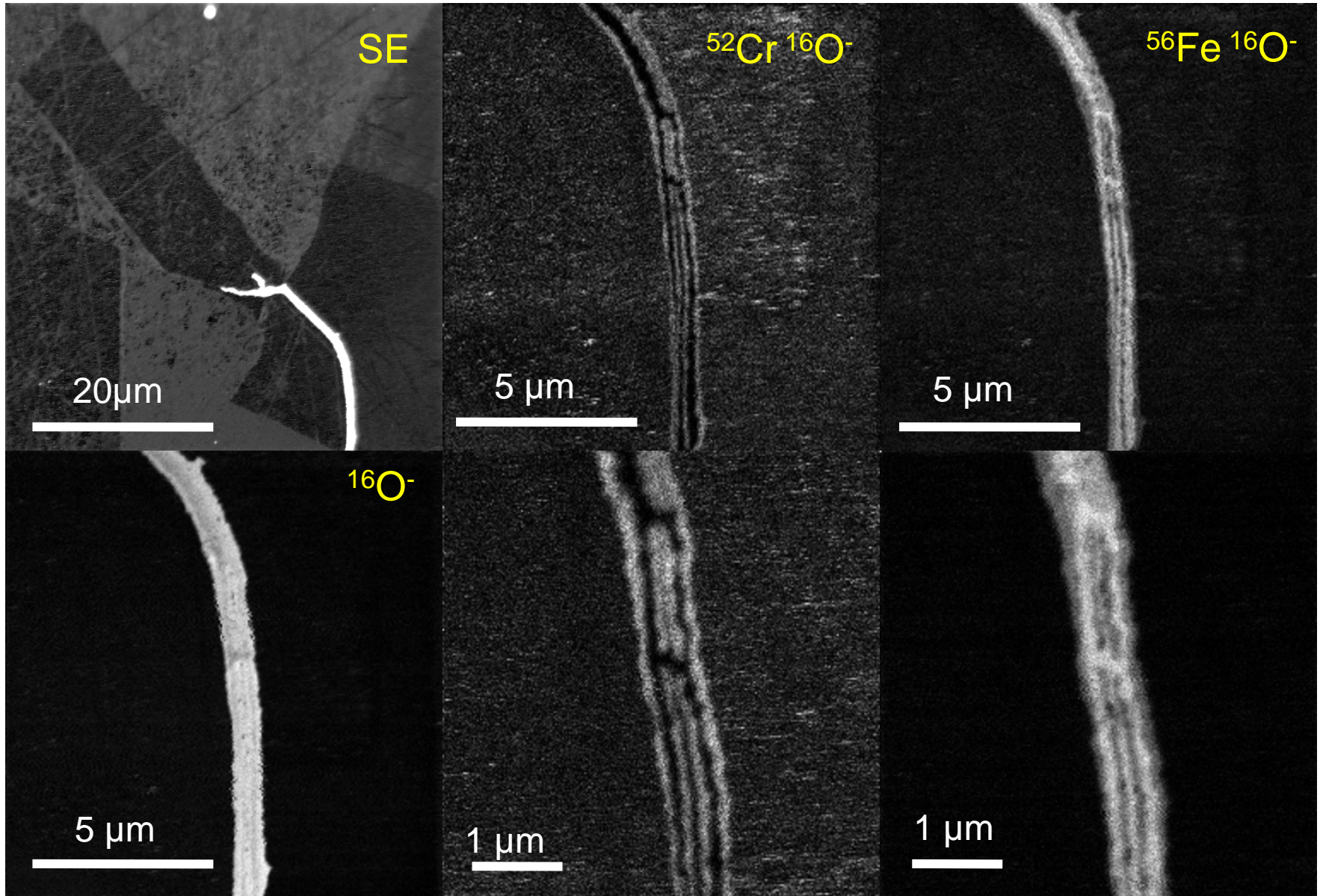
256x256 pixels

Acquisition time: 11min.

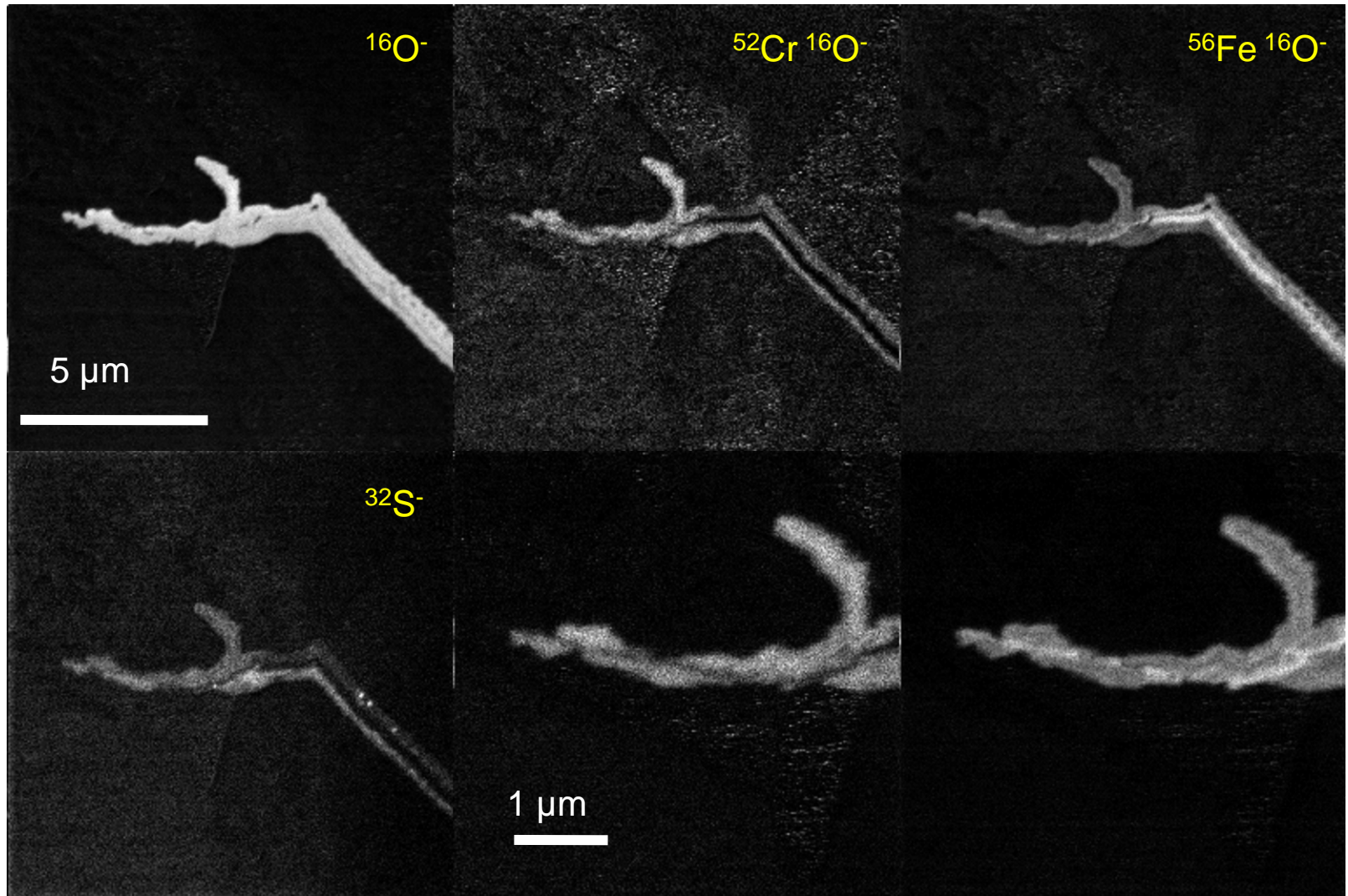
Data by Courtesy of Matt Kilburn,  
Oxford University, U.K.

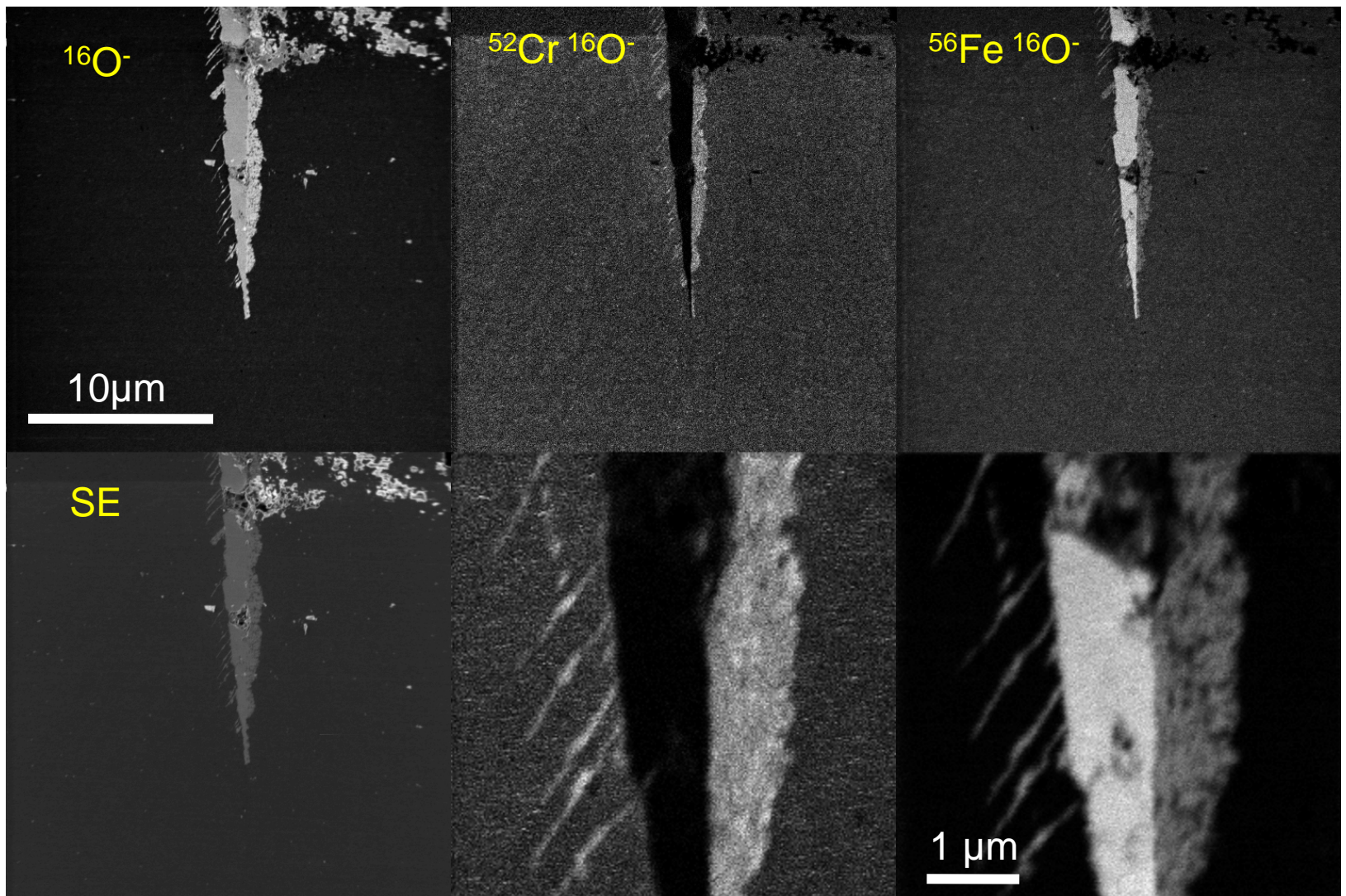


# Crack Chemistry



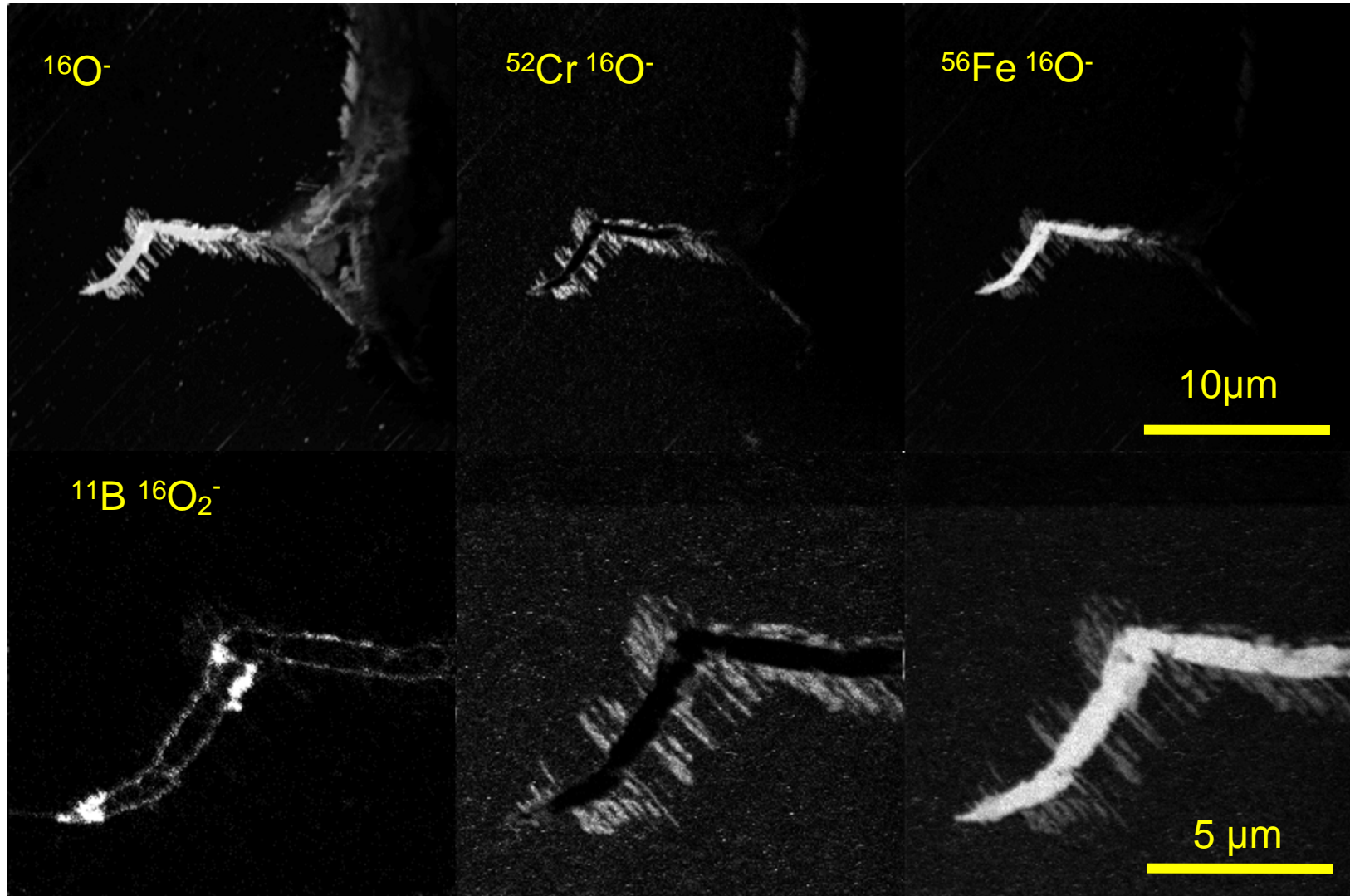
# Crack Tip



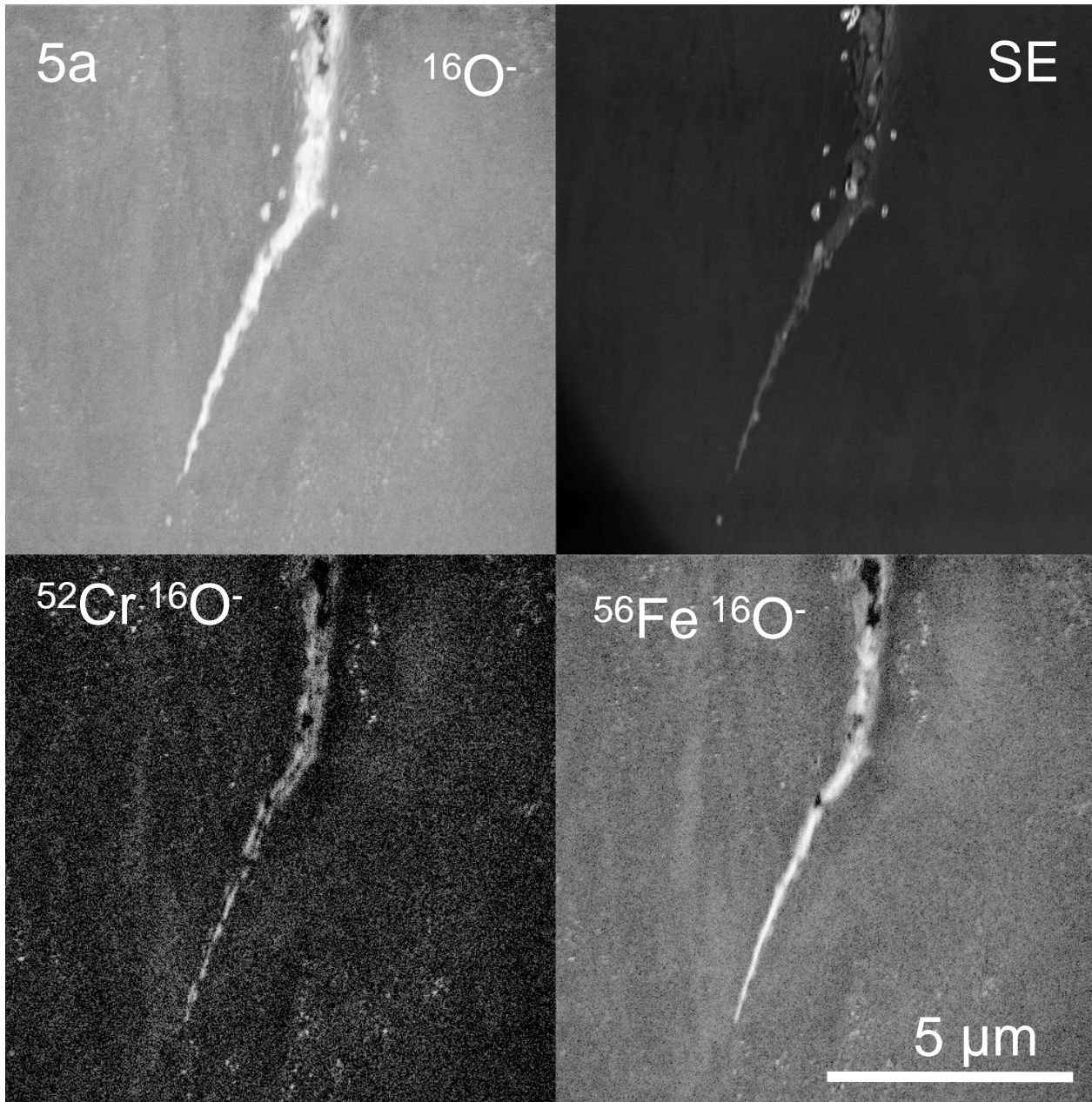


“... it is possible to see the oxide penetrating along crystallographic shear bands into the adjacent grain. This appears to occur only where the crystallographic orientation of the grain is favourable.”

# Oxide formation in nuclear reactor steel

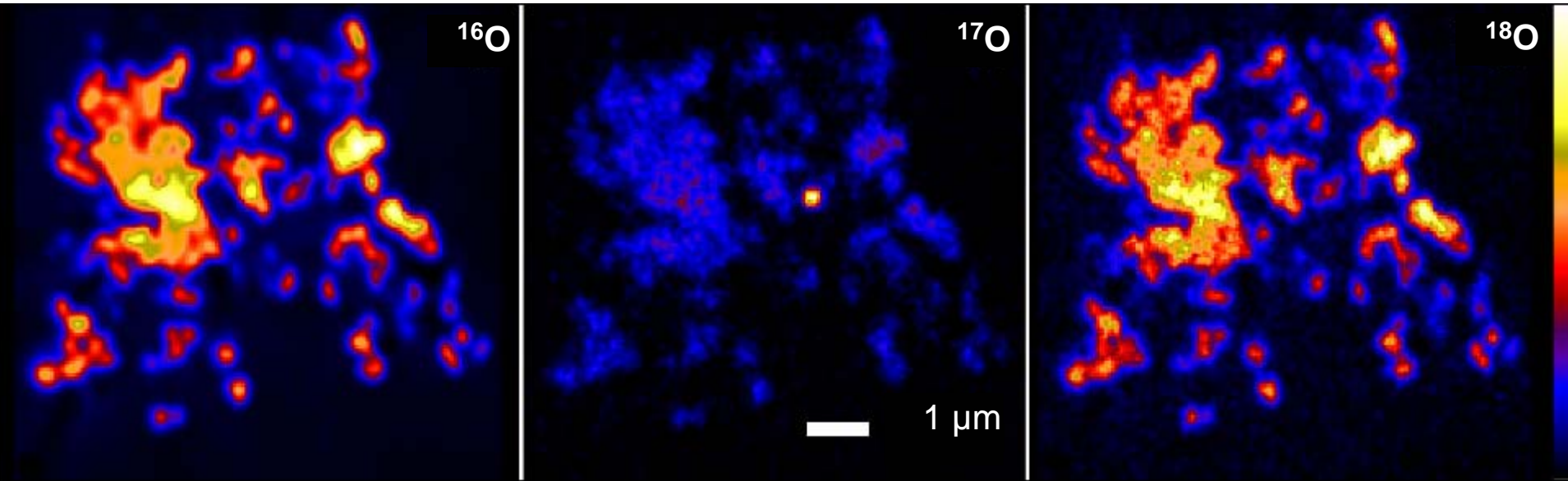


“Crack with oxide penetration along slip planes, on both sides of the crack. In this case Cr-oxide is present only in the slip planes and not in the main body of the crack.”



Crack tip  
propagation  
in nuclear  
reactor  
steel

# Discovery of abundant interstellar silicates in cluster IDPs



The bright region in the  $^{17}\text{O}$  image marks a  $0.25\ \mu\text{m}$  presolar silicate grain with  $^{16}\text{O}/^{17}\text{O} \sim 440$  (solar = 2610).

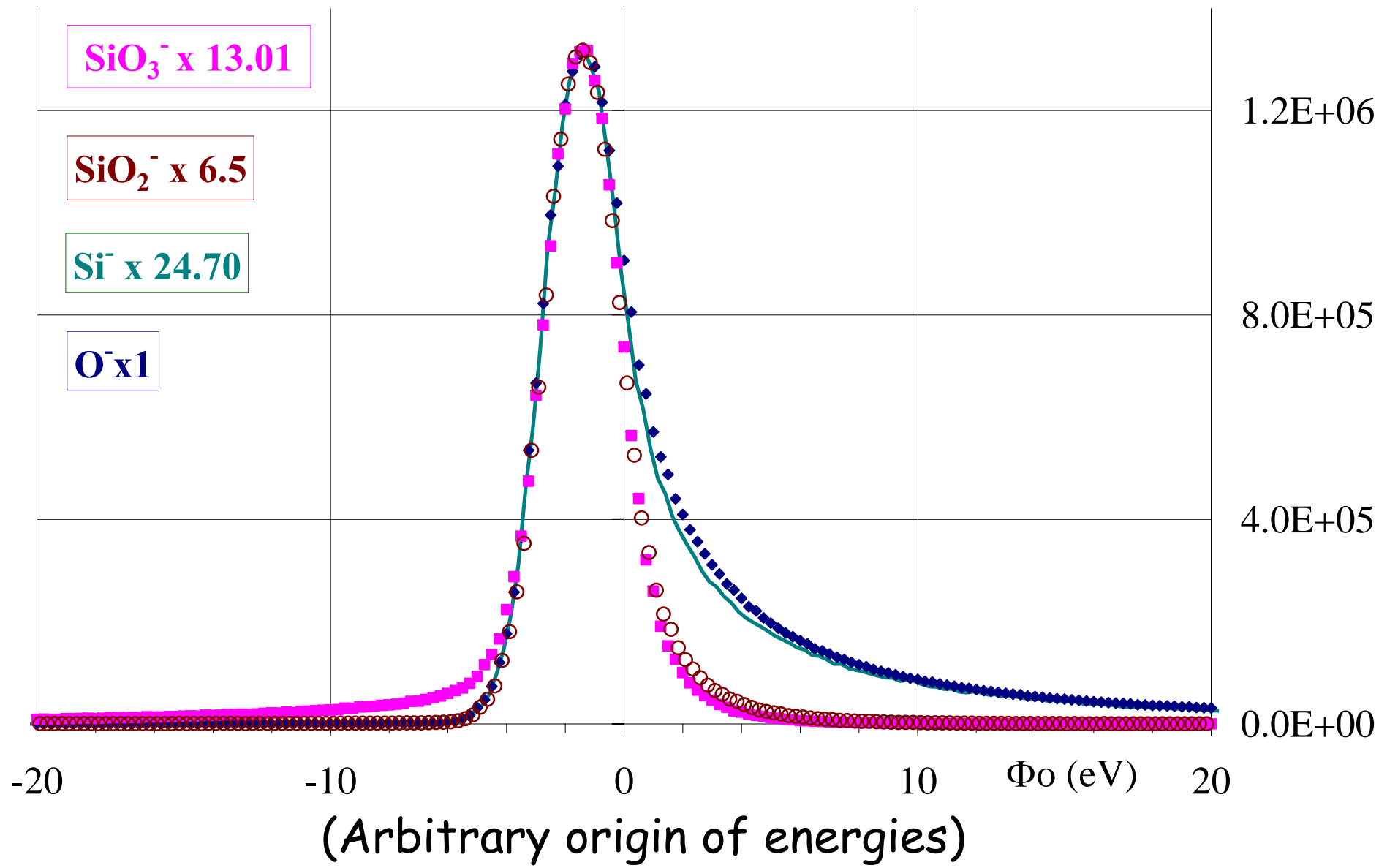
Sample prep.: thin section on a TEM grid or IDP pressed into a gold substrate. 16 keV  $\text{Cs}^+$ , 1pA, simultaneous detection of  $^{16}\text{O}^-$ ,  $^{17}\text{O}^-$ ,  $^{18}\text{O}^-$ ,  $^{28}\text{Si}^-$ ,  $^{30}\text{Si}^-$ . HMR ( $^{16}\text{OH}/^{17}\text{O}$ ). 5-20 scans. Total analysis time: 3-10 hours. Consumption: around  $0.1\ \mu\text{m}$  in depth.

**Samples of Stars Beyond the Solar System: Silicates Grains in Interplanetary Dust.**

Scott Messenger, Lindsay P. Keller, Frank J. Stadermann, Robert M. Walker, Ernst Zinner. Science, Vol. 300, Issue 5616, 105-108, April 4, 2003



# Negative ion energy distributions from a Quartz sample bombarded with Cs<sup>+</sup> ions



# Negative ion energy distributions from a Quartz sample bombarded with $\text{Cs}^+$ ions

