

Préparation des échantillons pour analyse à basse énergie

Patrice Lehuédé
C2RMF

Réunion GN-MEBA du 4-5 décembre 2014

Implications de la basse énergie

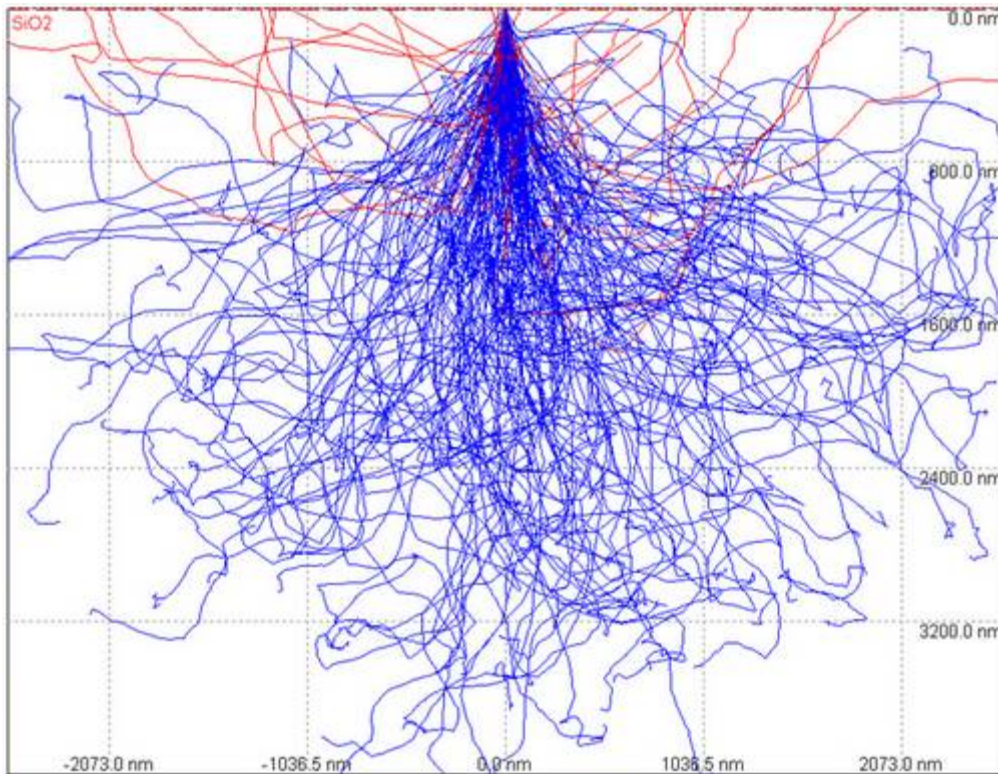
Les électrons incidents pénètrent beaucoup moins dans l'échantillon

➔ on est beaucoup plus sensible à :

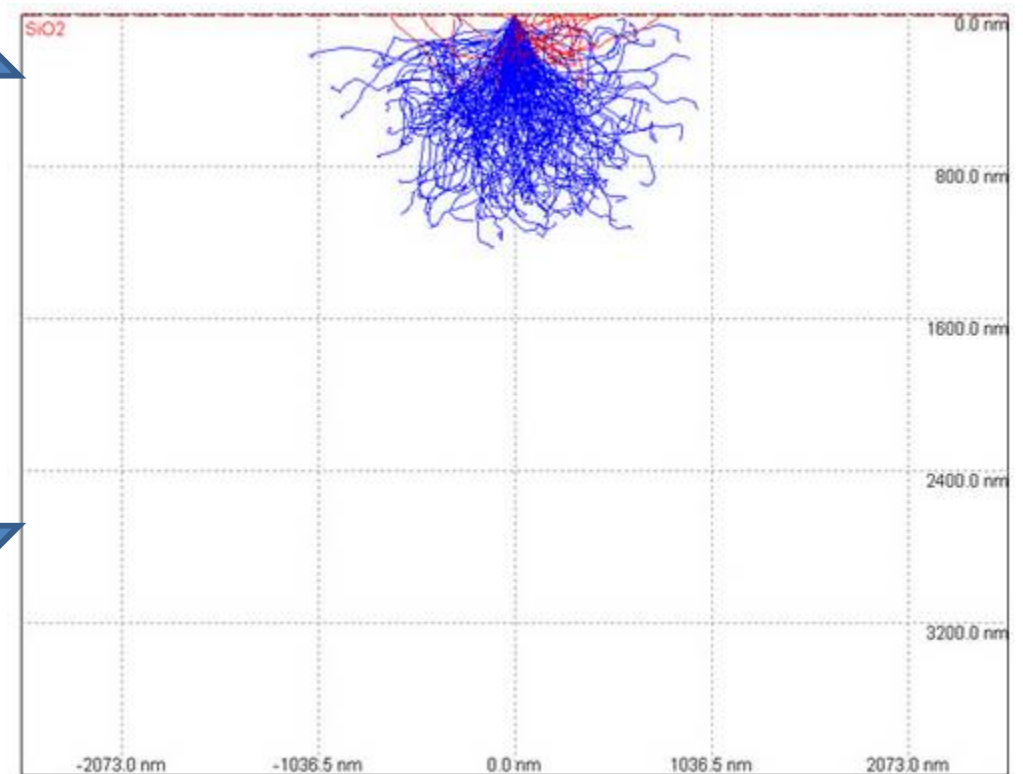
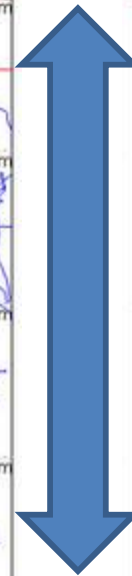
- La propreté des échantillons
- La qualité du polissage
- La contamination au cours de l'analyse
- L'oxydation des surfaces
- L'épaisseur de la couche de métallisation (échantillons isolants).

Trajectoire des électrons dans la silice

3 μm



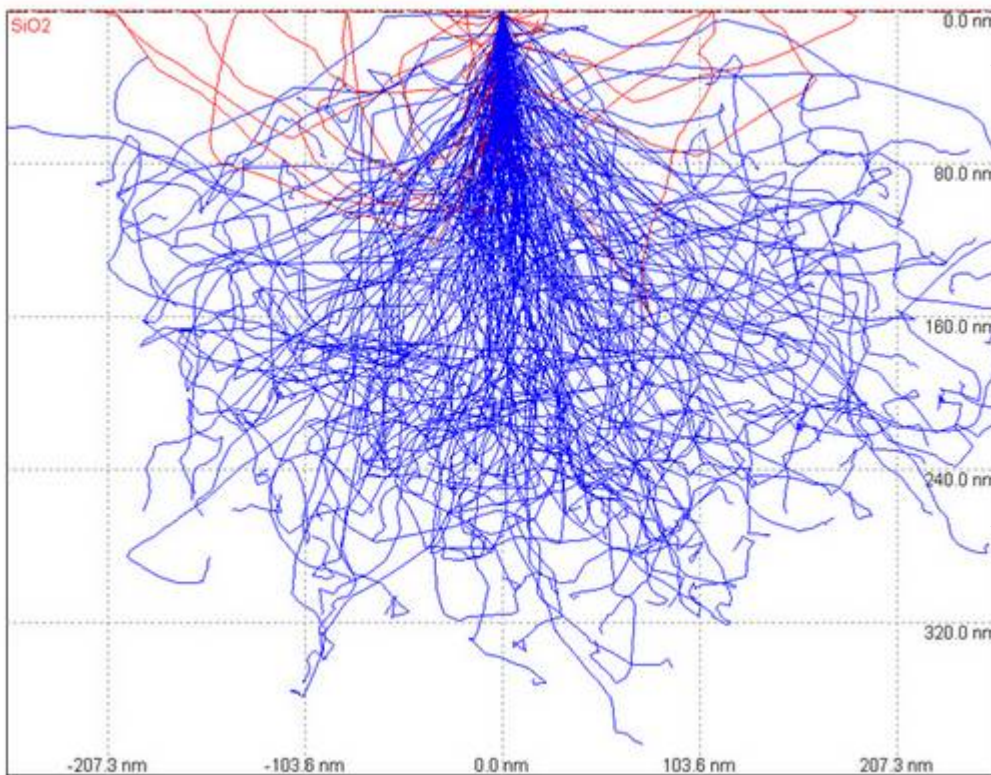
À 20 kV



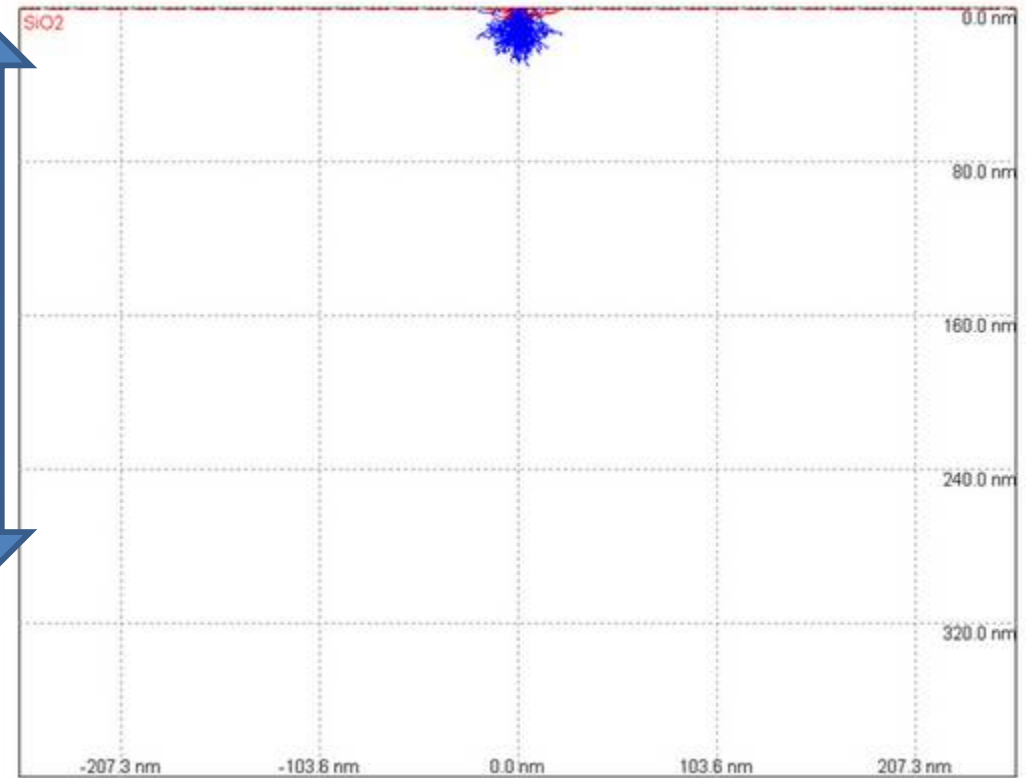
À 10 kV

Trajectoire des électrons dans la silice

0.3 μm

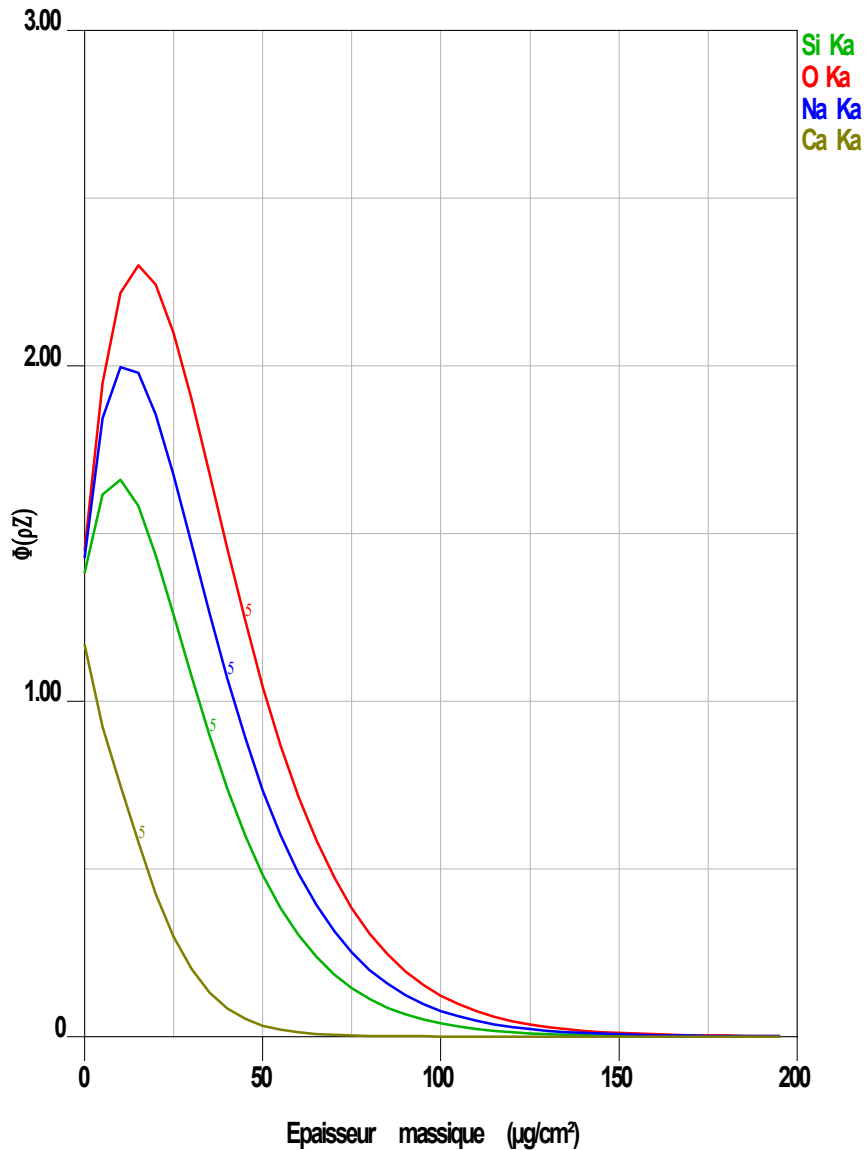


À 5 kV



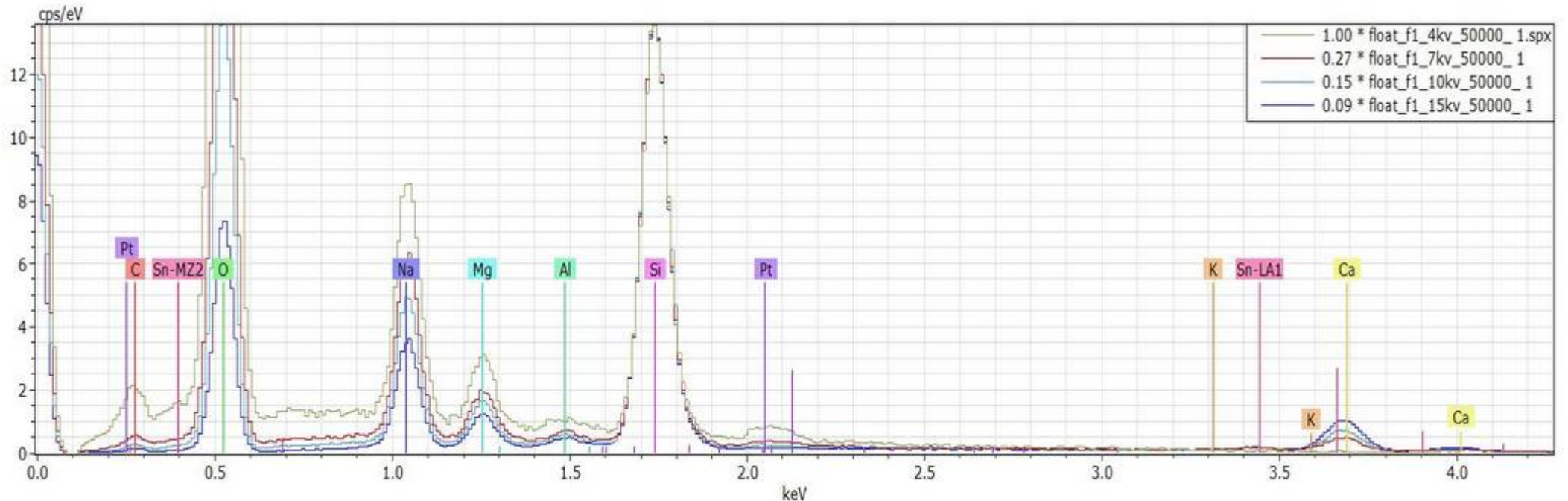
À 1 kV

Nombre d'ionisations en fonction de la profondeur : PHI(Rhoz)



Hypothèses :
-Verre sodocalcique
-Analyse à 5 kV

Influence de l'énergie des électrons



Conditions d'acquisition des spectres :

- Échantillon : verre (lame porte-objet), métallisé Pt (0.8 nm)
- Énergie des électrons : 4, 7, 10 et 15 keV, **1 nA** (temps mort inférieur à 5 %)
- Temps d'acquisition 20 sec
- Surface balayée : $2.5 \times 2.0 \mu\text{m}^2$

Manipuler les échantillons proprement

Utiliser des pinces pour les échantillons



Utiliser des gants pour le porte-échantillons...



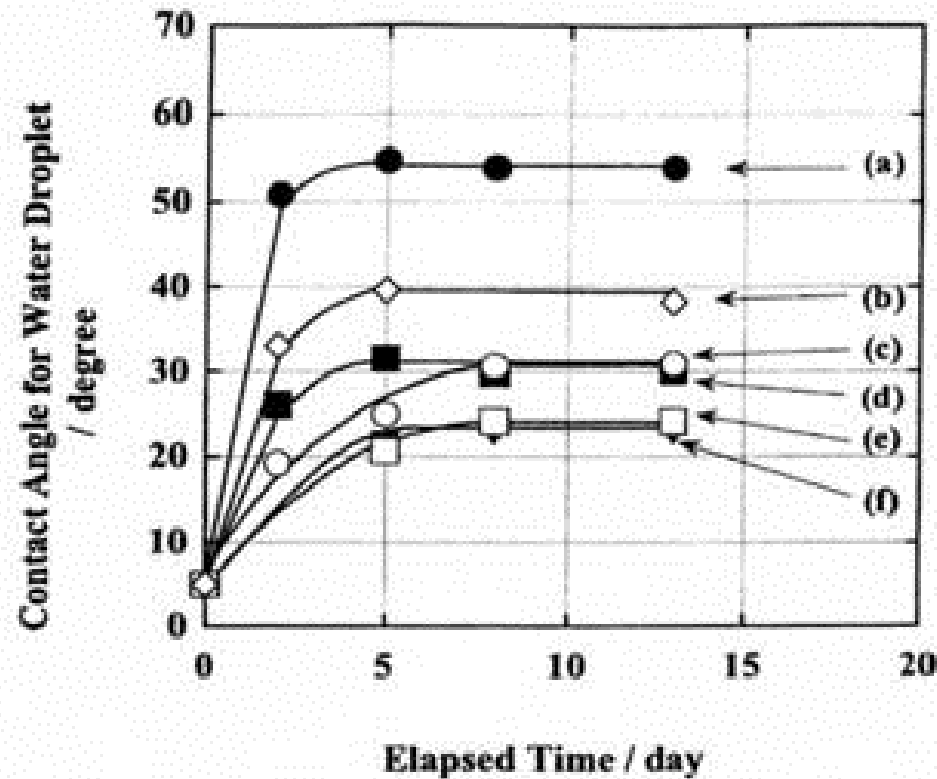
Nettoyage des échantillons

À ne surtout pas faire... sauf si indispensable !

Pas de recette miracle : il faut s'adapter à chaque type d'échantillon.

- En milieu aqueux avec un détergent (le moins possible : il faut ensuite l'éliminer), éventuellement avec une action mécanique
- Solvants : aléatoire (attention à ne pas dissoudre une partie de l'échantillon ou de la résine d'enrobage !)
- Jet d'air (ou CO₂) pour les poussières
- Décontamineur Plasma : souvent très efficace (pour les faibles contaminations)
- UV-Ozone efficace pour les contaminations organiques, mais risque d'oxydation avec les métaux
- Les spécialistes d'analyse de surface (XPS, SSIMS...) peuvent être de bon conseil.

Évolution de l'angle de contact d'une goutte d'eau sur le verre



Variation avec le temps de séjour dans le laboratoire de l'angle de contact à l'eau [Takeda 1999]

*a = float face bain b = silice vitreuse c = float face at
d, e, f = différents boroaluminosilicates*

Vieilles recettes adaptées au verre (Simpson 1961)

- Frotter l'échantillon avec un coton trempé dans une suspension de CaCO_3 précipité dans l'eau distillée (1 min sur chaque face),
- Rincer à l'eau chaude puis froide, en s'aidant d'un coton (tenir l'échantillon avec des pinces),
- Rincer à l'eau distillée,
- Sécher avec un jet d'air propre de façon à chasser rapidement le film d'eau.

Les solvants

- Quand on peut, à éviter :
 - Laissent souvent des traces (auréoles...) liées aux impuretés qu'ils contiennent
 - Laissent un film uniforme, invisible, riche en carbone
- Préférer l'isopropanol à l'éthanol (il est plus facile à obtenir pur)
- Être sûr que l'échantillon (et la résine d'enrobage) n'est pas sensible au solvant utilisé

Les ultrasons

- Très efficaces pour détacher des particules
- Parfois trop efficaces (attention aux échantillons fragiles !)
- Préférer si possible en milieu aqueux.

Le séchage

- C'est une opération très critique !
- Utiliser un jet d'air (ou de CO₂) propre !
- Essayer de chasser rapidement le film d'eau (problème de la dernière goutte),
- Éviter le séchage à l'étuve qui est une source de pollution.

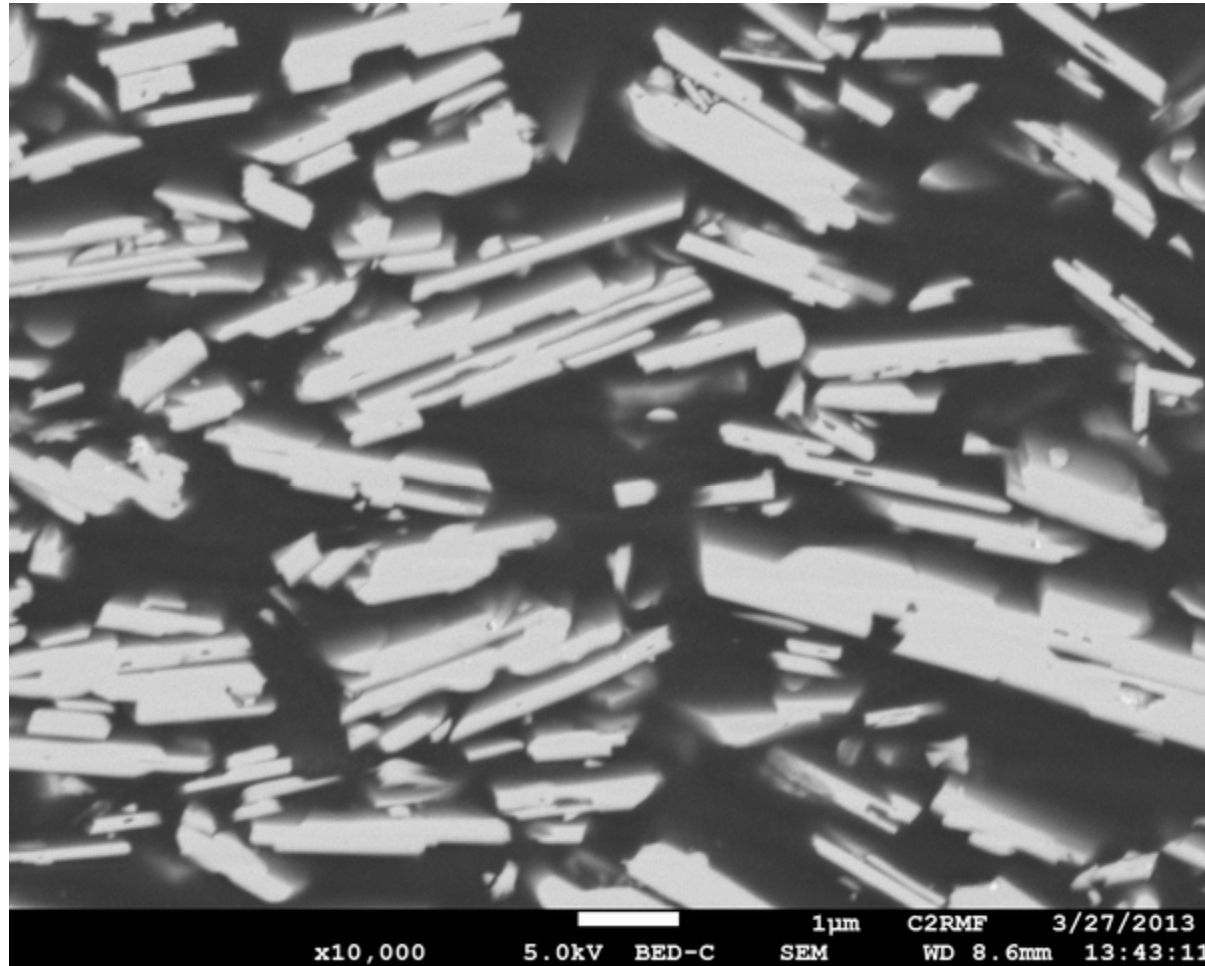
Les décontaminateurs plasma

- Très utilisés (et assez efficaces)
- Peuvent fonctionner avec plusieurs types de gaz (suivant le type de contamination et le type d'échantillon)
- Sont également efficaces contre la contamination sous le faisceau
- Peuvent être montés dans la chambre du microscope ou en dehors

Influence du polissage

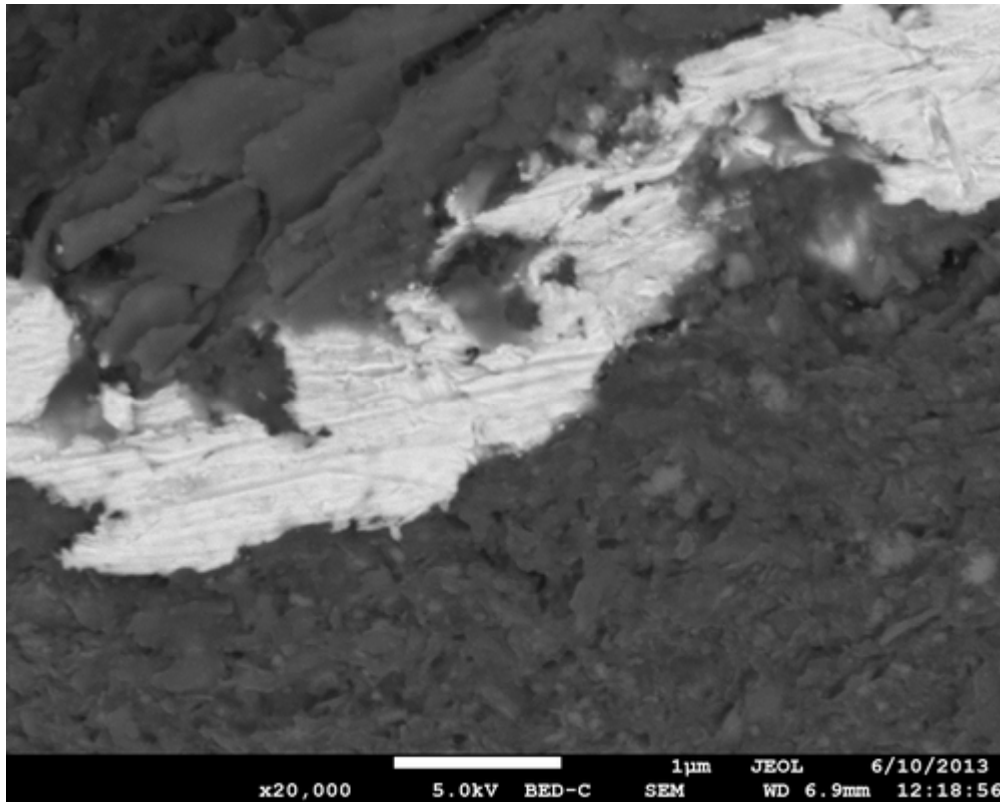
- Puisqu'à basse énergie l'image est plus caractéristique de la surface, on « voit » mieux les rayures de polissage (échantillons polis). Il faut donc soigner le polissage (une finition avec des nanoparticules de silice peut être une bonne solution)
- Les polissages par faisceau d'ions donnent souvent de bons résultats, surtout dans les cas difficiles (échantillons contenant des phases de dureté très différente).

Exemple d'échantillons polis par faisceau d'ions

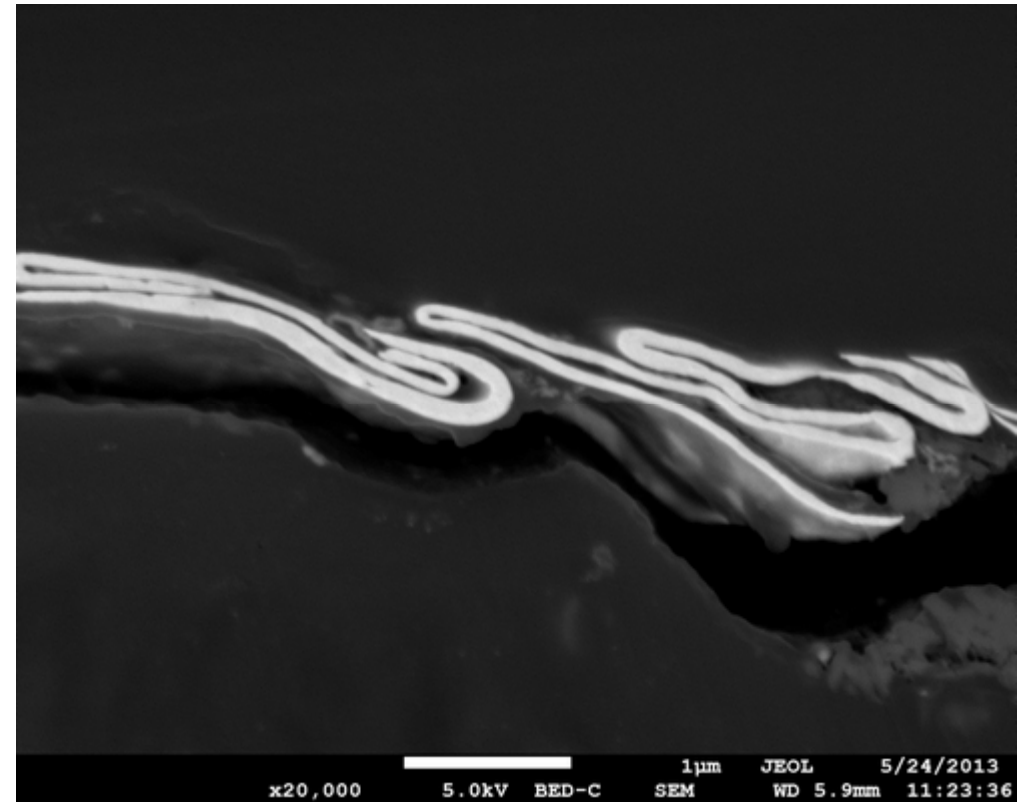


Échantillon : coupe (faisceau d'ions) sur du blanc de plomb dans une résine. Image BSE à 5 keV

Exemple d'échantillons polis par faisceau d'ions



Polissage mécanique



Coupe polie par faisceau d'ions

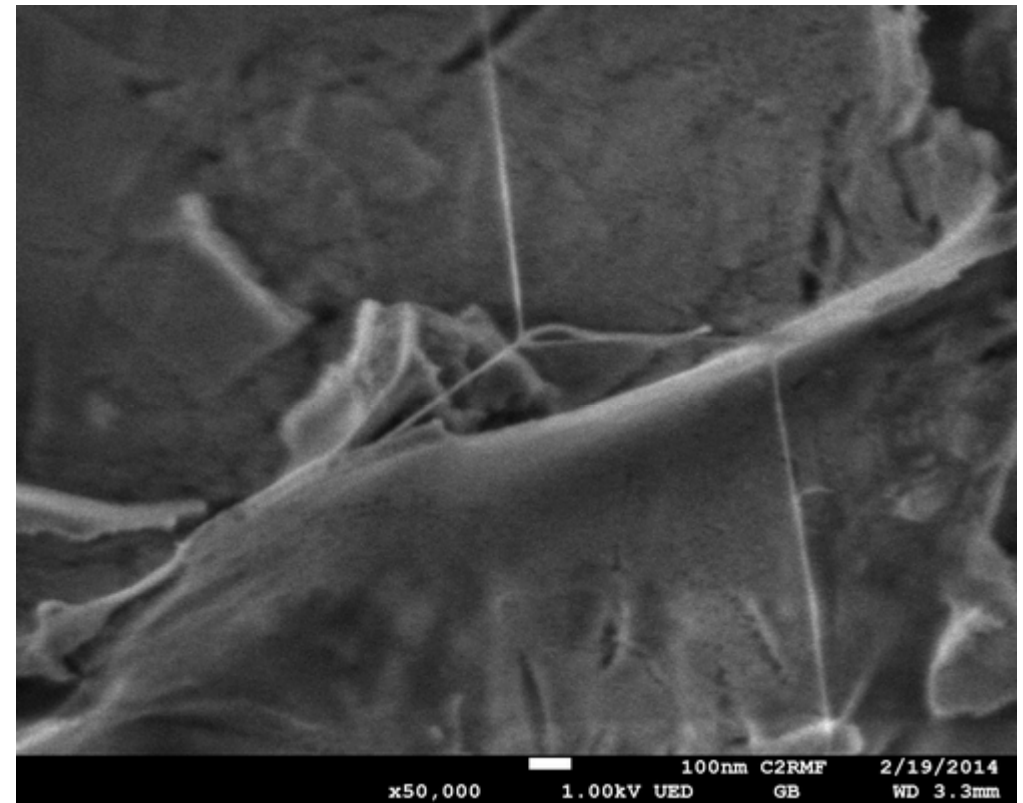
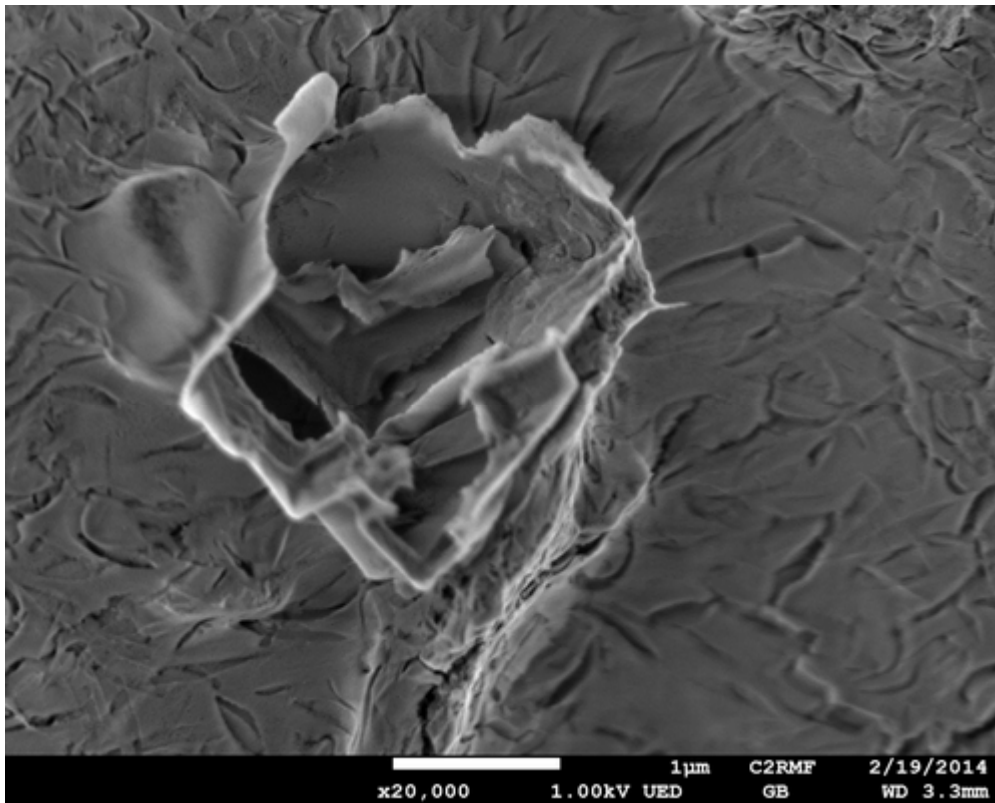
**Échantillon : coupe sur une peinture de Giotto avec feuille d'or
Image BSE obtenue à 5 kV, G = 20000**

Échantillons isolants

On peut obtenir des images correctes :

- Basse énergie (autour de 1 keV), courant faible
- Petits échantillons sur support conducteur
- En appliquant une grille métallique sur l'échantillon (observation dans les trous de la grille).

Exemples d'utilisation de la grille



Échantillon obtenu par fracture : plaquettes d'argile crue consolidées par du silicate d'éthyle et rincées (empreintes de NaCl). Observation à 1 kV, détecteur dans la lentille, échantillon polarisé à 2 kV.

Échantillons isolants : dépôt d'une couche conductrice

Une bonne couche conductrice doit :

- Être conductrice (valeur de la conduction pour que l'effet de charge soit négligeable ?) et très fine
- Être invisible sur les images en électrons secondaires
- être peu absorbante pour les rayons X générés
- émettre peu de raies, et des raies peu intenses et(ou) situées dans un domaine qui ne gêne pas l'analyse (cas classique de Pt qui interfère avec Zr $L\alpha$)
- si possible émettre beaucoup d'électrons secondaires
- être stable dans le temps pour que l'on puisse conserver les échantillons métallisés
- être facile à déposer et peu coûteuse.

Échantillons isolants : dépôt d'une couche conductrice

- En pratique pour les couches très fines, ce n'est pas la résistivité de l'élément constituant la couche qui compte, mais son aptitude à former une couche presque continue à très faible épaisseur
- Les éléments tels que Pt, Ni, Cr ou des alliages Pt-Pd donnent de bons résultats
- Une résistance carrée dans la gamme 1 – 10 M Ω est généralement suffisante, ce qui correspond à une couche de l'ordre de 1 nm dans le cas de Pt
- Les appareils de dépôt ont une grande influence.

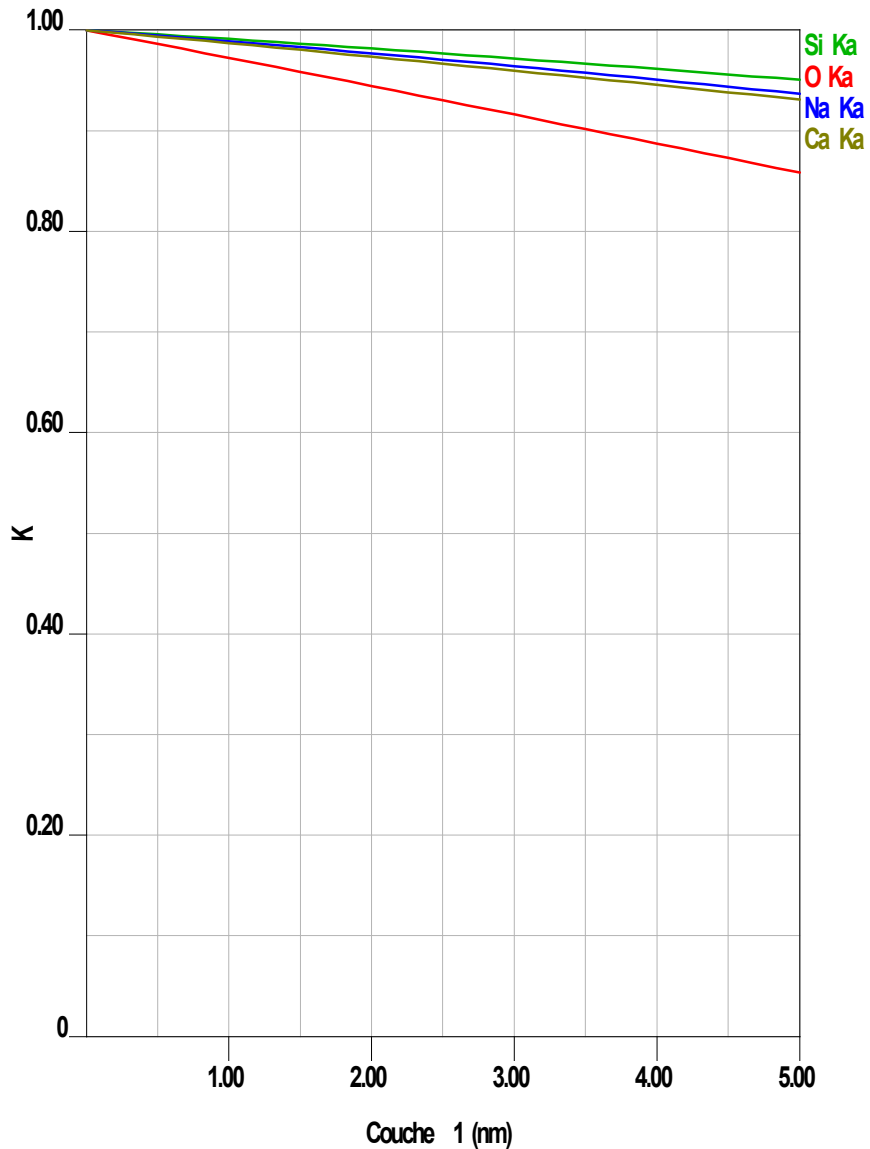
Choix de la couche conductrice

élément	Ag	Cu	Au	Ni	Pt	Fe	C
résistivité x 10^9 en $\Omega.m$	15	17	22	70	94	104	35000

table des résistivités

→ Une couche de platine de 1 nm d'épaisseur devrait avoir une résistance carrée de 94 Ω

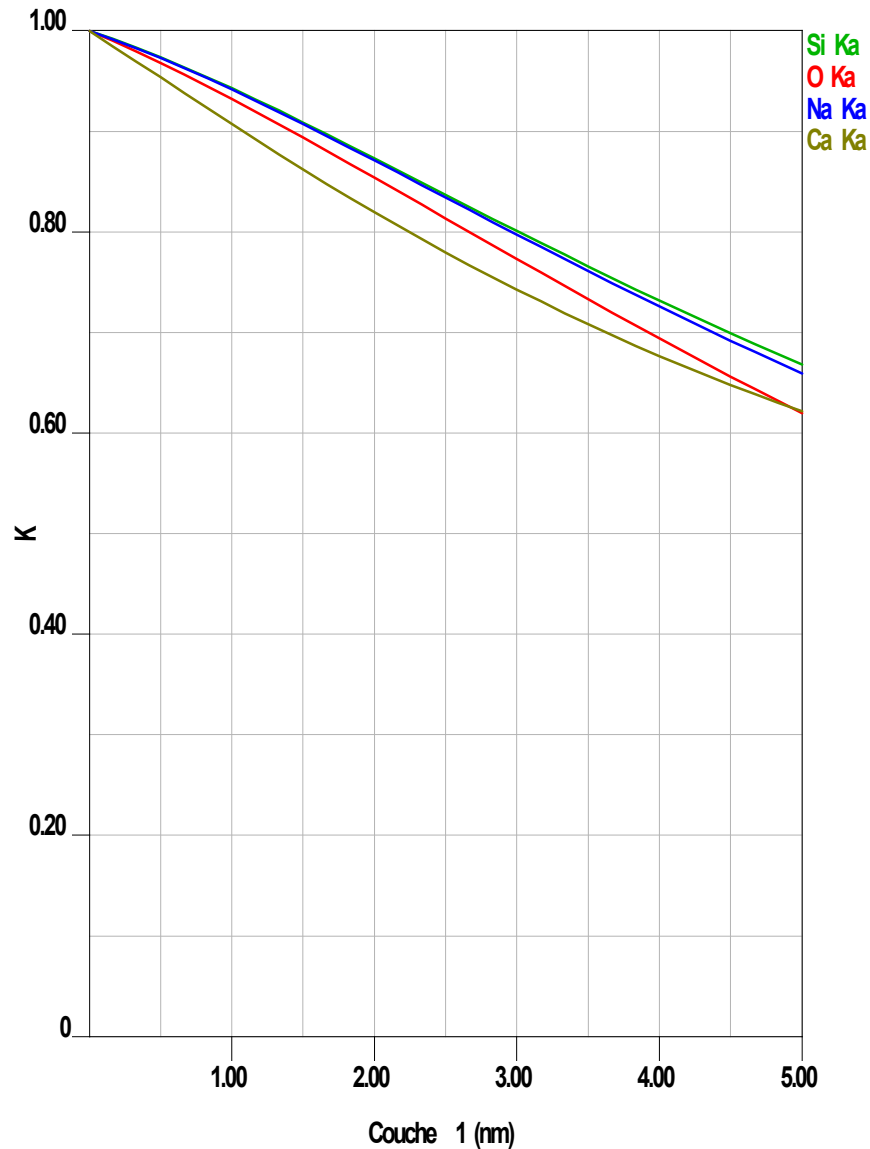
Influence de l'épaisseur de Platine



Hypothèses :

- Verre sodocalcique
- Analyse à 15 kV
- Dépôt d'une couche de platine d'épaisseur variable
- Témoin : même verre sans couche Pt

Influence de l'épaisseur de platine



Hypothèses :

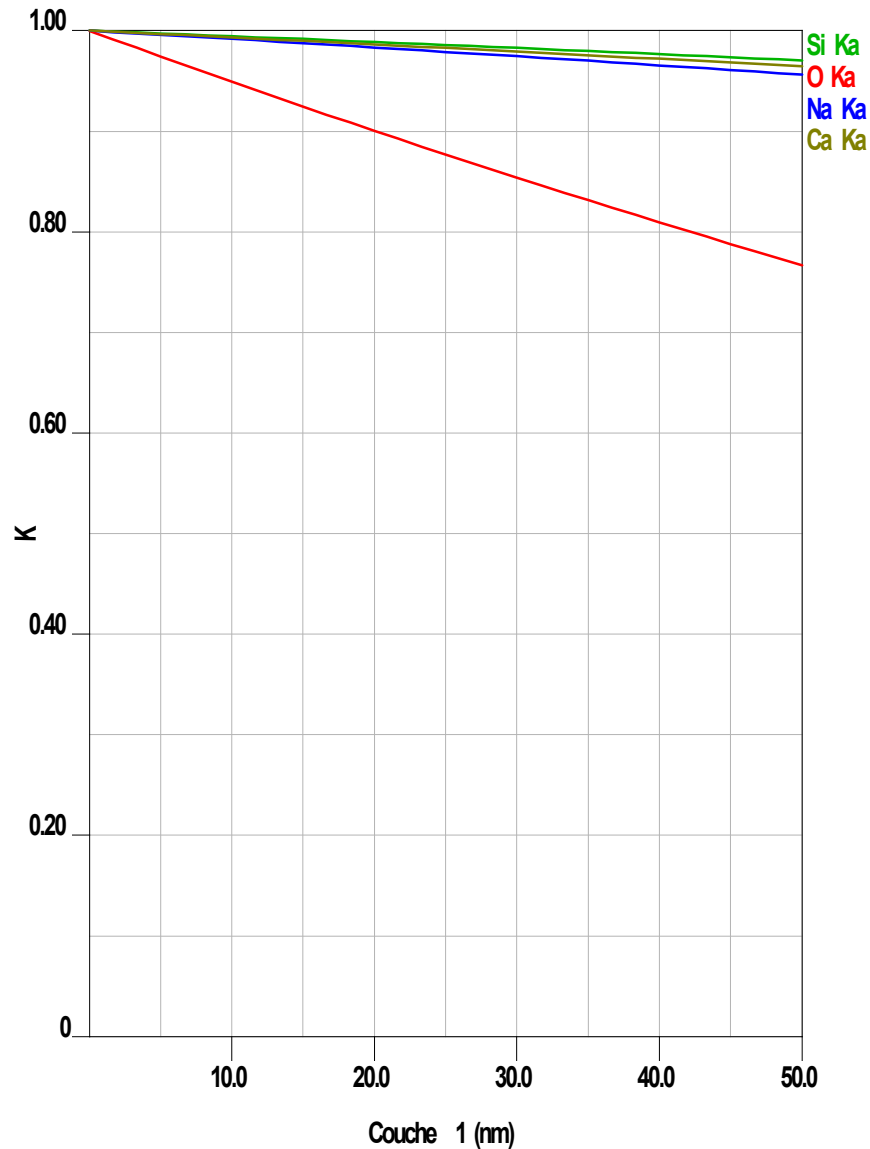
-Verre sodocalcique

-Analyse à 5 kV

-Dépôt d'une couche de platine d'épaisseur variable

-Témoin : même verre sans couche Pt

Influence de l'épaisseur de carbone



Hypothèses :

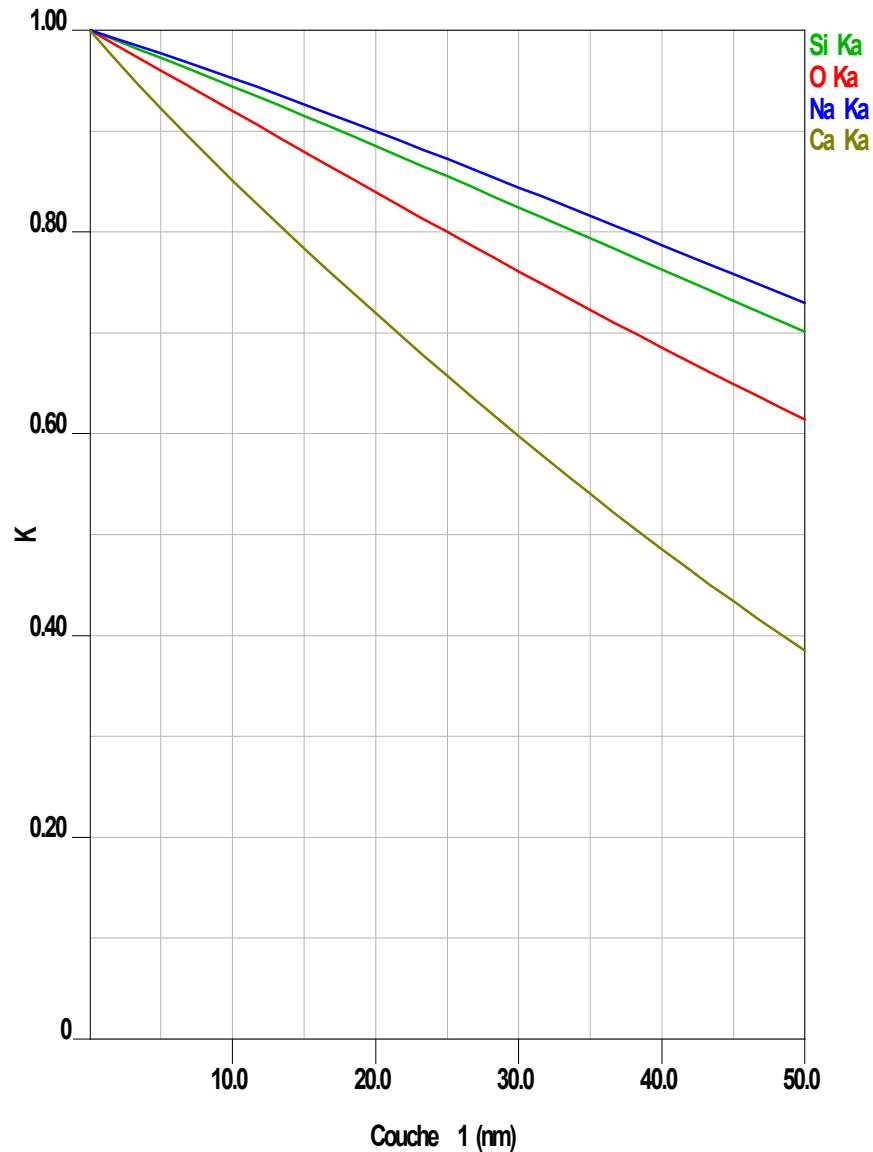
-Verre sodocalcique

-Analyse à 15 kV

-Dépôt d'une couche de carbone d'épaisseur variable

-Témoin : même verre sans couche C

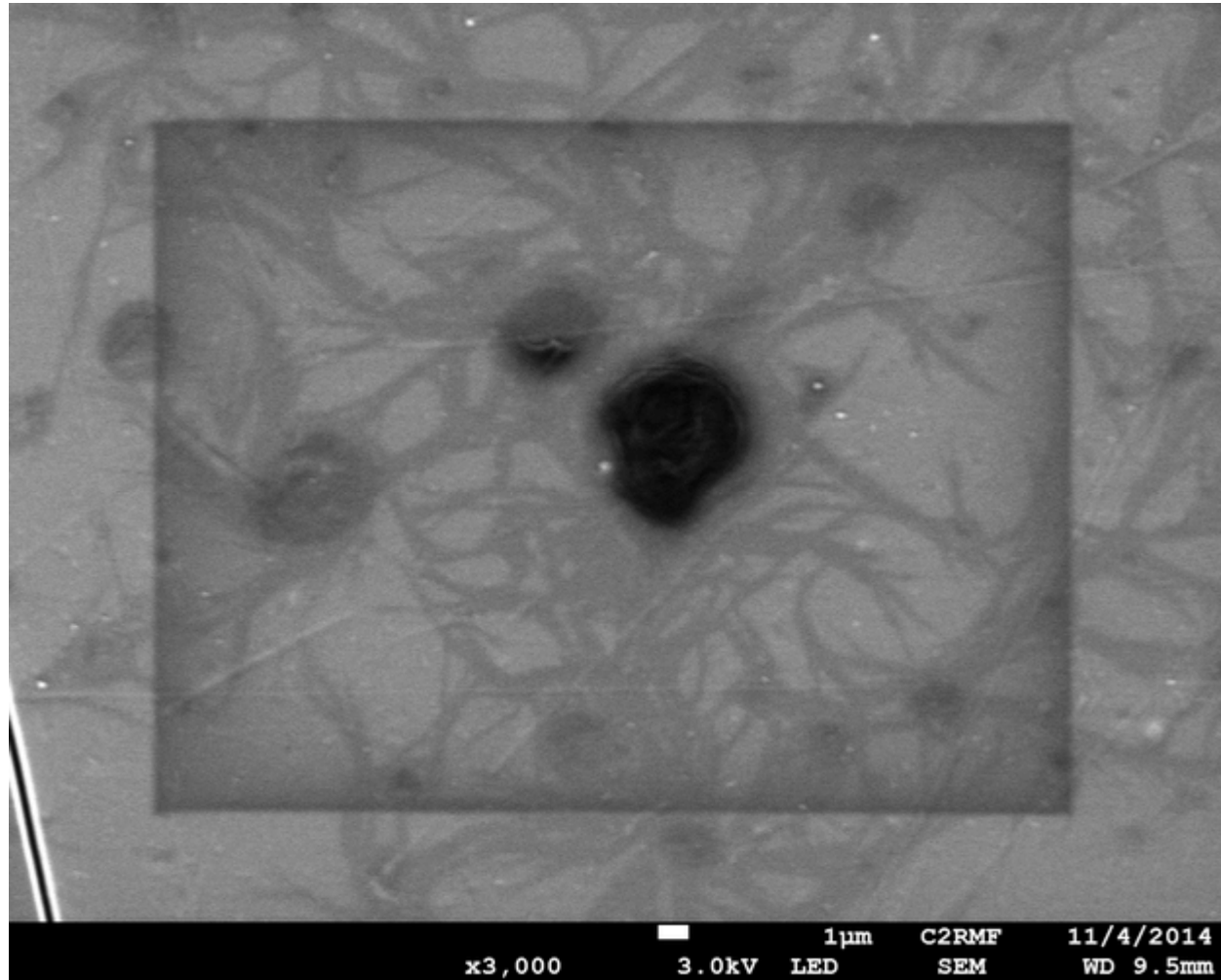
Influence de l'épaisseur de carbone



Hypothèses :

- Verre sodocalcique
- Analyse à 5 kV
- Dépôt d'une couche de carbone d'épaisseur variable
- Témoin : même verre sans couche C

Contamination sous bombardement



Échantillon de verre + Pt (0.8 nm), préalablement bombardé par un faisceau d'électrons de 3 keV, 0.5 nA durant 5 min. Observation à 3 kV, détecteur externe (photo : F. Alloteau).

Contamination sous bombardement

On y est surtout sensible si :

- Observation à basse énergie
- Détecteur d'électrons secondaires dans la lentille
- Grandissement élevé
- Temps d'acquisition long
- Échantillon pas parfaitement propre (?)
- Chambre contaminée (?)
- Échantillon enrobé dans une résine (?)

Contamination sous bombardement

Les remèdes :

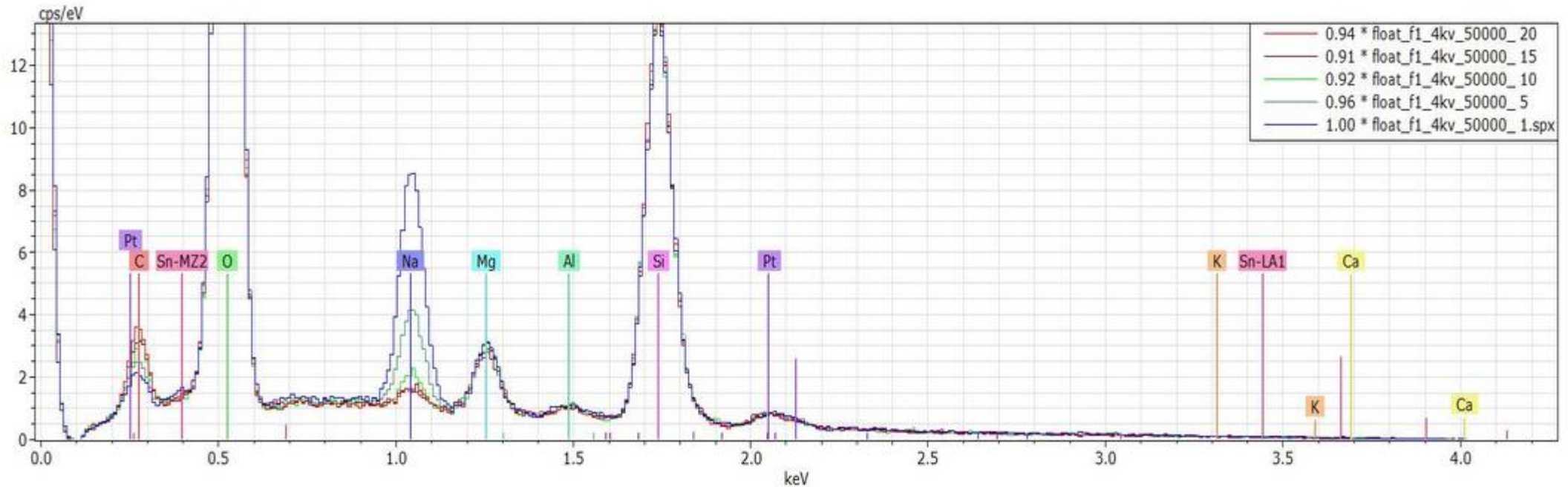
- Échantillons propres
- Utilisation d'un décontaminateur plasma (échantillon et chambre)
- **Pour les analyses, il faut en tenir compte !**

Est-on plus sensible à la migration des alcalins sous le faisceau ?

Conditions d'acquisition des spectres :

- Échantillon : lame porte-objet f1 = face Sn, f2 = face atmosphère, métallisé Pt (0.8 nm)
- Énergie des électrons : 15, 10, 7 et 4 keV, **1 nA** (temps mort inférieur à 5 %)
- Temps d'acquisition : séquences successives de 20 sec chacune
- Surface balayée : $2.5 \times 2.0 \mu\text{m}^2$

Influence du temps de bombardement

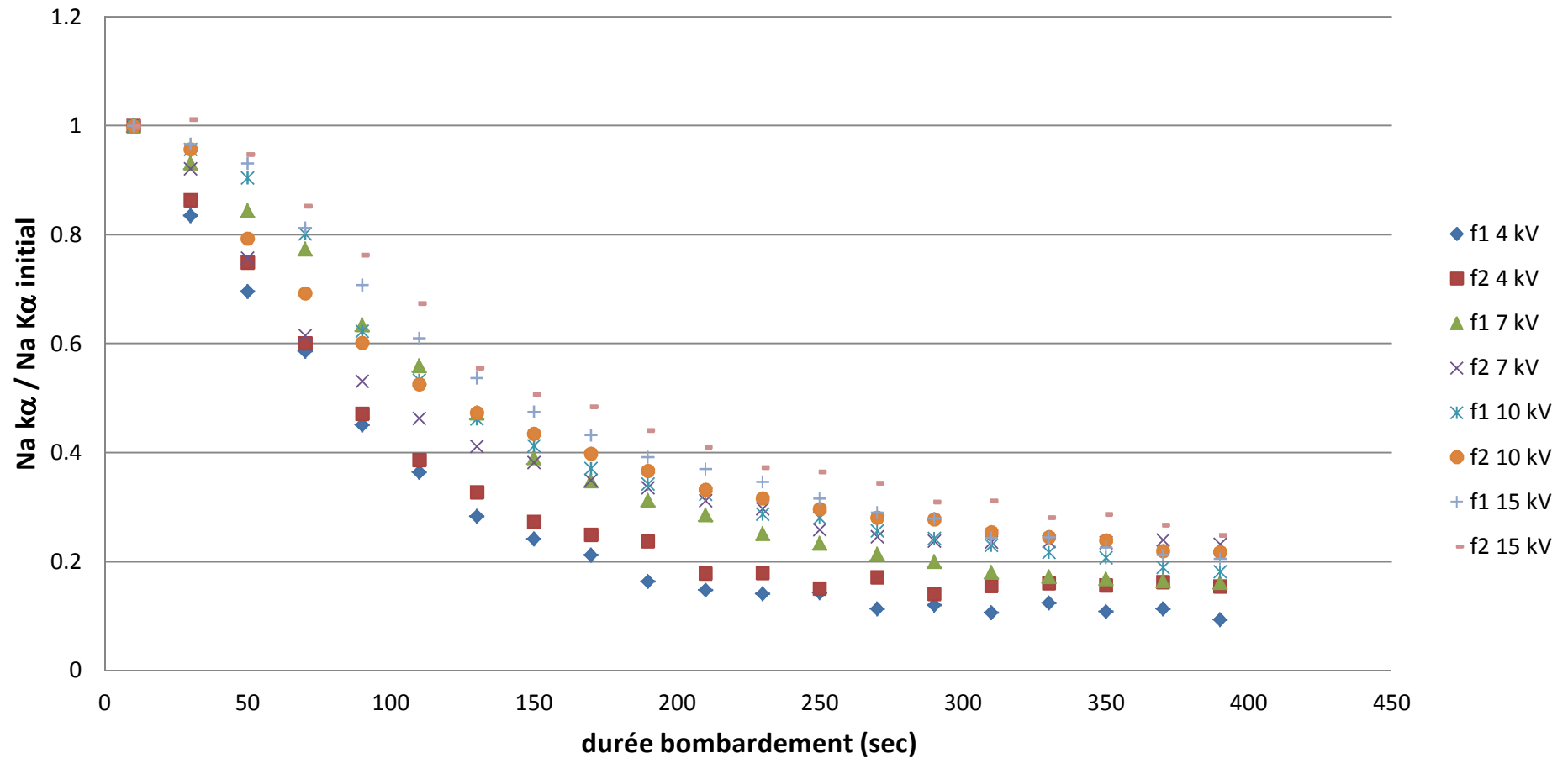


Conditions d'acquisition des spectres :

- Échantillon : verre float f1 = face Sn, métallisé Pt (0.8 nm)
- Énergie des électrons : 4 keV, **1 nA** (temps mort inférieur à 5 %)
- Temps d'acquisition séquences successives de 20 sec
- Surface balayée : $2.5 \times 2.0 \mu\text{m}^2$

Est-on plus sensible à la migration des alcalins sous le faisceau ?

évolution du signal Na K α en fonction du temps



Conclusion sur la migration sous le faisceau

- La migration de Na est plus rapide quand l'énergie des électrons incidents est faible,
- C'est donc une difficulté supplémentaire pour les analyses à faible énergie, même si la différence n'est pas très grande (de l'ordre d'un facteur 2),
- Ce résultat n'est pas surprenant : l'épaisseur désalcalinisée par le bombardement, pour une surface irradiée donnée et une teneur en sodium donnée, est proportionnelle à l'intensité du faisceau. Comme l'épaisseur analysée diminue quand l'énergie du faisceau diminue, on est plus sensible à ce phénomène.

Conclusion générale

- être plus vigilant quant à la propreté de l'échantillon et de toute pièce qui entre dans la chambre d'analyse,
- il peut être nécessaire de tenir compte de ces contaminations dans les analyses (échantillons stratifiés),
- des dispositifs anticontamination (type plasma) peuvent être très utiles,
- La qualité du polissage devient plus critique. Les finitions avec la silice colloïdale ou les préparations par faisceau d'ions sont recommandées,
- les échantillons isolants peuvent être recouverts d'une couche conductrice aussi fine que possible ; il peut être nécessaire de tenir compte de la présence de cette couche dans les analyses,
- Les problèmes de migration sous le faisceau existent de la même façon (et même un peu plus) que dans des conditions plus classiques.