



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

**STAGE NIVEAU 2 Perfectionnement - Analyse Chimique du micro au nano
du MEB au MET (durée 1^h30)**

Coordinateurs : Ahmed Addad, Franck Béclin

ahmed.addad@univ-lille1.fr, Unité Matériau Et Transformation (UMET, CNRS UMR 8207) Université de Lille 1, Bât C6, Bur 205, 59655 Villeneuve d'Ascq

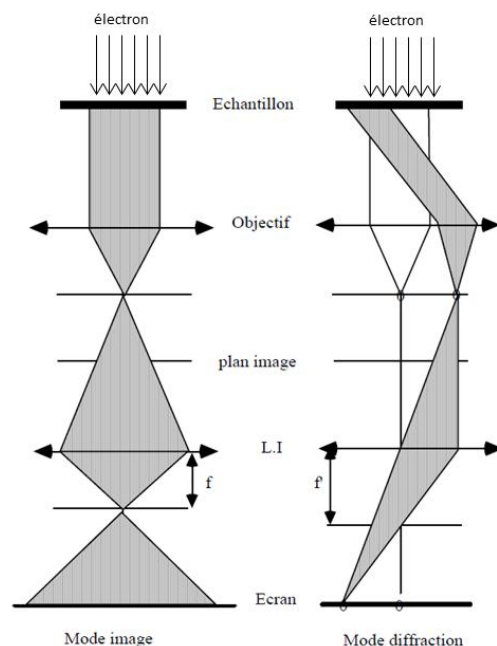
franck.beclin@univ-lille1.fr, Unité Matériau Et Transformation (UMET, CNRS UMR 8207) Université de Lille 1, Bât C6, Bur 205, 59655 Villeneuve d'Ascq

Préambule : La microanalyse quantitative par EDS ne peut se faire que sur des matériaux homogènes à l'échelle de la sonde électronique. En microscopie électronique à Balayage, la poire de diffusion des électrons dans la matière a pour conséquence un volume, d'émission de l'ordre du micron cube. La géométrie des échantillons pour la microscopie électronique à transmission allié à la taille de sonde nanométrique permet d'atteindre sous certaine condition des résultats quantitatifs très fiables. L'objectif de ce TP est de montrer les possibilités et les exigences d'une telle technique.

Petit TOPO sur la microscopie électronique en transmission :

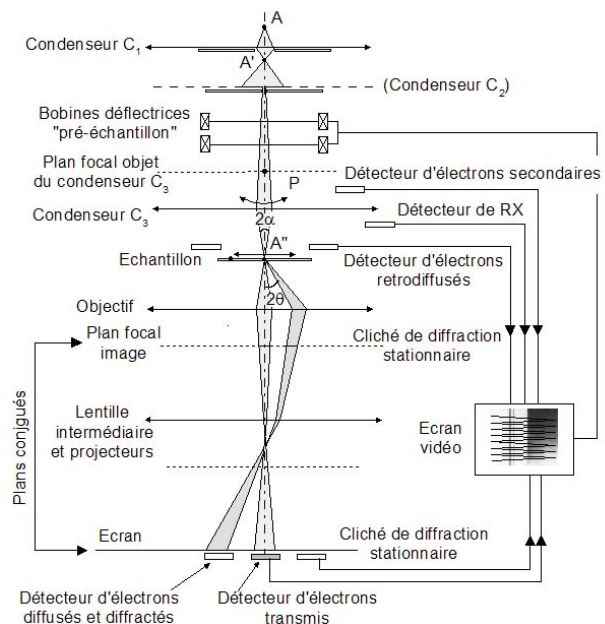
Le principe de la microscopie électronique en transmission est de focaliser sur un échantillon suffisamment mince un faisceau d'électrons (parallèle ou ponctuel). Les électrons transmis et/ou diffractés sont projetés par une série de lentilles magnétiques sur un écran fluorescent (un film, une caméra CCD ou un détecteur). Au choix l'utilisateur peut soit projeter sur son écran la figure de diffraction soit l'image en niveau de gris formée par les électrons transmis ou diffractés. La figure ci-contre illustre le principe de fonctionnement.

Ce type de microscopie nécessite des tensions d'accélération élevées de 80 kV pour les échantillons organiques à plusieurs centaines de kV. Bien entendu, au plus le faisceau est accéléré et cohérent meilleur sera la résolution. On atteint désormais des résolutions inférieures à l'Angstrom.



D'autre part, les échantillons doivent être suffisamment fins pour être transparents aux électrons, c'est-à-dire inférieurs à 100 nm.

Les MET permettent de focaliser ponctuellement le faisceau incident et d'obtenir une image en mode balayage en transmission (voir schéma de principe ci-contre). La taille de sonde pouvant être de l'ordre du nanomètre, le volume ainsi irradié par le faisceau est de quelques centaines de nm³ soit 10⁶ plus petit que la poire de diffusion au MEB. Par ailleurs les interactions électrons matière étant identiques que dans un MEB, l'équipement de l'appareil par un EDS permet de réaliser des analyses chimiques avec une résolution spatiale de l'ordre du nanomètre.



Déroulement du TD :

Lors de ce TD, nous allons montrer sur un échantillon hétérogène les limites de l'analyse chimique par MEB et les performances réalisables grâce au MET. Les différents points suivants seront évoqués :

- 1- Les limites du MEB
- 2- La préparation de l'échantillon
- 3- L'observation au MET suivant les différents modes (transmission diffracté et STEM)
- 4- Les conditions d'analyse EDS et obtention d'un spectre
- 5- Quantification (application sur les oxydes)

1- Présentation des observations réalisées au MEB de l'échantillon :

L'échantillon étudié est une céramique biphasée comportant des particules nanométriques. Dans un premier temps, nous observons ensemble les résultats obtenus par MEB. Une discussion sera menée sur les images et les analyses chimiques réalisées. La taille de la poire de diffusion étant supérieure aux particules. Aucune analyse quantitative ne peut être réalisée.

2- Préparation de l'échantillon

Afin d'être transparent aux électrons, les échantillons doivent présenter des zones observables dont l'épaisseur ne doit pas dépasser les 100 nm. Dans notre cas l'échantillon a été préparé suivant le procédé suivant : Sur une pastille de 3 mm de diamètre, un amincissement mécanique a été

réalisé jusqu'à l'obtention d'un disque de 30 μm d'épaisseur. Ensuite un amincissement par bombardement ionique (d'argon) en incidence rasante a permis d'obtenir un trou central dont les bords (biseautés) présentent les zones observables par MET. Afin d'être manipulable l'échantillon est collés sur un support percé en cuivre de 3 mm de diamètre.

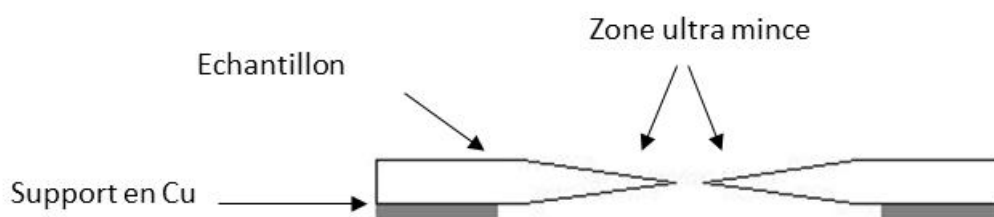


Schéma de la section d'un échantillon MET

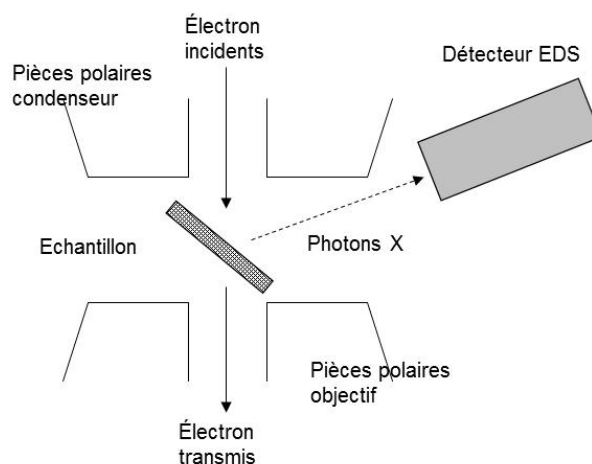
3- Observation par MET de l'échantillon

Les particules nanométriques seront mises en évidence aussi bien en mode transmis qu'en mode diffracté, les contrastes observés seront discutés durant le TD : En mode transmis, les particules peuvent être visualisées, en mode diffraction, elles peuvent être identifiées grâce aux clichés de diffraction électronique de manière semblable à la diffraction des RX.

4- Obtention d'un spectre EDS

Bien qu'il soit possible d'obtenir en mode MET des spectres EDS, en mode STEM, le faisceau est focaliser de sorte que la sonde parfaitement connu atteint des tailles de quelques nanomètres. A l'instar du MEB, en mode STEM il est possible de piloter le faisceau électronique et donc de réaliser aussi bien des pointés, des profils et de la cartographie EDS.

Afin d'avoir un angle de collecte des photons X optimum, il est nécessaire de tilter l'échantillon d'un angle parfaitement connu et dépendant de la géométrie de l'appareil. Dans notre cas, l'angle optimisé est de 20°.



Géométrie de détection des photons X

On discutera également des précautions à prendre quant à la zone étudiée par EDS afin de tenir compte d'éventuel problème d'absorption des photons X.

5- Quantification

Bien qu'il est couramment admis que l'absorption dans un échantillon mince est négligeable, nous verrons ici qu'il est nécessaire d'en tenir compte. La démarche de la quantification à 0,5% près nécessite de connaître les facteurs de Cliff Lorimer, l'épaisseur et la densité de l'échantillon comme le montre la relation qui suit :

$$\frac{C_A}{C_B} = \frac{I_A}{I_B} K_{A/B} \exp(-\mu\rho e)$$

Où C_A et C_B sont les compositions relative massique des éléments A et B

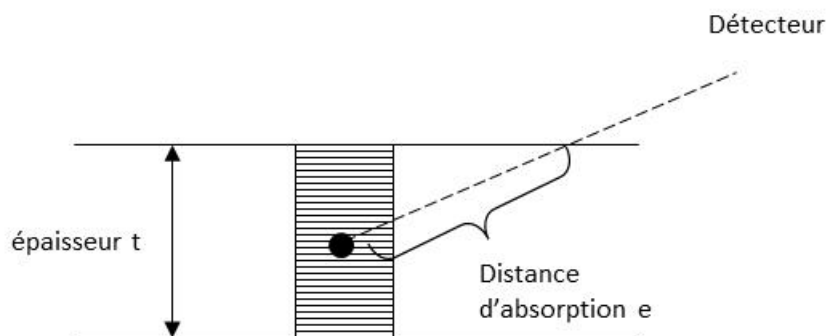
I_A et I_B les intensités des pics caractéristiques des éléments A et B

$K_{A/B}$ est le « K » facteur qui est déduit du facteur de Cliff Lorimer « à épaisseur nulle ».

μ le coefficient linéique d'absorption calculé à partir de l'énergie du photon et la composition de l'échantillon

ρ La densité de l'échantillon

e l'épaisseur d'échantillon que traverse les photons X qui est obtenu à partir de l'épaisseur de l'échantillon et de l'angle d'émergence des photon X



Géométrie utilisé pour la détermination l'absorption

La difficulté est généralement connaître l'épaisseur à l'endroit de l'analyse ponctuelle, une des solutions développé par Van Cappelen et Doukhan permet de résoudre ce problème dans le cas des oxydes en tenant compte de l'électro neutralité des échantillons (liaisons iono-covalentes).

Références :

D.B. Williams et C.B. Carter, « Transmission Electron Microscopy », édité par Plenum Press, New York and London

E. Van Cappellen and J. C. Doukhan, «Quantitative Transmission X-Ray Microanalysis of Ionic Compounds,» Ultramicroscopy, 53, 343-49 (1994).