



GRUPEMENT 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

TD au choix: Les matériaux fragiles et isolants

Coordinateur : Alain Jadin

CERTECH, B-7180 Senefé (Belgique)

alain.jadin@certech.be

Résumé :

Les polymères constituent un exemple remarquable de matériaux fragiles et isolants.

L'observation et la microanalyse des polymères dans un MEB présentent donc de nombreux aspects spécifiques : effets de charge, détérioration sous le faisceau, images peu contrastées, etc.

Quelques échantillons représentatifs seront observés et commentés lors de cette séance, afin d'attirer l'attention des stagiaires sur les particularités de ces matériaux, les possibilités et les limitations de l'observation et de la microanalyse dans un MEB. Un oxyde métallique déposé sur verre sera également observé. On montrera aussi les avantages apportés par les microscopes à pression variable ou à chambre environnementale.

1. Objectif

Au cours de cette séance, l'opérateur sera sensibilisé à la problématique de l'observation d'échantillons isolants dans un MEB. On montrera les particularités de ce type d'observation, au moyen d'échantillons représentatifs : polymère chargé, composite polymère-bois, bouchon synthétique, papier enduit d'une couche de silicone, éponge cellulosique. On montrera également l'exemple d'un dépôt d'oxyde sur une plaque de verre. L'incidence de paramètres tels que le mode de travail, la pression dans la chambre, le détecteur, la tension d'accélération, etc. sera mise en évidence sur base de ces exemples.

NB. Le choix des exemples pourra être orienté en fonction de l'intérêt des stagiaires.

2. Particularités de l'observation et de la microanalyse des polymères

2.1. Interaction électrons-polymères

Etant donné la composition de ces matériaux, le volume d'interaction peut atteindre plusieurs microns lors du bombardement par un faisceau d'électrons dont l'énergie se situe entre 15 et 30 kV. A titre de comparaison, la profondeur de pénétration des électrons est de l'ordre de 8 μm dans le carbone à 30 kV, contre seulement 2 μm dans le fer. Ceci peut être critique lors de la comparaison entre les images électroniques et la microanalyse, en particulier dans les polymères chargés. Dans tous les cas, la résolution spatiale de la microanalyse X est donc nettement inférieure dans les matériaux organiques par rapport aux matériaux inorganiques. Cet effet se marque également lors de l'observation au moyen des électrons rétrodiffusés.

2.2. Conductivité électrique et thermique

La conductivité thermique des polymères est très inférieure à celle des métaux (typiquement 3 ordres de grandeur). Lors d'une irradiation trop intense, ces matériaux subissent donc des dégradations qui modifient leur morphologie ou leur composition. Ceci peut simplement altérer le contraste, ou rendre l'analyse impossible. On peut remédier, dans une certaine mesure, à cet inconvénient en diminuant l'intensité du faisceau ou la tension d'accélération. Dans ce dernier cas, l'analyse EDS peut être compromise.

L'inconvénient majeur lors de l'observation des polymères ou des autres matériaux isolants était encore récemment leur très faible conductivité électrique intrinsèque (typiquement 20 ordres de grandeur plus faible que pour les métaux). Il peut être contourné de différentes façons. Tout d'abord, un revêtement conducteur peut être déposé sur la surface avant l'analyse. Suivant l'analyse réalisée, ce revêtement est constitué de carbone ou d'un métal (Au, Pd, Cr,...). Différentes méthodes de dépôt existent, avec une incidence plus ou moins importante sur la morphologie du revêtement. Lors de la microanalyse, les éléments présents dans ce revêtement peuvent également créer des artefacts. L'utilisation d'un MEB à pression variable ou à chambre environnementale apporte une compensation de l'effet de charge, rendant possible l'observation et l'analyse de matériaux isolants sans restrictions majeures. Toutefois, lors de la microanalyse sous vide partiel, l'effet de diffusion du faisceau électronique par le gaz ambiant peut détériorer fortement la résolution latérale (*beam skirt*).

2.3. Morphologie

La surface d'un polymère de composition homogène présente généralement une morphologie offrant peu d'intérêt pour l'observation par MEB (aspect lisse, peu de contraste). Les structures cristallines qui apparaissent dans les polymères sont souvent observées par microscopie électronique en transmission, en combinant éventuellement des techniques de marquage sélectif. Des méthodes d'observation par MEB de la morphologie des polymères dans des mélanges ont été développées. Celles-ci sont notamment basées sur le décapage (« etching ») d'une phase pour en révéler une autre. Dans le cas des mélanges, on utilise un solvant spécifique d'une des phases. Pour les polymères semi-cristallins, des méthodes de décapage des phases amorphes ont été développées. Par contre, la présence de porosités, de micro-fissures, de charges ou d'impuretés est facilement mise en évidence en combinant l'observation électronique et la microanalyse X. Le MEB devient alors un instrument de choix pour l'observation de fractures ou de surfaces polies ou rectifiées de polymères chargés.

2.4. Composition

Les polymères sont composés en majorité de carbone et oxygène, et dans certains cas contiennent également de plus faibles quantités de chlore, azote, fluor, soufre... Il s'agit donc essentiellement d'éléments légers et le contraste des images électroniques fournies est généralement peu élevé. De plus, la quantification de ces éléments par EDS n'est pas optimale. Dans les polymères contenant des charges minérales, par contre, les images électroniques (notamment en électrons rétrodiffusés) et l'EDS permettent une détermination rapide de la nature et de la distribution de ces charges. Dans certains mélanges de polymères, un marquage sélectif préalable et une observation en électrons rétrodiffusés permettent de révéler les phases présentes.

3. Présentation et préparation du microscope

- Déterminer en quoi le microscope utilisé est adapté à l'observation d'échantillons isolants et/ou fragiles. Quelles sont les limitations de cet équipement par rapport à ce type de matériaux ?
- On peut réaliser d'abord une observation dans des conditions adaptées aux matériaux conducteurs pour visualiser l'effet de charge. Choisir ensuite un mode de fonctionnement plus approprié.
- *Pour chacun des échantillons décrits ci-dessous, et sur base des informations données, déterminer le mode de fonctionnement et le choix des paramètres adéquats (notamment pour limiter la détérioration de la surface observée).*

4. Observation d'un polymère chargé

4.1. Description de l'échantillon

L'échantillon est constitué d'un matériau polymère (éventuellement plusieurs phases) contenant des charges minérales. Une coupe a été préparée avant l'observation. On cherche à déterminer la morphologie et la répartition des charges au coeur du matériau. Leur nature pourra éventuellement être déterminée par analyse EDS si disponible. Le cas échéant, on montrera les spécificités de la microanalyse sur ce type de matériaux (quelles sont-elles a priori ?). Une observation en surface, sans préparation particulière, peut aussi être réalisée.

4.2. Observation et commentaires

Cet échantillon permet de mettre en évidence l'influence de la tension d'accélération du faisceau primaire. On fera varier celle-ci durant l'observation, réalisée en électrons rétrodiffusés. Ceux-ci permettent d'évaluer la dispersion des charges. Quelles conclusions peut-on tirer de cette observation ? Si le MEB est équipé d'un EDS, visualiser et discuter les artéfacts possibles (notamment liés au volume d'interaction et à la pression dans un MEB à pression contrôlée).

5. Observation d'un composite polymère-bois

5.1. Description de l'échantillon

La plaque de PVC contient des fibres de bois qui ont subi un broyage afin d'améliorer leur dispersion. Le mélange a été mis en œuvre par extrusion-moulage. L'observation portera sur un faciès de rupture.

5.2. Observation et commentaires

On sélectionnera le détecteur adéquat, pour déterminer la morphologie et la dispersion des fibres. Quels types de contrastes fera-t-on apparaître ? Connaissant la composition des fibres et de la matrice, la détection des électrons rétrodiffusés aidera à l'observation de la dispersion (pourquoi ?). Règle générale : se baser sur une connaissance *a priori* des matériaux présents.

6. Observation d'un papier revêtu d'une couche de polymère

6.1. Description de l'échantillon

L'échantillon est une feuille de papier enduite d'une couche de silicone, utilisée comme support d'une feuille adhésive. La qualité de l'enduction (épaisseur, uniformité, adhérence) conditionne les performances du produit. Il s'agit d'un papier couché (présence d'argiles) : discuter de l'impact sur l'observation et sur la diffusion du silicone dans le papier. L'échantillon a été préparé par enrobage dans une résine époxy, et polissage par microtomie.

6.2. Observation et commentaires

L'observation portera sur une coupe de l'échantillon. On sélectionnera le type de détection afin de visualiser le revêtement, et d'évaluer la qualité de celui-ci (voir paragraphe précédent). Comment peut-on qualifier le revêtement observé ici ?

L'observation peut être complétée par une analyse EDS (en ligne ou cartographie) si elle est disponible. Quels paramètres convient-il d'optimiser alors pour obtenir la meilleure résolution spatiale ?

7. Observation d'un bouchon synthétique

7.1. Description de l'échantillon

L'échantillon est un bouchon en polymère utilisé lors de la mise en bouteille du vin. Il présente une structure alvéolaire afin de lui garantir une certaine élasticité, mais doit garder une porosité plutôt fermée pour maintenir l'étanchéité. On y trouvera aussi probablement des charges et pigments, et éventuellement des résidus d'un agent porophore (à vérifier lors de l'observation).

7.2. Observation et commentaires

L'observation portera sur une coupe. Après avoir sélectionné le mode de fonctionnement et les paramètres adéquats, on mettra en évidence la porosité. Il faudra s'assurer également de l'homogénéité de l'échantillon et de la représentativité de l'observation (grandissement ?).

8. Observation d'une couche d'oxyde sur verre

8.1. Description de l'échantillon

Cet échantillon permettra d'observer un autre type de matériau isolant. Il se présente sous la forme d'une coupe, réalisée afin de déterminer l'épaisseur et la morphologie interne d'un revêtement d'oxyde d'étain sur verre. D'après les conditions de dépôt, cette couche devrait avoir une épaisseur de l'ordre de 350 nm.

8.2. Observation et commentaires

La coupe a été métallisée afin de réduire l'effet de charge et de permettre le travail à tension élevée. Une observation préalable sans métallisation montre en effet une accentuation du contraste qui masque la structure présente dans la couche d'oxyde. En fonction de cette préparation, sélectionner les paramètres opératoires adéquats.

9. Observation d'une éponge cellulosique

9.1. Description de l'échantillon

L'éponge est constituée de cellulose (contrairement aux éponges synthétiques), et présente différents niveaux de porosité, qui peuvent être mis en évidence par MEB. Cette structure rend l'échantillon extrêmement fragile face au faisceau primaire. D'autre part, le pompage de la chambre a généralement pour effet de détériorer la porosité. Bien entendu, ce matériau est isolant au point de vue électrique. Idéalement, cet échantillon devrait être observé dans un MEB à chambre environnementale (ambiance humide), mais un MEB à pression contrôlée devrait déjà permettre de visualiser ses particularités et les limitations de la technique. On a constaté également qu'une diminution et une stabilisation préalables du taux d'humidité de l'échantillon facilitent fortement l'observation.

9.2. Observation et commentaires

En fonction des indications du paragraphe précédent et du type de MEB disponible, on optimisera les conditions d'observation afin de visualiser la morphologie interne de l'éponge. On sera particulièrement vigilant vis-à-vis des paramètres suivants : pression, tension d'accélération, détecteur, taille de sonde. Quels sont les niveaux de porosité visibles ?