



ECOLE D'ÉTÉ GN-MEBA

Bordeaux 3-7 juillet 2017

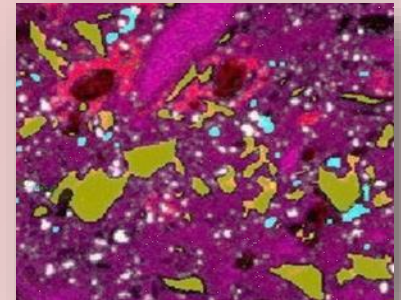
C18

Microscopie Electronique à
Balayage et Microanalyses

PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS

Imène ESTEVE

*IMP*MC - UPMC
Paris



Sommaire

Introduction

La fixation des échantillons

La métallisation

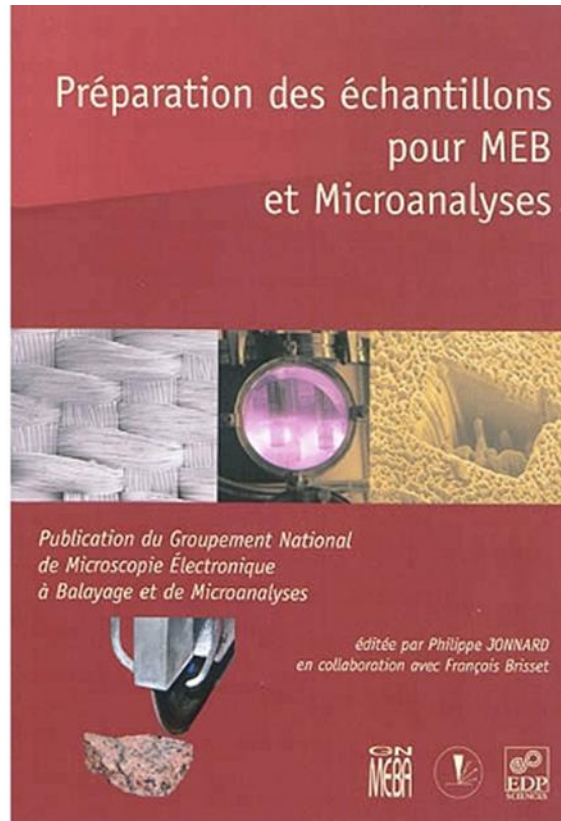
La découpe/ l'enrobage

Les techniques de polissage

La préparation FIB

Introduction

Une bonne image obtenue en microscopie électronique à balayage n'est pas due uniquement à la performance du microscope ou à l'habileté du microscopiste, elle est avant tout la conséquence d'une préparation d'échantillon adaptée et optimale.



Une bonne préparation d'échantillons, c'est 90% du travail.

Livre du GnMeba « préparation des échantillons pour MEB et Microanalyses

Introduction

Compte-tenu des performances accrues des microscopes actuels, notamment les MEB-FEG (résolution, nouveaux détecteurs type InLens), il est à présent possible d'observer les artéfacts de préparation. Il faut donc comprendre et bien appréhender la préparation.



À la contamination des échantillons

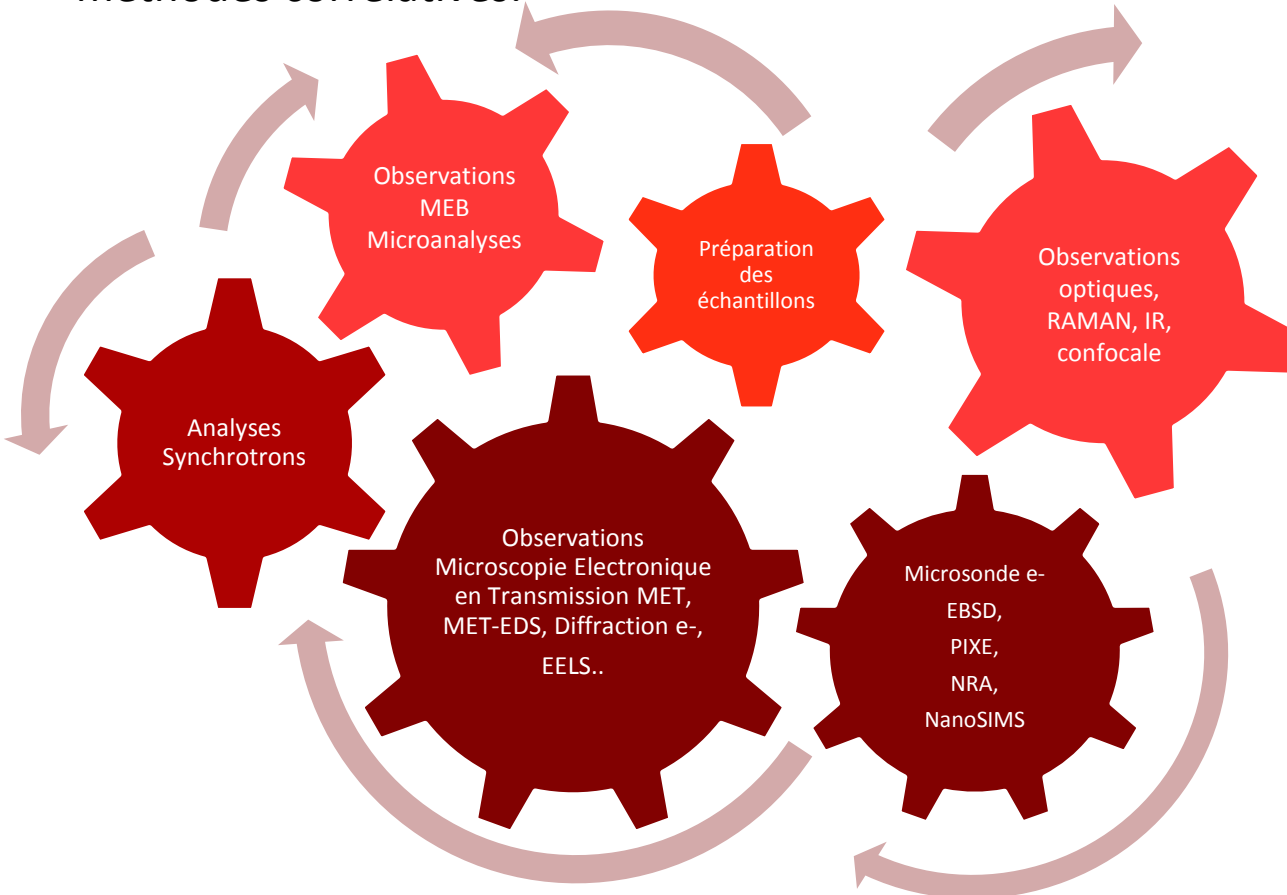
-mettre des gants

-stocker au propre (hors poussières et volatiles)

Introduction

Choix de la préparation (1/3)

La ou les techniques de préparation choisies doivent s'inscrire dans le processus global de caractérisation. Attention à toujours anticiper les analyses complémentaires et les méthodes corrélatives.



L'ordre des méthodes d'analyses va influencer sur le choix de préparation, d'autant plus si la préparation est irréversible.

Ex: observations optiques vs métallisation

Introduction

Choix de la préparation (2/3)

La préparation va également dépendre de la problématique posée et de la ou les techniques nécessaires pour répondre à la question.

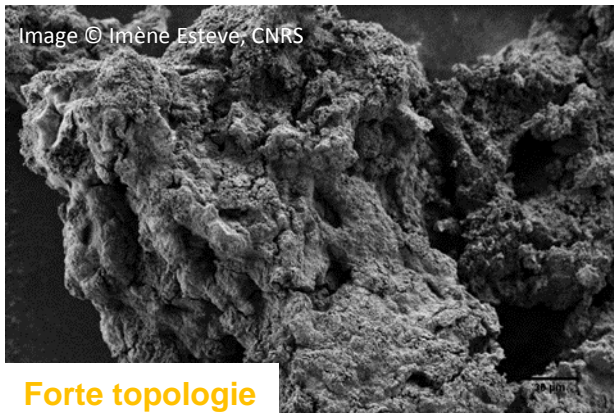
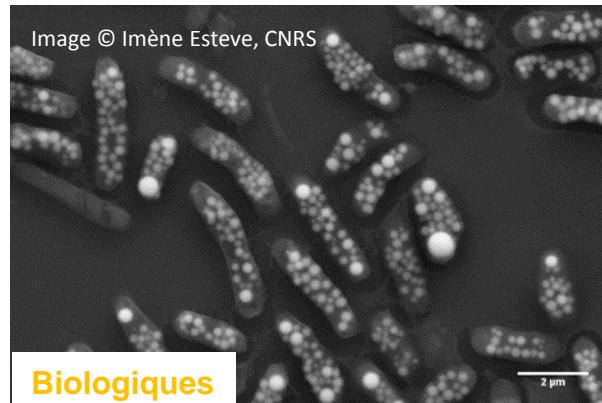
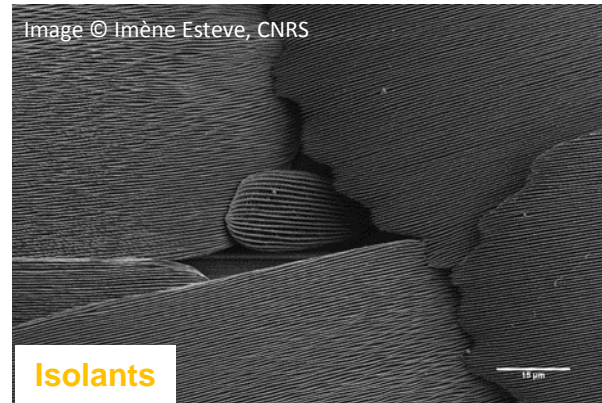
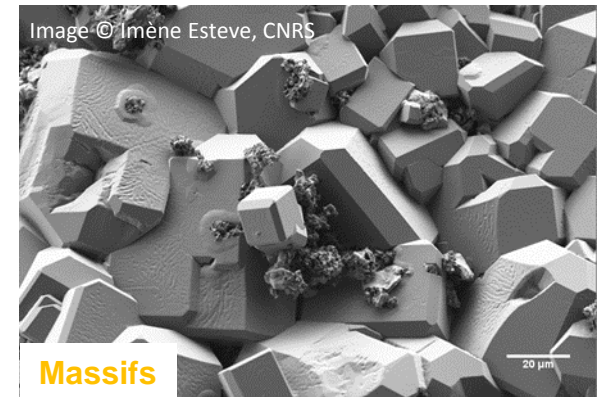
- ➔ Simple observation morphologique
- ➔ Analyse de phases ou recherche de phase
- ➔ Analyses statistiques (tailles d'objets, circonférences, proportions...)

Introduction

Choix de la préparation (3/3)

La préparation d'échantillons dépend donc de:

- La nature de l'échantillon (isolant, conducteur, poudre, massif, plan, avec relief....)
- Sa taille et de son nombre (nano, micro, macro..)
- Son caractère précieux
- Sa représentativité (homogène/hétérogène)
- De l'information souhaitée (morphologique, chimique, structurale, quantitative ou non, porosité...)



La fixation des échantillons

Choix de la fixation

L'échantillon doit être maintenu immobile dans l'enceinte du microscope, tout en veillant à sa stabilité mécanique et électrique en optimisant l'écoulement des charges à la masse. Le vide est une composante important à prendre en compte (attention aux échantillon pulvérulent ou hydratés).

Généralement les échantillons sont placés sur des stubs (plot en aluminium) collés à l'aide de :

- scotch carbone conducteur
- scotch cuivre, aluminium
- laque d'argent ou colle carbone
- Glue (cyanoacrylate)
- filtres



Attention à bien faire dégazer les échantillons



Image © Imène Esteve, CNRS

Pastilles scotch carbone, ruban scotch Cu et C double face

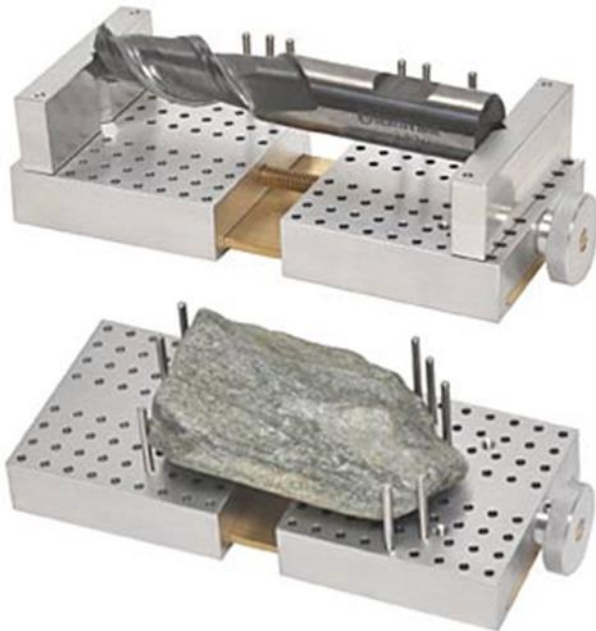


La fixation des échantillons

Choix de la fixation

L'échantillon peut être maintenu à l'aide:

- d'une clamp
- d'un étau
- de supports plus ou moins spécifiques (inclinés, pour enrobage, métallographique, lame pétrologique...)



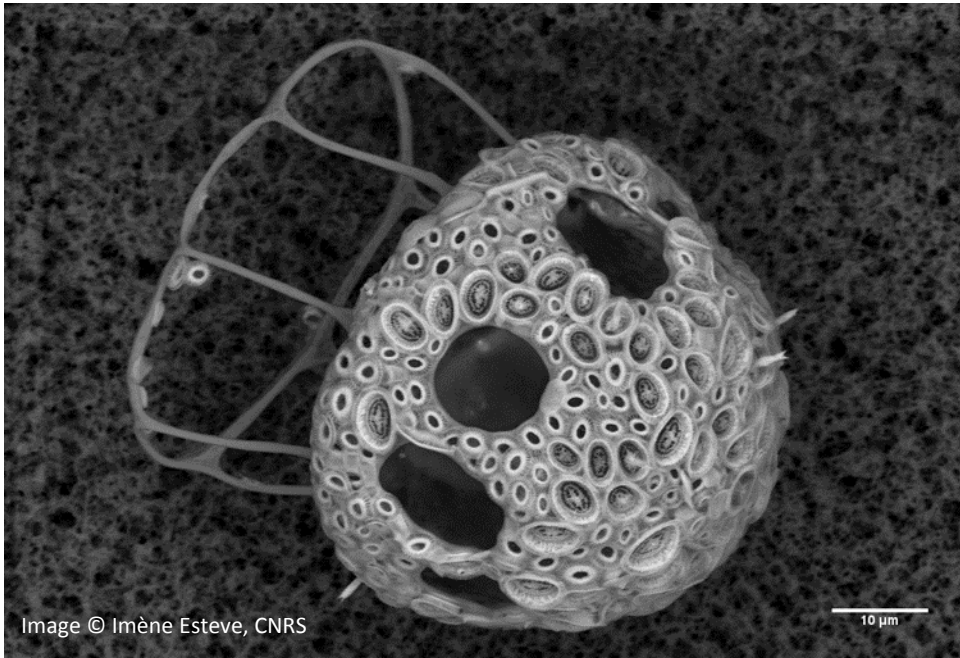
Clamps et étaux (Ted Pella)



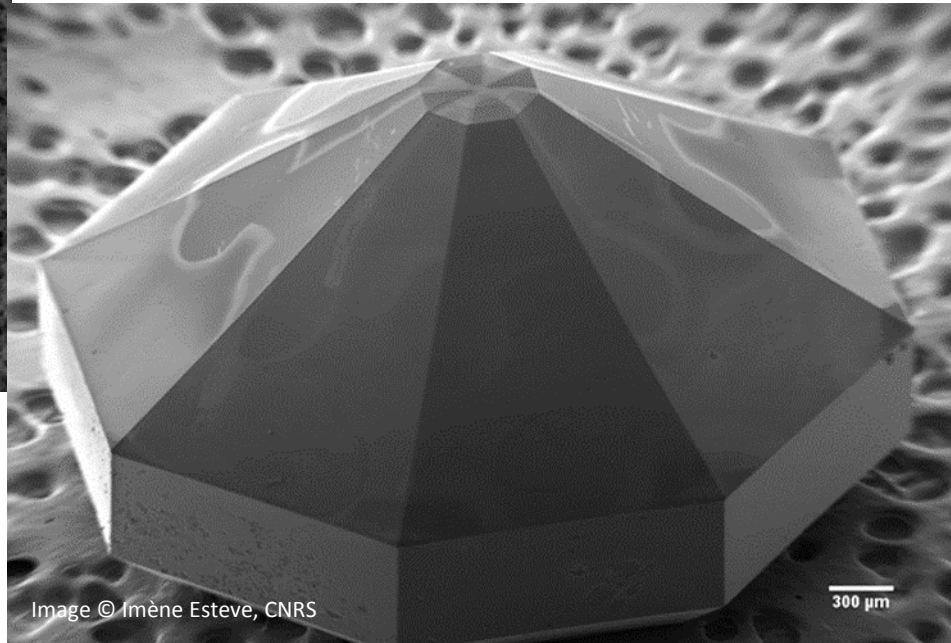
Supports MEBs (Micro to nano)

La fixation des échantillons

Exemples



Tintinnide recouvert de coccolithophoridés posé sur un filtre en polycarbonate avec taille de pores < 0,2 μm

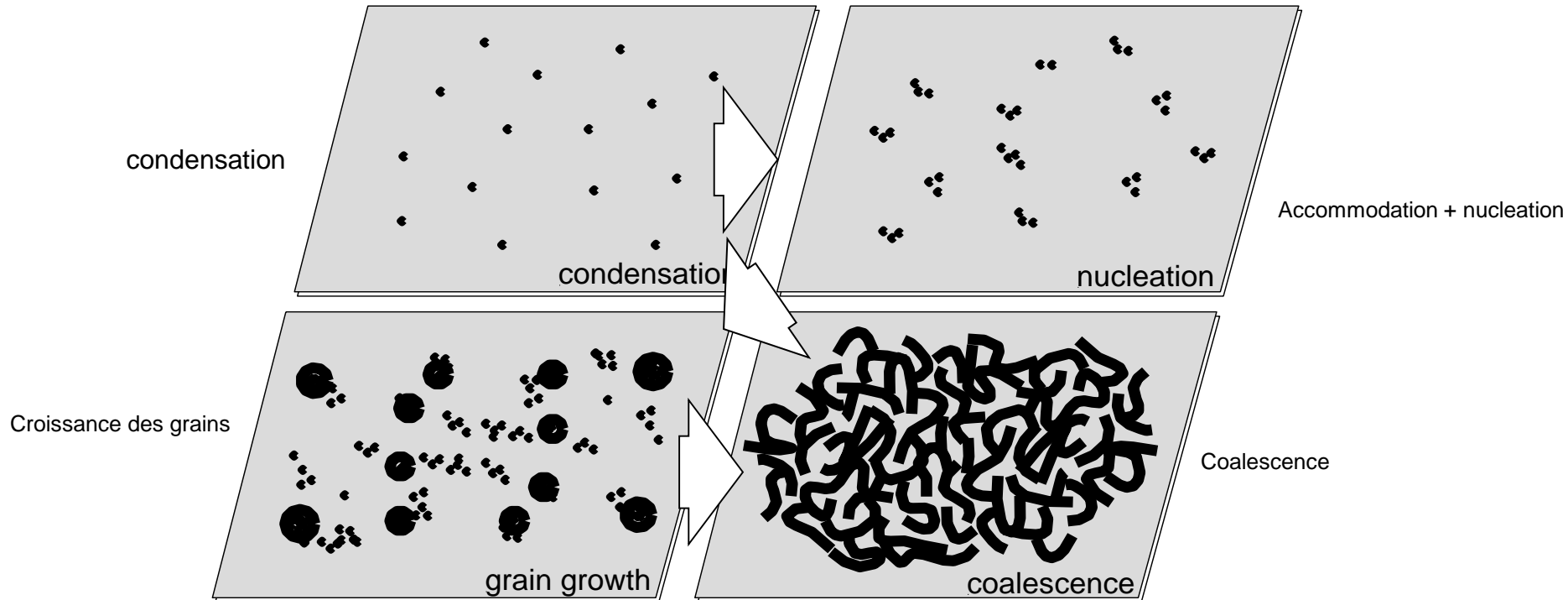


Diamant taillé non métallisé posé sur du scotch carbone alvéolé

La métallisation

Définition

Elle consiste à recouvrir la surface d'un échantillon d'un fin dépôt d'une couche conductrice, généralement un métal ou de carbone. La qualité du dépôt ou du « coating » dépend de la finesse de la couche déposée (qq nm) et de la taille des grains mais surtout de la continuité de la couche.

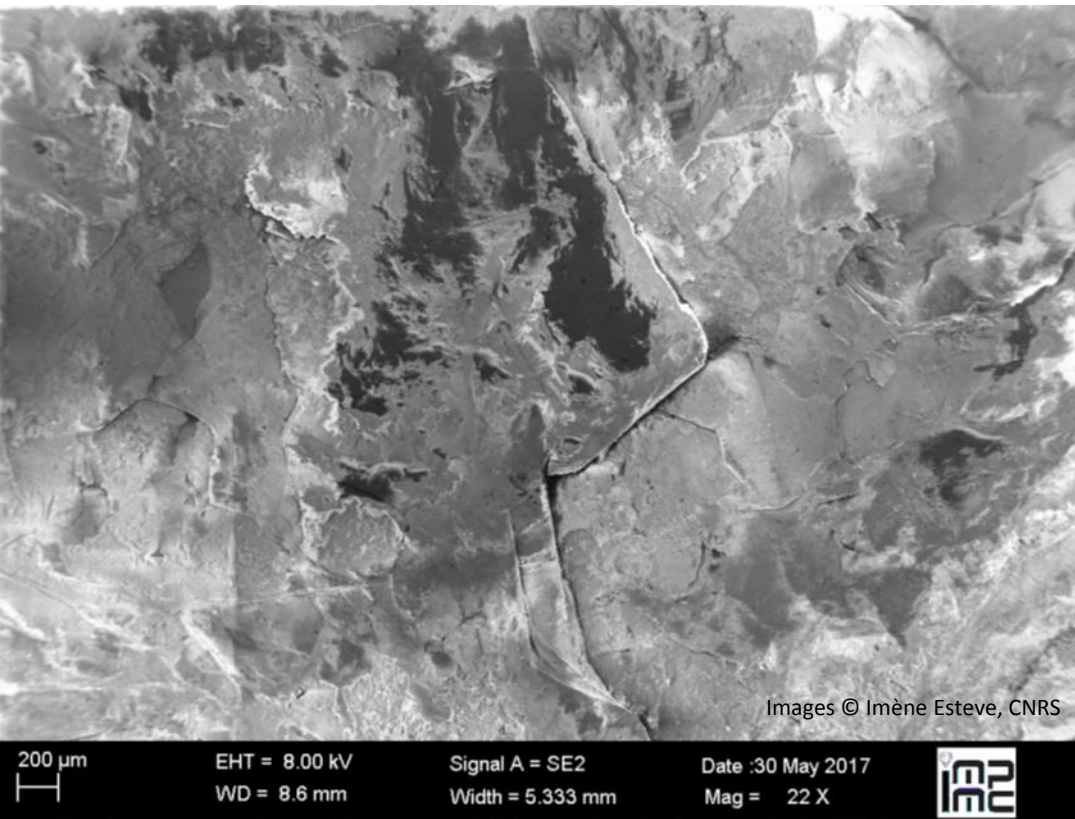


Etapes de génération du dépôt

La métallisation

Pourquoi métalliser ?

Elle est nécessaire à l'observation d'échantillons **peu conducteurs** ou **isolants**.
L'accumulation de charge négatives en surface (électrons incidents et électrons ne pouvant être évacués) va générer :



- des images déformées
- des zones de surbrillances locales
- des zones de flou ou mouvantes
- des microanalyses EDX faussées (déformation du fond continu ou un spectre écourté limite Duane-Hunt)

Image électronique de la surface d'un mica non métallisé

La métallisation

Faut-il toujours métalliser?

Non, l'usage de la basse tension (100 V à 3kV) sur les microscopes de type SEM-FEG permet de s'en affranchir. L'utilisation de MEB à pression contrôlée est aussi une solution.

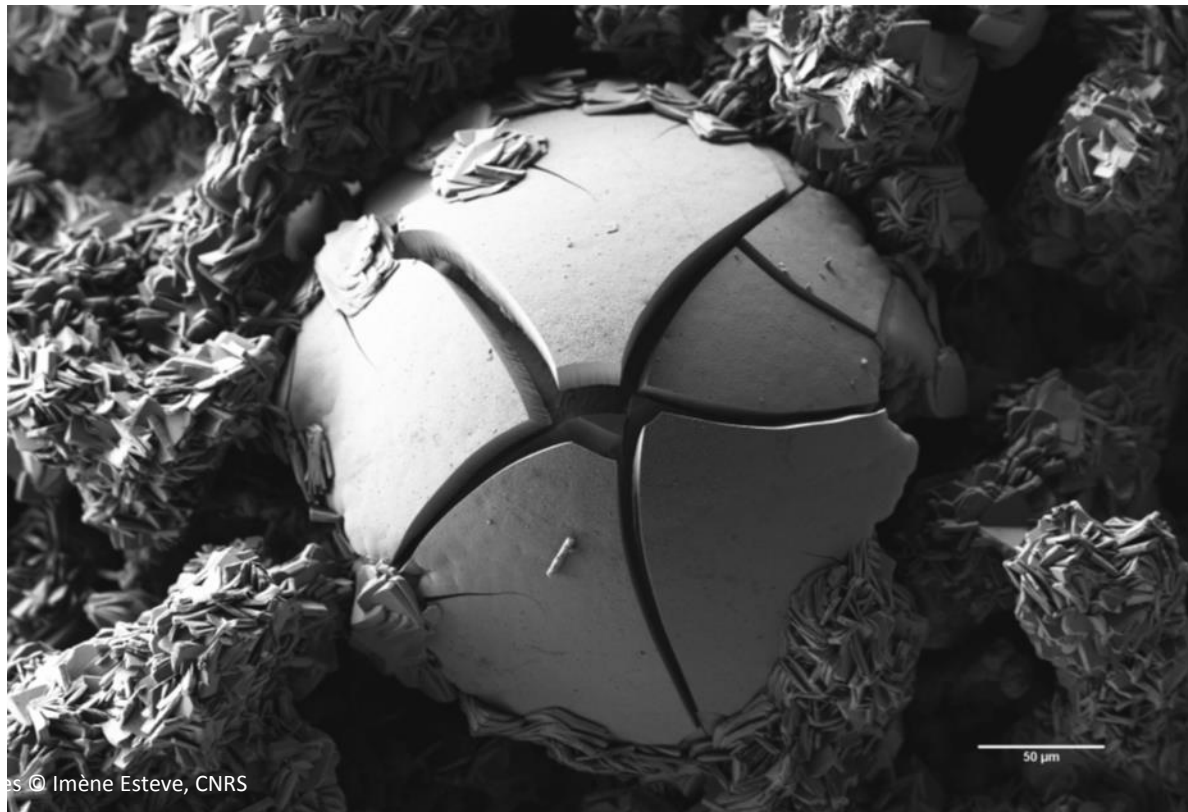
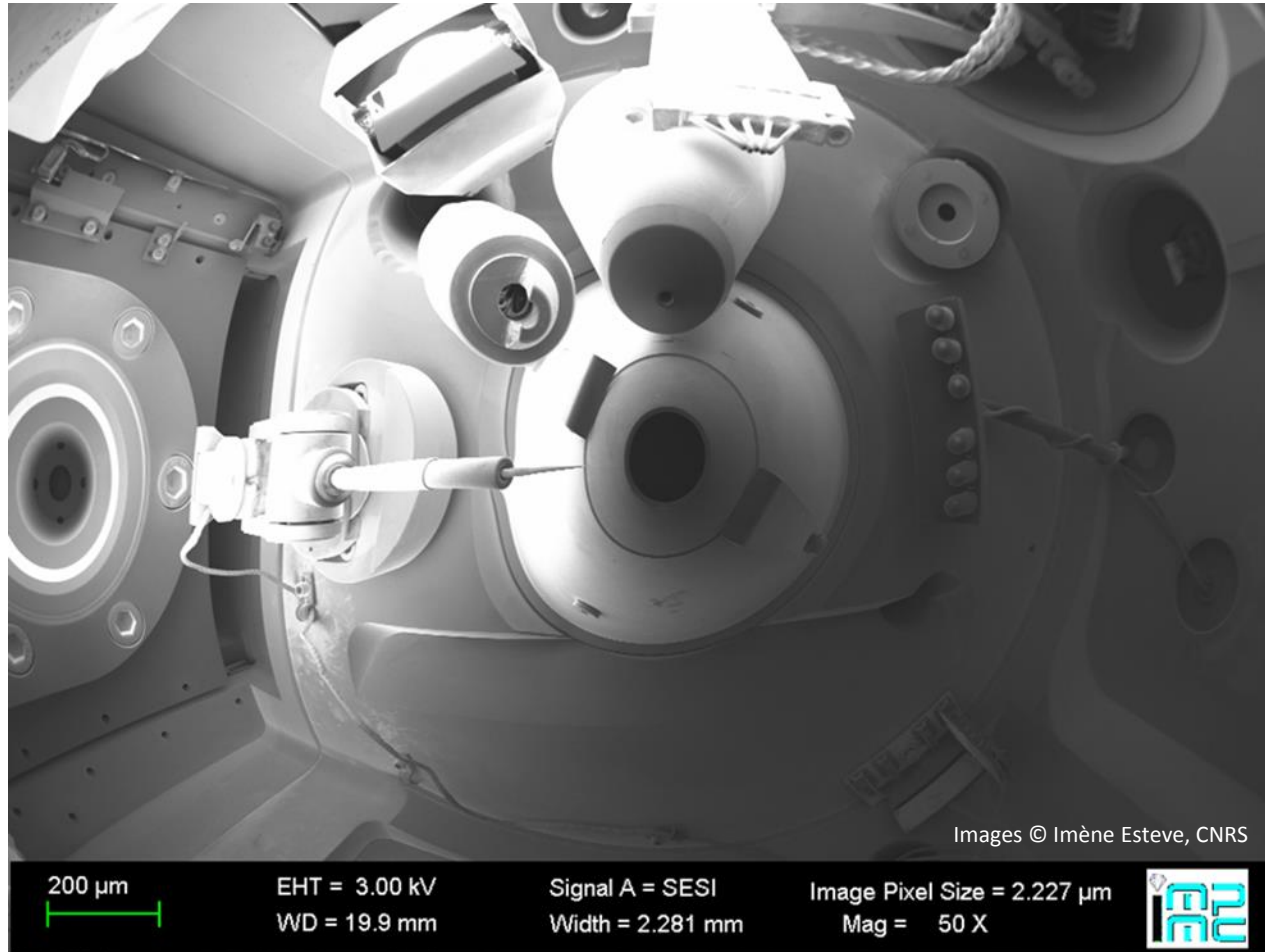


Image électronique d'une géode de variscite (AlPO_4) prise à basse tension 2kV.

La métallisation

Cas extrême



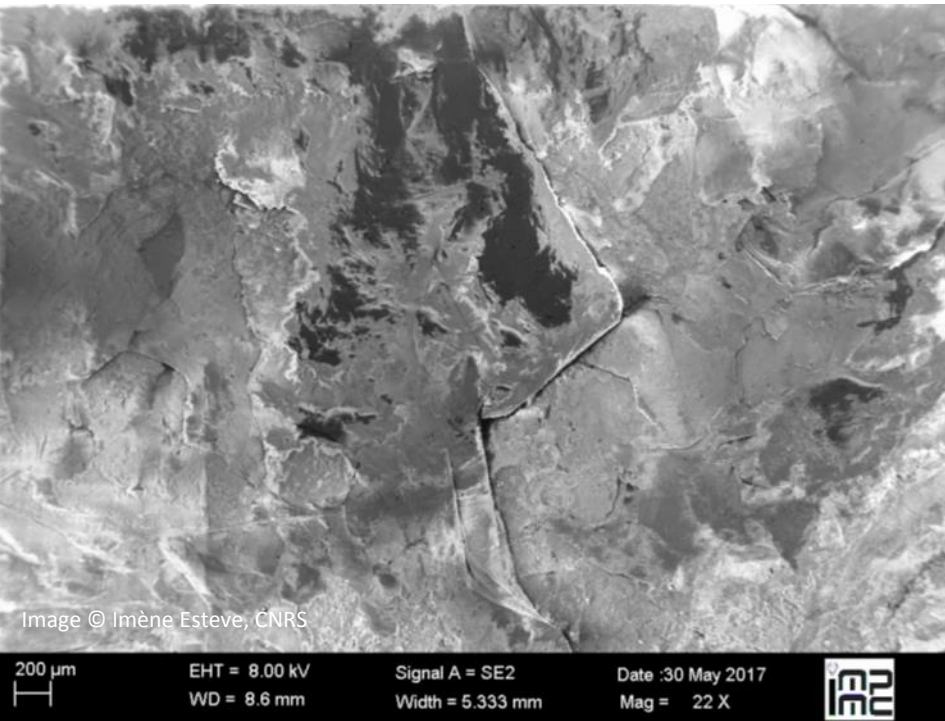
Effet de miroir électrostatique (image sur du mica) possibilité de voir l'intérieur de la chambre. Les électrons étant réfléchis par la surface non conductrice et par multiples réflexion dans la chambre.

La métallisation

Effet d'une métallisation

Echantillon très isolant, très plan: le mica

Non métallisé



métallisé

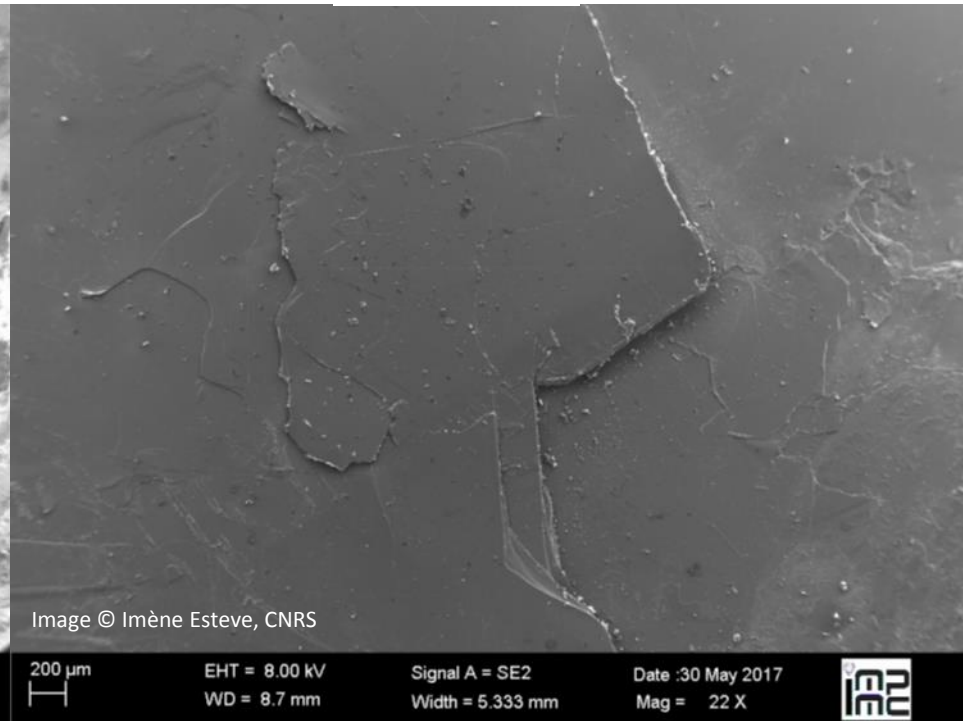


Image électronique de la surface d'un mica non métallisé

La métallisation

Effet d'une métallisation

Echantillon très isolant, forte topographie: la pyromorphite

Non métallisé

métallisé

Effets de pointe

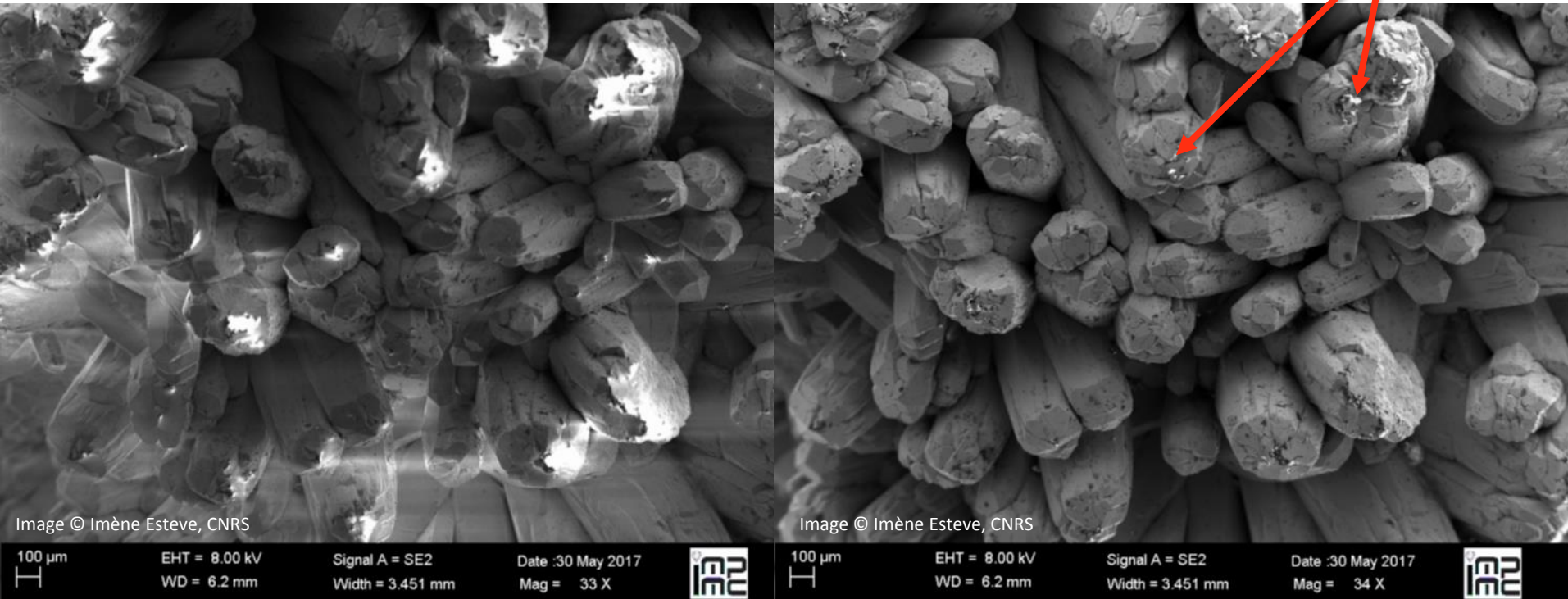


Image électronique d'un échantillon topographique de pyromorphite $Pb_5(PO_4)_3Cl$

La métallisation

Facteurs influençant la qualité de dépôt

- Technique de dépôt
- Epaisseur de la couche
- Conditions de vide
- Température de l'échantillon
- Nature du métal de la cible
- Effets après le dépôt (exemple: oxydation)
- L'échantillon lui-même



Même avec un bon dépôt, toujours penser à réaliser un pont conducteur entre la surface métallisée et le support.

La métallisation

Les techniques de métallisation

On distingue 2 grandes techniques de dépôt:

L'évaporation
de
tresse carbone,
crayon graphite
cibles C ou
Pt,W,Cr...

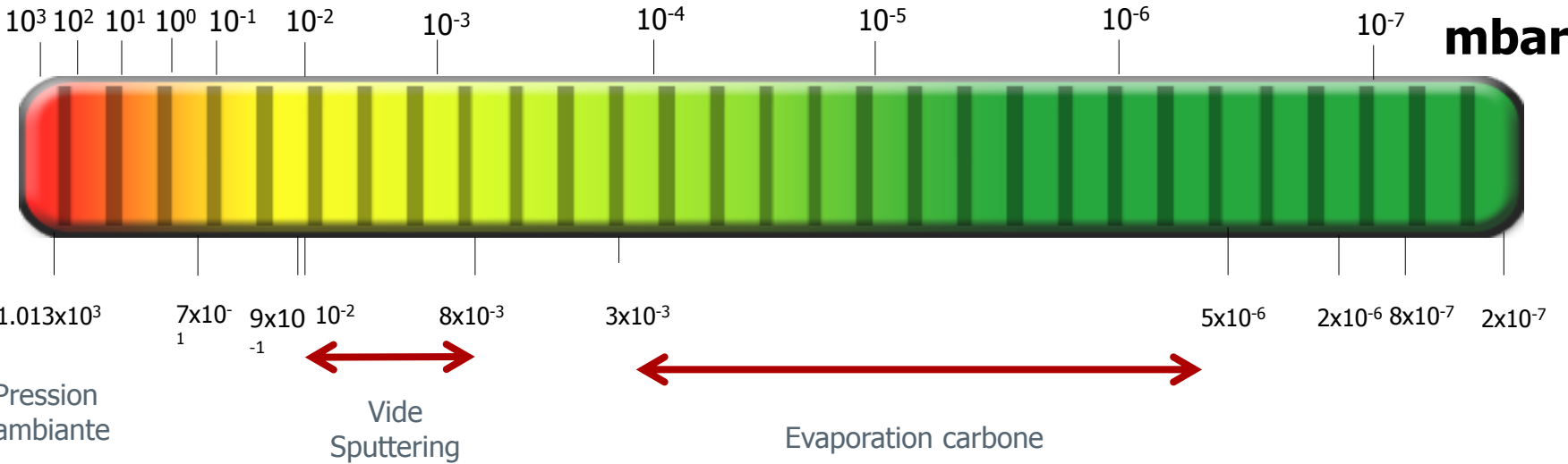
La pulvérisation
cathodique
« sputtering »
ou pulvérisation
ionique
de cibles
métalliques
Au, Au-Pd, Pt,
Cr, W

La métallisation

Les vides pour métalliser

High vacuum coating

Low vacuum coating



La métallisation

Quels dépôts pour métalliser ?

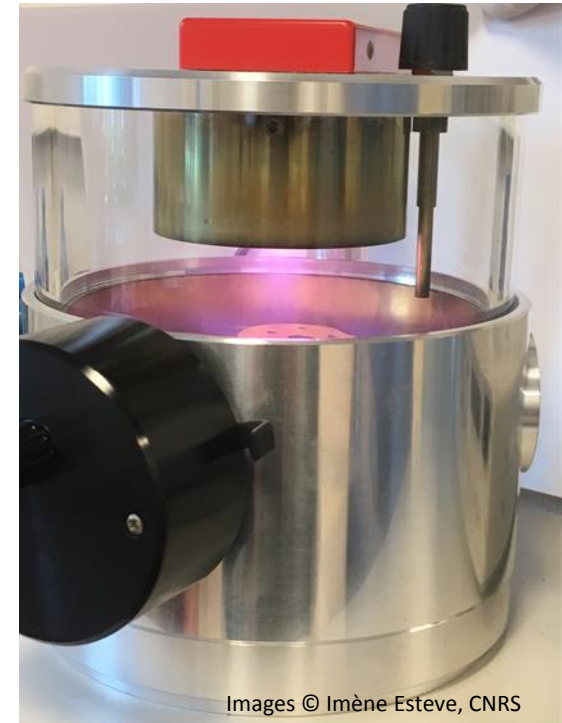
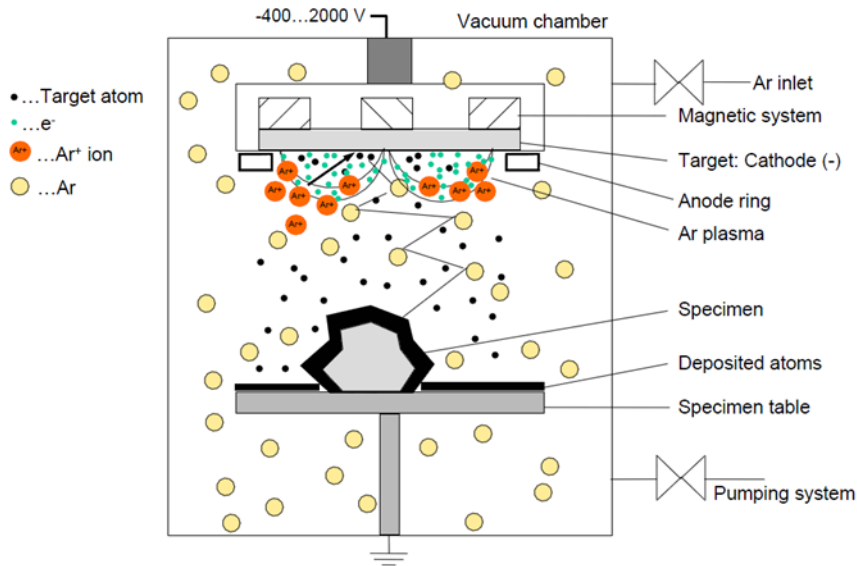
Élément à déposer	Résistivité $\mu\Omega/cm$	Éléments les plus absorbés par la métallisation	
		en raie K	En raie L
C	3500	N,O,F	
Al	2,83	B,C, N,O,F, Si	Rb,Sr
Cr	13	B,C, N,O,F,Na,Mg,Al	Ga,Ge,As,Se,Br
Fe	9,71	B,C, N,O,Na,Mg,Al	Ga,Ge,As,Se,Br
Ni	6,10	B,C, N,O,Na,Mg,Al,Si	Ga,Ge,As,Se,Br,Rb
Cu	1,67	B,C, N,O,F,Na,Mg,Al,Si	Ga,Ge,As,Se,Br,Rb,Sr
Ag	1,60	B,C, N,O,F,Na,Mg,Al	Ga,Ge,As,Se,Br
Pt	10	B,C, N,O,F,Na,Mg,S	Ga,Ge,As
Au	2,40	B,C, N,O,F,Na,Mg,S	Ga,Ge,As,Mo
Au/Pd (60/40)	5,84	B,C, N,O,F,Na,Mg	Ga,Ge,As,Se

Caractéristiques des matériaux utilisés en métallisation, GnMeba, préparation d'échantillons MEB, EDP sciences

La métallisation

La pulvérisation cathodique ou « sputtering »

Elle consiste à créer un plasma. L'enceinte sous vide, est polarisée. La tête Haute Tension (cathode) où est fixée la cible métallique à déposer est portée à une tension négative, l'échantillon est posé sur l'autre électrode (à la masse). Sous l'effet du champ électrique, le gaz d'argon introduit s'ionise et forme un plasma. Les ions Ar^+ viennent impacter la cible qui est pulvérisée. De fines particules neutres de la cible se déposent alors sur l'échantillon formant le dépôt.



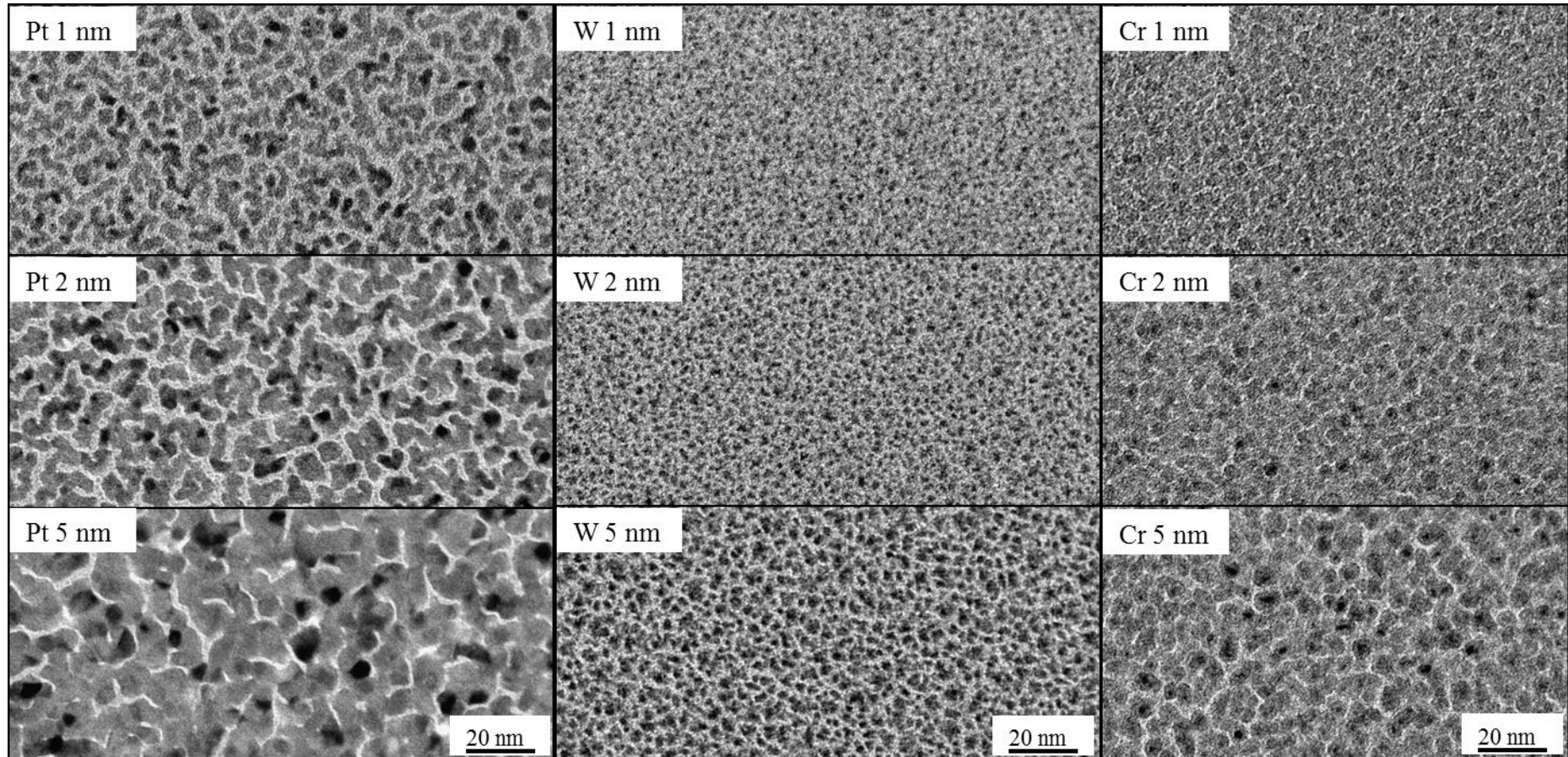
Sputtering ou pulvérisation cathodique et cible Au

Images © Imène Esteve, CNRS

La métallisation

Dépôts métalliques obtenus par "sputtering" (TEM)

Pression initiale: 10^{-5} mbar; pression Argon : 2×10^{-2} mbar; température ambiante



Courtesy of Leica

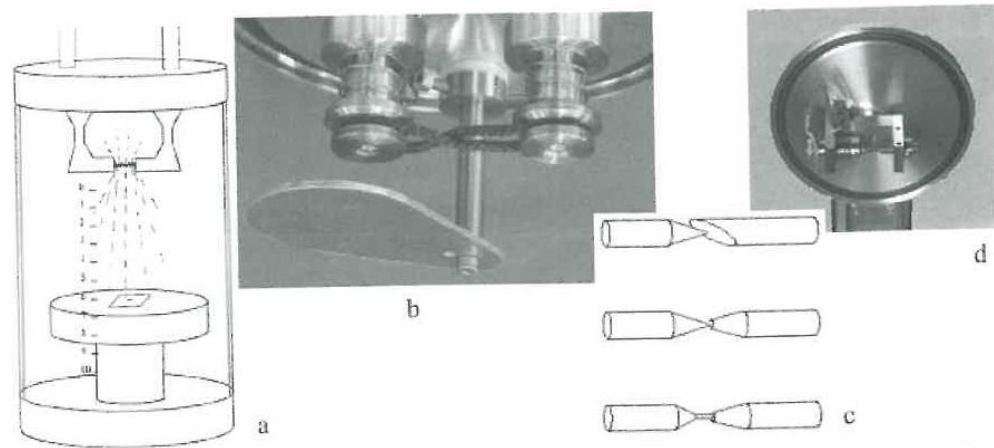
La métallisation

L'évaporation carbone par tresse ou crayon

Elle consiste à sublimer du carbone par effet Joule en faisant passer un courant intense dans une tresse carbone (par flash) ou en créant un arc électrique entre deux électrodes en graphite taillées en crayon



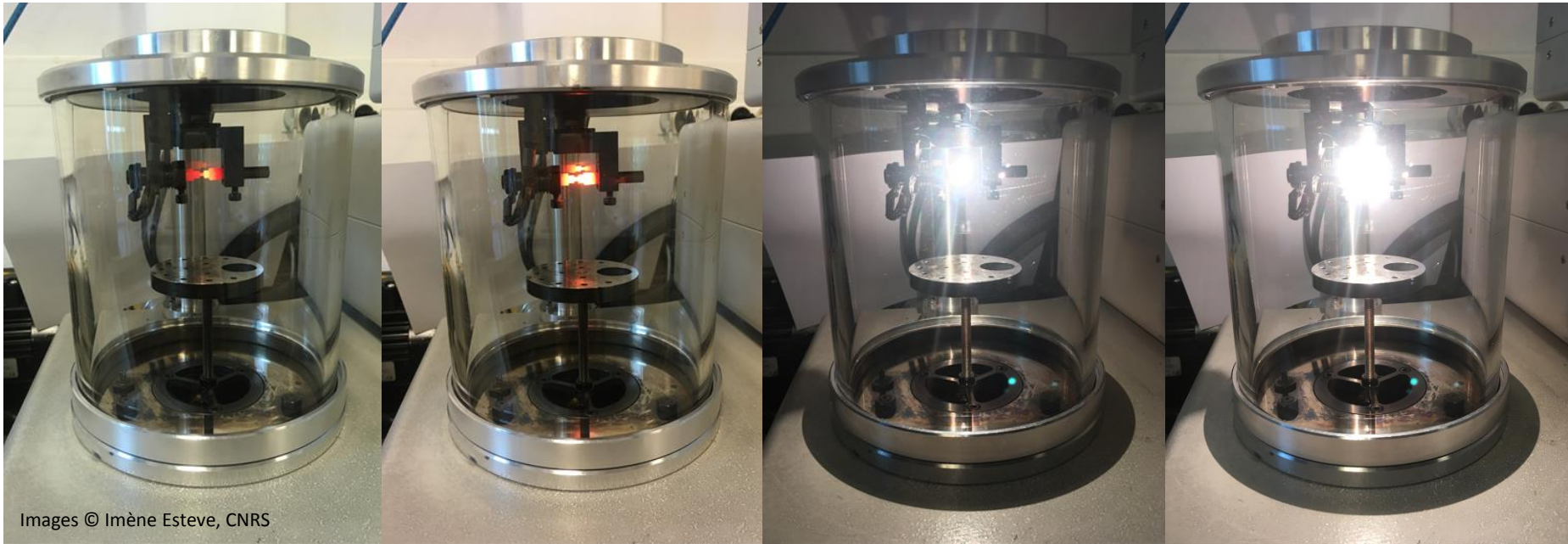
Evaporateurs à tresse carbone multiples, Leica courtesy



Evaporateurs à tresse carbone ou à crayon, GnMeba, préparation d'échantillons MEB, EDP sciences

La métallisation

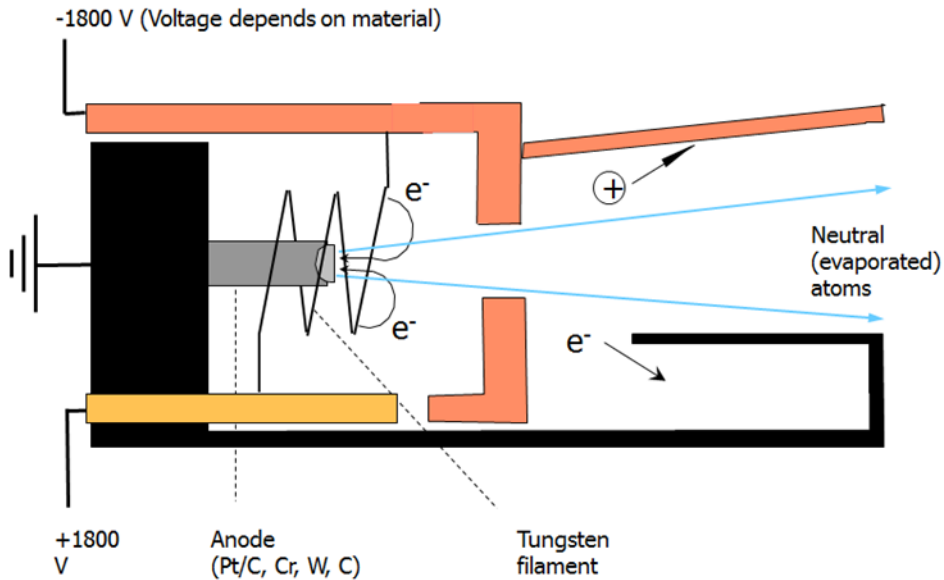
L'évaporation par crayon carbone



Evaporation crayon carbone

La métallisation

L'évaporation de cible par e-beam



Graphite, Pt, PT/C, Cr, W

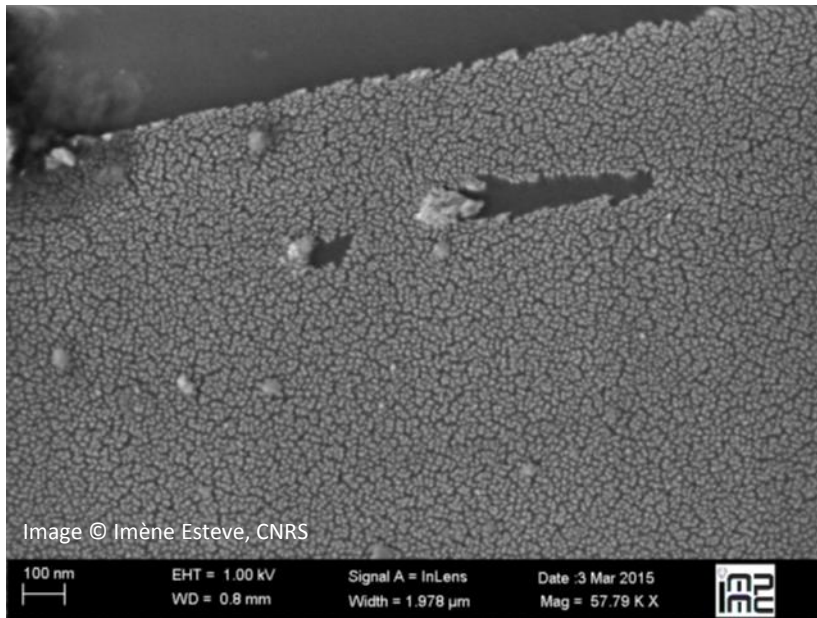


Le matériau à sublimer est chauffé par un canon à électron permettant l'évaporation de carbone et de cibles métalliques. Avec un vide poussé, le dépôt obtenu sera plus fin tout en diminuant l'échauffement de l'échantillon.

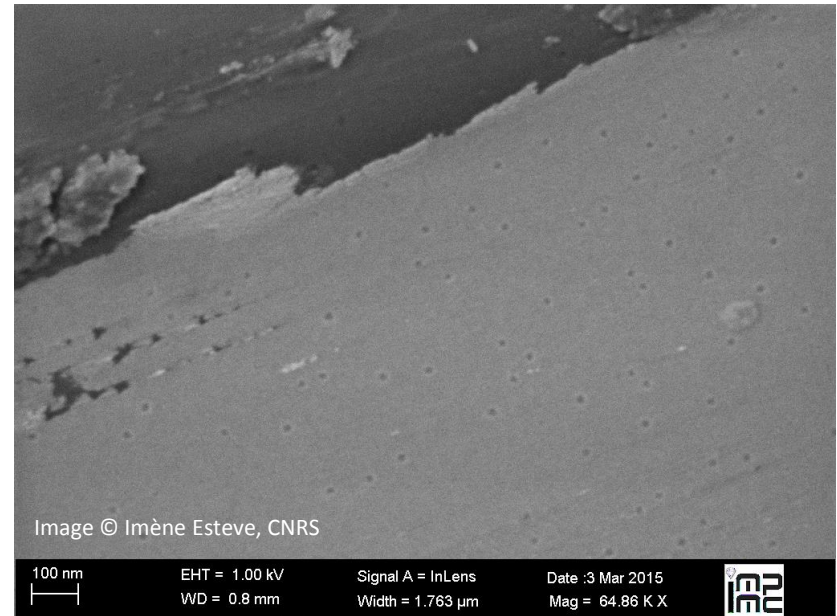
La métallisation

Evaporation vs sputtering

Sputtering



E-beam



Dépôts de Pt sur une lame de verre par sputtering à gauche et e-beam à droite.

A vide poussé identique, l'évaporation par e-beam donne des dépôts plus fins et continus, contrairement au sputtering où les grains sont visibles

La découpe d'échantillons

Les outils

Découpe de précision:

- lame de rasoir, scalpels
- petites scies, fraises, carotteuses...
- Scie à fil diamanté, micro-tronçonneuse

Gros équipements, découpe grossière:

- Tronçonneuse
- Scie alternative, à ruban
- Perceuse à trépan diamanté

Découpes à hautes énergie:

- Découpe par procédé plasma
- Découpe laser
- Découpe au jet d'eau



La découpe d'échantillons

Artéfacts

Les coupes peuvent induire des modifications de structures et ou de compositions importantes par:

- arrachement de matière
- modification structurale comme de l'écrouissage
- échauffement important

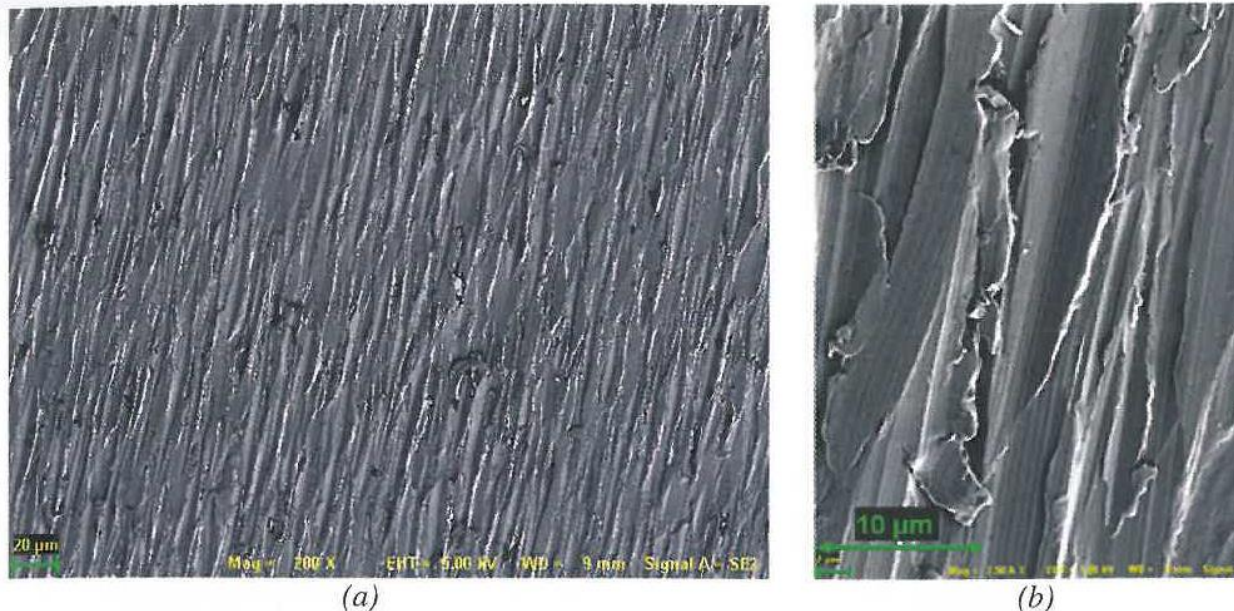


Figure 9 : Surface de découpe au fil diamanté d'un échantillon de nickel, observée au MEB à deux grossissements différents, images (a) et (b).

La découpe d'échantillons

Artéfacts vus par EBSD

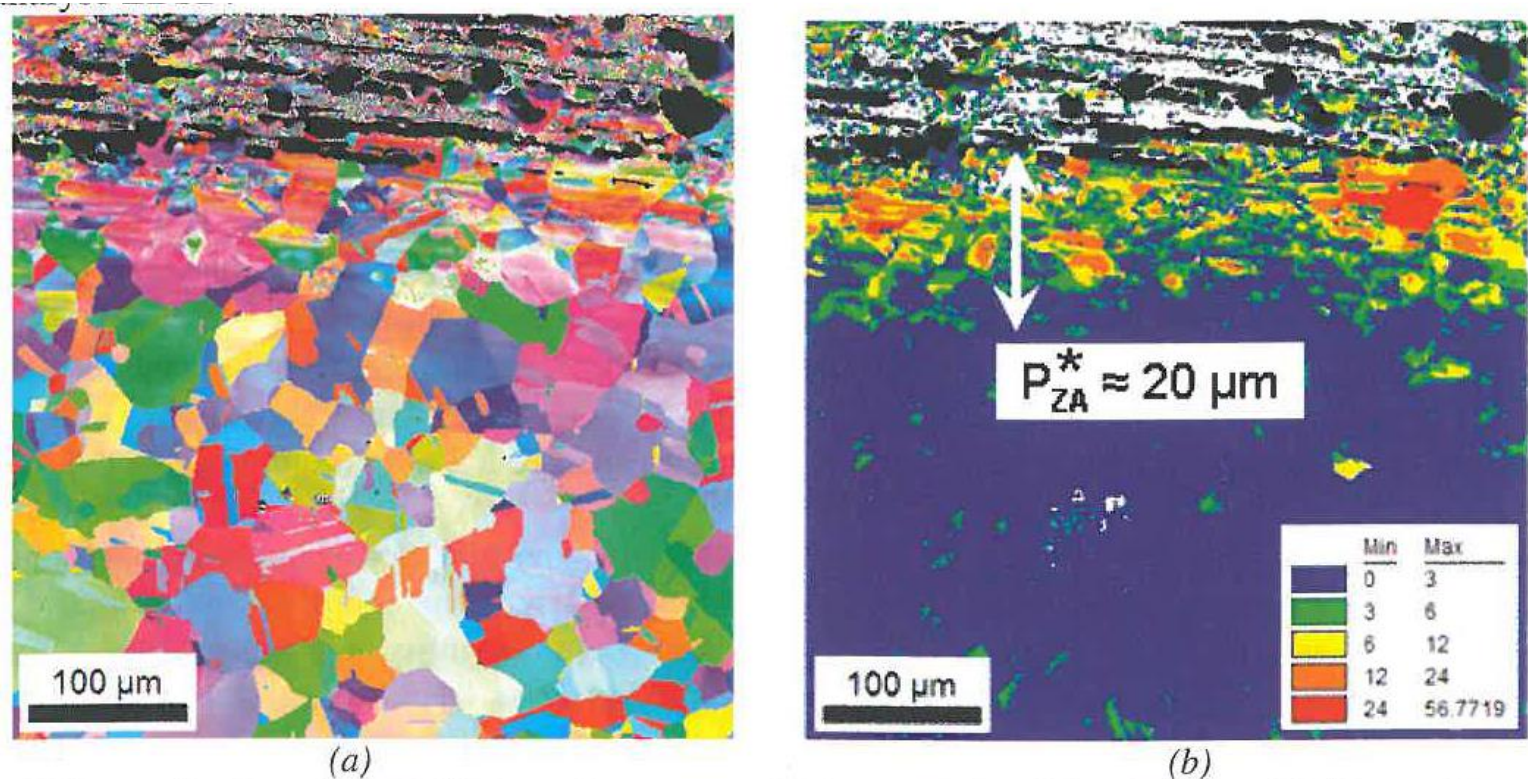


Figure 10 : Zone affectée (ZA) par la coupe au fil diamanté d'un échantillon de nickel ($\alpha = 5^\circ$) :

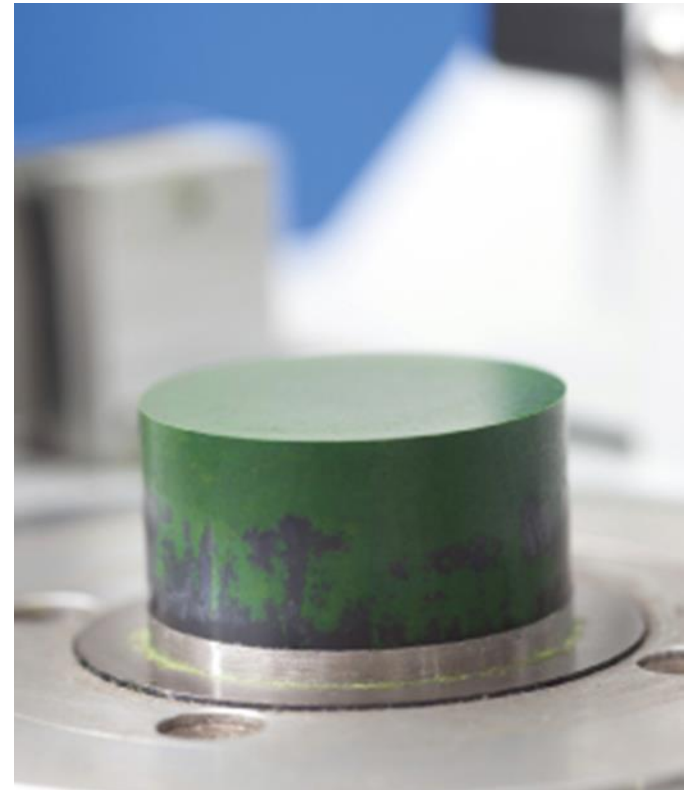
- (a) cartographie des orientations cristallographiques ;
- (b) cartographie des désorientations intragranulaires induites.

L'enrobage

Utilité

Il peut être nécessaire d'enrober les échantillons pour:

- Manipuler, polir de petits échantillons
- Découper, polir des matériaux friables ou fragiles
- Préparer des métaux
- Préparer des poudres.
- Eviter les effets de bords



L'enrobage

Types de résines

Il existe 3 types de résines

Résines
T° ambiante

Résines
À chaud

Résines
métalliques

Le polissage

Définition

Il consiste à obtenir une surface plane exempt de rayures. Il est nécessaire à la réalisation:

- Imageries et analyses représentatives d'un matériau donné
- d'acquisition d'analyses EDS pour quantification
- d'analyses EBSD

Il existe différents types de polissage:

Polissage
mécanique

Polissage
électrolytique

Polissage
ionique

Le polissage

Le polissage mécanique

Le polissage mécanique passe par plusieurs étapes (le rodage ou meulage, le pré-polissage, le polissage grossier et le polissage fin puis la finition. L'utilisation de différents outils est nécessaire:

- polisseuses mécaniques, tripodes
- papiers et draps abrasifs à granulométrie décroissante
- abrasifs: diamants mono ou poly cristallins, alumine, carbure de bore ou de chrome, corindon.. sous forme de poudre, pâte ou aérosol ou sur support feutre, velours, fibres.

La finition peut être réalisée par polissage mécano-chimique, électrochimique ou par table vibrante



Polisseuse mécanique manuelle Presi et consommables Struers

Le polissage

Le polissage ionique, faisceau d'ion non focalisé ou BIB

Il consiste à obtenir une surface plane exempt de rayures par pulvérisation à l'aide d'un faisceau d'ions Ar⁺ non focalisés. Ces équipements appelés BIB (broad Ion Beam) possèdent un, deux ou trois faisceaux. Il est possible de travailler:

- En cross-section perpendiculaire avec un masque (cryo)
- En abrasion rasante pour des polissage plan (support rotatif)

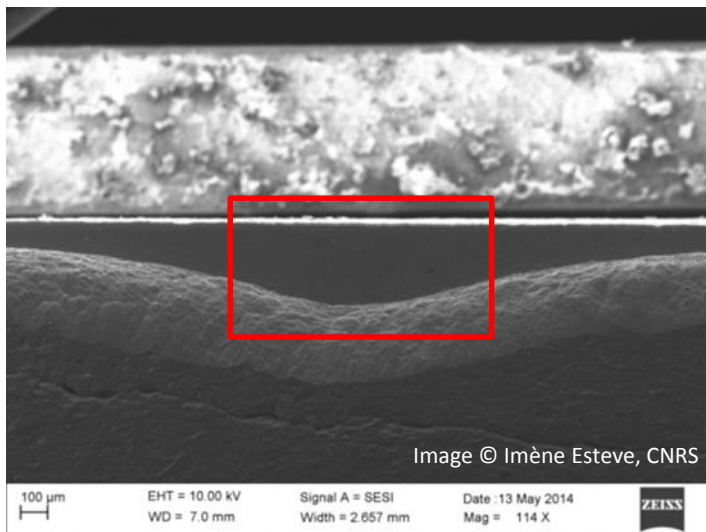
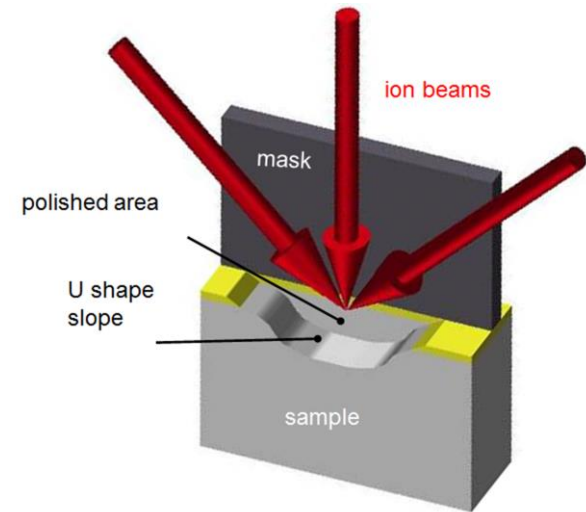


Image © Imène Esteve, CNRS

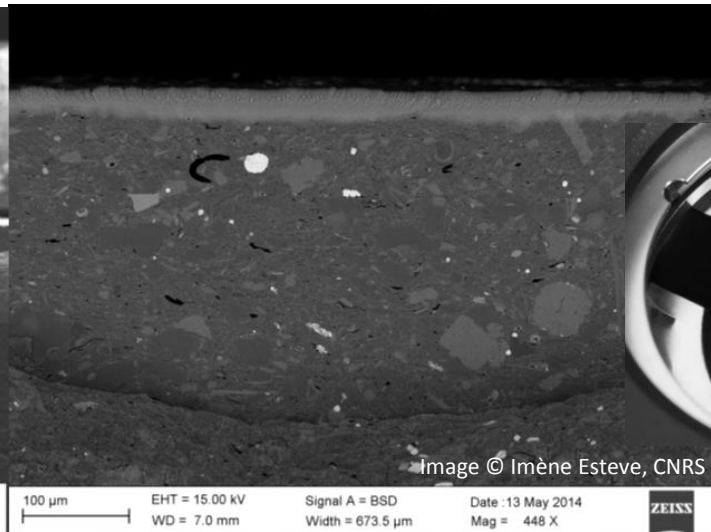
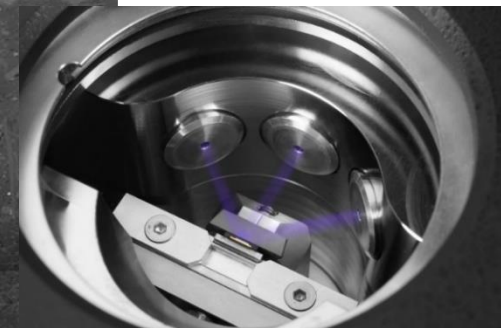


Image © Imène Esteve, CNRS

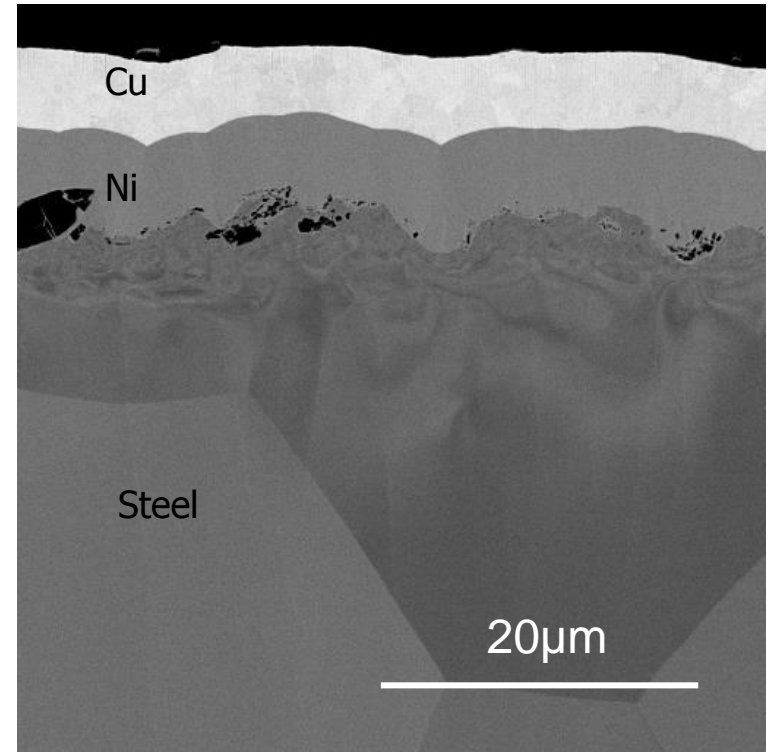
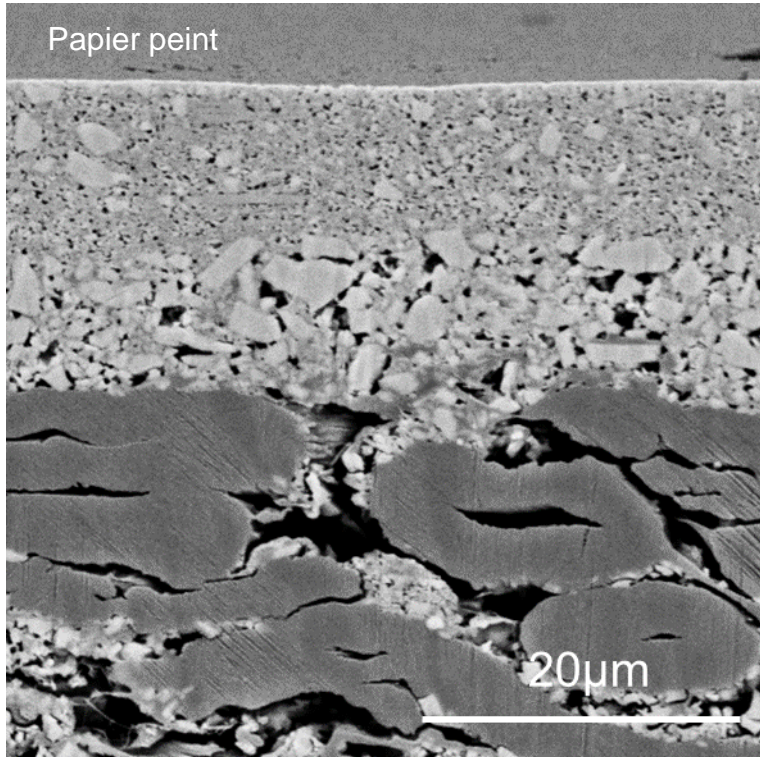


Leica courtesy

Polissage ionique d'une argilite en cross-section à l'aide d'un masque : obtention d'une marche en forme de U

Le polissage

Le polissage ionique



Leica courtesy

Polissage ionique en cross-section d'un papier peint et de revêtement Cu, Ni sur acier.

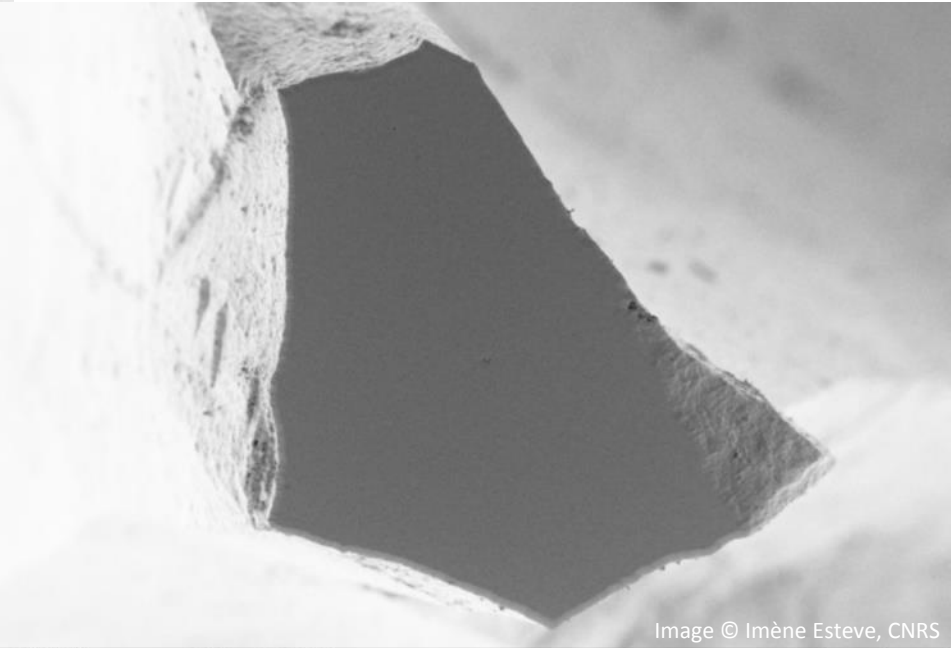
Le polissage

Polissage mécanique vs polissage ionique

Polissage mécanique

Polissage ionique

Silex



200 μ m | EHT = 2.00 kV | Signal A = SE2 | Date :9 Apr 2014 | IAE | WD = 2.3 mm | Width = 2.173 mm | Mag = 53 X

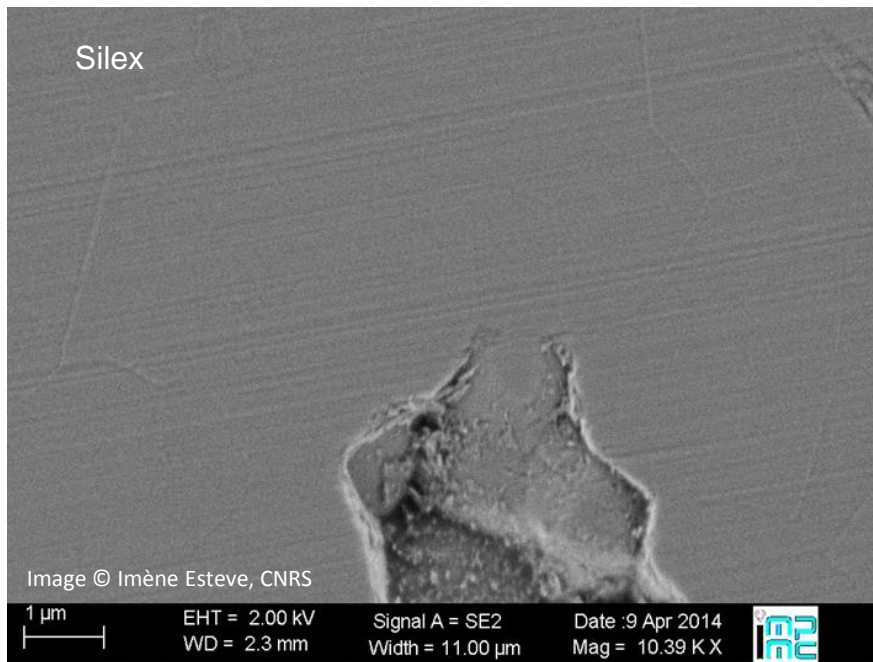
100 μ m | EHT = 2.00 kV | Signal A = SE2 | Date :9 Apr 2014 | IAE | WD = 2.1 mm | Width = 2.173 mm | Mag = 53 X

Morceau de silex poli mécaniquement avec éthanol et ioniquement par BIB

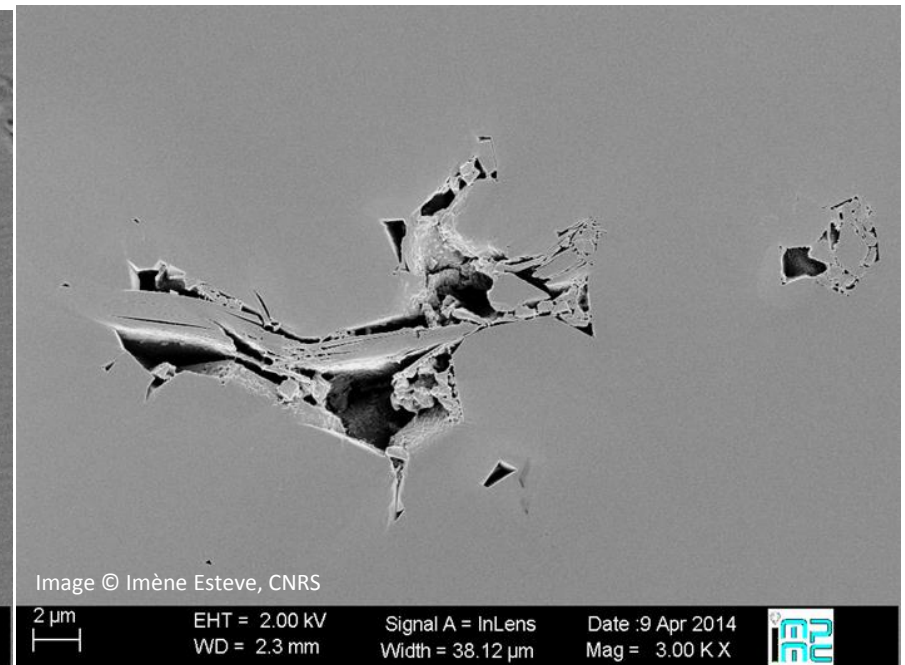
Le polissage

Polissage mécanique vs polissage ionique

Polissage mécanique



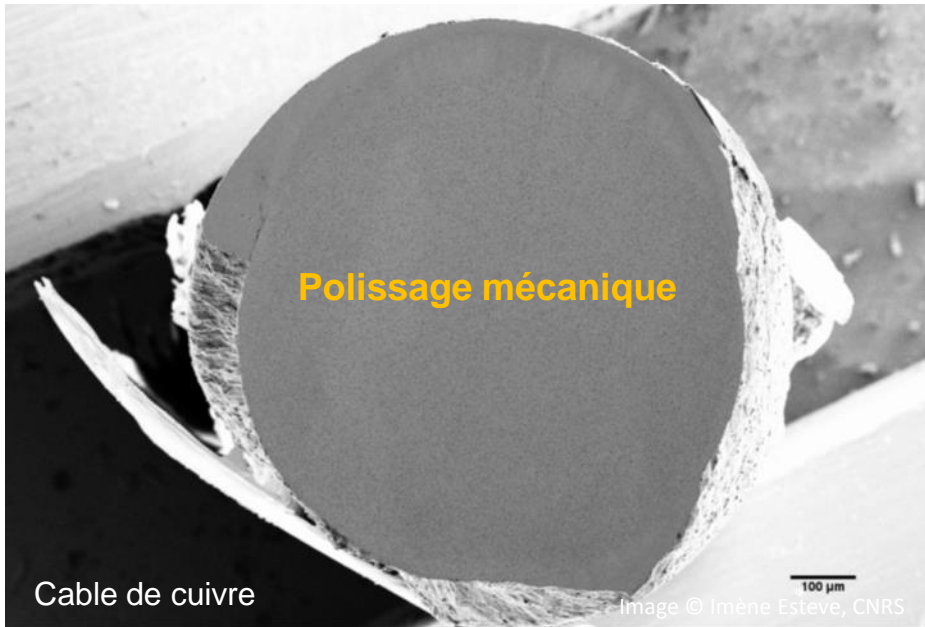
Polissage ionique



Morceau de silex poli mécaniquement avec éthanol et ioniquement par BIB (rasant)

Le polissage

Polissage mécanique vs polissage ionique

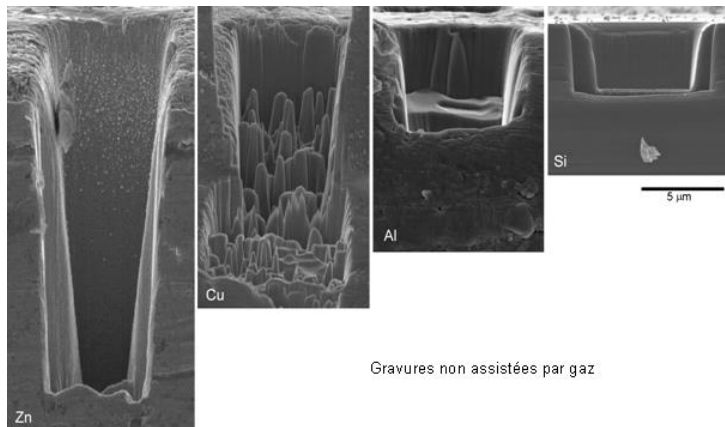
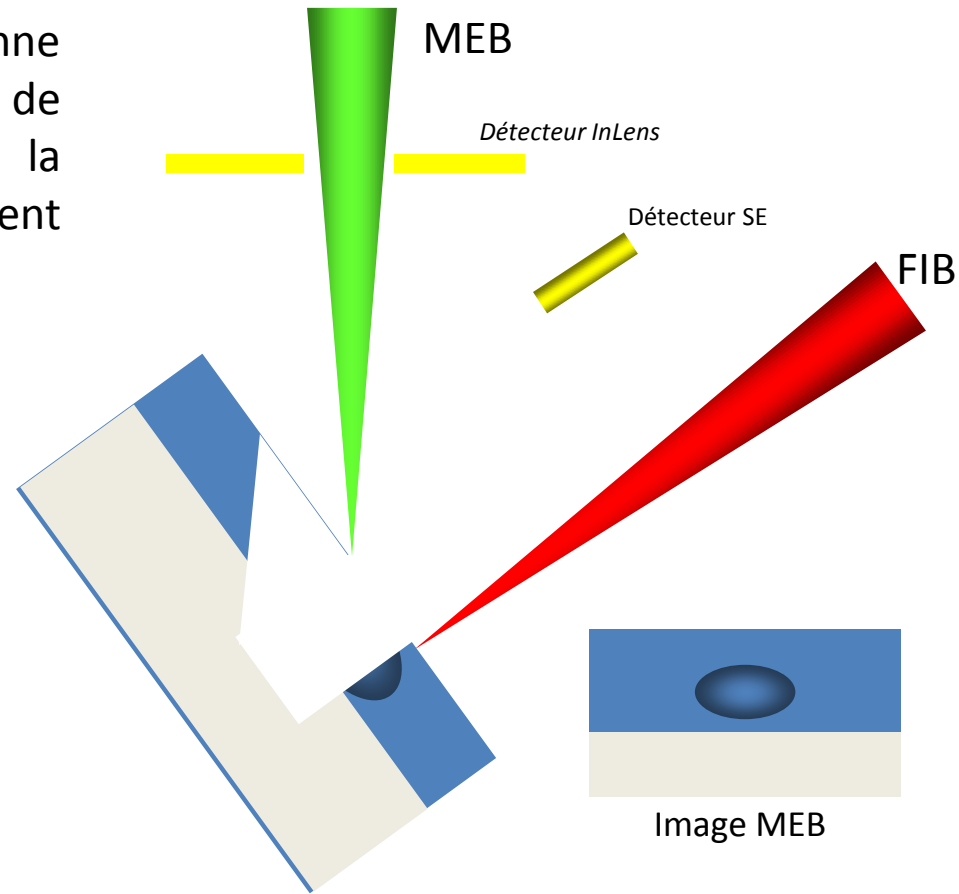
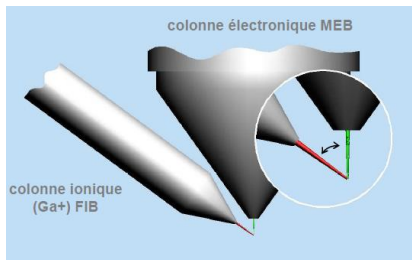


Morceau de cuivre poli mécaniquement avec éthanol et ioniquement par BIB

La préparation par FIB

Le faisceau d'Ions Focalisés ou FIB

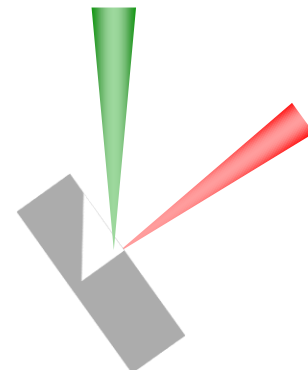
Il s'agit généralement de l'association d'une colonne électronique et d'une colonne ionique (Ga^+) avec différents systèmes de dépôts localisés. Les ions pulvérisent la matière tandis que les électrons permettent l'imagerie et les analyses.



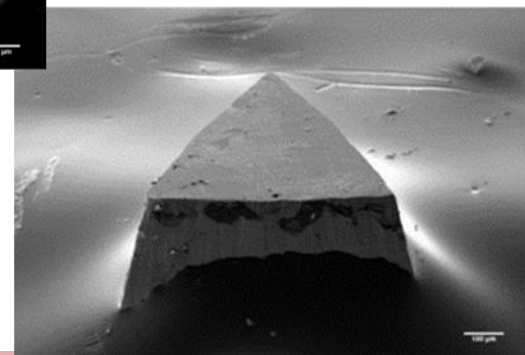
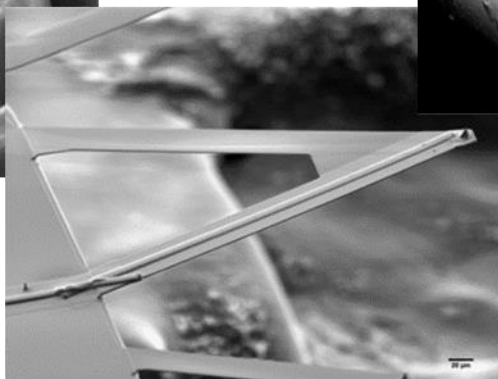
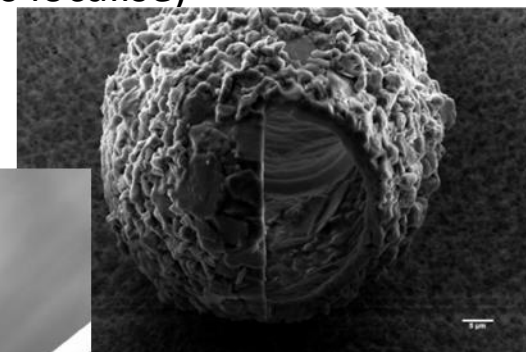
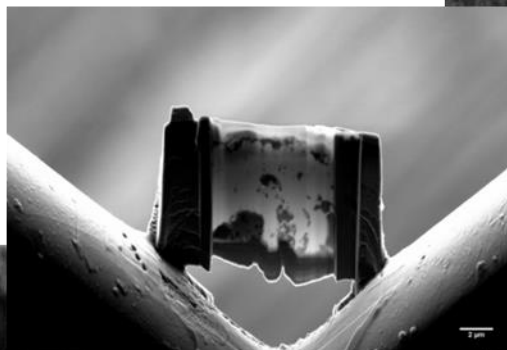
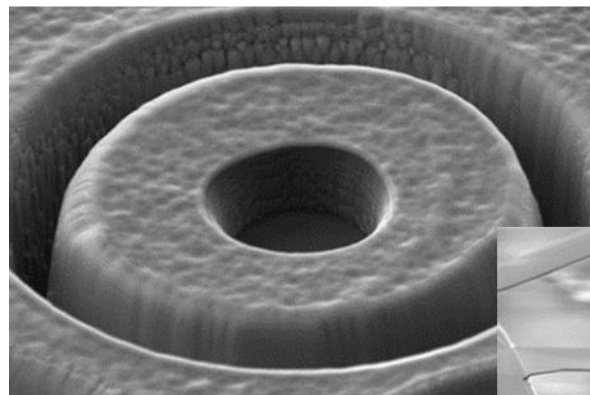
La préparation par FIB

Exemples

- Préparation et extraction de lames minces in-Situ
- Découpes FIB et visualisation d'interphases ou d'objets
- Design d'échantillons
- Fonctionnalisation électrique (dépôt métalliques ou isolants localisé)



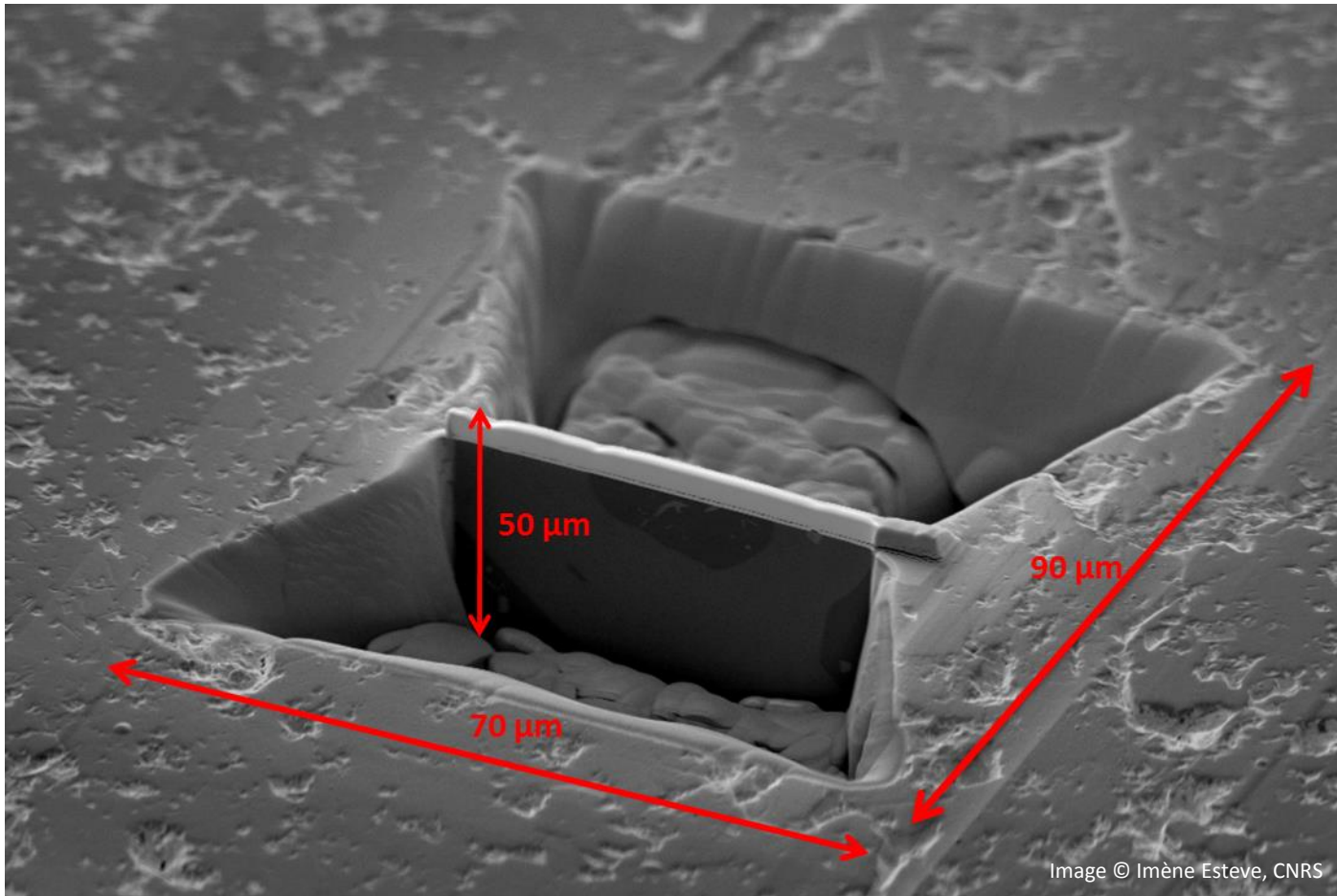
Très précis, trop local, problème de représentativité de l'échantillon



Images © Imène Esteve, CNRS

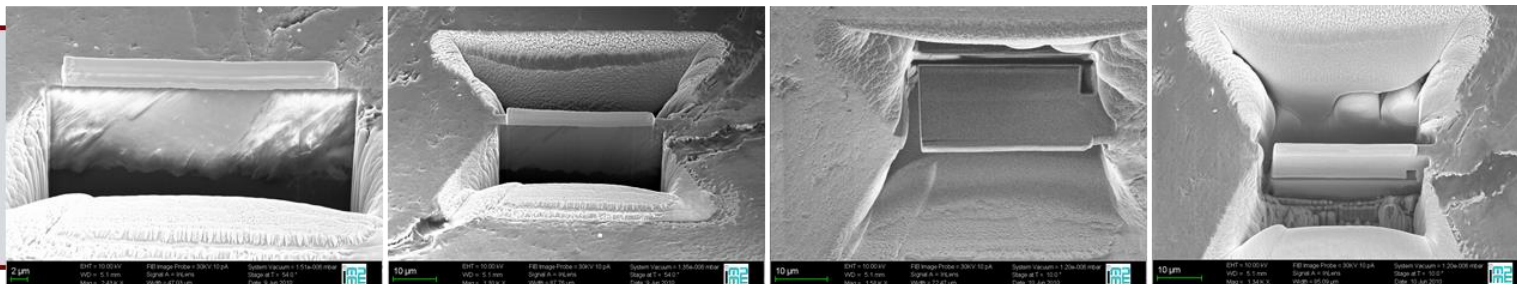
La préparation par FIB

Accès à la profondeur de l'échantillon

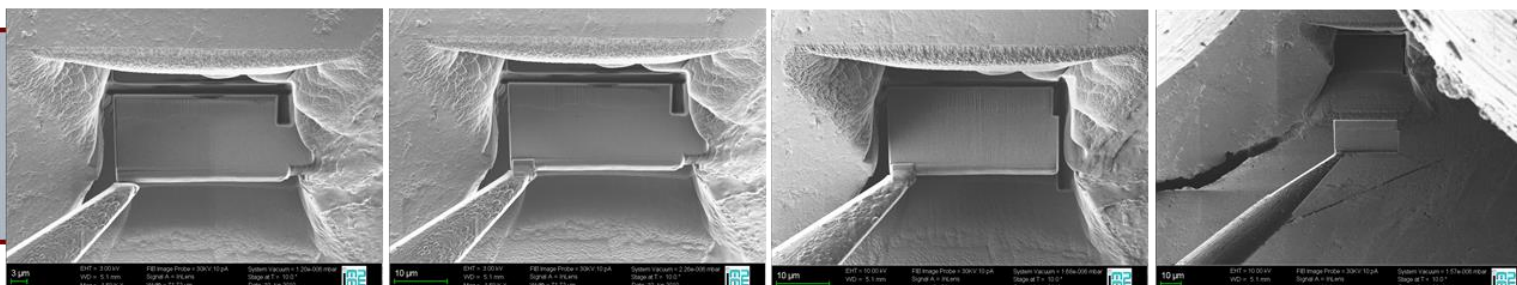


La préparation par FIB

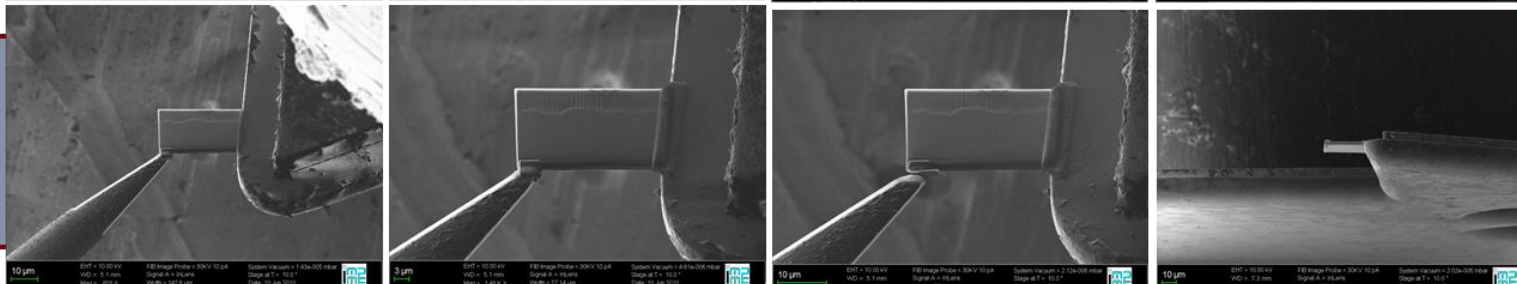
Protection par dépôt de Pt et excavation de la zone par FIB



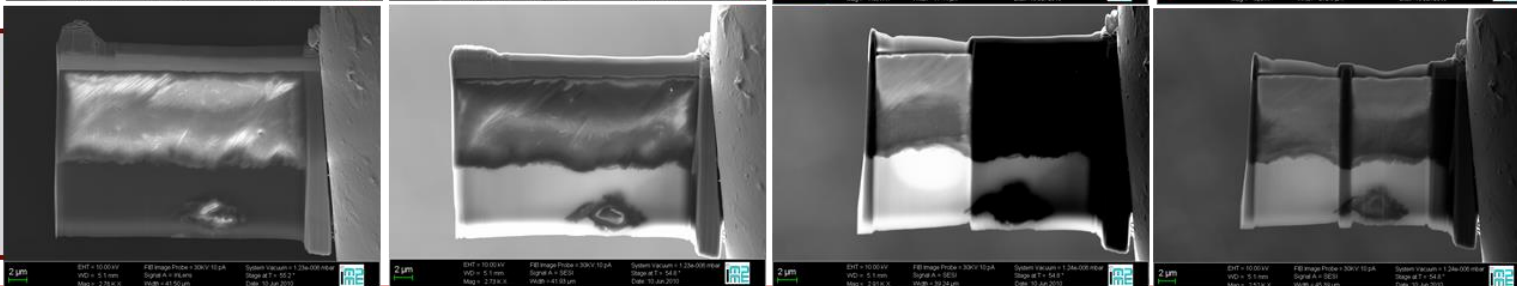
Extraction In-situ à l'aide d'un micro-manipulateur



Transport puis soudure de la lame sur une demi-grille MET



Amincissement de la lame jusqu'à obtention de la transparence aux électrons



Conclusion

A vous de jouer!!

