

# MICROSONDE ET MICROSCOPE A BALAYAGE

Jean PHILIBERT \* et Roland TIXIER

*I.R.S.I.D., 78-Saint-Germain-en-Laye, France*

I. Microsonde .....	419
1. Instrument .....	419
2. Principe .....	421
3. Analyse d'échantillons massifs .....	422
4. Cas des échantillons de microscopie électronique .....	423
5. Emission X anormale .....	424
6. Microdiffraction X .....	424
II. Microscope à balayage .....	426
1. Instrument .....	426
2. Type d'émission .....	426
3. Détecteurs .....	426
4. Observations micrographiques .....	427
5. Observations physiques .....	428
Bibliographie .....	431

## I. MICROSONDE

### 1. Instrument

L'appareil est schématisé (fig. 25.1). Il comporte en général deux lentilles. L'objectif est très asymétrique. Il permet d'obtenir au niveau de la surface de l'échantillon une sonde électronique, c'est-à-dire un faisceau d'électrons convergent formant une tache d'un diamètre de l'ordre du micron (sonde

\* Nouvelle adresse: Laboratoire de Physique des Matériaux, C.N.R.S., 1, place Aristide-Briand, 92-Bellevue.

électronique). Il comporte aussi un objectif à miroirs qui permet d'observer la surface de l'échantillon, et des spectromètres à cristaux qui permettent d'analyser le rayonnement X excité. Les diaphragmes correspondant aux

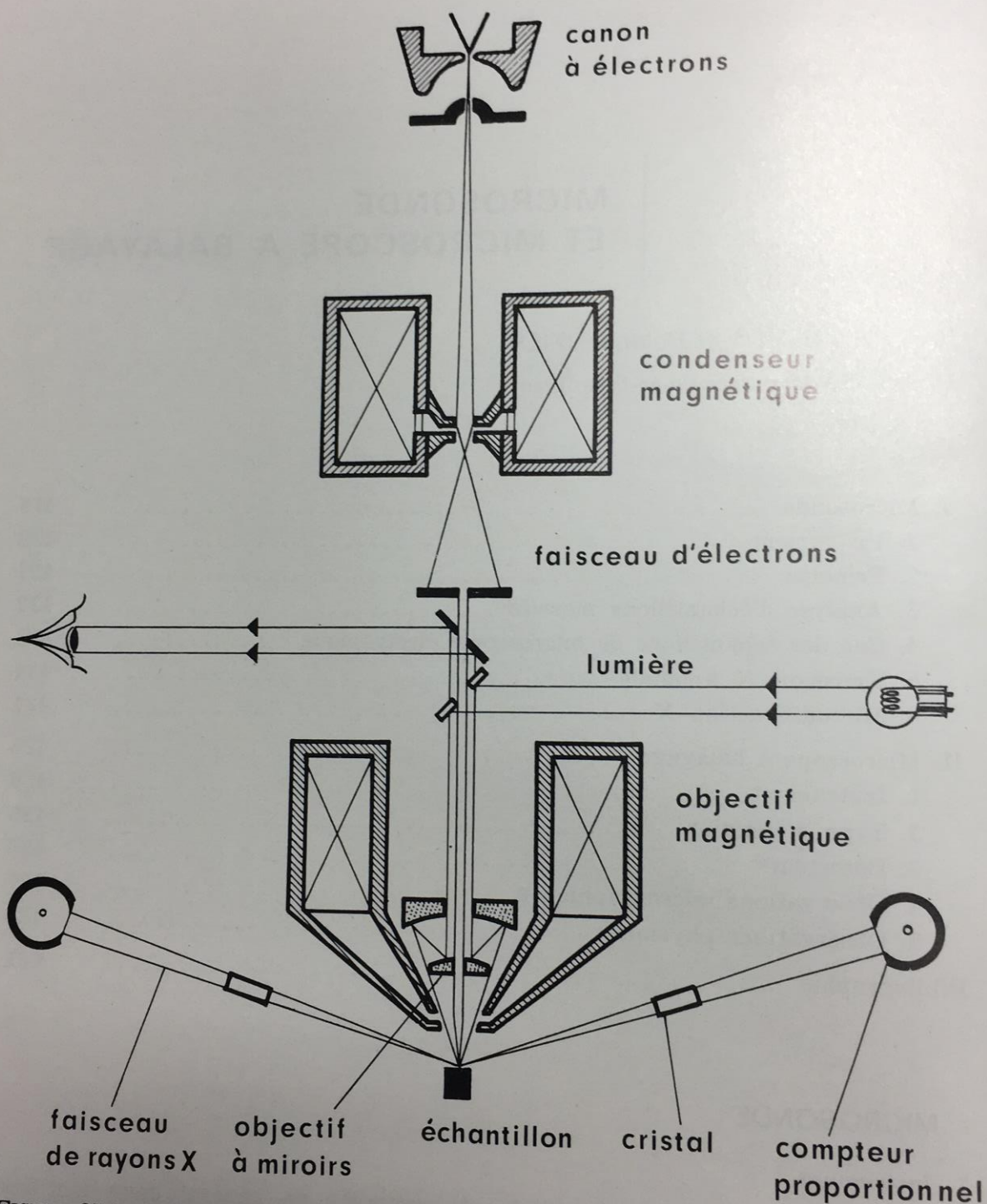


FIGURE 25.1. Schéma du microanalyseur par sonde électronique.

lentilles n'ont pas été représentés, ni les plaques de déflexion qui permettent de balayer avec la sonde une petite aire à la surface de l'objet (par exemple  $100\mu \times 100\mu$ ), ni le correcteur d'astigmatisme.

## 2. Principe

Les électrons de la sonde sont accélérés par un potentiel de 5 à 40 kV. Leurs interactions avec l'échantillon produisent différents signaux (fig. 25.2). Schématiquement, il y a rétrodiffusion d'électrons primaires, émission d'électrons secondaires, émission de rayons X, émission de lumière ultra-violette, infra-rouge ou visible.

La microanalyse par sonde électronique utilise essentiellement l'émission de rayons X, encore que les autres signaux soient souvent considérés pour compléter l'analyse.

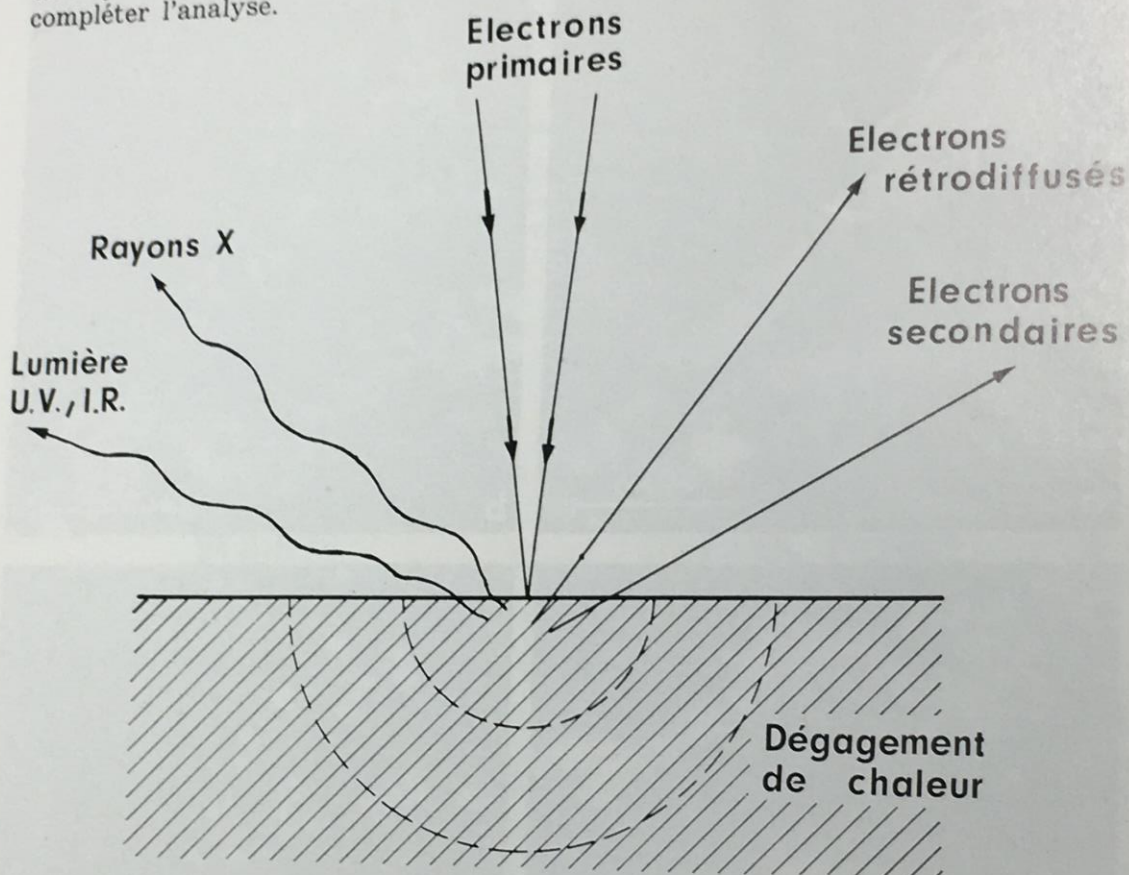


FIGURE 25.2. Signaux émis au point d'impact de la sonde.

### Emission de rayons X

Pour un élément donné, si l'énergie des électrons de la sonde est suffisante, on obtient l'émission de raies caractéristiques intenses et d'un fond continu dû au freinage radiatif. En général, on utilise les raies  $K\alpha_1$ , ou  $L\alpha_1$  pour les éléments lourds. Les raies des différents éléments sont bien distinctes (loi de Moseley) et la mesure consiste :

- à régler le spectromètre sur l'angle de Bragg du cristal correspondant à la longueur d'onde de la raie de l'élément que l'on veut analyser ;
- à mesurer l'intensité du rayonnement détecté dans ces conditions au moyen d'un compteur proportionnel et d'une électronique appropriée (chaîne monocal). On peut détecter ainsi tous les éléments, à l'exception des trois ou quatre premiers de la classification périodique.

L'échantillon est souvent un échantillon massif poli métallurgiquement. L'analyse se fait en comparant l'intensité émise en un point intéressant de l'échantillon, à l'intensité émise par un témoin dans les mêmes conditions. Les témoins sont généralement des éléments purs <sup>(1)</sup>.

### 3. Analyse d'échantillons massifs

#### a. Analyse qualitative

Nous avons vu qu'en calant convenablement un spectromètre on pouvait déceler la présence d'un élément au point d'impact de la sonde. En fait l'analyse qualitative va plus loin. On peut balayer avec la sonde une aire de 40 à 400  $\mu$  de côté, selon le grandissement voulu, et moduler le signal d'un oscillographe

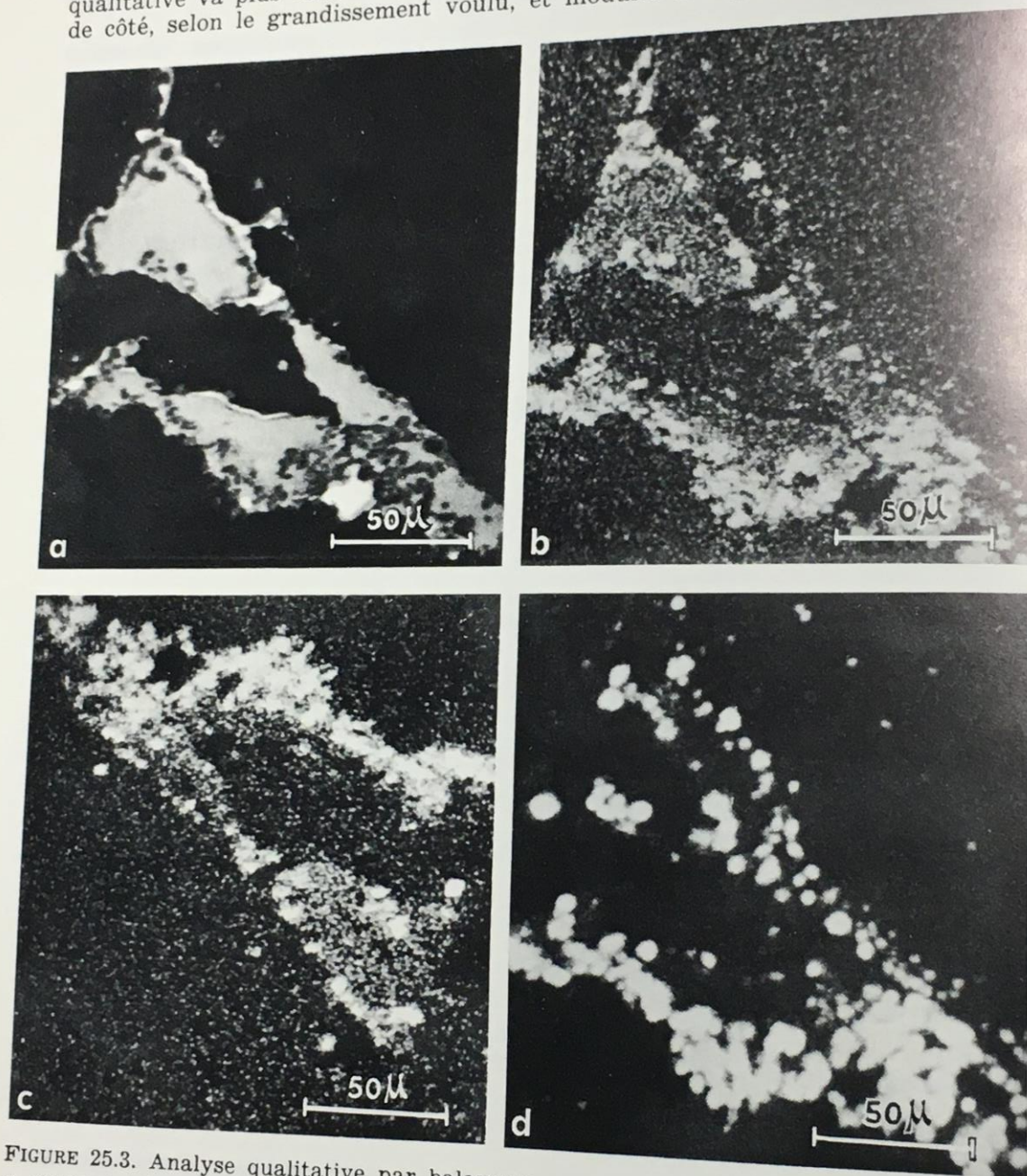


FIGURE 25.3. Analyse qualitative par balayage.  
a, courant échantillon ; b, oxygène ; c, silicium ; d, aluminium.

cathodique en balayage synchrone avec une intensité proportionnelle à un signal émis par l'échantillon et détecté <sup>(2)</sup>. La Figure 25.3 montre des images de répartition de différents éléments, obtenues par cette méthode. On y voit aussi une image faite en utilisant comme signal le « courant échantillon » et caractéristique de la rétrodiffusion des électrons. Elle montre les variations de composition à la surface de l'échantillon. Il s'agit donc là d'un type de microscopie électronique à balayage.

#### b. Analyse quantitative

Le rapport des intensités X caractéristiques émises par les points de l'échantillon et par les témoins permet de calculer les concentrations massiques des éléments moyennant des corrections dues :

- à l'absorption des rayonnements dans l'échantillon et les témoins ;
- à la rétrodiffusion des électrons par les cibles ;
- aux différences de volume ionisé selon la masse spécifique de la cible et le niveau d'ionisation ;
- à la fluorescence due à des raies caractéristiques ou au fond continu.

Ces corrections établies d'après le modèle de Bethe pour la diffusion des électrons sont formulées analytiquement en fonction des concentrations à mesurer. Leur application complète demande souvent l'utilisation d'un ordinateur<sup>(3, 4)</sup>.

#### 4. Cas des échantillons de microscopie électronique

Il est possible d'analyser par exemple des précipités extraits sur réplique de carbone ou de monoxyde de silicium (voir chapitre 1). Des appareils composites ont été construits (fig. 25.4) qui permettent l'observation de l'échantillon par

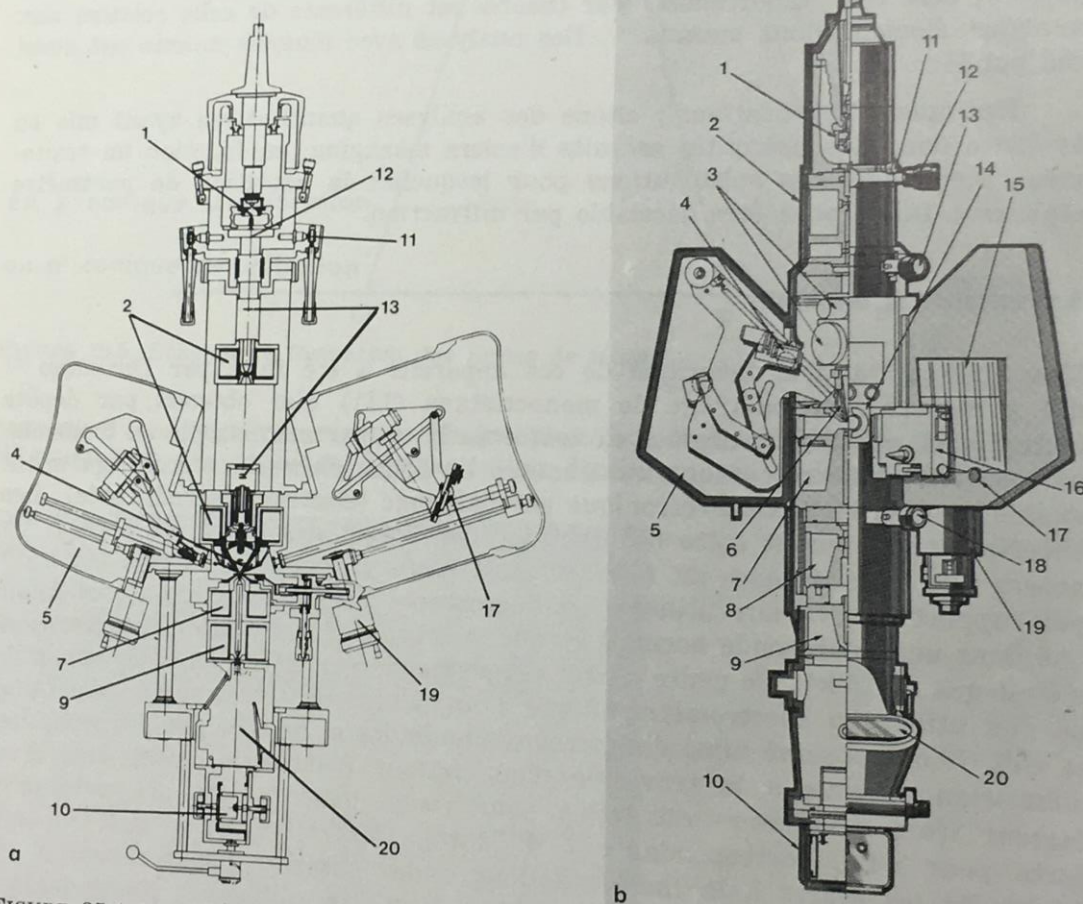


FIGURE 25.4 Microsonde et microscope électronique combinés.  
 Fig. 25.4a. Appareil CAMECA.  
 Fig. 25.4b. Appareil AEI (EMMA 4).  
 Fig. 25.4a et b. 1, canon à électrons ; 2, double condenseur ; 4, porte-objet ; 5, spectromètre ; 7, objectif ; 9, projectif P2 ; 10, chambre photographique ; 11, centrage du canon ; 12, diaphragme d'anode ; 13, diaphragme condenseur ; 17, changeur de cristal ; 19, commande du spectromètre ; 20, chambre d'observation.  
 Fig. 25.4b. 3, déflectrices ; 6, mini-lentille ; 8, projectif P1 ; 14, indicateur d'angle d'inclinaison du goniomètre ; 15, échelles du spectromètre ; 16, sas de la chambre objet ; 18, diaphragme de diffraction.

microscopie électronique et sa microanalyse. D'autre part on sait que plusieurs fabricants de microscopes électroniques proposent comme accessoires des spectromètres à rayons X (voir chapitre 2).

Le principe de l'analyse est d'observer l'échantillon comme en microscopie classique et pour analyser un précipité d'augmenter l'excitation de la deuxième lentille du condenseur du microscope (qui est alors l'objectif de la microsonde) de façon à faire converger les électrons en une tache placée sur le précipité. On obtient couramment des sondes très fines de deux à cinq dixièmes de micron et encore suffisamment intenses pour que le signal X soit détectable.

La limite de détectabilité dépend, outre la teneur en élément, de la taille du précipité et de l'intensité de sonde que la réplique pourra supporter. Typiquement, on analyse des précipités isolés d'un dixième de micron de diamètre, parfois beaucoup moins s'ils sont présents en nombre assez élevé pour former des amas. L'analyse est non destructive et intéresse souvent moins de  $10^{-11}$  grammes<sup>(5)</sup>. L'analyse quantitative se fait par comparaison des éléments deux à deux et généralement par référence à des témoins massifs. Les corrections peuvent être très importantes, leur théorie est différente de celle relative aux analyses d'échantillons massifs<sup>(6)</sup>. Des analyses avec témoins minces ont aussi été publiées<sup>(27)</sup>.

Exemples d'applications : citons des analyses quantitatives ayant mis en évidence dans des précipités extraits d'aciers maraging, en fonction du traitement thermique, des substitutions pour lesquelles la variation de paramètre était trop faible pour être décelable par diffraction.

### 5. Emission X anormale

Une application plus théorique de ces appareils a été faite par Duncumb<sup>(7)</sup> qui a montré, par balayage de monocristaux (111) d'or obtenus par dépôts épitaxiaux, que l'émission X était renforcée là où par microscopie en transmission on observait un contour d'extinction. Le même phénomène était également visible en micrographie électronique par balayage (électrons rétrodiffusés). Les théories<sup>(8)</sup> expliquant cette observation font l'objet des chapitres 5 et 7. On notera que la divergence du faisceau était assez grande (demi angle  $10^{-2}$  rad.) par rapport aux valeurs utilisées en microscopie électronique, mais plus faible que dans une microsonde normale et que la tension d'accélération des électrons n'était que de 25 kV. Ce genre d'effet est particulièrement net dans les appareils où l'on utilise un spectromètre adapté à un microscope électronique. Castaing et coll.<sup>(9)</sup> ont observé ainsi des lames d'aluminium et de silicium. La variation d'émission obtenue à la traversée d'un contour d'extinction peut être d'un facteur trois. L'émission est faible pour  $s > 0$ , quand  $\Psi_1$  est prépondérante, forte pour  $s < 0$ , correspondante à  $\Psi_2$  forte. Contrairement à Hall<sup>(10)</sup>, qui interprète les écarts à la théorie à deux ondes observés par émission X en faisant intervenir des diffusions par phonons ou par excitations profondes qui affectent différemment  $\Psi_1$  et  $\Psi_2$ , ces auteurs font plutôt intervenir la diffusion angulaire due à l'excitation des plasmons.

### 6. Microdiffraction X

Une application importante de la microsonde a été montrée, dès les débuts de cet appareil, par Guinier et Castaing<sup>(11)</sup>, il s'agit de la technique des lignes de Kossel.

La sonde créée à la surface de l'échantillon une source ponctuelle de rayons X monochromatique et largement divergente. L'interaction des rayons X avec le réseau cristallin à trois dimensions conduit à des effets de diffraction qui

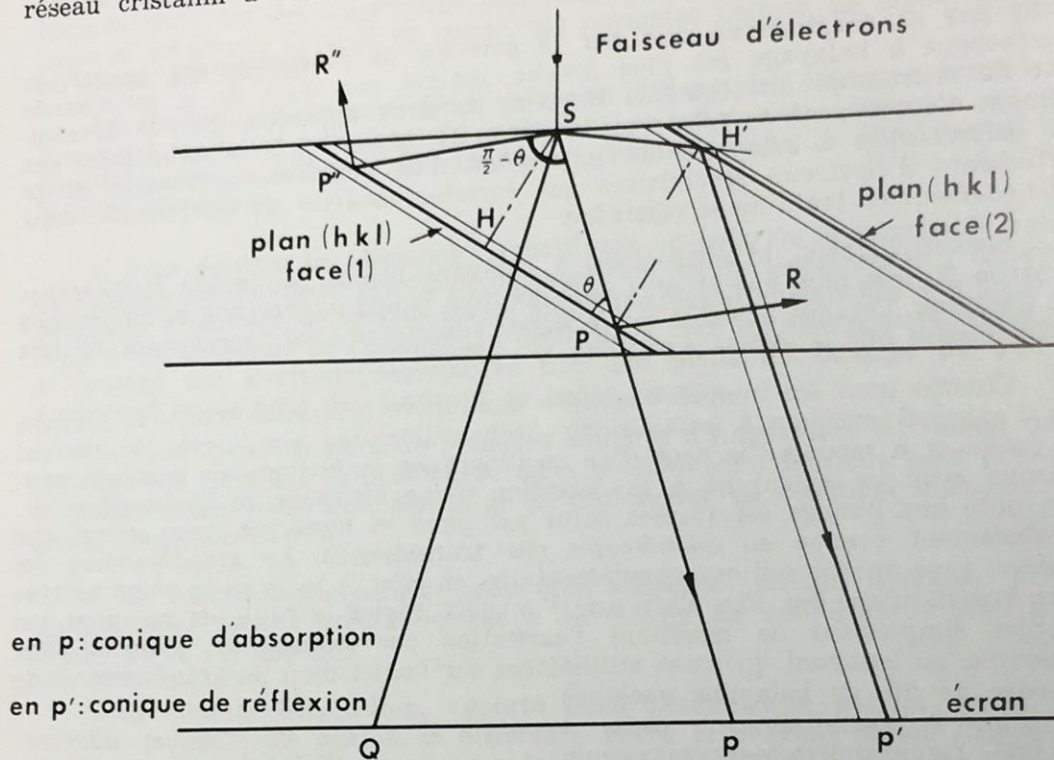


FIGURE 25.5. Schéma de formation des lignes de Kossel.

peuvent être enregistrés sur une plaque photographique (fig. 25.5). Les lignes obtenues sont des cônes. L'exploitation de diagrammes comme celui de la

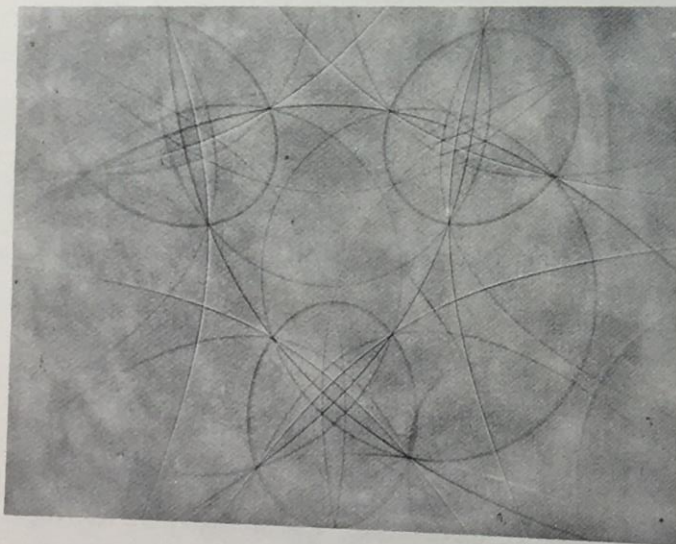


FIGURE 25.6. Diagramme de Kossel. Fer, Fe K  $\alpha$ . Lamme épaisse de 50  $\mu$ .

Figure 25.6 est une des méthodes les plus précises de mesure des paramètres et de l'orientation d'un cristallite. La taille de celui-ci peut être assez faible (une dizaine de microns), ce qui permet par cette technique d'orienter des grains trop petits pour une étude par diagramme de Laue <sup>(12)</sup>.

## II. MICROSCOPE A BALAYAGE

### 1. Instrument

Tant par sa construction que par le principe de formation des images, le microscope à balayage est plus proche, malgré son nom, de la microsonde que du microscope électronique. En fait, les deux appareils, avec le développement d'accessoires de spectrométrie X et de canon à très forte brillance sur les microscopes à balayage et l'adjonction d'un deuxième condenseur et de détecteurs d'électrons secondaires sur certains modèles de microsonde, sont actuellement en train de se rejoindre.

Essentiellement, le microscope à balayage utilise une sonde électronique environ 50 fois plus fine et plus de 1 000 fois moins intense que la microsonde de Castaing. Ceci est possible car le signal « électrons » est couramment  $10^6$  fois plus intense que le signal « photons X » détecté.

Comme pour les images d'analyse qualitative à la microsonde, le principe de l'appareil consiste à balayer sur l'échantillon une aire carrée de surface réglable et à moduler le spot d'un oscillographe cathodique en balayage synchrone avec un signal lié à la détection d'une émission de l'échantillon<sup>(13)</sup>. On note que l'image est formée point par point et ligne par ligne et non pas globalement comme en microscopie par transmission. Le grandissement est obtenu sans aucune optique supplémentaire, en effet la taille de la plage balayée sur l'oscilloscope est fixe alors que l'on peut régler la taille de balayage sur l'objet simplement en modifiant l'excitation des bobines de déflexion. Par exemple, en balayant quelques millimètres sur l'objet on a un grandissement de l'ordre de 50, en balayant quelques microns le grandissement passe à 20 000. Le grandissement maximum utile dépend de la résolution, celle-ci étant liée d'une part à la taille de la sonde et, d'autre part, à la nature du signal détecté et aux réglages de gain et de contraste du détecteur et de l'électronique associée.

### 2. Types d'émission

Comme en microanalyse, il y a rétro-diffusion d'électrons primaires, émission d'électrons secondaires, émission de rayons X et cathodo-luminescence. La microscopie à balayage utilise essentiellement l'émission d'électrons secondaires et des électrons rétrodiffusés mais aussi de plus en plus les autres signaux.

### 3. Détecteurs

La Figure 25.7 montre schématiquement différents types de détecteurs utilisés en microscopie à balayage.

1. Le détecteur d'électrons secondaires d'Everhart. Un scintillateur porté à 10 kV est placé derrière une grille dans une cage de Faraday polarisée à + 200 V et sous le niveau de l'échantillon. Les électrons secondaires dont

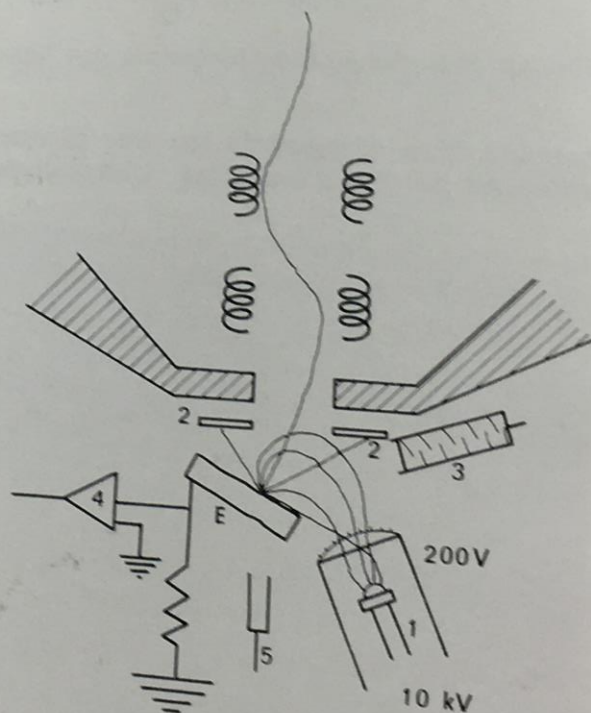


FIGURE 25.7. Différents détecteurs en microscopie électronique à balayage.

l'énergie est faible, 10 à 50 eV, sont attirés par ce détecteur et après accélération dans celui-ci excitent le scintillateur. Les électrons rétrodiffusés d'énergie élevée (voisine de celle des électrons incidents, 1 à 30 keV ou 1 à 50 keV selon le constructeur) ont des trajectoires plus rectilignes et peu d'entre eux pénètrent dans ce détecteur. Celui-ci en conditions normales détecte un signal dû pour 80 % aux secondaires.

La résolution du microscope à balayage utilisant les électrons secondaires descend à quelques centaines d'Angströms ; en effet, cette émission est très superficielle et la diffusion des électrons primaires dans la cible élargit peu le point d'émission.

2. Pour détecter les électrons rétrodiffusés on polarise inversement la cage de Faraday du détecteur précédent ou mieux on utilise le détecteur 2 constitué de diodes à barrière de surface ou de multiplicateur à avalanches secondaires ; il est placé au-dessus de l'échantillon de façon à voir les électrons rétrodiffusés et protégé des électrons secondaires par une grille de blocage ou par un rendement faible pour des électrons de basse énergie.

La résolution est alors de quelques milliers d'Angströms en raison de la diffusion des électrons en profondeur dans la cible, car l'émission peut provenir de points situés jusqu'à la moitié de la profondeur de complète diffusion qui est de l'ordre du micron.

3. La cathodoluminescence peut être détectée par un système photomultiplicateur associé éventuellement à des filtres. La résolution dépend alors largement de l'échantillon.

4. Le courant échantillon, apporté dans l'échantillon par la sonde, est variable puisqu'il est égal à la différence entre le courant sonde (constant) et les signaux rétrodiffusés et secondaires. Le détecteur 4 permet d'obtenir une image due à la somme de ces émissions, avec une polarisation convenable de l'échantillon ou d'une grille placée au-dessus de lui ; cette image peut être due uniquement aux électrons rétrodiffusés, détectés cette fois sans considération de l'angle solide d'émission.

Une autre application remarquable des détecteurs par courant échantillon est l'étude des semi-conducteurs et des micro-circuits. On peut utiliser par ailleurs le courant des porteurs de charges produits par la sonde. Ces applications ne peuvent être exposées ici, une description détaillée est donnée par Thornton (14).

5. Enfin, si l'échantillon est mince, un détecteur 5 placé sous l'échantillon permet de faire de la microscopie en transmission avec une résolution de l'ordre de 100 Å si on conserve l'objectif asymétrique de l'appareil et une résolution bien meilleure avec un objectif à immersion.

#### 4. Observations micrographiques

Le microscope à balayage a jusqu'ici principalement utilisé le signal d'émission d'électrons secondaires pour former une image donnant une vue topographique de l'échantillon. On peut, en effet, avec cet appareil, observer des échantillons massifs, après un minimum de préparation, avec un grandissement pratique de 20 à 20 000 et une profondeur de champ de plus de 10 microns, donc bien plus grande que celle d'un microscope optique \*. Ces caractéristiques, jointes à la facilité d'utilisation de l'appareil, expliquent le développement considérable

\* La profondeur de champ est à peu près égale à la largeur de la région observée.

Jean PHILIBERT et Roland TIXIER

de la micrographie par balayage et ses applications aux sciences naturelles. La Figure 25.8 est une microfractographie. Les applications sont très diverses<sup>(15)</sup>. On notera que, si l'on veut comparer ce mode d'observation à une observation optique, on doit considérer le détecteur comme correspondant à un illuminateur et la sonde à l'œil de l'observateur ou, plus précisément, à l'espace image.

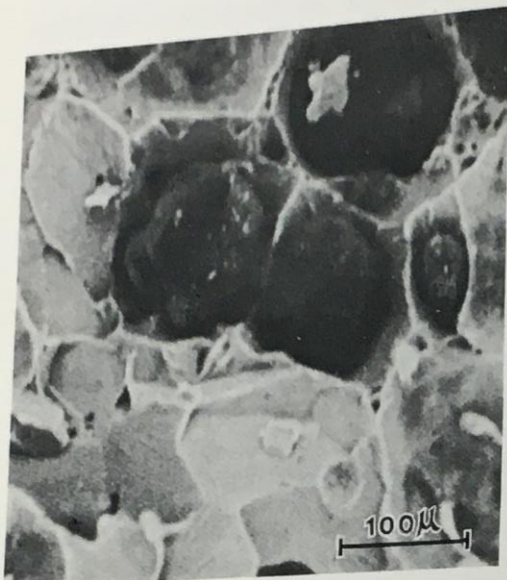


FIGURE 25.8.

FIGURE 25.8. Microfractographie.

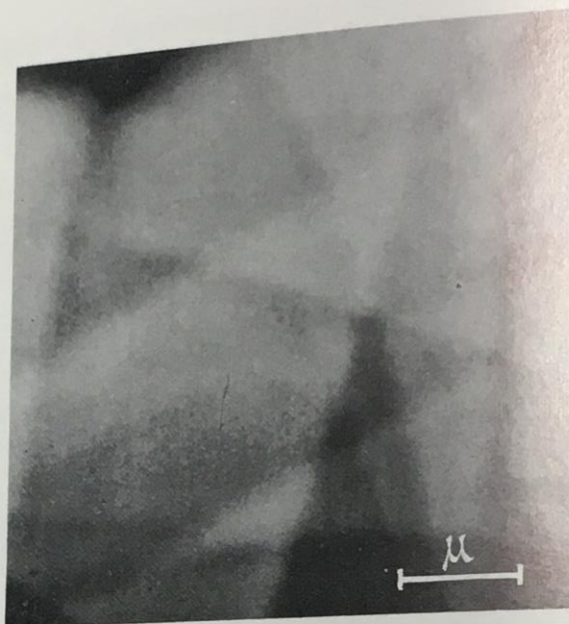


FIGURE 25.9.

FIGURE 25.9. Diagramme anomal, fer voisin de (100).

Le signal des électrons rétrodiffusés a été moins souvent utilisé ; il permet de distinguer les différentes phases d'un échantillon, le taux de rétrodiffusion variant sensiblement d'un élément chimique à l'autre. Cette propriété est utilisée depuis longtemps en microanalyse par sonde électronique pour compléter les images par rayonnement X<sup>(16)</sup>.

## 5. Observations physiques

La microscopie à balayage tend actuellement à s'ouvrir à tout un domaine d'observations physiques.

### a. Diagrammes anomaux

Des bandes et des lignes dont l'aspect géométrique rappelle celui des lignes de Kikuchi (voir chapitre 4) peuvent être obtenues avec cet appareil<sup>(17, 19)</sup>. Il y a quelques différences dans leur mode d'obtention : d'une part, la divergence angulaire n'est pas due à une première diffusion dans l'échantillon et, d'autre part, l'image est obtenue par balayage de l'objet et modulation d'un oscilloscope, ce n'est pas une image photographique habituelle de diffraction.

Les diagrammes (fig. 25.9) sont obtenus avec un faisceau aussi peu divergent que possible et les bobines de déflexion peuvent être modifiées pour que ce faisceau, tout en restant fixé en un « point » d'environ  $10\mu$  de diamètre à la

surface de l'échantillon, s'incline suivant des angles de plusieurs degrés dans toutes les directions (Schulson <sup>(20)</sup>). Si on dispose d'un monocristal bien plus grand (quelques millimètres) il suffit, sans modifier l'appareil, de balayer à très faible grandissement pour obtenir la variation angulaire nécessaire.

Le schéma de la Figure 25.10 montre comment l'on passe ainsi par des incidences de Bragg pour des familles de plans peu inclinés par rapport à l'axe du microscope. L'explication qui a été proposée pour le contraste <sup>(21)</sup> est alors la même que celle de Hirsch et coll. pour l'expérience de Duncumb, l'image obtenue est formée par les électrons rétrodiffusés ou par l'émission secondaire <sup>(22)</sup>.

#### b. Contrastes cristallographiques

La Figure 25.11 montre que les électrons rétrodiffusés permettent aussi, cette fois

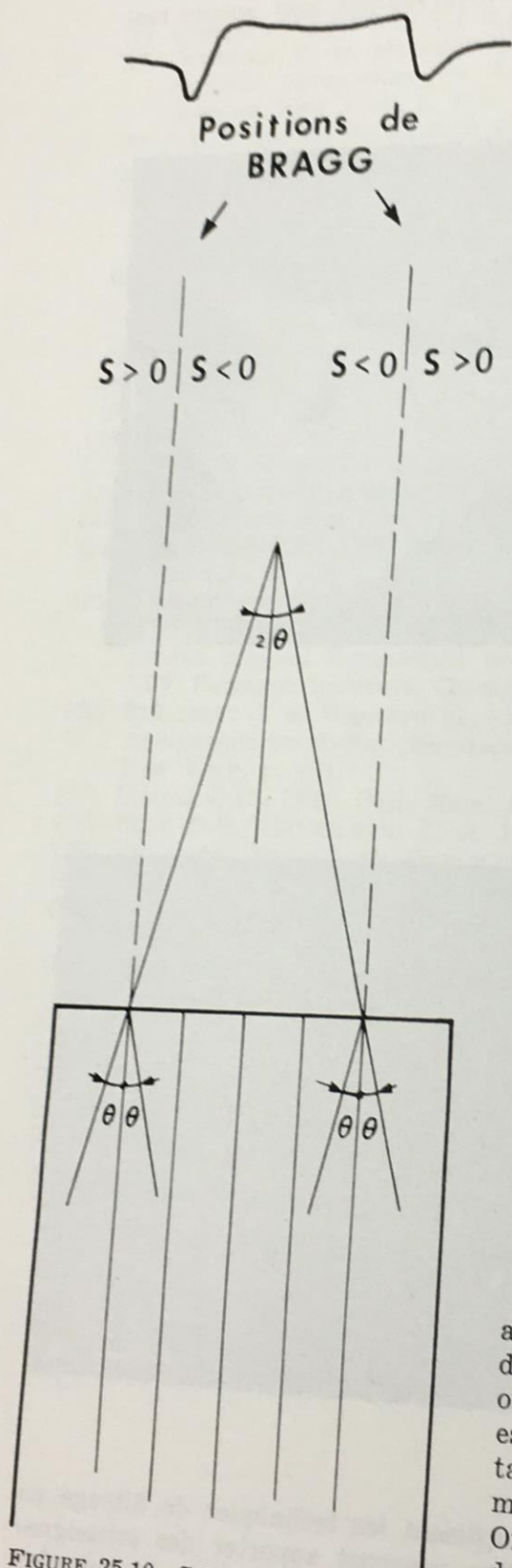


FIGURE 25.10. Schéma de formation des lignes de Coates.

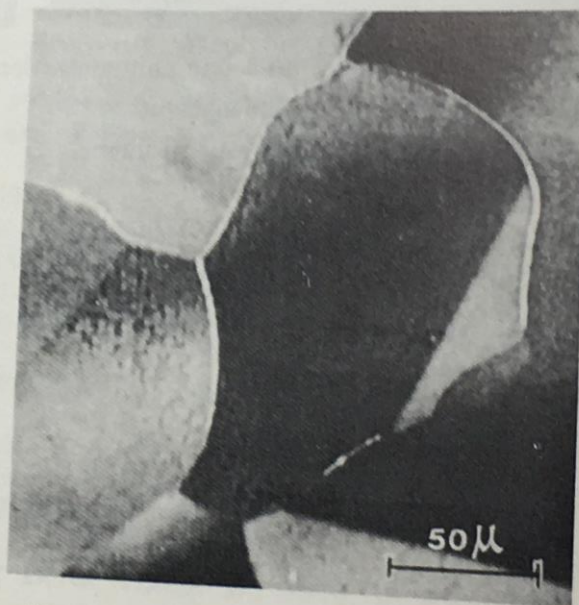


FIGURE 25.11. Contraste cristallographique.

avec une sonde convergente, d'observer des différences de contraste dues à des orientations cristallines <sup>(23)</sup>. L'observation est sensible à des changements d'orientation inférieurs au degré mais apparemment peu sensible à la longueur d'onde <sup>(24)</sup>. On a pu observer ainsi que des cristallites dont les diagrammes de Kossel présentaient des raies élargies ou fragmentées montraient des variations de contraste,

Jean PHILIBERT et Roland TIXIER

indices probablement d'une polygonisation (fig. 25.12). La Figure 25.13 montre des observations de domaines magnétiques dans le fer <sup>(24, 26)</sup>. Cependant, on doit convenir que ces contrastes d'origine cristallographique sont encore mal

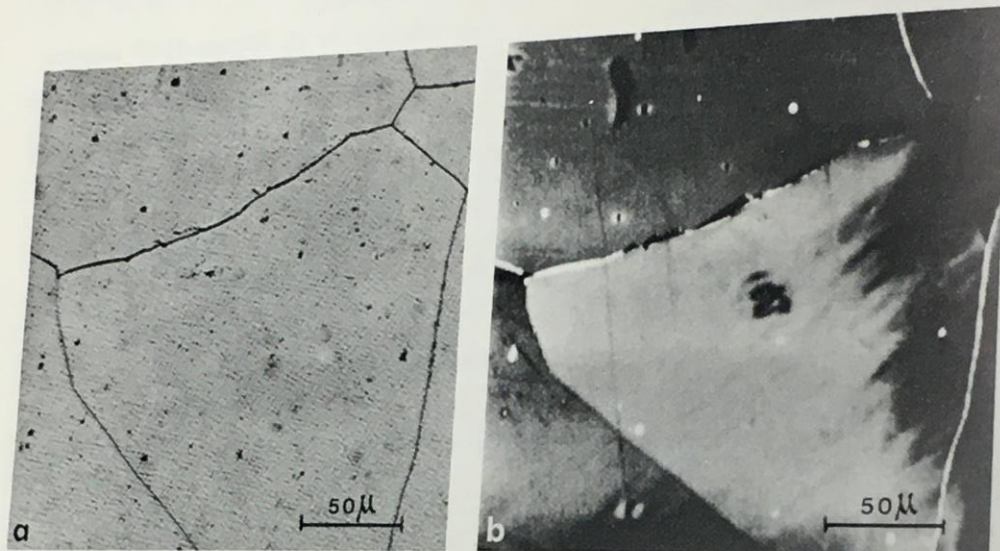


FIGURE 25.12. Aspect dû à une polygonisation.

Fig. 25.12a. Micrographie optique.

Fig. 25.12b. Micrographie électronique.

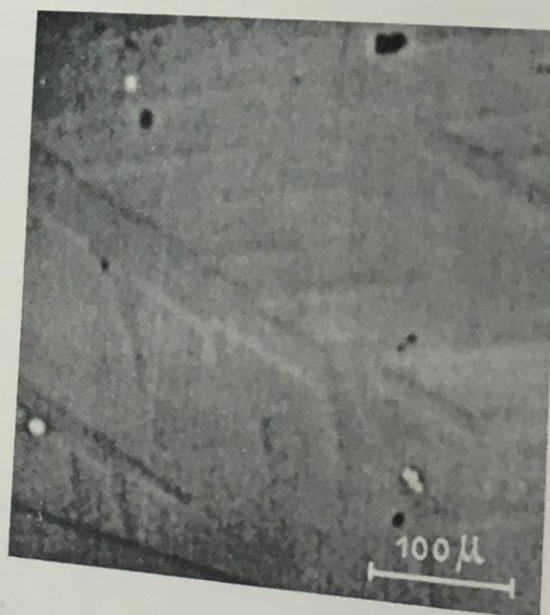


FIGURE 25.13. Domaines magnétiques. Monocristal de Fe  $\alpha$  surface proche de (100).

compris. Il est probable que des études utilisant les techniques de filtrage en énergie des électrons émis par l'échantillon pourront apporter des renseignements utiles sur ces phénomènes. Elles apporteront aussi sans doute de nouvelles données à la physique du solide.

# BIBLIOGRAPHIE

- (1) CASTAING R., 1952. *O.N.E.R.A.* 55.
- (2) DUNCUMB P. et MELFORD D.A., 1960. *Proceedings of the Second International Symposium on X-Ray Microscopy and X-Ray Microanalysis*, Elsevier, New York, p. 358.
- (3) N.B.S. *Special Publication* 238, 1968.
- (4) PHILIBERT J., 1964. *Métaux, Corrosion, Industrie*, 40, 157, 216 et 325.
- (5) ANCEY M., HENRY G., PHILIBERT J. et TIXIER R., 1969. *Proceedings of the 5th International Symposium on X-Ray Microscopy and X-Ray Microanalysis*, Springer, Berlin, p. 509.
- (6) TIXIER R. et PHILIBERT J., 1969. *Proceedings of the 5th International Symposium on X-Ray Microscopy and X-Ray Microanalysis*, Springer, Berlin, p. 180.
- (7) DUNCUMB P., 1962. *Phil. Mag.*, 7, 2101.
- (8) HIRSCH P.B., HOWIE A. et WHELAN M.J., 1962. *Phil. Mag.*, 7, 2095.
- (9) CASTAING R., HÉNOG J. et HÉNOG P., 1967. *C.R. Acad. Sc.*, 264, 803.
- (10) HALL C.R., 1966. *Proc. Roy. Soc.*, A. 295, 140.
- (11) CASTAING R. et GUINIER A., 1951. *C.R. Acad. Sc.*, 232, 1948.
- (12) TIXIER R. et WACHE C., 1970. *J. Appl. Cryst.*, 3, 466.
- (13) NIXON W.C., 1969. *Contemporary Physics*, 10, 71.
- (14) THORNTON P.R., 1969. *Scanning Electron Microscopy*. Chapman and Hall, London.
- (15) *Proceedings of the First Annual Symposium on the Scanning Electron Microscope*, 1968. I.I.T. Research Institute, Chicago. *Proceedings of the Second Annual Symposium on the Scanning Electron Microscope*, 1969. I.I.T. Research Institute, Chicago.
- (16) PHILIBERT J. et WEINRYB E., 1963. *Proceedings of the Third International Symposium on X-Ray Microscopy and X-Ray Microanalysis*, Acad. Press, New York, p. 451.
- (17) COATES D.G., 1967. *Phil. Mag.*, 16, 1179.
- (18) HOLT D.B., GAVRILOVIC J. et JONES M.P., 1968. *J. Materials Sc.*, 3, 553.
- (19) VICARIO E., PITAVAL M., DUPUY C. et UZAN R., 1968. *C.R. Acad. Sc.*, 267, 874.
- (20) SCHULSON E.M., 1969. *J. Sc. Instrum.*, 2, 361.
- (21) BOOKER G.R., SHAW A.M.B., WHELAN M.J. et HIRSCH P.B., 1967. *Phil. Mag.* 16, 1185.
- (22) VAN NIEUWENHUYZE F., PINARD P., PITAVAL M., VICARIO E. et UZAN R., 1969. *C.R. Acad. Sc.*, 268, 1409.
- (23) BRAMMAN J.I. et YATES G., 1968. *Phil. Mag.*, 17, 195.
- (24) PHILIBERT J. et TIXIER R., 1969. *Micron*, 1, 174.
- (25) JOY D.C. et JAKUBOVICS J.P., 1968. *Phil. Mag.*, 17, 61.
- (26) BANBURY J.R. et NIXON W.C., 1967. *J. Sc. Instrum.*, 44, 889.
- (27) PHILIBERT J., RIVORY J., BRYCKAERT D. et TIXIER R., 1970. *J. Phys. D.*, 3, L 70.