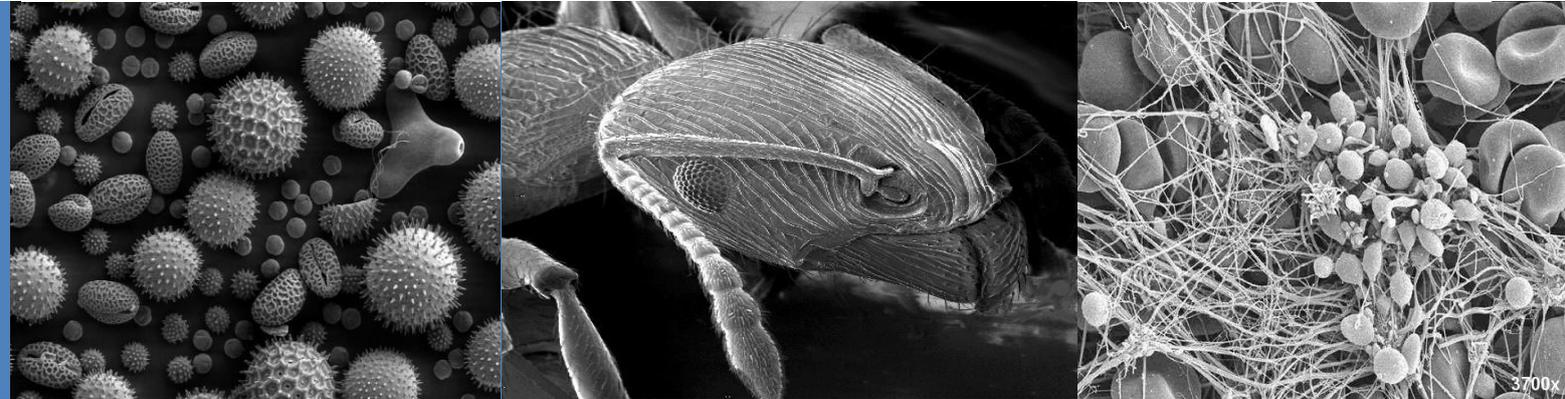
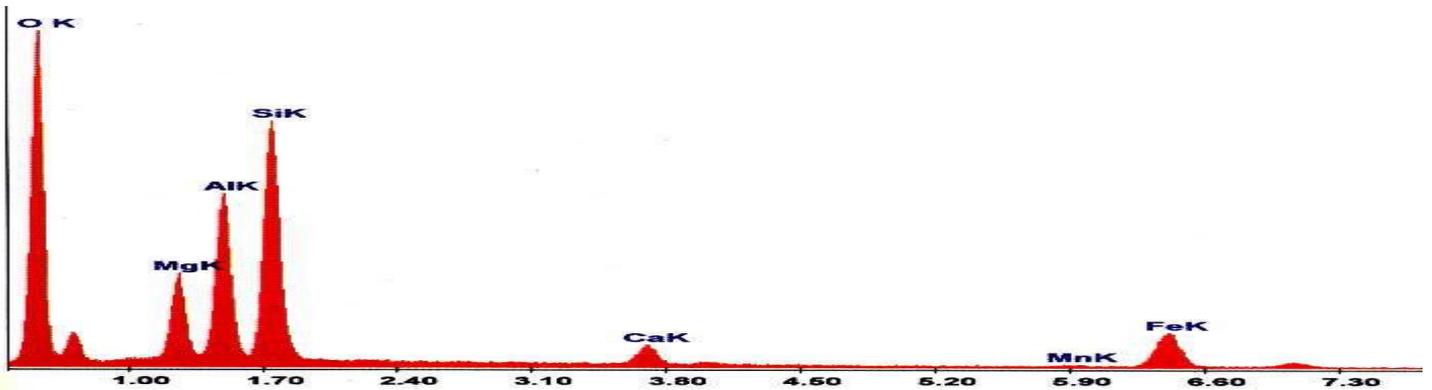


# *Cours de Microanalyse*



*Cours de Microanalyse  
destiné au 1<sup>ère</sup> Année Master I (LMD)  
en Génie des Matériaux*

*Présenté par Dr Nadjemeddine BOUNAR  
Laboratoire d'Interaction Matériaux et Environnement  
Département génie des procédés  
Faculté des sciences et de la technologie  
Université de Jijel*

## Sommaire

<b>Chapitre I : Introduction aux méthodes d'analyse.....</b>	<b>3</b>
<b>Chapitre II : La diffraction des RX .....</b>	<b>5</b>
<b>II.1. Introduction .....</b>	<b>6</b>
<b>II.2. Production des RX .....</b>	<b>6</b>
<b>II.3. Spectre de raies .....</b>	<b>7</b>
<b>II.4. Loi de Bragg .....</b>	<b>8</b>
<b>II.5. Diffraction des RX sur poudres.....</b>	<b>8</b>
<b>II.6. Intensité des raies .....</b>	<b>10</b>
<b>II.7. Applications .....</b>	<b>10</b>
<b>Chapitre III : Fluorescence des Rayons X et XPS.....</b>	<b>12</b>
<b>III.1. Principe.....</b>	<b>13</b>
<b>III.2. Appareillage.....</b>	<b>14</b>
<b>III.3. Applications.....</b>	<b>17</b>
<b>III.4. XPS, Auger, XANES.....</b>	<b>23</b>
<b>Chapitre IV : La microscopie électronique à balayage.....</b>	<b>24</b>
<b>IV.1.Principe.....</b>	<b>25</b>
<b>IV.2. Poire d'interaction.....</b>	<b>27</b>
<b>IV.3. Émissions d'électron secondaires.....</b>	<b>31</b>
<b>IV.4. Émissions d'électron rétrodiffusion.....</b>	<b>32</b>
<b>IV.5. Appareillage.....</b>	<b>36</b>
<b>IV.6. Applications .....</b>	<b>48</b>
<b>Chapitre V : Méthodes d'analyse thermique.....</b>	<b>49</b>
<b>V.1. Introduction.....</b>	<b>50</b>
<b>V.2. Analyse calorimétrique(DSC).....</b>	<b>50</b>
<b>V.3. Analyse Thermique différentielle (ATD).....</b>	<b>52</b>
<b>V.4. Analyse Thermogravimétrique(ATG).....</b>	<b>53</b>
<b>Bibliographie .....</b>	<b>56</b>

# *Chapitre I*

## **Introduction aux méthodes d'analyse**

Les méthodes d'analyses trouvent leur application dans des domaines extrêmement variés. Qu'il s'agisse de surveiller la qualité des produits alimentaires, de tester des moteurs dans l'industrie automobile, de commander des processus dans l'industrie chimique ou pharmaceutique, dans la médecine, la métallurgie ou la surveillance de l'environnement, partout des méthodes d'analyse sont mises en œuvre pour commander des processus, pour garantir la qualité ou même pour prouver que l'on respecte les réglementations légales.

Il est indispensable pour appréhender un matériau de le caractériser, c'est-à-dire d'en analyser les propriétés. Il existe de nombreuses techniques de caractérisation des matériaux qui reposent sur différents principes physiques de base : les interactions rayonnement-matière, la thermodynamique et la mécanique.

### **Pour quoi on analyse ?**

- ANALYSE quantitative: dosage, rendement, % relatif.
- Analyse quantitative : caractérisation, détection, identification.

On distingue deux méthodes d'analyse

- Méthodes physiques : basées: sur les propriétés physiques ( Teb, viscosité, indice de réfraction
- Méthodes Spectroscopiques: basées sur l'interaction matière /lumière.

Les principales techniques utilisant l'interaction rayonnement-matière sont :

- microscopie :
  - microscopie électronique à balayage (MEB) : elle est une technique de microscopie électronique basée sur le principe des interactions électrons-matière,
  - microscopie électronique en transmission (MET) : on bombarde d'un faisceau d'électrons un échantillon mince principalement pour en obtenir la figure de diffraction,
  - microscope optique : la simple et traditionnelle observation à l'échelle microscopique ;
- rayons X : diffraction des rayons X, fluorescence X, radiographie ;
- rayon de neutrons : diffraction de neutrons, neutronographie et activation neutronique.

En ce qui concerne les techniques faisant appel à la thermodynamique, l'analyse thermique, on retrouve la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et l'analyse thermogravimétrique (ATG). Voir aussi Analyse thermomécanique (TMA).

# *Chapitre II*

## **Diffraction des Rayon X**

## II.1. Introduction

La cristallographie aux rayons X ou diffractométrie de rayons X (DRX, on utilise aussi souvent l'abréviation anglaise XRD pour X-ray diffraction) est une technique d'analyse fondée sur la diffraction des rayons X sur la matière. La diffraction n'ayant lieu que sur la matière cristalline, on parle aussi de radiocristallographie. Pour les matériaux non-cristallins, on parle de diffusion. La diffraction fait partie des méthodes de diffusion élastique. Cette méthode utilise un faisceau de rayons X qui rencontre le cristal provoquant la dispersion du faisceau lumineux dans des directions spécifiques. Par la mesure des angles et de l'intensité des rayons réfractés, il est possible d'obtenir une image tridimensionnelle de la densité électronique dans le cristal. À partir de cette densité, la position moyenne des atomes du cristal peut être déterminée, ainsi que leurs liaisons chimiques, leur entropie et d'autres informations. L'appareil de mesure s'appelle un diffractomètre. Les données collectées forment le diagramme de diffraction ou diffractogramme. Le rayonnement X, tout comme la lumière visible ou le rayonnement  $\gamma$ , est un rayonnement électromagnétique. Il est caractérisé par un champ électromagnétique sinusoïdal qui se propage à la vitesse de la lumière.

Les principales caractéristiques de ce rayonnement sont :

- sa fréquence  $\nu$  exprimée en Hertz (Hz),
- sa longueur d'onde  $\lambda$  exprimée en mètres (m) ou de manière plus commode en angströms ( $1\text{\AA} = 10^{-10}\text{ m}$ ),
- son énergie  $E$  exprimée en Joules (J) ou le plus souvent en électron-volts ( $1\text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19}\text{ J}$ ),
- son intensité  $I$  exprimée en Watts par stéradian (énergie traversant l'unité d'angle solide par unité de temps).

L'énergie du rayonnement est quantifiée et son transport se fait sous forme de photons. Cette énergie s'écrit :

$$E = \frac{hc}{\lambda} = h\nu$$

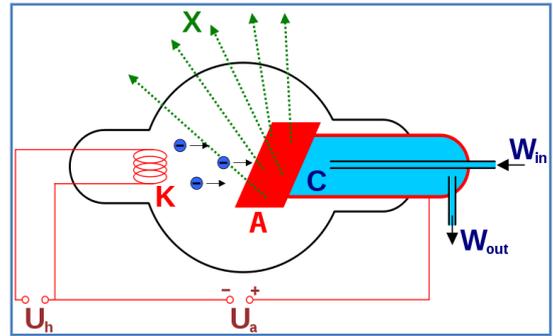
avec  $h$  constante de planck ( $6,626 \cdot 10^{-34}\text{ J.s}$ ) et  $c$  vitesse de la lumière ( $3 \cdot 10^8\text{ m.s}^{-1}$ ).

## II.2. Production des RX

Les rayons X sont produits par l'interaction d'électrons avec une cible métallique. Les électrons sont émis par un filament chauffé par effet Joule (électrons thermiques). Ces électrons sont accélérés par une différence de potentiel et dirigés vers une cible métallique (anode ou anticathode). La production de photons X est due à la décélération rapide des électrons lors de leur impact sur la cible. Remarquons que le rendement de production des rayons X est faible, typiquement de l'ordre de 0,2% ; le reste de l'énergie se dissipe sous forme de chaleur. Il est donc nécessaire d'évacuer cette chaleur (nécessité d'un système de refroidissement) et d'utiliser des matériaux de cible bons conducteurs thermiques et de point de fusion élevé (métaux réfractaires : tungstène, molybdène ou très bons conducteurs : cuivre).

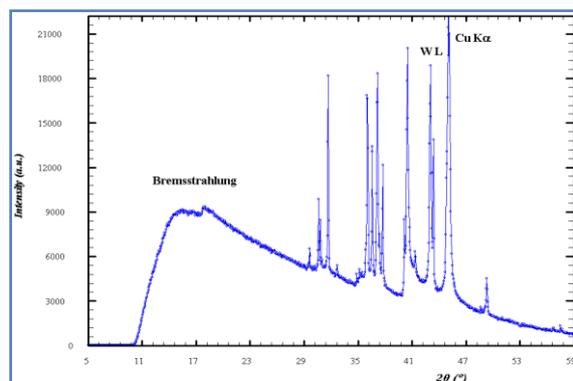
Les rayons X sont un rayonnement électromagnétique comme les ondes radio, la lumière visible, ou les infra-rouge. Cependant, ils peuvent être produits de trois manières très spécifiques :

1. Par des changements d'orbite d'électrons provenant des couches électroniques ; les rayons X sont produits par des transitions électroniques faisant intervenir les couches internes, proches du noyau ; l'excitation donnant la transition peut être provoquée par des rayons X ou bien par un bombardement d'électrons, c'est notamment le principe de la spectrométrie de fluorescence X et de la microsonde de Castaing ;
2. Par accélération d'électrons (accélération au sens large : freinage, changement de trajectoire) ; on utilise deux systèmes :
  - Le freinage des électrons sur une cible dans un tube à rayons X : les électrons sont extraits par chauffage d'un filament métallique, la cathode, et accélérés par une tension électrique dans un tube sous vide. Ce faisceau est focalisé de manière à bombarder une cible métallique en tungstène ou en molybdène, appelée anode ou anti-cathode. Le ralentissement des électrons par les atomes de la cible provoque un rayonnement continu de freinage, dit Bremsstrahlung (nom commun féminin)<sup>10</sup>.
  - La courbure de la trajectoire dans des accélérateurs de particules : c'est le rayonnement dit « synchrotron », qui est un cas particulier de Bremsstrahlung.
3. Par une source radioactive : la désintégration de certains isotopes produit des rayons X. Cela permet d'avoir des sources compactes, mais la production de rayons X est peu stable et n'est pas maîtrisable, ce qui introduit une dispersion dans les mesures



### II.3. Spectre de raies

Lors de la production de rayons X avec un tube à rayons X, le spectre est composé d'un rayonnement continu (Bremsstrahlung) auquel se superposent des raies spécifiques à l'anode utilisée et qui sont dues au phénomène de fluorescence. Contrairement au spectre continu, le spectre de raies dépend essentiellement du matériau au sein duquel les rayons X prennent naissance, que ce soit l'anticathode d'un tube à rayons X ou la matière absorbante utilisée dans une expérience de fluorescence. Les raies spectrales sont totalement indépendantes de la tension accélératrice des électrons dans le premier cas, ou de la fréquence du rayonnement incident dans le second cas. Elles ne dépendent que des éléments chimiques qui composent le matériau. Le spectre de raies des rayons X



possède les mêmes propriétés que dans les spectres de raies observées dans le domaine optique :- les raies sont groupées en série. - Les raies obéissent au principe de combinaison de Ritz .La comparaison de ces spectres de raies avec le spectre d'absorption correspondant permet de compléter leur interprétation. Les séries qui composent le spectre se placent au voisinage de chaque discontinuité d'absorption . Chaque série est désignée par la même lettre que la discontinuité dont il est voisine. - Les termes spectraux se confondent avec les nombres d'onde : , etc. correspondant aux discontinuités d'absorption K, L, M etc. la fréquence de chaque raie d'émission est égale à la différence des fréquences de deux discontinuités d'absorption.

## II.4. Loi de Bragg

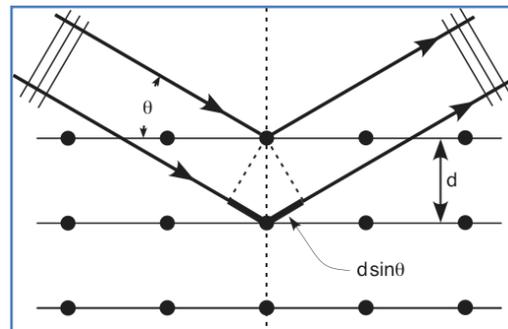
Les rayons X, comme toutes les ondes électromagnétiques, provoquent un déplacement du nuage électronique par rapport au noyau dans les atomes. Ces oscillations induites provoquent une ré-émission d'ondes électromagnétiques de même fréquence : ce phénomène est appelé diffusion Rayleigh. La longueur d'onde des rayons X étant de l'ordre de grandeur des distances interatomiques (quelques angström), les interférences des rayons diffusés vont être alternativement constructives ou destructives. Selon la direction de l'espace, on va donc avoir un flux important de photons X, ou au contraire très faible ; ces variations selon les directions forment le phénomène de diffraction des rayons X. Ce phénomène a été découvert par Max von Laue (Prix Nobel en 1914) et longuement étudié par sir William Henry Bragg et son fils sir William Lawrence Bragg (prix Nobel commun en 1915).

Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, appelées « pics de diffraction », peuvent être déterminées très simplement par la formule suivante, dite loi de Bragg :

$$2d \sin \theta = n \cdot \lambda$$

avec

- $d$  = distance interréticulaire, c'est-à-dire distance entre deux plans cristallographiques ;
- $\theta$  = demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur) ;
- $n$  = ordre de réflexion (nombre entier) ;
- $\lambda$  = longueur d'onde des rayons X.



Comme les plans cristallographiques peuvent être repérés par les indices de Miller  $\{hkl\}$ , on peut indexer les pics de diffraction selon ces indices.

## II.5. Diffraction des RX sur poudres

La méthode de diffraction X sur poudre a été inventée par P.DEBYE et P. SCHERRER. Elle consiste en l'étude de diffraction des rayons par solides cristallisés à l'état de micro

cristaux ou poudre, cette méthode permet de caractériser des matériaux étudiés qualitativement par :

- a- détermination de la structure de la phase (s) contenue dans la poudre en comparant le spectre obtenu avec ceux contenus dans une base de données ou déduire d'un modèle original proposé. On pourra affiner avec une bonne précision les paramètres cristallins et les positions atomiques dans un certain nombre de cas.
- b- Détection de la présence d'impuretés.
- c- Test de la cristallinité des matériaux.

Dans la méthode poudre on utilise un rayonnement Monochromatique, ce rayonnement sur un échantillon composé d'un grand nombre de micro cristaux de tailles de l'ordre de 0.01 à 0.001 mm. Pour chaque plan réticulaire (hkl) il se trouve forcément dans l'échantillon des micro cristaux en position de réflexion, alors ils donnent des faisceaux diffractés déviés de  $2\theta$  par rapport aux faisceaux primaires.

L'ensemble de ces faisceaux réfléchis forme une ouverture  $2\theta$  tels que l'angle  $\theta$  est défini par la relation de BRAGG :

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta_{hkl} = \lambda$$

Où  $d_{hkl}$  est la distance entre deux plans atomiques {hkl} consécutifs,  $\theta_{hkl}$  est l'angle de Bragg.

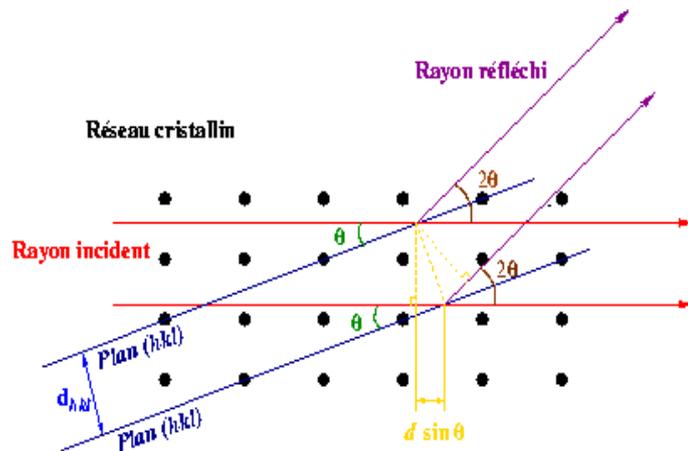
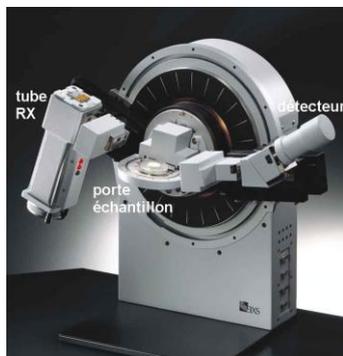


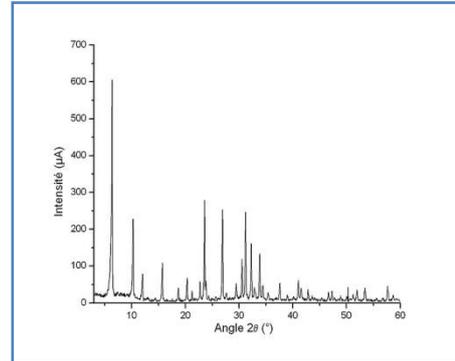
Figure 1 : Géométrie Bragg- Brentano expliquant la loi de

Bragg par analogie à la réflexion.

## II.6. Intensité des raies

L'expression de l'intensité diffractée par les plans (hkl) d'un élément de volume de poudre  $\Delta V$ , on doit tenir compte des particularités suivantes :

- Avoir un produit monophasé et en quantité suffisante.
- La taille des cristallites doit être faible et homogène pour ceci, on utilise des tamis.
- La surface de l'échantillon doit être la plus plane possible tout en évitant les orientations préférentielles en utilisant un porte échantillon à remplissage latéral.



Dans un cristal, un atome est lié aux autres par des forces de diverses natures. Sa position d'équilibre est celle qui minimise son énergie. Une perturbation se traduit par une oscillation de l'atome autour de cette position d'équilibre. En particulier, l'agitation thermique modifie le pouvoir diffractant de l'atome. A ce sujet plusieurs facteurs influent sur les intensités diffractées, à savoir :

- Facteur de forme.
- Facteur de structure.
- Facteur de Debye- Waller.
- Facteur de Lorentz.
- Facteur d'absorption.

## II.7. Applications de la DRX sur poudres

### ➤ Identification de phases cristallines

- Avoir enregistré le diagramme de diffraction X, on procède comme suit :
- On compare les valeurs observées aux valeurs classées du fichier ASTM ou publiées dans les articles en commençant d'abord par les dhkl correspondantes aux intensités les plus élevées.
- Indexation du diagramme de diffraction qui consiste à définir les plans auxquels correspond chaque réflexion, on obtient ainsi une liste des valeurs observées dhkl associées à leurs intensités.
- Affinement des paramètres de maille et du décalage d'origine par la méthode des moindres carrées en utilisant le programme CELREF .
- Affinement du profil total en utilisant la méthode de Rietveld.

### ➤ Analyse quantitative

Lorsque l'on a un mélange de phases, plus une phase est présente en proportion importante, plus la surface de ses pics est grande – lorsqu'on parle de surface nette, c'est-à-dire la surface se trouvant entre la courbe et la ligne de fond continu. On peut donc moyennant un étalonnage de l'appareil, faire une analyse quantitative, c'est-à-dire calculer la composition de l'échantillon en % massique.

Si tous les échantillons absorbaient les rayons X de la même manière, on aurait une loi purement linéaire :  $C_A = m_A \cdot I_A$

Où :  $C_A$  : est la concentration massique de la phase A dans l'échantillon ;

$m_A$  : le coefficient d'étalonnage (c'est l'inverse de la surface du pic d'un échantillon fait entièrement de A)

$I_A$  : surface du pic de la phase A considéré (chaque pic généré par A à un coefficient  $m$  différent).

Cependant, on sait que les phases n'ont pas toute la même absorption, certains produits sont plus transparents que d'autres. Donc, 10% massique de la phase A sont présents dans deux échantillons, le pic mesuré sera plus grand pour l'échantillon le plus transparent. Pour corriger cet effet d'absorption, on utilise deux techniques :

- L'étalon interne : on a une phase de référence R parfaitement cristallisée, que l'on introduit en proportion connue  $C_R$ , et donne un pic ayant une surface  $I_R$ , alors on a :

$$C_A / C_R = m_A / m_R \cdot I_A / I_R$$

C'est la méthode la plus précise, mais elle impose d'avoir un échantillon pulvérulent, et une poudre de référence dont les pics ne superposent à aucun pic d'une phase présente dans l'échantillon ;

- On mesure au moins un pic pour chaque phase présente et l'on utilise le fait que la somme des concentrations est égale à : 100% pour déterminer l'absorption ; cette méthode peut servir pour les échantillons massifs, mais elle marche que si chaque a au moins un pic isolé (donc il ne doit pas y avoir de phase amorphe).

➤ **Mesure de contraintes**

Si le cristal est comprimé ou étiré, les distances interréticulaires varient. Ceci entraîne une variation de la position des pics.

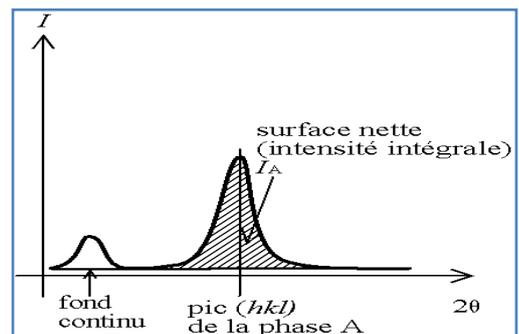
En mesurant les déplacements des pics, on peut en déduire la déformation de la maille, et donc, à partir des coefficients élastiques, la contrainte résiduelle dans le matériau.

En faisant varier l'orientation de l'échantillon par rapport au vecteur de diffraction (bissectrice entre faisceau incident et faisceau détecté), on peut mesurer la variation de cette contrainte selon l'orientation de l'échantillon, et donc déterminer le tenseur des contraintes.

➤ **Mesure de la texture**

Une des hypothèses de la diffraction de poudre avec géométrie de Bragg-Brentano est que toutes les orientations cristallines doivent être respectées. En effet, comme le vecteur de diffraction est toujours perpendiculaire à la surface de l'échantillon, un plan (hkl) ne peut donner un pic que s'il existe des cristallites dont le plan (hkl) est parallèle à la surface.

Si l'échantillon n'est pas isotrope, alors certains plans donneront des pics moins élevés, d'autres plus élevés qu'une poudre isotrope. Par ailleurs, si l'on incline l'échantillon, le nombre de cristallites dont le plan (hkl) diffracte va varier ; ainsi, en mesurant la hauteur de deux pics pour plusieurs orientations de l'échantillon, on peut déterminer l'orientation globale des cristallites, c'est-à-dire la texture.



# *Chapitre III*

## **Fluorescence des Rayons X et XPS**

## Spectrométrie de fluorescence X

### III.1. Principe

La spectrométrie de fluorescence X (SFX ou FX, ou en anglais XRF pour *X-ray fluorescence*) est une méthode d'analyse chimique utilisant une propriété physique de la matière, la fluorescence de rayons X. Lorsque l'on bombarde de la matière avec des rayons X, la matière réémet de l'énergie sous la forme, entre autres, de rayons X ; c'est la fluorescence X, ou émission secondaire de rayons X. Le spectre des rayons X émis par la matière est caractéristique de la composition de l'échantillon, en analysant ce spectre, on peut en déduire la composition élémentaire, c'est-à-dire les concentrations massiques en éléments.

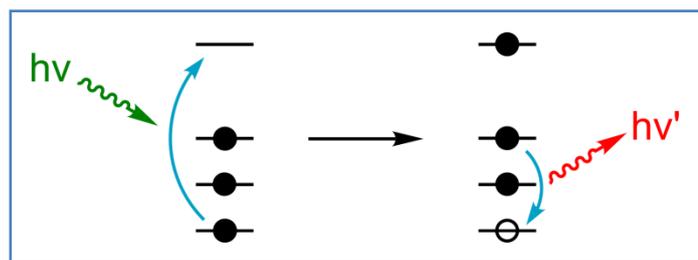
L'analyse du spectre peut se faire de deux manières :

1. par analyse dispersive en longueur d'onde (WD-XRF, *wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry*) ;
2. par analyse dispersive en énergie (ED-XRF, *energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry*).

#### A. Physique de la fluorescence X

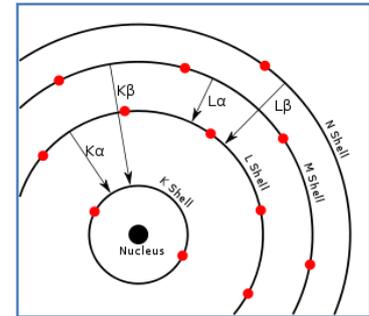
##### a) Émission fluorescente

Quand un matériau est soumis à un rayonnement de faible longueur d'onde et donc de forte énergie, comme les rayons X, les rayons gamma ou bien un faisceau d'électrons ou d'ions suffisamment accélérés, les atomes constituant le matériau peuvent subir une ionisation, c'est-à-dire qu'un ou plusieurs électrons peuvent être éjectés des couches électroniques (on parle aussi d'orbitales atomiques) de chacun de ces atomes. On appelle rayonnement primaire la source énergétique qui produit l'ionisation ; pour que celle-ci ait lieu, il est nécessaire que le rayonnement primaire soit assez énergétique pour arracher un électron de la couche interne de l'atome. Plus précisément, l'énergie des photons ou des particules primaires doit être plus grande que le potentiel d'ionisation.



On appelle effet photoélectrique l'arrachement d'un électron sous l'effet d'un photon énergétique. L'atome est alors dans un état excité mais la perte d'un électron a rendu la structure électronique de l'atome instable. La désexcitation se fait par une transition électronique : un électron d'un niveau plus élevé « descend » pour occuper la case quantique à moitié vide (place laissée vacante par le photoélectron, c'est-à-dire par l'électron éjecté par effet photoélectrique). Cette transition électronique libère l'énergie correspondant à la différence d'énergie des niveaux impliqués, soit par l'émission d'un

photon X, soit en transmettant l'énergie à un des électrons atomiques. Le premier cas correspond à la fluorescence X, le second à l'émission Auger, les deux processus étant en compétition. L'énergie du photon X émis est égale à la différence d'énergie des deux orbitales concernées. Il est donc caractéristique de l'atome où l'émission a été générée. On appelle spectre d'énergie la distribution des énergies de l'ensemble des photons émis. Le spectre d'énergie est donc caractéristique de la composition de l'échantillon. Le terme de fluorescence est appliqué aux phénomènes dans lesquels l'absorption d'un rayonnement produit la réémission d'un rayonnement moins énergétique.



Transitions électroniques dans un atome de calcium. La retombée d'un électron d'une couche supérieure vers une couche inférieure implique que cette dernière a perdu préalablement un de ses électrons. Les électrons secondaires (Augers ou issus de l'interaction avec un rayon X ou une particule plus énergétique encore) peuvent à leur tour exciter les atomes, notamment les atomes légers comme le carbone ou l'azote, et provoquer de nouvelles émissions de fluorescence X ou Auger. Chaque élément chimique est caractérisé par des orbitales électroniques d'une certaine énergie. Comme on peut le voir sur la figure Transitions électroniques, il n'y a qu'un petit nombre de transitions possibles. Les couches électroniques s'appelant K, L, M, N, la transition L→K est traditionnellement appelée Kα, la transition M→K est appelée Kβ, la transition M→L est appelée Lα et ainsi de suite (notation de Siegbahn). Chacune de ces transitions génère un photon fluorescent avec son énergie caractéristique et la longueur d'onde du photon est reliée à son énergie par la constante de Planck h.

$$\lambda = h \cdot c / E$$

Le rayonnement fluorescent peut donc être analysé de façon équivalente en énergie — on parle d'analyse dispersive en énergie — ou en longueur d'onde — on parle alors d'analyse dispersive en longueur d'onde. Le spectre du matériau analysé est l'intensité du rayonnement en fonction de l'énergie, généralement exprimée en électron-volts (eV) ou en longueur d'onde. C'est un outil puissant pour l'analyse chimique élémentaire, branche de la chimie analytique

## III.2. Appareillage

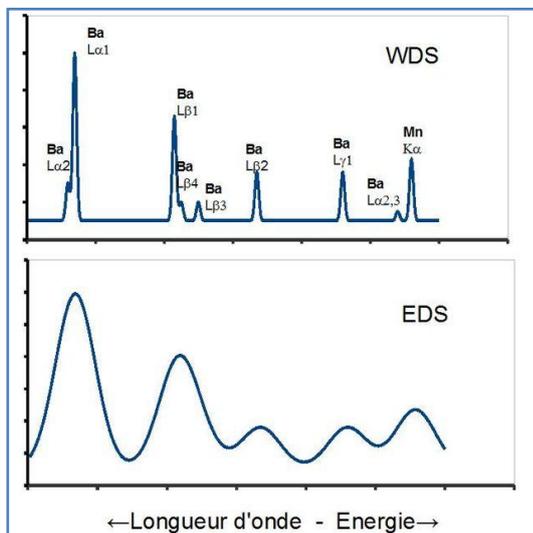
### a. Source de rayonnement primaire

Une XRF comporte une source de rayons X qui peut être un générateur de rayons X, type tube de Coolidge, un faisceau issu produit par un synchrotron ou encore une source radioactive. Dans le cas d'échantillons fragiles, il est souvent préférable d'utiliser un rayonnement indirect : le tube à rayons X bombarde une cible, et c'est le spectre fluorescent de cette cible qui bombarde l'échantillon. L'échantillon est excité par un rayonnement quasi monochromatique. Ceci nécessite un appareil adapté, et modifie le traitement des résultats puisqu'il faut prendre en compte l'influence de la cible. Cette méthode permet également de simplifier grandement les calculs des effets de matrice, puisque l'on utilise un rayonnement quasi-monochromatique. On parle dans ce cas de « fluorescence X polarisée ». Une microsonde comporte un canon à électrons qui crée un

faisceau focalisé. Ce faisceau peut être dévié et ainsi pointer vers un endroit spécifique de l'échantillon, ou encore effectuer un balayage ce qui donne une cartographie élémentaire. De l'énergie caractéristique de la source du rayonnement primaire, longueur d'onde des rayons X pour la XRF ou tension d'accélération des électrons pour l'EPMA, va dépendre à la fois de la profondeur sur laquelle l'échantillon sera susceptible de donner une réponse et de la gamme du spectre sur laquelle cette réponse sera donnée. Le spectre mesuré sera limité aux énergies inférieures à l'énergie caractéristique de la source primaire.

### b. Spectromètres WDS et EDS

L'analyse dispersive en longueur d'onde est couramment appelée WDS, selon son acronyme anglais Wavelength dispersive spectrometry. On sélectionne les photons X d'une seule longueur d'onde par diffraction de Bragg sur un monocristal, en aval duquel on dispose un détecteur de photons qui peut être un compteur proportionnel à gaz ou un scintillateur. C'est l'angle entre la trajectoire du rayonnement secondaire et la surface du cristal qui détermine la longueur d'onde réfléchi. Le détecteur doit être

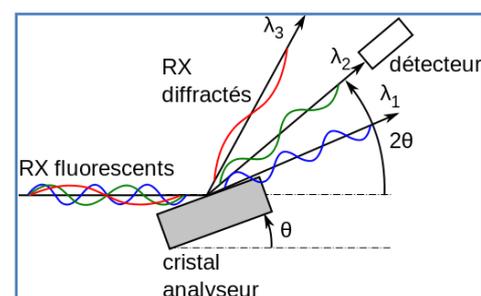


disposé sur la trajectoire symétrique de la trajectoire secondaire. Du principe de base, la sélection d'une seule longueur d'onde, découle un avantage et un inconvénient. L'avantage est de ne présenter sur le détecteur que le pic d'intérêt, ce qui est spécialement intéressant pour la mesure d'éléments trace dont le rayonnement X n'est alors pas parasité par le rayonnement caractéristique d'un élément de la matrice, qui peut être un million de fois plus intense que celui de l'élément trace. La contrepartie est que pour mesurer tout un spectre, il est nécessaire de faire

varier l'angle d'inclinaison du cristal tout en repositionnant le détecteur. Ceci implique donc la mise en mouvement d'un système mécanique de précision. De même, si on veut simplement mesurer plusieurs raies du spectre, il faudra régler séquentiellement le goniomètre – c'est le nom que l'on donne à ce système mécanique – aux différentes positions d'intérêt. On peut également doter l'appareil de plusieurs spectromètres WDS, chacun d'eux étant réglé aux positions d'intérêt pour l'analyse considérée<sup>19</sup> ; on parle d'appareil multicanal.

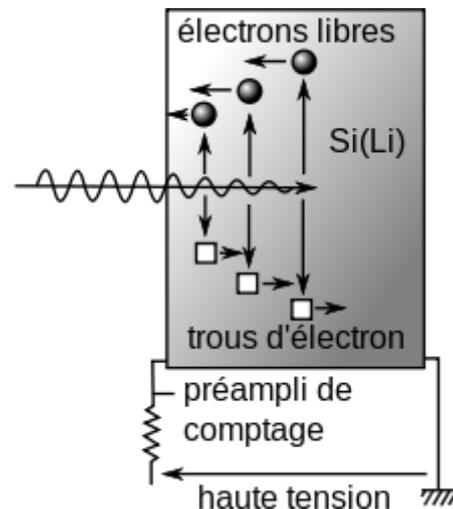
Un spectromètre à diffraction de Bragg peut avoir une excellente résolution spectrale sous réserve que la géométrie de la diffraction soit respectée et qu'une restriction concernant

l'émission soit apportée : la surface émissive ou l'angle d'ouverture des trajectoires



doivent être petits. Pour la XRF, la source n'est jamais très petite, on utilise un cristal plan et un collimateur, également appelé « fentes de Soller », qui est formé de fines lamelles de cuivre parallèles ; ainsi, on s'assure que tous les rayons secondaires qui frappent le cristal analyseur ont la même direction. Avec un cristal courbe (mesure à position fixe), on dispose une fente fine entre l'échantillon et le cristal analyseur, la fente, le cristal et le détecteur étant sur un cercle appelé « cercle de Rowland ». Pour l'EPMA où la sonde électronique est naturellement petite, on utilisera un cristal courbe. Il n'est pas possible de couvrir toute la gamme du spectre des rayons X, c'est-à-dire moins de 500 eV pour les raies  $K\alpha$  des éléments les plus légers (Be, B, C, N) à plus de 60 keV pour la raie  $K\alpha_1$  des éléments plus lourds que le tungstène. Il est vrai qu'il n'est pas forcément nécessaire d'accéder à ces énergies pour mesurer des concentrations de tungstène, pour prendre cet exemple, puisque sa raie  $L\alpha_1$  est à 8,4 keV. D'après la relation de Bragg, la distance entre les plans atomiques du cristal doit être de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde à détecter. Ainsi, pour les raies  $K\alpha$  des éléments lourds, on utilise des cristaux LiF (fluorure de lithium) dont la distance entre plans atomiques est de quelque 0,2 nanomètre, alors que pour les éléments légers, on utilisera une structure multicouches Mo/B<sub>4</sub>C qui n'est pas à proprement parler un cristal.

Dans le cas de l'analyse dispersive en énergie, les photons X de toutes les longueurs d'ondes du spectre fluorescent parviennent jusqu'au détecteur. Le détecteur doit convertir chaque photon en une impulsion de charge électrique proportionnelle à l'énergie du photon. Les détecteurs semi-conducteurs, plus précisément du type SDD Si(Li) (silicon drift detector) sont de bons candidats pour cette fonction, puisque la génération de paires électron-trou dans la zone déserte d'une Jonction P-i-N est proportionnelle à l'énergie du photon<sup>24</sup>. Plus précisément, le nombre de charges électriques élémentaires générées est égal à  $h\nu/3,8$ , rapport de l'énergie du photon à 3,8 eV.



Là où le spectrométrie WDS met en jeu une mécanique et une technologie de formation du cristal sophistiquée, la spectrométrie EDS va mettre en jeu une électronique de détection sophistiquée pour discriminer les niveaux des impulsions de charge électronique. Le bruit thermique électronique est a priori un facteur limitant de la résolution spectrale, mais ce n'est pas la limitation physique fondamentale de la technique. On arrive en effet à le réduire à un assez faible niveau en refroidissant le détecteur<sup>26</sup>. La résolution spectrale de l'EDS est donc beaucoup moins bonne que celle de la spectrométrie WDS, comme le montre la figure où sont représentés deux spectres EDS et WDS du même échantillon. Il existe beaucoup d'applications qui ne requièrent pas une très haute résolution spectrale. La moins bonne résolution de l'EDS est compensée par la possibilité inhérente de mesurer tout le spectre simultanément.

### III.3. Application de l'analyse XRF

Si la physique de base de la spectrométrie par fluorescence X est commune à toutes les branches de la famille, les problèmes pratiques d'analyse sont spécifiques à chaque branche. Ainsi, la préparation d'échantillons provenant de matériaux liquides n'a pas de sens en microanalyse EPMA qui est par définition une analyse locale. Seule la pratique de l'analyse XRF est traitée dans cet article alors que celle de l'EPMA est traitée dans microsonde de Bastaing.

#### 1) Préparation des échantillons

Selon la nature du matériau, l'échantillon mesuré peut être le matériau brut, sans préparation. C'est le cas d'un échantillon solide ayant une tenue mécanique suffisante et les bonnes dimensions, par exemple métal, verre ou polymère découpé aux bonnes dimensions.

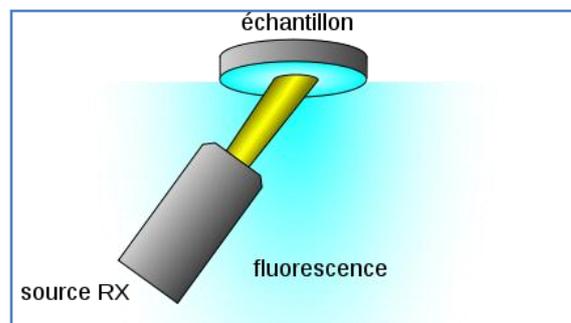
Dans d'autres cas, l'échantillon doit faire l'objet d'une préparation<sup>38</sup>:

- Poudre obtenue par broyage
- Verre obtenu par dissolution du matériau
- Liquide mis dans une coupe.

Dans le cas de la poudre, une fois le matériau broyé, il peut être mis dans une coupe dont le fond est un film polymère, l'analyse se faisant sous hélium pour éviter que la poudre ne vole sous l'effet du pompage. Lorsque l'on dispose de peu de poudre, cette dernière peut également être pressée sur une pastille d'acide borique qui assure sa tenue mécanique. Elle peut également être pressée sous la forme d'une pastille, avec ou sans liant. Les principaux liants utilisés sont la cire et la cellulose microcristalline. Certains utilisent des cachets d'aspirine non pelliculés achetés en pharmacie; c'est en effet de la cellulose qui est généralement utilisée pour lier les cachets, et l'acide acétylsalicylique sert de lubrifiant. Il faut toutefois s'assurer que le cachet ne contienne pas de composé pouvant perturber la mesure, comme du dioxyde de titane, du stéarate de magnésium ou du talc (silicate de magnésium).

Le matériau préalablement réduit en poudre peut aussi être dissout dans un verre: c'est la technique de la perle fondue, la plus complexe, mais qui donne les meilleurs résultats pour des solides hétérogènes. Quant aux liquides, eau, huile, carburant... on les met dans une coupe dont le fond est un film polymère si la mesure se fait par en dessous.

On parle d'optique « inversée ». L'analyse se fait sous hélium pour éviter l'ébullition sous l'effet de la chaleur et du vide. Dans le cas d'une optique inversée, le tube et l'analyseur se trouvent sous l'échantillon. Si le film rompt durant l'analyse du liquide,



cela peut endommager ces parties ; il convient donc d'adopter un film suffisamment résistant, il faut faire un compromis avec l'absorption des rayons X (puisque plus un film est épais et plus il est résistant) et la présence d'éléments perturbateurs dans le film (qui permettent au film de mieux résister à certains produits). Ce problème ne se pose pas dans le cas des optiques directes (mesure par le dessus), mais le problème est alors de mettre un volume défini de liquide afin que la surface soit au niveau de référence. Le logiciel de traitement des résultats doit prendre en compte la préparation de l'échantillon, à la fois dans l'estimation des effets de matrice, mais aussi pour afficher les concentrations dans l'échantillon initial. L'étalonnage de l'instrument (voir ci-dessous) sera spécifique pour chaque type de préparation.

## **2) Élaboration de la recette d'analyse**

Un opérateur qui veut analyser un échantillon par XRF doit d'abord exprimer son problème, par exemple, mesurer la concentration du chrome dans son échantillon, et ensuite déterminer quelles sont les raies qu'il peut mesurer pour résoudre son problème, et enfin quels sont les paramètres instrumentaux qui donneront les meilleurs résultats.

### **Choix des raies mesurées**

Pour la plupart des éléments, l'opérateur a le choix entre plusieurs raies possibles. Les raies mesurables sont en général les raies

- $K\alpha$  et  $K\beta$  pour les éléments légers, jusqu'au potassium ( $Z = 19$ ) ;
- $K\alpha$ ,  $K\beta$ ,  $L\alpha$  et  $L\beta$  pour les éléments moyens et lourds, du calcium ( $Z = 20$ ) au lanthane ( $Z = 57$ ) ;
- les raies K ne sont plus mesurables pour les lanthanides et à partir du tungstène ( $Z = 74$ ) ;
- la raie  $M\alpha$  est mesurable du hafnium ( $Z = 72$ ) au bismuth ( $Z = 83$ ).

L'opérateur a à sa disposition des tables qui le renseignent. Ces informations sont disponibles en ligne sur un certain nombre de sites. Une raie est mesurable si l'énergie des rayons X du tube est suffisante pour provoquer une ionisation dont la désexcitation provoque l'émission voulue. Par exemple, la raie  $K\alpha_1$  du tantale ( $Z = 73$ ) a une énergie de 57,6 keV, ce qui signifie qu'il faut une tension d'accélération du tube supérieure à 57,6 kV (57 600 V). Les tubes et leur électronique d'alimentation sont souvent limités à 60 kV. Pour les appareils dispersifs en longueur d'onde, la longueur d'onde de la radiation doit donner un angle de diffraction dans la limite des butées du goniomètre de l'appareil. Quel que soit le goniomètre, la longueur d'onde doit être inférieure au double de la distance interréticulaire du cristal analyseur  $2d$ . Par ailleurs, si la déviation est très faible, le faisceau s'étale sur le cristal analyseur et le détecteur reçoit une portion plus faible du signal. Par exemple, pour un cristal  $LiF200$ , la longueur d'onde doit être supérieure à 0,285 nm (2,85 Å) soit une énergie minimale de 4,4 keV, et si l'on considère que la déviation minimale exploitable est  $10^\circ$ , cela correspond à une longueur d'onde de 0,049 nm (0,49 Å) soit une énergie maximale de 25,3 keV.

Le rendement du détecteur doit être suffisant pour l'énergie concernée. Les plages typiques d'utilisation sont :

- détecteur semi-conducteur: 1 keV à 50 keV, (longueurs d'onde de 12 Å à 0,25 Å), avec une plage optimale entre 1,6 keV et 24,8 keV ;
- scintillateur : 3 keV à 60 keV (longueurs d'onde de 4 Å à 0,2 Å), avec une plage optimale entre 6 keV et 40 keV (2 à 0,3 Å) ;
- compteur proportionnel à gaz : 0,18 keV à 50 keV (longueurs d'onde de 70 Å à 0,25 Å), avec une plage optimale entre 0,25 et 8,3 keV.

Dans la pratique, les différents types de détecteurs ne sont pas disponibles sur un même instrument. Les instruments EDS sont équipés exclusivement de détecteurs semiconducteurs. La contrainte d'un détecteur adapté à une analyse donnée peut conduire au choix de l'instrument, mais le détecteur présent sur l'appareil à disposition de l'opérateur conduit également ce dernier à sélectionner l'une des raies parmi plusieurs possibles.

D'autres phénomènes, qui dépendent de la composition de l'échantillon, entrent en ligne de compte dans le choix de la raie :

- la proximité de raies voisines (superposition de raies, interférences), on peut ainsi préférer, pour un élément, une raie ayant un rendement moins bon mais qui n'est pas perturbée ;
- la profondeur analysée : une raie peu énergétique a une profondeur de pénétration faible, la couche superficielle doit donc être représentative de l'échantillon ce qui rend la préparation critique (problématique similaire à celle de l'échantillonnage) ; une raie très énergétique pénètre profondément, donc le signal est une moyenne sur un volume important, mais si l'échantillon est trop mince, l'hypothèse de « l'épaisseur infinie » n'est plus valable ;
- le bruit de fond : certaines zones ont plus de bruit de fond que d'autres (par exemple proximité des raies caractéristiques du tube diffusées par effet Rayleigh et Compton).

### *Choix des conditions de mesure*

Une fois la raie choisie se pose la question des conditions de mesure, et tout d'abord du type d'appareil : appareil dispersif en longueur d'onde ou en énergie ? Ce choix se fait au moment de l'achat de l'appareil, on choisit l'appareil en fonction des applications prévues, mais aussi du coût et de l'infrastructure requise (espace, alimentation en fluides). Quelle excitation du tube ? la puissance du tube étant limitée (typiquement 1 à 4 kW pour un appareil dispersif en longueur d'onde), il faut donc trouver un bon rapport tension/intensité. Une raie très énergétique nécessite une tension d'accélération forte pour exciter l'élément ; une raie peu énergétique a un mauvais rendement, il faut donc favoriser l'intensité du courant d'excitation aux dépens de la tension (de fait, la tension peut être faible puisque l'énergie d'excitation l'est aussi). Il faut considérer présence éventuelle d'un filtre pour couper les raies caractéristiques du tube, et donc réduire l'effet Rayleigh et Compton qui peuvent perturber la raie mesurée

(augmentation du bruit de fond) ; Pour l'appareil dispersif en énergie (EDS) se pose la question du choix des paramètres de traitement du signal, favorisant la résolution (pouvoir de séparation) ou l'intensité (limite de détection). Pour les appareils dispersifs en longueur d'onde se pose systématiquement la question du choix du cristal et du collimateur qui peut, selon la réponse qui est faite, favoriser la résolution spectrale ou au contraire la limite de détection. D'une façon générale, une bonne résolution ira dans le sens de la réduction de l'intensité du signal, et donc de la dégradation de la limite de détection. Le paramétrage du détecteur, et en particulier du discriminateur qui filtre les impulsions, doit faire face à la même contradiction : la résolution en énergie s'oppose à la limite de détection. S'il est possible de choisir le détecteur en analyse WDS, le compteur proportionnel optimisera la mesure des faibles énergies, alors que le scintillateur optimisera les fortes énergies. La maturité de la technique qui a dégagé un certain nombre d'applications de routine. Par ailleurs, du fait des progrès du matériel et du logiciel informatique, une part de plus en plus croissante de l'expertise a été transférée de l'opérateur vers le logiciel embarqué avec les appareils de mesure. Le développement d'appareils bon marché a aussi contribué à favoriser l'usage des instruments par un personnel peu qualifié. Bien que certaines applications restent encore du domaine de l'expert, les fabricants d'appareils fournissent des bibliothèques de raies et de conditions de mesure toutes faites pour les principales applications, l'utilisateur « n'ayant plus qu'à » choisir parmi les conditions préétablies. Une partie de l'expertise enfouie dans l'instrument réside dans la façon dont l'appareil est étalonné en usine.

### **3) Étalonnage**

En introduction à sa contribution sur les méthodes de standardisation utilisées en XRF, Mauser applique à la XRF l'adage de métrologie souvent cité pour toutes sortes de techniques de mesures. « X-Ray fluorescence is the best method to get wrong results in a perfectly reproducible way ». En fait, comparé à d'autres techniques, la XRF repose sur un corpus théorique suffisamment opérationnel pour que des instruments simplement réglés en usine donnent des résultats « pas si faux que ça ».

### **4) Étalonnage spécifique**

Pour de nombreuses applications, l'étalonnage d'usine est insuffisant ou inapproprié : c'est le cas lorsque les hypothèses sous-jacentes ne sont pas valables, par exemple l'échantillon n'est pas homogène mais il est sous forme de poudre, d'une solide cristallisé ou d'un dépôt sur filtre. On peut aussi demander à l'analyse une grande précision, et la simple transposition d'un étalonnage d'une machine sur l'autre ne permet pas d'atteindre cette précision. On veut travailler avec des conditions de mesure différentes de celles utilisées pour l'étalonnage en usine, et ces différences ne sont pas facilement transposables, par exemple lorsque la haute tension du tube est différente. Dans ces cas-là, il faut faire un étalonnage spécifique<sup>43</sup>. Cet étalonnage spécifique requiert de définir explicitement des méthodes de standardisation qui recouvrent aussi bien les préparations d'échantillon que le choix d'échantillon de référence et le protocole de mesure et de traitement des résultats de mesure qui aboutissent à la production des résultats finaux. Le protocole de mesure et de traitement des données comprend

notamment, pour la XRF, la détermination et la soustraction du fond continu, la mesure et la correction des dérives instrumentales, la déconvolution effets de recouvrement de pics, la prise en compte d'échantillons de référence contenant l'élément à mesurer ou au contraire ne le contenant pas et la correction des effets de matrice<sup>43</sup>. La plus grande difficulté d'un étalonnage est de définir les étalons, que l'on appelle parfois « étalons externes » par opposition à la méthode de l'étalon interne parfois utilisée pour corriger des effets de matrice ; on peut pour cela utiliser des étalons certifiés fournis d'un organisme référent, faire soi-même ses étalons, ou bien à défaut utiliser des produits inconnus que l'on caractérise par d'autres méthodes, par exemple l'ICP. Les organismes de standardisation organisent également des Round-robins qui consistent à comparer les mesures effectuées par plusieurs laboratoires spécialisés sur le même échantillon. Mauser note que beaucoup de méthodes de standardisation pratiquée par des laboratoires spécialisées permettent d'obtenir les mêmes résultats pourvu que le même protocole soit suivi, mais ne mentionnent ni le biais de mesure ni les résultats détaillés obtenus au cours des round-robin<sup>43</sup>.

### **5) Facteurs de mérite**

On attend généralement d'un appareil mettant en œuvre la spectrométrie de fluorescence X qu'il mesure des concentrations. Les facteurs de mérite de l'appareil sont donc ceux qui participent à la qualité métrologique des appareils de mesure : résolution latérale, résolution en profondeur, sensibilité et limite de détection. La résolution latérale et la résolution en profondeur dépendent essentiellement de la source primaire, mais aussi du processus d'interaction rayonnement primaire matière. La sensibilité sera d'autant meilleure que la source est énergétique et qu'il n'y a pas de perte dans le spectromètre. L'implantation des spectromètres par rapport à l'échantillon détermine l'angle solide du rayonnement fluorescent qui sera effectivement capté par la détection. La limite de détection dépend en partie du niveau de bruit de fond du spectre et des techniques de post-traitement dont on dispose pour soustraire ce fond. Il importe aussi, pour que la mesure soit juste, qu'il n'y ait pas d'erreur sur l'identification du pic mesuré et cette dernière dépend en partie de la résolution spectrale, c'est-à-dire du pouvoir de séparation des pics. La résolution spectrale dépend surtout de la nature et de la qualité des spectromètres. Le problème de l'identification des pics est également compliqué par les effets de matrice.

### **6) Estimation des éléments légers**

Les éléments légers (numéro atomique  $Z$  faible) sont très difficilement mesurables en fluorescence X :

- le rendement de fluorescence est très mauvais, ils produisent plutôt des électrons Auger ;
- l'énergie des raies est faible, les photons sont facilement absorbés et génèrent donc un faible signal ;
- les raies des éléments sont proches, il est difficile de les distinguer les unes des autres.

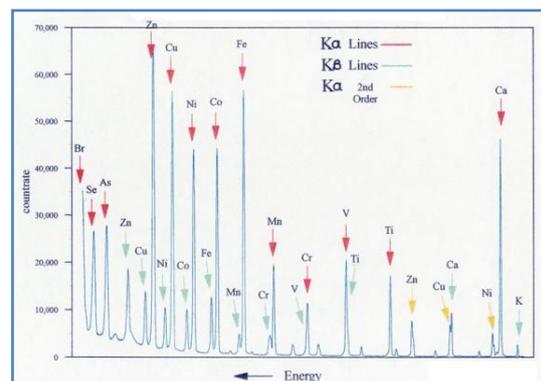
Sous vide avec un appareil dispersif en longueur d'onde, on peut mesurer jusqu'au bore ( $Z = 5$ ), mais il faut un cristal analyseur spécial pour le bore, un pour le carbone et un pour l'azote. Si l'on utilise un gaz (en général l'hélium) pour maintenir une pression sur l'échantillon, on ne peut mesurer que jusqu'au sodium ( $Z = 11$ ). En général, même sous vide, on estime que pour les éléments plus légers que le sodium, la mesure est très difficile. Cependant, ces éléments ont une influence importante sur les effets de matrice. Donc, même si l'on ne s'y intéresse pas, il faut pouvoir les estimer. Cela peut se faire :

- par des mesures extérieures : par exemple mesure de CHNS (oxydation du matériau et analyse des gaz ainsi produits :  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_2$ ) ou bien mesure par IGA (interstitial gas analysis) ; ces concentrations sont ensuite entrées manuellement au logiciel qui les prend en compte pour les corrections ; on peut envisager de récupérer les concentrations sur une base de données (LIMS)
- en altérant l'échantillon pour éliminer ces éléments, par oxydation (par exemple lors de la fabrication d'une perle fondue) ; on peut connaître la quantité de composés volatils (perte au feu) par pesée, mais pas leur nature ; on aura donc une mesure précise sur l'échantillon calciné, et on pourra calculer les concentrations dans l'échantillon avant calcination, mais cela ne s'applique pas aux éléments légers qui « résistent » à la calcination ;
- en estimant leur concentration par stœchiométrie : si l'on sait que ces éléments sont liés à des éléments plus lourds dans des composés définis, les mesures pour les éléments lourds permettent de calculer la quantité en éléments légers.

Cette dernière technique est beaucoup utilisée pour les oxydes : par exemple on mesure la quantité d'aluminium, et l'on calcule la quantité d'oxygène lié à partir de la formule de l'alumine.

## 7) Expression des résultats

La spectrométrie de fluorescence X est méthode d'analyse élémentaire, donc permet de déterminer les concentrations éléments purs. Cependant, les éléments sont souvent présents sous la forme de composés (molécules, cristaux polyatomiques) dans le matériau initial. Il peut donc être souhaitable de présenter pourcentages de composés plutôt que d'éléments. On exprime par exemple souvent des concentrations en oxyde, en particulier en géochimie ou pour les ciments. La concentration en composés est calculée, en général par le logiciel d'analyse, à partir des concentrations en éléments et des formules chimiques. Si l'élément n'est pas présent sous la forme indiquée, alors l'expression en composé est fautive, bien que l'analyse soit juste. Par exemple, le fer peut être présente sous la forme de fer pur Fe, ou d'oxyde de fer : wustite  $\text{FeO}$ , hématite  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , mais aussi sulfure : pyrrhotite  $\text{FeS}$ , marcassite  $\text{FeS}_2$ , ou encore sulfate : sulfate ferreux  $\text{FeSO}_4$ , sulfate ferrique  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ , ... La spectrométrie de fluorescence X ne permet pas de déterminer



une  
en  
des

la forme sous laquelle le fer est lié, et les éléments liés sont en général légers donc non mesurables, l'expression sous la forme d'un composé unique peut donc être fautive. Ceci peut donner une somme des concentrations inférieure ou supérieure à 100 %.

### **III.4. XPS, Auger, XANES**

La méthode dite XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) ou ESCA (electron spectroscopy for chemical analysis), utilise, comme la XRF, le rayonnement X comme source primaire, mais elle met en œuvre des électrons éjectés par effet photoélectrique. La désexcitation provoque également l'éjection d'électrons Auger, mais la spectrométrie Auger (AES, Auger electron spectrometry) utilise un faisceau d'électrons comme rayonnement incident. Enfin, les rayons X sont absorbés par effet photoélectrique, on peut donc faire de la spectrométrie d'absorption des rayons X (XANES).

# *Chapitre IV*

## **Microscopie électronique à balayage**

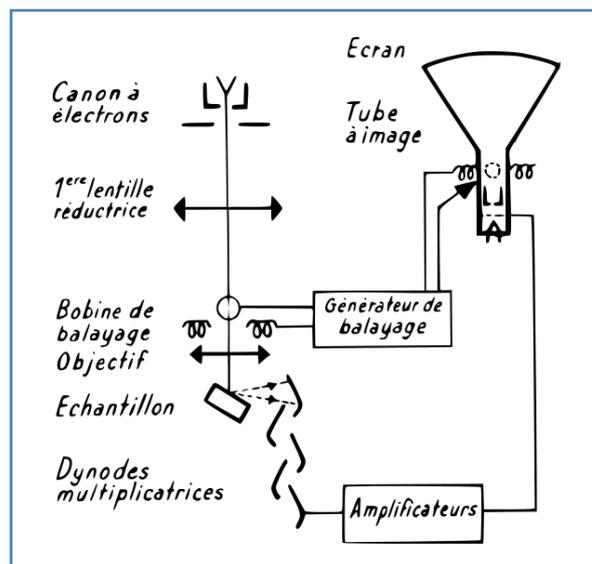
## IV.1. Principe

La caractérisation poussée des matériaux est un besoin permanent dans de nombreux domaines et ce n'est pas le développement des méthodes de modélisation et de simulation numérique qui va totalement modifier cet état de fait. Il est en effet bien difficile de prévoir le comportement d'un matériau par un code de calcul sans avoir à introduire un certain nombre de grandeurs physico-chimiques adéquates, et la validation des résultats obtenus ne peut se faire pleinement sans une comparaison avec l'expérience. Cette caractérisation, indispensable, peut être visuelle: état de surface, topographie, taille de grains des métaux, observation des défauts, porosité des céramiques, formes et répartition des charges dans les polymères, observation des nanomatériaux ou des cellules biologiques. Elle peut aussi être chimique: analyse local de phases, d'inclusions, d'impuretés, ou encore cristallographique. Ce ne sont là que quelques exemples. Depuis son apparition, le microscope électronique à balayage (MEB) s'est révélé être un puissant outil de caractérisation des matériaux, en particulier pour la topographie des surfaces. Le terme " électronique " témoigne de l'utilisation d'électrons et celui de " balayage " rappelle que c'est au cours du déplacement du faisceau d'électrons sur la surface de l'échantillon que se construit l'image de l'échantillon sur l'écran de visualisation. Cette technique, fondée principalement sur la détection des signaux émergents sous l'impact d'un faisceau d'électrons, permet d'obtenir des images avec, d'une part, un pouvoir séparateur souvent inférieur à 5 nm, et d'autre part, une grande profondeur de champ.

La **microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour *Scanning Electron Microscopy* en anglais)** est une technique de microscopie électronique capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matière. S'appuyant sur les travaux de Max Knoll et Manfred von Ardenne dans les années 1930, la MEB consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface.

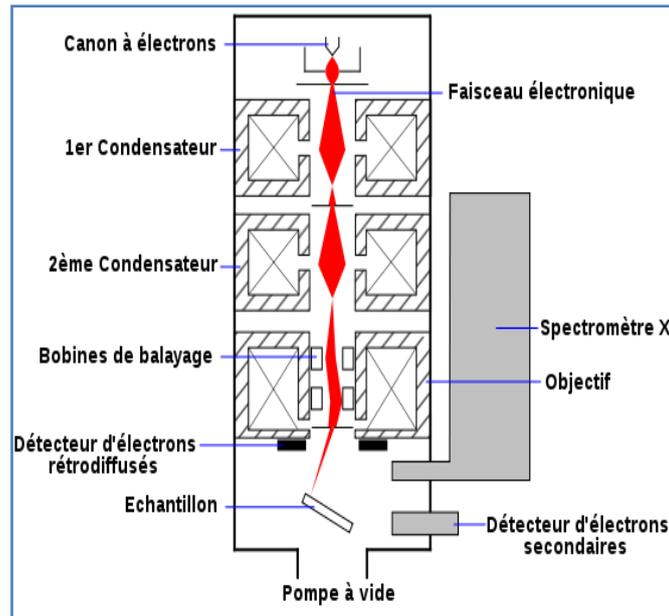
Les travaux menés dans les années 1960 dans le laboratoire de Charles Oatley à l'université de Cambridge ont grandement contribué au développement de la MEB, et ont conduit en 1965 à la commercialisation par *Cambridge Instrument Co.* des premiers microscopes à balayage [1]. Aujourd'hui, la microscopie électronique à balayage est utilisée dans des domaines allant de la biologie à la science des matériaux, et un grand nombre de constructeurs proposent des appareils de série équipés de détecteurs d'électrons secondaires et dont la résolution se situe entre 0,4 nanomètre[2] et 20 nanomètres. Le pouvoir de résolution (capacité à distinguer des détails fins) de l'œil humain avec un microscope optique est limité par la longueur d'onde de la lumière visible (photons) ainsi que par la qualité des lentilles grossissantes. Les plus puissants microscopes optiques peuvent distinguer des détails de 0,1 à 0,2  $\mu\text{m}$ . Si l'on veut observer des détails plus fins, il faut diminuer la longueur d'onde qui éclaire les cibles. Dans le cas des microscopes électroniques, on n'utilise pas des photons, mais des électrons, dont les longueurs d'ondes associées sont beaucoup plus faibles.

La figure ci-contre illustre le schéma de principe d'un MEB : une sonde électronique fine (faisceau d'électrons) est projetée sur l'échantillon à analyser. L'interaction entre la sonde électronique et l'échantillon génère des électrons secondaires, de basse énergie qui sont accélérés vers un détecteur d'électrons secondaires qui amplifie le signal. À chaque point d'impact correspond un signal électrique. L'intensité de ce signal électrique dépend à la fois de la nature de l'échantillon au point d'impact qui détermine le rendement en électrons secondaires et de la topographie de l'échantillon au point considéré. Il est ainsi possible, en balayant le faisceau sur l'échantillon, d'obtenir une cartographie de la zone balayée.



*Schéma de principe « historique » de la microscopie à balayage. À partir des années 1980, le tube cathodique synchronisé avec le MEB a progressivement disparu pour céder la place à une acquisition numérique d'image.*

La sonde électronique fine est produite par un « canon à électrons » qui joue le rôle d'une source réduite par des « lentilles électroniques » qui jouent le même rôle vis-à-vis du faisceau d'électrons que des lentilles conventionnelles, photoniques dans un microscope optique. Des bobines disposées selon les deux axes perpendiculaires à l'axe du faisceau et parcourues par des courants synchronisés permettent de soumettre la sonde à un balayage du même type que celui de la télévision. Les lentilles électroniques, qui sont généralement des lentilles magnétiques et les bobines de balayage forment un ensemble que l'on appelle la colonne électronique.



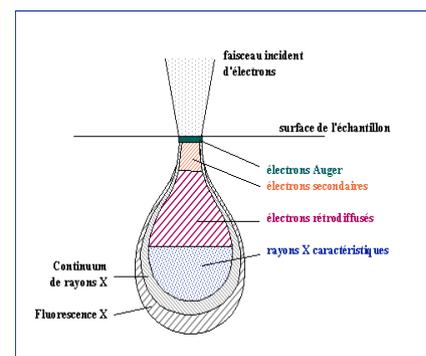
### Schéma d'un MEB équipé d'un détecteur de rayons X « EDS » (à dispersion d'énergie)

Dans les MEB modernes, la cartographie d'électrons secondaires est enregistrée sous forme numérique, mais le MEB a pu être développé dès le début des années 1960, bien avant la diffusion des moyens de stockage informatique, grâce à un procédé analogique qui consistait, comme sur le schéma de la figure, à synchroniser le balayage du faisceau d'un tube cathodique avec celui du MEB, en modulant l'intensité du tube par le signal secondaire. L'image de l'échantillon apparaissait alors sur l'écran phosphorescent du tube cathodique et pouvait être enregistrée sur une pellicule photographique.

Un microscope électronique à balayage est essentiellement composé d'un canon à électrons et d'une colonne électronique, dont la fonction est de produire une sonde électronique fine sur l'échantillon, d'une platine porte-objet permettant de déplacer l'échantillon dans les trois directions et de détecteurs permettant de capter et d'analyser les rayonnements émis par l'échantillon. En outre l'appareil doit nécessairement être équipé d'un système de pompes à vide.

## IV.2. Interaction électron-matière (Poire d'interaction)

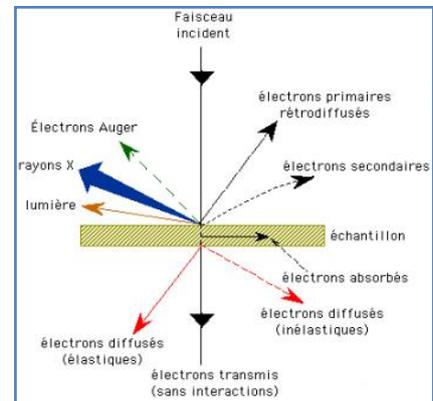
En microscopie optique classique, la lumière visible réagit avec l'échantillon et les photons réfléchis sont analysés par des détecteurs ou par l'œil humain. En microscopie électronique, le faisceau lumineux est remplacé par un faisceau d'électrons primaires qui vient frapper la surface de l'échantillon et les photons réémis sont remplacés par tout un spectre de particules



ou rayonnements : électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, électrons Auger ou rayons X. Ces différentes particules ou rayonnements apportent différents types d'informations sur la matière dont est constitué l'échantillon.

Les interactions rayonnement-matière décrivent les effets d'un rayonnement sur un atome. Le terme « rayonnement » est à prendre dans son sens quantique :

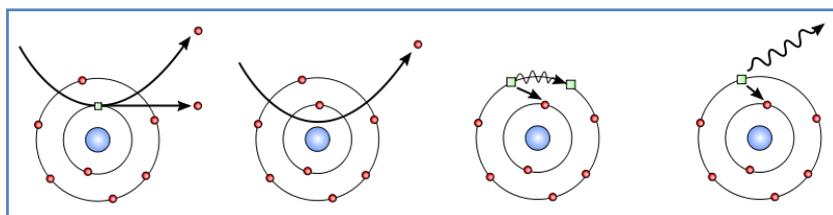
- rayonnement électromagnétique (lumière, rayon X, rayon gamma) ;
- particule (électron, neutron, rayonnement alpha).



Ces rayonnements sont utilisés pour analyser la matière. En effet, les atomes sont trop petits pour être visibles ou palpables, on ne peut donc les connaître que de manière indirecte ; on observe la manière dont ils perturbent un rayonnement incident.

Ceci a donné naissance à deux types de méthodes d'analyse :

- les méthodes de diffraction : lorsque les atomes sont organisés de manière ordonnée (cristal), le rayonnement va être diffusé dans certaines directions de l'espace uniquement ; l'étude de cette répartition spatiale de l'intensité diffusée permet de caractériser l'organisation de la matière.
- les méthodes spectrométriques : les atomes vont absorber une partie des radiations incidentes et en réémettre d'autres, le spectre d'absorption et de réémission est caractéristique des énergies de liaison de la matière, et donc de sa nature chimique.



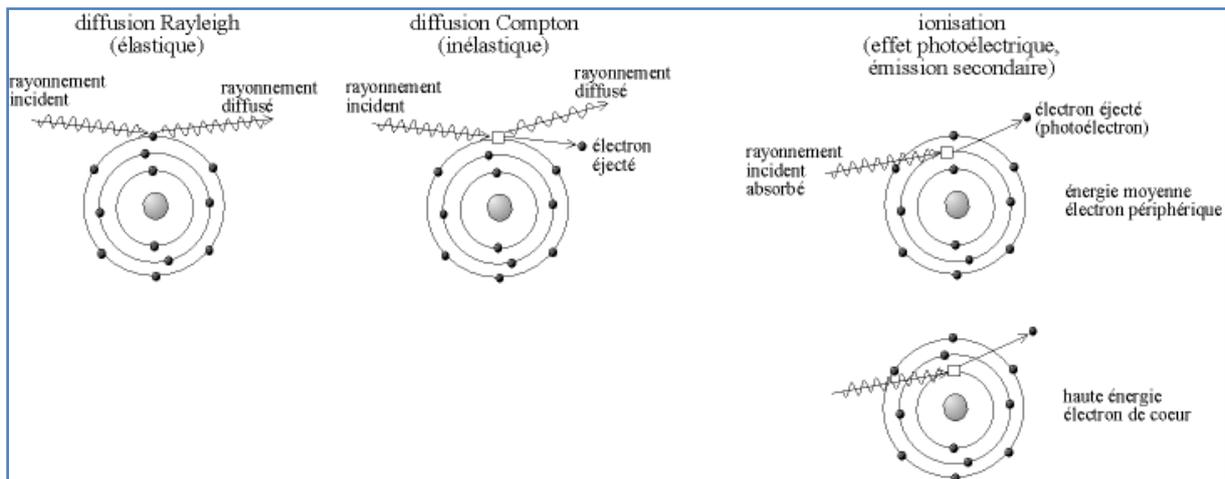
Interaction entre la matière et les électrons

## 1. Diffusion, ionisation

Le rayonnement incident peut interagir de plusieurs manières avec l'atome :

- Il peut être diffusé, c'est-à-dire qu'il « rebondit » sur l'atome :

- diffusion élastique : le rayonnement rebondit sans perdre d'énergie ; si le rayonnement incident est électromagnétique (lumière, rayon X) on parle de diffusion Rayleigh, si c'est un électron, on parle de rétrodiffusion ;
- diffusion inélastique : le rayonnement provoque l'éjection d'un électron faiblement lié, il perd donc de l'énergie, c'est la diffusion Compton .
- il peut être absorbé, en provoquant une transition électronique :
  - si l'énergie incidente est faible, il provoque simplement le changement d'orbite d'un électron ;
  - si l'énergie est suffisante, il provoque une ionisation ; si le rayonnement incident est électromagnétique, on parle d'effet photoélectrique et l'électron éjecté est un photoélectron ; si le rayonnement incident est un faisceau d'électrons, les électrons éjectés sont des électrons secondaires.

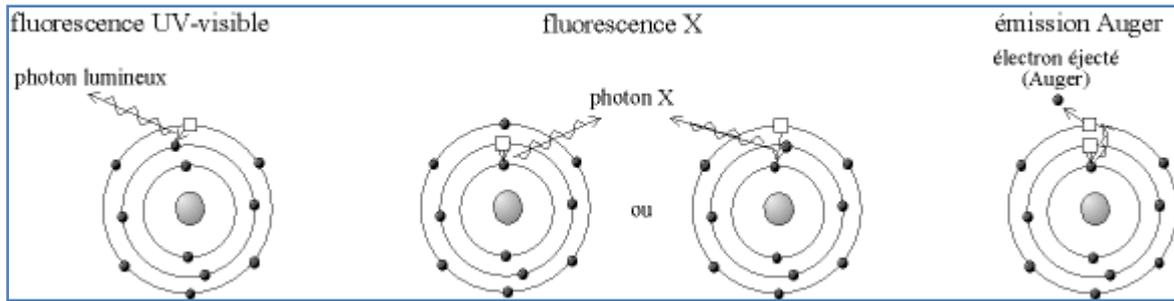


## 2. Relaxation

Dans le cas où le rayonnement est absorbé, l'atome est dit « excité » car son état d'énergie n'est pas l'état minimal. Il s'ensuit donc une « relaxation » (ou « désexcitation ») : un électron d'une couche supérieure vient combler la case quantique laissée vacante par l'électron éjecté.

Si l'énergie de transition est modérée (c'est-à-dire si le rayonnement incident avait une énergie modérée), la relaxation provoque l'émission d'un photon de faible énergie (visible ou ultra-violet), c'est le phénomène de cathodoluminescence dans le cas où le matériau est semi-conducteur ou isolant. Si l'énergie de transition est élevée, on peut avoir deux cas.

- il y a émission d'un photon fluorescent, qui du fait de son énergie, est un photon X, on parle de fluorescence X ;
- ce photon X peut être recapturé par l'atome lui-même et provoquer l'éjection d'un électron périphérique, c'est l'émission Auger.



### 3. Autres interactions

- Spin, résonance paramagnétique électronique, résonance magnétique nucléaire et imagerie médicale
- Phonon, spectrométrie Raman

Méthodes d'analyse utilisant un rayonnement incident électromagnétique

	rayonnement incident		
effet	infrarouge	visible, ultraviolet	rayons X
absorption	spectroscopie et microscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	spectrométrie d'absorption, oxymètre	radiographie absorption des rayons X (XANES, EXAFS)
fluorescence		microscope laser microscope à fluorescence	spectrométrie de fluorescence X
diffraction			diffraction de rayons X
effet photoélectrique			XPS, ESCA

Méthodes d'analyse utilisant un rayonnement incident particulière

	rayonnement incident		
effet	électron	neutron	ion
absorption	microscopie électronique en transmission		Microscopie ionique en transmission
émission d'électron	spectrométrie Auger, microscope électronique à balayage		
diffraction	EBSD,	diffraction de neutrons	

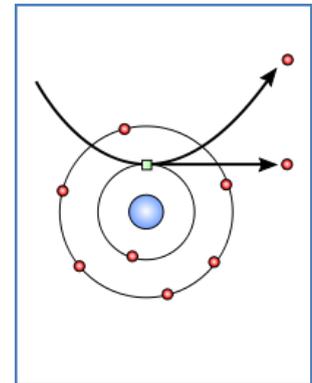
	microscope électronique en transmission		
émission X	microsonde de Castaing		PIXE
émission gamma			PIGE
Diffusion			Spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford
Réactions nucléaires			Analyse par réactions nucléaires (en anglais)

### IV.3. Électrons secondaires

Un électron secondaire est un électron arraché à la surface d'un solide au cours d'un processus d'ionisation lui-même produit par une interaction avec un autre rayonnement appelé alors « rayonnement primaire ».

Ce rayonnement primaire peut être constitué d'ions, d'électrons, ou de photons dont l'énergie doit être plus grande que l'ionisation.

Le processus par lequel un électron secondaire est généré s'appelle l'ionisation secondaire. En microscopie électronique à balayage, la détection d'électrons secondaires est le moyen le plus employé pour former des images permettant de visualiser le relief de l'échantillon.



Lors d'un choc entre les électrons primaires du faisceau et les atomes de l'échantillon, un électron primaire peut céder une partie de son énergie à un électron peu lié de la bande de conduction de l'atome, provoquant ainsi une ionisation par éjection de ce dernier. On appelle électron secondaire cet électron éjecté. Ces électrons possèdent généralement une faible énergie (environ 50 eV). Chaque électron primaire peut créer un ou plusieurs électrons secondaires.

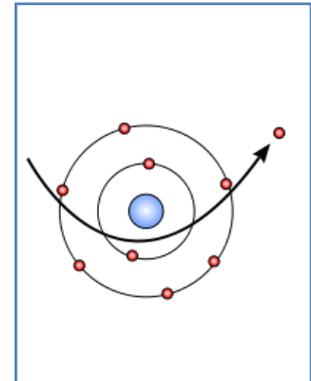
De par cette faible énergie, les électrons secondaires sont émis dans les couches superficielles proches de la surface. Les électrons qui peuvent être recueillis par les détecteurs sont souvent émis à une profondeur inférieure à 10 nanomètres. Grâce à cette faible énergie cinétique, il est assez facile de les dévier avec une faible différence de potentiel. On peut ainsi facilement collecter un grand nombre de ces électrons et obtenir des images de bonne qualité avec un bon rapport signal/bruit et une résolution de l'ordre de 40 Å (ångström) pour un faisceau de 30 Å de diamètre.

Étant donné qu'ils proviennent des couches superficielles, les électrons secondaires sont très sensibles aux variations de la surface de l'échantillon. La moindre variation va modifier la quantité d'électrons collectés. Ces électrons permettent donc

d'obtenir des renseignements sur la topographie de l'échantillon. En revanche, ils donnent peu d'information sur le contraste de phase (cf électrons rétrodiffusés).

#### IV.4. Électrons rétrodiffusés

Les électrons rétrodiffusés (back-scattered electrons en anglais) sont des électrons résultant de l'interaction des électrons du faisceau primaire avec des noyaux d'atomes de l'échantillon et qui ont réagi de façon quasi élastique avec les atomes de l'échantillon.



Les électrons primaires sont entrés en collision avec des noyaux d'atomes de l'échantillon et ont réagi de façon quasi élastique avec eux. Les électrons sont réémis dans une direction proche de leur direction d'origine avec une faible perte d'énergie. Ces électrons récupérés ont donc une énergie relativement élevée, allant jusqu'à 30 KeV, énergie beaucoup plus importante que celle des électrons secondaires. Ils peuvent être émis à une plus grande profondeur dans l'échantillon. La résolution atteinte avec les électrons rétrodiffusés sera donc relativement faible, de l'ordre du micromètre ou du dixième de micromètre. De plus, ces électrons sont sensibles au numéro atomique des atomes constituant l'échantillon. Les atomes les plus lourds (ceux ayant un nombre important de protons) réémettront plus d'électrons que les atomes plus légers. Cette particularité sera utilisée pour l'analyse en électrons rétrodiffusés. Les zones formées d'atomes avec un nombre atomique élevé apparaîtront plus brillante que d'autres, c'est le contraste de phase. Cette méthode permettra de mesurer l'homogénéité chimique d'un échantillon et permettra une analyse qualitative.

##### *i. Généralités*

Le faisceau électronique primaire et l'échantillon peuvent être ceux d'un microscope électronique à balayage. Dans ce cas, les électrons rétrodiffusés ont donc une énergie relativement élevée, allant jusqu'à 30 keV, et beaucoup plus importante que celle des électrons secondaires. Ils peuvent être émis à une plus grande profondeur dans l'échantillon. De ce fait, si on utilise le signal d'électrons rétrodiffusés pour reconstituer une image par balayage, la résolution atteinte avec les électrons rétrodiffusés sera relativement faible, de l'ordre du micromètre ou de quelques dixièmes de micromètres.

##### *ii. Dépendance avec le numéro atomique*

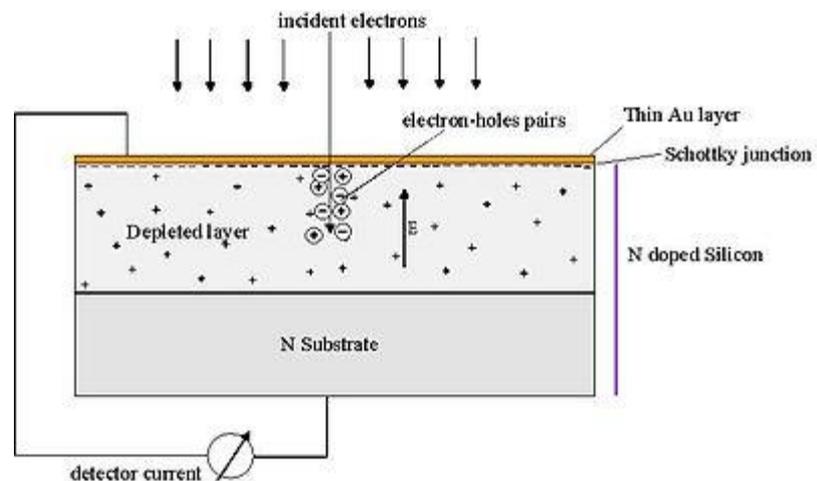
Par contre, les images réalisées avec les électrons rétrodiffusés bénéficient du fait que ces électrons sont sensibles au numéro atomique des atomes constituant l'échantillon. Les atomes les plus lourds (ceux ayant un nombre important d'électrons/protons) réémettront plus d'électrons que les atomes plus légers. Cette particularité sera utilisée pour l'analyse en électrons rétrodiffusés. Les zones formées d'atomes avec un nombre atomique élevé apparaîtront plus brillantes que d'autres, c'est le contraste de phase. Cette méthode pourra permettre de mesurer l'homogénéité

chimique d'un échantillon et permettra une analyse qualitative. Pour une analyse quantitative, on aura recours à la fluorescence X.

### Rendement de rétrodiffusion, selon le numéro atomique

B	C	Al	Si	Fe	Co	Mo	La	Pt	Au
Z=5	Z=6	Z=13	Z=14	Z=26	Z=27	Z=42	Z=57	Z=78	Z=79
0.055	0.067	0.153	0.154	0.279	0.287	0.379	0.437	0.485	0.487

### iii. Détecteurs d'électrons rétrodiffusés



### Détecteur d'électrons rétrodiffusés

Un des détecteurs d'électrons rétrodiffusés est une simple jonction, généralement une jonction Schottky. On parle souvent de détecteur à l'état solide. Il fonctionne sur le principe de la génération de paires électron-trou induite dans les matériaux semi-conducteurs par un électron incident doté d'une certaine énergie. Si la paire électron-trou est créée dans la zone déserte d'une jonction, les électrons libres et les trous se déplacent dans des directions opposées, de telle sorte que la charge collectée sur l'électrode externe peut être injectée à l'entrée d'un amplificateur de courant. Le gain interne de cette diode est typiquement de 2 500 pour des électrons incidents de 10 keV.

## Gain du détecteur

Energie des électrons E(eV)	Gain
20	5100
15	2800
9	2300

## Profondeur de pénétration de Kanaya-Okayama

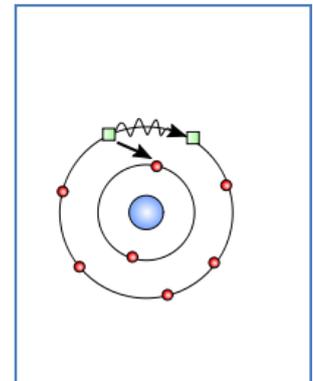
	5keV	10keV	20keV	30keV
Si	0.38 $\mu\text{m}$	1.22 $\mu\text{m}$	3.93 $\mu\text{m}$	7.67 $\mu\text{m}$
Au	0.085 $\mu\text{m}$	0.27 $\mu\text{m}$	0.86 $\mu\text{m}$	1.7 $\mu\text{m}$

1. Électrons Auger

Les électrons Auger sont des électrons émis lors de la désexcitation d'un atome. Ce phénomène a été découvert en 1922 par Lise Meitner qui cherchait en fait les électrons bêta d'origine nucléaire, mais Pierre Auger s'y est également intéressé au même moment pour en faire le sujet de sa thèse, et c'est son nom qui a été donné à ce phénomène, d'abord à l'étranger.

Lorsqu'un atome est bombardé par des rayonnements ionisants, un électron peut être retiré d'une couche interne atomique, laissant une place vacante, qu'un électron d'une couche de plus haute énergie peut venir remplir, causant un dégagement d'énergie. Cette énergie peut :

- causer l'émission d'un photon : fluorescence X ;
- être transmise à un électron atomique qui sera éjecté de l'atome : émission d'électron Auger.



Ce processus de désexcitation ne fait pas intervenir de photon (on parle de processus non radiatif) et ne doit pas être confondu avec l'auto-absorption d'un rayon X par l'atome qui l'émettrait, un phénomène extrêmement peu probable. L'émission Auger est en compétition avec l'émission X, de la même façon que l'émission gamma est en compétition avec la capture électronique au niveau nucléaire.

Ce phénomène est utilisé pour faire des analyses élémentaires de surface : c'est la « spectrométrie Auger ». Ce phénomène a également été identifié début 2013 comme responsable de la perte d'efficacité des LED à hautes intensités, une partie de l'énergie transmise étant convertie en chaleur et non en lumière.

Lorsqu'un atome est bombardé par un électron primaire, un électron d'une couche profonde peut être éjecté et l'atome entre dans un état excité. La désexcitation

peut se produire de deux façons différentes : en émettant un photon X (transition radiative ou fluorescence X) ou en émettant un électron Auger (effet Auger). Lors de la désexcitation, un électron d'une couche supérieure vient combler la lacune créée par l'électron initialement éjecté. Durant cette transition, l'électron périphérique perd une certaine quantité d'énergie qui peut être émise sous forme de photon X ou peut alors être transmise à un électron d'une orbite plus externe et donc moins énergétique. Cet électron périphérique se retrouve à son tour éjecté et peut être récupéré par un détecteur.

Les électrons Auger possèdent une très faible énergie et sont caractéristiques de l'atome qui les a émis. Ils permettent ainsi d'obtenir des informations sur la composition de l'échantillon et plus particulièrement de la surface de l'échantillon ainsi que sur le type de liaison chimique, dans la mesure évidemment où le MEB est équipé d'un détecteur d'électrons réalisant une discrimination en énergie. Ce sont des MEB spécialisés qui sont équipés d'analyseurs en énergie.

On parle alors d'« analyse Auger » ou de « spectrométrie Auger ». Le niveau de vide des microscopes électroniques Auger doit être bien meilleur que pour les MEB ordinaires, de l'ordre de 10<sup>-10</sup> Torr .

### *Spectrométrie Auger*

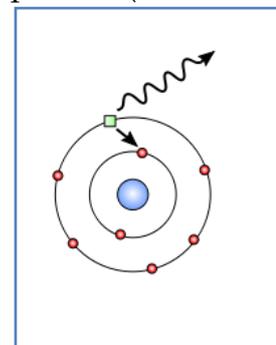
Un spectromètre Auger est un appareil très semblable à un microscope électronique à balayage ; il permet d'ailleurs de faire des images du même type.

L'appareil comporte un canon électronique qui bombarde l'échantillon, et un détecteur d'électrons qui détecte les électrons Auger et détermine leur énergie. L'énergie des électrons permet de déterminer la nature chimique des atomes, et le mode balayage permet de dresser une cartographie chimique de la surface de l'échantillon.

Les électrons Auger ayant une faible énergie, seuls ceux provenant des premières couches atomiques sortent de l'échantillon, c'est donc une méthode d'analyse superficielle. Pour la même raison, il faut travailler en vide poussé (ultra-vide, de l'ordre de 10<sup>-8</sup> Pa, 10<sup>-10</sup> Torr). Par ailleurs, ce sont les éléments légers (faible numéro atomique, Z) qui produisent le plus d'électrons Auger, les atomes lourds (Z élevé) produisant surtout des photons X. L'analyse chimique est donc limitée aux éléments légers.

## **2. Rayon X**

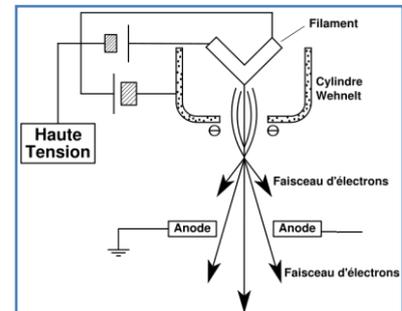
L'impact d'un électron primaire à haute énergie peut ioniser un atome à une couche interne. La désexcitation, le remplissage de l'ordre énergétique de la structure électronique, se produit avec émission de rayons X. L'analyse de ces rayons permet d'obtenir des informations sur la nature chimique de l'atome.



## IV.5. Appareillage

### A. Canon à électrons

Le canon à électrons est un des composants essentiels d'un microscope électronique à balayage. C'est en effet la source du faisceau d'électrons qui viendra balayer la surface de l'échantillon. La qualité des images et la précision analytique que l'on peut obtenir avec un MEB requièrent que la tache électronique sur l'échantillon soit à la fois fine, intense et stable.



Une forte intensité dans une tache la plus petite possible nécessite une source « brillante ». L'intensité ne sera stable que si l'émission de la source l'est également.

Le principe du canon à électrons est d'extraire les électrons d'un matériau conducteur (qui en est une réserve quasiment inépuisable) vers le vide où ils sont accélérés par un champ électrique.

Le faisceau d'électrons ainsi obtenu est traité par la colonne électronique qui en fait une sonde fine balayée sur l'échantillon.

Il existe deux familles de canon à électrons selon le principe utilisé pour extraire les électrons :

- l'émission thermoïonique, avec les filaments de tungstène et pointes LaB6 ;
- l'émission par effet de champ.

Il existe également un principe intermédiaire : la source Schottky à émission de champ, de plus en plus employée.

Suivant ces distinctions et le mode de fonctionnement, les canons à électrons ont des propriétés et des caractéristiques différentes. Il existe des grandeurs physiques pour les caractériser. La principale est la brillance mais la durée de vie est également très importante, ainsi que la stabilité. Le courant maximum disponible peut également être pris en considération, ainsi que la dispersion énergétique.

#### a) Émission thermoïonique : Filament de tungstène et pointes LaB6

Des matériaux tels que le tungstène et l'hexaborure de lanthane (LaB6) sont utilisés en raison de leur faible travail de sortie, c'est-à-dire de l'énergie nécessaire pour extraire un électron de la cathode. En pratique, cette énergie est apportée sous forme d'énergie thermique en chauffant la cathode à une température suffisamment élevée pour qu'une certaine quantité d'électrons acquière l'énergie suffisante pour franchir la barrière de potentiel qui les maintient dans le solide. Les électrons qui ont franchi cette barrière de potentiel se retrouvent dans le vide où ils sont ensuite accélérés par un champ électrique.

Dans la pratique, on peut utiliser un filament de tungstène, formé comme une épingle à cheveux, que l'on chauffe par effet Joule, comme dans une ampoule électrique. Le filament est ainsi porté à une température supérieure à 2 200 °C, typiquement 2 700 °C. Les cathodes au LaB6 doivent être chauffées à une température moins élevée mais la technologie de fabrication de la cathode est un peu plus compliquée car le LaB6 ne peut pas être formé en filament. En fait, on accroche une pointe de monocristal de LaB6 à un filament en carbone. Le cristal d'hexaborure de lanthane est porté aux alentours de 1 500 °C pour permettre l'émission d'électrons. Cette cathode nécessite un vide plus poussé que pour un filament de tungstène (de l'ordre de  $10^{-6}$  à  $10^{-7}$  torr contre  $10^{-5}$ ). Les cathodes en hexaborure de Cerium (CeB6) ont des propriétés très voisines. Le filament de tungstène porté à une température de 2 700 °C a une brillance typique de  $10^5$  A. (cm<sup>2</sup>.sr<sup>-1</sup>) pour une tension d'accélération de 20 kilovolts. Il a, à cette température, une durée de vie entre 40 et 100 heures. Le diamètre de la source virtuelle est de l'ordre de 40 µm. La cathode LaB6 portée à une température de 1 500 °C a une brillance typique de  $10^6$  A.cm<sup>2</sup>.sr<sup>-1</sup> pour une durée de vie entre 500 et 1 000 heures. Le diamètre de la source virtuelle est de l'ordre de 15 µm.

### *b) Canons à émission de champ*

Le principe d'un canon à émission de champ est d'utiliser une cathode métallique en forme de pointe très fine et d'appliquer une tension de l'ordre de 2 000 à 7 000 volts entre la pointe et l'anode. On produit ainsi, par « effet de pointe », un champ électrique très intense, de l'ordre de  $10^7$  V.cm<sup>-1</sup>, à l'extrémité de la cathode. Les électrons sont alors extraits de la pointe par effet tunnel. Il existe deux types de canons à émission de champ (FEG en anglais pour Field Emission Gun) :

- l'émission de champ à froid (CFE en anglais). La pointe reste à température ambiante
- l'émission de champ assistée thermiquement (TFE en anglais). La pointe est alors portée à une température typique de 1 800 K

Le gros avantage des canons à émission de champ est une brillance théorique qui peut être cent fois plus importante que celle des cathodes LaB6. Le deuxième type de canon (assisté thermiquement) est de plus en plus utilisé, car il permet pour un sacrifice en brillance très modeste de mieux maîtriser la stabilité de l'émission. Le courant disponible est également plus élevé. Avec un canon à émission de champ froid, le courant disponible sur l'échantillon n'est en effet jamais supérieur à 1 nA, alors qu'avec l'assistance thermique, il peut approcher les 100 nA.

Une autre grosse différence entre les canons à émission de champ et les canons thermoïoniques est que la source virtuelle est beaucoup plus petite. Cela provient du fait que toutes les trajectoires sont normales à la surface de la pointe, qui est une sphère d'environ 1 µm. Les trajectoires semblent ainsi provenir d'un point. C'est ainsi que l'on obtient des brillances très élevées :  $10^8$  A.cm<sup>2</sup>.sr<sup>-1</sup> pour les cathodes froides et  $10^7$  A.cm<sup>2</sup>.sr<sup>-1</sup> pour les cathodes à émission de champ chauffées. Sur l'échantillon, la brillance est toujours dégradée.

Le très petit diamètre de la source virtuelle nécessite moins d'étages de réduction, mais un inconvénient est que la source, moins réduite est plus sensible aux vibrations.

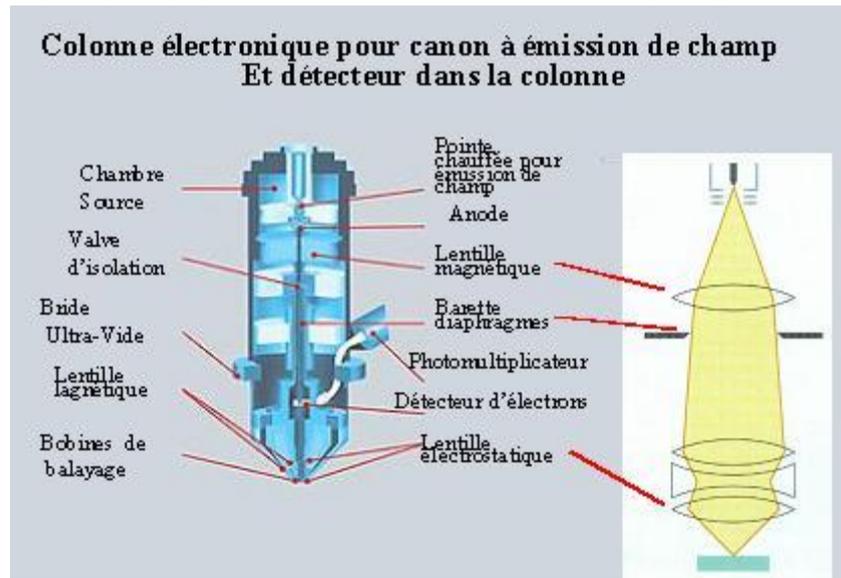
## **B. Colonne électronique**

### **1. *Colonnes pour canon à émission thermoïoniques***

La fonction de la colonne électronique est de produire à la surface de l'échantillon une image de la source virtuelle suffisamment réduite pour que la tache électronique (le spot) obtenue soit assez fine pour analyser l'échantillon avec la résolution requise, dans la gamme des 0,5 à 20 nm. La colonne doit également contenir des moyens pour balayer le faisceau. Comme les sources des canons à émission thermoïonique ont un diamètre typique de 20  $\mu\text{m}$ , la réduction de la colonne électronique doit être d'au moins 20 000, produite par trois étages comportant chacun une lentille magnétique (Voir figure ci-dessus). La colonne électronique doit également comporter un diaphragme de limitation d'ouverture, car les lentilles magnétiques ne doivent être utilisées que dans leur partie centrale pour avoir des aberrations plus petites que la résolution recherchée. L'astigmatisme résultant, par exemple de défaut de sphéricité des lentilles peut être compensé par un « stigmatiseur », mais l'aberration sphérique et l'aberration chromatique ne peuvent être corrigées. Le balayage de la tache électronique sur l'échantillon résulte de champs magnétiques selon les deux directions transverses, X et Y, produits par des bobines de déflexion qui sont parcourues par des courants électriques. Ces bobines de déflexion sont situées juste avant la dernière lentille.

### **2. *Colonnes pour canon à émission de champ***

Les colonnes électroniques montées avec des canons à émission de champ peuvent avoir une réduction de la source bien inférieure à celle des colonnes conventionnelles. La colonne Gemini représentée sur la figure ci-contre comporte deux lentilles magnétiques, mais cette paire de lentille, montées en doublet, ne constitue en fait qu'un seul étage de réduction. La structure en doublet permet d'éviter de limiter le nombre de cross-over, c'est-à-dire, d'images intermédiaires de la source, comme sur les colonnes conventionnelles, car ces cross-over sont générateurs de dispersion en énergie et donc d'aberration chromatique.



La forte brillance des sources à émission de champ les rend particulièrement propices aux applications à basse énergie d'impact, c'est-à-dire inférieure à 6 keV. Car la brillance étant proportionnelle à l'énergie d'accélération, l'obtention d'un courant électronique primaire confortable ne saurait tolérer le cumul de deux handicaps, celui d'une source médiocre et d'une faible énergie d'accélération.

Plusieurs raisons peuvent pousser à rechercher les faibles énergies d'impact :

- lorsque l'image résulte d'un mode de détection qui met en cause l'ensemble de la poire de pénétration des électrons dans la matière, comme c'est le cas, par exemple, pour l'utilisation en microanalyse par rayons X : plus l'énergie d'impact est élevée, et plus la poire est évasée ;
- pour l'analyse dans les isolants dans le cas où une métallisation superficielle de l'échantillon introduirait un artefact de mesure.

Il existe un niveau d'énergie, situé aux environs de 1 500 eV dans le cas de la silice, pour lequel il y a autant d'électrons secondaires émis que d'électrons primaires incidents.

Pour travailler à basse énergie, par exemple à 1 500 eV ou à quelques centaines d'eV, il est intéressant de véhiculer les électrons à énergie plus importante dans la colonne, et de les ralentir juste avant l'échantillon. L'espace de ralentissement forme alors une lentille électrostatique, c'est ce qui est représenté sur la figure de ce paragraphe. Lorsque les électrons restent à énergie constante, les lentilles magnétiques ont des aberrations plus faibles que les lentilles électrostatiques, mais il se trouve que les lentilles comprenant une zone de ralentissement, nécessairement électrostatique, ont toutes les aberrations relatives à l'ouverture du faisceau considérablement réduite.

Lorsque l'énergie d'impact est faible, et qu'il y a un champ électrique de ralentissement proche de l'échantillon, la mise en place du détecteur d'électrons secondaires dans l'espace entre la dernière lentille et l'échantillon pose de plus en plus

de problèmes. Une solution consiste alors à disposer le détecteur à l'intérieur de la colonne. En effet, le champ électrique qui ralentit les électrons primaires, accélère les électrons secondaires. En anglais, ce type d'arrangement est connu sous le nom d'in-lens detector ou Through-The-Lens detector (détecteur TTL). En français, on pourrait dire « détecteur dans la colonne ».

### C. Détecteur d'électrons secondaires

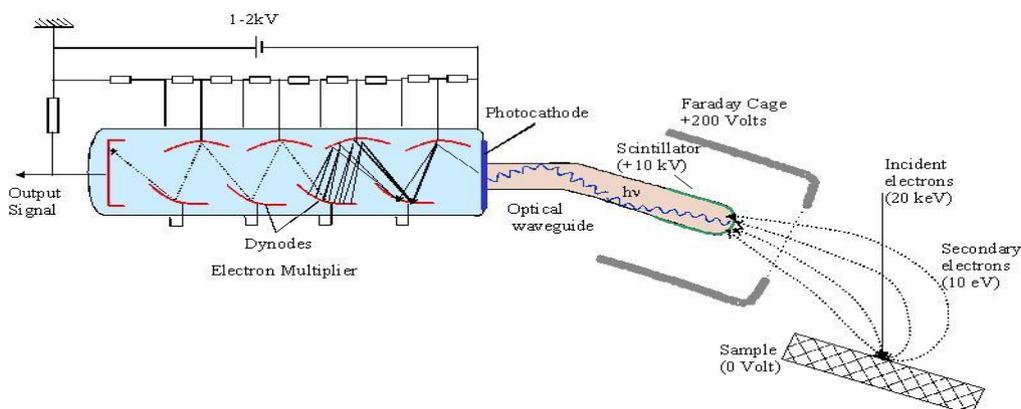
Le **détecteur Everhart-Thornley** est un détecteur d'électrons utilisé principalement dans les microscopes électroniques à balayage (MEB). Il a été développé dans les années 1960 par Thomas Eugene Everhart et R.F.M. Thornley à l'université de Cambridge.

#### I. Historique

En 1960, deux étudiants de Charles Oatley, Thomas Everhart et R.F.M. Thornley, ont eu l'idée, pour améliorer le système de collection utilisé à l'origine par Vladimir Zworykin et qui était constitué d'un écran phosphorescent / photomultiplicateur, d'ajouter un guide de lumière entre cet écran phosphorescent et ce photomultiplicateur. Ce guide permettait un couplage entre le scintillateur et le photomultiplicateur, ce qui améliorait grandement les performances. Inventé il y a plus d'un demi-siècle, ce détecteur est aujourd'hui celui le plus fréquemment utilisé.

#### I. Principe

Le détecteur Thornley-Everhart est un détecteur d'électrons secondaires. Il capte les électrons secondaires émis par l'échantillon dans un microscope électronique à balayage sous l'impact des électrons incidents et convertit chaque électron secondaire en plusieurs millions de charges électroniques disponibles en sortie du détecteur.



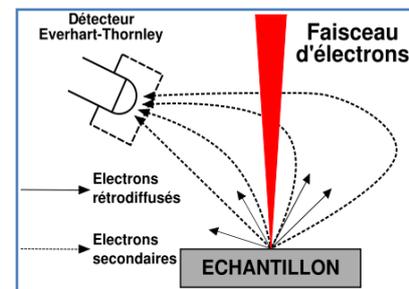
#### Détecteur Everhart-Thornley

Un détecteur Everhart-Thornley est composé d'un espace d'accélération qui amplifie l'énergie des ions, d'un scintillateur qui convertit les électrons en photons, d'un guide de lumière qui transporte les photons jusqu'à un photomultiplicateur qui

convertit les photons en électrons et multiplie les électrons. La charge électrique présente en sortie est ensuite détectée par un amplificateur électronique. Le scintillateur est porté à une tension de plusieurs kilovolts par rapport à une sorte de cage de Faraday dont le potentiel est proche de celui de l'échantillon de façon à ce que les électrons incidents ne soient pas trop perturbés. Dans le fonctionnement normal, la cage de Faraday est polarisée à quelque +200 volts par rapport à l'échantillon de façon à créer à la surface de l'échantillon un champ électrique suffisant pour drainer les électrons secondaires. Une grille permet aux électrons secondaires de pénétrer dans l'espace d'accélération qui amplifie l'énergie des électrons d'un facteur 50. Ce mode de fonctionnement n'est pas possible dans un MEB à faible vide étant donné que le potentiel du scintillateur ioniserait l'atmosphère de la chambre d'observation. A l'entrée du guide de lumière, le scintillateur, qui convertit les électrons en photons met en jeu la scintillation qui est un phénomène de fluorescence. À la sortie du guide de lumière, la conversion des photons en électrons est assurée par une photocathode mettant en jeu l'effet photoélectrique.

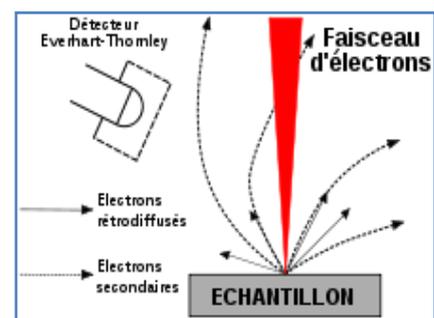
## II. Fonctionnement en tension positive

Sous une tension positive pouvant atteindre 250 volts (voir schéma à droite), la cage de Faraday attire avec beaucoup d'efficacité les électrons secondaires provenant de l'échantillon. Ce n'est pas seulement vrai pour les électrons provenant de l'échantillon mais également pour les électrons provenant de la chambre elle-même. C'est parce que le champ électrique généré par la cage de Faraday est fortement dissymétrique qu'on peut obtenir un effet de relief.



## III. Fonctionnement en tension négative

Lorsque le détecteur est utilisé avec une tension négative pouvant aller jusqu'à - 50 volts (voir schéma à gauche), le détecteur est capable de rejeter jusqu'à 90 % des électrons secondaires car leur énergie est souvent inférieure à 10 eV. Le détecteur Everhart-Thornley devient donc dans ce cas-là un détecteur d'électrons rétrodiffusés. La plupart des détecteurs détectent des électrons avec une énergie de 10 à 15 keV. C'est dans cet ordre de grandeur d'énergies que l'on retrouve les électrons rétrodiffusés mais pas les électrons secondaires.

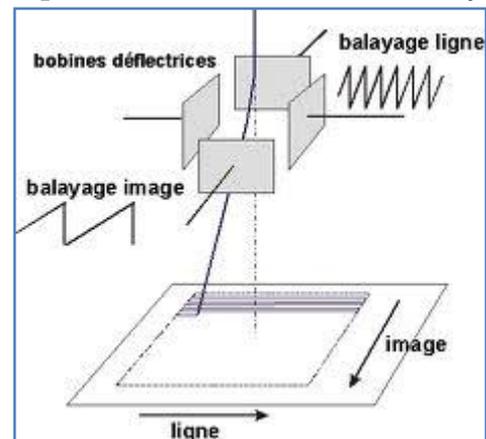


## ❖ La formation de l'image en microscopie électronique à balayage

### 1- Principe de l'imagerie électronique

Contrairement au microscope optique, qui fournit une image globale et simultanée de l'échantillon observé, le microscope électronique à balayage forme une image de la surface de l'échantillon par construction progressive. Cette image est généralement réalisée au moyen des électrons émis par la surface suite à un balayage par le faisceau d'électrons produit par le canon.

Le balayage est obtenu grâce à deux paires de bobines de déflexion situées au niveau de l'optique électronique (dans la lentille objectif), qui dévient le faisceau suivant deux axes perpendiculaires (X et Y). Le balayage suivant l'axe X (horizontal sur l'image) est beaucoup plus rapide que suivant l'axe Y (verticale). Le principe de ce balayage est schématisé sur la figure: il débute dans le coin supérieur gauche de la surface suivant l'axe X, représenté horizontalement sur l'écran d'affichage. À la fin de cette ligne, une déviation est appliquée suivant Y et une deuxième ligne est balayée. Le processus se poursuit jusqu'à ce que la surface sélectionnée soit complètement balayée.



Dans un microscope de type analogique, le balayage de surface est continu et synchronisé avec le balayage du faisceau d'un tube cathodique (CRT). Le signal collecté par le détecteur est utilisé pour contrôler la brillance de l'écran phosphorescent du CRT.

Dans un MEB numérique, la numérisation peut intervenir soit directement au niveau du balayage, soit au niveau du signal. L'image est constituée par une matrice de points discrets (pixels).

### 2- Paramètres de l'image

Les principaux paramètres accessibles à l'utilisateur lors de la formation de l'image sont :

- Taille de sonde : elle permet d'affiner les détails sur l'échantillon.
- Profondeur de champs : c'est la distance de travail WD ; elle est généralement choisie à 10 et ceci pour récolter le maximum d'électrons sur le détecteur.
- Dépendance de l'énergie primaire « Tension d'accélération » : elle dépend de la nature de l'échantillon.

### **3- Préparation de l'échantillon**

La qualité des images obtenues en microscopie électronique à balayage dépend grandement de la qualité de l'échantillon analysé. Idéalement, celui-ci doit être absolument propre, si possible plat et doit conduire l'électricité afin de pouvoir évacuer les électrons. Il doit également être de dimensions relativement modestes, de l'ordre de 1 à 2 centimètres. Toutes ces conditions imposent donc un travail préalable de découpe et de polissage. Les échantillons isolants (échantillons biologiques, polymères, etc.) doivent en plus être métallisés, c'est-à-dire recouverts d'une fine couche de carbone ou d'or. Cependant cette couche métallique, du fait de son épaisseur, va empêcher la détection de détails très petits. On peut donc utiliser un faisceau d'électrons de plus basse énergie qui évitera de charger l'échantillon (et donc de perdre de la visibilité), la couche métallique ne sera alors plus nécessaire.

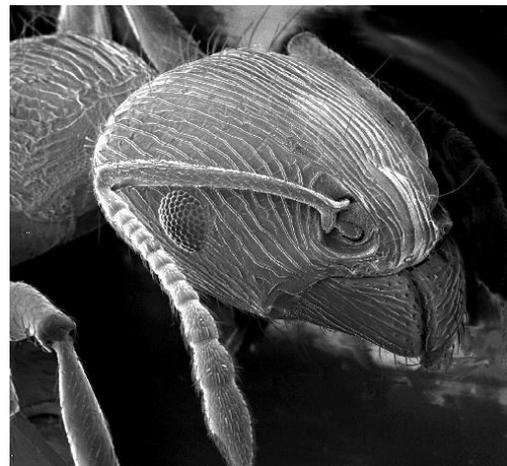
### **4- Échantillons biologiques**

Par nature, les échantillons biologiques contiennent de l'eau et sont plus ou moins mous. Ils nécessitent donc une préparation plus attentive qui vise à les déshydrater sans en détruire la paroi des cellules. De plus, comme tous les échantillons destinés à être observés dans un MEB, ceux-ci doivent être conducteurs. Pour cela, ils doivent donc subir une préparation spécifique en plusieurs étapes.

La première étape est une étape de fixation qui vise à tuer les cellules tout en s'efforçant d'en conserver les structures pour que l'on puisse observer l'échantillon dans un état aussi proche que possible de l'état vivant. La seconde étape consiste à extraire de l'échantillon les éléments destinés à l'observation. Il n'est pas rare de ne s'intéresser qu'à un organe ou à un élément précis du spécimen, par exemple, la surface d'un œil, un élytre, une écaille ou un poil d'un insecte. Il faut donc souvent isoler cette partie avant de la préparer pour l'observation. Il existe plusieurs techniques pour extraire ces parties. La plus simple étant une dissection manuelle ou la dissolution des parties molles et les chairs.

Une condition nécessaire à tous les échantillons mais plus particulièrement les échantillons biologiques est la propreté. La surface de l'échantillon biologique à étudier doit contenir le moins d'impuretés possible, pour permettre une netteté parfaite même avec des agrandissements importants. Pour cela, il existe trois principales techniques : le nettoyage manuel, mécanique ou chimique.

Les échantillons doivent être absolument secs et ne comporter aucune trace d'eau. En effet, la pression dans la chambre d'observation est très faible et les molécules d'eau contenues dans l'échantillon risqueraient de détruire les cellules en s'évaporant ou de polluer la chambre



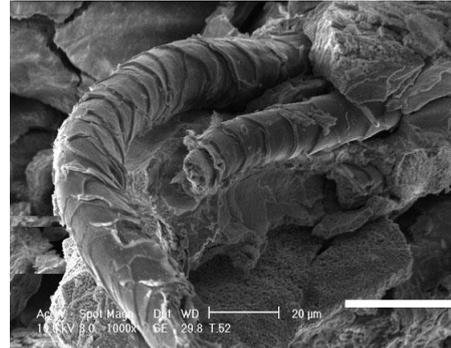
d'observation. Il existe également différentes méthodes pour y parvenir suivant la nature de l'échantillon biologique : séchage à l'air, par contournement du point critique ou par déshydratation chimique.

Une fois nettoyé, séché, rendu conducteur, l'échantillon est prêt à être monté sur le porte-objet est placé dans la chambre d'observation.

### 5- Échantillons massif

Des échantillons contenant des hydrocarbures doivent être nettoyés avant observation, pour éviter le noircissement de la zone observée par le cracking de ces hydrocarbures par le faisceau d'électron, et la contamination du microscope. L'échantillon doit avoir une conductibilité électrique, elle doit être suffisante pour assurer l'écoulement des charges superficielles. Les métaux ne posent en principe

pas de problèmes, si ce n'est par la présence de couches d'oxydation superficielle (cas des alliages légers et notamment à basse tension). Les isolants seront recouverts d'une mince couche conductrice. Selon l'échantillon, l'observation prévue et le type de microscope, les matériaux utilisés sont l'Au, l'alliage Au-Pd, le Pt, le Cr ou l'Ir, déposés généralement par pulvérisation cathodique. Cette technique de dépôt permet un bon contrôle de l'épaisseur (50 à 300Å), l'absence d'ombrage, et pas d'échauffement de l'échantillon pendant le dépôt. Dans le cas d'échantillons isolants poreux ou de grande surface, il est bon de masquer les parties inutiles avec du papier aluminium et de faire de bonnes liaisons électriques entre cet alu, l'échantillon et le porte-échantillon.

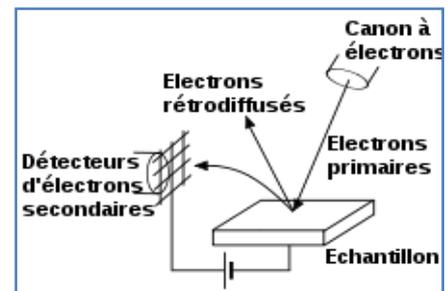


## ❖ Différents types d'imageries

Un microscope électronique à balayage peut avoir plusieurs modes de fonctionnement suivant les particules analysées.

### a. Imagerie en électrons secondaires

Dans le mode le plus courant, un détecteur d'électrons transcrit le flux d'électrons en une luminosité sur un écran de type télévision. En balayant la surface, on relève les variations de contraste qui donnent une image de la surface avec un effet de relief.



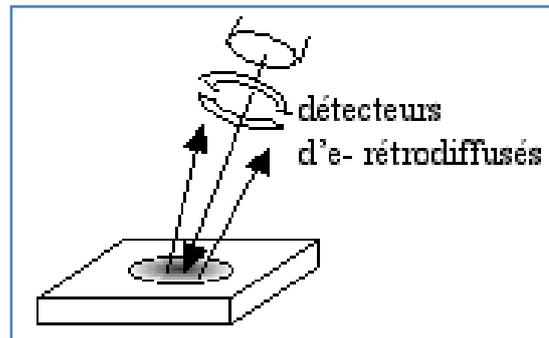
La couleur (noir et blanc) sur la micrographie obtenue est une reconstruction par un système électronique et n'a rien à voir avec la couleur de l'objet.

La détection des électrons secondaires est le mode classique d'observation de la morphologie de la surface. Les électrons secondaires captés proviennent d'un volume étroit (environ 10 nm). De fait, la zone de réémission fait à peu près le même diamètre que le faisceau. La résolution du microscope est donc le diamètre du faisceau, soit environ 10 nm. Une grille placée devant le détecteur d'électrons, polarisée positivement (200-400 V), attire les électrons. De cette manière, la majorité des électrons secondaires sont détectés alors que les électrons rétrodiffusés, qui ont une énergie plus élevée, ne sont quasiment pas déviés par le champ électrique produit par la grille du collecteur.

La quantité d'électrons secondaires produite ne dépend pas de la nature chimique de l'échantillon, mais de l'angle d'incidence du faisceau primaire avec la surface : plus l'incidence est rasante, plus le volume excité est grand, donc plus la production d'électrons secondaires est importante, d'où un effet de contraste topographique (une pente apparaît plus « lumineuse » qu'un plat). Cet effet est renforcé par le fait que le détecteur est situé sur le côté ; les électrons provenant des faces situées « dos » au détecteur sont réfléchis par la surface et arrivent donc en plus petite quantité au détecteur, créant un effet d'ombre.

### b. Imagerie en électrons rétrodiffusés

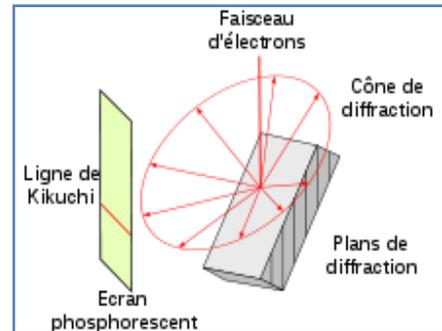
Les électrons rétrodiffusés proviennent d'un volume plus important ; le volume d'émission fait donc plusieurs fois la taille du faisceau. La résolution spatiale du microscope en électrons rétrodiffusés est d'environ 100 nm. Les électrons rétrodiffusés traversent une épaisseur importante de matière avant de ressortir (de l'ordre de 450 nm). La quantité d'électrons capturés par les atomes rencontrés et donc la quantité d'électrons rétrodiffusés qui ressortent dépend de la nature chimique des couches traversées. Le



taux d'émission électronique augmente avec le numéro atomique. On obtient donc un contraste chimique, les zones contenant des atomes légers (A faible) apparaissant en plus sombre. Le contraste topographique obtenu dépendra essentiellement du type de détecteur et de sa position. Dans le cas d'un détecteur annulaire placé dans l'axe du faisceau primaire, au-dessus de l'échantillon, les électrons rétrodiffusés seront redirigés vers le haut de la colonne : le taux d'émission dépend peu du relief, l'image apparaît donc « plate ». Dans le cas d'un détecteur en position latérale (Everhart-Thornley polarisé négativement), les électrons rétrodiffusés émis par les faces "cachées" illuminées par le faisceau ne peuvent atteindre le détecteur, en raison de l'absence de déviation opérée par ce dernier sur ces électrons ayant une grande énergie cinétique : il en résulte une image avec des ombres portées très marquées.

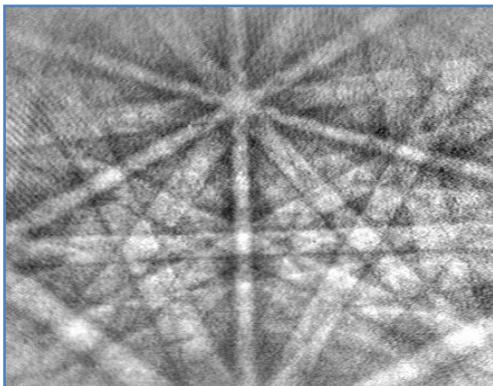
### c. Imagerie en diffraction d'électrons rétrodiffusés

Comme toute particule élémentaire, les électrons ont un comportement corpusculaire et ondulatoire. Ce mode d'imagerie en diffraction d'électrons rétrodiffusés (plus connu sous le nom de EBSD pour Electron BackScatter Diffraction en anglais) utilise la propriété ondulatoire des électrons et leur capacité à diffracter sur un réseau cristallographique. Elle est particulièrement efficace pour caractériser la microstructure des matériaux polycristallins.



Elle permet de déterminer l'orientation des différents grains dans un matériau polycristallin et l'identification des phases d'une cristallite dont la composition a préalablement été faite par spectrométrie X.

Couplé à un capteur CCD, le détecteur EBSD est composé d'un écran phosphorescent qui se trouve directement dans la chambre d'analyse du microscope. L'échantillon est incliné en direction du détecteur et l'angle par rapport au faisceau d'électrons primaires est de l'ordre de 70°. Lorsque les électrons viennent frapper la surface de l'échantillon, ils la pénètrent sur une certaine profondeur et sont diffractés



par les plans cristallographiques selon un angle  $\theta_B$  dont la valeur est donnée par la loi de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin \theta_B = n \cdot \lambda$$

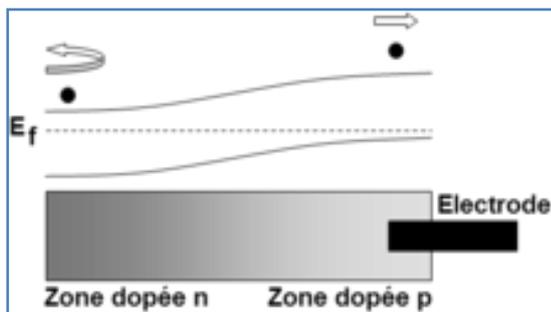
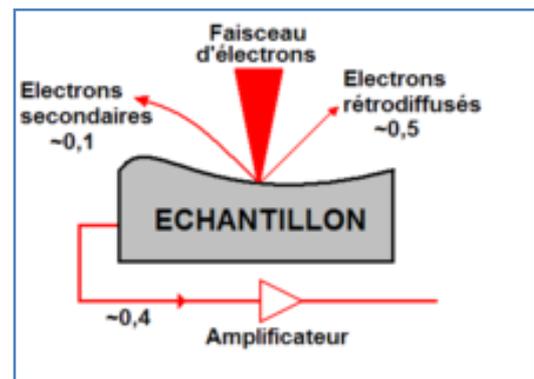
$d_{hkl}$  représente la distance interréticulaire,  $\lambda$  la longueur d'onde et le nombre entier  $n$  l'ordre de diffraction.

La diffraction se fait sur 360° et chaque plan diffractant crée un « cône de diffraction » dont le sommet se situe au point d'impact du faisceau d'électrons primaires. Il existe donc autant de cônes de diffraction que de plans diffractants. L'espacement entre ces différents cônes est, par l'intermédiaire de la loi de Bragg, relié à la distance entre les plans cristallins. L'inclinaison de l'échantillon et la position de l'écran phosphorescent sont telles que ces cônes viennent frapper l'écran. Les électrons font scintiller l'écran phosphorescent et peuvent être détectés par la caméra CCD. Sur l'écran, ces portions de cônes tronqués apparaissent sous la forme de lignes. Le cliché de diffraction que l'on obtient est une superposition de bandes sombres alternées avec des bandes de plus forte intensité que l'on appelle lignes de Kikuchi. Ces lignes, leurs divers points d'intersection et leurs espacements, peuvent être, en connaissant la distance de l'écran à l'échantillon, convertis en angles et l'on peut ainsi déterminer les paramètres de maille.

Avec cette méthode et du fait de la grande inclinaison de l'échantillon, la résolution spatiale est très asymétrique : de l'ordre de 1  $\mu\text{m}$  latéralement mais de l'ordre de 50 à 70  $\mu\text{m}$  longitudinalement.

#### d. Imagerie en courant d'échantillon

Le principe de l'imagerie en courant d'échantillon (en anglais EBIC pour Electron Beam Induced Current ou Courant Induit par un Faisceau Électronique) est différent des précédents modes de fonctionnement car il n'est pas basé sur une analyse des particules éventuellement réémises par la matière mais sur une mesure du courant transmis par l'échantillon. Lorsqu'un échantillon est bombardé par un certain flux d'électrons incidents, environ 50 % de ces éléments sont réémis sous forme d'électrons rétrodiffusés et 10 % sous forme d'électrons secondaires.



Le reste du flux d'électrons se propage à travers l'échantillon jusqu'à la terre. En isolant l'échantillon on peut canaliser ce courant et en l'amplifiant, on peut l'utiliser pour créer une image de la structure de l'échantillon : c'est le principe de l'imagerie en courant d'échantillon.

Le courant induit au sein de l'échantillon est particulièrement sensible à un éventuel champ électrique. La technique par courant d'échantillon est principalement utilisée pour représenter des régions où le potentiel électrique varie. La différence de dopage au sein d'une jonction p-n entre la zone dopée n et les zones dopées p induit une polarisation. Cette technique est particulièrement utilisée pour étudier les jonctions p-n des semi-conducteurs où la conductivité électrique varie en fonction du dopage. Lorsque le faisceau d'électrons se situe sur la zone dopée n, le courant transmis est faible alors que lorsqu'il se trouve sur la zone dopée p, les électrons se propagent plus facilement et la zone apparaît en plus clair. En dehors de cet exemple des jonctions p-n, l'imagerie en courant d'électrons est particulièrement adaptée pour repérer des défauts (par exemple un défaut ponctuel) d'un réseau cristallin qui apparaissent alors sous la forme de points ou de lignes noirs, une hétérogénéité de dopage.

#### e. Imagerie chimique élémentaire par spectrométrie de rayons X

L'énergie des rayons X émis lors de la désexcitation des atomes dépend de leur nature chimique (ce sont les raies caractéristiques). En analysant le spectre des rayons X, on peut avoir une analyse élémentaire, c'est-à-dire savoir quels types d'atomes sont

présents. Le faisceau balayant l'écran, on peut même dresser une cartographie chimique, avec toutefois une résolution très inférieure à l'image en électrons secondaires (de l'ordre de 3  $\mu\text{m}$ ). L'analyse peut se faire par dispersion de longueur d'onde (WDS, wavelength dispersive spectroscopy), c'est le principe de la microsonde de Castaing inventée en 1951 par Raymond Castaing, ou par sélection d'énergie (EDS, energy dispersive spectroscopy). La technique utilisant les longueurs d'onde est plus précise et permet des analyses quantitatives alors que celle utilisant l'énergie est plus rapide et moins coûteuse. En dispersion d'énergie la détection des photons X est réalisée par un détecteur constitué d'une diode de cristal de silicium dopé en lithium en surface ou d'un cristal de Germanium. Ce cristal est maintenu à la température de l'azote liquide pour minimiser le bruit électronique, et ainsi améliorer la résolution en énergie et donc la résolution spectrale. Le détecteur est protégé par une fenêtre en béryllium pour éviter son givrage lors d'un contact avec l'air ambiant.

## **IV.5. Applications**

### **a. Science des matériaux**

Les MEB utilisés en métallographie sont généralement équipés d'un spectromètre X qui permet leur utilisation en microsonde de Castaing. Ce sont des outils très communément répandus pour la caractérisation microstructurale des matériaux qui permettent d'obtenir à la fois des renseignements relatifs à la morphologie et à la répartition des constituants, et des informations cristallographiques et compositionnelles. Pour obtenir certaines figures de diffraction (pseudo-Kikuchi, Kossel), on est amené à pervertir le système de balayage de l'instrument : au lieu de générer un balayage en mode rectangulaire, on excite des bobines de déflexion de façon à faire pivoter le faisceau de plusieurs degrés autour d'un point fixe de l'échantillon. L'image générée est alors une figure de diffraction correspondant à une zone de l'échantillon de quelques micromètres.

### **b. Biologie**

Au contraire des microscopes électroniques en transmission, le MEB se prête peu à l'étude des cellules. Par contre, la vision en relief du MEB se prête bien à l'observation des micro-organismes, pas forcément pour le pouvoir de résolution spatial, mais pour la profondeur de champ nettement plus élevée que celle des microscopes optiques.



*Image prise au MEB de diverses sortes de pollens (fausses couleurs)*

# *Chapitre V*

## **Méthodes d'analyse thermique**

## V.1. Introduction

L'analyse thermique est une série de techniques qui mesure l'évolution, en fonction de la température, du temps et de l'atmosphère, d'une grandeur physique ou chimique d'un matériau minéral ou organique. L'analyse thermique peut être simple ou différentielle selon que la mesure de la grandeur physique considérée est effectuée directement ou par comparaison avec le comportement d'un échantillon de référence ne subissant pas de modification de la grandeur physique dans le domaine de température étudié. L'analyse thermique peut être aussi statique ou dynamique selon que la mesure est effectuée en régime isotherme ou bien pendant l'échauffement ou le refroidissement progressif de l'échantillon. Les mesures peuvent avoir lieu dans un gaz réactif comme l'air ou dans un gaz inerte comme le diazote ou l'hélium, avec ou sans débit de gaz. Les méthodes d'analyse thermique peuvent être utilisées seules ou couplées avec d'autres méthodes d'analyse comme la spectrométrie (IR, RMN, MS...). Les résultats des analyses thermiques sont généralement représentés en fonction de la température, mais peuvent aussi être présentés en fonction du temps (cas d'un test en isotherme) ou de la fréquence (cas de la DMA). Les transformations subies par la matière pendant son traitement thermique peuvent être réversibles (fusion...) ou irréversibles (décomposition...).

Ces transformations peuvent être, entre autres :

- une absorption de chaleur (réaction endothermique) ou un dégagement de chaleur (réaction exothermique) ;
- une augmentation de masse (oxydation...) ou une diminution de masse (décomposition...) ;
- une augmentation de volume (dilatation) ou une diminution de volume (contraction).

## V.2. Analyse calorimétrique

La **calorimétrie différentielle à balayage** (en anglais, *Differential Scanning Calorimetry* ou DSC) est une technique d'analyse thermique. Elle mesure les différences des échanges de chaleur entre un échantillon à analyser et une référence (par exemple alumine, mais peut aussi être de l'air).

Elle permet de déterminer les transitions de phase :

- la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) des polymères, des verres métalliques et des liquides ioniques ;
- les températures de fusion et de cristallisation ;
- les enthalpies de réaction, pour connaître les taux de réticulation de certains polymères.

Les analyses sont réalisées sous balayage d'un gaz inerte (par exemple, l'azote ou l'argon) pour éviter toute réaction du matériau à étudier avec l'atmosphère du four. L'appareil subit des changements de température importants. Par conséquent, la position de certains éléments de la DSC va varier. L'ensemble des calculs réalisés par l'interface informatique se fait par rapport au thermocouple positionné entre l'échantillon et la référence. En bougeant, les résultats vont être faussés. Il est donc nécessaire de calibrer régulièrement en vérifiant par exemple les températures de fusion à l'aide de l'indium, du zinc ou du plomb.

#### **a. Principe**

Cette technique se base sur le fait que lors d'une transformation physique, telle qu'une transition de phase, une certaine quantité de chaleur est échangée avec l'échantillon pour être maintenu à la même température que la référence. Le sens de cet échange de chaleur entre l'échantillon et l'équipement dépend de la nature endothermique ou exothermique du processus de transition. Ainsi, par exemple, un solide qui fond va absorber plus de chaleur pour pouvoir augmenter sa température au même rythme que la référence. La fusion (passage de l'état solide à l'état liquide) est en effet une transition de phase endothermique car elle absorbe la chaleur. De même, l'échantillon peut subir des processus exothermiques, tels que la cristallisation, lorsqu'il transmet de la chaleur au système. En mesurant la différence de flux de chaleur entre l'échantillon et la référence, un calorimètre différentiel à balayage peut mesurer la quantité de chaleur absorbée ou libérée au cours d'une transition. Cette technique peut également être utilisée pour observer des changements de phase plus subtils, comme les transitions vitreuses.

La DSC est largement utilisée en milieu industriel en contrôle qualité en raison de son applicabilité dans l'évaluation de la pureté d'échantillons ou dans l'étude du durcissement de polymères.

#### **b. Méthode par compensation**

Dans cette méthode (initialement inventée par PerkinElmer), l'échantillon et la référence sont placés dans deux fours différents mais dans la même enceinte calorifique. La variation de température entre les deux fours se fait simultanément par la même quantité de calories. La température est maintenue toujours égale dans les deux fours, et varie de manière linéaire. Les différences des énergies absorbées ou dégagées par l'échantillon et la référence sont mesurées. Lorsqu'une transition se produit, selon qu'elle soit endothermique ou exothermique, l'échantillon va absorber ou dégager de l'énergie. Un générateur de puissance fournit plus ou moins d'énergie par rapport à la référence. C'est cette variation d'énergie qui est enregistrée en fonction du temps ou de la température.

**c. Méthode des flux de chaleur**

Pour cette méthode (mise au point par Du Pont de Nemours-Mettler), l'échantillon et la référence sont placés dans un même four. Une sonde de platine permet de contrôler et d'enregistrer l'évolution de la température de l'appareil. Le signal température est ensuite converti en signal de puissance calorifique. Cette technique mesure les différences de flux de chaleur entre l'échantillon et la référence pendant un cycle de température. La température de chauffe, fournie par une résistance électrique, varie linéairement.

**d. Comparaison avec l'analyse thermique différentielle**

La calorimétrie différentielle à balayage et l'analyse thermodifférentielle (ATD) sont très souvent confondues. Il existe pourtant une différence fondamentale entre ces deux méthodes. Avec un appareil de DSC, on mesure des différences d'énergie, tandis qu'avec l'ATD, on mesure des différences de température. L'ATD est très peu utilisée pour la caractérisation de polymères car les signaux issus des changements de phase ou d'état de la matière sont de très faible amplitude<sup>3</sup>.

### **V.3. Analyse Thermo différentielle (ATD)**

L'analyse thermo différentielle (ATD) a été imaginée par Roberts-Austen en 1899. Le principe de cette méthode consiste à suivre l'évolution de la différence de température ( $\Delta T$ ) entre l'échantillon étudié et un corps témoin inerte, c'est-à-dire dépourvu d'effets thermiques dans le domaine de température étudié. L'analyse thermique est la première méthode physique qui fut utilisée pour la recherche et la détection des changements de phases au cours de l'évolution d'un système chimique par variation de température. C'est une méthode calorimétrique, puisqu'elle met à profit les effets thermiques, positifs ou négatifs selon les cas, qui accompagnent ces changements. Pour les mélanges, une détection des constituants n'est pas toujours réalisable car de nombreuses limitations empêchent l'ATD d'être une méthode générale d'analyse quantitative :

- 1) chevauchement des accidents caractéristiques.
- 2) réactions chimiques entre constituants solides du mélange.
- 3) apparition d'une phase liquide qui entraîne une réaction secondaire avec les autres corps.
- 4) influence de certaines impuretés sur la forme et la position des accidents.

L'intérêt de l'ATD pour l'étude des céramiques porte sur trois points essentiels :

- La mise en évidence des phénomènes de transition de phases.
- L'identification des phases cristallines mises en jeu après interprétation des phénomènes endothermiques ou exothermiques enregistrés à des températures caractéristiques.
- L'évaluation de la température de cuisson du matériel étudié en fonction des phases apparues.

L'ATD s'appuie sur la mesure de la chaleur libérée ou absorbée par la matière au cours des transformations physico-chimiques. Il est important de préciser que le cortège minéralogique et pétrographique utilisé par le potier ne se retrouve pas dans le produit final.

En dehors de l'aspect identification des espèces, l'ATD rend des services dans l'étude des comportements des minéraux vis-à-vis de la chaleur. Les changements de structure sont ainsi mis en évidence par recoupement avec les autres méthodes physico-chimiques (notamment la Diffraction de rayons X avant et après ATD).

#### **V.4. Analyse Thermogravimétrique**

L'analyse thermogravimétrique (ATG), en anglais thermogravimetric analysis (TGA), est une technique d'analyse thermique qui consiste en la mesure de la variation de masse d'un échantillon en fonction du temps, pour une température ou un profil de température donné.

Une telle analyse suppose une bonne précision pour les trois mesures : masse, température et variation de température. Comme les courbes de variations de masse sont souvent similaires, il faut souvent réaliser des traitements de ces courbes afin de pouvoir les interpréter. La dérivée de ces courbes montre à quels points ces variations sont les plus importantes.

L'ATG est souvent employée dans la recherche et les essais pour déterminer les caractéristiques de matériaux tels que les polymères, pour estimer la cinétique d'oxydation en corrosion à haute température, pour déterminer les températures de dégradation, l'humidité absorbée par le matériau, la quantité en composés organiques et inorganiques d'un matériau, le point de décomposition d'un explosif et des résidus de solvants.

##### **a. Appareillage**

Un appareil se compose typiquement d'une enceinte étanche permettant de maîtriser l'atmosphère de l'échantillon, d'un four permettant de gérer la température, d'un module de pesée (microbalance), d'un thermocouple pour mesurer la température et d'un ordinateur permettant de piloter l'ensemble et d'enregistrer les données. La microbalance est normalement sous atmosphère inerte (par exemple diazote ou argon) ;

ce gaz constitue un « couvercle » empêchant le gaz réactif de pénétrer dans l'enceinte du module de pesée, et le gaz doit être moins dense que le gaz réactif. L'appareil dispose d'un système de refroidissement, habituellement à circulation d'eau, de limiter les parties chaudes. Selon les modèles, l'appareil peut être plus ou moins automatisé (commandes de la pompe à vide et ouverture et fermeture des gaz manuelles, ou bien commandes automatisées avec électrovannes).

Pour accrocher l'échantillon, on utilise typiquement des solutions suivantes :

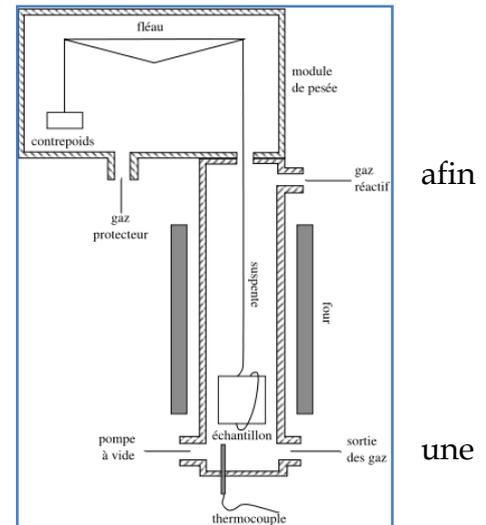
- on l'entoure d'un fil de platine ;
- on le perce d'un trou, et on l'accroche à un fil de platine (technique de l'« hameçon ») ;
- on le place dans une nacelle, de fil de platine tressé (facilite le flux de gaz) ou d'alumine (plus inerte à haute température), la nacelle étant accrochée à la suspenste.

À la place de la suspenste, on peut utiliser une « canne ATD » : il s'agit d'un module d'analyse thermodifférentielle de petite taille qui remplace la suspenste. La canne ATD permet de relever la chaleur de réaction, et la balance mesure la variation de masse. On a alors un appareil mixte ATG-ATD (ou TG-DTA en anglais). Si l'atmosphère réactive utilisée est corrosive, on peut ajouter une « sur-enceinte », en général en silice, afin de réduire encore le risque de reflux de l'atmosphère réactive dans le module de pesée.

### b. Module de pesée

Une des manières d'enregistrer la variation de masse consiste à maintenir le fléau de la balance en position horizontale, et à mesurer la force nécessaire — donc la différence de poids entre l'ensemble suspenste-échantillon et le contrepoids — pour maintenir cette position. Pour cela, on utilise des électroaimants : on enregistre le courant nécessaire pour maintenir l'équilibre. Pour détecter une rupture d'équilibre, on peut utiliser un système optique : on fixe une plaque percée sur le fléau, on place une lampe d'un côté et deux capteurs photoélectriques de l'autre. Si le fléau penche d'un côté, la lumière qui passe dans le trou excite le détecteur, et le régulateur augmente donc l'intensité du courant afin que le détecteur ne soit plus éclairé. Les anciens appareils utilisaient un fléau avec un ressort de rappel, la variation de masse étant proportionnelle à la rotation du fléau (en raison de la loi des ressorts). Le fléau pouvait être relié à un stylet, le stylet effectuant un tracé sur un papier déroulant ; l'amplification était définie par la raideur du ressort et le bras de levier du stylet.

Dans certains systèmes, le fléau était couplé à un miroir qui tournait avec lui ; ce miroir déviait un faisceau lumineux qui venait impressionner une pellicule photographique qui défilait, le tout dans une chambre noire. En révélant la pellicule, on avait ainsi le



tracé. L'amplification était alors définie par la raideur du ressort et par la longueur du trajet lumineux.

### **c. Déroulement de la mesure**

On distingue typiquement deux types de mesures :

- les mesures à température constante ;
- les cyclages en température.

L'intérêt d'une mesure à température constante, c'est que l'on maîtrise le paramètre température. Dans ce cas, la première partie est une montée jusqu'à la température de travail ; elle s'effectue habituellement sous vide ou sous atmosphère inerte (typiquement diazote, argon) et n'est pas enregistrée. Puis, on introduit le gaz réactif – si l'on chauffe sous atmosphère inerte, il faut faire le vide avant d'introduire le gaz – ; la mesure démarre. Elle est arrêtée au bout d'un temps déterminé. Les cycles en température permettent de simuler les démarrages et arrêts des dispositifs (réacteurs, fours, moteurs). On peut également faire varier de manière cyclique la composition de l'atmosphère ; par exemple, pour un moteur de voiture ou la ligne d'échappement, simuler les accélérations et relâchements de l'accélérateur. Après la mesure, on peut effectuer une analyse chimique de l'échantillon, par exemple par diffractométrie de rayons X, afin de déterminer les phases formées, et observer l'échantillon au microscope optique ou microscope électronique à balayage pour déterminer son état de surface. On peut aussi effectuer une coupe (ou simplement polir la tranche) pour observer la couche d'oxyde dans son épaisseur ; en raison de sa fragilité, il peut être nécessaire d'enrober l'échantillon.

### **d. Traitement des données**

En général, la cinétique de réaction obéit à une loi et l'on cherche à déterminer les paramètres de cette loi. La première opération consiste à extraire les premiers instants de la mesure – de l'ordre de la minute – puisque le changement de gaz a induit une fluctuation du poids mesuré. La réaction solide-gaz est proportionnelle à la surface de contact (voir l'article Surface spécifique). On travaille donc en général en variation de masse par unité de surface, noté  $\Delta m/S$ . Il faut donc diviser les masses mesurées par la surface estimée de l'échantillon. Puis, on effectue typiquement une régression afin de déterminer les paramètres de la loi.

## **Bibliographie**

- 1- Microanalyse X par sonde électronique - Principe et instrumentation. **Auteur : Jacky RUSTE. Editeur : techniques de l'ingénieur.**
- 2- Microscopie électronique à balayage et microanalyses. **Auteur : Brisset François. Editeur : EDP Sciences.**
- 3- Analyse structurale et chimique des matériaux. **Auteur : J.-P. Eberhart. Editeur : Dunod, 1997.**
- 4- Fluorescence spectrometry. **Auteur : Ron Jenkins. Editeur :Wiley-Interscience, 1999.**
- 5- Méthodes instrumentales d'analyse chimique et applications. **Auteur : J.-L. Burgot. Editeur : Lavoisier.**