



ECOLE D'ETE de Microscopie Electronique à Balayage et de Microanalyses

3 – 7 Juillet 2017, BORDEAUX

DESCRIPTIF DES TRAVAUX DIRIGES AU CHOIX

1. EBSD (*identique au TD dispensé en niveau 2*)

L'EBS, technique en constante expansion depuis plus de 15 ans a atteint une certaine maturité depuis quelques temps tout en continuant à évoluer (logiciel, équipement et développements associés : intégration multi-analyses, haute résolution).

Au cours du TD nous présenterons l'ensemble d'un système tant à l'extérieur qu'à l'intérieur de la chambre ainsi que les différents détecteurs associés possibles.

Puis nous définirons les éléments nécessaires minimaux à l'indexation d'une ou plusieurs phases et à l'acquisition des données. Ensuite nous réaliserons une ou des acquisitions caractéristiques de courtes durées.

Enfin, nous réaliserons avec ces données quelques analyses à l'aide de différentes représentations possibles (cartes, graphes, figures de pôles, joints de grains, etc.) et exploiterons ces données succinctement.

2. MEB-FIB (*identique au TD dispensé en niveau 2*)

Commercialisés dans les années 1980 pour répondre aux besoins de l'industrie des semi-conducteurs (analyse de défauts et modification des circuits intégrés), les MEB-FIB sont actuellement utilisés dans différents domaines des matériaux, en recherche et développement.

Cet équipement combine un faisceau d'électrons hautement résolu et un faisceau d'ions focalisé (FIB) à haute brillance qui utilise une source d'ions à métal liquide de gallium. L'usinage par faisceau d'ions est donc contrôlé en temps réel grâce à l'imagerie électronique, et la zone usinée est localisée avec précision. Le MEB-FIB est souvent équipé de micromanipulateurs, permettant la manipulation d'objets, et d'un système d'injection de gaz de natures différentes.

Le MEB-FIB est une véritable plate-forme expérimentale permettant, à une échelle nanométrique, des dépôts localisés sous faisceau d'ions et d'électrons (dépôt CVD), des usinages et gravures ioniques, la succession d'abrasions ioniques et d'acquisitions d'image ou cartographie X ou EBSD permettant la reconstruction 3D du volume de matière abrasé.

Ce TD permettra aux stagiaires de découvrir les différentes potentialités de cet équipement.

3. MEB à Pression Contrôlée (*identique au TD dispensé en niveau 2*)

Dans un microscope à pression contrôlée, il existe différents types de détecteurs :

- Le détecteur d'électrons rétrodiffusés dont le fonctionnement ne tient pas compte des interactions électrons-gaz

- Les détecteurs que l'on peut qualifier de type pseudo-secondaire comme le détecteur à amplification gazeuse, développé et employé dans le microscope environnemental (ESEM), le détecteur à courant échantillon et le détecteur VPSE qui sont principalement utilisés dans les microscopes électroniques à balayage du type VPSEM, CPSEM et Low Vacuum SEM). Ces détecteurs, dans leur principe de fonctionnement, vont dépendre de l'interaction gaz-électrons. L'opérateur dispose donc en plus des paramètres classiques (choix de la tension d'accélération, de la distance de travail, taille de sonde) d'un paramètre supplémentaire qui est la pression.

L'objectif de ce TD est l'étude de l'influence de l'interaction électrons-gaz sur le fonctionnement des différents détecteurs en présence de gaz dans la chambre d'analyse. Ainsi, seront traités l'ajustement de la pression de consigne pour l'élimination des phénomènes de charges, les différences entre l'imagerie avec le détecteur d'électrons rétrodiffusés et l'imagerie avec le détecteur de pseudo-secondaires pour l'observation d'échantillons isolants et faiblement hydratés, l'influence de la nature du gaz.

4. Cartographie spectrale EDS (*identique au TD dispensé en niveau 1*)

Les cartographies EDS sont des images en couleur ou éventuellement en niveaux de gris, permettant de mettre en évidence la répartition des éléments composant un échantillon.

Après un rapide descriptif des paramètres d'acquisition mis en jeu, des exemples d'application mettront en évidence les différents types de cartographies qu'il est possible de réaliser (cartographies en régions d'intérêt et cartographies semi-quantitatives).

Ce TD mettra un accent particulier sur l'acquisition des images spectrales ainsi que leur traitement ultérieur. Quelles sont les données qui peuvent être extraites d'une cartographie spectrale? Quelles sont les limitations de cette technique? Des réponses seront apportées au travers d'exemples pratiques.

5. EDS sur MEB à Pression Contrôlée

L'introduction du gaz affecte la résolution en microanalyse X par l'apparition de signaux parasites issus de la contribution de zones autres que celle qu'on souhaite analyser. Cette interaction électrons-gaz va se traduire principalement par trois effets qui sont :

- un élargissement du faisceau appelé " beam skirt " qui va induire une perte de résolution spatiale.
- une excitation du gaz qui va générer une émission d'électrons et de photons X
- un effet d'absorption des photons émis lors de l'interaction électron-gaz due à la présence du gaz.

L'objectif de ce TD est de mettre en évidence les différents effets induits par l'introduction du gaz dans la chambre du microscope en particulier :

- Etude de la perte de résolution spatiale.
- Etude de la contribution atmosphérique.
- Discussion des effets
- Proposition de solutions

6. Echantillons fragiles et isolants

L'observation et la microanalyse de ces matériaux dans un MEB présentent des caractéristiques liées à leurs propriétés : effet de charge, détérioration sous le faisceau, manque de contraste, etc.

Quelques échantillons représentatifs (polymères, matériaux composites, papier, etc.) seront observés lors de cette séance, afin d'attirer l'attention des stagiaires sur leurs particularités, et les limitations résultantes. L'incidence de paramètres tels que la pression dans la chambre du microscope, le type de détecteur et la tension d'accélération sera commentée.

On montrera aussi les avantages apportés par les microscopes à pression variable ou à chambre environnementale

7. Cryo microscopie

La cryo Electro-Microscopie, à balayage (MEB) est largement utilisée pour la caractérisation des échantillons biologiques ou d'autres matériaux avec une forte teneur en eau. Nous nous proposons dans ce Td de montrer une séance type de cryo microscopie MEB sur un gel agar constitué de 99% d'eau.

Afin de bien comprendre les enjeux de cette technique la séance se déroulera en plusieurs étapes.

- Congélation des échantillons à l'aide d'azote liquide ou pâteux.
- Insertion de l'échantillon dans le microscope
- Fracture de l'échantillon sous vide, avec et sans sublimation
- Métallisation
- Observation

8. Biologie

Observation d'échantillons biologiques dans tous les modes de vide dans la chambre:

Mode ESEM: Végétal frais (feuilles, tiges, fleurs); moisissures.

Mode Low Vacuum: Insectes, stripping de peau, spores de champignons.

Mode Haut vide: Tissus biologiques préparés.

9. Métallisation

Dans ce TD seront tout d'abord rappelés les artéfacts d'imagerie et d'analyse liés à l'observation d'échantillons non conducteurs dans un MEB. Il sera ensuite discuté de l'utilité de la métallisation. Les différentes techniques de métallisation d'échantillons seront présentées : dépôts de carbone par tresses ou crayons, évaporation sous vide par effet Joule ou par canon à électrons, pulvérisation cathodique (sputtering), pulvérisation magnétron, pulvérisation par canons à ions. Il sera aussi discuté du choix des

matériaux déposables, de l'épaisseur à déposer et de la mesure de cette épaisseur de dépôt... Le TD se terminera par la réalisation de dépôts par différentes techniques.

10. Essais mécaniques in situ

L'objectif de cette séance de travaux pratiques sera de montrer à l'utilisateur l'intérêt du couplage MEB et platine de traction. Pour ce TP découverte, nous utiliserons donc une platine de traction de 5kN installée dans un microscope environnemental FEG Quanta (400F) de chez FEI. L'essai de traction mécanique réalisé sur un composite céramique modèle permettra de mettre en avant les mécanismes de rupture de ce type de matériaux. Nous y suivrons notamment l'apparition des fissures. Puis, en fin de TP, nous évoquerons l'analyse des images à travers des exemples de mesures réalisées au laboratoire.

11. Nanoindentation (hors MEB)

La nanoindentation (ou indentation instrumentée) est une technique de caractérisation mécanique des matériaux. Elle permet de sonder la surface du matériau afin de déterminer son module d'élasticité et sa dureté.

Appliquée aux matériaux composites, la nanoindentation permet de mesurer les propriétés des différents constituants du matériau et peut également être utilisée pour évaluer l'intensité de la liaison fibre/matrice en effectuant des essais de push-in ou push-out, qui consistent à pousser une fibre jusqu'à rupture de la liaison. L'objectif du TD consistera en une présentation et une démonstration de ces techniques.

12. Echantillons stratifiés

Ce TD a pour but de montrer les possibilités et les limites de cet outil d'analyse dédié à la détermination de la composition et de l'épaisseur massique des échantillons hétérogènes en profondeur. Développée au début des années 1990, cette méthode d'analyse des échantillons stratifiés a été adaptée des modèles $\Phi(\rho.z)$ définis initialement pour les échantillons homogènes en composition.

Le principe consiste à mesurer, à différentes tensions d'accélération des électrons, l'intensité du signal caractéristique des éléments présents dans les différentes couches et le substrat. Les Kratio (I_x/I_{std}) ainsi obtenus sont ensuite introduits dans le logiciel spécifique StratagemTM afin de calculer la composition et l'épaisseur de(s) la couche(s).

Seront présentées les spécificités de l'analyse X des échantillons stratifiés (sensibilité à la surface, analyse de couches enterrées, analyse d'un même élément avec plusieurs raies caractéristiques).

13. MEB-STEM

Ce TD a pour but de présenter les potentialités d'avoir un détecteur STEM (Scanning Transmission Electron Microscope) dans un MEB. Ce détecteur dédié permet de réaliser des images en transmission. Suivant les modèles existant, nous pourrions montrer l'obtention d'une image en champ clair correspondant à une image en électrons transmis direct et en champ sombre correspondant cette fois-ci aux électrons transmis mais diffusés. Cette imagerie en transmission, réalisée dans un MEB, est une image à « basse tension » (de quelques kV à 30kV) par rapport à une image en transmission dans un MET (>100kV). Une discussion sur les contrastes sera abordée. Observer un échantillon mince par STEM-MEB peut aussi conduire à mener des analyses chimiques avec une résolution spatiale améliorée. Ce TD sera construit autour de l'observation de quelques échantillons permettant d'aborder ces différents points.

14. Introduction à la MET

Le TP sera réalisé sur un MET haute résolution JEOL 2200FS.

La théorie de l'EELS sera rapidement présentée (diffusion inélastique).

Le filtre « Oméga » in column sera aligné.

A travers différents types de matériaux (carbone diamant et graphène, matériau pour batterie ou nanomatériau), il pourra être abordé :

- les cartographies d'épaisseur (diffusion multiple ?),
- l'acquisition de spectres EELS (0-loss, plasmons et seuils de haute énergie),
- le traitement des spectres EELS : semi-quantification EELS et détermination du degré d'oxydation,
- les images filtrées en énergie,
- les cartographies chimiques EELS.

15. AFM

Au cours de cette démonstration, nous allons décrire le fonctionnement d'un microscope AFM et évaluer ses possibilités ainsi que ses limitations. Nous verrons qu'il permet d'accéder à des informations physiques de la surface de l'échantillon mais aussi à d'autres informations.

16. WDS sur MEB

Les interactions électrons-matière intervenant dans un microscope électronique génèrent l'émission de rayons X caractéristiques des transitions électroniques de l'atome émetteur. Sur la plupart des MEB et des MET, la détection de ces rayonnements est effectuée par spectroscopie de rayons X par dispersion d'énergie (détecteur EDS : Energy Dispersive X-ray Spectroscopy). Cependant, les microsondes électroniques, ainsi que certains MEB, utilisent la spectroscopie par dispersion de longueur d'onde (Wavelength Dispersive X-ray Spectroscopy) pour les différents avantages qu'elle présente, en termes de résolution spectrale notamment. Au cours de ce TD, nous aborderons les différents aspects de l'analyse WDS, que nous illustrerons par des applications pratiques.

17. MEB Raman

Le TD porte sur l'utilisation conjointe de la spectroscopie optique et de sondes électroniques. On s'intéresse en particulier au couplage spectroscopie Raman / MEB / EDS. Le TD débute par une courte présentation de la diffusion Raman complétée par quelques aspects technologiques sur l'interface permettant d'acquérir la diffusion Raman dans un MEB. L'intérêt de ce couplage original est ensuite illustré par quelques applications traitées au sein de notre institut de mécaniciens et de thermiciens.

Au cours du TD, on évoquera bien sûr les difficultés opératoires que l'on peut parfois rencontrer avec ce type de couplage ainsi que les « astuces » utilisées pour tenter de s'en affranchir, au moins partiellement.

18. Microfluorescence X dans un MEB

Lors de ce TD au choix, une description physique d'un système de microfluorescence X installé dans un MEB sera faite, en particulier son optique : tube à rayons X, polycapillaire et alignement. Puis nous comparerons la microfluX à l'analyse EDS : sur un ou deux échantillons, la même zone sera analysée avec les deux techniques et le traitement quantitatif des spectres sera effectué. Nous illustrerons ainsi les possibilités spécifiques du système, notamment en ce qui concerne la détection et l'analyse de traces.

19. Cathodoluminescence

Ce TD se déroulera sur un microscope de type FEG équipé d'un système de cathodoluminescence (CL) adapté à la détection des photons dans la gamme spectrale 250-1000 nm. Nous observerons deux échantillons semi-conducteurs assez différents l'un de l'autre: le premier contient des boîtes quantiques de GaN et des couches épitaxiées d'AlGaN, tandis que le second est simplement constitué de nanobaguettes (nanorods) de ZnO.

Après avoir décrit le système de collecte/détection et la formation de l'image CL, nous montrerons que l'influence de la tension d'accélération du faisceau sur les spectres CL ainsi que sur les images polychromatiques et monochromatiques dépend de l'échantillon étudié. Ceci illustrera le fait que la structure électronique de l'échantillon intervient de façon primordiale dans le signal CL collecté.

20. Diffraction des RX sur monocristal : de l'expérience à la structure cristalline

Cet atelier se déroulera sur l'un des appareils du centre de diffraction X de l'ICMCB et sera animé par un spécialiste de la résolution des structures cristallines. L'objectif sera de comprendre, par la pratique, les possibilités et les limites de la diffraction X sur monocristal en évoquant des complémentarités avec la microscopie électronique. Tout d'abord, les participants seront amenés à lancer une collecte des intensités diffractées en réalisant le protocole complet : centrage du cristal, évaluation de sa qualité diffractante, maille préliminaire, choix des paramètres de collecte. Dans une seconde partie, il leur sera montré la résolution d'une structure cristalline à partir d'un ou plusieurs jeux de données. Dans les deux parties, les difficultés potentiellement rencontrées mais aussi l'importance des choix faits par l'expérimentateur seront évoquées au cours d'une discussion informelle. Aucune notion préalable n'est nécessaire pour participer à cet atelier

21. Spectroscopie à décharge lumineuse

La GD-OES ou SDL (Spectroscopie à Décharge Luminescente) permet une caractérisation chimique multi-éléments rapide, jusqu'à 150 microns de profondeur, des surfaces et interfaces de matériaux solides

organiques ou inorganiques, conducteurs ou isolants. La présentation de la technique se fera sur GD-PROFILER 2 (Horiba-Jobin Yvon) par l'acquisition d'un profil type « Intensité/temps d'érosion » et son exploitation en profil « % atomique/microns ».

22. Introduction à la tomographie X

Caractérisation non-destructive 3D. Présentation des principes de la méthode (interaction des rayons X avec la matière, séquence de mesures, algorithmes de reconstruction, notion de voxel, ...) et des différents types de scanner disponible (médical, industriel et synchrotron). Présentation d'un scanner industriel dans les locaux de PLACAMAT. Illustration à l'aide d'exemples des différents domaines d'application: matériaux (structure, composite, métallique, géo matériaux, ...), archéologie/anthropologie, biomécanique, médical, CND, etc.

23. Microscopie Auger

Objectif : Montrer les possibilités de la spectrométrie Auger

Le faible parcours moyen des électrons Auger émis sous excitation électronique permet d'obtenir une analyse chimique sur quelques nm de profondeur. Couplé à une bonne résolution latérale, voisine de celle du faisceau d'électron incident (10 nm), la nanosonde Auger offre la meilleure résolution spatiale sur les échantillons massifs. Des exemples seront montrés sur des applications telles que profils en profondeur, profils en lignes, changements de phase, cartographie.

24. Spectroscopie XPS

La technique d'analyse d'extrême surface XPS sera abordée sur l'appareillage K-ALPHA (ThermoFisher Scientific). Les aspects techniques (ultravide, RX,...) seront évoqués, de même que la préparation des échantillons. Une acquisition type de spectres généraux et haute résolution sera effectuée. L'exploitation des données permettra de saisir les notions d'information qualitative, semi-quantitative et d'environnement chimique découlant d'une telle analyse.

25. MEB de table

Quelques potentialités concernant ces microscopes seront présentés sur différents équipements disponibles