

## Analyses au MEB (Microscope Electronique à Balayage)

### Introduction

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.

L'histoire de la microscopie à balayage découle en partie des travaux théoriques du physicien allemand **Hans Busch** sur la trajectoire des particules chargées dans les champs électromagnétiques. En 1926, il a démontré que de tels champs pouvaient être utilisés comme des lentilles électromagnétiques établissant ainsi les principes fondateurs de l'optique électronique géométrique. Suite à cette découverte, l'idée d'un microscope électronique prit forme et deux équipes, celle de **Max Knoll** et **Ernst Ruska** de l'Université technique de Berlin et celle **d'Ernst Brüche** des laboratoires EAG envisagèrent de tester cette possibilité. Cette course a mené à la construction en 1932, par **Knoll** et **Ruska**, du premier microscope électronique en transmission.

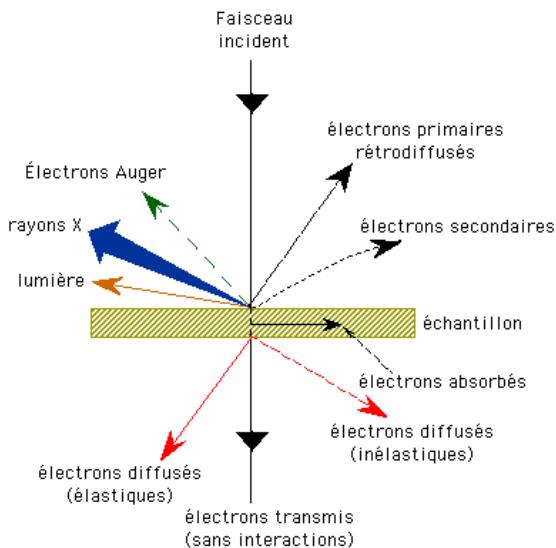
Les travaux menés dans les années 1960 dans le laboratoire de Charles Oatley à l'université de Cambridge ont grandement contribué au développement du MEB, et ont conduit en 1965 à la commercialisation par Cambridge Instrument Co. des premiers microscopes à balayage. Aujourd'hui, la microscopie électronique 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 et 20 nanomètres.

### I- Interaction électron-matière

Le fonctionnement du microscope est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon. Ces électrons qui irradient la surface de l'échantillon pénètrent profondément dans le matériau et affectent un volume appelé "poire d'interaction". Le volume de cette poire dépend du numéro atomique moyen de l'échantillon et de l'énergie des électrons incidents. Dans ce volume d'interaction, les électrons du faisceau vont perdre leur énergie par collisions multiples avec les atomes du matériau générant ainsi de nombreux phénomènes secondaires :

- Réémission d'électrons et de photons
- Absorption d'électrons
- Courants induits
- Potentiels électriques
- Élévation de température locale
- Vibration du réseau

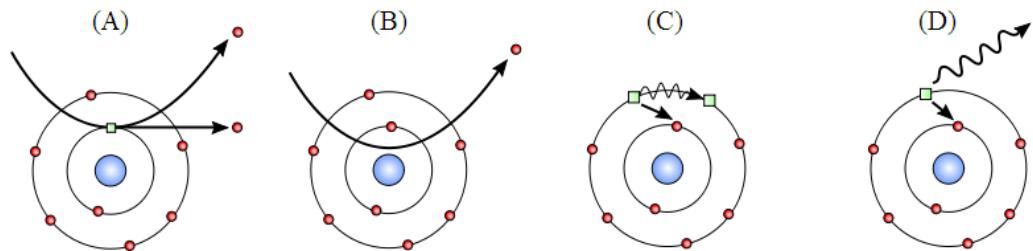
La figure ci-dessous illustre l'ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon. Toutes ces radiations sont produites simultanément et rendent possibles à la fois l'observation et l'analyse d'un objet choisi (par ex. des inclusions sur une surface de rupture).



Les interactions électron-matière donnant lieu à l'émission de ces signaux sont de deux types:

- les interactions élastiques qui dévient les électrons de leurs trajectoires sans leur faire perdre d'énergie.
- les interactions inélastiques, entraînant un transfert d'énergie des électrons incidents à la cible conduisant à l'émission de particules secondaires.

En principe un microscope électronique à balayage possède des détecteurs : un d'électrons secondaires, un d'électrons rétro-diffusés, un d'électrons Auger et un de photons "X". Ces différentes particules ou rayonnements apportent différents types d'informations sur la matière dont est constitué l'échantillon. Les émissions non détectées se dissipent en chaleur dans les parois de la chambre de l'échantillon ou sont mises à la terre.



#### A- Les électrons secondaires

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)

## B- Les électrons rétro-diffusés

Les électrons rétrodiffusés ((en) *back-scattered electrons*) 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 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, et 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.

## C- Les électrons Auger

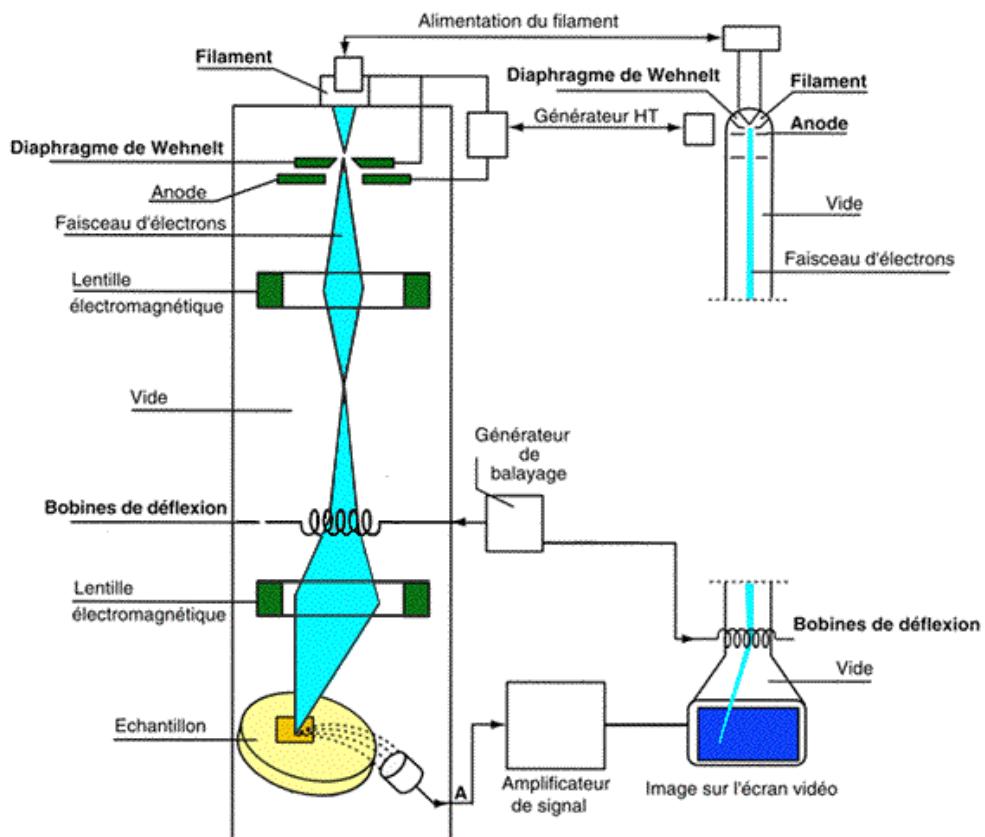
Lorsqu'un atome est bombardé par un électron primaire, un électron d'une couche profonde peut être éjecté et l'atome entre dans un état excité. La désexcitation peut se produire de deux façons différentes : en émettant un photon X (transition radiative ou fluorescence X) ou en émettant un électron Auger (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  $10^{-10}$  Torr.(Le torr (symbole Torr) ou millimètre de mercure (symbole mmHg) est une unité de mesure de la pression initialement définie comme la pression exercée à 0 °C par une colonne de 1 millimètre de mercure).

## D- Les Rayons X (ou photons X)

L'émission d'un photon X permet à un atome ionisé sous l'impact du faisceau d'électrons, de revenir à l'état fondamental. Quand un électron d'une couche interne d'un atome a été éjecté, un électron d'une couche plus externe va combler la lacune. La différence d'énergies entre ces deux couches va provoquer l'émission d'un photon X.

## II- Fonctionnement



### II-1. Le canon à électrons

Le canon sert à produire les électrons primaires. Comme dans la majorité des cas le microscope XL 30 utilise une triode thermoélectronique.

La cathode est un filament de tungstène en forme de V. Il est chauffé à environ 2700°K et il a une durée de vie de 40 à 120 heures. Le filament est entouré d'un cylindre : le wehnelt et en dessous se trouve l'anode percée comme le wehnelt d'une ouverture pour laisser passer le faisceau électronique. L'anode est à la masse, le filament est à une haute tension (pour le XL 30 entre 1 KV et 30 KV) ; le potentiel du wehnelt diffère de celui du filament de quelques centaines de volts. Il sert à régler l'intensité du faisceau électronique et il ramène les électrons émis sur l'axe optique formant le "cross-over" qui joue le rôle de source virtuelle d'électrons. Les électrons sont ensuite accélérés vers l'anode.

## II-2. La colonne électronique

La colonne électronique est essentiellement constituée de trois lentilles électromagnétiques. Ces lentilles sont destinées à focaliser le faisceau primaire en un spot ponctuel. Les meilleures performances sont obtenues lorsqu'on peut focaliser un courant intense dans une tache aussi petite que possible. Les paramètres importants sont la brillance du faisceau (qui dépend du canon) et les propriétés optiques de la dernière lentille focalisant (l'objectif).

Dans la colonne électronique se trouvent aussi les bobines de déflection qui permettent le balayage de l'échantillon par le faisceau.

## II-3. Le détecteur d'électrons secondaires

La détection des électrons secondaires s'effectue grâce à un détecteur dont on doit le principe à *Everhart et Thornley* (1960). Ce détecteur utilise un des meilleurs systèmes d'amplification de courant : le photomultiplicateur.

Les électrons secondaires sont attirés par le collecteur (+ 300V) et sont ensuite accélérés vers le scintillateur (10 kV) qui absorbe les électrons et émet des photons. Ceux-ci arrivent dans le photomultiplicateur à travers un guide de lumière. Dans le photomultiplicateur, les photons sont convertis en électrons qui vont très vite se multiplier grâce à une succession de dynodes. Le gain de ce détecteur est de l'ordre de  $10^6$ .

## II-4. Le détecteur d'électrons rétro-diffusés

Le détecteur d'électrons rétro-diffusés est constitué de diodes silicium. Il comporte deux secteurs sensibles de même surface (A=B). Cela permet 2 modes de fonctionnement :

*A+B : mode composition*

*Les images obtenues d'un échantillon poli mettent en évidence les phases qui le constituent.*

*A-B : mode topographique*

*Les signaux provenant de la composition s'annulent et il reste ceux venant de la topographie qui s'ajoute.*

## II-5. Le détecteur de rayons X (EDS)

Le détecteur de rayons X est un détecteur en énergie. Il s'agit d'une diode silicium dopé au lithium.

Chaque photon qui arrive dans la diode va provoquer en sortie une impulsion de tension proportionnelle à l'énergie de ce photon X.

Le spectre X obtenu est un histogramme du nombre des impulsions en fonction de leur hauteur (c'est-à-dire de l'énergie des photons X).

## 6 - La formation de l'image

Dans un microscope électronique à balayage, l'image est obtenue séquentiellement point par point en déplaçant le faisceau d'électrons primaires sur la surface de l'échantillon. L'image est alors reconstruite en utilisant le signal généré par les différents détecteurs pour moduler la brillance d'un tube cathodique.

Le rapport entre le format de l'écran et celui de la zone balayée sur l'échantillon détermine le grossissement.

Le microscope électronique à balayage (MEB) est un appareil d'analyses, pouvant fournir rapidement des informations sur la morphologie et la composition chimique d'un objet solide.

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

Il est évident que les méthodes de préparation des matériaux pour la caractérisation par MEB, sont divers vis-à-vis à la diversité des échantillons eux-mêmes.

Les matériaux isolants, organiques, minéraux, etc..., présentent une caractéristique commune vis-à-vis de l'observation par MEB : l'apparition d'un effet de charge liée à l'absence de conduction électrique. Il porte donc d'optimiser les conditions d'observation en fonction du matériau. Donc quel que soit le type d'échantillon isolant, la surface doit être rendu conductrice par le dépôt d'une couche mince et régulière d'un matériau conducteur, d'épaisseur variant de 10 à 30 nm suivant le matériau considéré. Les échantillons sont métallisés avec l'or, le carbone, le nickel, l'aluminium ou un alliage Au-Pd. 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.

(NB : l'échantillon doit être de dimensions relativement modestes, de l'ordre de 1 à 2 centimètres.)

### **IV- Avantages et conditions d'utilisation**

La microsonde est un outil qui permet d'analyser les minéraux de roches sans détériorer la structure. Elle a l'avantage de donner la composition élémentaire des minéraux de roches par l'analyse qualitative, et d'indiquer la concentration des éléments par l'analyse quantitative.

L'analyse qualitative permet de mettre en évidence les éléments majeurs constituant le minéral, lorsque la teneur est  $> 0.1\%$ . Les résultats se résument en un spectre caractérisé par de pics et le bruit de fond. La hauteur des pics ne permet d'avoir qu'une idée sur l'importance d'un élément analysé.

L'analyse quantitative permet une analyse chimique en donnant la concentration des éléments présents. En effet, après traitement informatique, on connaît la teneur en poids d'oxydes ou en poids d'élément (%) des éléments chimiques présents dans le volume (quelque  $\mu\text{m}^3$ ) analysé. Tous les éléments ayant un numéro atomique supérieur ou égal à 5 peuvent être quantifiés si leur concentration est au moins égale à 0,1%.

## V- Le MEB XL 30 marque Philips

L'université de Jijel dispose d'un microscope Philips XL30 acquis en 1999, couplé à un système de microanalyse EDAX (Energy-dispersive X-ray spectroscopy) permettant une analyse qualitative et quantitative des matériaux.

Ce MEB est un microscope conventionnel à filament de tungstène basé sur l'émission thermoélectronique, constitué de deux anodes accélérateurs ; une est conçue pour les manipulations à hautes tensions ( $>15\text{kv}$ , la plus utilisée) et l'autre pour les basses tensions dans le cas des isolants.

Il est équipé de quatre détecteurs : un détecteur *Everhart-Thornely* destiné à la collection des électrons secondaires qui procurent des informations sur la topographie du solide analysé, il est entouré par un grillage « la cage de Faraday » qui empêche l'entrée des électrons rétrodiffusés. Le deuxième détecteur est composé par une série de diode utilisée pour la détection des électrons rétrodiffusés et l'obtention des images en modes BSE.

Le troisième détecteur est un détecteur spécifique EBSD qui utilise la diffraction des électrons rétrodiffusés élastiquement pour la détermination des orientations cristallographiques sur des matériaux mono ou polycristallins : on obtient un diagramme de diffraction constitué de pseudo-bandes de *Kikuchi* qui sont caractéristiques du grain analysé.

Le dernier détecteur est un détecteur à rayon X pour la microanalyse élémentaire, permet d'acquérir un spectre de rayons X caractéristiques pour réaliser une analyse chimique élémentaire de l'échantillon. Ce détecteur est souvent gelé par l'azote liquide (10 litres) améliorer le rapport le bruit / le signal. Ce détecteur fonctionne à très basses (températures d'azote liquide 77K) ce qui justifie l'utilisation de l'azote liquide pour son refroidissement.

Dans le Philips XL30, le vide est assuré par un système de pompage : une pompe primaire à palettes qui permet d'atteindre un vide de l'ordre de  $10^{-1}\text{ Pa}$  ( $0,75 \cdot 10^2$  torr). Cette pompe est reliée par une pompe à diffusion permettant d'obtenir un vide secondaire de l'ordre de  $2 \cdot 10^{-5}\text{ Pa}$  ( $0,75 \cdot 10^{-7}$  torr). Les huiles de la pompe primaire se changent au minimum tous les ans, les huiles de la pompe à diffusion n'ont besoin d'être remplacées qu'environ tous les trois ans.

Pour la rupture du vide dans la colonne de MEB XL30, on utilise l'azote gazeux, en cas de rupture d'azote, il est possible d'utiliser de l'aire ambiant filtré pour se débarrasser des contaminants tels que O, C, ...qui sont très nocif pour l'optique de la colonne.

La colonne électronique doit être maintenue dans un parfait état de propreté. Lorsqu'on change un filament, il convient de nettoyer complètement le porte-filament, le wehnelt et l'anode. Ce nettoyage s'effectue en utilisant de la pâte de polir de façon à éliminer tous les dépôts d'oxyde métallique.