



Université de Lorraine
Faculté des Sciences et Technologies
Département de Géosciences

Master Sciences et Technologies

Mention Sciences de la Terre et des Planètes Environnement

UE 702 Outils d'observation et d'analyse en Géosciences

Introduction à la microscopie électronique

Massimo Nespolo, professeur

*Laboratoire de **C**ristallographie, **R**ésonance **M**agnétique et **M**odélisations*

UMR CNRS 7036

Institut Jean Barriol, FR 2843

Polycopié mis à jours le 3 septembre 2020

La dernière version de ce polycopié est téléchargeable sur la plate-forme ARCHE de l'UL
(<http://arche.univ-lorraine.fr/course/view.php?id=55>)

1. Rappel d'optique

Le pouvoir de résolution (pouvoir de séparation, pouvoir séparateur) ou résolution, exprime la capacité d'un système optique de mesure ou d'observation à distinguer les détails. Il peut être caractérisé par l'angle (on parle alors de résolution angulaire) ou la distance minimale (on parle alors de résolution spatiale) qui doit séparer deux points contigus pour qu'ils soient correctement discernés.

La résolution spatiale R de l'œil humain est de 0,2 mm. Si deux points sont plus proches, l'œil humain les perçoit comme un seul. Pour observer des objets plus petits, il faut utiliser des instruments capables d'en dissocier les composantes à la place de l'œil. La lentille convergente est l'outil le plus simple (**Fig. 1**).

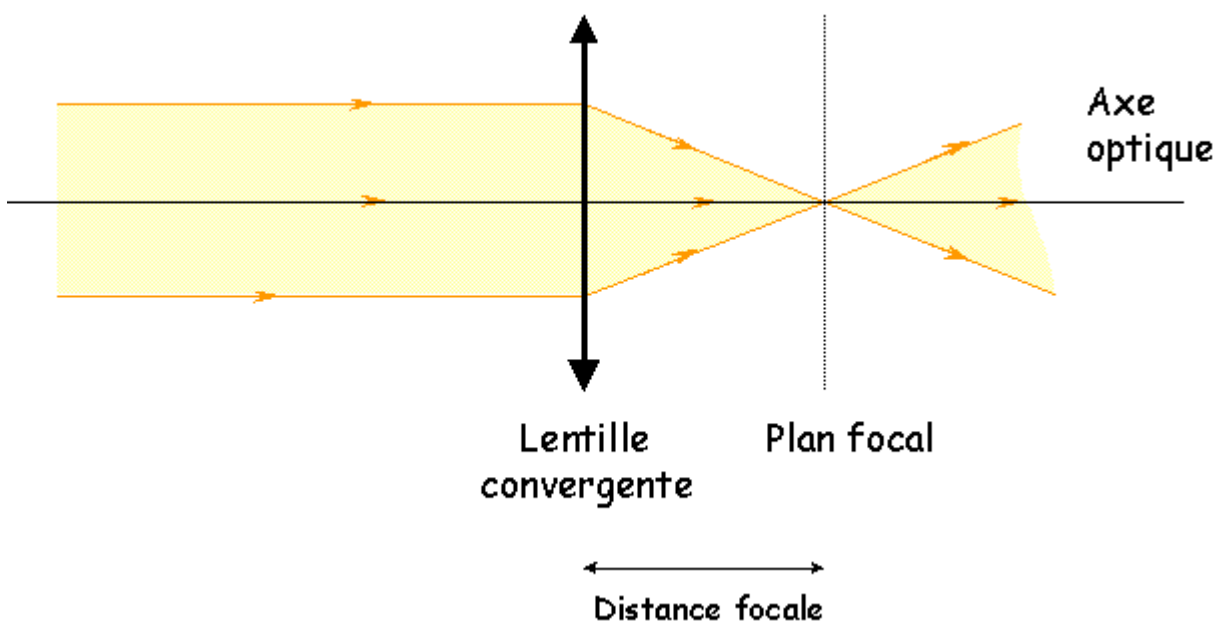


Figure 1: Schéma de fonctionnement simplifié d'une lentille convergente

Lorsque l'onde lumineuse rencontre un dioptre (surface séparant deux milieux homogènes d'indices différents), la lumière est réfractée en suivant les lois de Snell-Descartes. Une lentille est l'association de deux dioptres et par conséquent va appliquer deux réfractions à la lumière incidente.

Les lentilles sphériques possèdent un **axe optique** qui est confondu avec leur axe de révolution. On appelle **centre optique** le point de l'axe optique par lequel les rayons peuvent passer sans être déviés.

On appelle **foyer image F'** le point où se focalisent des rayons qui se propagent parallèlement à l'axe optique. On appelle **foyer objet F** le point dont l'image est située à l'infini sur l'axe optique : les rayons issus de ce point se propagent — après traversée de la lentille — parallèlement à l'axe optique. Les plans perpendiculaires à l'axe optique et passant par F' et par F sont appelés, respectivement, **plan focal image** et **plan focal objet**. Les **distances focales**, respectivement objet et image, sont les distances séparant la lentille respectivement du foyer objet F et du foyer image F' .

La **propriété de focalisation des rayons** permet d'agrandir l'image d'un objet. Si l'objet AB est placé entre le foyer objet F et la lentille, l'image est virtuelle, on ne la voit qu'au travers la lentille. C'est le cas de la loupe (**Fig. 2**). Si l'objet est placé au-delà du foyer objet F, l'image est réelle, on peut l'observer sur un écran. C'est le cas du projecteur de diapositives (**Fig. 3**)

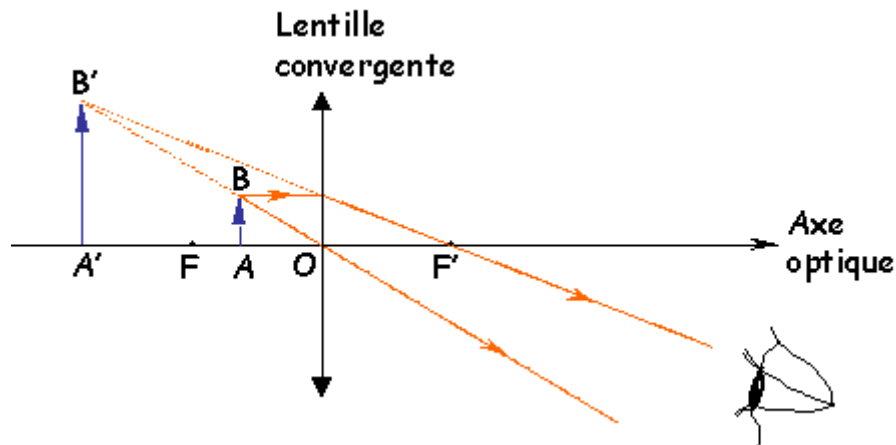


Figure 2: Schéma de fonctionnement simplifié d'une loupe

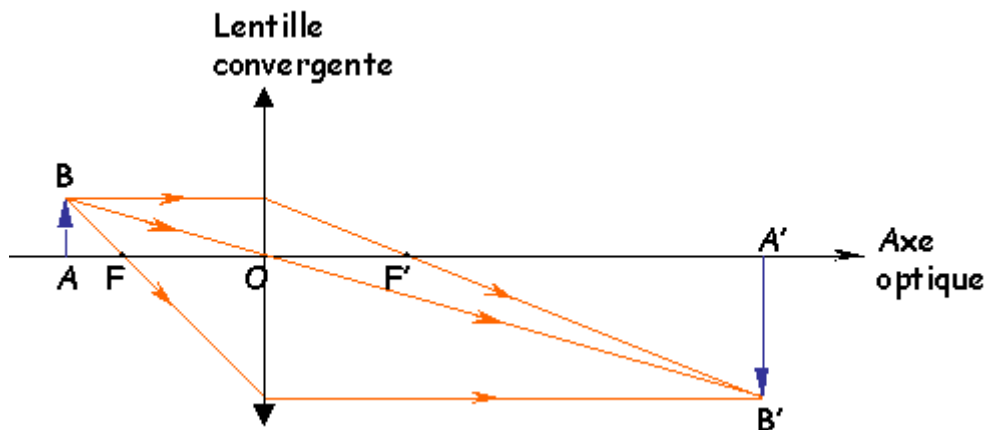


Figure 3: Schéma de fonctionnement simplifié d'un projecteur de diapositives

On peut déterminer la position de l'image et le grossissement (M) en fonction de la distance focale et de la position de l'objet (**Fig. 3**):

$$M = \frac{\overline{A'B'}}{\overline{AB}} = \frac{\overline{OA'}}{\overline{OA}} ; \frac{1}{\overline{OA'}} - \frac{1}{\overline{OA}} = \frac{1}{\overline{OF'}}$$

En associant plusieurs lentilles, on peut superposer leurs effets: c'est le principe du microscope (**Fig. 4**). Dans ce schéma simplifié, l'objectif donne de l'objet AB observé une image réelle A1B1 renversée et agrandie qui joue pour l'oculaire le rôle d'objet réel. L'oculaire donne de cet objet une image virtuelle A'B' agrandie, vue par l'observateur: l'oculaire est utilisé comme une loupe. Mais **la résolution du microscope est limitée**.

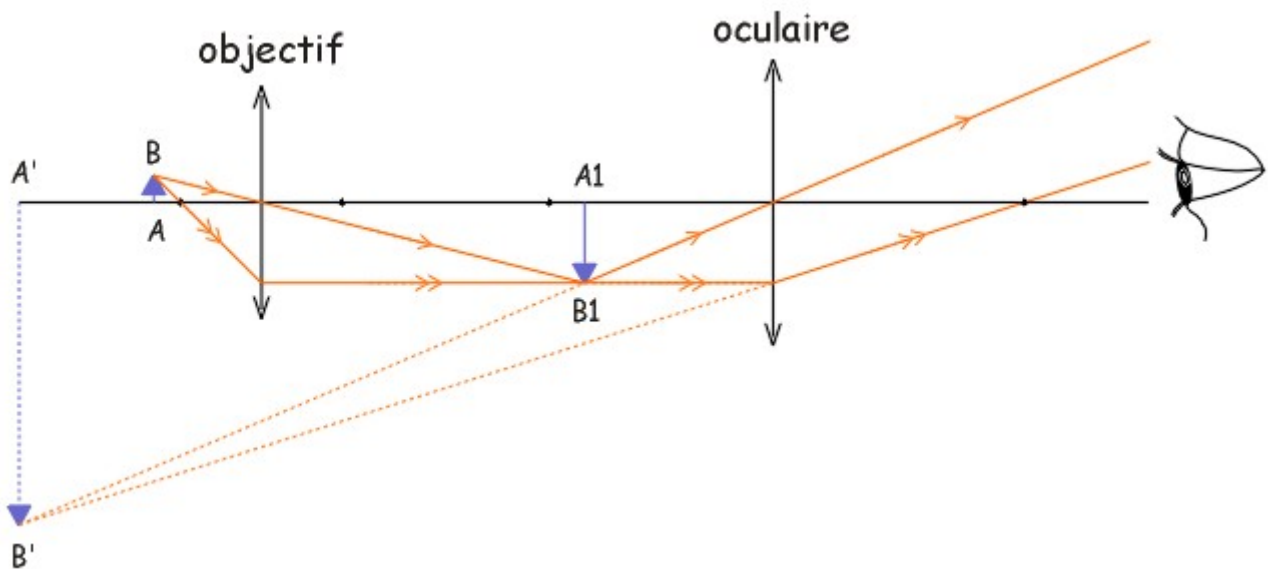


Figure 4: Schéma de fonctionnement simplifié d'un microscope

1.1. Augmenter la résolution en exploitant les électrons

Les microscopes optiques sont limités dans leur résolution ou pouvoir séparateur R , qui dépend, parmi d'autres paramètres, de la longueur d'onde, d'après la relation de Rayleigh :

$$R = \frac{0,61\lambda}{\mu \sin \alpha} \approx \frac{0,61\lambda}{\alpha} \quad (1)$$

μ : indice de réfraction du milieu

α : ouverture du faisceau (demi-grand angle au sommet)

0,61 : coefficient lié à la *diffraction de Fraunhofer*, c'est à dire la diffraction à l'infini, cas particulier très important où le plan d'observation est situé loin de l'objet diffractant, celui-ci étant éclairé par une onde plane (source ponctuelle à l'infini) et défini par son facteur de transmission. C'est le phénomène qui fixe la limite ultime de résolution que l'on peut espérer d'un instrument d'optique.

λ : longueur d'onde du rayonnement (visible : 780-380 nm ; UV : 380-100 nm)

La substitution de $\mu \cdot \sin \alpha$ par α est justifiée car $\mu \approx 1$ et l'angle dans lequel on observe l'échantillon dans le microscope électronique est toujours petit.

Pour augmenter le pouvoir résolutif des microscopes optiques il faudrait utiliser **rayonnements avec une longueur d'onde très courte**. Mais même le **rayonnement ultraviolet** donne une résolution d'environ **1000 Å**.

Les **rayons X** ont une longueur d'onde beaucoup plus courte, de l'ordre de l'Ångström. Mais les lentilles optiques ne sont pas capables de focaliser les rayons X. D'ailleurs, les rayons X ne sont pas sensibles aux champs électromagnétiques : on ne peut ainsi pas les focaliser par des lentilles électromagnétiques.

Les **électrons** ont une longueur d'onde beaucoup plus courte des rayonnements

communément employés et ils permettent d'arriver à résolutions inférieures à 10Å. En fait, le mouvement de l'électron est décrit par la loi de Louis De Broglie :

$$\lambda = h/mv$$

où h est la constante de Planck, m la masse et v la vitesse.

Électrons accélérés par une différence de potentiel V acquièrent énergie eV . L'énergie cinétique est $mv^2/2$. La loi de conservation de l'énergie impose qu'il soit :

$$mv^2/2 = eV \rightarrow mv = (2meV)^{1/2}.$$

La longueur d'onde est :

$$\lambda = h/(2meV)^{1/2} = O(0,01\text{\AA}).$$

On peut constater que la valeur de la résolution pratique du microscope électronique n'est pas celle attendue théoriquement car 1) l'angle d'ouverture du faisceau d'électrons ne peut pas dépasser quelques degrés, contrairement au faisceau de lumière dont l'angle α peut atteindre 65° ; 2) les lentilles sont affectées par des aberrations plus ou moins importantes.

Par ailleurs, quand le potentiel est supérieur à 100kV, l'électron acquiert une vitesse comparable à celle de la lumière : il faut alors ajouter une correction relativiste à l'équation de la longueur d'onde, qui devient :

$$\lambda = h \left[2meV \left(1 + \frac{eV}{2mc^2} \right) \right]^{-1/2}$$

où c est la vitesse de la lumière dans l'espace vide.

2. Le microscope électronique

Les microscopes électroniques utilisent des électrons monocinétiques (c'est-à-dire caractérisés par une seule vitesse, et donc seule une énergie) pour la formation des images. Le premier microscope électronique fut réalisé en 1931 par E. Ruska et M. Knoll.

Les deux types principaux de microscopes électroniques sont le microscope à **balayage**, (MEB, ou SEM en anglais), qui permet d'étudier les couches superficielles de l'échantillon, et le microscope à **transmission** (MET, ou TEM en anglais) qui permet d'étudier la structure atomique de l'échantillon.

Les qualités indispensables d'un microscope électronique sont :

- avoir un faisceau monocinétique, c'est à dire que l'on doit pouvoir régler la tension accélératrice à 1 V près ;
- être équipés de bonnes lentilles ;
- pour les microscopes électroniques à transmission, posséder un bon facteur de pénétration du rayonnement, qui doit être sans dommage pour l'objet observé.

Un microscope électronique consiste en une source d'électrons, dite **canon à électrons**, et **plusieurs lentilles magnétiques** (constituées d'une bobine et d'un noyau de fer focalisant le faisceau d'électrons), à l'intérieur d'une **colonne sous-vide poussé**.

Un premier type de canon, le plus ancien mais encore beaucoup utilisé, est le type à **filament** (**Fig. 5**). Le filament de tungstène (W) ou LaB₆, en forme d'épingle à cheveux, de diamètre de quelques dizaines de μm , est chauffé à une température voisine de 2700°C (W : durée de vie de 40 à 120 heures) ou 1500° (LaB₆). Ainsi, les électrons sont extraits du métal et forment un nuage entourant le filament (principe de **l'émission thermoïonique**). On pourrait utiliser l'**effet photo-ionique** (électrons extraits par lumière UV), mais les intensités sont beaucoup plus faibles. On choisit donc la méthode de libérer les électrons par effet thermique.

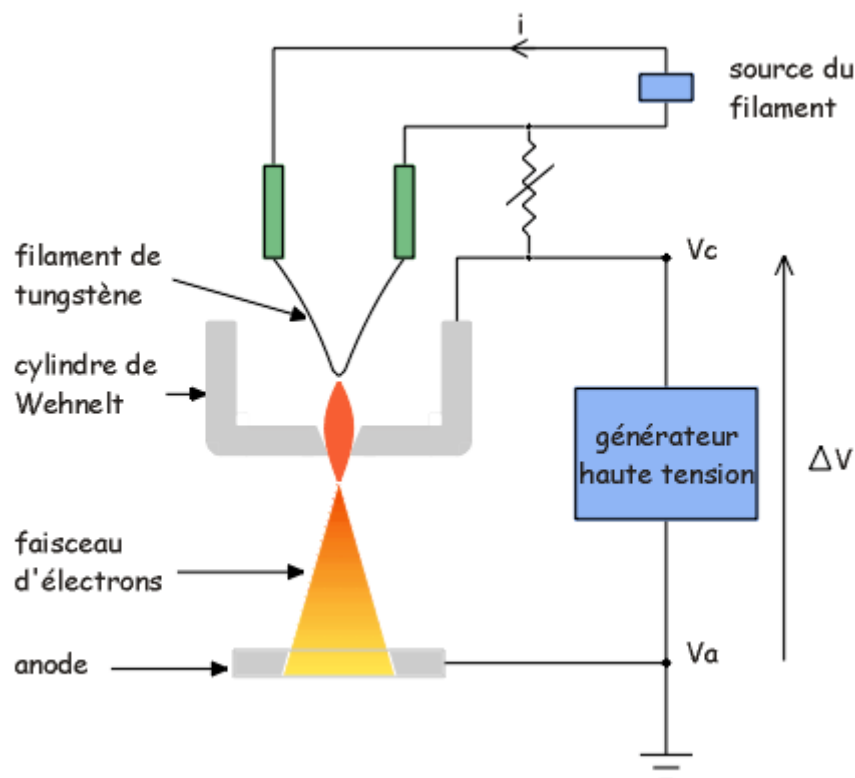


Figure 5: Schéma du canon à électrons

Un deuxième type de canon, plus récent, est le **canon à émission de champ** (FEG, de l'anglais Field Emission Gun), qui utilise une cathode métallique en forme de pointe très fine soumise à 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 à l'extrémité de la cathode. Il existe deux types de canons à émission de champ :

- 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 1800 K.

Le gros avantage des canons à émission de champ est une brillance¹ théorique qui peut être 100 fois plus importante que celle des cathodes LaB₆. Le deuxième type de canon (assisté thermiquement) est de plus en plus utilisé, car il permet, contre un sacrifice en brillance très modeste, de mieux maîtriser la stabilité de l'émission. Le courant disponible est également plus élevé.

La cathode est insérée dans un cylindre (de nickel en général), appelé le **cylindre de Wehnelt**, d'un diamètre de 1 à 2 mm recouvert à l'avant d'un oxyde alcalin qui émet des électrons lorsqu'il est chauffé (**Fig. 6**). Le diamètre du cylindre de Wehnelt est légèrement supérieur à celui de la cathode, cette différence permettant l'emboîtement des deux éléments. Il a pour but de concentrer en un faisceau les électrons émis par la cathode. Effectivement, lors de sa création, le faisceau d'électrons est dispersé et doit être organisé en un faisceau le plus fin possible, pour

¹ La brillance d'une source est définie comme le rapport entre la quantité de courant émis par la source et le produit de la surface de la source par l'angle solide.

permettre l'obtention d'une image lumineuse. La cathode est à une tension de 1KV à 30KV alors que l'anode est à la masse ; le potentiel du cylindre de Wehnelt diffère de celui de la cathode de quelques centaines de volts. Les électrons repoussés par le pourtour du cylindre de Wehnelt se concentrent plus au moins en un point précis de l'axe optique. Le réglage de la tension du cylindre de Wehnelt assure une convergence d'un plus ou moins grand nombre d'électrons (règle la luminosité).

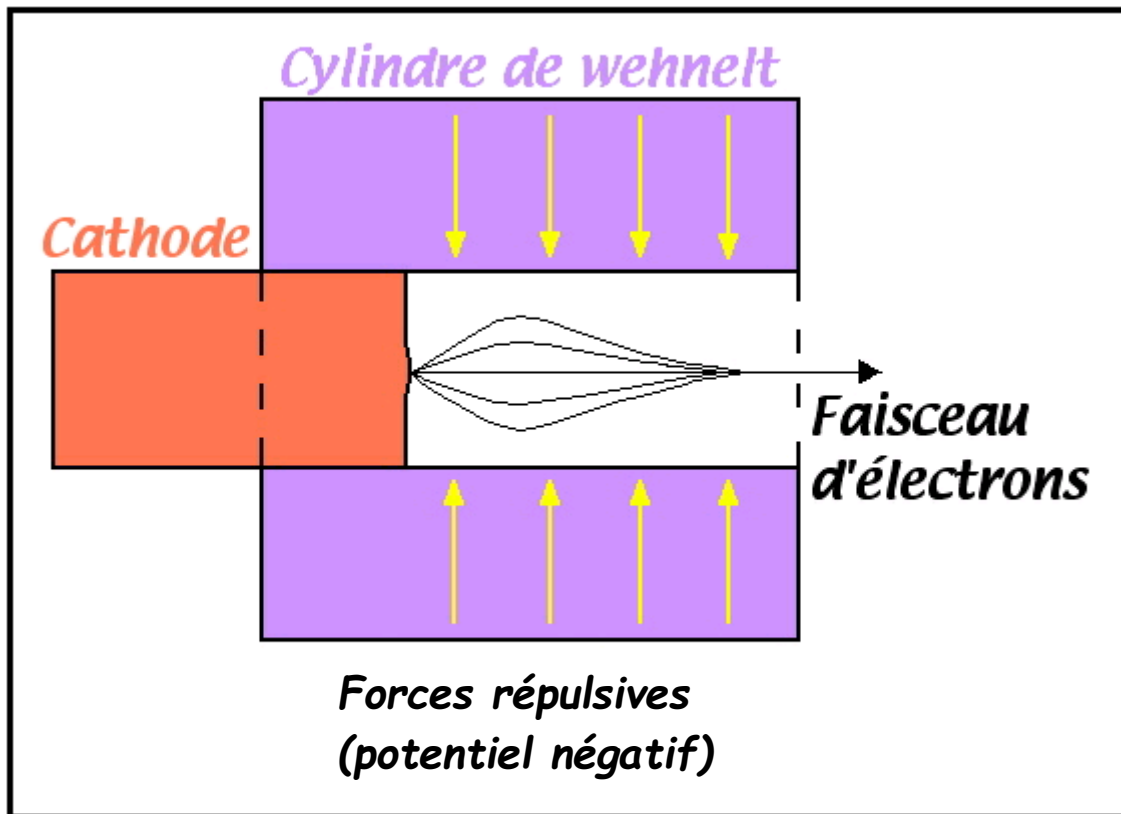


Figure 6: Schéma du cylindre de Wehnelt

Au-dessous du cylindre de Wehnelt se trouve l'anode (**Fig. 5**), généralement en cuivre, percée d'un trou pour pouvoir laisser passer le faisceau électronique. Grâce à la forte différence de potentiels de la cathode et de l'anode, les électrons sont accélérés vers l'anode. Le champ électrique existant entre l'anode et le filament permet d'accélérer les électrons libérés et définit la tension de fonctionnement du microscope. Le faisceau d'électrons accélérés émerge de l'autre côté de l'anode. Le filament de LaB_6 délivre un flux de courant environ 30 fois supérieur par rapport au filament de tungstène à partir d'une zone émissive plus réduite (**Tableau 1**). Le canon à électrons permet, à partir d'une tension, d'obtenir à la sortie une énergie associée aux électrons bien particulière. Mais on a besoin d'un **très bon vide** dans le canon à électrons pour la production et l'accélération des électrons.

Tableau 1: Comparaison des caractéristiques et performances des filaments de W et de LaB₆.

Filament	Température d'utilisation (°C)	Énergie fournie pour franchir le mur de potentiel (eV)	Dispersion en énergie (eV)	Pression du vide (mbar)	Brillance (A/sr.cm ²) (sr : stéradian unité d'angle solide)
W	2700	4,1	environ 1	<10 ⁻⁴	5·10 ⁸
LaB ₆	1500	2,5	1-0,6	10 ⁻⁶ à 10 ⁻⁷	5·10 ⁹ à 10 ¹⁰

3. L'interaction électrons–matière

Lorsqu'un électron du faisceau incident (dit électron **primaire**) interagit avec l'échantillon, il peut le traverser (si celui est suffisamment mince) ou être diffusé vers l'arrière (électrons **rétrodiffusés**) et ressortir par la surface. Lors de son interaction avec les atomes constituant l'échantillon, il peut transférer une partie de son énergie et promouvoir un électron du cœur vers une couche de valence, produisant ainsi un atome excité, voir vers le continuum, c'est-à-dire arracher des électrons (électrons **secondaires**), laissant ainsi l'atome ionisé et excité. La désexcitation se réalise par émission d'un **photon X** ou **visible (cathodoluminescence)** ou un électron tertiaire (électrons **Auger**). Toutes ces émissions sont utilisées pour étudier l'échantillon (Fig. 7).

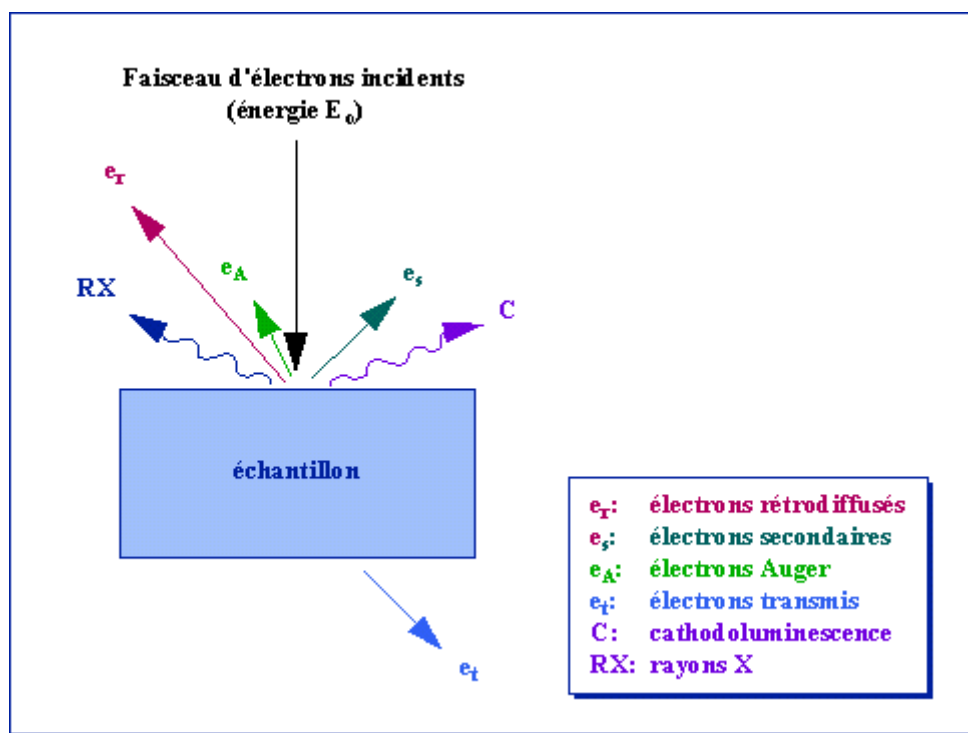


Figure 7: Les émissions produites par l'interaction électrons - matière

3.1. Électrons transmis

Ils peuvent être classés en deux catégories (Fig. 8).

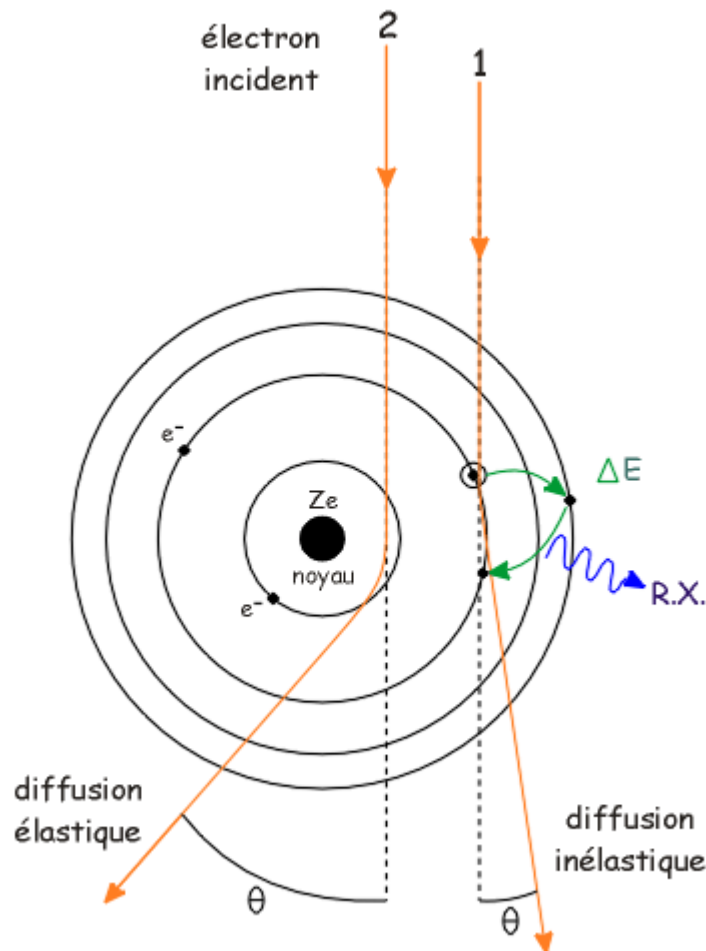


Figure 8: Schéma simplifié de l'interaction électron-matière

1. Électrons **diffusés élastiquement**, qui subissent un changement de direction à cause d'une collision atomique, mais conservent leur énergie. L'interférence constructive des électrons diffusés élastiquement produit la **diffraction**.
2. Électrons **diffusés inélastiquement**, qui subissent une perte partielle d'énergie. Leur trajectoire est légèrement déviée mais surtout ils perdent de la vitesse. Suite à cette interaction, l'atome en question est ionisé et/ou excité. La désexcitation se fait par des sauts électroniques de façon à ce que l'atome retrouve sa configuration stable. L'atome restitue (une partie de) l'énergie acquise sous forme de photon X quand un électron (re)tombe sur l'orbitale initiale. On peut mesurer les énergies des photons X ré-émis par l'échantillon pour déterminer la composition chimique de l'échantillon (microanalyse).

3.2. Électrons secondaires.

Les électrons secondaires sont issus de l'arrachement d'électrons par ionisation : ils sont émis lorsque le faisceau primaire transfère une partie de son énergie aux atomes de l'échantillon. Les électrons secondaires sont très peu énergétiques par rapport aux électrons primaires (les électrons du faisceau incident) et ceci est une qualité : ils ne peuvent parcourir qu'un faible trajet dans

l'échantillon, car ils sont très vite arrêtés. Les électrons secondaires que l'on arrive à mesurer proviennent ainsi d'une zone l'ordre de quelques Å autour du faisceau incident. En balayant la surface de l'échantillon avec le faisceau incident, on collecte des électrons secondaires provenant d'une couche très peu profonde. Les électrons secondaires permettent ainsi d'obtenir des images avec la meilleure résolution. Le contraste de l'image est surtout donné par le relief de l'échantillon, mais on peut également observer un contraste chimique dans le cas de *grandes* différences de nombres atomiques. Les images obtenues grâce à la détection d'électrons secondaires représentent donc essentiellement la topographie de l'échantillon, avec une grande profondeur de champ. Le détecteur d'électrons secondaires est ainsi le système classique d'observation. Ce détecteur enregistre l'émission d'électrons secondaires et permet de reconstituer une image. Ces électrons ayant une très faible énergie, il est nécessaire d'avoir un vide important dans la chambre-échantillons (10^{-4} Pa). En outre, le fait de travailler dans un vide poussé nécessite une préparation soignée de l'échantillon afin d'éliminer toute trace de liquide. La métallisation augmente la quantité d'électrons secondaires détectés et par conséquent la qualité de l'image. Cette configuration était la seule disponible sur les anciens appareils. Elle reste sans doute la plus utilisée, car, malgré les contraintes de préparation qu'elle impose, elle reste la meilleure méthode pour obtenir des images de bonne qualité particulièrement à des grossissements élevés (x 5000 et plus).

3.3. Électrons rétrodiffusés.

Les électrons rétrodiffusés sont, comme le nom le dit, des électrons du faisceau incident qui, après avoir interagi avec l'échantillon, sont diffusés dans la direction de provenance. Ils possèdent une énergie proche de celle du faisceau primaire incident (l'interaction est élastique ou presque). En pénétrant dans l'échantillon, un parcours plus ou moins important dans la matière leur fait perdre une fraction de leur énergie. La zone de production sera donc importante et d'autant plus grande que la tension d'accélération employée sera grande. La trajectoire suivie est aléatoire et les électrons rétrodiffusés peuvent revenir vers la surface. Ils sont alors renvoyés dans une direction proche de leur direction d'origine. Ils sont détectés après leur sortie de l'échantillon. La résolution sera donc d'autant plus grande que la tension sera faible, mais le nombre d'électrons rétrodiffusés baisse et, avec eux, l'intensité du faisceau rétrodiffusé. Du fait de leur plus grande énergie, les électrons rétrodiffusés peuvent provenir d'une profondeur plus importante et la résolution de l'image sera moins bonne qu'en électrons secondaires. Le détecteur d'électrons rétrodiffusés est généralement placé à la verticale de l'échantillon dans l'axe du faisceau (afin de récolter le maximum d'électrons rétrodiffusés) : la visualisation du relief est ainsi de moins bonne qualité avec ce détecteur par rapport à celui des électrons secondaires.

Les éléments chimiques possédant un nombre atomique élevé produisent davantage d'électrons rétrodiffusés que ceux ayant un nombre atomique faible. Cela s'explique par le fait que plus le nombre atomique est élevé, plus le nombre d'électrons de l'atome est important et plus la probabilité d'une interaction entre le faisceau incident et les électrons de l'atome est élevée (**Fig. 9**).

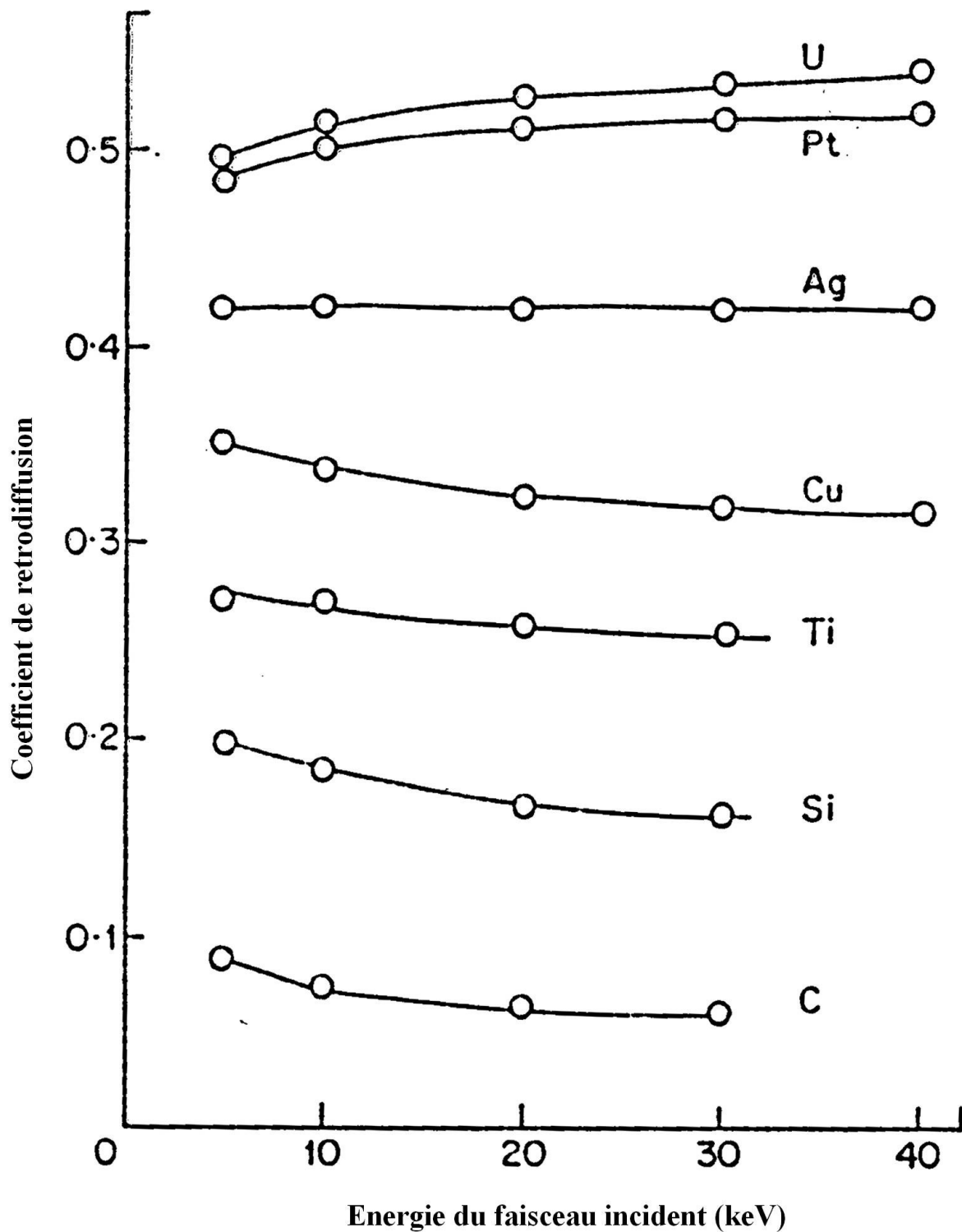


Figure 9: Coefficient de rétrodiffusion (le flux d'électrons rétrodiffusés par unité de faisceau incident, sur tous les angles) de quelques éléments en fonction du potentiel d'accélération du faisceau incident.

Les zones de l'échantillon riches en atomes de nombre atomique élevé seront donc plus blanches que celles riches en atomes de nombre atomique faible. La théorie qui explique la relation

entre le coefficient de rétrodiffusion est plutôt complexe et tient compte des probabilités d'impact simple ou multiple en fonction du nombre atomique. Le résultat est que ce coefficient est proportionnel au nombre atomique : les électrons rétrodiffusés donnent donc un **contraste de phase**, fortement appréciée pour juger de l'homogénéité chimique d'un échantillon avant par exemple de l'analyser (**Fig. 9**).

Les électrons rétrodiffusés, en ayant une énergie beaucoup plus grande que les électrons secondaires, permettent de travailler avec des **échantillons non métallisés** et dans des conditions de **vide plus faible**. En effet, il est possible de moduler la pression dans la chambre-échantillons. Cette capacité permet d'étudier des objets qui supportent mal l'impact du faisceau et qui se dégradent progressivement. En remontant la pression dans la chambre, il est possible de diminuer les perturbations dues aux modifications subies par l'échantillon. Dans certains cas, l'échantillon n'ayant pas subi de traitement peut être utilisé pour des travaux ultérieurs : tout cela permet une plus grande souplesse d'utilisation. Cette méthode offre de nouvelles possibilités d'observation d'échantillons fragiles et apporte un gain de temps intéressant en étant débarrassé des différentes étapes de préparation. Toutefois, la détection des électrons rétrodiffusés est plus faible, ce qui donne des images moins performantes à partir de grossissements supérieurs à x5000.

3.4. Photons lumineux (cathodoluminescence).

Lorsque des matériaux isolants ou semi-conducteurs sont bombardés par le faisceau d'électrons, des photons de grande longueur d'onde (ultraviolet, visible) sont émis. Le spectre obtenu dépend du matériau étudié et de sa pureté. La cathodoluminescence (CL) est la lumière qu'émet un cristal soumis au bombardement d'un faisceau d'électrons. En général, elle résulte de l'excitation de certains éléments traces présentes dans le cristal. Certains d'entre eux activent la CL (le manganèse, le cuivre, les terres rares...), d'autres l'inhibent (le fer, notamment). Elle se caractérise par sa couleur et/ou par l'intensité lumineuse des différentes longueurs d'onde qui la composent (spectre lumineux). Elle dépend notamment des concentrations en éléments traces et de leur environnement électronique dans le cristal. L'intensité de la cathodoluminescence peut diminuer au cours de l'observation et parfois de manière irréversible. Il devient alors nécessaire de polir à nouveau la lame pour retrouver une bonne qualité d'observation. Elle révèle souvent des zonages de croissance liées à de très faibles variations de teneur en éléments traces dans des minéraux comme la calcite et le quartz. Elle permet de distinguer ou de mieux distinguer des minéraux dont les propriétés optiques sont très proches mais dont les couleurs de cathodoluminescence sont très différentes (les carbonates par exemple).

3.5. Rayonnement X.

Lorsqu'un électron, provenant de l'interaction entre le faisceau primaire et l'échantillon est éjecté d'une couche atomique interne, l'atome est destabilisé. L'atome libère de l'énergie en remplaçant l'électron éjecté par un électron d'une couche externe. Un photon d'énergie égale à la différence d'énergie entre les deux couches est alors émis. Il en résulte une émission en cascade

jusqu'au remplacement des électrons des dernières couches. Plus le noyau de l'atome est lourd (nombre atomique élevé) plus les énergies des photons seront importantes. La quantité d'énergie libérée pour passer d'une couche externe à une couche interne se fait sous forme d'un rayon X caractéristique de chaque élément en cause. L'énergie des rayons X est donc fonction de la différence d'énergie entre les couches impliquées. Les rayons X de la couche K (nombre quantique principal $n = 1$) représentent l'émission la plus importante et sont utiles pour principalement identifier les éléments en dessous du nombre atomique $Z=35$. Les rayons X émis des couches L et M (nombre quantique principal $n = 2$ et $n = 3$ respectivement) permettent d'identifier les éléments au-dessus de ce numéro. Les rayons X sont plus pénétrants et par ce fait parcourent une distance plus grande dans l'échantillon que les électrons secondaires et les électrons rétrodiffusés. Ils ont ainsi une pauvre résolution spatiale, mais sont utiles pour déterminer rapidement la composition chimique de l'échantillon analysé : la résolution obtenue avec les rayons X sera donc toujours faible, et va dépendre essentiellement de la masse atomique du matériau. Plus le nombre atomique est petit, plus la résolution est faible.

Le microscope possède un détecteur de rayons X qui permet de récolter les photons produits par le faisceau électronique primaire. La zone analysée est donc celle qui est parcourue par le faisceau. Si l'on est en mode balayage (formation d'une image) alors l'analyse est celle de toute la surface de l'image. Il est possible de stopper le balayage et donc d'analyser en un point de l'image à choix. Si le faisceau est capable d'éjecter des électrons de la couche la plus profonde il y a émission de toutes les raies caractéristiques de l'atome : c'est le *spectre de raies*. Le rayonnement caractéristique d'un atome est constitué par des raies qui portent le nom de la couche sur laquelle l'électron arrive. On peut alors utiliser ce spectre grâce au détecteur qui est capable de déterminer l'énergie des photons qu'il reçoit. Il est ainsi possible de tracer un histogramme avec en abscisse les énergies des photons et en ordonnée le nombre de photons reçus. Le temps nécessaire pour acquérir un spectre de bonne qualité est d'environ 2 minutes. L'interprétation des spectres est facilitée par une base de donnée qui contient pour chaque élément les énergies et les intensités des raies qu'il produit. Cependant, ces rayons X ont des limites : les éléments en quantité inférieure à environ 0,2% en masse ne pourront pas être détectés. Les éléments légers (H, He, Li, Be) ne peuvent pas être détectés.

3.6. Électrons Auger

Il s'agit d'électrons dont la faible énergie est caractéristique de l'élément émetteur (utilisés pour l'analyse élémentaire). Dans l'état normal de l'atome, les électrons se placent dans les niveaux les plus bas possible. En soumettant un atome à un rayonnement X ou à un faisceau d'électrons accélérés, on peut le ioniser, c'est-à-dire qu'un électron d'une couche profonde est arraché de l'atome. Un autre électron d'énergie supérieure, peut alors prendre la place ainsi laissée vide et l'atome émet un photon (X ou ultraviolet), dont l'énergie est égale à celle perdue par l'électron qui change de niveau. Il arrive que ce photon soit à son tour immédiatement réabsorbé par l'atome lui-même, lui arrachant un deuxième électron : cette deuxième ionisation de l'atome par un photon qu'il

a lui-même émis constitue ce que l'on appelle l'*effet Auger*. Les énergies des électrons ainsi émis étant caractéristiques de chaque élément, l'effet Auger permet d'effectuer une analyse chimique des surfaces des matériaux en les bombardant à l'aide d'un faisceau d'électrons (*spectroscopie Auger*). L'étude de l'énergie des électrons Auger émis, signature d'un atome déterminé, permet de conclure à la présence de cet élément dans la surface du matériau analysé. On définit le *rendement Auger* comme la probabilité de désexcitation d'un atome par effet Auger plutôt que par émission d'un rayonnement. L'émission X/UV et celle Auger étant compétitives, l'analyse Auger est, sous certains aspects, complémentaire de celle par rayonnement. En particulier, la spectroscopie Auger permet de révéler (et avec des limites de précision, de quantifier) les atomes légers dans l'échantillon, qui ne sont pas détectables par leur émission X (H et He sont quand même non détectables). Néanmoins, la région de laquelle les électrons Auger proviennent est très limitée (de l'ordre de 20 Å : voir la poire de diffusion, **Figure 10**) et la limite de détection est de l'ordre de 1 %.

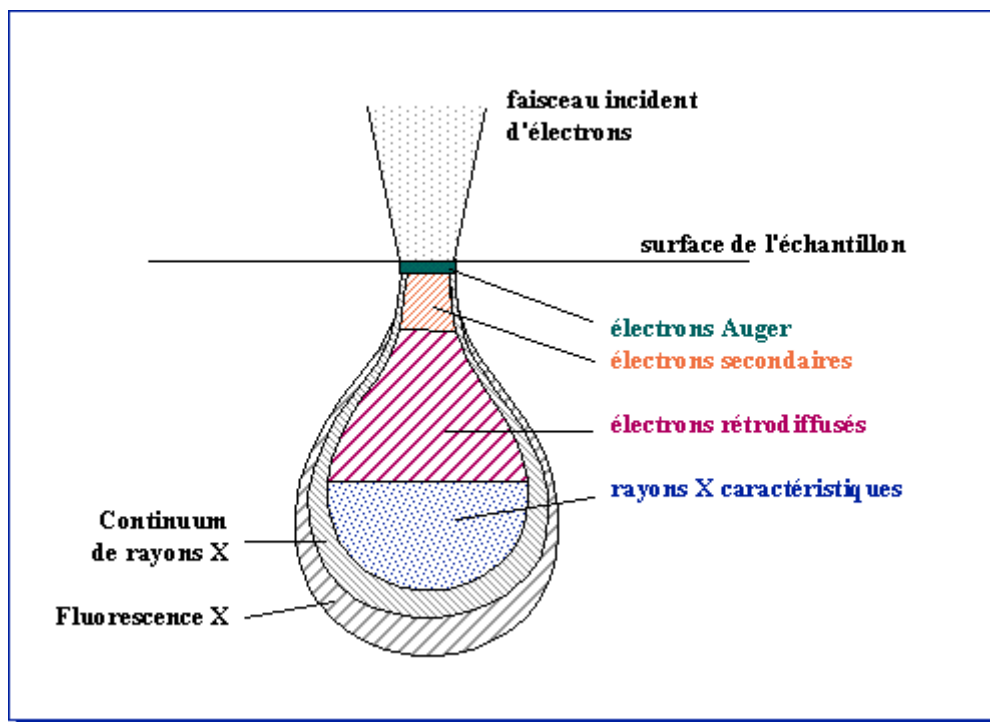


Figure 10: La poire de diffusion

La **Fig. 11** montre un spectre de distribution d'énergie selon le type d'électron émis.

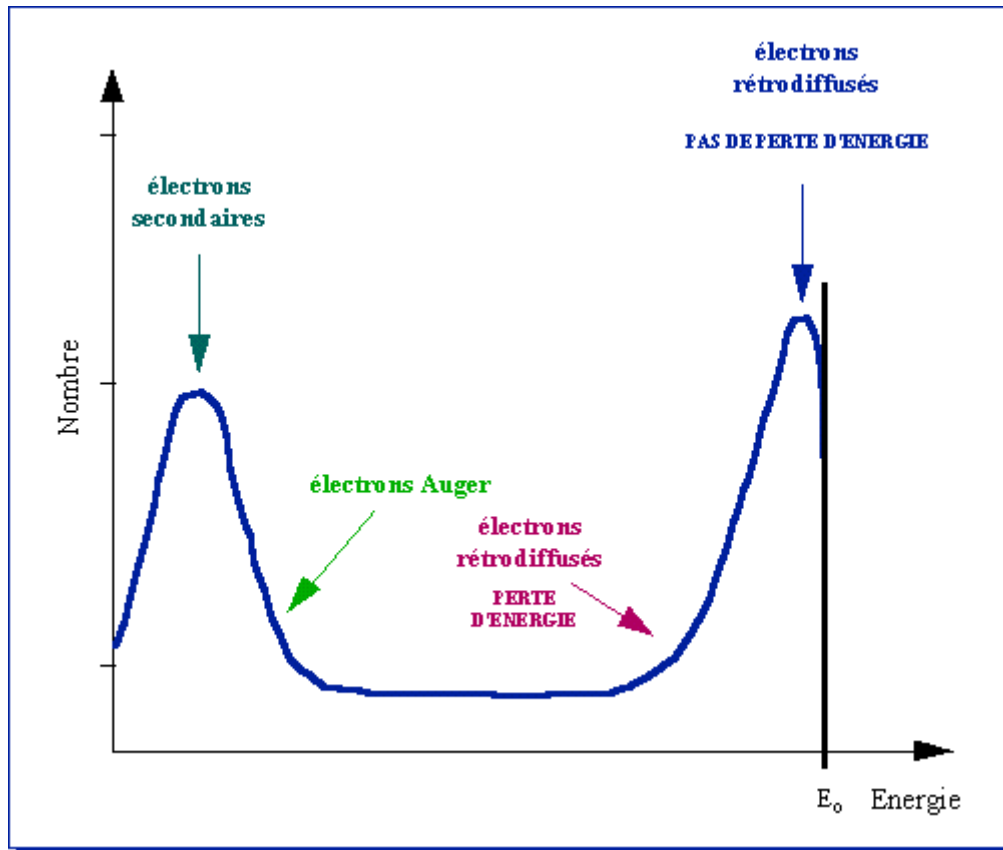


Figure 11: Représentation schématique de l'énergie de distribution des électrons émis par un échantillon

En pénétrant dans l'échantillon, le fin pinceau d'électrons diffuse peu et constitue un volume d'interaction (poire de diffusion : **Fig. 10**) dont la forme dépend principalement de la tension d'accélération et de la composition chimique de l'échantillon. Dans ce volume, les électrons et les rayonnements électromagnétiques produits sont utilisés pour former des images ou pour effectuer des analyses physico-chimiques. Pour être détectés, les particules et les rayonnements doivent pouvoir atteindre la surface de l'échantillon. La profondeur maximale de détection, et ainsi la résolution spatiale, dépend de l'énergie des rayonnements. L'énergie du faisceau incident est au maximum lorsque le faisceau touche la surface, pour diminuer à fur et à mesure qu'il pénètre dans l'échantillon.

Lors des interactions élastiques, l'électron perd peu d'énergie en raison de sa grande différence de masse avec celle de l'atome. On considère en général que le rayonnement reste monochromatique.

Dans les interactions inélastiques, l'échange d'énergie peut être important:

- excitations de phonons, perte d'énergie/interaction peu importante (quelques dizaines de meV à $\approx 100\text{meV}$), mais nombreuses.
- excitations électroniques: création de paires électron-trou $\approx 1\text{ eV}$, transitions intra- et interbandes, excitations collectives (plasmons) $\approx 10\text{-}25\text{ eV}$
- ionisations des couches électroniques: quelques dizaines d'eV (éléments légers ou électrons des couches les plus externes) à près de 100 keV pour les seuils K des éléments les plus lourds.

4. MEB

Le microscope électronique à balayage (MEB) (anglais SEM : « scanning electron microscope »), réalisé par Manfred von Ardenne en 1939, est un appareil qui balaie l'échantillon d'un faisceau d'électrons. Ces électrons percutent l'échantillon qui émet à son tour des **électrons secondaires** dont le nombre dépend de la nature de la surface étudiée. Ces électrons sont collectés et détectés.

Le balayage est un procédé consistant à faire décrire périodiquement à un faisceau d'électrons une surface donnée. Ce procédé est utilisé pour former une image sur un écran et est commun aux appareils tels que oscilloscope, téléviseur, etc. Le balayage est rendu possible grâce à l'unité de déflexion constituée de **deux systèmes de plaques** placés l'un derrière l'autre (plaques verticales et plaques horizontales). Un faisceau d'électrons, finement focalisé et dévié à travers des lentilles magnétiques balaie la surface d'un échantillon. L'interaction électrons - matière donne naissance, en tous points de la surface balayée, à des émissions qui permettent de restituer l'image morphologique et d'en fournir l'analyse chimique élémentaire (**Fig. 12**).

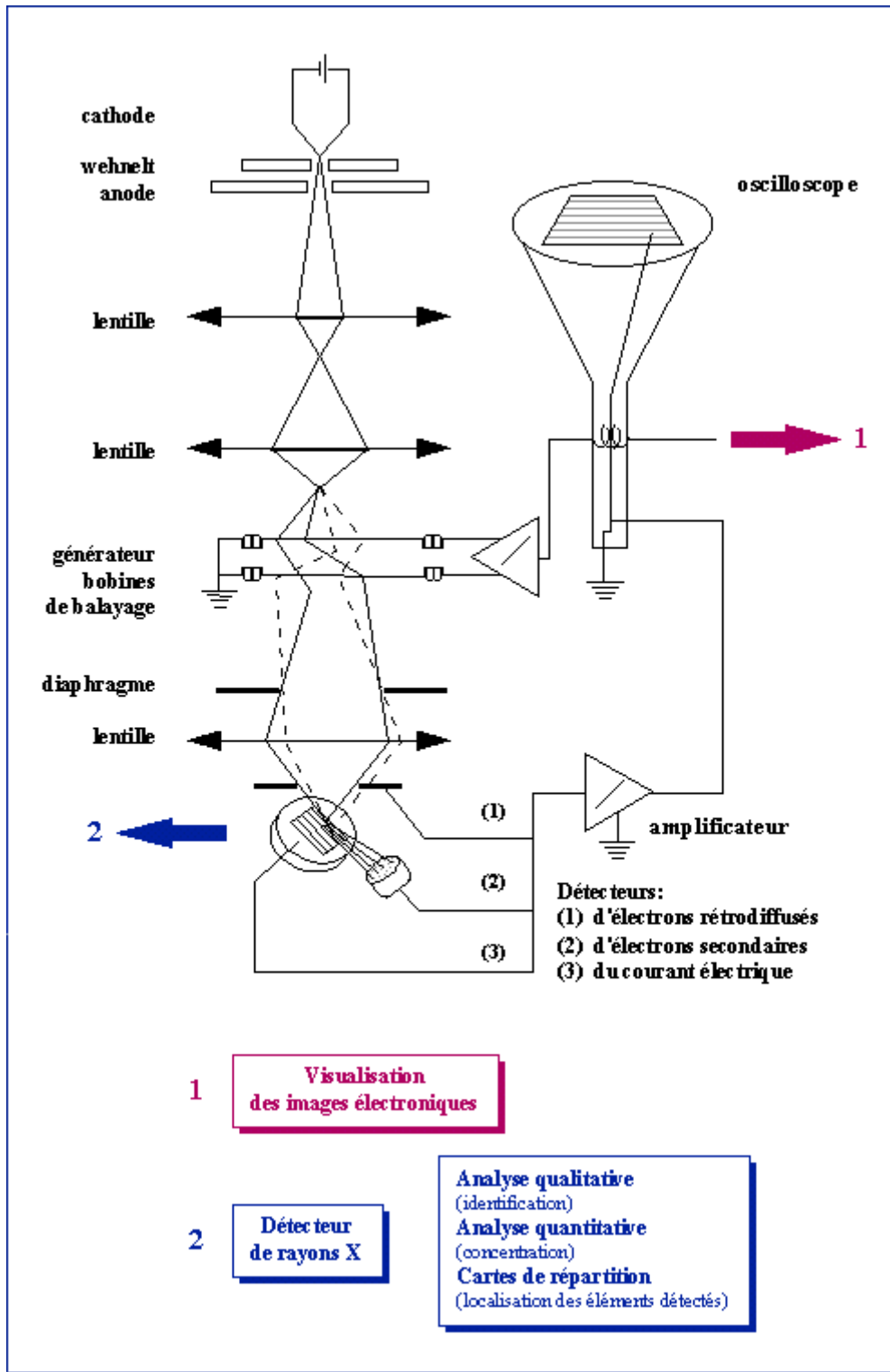


Figure 12: Schéma d'un microscope électronique à balayage (MEB)

4.1. La colonne électronique

Le système de la colonne électronique du microscope électronique à balayage est le même que celui de tout autre microscope électronique hormis son système de balayage. En effet, le principe d'émission d'électrons, de focalisation de ceux-ci grâce aux lentilles magnétiques sont les mêmes.

Toutes les opérations sont réalisées faites sous la plus faible pression possible pour éviter la déviation de trajectoire des électrons par la rencontre avec d'autres molécules.

La colonne consiste en ;

1. une source de rayonnement : canon à filament de tungstène ou d'hexaborure de lanthane (LaB_6), qui, parcouru par un courant électrique, émet des électrons par effet thermoélectronique ; ou canon à effet de champ : les électrons émis sont accélérés par un champ électrique leur conférant une certaine énergie ;
2. une « optique » : diaphragme et lentilles magnétiques corrigées de différentes aberrations. Ces lentilles magnétiques ont les mêmes propriétés sur les électrons que les lentilles optiques « traditionnelles » sur les photons. Ce sont des *solénoïdes* constitués d'un noyau de *fer doux* évidé au centre (pièce polaire), entouré d'un *bobinage* créant un champ électromagnétique réglable dans l'entrefer de la lentille. La variation du courant dans le bobinage fait varier la vergence de la lentille. Elles mettent en œuvre des champs électriques et magnétiques statiques. Ces lentilles magnétiques permettent de focaliser le faisceau d'électrons sur un point d'impact d'une surface de 1 micromètre carré. Pour arriver à ce résultat, on utilise plusieurs lentilles pour filtrer et affiner le faisceau d'électrons. Les premières lentilles vont ainsi réduire l'évasement du faisceau et les dernières vont affiner le diamètre du faisceau. Les meilleurs résultats sont obtenus lorsqu'on peut focaliser un courant intense dans une tache aussi petite que possible ;
3. un **système de balayage** : bobines déflectrices qui commandent le point d'impact des électrons sur l'échantillon ;
4. une platine **porte-objet** : permet le déplacement selon trois directions, la rotation dans son plan et l'inclinaison (variation de l'angle d'incidence) ;
5. des **détecteurs** d'électrons : reliés à un écran de visualisation et un système de prise de vues photographiques.

4.2. Préparation des échantillons

Le dispositif d'observation d'un microscope électronique à balayage nécessite un vide correspondant à une pression de 10^{-7} torr ($1 \text{ torr} = 1 \text{ mm Hg} = 133,02 \text{ Pa} = 0,001315786 \text{ atm}$). L'échantillon doit être sec et conducteur. On doit préalablement le vider de son eau : c'est la **dessiccation**. Si l'échantillon n'est pas conducteur, il faut le rendre tel en le **métallisant**.

Placé dans la chambre du microscope, l'échantillon reçoit un flux d'électrons très important. Si les électrons ne sont pas écoulés, ils donnent lieu à des phénomènes de charge induisant des déplacements d'images ou des zébrures sur l'image dues à des décharges soudaines de la surface. Si la surface est conductrice, les charges électriques sont écoulées par l'intermédiaire du porte-objet, qui est refroidi en continuation. L'observation d'échantillons électriquement isolants se fait grâce à un dépôt préalable (évaporation, pulvérisation cathodique) d'une fine couche conductrice d'un élément conducteur. La métallisation est nécessaire aussi pour d'autres raisons. Les électrons sont projetés à une très grande vitesse sur la surface de l'échantillon. Sans la couche métallique, il

risquerait d'être endommagé. La couche métallique a alors pour rôle de rendre la préparation plus solide. En effet, la perte d'énergie du faisceau d'électrons entraîne une élévation de la température à l'endroit de l'irradiation, ce qui peut endommager des objets fragiles comme des polymères ou des échantillons biologiques, d'où le double intérêt de la métallisation.

Deux sortes de conducteurs sont utilisées pour le MEB. Pour effectuer des analyses chimiques on utilise une couche de carbone, élément conducteur léger qui absorbe peu de photons X émis par l'échantillon, avec ainsi peu d'influence sur la mesure. Pour faire de l'imagerie on a en revanche intérêt à utiliser un métal lourd qui émet beaucoup d'électrons : l'image sera ainsi formée par les électrons secondaires de la couche métallique plutôt que de l'échantillon, mais puisque la couche est très fine elle suit de près la morphologie de l'échantillon. L'épaisseur de la couche est typiquement entre 15 et 20 nm. Les métaux utilisés typiquement sont soit l'or soit le palladium. Pour réaliser la métallisation, on porte à incandescence un filament d'or ou de palladium, qui projette alors par échauffement de fines particules d'Au ou de Pd, sur l'échantillon, le recouvrant ainsi, d'une couche très fine de métal.

Plus récemment, on a commencé à utiliser une couche ultrafine (5 nm) d'osmium : l'épaisseur très faible a comme conséquence que l'absorption des photons X émis par l'échantillon est limitée. Cette métallisation permet de quantifier des éléments légers, comme le carbone, l'azote et l'oxygène, qui normalement ne sont pas dosés : en particulier, la possibilité de doser le carbone est intéressante dans le cas d'un échantillon contenant des carbonates. La métallisation se fait à partir d'une phase gazeuse d'OsO₄, extrêmement toxique. qu'il faut traiter avec la plus grande prudence.

4.3. Cathodoluminescence

On appelle « luminescence » l'émission d'un photon d'un solide qui a été excité par une forme d'énergie. Cette émission peut être empêchée par deux facteurs : **réflexion interne totale** et **absorption** dans le parcours entre la zone d'émission et la sortie de l'échantillon.

Les phénomènes de **fluorescence** et de **phosphorescence** sont inclus dans le terme général de « luminescence ». On observe de la **fluorescence** lorsque *l'émission termine presque immédiatement* après avoir étendu la source d'excitation (10⁻⁸ seconds après que la radiation excitatrice a été éteinte). En revanche, dans le cas de la **phosphorescence** *l'émission continue* même après que la source d'excitation a été éteinte. La distinction entre les deux processus est parfois arbitraire, et on préfère donc parler de **luminescence**, avec un *préfixe* pour indiquer la source d'excitation. On arrive à distinguer :

- **chemiluminescence** : luminescence produite suite à une réaction chimique ;
- **bioluminescence** : luminescence produite dans des organismes vivants (lucioles, crustacés etc.) ;
- **röntgenoluminescence** : luminescence produite par rayonnement X ;
- **photoluminescence** : luminescence produite par photons ultraviolets ou visibles ;
- **ionoluminescence** : luminescence produite suite à bombardement ionique ;

- **cathodoluminescence (CL)** : luminescence produite par bombardement électronique.

La plus grande différence entre la photoluminescence et la cathodoluminescence est l'énergie du faisceau primaire, qui peut arriver à 50keV, par rapport à 1,8-4,9eV dans le cas de la photoluminescence. Par conséquent, des échantillons qui ne seraient pas luminescents sous l'excitation photonique le deviennent lorsqu'ils sont soumis au bombardement électronique. L'intensité de la radiation émise par cathodoluminescence est aussi beaucoup plus élevée que celle produite par photoluminescence.

Des faisceaux électroniques très énergétiques peuvent provoquer **incandescence** de l'échantillon. L'incandescence consiste en l'émission de lumière due à la température d'un corps. Si cette température dépasse 500 °C, le corps émet des rayonnements électromagnétiques dans le spectre visible pour un être humain. Elle se distingue de la luminescence qui est une émission de lumière « à froid » sans élévation de la température.

La radiation émise dans la cathodoluminescence appartient aux régions de l'infrarouge proche, visible et ultraviolet proche : la longueur d'onde et l'intensité de l'émission de cathodoluminescence caractérisent généralement les minéraux bombardés.

L'excitation des électrons des couches internes correspond à une énergie dans la région X (100eV à 10keV), alors que la radiation de cathodoluminescence est émise suite à l'excitation des électrons de la bande de valence ou des orbitales moléculaires (énergie jusqu'à quelques eV). Dans les cas des semi-conducteurs, l'énergie CL est équivalente au gap entre la bande de valence et la bande de conduction.

Les minéraux luminescents sont de trois types :

1. minéraux où la luminescence est une **propriété intrinsèque** de la substance pure ; les exemples sont toutefois rares : scheelite (CaWO_4), willemite (ZnSiO_4) et certains minéraux d'uranium ;
2. minéraux qui ne sont pas luminescents à l'état pur, mais où la luminescence est activée suite à **départ de la stœchiométrie** ou par la présence de petites concentrations **d'impuretés** ;
3. minéraux qui ont été exposés à **radiations ionisantes** ou déformés par choc mécanique : c'est le cas de quartz bombardé avec des particules α ou de feldspaths lunaires déformés physiquement.

Luminescence intrinsèque

La présence de défauts structuraux est une des causes de la CL intrinsèque. Minéraux formés à haute température et haute vitesse de croissance contiennent davantage de défauts structuraux et sont plus luminescents que les correspondants minéraux formés lentement à basse température. Par exemples, quartz et feldspaths souvent donnent de la CL bleue, qui est quand même très faible dans les minéraux authigènes².

Départ de la stœchiométrie

La willemite pure, Zn_2SiO_4 , à une faible CL dans le bleu-violet pâle ; le réchauffement du minéral, qui cause évaporation partielle du zinc et donc départ de la stœchiométrie, cause une

² Un minéral authigène est un minéral qui s'est formé au sein de la roche où il se trouve.

renforcement de la CL dans la région bleue.

Impuretés

Certaines impuretés peuvent renforcer la CL intrinsèque (**Fig. 13**).

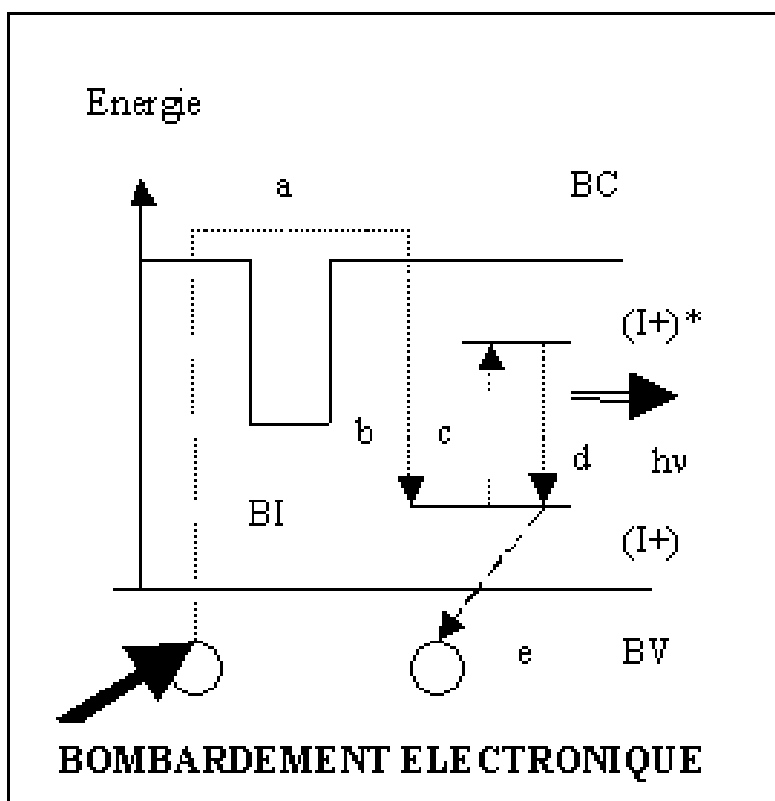


Figure 13: Principe physique de la cathodoluminescence faisant intervenir la notion de bande de valence (BV), bande interdite (BI) et bande de conduction (BC). a. Ionisation d'un atome sans intervention d'un centre piège. b. Capture de l'électron par l'impureté (I+). c. Excitation en (I+)*. d. Désexcitation radiative. e. Recapture de l'électron dans la bande de valence. Il n'y a pas forcément ionisation, l'électron peut directement être capturé par l'impureté.

Par exemple, la présence de faibles quantités de Ti dans les feldspaths et dans le quartz produit un renforcement de la CL bleue, probablement à cause de la formation de défauts structuraux : le Ti ne serait donc pas un activateur.

Les impuretés les plus importantes sont quand même celles qui sont directement liées à la production de CL, qui est normalement associée aux niveaux énergétiques de l'impureté. Ces impuretés sont appelées « activateurs » et peuvent se trouver en substitution isomorphe ou en position interstitielle. Les activateurs sont souvent des éléments de la première série de transition et l'émission dans le visible correspond à une transition du champ cristallin³. C'est notamment le cas du Mn^{2+} en substitution isomorphe dans la calcite (**Tableau 2**).

³ La théorie du champ cristallin est abordée dans l'UE 709.

Tableau 2: couleurs de luminescence

Cristal	Couleur de luminescence
Quartz	Mauve
Feldspath potassique	Bleu brillant
Albite	Rosé
Anorthite	Vert-jaune
Calcite	Orange
Dolomite	Rouge
Zircon	Jaune brillant
Apatite	Jaune orangé

Certains matériaux ne montrent de photoluminescence que lorsque deux impuretés différentes sont présentes, qui sont alors souvent appelés « co-activateurs ». C'est le cas de Pb et Mn dans la calcite. La radiation UV est absorbée par le Pb, qui la transfère au Mn (« resonant transfer ») qui enfin émet la radiation rouge-orange typique de la calcite. Dans le cas de la cathodoluminescence, la présence du seul Mn est suffisante : le Mn est évidemment un mauvais absorbeur de la radiation UV.

Certains éléments inhibiteurs peuvent avoir un effet inverse et supprimer la luminescence : ils modifient les niveaux énergétiques de manière que l'émission photonique est supprimée ou du moins affaiblie. Dans les minéraux, l'inhibiteur le plus important est le Fe^{2+} . Par exemple, dans les carbonates, le Mn^{2+} active la CL, mais le Fe^{2+} la désactive, avec un effet compétiteur. Il semblerait que la présence des inhibiteurs provoque l'apparition de niveaux d'énergie très proches, qui permettraient le retour à l'état fondamental de l'atome par transitions successives avec émissions dans l'infrarouge ou même par émission thermique. D'autres inhibiteurs sont Nb et Ta, tandis que Fe^{3+} , normalement inhibiteur, peut au contraire donner lieu à émission dans le visible lorsqu'il est en coordination particulière (ex. tétraèdres d'oxygènes).

À remarquer que les activateurs et les inhibiteurs sont actifs déjà à teneurs de l'ordre de 50 ppb, tandis que le seuil de détection de la microsonde électronique varie entre 100 et 1000 ppm, ce qui rend particulièrement difficile l'étude de la corrélation entre les éléments en trace et leurs effets sur la CL. Il faut encore savoir que le rendement en CL augmente avec la concentration des activateurs jusqu'à atteindre un maximum et puis baisse. La raison est que dès que la concentration d'activateurs dépasse un certain niveau, la radiation de luminescence émise peut subir auto-absorption.

Parmi les caractéristiques de la méthode CL, qui par ailleurs ne sont pas disponibles à la microsonde électronique, on peut citer :

- l'analyse de la **distribution des impuretés en trace** et des **défauts**. Par exemple, dans le cas de *semi-conducteurs*, les impuretés donatrices et accepteurs, qui forment la jonction PN, sont présentes en quantités de l'ordre des ppm, trop basse pour être détectée à la microsonde

électronique ;

- l'aire analysée par la microsonde électronique est de l'ordre du μm . La même aire est intéressée par la CL dans le MEB ou dans la microsonde, mais dans le MET on peut arriver à l'ordre du nm ;
- en revanche, la méthode CL permet d'analyser **seulement les échantillons qui émettent de la lumière**, alors que l'analyse par microsonde électronique s'applique à une grande variété d'échantillons.

L'application de la méthode CL aux échantillons minéraux permet de distinguer les *différents minéraux dans une roche*, grâce aux *différentes couleurs typiques* de chaque minéral. Par ailleurs, la variation de l'intensité lumineuse sur une aire très petite, qui est due à des variations de composition, permet d'identifier les *impuretés* et les *zone non-uniformes* dans un même minéral.

4.4. Spectre X continu et caractéristique

Les relations entre énergie, fréquence et longueur d'onde d'une radiation électromagnétique sont :

$$E = h\nu \quad (E : \text{joules}; \nu : \text{Hertz} = \text{cycles sec}^{-1})$$

$$\nu = c/\lambda \quad (c : \text{mètre sec}^{-1}; \lambda : \text{\AA}, \text{nm etc.})$$

$$E = hc/\lambda$$

$$E(\text{eV}) = 12398,5/\lambda (\text{\AA}) \quad (\text{équation de Duane-Hunt}) \quad (2)$$

L'intervalle des rayons X est de 124 keV (0,1 \AA) à 124 eV (100 \AA).

Les électrons, lors de ces interactions avec la matière, perdent de l'énergie sous forme de rayonnement que l'on appelle communément « Bremsstrahlung » (radiation de freinage). Cette radiation dérive de la décélération des électrons et correspond à un continuum des rayons X, de la limite supérieure (toute énergie cinétique transformée en un photon), à la limite inférieure (pas de transformation d'énergie) (**Fig. 14**).

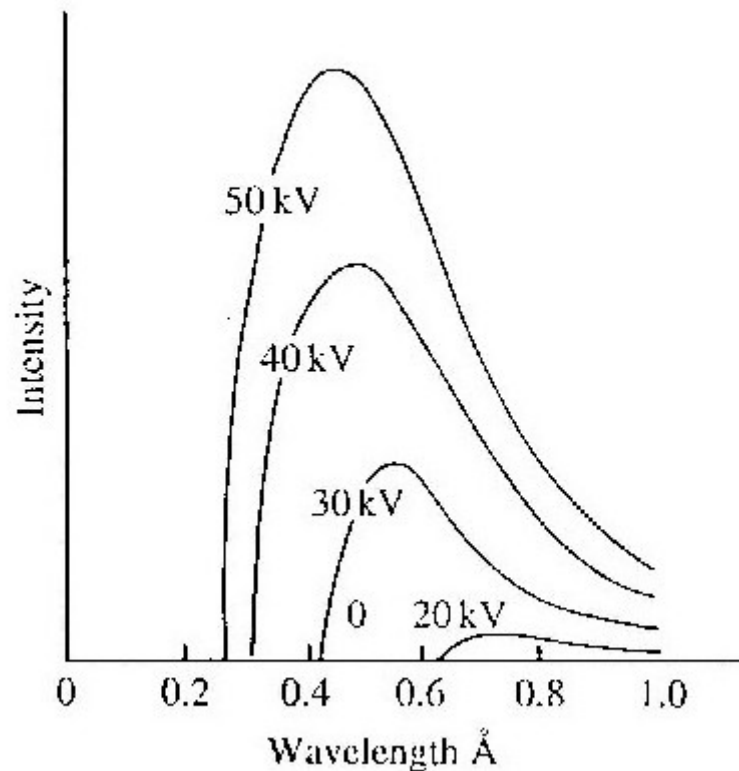


Figure 14: *radiation de freinage.*

La limite supérieure d'énergie correspond à la limite inférieure de la longueur d'onde :

$$\ell_{\min} = hc/E_0$$

où E_0 est l'énergie de la différence de potentiel utilisée pour accélérer les électrons du faisceau.

La probabilité de production de photons à la limite inférieure des longueurs d'onde est très basse. Elle augmente avec λ . À basse λ la probabilité est élevée, mais le nombre de photons est limité, car ils sont absorbés davantage par l'échantillon. L'intensité de la radiation continue (I_c) est une fonction du nombre atomique et de l'énergie :

$$I_c = I_f(E-E_0)/E$$

où I_f est l'intensité du faisceau incident et E_0 le potentiel accélérateur. L'intensité maximale I_{\max} dans le spectre continu est à environ $1,5\lambda_{\min}$. Une augmentation de E_0 cause un déplacement de I_{\max} vers λ_{\min} , qui elle-même se déplace vers longueurs d'onde inférieures ; l'intensité totale du spectre continu augmente. Le spectre continu joue le rôle du « fond » et limite la valeur minimale de l'intensité des pics des rayons X caractéristiques.

Les rayons X caractéristiques sont produits lorsqu'un électron d'une couche extérieure va occuper la position, sur une couche intérieure, laissé libre par un électron arraché suite à l'interaction avec le faisceau incident (15). L'énergie nécessaire pour produire une ionisation d'une couche interne est dite **potentiel critique de ionisation** (E_c).

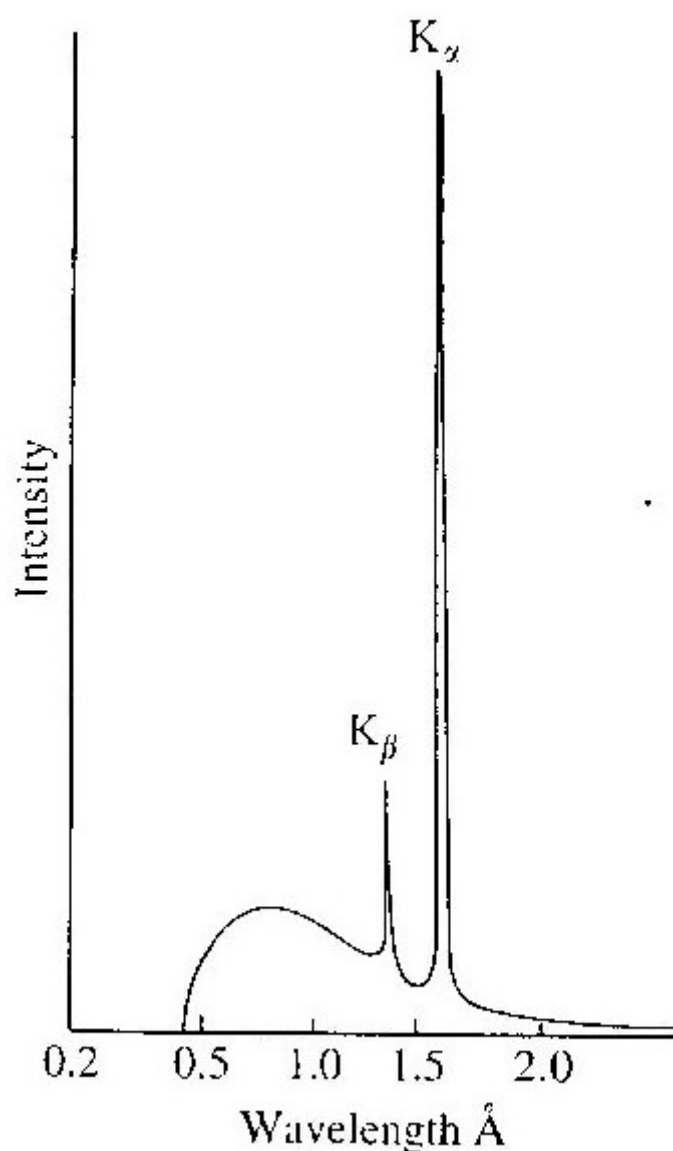


Figure 15: rayons X caractéristiques superposés au fond produit par la radiation de freinage.

La désexcitation par transition d'une couche extérieure à une couche intérieure résulte en l'émission d'un photon X caractéristique de l'élément. L'énergie de ce photon dépend très peu de l'environnement chimique où l'élément se trouve, ce qui confirme que l'origine des rayons X est dans les couches internes, pas concernés par les liaisons chimiques. Le spectre caractéristique qu'en résulte est superposé au spectre continu. L'atome reste ionisé pour un temps très bref (10^{-14} seconds) : les électrons du faisceau peuvent ioniser un atome chaque 10^{-12} seconds. Mais pas tous les électrons des couches externes peuvent tomber sur la couche interne ionisée : ces transitions sont gouvernées par des *règles de sélection*.

4.4.1. Règles de sélection

L'état quantique de **chaque électron** est déterminé par quatre nombres quantiques, n, l, m, s

n	nombre quantique principal	valeurs entières	couche ($1 = K, 2 = L, 3 = M, 4 = N$ etc.)
l	nombre quantique azimutal	valeurs entières de 0 à $n-1$	forme de l'orbitale ($0 = s, 1 = p, 2 = d, 3 = f$ etc.)
m	nombre quantique magnétique	de $-l$ à $+l$	orientation de l'orbitale
s	nombre quantique de spin	$\frac{1}{2}$ ou $-\frac{1}{2}$	direction du spin électronique

Le moment angulaire total est défini par $j = l + s = l \pm \frac{1}{2}$: à remarquer que pour $l = 0, j = \frac{1}{2}$, car la somme de deux vecteurs ne peut pas être négative.

Les ionisations de la couche K sont normalement compensées par des transitions de la couche L (lignes $K\alpha$) ou M (lignes $K\beta$). La ligne $K\alpha$ est divisée en deux, $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$, qui correspondent aux deux états de spin de l'électron qui subit la transition. Les transitions « permises » respectent les règles suivantes :

1. $\Delta n \geq 1$
2. $\Delta l = \pm 1$
3. $\Delta j = 0, \pm 1$

L'électron qui va remplir une couche K ($1s$) doit provenir d'une couche L ou supérieure, et doit appartenir à une orbitale p ($\Delta l = 1$; -1 n'étant pas possible).

Le **tableau 3** suivant donne les valeurs des nombres quantiques n, l, s et j pour les couches de K à N (m ne joue aucun rôle en absence d'un champ électromagnétique)

Tableau 3: les nombres quantiques pour les couches de K à N en absence de champ magnétique.

	K	L _I	L _{II}	L _{III}	M _I	M _{II}	M _{III}	M _{IV}	M _V	N _I	N _{II}	N _{III}	N _{IV}	N _V	N _{VI}	N _{VII}
n	1	2	2	2	3	3	3	3	3	4	4	4	4	4	4	4
l	0	0	1	1	0	1	1	2	2	0	1	1	2	2	3	3
s	$+\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$
j	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$1\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$1\frac{1}{2}$	$1\frac{1}{2}$	$2\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$1\frac{1}{2}$	$1\frac{1}{2}$	$2\frac{1}{2}$	$2\frac{1}{2}$	$3\frac{1}{2}$

Exemple. Le Sc a configuration électronique $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$. Elle est représentée dans le **tableau 4**.

Tableau 4: configuration électronique de l'atome neutre de scandium.

n	$l = 0$	$l = 1$	$l = 2$
1	1s		
2	2s	2p	
3	3s	3p	3d
4	4s		

La règle de sélection sur Δn interdit transitions dans la même ligne. Celle sur Δl interdit les transitions dans la même colonne, et les transitions entre colonnes distantes plus d'une unité. Les seules transitions possibles sont donc :

transition	λn	λl	transition	λn	λl
3d-2p	1	1	3p-1s	2	1
3p-2s	1	1	2p-1s	1	1
4s-3p	1	-1	4s-2p	2	-1
3s-2p	1	-1			

Dans cette analyse l'effet du spin de l'électron n'est pas encore pris en compte. Dans les orbitales de type s, la valeur de j ne peut pas être négative. Donc, pour une transition p-s :

p			s			
1	s	j	l	s	j	λj
1	$+\frac{1}{2}$	$1+\frac{1}{2}$	0	$+\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	1
1	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	$+\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0

La règle sur Δj permet les deux transitions. En revanche, pour une transition d-p :

d			p			
1	s	j	l	s	j	λj
2	$+\frac{1}{2}$	$2+\frac{1}{2}$	1	$+\frac{1}{2}$	$1+\frac{1}{2}$	1
2	$+\frac{1}{2}$	$2+\frac{1}{2}$	1	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	2
2	$-\frac{1}{2}$	$1+\frac{1}{2}$	1	$+\frac{1}{2}$	$1+\frac{1}{2}$	0
2	$-\frac{1}{2}$	$1+\frac{1}{2}$	1	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	1

La deuxième transition correspond à $\Delta j = 2$ et est donc interdite.

Les transitions permises sont indiquées par la lettre majuscule de la couche d'arrivée (K, L, M...), suivie par une lettre grecque qu'indique la différence de couches (α : $\Delta n = 1$; β : $\Delta n = 2$; γ : $\Delta n = 3$; etc.). Enfin, un indice numérique inférieur est utilisé pour différencier les transitions qui concernent états de spin différents. Néanmoins, puisque la nomenclature spectroscopique a été développée avant l'éclairement de la structure atomique, il reste des inconsistances. Par exemple, la transition $L\beta_1$ ne correspond pas à $\Delta n = 2$. Un système alternatif a donc été introduit en 1991 par la IUPAC, mais il n'a pas été adopté de manière générale.

4.5. Le détecteur EDS

L'intensité des rayons X émis est proportionnelle au **nombre d'atomes excités**. On exploite un histogramme I vs. E pour identifier les éléments et mesurer leur concentration. Le détecteur utilisé dans le MEB est dit EDS (anglais: « Energy Dispersion Spectrometer ») : il discrimine l'énergie des photons (**Fig. 16**).

Les rayons X émis de l'échantillon entrent tous au même temps le détecteur EDS. La réponse électrique du détecteur à chaque photon est proportionnelle à l'énergie et le spectre de l'échantillon est enregistré en une mesure. L'énergie qui correspond à chaque longueur d'onde est donnée par

l'équation de Duane-Hunt, $E(\text{eV}) = 12398,5/\lambda \text{ (Å)}$ (**Eq. 2**). Mais dans le spectre enregistré les pics apparaissent comme des courbes de type Gaussien, beaucoup plus larges que la largeur naturelle des pics émis par l'échantillon. L'épaisseur d'un pic est normalement enregistrée comme la largeur à hauteur moyenne : pour un détecteur EDS classique, elle est d'environ 150eV, à comparer avec environ 5eV pour un détecteur WDS (voir le chapitre suivant). L'élargissement vient des effets combinés des fluctuations statistiques du nombre de paires électrons - trous produit par chaque quanta d'énergie donnée, ainsi que le « fond » de l'amplificateur. La conséquence est une superposition de pics mesurés, qui empêche la résolution d'éléments dont les émissions ont énergie proche. Par exemple, les lignes FeK α et MnK β ; lignes L de Cu et de Zn et lignes K du Na ; lignes de Ti, V et Cr, qui sont difficiles à distinguer lors qu'ils coexistent dans le même échantillon. Enfin, le détecteur souffre aussi de phénomènes de saturation : un nombre de photon trop élevé produit dans l'unité de temps doit être compensé mathématiquement.

L'analyse obtenue avec un détecteur EDS est semi-quantitative car basée sur le rapport d'inconnus :

$$C_{\text{él1}} / C_{\text{él2}} = I_{\text{él1}} / I_{\text{él2}}$$

où él1 et él2 sont deux éléments de l'échantillon. $I_{\text{él1}}$ et $I_{\text{él2}}$ sont les intensités mesurées mais $C_{\text{él1}}$ et $C_{\text{él2}}$ sont deux concentrations inconnues : seul leur rapport est obtenu.

Plus récemment, un nouveau type de détecteur EDS a été développé, basé sur un microcalorimètre supraconducteur. Il consiste de deux composants : un absorbeur et un thermomètre supraconducteur utilisant un « TES » (transition-edge sensor), un détecteur cryogénique qui exploite la forte résistance de la transition de phase supraconductrice, qui est fonction de la température. L'absorbeur absorbe les rayons X émis par l'échantillon et les transforme en chaleur. Le thermomètre mesure ensuite le changement de température due au flux de chaleur. L'aire du détecteur doit être petite afin de minimiser la capacité thermique et maximiser la sensibilité thermique (c'est-à-dire la résolution). Toutefois, des détecteurs existent désormais qui implémentent des matrices de centaines de microcalorimètres EDS, éliminant ainsi la limitation sur l'aire.

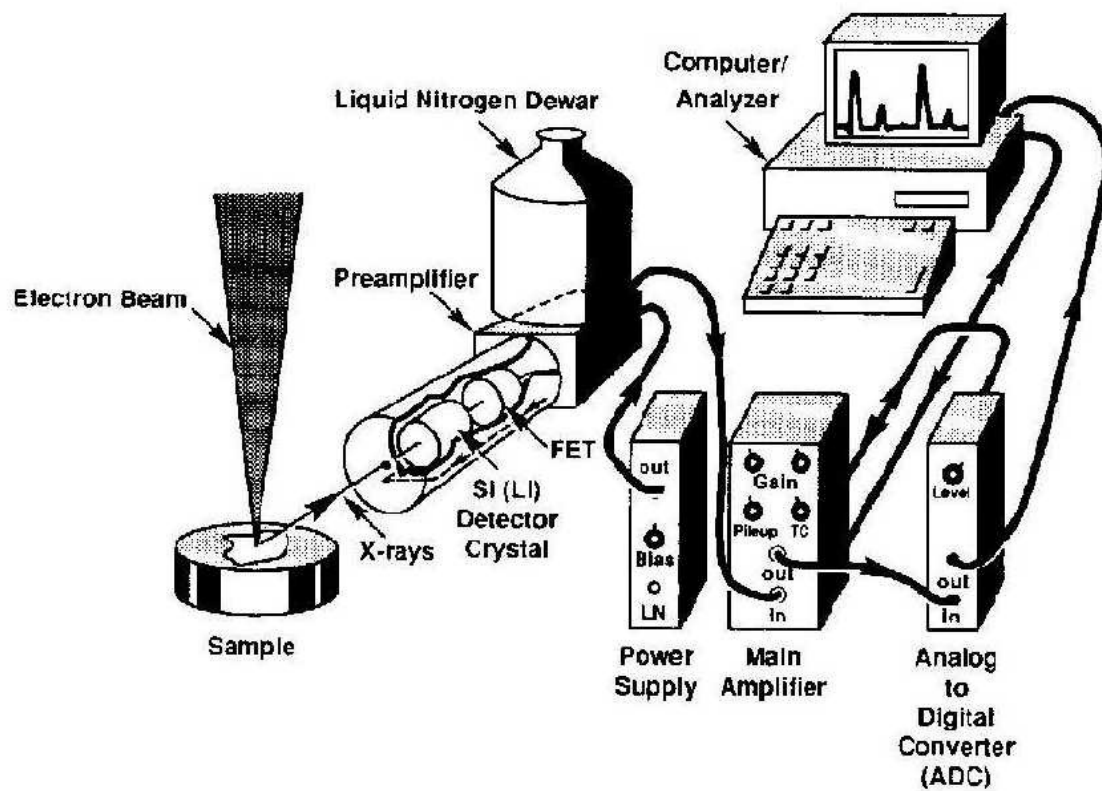


Figure 16: schéma du détecteur EDS

5. Composition fine des minéraux : principe de la microsonde électronique

La microsonde électronique (anglais EPMA: « Electron Micro Probe Analysis ») est un outil qui permet de déterminer la composition d'une phase (minérale ou autre) : elle exploite les rayons X secondaires produit par bombardement électronique. Elle est essentiellement un instrument *hybride*, qui réunit les caractéristiques d'un MEB (images formées par électrons secondaire ou retrodiffusés) et d'un spectromètre XRF (analyse des rayons X secondaires). La différence principale par rapport à un spectromètre à fluorescence X concerne la profondeur de l'excitation. Lorsqu'on utilise des rayons X comme faisceau primaire d'excitation, la région de l'échantillon qui va être excitée et qui dévient source des rayons X secondaires est environ deux ordres de grandeur plus important que la correspondante région intéressée par les électrons : la différence en volume est alors de l'ordre de 10^6 . Cela vient du fait que les électrons sont beaucoup plus absorbés par l'échantillon que les rayons X. Le volume concerné par l'excitation X est souvent inhomogène et l'absorption des rayons X, primaires et secondaires, est aussi inhomogène ; par conséquent, la masse atomique moyenne mesurée en résulte influencée. En revanche, le petit volume intéressé par le faisceau électronique primaire peut être considéré homogène avec une bonne approximation.

Les composantes principales d'une microsonde sont:

- un canon à électrons et des lentilles magnétiques qui focalisent le faisceau électronique sur l'échantillon ;
- un porte-échantillon fourni d'un mouvement selon trois direction ;
- un système de détection pour l'analyse des rayons X secondaires.

La région de l'échantillon qui est excitée par le faisceau électronique et qui émet les rayons X est limitée et l'état de sa surface est critique. La surface doit être plane et polie, afin de minimiser l'absorption des photons X secondaires.

Les atomes de nombre atomique (Z) plus élevé ont davantage d'électrons sur plusieurs couches et produisent ainsi davantage de lignes, qui sont aussi plus intenses. La probabilité de superposition est donc plus élevée. L'intensité des rayons X émis est proportionnelle au nombre d'atomes excités. Au lieu du détecteur EDS, utilisé dans le MEB, la microsonde emploie un détecteur WDS (anglais: « Wavelength Dispersion Spectrometer »), qui discrimine les rayons X par longueur d'onde. Le WDS utilise un cristal qui sépare par diffraction les rayons X caractéristiques (**Fig. 17**).

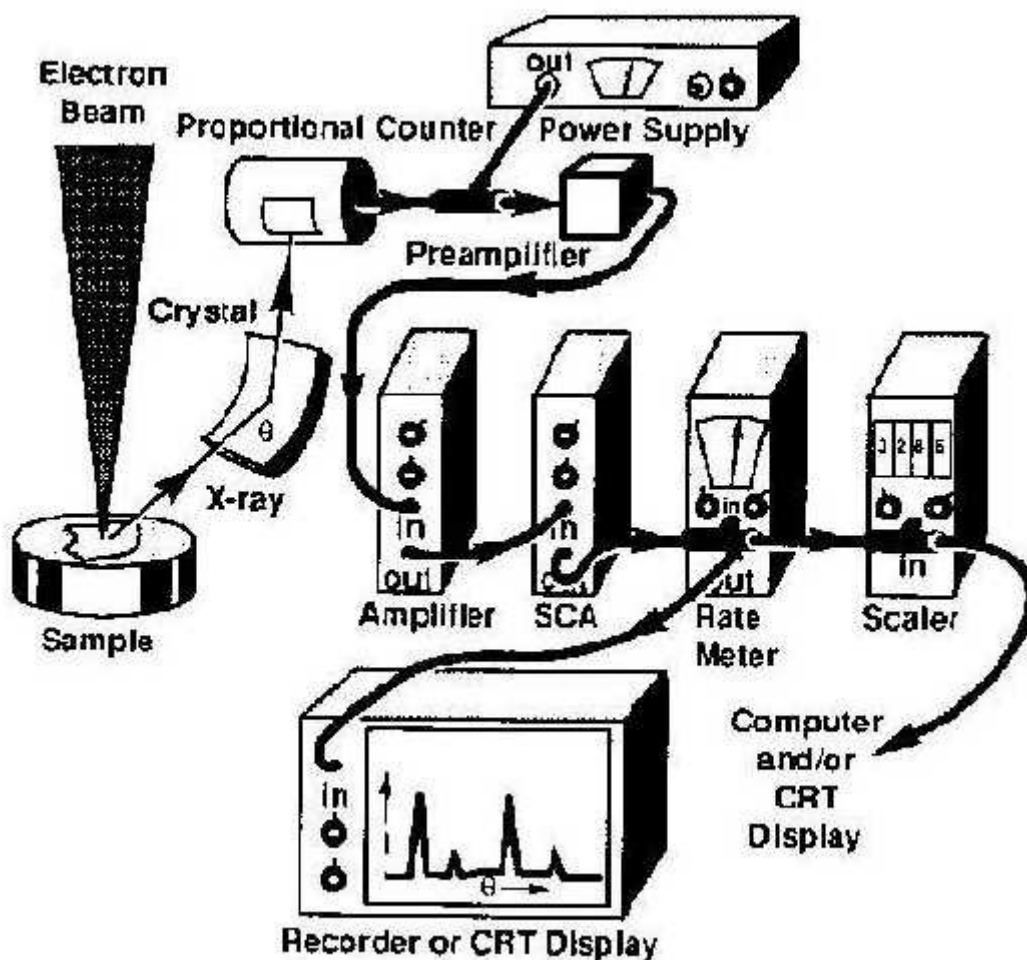


Figure 17: schéma du détecteur WDS

Ces deux types de détecteurs sont comparés dans le **Tableau 5**.

Tableau 5: comparaison des détecteurs EDS et WDS

EDS	WDS
résolution spectrale limitée	résolution spectrale élevée (éléments bien résolus)
rapport pic / fond bas (précision inférieure)	rapport pic / fond élevé (limites de détection favorables) – le fond détermine la limite inférieure de détection
mesure simultanée d'entier spectre (rapide)	mesure des pics séquentiels (lent)
pas influencé par la géométrie d'échantillon	l'échantillon doit être plat et bien dans le feu
il n'y a pas de parts mécaniques en mouvement	les parts mécaniques en mouvement sont délicates
moins cher	plus cher

Le détecteur EDS permet une analyse chimique semi-quantitative : identification des éléments et leur abondance *relative*. L'EDS peut être un choix obligé si :

- l'aire à analyser est limitée et donc l'analyse est faite dans un MET, où le seul détecteur possible est l'EDS ;
- dans le MEB à haute résolution, où la basse courante ne permet pas l'emploi du détecteur WDS.

D'ailleurs, la résolution limitée des pics donne lieu, dans un histogramme EDS, à des superpositions, comme par ex. $Mn_{K\beta}$ - $Fe_{K\alpha}$, Cu_L - Zn_L - Na_K . Cette superposition empêche, par exemple, la détermination de V ou Cr en présence de Ti.

Le détecteur WDS utilise un cristal pour diriger les rayons X diffractés vers le compteur proportionnel. En tournant le cristal on peut discriminer les rayons X par leur λ , en accord avec la loi de Bragg. Les rayons X ionisent le gaz contenu dans le compteur et les photoélectrons donnent lieu à une amplification du signal. Le **fond** doit être soustrait au pic. La correction pour le fond est faite par la méthode « off-peak », qui consiste en mesurer l'intensité au pied du pic.

	EDS	WDS
séparation des pics	150 eV	5 eV
analyse des éléments en trace	pic/fond <	pic/fond >
précision	limité par la saturation	non limité par la saturation

5.1. Interférence des pics dans la mesure WDS

Deux types d'interférence peuvent avoir lieu :

- pics d'ordre différent. Lors que deux diffractions d'ordre différent correspondent au même angle de Bragg ($n\lambda = n'\lambda' = 2d\sin\theta$; $n' > n$, normalement $n = 1$) elles ont une énergie différente ($E = 12398,5/\lambda$; $E' = 12398,5/\lambda'$: **Eq. 2**). Les pics mesurés se superposent, mais ils peuvent être reconnus par leur différence en énergie ;
- pics du premier ordre (ex. $V_{K\alpha}$ et $Ti_{K\beta}$; $Ba_{K\beta}$ et Mo_M ...) : la résolution en WDS est toutefois bien meilleure qu'en EDS.

L'intensité caractéristique mesurée est proportionnelle à la concentration des éléments. Mais pour passer à une analyse quantitative, il faudrait connaître tous les paramètres de l'appareillage, en particulier l'intensité du faisceau initial, sa perte d'énergie lors de l'interaction avec la substance, le pourcentage de conversion du faisceau primaire en faisceau secondaire, l'effet de la matrice, l'angle du spectromètre, l'efficacité du détecteur, etc. Tous ces paramètres sont très difficiles à connaître avec précision. On utilise alors un *étalon* qui permet de faire une comparaison de la *concentration connue d'un élément donné dans l'étalon* avec la *concentration du même élément dans l'échantillon*. Les conditions de travail pour l'étalon et pour l'échantillon doivent être rigoureusement les mêmes. Le rapport de concentration est en principe égal au rapport des intensités mesurées sur l'échantillon et sur l'étalon :

$$C_{éc} / C_{ét} = I_{éc} / I_{ét}$$

ou C = concentration, I = intensité, éc = échantillon, ét = étalon. Néanmoins, la différence en nature et composition introduit des erreurs qu'il faut corriger.

1. Par rapport aux éléments purs, un composé binaire contient dans le volume d'interaction (la région qui émet les rayons X) presque le même nombre d'atomes lourds, mais beaucoup moins d'atomes légers (**Fig. 18**) ; la situation est évidemment encore plus complexe dans le cas d'un échantillon multi-composant.
2. Absorption des rayons X (« **auto-absorption** ») plus important pour les λ longues (énergie inférieure).
3. Fluorescence : **auto-excitation** et émission de rayons X « tertiaires ».

La procédure de correction la plus commune est dite ZAF, depuis les lettres initiales des principaux facteurs d'erreur:

- Z = nombre atomique (qui influence la pénétration du rayon incident dans le matériau) ;
- A = absorption des rayons X par l'échantillon sur le parcours vers le détecteur ;
- F = fluorescence due aux autres rayons X générés dans l'échantillon.

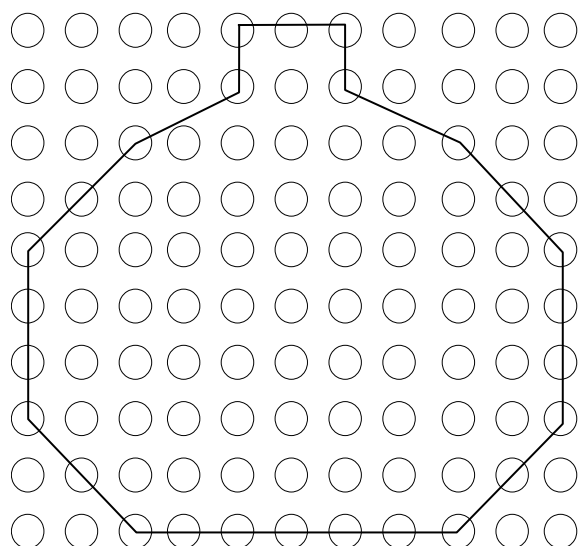
Les facteurs de correction dépendent eux-mêmes de la composition de l'échantillon, inconnue, et donc la correction est effectuée d'une façon itérative.

Les valeurs typiques d'erreur relatif σ/m (σ = écart type, m = moyenne des valeurs mesurées) sont entre 0,3 et 1% pour oxydes dont la concentration est entre 50 et 2 % en poids. Mais des facteurs liés à l'appareil font augmenter l'incertitude. Par exemple, la valeur théorique 2σ sur une analyse totale avec un détecteur WDS et un temps de comptage de 20 sec. par élément est de $\pm 0,6\%$ poids. Mais une étude de 2002 sur 70 biotites riches en Ti prises du même échantillon a donné $2\sigma = \pm 1,34\%$ poids.

La limite de détection est normalement prise comme 3σ du comptage du fond (99% probabilité que le comptage effectué soit sur un pic et non pas sur le fond). Pratiquement, l'analyse de routine pour élément de Na à Fe a une limite de détection de 0,02% poids (200 ppm).

Les corrections sont normalement apportées en employant :

- soit des étalons avec compositions chimiques proches de celle de l'échantillon, qui comporte erreurs des plus importants sur la composition (inconnue, et donc caractérisation pauvre de l'étalon, avec vacances etc.) ;
- soit des étalons composés d'éléments purs ou oxydes de stœchiométrie connue ; pour Na_2O K_2O etc. on n'a pas d'étalon et on tend à utiliser des étalons « secondaires » ; la composition a été déterminée par analyse chimique humide ou par analyse gravimétrique (avec les limitations du cas).



○ Atome léger

● Atome lourd

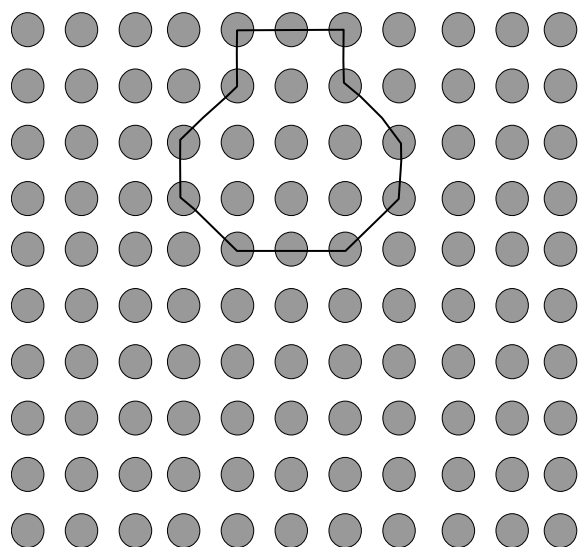
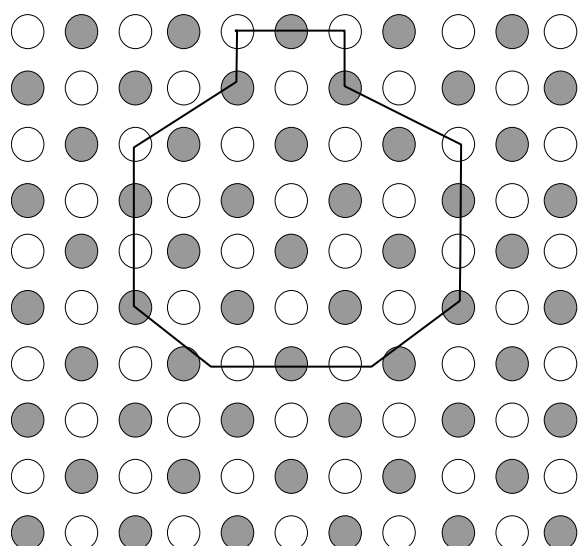


Figure 18: schéma expliquant la nécessité de la correction Z dans une microsonde électronique.

6. La microsonde ionique

La microsonde ionique est un spectromètre de masse dans lequel sont analysés les *ions secondaires* émis par un échantillon soumis au **bombardement d'un faisceau d'ions primaires**. Cette technique réalise ainsi des analyses in situ sur des échantillons solides avec une résolution spatiale à l'échelle micrométrique - le *diamètre du faisceau d'ions primaires* s'ajuste *de 0,2 à une centaine de microns* - et une *résolution en profondeur* de quelques *dizaines de nanomètres* - la vitesse d'érosion des échantillons se mesure en microns par heure.

La pulvérisation des différents constituants de l'échantillon permet d'analyser sa **composition chimique et isotopique sans préparation chimique**. Les échantillons de grande taille sont préparés en sections polies ou en lames minces pétrographiques, les micro-grains, (aérosols, poussières interplanétaires,...) sont directement déposés sur un support métallique. Cette possibilité d'analyse in situ à haute résolution a été mise à profit pour développer de nombreuses applications industrielles, notamment dans le domaine de la microélectronique pour contrôler la fabrication des composants, dans les sciences de la vie et la médecine ou les sciences de la terre.

En sciences de la Terre, cette technique s'est développée pour étudier des échantillons complexes avec une haute résolution spatiale, que ce soit pour déterminer les *teneurs des minéraux en éléments traces*, en *concentration trop faible pour être mesurée par microsonde électronique*, ou des *compositions isotopiques* de nombreux éléments, tels que H, Li, B, C, N, O, S,... Pb. Parallèlement à ces développements analytiques, des microsondes ioniques dédiées aux sciences de la terre, avec des secteurs de grands rayons ont été mises au point (SHRIMP, CAMECA IMS 1270, VG Isolab 120), pour obtenir une grande sensibilité à très haute résolution de masse. Quelques résultats emblématiques de cette méthode sont :

- la datation in situ des zircons qui a permis de découvrir les plus vieux minéraux terrestres, âgés de plus que 4 milliards d'années ;
- la mise en évidence d'hétérogénéités isotopiques intra-cristallines (H, O, S, Pb) sur différents types de minéraux qui apportent des informations sur l'histoire de leur formation et de leur évolution ;
- l'étude des inclusions vitreuses ou cristallines dans les minéraux issus des profondeurs de la terre, qui donne la composition de ces phases telle qu'elle était en profondeur.

Pour l'étude du système solaire, la description des anomalies isotopiques (C, N, O, Ca, Ti, Cr, Fe,...) des inclusions réfractaires renseigne sur le fonctionnement de la nucléosynthèse dans les différents types d'étoiles. La mesure de la composition isotopique (Li, Be, B) du vent solaire implanté dans les grains du sol lunaire permet de mieux connaître le fonctionnement du soleil. La mesure de la composition isotopique de l'hydrogène des météorites met en évidence l'apport d'eau interstellaire dans la nébuleuse proto-solaire.

7. MET

Le microscope électronique à transmission (MET) (anglais TEM : transmission electron microscope) est proche dans son principe du microscope optique, mais avec plusieurs étapes de grossissement. Le faisceau électronique traverse l'échantillon et perd au passage un certain nombre d'électrons. La longueur focale est optimisée en variant l'intensité du courant qui traverse les filaments. Les premières images furent obtenues pour la première fois par Ernst Ruska en 1931. Avec le MET, on regarde un échantillon très mince « en transparence » en l'éclairant par un faisceau d'électrons ; les électrons traversent donc l'échantillon et frappent un écran fluorescent (ou une caméra numérique) et donnent une image. Cependant, l'image ne provient pas seulement d'un contraste d'absorption comme pour les radiographies médicales par rayons X. En effet, puisque les électrons sont diffractés par les cristaux, le faisceau est diffracté en plusieurs petits faisceaux, et ceux-ci se recombinent pour former l'image, grâce aux lentilles magnétiques (**Fig. 19**).

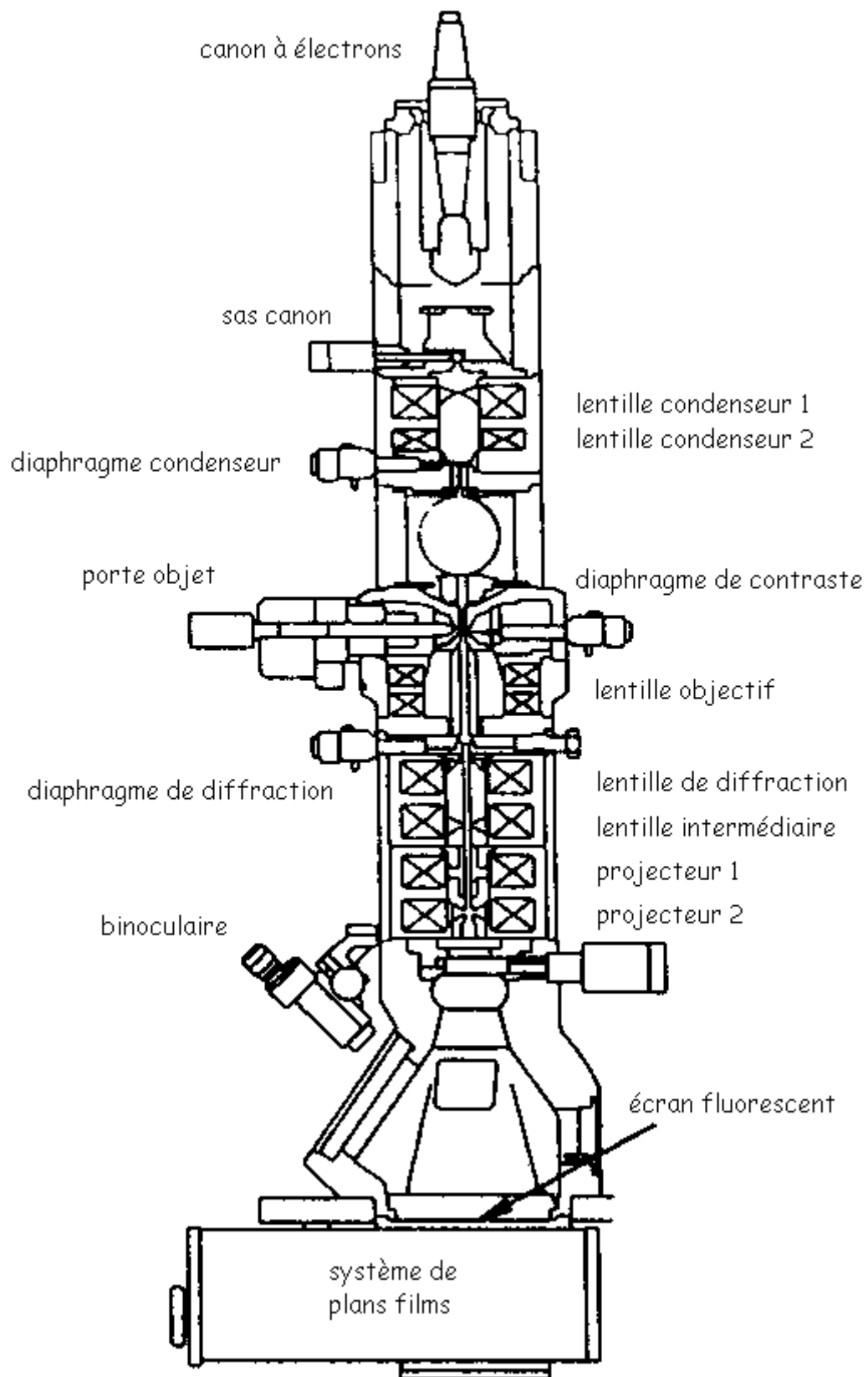


Figure 19: schéma d'un MET

Les **lentilles condenseurs**, situées après le canon électronique, focalisent le faisceau

d'électrons sur l'échantillon. Une première lentille à courte focale⁴ permet de réduire le diamètre du faisceau d'électrons. Plus le faisceau est fin, meilleure est la résolution, mais en revanche, plus la « luminosité » faiblit. Elle est suivie par un deuxième condenseur, qui est une lentille à focale très longue, ce qui donne aux électrons qui arrivent sur l'échantillon des trajectoires sensiblement parallèles. Il permet de faire varier la densité du faisceau, donc de régler la quantité d'électrons arrivant sur l'écran d'observation.

La **lentille objectif**, dans l'entrefer de laquelle on place l'échantillon, produit une première image intermédiaire agrandie ou un diagramme de diffraction de l'échantillon.

Enfin, des lentilles intermédiaires et projectives reprennent plusieurs fois l'image (ou le diagramme de diffraction) délivrée par l'objectif en l'agrandissant en plusieurs étapes afin de la visualiser sur l'écran d'observation. En nombre variable selon le modèle de microscope, on les appelle aussi lentilles de grossissement.

Les **diaphragmes**, placés le plus souvent derrière les lentilles, permettent de sélectionner le faisceau d'électrons en partie ou en totalité.

7.1. La diffraction des électrons

Par définition du *plan focal* de la lentille, les rayons s'y rassemblent en fonction de leur *direction de propagation initiale*. Ils forment alors un cliché de diffraction, caractéristique des propriétés géométriques du matériau, notamment de sa périodicité (**Fig. 18**).

⁴ distance entre la lentille et le foyer

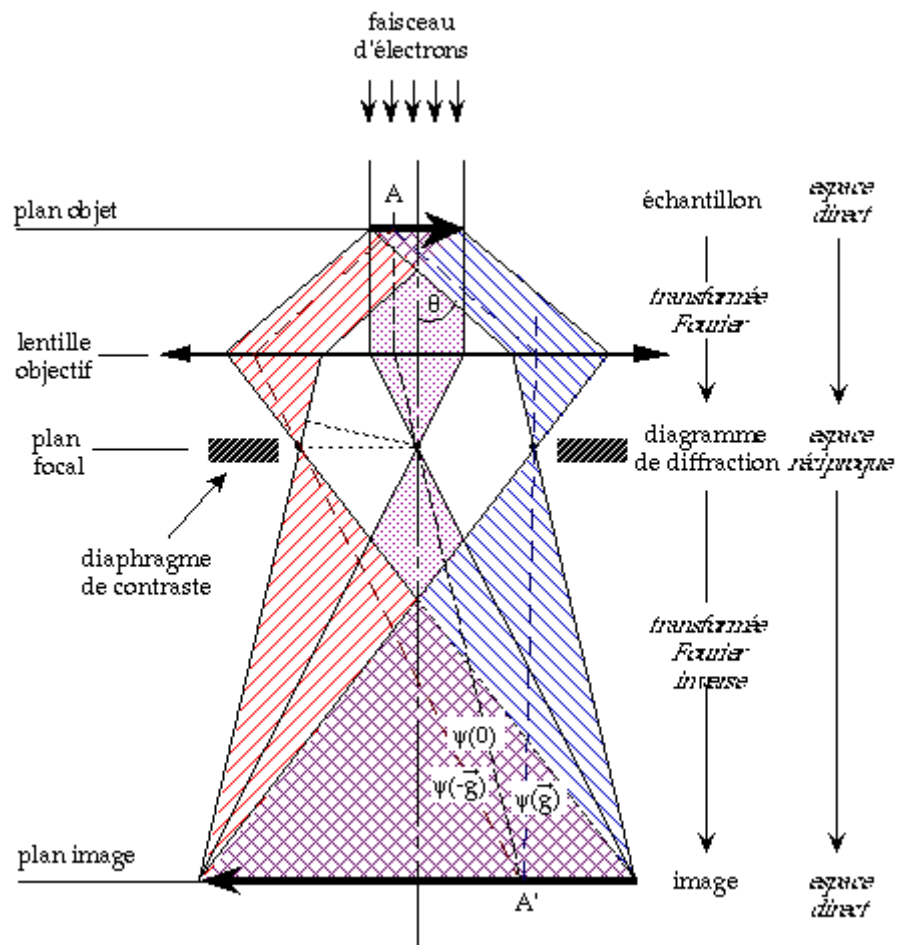


Figure 20: schéma de fonctionnement d'un MET

À partir du plan focal, les faisceaux se recombinaient en fonction de leur origine géométrique au niveau de l'objet et l'image se forme alors dans un plan dont la position est déterminée par l'optique géométrique, en fonction du grossissement. Ce dernier est généralement fixe pour la lentille objectif (environ x50), les lentilles inférieures permettant le grossissement à partir du plan image de la lentille objectif.

Si on règle les lentilles de manière à observer l'image du plan focal de l'objectif, on obtient pour certaines orientations de l'échantillon, un diagramme de diffraction (**Fig. 21**).

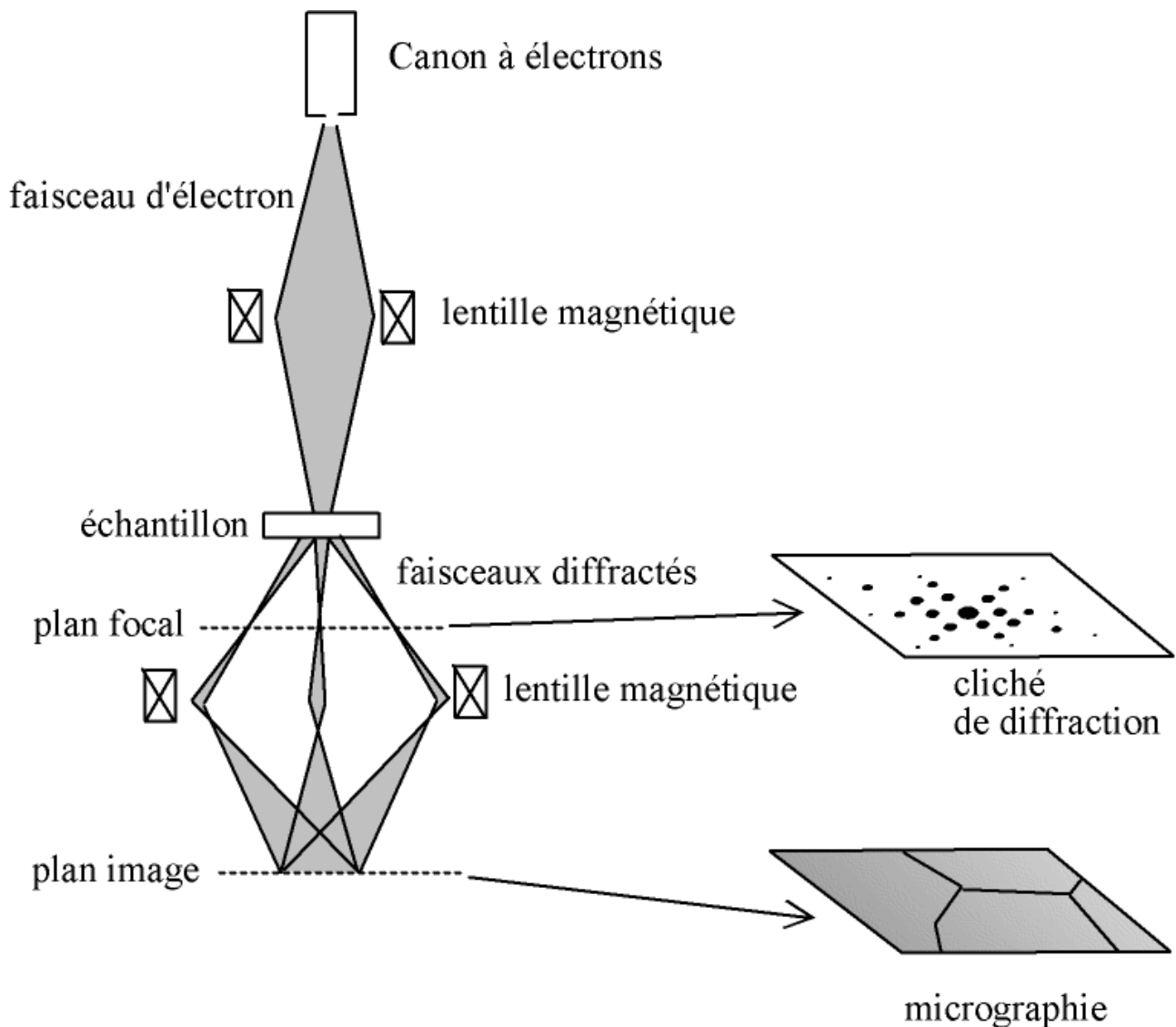


Figure 21: le MET permet d'obtenir le cliché de diffraction ou une projection de la structure en modifiant la longueur focale d'une lentille

Le **diaphragme de contraste** est **ouvert** (inopérant) et la tache centrale, très lumineuse, correspond au faisceau transmis. Le cliché de diffraction ne souffre pas des défauts de la lentille objectif, puisqu'il n'y a pas de grossissement à proprement parler. Aussi, l'information qu'elle donne n'est pas limitée par les défauts optiques du microscope. C'est pourquoi elle est depuis longtemps utilisée pour étudier les défauts.

À l'issue de l'objectif, on considère :

- le plan focal dans lequel se forme le diagramme de diffraction ;
- le plan image dans lequel il faut créer le contraste.

On observe l'un ou l'autre de ces plans sur l'écran fluorescent par un réglage des lentilles de grossissement.

7.2. Le facteur de diffusion atomique et la sphère d'Ewald pour les électrons

La *géométrie* du cliché de diffraction est déterminée par le réseau de Bravais du cristal. Les intensités des rayons diffractés dépendent de la structure cristalline. Chaque atome, en interagissant avec le rayonnement électronique incident produit des électrons diffus inélastiquement et élastiquement. La même situation existe par les autres rayonnements : rayons X, neutrons, etc. L'interférence des rayons diffusés élastiquement donne lieu à la radiation diffractée, telle que nous la mesurons. La différence d'intensité dépend de plusieurs facteurs : la nature chimique des atomes constituant le cristal, l'interférence positive ou négative des rayons diffusés, les liaisons dirigées, etc.

Le pouvoir diffusant de chaque atome est mesuré par un facteur de diffusion atomique, f , qui varie avec l'angle de Bragg ϑ , mais aussi avec le type de rayonnement. La **Fig. 22** montre la variation f vs. $\sin\vartheta/\lambda$.

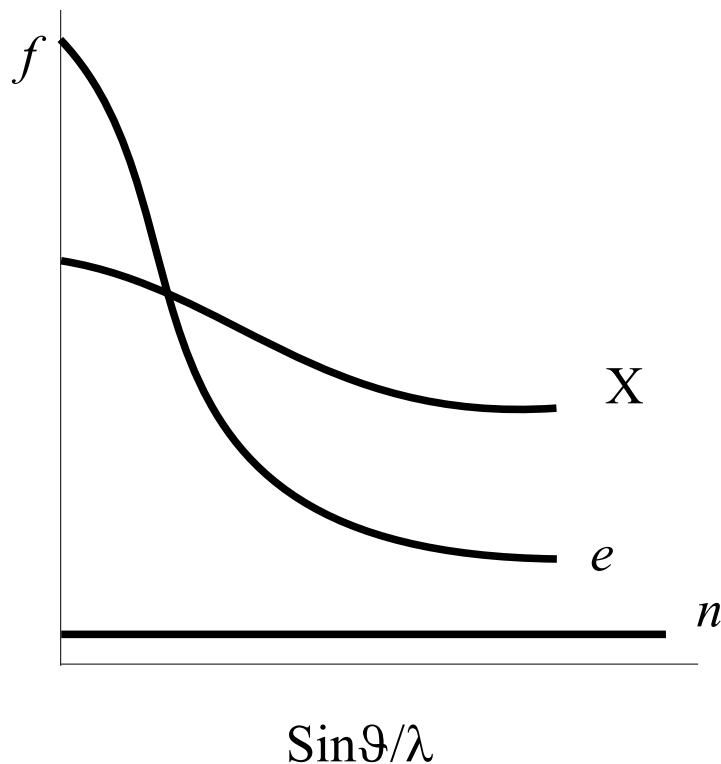
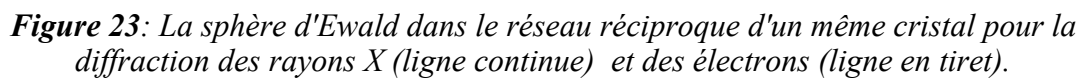


Figure 22: schéma qualitatif de la variation du facteur de diffusion atomique en fonction de $\sin\vartheta/\lambda$ pour les rayons X, les électrons (e) et les neutrons (n)

L'intensité du rayonnement diffus est beaucoup plus élevée pour les électrons que pour les rayons X ou les neutrons, mais elle décroît très rapidement avec l'angle de Bragg. La diffraction électronique est donc mesurable pour des intervalles de ϑ de quelques degrés seulement.

La diffraction des électrons a encore d'autres particularités, par rapport à celle des rayons X.



- $$(\mathbf{s}_1 - \mathbf{s}_0)/\lambda = \mathbf{r}_{H1}^* \text{ et } (\mathbf{s}_2 - \mathbf{s}_0)/\lambda = \mathbf{r}_{H2}^*$$

$$(\mathbf{s}_1 - \mathbf{s}_2)/\lambda = \mathbf{r}_{H1}^* - \mathbf{r}_{H2}^* = \mathbf{r}_{H1-H2}^*$$

- 42 -

trouve en position de diffraction. Concrètement, le faisceau H2 diffracté une première fois va être diffracté une deuxième fois avant de sortir de l'échantillon. La double-diffraction H1-H2 va se superposer à la diffraction H1 (**Fig. 24**) : l'intensité mesurée est alors la somme de l'intensité de ces deux diffractions. En outre, si H1 correspond à une diffraction interdite par la symétrie du cristal, ce qui signifie que son intensité devrait être nulle, sur le diagramme de diffraction on observe une violation des conditions de diffraction.

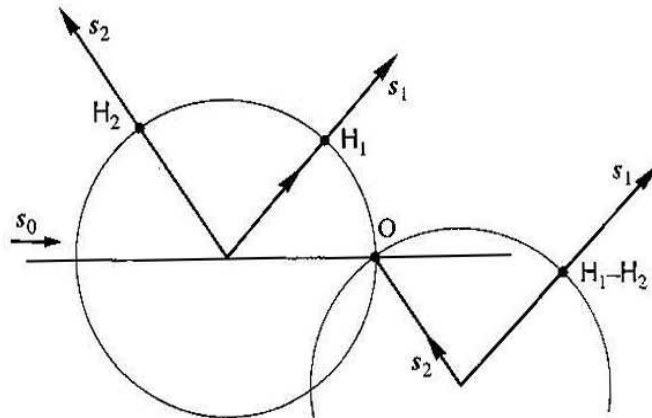


Figure 24: schéma du phénomène de la double diffraction à l'aide de la sphère d'Ewald.

Dans le diagramme de diffraction on trouve deux types d'informations :

1. la disposition spatiale des taches : les distances (R) entre la tache centrale et les autres, et les angles (φ) entre les lignes obtenues qui joignent la tache centrale et les autres (**Fig. 25**);
2. les intensités.

R = distance (mesurée sur le film) entre le faisceau direct et le faisceau diffracté

L = longueur de la chambre (distance entre l'échantillon et le film)

$$\tan 2\vartheta = R/L$$

$$\tilde{\lambda}d = 2\sin\vartheta \text{ (loi de Bragg)}$$

Comme $\vartheta < 5^\circ$, $\tan 2\vartheta \approx 2\sin\vartheta \rightarrow 2\sin\vartheta = \lambda/d \approx R/L$

$$Rd \approx \lambda L \quad (3)$$

λL est dite *constante de la chambre*.

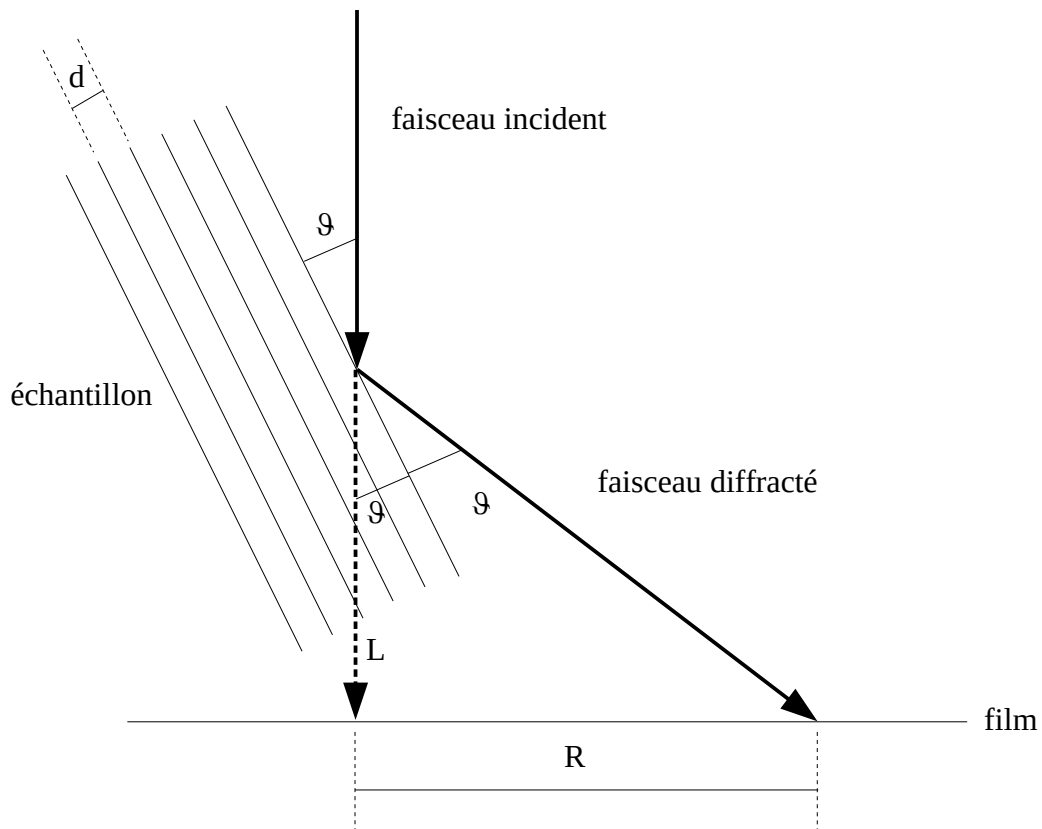


Figure 25: la constante de la chambre

7.3. Les zones de Laue

À cause de la très petite extension de l'échantillon dans la direction du faisceau incident, chaque nœud du réseau réciproque n'est plus un point, comme dans le cas des rayons X, mais possède une extension finie dans la même direction. Ceci s'ajoute au rayon de courbure très grand de la sphère d'Ewald pour les électrons et a comme résultat le fait que plusieurs nœuds du réseau de réciproque, même appartenant à différents plans réticulaires, se trouvent simultanément en condition de diffraction (**Fig. 26**). Tous les nœuds qui touchent la sphère d'Ewald produisent des diffractions ; ceux qui appartiennent au même plan réticulaire définissent une **zone de Laue** (**Fig. 27 et 28**).

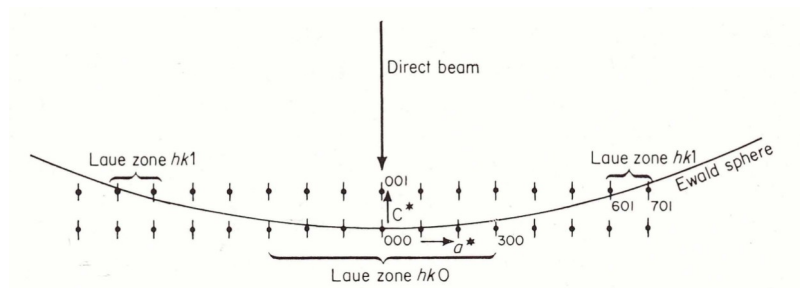


Figure 26: Les nœuds du réseau réciproque sont de points pour les rayons X mais des bâtonnets pour les électrons. Tous les nœuds sur le même plan réticulaire qui sont en condition de diffraction définissent une zone de Laue.

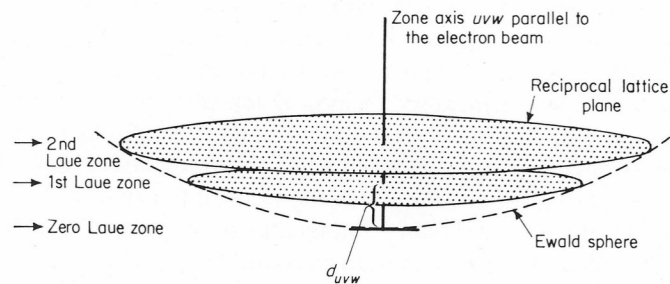


Figure 27: les zones de Laue en élévation

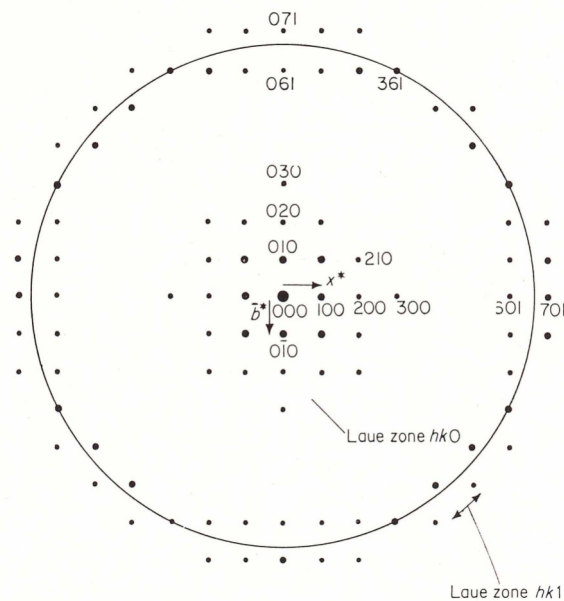


Figure 28: les zones de Laue en projection

7.4. Diffraction d'une aire sélectionnée (SAED)

C'est la technique de diffraction la plus utilisée dans un microscope électronique. La diffraction est obtenue d'une aire environ $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ d'un échantillon d'épaisseur environ 50nm , avec des expositions très courtes (pour les rayons X le volume est 20-100 fois plus grand et les temps d'enregistrement beaucoup plus longs). Pour sélectionner l'aire, on utilise un diaphragme, qui ne peut pas être positionnée sur l'échantillon : ce diaphragme serait trop petit est difficile à maintenir en place. Le diaphragme, d'un diamètre d'environ $50\mu\text{m}$, est positionné dans le plan de la première image intermédiaire ; cette image est agrandie 30-100 fois.

La lentille intermédiaire est calibrée pour se focaliser sur le plan du diaphragme. Ensuite, la lentille objectif est calibrée pour que l'image de l'échantillon se forme exactement dans le diaphragme intermédiaire. Enfin, on change le mode opérationnel du microscope de *mode image* à *mode diffraction*.

Pour interpréter le diagramme de diffraction il faut connaître avec précision la constante de la chambre λL (Eq. 3). Puisque λ peut varier en fonction d'instabilités du voltage et électroniques, λL

doit être calibrée pour chaque diagramme.

7.5. La formation des images

La distinction entre électrons transmis et électrons diffusés permet de créer le contraste des images en microscopie électronique en transmission.

Dans le cas d'un échantillon cristallin, il se forme dans le plan focal de l'objectif un diagramme de diffraction qui rend compte de la périodicité et de la symétrie du cristal. Dans ce plan focal on peut placer un diaphragme qui permet de sélectionner un ou plusieurs faisceaux en fonction du type de contraste que l'on souhaite obtenir. Dans un MET, trois types de contraste sont possibles.

1. **Contraste de diffusion.** Il est réalisé dans le cas de matériaux amorphes ; l'image présente de zones plus ou moins claires en fonction du nombre atomique moyen de ces zones. Plus un atome est lourd, plus le nombre d'électrons qu'il possède est élevé, plus la probabilité d'interaction avec le faisceau incident est haute. Ainsi, les atomes lourds dévient le faisceau incident plus que les atomes légers. Sur l'image, les zones de l'échantillon constituées d'atomes lourds apparaîtront plus sombres que les zones constituées d'atomes légers. C'est exactement le contraire de ce qui se passe pour les électrons retrodiffusés.
2. **Contraste de diffraction.** En sélectionnant, à l'aide du diaphragme, soit le faisceau direct soit l'un des faisceaux diffractés, on obtient une image à basse résolution qui permet de visualiser des défauts ou des inhomogénéités de l'échantillon.
3. **Contre de phase.** En sélectionnant, à l'aide du diaphragme, le faisceau direct ainsi que un ou plusieurs faisceaux diffractés, on obtient une image à haute résolution formée par l'interférence des faisceaux sélectionnés. Cette image permet d'observer une projection de la structure cristalline.

7.6. Contraste de diffraction : images en champ clair – champ sombre

Un cristal est un général un objet hétérogène : il contient des défauts, des précipités, des impuretés, etc. Pour une orientation donnée, l'une de ces régions peut se trouver en conditions de diffraction alors que le reste du cristal ne l'est pas. Ainsi, dans l'image cette région se présentera avec un contraste différent du reste de l'échantillon.

Avec le diaphragme de diffraction, on peut sélectionner au choix soit le faisceau direct soit l'un des faisceaux diffractés (**Fig. 29**).

- **On sélectionne le faisceau direct.** Dans ce cas le résultat est une image dite en *champ clair* ou en *fond clair* (anglais: « bright field », BF). La région en conditions de diffraction apparaît sombre, alors que le fond de l'image est clair.
- **On sélectionne un faisceau diffracté.** Dans ce cas le résultat est une image dite en *champ sombre* ou en *fond sombre* (anglais: « dark field » DF). La région en conditions de diffraction

apparaît claire, alors que le fond de l'image est noir. Les deux images, BF et DF, sont complémentaires.

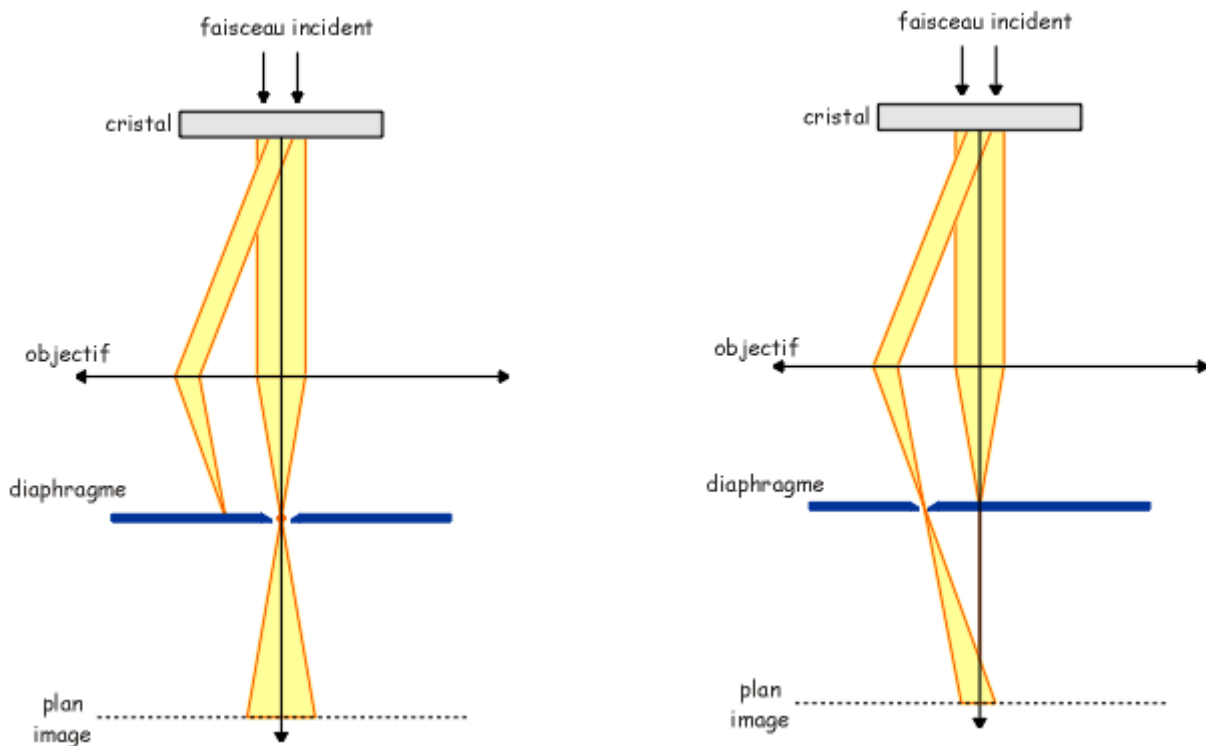


Figure 29: principe du contraste de diffraction. Gauche : image en champ clair. Droite : image en champ sombre.

La **Fig. 30** montre le cas d'une dislocation en conditions de diffraction. Dans l'image en champ clair celle-ci apparaît sombre. Il est aussi possible que l'on ne voie pas un objet tout simplement parce qu'il n'est pas en condition de diffraction : il sera visible en modifiant son orientation par rapport au faisceau incident.

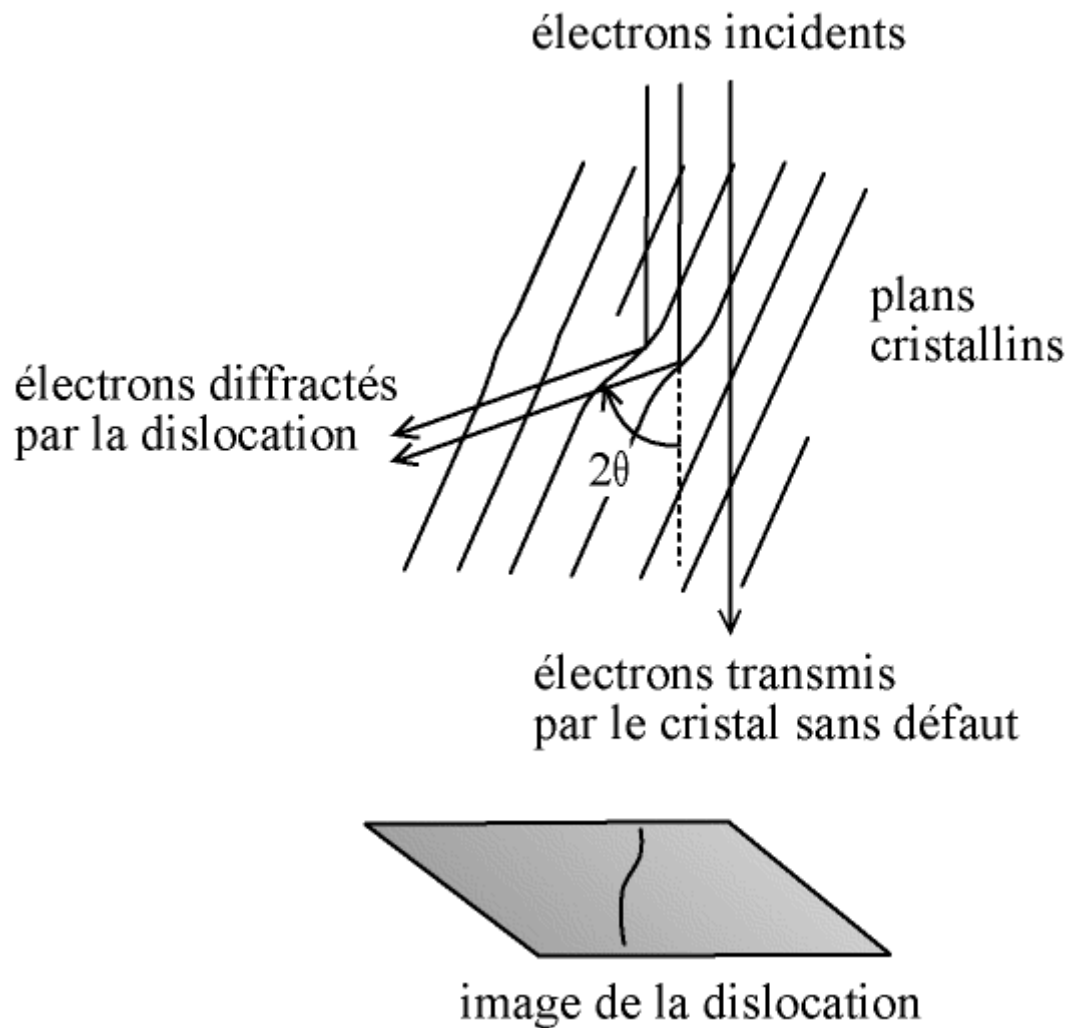


Figure 30: construction de l'image en champ clair d'une dislocation.

7.7. Contraste de phase

L'utilisation d'un diaphragme est nécessaire pour produire un contraste d'image, mais la sélection par celui-ci d'un seul faisceau, diffracté ou transmis, ne permet pas de distinguer les atomes.

Considérons alors une orientation du cristal pour laquelle plusieurs familles de plans diffractent. Le diagramme de diffraction obtenu reflète les propriétés de périodicité et de symétrie du cristal. En ouvrant le diaphragme de façon à sélectionner non seulement la tache centrale, mais aussi les taches diffractées les plus proches de celle-ci, on recueille sur l'écran des informations concernant l'arrangement périodique et symétrique des atomes dans le cristal.

Concrètement, l'image obtenue est une figure d'interférence entre les faisceaux provenant des différentes familles de plans réticulaires. Le faisceau incident est diffracté par l'échantillon mince placé dans le plan objet de la lentille objectif. Dans le plan focal postérieur le cliché de diffraction se forme. En faisant interférer les faisceaux diffractés on obtient une image agrandie de

l'échantillon (**Fig. 31**)

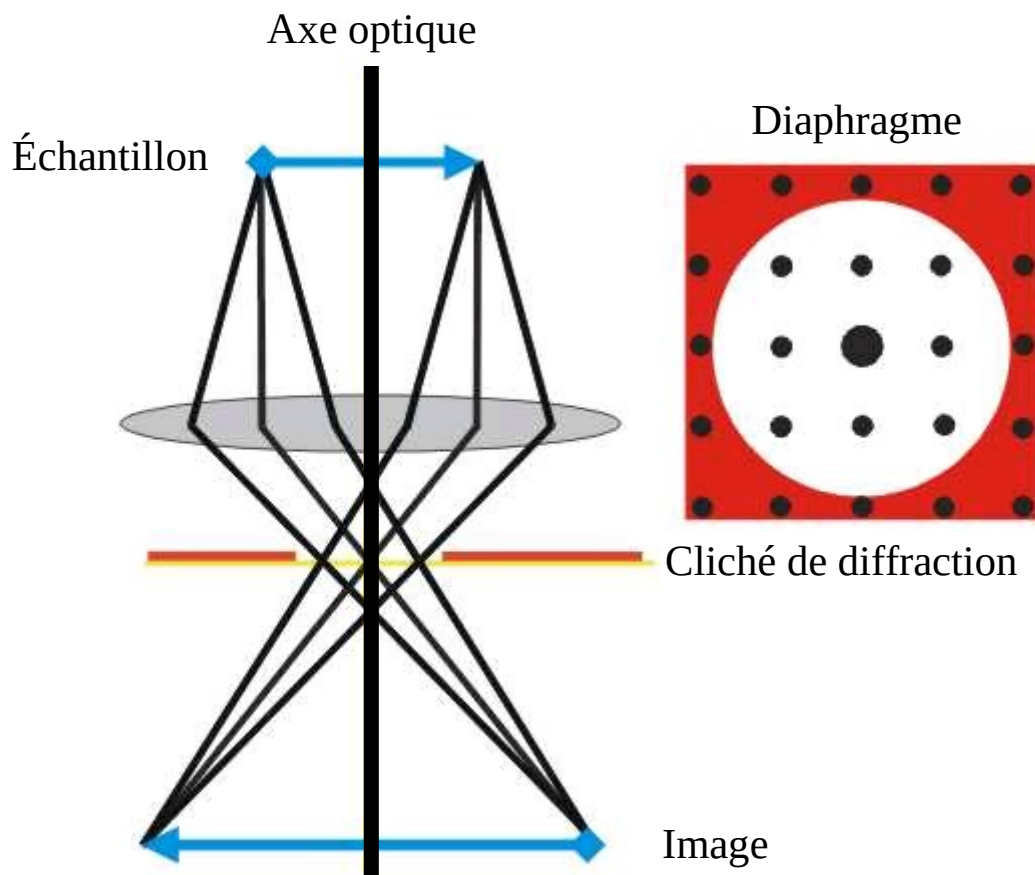


Figure 31: principe du contraste de phase

Le résultat est une projection de la structure cristalline (**Fig. 32**). Toutefois, l'image obtenue est affectée par plusieurs défauts des lentilles, dits « aberrations ».

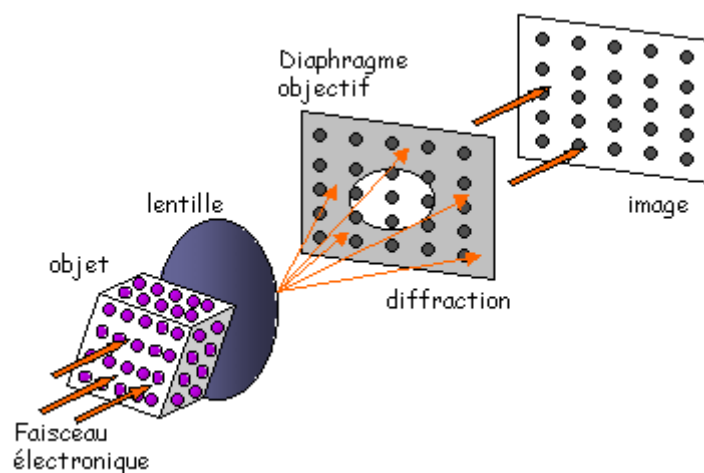


Figure 32: schéma de la formation d'une image par contraste de phase.

7.7.1. *Les aberrations des lentilles*

Puisque l'électron possède la dualité onde-corpuscule, il se comporte comme une onde. Le premier inconvénient est le phénomène de diffraction par un diaphragme de taille finie. On peut assimiler la lentille objectif à un trou parfaitement circulaire, qui donne un cliché de diffraction, appelée *tache d'Airy*, présentant un disque central, et des cercles concentriques de plus en plus atténués (**Fig. 33**). Le diamètre d du disque central est lié à la longueur d'onde λ et au demi angle α d'ouverture de la lentille : $d = 1,22\lambda/\alpha$. Pour réduire ce phénomène, on peut jouer soit sur la longueur d'onde λ , soit sur le demi angle α . Pour minimiser, on travaille avec des électrons de plus en plus accélérés possédant donc des longueurs d'onde de plus en plus petites.

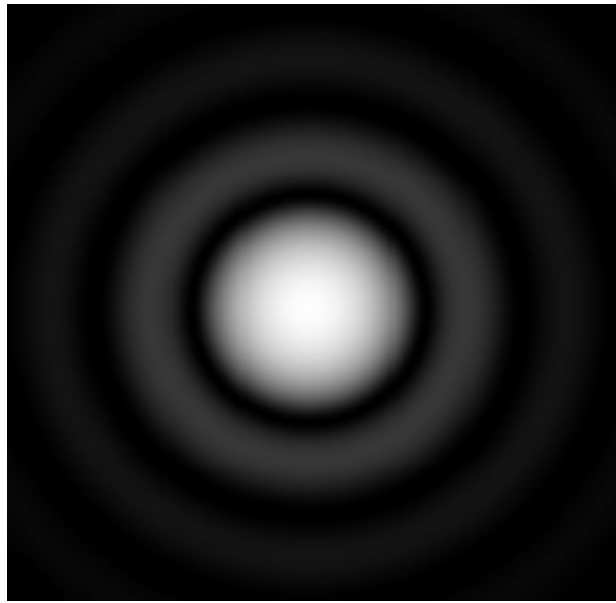


Figure 33: *exemple de tache d'Airy simulée par ordinateur*

On peut également augmenter α . Mais le fait d'augmenter le demi angle d'ouverture augmente les effets de l'aberration de sphéricité, conduisant à une dégradation de la focalisation. Par conséquent, l'image d'un point O pourra présenter plusieurs formes selon la position de l'écran d'observation (**Fig. 34**).

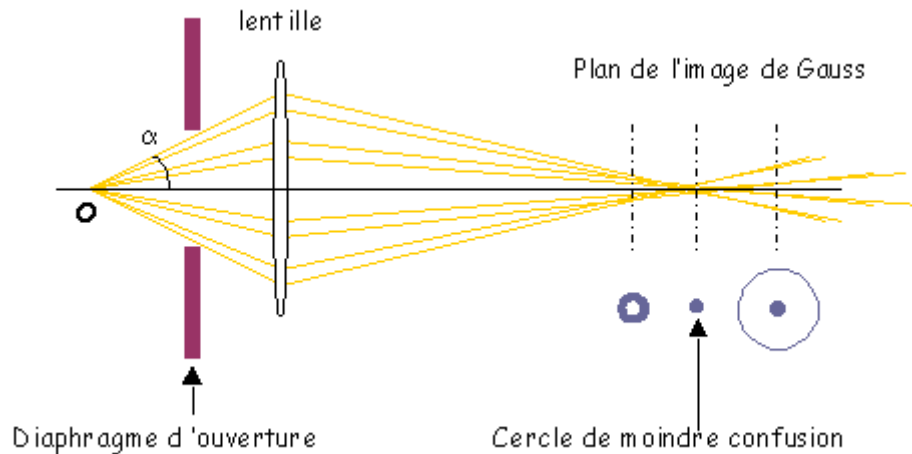


Figure 34: aberration de sphéricité montrée par un parallèle avec une lentille optique, qui réagit de la même façon qu'une lentille magnétique

Le traitement ci-dessous est extrêmement approximé et vise à donner une idée générale du phénomène. Le traitement mathématique rigoureux est complexe.

Les électrons qui laissent l'échantillon avec angle $\alpha = 0^\circ$ (faisceau direct, 000) d'un point P arrivent sur le plan image en correspondance du point théorique P'. En revanche, les électrons qui laissent l'échantillon avec angle $\alpha \neq 0^\circ$ (faisceau hkl) du point P arrivent sur le plan image non plus en correspondance du point théorique P' mais en peu déplacés. La séparation entre le faisceau 000 et le faisceau hkl est $MC_s\alpha^3$ (**Fig. 35**), où M est le grossissement et C_s la constante d'aberration sphérique, qui dépend de la lentille. Ainsi, sur le diaphragme il arrive l'image d'une aire de l'échantillon différente de celle portée par le faisceau 000. Il s'agit de l'image d'une aire décalée par rapport à celle véhiculée par le faisceau 000 (**Fig. 36**).

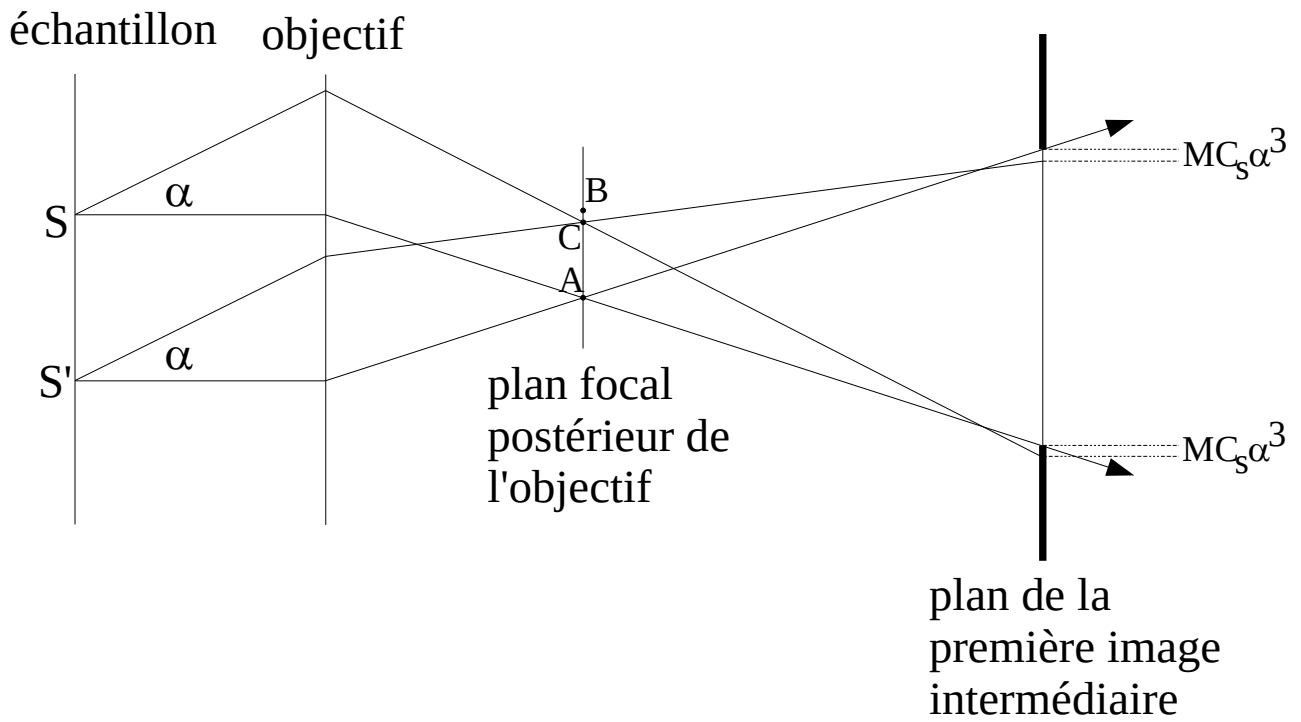


Figure 35: aberration de sphéricité : les faisceaux qui sortent de l'échantillon l'un parallèle à l'axe optique ($\alpha = 0^\circ$) et l'autre avec angle $\alpha \neq 0^\circ$ arrivent légèrement décalés sur le plan de la première image intermédiaire.

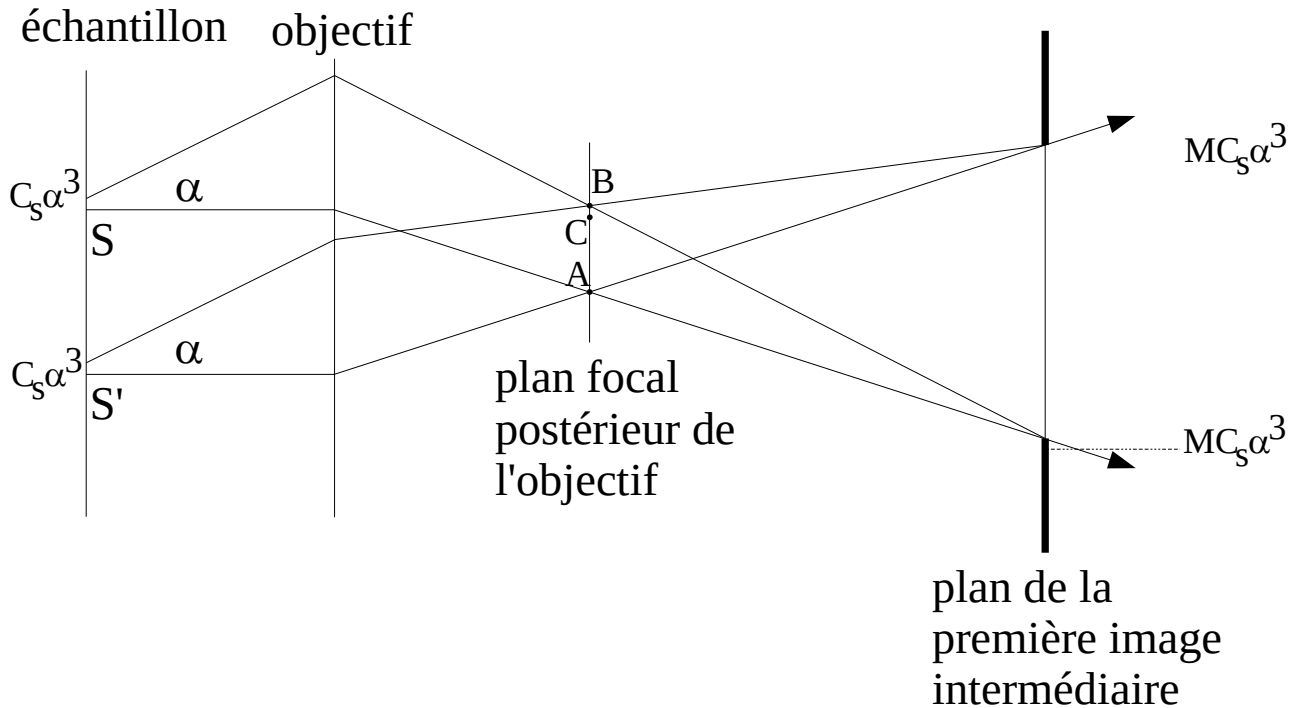


Figure 36: à cause de l'aberration de sphéricité, les faisceaux qui passent à travers le diaphragme ne proviennent pas exactement de la même région de l'échantillon.

D'autres aberrations existent aussi, les plus importantes étant :

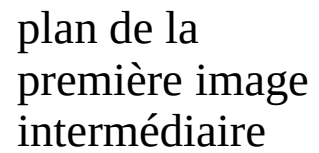
- **L'aberration chromatique.** La distance focale dépend directement de la tension des électrons, du champ magnétique et donc du courant de bobinage. Par conséquent, toute fluctuation de la tension ou toute variation du courant de bobinage produit une dispersion des trajectoires de focalisation et un flou de focalisation. Afin de réduire cette aberration, il faut travailler avec des intensités et des tensions les plus stables possibles.
- **L'aberration d'ellipticité ou d'astigmatisme.** Elle résulte de défauts de symétrie de révolution de la lentille. Ces défauts sont dus à l'usinage ou à des inhomogénéités dans les propriétés du métal employé. La distance focale peut donc varier suivant la direction du faisceau, ce qui a pour effet d'élargir l'image d'une source ponctuelle. Pour corriger l'astigmatisme on place près de la lentille objectif des *stigmatiseurs*, qui sont des lentilles magnétiques de faible puissance.

À ces aberrations il faut ajouter le *defocus*. L'objectif focalise le faisceau *hkl* un peu après (overfocusing: **Fig. 37**) ou un peu avant (underfocusing: **Fig. 38**) le plan focal. Le faisceau direct 000 encore une fois n'est pas atteint par cet effet. Ainsi, la focalisation des faisceaux *hkl* sur le diaphragme est un peu plus en haut ou en bas par rapport au faisceau 000. L'erreur est $MD\alpha$, où D est une constante soit positive (overfocusing) soit négative (underfocusing) qui représente la distance entre le plan focal pour le faisceau 000 et celui pour le faisceau *hkl*. Le diaphragme, comme déjà dans le cas de l'aberration sphérique, reçoit l'image de parts différentes de l'échantillon,

échantillon

objectif

D



échantillon

objectif

D

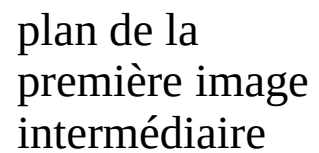


Figure 37: defocus : situation de overfocusing

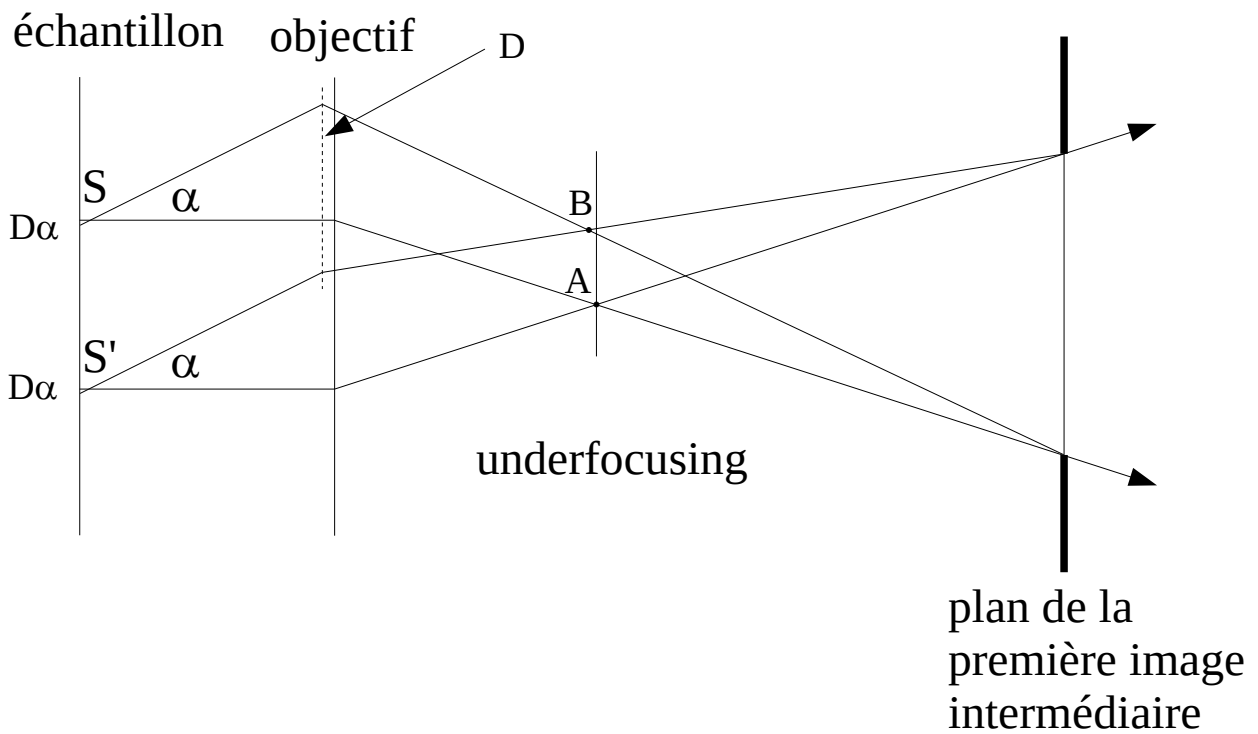
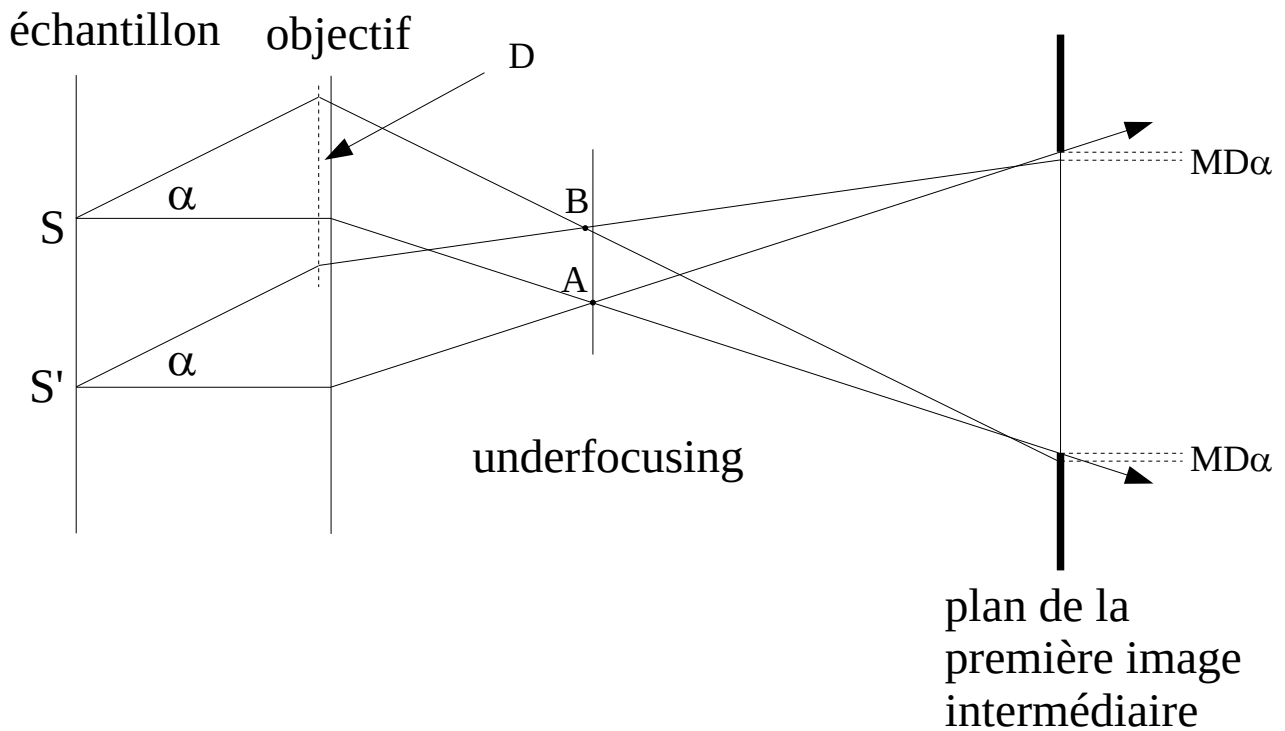


Figure 38: defocus : situation de underfocusing

L'incertitude totale sur l'aire de l'échantillon est donc:

$$y = C_s \alpha^3 + D \alpha Z$$

À 100 kV ce n'est pas possible sélectionner avec précision aires inférieures à 1 μ m (environ

50 μ m sur le diaphragme), car l'erreur relative serait trop élevée. À 1000 kV, si le defocus reste le même, le limite est environ 0,1 μ m.

Concrètement, en fonction du defocus choisi, l'image peut correspondre à trois situations (Fig. 39) :

- des maxima d'intensité en correspondance des atomes et des minima pour les régions interatomiques, c'est-à-dire une image *positive*, fidèle de la structure ; on parle d'atomes « blancs » ;
- des minima d'intensité en correspondance des atomes et des maxima pour les régions interatomiques, c'est-à-dire une image *négative*, fidèle de la structure ; on parle d'atomes « noirs » ;
- des maxima d'intensité qui ne correspondent ni aux atomes ni aux régions interatomiques, c'est-à-dire une image qui ne représente pas fidèlement la structure ; on parle d'atomes « fantômes » .

Une image en contraste de phase doit ainsi être obtenu avec le bon choix du defocus de la part de l'opérateur.

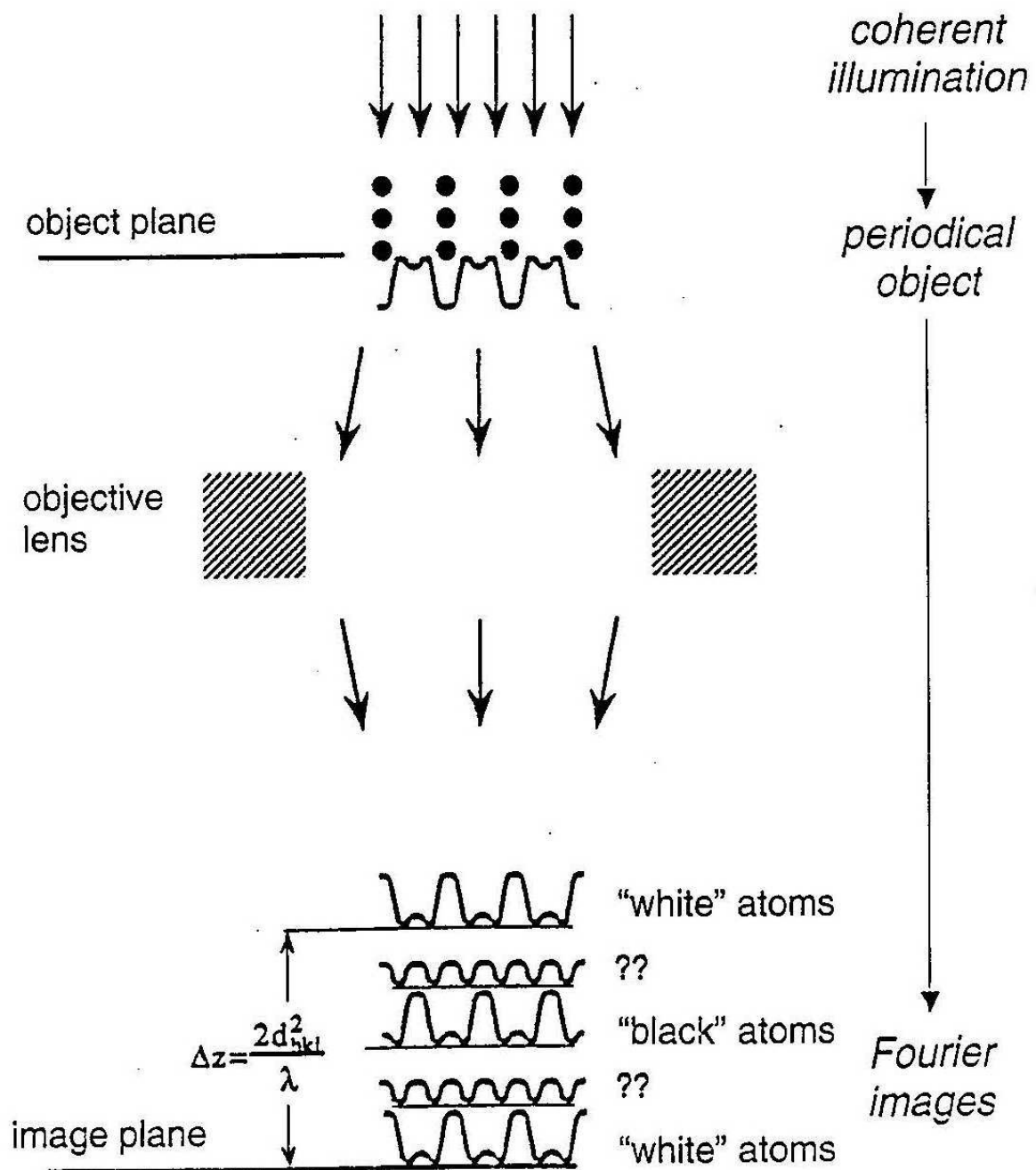


Figure 39: Effet du defocus sur une image MET

7.8. Lignes de Kikuchi (prononciation : « Kikoutchi »)

L'augmentation de l'épaisseur de l'échantillon a comme conséquence la diminution de l'intensité de la diffraction électronique, pour cause de la forte absorption. En même temps, deux lignes droites, l'une blanche (« ligne d'excès ») et l'autre noire (« ligne de défaut »), apparaissent sur le fond de diffusion du diagramme de diffraction, accompagnées par un affaiblissement de

l'intensité du faisceau direct : elles s'appellent « lignes de Kikuchi », du nom de chercheur qui premier a donné une explication de leur origine. Ces lignes peuvent être exploitées pour déterminer l'orientation de l'échantillon, la symétrie de Laue, les paramètres réticulaires et la déviation par rapport à la condition de Bragg.

L'intensité des lignes de Kikuchi est proportionnelle à **l'épaisseur d'échantillon**. Un échantillon plus épais donne une diffraction plus faible et des lignes de Kikuchi plus claires, mais en excédant dans l'épaisseur les électrons incidents sont complètement absorbés. L'explication du phénomène requiert la théorie dynamique de la diffraction. Le traitement de Kikuchi, même si approximatif, nous permet la détermination de l'orientation d'un cristal avec une précision théorique de $0,1^\circ$.

L'origine des lignes de Kikuchi est la diffraction par un plan réticulaire d'électrons qui ont déjà été diffusés inélastiquement. Lorsque l'épaisseur de l'échantillon atteint 10^{-5} cm (1000 Å, 100 nm) ou plus l'interaction inélastique entre le faisceau incident et l'échantillon devient de plus en plus importante. Par conséquent, des électrons d'énergie différente contribuent à l'intensité du fond. Néanmoins, dans les directions proches du faisceau incident les électrons qui ont perdu peu ou rien de leur énergie sont beaucoup plus concentrés, tandis que l'énergie diminue rapidement avec l'angle. Les électrons dans les directions proches du faisceau direct, qui ont été diffusés inélastiquement et qui sont responsables du fond diffus dans un diagramme de diffraction, peuvent être considérés - du moins en première approximation - comme ayant la même énergie du faisceau direct, c'est à dire à perte zéro. Ces électrons se comportent alors tout à fait comme formant des faisceaux incidents proches de celui original (**Fig. 40**).

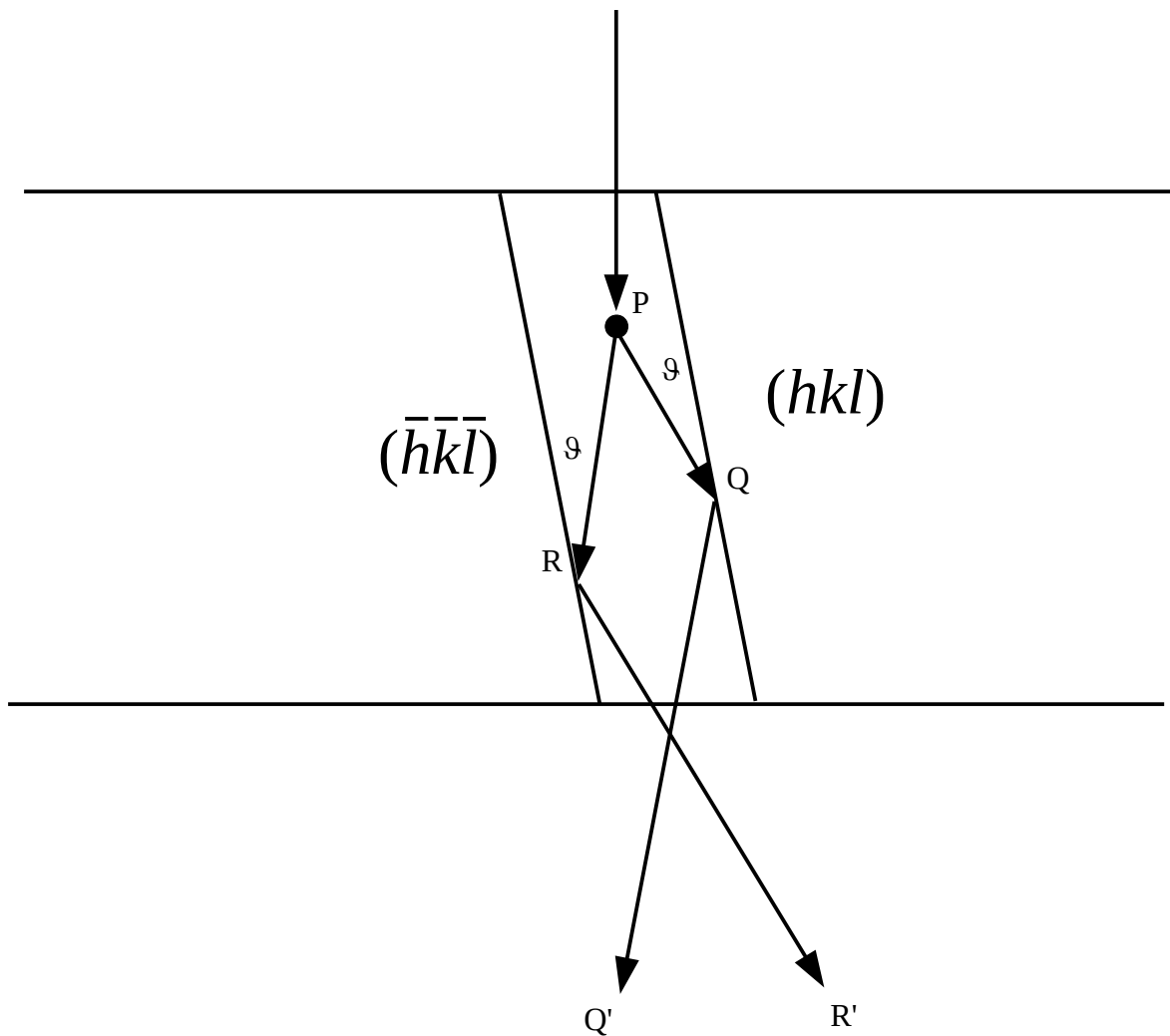


Figure 40: *Interprétation simplifiée de l'origine des lignes de Kikuchi.*

L'un de ces faisceaux, PQ, arrive sur un plan atomique (hkl) de l'échantillon en formant avec lui l'angle de Bragg ϑ . Il est alors diffracté le long de la direction QQ'. De la même façon, un autre faisceau PR arrive sur le plan atomique $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ de l'échantillon en formant avec lui l'angle de Bragg ϑ . Il est alors diffracté le long de la direction RR'. RR' est parallèle à PQ, ainsi que QQ' est parallèle à PR. Soit I_{PQ} l'intensité du faisceau le long de la direction PQ et I_{PR} celle du faisceau diffracté le long de PR ; puisque la direction PR est plus proche du faisceau incident, elle reçoit davantage d'électrons et par conséquent $I_{PR} > I_{PQ}$. Sur l'écran fluorescent on mesurera alors de l'intensité supérieure à celle du fond diffus en correspondance de PR, mais inférieure en correspondance de PQ. Or, le faisceau direct est diffus en P dans toutes les directions ; sur les plans atomiques (hkl) et $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ plusieurs faisceaux parallèles à PR et à PQ arrivent formant l'angle de Bragg ϑ : ces faisceaux se trouvent sur la surface d'un cône de demi-ouverture $90^\circ - \vartheta$ par rapport à la normale aux plans atomiques. Sur le cliché de diffraction on observe alors des **lignes** de Kikuchi, non pas des **taches** (Fig. 41).

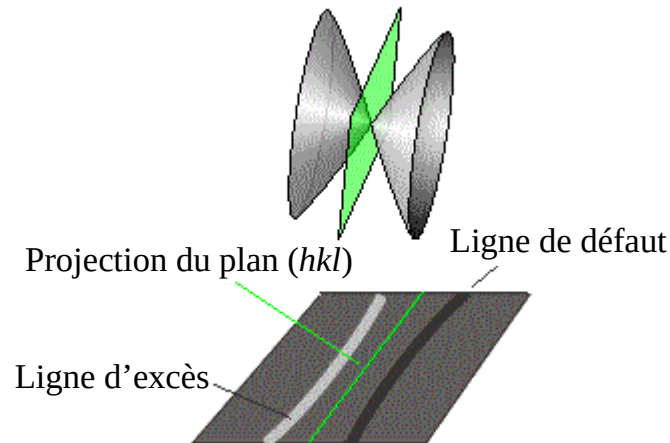


Figure 41: Les deux lignes de Kikuchi permettent d'identifier la trace du plan qui les a générées.

7.8.1. Détermination de la distance interplanaire

La séparation entre les deux lignes d'une paire est la même que la séparation entre les diffractions correspondantes. Cependant, la position de ces lignes est très sensiblement influencée par l'orientation de l'échantillon dans le MET : c'est possible optimiser l'orientation de l'échantillon en exploitant la dissymétrie des lignes de Kikuchi.

Soit φ l'angle entre le faisceau direct et le plan auquel correspond une paire de lignes de Kikuchi (**Fig. 42**). Nous voulons déterminer la distance d_{hkl} interplanaire de la famille à laquelle ce plan appartient. Le point K, au milieu entre les deux lignes de Kikuchi Q' et R', représente l'**intersection du plan (hkl) avec le cliché de diffraction**, et donc **sa trace**. Si s' est la séparation entre les deux lignes de Kikuchi et s sa projection sur l'écran, on obtient aisément :

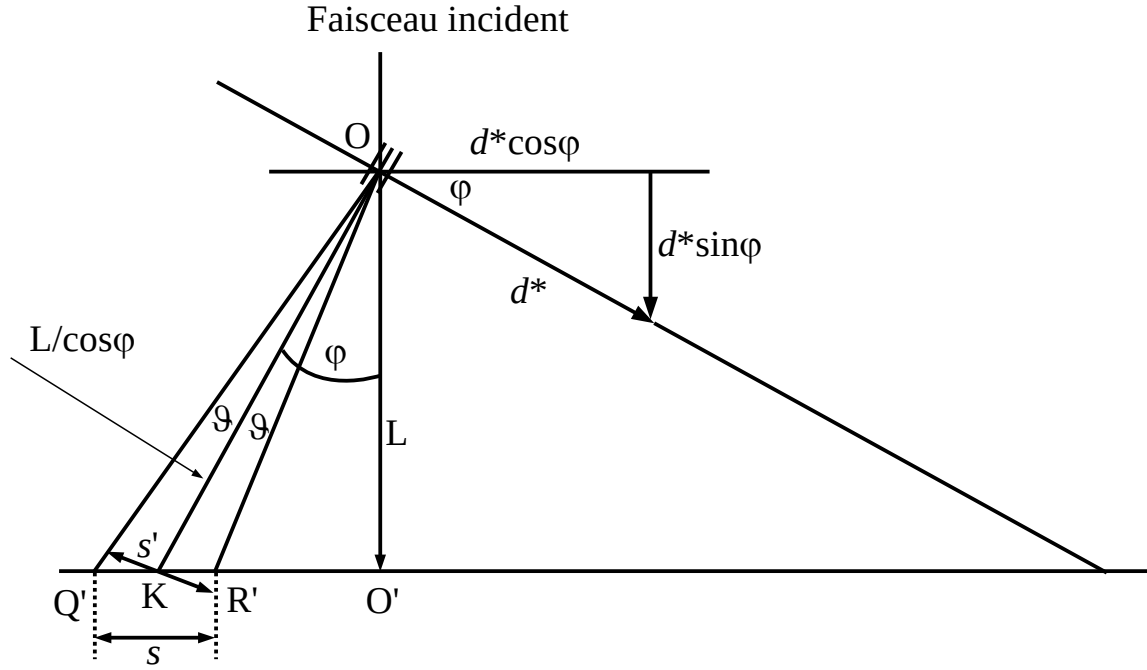


Figure 42: géométrie des lignes de Kikuchi.

$$\frac{s'}{2} = OK \tan \theta ; s' = s \cos \phi ; \frac{s \cos \phi}{2} = OK \tan \theta$$

Puisque $L = OK \cos \phi$ et donc $L / \cos \phi = OK$, on obtient:

$$\frac{s \cos \phi}{2} = \frac{L}{\cos \phi} \tan \theta \rightarrow s = \frac{2L}{\cos^2 \phi} \tan \theta \stackrel{\text{petit } \theta}{\approx} \frac{2L}{\cos^2 \phi} \theta$$

D'après la loi de Bragg pour des petits angles :

$$(n)\lambda = 2d \sin \theta \approx 2d\theta \rightarrow \theta \approx \lambda / 2d$$

et donc :

$$s = \frac{\lambda L}{d \cos^2 \phi}$$

Puisque la constante de la chambre λL est connue (constante de la chambre : **Eq. 3**), d est obtenue facilement. Si la composition et la structure de l'échantillon sont aussi connues, la distance d permet d'indexer les plans (hkl).

La séparation entre les deux lignes de Kikuchi est :

$$s = \frac{\lambda}{d} \frac{L}{\cos^2 \phi} = \frac{R}{L} \frac{L}{\cos^2 \phi} = \frac{R}{\cos^2 \phi}$$

Si $\varphi = 0^\circ$, $s' = s$ et puisque $\cos\varphi = 1$, on obtient $s = R$ et $sd = \lambda L$. Or, puisque la séparation entre les diffractions hkl et \overline{hkl} est $2Rd = 2\lambda L$, les lignes de Kikuchi apparaissent entre les diffractions de Bragg hkl et \overline{hkl} . Celle-ci est la situation de d'*orientation exacte*. Pour toute autre valeur de φ , $s < R$ ($\cos^2\varphi < 1$) mais on peut raisonnablement faire l'approximation $s = R$, car l'angle φ dans un MET est forcément limité ; par ailleurs, le cosinus intervient au carré. Pour $\varphi > 0^\circ$, les lignes de Kikuchi ne sont plus symétriques par rapport aux deux diffractions. En particulier, si l'échantillon est tourné de manière que $\varphi = \vartheta$, alors une des diffractions de Bragg est produite le long du faisceau incident, l'autre passe par la diffraction hkl .

7.8.2. *Orientation de l'échantillon*

L'orientation de l'échantillon, c'est-à-dire la direction d'observation, est obtenue grâce à l'intersection de paires de lignes de Kikuchi, qui correspond à l'intersection de plan réticulaires. Cette intersection est une rangée du réseau direct, et notamment un axe de zone. Si on connaît les paramètres de maille de l'échantillon, on peut remonter aux indices de Miller des plans, qui fournissent les indices de direction de l'axe de zone. Le faisceau direct sera alors orienté parallèlement à un axe de zone important (à faibles indices) afin d'obtenir un cliché de diffraction suffisamment riche en information.

8. CBED

Les techniques conventionnelles de diffraction électroniques (SAED) utilisent un faisceau **parallèle**. En revanche, la technique **CBED** (Convergent Beam Electron Diffraction) utilise un faisceau convergent pour limiter l'aire de l'échantillon qui contribue au cliché de diffraction.

Chaque tache de diffraction devient un disque *dans* lequel l'intensité n'est pas constante (**Fig. 43**). Cette variation d'intensité nous permet d'obtenir des informations sur la symétrie et l'épaisseur de l'échantillon, qui ne sont pas disponibles dans un cliché de diffraction ordinaire

L'avantage principale de la technique CBED est que l'information provient de régions d'extension limitée, normalement pas accessibles aux techniques conventionnelles.

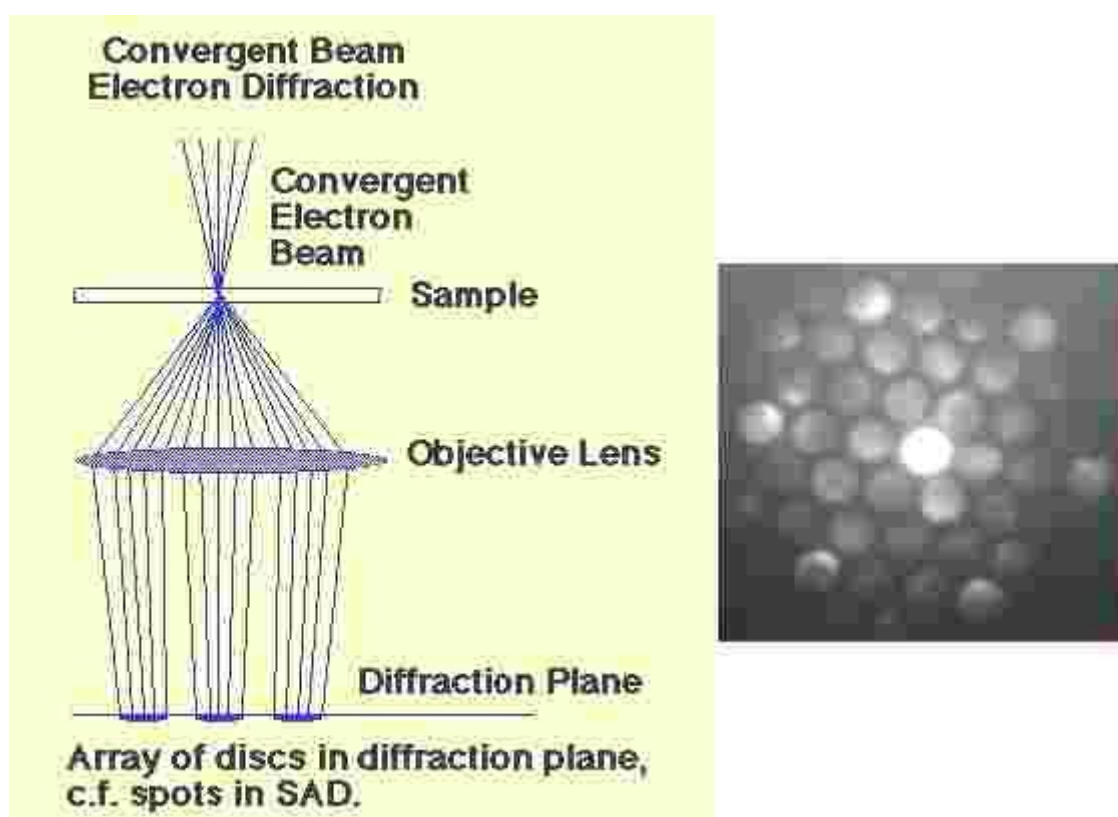


Figure 43: la technoloie CBED

9. EBSD

L'identification de phases avec dimensions de l'ordre du micron dans le MEB est limitée par le fait de ne pas pouvoir obtenir des informations cristallographiques précises. L'analyse des rayons X secondaires avec un détecteur EDS permet une analyse chimique, mais pas cristallographique. Par exemple, elle permet l'identification de la présence de TiO_2 , mais pas de distinguer entre rutile, anatase et brookite.

La microdiffraction X peut identifier les différentes phases cristallines, mais elle est limitée à

des aires encore relativement grandes et ne peut pas être employée sur des régions sub-micrométriques.

La diffraction électronique dans le MET (SAED ou CBED) permet d'obtenir des informations cristallographiques de régions nanométriques, mais elle a besoin d'échantillons très minces et transparents aux électrons.

La technique EBSD (BEKP, OIM) est la technique de choix lors que on a besoin d'identifier des phases sub-micrométriques, cristallographiquement différentes en employant simplement le MEB. Elle permet d'analyser au même temps la composition chimique (EDS) et la cristallographie (Kikuchi) d'un échantillon avec une préparation de l'échantillon très simple et avec résolution meilleure de celle possible avec la microdiffraction. Le désavantage est l'impossibilité de distinguer entre particules très fines (au-dessous de $0,1\mu\text{m}$) et matériau amorphe.

Le cliché de Kikuchi est obtenu dans le MEB en faisant arriver un faisceau stationnaire d'électrons sur un échantillon très incliné par rapport au faisceau (autour de 70°) (**Fig. 44**).

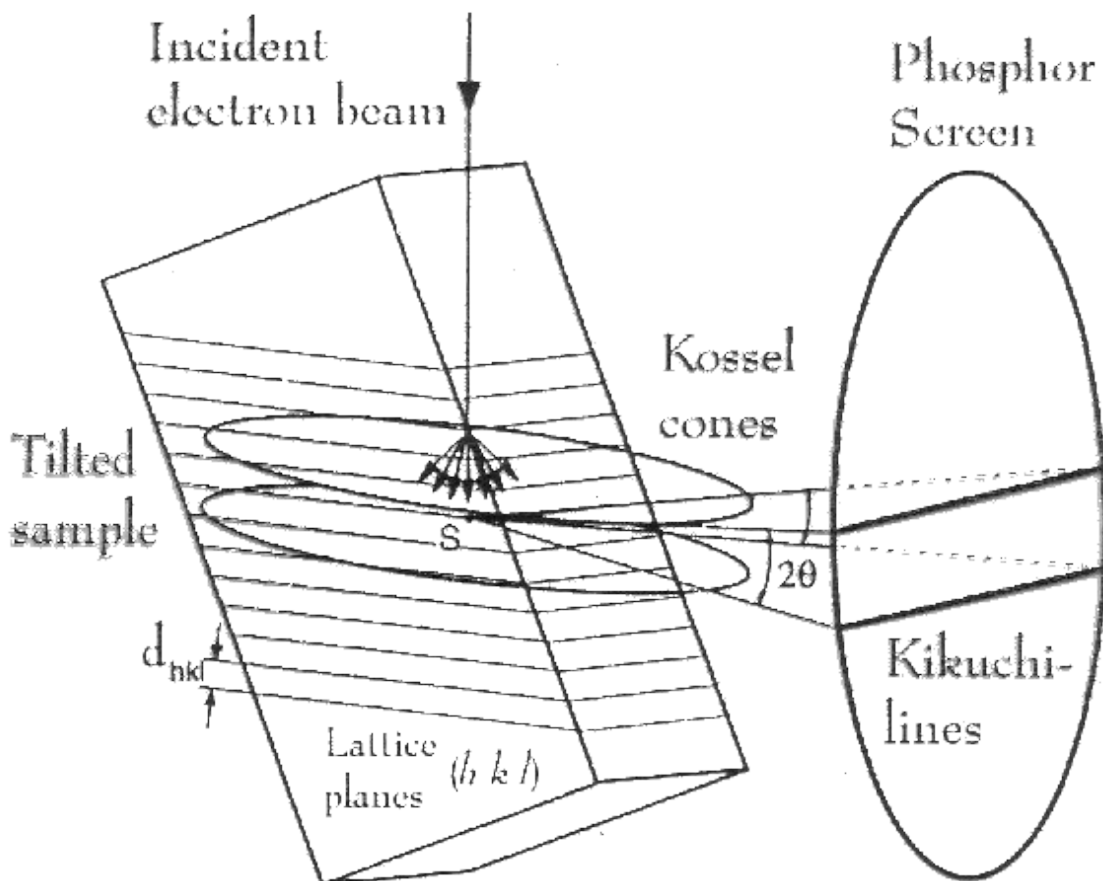


Figure 44: géométrie d'obtention du cliché de Kikuchi dans la technique EBSD

Les électrons rétrodiffusés forment les bandes de Kikuchi, dont l'intensité n'est pas influencée par l'orientation de l'échantillon. L'image obtenue est améliorée grâce à la procédure dite « flat

fielding ». L'image enregistrée contient des informations cristallographiques précises mais faibles, qui sont superposées au fond et à des artefacts qui dérivent de l'appareillage. On enregistre donc une image « blanche » sur des matériaux très fines, dans les mêmes conditions expérimentales, et on la soustrait de l'image originale, en obtenant donc une image où l'information cristallographique est renforcée (**Fig. 45**).

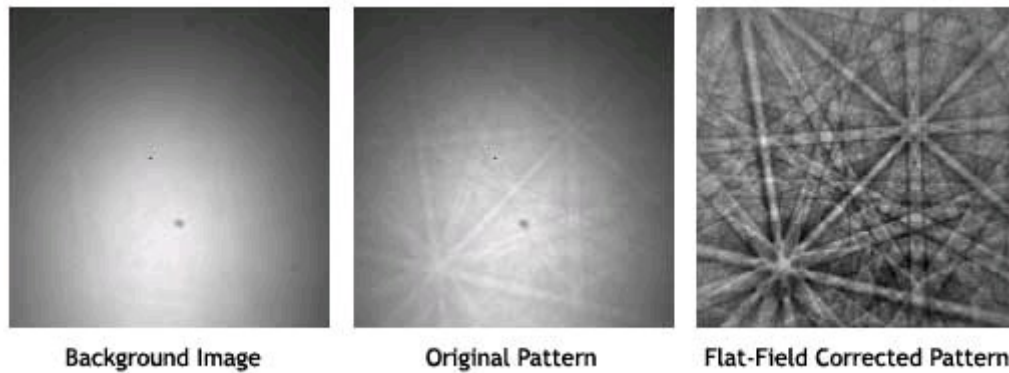


Figure 45: technique du « flat fielding » dans l'EBSD.

L'interprétation des images obtenues est réalisée par comparaison avec des images simulées.