



GDR Verres
GDR 3338



Caractérisations des nanomatériaux par microscopies électroniques



Nicolas Menguy

Institut de **Min**éralogie et **Physique** des **Milieux** **Condensés**

Plan

- **Partie 1**

- Le microscope électronique en transmission (M.E.T.)
- L'échantillon de MET
- La diffraction électronique

- **Partie 2**

- Imagerie MET conventionnelle : champ clair, champ noir
- Imagerie haute résolution
- Imagerie STEM : ADF, HAADF
- Spectroscopie XEDS
- Microscopie corrigée des aberrations

Partie 1

- Introduction
- Le microscope électronique en transmission :
 - canon, colonne
- L'échantillon de MET
 - particularités
 - préparation,
 - Focused Ion Beam (FIB)
- La diffraction électronique
 - principe de formation de l'image, de la diffraction
 - particularités de la diffraction électronique
 - application aux nano-particules

Partie 1

- Introduction
- Le microscope électronique en transmission :
- L'échantillon de MET
- L'interaction électrons - matière
- La diffraction électronique
 - principe de formation de l'image, de la diffraction
 - particularités de la diffraction électronique
 - applications

Introduction

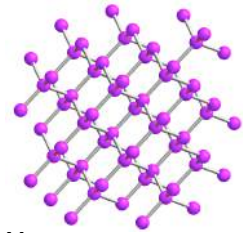
comment voir la structure de la matière ?

- Pour voir un objet de taille d il faut un rayonnement dont la longueur d'onde associée λ est telle que : $\lambda < d$

*exemple : avec la lumière visible,
la résolution limite est de l'ordre de 0.5 μm*



- Pour observer la structure de la matière à l'échelle atomique il faut donc un rayonnement tel que $\lambda \leq 0.1 \text{ nm}$



⇒ Rayonnement électromagnétique avec $\lambda \approx 0.1 \text{ nm}$: rayons X
problème : on ne sait pas faire de microscope à rayons X
→ diffraction des rayons X

Introduction

comment voir la structure de la matière ?

⇒ Rayonnement électronique

- dualité onde - corpuscule / relation de De Broglie (1924) :

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}$$

$$\lambda = 2.51 \text{ pm} \text{ pour } E = 200 \text{ kV}$$

- possibilité de focaliser les faisceaux électroniques
→ lentilles électrostatiques
→ lentilles magnétiques

→ conception du premier microscope électronique en transmission (1931)

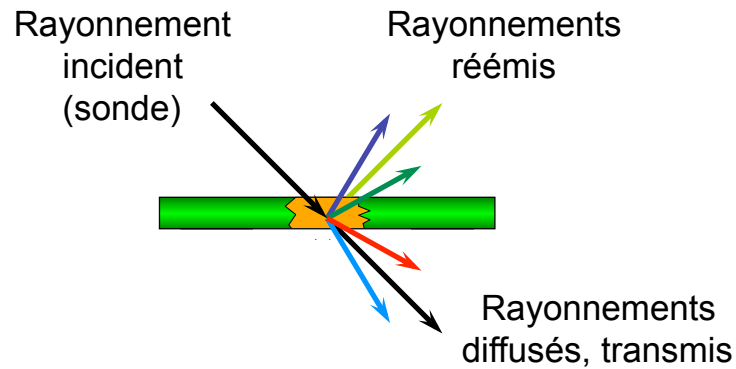
Ernst Ruska (Prix Nobel 1986)



E. Ruska et M. Knoll 1931

Introduction

Principe général de l'analyse des matériaux

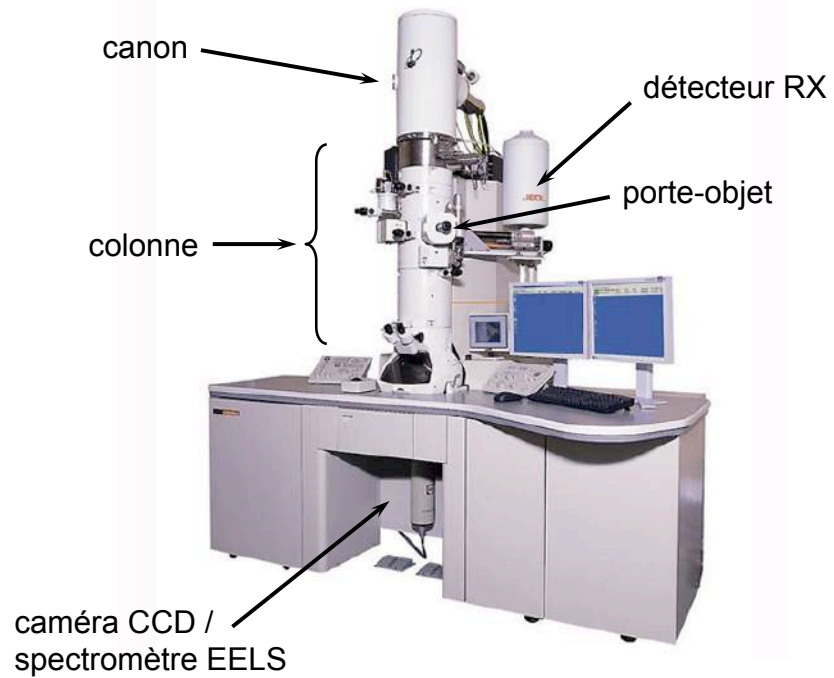


- caractéristiques du rayonnement **incident** (nature, flux)
- connaissance du phénomène physique
- analyse des rayonnement **réémis/diffusés** (nature, flux)

Partie 1

- Introduction
- Le microscope électronique en transmission :
 - canon, colonne
- L'échantillon de MET
 - particularités
 - préparation,
 - Focused Ion Beam (FIB)
- La diffraction électronique
 - principe de formation de l'image, de la diffraction
 - particularités de la diffraction électronique
 - applications

Description du Microscope Électronique en Transmission



Description du Microscope Électronique en Transmission

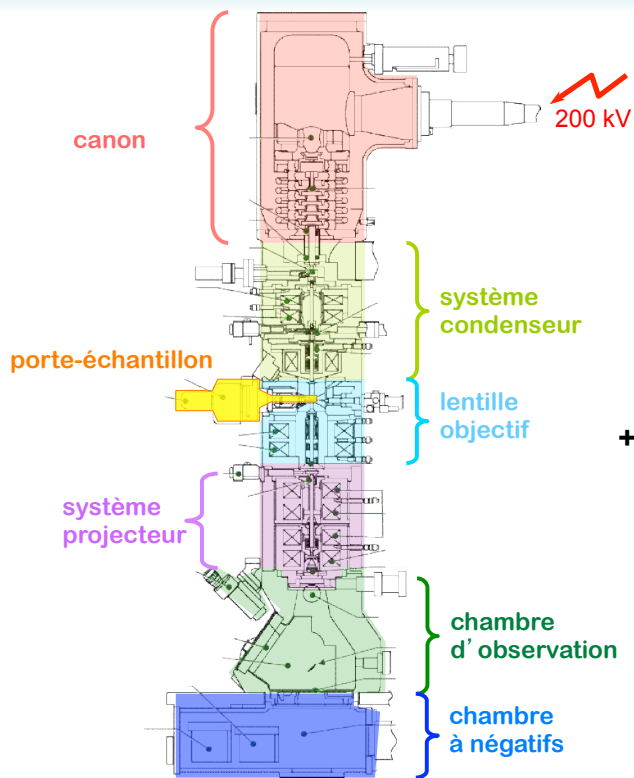


1933



2013

Description du Microscope Électronique en Transmission

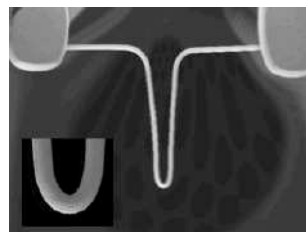
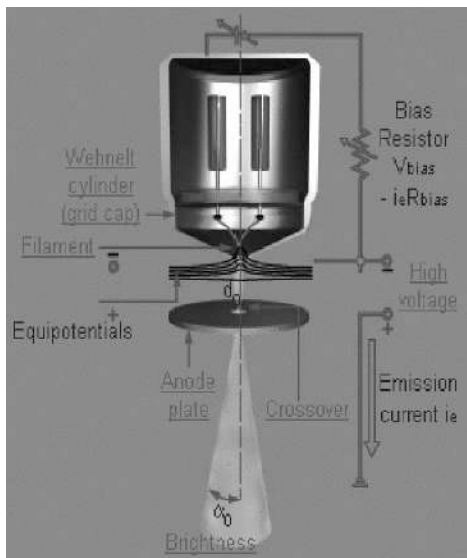


+ les différents détecteurs :

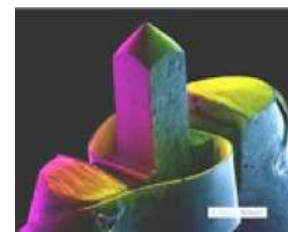
- caméras CCD
- détecteur de rayons X
- spectromètre EELS
- détecteur HAADF
- ...

Canon électronique

Émission thermo-ionique



Filament W



Pointe LaB₆

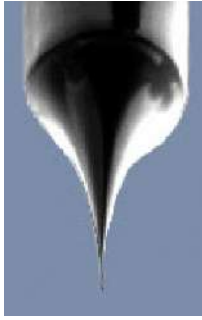
La densité de courant à la sortie du filament est donnée par la relation de Richardson–Dushman :

$$J_0 = A T^2 \exp\left(-\frac{\phi_W}{k_B T}\right)$$

- A : C^{te} qui dépend du matériau
- ϕ_W : énergie d'extraction
- k_B : C^{te} de Boltzmann
- T : température

Canon électronique

Émission de champ froide (CFEG)



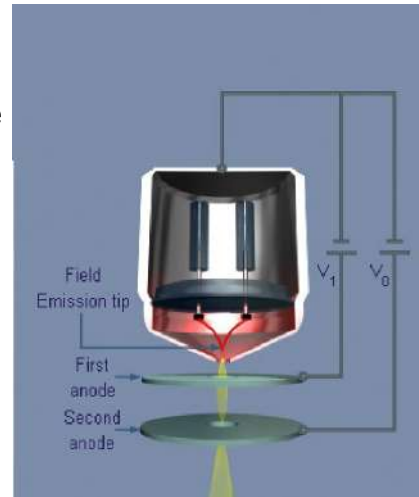
- La pointe est constituée d'un monocristal de W (310)
- La forme de la pointe est telle ($r \leq 0.1 \mu\text{m}$) qu'un champ important existe au niveau de la pointe (10^7 V cm^{-1}).

Les e^- sont extraits par effet tunnel

- La densité de courant est donnée par la relation de Fowler–Nordheim :

$$J = \frac{k_1 E^2}{\phi_W} \exp\left(-\frac{k_2 \phi_W^{3/2}}{E}\right) \quad k_1 \text{ et } k_2 : \text{ constantes}$$

- La production d'électrons se fait en deux temps :
extraction → à tension fixe
accélération → à tension variable



Canon électronique

Émission thermo-ionique assistée : effet Schottky (FEG)

- La pointe est constituée d'un monocristal de W recouvert de ZrO. L'énergie d'extraction est abaissée à 2.7 eV.
- La forme de la pointe est telle ($r \approx 0.1 \mu\text{m}$) qu'un champ important existe au niveau de la pointe (10^7 V cm^{-1}).

$$J = A T^2 \exp\left(-\frac{\phi_W - \Delta\phi_W}{k_B T}\right) \quad \text{avec } \Delta\phi_W = e \sqrt{\frac{eE}{4\pi\epsilon_0}}$$



- À partir d'une valeur critique du champ E , l'émission est similaire à celle d'un canon à émission de champ.
- La production d'électrons se fait également en deux temps :
extraction → à tension fixe
accélération → à tension variable

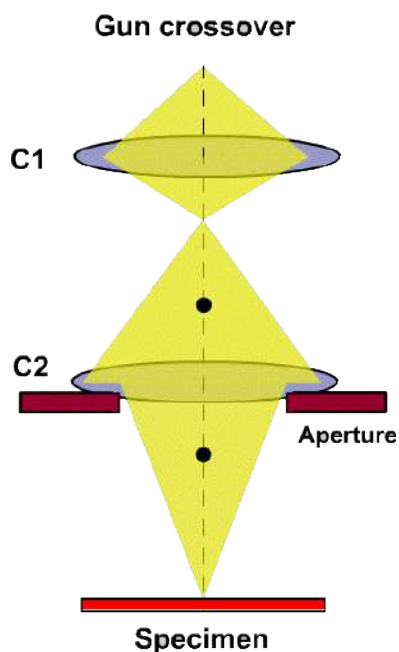
Canon électronique

Comparaison des différents types de canon

	W	LaB ₆	W (FE)	W-ZrO (SE)
Énergie d'extraction (eV)	≈ 4.5	2.7	4.5	2.7
Densité de courant [A cm ⁻²]	1.3	≈ 25	10 ⁴ -10 ⁶	500
Température de fonct ^{nt} [K]	2800	2000	300	1800
Brillance [A cm ⁻² sr ⁻¹]	5 10 ⁴ - 5 10 ⁵	3 10 ⁵	5 10 ⁷ - 2 10 ⁹	10 ⁸
Diamètre du cross-over [μm]	20 – 50	10 – 20	0.01≤	0.015
Dispersion en énergie [eV]	1 – 2	0.5 – 2	0.2 – 0.4	0.3
Durée de vie [h]	25	150 – 200	> 1000	> 5000
Pression de fonct ^{nt} [Pa]	10 ⁻⁵	10 ⁻⁶	10 ⁻⁹	< 10 ⁻⁸

Colonne

Système condenseur



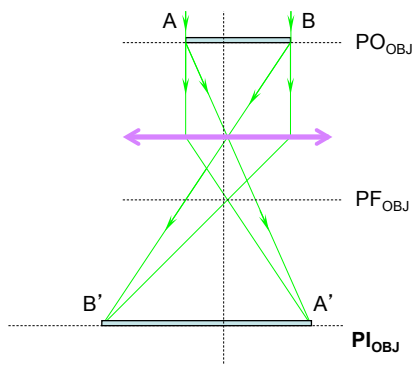
Le système condenseur (illumination) est constitué de 3 éléments :

- condenseur C1
- condenseur C2
- diaphragme condenseur

Son rôle est de contrôler le faisceau d'électrons au niveau de l'échantillon :

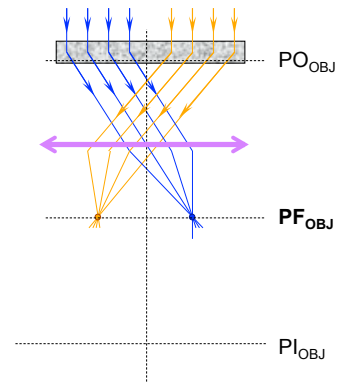
- taille du faisceau
- intensité du faisceau
- convergence du faisceau

Colonne Lentille Objectif



forme une image
de l'échantillon
dans le plan image
($\times 40 - 50$)

**lentille
objectif**



Il est possible d'observer
le phénomène de diffraction
des e^- par le cristal
dans le plan focal de la lentille objectif
→ **réseau réciproque**

Partie 1

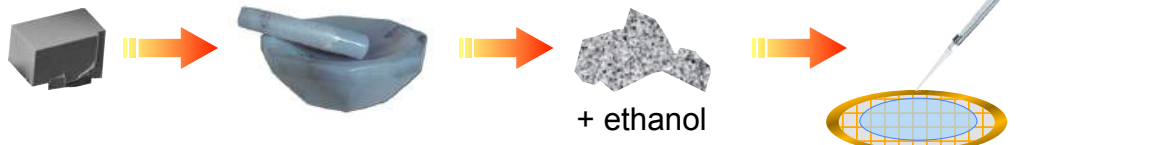
- Introduction
- Le microscope électronique en transmission :
 - canon, colonne
- L'échantillon de MET
 - particularités
 - préparation,
 - Focused Ion Beam (FIB)
- La diffraction électronique
 - principe de formation de l'image, de la diffraction
 - particularités de la diffraction électronique
 - applications

Échantillon de MET

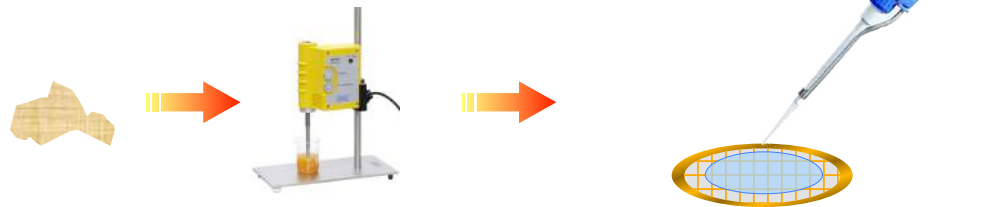
particularités - préparation

- transparent aux électrons de haute énergie 100 - 200 keV
- épaisseur < 100 nm impératif !!!
- 20 nm : idéal

Cas d'un échantillon massif homogène



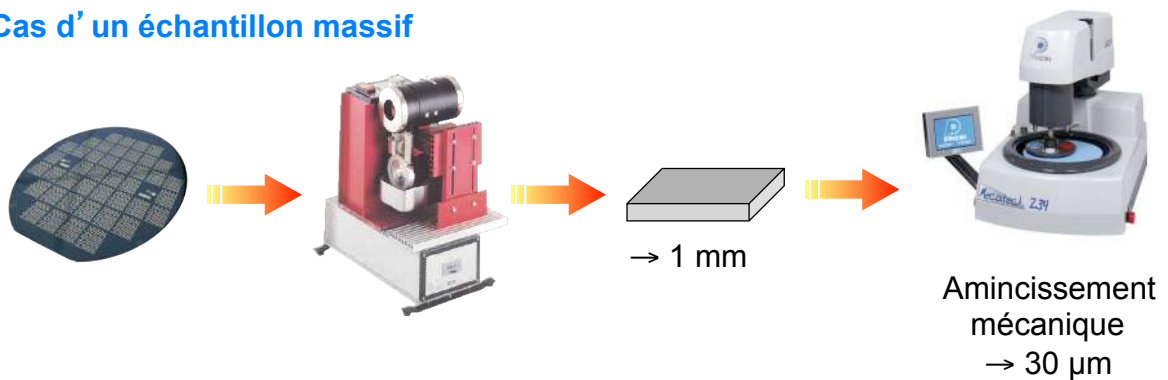
Cas d'un échantillon en poudre homogène



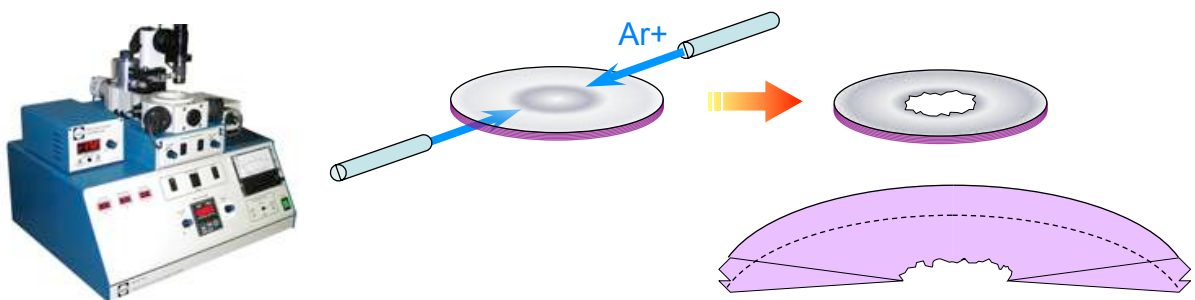
Échantillon de MET

préparation

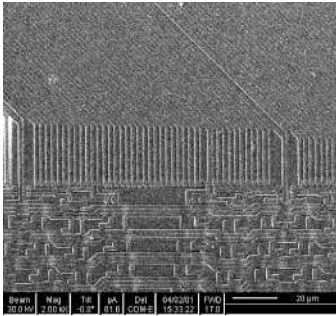
Cas d'un échantillon massif



Amincissement ionique



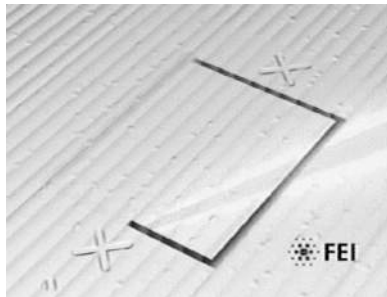
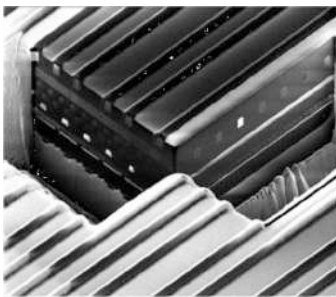
Préparation des échantillons par FIB Focused Ion Beam



Problème posé : Défaillance d'un circuit imprimé.

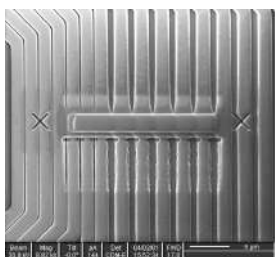
Hypothèses ; il s'agit d'un défaut apparu lors de l'élaboration du composant

⇒ il faudrait pouvoir analyser en profondeur tout en gardant une bonne résolution spatiale

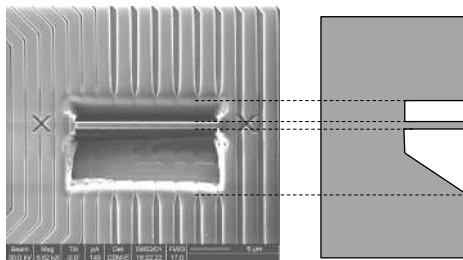


Faisceau d'ions Ga⁺

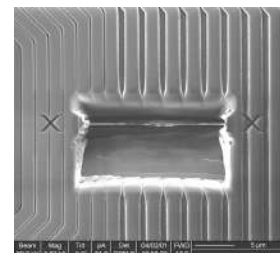
Préparation des échantillons par FIB Focused Ion Beam – *ex situ* lift out



Dépôt d'une couche protectrice de platine



Excavation de part et d'autre de la lame



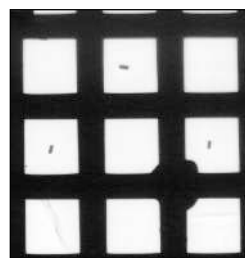
Affinement de la lame
→ 50 nm



Découpage de la lame

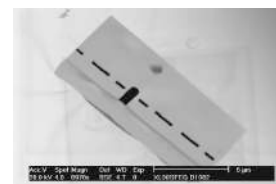


Prélèvement de la lame
(*micromanipulateur*)



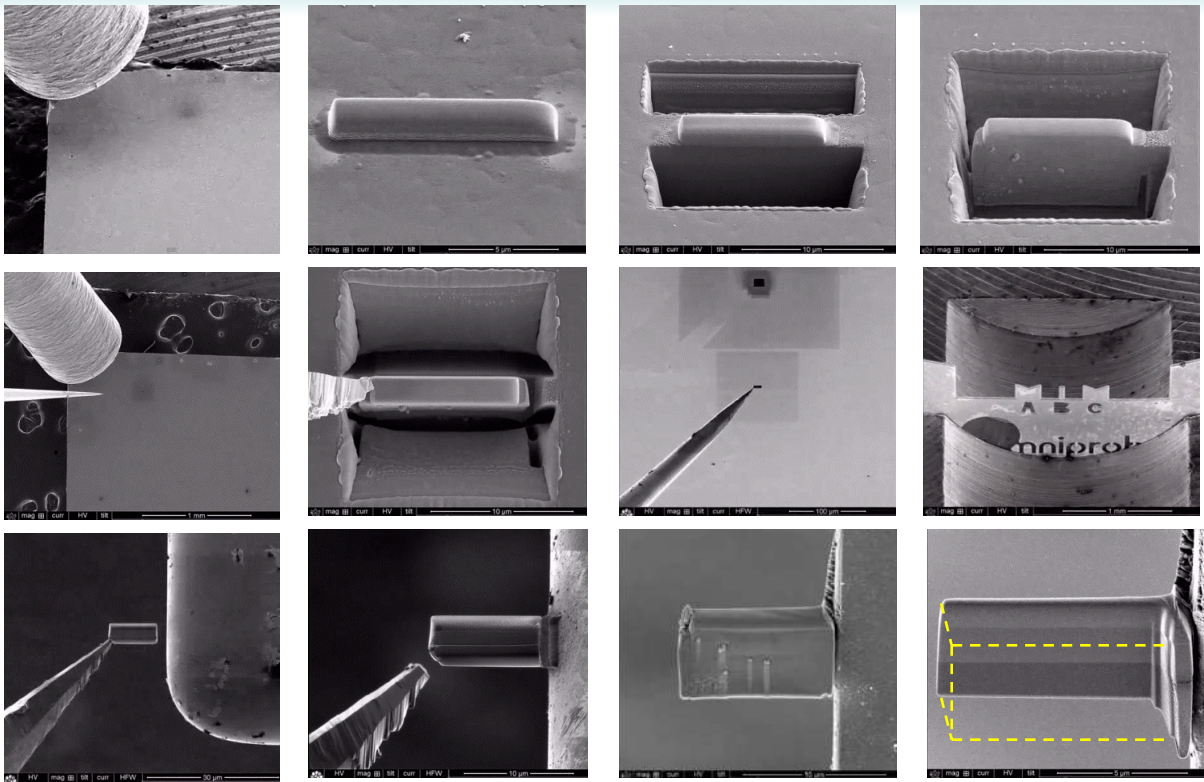
Dépôt de la lame sur grille M.E.T.

Lame mince :
15 μm x 5 μm x 50 nm

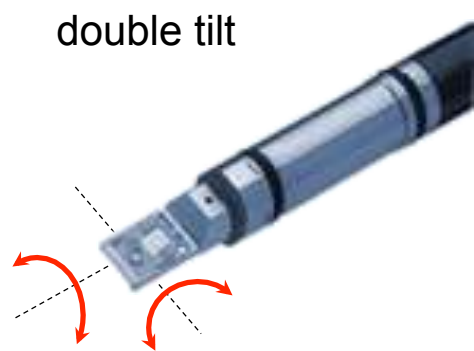
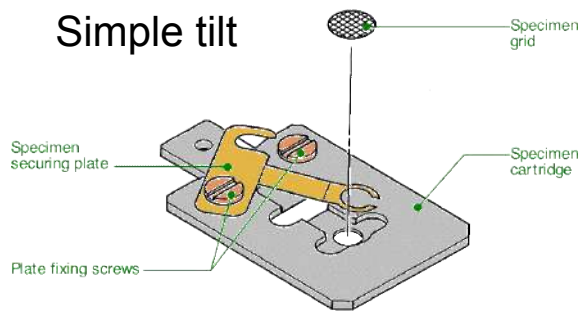


Préparation des échantillons par FIB

Focused Ion Beam – *in situ* lift out



Porte - Échantillon de MET



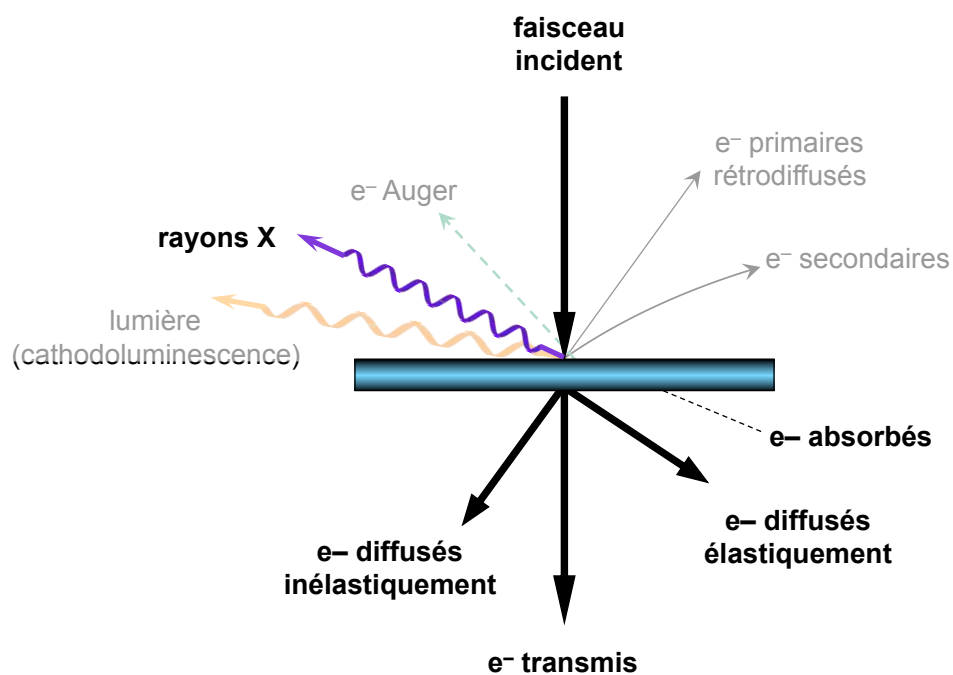
Refroidi

- N₂ liquide
- He liquide

Partie 1

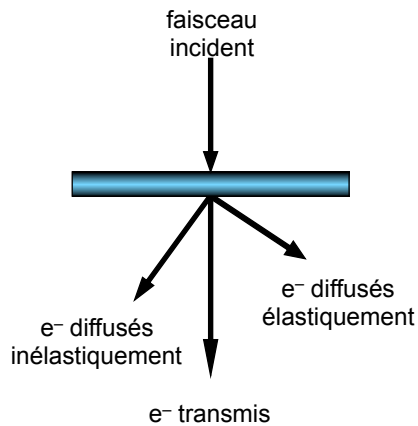
- Introduction
- Le microscope électronique en transmission :
 - canon, colonne
- L'échantillon de MET
 - particularités
 - préparation,
 - Focused Ion Beam (FIB)
- La diffraction électronique
 - principe de formation de l'image, de la diffraction
 - particularités de la diffraction électronique
 - applications

Interactions Électrons - Matière Échantillon mince



Interactions Électrons - Matière

Diffusion élastique - Diffusion inélastique



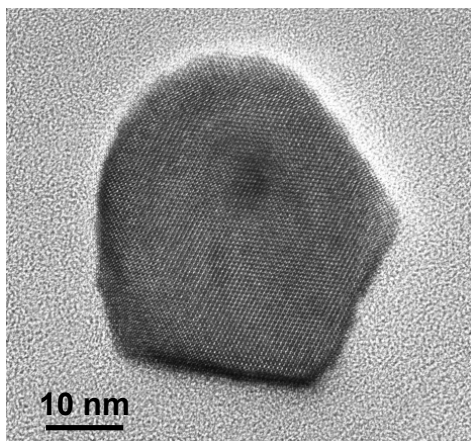
Si l'échantillon est suffisamment mince (< 100 nm), des e⁻ peuvent le traverser :

- sans être déviés, sans perdre d'énergie : e⁻ transmis
- en étant déviés, **sans** perdre d'énergie ; e⁻ diffractés
 - ⇒ diffusion élastique
 - diffraction
- en étant déviés et **en perdant** de l'énergie :
 - ⇒ diffusion inélastique
 - spectroscopie de perte d'énergie (EELS)

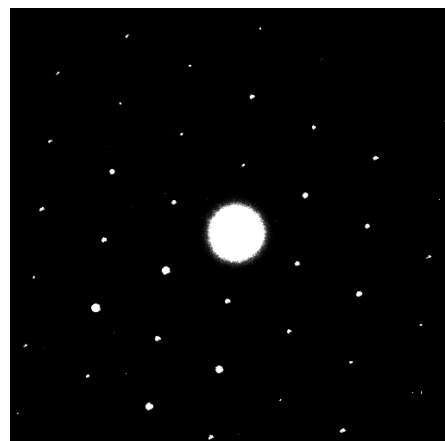
Mode IMAGE et mode DIFFRACTION

Comme les lentilles sont électromagnétiques, il est possible de faire varier continûment leur distance focale :

- condenseur : focaliser le faisceau
- lentille objectif : faire varier la mise au point
- système projecteur :
 - agrandir le plan image de la lentille objectif
 - agrandir le plan focal de la lentille objectif

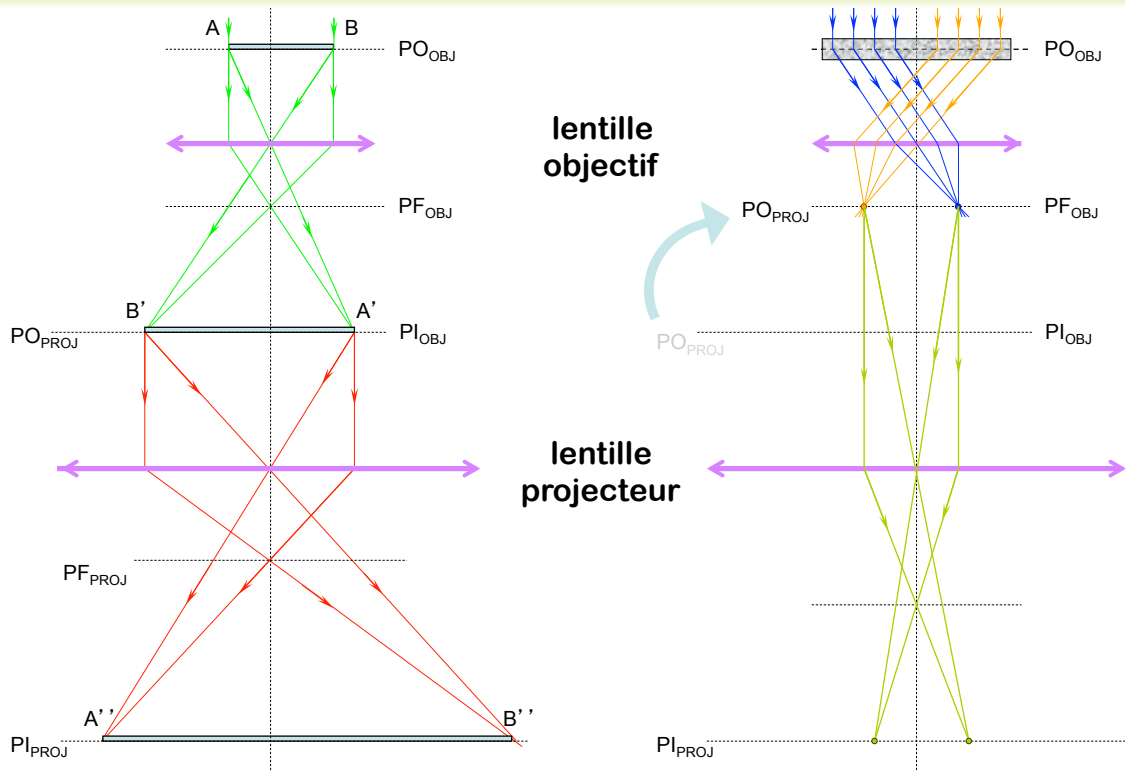


Magnétite Fe₃O₄



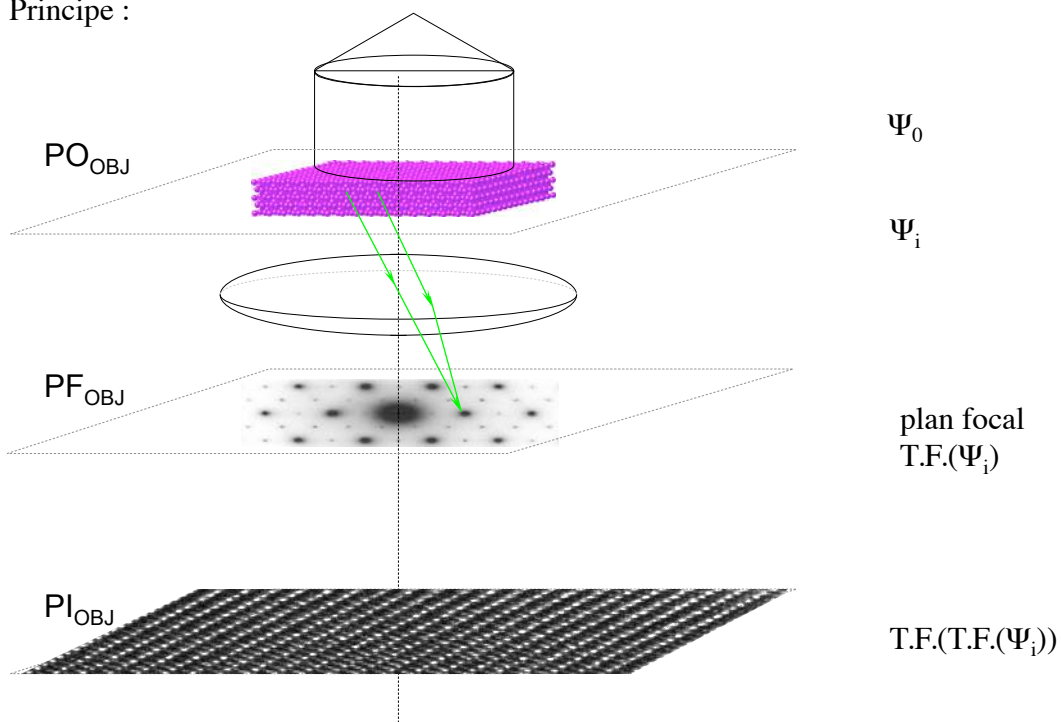
Diffraction selon un axe de zone <110>

Mode IMAGE et mode DIFFRACTION



Mode IMAGE et mode DIFFRACTION

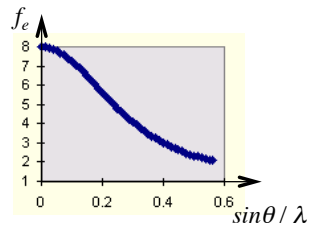
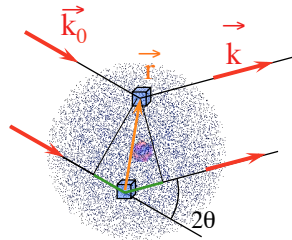
Principe :



Diffraction des électrons comparaison avec les rayons X, les neutrons

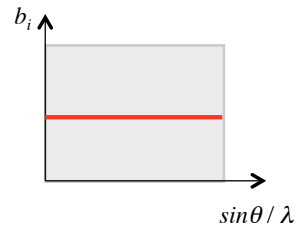
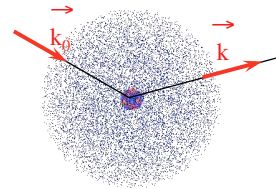
Interaction élastique
rayons X - Matière :
diffusion Thomson

Les rayons X « voient »
la densité électronique



Interaction élastique
neutrons - Matière :
Interaction nucléaire

Les neutrons « voient »
le noyau



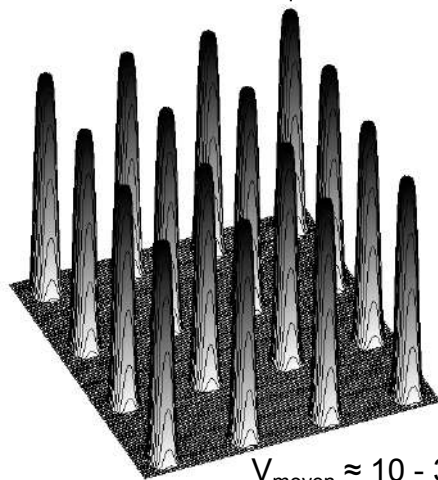
Diffraction des électrons

Les e^- voient le potentiel cristallin

Le cristal se comporte comme un réseau

⇒ possibilité d'observer une diffraction
du faisceau électronique par le réseau

$V_{\text{atomique}} \approx 200 - 300 \text{ V}$



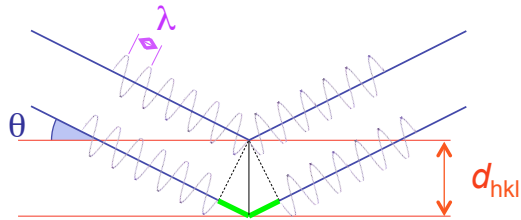
$V_{\text{moyen}} \approx 10 - 30 \text{ V}$

Diffraction des électrons

Rappel : description d' Ewald dans le cas des rayons X

La condition de diffraction par des plans de la famille de plans (hkl) peut être décrite :

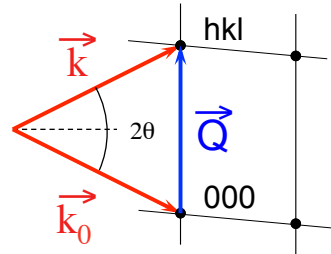
dans l' espace direct :



Interférences constructives si la différence de chemin optique = $n \lambda$

$$2 d_{hkl} \sin \theta = n \lambda$$

dans l' espace réciproque :



Interférences constructives si le vecteur de diffusion est égal à un vecteur du réseau réciproque

$$\vec{Q} = \vec{k} - \vec{k}_0 = \vec{G}_{hkl}^*$$

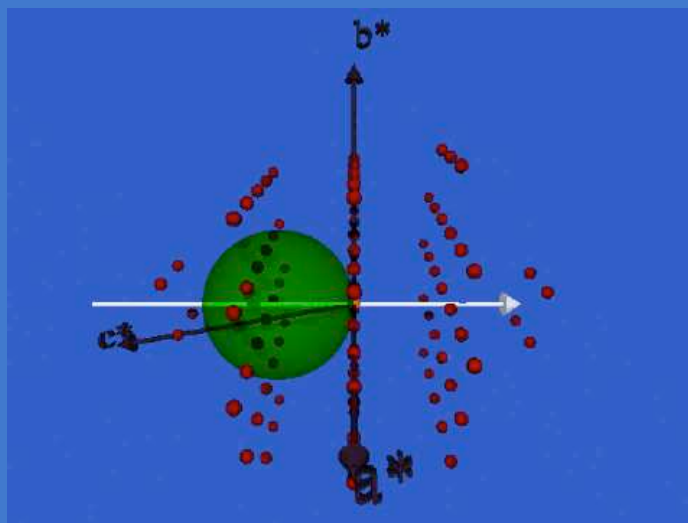
$$|\vec{G}_{hkl}^*| = |\vec{k} - \vec{k}_0| = 2 \sin \theta \times |\vec{k}_0|$$

$$\Leftrightarrow \frac{1}{d_{hkl}} = 2 \sin \theta \times \frac{1}{\lambda}$$

Diffraction des électrons

Rappel : description d' Ewald dans le cas des rayons X

Un faisceau de rayons X est diffusé à chaque fois qu' un nœud du réseau réciproque du cristal intercepte la sphère d' Ewald



$$\lambda \approx d_{hkl}$$

$$\Rightarrow k \approx 1/d_{hkl}$$

\Rightarrow Un seul nœud à la fois est intercepté

Diffraction électronique dans le MET (1)

conséquences de la longueur d'onde des e^-

Loi de Bragg

• À 200 kV, $\lambda = 0.0251 \text{ \AA}$

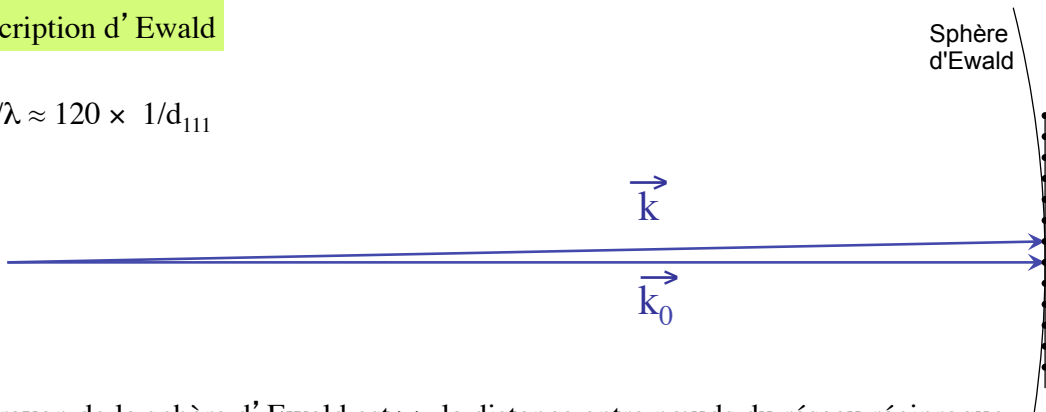
• Pour le silicium, $d_{111} = 3.13 \text{ \AA}$

⇒ On observera la diffraction des e^- par les plans (111) du Si pour $\theta \approx 0.22^\circ \approx 4 \text{ mrad}$

En diffraction électronique (e^- de haute énergie), les angles de diffraction sont petits : $\leq 1^\circ$

Description d'Ewald

• $1/\lambda \approx 120 \times 1/d_{111}$

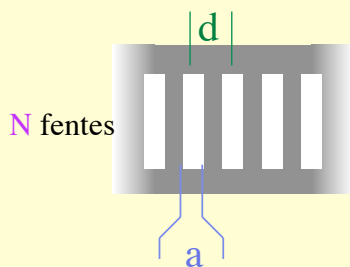


⇒ Le rayon de la sphère d'Ewald est \gg la distance entre nœuds du réseau réciproque

Diffraction électronique dans le MET (2)

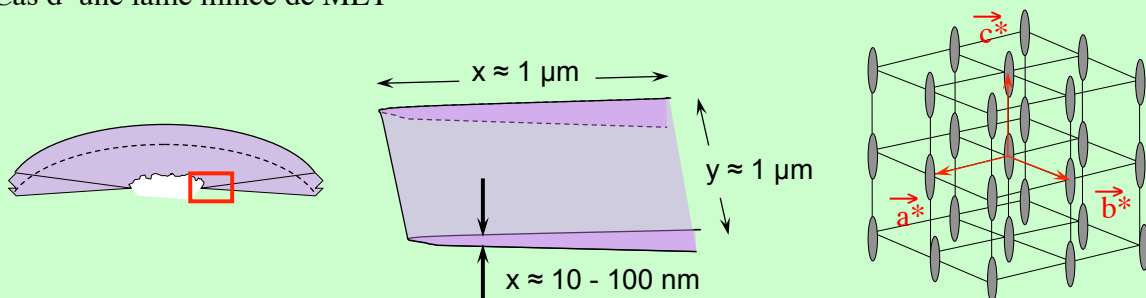
conséquences de la morphologie de l'échantillon de MET

Cas de la diffraction par un réseau



La largeur du pic de diffraction dépend du nombre de fentes

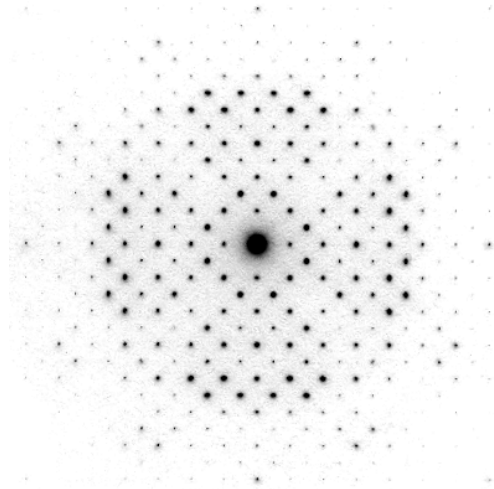
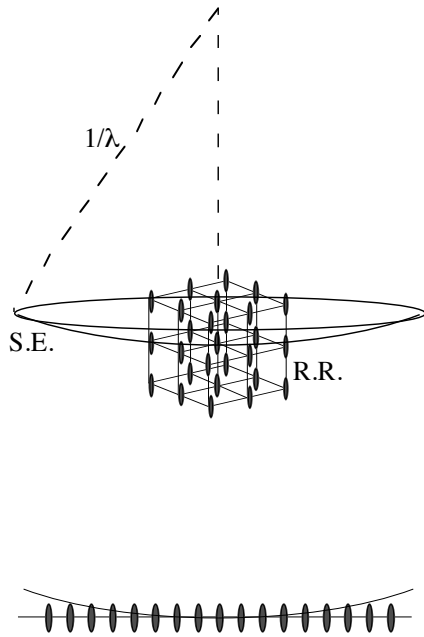
Cas d'une lame mince de MET



Le nœuds du réseau réciproque sont allongés dans la direction où le cristal est mince

Diffraction électronique dans le MET

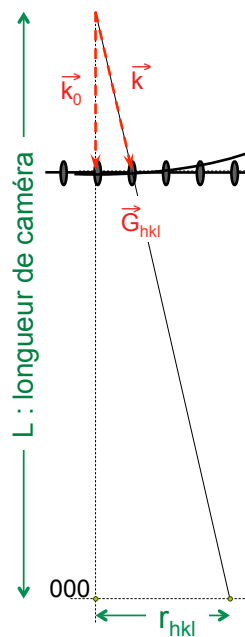
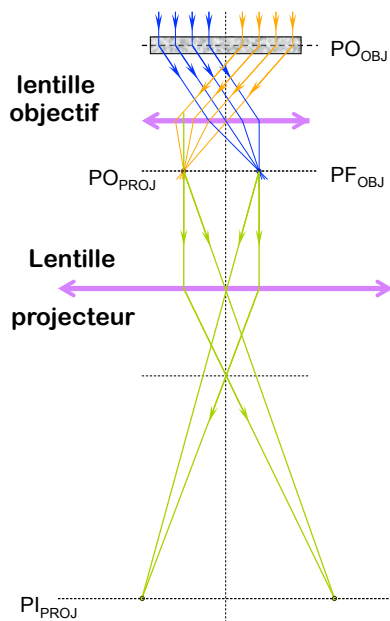
conséquences de (1) et (2)



Selected Area Electron Diffraction (SAED)

Diffraction électronique dans le MET

détermination des distances interréticulaires



$$\frac{|\vec{k}_0|}{L} = \frac{|\vec{G}_{hkl}|}{r_{hkl}}$$

$$d_{hkl} = \frac{\lambda L}{r_{hkl}}$$

• La méthode est peu précise : +/- 0.05 Å

Diffraction électronique dans le MET

Applications

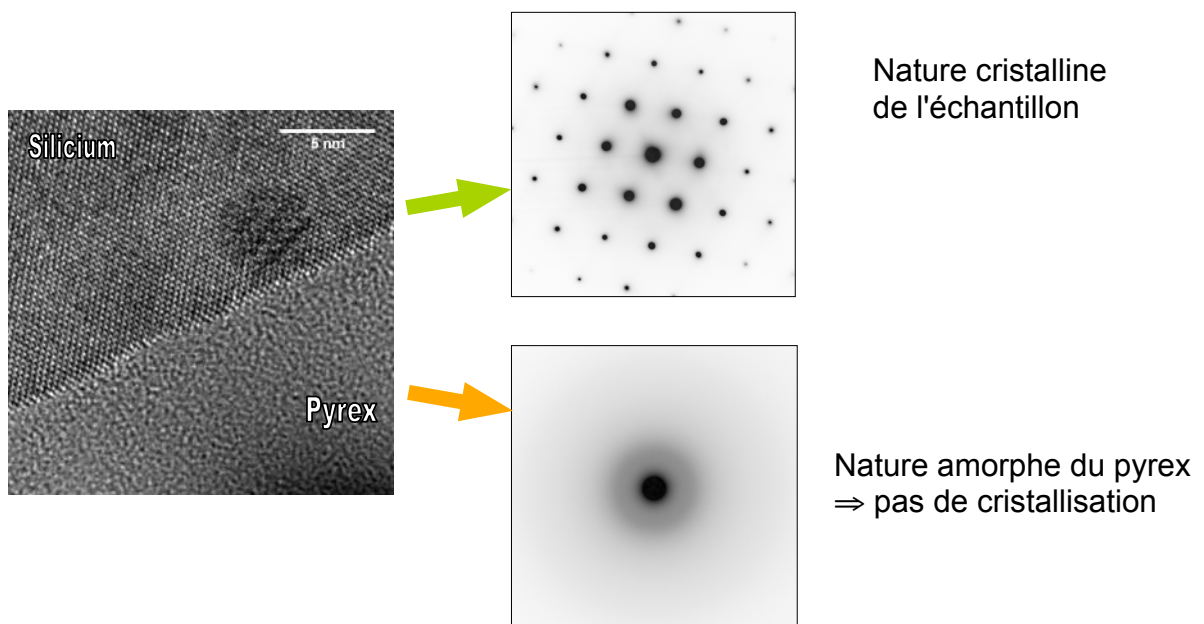
Applications

- Nature amorphe / cristalline d'un matériau
- Étude cristallographique de nano-particules
- Étude de composés multiphasés
- Identification de phases
- Étude d'interface, de défauts

Applications

Distinctions amorphe / cristal

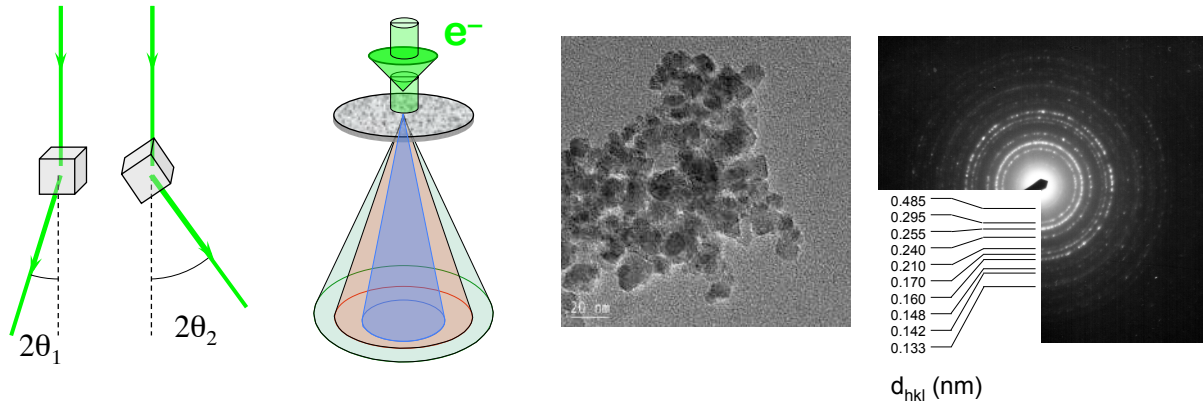
Étude de l'interface Silicium - Pyrex par collage anodique



Applications

Étude cristallographique de nano-particules

Diffraction électronique d' une assemblée de cristaux



Analogue à la méthode de Debye et Scherrer en diffraction des rayons X

- Nécessité de connaître la composition !
- La précision de la diffraction électronique n' est pas suffisante pour déterminer sans ambiguïté la nature d' une phase (≠ diffraction des rayons X)

Application

Analyse de phases micro-cristallisées

VOLUME 53, NUMBER 20 PHYSICAL REVIEW LETTERS 12 NOVEMBER 1984

Metallic Phase with Long-Range Orientational Order and No Translational Symmetry

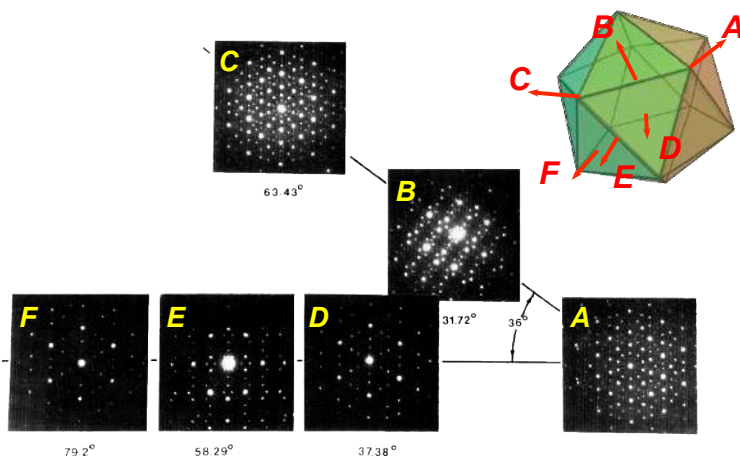
D. Shechtman and I. Blech
Department of Materials Engineering, Israel Institute of Technology—Technion, 3200 Haifa, Israel
 and
 D. Gratias
Centre d'Études de Chimie Métallurgique, Centre National de la Recherche Scientifique, F-94400 Villetaneuse, France
 and
 J. W. Cahn
Center for Materials Science, National Bureau of Standards, Gaithersburg, Maryland 20899
 (Received 9 October 1984)

We have observed a metallic solid (Al-14-at.-%Mn) with long-range orientational order, but with icosahedral point group symmetry, which is inconsistent with lattice translations. Its diffraction spots are as sharp as those of crystals but cannot be indexed to any Bravais lattice. The solid is metastable and forms from the melt by a first-order transition.

En 1984, une phase ordonnée mais non périodique a été mise en évidence.

- Alliage $Al_{86}Mn_{14}$
- symétrie icosaédrique ($m\bar{3}5$)

⇒ QUASI-CRISTAUX



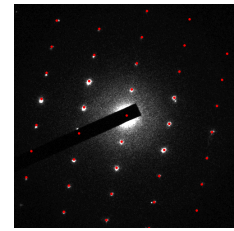
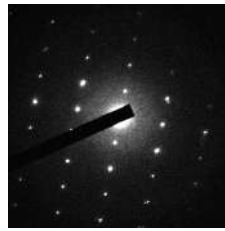
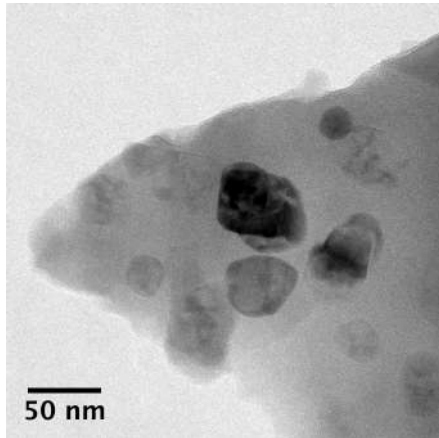
- Phase constituée de micro-cristaux

⇒ SAED indispensable !!!

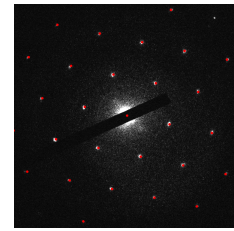
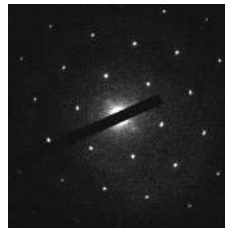
Applications

identification de composés cristallins

Diffraction électronique d'un cristal au sein d'un verre amorphe



cubique F [112] zone axis



[cubique F 111] zone axis

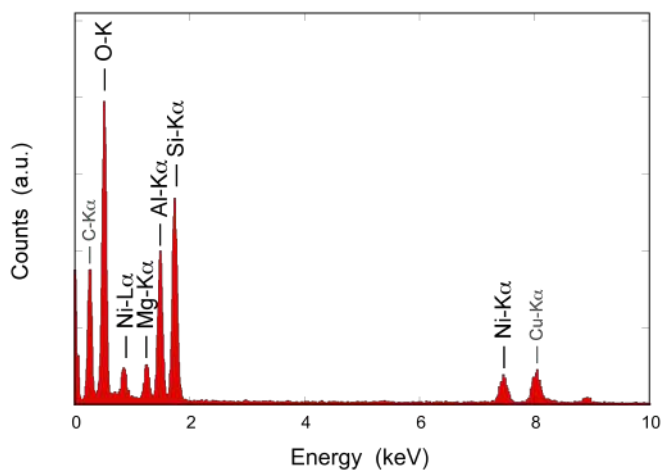
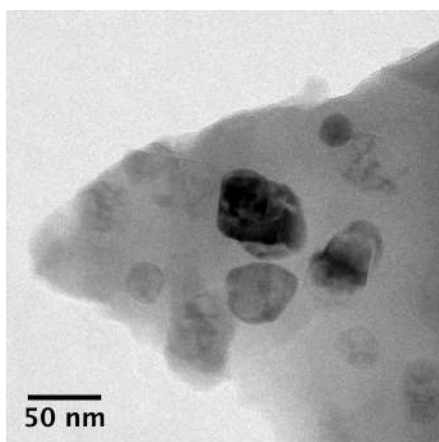
→ diffractions compatibles avec phase spinelle, $a \approx 8.05 \text{ \AA}$

Plusieurs diffractions : → type de structure des phases cristallines formées

Applications

identification de composés cristallins

Composition chimique d'un cristal au sein d'un verre amorphe

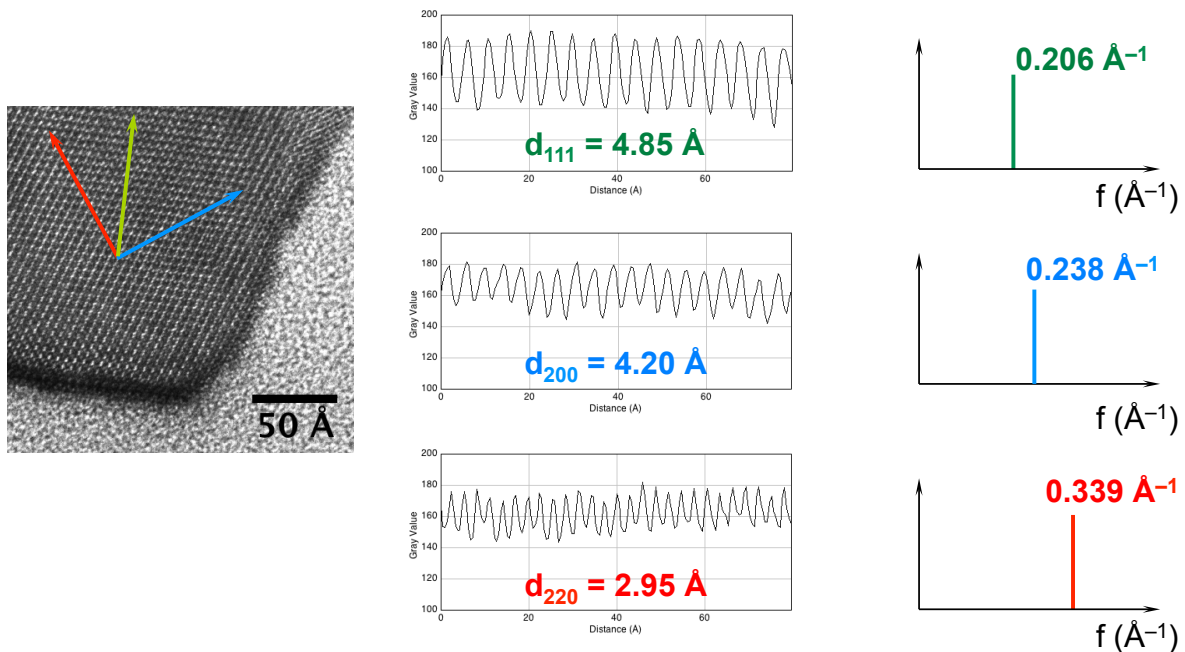


→ composition compatible avec phase spinelle NiAl_2O_4

Plusieurs diffractions associées à la composition chimique permettent d'identifier la nature des phases cristallines formées

Diffraction électronique et Transformée de Fourier

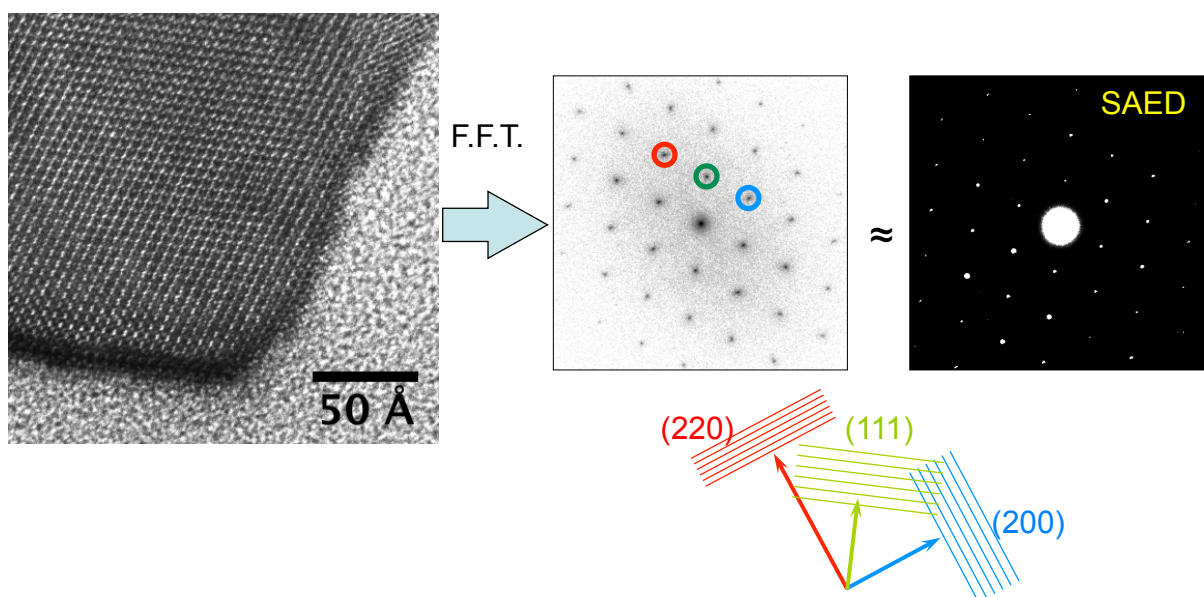
Analyse locale à partir d'images haute résolution



Analyse des fréquences spatiales de l' image

Diffraction électronique et Transformée de Fourier

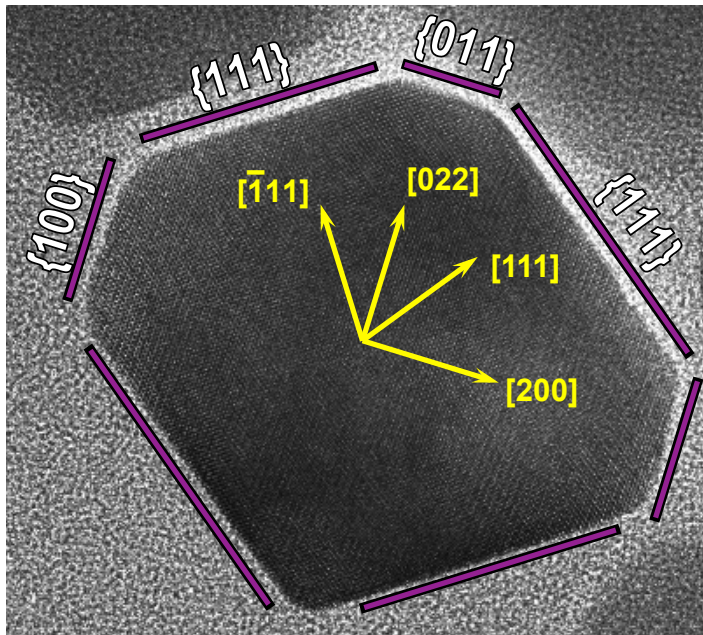
Analyse locale à partir d'images haute résolution (HREM)



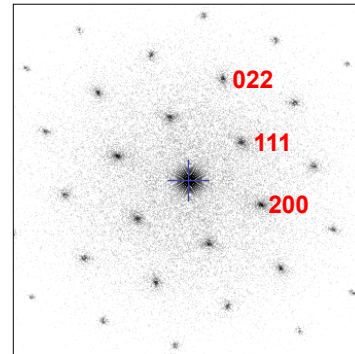
La diffraction numérique peut représenter une alternative à la diffraction électronique conventionnelle

Application de la Transformée de Fourier des images HREM

Étude des morphologies cristallines



Analyse cristallographique par Transformée de Fourier



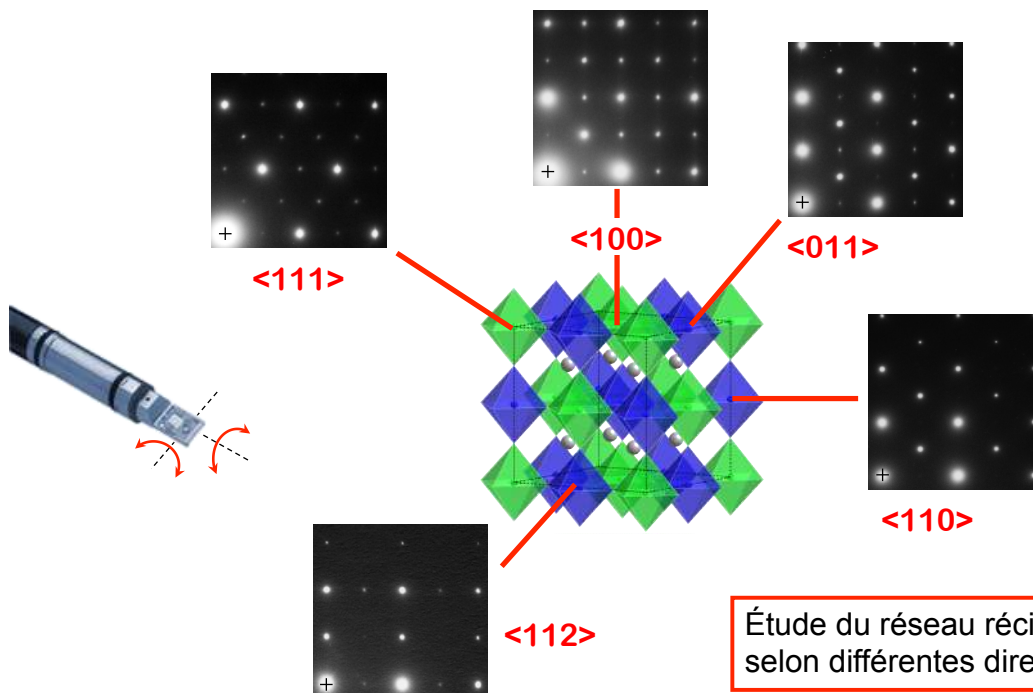
On ne peut pas déduire la morphologie 3-D de cette image !

Il s'agit une vue en Projection !!! → TOMOGRAPHIE

Application de la diffraction

Étude de mise en ordre locale de $\text{Pb}_2(\text{Sc};\text{Nb})\text{O}_6$

Intérêt des porte-objet double-inclinaison

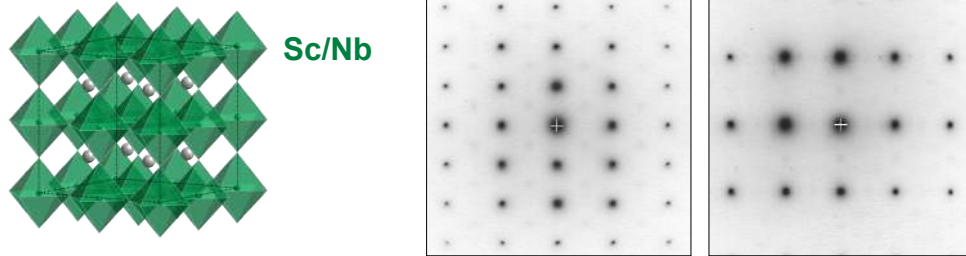


Application de la diffraction

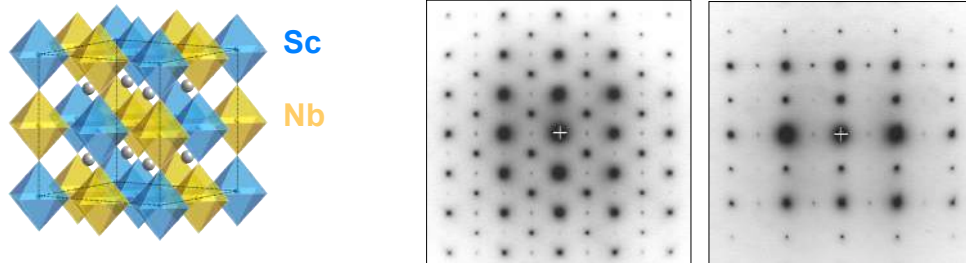
Étude de mise en ordre locale de $\text{Pb}_2(\text{Sc};\text{Nb})\text{O}_6$

Mise en évidence des surstructures par diffraction électronique

Phase désordonnée : les réflexions de surstructure sont de très faible intensité

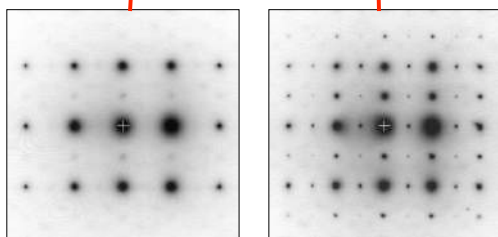
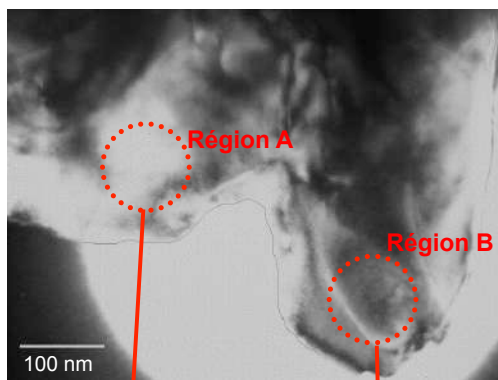


Phase ordonnée : les réflexions de surstructure sont intenses



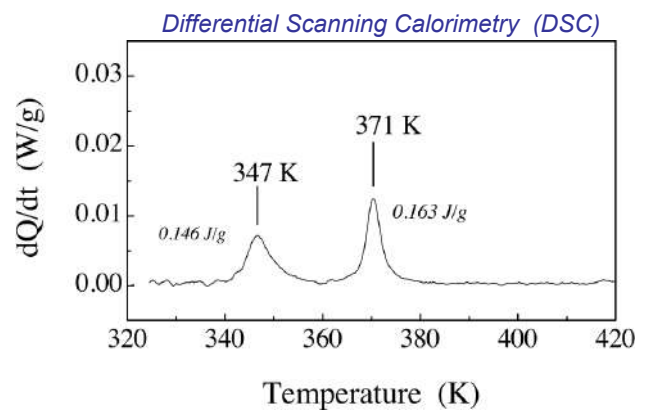
Application de la diffraction

Étude de mise en ordre locale de $\text{Pb}_2(\text{Sc};\text{Nb})\text{O}_6$



- Coexistence des phases ordonnée et désordonnée

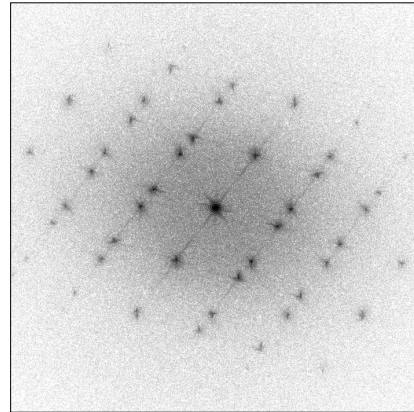
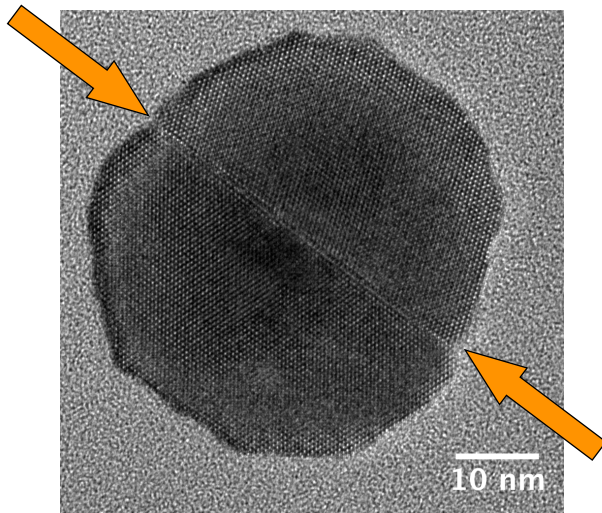
⇒ la mise en ordre $\text{Sc}^{3+}/\text{Nb}^{5+}$ est une transition du premier ordre



Application de la diffraction

Étude de défauts

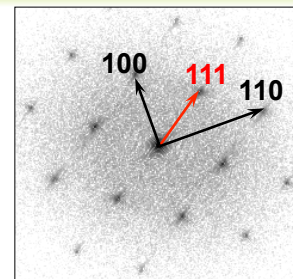
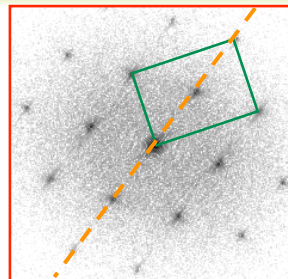
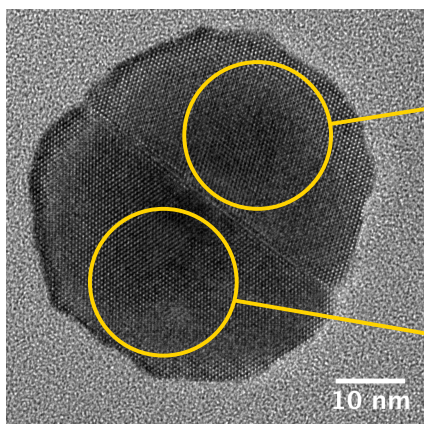
Défauts dans des nano-particules de magnétites Fe_3O_4



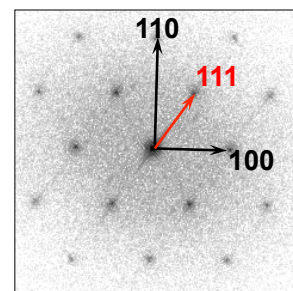
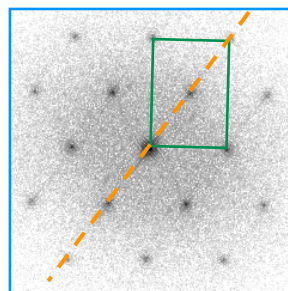
Diffraction inhabituelle !!!

Application de la diffraction

Étude de défauts



Axe de zone [110]

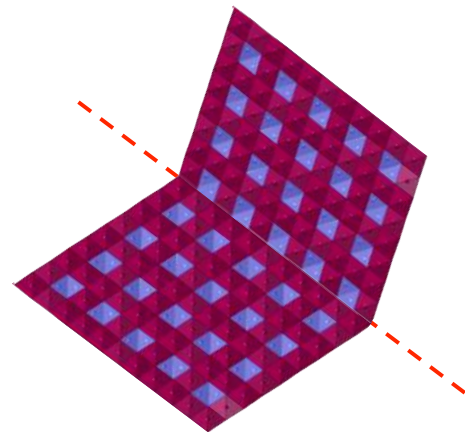
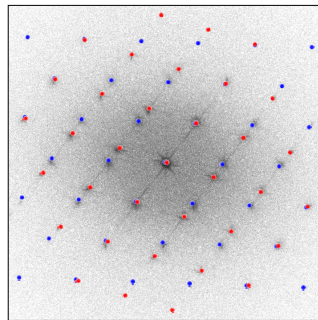
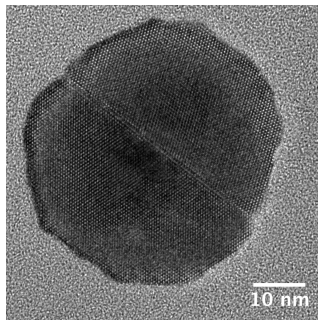


Axe de zone [110]

Deux cristaux avec une orientation cristallographique commune
→ **maillage**

Application de la diffraction

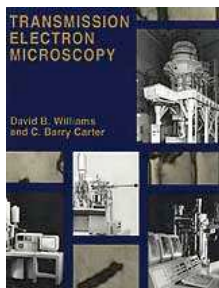
Étude de défauts



Plan de maclé (111)

Deux cristaux avec une orientation cristallographique commune

Bibliographie



David B. Williams and C. Barry Carter
"Transmission Electron Microscopy : A text books for materails science"
Plenum Press. New York and London 1996

• Eberhardt J.P.
"Analyse structurale et chimique des matériaux.
Diffraction des rayons X, électrons et neutrons.
Spectrométrie des rayons X, électrons et ions.
Microscopie Electronique."
Science Sup. 1989: DUNOD

- Site de Florent Houdelier : <http://www.cemes.fr/microscopie/Introduction.htm> (MET)
- <http://www.matter.org.uk/tem/default.htm> (MET)
- <http://www.mse.arizona.edu/classes/mse480/grouppages/group2/tem/p1.htm> (MET)
- <http://em-outreach.ucsd.edu/web-course/toc.html> (MET)
- <http://www.cmeba.univ-rennes1.fr/niveau2/PagePrincipeMEB.htm> (MEB)
- <http://www4.nau.edu/microanalysis/Microprobe/Course%20Overview.html> (MEB - Microsonde)
- <http://www.x-raymicroanalysis.com/pages/tutorial2/introduction.htm> (Analyse X / EDS WDS)