Chapitre XXVII
La place du MEB dans les techniques expérimentales

Jacky RUSTE

EDF R&D Département Matériaux et Mécanique des Composants
Les Renardières – 77250 Moret sur Loing

Depuis son apparition au début des années 60, le microscope électronique à balayage s'est imposé comme une technique d'observation incontournable. Couplée à des spectromètres de rayons X (EDS ou WDS) elle est devenue également un instrument d'analyse précieux.

Cependant, elle possède ses propres limites et n'est absolument pas l'instrument universel qui peut tout faire et à qui on peut tout demander… Selon la nature du problème que l'on a à résoudre, il est très souvent nécessaire de faire appel à d'autres techniques expérimentales qui pourront apporter d'autres informations, à des échelles (ou « résolutions ») différentes, etc.

La connaissance de ces différentes techniques (ou tout au moins des plus importantes ou des plus utilisées) et de ce qu'elles peuvent nous apprendre est indispensable.

Le but de ce chapitre, qui ne prétend pas passer en revue la totalité des techniques existantes (il y en a des centaines) est d'apporter des informations sur les principales techniques d'observation et d'analyse disponibles et facilement accessibles dans des laboratoires universitaires ou industriels.

1. Introduction aux techniques expérimentales

Face à un problème d'analyse qui peut être lié à une expertise ou à une étude scientifique ou technique plus générale, la démarche analytique commence par la question des informations nécessaires à la résolution du problème, des dimensions des objets ou des zones à analyser (résolutions spatiales) et des quantités minimales nécessaires à cette analyse (limite de détection).

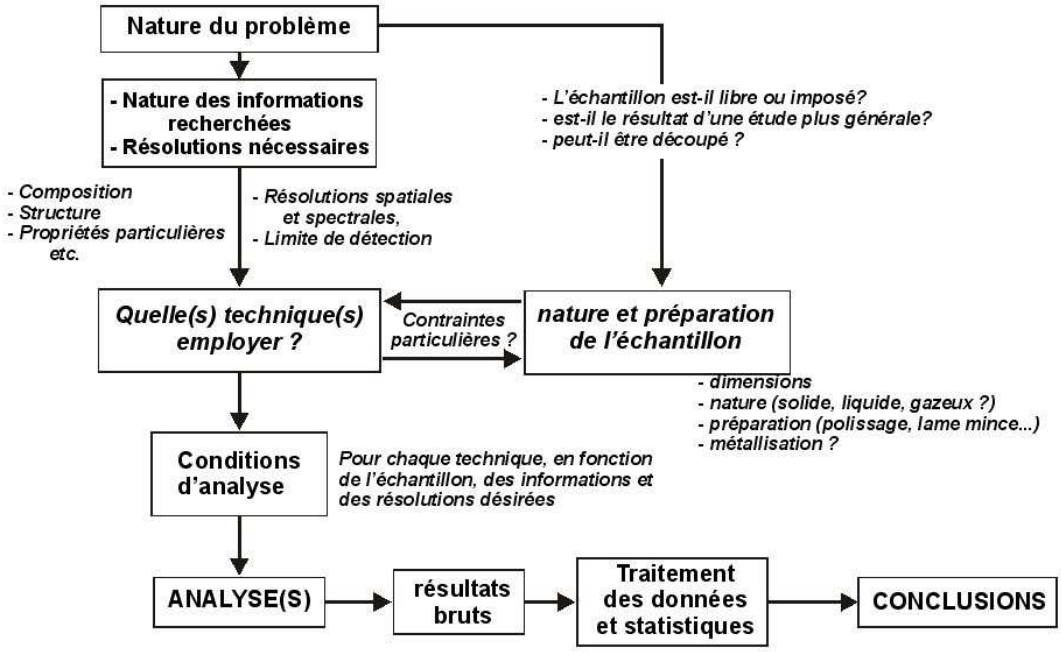


Figure 1 – La démarche analytique ou comment résoudre un problème d'analyse.

Ces informations permettent de déterminer et de choisir le ou les techniques expérimentales qui permettront de résoudre efficacement le problème. La nature des échantillons est un paramètre extrêmement important dans ce choix, selon qu'il est imposé ou libre (figure 1).

Une fois les techniques choisies, il faut déterminer les conditions opératoires optimales en fonction du problème, ce qui nécessite également une bonne connaissance de ces techniques. La phase « traitement statistique des données » ne doit pas être négligée, ce qui est trop souvent le cas.

Tableau 1 – Classifications des principales techniques d'analyse et d'observation selon la nature des faisceaux primaire et secondaire.

	Faisceaux secondaires		
Faisceaux primaires	**Photons (IR, visible, U.V., rayons X)**	**Electrons**	**Ions et rayonnements nucléaires**
Photons **IR, visible, U.V., Rayons X**	**OM, TLM** Microscopie optique **CSLM** Confocal Scanning Laser Microscopy **TSM** Tandem Scanning Microscopy **IRS** Infra-Red Spectroscopy **FTIR** Fourier Transform I. R. **MOLE** Molecular Optical Laser Examiner **FS** Fluorescence Spectroscopy **RRS** Resonant Raman Scattering **UVS** Ultra Violet Spectroscopy **XRM** X-Ray Microscopy **XRCT** X-Ray Computed Tomography **WBT** White Beam Topography Diffraction des rayons X **XRFA** X Ray Fluorescence Analysis **EXAFS** Extended X ray Absorption Fine structure **XANES** X ray Absorption Near Edge Structure	**PEM** Photo Emission Microscopy **PEEM** Photo Electron Emission Microscopy **UPS** Ultra-violet **XPS** X ray Photoelectron Spectroscopy **ESCA** Electron Spectroscopy for Chemical Analysis (=**XPS**)	**LAMMA** Laser Microprobe Mass Analysis **LIMA** Laser Ionization Mass Analysis **LIMS** Laser Ionization Mass Spectroscopy **FTMS** Fourier Transform Mass Spectroscopy **PSD** Photon Stimulated Desorption
Electrons	**EPMA** Electron Probe Micro-Analysis (microsonde de Castaing) **EMP** Electron Micro-Probe **EDX** Energy Dispersive X ray spectrometry	**AES** Auger Electron Spectroscopy **SAM** Scanning Auger Microscopy **TEM** Transmission Electron Microscopy **STEM** Scanning TEM **SEM** Scanning Electron Microscopy (**MEB** Microscope Electronique à Balayage) **ED** Electron Diffraction **SAD** Selected Area electron Diffraction **CP** Channeling Pattern (Kikuchi) **LEED** Low Energy Electron Diffraction (**ILEED,HEED,RHEED**) **HREELS** High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy **EELS** Electron Energy Loss Spectroscopy (**PEELS, ELS, LEELS**) **EXELFS** Extended Energy Loss Fine Structure (ou EELFS : Electron Energy Loss FS)	**ESD** Electron Stimulated Desorption
ions et rayon-nements nucléaires **protons neutrons rayons γ**	**SDL** Spectrométrie à Décharge Lumines-cente (**GDOS** Glow Discharge Optical Spectroscopy) **IILE** Ion Induced Light Emission **IIXS** Ion Induced X-ray Spectroscopy **IMXA** Ion Microprobe X ray Analysis **PIXE** Proton Induced X ray Emission **MOSS** Mossbaüer Spectrometry	**INS** Ion Neutralization Spectroscopy	**FAB** Fast Atom Bombardment **IMMA** Ion Microprobe Mass Analysis **SIMS** Secondary Ion Mass Spectrometry **RIMS** Resonant Ionization Mass Spectrometry **SNMS** Sputtered Neutral Mass Spectrometry **GDMS** Glow Discharge Mass Spectroscopy **ERD** Elastic Recoil Detection **RBS** Rutherford Back-Scattering **ISS** Ion Scattering Spectroscopy **DNPA** Diffusion des Neutrons aux Petits Angles (**SANS** Small Angle Neutron Scattering) **NRS** Nuclear Reaction Spectroscopy

Il existe des centaines de techniques expérimentales, représentées par leurs sigles ou leurs acronymes (généralement anglo-saxons). La presque totalité de ces techniques est fondée sur le

principe de l'excitation (au sens large) de l'échantillon par un faisceau de particules, dites « primaires » et par l'analyse des faisceaux de particules, dites « secondaires » qui en résultent. On peut donc les classer en fonction de la nature des particules primaires et secondaires (tableau 1). On peut également les classer en fonction de la résolution spatiale et des limites de détection.

2. Energie et interactions

Selon la quantité d'énergie transférée de la particule incidente à l'échantillon, la nature des interactions ainsi que celle du milieu susceptible d'être concerné sont très différentes (figure 2). A faible énergie (de quelques meV à quelques dizaines d'eV), si le milieu est de structure moléculaire, on observe des excitations des niveaux rotationnels, vibrationnels ou électroniques de la molécule. Dans un milieu cristallin, on observera des excitations collectives élastiques quantifiées (les phonons) et dans un métal, des excitations également quantifiées du gaz d'électrons libres (les plasmons).

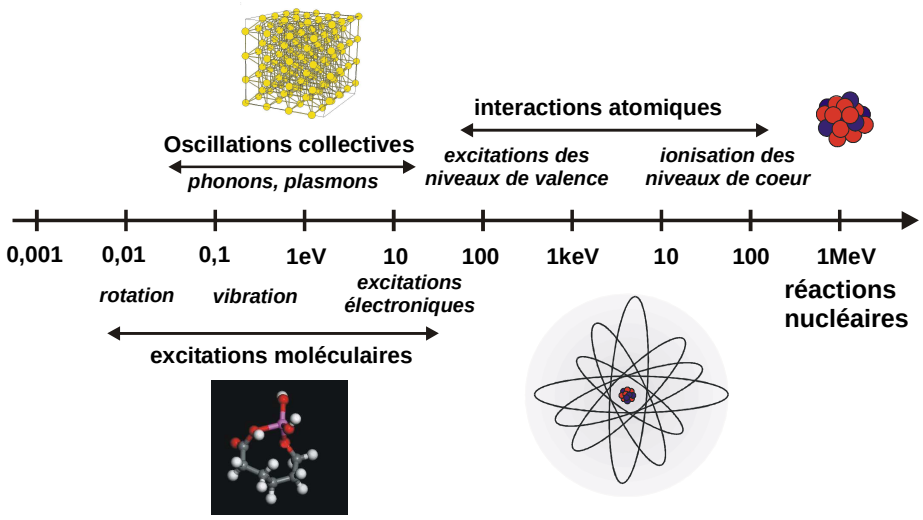


Figure 2 – Energie et interactions.

Lorsque l'énergie augmente, au-delà de la centaine d'eV, les interactions font intervenir le nuage électronique, par excitation des niveaux externes puis par ionisation des niveaux de cœur. Au-delà du MeV, on voit apparaître des réactions nucléaires.

Dans le cas d'un rayonnement primaire de nature électromagnétique, les énergies sont comprises entre 10^{-9} et 10^{9} eV et donnent naissance à de nombreuses techniques expérimentales (figure 3).

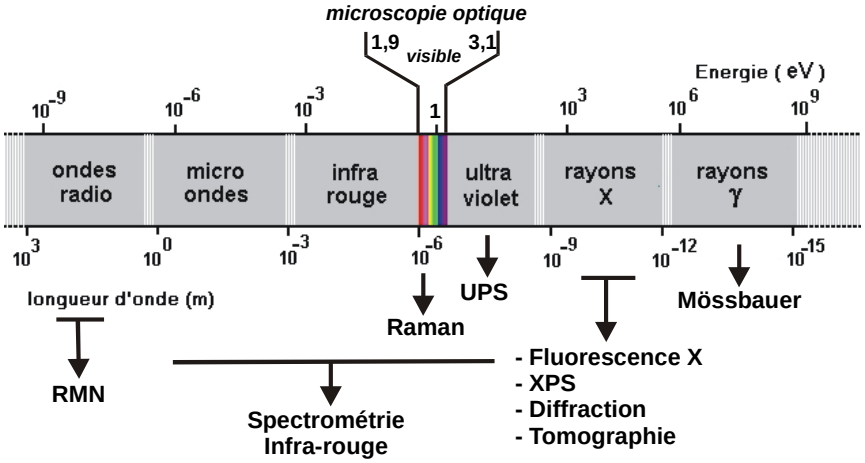


Figure 3 – Rayonnements électromagnétiques et techniques expérimentales.

3. Résolutions et limites de détection

3.1. Résolutions spatiales

La résolution spatiale correspond à la distance minimale séparant deux points infiniment petits du plan objet (ou de deux plans, s'il s'agit de la résolution spatiale en profondeur) que l'on pourra détecter sur le plan image. En microscopie, on utilise plutôt le terme de "pouvoir séparateur", angulaire ou en distance. Elle est liée à la "fonction de réponse point" (PSF) de l'instrument. Cette fonction peut être obtenue en dérivant le profil d'intensité obtenu autour d'une marche. Elle a le plus souvent la forme d'une gaussienne. La résolution peut être alors déterminée par le critère de Rayleigh : la variation d'intensité minimale entre deux points voisins doit être supérieure à 0,26 fois l'intensité maximale I_M (figure 4).

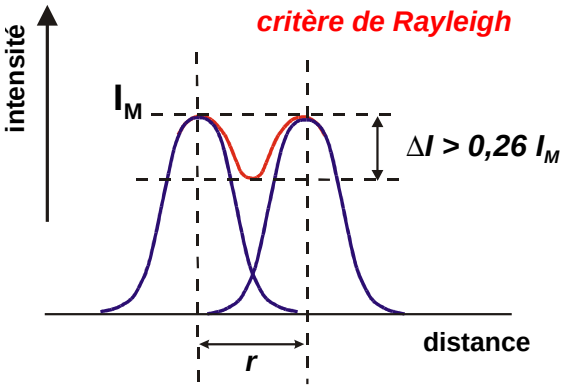


Figure 4 – Définition du critère de Rayleigh.

I_M : intensité maximale
ΔI : variation d'intensité observée entre les 2 points séparés d'une distance r.

En microscopie classique, le pouvoir séparateur peut être calculé par la formule d'Abbe

$$\delta_0 = \frac{0,61\lambda}{n \sin\alpha}$$

où λ est la longueur d'onde, n l'indice du milieu et α le demi-angle d'ouverture du faisceau. Le pouvoir séparateur de l'oeil est compris entre 0,1 et 0,2 mm et peut atteindre exceptionnellement 70 µm ; pour un microscope optique, δ est voisin de 0,2 µm (λ est compris entre 0,4 et 0,8 µm). En microscopie électronique en transmission, les longueurs d'onde associées aux électrons sont considérablement plus faibles qu'en optique classique (0,0037 nm à 100 kV, 0,0025 nm à 200kV, 0,0016 nm à 400kV), mais α est également très petit (<0,01 rad) et les caractéristiques des lentilles relativement médiocres ; malgré cela, le pouvoir séparateur peut atteindre 0,15 à 0,2 nm (figure 5).

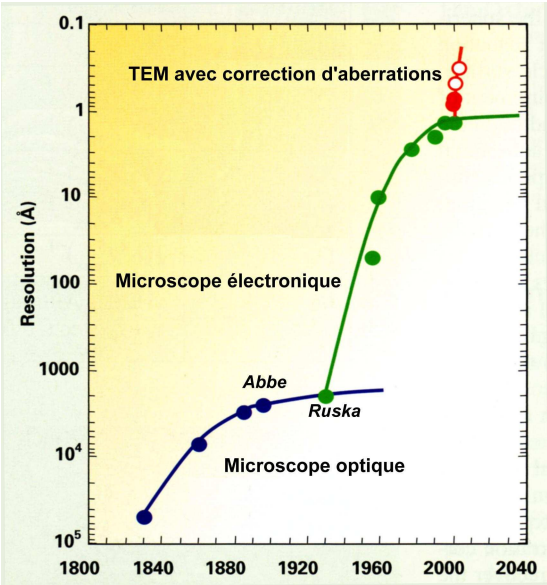


Figure 5 – Evolution dans le temps de la résolution en microscopie optique et en transmission.

d'après H. Rose, Ultramicroscopy, 56,11 (1994)

Dans les microscopies à balayage, la résolution spatiale est liée directement au diamètre du faisceau primaire incident. Dans la plupart des techniques d'analyse, la résolution est caractérisée par les dimensions du volume représentatif de l'émission détectée. Selon la nature du rayonnement secondaire, la résolution spatiale peut être très différente (figure 6). Il y a lieu également de distinguer la résolution spatiale latérale de la résolution spatiale en profondeur.

On peut observer sur la figure 7 les résolutions spatiales latérales et en profondeur très différentes obtenues avec trois techniques d'analyse classiques, la microanalyse X par sonde électronique (typiquement un micron dans toutes les directions), la spectrométrie d'électrons Auger (quelques nanomètres dans toutes les directions) et la spectrométrie de photoélectrons XPS (quelques nanomètres en profondeur mais plusieurs microns latéralement).

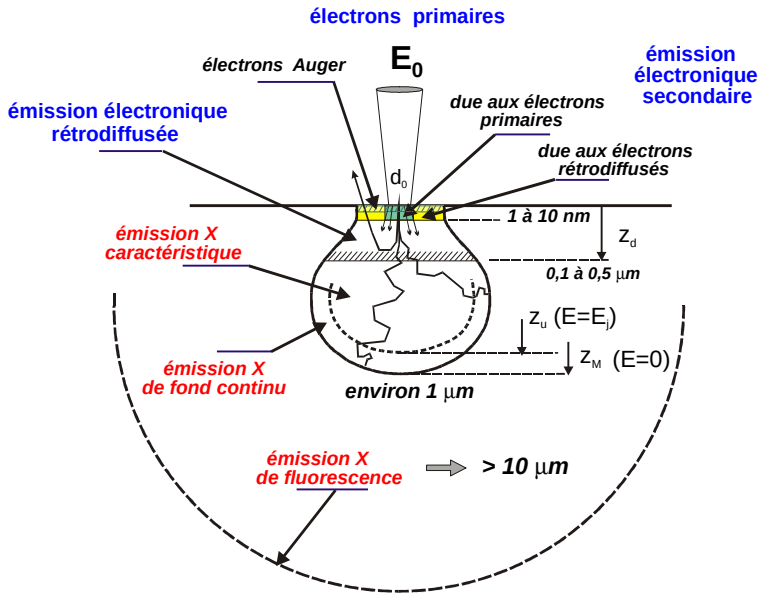


Figure 6 - Résolutions spatiales en microscopie électronique à balayage selon l'émission détectée.

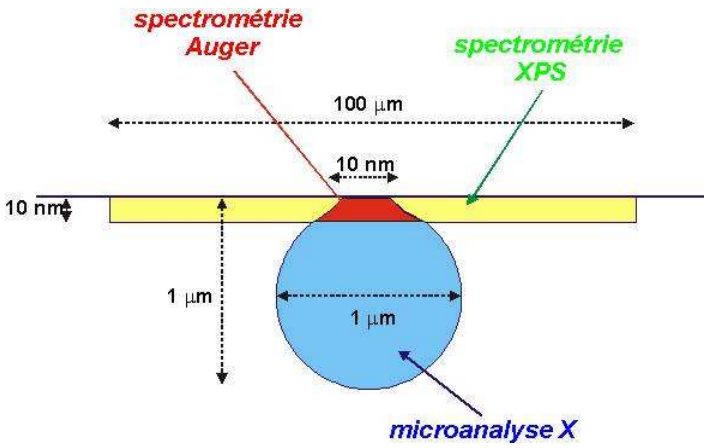


Figure 7 – Exemple comparatif de résolutions spatiales.

Les grandes différences de résolutions spatiales, latérale et en profondeur, sont illustrées par figure 8.

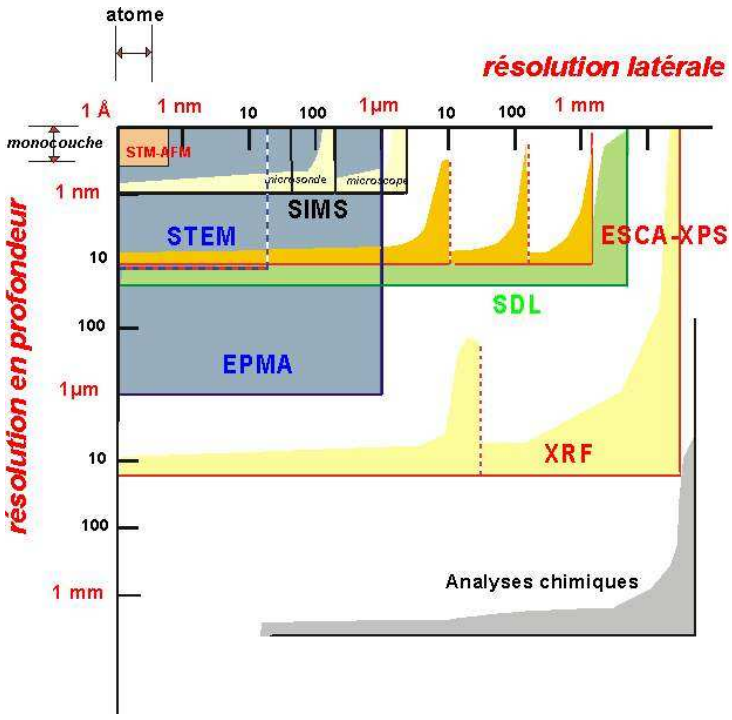


Figure 8 – Techniques expérimentales et résolutions spatiales.

3.2. Résolutions spectrales ou énergétiques

Une autre donnée essentielle concerne la résolution spectrale ou énergétique. Associée aux spectrométries optiques et électroniques, elle caractérise la capacité d'un spectromètre à séparer des rayonnements d'énergie proche.

La résolution est définie soit par la largeur à mi-hauteur de la raie d'émission après détection (résolution absolue, ΔE_{FWHM}), soit par la résolution relative :

$$R = \frac{\Delta E_{FWHM}}{E}$$

Selon le type de spectromètre, la résolution peut être très différente (figure 9).

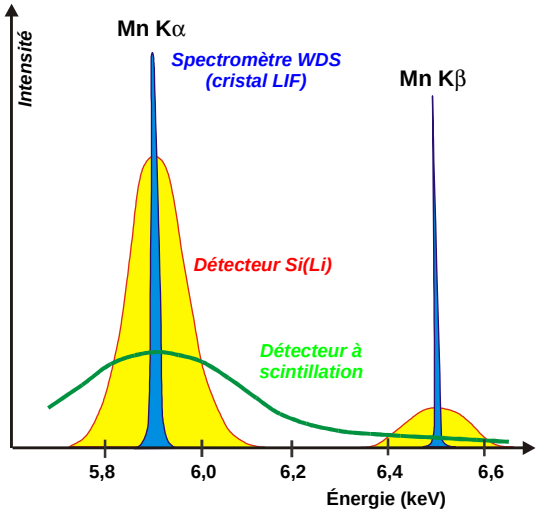


Figure 9 – Exemple de résolution spectrale entre différents types de détecteurs.

En spectrométrie d'émission ionique, la résolution analytique des spectromètres (magnétique, quadripolaires ou à temps de vol) est définie en terme de masse

$$R = \frac{M}{\Delta M}$$

3.3. Limite de détection

La limite de détection, que l'on confond souvent avec la résolution, correspond à la "dimension" minimale détectable. Elle fait intervenir l'intensité I_S du signal mesuré, l'intensité I_{BF} du fond continu et le "bruit", c'est-à-dire les fluctuations généralement d'origine statistique des signaux émis. Pour qu'une certaine quantité puisse être détectée, il faut que son intensité propre soit significativement supérieure à celle du fond continu augmentée du bruit (figure 10).

La limite de détection, qui dépend également de la nature de l'échantillon, du temps d'acquisition et des conditions analytiques, peut varier considérablement d'une technique à l'autre, de quelques milliers de ppm (10^{-6})(spectrométrie X EDS) à quelques ppt (10^{-12})(spectrométrie ICP-MS). On peut également envisager la limite de détection en terme de masse minimale détectée ou, pour les techniques d'analyse de surface, en % de monocouche.

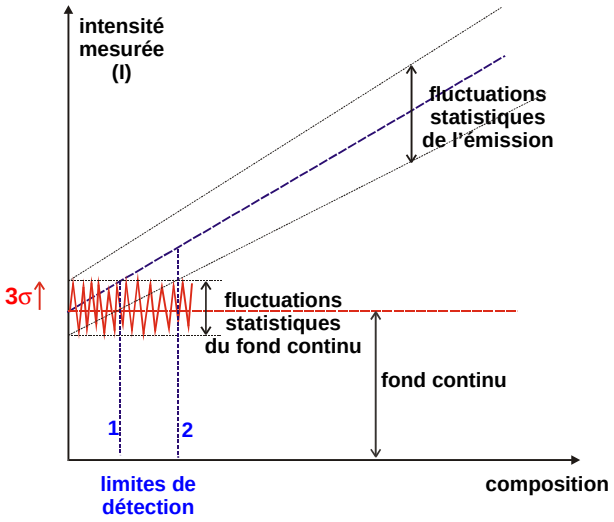


Figure 10 – Courbe de variation de l'intensité émise en fonction de la composition chimique de l'échantillon.

4. Les techniques d'observation

De l'oeil à la microscopie ionique à champ, de l'échelle macroscopique à l'échelle atomique, les laboratoires disposent de tous les instruments nécessaires (figure 11).

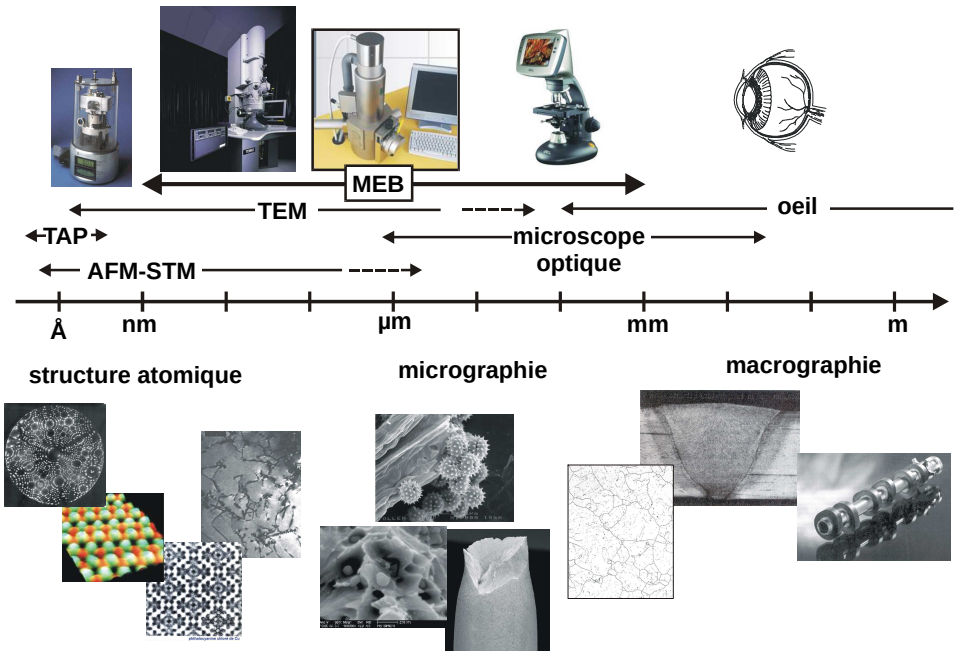


Figure 11 Echelles spatiales et techniques d'observation.

L'œil (associé au cerveau) est le premier instrument (et également le dernier élément de la chaîne d'observation). C'est un instrument remarquable, mais qui est susceptible d'être abusé par de nombreux artefacts ou illusions d'optique. Sa résolution angulaire est d'environ une minute d'arc. Traduit en terme de résolution spatiale, cela correspond à environ 0,1 à 0,2 mm sur un document observé à 25 cm (figure 12).

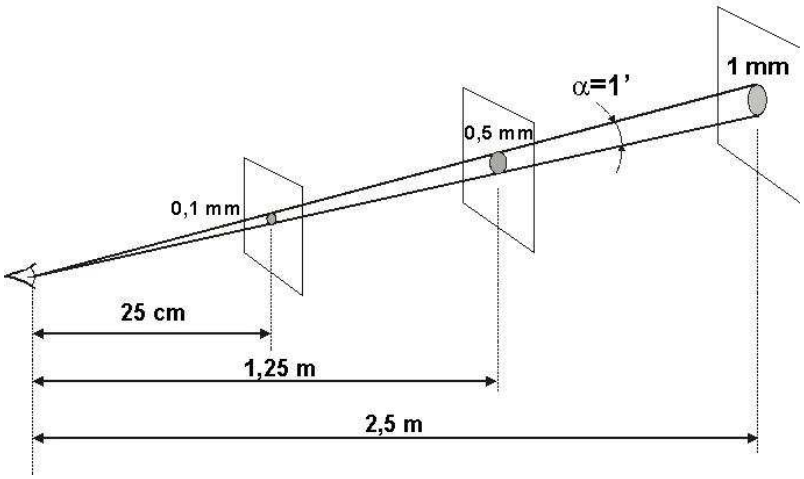
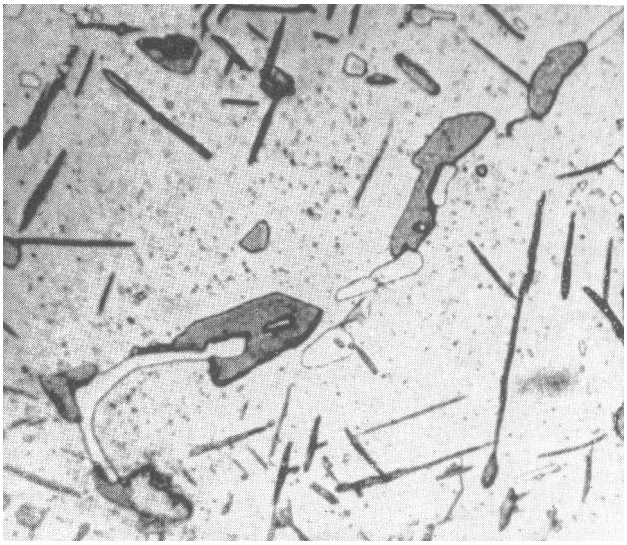


Figure 12 – Résolution angulaire de l'œil et résolution spatiale équivalente.

4.1. La microscopie optique

La microscopie optique permet d'améliorer les capacités d'observation de l'œil en réduisant la résolution spatiale à 0,2 µm. La contrainte principale tient dans la nature de l'échantillon qui doit être plan, poli et légèrement attaqué chimiquement (micrographie optique) (figure 13).



(a) Carbures et phase γ dans un alliage base Ni.

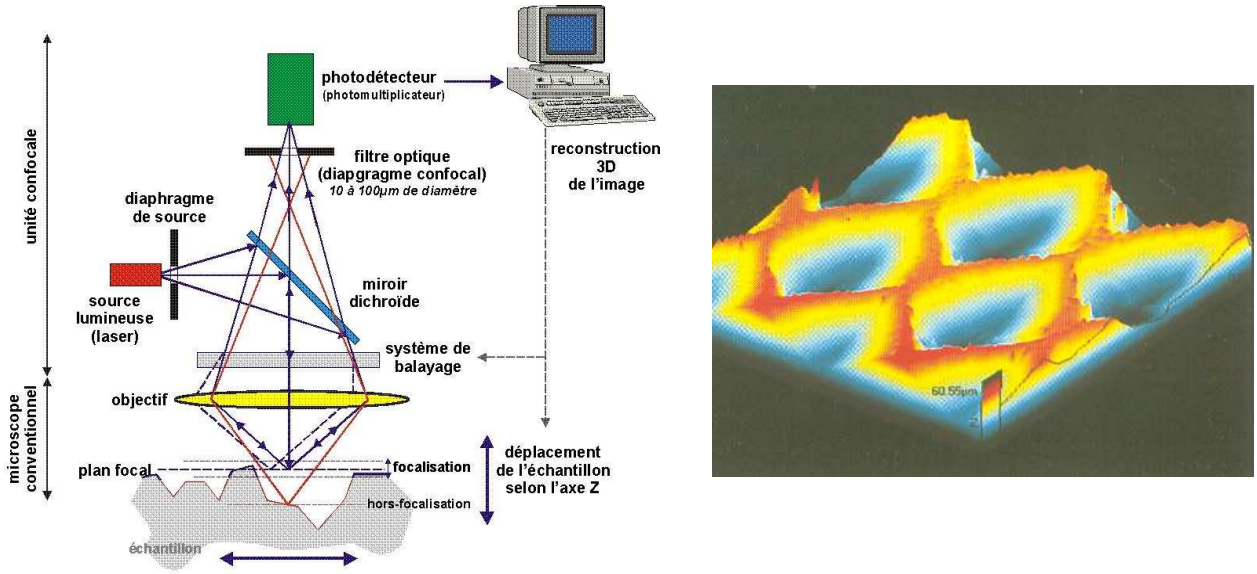
(b) Structure martensitique d'un acier.

Figure 13 – Microstructures d'alliages métalliques observées par microscopie optique.

4.1.1. La microscopie optique confocale

L'observation d'échantillons présentant un relief est impossible en microscopie classique (sauf à très faible grossissement à l'aide d'une loupe binoculaire). Elle est devenue possible avec la microscopie optique confocale. En biologie, la microscopie confocale peut être associée à une spectrométrie d'absorption de fluorescence.

Cette technique consiste à focaliser un faisceau lumineux (généralement issu d'un laser) et à balayer la surface de l'échantillon. Un filtre optique, constitué d'un diaphragme placé à l'entrée d'un photodétecteur, permet de sélectionner les faisceaux lumineux réfléchis par la fraction de l'échantillon située dans le plan de focalisation (figure 14a). En déplaçant verticalement l'échantillon pas à pas, on obtient une succession d'images qui permet une reconstruction 3D (figure 14b).



(a) Principe du microscope. *(b) Exemple d'observation 3D.*

Figure 14 – Microscopie optique confocale.

Cette technique présente l'avantage de travailler à l'air et avec un faisceau lumineux. Par contre, sa résolution spatiale est à peine meilleure que la microscopie optique classique. Cependant, l'usage d'un laser proche de l'ultraviolet (408 nm) permet d'abaisser la résolution à 0,12 µm (pour un grandissement maximum de 14400) (microscope confocal LEXT d'Olympus).

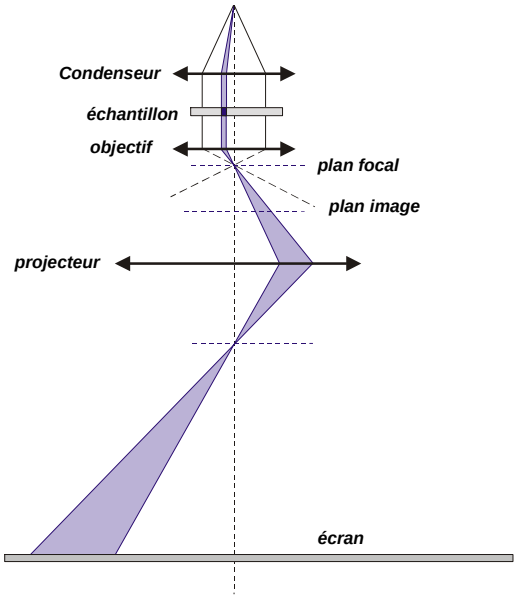
Parmi les développements récents, on peut citer pour les applications biologiques la microscopie confocale multiphotonique où l'on recherche l'absorption multiple de plusieurs photons (situé dans le spectre infrarouge) pour obtenir une absorption de fluorescence. La probabilité étant extrêmement faible, elle ne peut se produire que dans le plan de focalisation où la densité photonique est maximale. Elle permet de plus une fluorescence directe des tissus biologiques, évitant ainsi l'apport de marqueurs.

Citons pour finir le chromatisme axial en lumière blanche où la dispersion des plans focaux liée à l'aberration chromatique est utilisée pour la reconstruction 3D de surface ; les caractéristiques de cette profilométrie optique sont très proches de celles de la rugosimétrie mécanique.

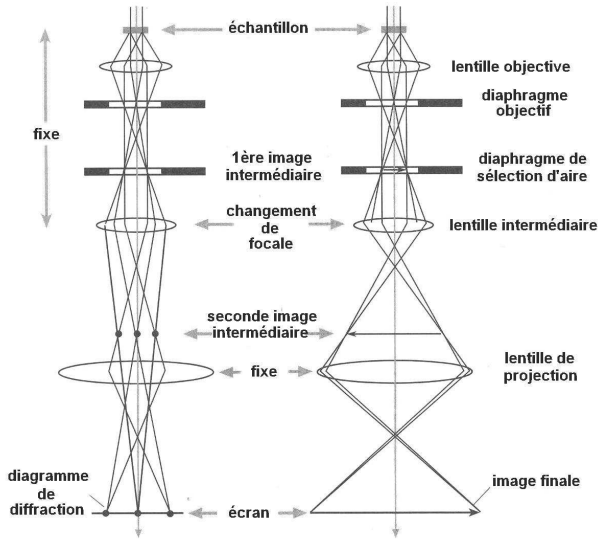
4.2. La microscopie électronique en transmission (TEM)[1]

Le principe de la microscopie électronique en transmission (TEM ou MET) est similaire à celui de la microscopie optique en lumière transmise, l'électron remplaçant le photon, l'optique électronique l'optique de verre (figure 15a).

[1] Pour plus d'information, voir le chapitre XXX



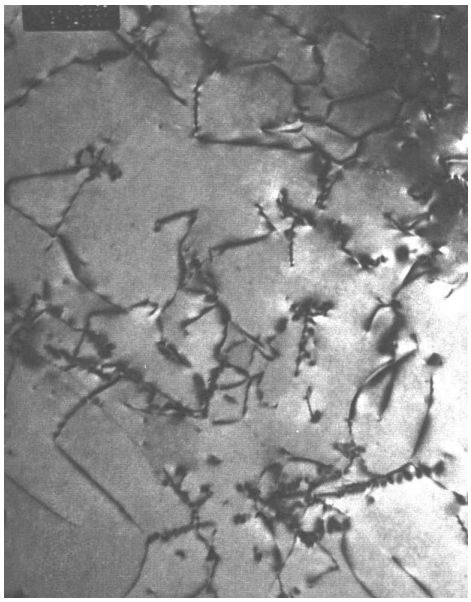
(a) Principe de la formation d'image en TEM.



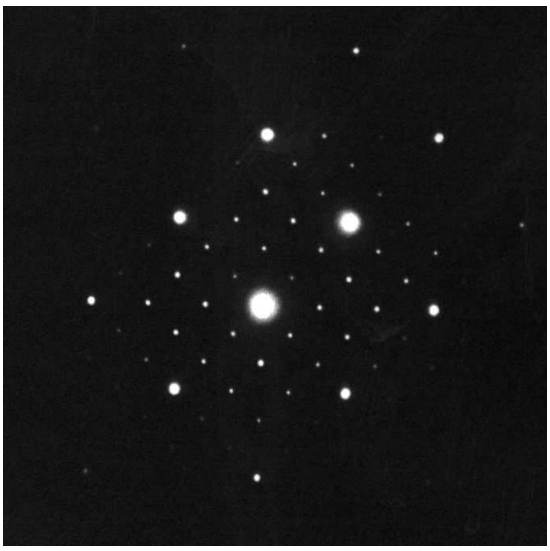
(b) Les 2 modes de fonctionnement du TEM.

Figure 15 – Principe de la formation d'image en microscopie électronique en transmission.

Par rapport à la microscopie optique, le microscope électronique en transmission permet d'obtenir en plus de l'image microstructurale de l'échantillon (figure 16a), une information complémentaire locale sur la structure cristalline (diagramme de diffraction) (figures 15b et 16b).



(a) Image en électrons transmis (lignes de dislocations).

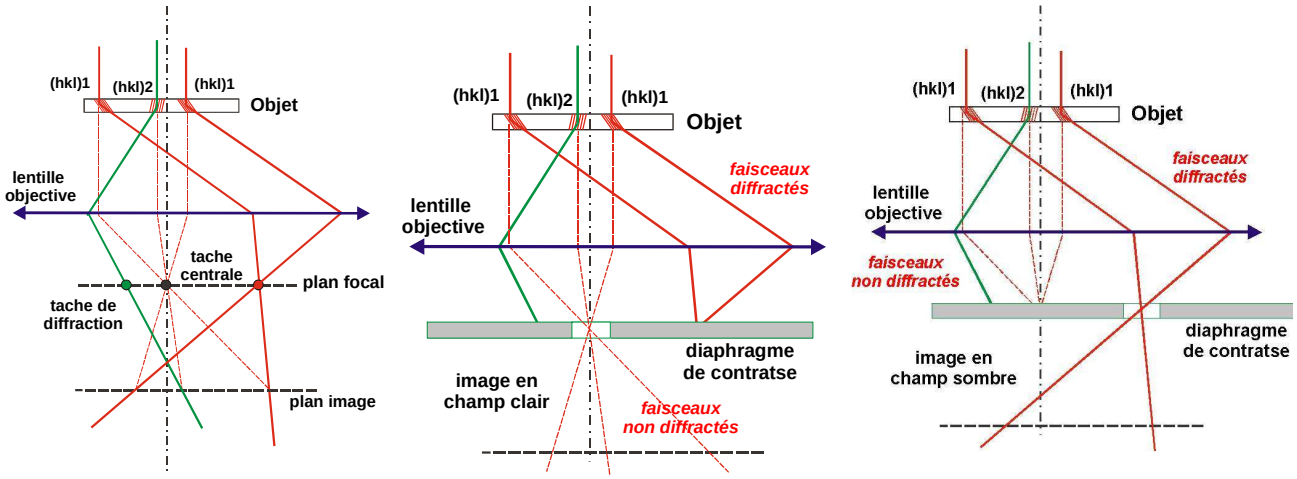


(b) Diagramme de diffraction.

Figure 16 – Images obtenues en TEM.

Le diagramme de diffraction est obtenu à partir de l'image du plan focale où chaque famille de plans cristallographiques est représentée par une tache (figure 17a).

A l'aide d'un diaphragme, dit « de contraste », situé dans le plan focal et en sélectionnant la tache centrale, on peut améliorer le contraste de l'image (image en « fond clair », figure 16b) ou, en sélectionnant une tache particulière, obtenir une image des zones à orientation cristallographique particulière (image « en fond sombre », figure 17c)



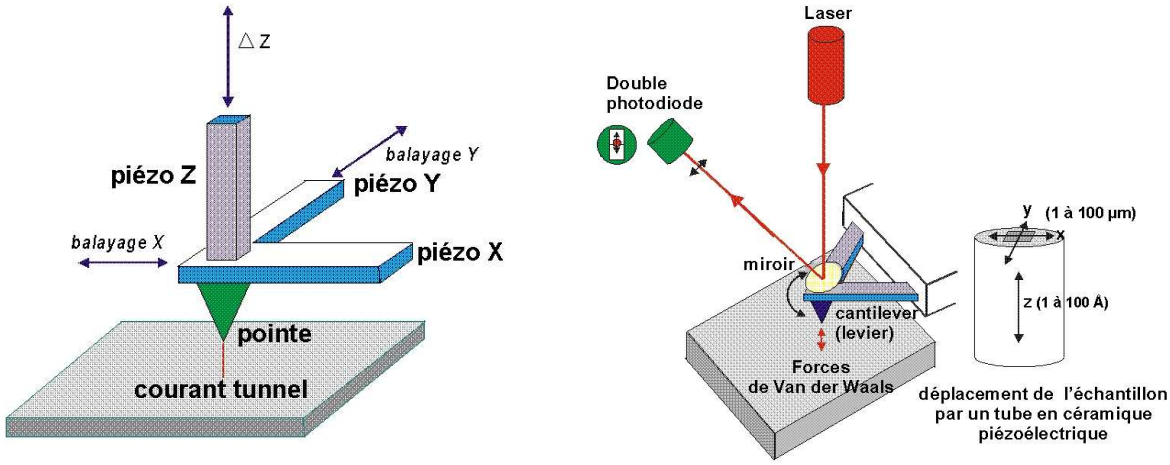
(a) Définition des plans. *(b) Image en fond clair.* *(c) Image en fond sombre.*

Figure 17 – Plan image et plan focal en TEM.

La résolution d'un TEM peut atteindre le dixième de nanomètre et permet la visualisation de structures atomiques. La principale contrainte de cette technique réside dans la préparation d'échantillon sous forme de lames minces transparentes aux électrons.

4.3. Les microscopies à champ proche (STM et AFM)

Beaucoup plus récentes (à partir des années 80), les microscopies à champ proche appartiennent à la famille des microscopies à balayage où les images 3D sont reconstruites par ordinateur. On distingue principalement la microscopie « tunnel » (STM « Scanning Tunneling Microscopy ») et la microscopie à force atomique (AFM « Atomic Force Microscopy » ou SFM « Scanning Force Microscopy »).



(a) Microscopie à effet tunnel (STM). *(b) Microscopie par force atomique (AFM).*

Figure 18 – Microscopies en champ proche.

En microscopie tunnel (figure 18a), on détecte le courant tunnel qui s'établie entre la surface de l'échantillon et l'extrémité d'une pointe métallique (en tungstène) extrêmement fine. Ce courant, associé à un phénomène purement quantique, est très sensible à la distance entre l'échantillon et la pointe (de l'ordre de quelques dixièmes de nm). Le déplacement vertical ainsi que le balayage de la pointe au-dessus de la surface sont obtenus par des cristaux piézoélectriques.

La résolution spatiale est d'environ un dixième de nm latéralement et de l'ordre du centième de nm verticalement.

La principale limite de cette technique est que pour qu'il y ait un courant tunnel, il est indispensable que la surface soit conductrice.

En microscopie par force atomique, on utilise une pointe en nitrure de silicium fixée à l'extrémité d'un bras de levier (« cantilever ») et qui oscille en fonction de la variation des forces de Van der Waals qui s'exercent entre la pointe et la surface (figures 18b et 19). Ces oscillations sont détectées par un faisceau laser qui se réfléchi sur un miroir solidaire du cantilever et qui illumine une double ou quadruple photodiode.

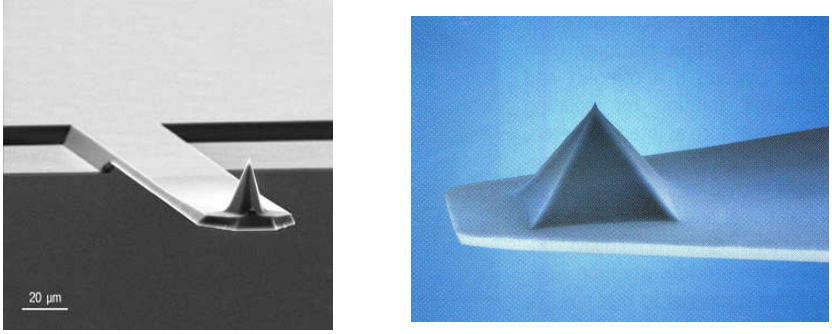


Figure 19 – Exemples de pointes utilisées en AFM.

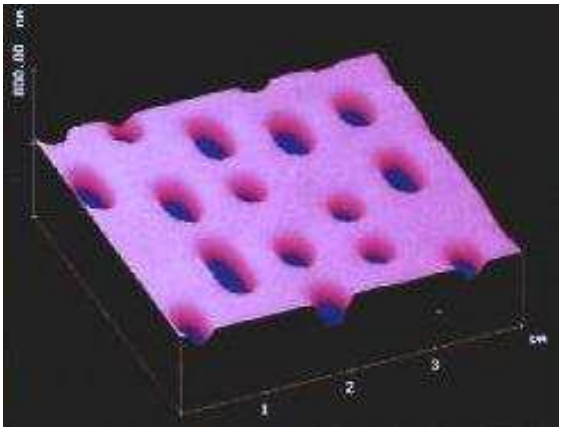
L'échantillon est placé sur un tube en céramique piézoélectrique qui assure le balayage.

Les résolutions spatiales, latérale et verticale, sont identiques à celles du microscope à effet tunnel. L'intérêt de cette technique est qu'il n'est pas nécessaire que l'échantillon soit conducteur.

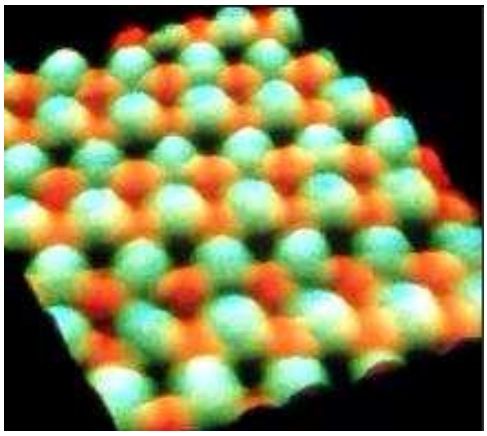
Il existe plusieurs modes de fonctionnement de ce microscope : contact, non-contact, « taping mode », etc.

Ce microscope peut fonctionner à l'air, sous vide ou dans un milieu aqueux. D'autres forces peuvent également être utilisées, comme les forces de friction, les forces élastiques, les forces électrostatiques ou des forces chimiques, capillaires ou de solvatation.

A l'échelle microscopique, les images sont représentatives de la surface de l'échantillon (figure 20a). Cependant, le rayon de courbure de la pointe peut introduire des artefacts (figure 21). A l'échelle nanoscopique (figure 20b), l'interprétation des images est plus complexe, les effets dus à la structure atomique peuvent introduire des artefacts.



(a) Surface d'un DVD (échelle micrométrique).



(b) Atomes de Ge (échelle atomique).

Figure 20 – Images de microscopie à champ proche.

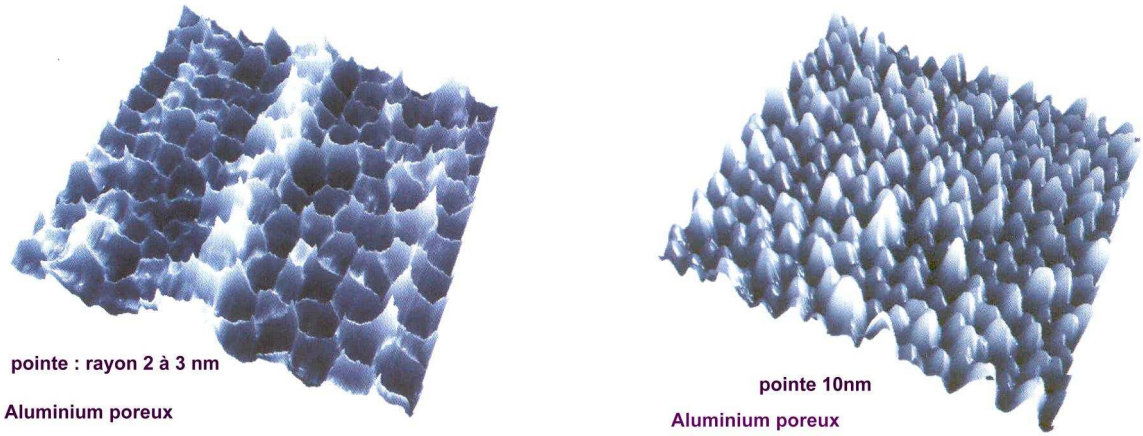
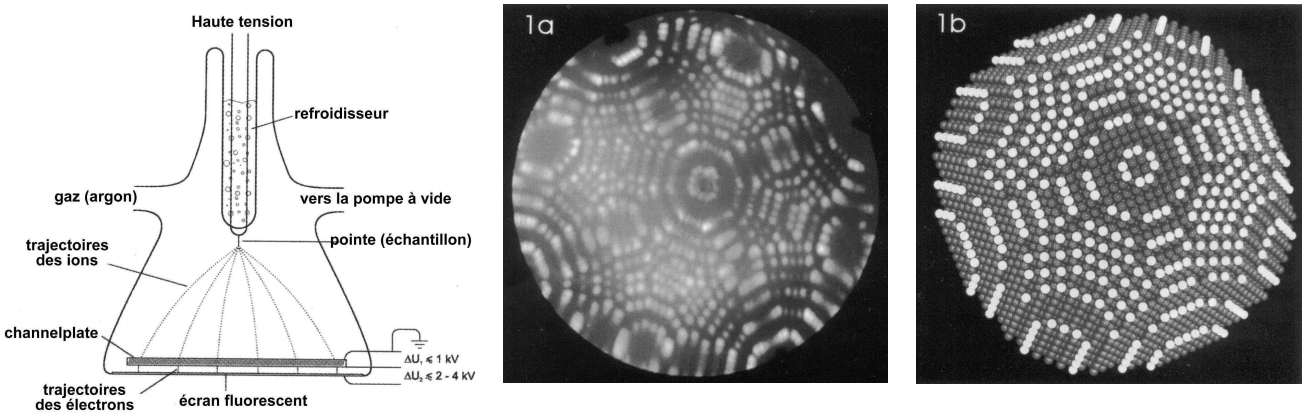


Figure 21 – Influence du rayon de la pointe sur la qualité de l'image (Documents MicroMarsh).

4.4. La microscopie ionique à champ et la sonde atomique tomographique (TAP)

Première technique à avoir permis de « visualiser » des atomes, la microscopie ionique à champ est-elle simplement une technique d'observation ou également une technique d'analyse ?

L'échantillon est sous la forme d'une pointe extrêmement fine, dont le rayon de courbure n'est que de quelques nanomètres. Il est placé dans une enceinte sous une faible pression partielle d'argon et polarisée positivement (figure 22a). En raison de la présence des différents plans cristallins constituant la pointe, il apparaît des surtensions localisées (« effets de pointes ») qui ionisent les atomes d'argon. Ceux-ci sont projetés vers un écran selon des trajectoires qui conservent l'information de la position des plans cristallins de la pointe (figures 22b et c).



(a) Le microscope ionique à champ. *(b). Image en microscopie ionique.* *(c) Reconstruction atomique de la pointe.*

Figure 22 – La microscopie ionique à champ[2].

Si on applique de brèves augmentations de la tension (typiquement durant une picoseconde), on peut arracher les atomes de la pointe, couche par couche. Les trajectoires des atomes respectent leurs positions initiales dans la pointe. Ces atomes sont analysés par un spectromètre à temps de vol (« TOF » ou « Time on Flight ») qui détermine la nature des atomes par le temps qu'ils mettent à parcourir la longueur du spectromètre (plus ils sont « lourds » et moins ils seront rapides). Il s'agit alors de la sonde atomique tomographique (figure 23).

[2] G.I.T. Imaging & Microscopy, 1 (2006)

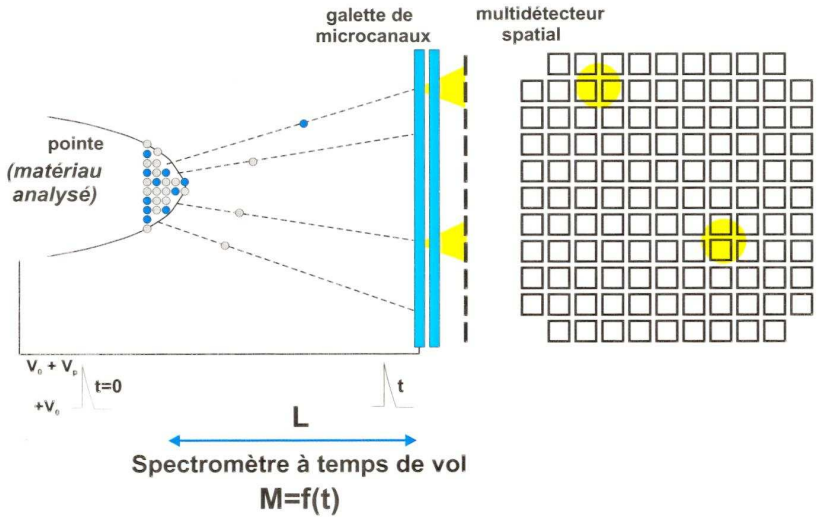


Figure 23 – Principe de la sonde atomique tomographique (TAP « Tomographic Atom Probe »).

Un détecteur à localisation spatiale permet de connaître les coordonnées d'origine des atomes. Après acquisition des données, on reconstitue le volume abrasé, atome par atome. L'efficacité de détection est d'environ 50%, quelle que soit la nature des atomes. L'image obtenue est donc parfaitement représentative de la cible.

L'aspect de cet instrument est illustré sur la figure 24 par l'un des instruments commerciaux.

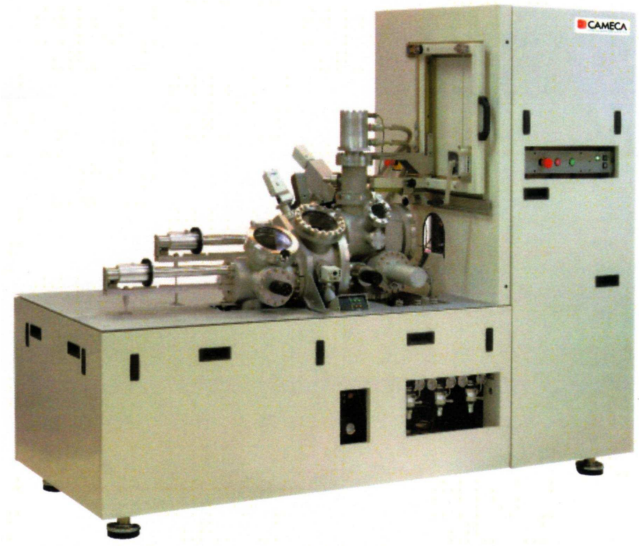


Figure 24 – Sonde atomique tomographique, développée par le Groupe Matériaux de l'INSA de Rouen et commercialisée par Cameca (modèle LaWaTAP).

La figure 25 montre les capacités de cette technique. On peut en effet observer des plans atomiques d'aluminium contenant une dislocation coin. Cette dislocation est décorée par une atmosphère de Cottrell, c'est-à-dire par des atomes de bore qui ont précipité de préférence le long de la dislocation en raison de la forte densité de défauts ponctuels. C'est la première observation de ce phénomène, prévu théoriquement mais jamais observé expérimentalement.

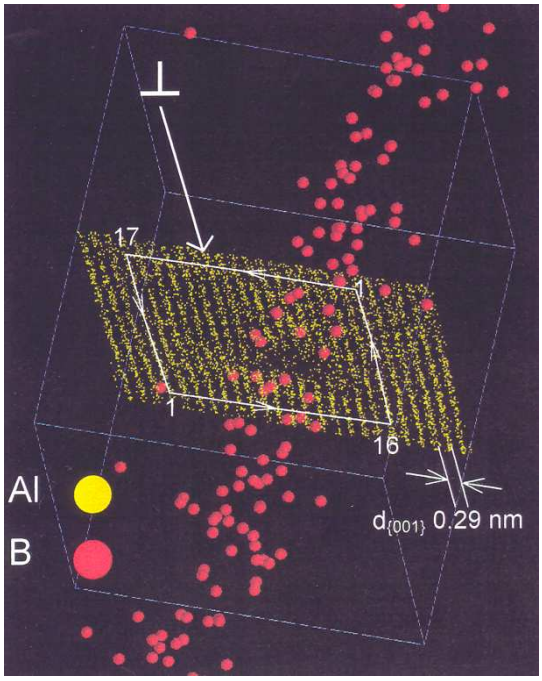


Figure 25 – Observation d'une décoration de dislocation coin dans un alliage d'aluminium par une atmosphère de Cottrell constituée d'atomes de bore, observée en sonde atomique tomographique ; seul un plan cristallographique d'aluminium a été représenté.
(D. Blavette, E. Cadel, A. Fraczkiewiecz, A. Menand, Science, 17, 2317-2319, 1999)

Une nouvelle génération d'instrument, le Cameca LaWaTAP ou « Laser assisted Wide angle Tomographic Atom Probe », utilise le rayonnement d'un laser femtoseconde pour obtenir l'évaporation atomique. D'une durée de 150 fs, l'impulsion laser permet d'obtenir des champs électriques très intenses, de l'ordre de 10 V/nm permettant l'érosion progressive de la pointe. Cela permet désormais l'analyse d'échantillons isolants, semi-conducteurs et fragiles, en offrant en outre un volume d'analyse plus important[3].

5. Les techniques d'analyse

Les techniques d'analyse peuvent utiliser soit des réactions chimiques, soit des interactions physiques. Seules ces dernières seront abordées.

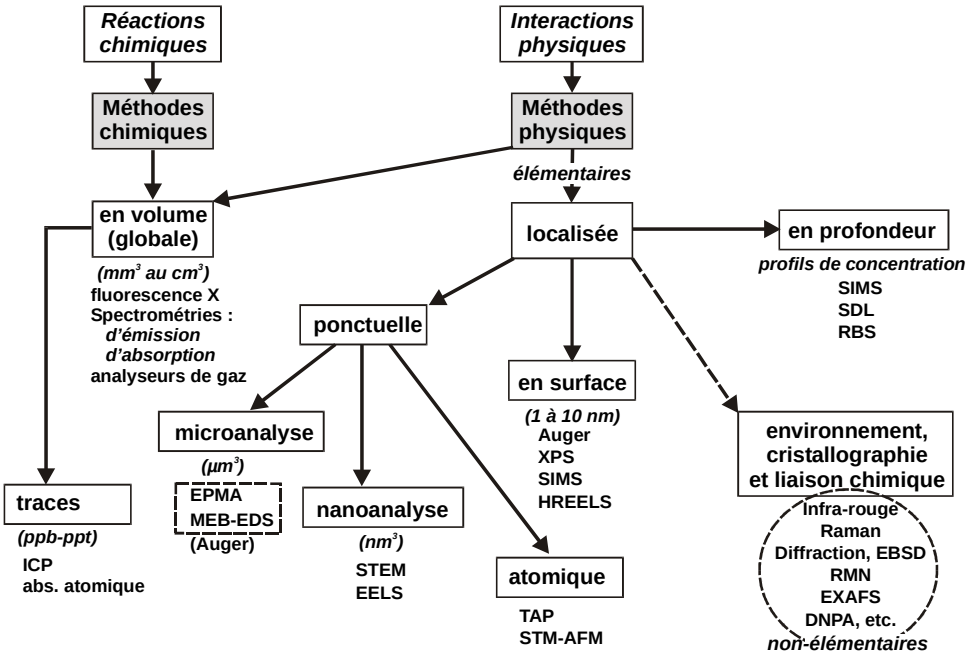


Figure 26 – Les techniques d'analyse.

[3] B. Deconihout, F. Vurpillot, B. Gault, G. DaCosta, M. Brouet, A. Bostel, A. Hideur, G. Martel, M. Brunel, D. Blavette, Surface and Interface Analysis (2006)

On peut différencier ces dernières en fonction de la nature des informations obtenues (composition chimique, structure cristallographique, environnement chimique, etc.). Le terme « élémentaire » caractérise les techniques qui apportent une information précise sur la nature des éléments constituants la cible, et de « non-élémentaire » dans le cas contraire. On peut aussi les distinguer en fonction du volume analysé, soit global (on analyse la composition chimique de l'ensemble de l'échantillon), soit localisé. Dans ce cas la localisation peut être ponctuelle (avec une échelle qui s'étend du micromètre au nanomètre) ou en surface (c'est-à-dire sur une profondeur de l'ordre de quelques nanomètres). Certaines techniques permettent d'analyser la variation de composition sur des épaisseurs plus ou moins grandes (figure 26). La microanalyse X par sonde électronique se classe parmi les techniques d'analyse ponctuelle à l'échelle du micromètre.

5.1. Les spectrométries d'émission

Les spectrométries d'émission sont les techniques d'analyse globale les plus utilisées. On peut distinguer les spectrométries d'émission par ionisation, principalement des niveaux électroniques de cœur et les spectrométries d'émission par excitation des niveaux électroniques de valences (figure 27). Les premières analysent un spectre caractéristique de rayons X, les secondes un spectre caractéristique dans le visible et l'ultra violet.

Le principe de base des spectrométries d'émission par excitation est donné par la figure 28. La première phase consiste en une mise en solution de l'échantillon puis par une atomisation dans un plasma où les atomes seront violemment excités. La désexcitation engendre un spectre caractéristique des éléments présents dans la cible. Compte tenu de l'atomisation, les effets de matrice sont inexistants, seuls des effets d'interférence peuvent apparaître.

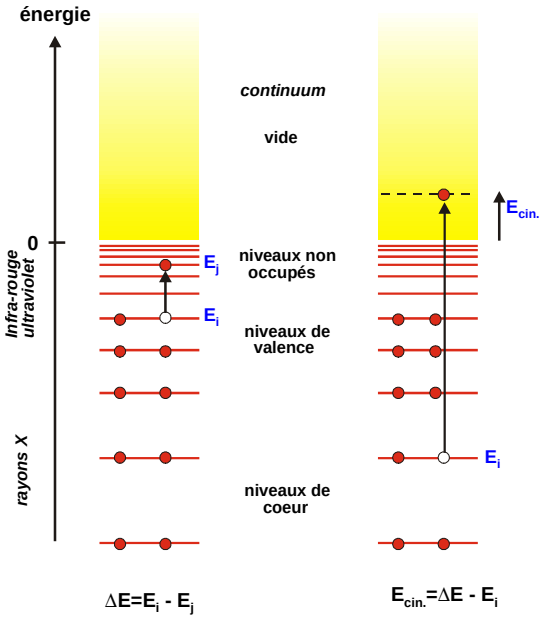


Figure 27 – Excitation et ionisation :

- *L'excitation consiste à transférer un électron d'un niveau électronique à un niveau supérieur, l'atome reste neutre mais se trouve dans un état énergétiquement excité. La quantité d'énergie nécessaire à l'excitation doit être égale à la différence d'énergie entre les deux niveaux.*
- *L'ionisation consiste à éjecter un électron hors de l'atome. Ce dernier est alors ionisé (chargé positivement). L'énergie nécessaire à l'ionisation doit être supérieure à l'énergie d'ionisation du niveau considéré.*
- *Dans les 2 cas, l'atome est dans une situation instable et revient à la stabilité par l'émission d'un rayonnement caractéristique électro-magnétique ou électronique.*

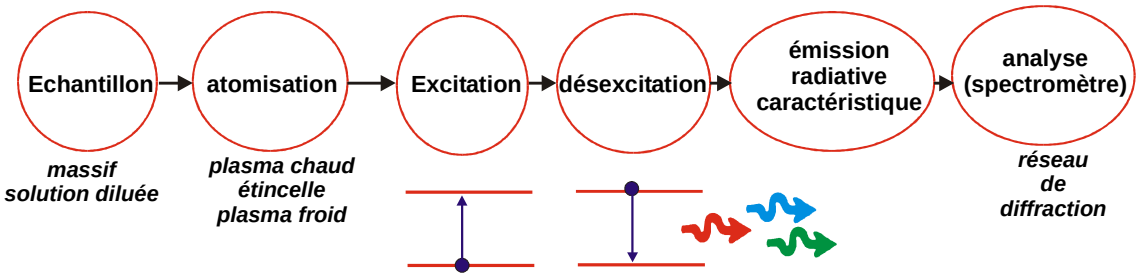
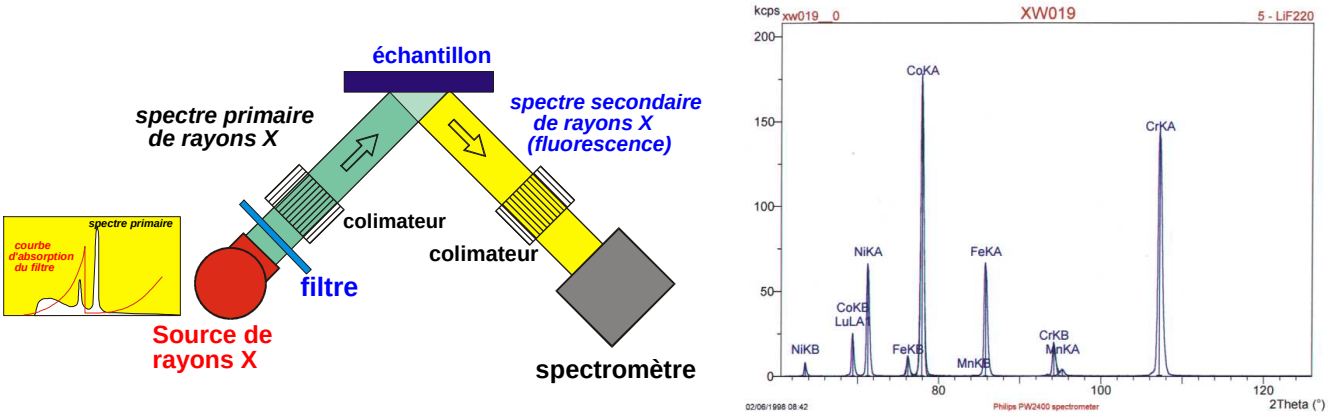


Figure 28 – Principe de base des spectrométries d'émission par excitation.

5.1.1. La spectrométrie de fluorescence X

Cette technique consiste à éclairer l'échantillon par un faisceau primaire de rayons X filtré (figure 29a) et à analyser le spectre de rayons X caractéristique issu de l'échantillon (figure 29b).



(a) – Principe de la technique. *(b) – Spectre caractéristique de rayons X.*

Figure 29 – Spectrométrie de fluorescence X.

Le spectromètre est de type WDS ou EDS. La dimension de la zone analysée est de l'ordre de quelques centimètres latéralement et quelques dizaines de micromètres en profondeur (selon la nature de la cible). En incidence rasante, la profondeur analysée peut être réduite à quelques dizaines de nanomètres. Sur certains spectromètres la zone analysée peut être limitée latéralement à quelques dizaines de micromètres (microfluorescence X).

En raison de la nature du faisceau primaire (rayonnement X), le fond continu est peu important (rayonnement de freinage presque inexistant), d'où une limite de détection très faible, de l'ordre de quelques ppm (10^{-6}). La gamme des éléments analysable est similaire à celle de la microanalyse X par sonde électronique (Z>5).

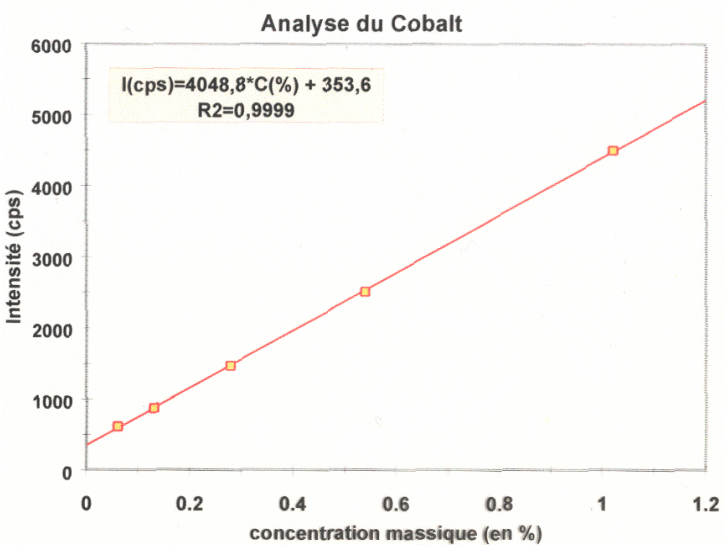


Figure 30 – Principe de quantification par une courbe d'étalonnage : exemple de l'analyse du cobalt dans un acier. (document EDF)

Bien qu'il soit possible désormais de quantifier les analyses par des calculs semi-empiriques, on utilise couramment la méthode des courbes d'étalonnage à partir d'échantillons de référence de composition chimique certifiée, identiques ou très proches de l'échantillon analysé (figure 30). Notons que les échantillons peuvent être solides, en poudre ou liquides.

5.1.2. La spectrométrie d'émission par étincelle

En spectrométrie d'émission par étincelle, l'atomisation est obtenue par un arc électrique entre une pointe métallique et l'échantillon (figure 31). Les atomes vaporisés sont excités dans le plasma de l'arc et se désexcitent en émettant un faisceau lumineux polychromatique caractéristique situé dans le visible et l'ultraviolet.

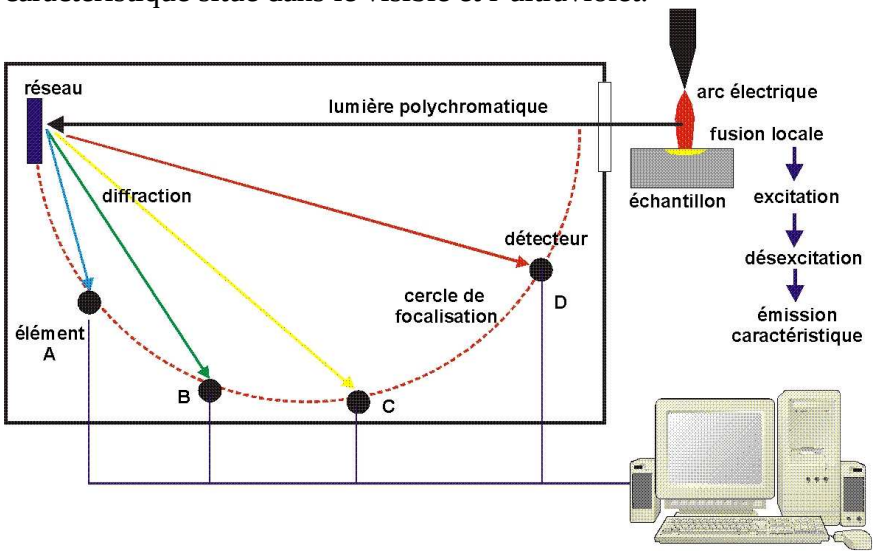


Figure 31 – Principe de la spectrométrie d'émission par étincelle.

Ce spectre est analysé par un réseau diffractant qui disperse la lumière en fonction de la longueur d'onde. Des détecteurs sont placés sur le cercle de focalisation à des positions correspondantes à des rayonnements caractéristiques spécifiques. On peut donc effectuer une analyse simultanée d'un grand nombre d'éléments différents (en fonction des détecteurs disponibles).

Le volume analysé est assez important, environ 1 cm latéralement et quelques micromètres en profondeur. La limite de détection peut être très faible (quelques ppm). La quantification est obtenue par des courbes d'étalonnage.

5.1.3. La spectrométrie par décharge luminescente (SDL)

La spectrométrie d'émission par décharge luminescente utilise pour atomiser et exciter le principe de la lampe à décharge luminescente ou lampe de Grimm (figures 32 et 33).

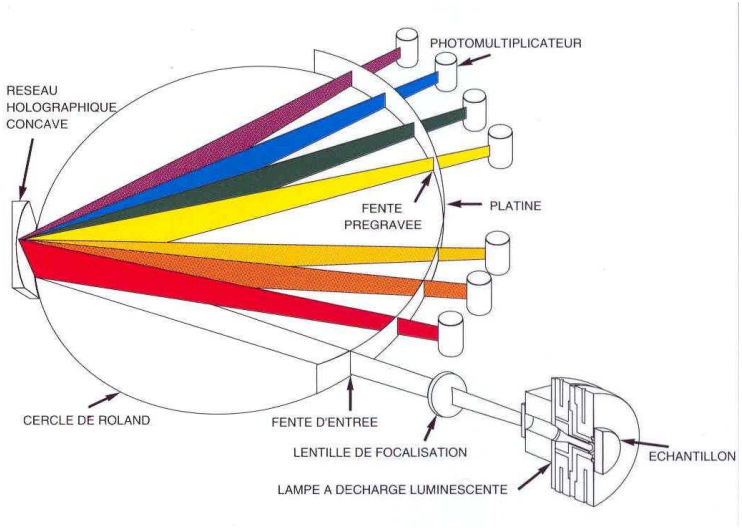


Figure 32 – La spectrométrie d'émission par décharge luminescente (d'après un document LECO).

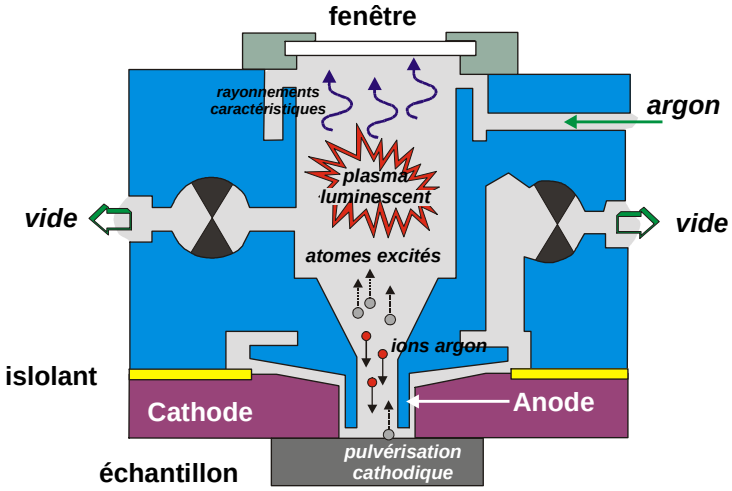


Figure 33 – Principe de la lampe à décharge (lampe de Grimm).

Dans une lampe à décharge, l'échantillon est polarisé négativement. L'enceinte est sous pression partielle d'argon. Une différence de potentiel entre l'échantillon (cathode) et une anode provoque l'ionisation des atomes d'argon qui en bombardant l'échantillon entraînent une pulvérisation de ce dernier (« atomisation ») et créent un plasma luminescent où les atomes de la cible s'excitent et se désexcitent en émettant un spectre caractéristique visible et ultraviolet (0,2 – 0,9 µm).

Ce spectre est ensuite analysé par un spectromètre à réseau (GDOS, « glow discharge optical spectrometry »). La limite de détection est alors de l'ordre de la ppm (10^{-6}). L'utilisation d'un spectromètre de masse permet d'atteindre une limite inférieure à la ppb (10^{-9} à 10^{-12}) (GDMS « glow discharge mass spectrometry »).

La gamme des éléments analysables couvre tout le tableau de Mendeleïev, depuis l'hydrogène.

La résolution spatiale latérale est fonction du diamètre de l'anode et est de l'ordre de quelques millimètres. Cette technique permet non seulement l'analyse chimique locale (avec une quantification par courbe d'étalonnage), mais aussi l'obtention de profil de concentration sur des profondeurs de plusieurs dizaines de micromètres (figure 34) et avec une résolution de l'ordre du nanomètre.

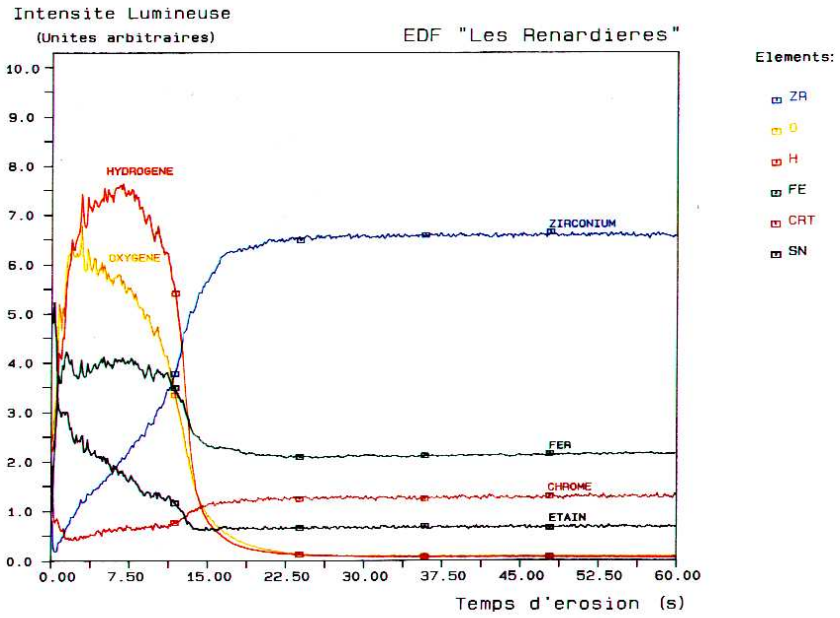
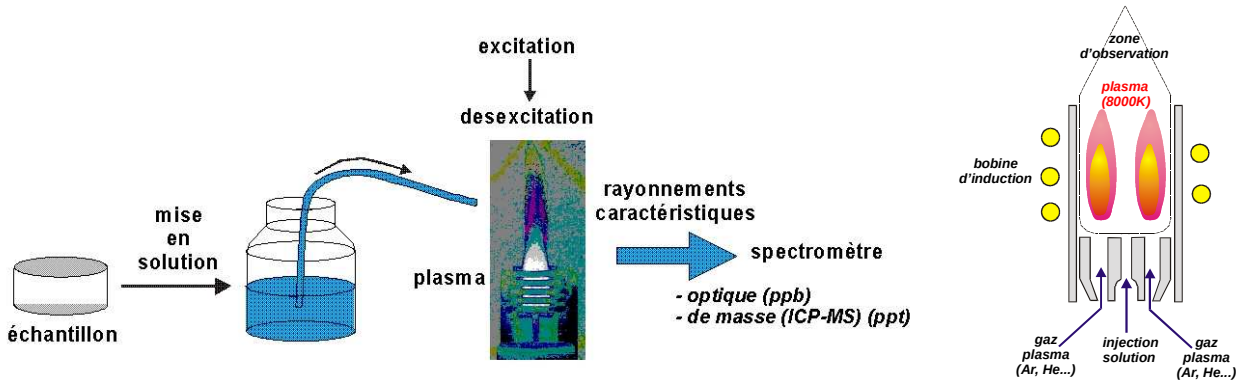


Figure 34
Exemple de profil de concentration obtenue en SDL : tube en alliage de zirconium oxydé.
(Document EDF)

La profondeur d'érosion peut être déterminée à partir du temps d'érosion par la connaissance des vitesses de pulvérisation propres à chaque zone de la cible et la teneur chimique à partir de l'intensité lumineuse par un logiciel de calcul semi-empirique.

5.1.4. La spectrométrie d'émission par torche à plasma (ICP)

La spectrométrie ICP (« Inductively Coupled Plasma ») est destinée essentiellement à l'analyse de trace (de la ppb, 10^{-9} à la ppt, 10^{-12}).



(a) – Principe de la technique *(b) Torche à plasma*

Figure 35 – Spectrométrie d'émission par torche à plasma (ICP).

L'échantillon est au préalable mis en solution par voie chimique. Par un capillaire, la solution est injectée dans une torche à plasma à très haute température où les atomes sont excités, puis se désexcitent avec émission d'un spectre caractéristique.

Dans un ICP traditionnel (ICP-OES) un spectromètre optique à réseau permet l'analyse simultanée des différents éléments de la cible. On peut également utiliser un spectromètre de masse (ICP-MS), ce qui permet de réduire la limite de détection à quelques ppt (10^{-12}).

5.2. Les spectrométries d'absorption élémentaires

Contrairement aux spectromètres d'émission où l'on analyse le spectre émis par les atomes de la cible, dans un spectromètre d'absorption, on analyse les effets d'absorption par les atomes de la cible sur un spectre de référence.

5.2.1. La spectrométrie d'absorption atomique

Dans un spectromètre d'absorption atomique, l'échantillon est mis en solution et injecté dans la flamme d'un bec de gaz (phase d'atomisation). La flamme est traversée par un faisceau lumineux polychromatique.

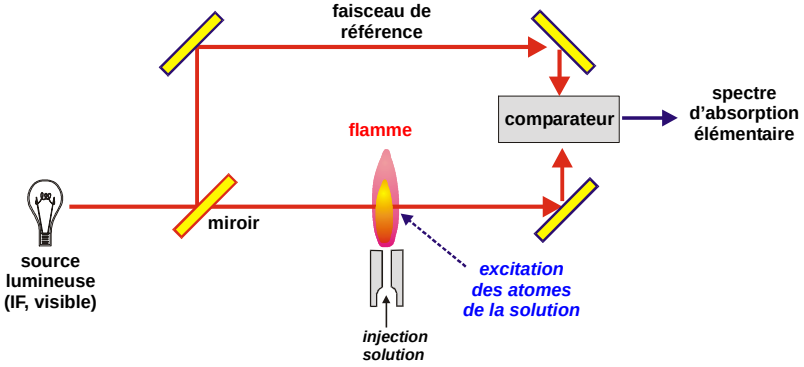


Figure 36 – Principe du spectromètre d'absorption atomique.

Les rayonnements qui possèdent une énergie caractéristique pouvant exciter les atomes de la cible sont absorbés et disparaissent du spectre initial. L'analyse des raies absorbées permet

d'identifier les éléments de la cible, l'importance de l'absorption étant proportionnelle à la teneur de l'élément. Les performances de cette technique sont équivalentes à celle de l'ICP.

5.2.2. Les analyseurs de gaz (O, N, C, S)

Dans les aciers, les éléments O, N, C et S sont généralement en faible teneur et sous une forme combinée (oxydes, carbures, sulfures ou nitrures). Les techniques traditionnelles (spectrométries d'émission) ne sont pas très efficaces et on a recours à des techniques dites « d'analyse de gaz ». Cela consiste à mettre ces éléments sous forme gazeuse par combustion et à mesurer la quantité de ces gaz. Un étalonnage préalable à partir d'échantillons calibrés est indispensable.

La figure 37 montre le principe de fonctionnement d'un analyseur de gaz destiné à la mesure de la teneur en carbone, soufre, oxygène et azote.

Pour l'analyse du carbone et du soufre, l'échantillon est réduit en fins copeaux qui sont placés dans un creuset réfractaire puis chauffés en présence d'oxygène pur. La combustion produit de l'anhydride sulfureux et du monoxyde de carbone.

La teneur en soufre est mesurée dans une cellule infrarouge par l'absorption d'un rayonnement infrarouge caractéristique de cette molécule. Le carbone est mesuré par la même méthode après transformation du monoxyde de carbone en gaz carbonique et absorption du SO_2 (après transformation en SO_3) par de la cellulose.

Pour l'analyse de l'oxygène, les copeaux sont placés dans un creuset en graphite qui apporte le carbone pour la formation du gaz carbonique qui est ensuite analysé de la même manière dans une cellule infrarouge.

La teneur en azote est mesurée par une cellule à conductibilité thermique (pont de Wheastone).

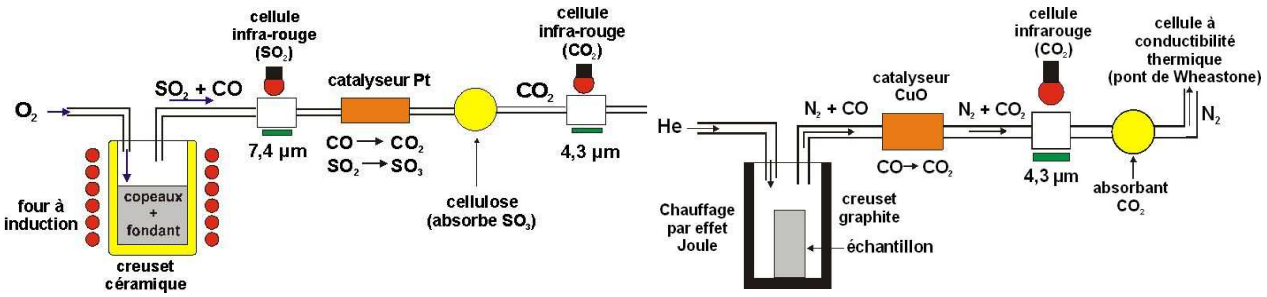


Figure 37 – Principe de la mesure de la teneur en O, C, N et S d'un acier par analyse de gaz.

5.3. Les spectrométries d'analyse de surface

L'analyse de surface, c'est-à-dire des premières couches atomiques, nécessite des techniques particulières parmi lesquelles les plus utilisées sont les spectrométries d'émission électronique. Ce sont en particulier la spectrométrie de photoélectrons (XPS « X-ray Photoelectron Spectrometry », autrefois dénommée ESCA « Electron Spectrometry for Chemical Analysis ») et la spectrométrie d'électrons Auger (AES « Auger Electron Spectrometry »), dont les principes sont rappelés sur la figure 38.

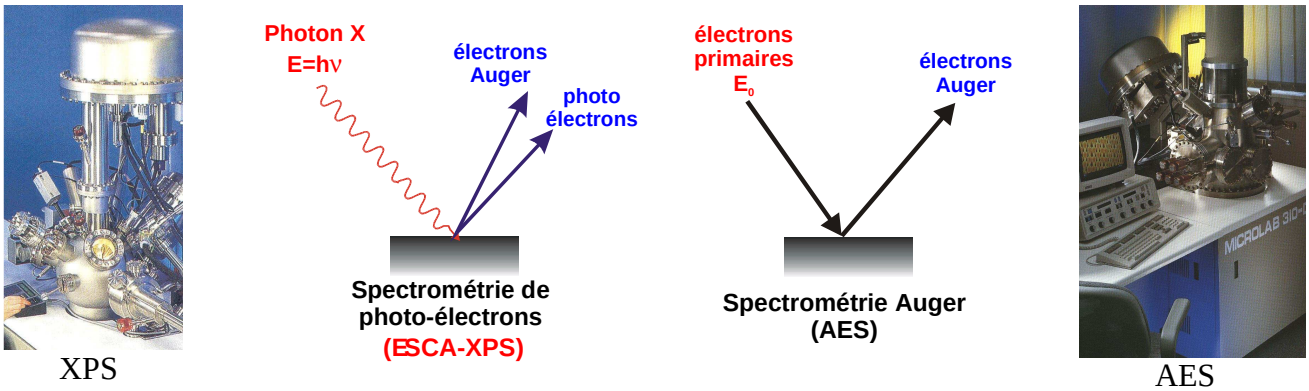
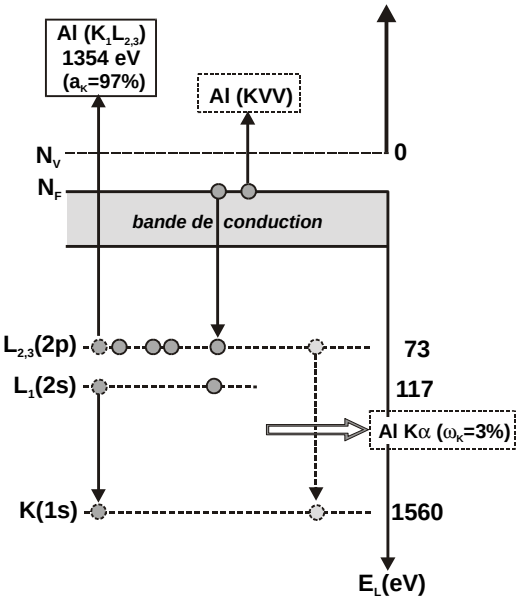
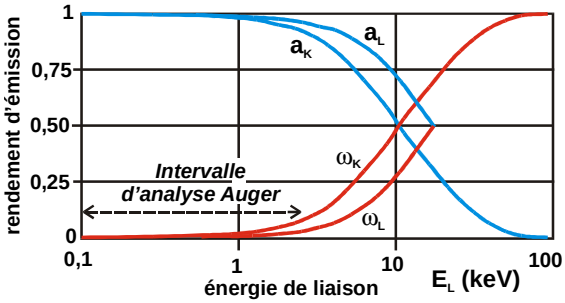


Figure 38 - Principe des spectrométries de photoélectrons et Auger.

Ces techniques ont comme point commun d'utiliser des électrons d'énergie (située dans l'intervalle de 50eV à 1,5-2,5 keV) caractéristiques des éléments présents dans la cible : soit des photoélectrons (électrons secondaires) issus de l'ionisation d'un niveau atomique par l'absorption d'un photon X monochromatique (Al K ou Mg K), soit des électrons Auger, résultant de la désexcitation non radiative qui suit l'éjection d'un électron atomique. En spectroscopie XPS, le processus photoélectronique implique le seul niveau électronique E_j de l'électron éjecté et est suivi de l'émission d'électrons Auger induits par les rayons X selon un processus qui implique trois niveaux : un électron du niveau E_{j2} comble la lacune du niveau E_{j1} et la différence d'énergie est récupérée par un électron du niveau E_{j3}.qui peut sortir de l'échantillon, c'est l'électron Auger. En spectroscopie Auger le processus Auger est induit par des électrons primaires dont l'énergie va de 5 à 25 keV (comme en MEB et en microsonde), et le processus à trois niveaux entre en compétition avec l'émission d'un photon X, émission qui n'implique que deux niveaux. Le très faible libre parcours moyen de ces électrons (de l'ordre du nanomètre) implique que seuls les électrons émis très près de la surface pourront s'en échapper (et être détectés) sans perdre la moindre énergie (et donc rester caractéristiques, figure 39).



(a)



(b)

Figure 39
(a) Mécanismes Auger relatifs à l'aluminium et conduisant à l'émission d'électrons Auger.
(b) Evolution des rendements d'émission Auger et de fluorescence en fonction de l'énergie de liaison de l'électron initialement éjecté (d'après J. Cazaux).

On peut également citer la spectrométrie de pertes d'énergie d'électrons lents haute résolution (HREELS) dédiée aux excitations moléculaires de surface.

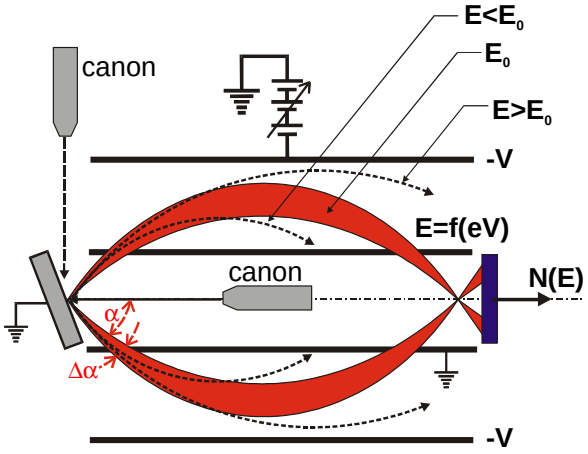
5.3.1. La spectrométrie d'électrons Auger

Les spectromètres d'électrons Auger actuels ne diffèrent des microscopes électroniques à balayage que sur deux points importants :

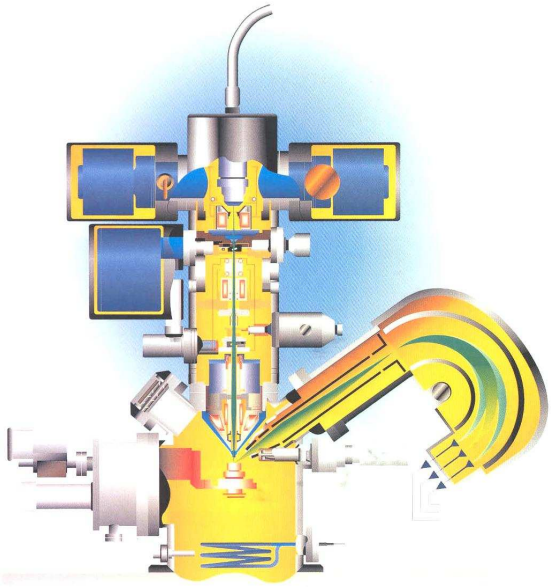
- la détection et le filtrage en énergie des électrons (et plus uniquement en intensité),

- la qualité du vide qui doit préserver la propreté de surfaces étudiées.

Les analyseurs d'électrons sont soit de type miroir cylindrique (figure 40a), soit de type à miroir hémisphérique (figure 40b) et permettent l'obtention d'un spectre en énergie des électrons Auger dans l'intervalle énergétique 50eV – 2,5 keV.



(a) Le spectromètre à miroir cylindrique.



(b) Vue en coupe d'un instrument équipé d'un spectromètre à miroir hémisphérique (JAMP 7800, document Jeol).

Figure 40 – Le spectromètre d'émission Auger.

L'intensité des pics d'émission Auger étant très faible par rapport au fond continu résultant de l'émission électronique secondaire et de la rétrodiffusion des électrons primaires, on utilise généralement un spectre dérivé (figure 41) pour une meilleure lisibilité des raies Auger, alors que le spectre direct, obtenu par comptage d'électrons, est utilisé pour une évaluation plus précise des concentrations.

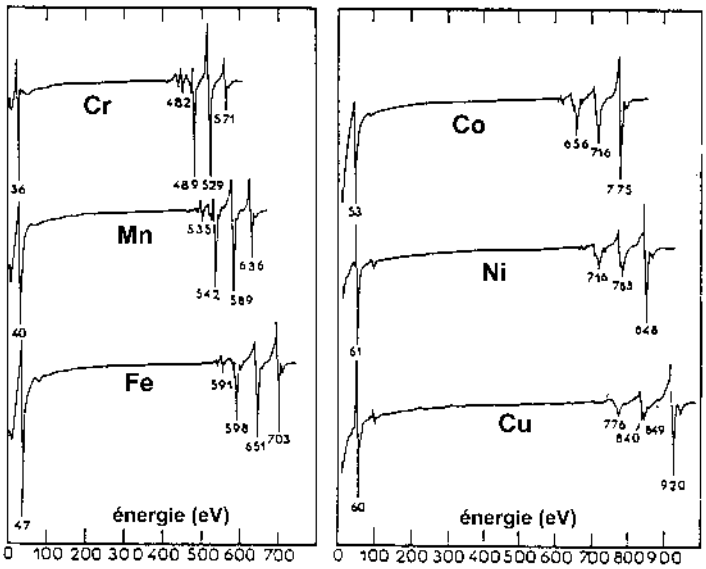


Figure 41 – Exemples de spectres Auger dérivés.

Quand l'émission Auger fait intervenir des niveaux électroniques de valence, la forme des raies Auger correspondantes est sensible à la liaison chimique alors que la nature des atomes proches voisins de l'atome excité induit un glissement chimique des raies Auger résultant du décalage de quelques eV qui affecte les niveaux atomiques.

La spectrométrie Auger permet d'analyser tous les éléments depuis le lithium, sa résolution spatiale en profondeur est de l'ordre de quelques nanomètres ; latéralement l'émission Auger étant localisée au niveau de l'impact du faisceau primaire, la résolution est du même ordre de grandeur que le diamètre de la sonde électronique, soit quelques nanomètres pour les instruments récents.

La limite de détection est d'une fraction de monocouche (de l'ordre de 1% soit environ 10^{12} molécules.cm^{-2}). Quant à la quantification, elle est possible bien que relativement moins précise qu'en microanalyse X.

5.3.2. La spectrométrie de photo-électron (XPS)

Une cible bombardée par un faisceau monochromatique de rayons X émet des photoélectrons et des électrons Auger. Les premiers sont des électrons atomiques issus directement de l'ionisation, les seconds résultent d'une désexcitation non radiative.

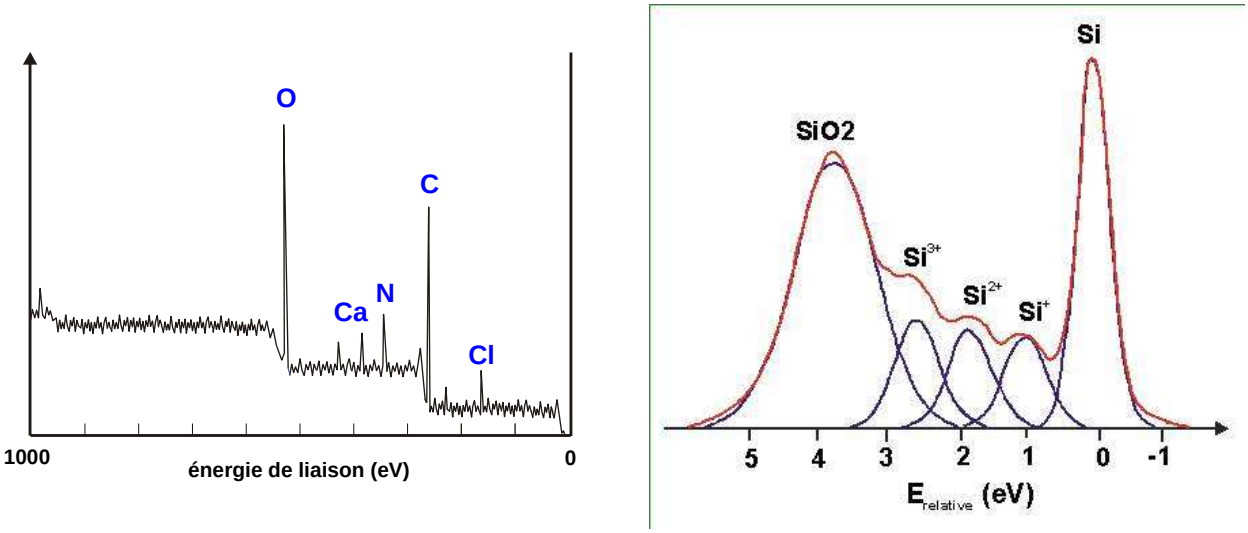
La particularité des photoélectrons est de posséder une énergie E caractéristique de l'élément ionisé :

$$E = h\nu - E_J$$

où E_j est l'énergie du niveau ionisé et $h\nu$ l'énergie du photon X (constante), alors que l'énergie cinétique de l'électron Auger est

$$E_{(Auger)} \approx E_{j1} - E_{j2} - E_{j3}$$

Comme l'électron Auger, le photoélectron contient à la fois une information élémentaire (figure 41a) et une information chimique (figure 42b).



(a) Spectre XPS. *(b) Raie du silicium.*

Figure 42 – Spectres XPS.

Les spectromètres utilisés sont quasi systématiquement du type à hémisphères concentriques (figure 43).

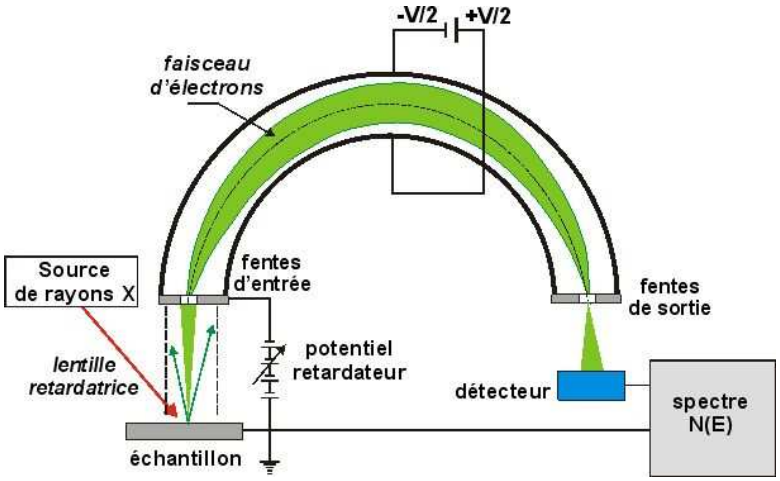


Figure 43 – Le spectromètre d'émission de photoélectrons (XPS/ESCA).

L'XPS possède les mêmes performances que la spectrométrie Auger, excepté sur un point, celui de la résolution spatiale latérale où la difficulté de pouvoir focaliser efficacement un faisceau de rayons X la limite fortement. On peut atteindre sur un instrument actuel des résolutions spatiales de l'ordre de la dizaine de micromètres.

Outre l'acquisition de spectres élémentaires, ces deux techniques permettent également l'obtention de cartographies de répartition élémentaire et chimique, ainsi que des profils en profondeur en couplant l'instrument avec un canon à ions pour abraser l'échantillon par pulvérisation ionique. Dans les appareils Auger des dernières générations, la cartographie des surfaces est mise en œuvre par balayage de la sonde électronique incidente (Scanning Auger Microscopy) alors que l'érosion ionique est mise en œuvre à l'aide d'un canon à ion à émission de champ (FIB). Cette combinaison, analyse Auger et érosion ionique, permet l'analyse locale d'un détail initialement enterré et l'acquisition de profils en z de matériaux multicouches avec une sensibilité de quelques nanomètres et une précision dans l'évaluation des concentrations supérieure à celle obtenue en Spectrométrie de Masse des Ions Secondaires.

5.4. La spectrométrie d'émission ionique secondaire (SIMS)

Suite à l'impact d'un faisceau primaire d'ions sur un échantillon, on analyse le faisceau d'ions secondaires résultant de la pulvérisation locale de ce dernier.

On peut distinguer deux types de spectromètre d'émission ionique secondaire : le SIMS dynamique et le SIMS statique.

Le SIMS dynamique utilise un faisceau d'ions primaires intense et continu et pour la détection un spectromètre de masse magnétique (figure 44).

Le SIMS statique utilise un faisceau pulsé très bref (10^{-9} s), peu intense et pour la détection un spectromètre de masse à temps de vol. Cet instrument est dédié spécialement aux analyses de surfaces.

La première information que l'on peut obtenir d'un SIMS est le spectre de masse. Ce dernier est particulièrement complexe car il est constitué pour chaque élément de ses différents isotopes, auxquels s'ajoutent des ions multiples de type A_n, A_nB_m, etc. chargés positivement ou négativement ainsi que des clusters de type AO, AH, AOH etc. (figure 45).

On peut également obtenir, soit par microscopie (optique de projection) soit par balayage, des images de répartition ioniques (figure 46a)

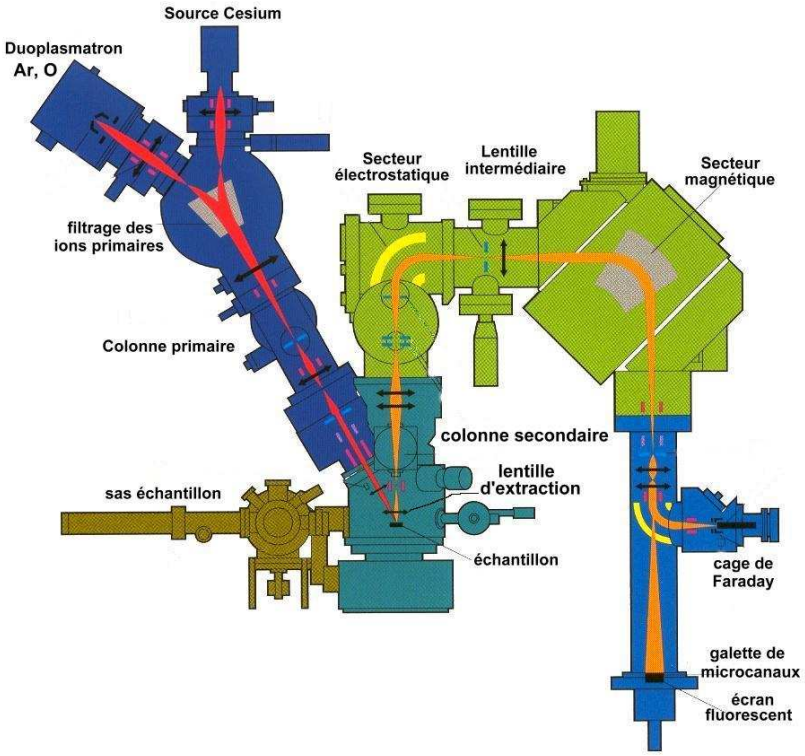
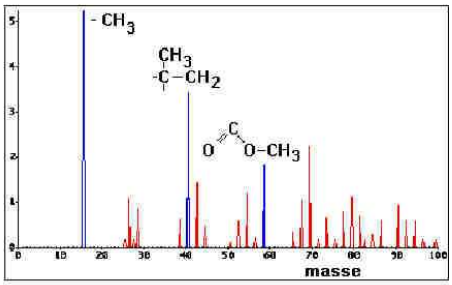


Figure 44 – Schéma d'un spectromètre d'émission ionique secondaire de type dynamique (DSIMS) (Cameca IMS7F).



Spectre en ions positifs du polyméthylméthacrylate

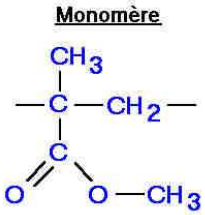
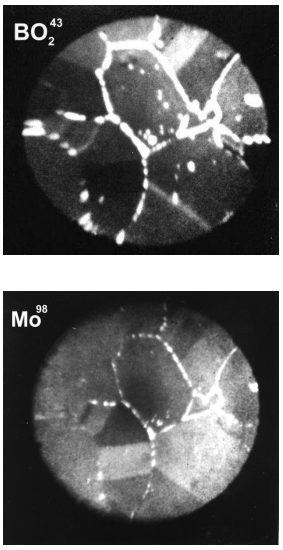
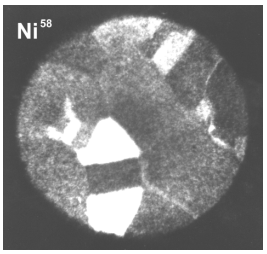
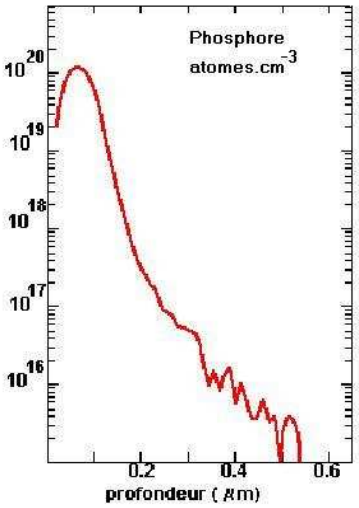


Figure 45 – Spectre d'émission ionique secondaire d'un polymère.







(a) Images ioniques (ions primaires O+) (documents EDF)

(b) Profil de concentration (document Cameca)

Figure 46 – Exemples d'informations obtenues en SIMS.

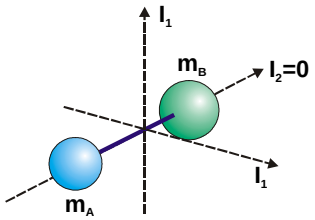
Ces images mettent en évidence deux particularités de cette technique :
- l'émission ionique est fortement influencée par l'orientation cristallographique de l'échantillon qui provoque des phénomènes de canalisation. On peut l'observer sur l'image en Ni qui présente, malgré une composition homogène, un contraste cristallin important,
- l'émission ionique dépend énormément de la liaison chimique ; très importante dans le cas de liaison ionique et covalente, elle devient très faible dans les matériaux métalliques. On peut remédier en partie à ce phénomène en utilisant soit des ions primaires d'argon sous une couverture d'oxygène (microfuite), soit directement des ions primaires d'oxygènes. Cette « exaltation chimique » permet de visualiser des précipités ou des inclusions de faibles dimensions (figure 46a, images de BO_2 et de Mo), mais rend très difficile toute quantification dans ce genre de matériaux.

Les performances que l'on peut attendre de cette technique sont les suivantes :
- domaine d'analyse : jusqu'à la masse 500 en DSIMS, jusqu'à 50000 en SSIMS
- limite de détection : de la ppb à la ppm
- résolution spatiale en imagerie : de 50 nm (NanoSims) au µm
- résolution en profondeur (profil de concentration) : de l'ordre du nm (sur une profondeur totale maximale d'environ quelques dizaines de micromètres
- dynamique de détection : jusqu'à 9 décades.

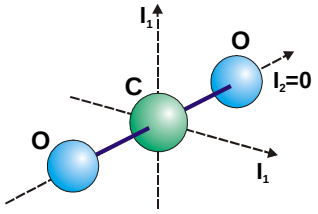
L'intensité des raies SIMS dépend du taux d'ionisation des espèces qui est faible pour les métaux à cause de la neutralisation interne des ions par les électrons de conduction elle est plus élevée pour les matériaux semi-conducteurs et minéraux sa variation d'un composé à l'autre rend l'analyse quantitative toujours délicate sinon incertaine

5.5. Spectroscopie moléculaire

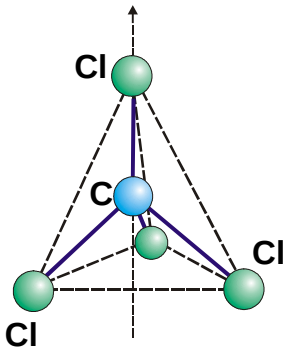
Les molécules sont des assemblages d'atomes organisés. Elles possèdent en particulier différents moments d'inertie qui dépendent de cette organisation (figure 47). Sous l'effet d'une sollicitation extérieure, la molécule peut être mise en rotation.



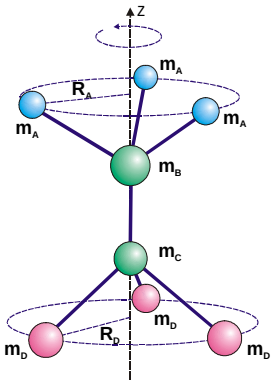
Molécule diatomique.



Molécule linéaire symétrique.



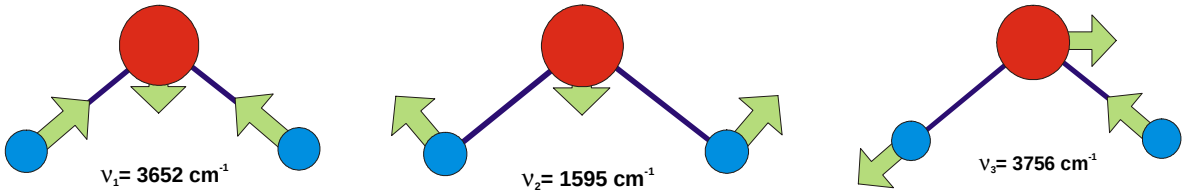
Molécule à symétrie sphérique.



Molécule à symétrie quelconque.

Figure 47 – Molécules et moments d'inertie.

Les liaisons chimiques moléculaires ne sont pas totalement rigides et possèdent plusieurs degrés de liberté. Sous l'effet d'une sollicitation extérieure, les atomes peuvent vibrer autour de leurs positions d'équilibre. Les énergies nécessaires à la mise en rotation ou en vibration d'une molécule sont quantifiées (figure 48).



Mode symétrique. *Mode anti-symétrique.* *Mode déformation.*

Figure 48 – Modes de vibration de la molécule d'eau.

Pour qu'une molécule puisse absorber une onde électromagnétique, il faut de plus qu'elle présente un moment dipolaire, c'est-à-dire une distribution anisotrope des charges électroniques. Cela exclu en particulier les molécules diatomiques homonucléaires, telles que O_2, N_2, etc. En ce qui concerne certaines molécules linéaires hétéronucléaires symétriques comme CO_2, etc. et les molécules à symétrie sphérique, comme CH_4, elles ne présentent pas de moment dipolaire intrinsèque et donc ne possèdent pas de spectre d'absorption rotationnel. Cependant, elles peuvent acquérir un moment dipolaire induit par vibration et donc un spectre vibrationnel d'absorption qui est situé dans l'infra rouge (figure 49). Une conséquence de ce phénomène d'absorption infrarouge de ces molécules (CO_2, CH_4…) est leur contribution à l'effet de serre terrestre, qui s'ajoute à celui de la vapeur d'eau.

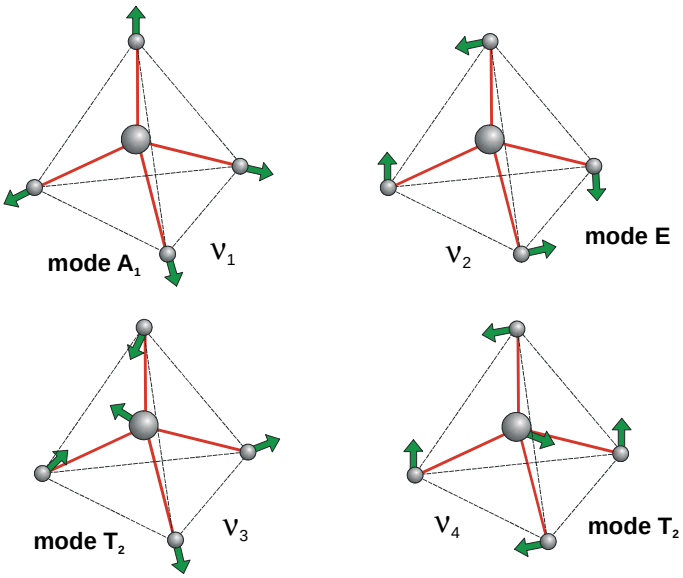


Figure 49 – Modes de vibrations de la molécule de méthane.

La variation d'énergie associée à la mise en rotation est de l'ordre de 0,01 eV alors que celle associée à la vibration est de l'ordre de 0,1 eV. La molécule possède un ensemble de niveaux d'énergie vibrationnelle et pour chaque niveau vibrationnel, un ensemble de niveaux rotationnels (figures 50 et 51).

La molécule possède également des niveaux d'énergie associés aux électrons de valence. La variation d'énergie est cette fois de l'ordre de 10 eV.

L'énergie nécessaire aux différentes interactions moléculaires peut être apportée soit par un faisceau électronique, soit par une onde électromagnétique. Dans ce dernier cas, il est nécessaire que l'énergie de l'onde soit exactement égale à la différence d'énergie entre deux niveaux

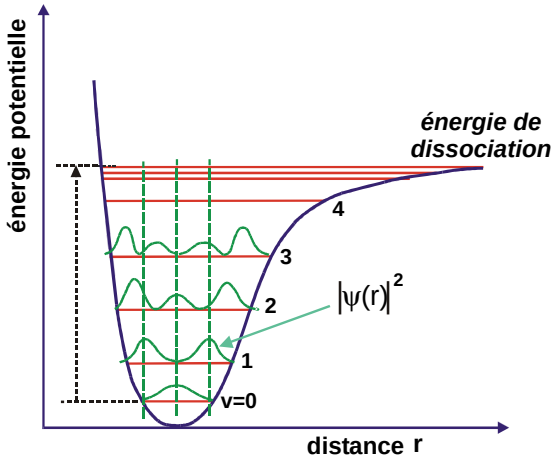


Fig 50 – Niveaux d'énergie vibrationnelle d'une molécule et fonction d'onde associée

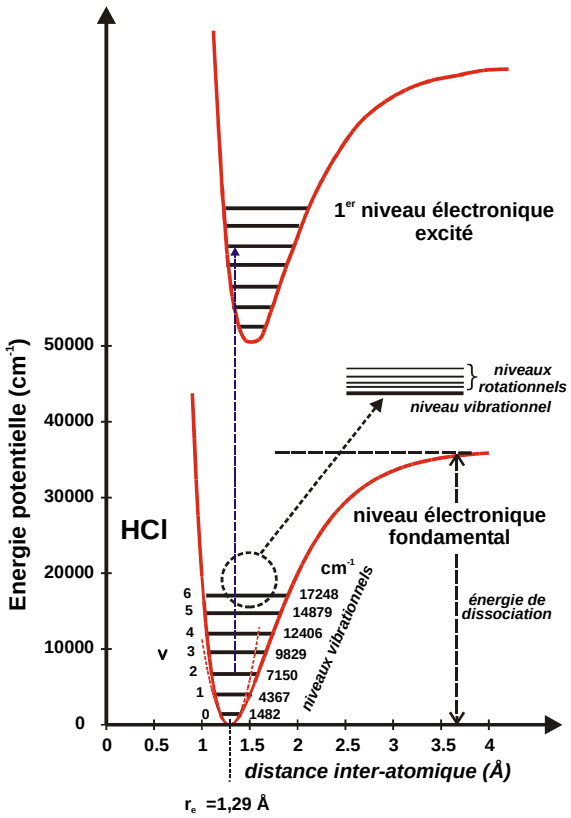


Figure 51 – Niveaux d'énergie vivrationnelle et électronique d'une molécule (exemple de la molécule HCl).

Les états rotationnels font appels aux rayonnements micro-ondes, les états vibrationnels aux rayonnements infrarouges et les états électroniques aux rayonnements ultra-violets (figures 52 et 53).

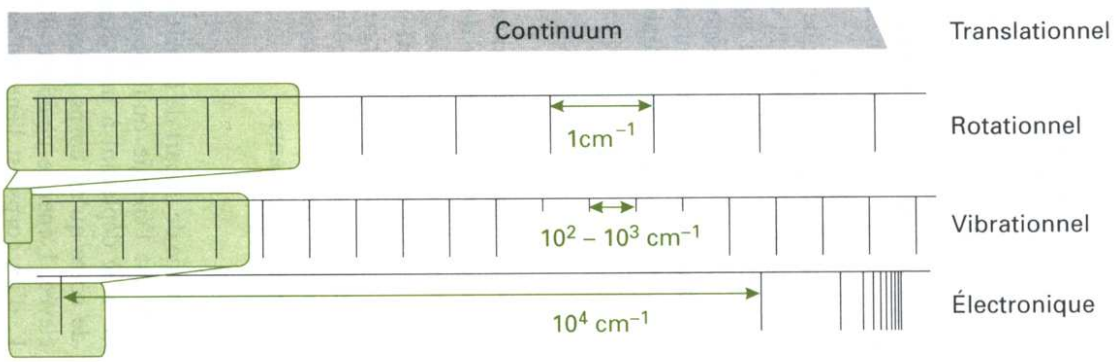


Figure 52 – Niveaux d'énergie moléculaire.

L'utilisation d'ondes électromagnétiques micro-ondes et infrarouges conduit à des spectrométries d'absorption. Les ondes ultraviolettes conduisent à des états excités de la molécule, pouvant même provoquer des ruptures de liaisons chimiques. Une série de désexcitations non-radiatives suivie d'une désexcitation radiative dans le domaine visible mènent à des techniques de fluorescence utilisées en biologie.

Les rayonnements électromagnétiques dans le visible (1,9 – 3,1 eV) ne peuvent en général modifier ni les niveaux rovibrationels, ni les niveaux électroniques et amènent la molécule à des

niveaux énergétiques virtuels (figure 53). Ils sont cependant à la base de la spectrométrie d'émission Raman.

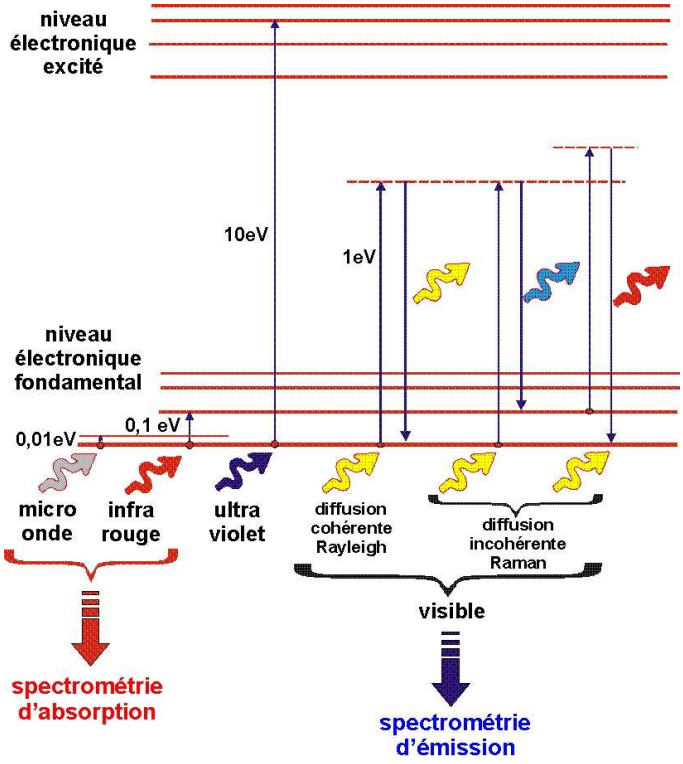


Figure 53 – Différentes possibilités d'absorption d'une onde électromagnétique par une molécule selon l'énergie de cette dernière.

5.5.1. La spectrométrie d'absorption infrarouge

Lorsqu'un faisceau polychromatique infrarouge traverse un milieu moléculaire, certaines fréquences peuvent par absorption transférer la molécule d'un niveau rovibrationnel à un autre supérieur par variation du moment dipolaire. Ces fréquences disparaissent du spectre incident et leur analyse permet de connaître la nature et l'importance des liaisons chimiques présentes dans le milieu (figure 54). Il ne s'agit pas d'informations élémentaires (on ne sait pas quels sont les éléments présents) mais chimiques.

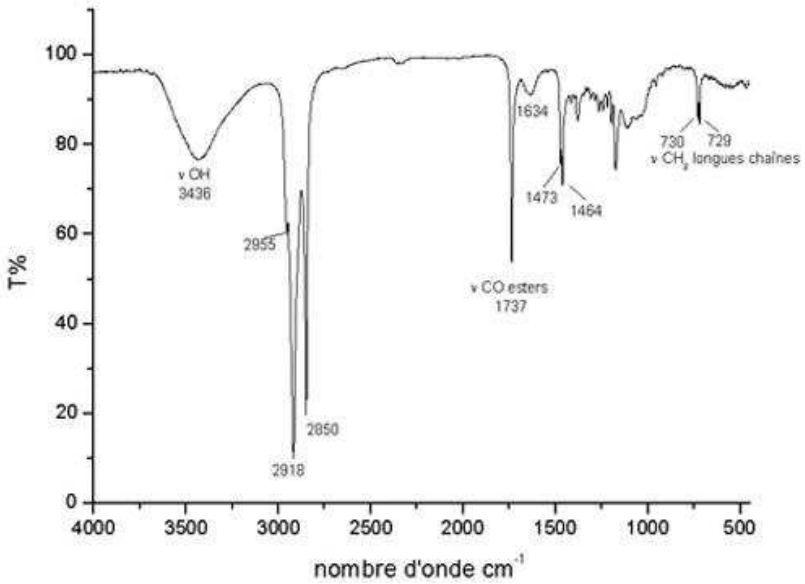


Figure 54 – Exemple de spectre d'absorption infrarouge.

5.5.2. La spectrométrie Raman[4]

En règle générale, les molécules diffusent élastiquement la lumière visible selon la loi de Rayleigh en $1/\lambda^4$ (ce qui entre autre explique la couleur bleue du ciel).

Il se produit néanmoins, mais avec une très faible probabilité, des phénomènes de diffusion inélastique où la lumière diffusée peut avoir des énergies plus faibles que la lumière incidente (spectre Raman Stokes), ou plus importantes (spectre Raman anti-Stokes) (figure 55).

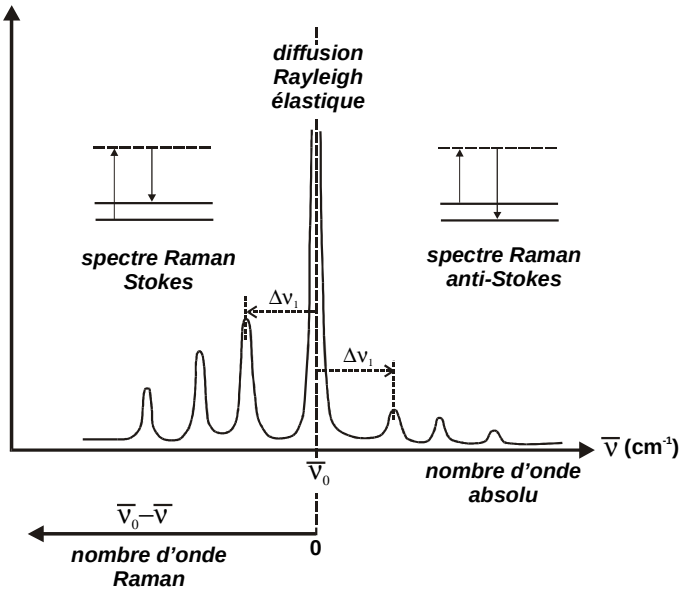
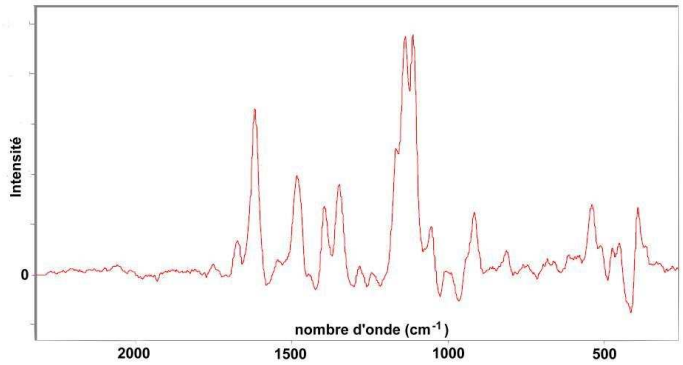


Figure 55 – Spectre Raman théorique.

Ces spectres font également intervenir les niveaux rotationnels et vibrationnels de la molécule. Les informations recueillies sont donc similaires à celles obtenues en spectrométrie d'absorption infrarouge. Cependant les spectres ne sont pas absolument identiques, certaines raies d'absorption présentes en infrarouge n'existeront pas en Raman et réciproquement. En particulier certaines molécules n'ayant pas de moment dipolaire intrinsèque peuvent en acquérir un par déformation du nuage électronique sous l'effet du champ électromagnétique (variation de la polarisabilité moléculaire) et donner une raie d'émission Raman.

L'intérêt du spectromètre Raman est de pouvoir utiliser une source lumineuse très intense (laser) couplé à un microscope optique et ainsi de pouvoir focaliser le faisceau lumineux sur l'échantillon, d'où une excellente résolution spatiale d'analyse (de l'ordre du micromètre).



(a) Spectre Raman du peuplier (partie Stokes).

(b) Spectromètre Raman (document Bruker).

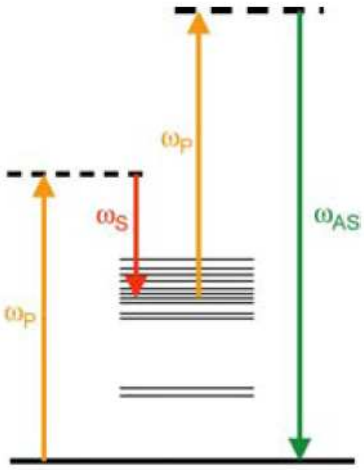
Figure 56 – Spectrométrie Raman.

La probabilité qu'une molécule soit dans un état excité étant beaucoup plus faible que celle liée à l'état fondamental, le spectre anti-Stokes est généralement beaucoup moins intense que le

[4] Pour plus d'information, voir le chapitre XXXII.

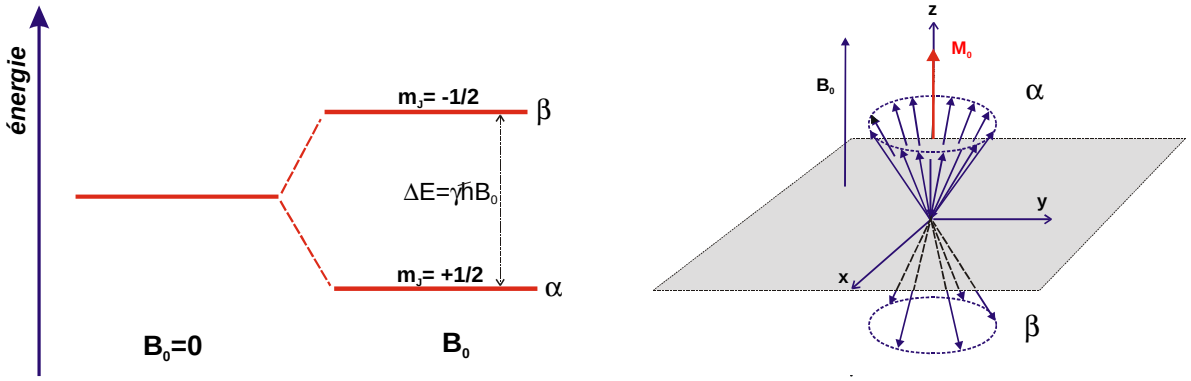
spectre Stokes. Cependant et en particulier pour des applications biologiques, on peut mettre en évidence une vibration moléculaire particulière en utilisant deux sources lasers synchronisées de fréquences ω_p et ω_s, tel que ω_p-ω_s soit égale à la fréquence de vibration recherchée (figure 57). Ce type de spectrométrie Raman est qualifié de « CARS » (Coherent Anti-Stokes Raman Scattering)[5]

Figure 57 – Processus CARS (Coherent Anti-Stokes Raman Scattering) : la fréquence ω_{AS} correspond à la raie anti-Stokes émise à la suite de l'absorption des trois photons ω_p, ω_S et ω_p.



5.5.3. *La résonance magnétique nucléaire (RMN – IRM)*

La résonance magnétique nucléaire utilise le moment magnétique du noyau atomique. Certains noyaux possèdent un spin nucléaire non nul. Placés dans un champ magnétique intense, ces noyaux s'orientent par rapport à la direction du champ selon des directions quantifiées (levée de dégénérescence, figure 56a). Seules les projections selon l'axe du champ (axe z) étant fixées, les moments magnétiques présentent un mouvement de précession (figure 58b). Les noyaux les plus utilisés sont par exemple le proton (H^1), le F^{19}, le C^{13}, le P^{31} et le Na^{23}.



(a) Levée de dégénérescence du proton. *(b) Mouvement de précession.*

Figure 58 – Levée de dégénérescence du spin nucléaire du proton et mouvement de précession.

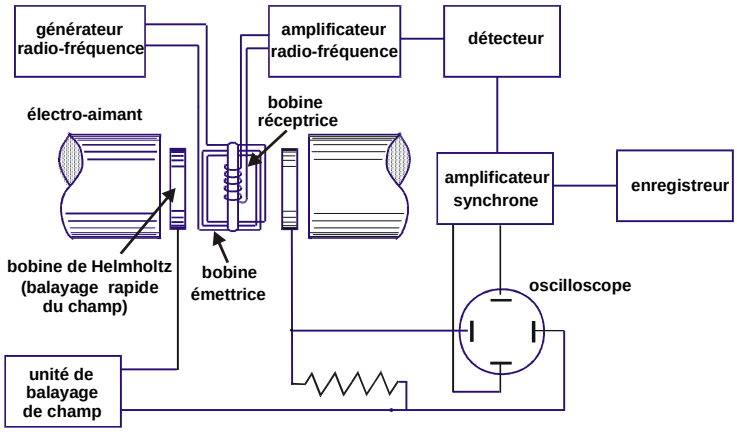
L'écart énergétique entre les deux niveaux est proportionnel au champ magnétique externe. La population du niveau α de plus faible énergie est supérieure à celle du niveau β.

Dans le cas du proton, pour un champ magnétique de 10 Teslas (soit 200000 fois le champ magnétique terrestre), ΔE est de l'ordre de 2μeV.

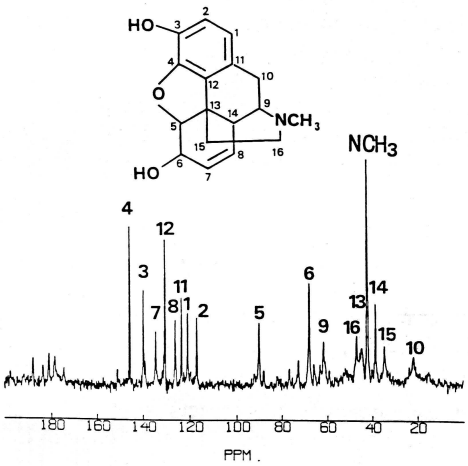
L'environnement chimique du noyau joue un rôle important en modifiant par écrantage l'intensité réelle du champ magnétique appliqué au noyau (par conséquent la variation d'énergie ΔE).

[5] A. Volkmer – J. Phys. D : Appl. Phys. 38, R59-R81 (2005)

Si on soumet l'échantillon à un rayonnement électromagnétique d'énergie de l'ordre de ΔE (2µeV correspond à une fréquence de 400MHz, c'est-à-dire du domaine de la radiofréquence, figure 59a), certaines fréquences seront absorbées si elles correspondent exactement à l'écart ΔE. On peut donc obtenir un spectre d'absorption représentatif des molécules présentes (figure 59b).



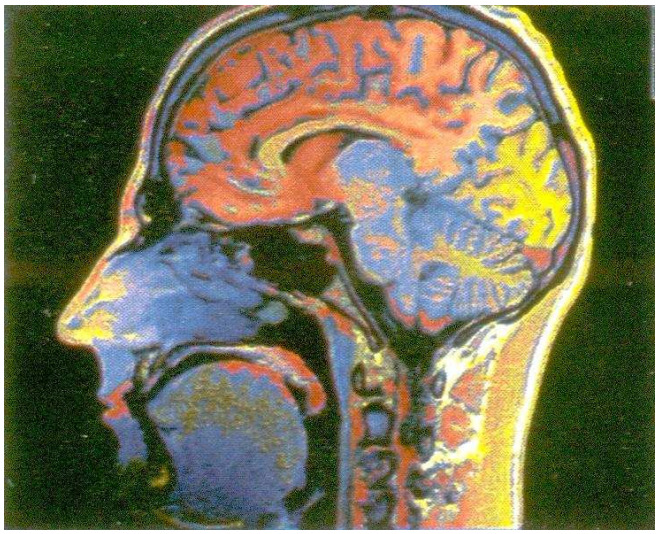
(a) Schéma d'un spectromètre RMN selon C. Chachatty[6].



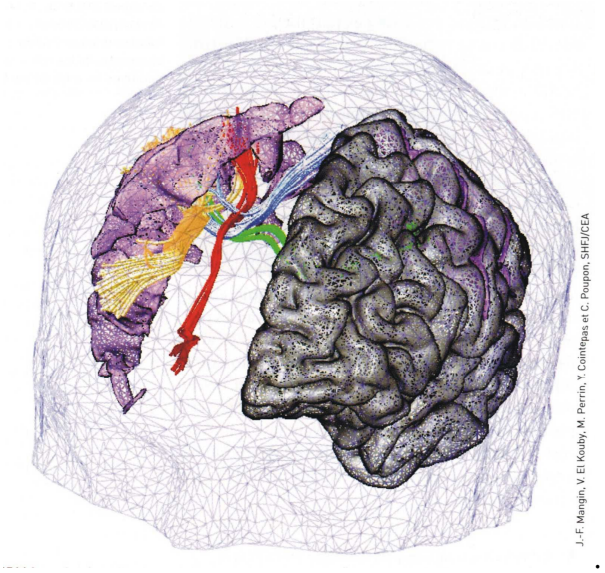
(b) Exemple de spectre RMN (R.C. Rao, Spectra2000 n°166, 1992)

Figure 59 – La technique de Résonance Magnétique Nucléaire.

Dès que l'on arrête la source de radiofréquence, les spins nucléaires basculent vers leur position d'équilibre en émettant une onde induite qui est détectée. Ce basculement n'est pas instantané mais variable selon l'environnement chimique. En associant au champ principal, des gradients de champ magnétique dans les 3 directions spatiales on peut extraire une information spatiale par voxels et obtenir une image en 3 dimensions : l'imagerie en résonance magnétique ou IRM (figure 60).



(a) – Coupe du cerveau



(b) - IRM de diffusion : visualisation des « autoroutes de l'information », c'est à dire des faisceaux de fibres permettant aux neurones de communiquer (Clefs CEA n°56).

Figure 60 – Images en résonance magnétique (IRM)

[6] C. Chachaty, « Spectrométrie par résonance magnétique nucléaire », Technique de l'Ingénieur, P2880 (1984)

Conclusions

Cette approche des techniques expérimentales n'est nullement exhaustive et ne couvre qu'une faible part des techniques disponibles. Les techniques de diffraction n'ont pas été abordées, de même que le rayonnement synchrotron et ses techniques annexes comme l'EXAFS.

Ce qu'il faut retenir c'est que la microscopie électronique à balayage et la microanalyse X malgré l'intérêt qu'elles représentent, ne peuvent à elles seules résoudre tous les problèmes qui peuvent se poser dans l'étude et la caractérisation d'un échantillon. Il est donc primordial de se tourner en complément vers d'autres techniques et donc de connaître leur existence, leurs possibilités et leurs limites.

Références bibliographiques

- *Microcaractérisation des solides, méthodes d'observation et d'analyse*, **CNRS** (1989)
- **J.P. EBERHART** - *Analyse structurale et chimique des matériaux* - **Dunod** 1990
- *Surfaces, interfaces et films minces, observation et analyse*, **Dunod** (1990)
- *Les nouvelles microscopies*, ANRT Paris, **EDP Sciences** (1993)
- *Les nouvelles techniques de micro et nano-analyse*, ANRT Paris, **EDP Sciences** (1995)
- *Les différents articles des* ***« techniques de l'Ingénieur »*** *sur les techniques expérimentales.*

1. INTRODUCTION AUX TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....1

2. ENERGIE ET INTERACTIONS 3

3. RESOLUTIONS ET LIMITES DE DETECTION.....4

3.1. Résolutions spatiales 4
3.2. Résolutions spectrales ou énergétiques 6
3.3. Limite de détection..... 7

4. LES TECHNIQUES D'OBSERVATION.....7

4.1. La microscopie optique..... 8
4.1.1. La microscopie optique confocale 8
4.2. La microscopie électronique en transmission (TEM)..... 9
4.3. Les microscopies à champ proche (STM et AFM)..... 11
4.4. La microscopie ionique à champ et la sonde atomique tomographique (TAP)..... 13

5. LES TECHNIQUES D'ANALYSE 15

5.1. Les spectrométries d'émission 16
5.1.1. La spectrométrie de fluorescence X..... 17
5.1.2. La spectrométrie d'émission par étincelle..... 18
5.1.3. La spectrométrie par décharge luminescente (SDL) 18
5.1.4. La spectrométrie d'émission par torche à plasma (ICP)..... 20
5.2. Les spectrométries d'absorption élémentaires 20
5.2.1. La spectrométrie d'absorption atomique..... 20
5.2.2. Les analyseurs de gaz (O, N, C, S) 21
5.3. Les spectrométries d'analyse de surface..... 21
5.3.1. La spectrométrie d'électrons Auger 22
5.3.2. La spectrométrie de photo-électron (XPS)..... 24
5.4. La spectrométrie d'émission ionique secondaire (SIMS)..... 25
5.5. Spectroscopie moléculaire 27
5.5.1. La spectrométrie d'absorption infrarouge 30
5.5.2. La spectrométrie Raman..... 31
5.5.3. La résonance magnétique nucléaire (RMN – IRM)..... 32

Annexe A – Sigles, acronymes et techniques expérimentales

AAS	Atomic Absorption Spectrometry	ISS	Ion Scattering Spectroscopy
AEAPS	Auger Electron Appearance Spectroscopy	LACBED	Large-Angle Convergent Beam Electron Diffraction
AEM	Auger Electron Microscopy	LAMMA	Laser Microprobe Mass Analysis
AES	Auger Electron Spectroscopy	LEED	Low Energy Electron Diffraction
AFM	Atomic Force Microscopy	LEELS	Low Energy Electron Loss Spectroscopy
AFS	Atomic Fluorescence Spectroscopy	LEISS	Low Energy Ion Scattering Spectroscopy
APFIM	Atom Probe Field Ion Microscopy (=FIM)	LEM	Lorentz Electron Microscopy
APS	Appearance Potential Spectroscopy	LFM	Laser Force Microscopy
AS	Absorption Spectroscopy	LIBS	Laser Induced Breakdown Spectroscopy
ATR	Attenuated total reflectance	LIMA	Laser Ionization Mass Analyser
BEEM	Ballistic Electron Emission Microscopy	LIMS	Laser Ionization Mass Spectrometry
CBED	Convergent Beam Electron Diffraction	LOES	Laser Optical Emission Spectroscopy
CELS	Characteristic Energy Loss Spectroscopy	LPI	Laser Post Ionisation
CL	Cathodoluminescence	LRS	Light Raman Scattering
CLSM	Confocal Laser Scanning Microscopy	MEB	Microscope Electronique à Balayage (SEM)
CPEX	Charged Particle X Ray Excitation	MEISS	Medium Energy Ion Scattering Spectroscopy
CPG	Chromatographie en Phase Gazeuse (GC)	MET	Microscope Electronique en Transmission (TEM)
CTEM	Conventional TEM	MIKES	Mass-Analysed Ion Kinetic Energy Spectroscopy
DLS	Dye Laser Spectroscopy	MMB	Microscope Mécanique à Balayage
DNPA	Diffusion des Neutrons aux Petits Angles (SANS)	MOLE	Molecular Optical Laser Examiner
DCP	Direct Current Plasma	MOSS	Mossbaüer Spectroscopy
DSIMS	Dynamic SIMS	MS	Mass Spectrometry (SM)
DXPA	Diffusion des Rayons X aux Petits Angles (SAXS)	NRA	Nuclear Reaction Analysis
EBIC	Electron Beam Induced Current	PEELS	Parallel Electron Energy Loss Spectroscopy
ED	Electron Diffraction	PEEM	Photo-Electron Emission Microscopy
EDX	Energy Dispersive X-Ray Spectrometry	PIXE	Particule Induced X-Ray Emission
EELS	Electron Energy Loss Spectrometry	PRD	Proton Recoil Detection
EFOM	Evanescent Field Optical Microscopy (=PSTM)	PSD	Photon Stimulated Desorption
ELEED	Elastic LEED	PSTM	Photon Scanning Tunneling Microscopy (=EFOM)
ELL	Ellipsometry	RBS	Rutherford Backscattering Spectroscopy
ELS	Energy Loss Spectroscopy	RHEED	Reflection High Energy Electron Diffraction
EMMA	Electron Microscope Micro-Analysis	RIMS	Resonant Ionization Mass Spectrometry
EPMA	Electron Probe Microanalysis	RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
ERD	Elastic Recoil Detection	RPE	Résonance Paramagnétique Electronique
ESCA	Electron Spectroscopy for Chemical Analysis (=XPS)	RRS	Resonant Raman Scattering
ESD	Electron Stimulated Desorption	RS	Rayonnement Synchrotron / Raman Spectroscopy
ETA AAS	Electrothermal Atomization AAS	SAD	Selected Area Electron Diffraction
EXAFS	Extended X-ray Absorption Fine Structure	SAM	Scanning Auger Microscopy
EXELFS	EXtended Energy Loss Fine Structure	SANS	Small-Angle Neutron Scattering (DNPA)
EXEELFS	EXtended Electron Energy Loss Fine Structure	SAXS	Small-Angle X-Ray Scattering (DXPA)
FAB	Fast Atom Bombardment	SCANNIR	Surface Composition by Analysis of Neutral and Ion Impact Radiation
FAAS	Flame AAS		
FES	Field Emission Spectroscopy	SDL	Spectromètre à Décharge Luminescente (GDS)
FIM	Field Ion Microscopy	SEAM	Scanning Electron Acoustic Microscopy
FS	Fluorescence Spectroscopy	SED	Scanning Electron Diffraction
FIB	Focused Ion Beam	SEM	Scanning Electron Microscopy (MEB)
FTIR	Fourier Transform Infra-Red	SERS	Surface Enhanced Raman Spectroscopy
FTMS	Fourier Transform Mass Spectrometry	SEXAFS	Surface EXAFS
GC	Gaz Chromatography (CPG)(GC/IR GC/MS)	SEXELFS	Surface EXELFS
GDMS	Glow Discharge Mass Spectroscopy	SICM	Scanning Ion Conductance Microscopy
GDOS	Glow Discharge Optical Spectroscopy	SIMS	Secondary Ion Mass Spectrometry
GDS	Glow Discharge Spectroscopy (SDL)	SM	Spectrométrie de Masse (MS)
GPC	Gaz Permeation Chromatography	SNMS	Sputtered Neutral Mass Spectrometry
GXR	Grazing X Ray Reflection	SNOM	Scanning Near Field Optical Microscopy
HEED	High Energy Electron Diffraction	SOM	Scanning Optical Microscopy
HEES	High Energy Electron Spectroscopy	SPM	Scanning Probe Microscopy
HFS	Hydrogen Forward Scattering	SSIMS	Static SIMS
HPLC	High Performance Liquid Chromatography	STEM	Scanning Transmission Electron Microscopy (MEBT)
HREELS	High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy	STM	Scanning Tunneling Microscopy
HREM	High Resolution Electron Microscopy	STP	Scanning Thermal Probe microscopy
HSGC	Head Space Gas Chromatography	SXPES	Soft X Ray Photoelectron Microscopy
HVEM	High Voltage Electron Microscopy	TELS	Transmission Energy Loss Spectroscopy
ICP-MS	Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry	TEM	Transmission Electron Microscopy (MET)
ICP-OES	ICP Optical Emission Spectrometry	TLM	Transmission Light Microscope
IEMM	Incidence Energy Modulation Method	TOF-SIMS	Time-of-Flight SIMS
IFTS	Infrared Fourier Transform Spectrometry	TXRF	Total X-Ray Reflection Fluorescence
IILE	Ion Induced Light Emission	TSM	Tandem Optical Microscopy
IIRS	Ion Induced Radiation Spectroscopy	UPS	Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy
IIXS	Ion Induced X Ray Spectroscopy	UVS	Ultra-Violet Spectroscopy
ILEED	Inelastic LEED	VASE	Variable Angle Spectroscopy Ellipsometry
ILS	Ionization Loss Spectroscopy (IS)	WBT	White Beam Topography
IMMA	Ion Microprobe Mass Analysis	XANES	X-ray Absorption Near Edge Structure
IMXA	Ion Microprobe X Ray Analysis	XAS	X-ray Absorption Spectroscopy
INS	Ion-Neutralisation Spectroscopy	XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy
IPM	Ion Probe Microscopy	XRD	X-Ray Diffraction
IRS	Infra-Red Spectrometry	XRFA	X-Ray Fluorescence Analysis
IRTF	spec. Infra-Rouge par Transformée de Fourier (IFTS)	XRFS	X-Ray Fluorescence Spectroscopy
IS	Ionization Spectroscopy	XRM	X-Ray Microscopy

Annexe B : Préfixes

- micro : 10^{-6}
- nano :10^{-9}
- 1 Å =0,1 nm = 10^{-10} m
- pico : 10^{-12}
- femto : 10^{-15}
- 1 F (Fermi)=1 fm
- atto : 10^{-18}

Annexe C - Tableau comparatif de différentes techniques.

Technique	Sigle usuel	Source d'excitation	Emissions	Nature de l'interaction	Information	Résolution limite de détection	Remarques
Microscopie Electronique à Balayage	MEB-SEM	Electrons primaires	Electrons (rétrodiffusés et secondaires) (Rayons X)	- élastique (émission rétrodiffusée) - inélastique (émission secondaire)	- contraste topographique - contraste de nombre atomique - *contraste cristallin* - *contraste de potentiel* - *contraste magnétique*	4 nm <1nm (FEG-SEM)	- microanalyse X EDS possible - structure cristallographique (Kikuchi) - échantillons massifs, conducteurs
Microscopie Electronique en Transmission (par balayage)	TEM (STEM)	Electrons primaires	Electrons transmis Electrons diffractés (Rayons X)	- élastique (électrons diffractés) - inélastique (électrons transmis)	- structure cristallographique - diagramme de diffraction - image	x : <0,3 nm z : épaisseur de la lame	- microanalyse X par EDS - microanalyse par EELS - échantillon mince ou réplique
Microanalyse X	EPMA	Electrons primaires	Rayons X	inélastique (ionisation)	- analyse élémentaire quantitative - cartographie X - profil de concentration	- x : de 0,5 à 10 µm - z : de 0,5 à 10 µm 50 à 100ppm (Be) B-U	- WDS (spectrométrie à dispersion de longueur d'onde) : « microsonde » de Castaing - EDS (spectrométrie à sélection d'énergie) : MEB, TEM, XRF...
Spectrométrie Auger (par balayage)	AES (SAM)	Electrons primaires	Electrons Auger	inélastique (ionisation)	- analyse élémentaire quantitative - information chimique (liaisons) - cartographie Auger	x : 100 nm à 1 µm z : 1 à 10nm 0,1% Li - U	- analyse en surface - profil en profondeur (multicouche) - ultra vide - échantillons conducteurs massifs
Spectrométrie de pertes d'énergie	EELS	Electrons primaires	Electrons transmis	- inélastique (excitation de plasmons, de phonons et ionisation)	- composition élémentaire quantitative - structure fine	x : qq nm z épaisseur de la lame	associée au STEM
Cathodoluminescence	CL	Electrons	Photons	inélastique	- présence d'impuretés dans les semi conducteurs et les isolants - composition des semiconducteurs	- x : 0,2 à 10 µm - z : 0,2 à 10 µm 0,1 à 10 ppm	- sensible à l'effet de la charge (isolant) - quantification dans les semiconducteurs
Microscopie électro-acoustique	SEAM	Electrons	Ondes acoustiques	inélastique	- propriétés thermoélastiques du matériau - détection d'impuretés	- x : 1 à 10 µm - z : 1 à 10 µm	- zones de non-adhérence - zones déformées plastiquement - analyse en profondeur non destructive
Spectrométrie vibrationnelle de surface par pertes d'énergie d'électrons lents	HREELS	Electrons primaires	Electrons réfléchis	inélastiques (excitations vibrationnelles et rotationnelles des molécules)	- analyse moléculaire de surface	x : mm^2 z : de 0,1 à 2 nm H - U	- analyse de surface - analyse élémentaire - analyse moléculaire - liaison chimique - structure cristallographique - quantification en cours
Fluorescence X	XRF ou XRFA	Photons X primaires	Photons X	inélastique (ionisation)	- composition élémentaire quantitative	- x : qq cm^2 - z qq 10 µm qq ppm F - U	- analyse quantitative globale d'échantillons massifs - quantification par courbes d'étalonnage - microfaisceaux : analyse sur ⌀10µm et cartographie
Spectrométrie de photoélectrons	ESCA ou XPS	Photons X primaires	Photoélectrons	inélastique (ionisation)	- composition élémentaire - liaison chimique - quantification - cartographie	- x : mm^2 à 10 μm^2 - z : 1 à 10 nm 0,1% - Li - U	- analyse de surface - échantillons massifs - profil en profondeur possible par pulvérisation
Spectrométrie d'absorption infra-rouge et Raman	IR	Photons primaires (IR, laser)	Photons transmis	Inélastique (excitations vibrationnelles et rotationnelles des molécules)	- spectre d'absorption - analyse moléculaire	- x : mm^2 - z : qq µm	- analyse par transmission ou réflexion - échantillons solides, liquides ou gazeux
Sonde Laser	LAMMA	Photons (laser)	ions secondaires	- pulvérisation - ionisation	- composition élémentaire - effet isotopique - profils de concentration	- x : 0,5µm à 5µm - z :100nm-1µm H - U	- analyse de surface - analyse élémentaire et moléculaire - analyse de traces - profils de concentration - quantification possible par post-ionisation

Technique	Sigle usuel	Source d'excitation	Emissions	Nature de l'interaction	Information	Résolution limite de détection	Remarques
Spectrométrie à décharge luminescente	SDL (GDOS)	ions	Photons	- pulvérisation - excitation (plasma luminescent)	- analyse élémentaire - quantification possible	- x : qq mm - z : 0,5nm-5nm 100 ppm H - U	- analyse en surface - analyse en volume - profil de concentration en profondeur (>100µm) - échantillons massif - analyse d'échantillons isolants
Spectrométrie d'émission ionique secondaire	SIMS (DSIMS)	ions primaires	ions secondaires	- pulvérisation - ionisation	- analyse élémentaire - analyse moléculaire - analyse isotopique	- x : de 0,1µm à 0,5mm - z : 1nm à 10 nm de la ppb à la ppm masse 1 à 500	- profil de concentration en profondeur (qq µm)(forte vitesse de pulvérisation) - analyse de traces - échantillons massifs
Spectrométrie d'émission ionique secondaire - analyse par temps de vol	TOF-SIMS (SSIMS)	ions primaires	ions secondaires	- pulvérisation - ionisation	- analyse élémentaire - analyse moléculaire - analyse isotopique	- x : de 0,1 à 10 mm - z : 1 nm 1 ppm à 1% masse 1 à 100000	- analyse de surface (très faible vitesse de pulvérisation) - analyse de traces - échantillons massifs - quantification par post ionisation
Rétrodiffusion d'ions Rutherford	RBS	ions primaires	ions primaires	inélastique	- analyse élémentaire	- x : 10 µm à 1 cm - z : 10 nm 1 à 10% He - U	- profil en profondeur - quantification avec échantillons de référence (massif ou couche mince)
Rayonnement synchrotron	RS	synchrotron	Photons X (spectre étendu)	- élastique (diffraction) - inélastique (absorption)	- structure - textures - contraintes superficielles - réactivité de surface - analyse chimique de traces - micro-tomographie	- x : 0,1µm à 1mm - z : qq µm F-U	- diffraction haute résolution - EXAFS - ESCA haute résolution (10 à 50 nm) - fluorescence X - topographie X
Diffraction des neutrons	ND SANS	neutrons	neutrons	- élastique (diffusion et diffraction) - inélastique	- structure - textures - contraintes superficielles - dosage de phases - diffusion - vibration et excitation moléculaire	x : 1 cm - z : 1 cm D -U	- tout type d'échantillons même volumineux en poudre ou massifs - analyse de l'ordre-désordre - inhomogénéité 1-100nm
Emission X induite par bombardement de protons	PIXE	protons, He	Photons X	inélastique (ionisation)	- analyse élémentaire	- x : 10 µm à 1 cm - z : 1-10 µm 10-1000 ppm H – U	quantification avec échantillons étalons
Spectrométrie d'émission	ES	arc électrique ou étincelle	Photons	inélastique (excitation dans un plasma)	- analyse élémentaire quantitative	- x : mm - z : 0,1 mm B - U	analyse chimique d'échantillons massifs
Spectrométrie d'émission couplée à une torche plasma	ICP-OS ICP-MS	plasma	Photons ions	inélastique (excitation)	- analyse élémentaire quantitative	< ppb	analyse de trace par mise en solution
Microscopie ionique à pointe	FIM	Emission de champ (pointe)	ions (argon ou secondaires)	- ionisation - extraction d'atomes	- structure cristallographique - analyse élémentaire	résolution atomique H - U	- échantillon en forme de pointe - structure et composition de la pointe - tomographie 3d

Technique	Sigle usuel	Source d'excitation	Emissions	Nature de l'interaction	Information	Résolution limite de détection	Remarques
Microscopie tunnel	STM	effet tunnel (pointe)	Electrons	effet tunnel	- topographie de surface (structure électronique)	- x : 0,1 à 1 nm - z : 0,01 à 0,5 nm	- imagerie de surface - échantillons massifs conducteurs - plage observée : de 1 à 100 µm de côté (résolution en z de 0,01 à 0,5 nm) - Δz maxi de 5 à 10 µm
Microscopie à force atomique	AFM	force de Van der Waals	déplacement mécanique	attraction ou répulsion	- topographie de surface (structure électronique)	- x : 0,1 à 1 nm - z : 0,01 à 0,5 nm	- imagerie de surface - échantillons massifs quelconques - plage observée : de 1 à 100 µm de côté (résolution en z de 0,01 à 0,5 nm) - Δz maxi de 5 à 10 µm
Microscopie tunnel optique	SNOM	Photons	Photons	onde évanescente	- topographie de surface	- x : 10 à 100 nm - z : 0,1 à 100 nm	- imagerie
Microscopie mécanique à balayage	MMB	pointe ou laser	déplacement mécanique	frottement	- topographie de surface	x : 1 µm z : 1 µm	- imagerie
Spectrométrie d'absorption des rayons X	XAF EXAFS SEXAFS	Photons X primaires	Photons X primaires	- absorption photo-électrique	- structure fine	0,002 nm (distance atomique)	- associée au rayonnement synchrotron - étude de la structure fine (environnement immédiat de l'atome) - échantillon solide, liquide, amorphe - liaison chimique - application à la surface (SEXAFS)
Ellipsométrie	SE	Photons	Photons	élastique	- épaisseur - constante diélectrique	- x : 0,1 à qq mm - z : 10 à 100 nm	- mesure d'épaisseur si la constante diélectrique est connue - nécessite des échantillons plans

Mots clefs

Imagerie en résonance magnétique
Limite de détection
Microscopie à champ proche
Microscopie confocale
Microscopie de force atomique
Microscopie ionique à champ
Microscopie optique
Microscopie Tunnel
Microsonde atomique tomographique
Résolution spatiale
Résolution spectrale
Résonance magnétique nucléaire
SIMS, voir Spectrométrie d’émission ionique secondaire
Spectrométrie à décharge luminescente
Spectrométrie d’absorption
Spectrométrie d’absorption infra-rouge
Spectrométrie d’émission
Spectrométrie d’émission ionique secondaire
Spectrométrie d’émission par étincelle
Spectrométrie d’émission par torche à plasma
Spectrométrie de fluorescence
Spectrométrie Raman