

1 HRTEM

1.1 HRTEM - Définition

La microscopie électronique à haute résolution (HRTEM) est une technique permettant d'observer un échantillon donné jusqu'à l'échelle atomique. Elle est en effet caractérisé par une résolution extrêmement élevée, de l'ordre de l'angström (\AA), ce qui permet alors d'étudier entre autre l'arrangement des plans et des colonnes atomiques d'échantillons cristallins.

1.2 Principe du HRTEM et images à haute résolution

Une image à haute résolution est produite à partir de l'interférence entre les électrons du faisceau transmis et de plusieurs faisceaux diffractés. C'est en réalité l'image de la figure d'interférence qui est observée et non pas l'image directe des atomes des matériaux étudiés.

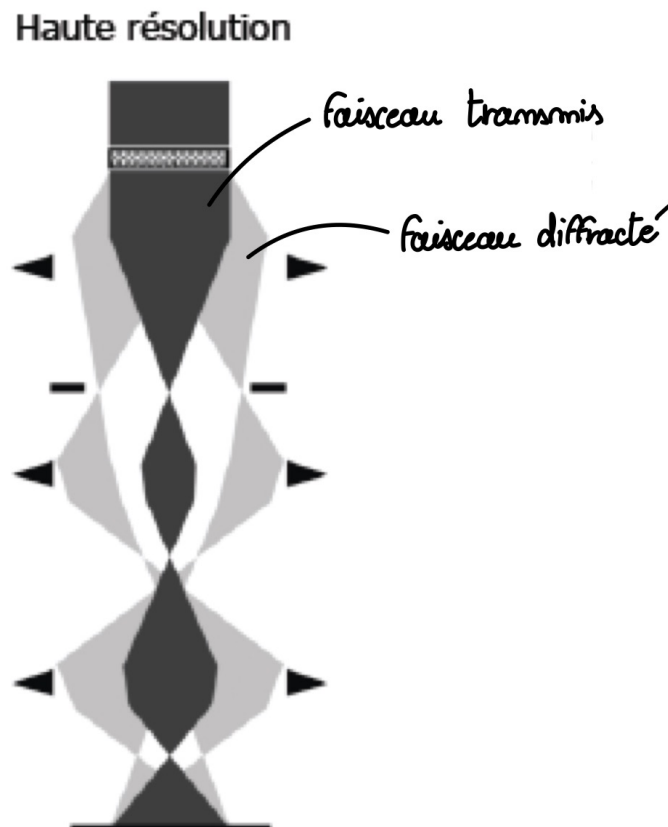


FIGURE 1 – Schéma du trajet des faisceaux transmis et diffractés dans le microscope en HRTEM.

Le principe d'Abbé permet d'expliquer qualitativement la formation de ces images à haute résolution produites en HRTEM. En effet, ce principe, normalement valable pour un faisceau lumineux cohérent et monochromatique, peut permettre de comprendre comment les faisceaux électroniques interfèrent pour former l'image en transmission.

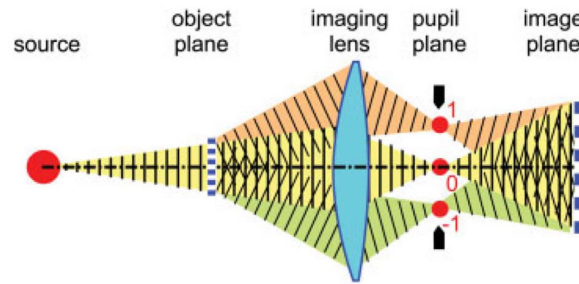


Figure 21-3: Abbe Theory of image formation by diffraction and interference.

FIGURE 2 – Schéma de formation des images selon le principe d'Abbé.

Selon ce principe, après interaction avec l'échantillon, une partie du faisceau lumineux incident est transmis à travers celui-ci tandis qu'une autre partie est diffractée selon différents angles caractéristiques. La lentille objectif convergente placée derrière l'échantillon rassemble alors les faisceaux qui convergent en plusieurs points focaux distincts disposés sur le plan focal image. Ces points opèrent alors comme de nouvelles sources ponctuelles d'ondes sphériques qui sont redistribuées dans l'espace et qui par conséquent interfèrent entre elles. La figure d'interférence alors formée permet de recréer l'image de l'objet étudié. La lentille convergente agit comme un transformateur de Fourier sur la fonction d'onde de l'objet, tandis que la propagation des ondes sphériques ré-émises par les sources ponctuelles correspondent à la transformation de Fourier inverse permettant d'obtenir la fonction d'onde qui donne l'image.

Dans le principe d'Abbé, deux paramètres importants définissent la résolution finale de l'image : la longueur d'onde λ du faisceau incident (monochromatique) et l'angle de collecte des faisceaux diffractés (lié à la taille de la lentille). En effet, si davantage de faisceaux diffractés sont collectés, alors une meilleure résolution finale peut être obtenue. Afin d'obtenir une image représentative, toute l'information contenue dans la figure de diffraction doit être récoltée. C'est pourquoi en HRTEM, le diaphragme objectif n'est pas utilisé, de manière à collecter le plus de faisceaux diffractés possible et avoir une information complète permettant d'obtenir une bonne résolution et une image représentative de l'échantillon.

Toutefois, le principe d'Abbé ne permet pas d'expliquer complètement la formation d'image à haute résolution en HRTEM. En effet, comme mentionné précédemment, ce n'est pas une image directe des atomes qui est observée mais c'est en réalité le contraste de phase entre les différents faisceaux diffractés et transmis qui est analysé, permettant d'obtenir un contraste en intensité à l'image qui permet alors d'identifier les colonnes atomiques. Les images formées sont donc influencées par plusieurs paramètres, notamment des différents types d'aberrations provoquées par les lentilles magnétiques du microscope ou encore par l'épaisseur de l'échantillon analysé.

1.3 Correction des aberrations et défocalisation

Les lentilles magnétiques des microscopes électroniques créent en effet des aberrations sphériques et chromatiques qui peuvent réduire la résolution de l'image. Ces dernières sont notamment davantage marquées loin de l'axe optique. Afin de décrire ces phénomènes, de coefficients peuvent être introduits (Scherzer, 1936) :

- Le coefficient d'aberration sphérique C_s
- Le coefficient d'aberration chromatique C_c

Ces quantités sont positives (sans correcteur d'aberration).

Concrètement, après interaction avec l'échantillon, toute l'information des faisceaux transmis et diffractés contient toute l'information nécessaire à la construction de l'image mais ne peuvent pas être captés. Lors du passage à travers la lentille objectif, nécessaire à la construction de l'image, une partie de cette information est perdue, provoquant une légère perte de résolution dans l'image finale. Un léger déphasage est en fait ajouté, à cause des phénomènes d'aberration, au contraste de phase déjà présent, résultant en une image finale moins précise.

Afin de comprendre comment corriger cet effet, différents modèles mathématiques peuvent être étudiés. Il est en effet possible de décrire le système de lentilles par une convolution entre la fonction d'onde "objet" $\psi_0(\mathbf{x})$ et une fonction de transfert $T(\mathbf{x})$. La fonction d'onde "image" $\psi_i(\mathbf{x})$ est alors donnée par :

$$\psi_i(\mathbf{x}) = \psi_0(\mathbf{x}) * T(\mathbf{x}) = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_0(\mathbf{u})T(\mathbf{x} - \mathbf{u})d\mathbf{u} \quad (1)$$

La fonction de transfert $T(\mathbf{x})$ décrit alors comment convertir une fonction d'onde objet en fonction d'onde image. Cette fonction transforme chaque point de la fonction d'onde objet $\psi_0(\mathbf{x})$ ce qui résulte en la formation de la fonction d'onde image $\psi_i(\mathbf{x})$. Dans le cas idéal ces deux fonctions d'onde sont identiques : à chaque point de l'image correspond un point unique de l'objet. En réalité, à cause de l'imperfection de la lentille, chaque point de $\psi_0(\mathbf{x})$ est décrit par une tâche de taille finie sur l'image.

La fonction de transfert peut être exprimée de la manière suivante :

$$T(\mathbf{h}) = a(\mathbf{h}) \exp(2\pi i \cdot \chi(\mathbf{h}))E_s(\mathbf{h})E_t(\mathbf{h}) \quad (2)$$

Où :

- \mathbf{h} désigne le vecteur fréquence spatiale tel que $h = \frac{1}{d}$, avec d la distance entre les plans atomiques de l'échantillon étudié
- $\exp(2\pi i \cdot \chi(\mathbf{h}))$ représente le terme de phase de la fonction de transfert, il représente le déphasage introduit par la lentille objectif responsable du contraste de phase.
- $\chi(\mathbf{h})$ est la fonction de phase, constituée de deux termes
- $E(\mathbf{h}) \equiv a(\mathbf{h})E_s(\mathbf{h})E_t(\mathbf{h})$ représente le terme d'enveloppe, correspondant à des bornes inférieure et supérieure qui limitent la résolution spatiale réelle. Il inclut différents paramètres et perturbations tels que l'aberration chromatique, les fluctuations du courant de la lentille ou de la tension d'accélération

Après analyse du modèle, il est alors possible de conclure que la partie imaginaire du terme de phase, $\sin(2\pi i\chi(\mathbf{h}))$, doit être ~ -1 pour une interprétation simple et directe du contraste de l'image. Afin de respecter cette condition, il est alors possible de jouer sur la fonction de phase $\chi(\mathbf{h})$. Ce dernier est une somme de deux termes : $\chi(\mathbf{h}) = 0.25C_s\lambda^3h^4 + 0.5\Delta z\lambda h^2$.

Le premier, $0.25C_s\lambda^3h^4$, correspond au terme d'aberration sphérique, toujours présent et non modulable.

Le second, $0.5\Delta z\lambda h^2$, correspond au terme de défocalisation, qui peut être modifié à travers le defocus Δz , seul paramètre réglable ici.

Le focus peut ainsi être réglé de manière à obtenir un Δz offrant $\sin(2\pi i\chi(\mathbf{h})) \approx -1$.

Le defocus de Scherzer donne ainsi les conditions d'observation optimales. La valeur de Δz permettant alors de corriger au mieux les aberrations des lentilles est ainsi :

$$\Delta z_{Scherzer} = -\sqrt{\frac{4}{3}C_s \cdot \lambda} \quad (3)$$

d'après Scherzer.

Un léger defocus négatif est donc nécessaire afin de corriger l'aberration sphérique des lentilles. Celui-ci dépend naturellement de la lentille à corriger et donc du facteur C_s .

Le premier zéro de la fonction de transfert définit la résolution ponctuelle (point à point) du microscope électronique. La résolution limite de Scherzer est alors donnée par : $D_{res} = 0.66\lambda^{3/4}C_s^{1/4}$. En condition Scherzer, les colonnes atomiques apparaissent sombres sur un fond clair.

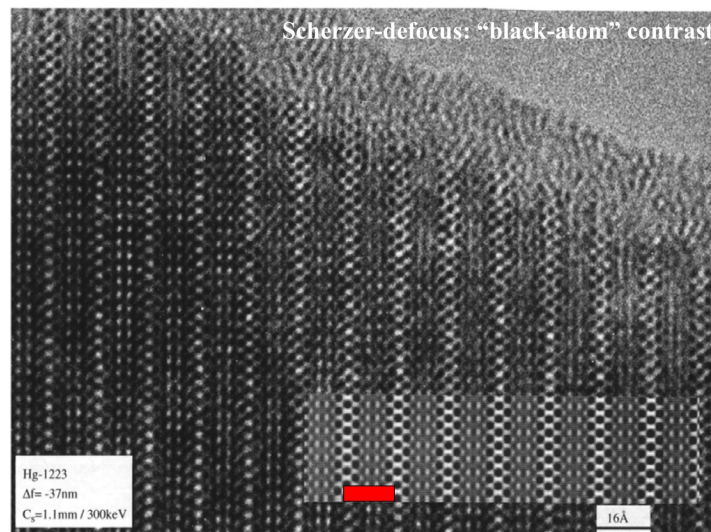


FIGURE 3 – Colonnes atomiques en HRTEM visualisées sous condition Scherzer.

Remarques :

Il est possible d’imaginer la fonction de transfert comme un diaphragme qui sélectionne et classe les points de la figure de diffraction selon leur contribution à la formation de l’image. En effet, pour $T(\mathbf{h}) \approx \pm 1$, le point de la fonction d’onde objet montre une forte contribution à la formation de l’image tandis que pour $T(\mathbf{h}) \approx 0$, la contribution est négligeable. Sur ce principe il est alors possible de créer des filtres en fréquence : passe bas, passe haut ou même passe bande (bande unique ou bandes multiples).

L’épaisseur de l’échantillon a également une influence sur la résolution finale de l’image. La diffraction multiple au sein des matériau le constituant peut en effet réduire cette résolution. Il est également important de considérer l’épaisseur de l’échantillon lors de la préparation pour permettre la transmission du faisceau incident, comme en TEM traditionnel.

Limitations de la correction :

Le defocus permet de modifier le déphasage afin de corriger les effets de l’aberration sphérique mais déplace également les électrons, ce qui résulte en une certaine délocalisation qui peut provoquer une baisse de résolution compliquant l’observation. En effet, un délocalisation importante

apporte également une grande délocalisation latérale. Des électrons des faisceaux diffractés et transmis apportent ainsi leur contribution à côté de l'image formée. Une mauvaise superposition des faisceaux défocalisés et transmis sont alors visibles à travers l'apparition d'images fantômes.

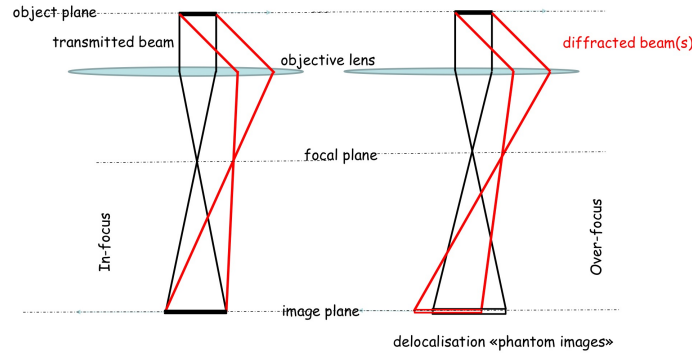


FIGURE 4 – Effet délocalisation latérale de la défocalisation sur les faisceaux transmis et diffractés.

1.4 Applications du HRTEM et nouvelles méthodes

Grâce à son grandissement important, l'observation en HRTEM permet d'étudier l'arrangement des colonnes atomiques, mais aussi leur défauts, les interfaces entre différentes phases ou autre. Elle permet également d'identifier des phases cristallines et de mesurer les distances entre les plans atomiques ou les paramètres de maille à l'échelle atomique, ou encore de déterminer l'orientation cristallographiques de grains. Ces analyses peuvent alors être opérées sur différentes pièces de précisions utilisées dans l'industrie ou dans la recherche : étude de défauts sur des nanofils ou au sein de revêtements minces par exemple.

Aujourd'hui, de nouveaux appareils permettent en plus d'obtenir une résolution encore meilleure à travers la correction d'aberrations des microscopes électroniques à transmission. Théorisé par Harald Rose dans les années 1990 et réalisé expérimentalement par Maximilian Haider, accompagné par la contribution d'autres chercheurs, en 1998, le correcteur de C_s permet en effet d'obtenir une résolution encore meilleure grâce à une correction nécessitant une défocalisation moins importante.

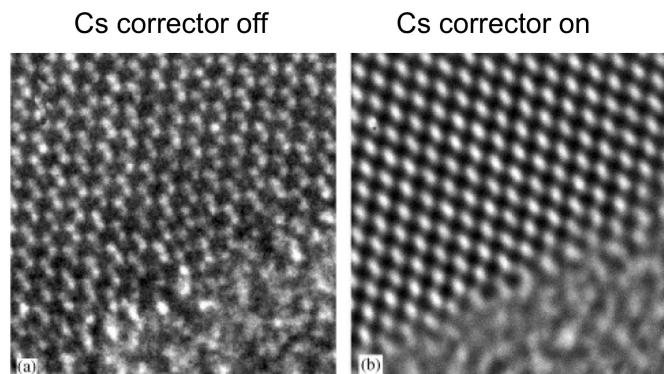


FIGURE 5 – Comparaison d'une image haute résolution sans et avec correcteur de C_s .

2 EBSD

2.1 Qu'est-ce que l'EBSD ?

L'EBSD (electron backscattered diffraction) est une technique SEM basée sur la diffraction des électrons rétrodiffusés. Elle s'applique aux matériaux cristallins comme métaux, céramiques et minéraux et permet de mesurer les orientations cristallographiques, d'identifier les phases et d'analyser la déformation locale. La technique est sensible aux 20–100 nm sous la surface de l'échantillon, ce qui rend sa préparation essentielle.

2.2 Physique du principe et formation des patterns EBSPs (lignes de Kikuchi)

Les motifs EBSD sont constitués de bandes de Kikuchi, générées lorsque les électrons du faisceau subissent d'abord une diffusion élastique dans l'échantillon à une profondeur d'environ 100 nm en-dessous de la surface, créant une source d'ondes diffusées dans toutes les directions. Ces électrons diffusés peuvent ensuite être diffractés de manière cohérente lorsqu'ils satisfont la loi de Bragg ($2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$) pour certains plans (hkl). La diffraction produit, pour chaque famille de plans, deux cônes symétriques d'angle $(\frac{\pi}{2} - \theta)$. Lorsque ces cônes sont projetés sur le détecteur, ils apparaissent en 2D sous forme de deux hyperboles (projection gnomonique) — une claire (ligne d'excès) et une sombre (ligne de défaut) — qui délimitent une bande de Kikuchi.

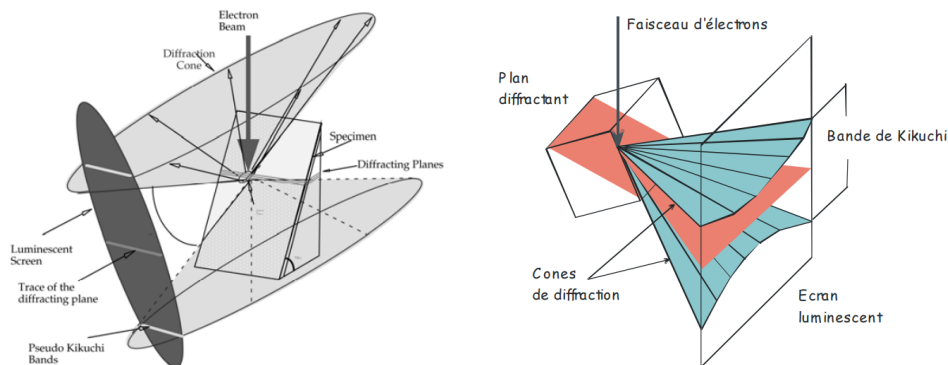


FIGURE 6 – Cônes de diffraction (gauche) et lignes de Kikuchi respectives vues par un écran luminescent (détecteur) (droite).

Quelque caractéristique des bandes de Kikuchi :

- Chaque bande de Kikuchi correspond à la diffraction d'une famille de plans (hkl).
- L'intersection de plusieurs bandes indique la direction commune à ces familles de plans : un axe de zone.
- Les angles entre ces bandes correspondent aux angles entre les plans et leur position est directement lié à l'orientation cristallographique.

2.3 Préparation de l'échantillon

Le volume situé dans les 100 nm sous la surface doit être cristallin et exempt de déformation plastique ou d'oxydation. La préparation inclut un polissage mécanique miroir, suivi si nécessaire

d'un polissage chimico-mécanique, d'une électropolissage ou d'un ion milling. Les matériaux isolants peuvent nécessiter un revêtement mince en carbone ou l'utilisation d'un SEM en mode low-vacuum.

2.4 Acquisition des patterns EBSPs

L'échantillon est incliné d'environ 70° . Cette forte inclinaison est nécessaire pour orienter la majorité des électrons rétrodiffusés vers le détecteur EBSD : sans elle, la plupart des électrons repartiraient perpendiculairement à la surface et n'atteindraient pas la caméra, rendant les bandes de Kikuchi trop faibles pour être observées. La tension d'accélération influence la netteté et la largeur des bandes : des tensions trop basses diminuent l'efficacité de l'écran, tandis que des tensions plus élevées produisent des bandes plus nettes (voire l'image 7), c'est pour cette raison que les tensions utilisées normalement varient entre 20 et 40kV.

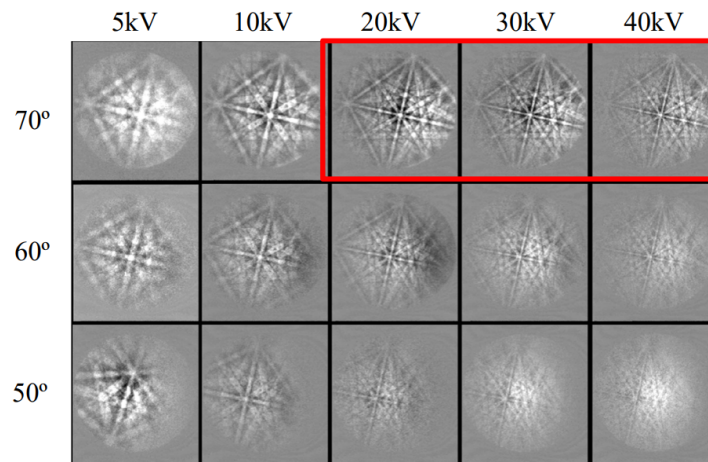


FIGURE 7 – EBSP en fonction du voltage et de l'inclinaison

2.5 La transformé de Hough

Une façon d'indexer les bandes de Kikuchi repose sur la transformation de Hough, qui les convertit en points dans l'espace de Hough. Une fois les bandes converties, elles sont comparées aux modèles cristallographiques pour déterminer phase et orientation des réseaux atomiques.

2.6 Résolution et limites

La résolution angulaire est généralement de $0.1/1^\circ$ en relatif et d'environ 2° en absolu. La résolution spatiale varie entre 20 nm et 1 μm , dépendant du volume d'interaction et du recouvrement des patterns près des joints de grains. La qualité dépend aussi de la taille du spot du rayon, de la luminosité du FEG (Field Emission Gun), du bruit de l'image et de la stabilité géométrique de l'acquisition.

2.7 Applications de l'EBS

Les applications incluent la micro-cristallographie (analyse des symétries d'axes de zone), la mesure d'orientation des grains (application principale) et l'identification de phases en combinaison avec EDS/WDS et des bases de données cristallographiques.

2.8 Exemples, cas d'études

a) Solidification directionnelle d'un alliage base-Ni (fig.8) : Les cartes d'orientation et les figures de pôles montrent l'évolution de l'alignement $\langle 001 \rangle$ à différentes distances du front de solidification.

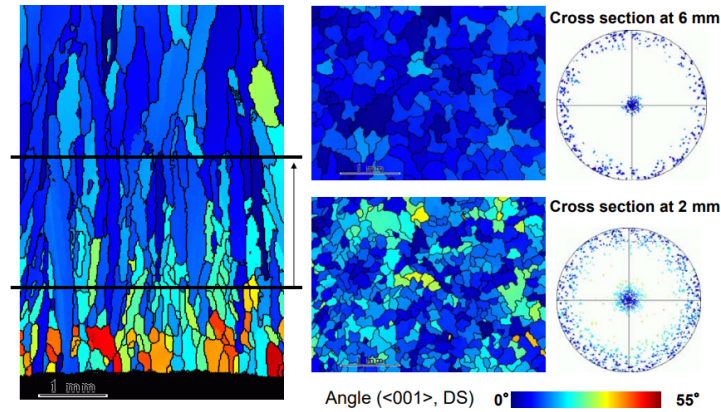


FIGURE 8 – EBSD en fonction du voltage et de l'inclinaison

b) Identification de la phase χ dans un acier duplex (fig.9) : L'EBSDB distingue la ferrite (bcc), l'austénite (fcc) et la phase χ (bcc avec un autre groupe spatial). La carte de phases montre clairement la localisation de la phase χ .

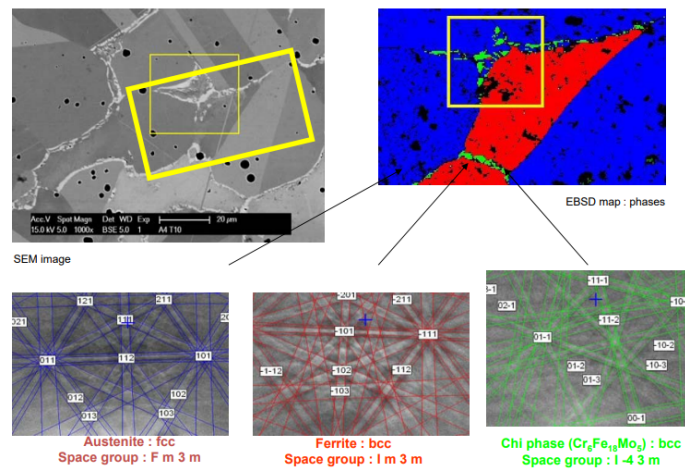


FIGURE 9 – EBSD en fonction du voltage et de l'inclinaison

c) Précipités GdNi₅ dans une superalliage au Ni (fig.10) : Les cartes de phases et d'orientation révèlent la distribution des précipités et leur orientation cristallographique commune.

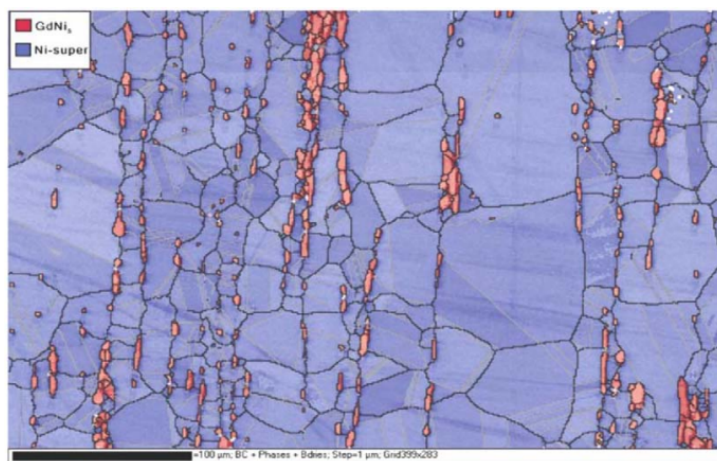


FIGURE 10 – EBSD en fonction du voltage et de l'inclinaison