

Annexe 4

Méthodes d'analyses utilisées pour l'étude de l'oxydation à haute température des bronzes

Nous compléterons ici, de manière plus détaillée, les principes des méthodes présentées succinctement en partie 2.

1 Le Microscope électronique à Balayage MEB et la microsonde électronique de Castaing

1.1 Le microscope à balayage.

La microscopie électronique est une technique très utilisée depuis son invention en 1933 par E. Ruska. On en trouvera une description assez détaillée ainsi que des exemples d'application aux études sur les objets du patrimoine dans le chapitre correspondant du livre de Janssens et Van Grieken (Janssens *et al.* 2004).

La microscopie électronique à balayage est une méthode qui permet l'observation d'un échantillon à des grossissements qu'on ne peut pas atteindre en microscopie de lumière visible (de 35 à 100 000), avec une profondeur de champ importante ce qui permet l'observation d'échantillons rugueux. Par ailleurs les différents détecteurs d'électrons présents dans le microscope permettent de choisir entre plusieurs signaux détaillés ci-dessous.

La microscopie électronique à balayage repose sur l'irradiation de l'échantillon par un faisceau d'électrons focalisé d'énergie de quelques keV (5 à 20 keV) et la détection d'électrons ré-émis par l'échantillon. Le faisceau d'électrons étant très facilement arrêté, l'analyse doit être menée dans une chambre sous vide avec tous les inconvénients que cela peut comporter : limitation de la taille d'échantillon, problèmes de charge avec les échantillons isolants...

Dans un microscope électronique à balayage le faisceau est focalisé (cf. Figure 1) de manière à obtenir une sonde de 1 μm à 0,1 μm de diamètre. Cette sonde balaye une surface carrée sur l'échantillon, le grandissement est donné par le rapport de la taille de l'image fournie par le microscope sur la taille de l'aire balayée. La résolution est déterminée par la taille de la sonde et par la taille du volume d'interaction qui dépend du signal utilisé.

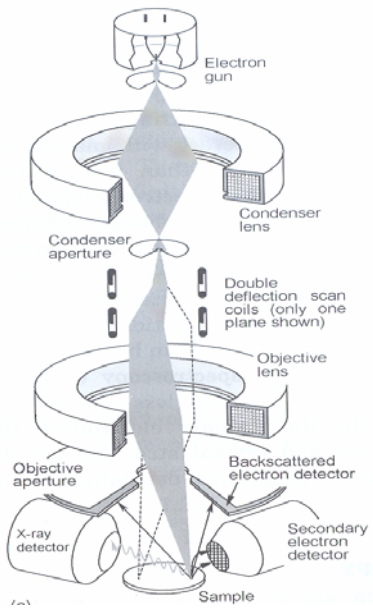


Figure 1 : Schéma de principe du MEB et photographie du MEB KARL ZEISS Gemini 1525 du SRMP – CEA Saclay

Les interactions qui se produisent lors de l'irradiation d'un échantillon par un faisceau d'électrons sont de plusieurs sortes. Elles sont représentées sur la Figure 2.

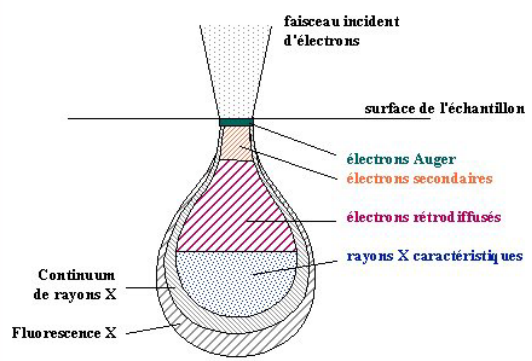
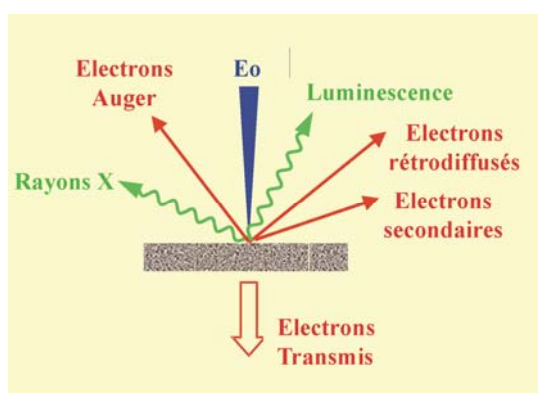


Figure 2 : Schéma des produits des interactions entre le faisceau d'électrons et la matière ainsi que du volume concerné par chacune de ces interactions

L'émission d'électrons secondaires (SE) résulte de l'ionisation des atomes de l'échantillon par le faisceau d'électrons et constitue la première source de contraste électronique. Ces électrons arrachés aux atomes par le faisceau sont de faible énergie (< 50 eV) et ont donc un libre parcours moyen dans la matière très faible (10 nm). L'image formée par ce signal donnera donc des informations de nature topographique avec une grande résolution spatiale, il est utilisé dans notre cas pour identifier la structure des couches (taille de grain, organisation, etc...).

La deuxième grande source de contraste de l'imagerie électronique est constituée par les électrons rétrodiffusés (BSE) à la suite d'interactions entre l'électron incident et les champs coulombiens des nuages électroniques des atomes de la cible. Ces électrons proviennent d'un volume plus important autour du point d'impact (taille caractéristique 100 nm) du fait de leur plus grande énergie. Le contraste de l'image obtenue par la détection de ces électrons est topographique dans une faible mesure mais est surtout un contraste dit atomique ou de composition car il est fonction du nombre de charges des atomes présents dans le pixel irradié. En effet le rendement de rétrodiffusion augmente de façon monotone avec le numéro atomique des atomes cibles. Ces images sont très utiles dans notre cas où nous sommes en présence d'éléments de masses très différentes et permettent d'obtenir des informations sur la composition des couches.

Enfin l'échantillon irradié émet également des photons (sur un domaine qui s'étend du visible aux rayons X) qui proviennent des réarrangements du cortège électronique des atomes après une ionisation. L'analyse en énergie des photons X dont l'énergie, comme nous l'avons vu lors de la description de la méthode PIXE (cf. § 1.3), est caractéristique de l'atome émetteur et permet d'effectuer une analyse élémentaire locale. De toutes les observations effectuées dans un MEB c'est l'analyse élémentaire qui offre la moins bonne résolution à cause du parcours important des rayons X dans la matière, l'information obtenue provient en effet d'un volume autour du point d'impact de taille caractéristique $1 \mu\text{m}^3$ pour un métal de masse moyenne comme le cuivre.

1.1.1 La Microsonde électronique de Castaing

Le principe de la microsonde électronique est équivalent à celui du MEB ; Mais contrairement au MEB qui est surtout optimisé pour l'imagerie, la microsonde est optimisée pour l'analyse élémentaire. L'imagerie disponible en général dans une microsonde est l'imagerie par électrons rétrodiffusés, et le grandissement est moins important que celui qu'on peut avoir dans un MEB, la résolution spatiale est de l'ordre du micron (résolution maximale de l'analyse élémentaire). Enfin l'analyse des photons X émis par la cible ne se fait pas en énergie mais en longueur d'ondes au moyen d'un ou plusieurs spectromètres à dispersion en longueurs d'onde (WDS) qui offrent une meilleure résolution que les spectromètres à dispersion en énergie (détecteurs Si(Li)).

Tous les éléments du béryllium à l'uranium peuvent être analysés avec un seuil de détection de 0,1% massique, les concentrations massiques sont déterminées à partir de témoins calibrés.

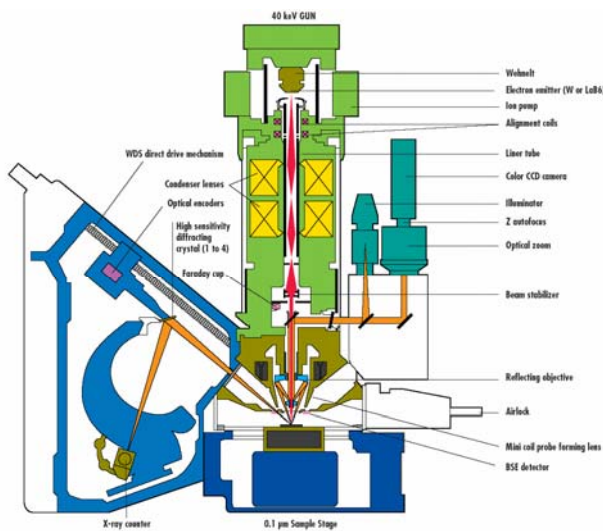


Figure 3 : Schéma de principe et photographie de la microsonde électronique CAMECA SX 50 du SRMP du CEA de Saclay

1.1.2 La Diffraction des Rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique d'identification des structures cristallines. Lorsqu'on irradie la matière avec un faisceau de rayons X, différentes interactions vont se produire. Parmi ces interactions on notera la diffusion élastique des photons incidents par les atomes. Or dans un cristal, l'organisation périodique des atomes va conduire à la formation d'interférences entre les ondes diffusées par les atomes, on notera donc des maxima d'intensité diffusés dans certaines directions de l'espace, tandis que l'intensité diffusée sera faible voire nulle dans les autres, c'est le phénomène de *diffraction*.

La diffraction des rayons X peut servir soit à déterminer les caractéristiques cristallographiques d'une phase connue, soit en identifiant ces caractéristiques et en les comparant à celles d'une base de données, à identifier une phase présente dans un échantillon.

Il existe plusieurs techniques expérimentales de diffraction des rayons X, la méthode de Laue, utilisée pour l'analyse de monocristal et la détermination des structures cristallographiques et la méthode des poudres ou méthode de Debye-Sherrer, utilisée sur polycristaux, principalement pour l'identification des phases.

Le principe de cette seconde méthode est de repérer les angles auxquels sont diffractés les rayons X afin d'identifier les plans cristallographiques responsables de ces diffractions et d'en calculer les distances interréticulaires, caractéristiques d'une phase donnée grâce à la formule de Bragg $2d \sin \theta = n \lambda$. Pour cela on enregistre au moyen d'un détecteur, l'intensité

des rayons X émise par l'échantillon en fonction de l'angle de déviation (2θ) du faisceau incident. La courbe obtenue est un diffractogramme caractéristique de l'échantillon.

Le montage utilisé sur le diffractomètre du C2RMF (diffractomètre Bruker D5000) est le montage dit de Bragg-Brentano modifié car le diffractomètre du C2RMF est équipé d'un miroir de Göbel qui permet l'obtention d'un faisceau parallèle qui libère l'expérimentateur des contraintes de focalisation.

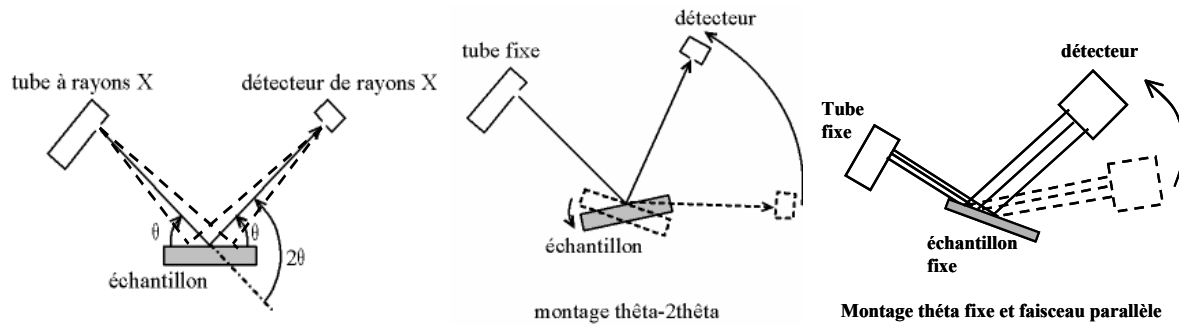


Figure 4 : Définition des angles et des parties mobiles dans le montage de Bragg-Brentano en configuration θ - 2θ et en incidence rasante avec un faisceau parallèle.

1.1.3 La Spectrométrie de Masse d'Ions Secondaires : SIMS

La spectrométrie de masse d'ions secondaires – SIMS – est une des techniques d'analyse basées sur le bombardement d'un échantillon par un faisceau d'ions. On en trouvera une description détaillée ainsi que des applications aux analyses d'objets du patrimoine dans le chapitre correspondant de M. Aucouturier et E. Darque-Cerretti du livre de Janssens (Janssens *et al.* 2004) consacré aux méthodes d'analyses non-destructives d'objets du patrimoine. Le principe de la méthode repose sur l'irradiation d'une petite surface de l'échantillon par un faisceau d'ions lourds d'énergie faible à moyenne (1 à 50 keV). L'interaction entre le faisceau incident et la matière provoque une cascade de collisions atomiques qui vont déboucher sur l'implantation des particules primaires et l'arrachage de composants de la cible constitués de particules chargées (ions secondaires), d'atomes neutres et d'agrégats. Ces particules chargées (soit par le processus de pulvérisation soit parfois par un système de post-ionisation) sont analysées par un spectromètre de masse afin d'en déduire la composition de la cible (cf. Figure 5).

On peut résumer les performances de la méthode comme suit :

- très haute sensibilité pour presque tous les éléments du tableau périodique, y compris l'hydrogène ;

- différenciation entre les différents isotopes d'un même élément, permettant l'utilisation de traceurs isotopiques ;
- mesure, en mode dynamique, de profils de concentration à partir de la surface jusqu'à une profondeur relativement limitée (application aux couches minces, profils de diffusions) ;
- mesure, en mode statique, de la composition élémentaire, voire de la composition moléculaire, des premières couches atomiques ou moléculaires ;
- détermination avec une bonne résolution spatiale de la distribution latérale et en profondeur des éléments voire des espèces chimiques ;
- utilisation des « effets de matrice » pour identifier et parfois quantifier des composants chimiques.

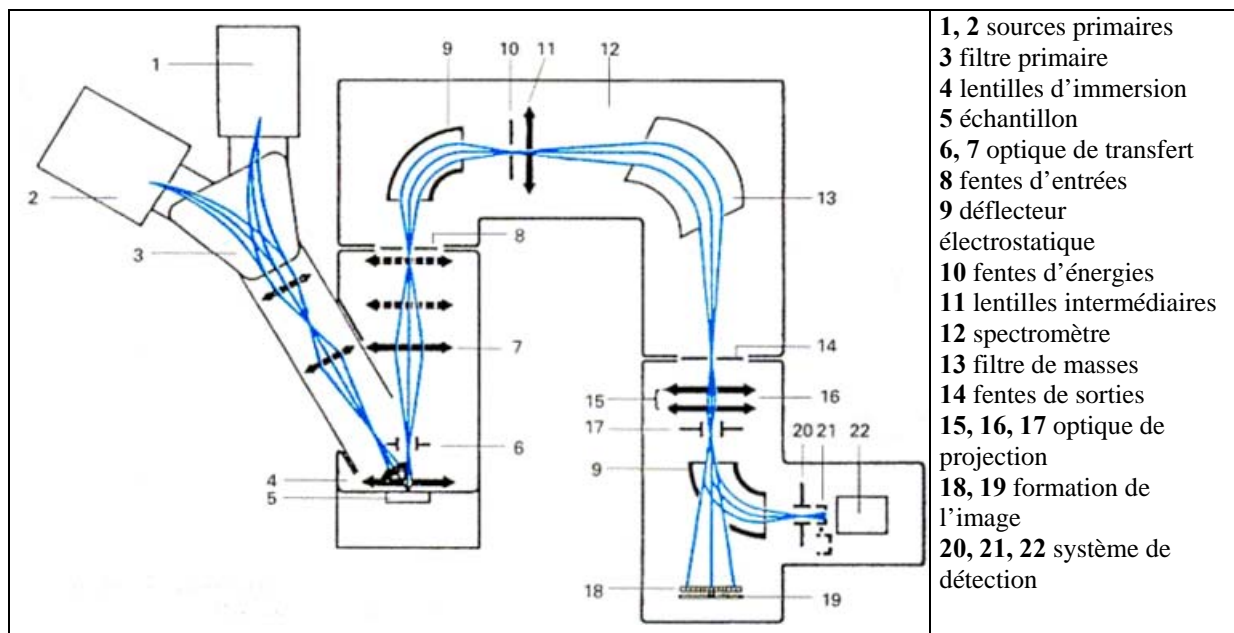


Figure 5 : Schéma de principe du SIMS

La collecte et le traitement du faisceau d'ions secondaire sont limités à une surface appelée surface d'analyse plus petite que la surface abrasée pour ne pas être perturbé par les effets de bord du cratère.

Deux modes de travail sont possibles, ils sont illustrés en Figure 6. Le mode microscope consiste à focaliser le faisceau d'ions secondaires afin d'obtenir une image ou plusieurs images successives de la surface sur le trajet du faisceau et puis à introduire dans l'une de ces images un « diaphragme d'ouverture de champs » délimitant la zone d'analyse. L'analyse et la production de l'image finale concerne l'aire entière délimitée par l'ouverture et la résolution latérale de l'image est limitée par les aberrations « optiques » du système

(aberrations chromatiques, i.e., dispersion en énergie ; aberrations sphériques ; astigmatisme ; et diffusion sur les bords du diaphragme d'ouverture).

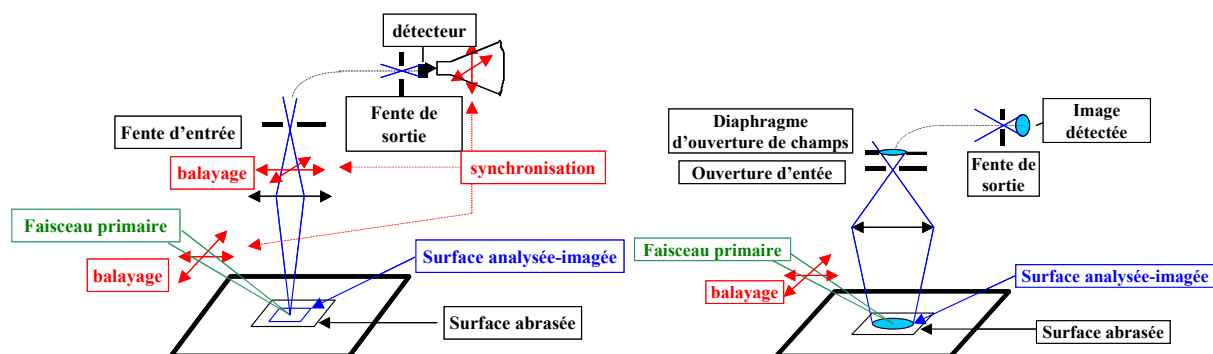


Figure 6 : Mode microsonde (gauche) et mode microscope (droite)

Le mode microsonde est basé sur la détection des ions secondaires filtrés en masse, en synchronisation avec le balayage du faisceau primaire (après correction du temps de vol de ces ions dans le spectromètre). Le signal détecté à un instant t correspond à une position spécifique du faisceau primaire sur un point de la surface de l'échantillon. L'image de la distribution des ions secondaires peut ainsi être reconstruite en envoyant le signal d'intensité de courant d'ions à un tube CRT qui est lui-même également synchronisé (avec correction de temps de vol) avec le balayage du faisceau primaire. La surface analysée est définie par une sélection électronique du signal correspondant. La résolution latérale dépend de la qualité de cette sélection, de la taille du faisceau ainsi que de la constante de temps de détection qui définit la taille des pixels.

Nous avons pour notre part utilisé le mode microscope.

Références

Janssens K. and R. V. Grieken, Eds. (2004). Non-destructive microanalysis of cultural heritage materials. Comprehensive analytical chemistry. Elsevier B.V., Amsterdam.