

NOUVELLES PERSPECTIVES EN MICROSCOPIE INTE-
GREE : LES LAMES ULTRA-MINCES
ET LA MICRO-ANALYSE LASER

par Luis-Marie BRESSON (1)

INTRODUCTION

Les techniques microscopiques utilisées actuellement en pédologie peuvent se regrouper en trois "chaines" logiques :

- observation d'agrégats : loupe binoculaire, microscope électronique à balayage (MEB), microsonde électronique,
- observation de lames minces: microscope optique, microsonde électronique,
- observation de suspensions: microscope électronique à transmission (MET), microdiffraction électronique, microsonde électronique.

En pédologie, c'est encore la "chaîne" du microscope optique qui s'avère la plus riche d'enseignements, bien que le MEB soit très précieux dans les études d'altération ou d'organisation (porosité, orientation,) notamment, et que le MET soit fort utile pour nombreux problèmes d'ordre minéralogique. Malheureusement, l'ultra-micromorphologie échappe à son domaine d'application.

Certes, la "microscopie intégrée", c'est -à-dire l'utilisation simultanée et coordonnée de ces différentes techniques, permet de pallier à leurs principales insuffisances; il est néanmoins apparu nécessaire d'étudier les modalités de l'adaptation à l'étude des sols de deux nouvelles techniques microscopiques qui se situent dans la "chaîne" de la lame mince (2).

(1) Laboratoire de Géologie-Pédologie de l'I.N.A. Paris Grignon. 78850 THIVERVAL-GRIGNON (France).

(2) Dans cette note, seuls sont exposés les aspects techniques de cette étude; les résultats scientifiques obtenus feront l'objet d'autres publications.

PERSPECTIVES EN MICROSCOPIE INTEGREE

A. - LES LAMES ULTRA-MINCES

1) Principe

Une lame mince de sol ne peut être observée dans un microscope électronique à transmission ordinaire (100KV) que si son épaisseur ne dépasse pas quelques centaines à quelques milliers d'angstroems. De telles lames, dites "ultra-minces", ont été réalisées depuis de nombreuses années par des métallurgistes, des géologues, des physiciens, à l'aide de microtomes spéciaux ou par attaque chimique; mais ces procédés de fabrication n'étaient guère applicables au sol, matériau généralement très hétérogène physiquement et chimiquement.

L'amincissement ionique, technique mise au point vers 1960 tant aux U.S.A. qu'en France, (où on doit citer les travaux du Professeur PAULUC), permet de réduire l'épaisseur d'une lame mince classique de 25-30 jusqu'à l'obtention de la transparence électronique.

L'agent érosif est constitué par un faisceau d'ions accélérés qui bombardent la surface de l'échantillon: les ions pénètrent dans la structure du matériau et percutent les atomes du réseau qui sont ainsi projetés, de proche en proche, jusqu'à ce que la perte d'énergie soit telle que les collisions n'entraînent plus de déplacement d'atomes. Lorsqu'un atome ainsi percuté est proche de la surface, il peut être projeté hors du réseau: il y a donc micro-érosion du matériau, à l'échelle atomique.

2) Schéma opérationnel

L'échantillon imprégné, soigneusement poli, est collé sur une lame de verre avec du "Lakeside", puis façonné pour obtenir une lame mince de 30 à 50 μ d'épaisseur, dépourvue de lamelle couvre-objet. Une meule annulaire permet alors le découpage de petits disques de 3 mm de

diamètre qui sont décollés de la lame de verre par chauffage, nettoyés à l'alcool, et montés dans un porte-échantillon spécial.

Les deux faces de l'échantillon sont ensuite soumises au bombardement d'ions Argon accélérés sous une tension de 5 à 10 KV (densité ionique de l'ordre de $300 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) l'amincissement, qui s'effectue à une vitesse de l'ordre de 2μ par heure, est contrôlé grâce à un petit microscope, et peut être arrêté automatiquement, par divers dispositifs, dès l'apparition d'un trou dans l'échantillon.

3) Analyse critique des résultats obtenus (1)

a) La difficulté la plus importante que rencontre l'amincissement ionique d'un matériau très hétérogène réside dans l'érosion différentielle des différents constituants. La vitesse de l'amincissement (définie par le nombre d'atomes érodés par ion incident) dépend en effet des caractéristiques propres de l'appareil (gaz utilisé, tension d'accélération), mais aussi, et dans une très large mesure, des caractéristiques de l'échantillon (PAULUS, 1974):

- composition chimique de la cible:

en première analyse, les atomes les plus légers sont les moins érodés (la résine d'imprégnation s'avère effectivement très résistante), mais en réalité la vitesse d'érosion présente, en fonction du numéro atomique de la cible, des variations périodiques dont les lois ne sont pas encore élucidées.

- nature du plan cristallin:

l'amincissement est d'autant plus rapide que le plan cristallin bombardé est plus dense, mais les différences sont d'autant moins marquées que le système cristallin est complexe.

(1) Les essais ont été réalisés à l'Université PARISVI, grâce à l'amabilité de Mme GANDAIS et de M. GUILLEMIN, sur un appareil conçu par le Professeur PAULUS.

PERSPECTIVES EN MICROSCOPIE INTEGREE

- incidence du bombardement :

pour un faisceau assurant une densité ionique constante , il apparaît que la vitesse d'érosion est stable, entre 0 et 75°, et qu'elle décroît ensuite très rapidement.

M. PAULUS a partiellement résolu le problème de l'érosion différentielle en opérant sous incidence rasante (75°, avec finition à 83°); cette formule permet en effet, non seulement de réduire la pénétration des ions dans le matériau, et donc de limiter les risques de perturbation du réseau, mais aussi d'atténuer considérablement les irrégularités d'épaisseur de la lame ultra-mince, irrégularités dues tant aux irrégularités de la topographie originelle de l'échantillon qu'à sa porosité, ou à son hétérogénéité cristallographique.

Finalement, les irrégularités des lames ultra-minces que nous avons réalisées nous ont paru tenir principalement à la fragilité des lames minces de sol qui se manifeste lors des opérations de découpage, de décollage et de montage des petits disques de 3 mm de diamètre, opérations préalables à l'amincissement proprement dit.

b) La durée de fabrication d'une lame ultra-mince par bombardement ionique constitue également un inconvénient assez sérieux: l'amincissement nécessite en effet entre 15 et 25 heures, durée considérable, qu'il faut augmenter du temps dévolu à l'entretien (la Cathode doit être nettoyée et polie toutes les 50 heures environ !).

Ainsi, l'accès des amincisseurs ioniques s'avère extrêmement difficile, d'autant plus que ces appareils sont encore très peu répandus.

c) Néanmoins, l'application à l'étude des sols de cette technique déjà utilisée avec succès par des physiciens, des céramistes, des cristallographes....., nous semble tout à fait possible. Nos premiers essais nous permettent d'entrevoir de nouveaux domaines d'investigation dans le cadre de la chaîne microscopique de la lame mince : citons

notamment les déterminations cristallographiques ultra-fines, in situ (photos n° 1 et 2), l'étude des ultra-micro-assemblages (photo n° 3), sans compter les ultra-micro-analyses autorisées par une microsonde associée.

B. - LA MICRO-ANALYSE LASER

1) Principe

Le principal handicap du microscope optique, outre son pouvoir de résolution assez faible, réside dans la difficulté de réaliser des analyses chimiques sur lames minces dans les bonnes conditions: le passage à la microsonde électronique pose en effet des problèmes pratiques liés au repérage de la zone à analyser et à la métallisation de l'échantillon.

Le micro-analyseur spectral à laser, dû au Professeur MCENKE (1968), couplé à un microscope polarisant, permet d'obtenir simultanément à l'observation de l'échantillon en lumière transmise ou en lumière réfléchie, une analyse chimique élémentaire totale.

On focalise en effet, sur une zone choisie de l'échantillon, un mince faisceau laser porteur d'une grande énergie: un volume d'environ 15μ de diamètre au minimum est ainsi volatilisé à l'état d'un plasma ionisé dont les éléments sont déterminés et dosés par spectrométrie d'émission.

2) Eschéma opérationnel

Aucune préparation n'est nécessaire pour l'échantillon, qui peut être soit un agrégat brut, soit une lame mince non recouverte. Lorsqu'au cours de l'étude sous le microscope, on désire procéder à une analyse, on centre simplement la zone choisie à la croisée du réticule et on déclenche l'éclair laser.

Focalisé sur une très petite surface, le faisceau laser permet, grâce à son énergie très élevée, la vaporisation

PERSPECTIVES EN MICROSCOPIE INTEGREE

sation immédiate de quelques microgrammes de matériau, et l'excitation des gaz obtenus à l'état de plasma. L'ionisation du plasma peut être améliorée par étincelage entre deux électrodes de graphite (tension de 2,5 KV environ) ; cette étincelle est soit induite par le plasma lui-même, soit déclenchée quelques centaines de microsecondes après l'éclair laser.

Les radiations émises par le plasma ionisé sont captées par un spectrographe à prisme ou à réseau, et enregistrées sur une plaque photographique sur laquelle on enregistre également un spectre de référence, celui du Fer. La plupart des éléments, à partir du Lithium, peuvent être dosés.

3) Analyse critique des résultats obtenus (1)

a) Les essais effectués ont montré qu'il était possible de bien maîtriser les dimensions du cratère cylindrique provoqué par le faisceau laser.

La nature de l'échantillon a une influence non négligeable: ainsi, les cratères sont plus grands dans la résine d'imprégnation que dans un minéral ou dans la lame de verre; cependant, dans le cas d'un échantillon de sol, les dimensions du cratère restent assez constantes, et dépendent essentiellement d'un certain nombre de paramètres modifiables de l'appareil.

Le diamètre du cratère peut ainsi être réglé de plusieurs façons: on obtient les cratères les plus fins en diminuant la tension et la capacité de charge du laser, en augmentant la puissance des objectifs, ou encore, en diminuant la taille du diaphragme (photo n° 4).

La profondeur du cratère varie dans le même sens que son diamètre; cependant, à diamètre égal, on peut la modifier considérablement (photos n° 5 et 6) grâce au "Q Swith". En effet, une impulsion laser normale, de 500 μ s environ, se compose de 100 à 250 micro-impulsions succe-

ssives qui volatilisent des couches de plus en plus profondes de l'échantillon. Grâce à une couche semi-transparente (constituée d'un colorant organique en solution), qui ne transmet le faisceau laser qu'après avoir absorbé une certaine quantité d'énergie, on peut obtenir une impulsion composée seulement de deux ou trois impulsions élémentaires de très haute énergie. La volatilisation ainsi obtenue est plus superficielle; elle est également plus rapide - à énergie égale-, ce qui améliore la fiabilité de l'analyse.

En définitive, les dimensions minimales qu'on ait pu obtenir, avec une bonne reproductibilité, sur une lame mince d'illite sont : 15 μ pour le diamètre et 10 μ pour la profondeur.

b) Si la première phase de la micro-analyse laser -la vaporisation- s'avère donc aisément maîtrisable, la seconde phase -l'analyse spectrale- présente toutes les difficultés intrinsèques de la spectrométrie d'émission, qui nécessite de l'opérateur une expérience certaine.

Les déterminations qualitatives des éléments présents dans l'échantillon sont souvent longues et fastidieuses, de même que les estimations semi-quantitatives sur la base de la densité optique des raies spectrales obtenues. Pour tenir compte des très nombreuses interférences entre les différents éléments, on doit disposer de standards sous forme de pastilles à base de Carbone, bien qu'on puisse souvent se contenter de la méthode de l'étalon interne pour les analyses comparatives semi-quantitatives.

(1) Les essais ont été réalisés sur le CARL ZEISS LMA 1 de l'École Nationale Supérieure de Géologie Appliquée et de Prospection Minière de Nancy, grâce à l'amabilité de Monsieur SAMAMA et de Madame ROUILLER, ainsi que sur le LMA 10 de démonstration des Etablissements CARL ZEISS, à IENA.

PERSPECTIVES EN MICROSCOPIE INTEGREE

Nous travaux dans ce domaine ne sont encore qu'amorcés, mais on peut citer ceux du laboratoire de M. SAMAMA à l'École Nationale de Géologie de Nancy, au cours desquels la sensibilité de l'appareil utilisé s'est révélée assez satisfaisante ; pour un cratère, assez gros il est vrai, de 100 μ de diamètre, LEJEAL (1975) obtient les seuils suivants :

Argent (dans une galène)	: 25 ppm
Bismuth (dans une galène)	: 250 ppm
Plomb (dans un feldspath)	: 150 ppm

et dans certains cas, le seuil de détectabilité est nettement inférieur à celui de la microsonde électronique, notamment pour le Béryllium.

c) La microanalyse spectrale à laser présente donc un certain nombre de qualités très précieuses pour le micro-morphologue :

- . absence de préparation de l'échantillon
- . intégration de la sonde et du microscope: les corrélations entre les observations morphologiques et les analyses sont immédiates,
- . extraction par vaporisation : on sait ce qui a été effectivement analysé,
- . bonne sensibilité.

Par contre, d'importants inconvénients peuvent être signalés :

- . destruction de la zone analysée,
- . selectivité parfois insuffisante eu égard au pouvoir de résolution du microscope: on ne peut guère obtenir des cratères de moins de 15 μ de diamètre, dimension au-dessous de laquelle certains dosages seraient d'ailleurs impossibles,
- . sur l'appareil utilisé, enregistrement photographique des spectres, ce qui est plus lourd à manier que l'intégration électronique l'on trouve sur les microsondes,
- . pas d'images de répartition.

CONCLUSION

A la suite de ces premiers essais, les lames ultra-minces apparaissent extrêmement précieuses pour le pédologue, malgré leur fabrication délicate et exceptionnellement longue : elles constituent en effet le moyen unique d'étudier de façon complète (morphologie - structure, orientation,, minéralogie, composition chimique) un échantillon de sol non perturbé, et ceci à l'échelle ultra-microscopique.

Si la micro-analyse laser présente des qualités séduisantes (rapidité de mise en œuvre, coût raisonnable) elle a un concurrent redoutable dont les performances sont bien établies : la microsonde électronique. Mais en réalité, les deux techniques semblent plus complémentaires que concurrentes, et la comparaison de leurs domaines d'utilisation doit être poursuivie.

D'autres techniques sont actuellement testées par des pédologues quant à leurs possibilités dans le domaine de l'étude des sols (citons notamment la sonde ionique - IMMA); cependant, si les qualités de la micro-analyse laser et, surtout, des lames minces, sont confirmées par les essais ultérieurs, la chaîne de la lame mince se trouverait renforcée de façon décisive.

RESUME

Les techniques microscopiques utilisées actuellement en pédologie peuvent se regrouper en trois "chaînes" logiques:

- observation d'agrégats : loupe binoculaire, MEB, microsonde.
- observation de lames minces : microscope optique, microsonde.
- observation de micro-prélèvements perturbés : MET, micro-diffraction, microsonde.

PERSPECTIVES EN MICROSCOPIE INTEGREE

En pédologie, c'est encore la chaîne du microscope optique qui s'avère la plus riche d'enseignements, bien que le MEB soit très précieux dans les études de porosité ou d'altérations notamment, et que le MET soit fort utile pour tous les problèmes d'ordre minéralogique.

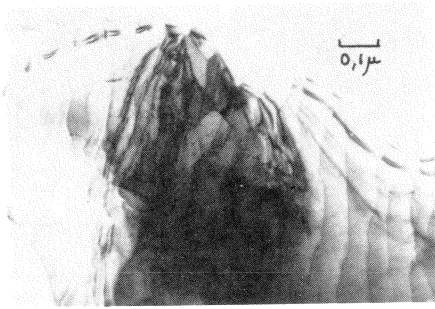
Certes, la "microscopie intégrée", c'est-à-dire l'utilisation simultanée et coordonnée de ces différentes techniques, permet de pallier à leurs principaux défauts; il est néanmoins apparu nécessaire d'étudier les modalités de l'adaptation de deux nouvelles techniques microscopiques à l'étude des sols.

Micro-analyse LASER

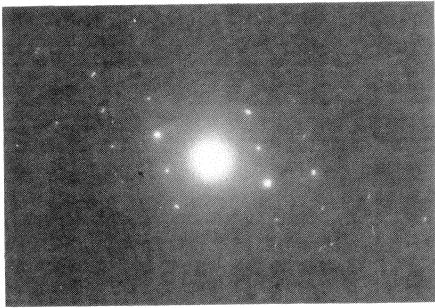
Cet appareil, monté sur un microscope polarisant, permet de focaliser sur une zone choisie de l'échantillon un mince faisceau laser porteur d'une grande énergie : un volume d'environ 15 μ m de diamètre au minimum est ainsi volatilisé à l'état de plasma ionisé et les éléments sont analysés par spectrométrie d'émission. Cet appareil s'avère extrêmement pratique : sans préparation de l'échantillon (qui peut être soit un échantillon brut, soit une lame mince de sol non couverte), simultanément à l'observation sous le microscope, on peut obtenir une analyse globale très sélective.

Cependant, contrairement à la microsonde, on ne dispose pas d'image de répartition, et les analyses ne sont pas intégrées électroniquement (un spectre photographique est assez fastidieux à dépouiller); la sélectivité y est plus de 100 fois inférieure, mais elle est suffisante dans un grand nombre de cas, d'autant plus que l'on "voit" ce qui a été effectivement analysé.

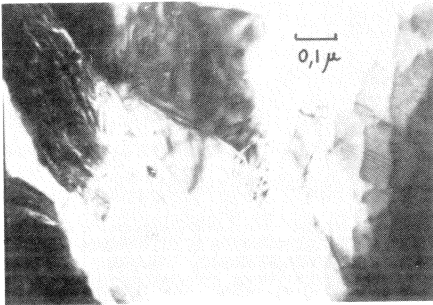
Quelques exemples permettent d'illustrer la sensibilité et la précision de ce micro-analyseur ainsi que la place qu'il pourrait tenir en microscopie des sols.



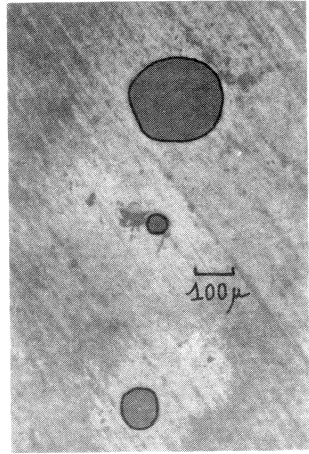
1



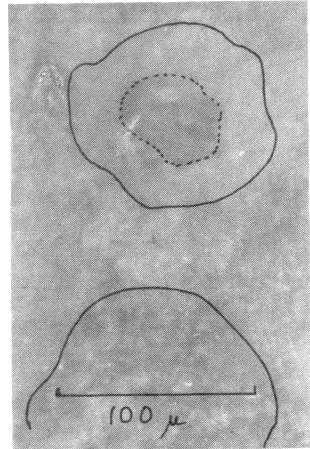
2



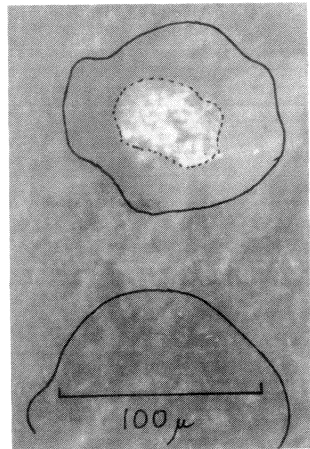
3



4



5



6

LAME ULTRA-MINCE : Galet de Serpentine

- 1 : Antigorite
- 2 : Microdiffraction d'antigorite
- 3 : Ultramicroassemblage

MICRO-ANALYSE LASER : Dimensions des cratères

- 4 : Contrôle du diamètre
- 5 : Cratères isodiamétriques,...
- 6 : ...en lumière transmise, seul le cratère supérieur atteint la lame de verre.

BIBLIOGRAPHIE

- BARBER, D. J. (1970) - Thin foils of non-metals made for electron microscopy by sputter-etching. *Journal of Materials Science*, 1970, Vol. 5, pp. 1-8.
- BISDOM, E. B. A. & alia (1975) - Energy dispersive X-ray analysis on thin sections and unimpregnated soil material. *Neth. J. Agric. Sci.*, 1975. n° 2, pp. 113-125.
- BOCQUIER, G., NALOVIC Lj (1972) - Utilisation de la microscopie électronique en pédologie. *Cah. CRSTOM, sér. Pédol.* Vol. X, n° 4, 1972, pp. 411-434.
- BROWN, J. L. & JACKSON, M. L. (1973) - Chlorite examination by ultra microtomy and high resolution electron microscopy. *Clays and clay Mineral*, 1973, Vol. 21, pp. 1-7.
- LEJEAL (1975) - Essai de mise au point du spectrolaser. *Doc. ronéo, Nancy*, 34 p.
- MOENKE, H. & MOENKE-BLANKENBURG, L. (1968) *Einführung in die Laser-Micro-Emissionspektalanalyse*. 2e éd. Akad. Verlagsges. 1968, Leipzig.
- PAULUS, M. (1974) - Le bombardement ionique, moyen d'étude de la microstructure des matériaux. *Spectra 2.000*, 1974, n° 7, pp. 43-53.
- RADCLIFFE, S. V. & alia (1970) - High voltage (800 KV) electron petrography of type B rock from Apollo 11. *Proceedings of the Apollo 11 Lunar Science Conference*, Vol. 1, pp. 731-748.
- SMIRNOV, V. I. & alia (1974) - L'étude des éléments traces dans les sulfures des gisements de pyrite à l'aide du microscope à laser pour micro-analyses spectrales LMA 1 du VEB Carl Zeiss IENA. *Revue d'Iena*, 1974, n° 4, pp. 240-244.

PERSPECTIVES EN MICROSCOPIE INTEGREE

- WILLAIME, C., BROWN, W.L. & GANDAIS, M. (1973)
An electron-microscopic and X-ray study of complex exsolution textures in a cryptoperthitic alkali feldspar. *Journal of Materials Science*, 1973, Vol. 8, pp. 461-466.