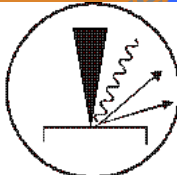


GN
MEBA



GRUPEMENT NATIONAL DE
MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE
ET DE MICROANALYSES



En convention de coopération avec la Société Française de Physique

Réunion GN-MEBA 8-9 décembre 2005

*Le Microscope Electronique à Balayage à pression variable et l'analyse EDS
(Environnemental)*

Lahcen KHOUCHAF

**Analyse Physique, Centre de Recherche de l'Ecole des Mines de
Douai**

Plan

- **Introduction**
- **Définitions : SEM, VPSEM, ESEM**
- **Interaction électrons gaz :**
 - **Collision élastique**
 - **Collision inélastique**
- **Formulation du Phénomène du « skirt = fraction diffusée du faisceau d'électrons primaire »**
 - **Fraction non diffusée**
 - **Fraction diffusée « skirt »**
- **Modélisation de la fraction non diffusée : Vapeur d'eau, Hélium**
- **Etude expérimentale**
- **Application à l'étude de la diffusion des cations dans SiO₂**
- **Conclusions**

Approche multi-technique et multi- échelle pour l 'étude des propriétés structurales des matériaux hétérogènes

Thématique : Propriétés et structures

Aspects ordre local et ponctuel

Matériaux hétérogènes
Siliceux (SiO_2)

Microscopie Electronique et microanalyse comme sonde ponctuelle

La microanalyse X constitue une étape importante dans l'étude et la caractérisation des matériaux hétérogènes.

Habituellement, le système de microanalyse X est associé à la Microscopie Electronique à Balayage Classique (MEB).

Récemment, ce système est de plus en plus associé à la Microscopie Electronique à Balayage Environnementale (MEBE) ou à pression variable.

Faisceau d'électrons primaire

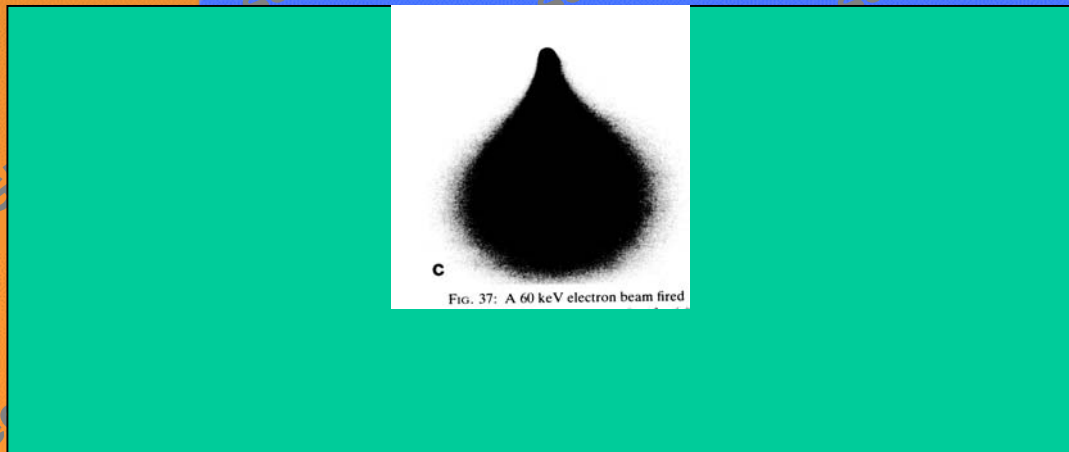
Microanalyse X

Analyse élémentaire
Cartographie X
Cathodoluminescence (visible)

Imagerie

Contraste chimique : Z
Contraste topographique

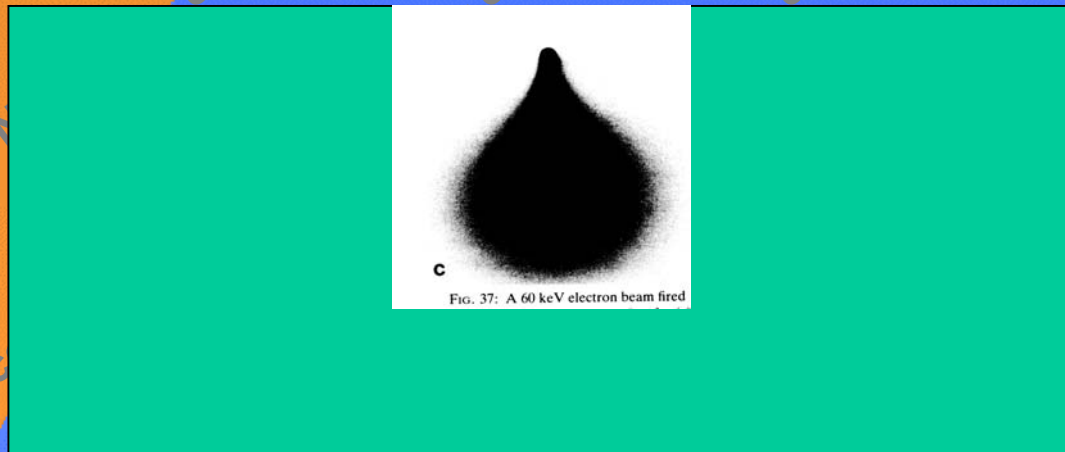
Diffraction électronique



c
FIG. 37: A 60 keV electron beam fired

Considérations Théoriques *MEB classique*

- Faible pression (**10^{-6} Torr**)
- Diffusion du faisceau d'électrons négligeable
- Petite taille du faisceau d'électrons



La zone analysée est fonction de l'interaction **électrons/matière** :
diffusion des rayons X.

MEB classique

Avantages

- Faible diffusion du faisceau d'électrons
- Meilleure résolution en microanalyse X

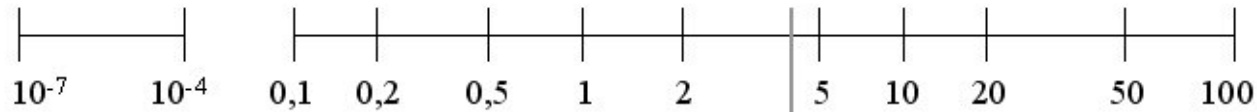
Contraintes/limites

- Préparation d'échantillons
- Méthode destructive
- Pas d'observation directe d'échantillons isolants,
- Etude impossible de matériaux hydratés ou huileux
- Etude de phénomènes dynamiques limitée

Différents domaines de pression

Vide en Torr

(1 Torr = 133 Pascal = 1,33mBar)



MEB

MEB
« low
vacuum »

MEBE

4,6 Torr
(minimum pour H₂O liquide)

Danilatos, 1988

Différents domaines de pression

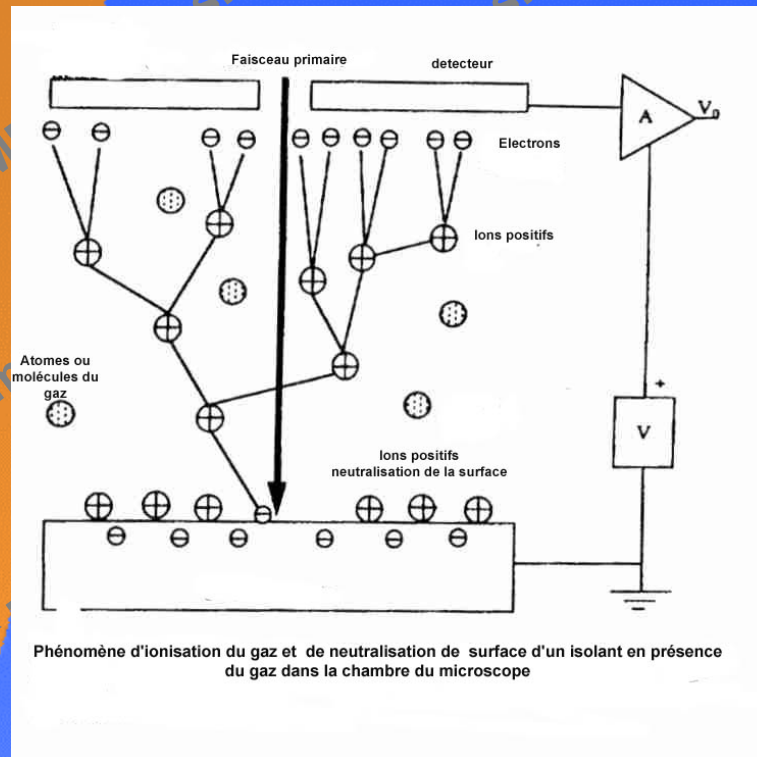
ESEM – VPSEM

La distinction entre MEBE et MEB à pression variable est basée sur la possibilité d'atteindre une pression dans la chambre capable de maintenir en équilibre H₂O vapeur et H₂O liquide

Pour un échantillon refroidi à 2°C, cette équilibre est atteinte pour une pression de 660 Pa (5 Torr)

Une limite de pression arbitraire est définie à 100 Pa (0.75 Torr)

MEB Environnemental : Contexte

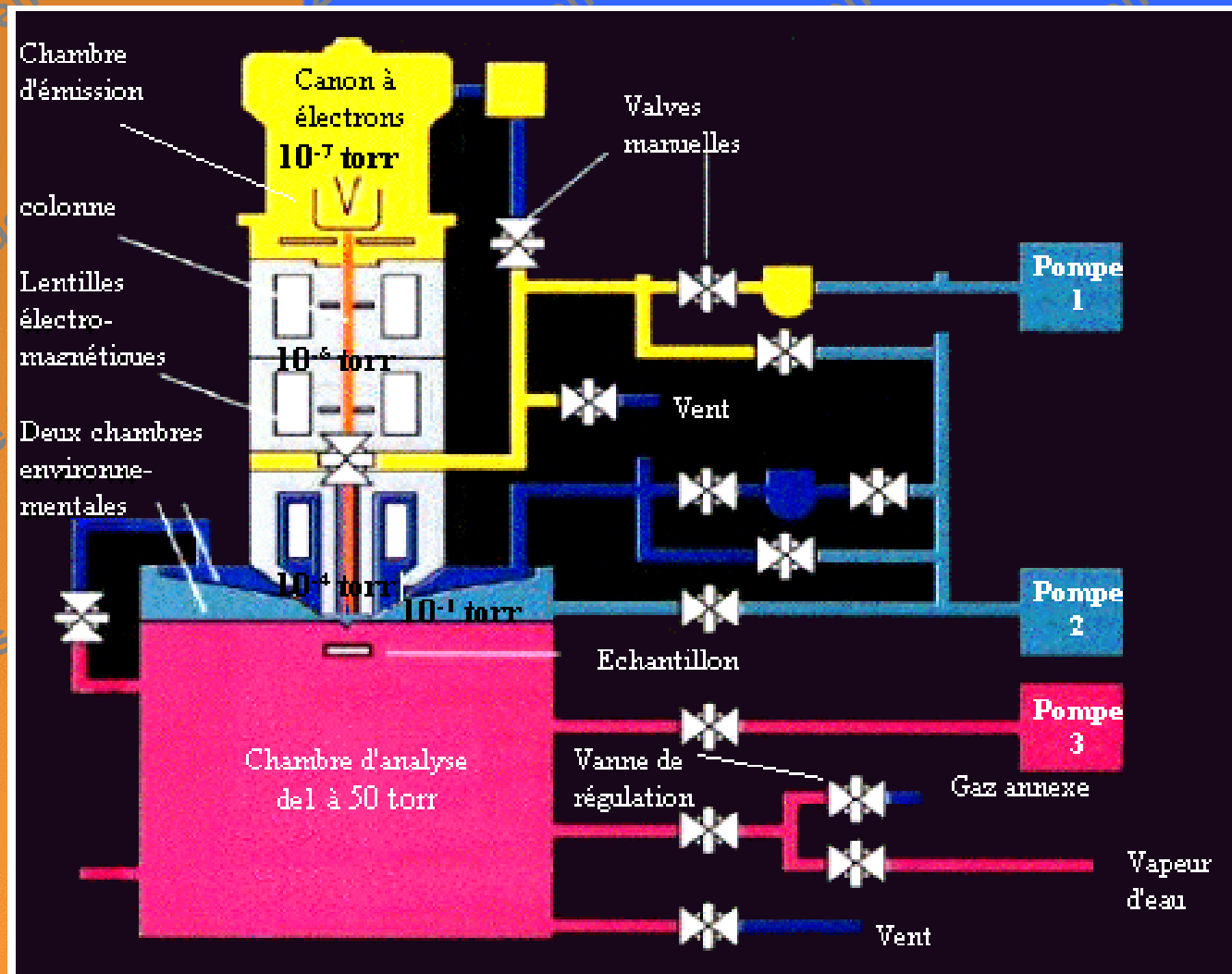


• Avantages

- Aucune préparation d'échantillons
- Méthode non destructive
- Observation d'échantillons isolants, hydratés, huileux
- Suivi de phénomènes dynamiques

• Inconvénients

- Elargissement du faisceau d'électrons
- Diminution de la résolution et de la précision des résultats de la microanalyse X et de l'imagerie



*Systeme de pompage du
MEB Environnemental (D'après
ElectroScan)*

Considérations Théoriques MEB à pression variable

- Pression importante (jusqu'à 50 Torr!!)
- Diffusion du faisceau d'électrons non négligeable

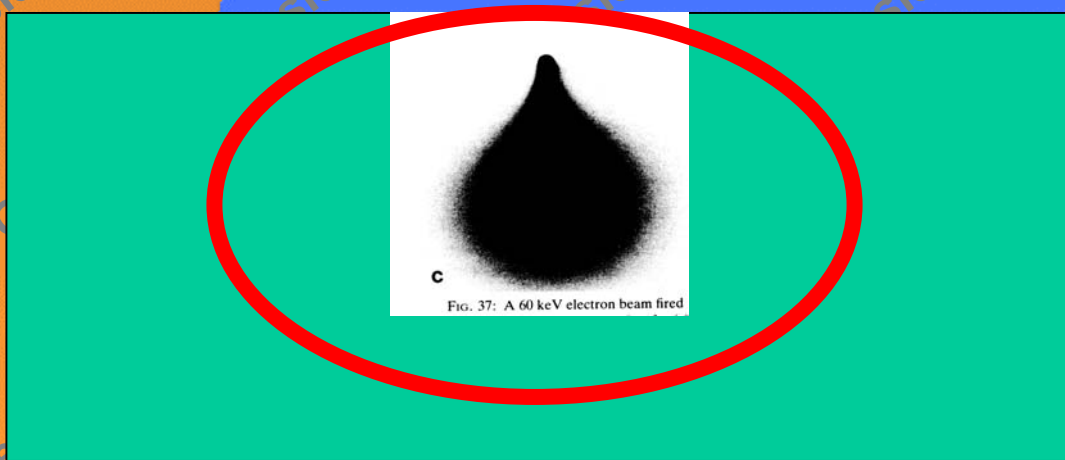


FIG. 37: A 60 keV electron beam fired

La zone analysée

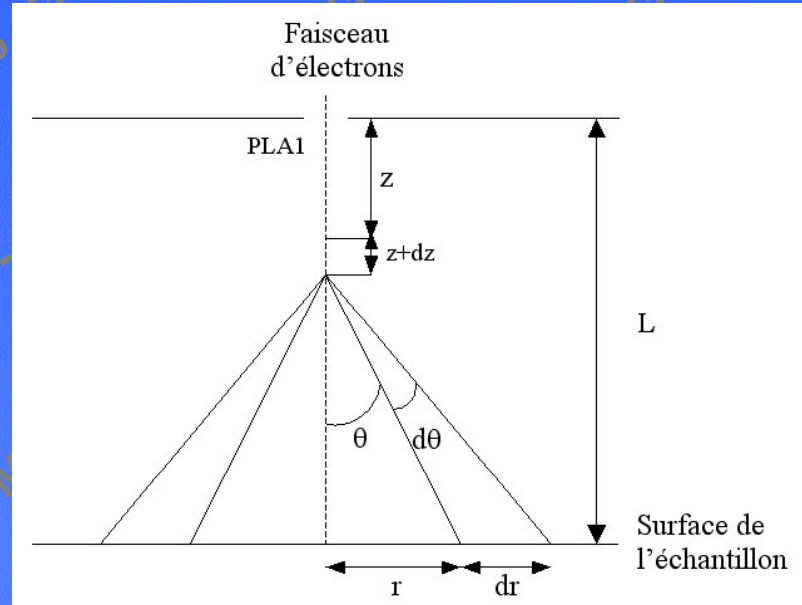
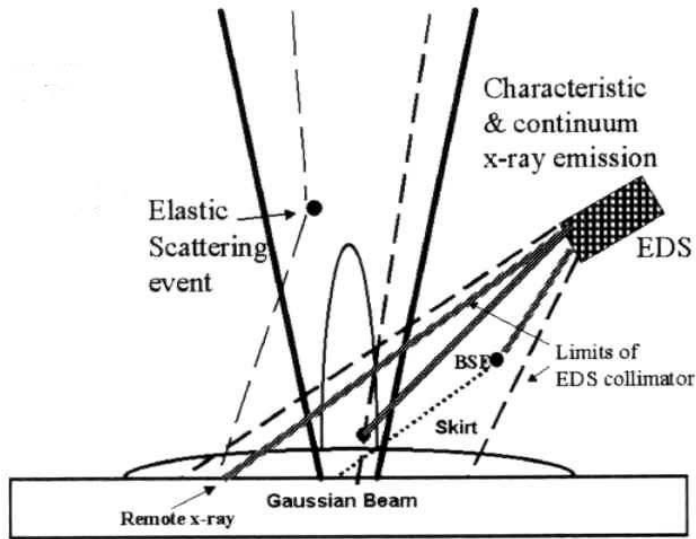
=

diffusion des rayons X (électrons/matière)

+ diffusion du faisceau d'électrons (électrons/environnement)

Formulation théorique du phénomène de diffusion du faisceau d'électrons

« skirt »



Nist 2002

- Diffusion inélastique : ionisation du gaz et création de rayons X parasites
- Diffusion élastique : skirt

Formulation théorique du phénomène de diffusion du faisceau d'électrons

« skirt »

Pour un faisceau de départ de 10nm,

$$V = 20 \text{ kV}$$

$$P = 800 \text{ Pa}$$

$$Z=18$$

Correspond un skirt de 1 mm = 1000 microns = 1000000 nm

Rapport skirt /faisceau de 100.000 fois à l'arrivée à la surface de l'échantillon

Formulation théorique du phénomène de diffusion du faisceau d'électrons

« skirt »

- Le comportement d'un électron en traversant une couche de gaz d'épaisseur L peut être subdivisé en deux parties:

- 1- Sans collision
- 2- Avec collision

- Le nombre moyen de collisions par électron :

$$m = L/L_e$$

Avec L_e : libre parcours moyen de l'électron entre deux collisions

$$L_e = 1 / \sigma_t n$$

- σ_t est la section efficace totale des particules du gaz,
- n est le nombre de particules de gaz par unité de volume,

D'où

$$m = \sigma_t \times n \times L$$

Notion de probabilité

La probabilité $P(x)$ pour qu'un électron subit x collisions ($x=0,1,2,3,\dots$) est donnée par la distribution de Poisson

$$p(x) = \frac{m^x e^{-m}}{x!}$$

Lorsque le gaz est très dilué ou L très petit :

$$m \ll 1$$

pour $x=1$ soit $p(1) = m$

$$m = \sigma_t \times n \times L$$

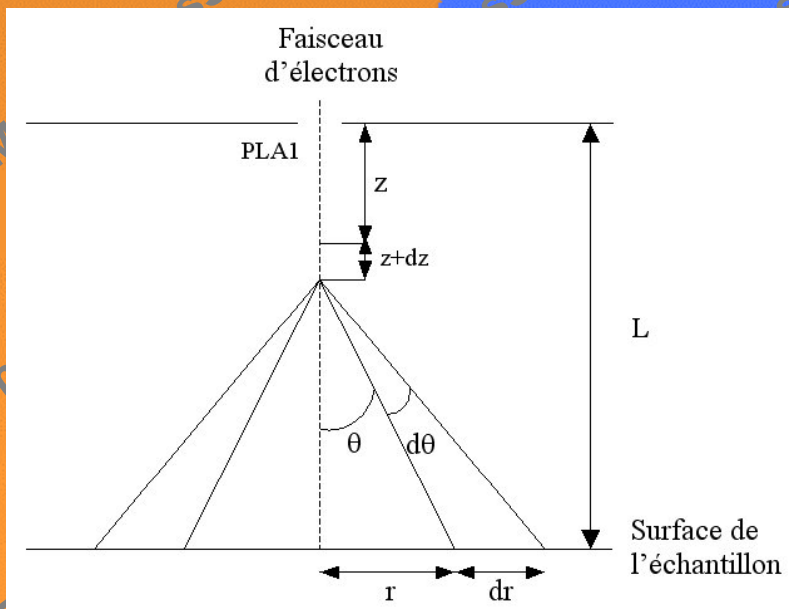
La probabilité d'avoir une collision est égale au nombre de collisions par électron

1- Sans collision

- **Parcours d'une distance z sans collision**
- **La probabilité pour qu'un électron traverse une distance z sans collision est donnée par :**

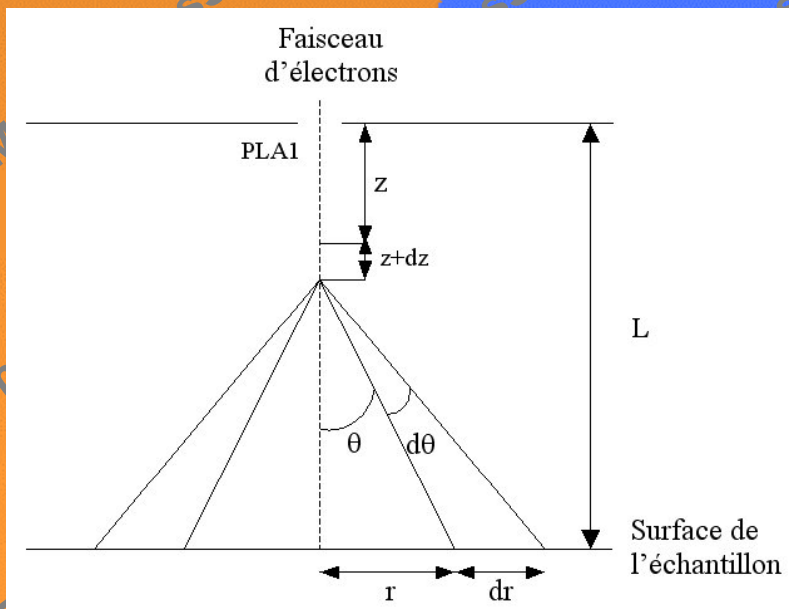
$$P_1 = \text{Exp}(-z/L_e)$$

$$P_1 = \text{Exp}(-\sigma n z)$$



2- Avec collision

- Parcours d'une distance dz entre z et $z+dz$
- La probabilité pour qu'un électron subi une collision entre z et $z+dz$ avec angle solide $d\Omega$ $d\Omega = 2.\sin \theta.\delta\theta$
- est donnée par :



$$p_2 = \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega n dz$$

$\frac{d\sigma}{d\Omega}$: section efficace différentielle

Donc la probabilité pour qu'un électron quitte sa direction z par diffusion le long du trajet L est donnée par la somme de $p_1 \times p_2$

$$p_1 \cdot p_2 = \int_0^L e^{-\sigma \tau n z} \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega n dz$$

C'est équivalent à

$$p(r) 2\pi r \delta r$$

qui donne la probabilité pour qu'un électron se déplaçant le long de l'axe du cercle de rayon r soit diffusé dans un anneau à la surface de l'échantillon à une distance L de PLA1

Avec $P(r)$ la distribution de probabilité de collision

D'où :

$$p(r)2\pi r\delta r = \int_0^L \exp(-\sigma_\tau nz) \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega ndz$$

L'hypothèse $m \ll 1$ est valable lorsque la pression est très faible.

Or en MEBE, $m = 1, 2, 3$.

Dans ce cas, pour $m = 1$

$X=0$	pas de collision	$p(0) = 37\%$
$X=1$	1 collision	$p(1) = 37\%$
$X=2$	2 collisions	$p(2) = 18\%$
$X=3$	3 collisions	$p(3) = 6\%$
$X=4$	4 collisions	$p(4) = 1,5\%$

Avec cela, il est difficile de prévoir le résultat donné par l'équation :

$$p(r)2\pi r\delta r = \int_0^L \exp(-\sigma_\tau nz) \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega ndz$$

Formulation du Phénomène du « skirt »

Afin d'estimer la distribution des électrons autour du “ spot ” à une distance r du centre du spot, nous considérons l'élément δx dans lequel les électrons sont diffusés.

La probabilité de cette diffusion est donnée par :

$$n\sigma_{\tau} \cdot \delta x$$

de même, le courant du faisceau à la surface de l'échantillon à une distance r du centre du faisceau direct est (Moncrieff) :

$$\begin{aligned} \delta I &= n\sigma_{\tau} \delta x I_x \\ \text{i.e } n\sigma_{\tau} \delta x &= \frac{\delta I}{I_x} \end{aligned}$$

I_x correspond au courant faisceau restant dans le faisceau direct (unscattered)

Pour une distance x dans le gaz

$$I = I_0 e^{-n\sigma_\tau x}$$

I_0 = courant total à la sortie du PLA
 x = distance parcourue dans le gaz

**La fraction non diffusée après la traversée d'une distance L
entre PLA et la surface de l'échantillon est :**

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\frac{p\sigma_\tau L}{KT}}$$

Sections efficaces

$$\frac{d\sigma_e}{d\Omega} = \frac{AZ}{16[\sin^2(\frac{\theta}{2}) + \sin^2(\frac{\theta_0}{2})]^2}$$

Section efficace élastique

$$\frac{d\sigma_i}{d\Omega} = \frac{\theta^2 + \theta_E^2 + 2\theta_0^2}{(\theta^2 + \theta_E^2)(\theta^2 + \theta_E^2 + \theta_0^2)^2}$$

Section efficace inélastique

Avec

$$\theta_0 = \frac{\lambda}{2\pi R}$$

$$\theta_E = \frac{J}{4E}$$

$$A = \frac{\lambda^4 Z(1 + \frac{E}{E_0})^2}{4\pi^4 a_H^2}$$

λ est la longueur d'onde des électrons

$$\lambda = 1,226 \times 10^{-9} [V(1 + 0,9778 \times 10^{-6} V)]^{-\frac{1}{2}}$$

V : tension d'accélération

R : rayon de l'atome

J : énergie d'ionisation

E : énergie du faisceau d'électrons

$E_0 = 511000 \text{ eV}$

$a_H = 5,29 \times 10^{-11} \text{ m}$ (rayon de Bohr)

Rayon du skirt

Reimer 1985

$$r_s = \frac{364 \cdot Z}{E} \cdot \left(\frac{P}{T} \right)^{1/2} \cdot L^{3/2}$$

r_s : c'est le rayon moitié de la fraction diffusée du faisceau d'électron

Z : numéro atomique du gaz

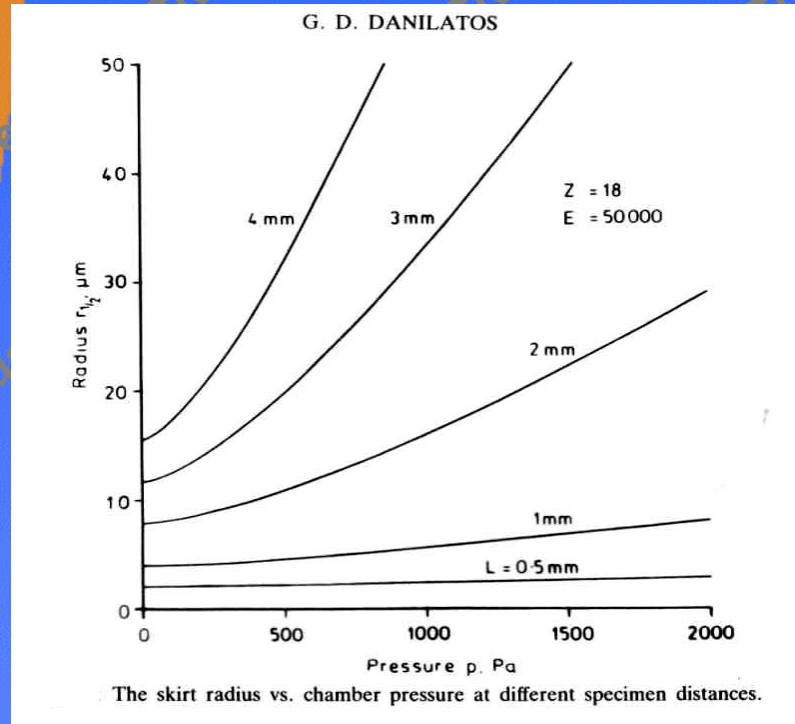
E : énergie du faisceau d'électrons

P : pression du gaz

T : température du gaz

L : distance de travail

Relation pression/taille du skirt



Relation distance de travail / taille du skirt

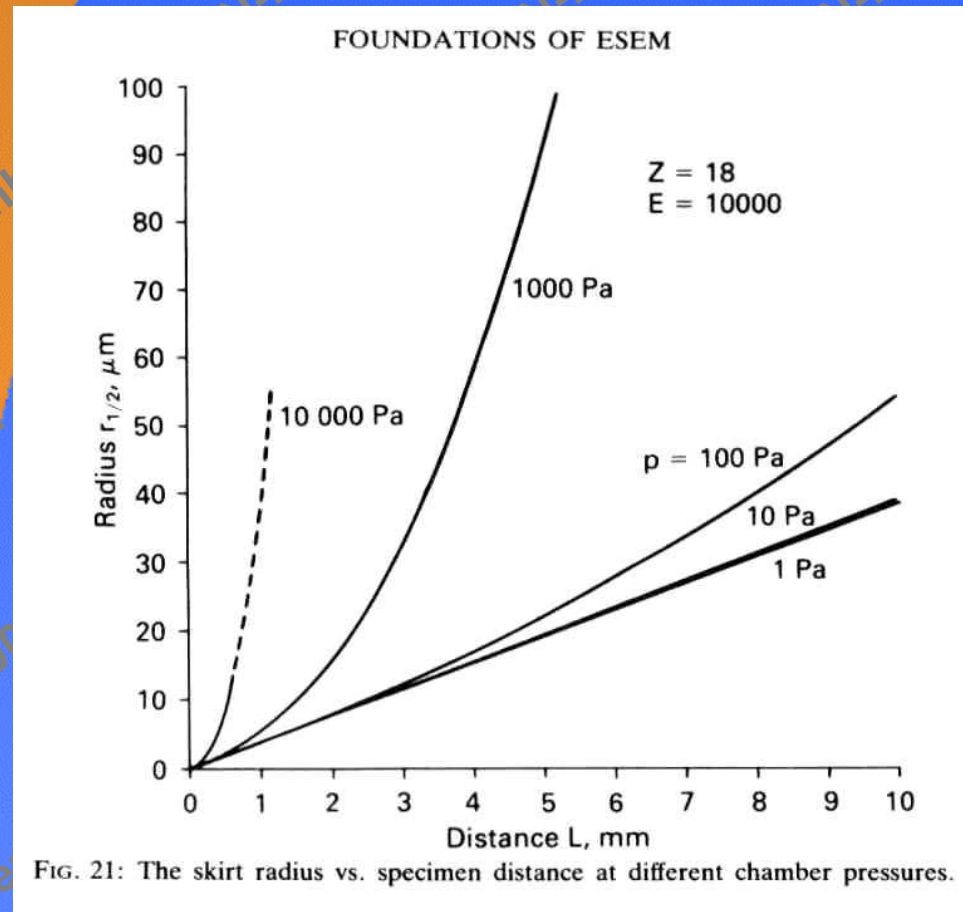
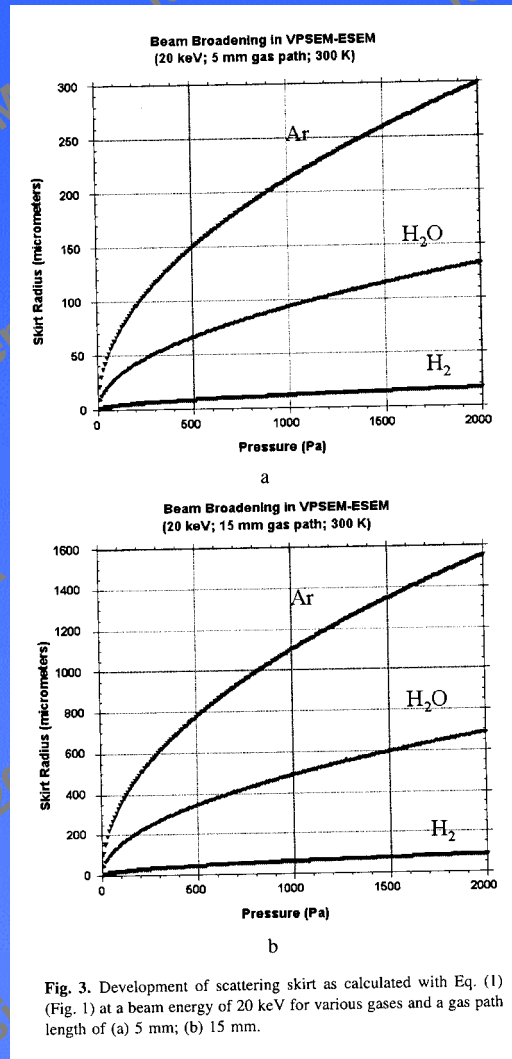


FIG. 21: The skirt radius vs. specimen distance at different chamber pressures.

Rayon du « skirt »

$V=20\text{kV}$, $L = 5\text{mm}$

$V=20\text{kV}$, $L = 15\text{mm}$



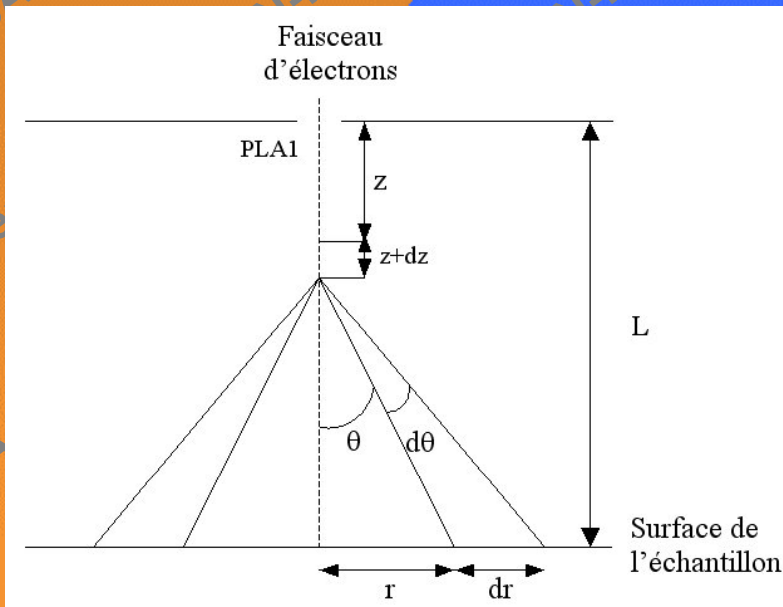
Etudes antérieures

- ⇒ Danilatos et al, Moncrieff, Farley, Doehne, Mathieu, Kadoun, Khouchaf,.....
- ⇒ Autres travaux
 - Etudes sur des échantillons modèles
 - Conditions proches de celle d'un MEB conventionnel

Nouvelle démarche

- ⇒ Etude de cas d'échantillons réels
- ⇒ 'Quantification' des résultats
- ⇒ **Comment profiter des avantages du MEBE tout en réduisant les inconvénients ?**
 - ⇒ **Imagerie**
 - ⇒ **Microanalyse X**

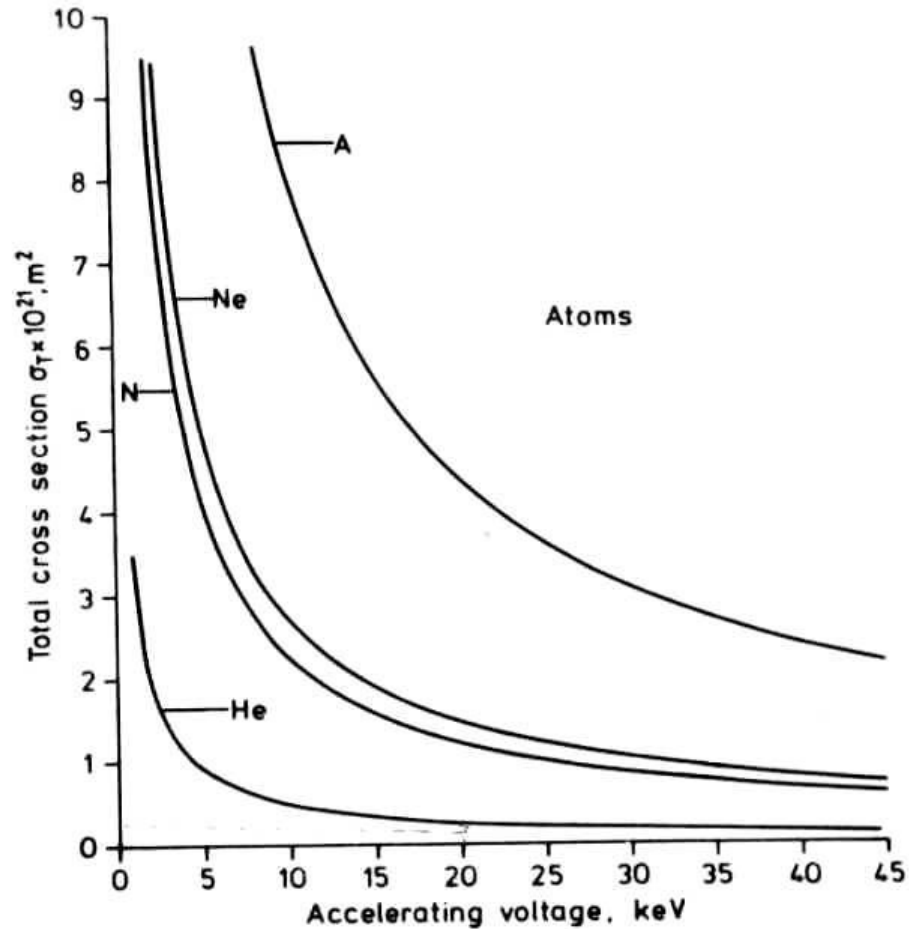
Formulation théorique du phénomène du « skirt » dans le MEB *Environnemental*



$$\frac{I}{I_0} = \exp\left(-\frac{P \times L \times \sigma_t}{K \times T}\right)$$

Décroissance exponentielle de la fraction non diffusée en fonction de la pression, de la nature du gaz par le biais de sa section efficace d'interaction et de la distance de travail.

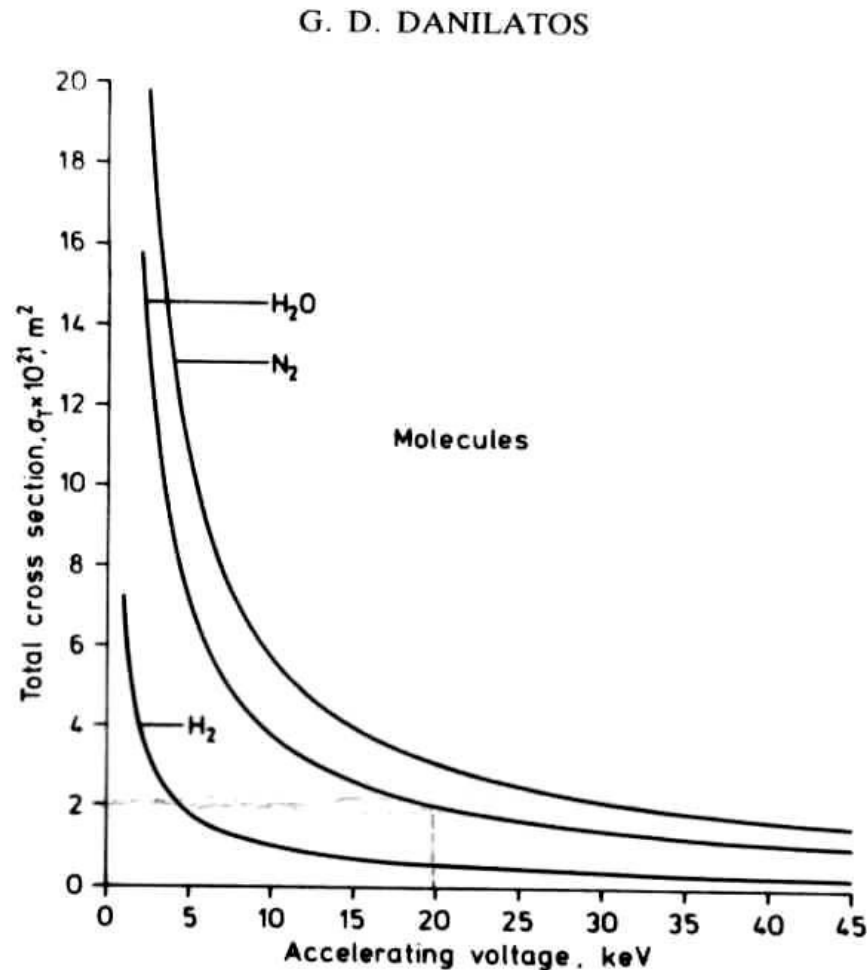
Section efficace totale Gaz mono-atomique



The total cross section of atomic gases vs. beam accelerating voltage.

Section efficace totale

Gaz moléculaire



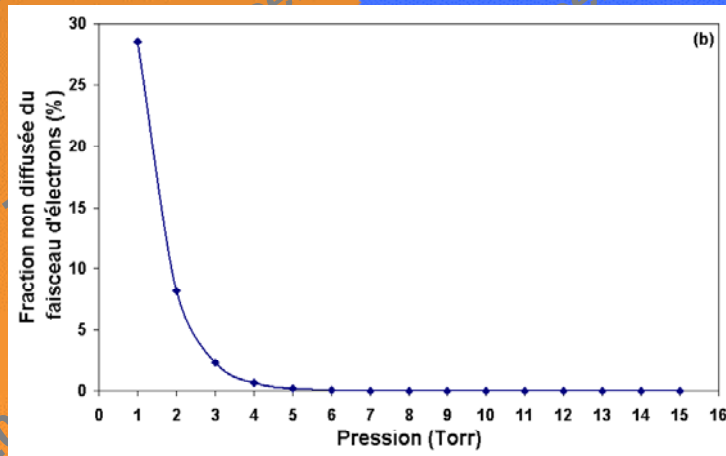
The total cross section of some molecular gases vs. beam accelerating voltage.

Considérations Théoriques

MEB *Environnemental*

Distance de travail = 19 mm,
V = 20 kV, T = 300K,

Présence de vapeur d'eau



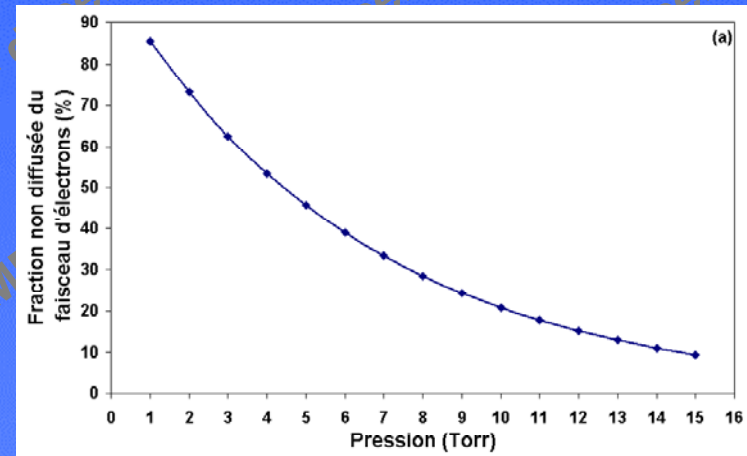
P = 2 Torr

Fraction non diffusée = 28 %

P = 5 Torr

Fraction non diffusée très faible

Présence d'hélium



P = 2 Torr

Fraction non diffusée = 85 %

P = 5 Torr

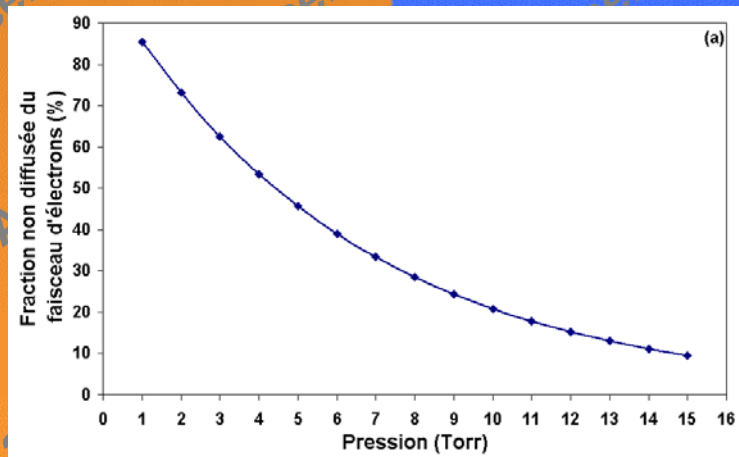
Fraction non diffusée = 50 %

Considérations Théoriques

MEB *Environnemental*

Distance de travail = 2 mm

Présence de vapeur d'eau



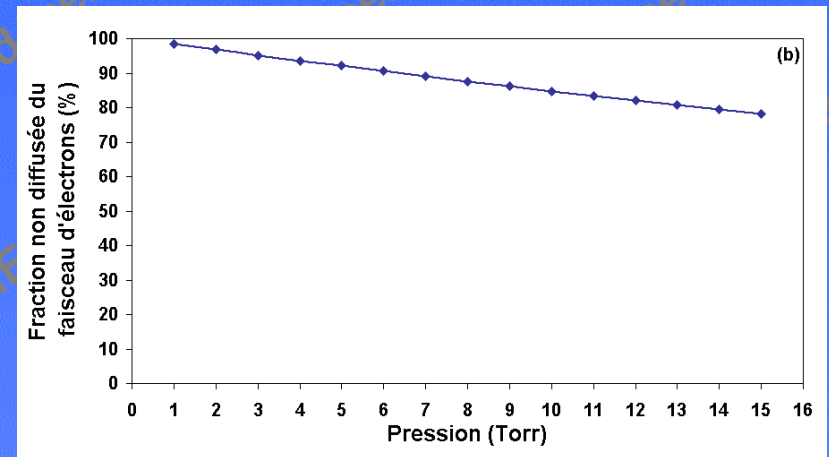
2 Torr

Fraction non diffusée = 85 %

5 Torr

Fraction non diffusée = 46 %

Présence d'hélium



2 Torr

Fraction non diffusée = 96 %

5 Torr

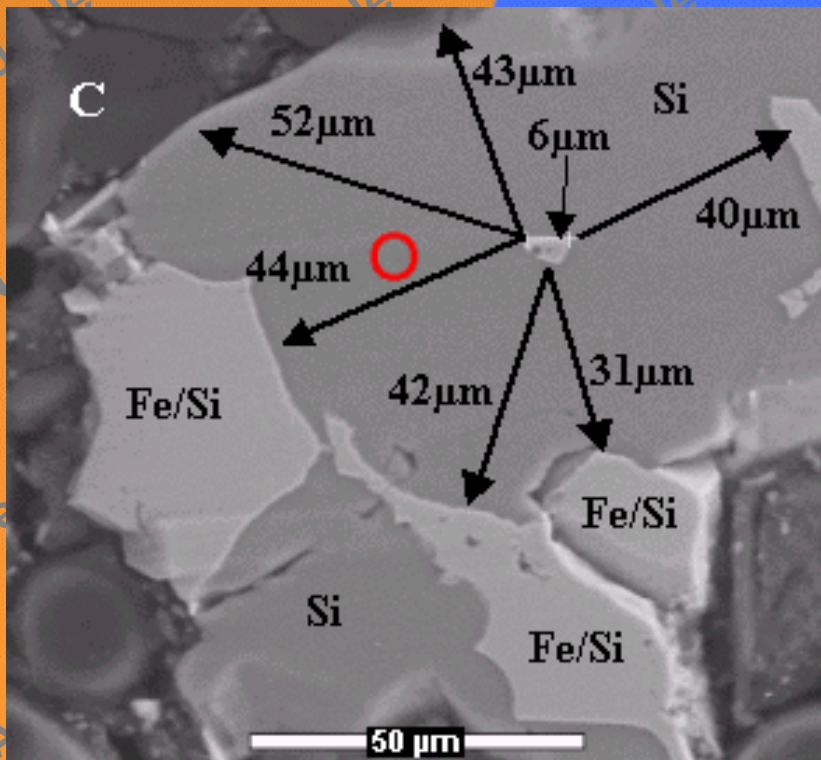
Fraction non diffusée = 92 %

Considérations expérimentales

Quelles conséquences peut-on attendre de ce comportement?

Imagerie

Microanalyse X



Analyse de la particule de fer

- Pression variable : 1 Torr à 15 Torr

MEB Environnemental de l'Ecole des Mines de Douai

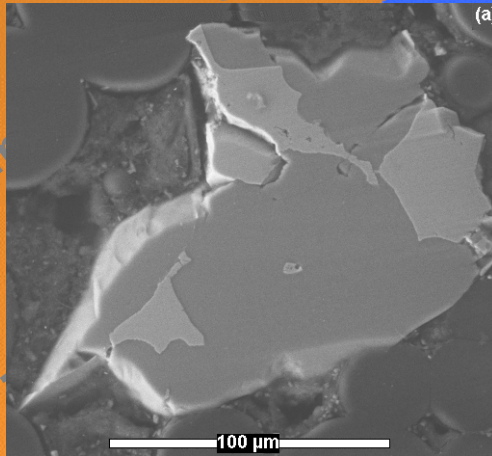
+

Systeme de microanalyse X

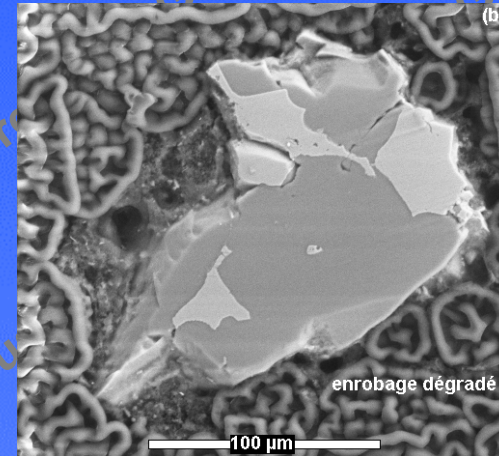
- MEB Environnemental
- Détecteur à semi-conducteur Si(Li)
- Surface 10 mm²
- Résolution 133 eV à l'énergie du Mn 5895 eV
- Refroidi à l'azote liquide
- Fenêtre polymère

Effets sur l'imagerie au MEBE

Vapeur d'eau



Hélium

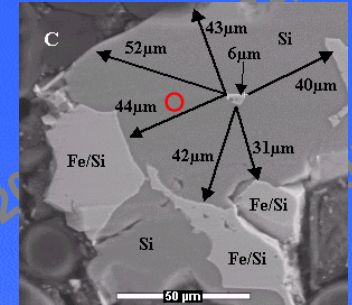
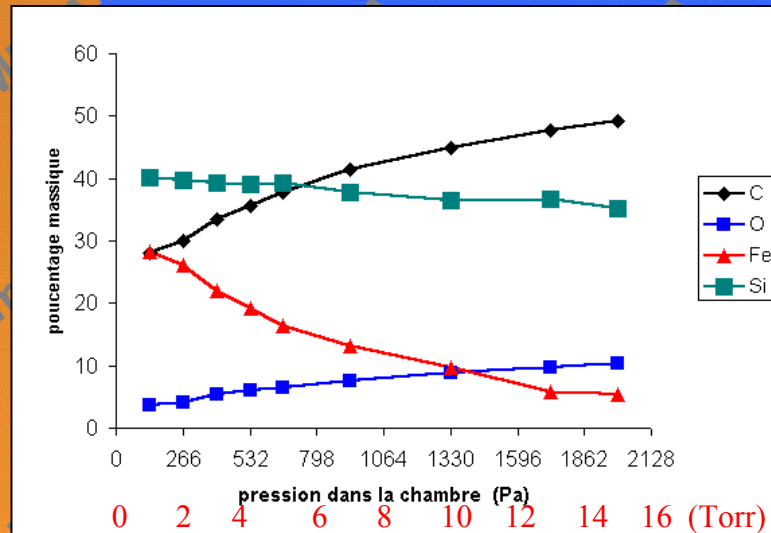


- En présence de **l'hélium** :
 - ⇒ Amélioration de la résolution et du contraste chimique
 - ⇒ Dégradation de la résine

Conséquences en Microanalyse X

Environnement : vapeur d'eau

1 Torr à 15 Torr



Variations des teneurs en carbone, oxygène, silicium et fer,
↓
ne sont pas la conséquence de variations de compositions chimiques,
↓
artéfact due à la diffusion du faisceau d'électrons par la présence de la
vapeur d'eau.

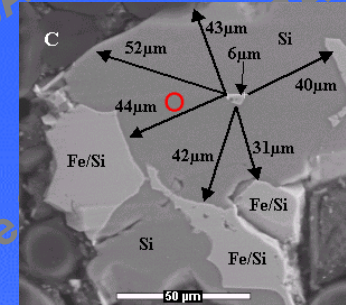
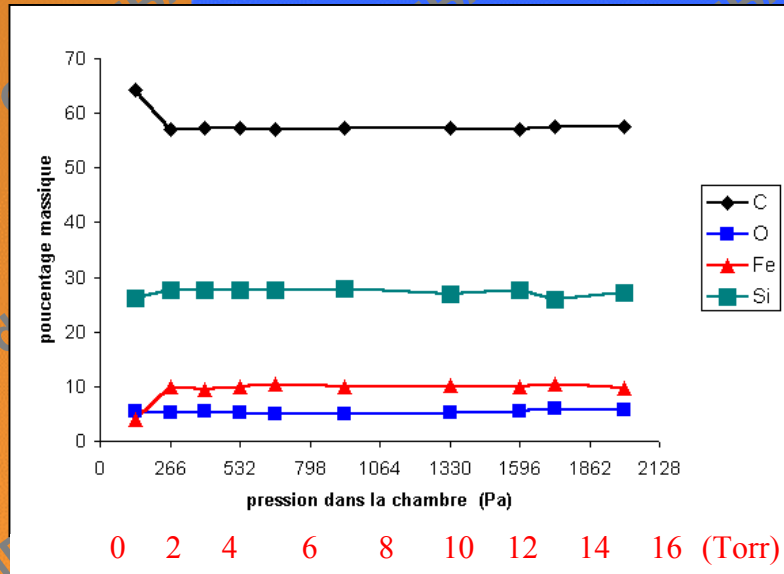
Pour $P = 4$ Torr,

le « skirt » est d'au moins $160 \mu\text{m}$.

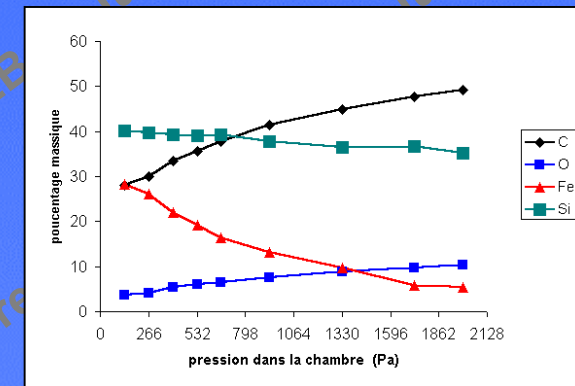
Effet du gaz sur les résultats de la microanalyse X

Environnement : hélium

1 Torr à 15 Torr



Rappel de la courbe Amplification de He



Les résultats de microanalyse sont quasiment les mêmes malgré l'augmentation de la pression d'hélium.

Effet du gaz sur les résultats de la microanalyse X

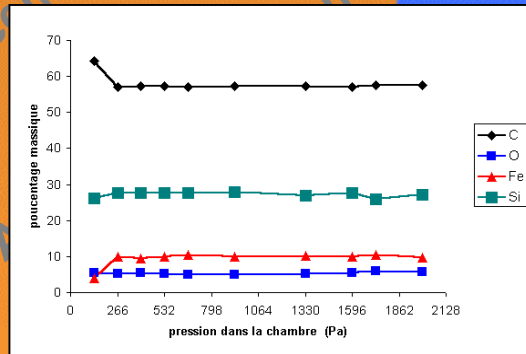
	Intensité en kcoups	Intensité en kcoups	Pourcentage masique	Pourcentage masique
Raie $K\alpha$ du fer	Dans He	Dans H_2O	Dans He	Dans H_2O
P = 2 Torr	10,7	3,2	10,1	26,1
P = 10 Torr	12,8	1,2	10,3	9,7

- **En présence de l'hélium**
 - Meilleur rapport signal/bruit
 - Meilleure stabilité des résultats

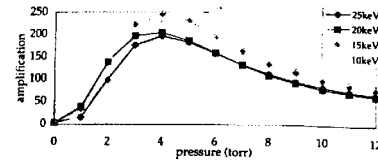
Amplification par les gaz

A L. Fletcher et al, J. Phys. D: Appl. Phys

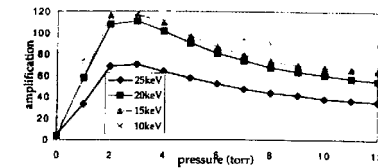
30 (1997) 2249-2257.



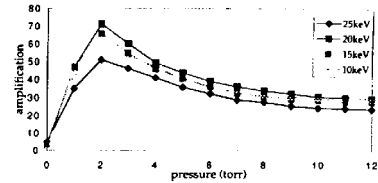
Amplification measurements of imaging gases in ESEM



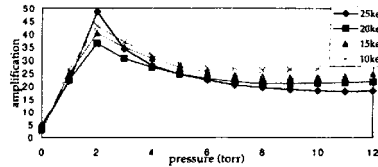
(a) water vapour



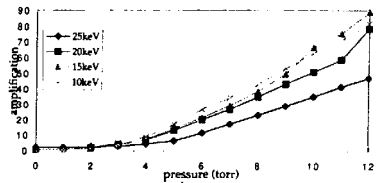
(b) carbon dioxide



(c) nitrous oxide



(d) nitrogen

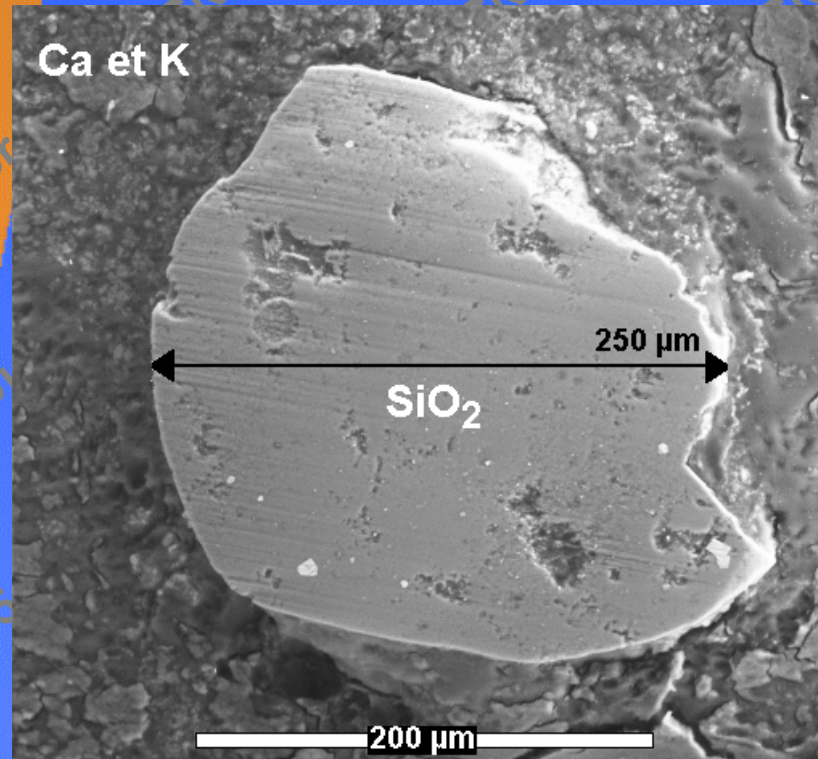


(e) helium

Figure 5. The dependences of the amplification on the pressure for various primary-beam energies in the five gases (detector gap distance 6.5 mm, detector bias 350 V): (a) water vapour, (b) carbon dioxide, (c) nitrous oxide, (d) nitrogen and (e) helium.

Exemple
d'application

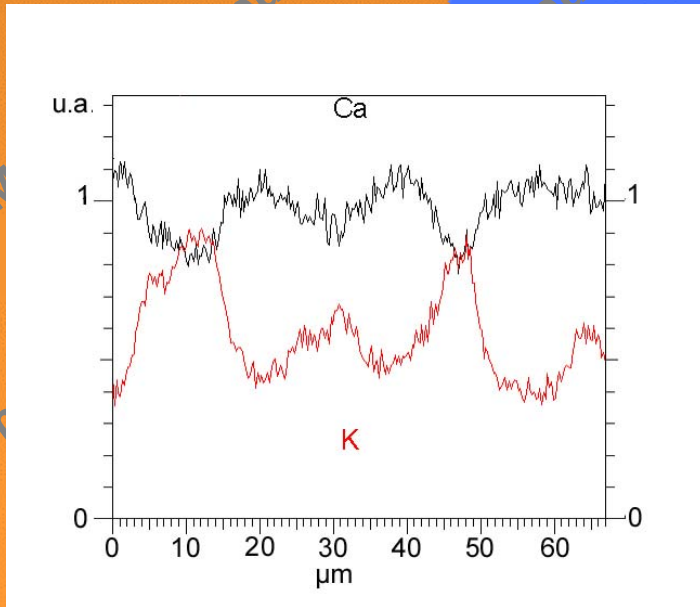
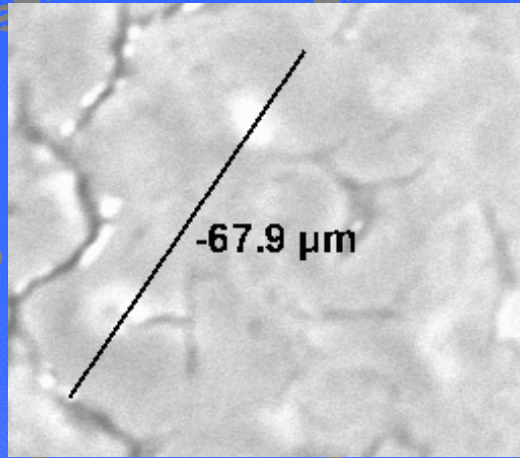
**Etude de la diffusion des alcalins et du calcium dans un
granulat SiO_2**



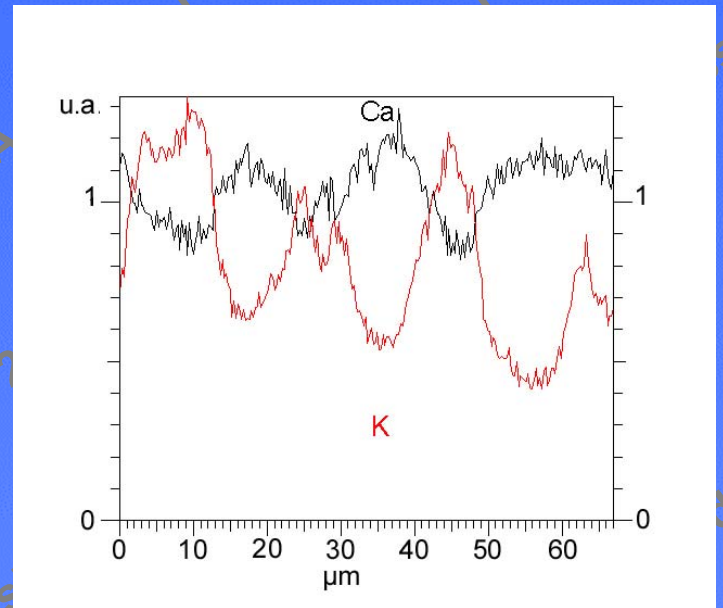
Thèse : J. Verstraete, Ecole des Mines de Douai

Articles : J. Verstraete et al Modern Microscopy 2003; J. Mat. Sci 2004.

Suivi du phénomène de diffusion des cation



H₂O



Helium

Conclusions et perspectives

- **En présence de l'hélium comme gaz dans la chambre du MEBE**
- **Imagerie**
 - - Amélioration du contraste
 - - Meilleure qualité des images
 - - Dégradation des échantillons fragiles
- **Microanalyse X**
 - - Stabilité des résultats de microanalyse X
 - - Amélioration de la limite de détection.

Solutions proposées

- - **diminution de la distance de travail**
- - **Diminution de la taille du faisceau primaire**
- - **utilisation de l'effet Peltier**
- - **expérience à basse température**