



ECOLE D'ÉTÉ GN-MEBA

Bordeaux 3-7 juillet 2017

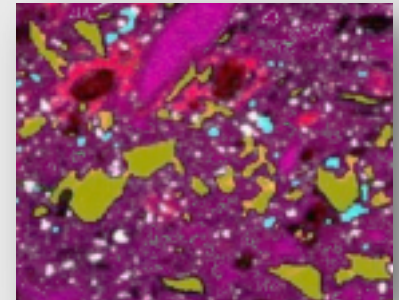
C11

Microscopie Electronique à
Balayage et Microanalyses

MEB À PRESSION CONTRÔLÉE

Christian MATHIEU

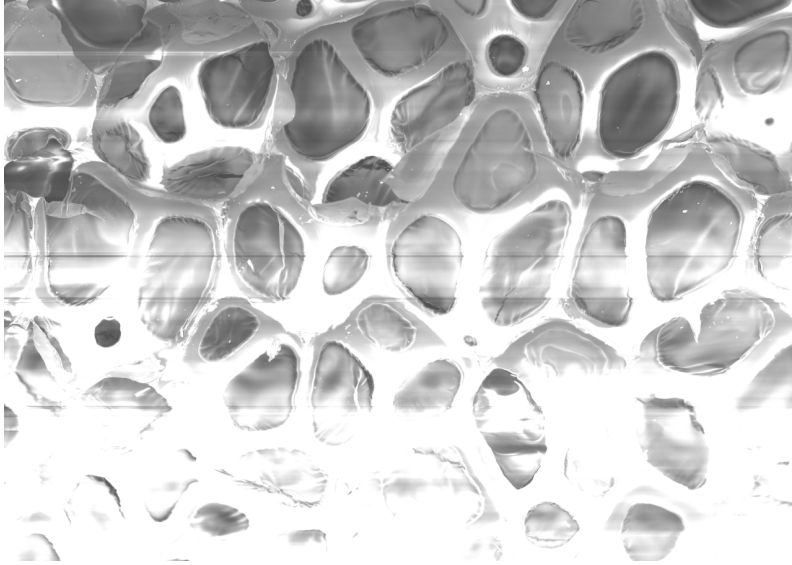
Université d'Artois



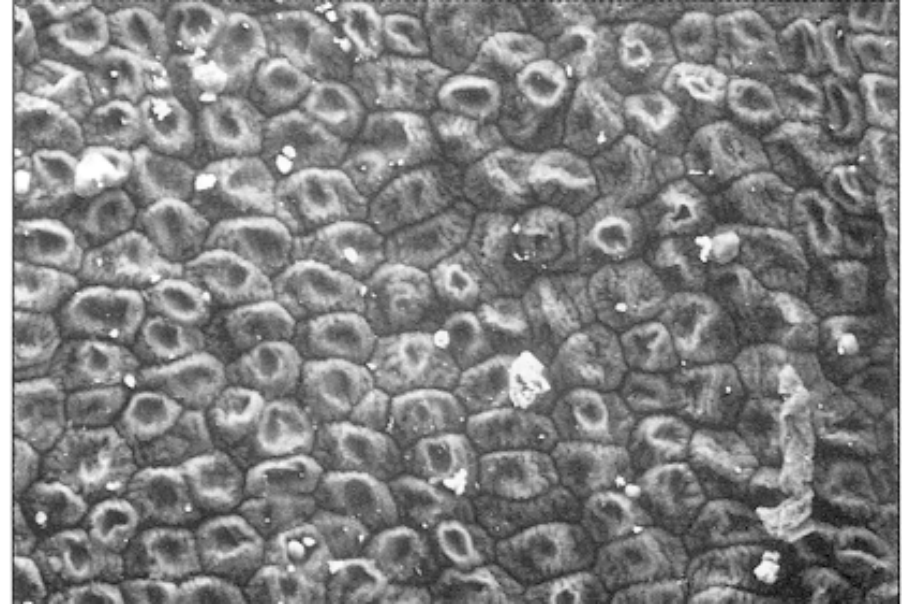
Plan

- Introduction
- Les détecteurs d'électrons
- La microanalyse X dans ces conditions de haute pression

Introduction



Le phénomène de charge
(mousse de polymère isolante)

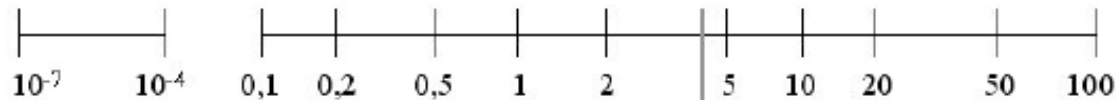


L'altération de l'échantillon
(peau de banane)

- Idée : Introduction d'une pression plus importante dans la chambre à échantillons

Vide en Torr

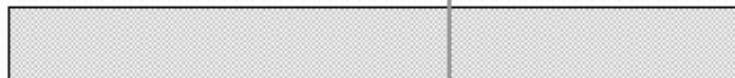
(1 Torr = 133 Pascal = 1,33mBar)



MEB

MEB
« low
vacuum »

MEBE



4,6 Torr
(minimum pour H₂O liquide)

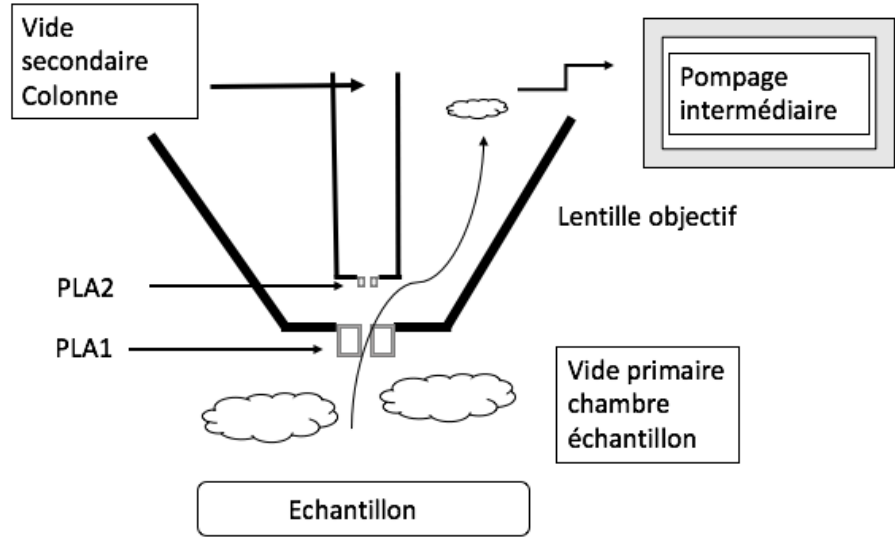
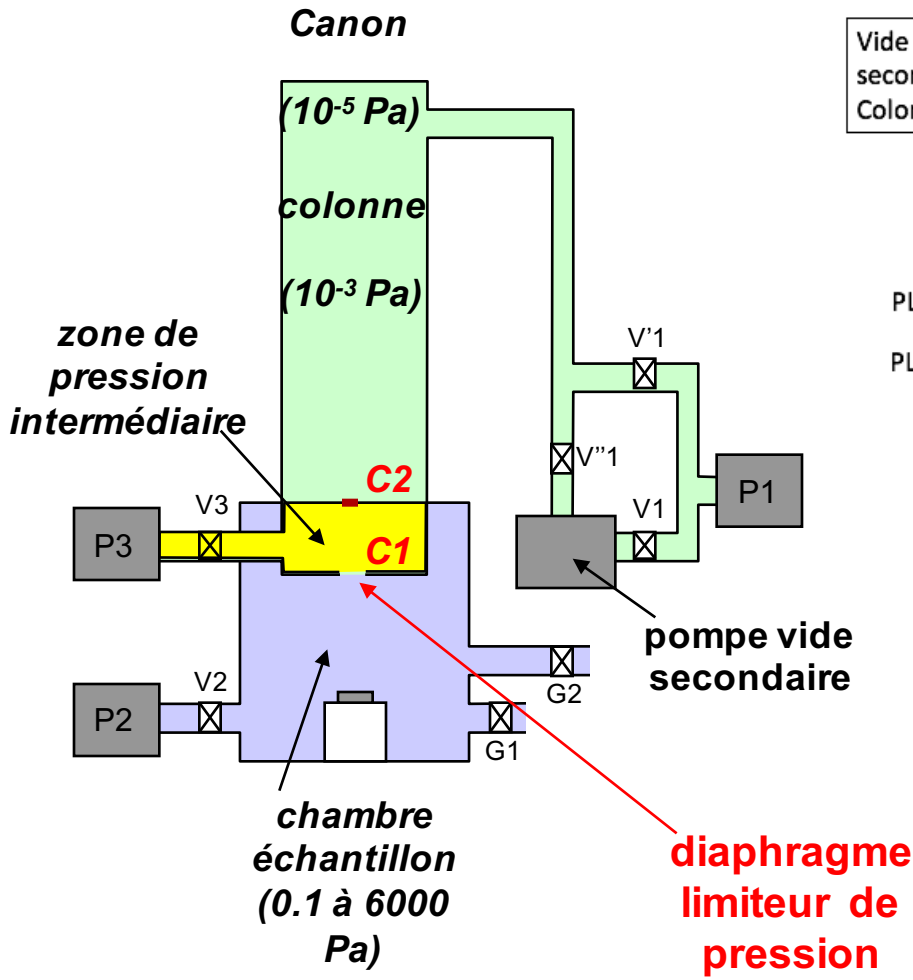
Air, N₂, Helium

Vapeur d'eau

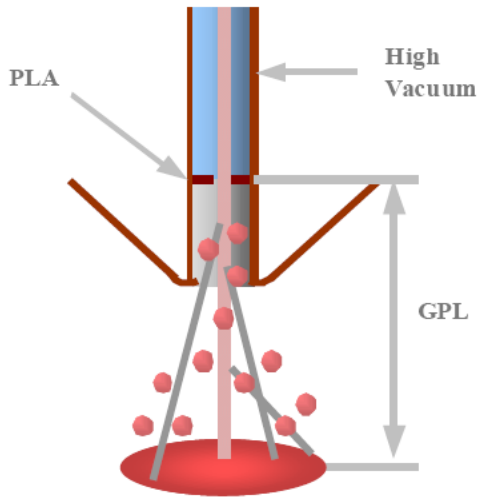
Technologie de la colonne

Détection des électrons

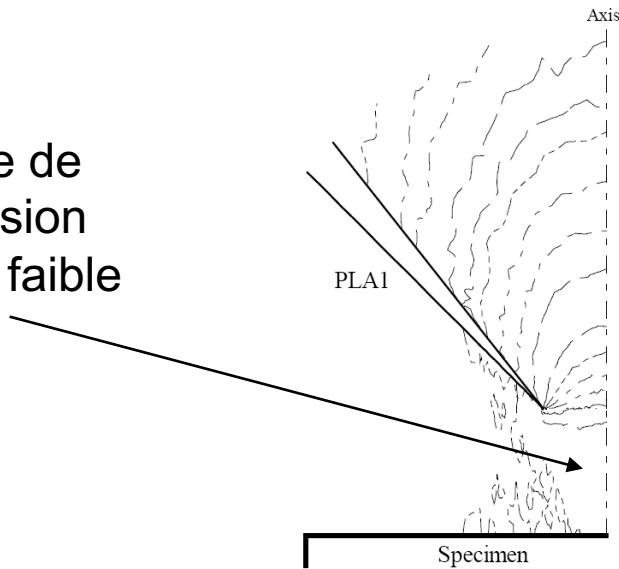
Technologie de la colonne Pression chambre >> Pression colonne . . .



Pompage différentiel



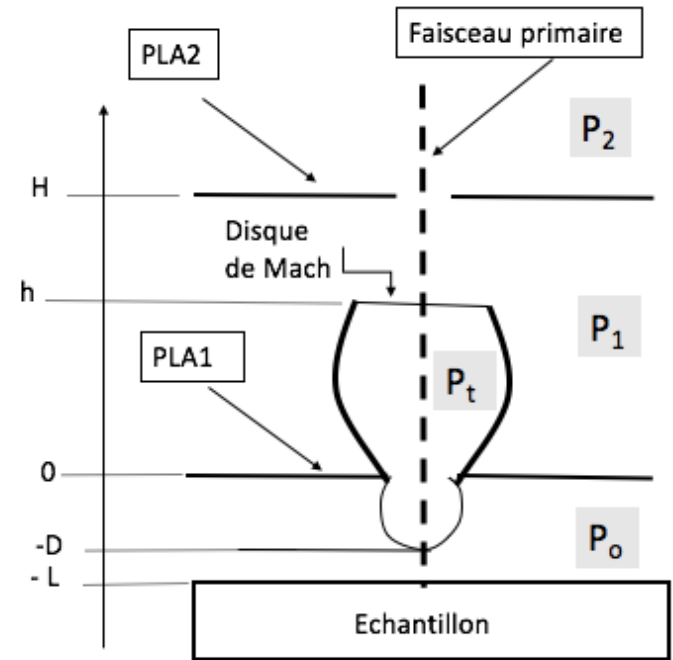
Zone de pression plus faible



Number Density (/ cubic meter)

- 2.00E+21
- 3.00E+21
- 4.00E+21
- 6.00E+21
- 8.00E+21
- 1.00E+22
- 1.40E+22
- 2.00E+22
- 3.00E+22
- 6.00E+22
- 9.00E+22
- 1.20E+23
- 1.50E+23
- 1.80E+23
- 2.10E+23
- 2.40E+23

Stag. n=2.47E+23



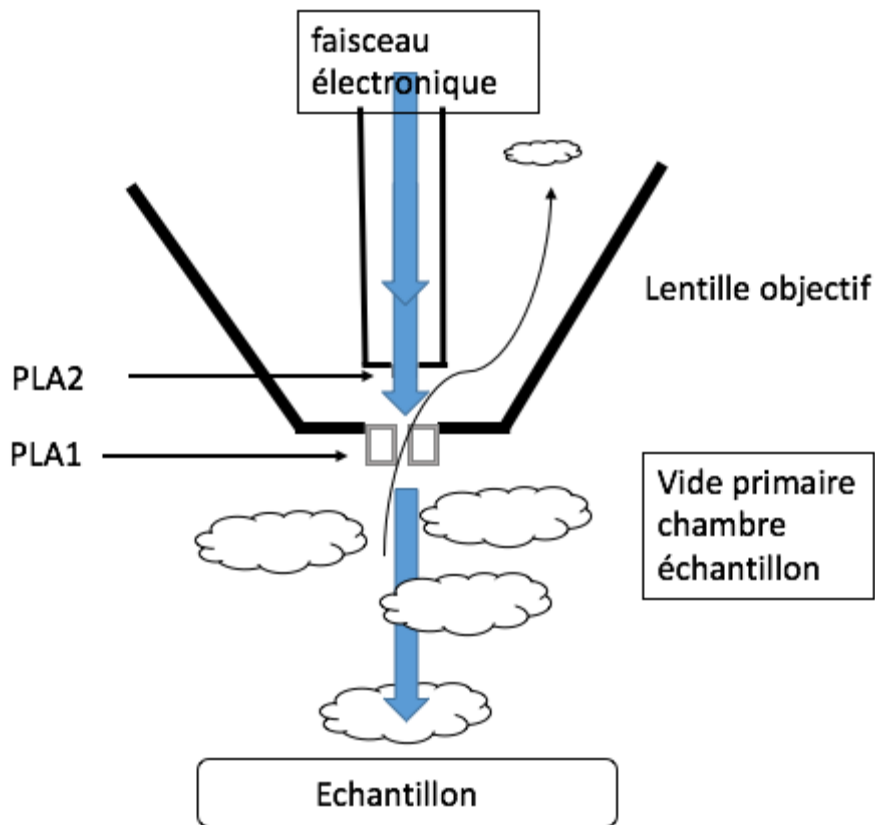
Il existe une pression de transition vers PLA

G. D. Danilatos

Implications of the figure of merit in environmental SEM

Micron 44 (2013) 143–149

La détection des électrons



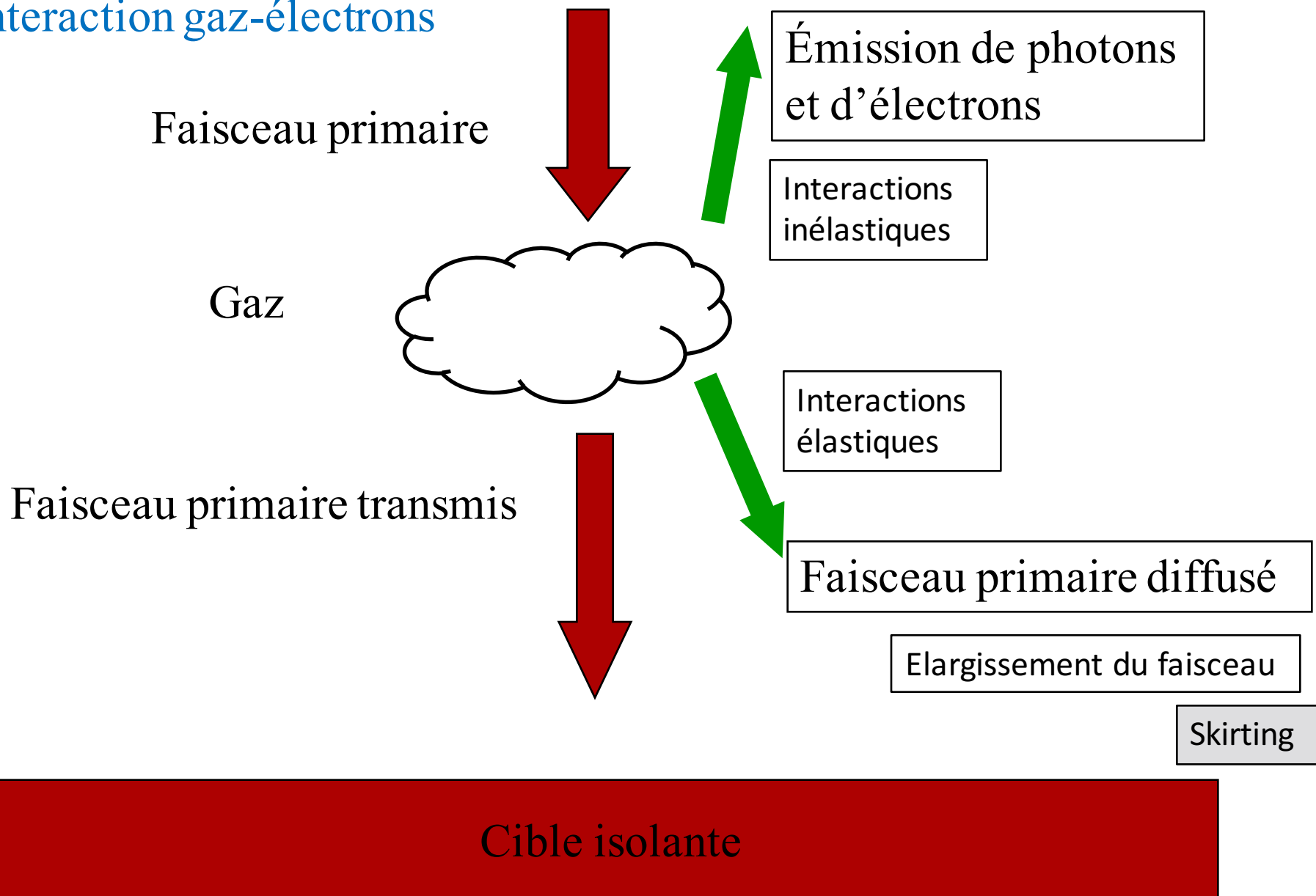
L'interaction électron gaz

Détection des électrons rétrodiffusés

Détection des électrons secondaires

- Détection avec le détecteur E T modifié
- Nouvelle stratégie de détection grâce à l'interaction électrons gaz.

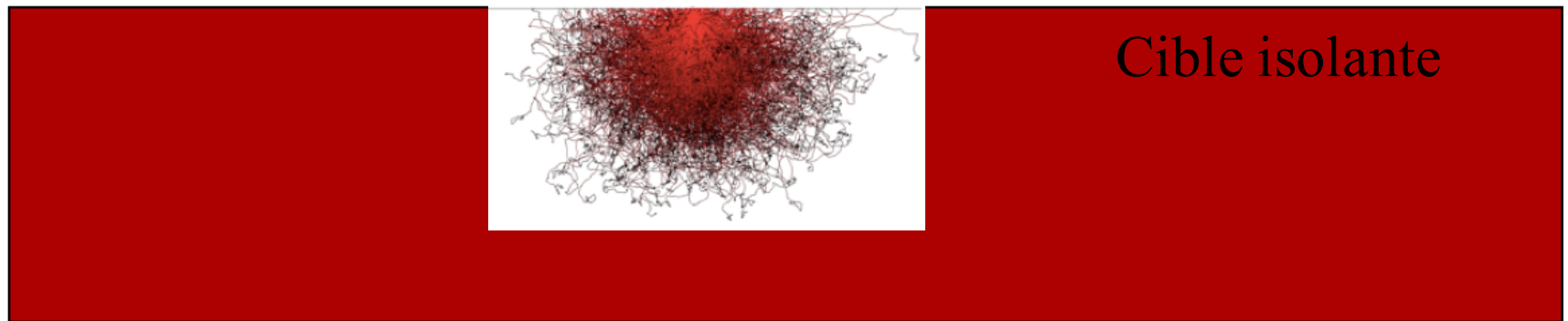
L'interaction gaz-électrons



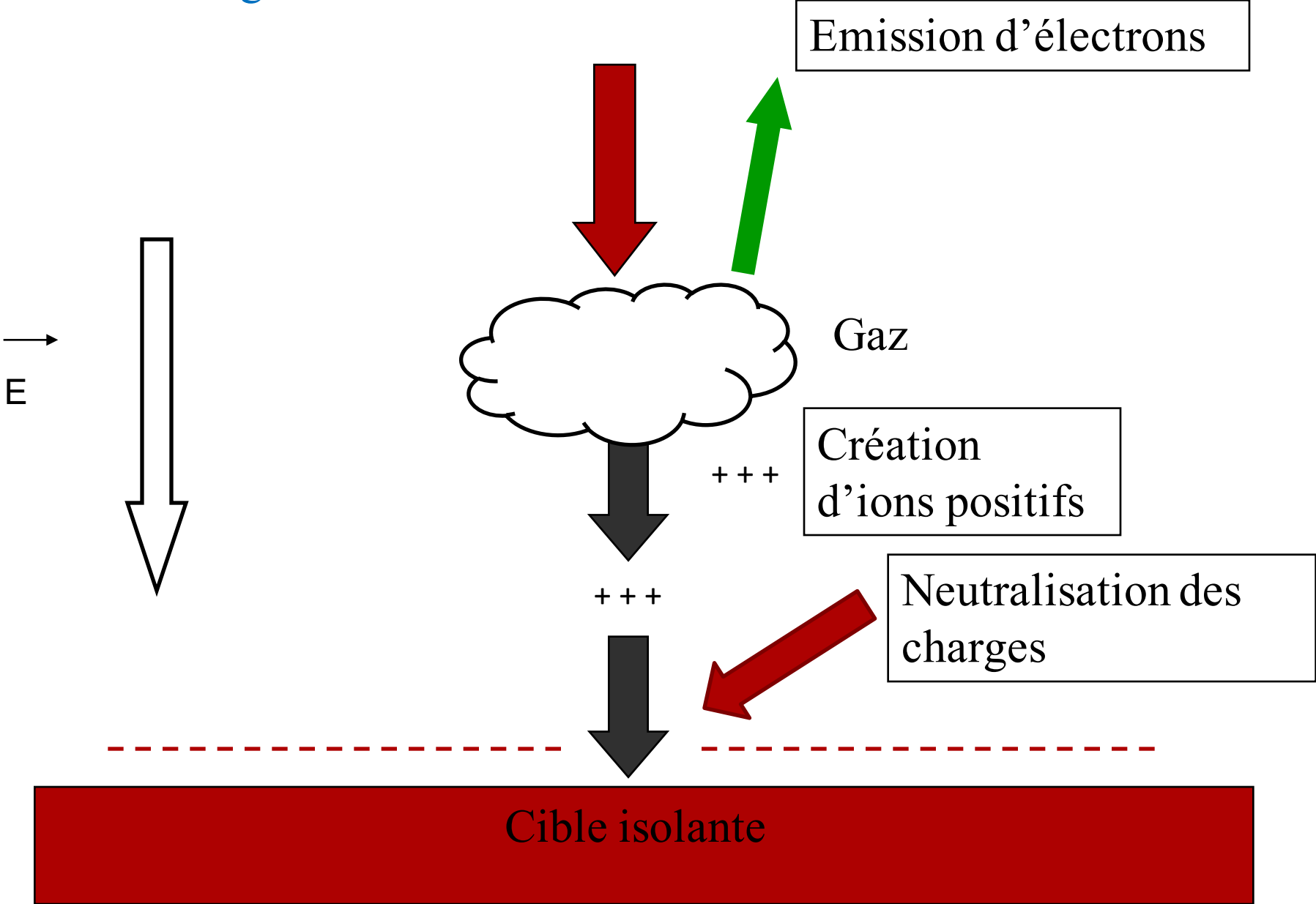
L'interaction gaz-électrons

Émission d'électrons
rétrodiffusés

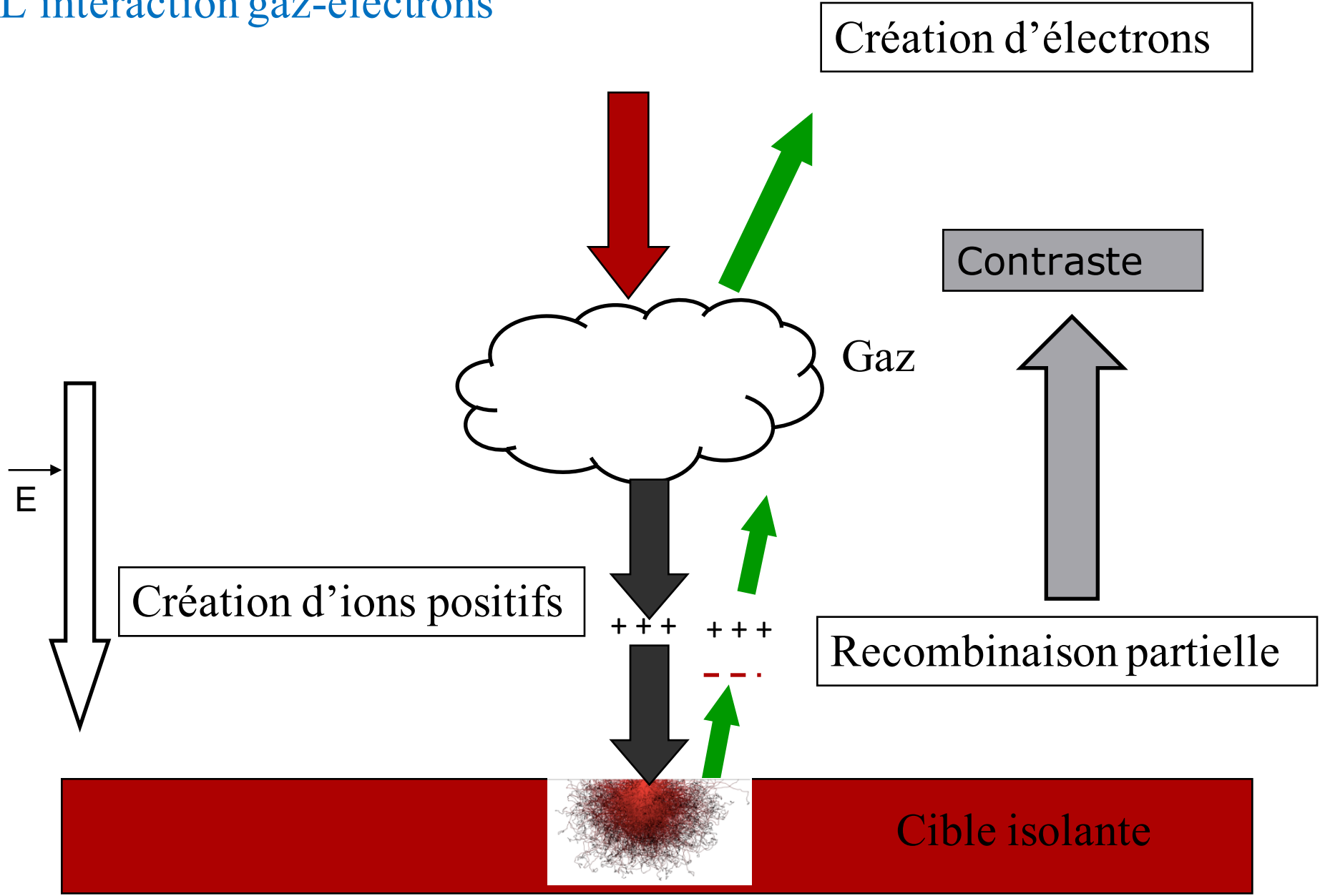
Émission d'électrons
secondaires



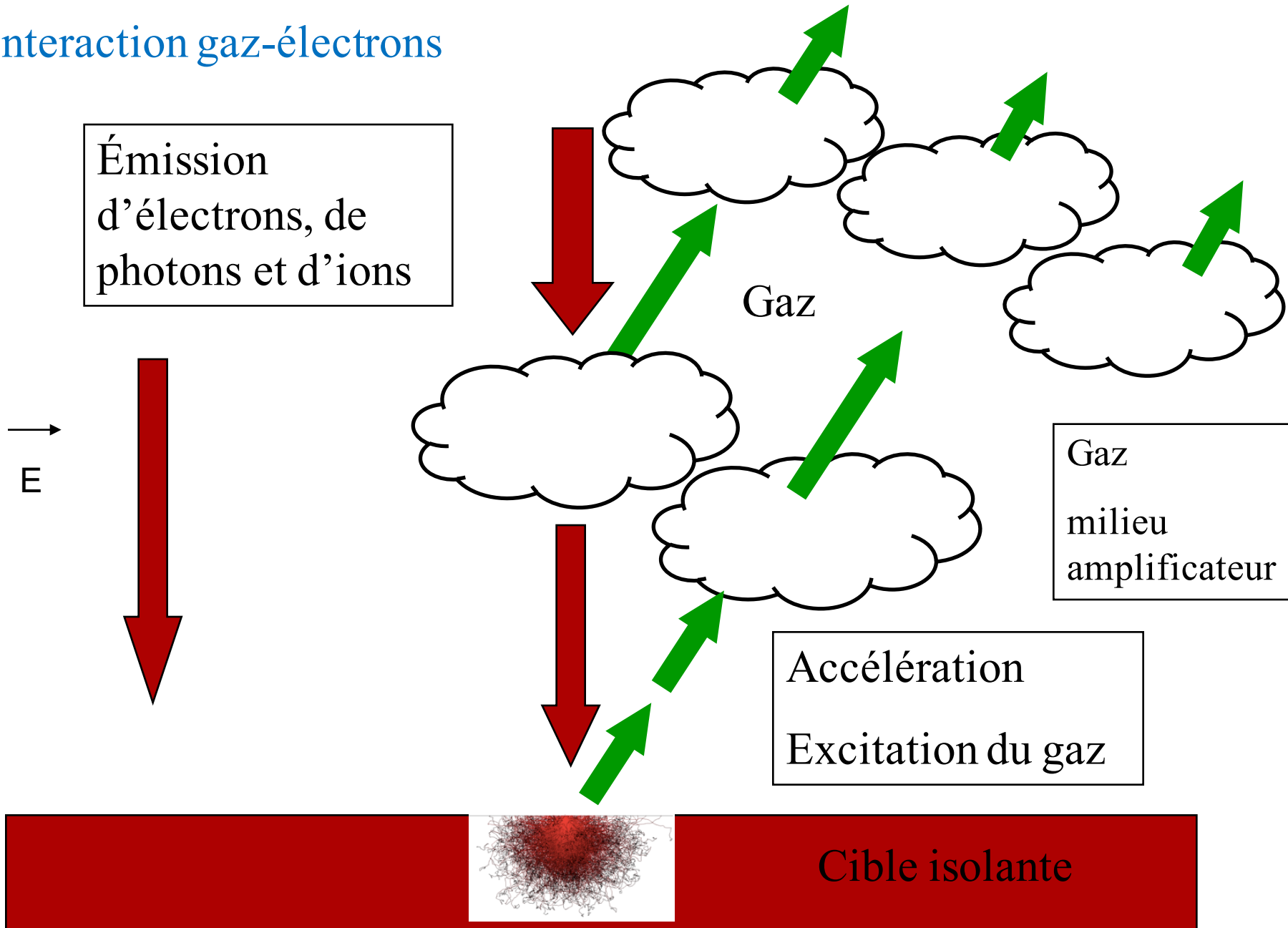
L'interaction gaz-électrons



L'interaction gaz-électrons



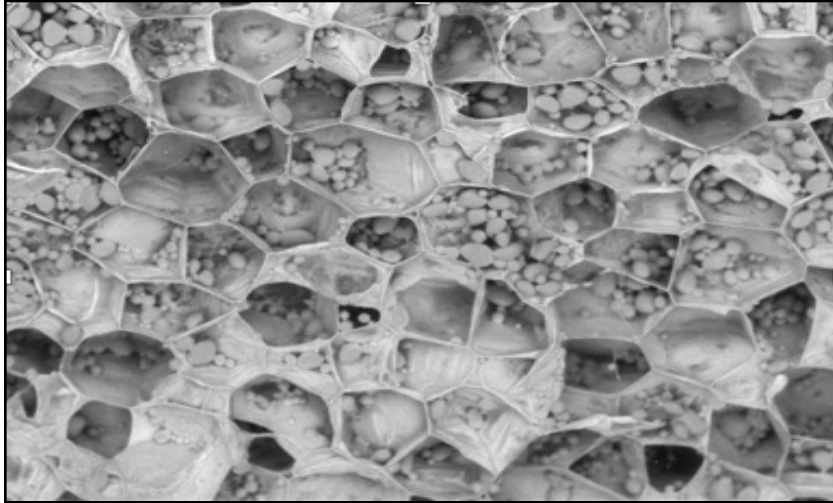
L'interaction gaz-électrons



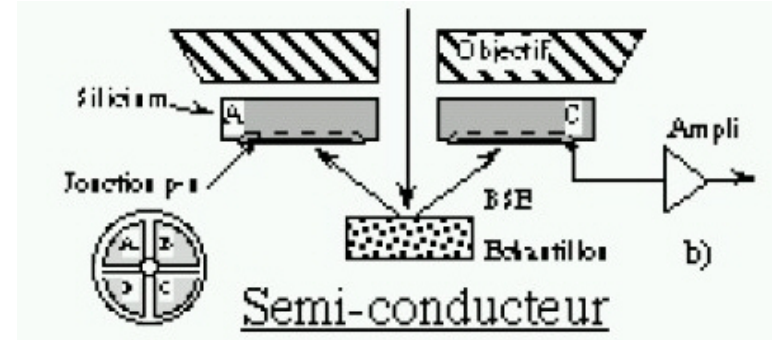
Détection des électrons rétrodiffusés

Indépendante de l'interaction électron-gaz

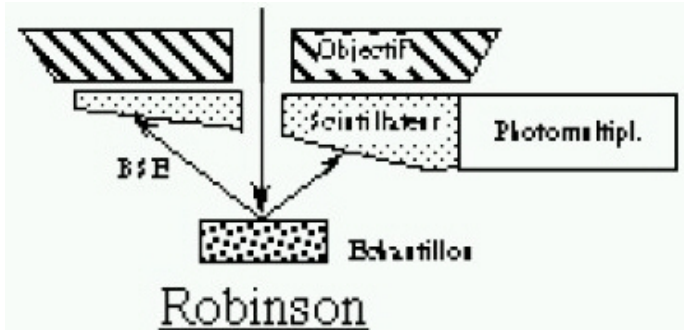
comme dans un MEB conventionnel



90 Pa – 15 kV



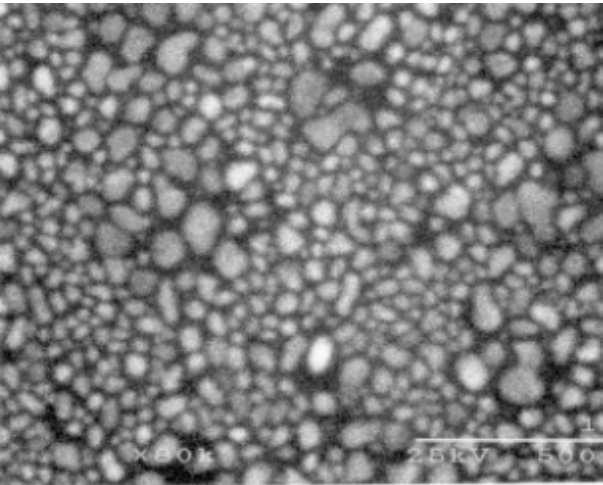
- diode semi-conductrice
- scintillateur (Robinson, ...)



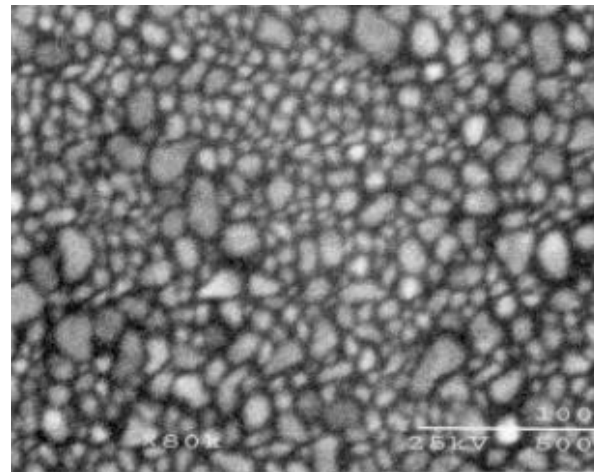
Les électrons rétrodiffusés ne sont pas les mieux adaptés pour la caractérisation des détails fins de la surface

Influence de la pression

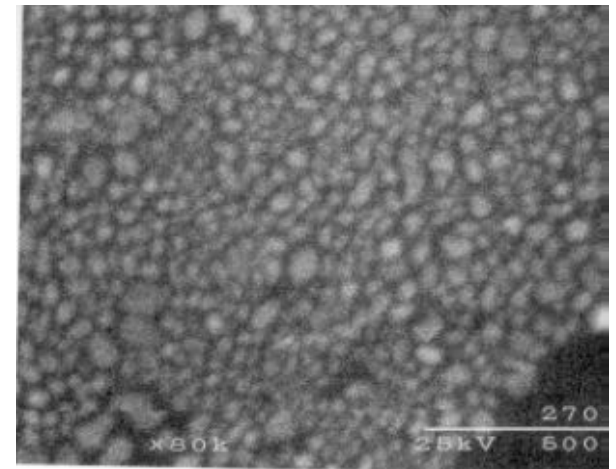
Détecteur Robinson (11 mm – 25 kV)



1 Pa



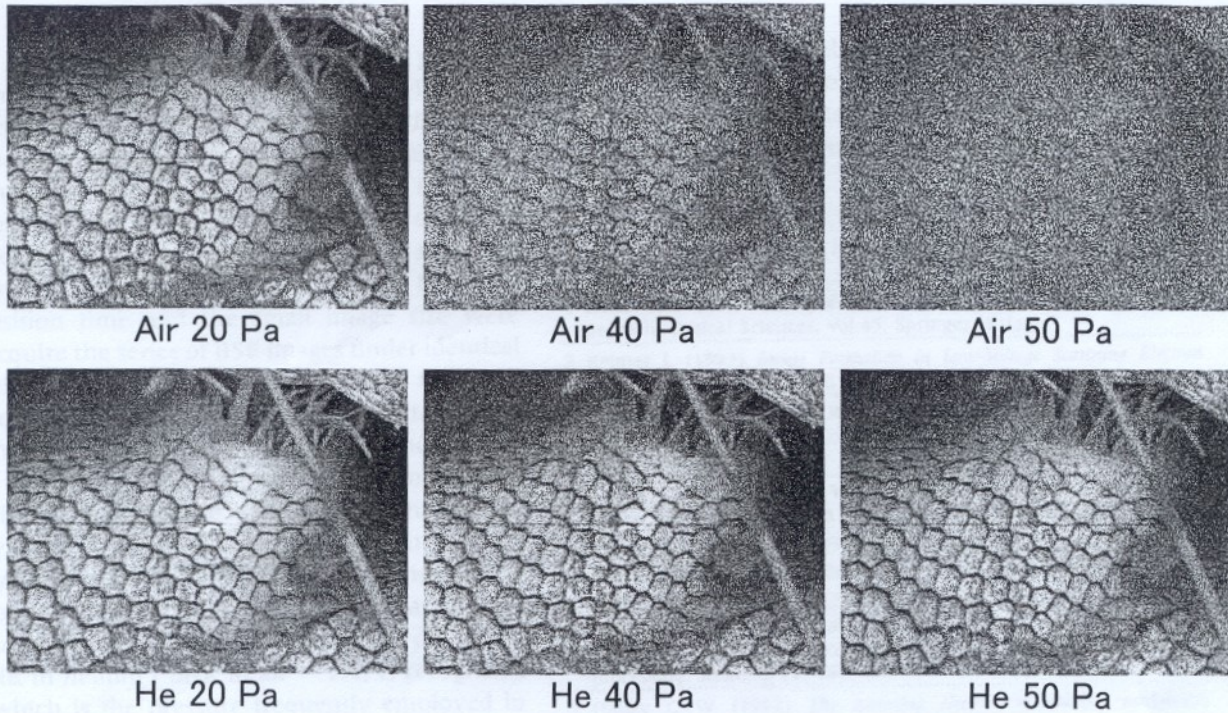
100 Pa



270 Pa

La qualité de l'image est dégradée avec l'augmentation de la pression (influence du gaz)

Influence de la nature du gaz et de la pression



SC 1.5 kV

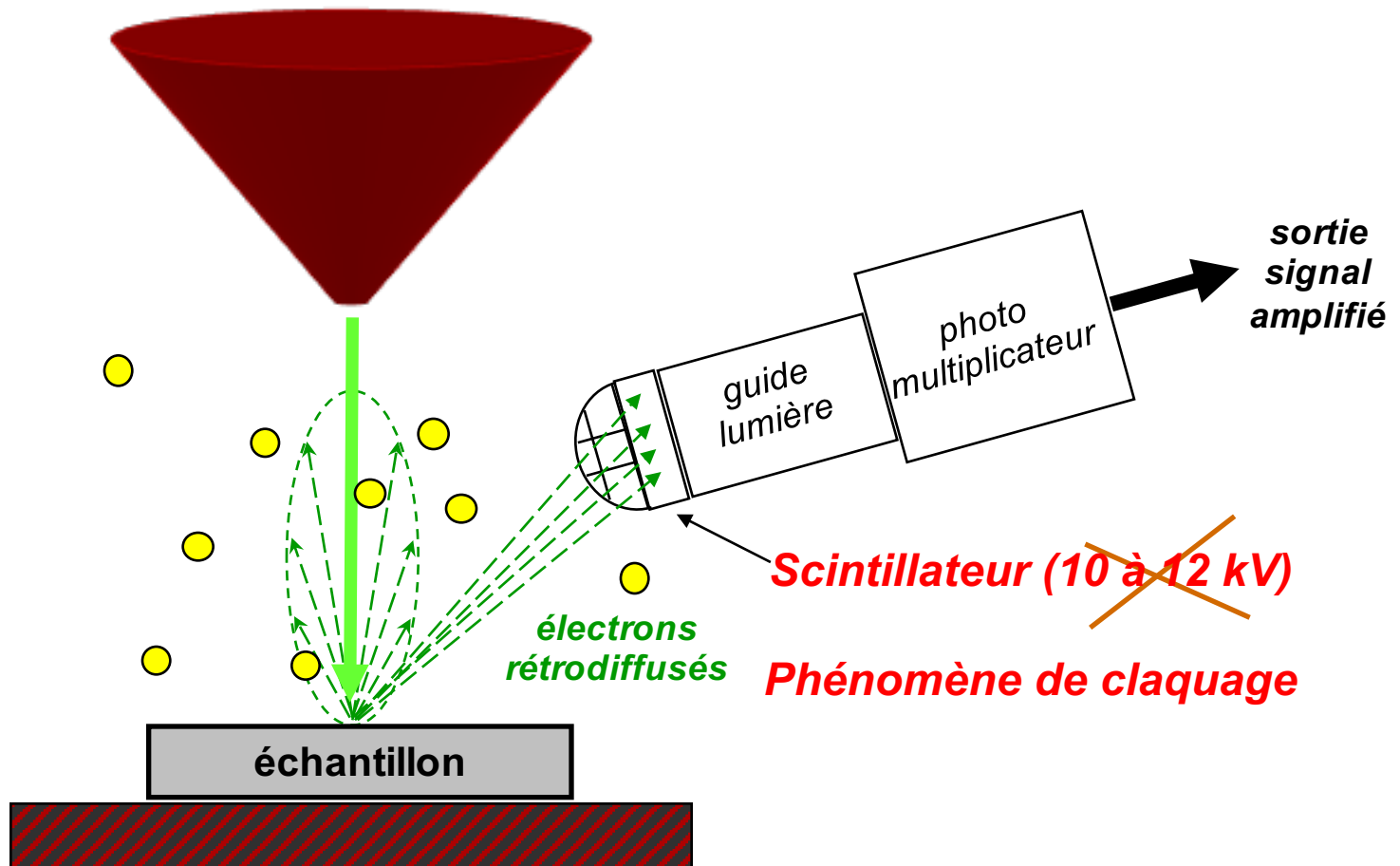
Opérateur

Dégradation du rapport signal sur bruit quand la pression augmente

Choix du gaz gaz de faible numéro atomique

Détection électrons secondaires avec $P \gg 10^{-3}$ Pa

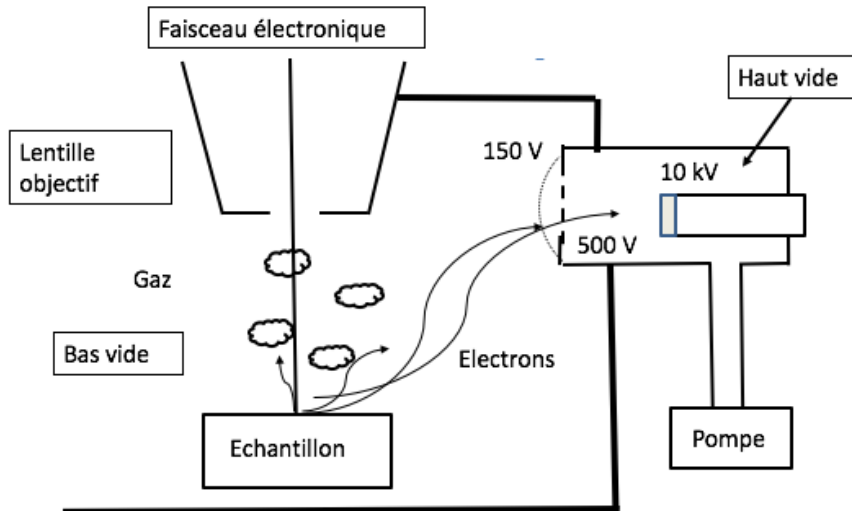
Everhart-Thornley inutilisable



Détection électrons secondaires avec $P \gg 10^{-3}$ Pa

Détecteur de type Everhart-Thornley modifié

15 kV – 150 Pa



Slówko, W. (2001) Secondary electron detector with a micro-porous plate for environmental SEM. *Vacuum* **63**, 457–461

électrons secondaires



Contraste topographique

Détection de type pseudo électrons secondaires avec $P \gg 10^{-3}$ Pa

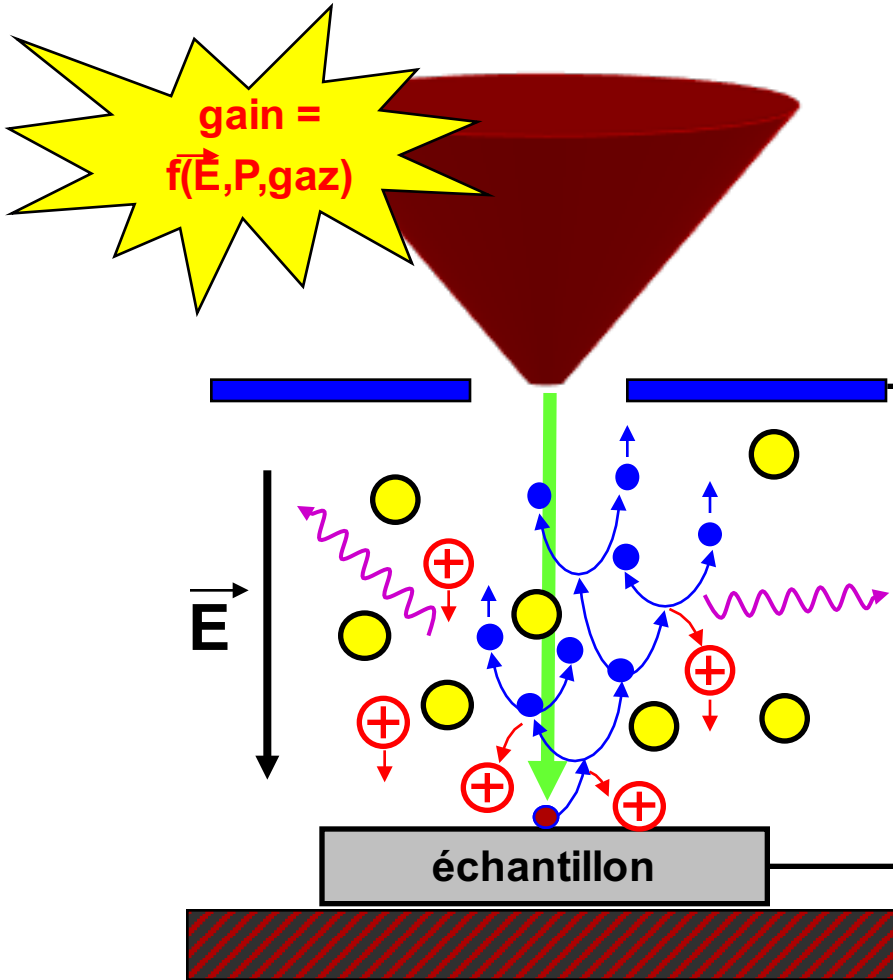
Nouvelle stratégie de détection grâce à l'interaction électrons gaz.

MEB pression contrôlée

$e^- + \text{gaz} + \text{champ électrique}$



ionisation en cascade
phénomène d'avalanche



gain = $f(\vec{E}, P, \text{gaz})$

mesure courant électrons

détECTION photons

mesure courant ions

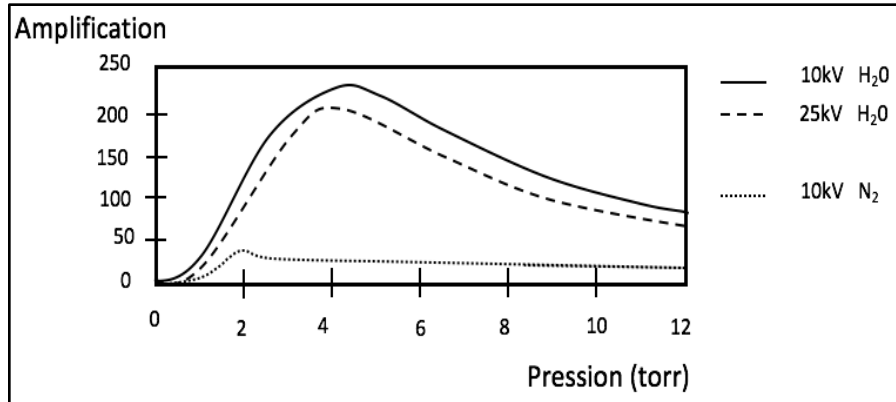
Détection des électrons

Intensité du signal détectée

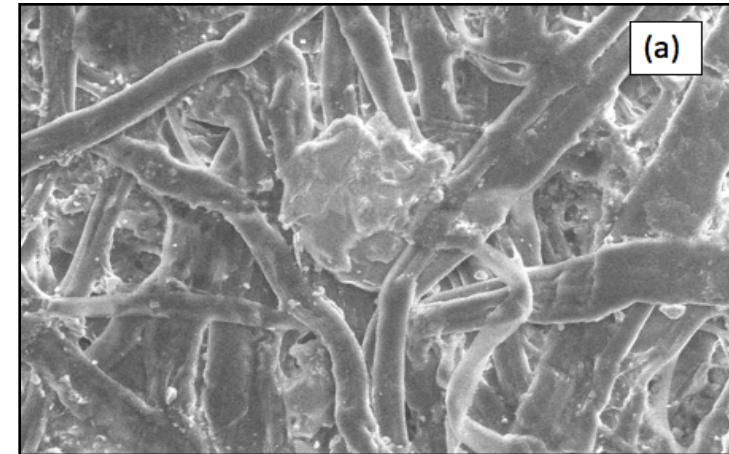
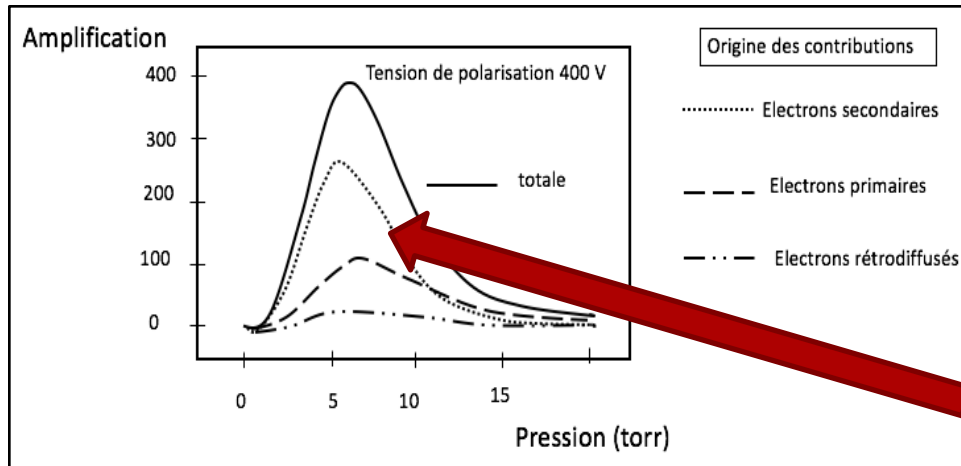
$$K = P_o d / V_o$$

V_o tension de polarisation

$$E = V_o/d$$



P Meredith, A. M Donald,
B Thiel scanning 18 467-473 (1996)

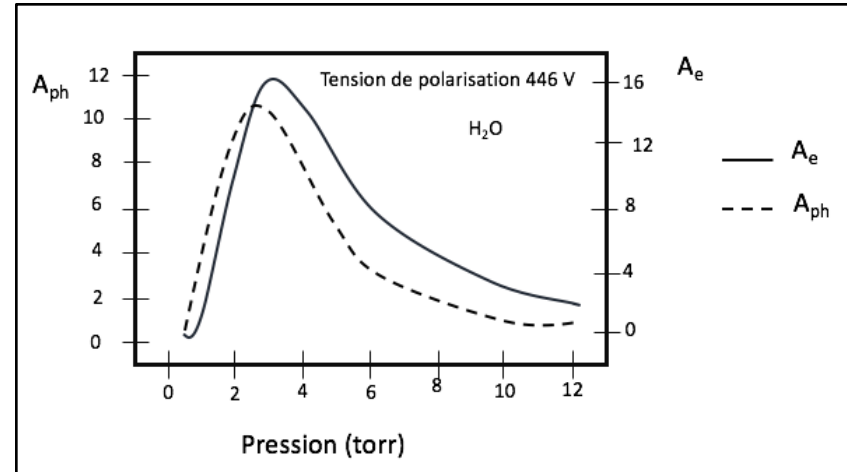
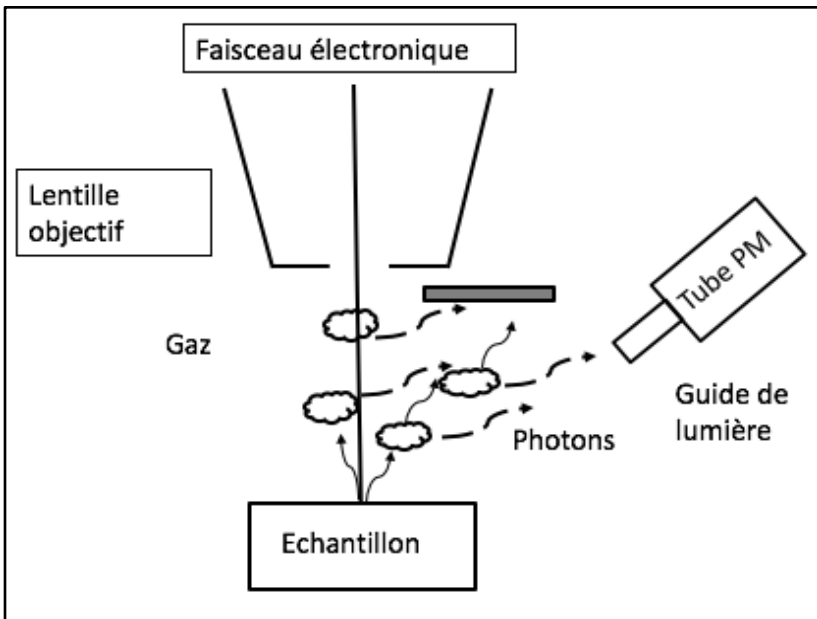


15 kV – 200 Pa

Contraste topographique

Opérateur Une augmentation de la pression se traduit par une augmentation du signal détecté

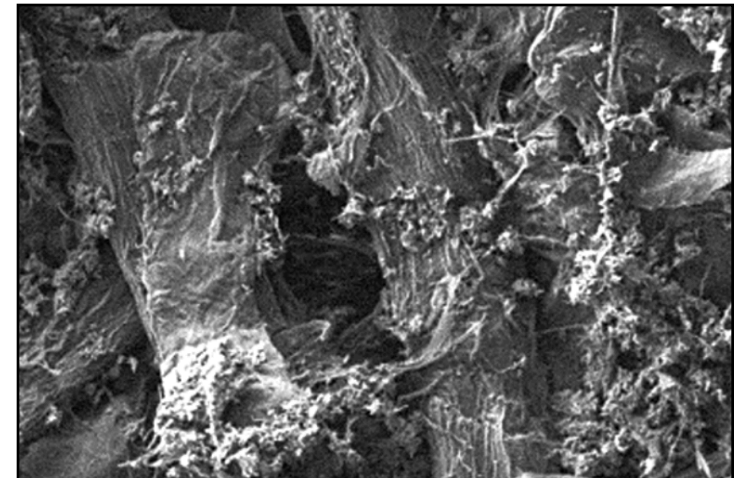
Détection des photons



S.W. MORGAN, M.R. PHILLIPS, J. Appl. Phys., 100, 074910 (2006).

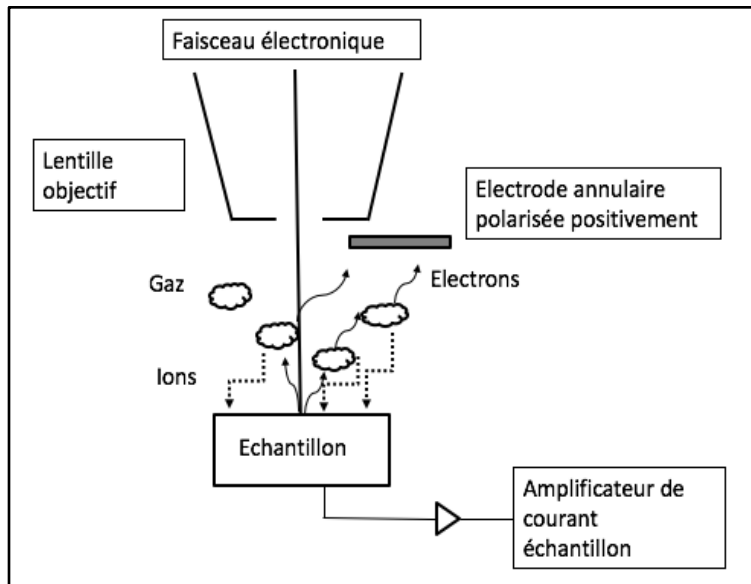
Opérateur Une augmentation de la pression se traduit par une augmentation du signal détecté

Contraste topographique

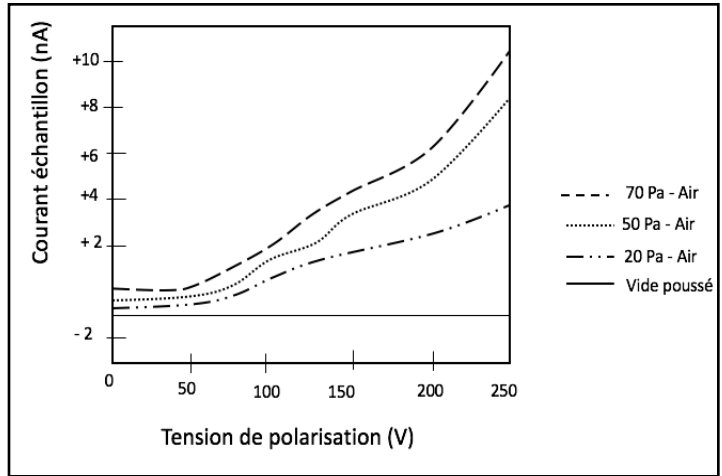


3 kV – 70 Pa

La détection des ions (courant échantillon)



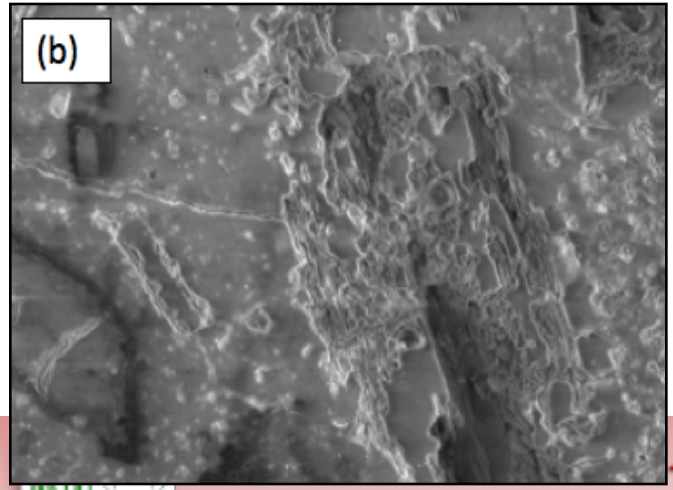
En vide secondaire
 $I_{sc} = I_o (1 - (\delta + \eta))$



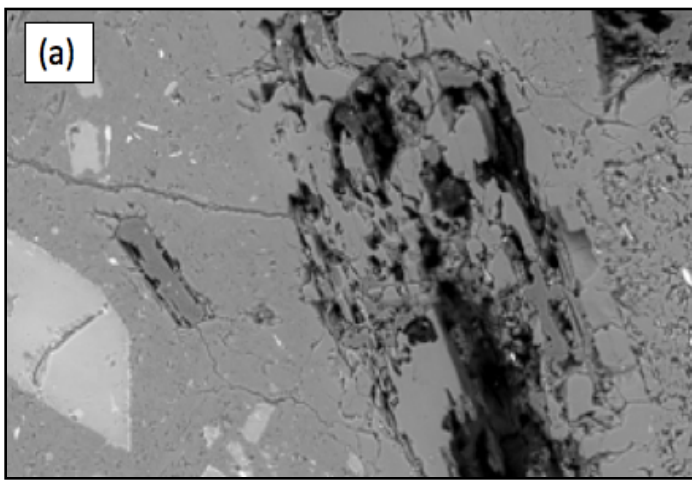
D. Joy Scanning 20 436-441(1998)

Opérateur Une augmentation de la pression se traduit par une augmentation du signal détecté

Contraste topographique

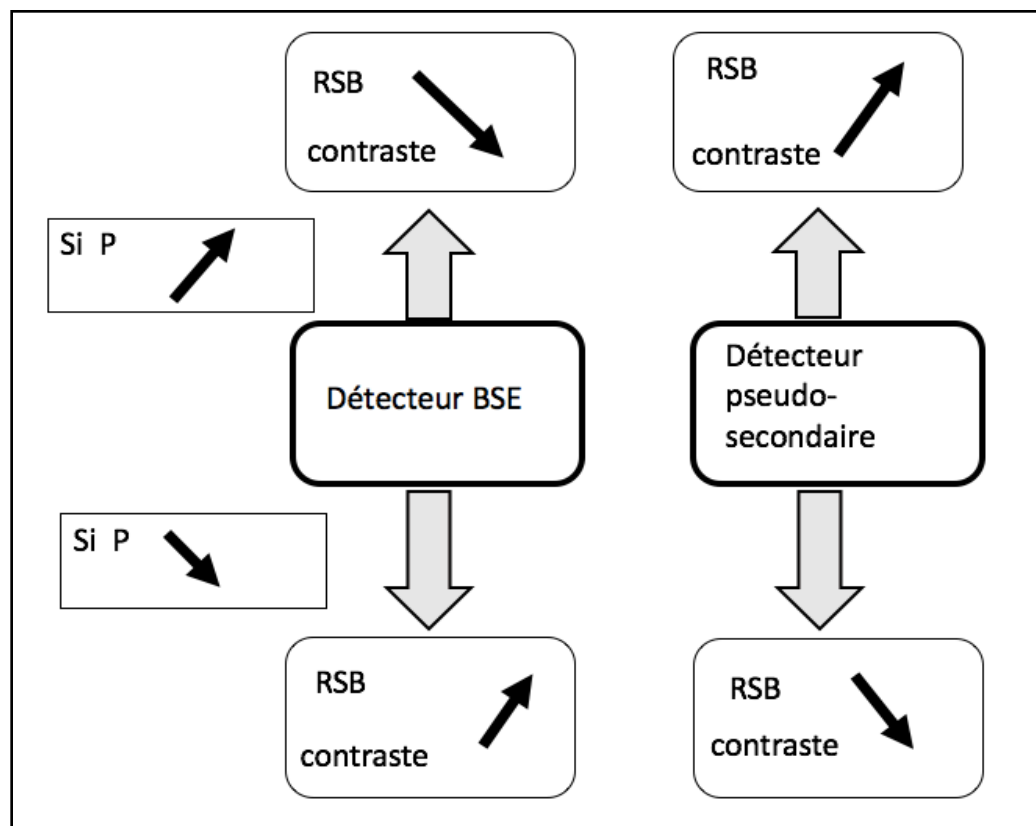


20 kV – 110 Pa



Consignes opérateur

Pour une tension donnée, recherche du point d'équilibre des charges en jouant sur la pression du gaz.

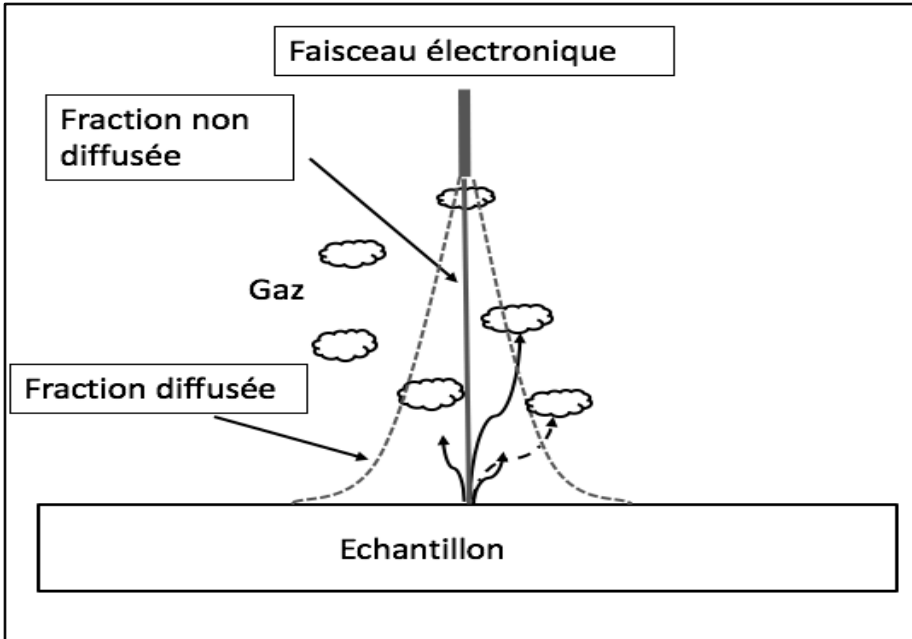


En fonction de la nature des détecteurs, on peut ajuster la tension de polarisation.

Une relation utile à connaître

$$m = \sigma_t P D_{\text{gaz}} / k T$$

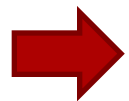
m le nombre moyen de collision



σ_t section efficace totale d'interaction
 P pression du gaz
 D gaz distance parcourue
 par les électrons dans le gaz

Choix de l'opérateur

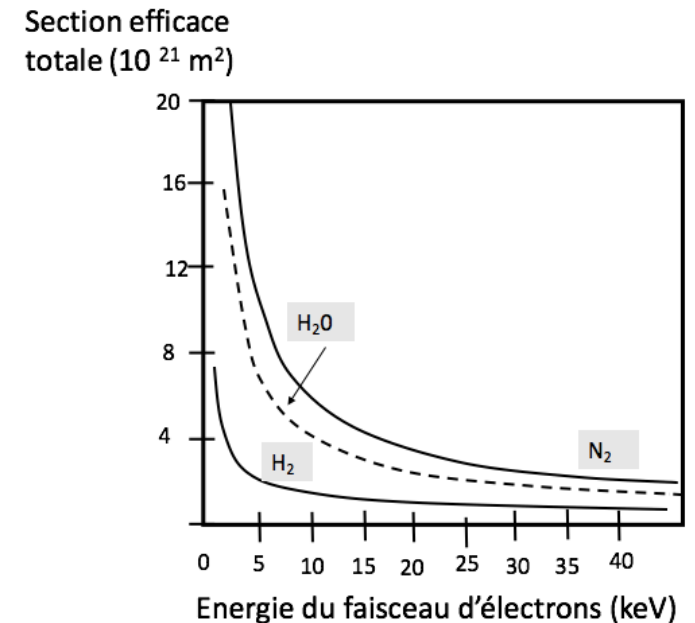
Tension accélération σ_t
 Nature du gaz
 Pression du gaz P
 D_{gaz} (distance de travail)



le phénomène d'avalanche



élargissement du faisceau (skirt)



Intérêt de cette technique

Pas de préparation d'échantillons

Échantillon isolant (poudre)

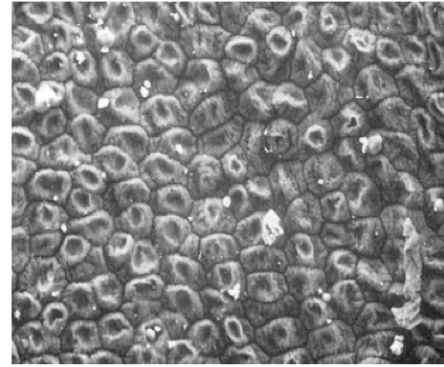
Echantillon à fort taux de dégazage

Échantillon biologique

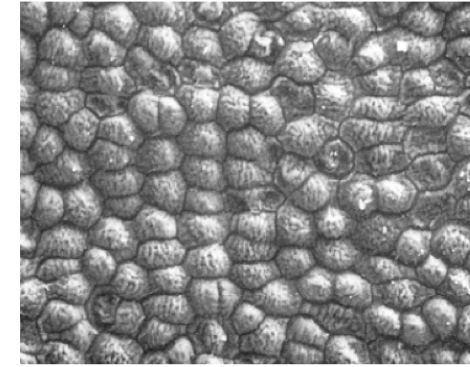
Échantillon hydraté

15 kV - P = 15 Pa Air

Platine Peltier



(a)



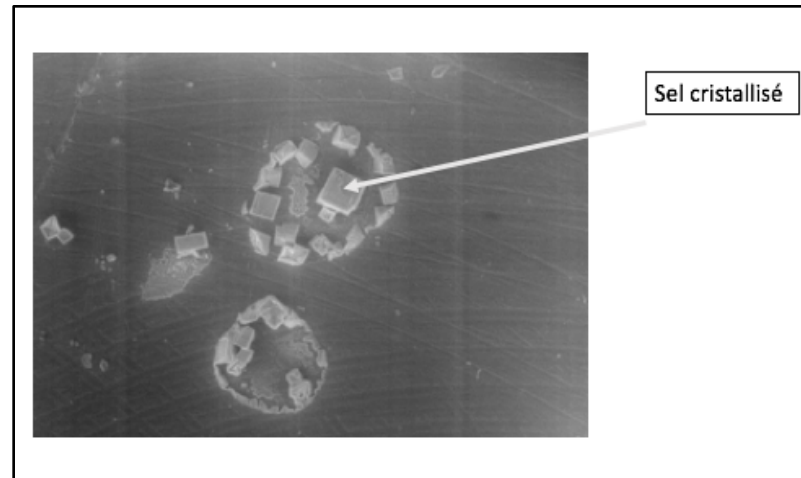
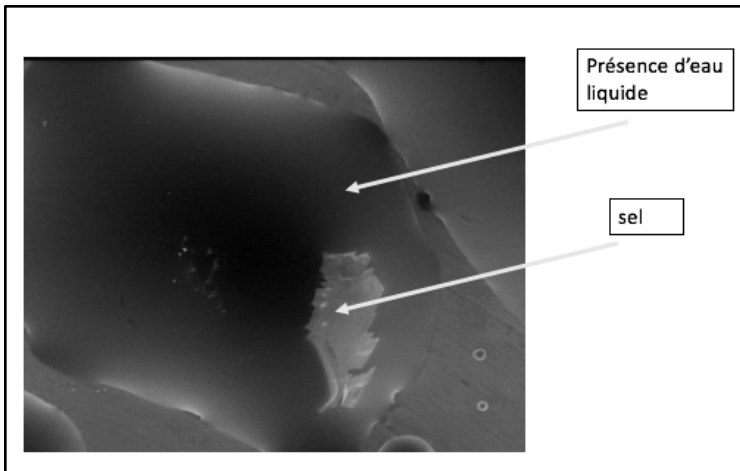
(b)

T = 20°C 10 mn

T = -10°C 60 mn

Observation in situ (chambre = réacteur)

Dissolution – Cristallisation du sel



Le Contraste

L'interprétation des images est similaire à celles obtenues en microscopie conventionnelle dans la plupart des cas.

Contraste particulier dans les conditions de haute pression

il est possible d'avoir des informations sur la microstructure interne de matériaux non conducteurs.

Image de contraste de charge. (charge contrast imaging)

Le contraste de charge : reflet d'interactions complexes entre l'émission d'électrons secondaires avec charge locale et les ions

Conséquence du phénomène d'avalanche :

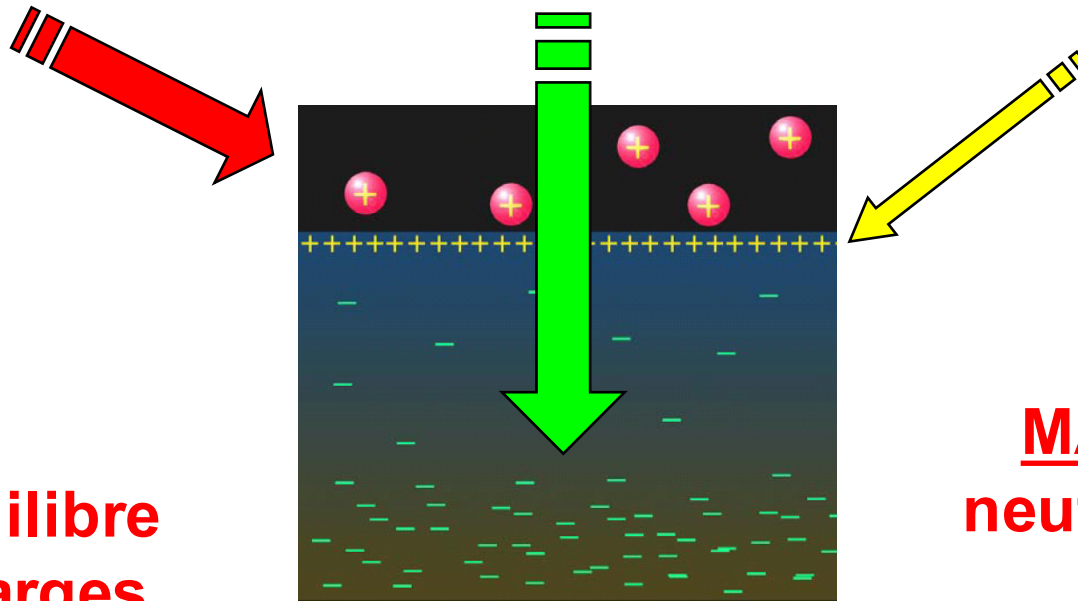
J.Cazaux Microsc. Microanal 26, 181 (2004)

B.L. Thiel NIST Workshop (2005)

Flux d'ions positifs sur l'échantillon

Charges négatives apportées par le faisceau

Charges positives laissées par l'émission des électrons secondaires

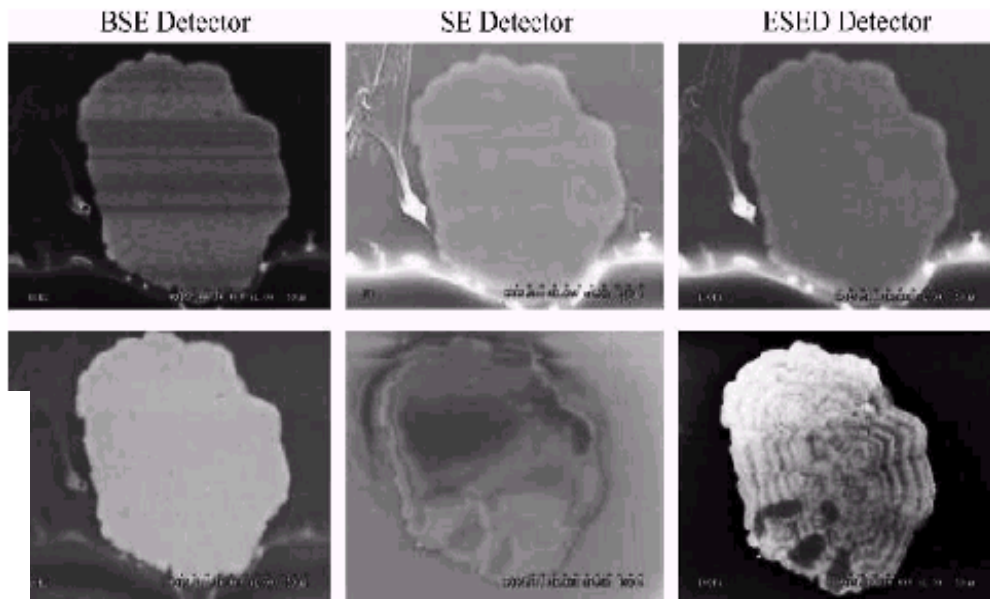
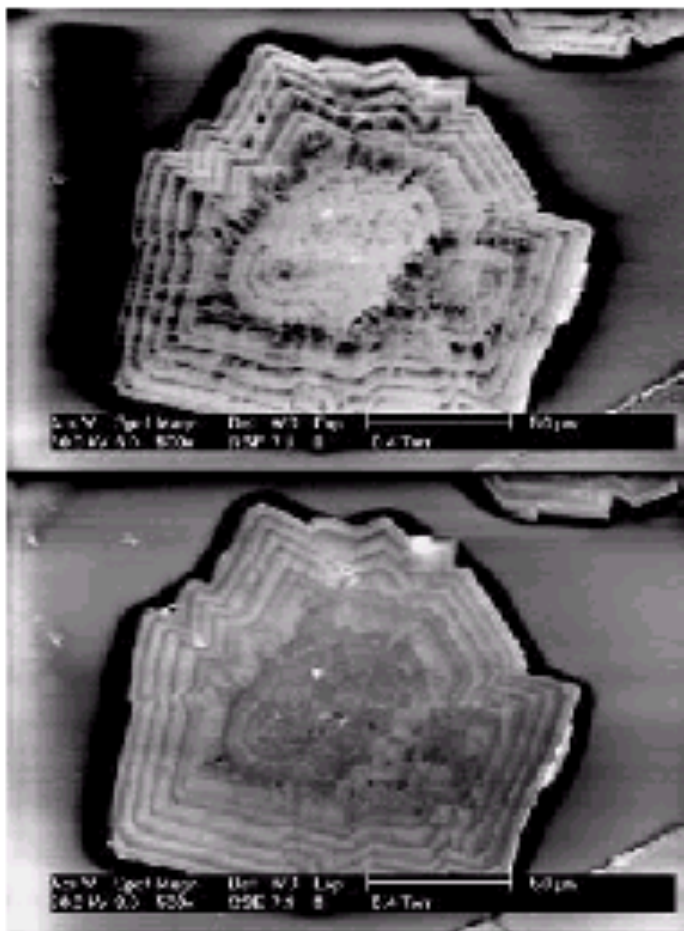


+ / - équilibre des charges

MAIS PAS neutralisation totale

La gibbsite

0.4 torr Vapeur d'eau
Image 1 Vitesse rapide
Image 2 Vitesse lente



of the imaging ability of the BSE, SE and ESED detectors on a gibbsite particle. The top row is the gibbsite with a conductive m layer is without. Microstructure is observed in the form of the growth rings on the uncoated gibbsite particle using the ESED

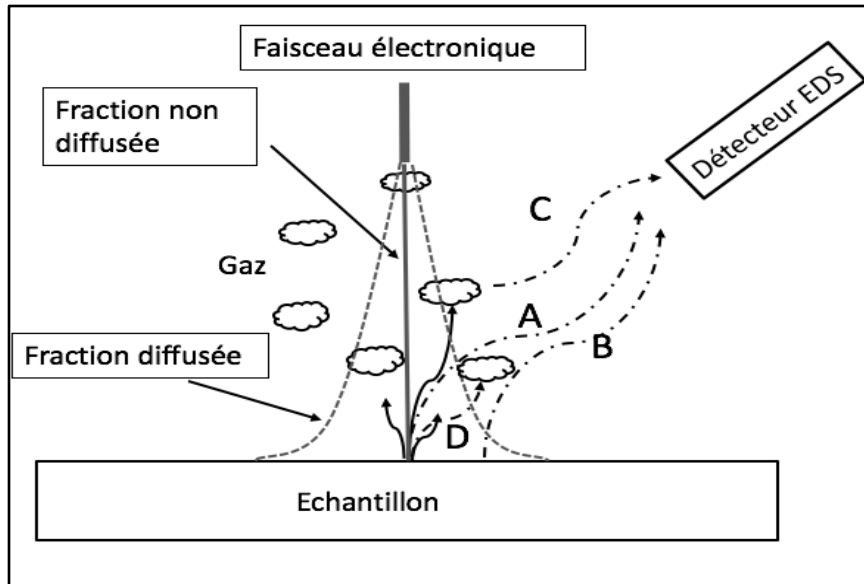
Détection des ions

Détecteur des électrons

Inversion de contraste

la Microanalyse X en présence du gaz

Les différentes contributions lors de l'acquisition d'un spectre



(A) Photons provenant de la zone d'intérêt

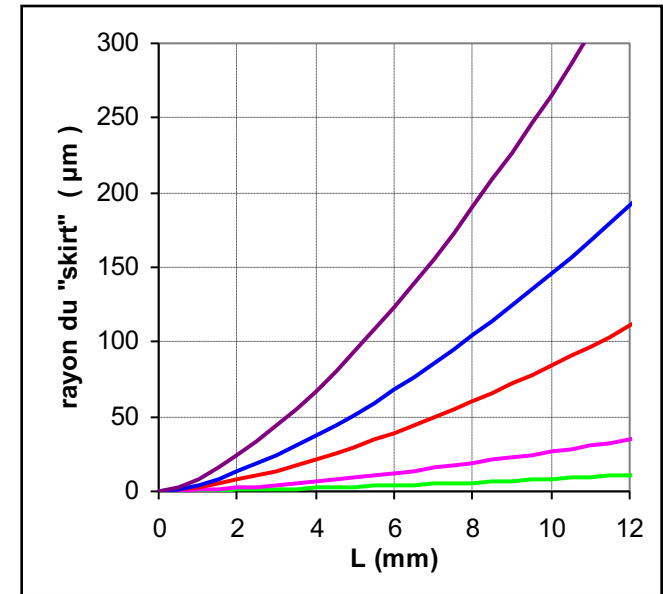
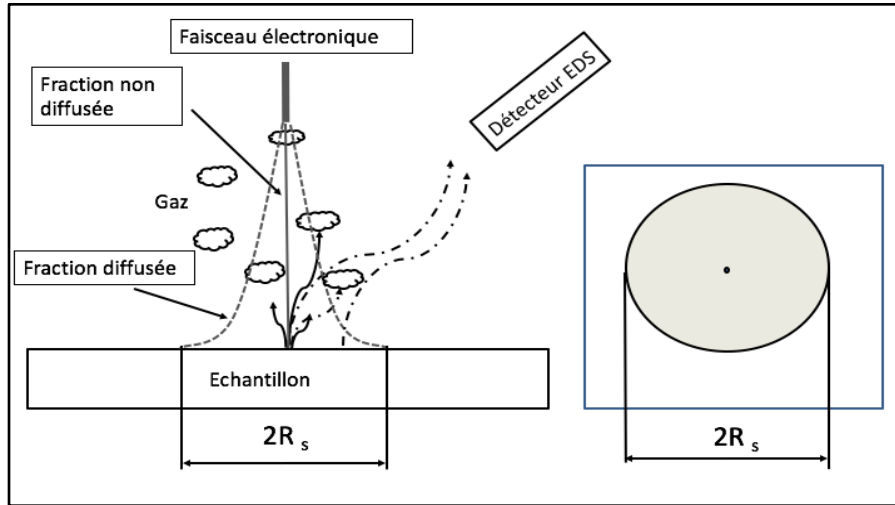
(B) Photons provenant de la zone périphérique (skirting)

(C) Contribution du gaz

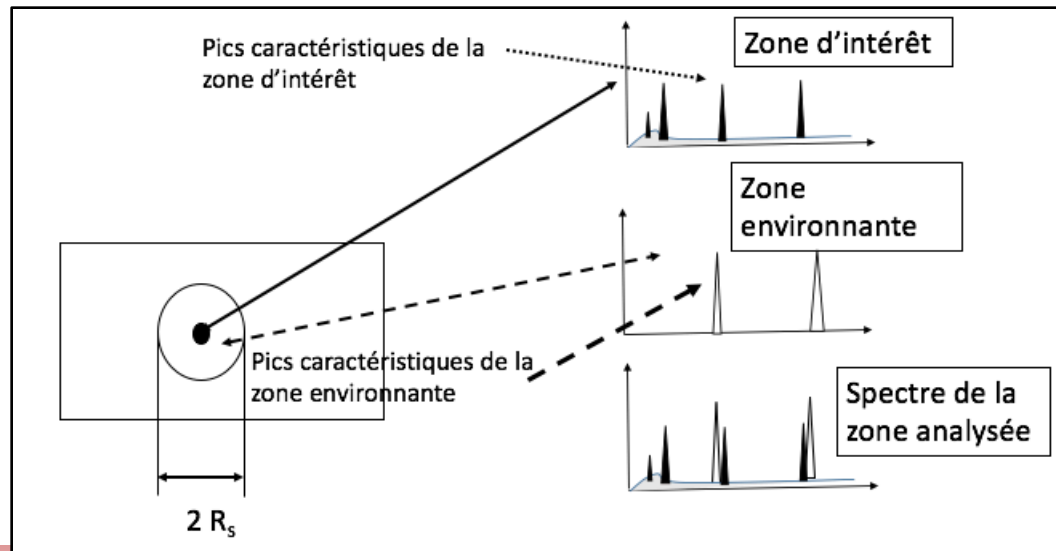
(D) Absorption des photons émis de la zone d'intérêt par le gaz

Le skirt

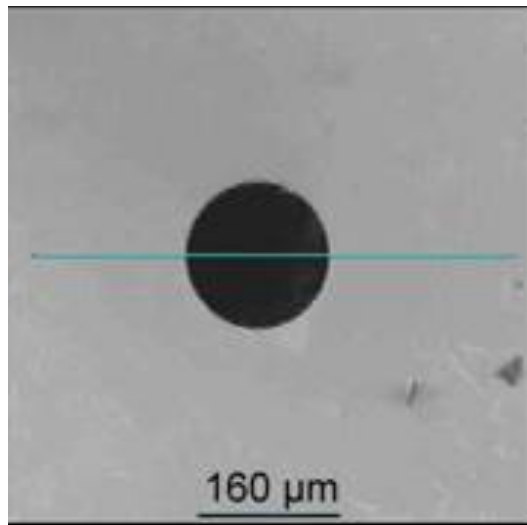
$$R_s = 364 \frac{Z}{E} (P/T)^{1/2} D_{\text{gaz}}^{3/2}$$



$$m = \sigma_t P D_{\text{gaz}} / k T$$



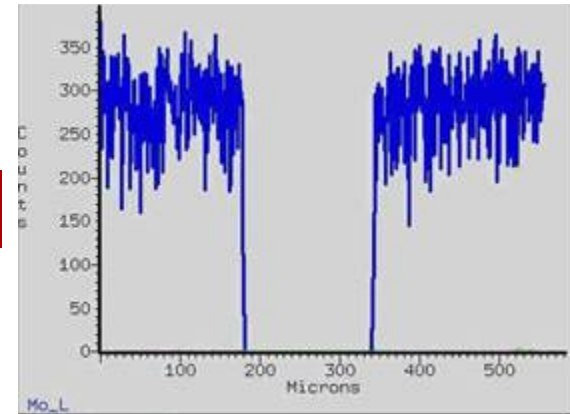
Exemple 1 : Ligne de profil à travers un orifice



face d'entrée d'une cage de faraday en molybdène

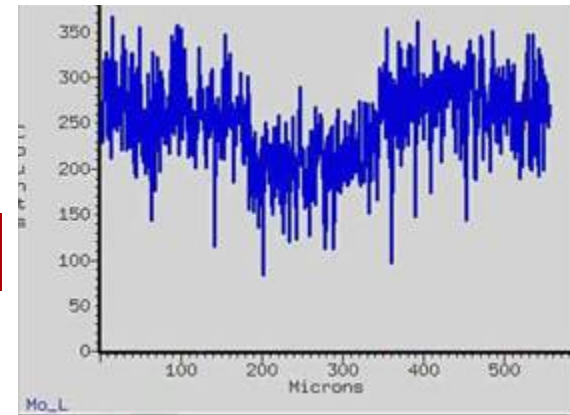
faisceau : 15 keV
dist. travail : 15 mm

10⁻³ Pa



profil obtenu sous vide secondaire

270 Pa



sous une pression d'air de 270 Pa

Exemple 2 : analyse EDS d'un échantillon de SiC

faisceau : 20 keV
dist. travail : 10 mm

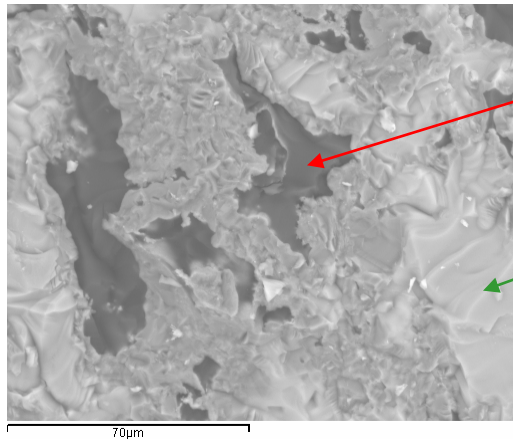


image électrons secondaires

spectre 1

spectre 2

% massiques mesurés :

	Si	C
Spectre 1	1.6	98.4
Spectre 2	98.8	1.2

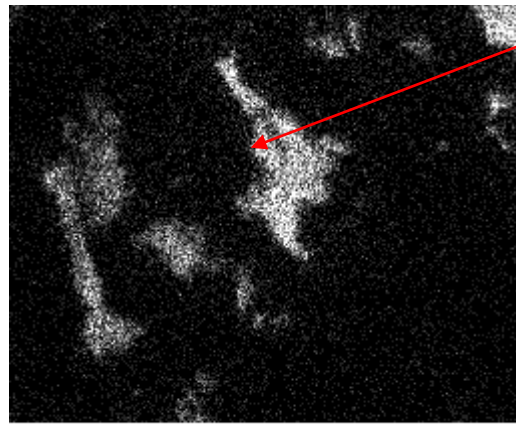


image C K α

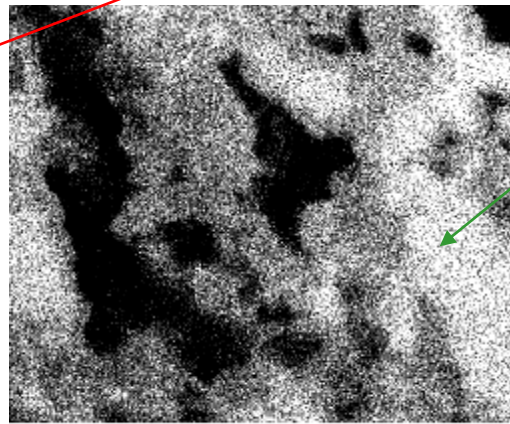


image Si K α

spectre 1

spectre 2 à 10⁻³ Pa

	Si	C
Spectre 1	4.4	95.6
Spectre 2	60.2	39.8

à 130 Pa
vapeur d'eau

Améliorations à apporter pour limiter le skirting

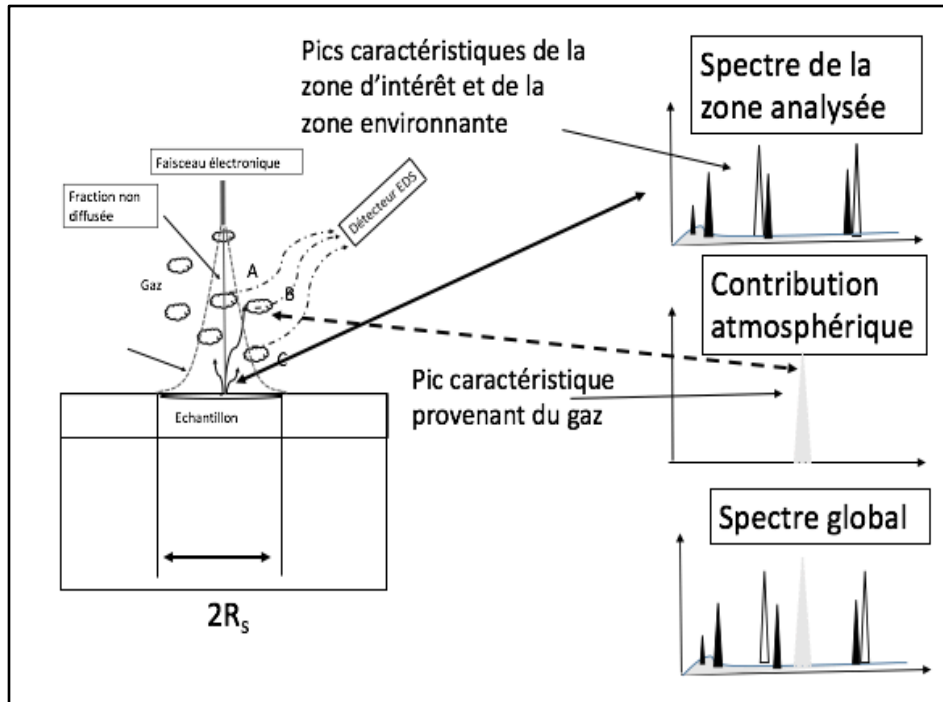
$$R_s = 364 \frac{Z}{E} (P/T)^{1/2} D_{gaz}^{3/2}$$

Paramètres opérateurs avant acquisition

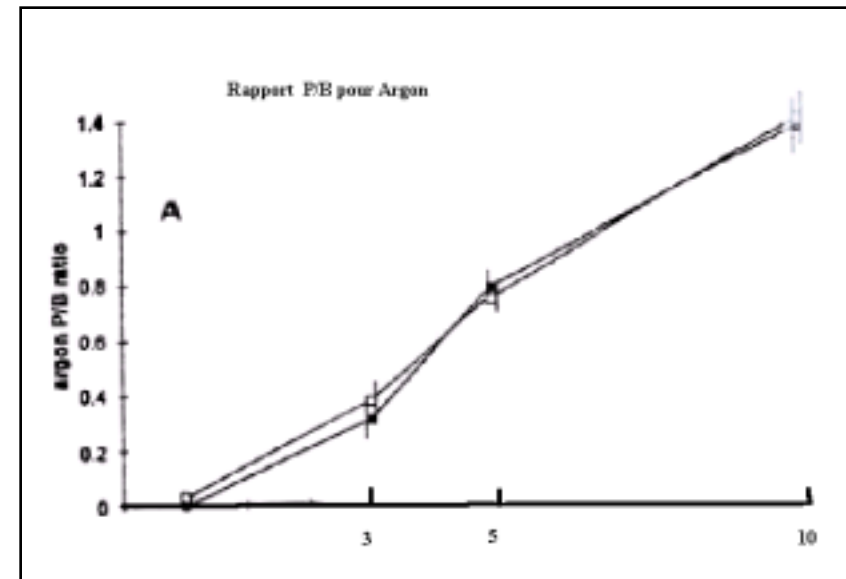


- ✓ Diminuer D_{gaz} la distance parcourue dans le gaz
- ✓ Diminuer la pression
- ✓ Augmenter l'énergie du faisceau
- ✓ choisir un gaz à faible Z

La contribution atmosphérique



*C Gilpin, D C Sigeo,
Journal of Microscopy 179, 22-28 (1995)*



Argon : **Effet faible**

Hélium : **Pas de contribution atmosphérique**

Absorption des photons émis de la zone d'intérêt par le gaz

Table 1. Characteristic x-ray transmission by the environmental gas (oxygen) (specimen to EDS window: 4 cm)

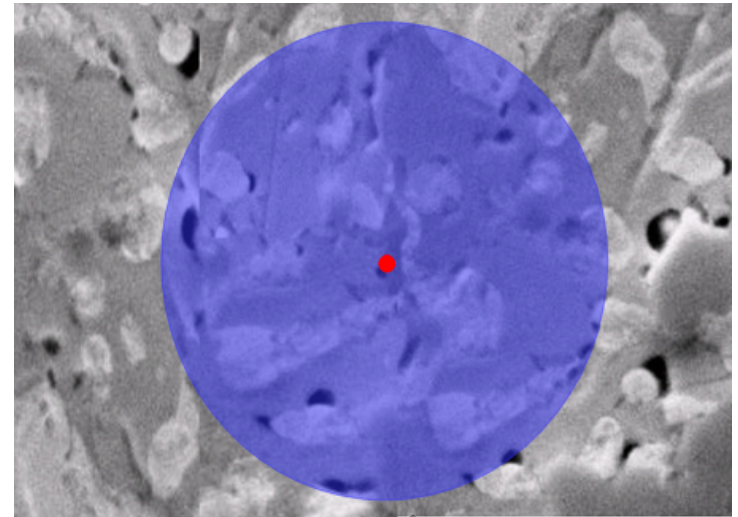
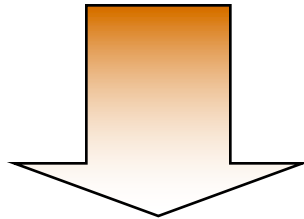
Element/X-ray	I/I_0 (2500 Pa)	I/I_0 (100 Pa)	I/I_0 (10 Pa)
F K	0.194	0.940	0.994
NaK	0.572	0.979	0.998
AlK	0.805	0.992	0.9992
SiK	0.868	0.995	0.9995
S K	0.939	0.998	0.9998
ClK	0.957	0.998	0.9998
K K	0.986	0.999	0.9999
CaK	0.990	0.9996	0.9999

Les raies de faible énergie sont les plus touchées

Le spectre du skirt se superpose au spectre qui serait obtenu sous vide secondaire.

Comment séparer chaque contribution ??????????

Il existe dans la littérature différentes approches



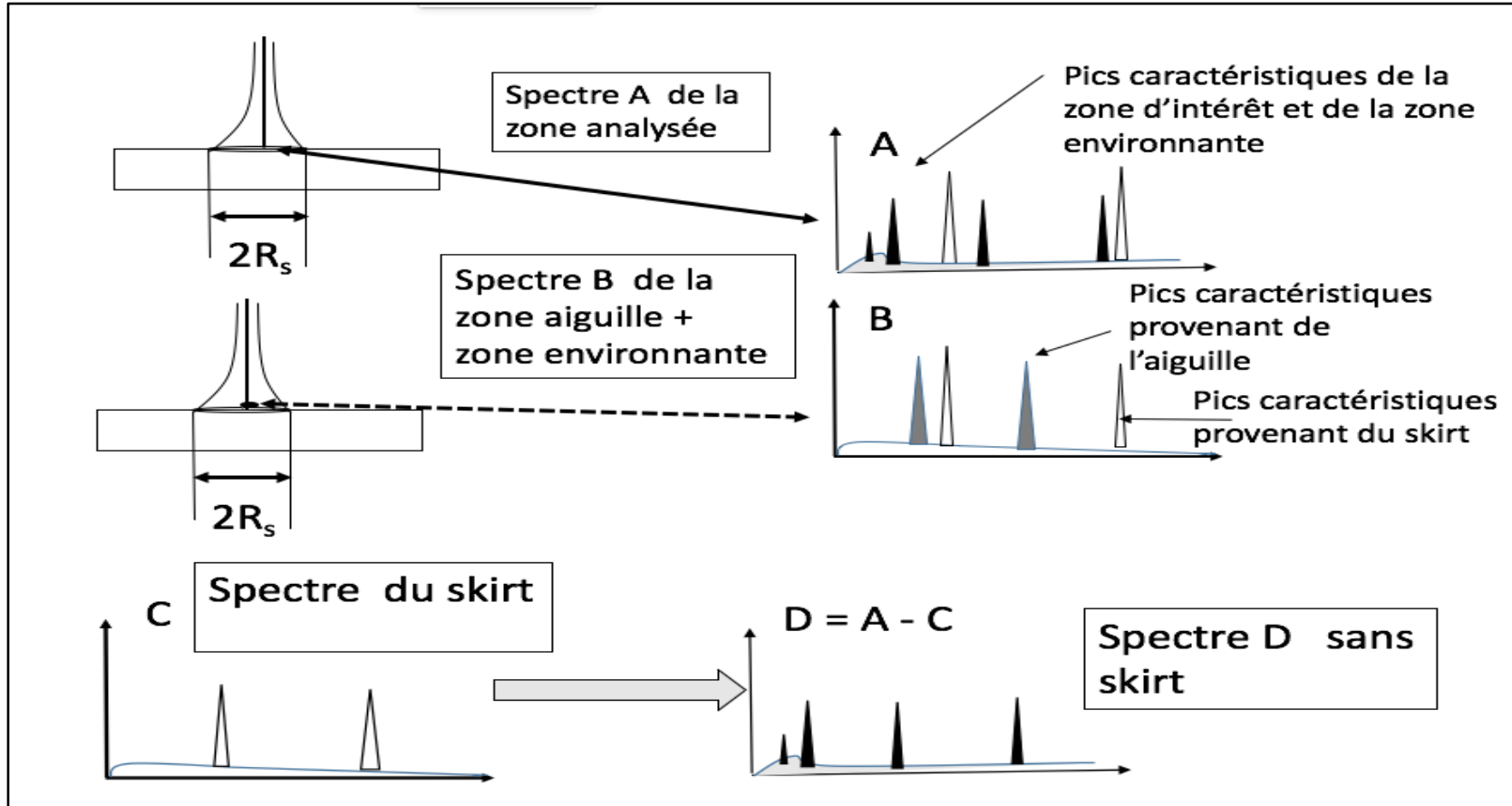
- **Modèle de soustraction de spectre**
- **Modèle basé sur une variation de pression**

Modèle de soustraction

Correction des spectres

JF. Mansfield *X-Ray Microanalysis in the Environmental SEM: A Challenge or a Contradiction?*
Mikrochim. Acta 132, 137±143 (2000)

*Utilisation d'un masque positionné sur le point à analyser :
(extrémité d'une aiguille, de composition connue, béryllium ou différente de l'échantillon)*



Sauf cas particuliers, approche difficile à mettre en pratique

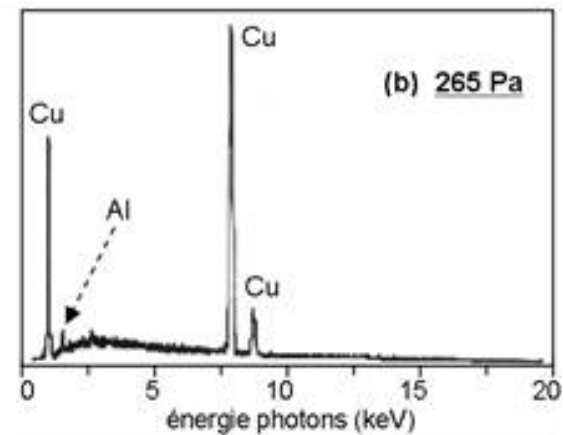
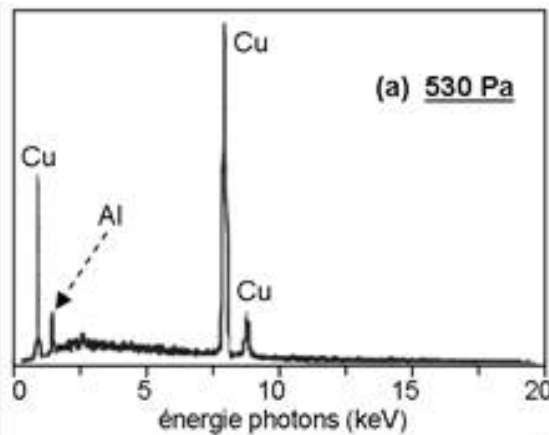
Méthode de Doehne

Doehne, E. (1996). "A new correction method for energy dispersive spectroscopy analysis under humid conditions. Scanning 18(3): 164-165.

Échantillon cuivre / aluminium.

Point d'analyse est situé dans le cuivre près de l'interface cuivre / aluminium

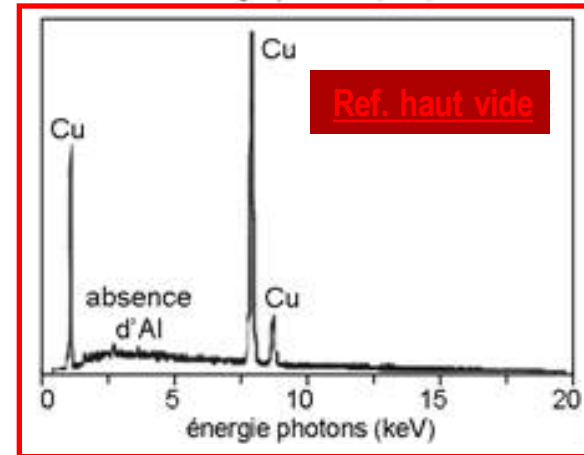
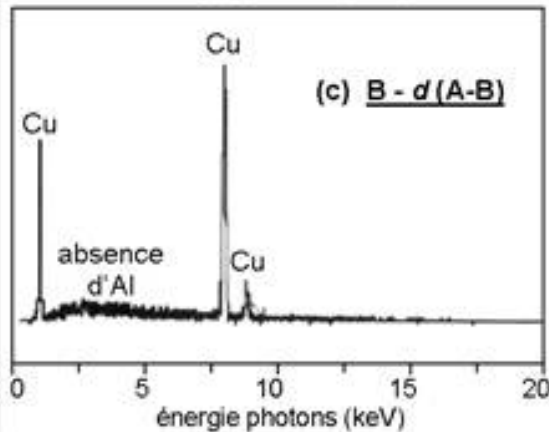
Acquisition de spectres pour 2 pressions P_1 et P_2 avec $P_1 = 2 \times P_2$



Calcul du spectre « vrai » par différence :

$$C = B - d(A - B)$$

et comparaison avec spectre « haut vide »



Échantillon cuivre / nickel.

Point d'analyse est situé dans le nickel près de l'interface cuivre / nickel

Ne suppose pas la linéarité avec la pression

f_p : fraction d'électrons incidents n'ayant pas subi de collision

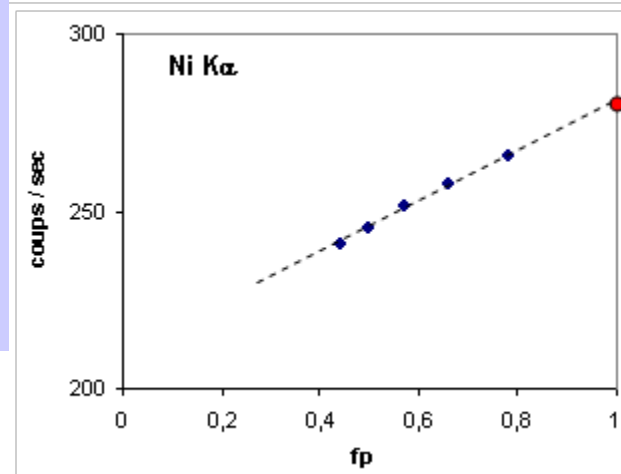
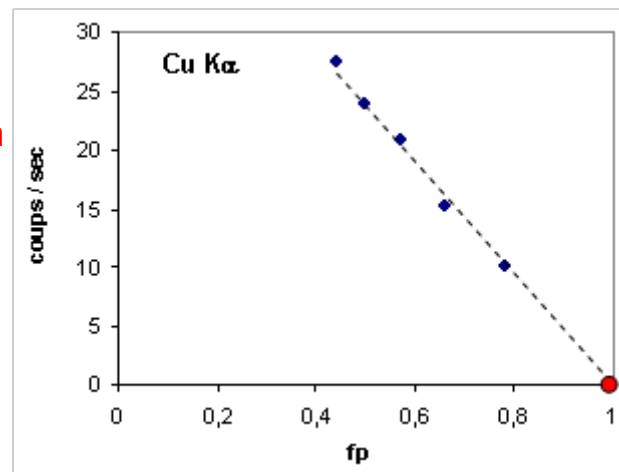
Pour la vapeur d'eau à 25°C:

$$f_p = \exp \left(-0.0021 \frac{P \text{ (Pa)} L \text{ (mm)}}{E_0 \text{ (keV)}} \right)$$


1/ Acquisition de spectres pour différentes pressions

2/ Tracé des intensités des raies en fonction de f_p

3/ Extrapolation à $f_p = 1$



Conclusion Imagerie

- MEB à pression contrôlée
- Grande domaine d'application  microscope universel
- La détection des électrons(signaux) dans les conditions de haute pression est basée sur différents principes
- *sans tenir compte des interactions électron- gaz*
détecteur BSE / détecteur ET modifié
- *en tenant compte des interactions électron-gaz complexes*
détecteur à électrons, détecteur à ions, détecteur à photons

Dans la plupart des cas, les images s'interprètent classiquement comme en microscopie électronique à balayage conventionnelle.

Pour les échantillons non conducteurs, l'obtention d'image de contraste de charge révèle la complexité des phénomènes se produisant dans l'enceinte du microscope (flux d'ions, recombinaison, charge d'espace, piégeage de charge).

Conclusion microanalyse X

- L'interaction électron-gaz est une limitation à la pratique de la microanalyse X quantitative.
- Le skirting est le principal effet .
- La séparation des effets du "skirting" de l'information réellement utile pour l'analyse quantitative reste difficile.
- Les modèles des corrections restent difficiles à mettre en œuvre.
- Pour atténuer les effets:
 - Pression la plus faible possible
 - Énergie de faisceau élevée
 - Gaz de faible Z
 - Faible distance de travail (utilisation de cône)
 - Faible distance échantillon - détecteur EDS

Pour aller plus loin,

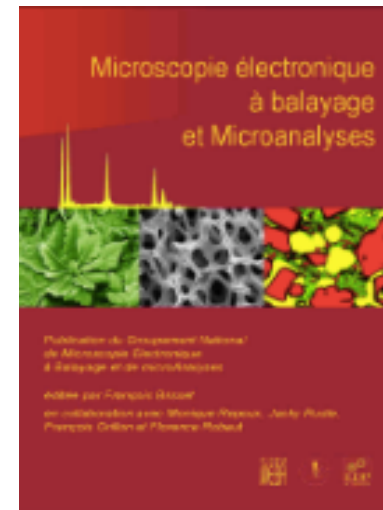
Monique Repoux, Christian Mathieu

La microscopie électronique à balayage à pression contrôlée 243-266

Microscopie électronique à balayage et Microanalyses – EDP Sciences - [ISBN : 978-2-7598-0082-7](#)

Lahcen Khouchaf, Christian Mathieu

La microscopie à balayage sous environnement gazeux. Du principe à l'étude optimisée des matériaux. Edition Ellipses - ISBN 9783240-018068



Remerciements

Monique Repoux - Lahcen Khouchaf

Merci pour votre attention