



**ECOLE D'ÉTÉ GN-MEBA**  
Microscopie Electronique à  
Balayage et Microanalyses

**Bordeaux 3-7 juillet 2017**

**C11**

**MEB À PRESSION CONTRÔLÉE**

**Christian MATHIEU**

**Université d'Artois**




Organisation :            

Partenaires :         

# Plan

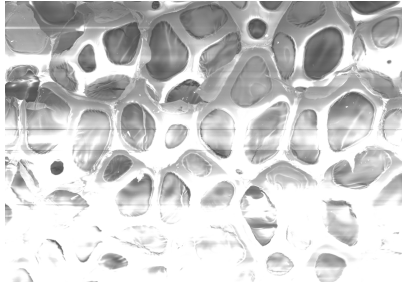
- Introduction
- Les détecteurs d'électrons
- La microanalyse X dans ces conditions de haute pression



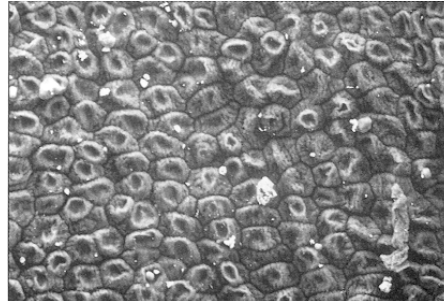
Ecole d'été GN-MEBA – Bordeaux 2017

2

# 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

Air, N<sub>2</sub>, Helium

Vapeur d'eau

4,6 Torr  
(minimum pour H<sub>2</sub>O liquide)

Technologie de la colonne

Détection des électrons



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

**Pompage différentiel**

Ecole d'été GN-MIBH - Bordeaux 2017 5

**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

Ecole d'été GN-MIBH - Bordeaux 2017 6

## 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.

Ecole d'été GN-MIBS - Bordeaux 2017 7

### L'interaction gaz-électrons

Faisceau primaire

Gaz

Faisceau primaire transmis

Cible isolante

Émission de photons et d'électrons

Interactions inélastiques

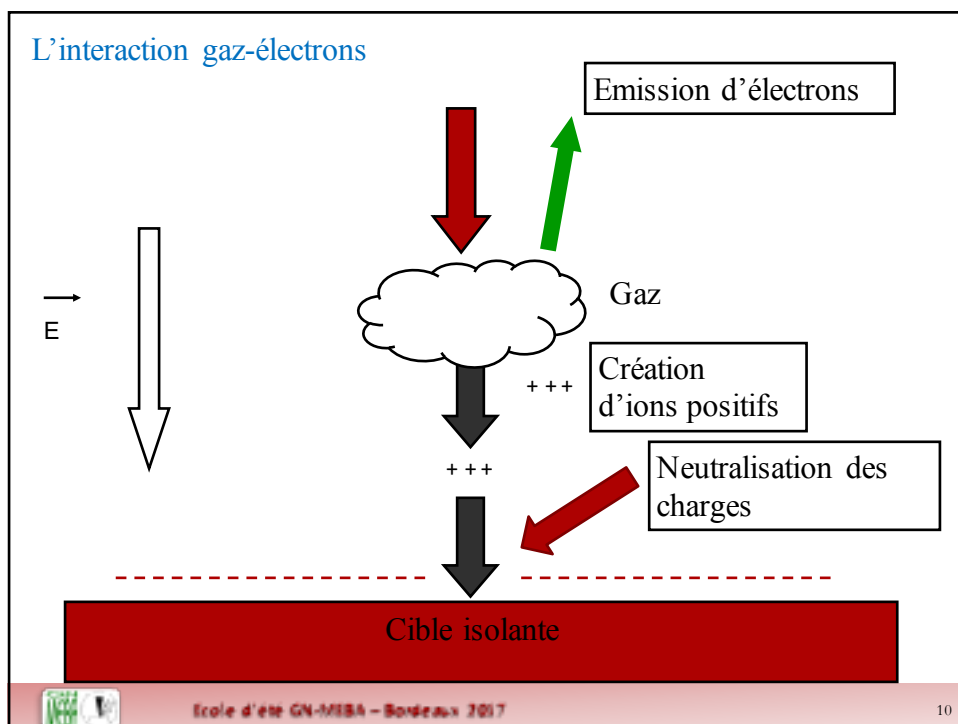
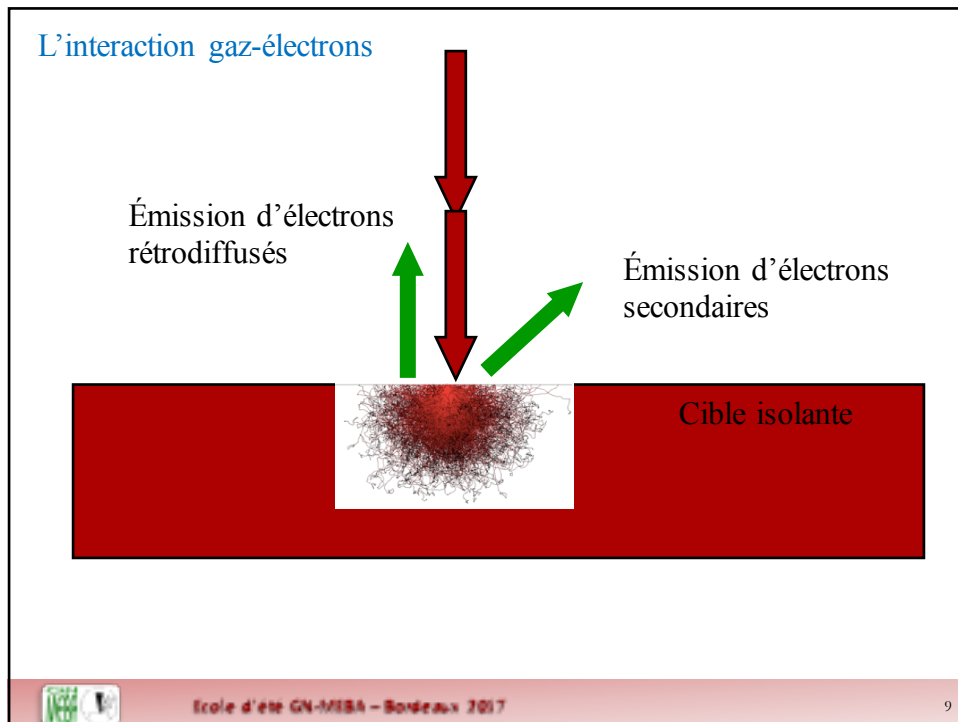
Interactions élastiques

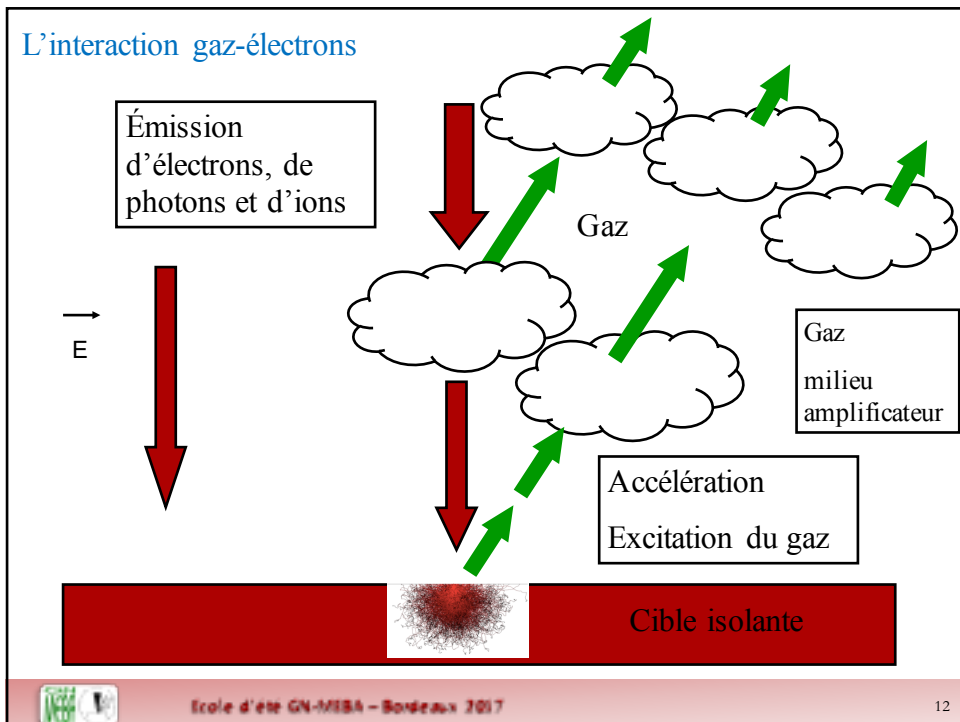
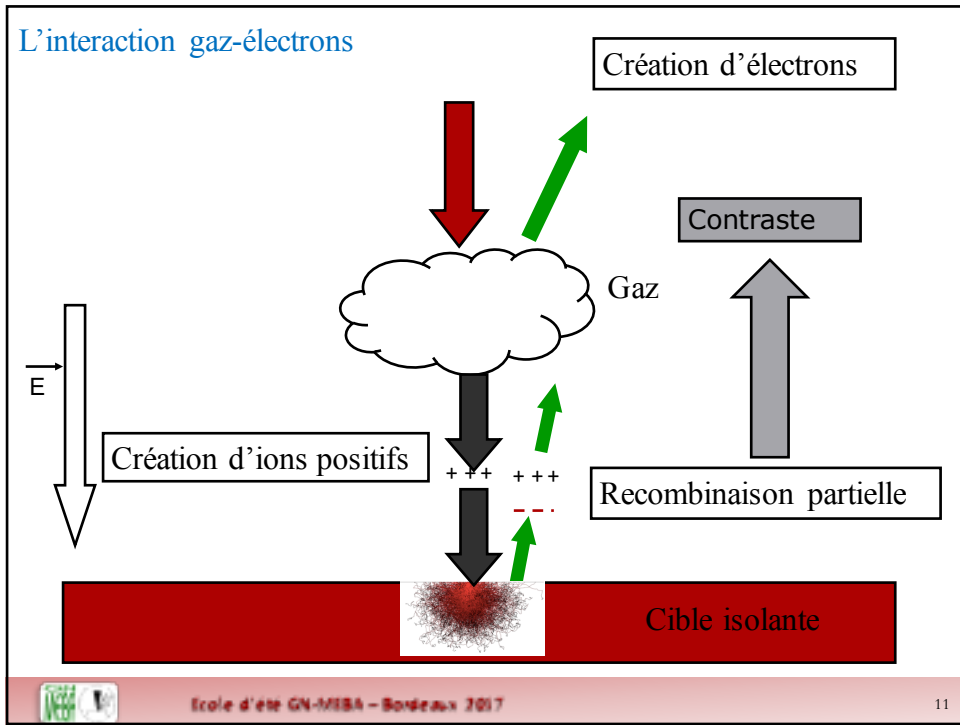
Faisceau primaire diffusé

Elargissement du faisceau

Skirting

Ecole d'été GN-MIBS - Bordeaux 2017 8



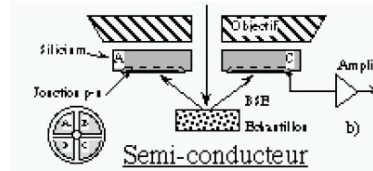


## Détection des électrons rétrodiffusés Indépendante de l'interaction électron-gaz

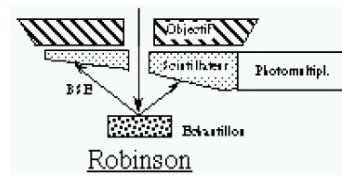
comme dans un MEB conventionnel



90 Pa – 15 kV



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

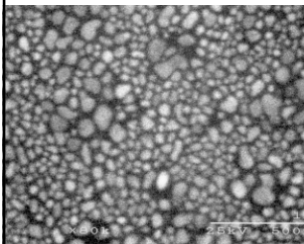


Les électrons rétrodiffusés ne sont pas les mieux adaptés pour la caractérisation des détails fins de la surface

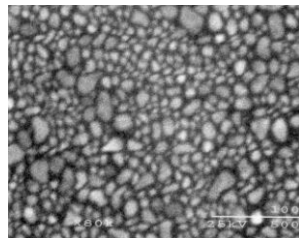


## Influence de la pression

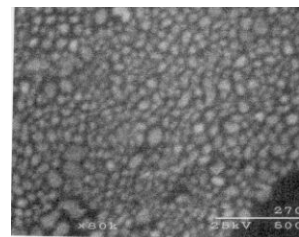
Détecteur Robinson (11 mm – 25 kV)



1 Pa



100 Pa

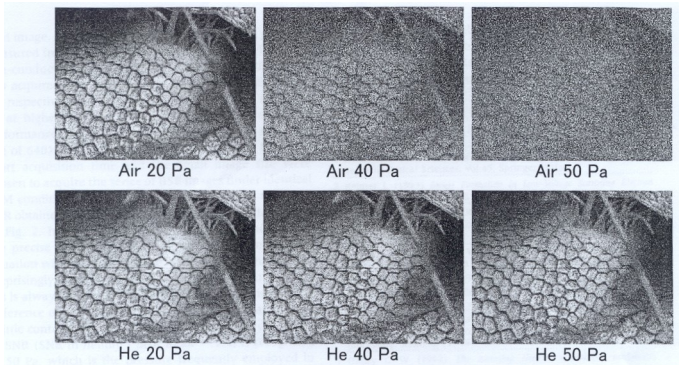


270 Pa

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

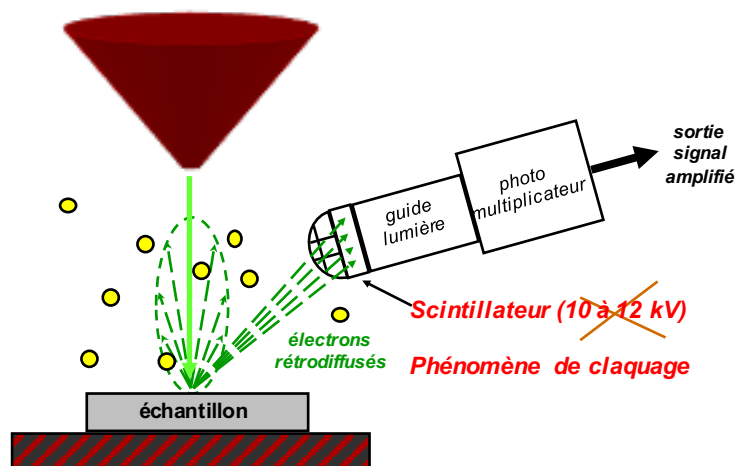
Dégradation du rapport signal sur bruit quand la pression augmente

Choix du gaz gaz de faible numéro atomique



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

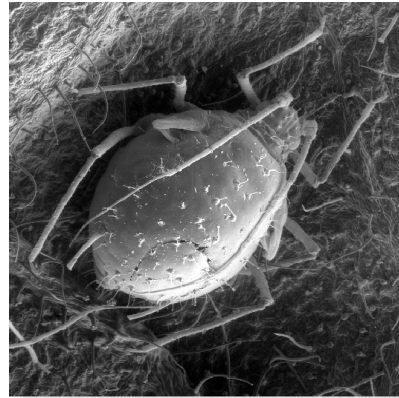
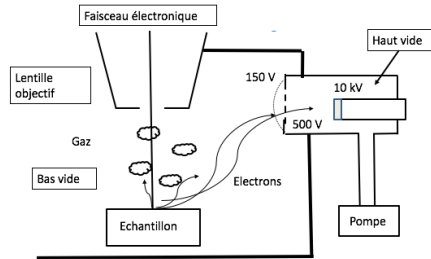
Everhart-Thornley inutilisable



**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



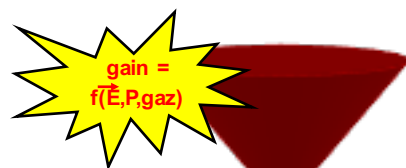
**Détection de type pseudo électrons secondaires avec  $P \gg 10^{-3}$  Pa**

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

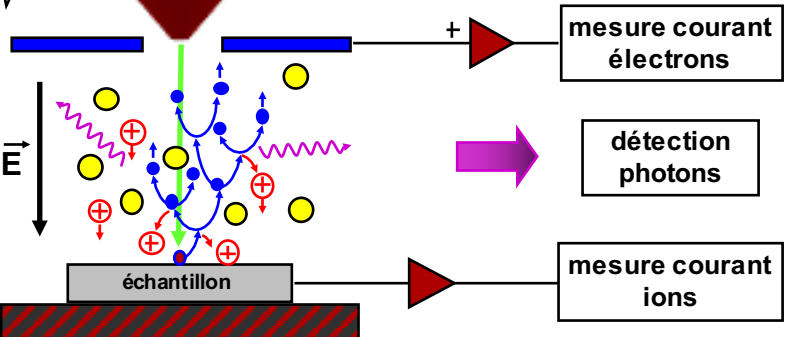
**MEB pression contrôlée**

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

ionisation en cascade  
phénomène d'avalanche



$E \downarrow$



mesure courant électrons

détection photons

mesure courant ions



### Détection des électrons

**Intensité du signal détectée**

$K = P_o d / V_o$

$E = V_o/d$

Vo tension de polarisation

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

Ecole d'été GN-MISA - Bordeaux 2017

19

### 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

Ecole d'été GN-MISA - Bordeaux 2017

20

**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

BSE

21

**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.

22

**Une relation utile à connaître**

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

$m$  le nombre moyen de collision

$\alpha_t$  section efficace totale d'interaction  
 $P$  pression du gaz  
 $D_{\text{gaz}}$  distance parcourue par les électrons dans le gaz

Choix de l'opérateur

Tension accélération  $\alpha_t$   
 Nature du gaz  
 Pression du gaz  $P$   
 Dgaz (distance de travail)

➔

le phénomène d'avalanche

➔

élargissement du faisceau (skirt)

Ecole d'été GN-MISA - Bordeaux 2017
23

**Intérêt de cette technique**

Pas de préparation d'échantillons  
 Échantillon isolant (poudre)  
 Échantillon à fort taux de dégazage  
 Échantillon biologique  
 Échantillon hydraté

15 kV - P = 15 Pa Air

Platine Peltier

(a)

(b)

T = 20°C 10 mm

T = -10°C 60 mm

Observation in situ (chambre = réacteur)

Dissolution - Cristallisation du sel

Ecole d'été GN-MISA - Bordeaux 2017
24

## 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)**

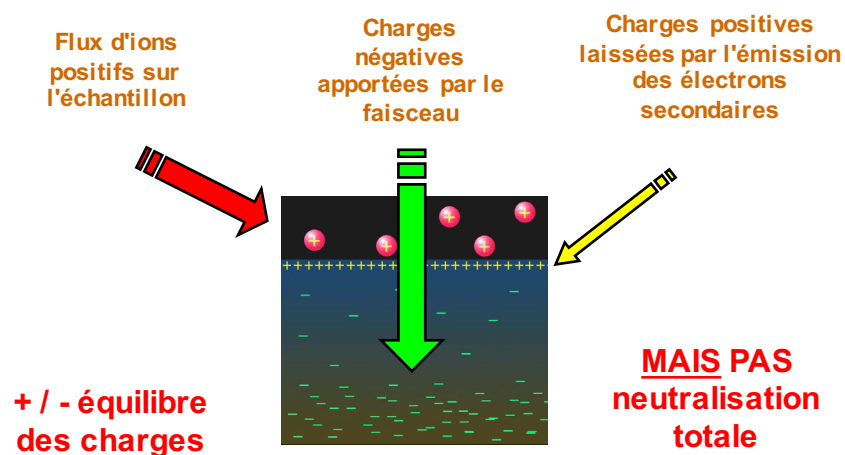
**Le contraste de charge** : reflet d'interactions complexes entre l'émission d'électrons secondaires avec charge locale et les ions



## Conséquence du phénomène d'avalanche :

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

*B.L. Thiel NIST Workshop (2005)*





## Le skirt

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

$$m = \sigma_t P Dg_{az} / kT$$

Ecole d'été GN-MISA - Bordeaux 2017 29

## 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*

Ecole d'été GN-MISA - Bordeaux 2017 30

**Exemple 2 : analyse EDS d'un échantillon de SiC**

faisceau : 20 keV  
dist. travail : 10 mm

**% massiques mesurés :**

	Si	C
<b>Spectre 1</b>	1.6	98.4
<b>Spectre 2</b>	98.8	1.2

image électrons secondaires

image C K $\alpha$

image Si K $\alpha$

**à 10<sup>-3</sup> Pa**

	Si	C
<b>Spectre 1</b>	4.4	95.6
<b>Spectre 2</b>	60.2	39.8

**à 130 Pa**  
vapeur d'eau

Ecole d'été GN-MISA – Bordeaux 2017


31

**Améliorations à apporter pour limiter le skirting**

$$R_s = 364 \frac{Z}{E} (P/T)^{1/2} Dg a z^{3/2}$$

**Paramètres opérateurs avant acquisition**

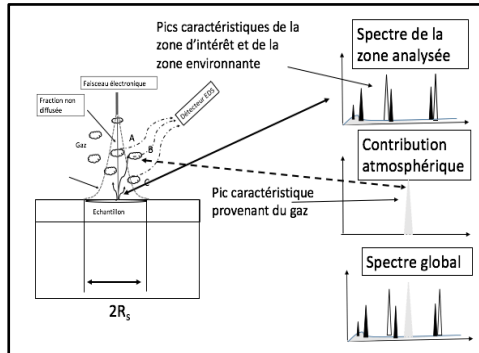
- ✓ Diminuer Dgaz la distance parcourue dans le gaz
- ✓ Diminuer la pression
- ✓ Augmenter l'énergie du faisceau
- ✓ choisir un gaz à faible Z



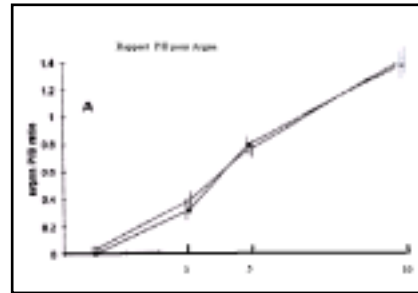
Ecole d'été GN-MISA – Bordeaux 2017

32

### 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

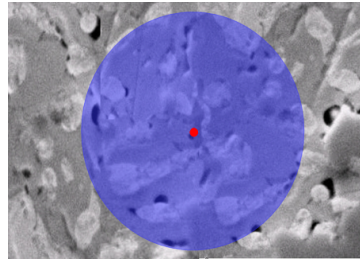
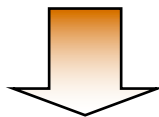
Les raies de faible énergie sont les plus touchées



**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**

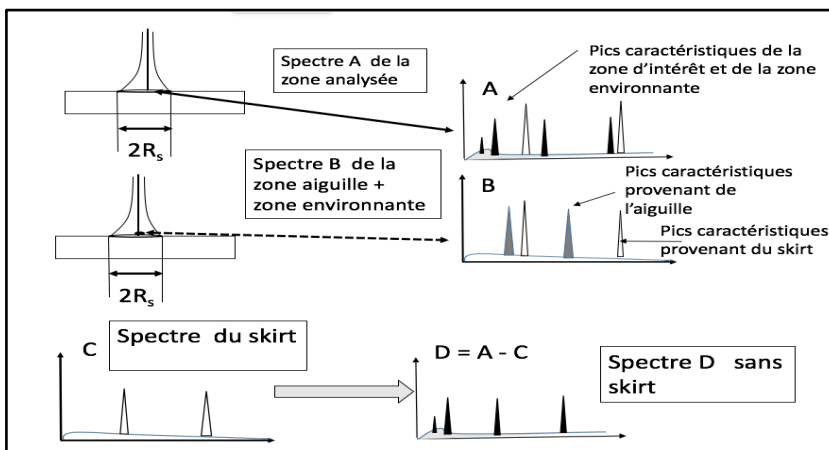


### Modèle de soustraction

### Correction des spectres

J.F. 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**



### Modèle à variation de pression Correction des spectres

**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 »

(a) 530 Pa: Shows Cu and Al peaks. The Al peak is significantly higher than the Cu peak.

(b) 265 Pa: Shows Cu and Al peaks. The Al peak is significantly higher than the Cu peak.

(c)  $B - d(A - B)$ : Shows the corrected spectrum where the Al peak is absent, leaving only the Cu peak.

Ref. haut vide: Shows the reference spectrum with only the Cu peak and no Al peak.

Ecole d'été GN-MISA - Bordeaux 2017 37

### Modèle à variation de pression Correction des spectres

**Méthode de Gauvin** *J.F. Le Berre, G.P. Demopoulos, R. Gauvin, Scanning Vol. 29, 114-122 (2007)*

**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:

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

1/ Acquisition de spectres pour différentes pressions

2/ Tracé des intensités des raies en fonction de  $f_p$


3/ Extrapolation à  $f_p = 1$

**Cu Kα**: Shows a linear decrease in intensity (coups/sec) as  $f_p$  increases from 0 to 1. The intensity is approximately 28 at  $f_p = 0.4$  and 0 at  $f_p = 1$ .

**Ni Kα**: Shows a linear increase in intensity (coups/sec) as  $f_p$  increases from 0 to 1. The intensity is approximately 230 at  $f_p = 0.4$  and 280 at  $f_p = 1$ .

Ecole d'été GN-MISA - Bordeaux 2017 38

## 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



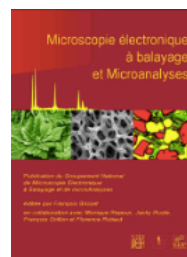
**Pour aller plus loin,****Monique Repoux, Christian Mathieu**

La microscopie électronique à balayage à pression contrôlée 243-266

Microscopie électronique à balayage et Microanalyses – EDP Sciences - [ISBN: 978-2-7598-0082-7](https://doi.org/10.1051/edpsciences/201400827)

**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**



Ecole d'été GN-MIBB - Bordeaux 2017