

# Elektronowa mikroskopia skaningowa ze zmienną próżnią

Principles and Practice of Variable Pressure/Environmental Scanning  
Electron Microscopy

*Debbie Stokes, John Wiley & Sons, 2008*

- **LV-SEM – Low Vacuum Scanning Electron Microscope**

Ciśnienie gazu od 0 tora do 1 tora (0 mbara do 1.33 mbara)

- **E-SEM – Environmental Scanning Electron Microscope**

Ciśnienie gazu od 1 do 20 torów  
(1.33 mbara – 26.6 mbara)

- **VP-SEM – Variable Pressure Scanning Electron  
Microscope**

Ciśnienie gazu od 0 do 26.6 mbara

**Table 5.1.** Basic Gas Pressure Definitions

---

$$1 \text{ atm} = 760 \text{ mm Hg} = 1 \text{ bar}$$

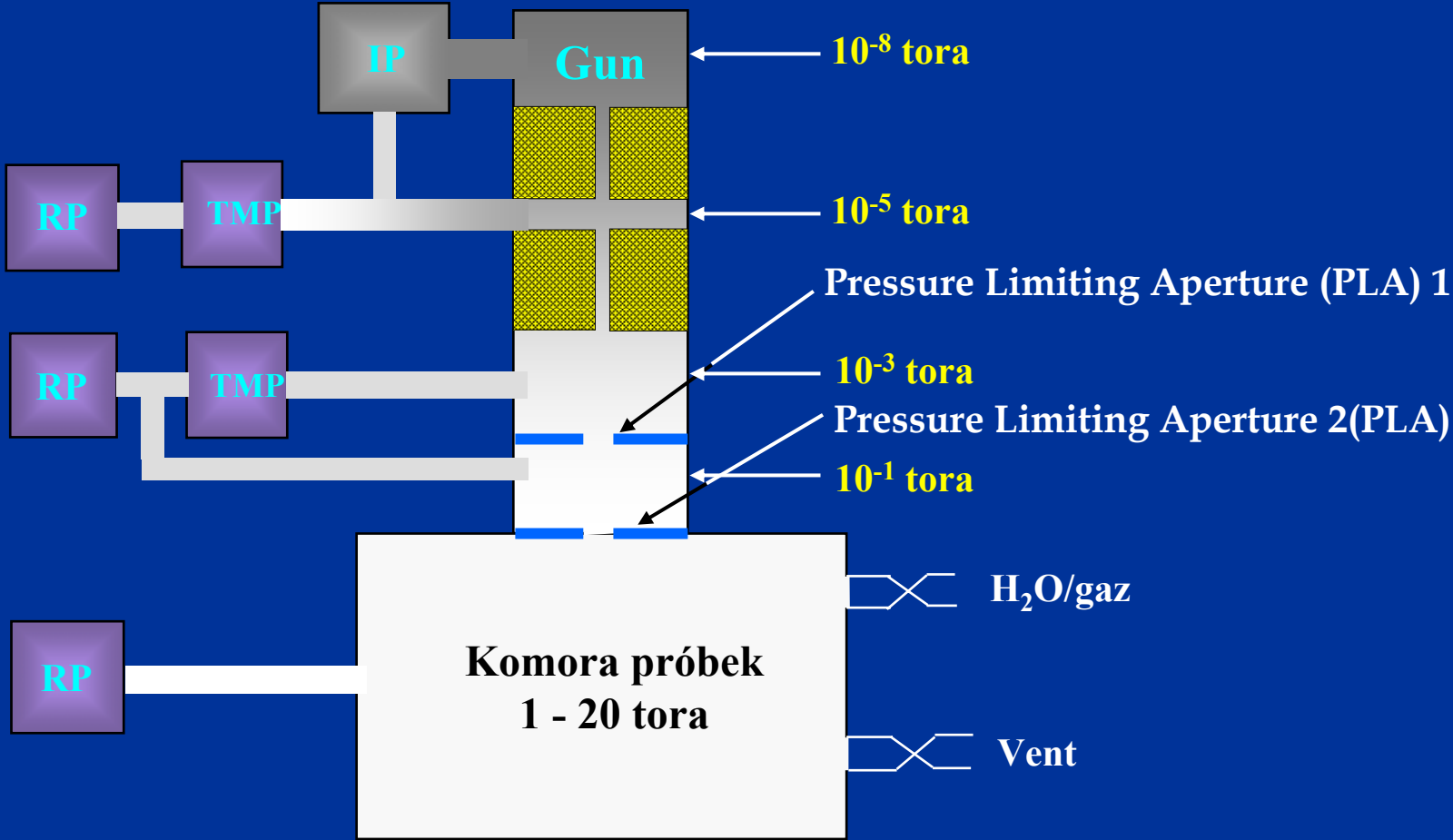
$$1 \text{ torr} = 1 \text{ mm Hg}$$

$$1 \text{ torr} = 133 \text{ pascal (Pa)} = 1/760 \text{ atm}$$

$$1 \text{ mbar} = 1/1000 \text{ atm} = 0.76 \text{ torr} = 100 \text{ Pa}$$

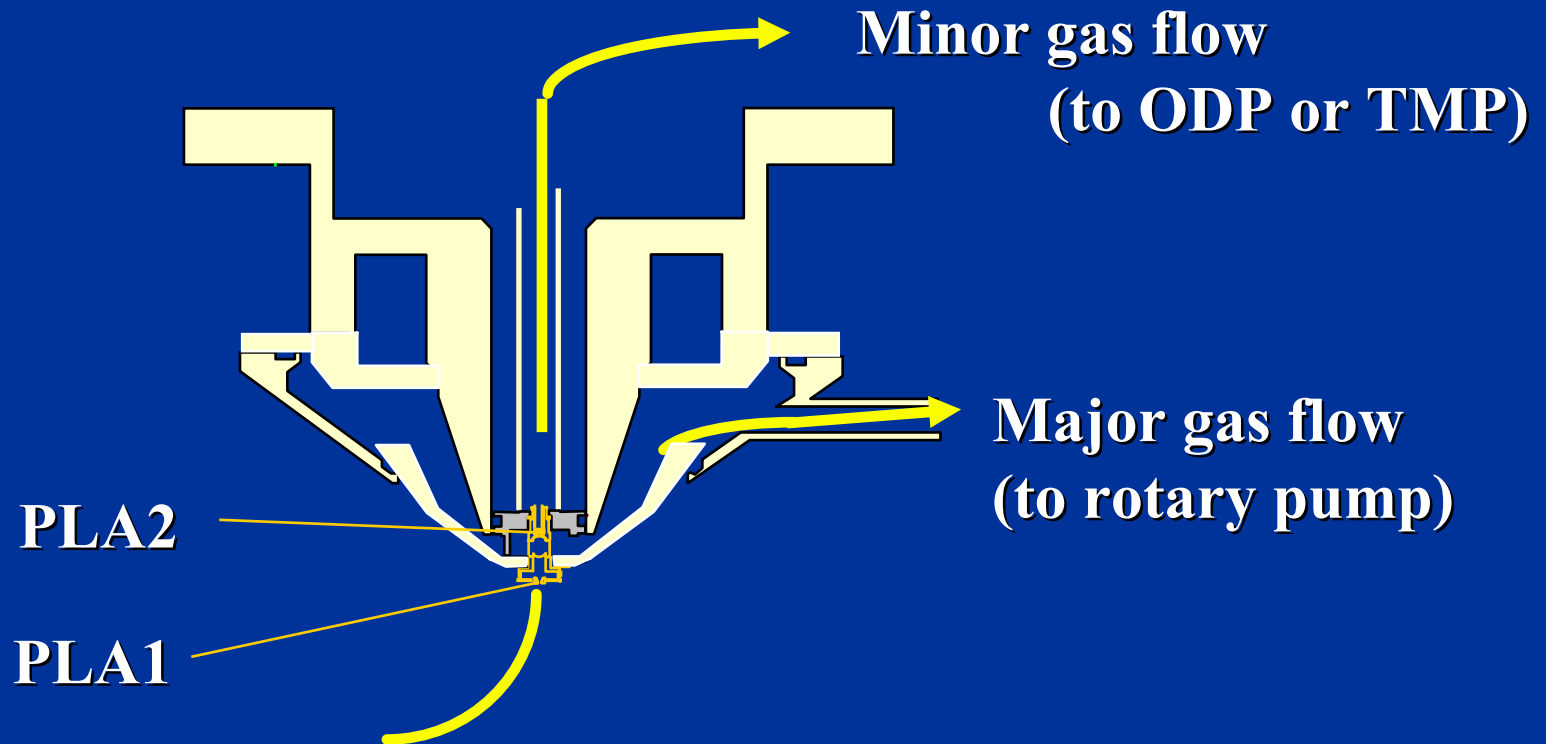
---

# ESEM



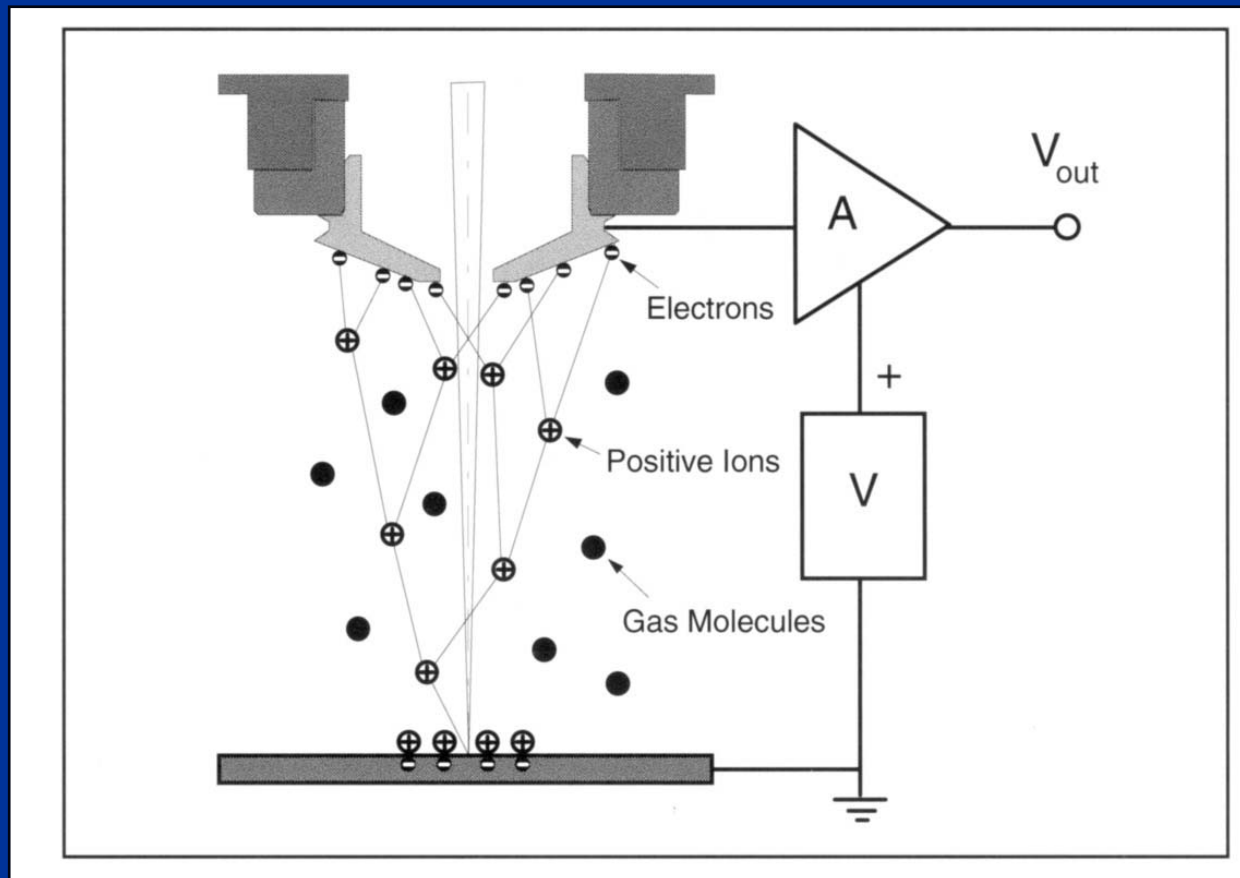
# Pumping system of ESEM

Emission area: **min.  $10^{-5}$  Torr**



Gas flow from chamber  
**max. 50 Torr**

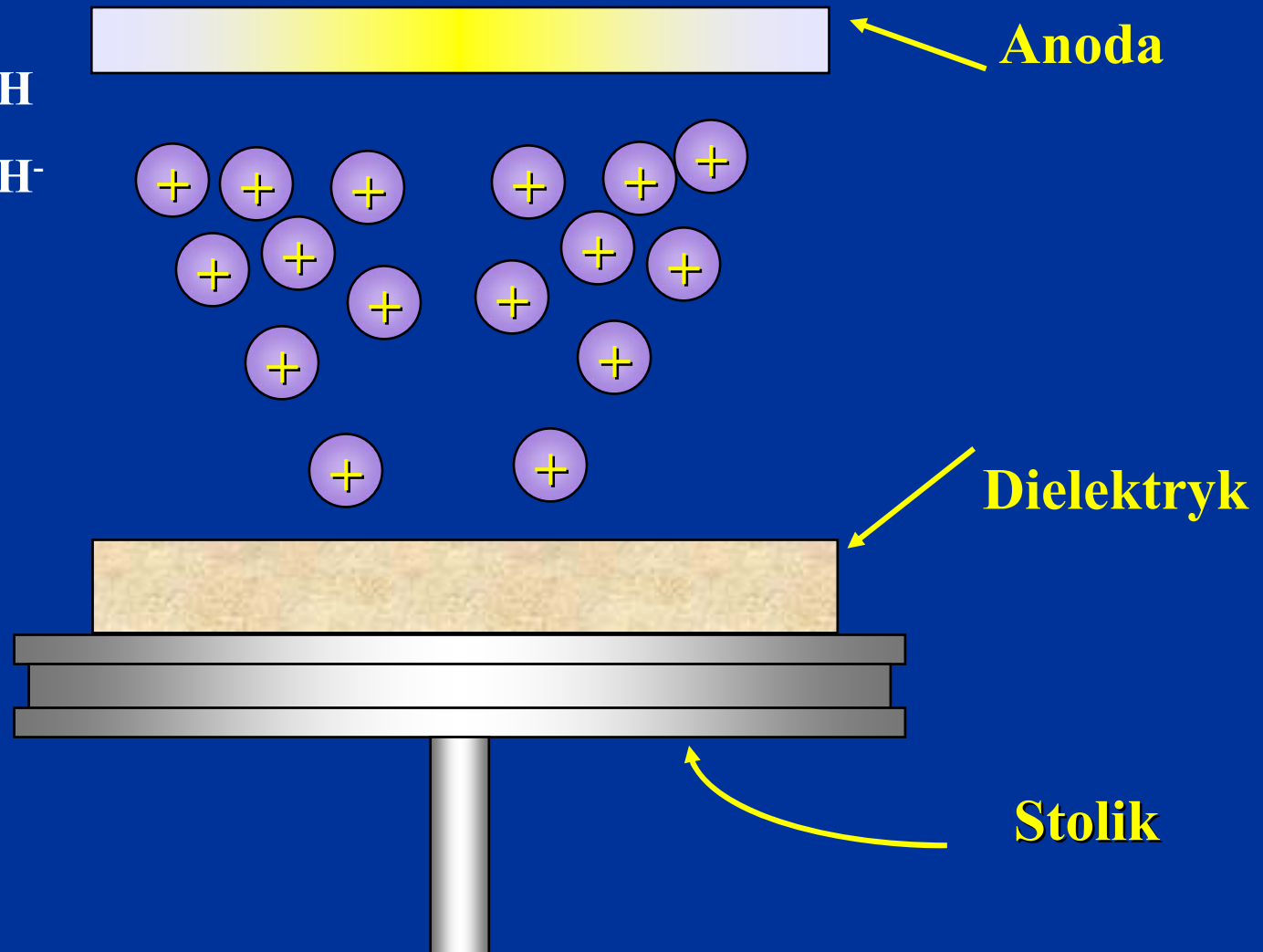
# Detektor GSED (gaseous secondary electron detector)



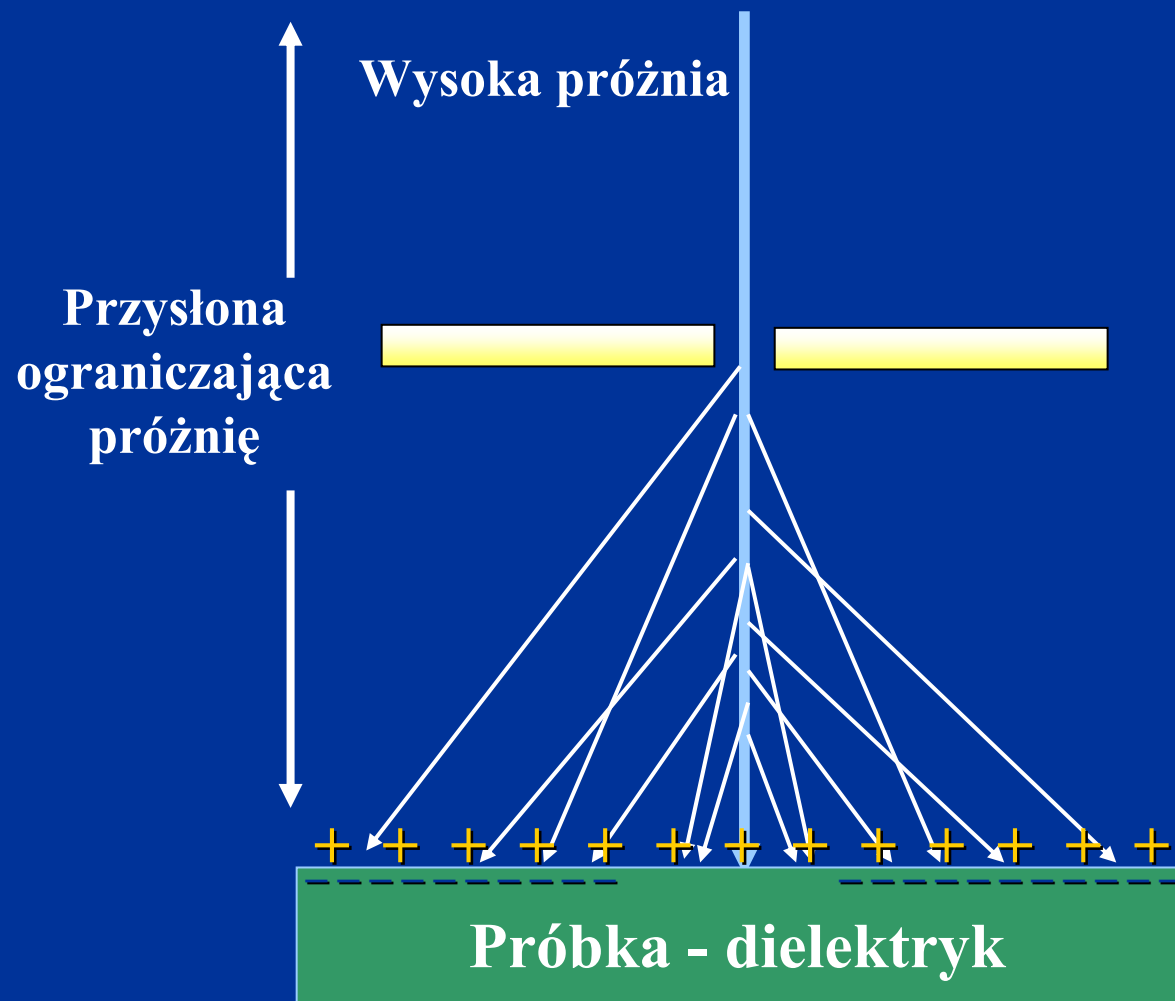
## Niska próżnia



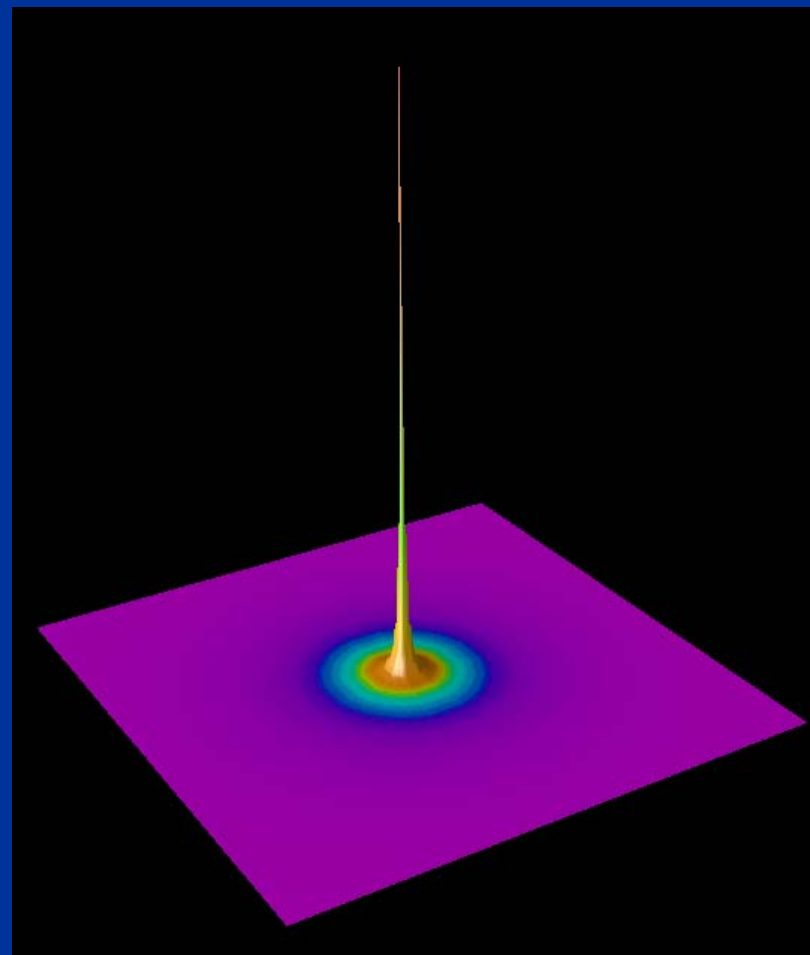
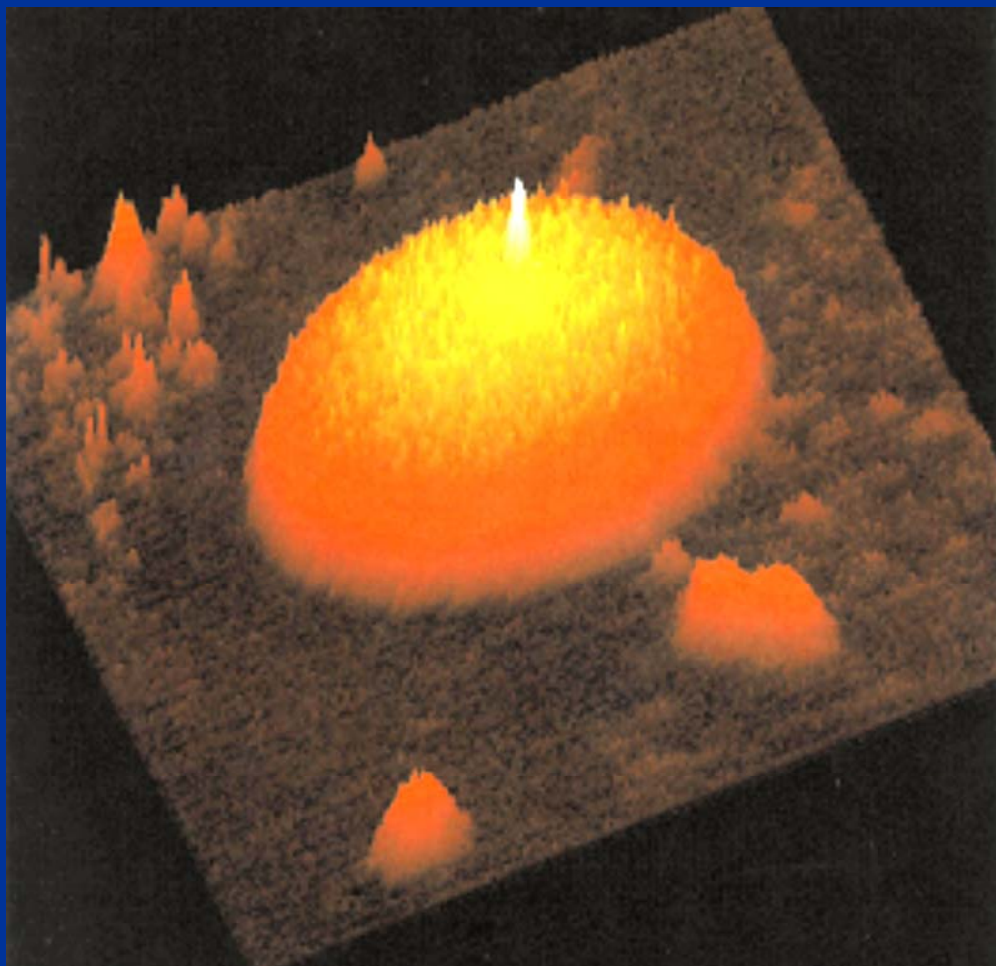
Molekuły  $\text{H}_2\text{O}$  rozpadają się na wolne rodniki lub jony



# Brak przewodnictwa elektrycznego „Skirt effect”

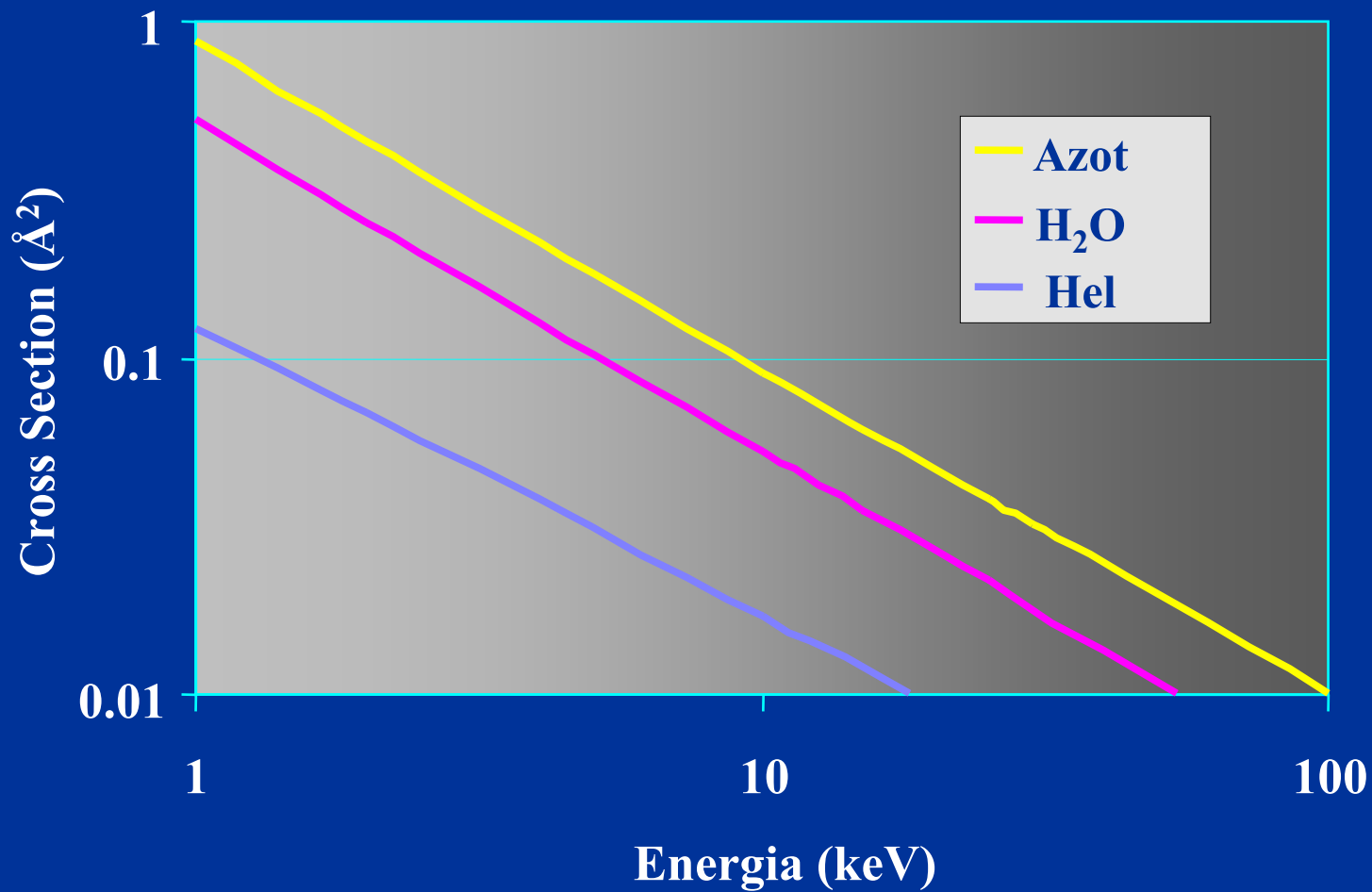


# Brak przewodnictwa elektrycznego „Skirt effect”





# Przekrój czynny na rozpraszanie elastyczne



# Rozpraszanie poza wiązką

$$f = e^{-\sigma Pd/RT}$$

f - liczba elektronów w wiązce:

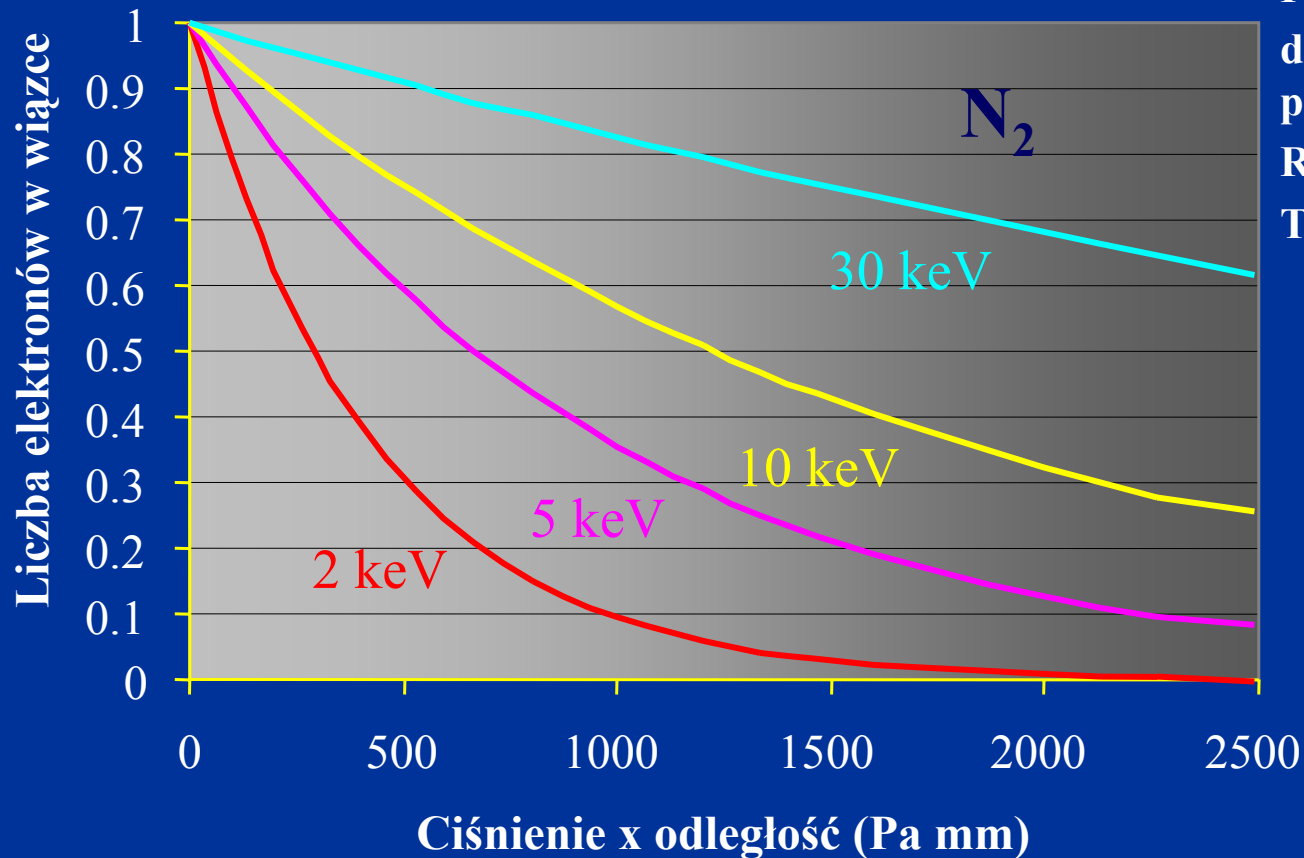
$\sigma$  - przekrój czynny na rozpraszanie

P - ciśnienie

d - odległość: PLA - powierzchnia próbki (GPL)

R - stała gazowa

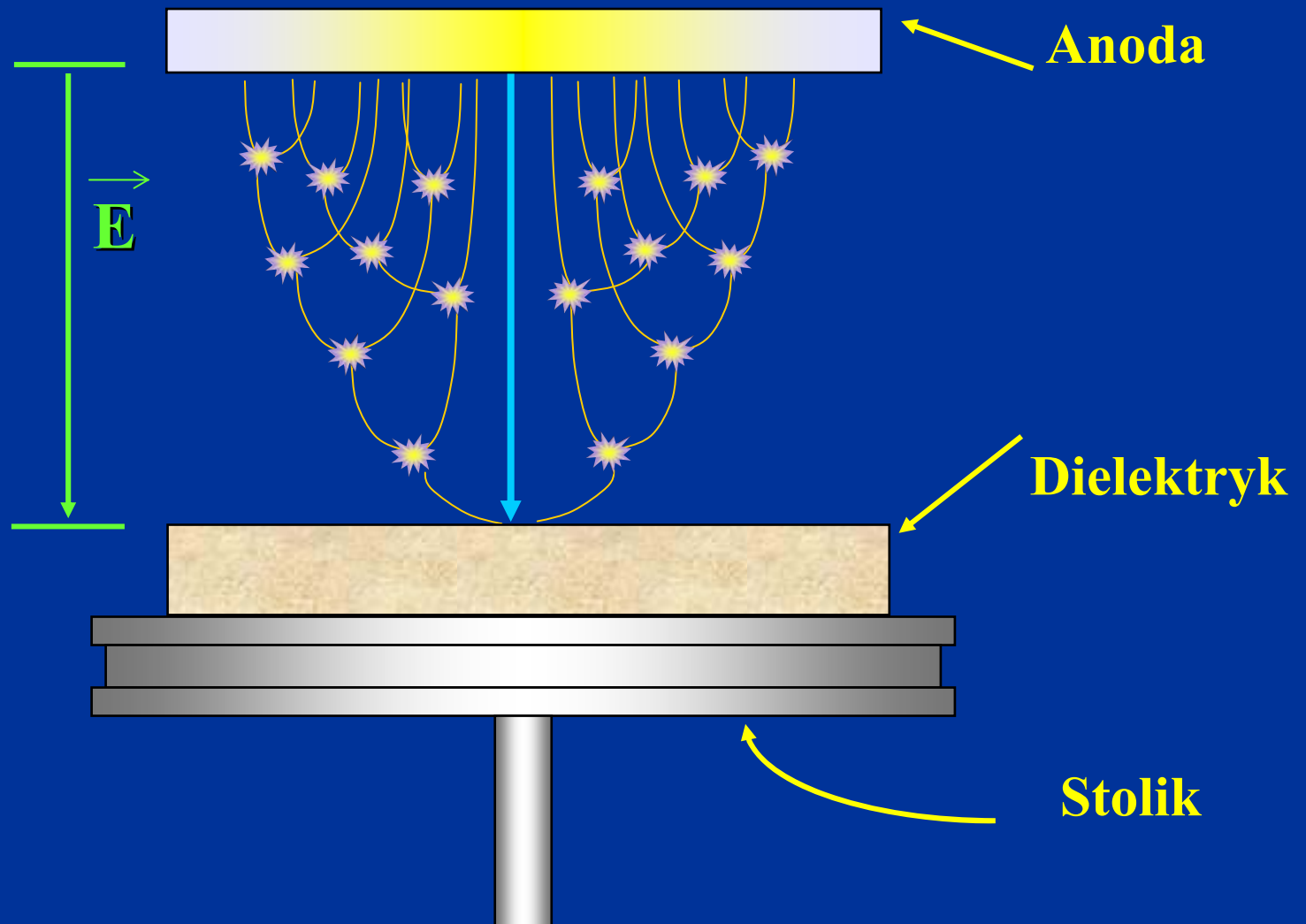
T - temperatura

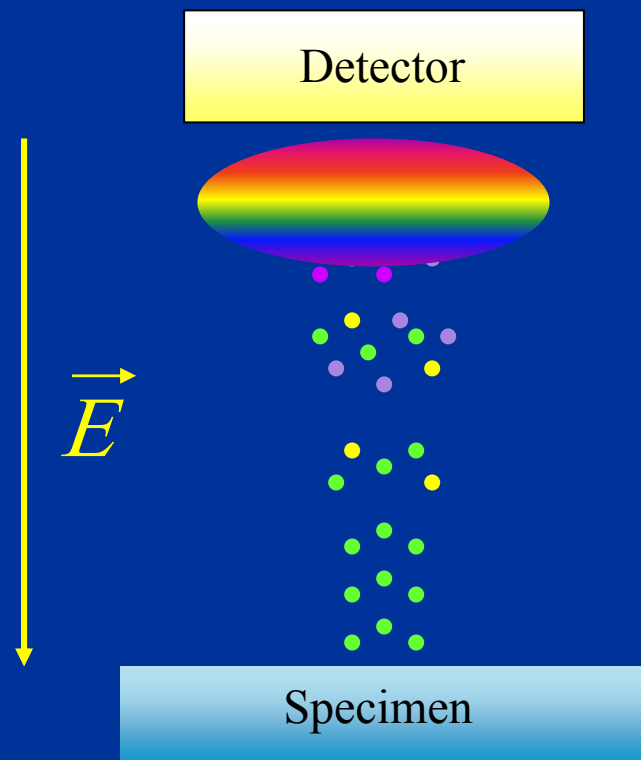
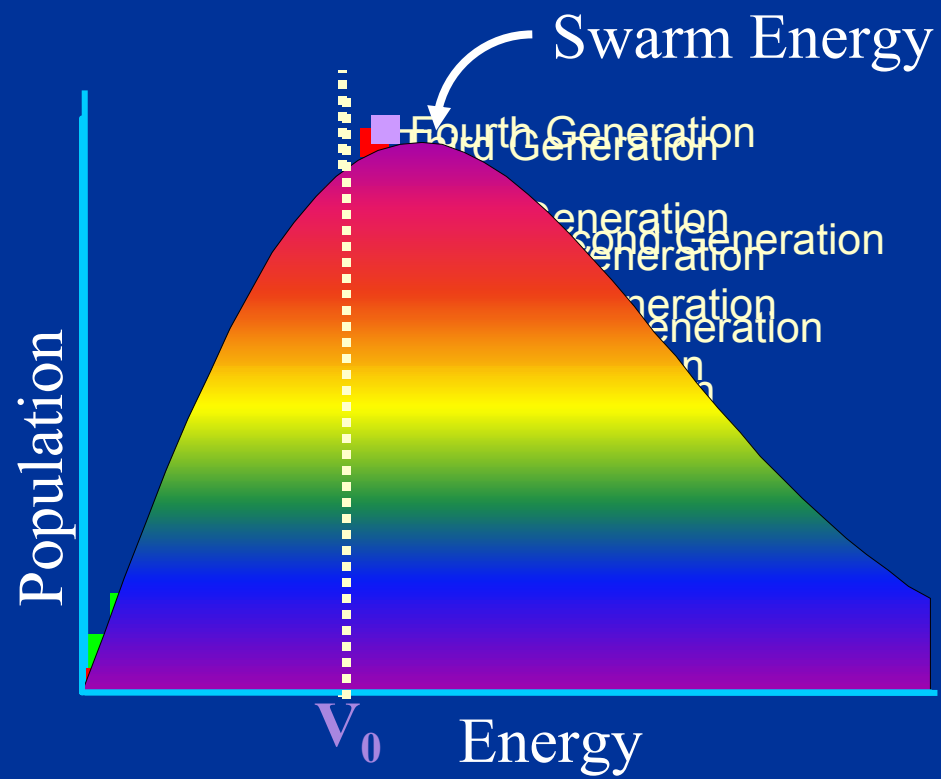


**Aby ograniczyć „skirt effect”**

- **Możliwie najniższe ciśnienie gazu (optymalnie 0.2 – 0.3 tora)!**
  - **Najmniejsza odległość: PLA – próbka (ograniczenie drogi elektronów w gazie)!**
  - **Stosowanie wysokich energii elektronów wiązki!**
- **Obrazowanie:**
- **Nie wpływa na obraz: „skirt” dodaje prawie równomierne tło**
  - **Zdolność rozdzielcza określona jest przez średnicę wiązki elektronowej**

# Wzmocnienie kaskadowe





# Wzmocnienie kaskadowe

- Wzmocnienie sygnału  $G$  rośnie z odległością  $d$  od próbki:

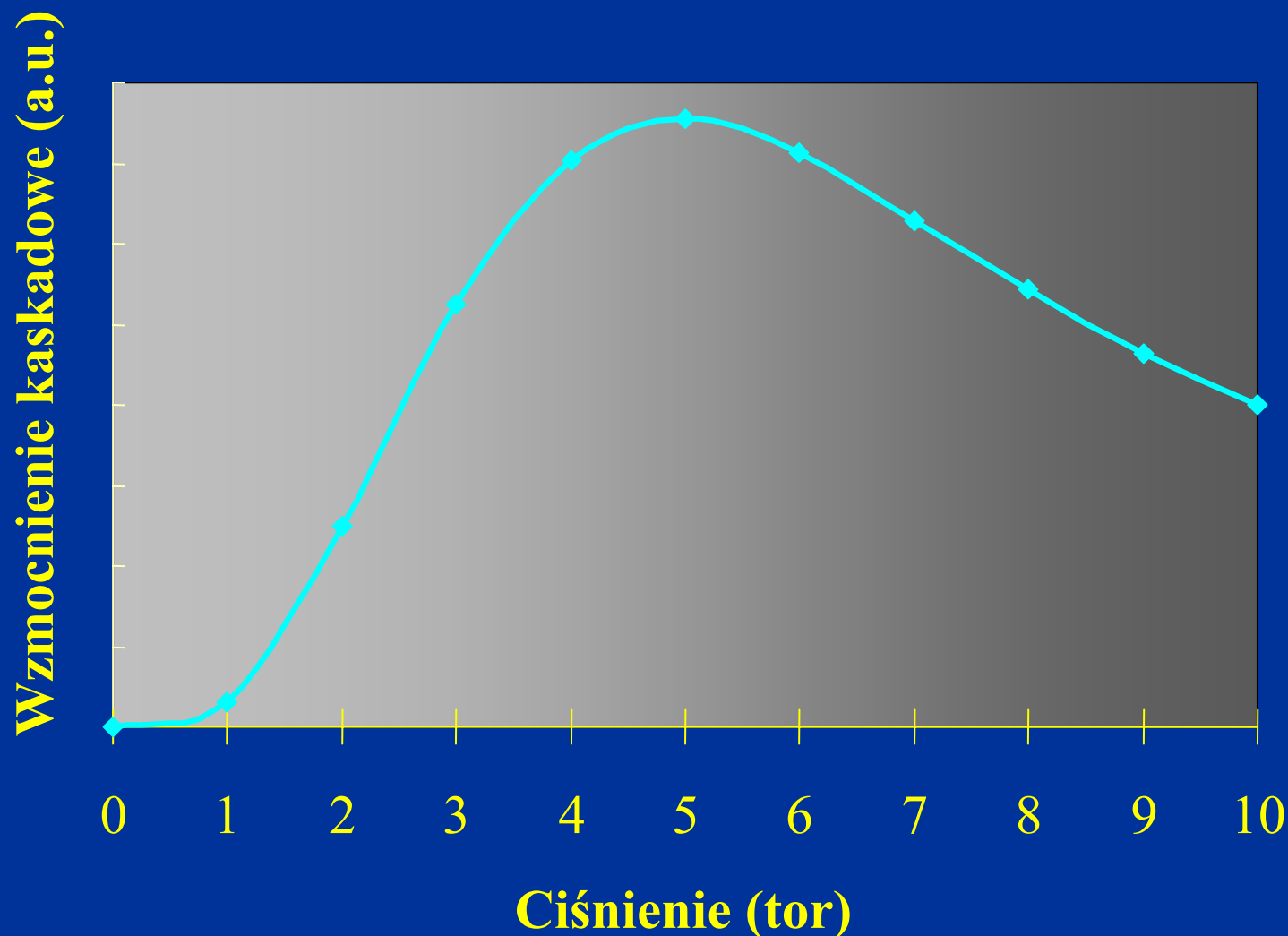
$$G = e^{\alpha d}$$

- oraz z „wydajnością wzmocnienia”  $\alpha$

$$\alpha = AP e^{-BPd/V_0}$$

gdzie:  $P$  – ciśnienie gazu,  $V_0$  - przyłożone napięcie do detektora,  
and  $A$  &  $B$  - stałe zależne od rodzaju gazu

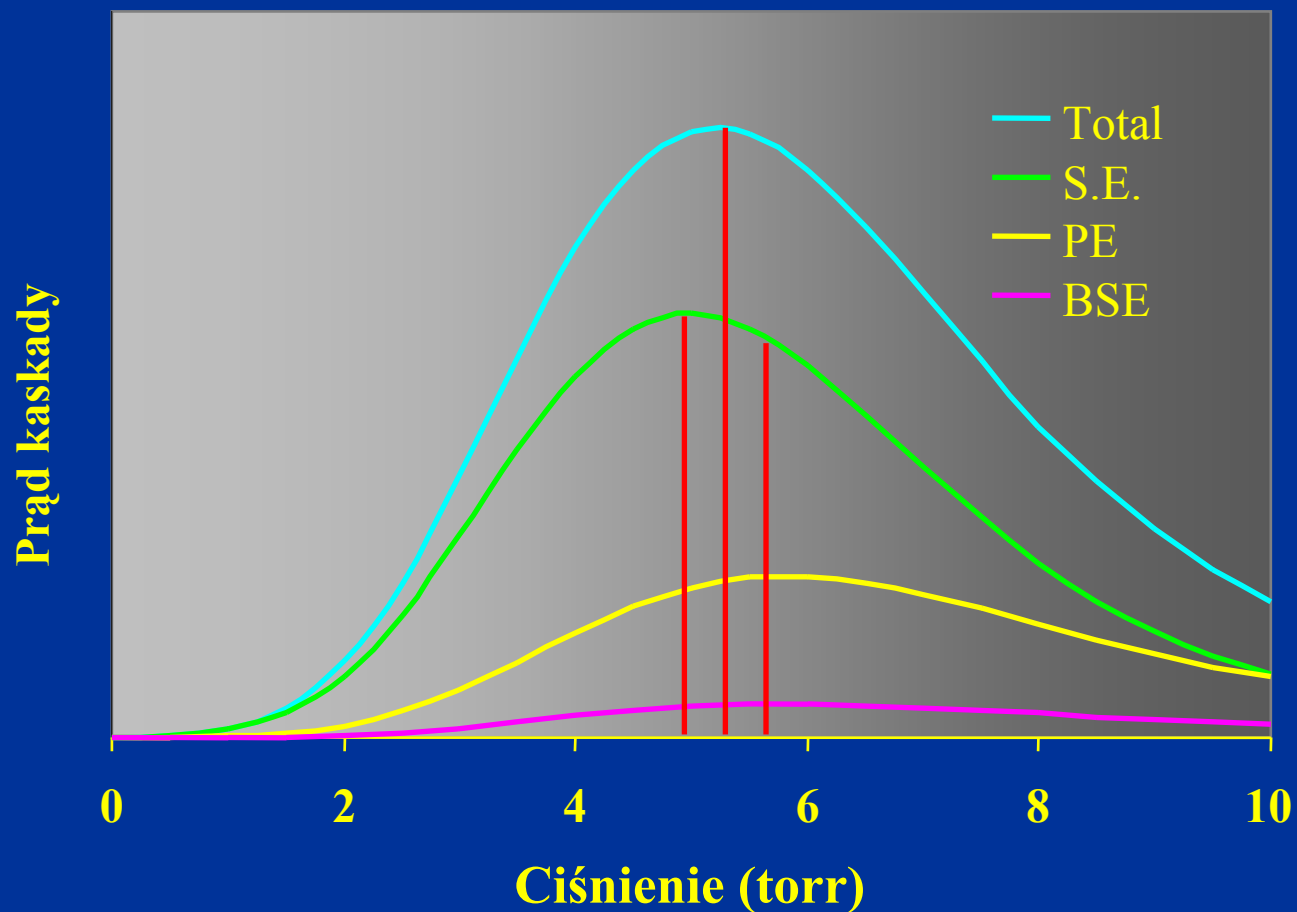
# Wydajność wzmacnienia dla pary wodnej



Przy niskich ciśnieniach gazu – pojedyncze jonizacje – słabe wzmacnienie sygnału

Przy wysokich ciśnieniach gazu – lawina jonizacji – nieelastyczne rozpraszanie powoduje wytracanie energii elektronów co redukuje prawdopodobieństwo jonizacji

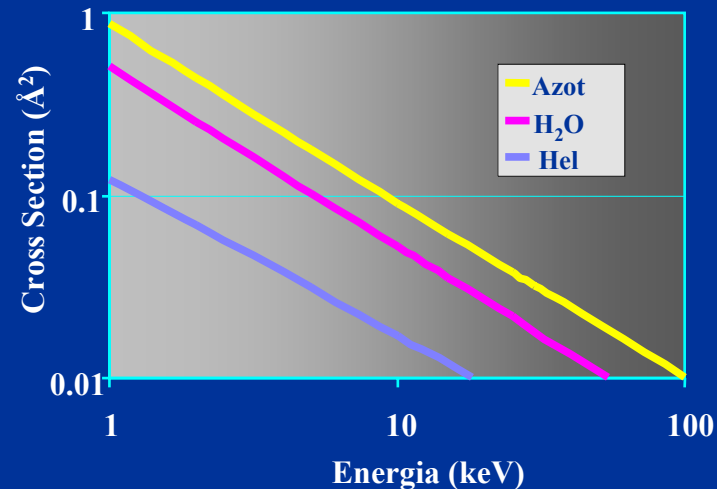
# Wzmocnienie kaskadowe



Maximum sygnału przy wyższych ciśnieniach – dodatkowa jonizacja molekuł przez elektrony wiązki (PE)

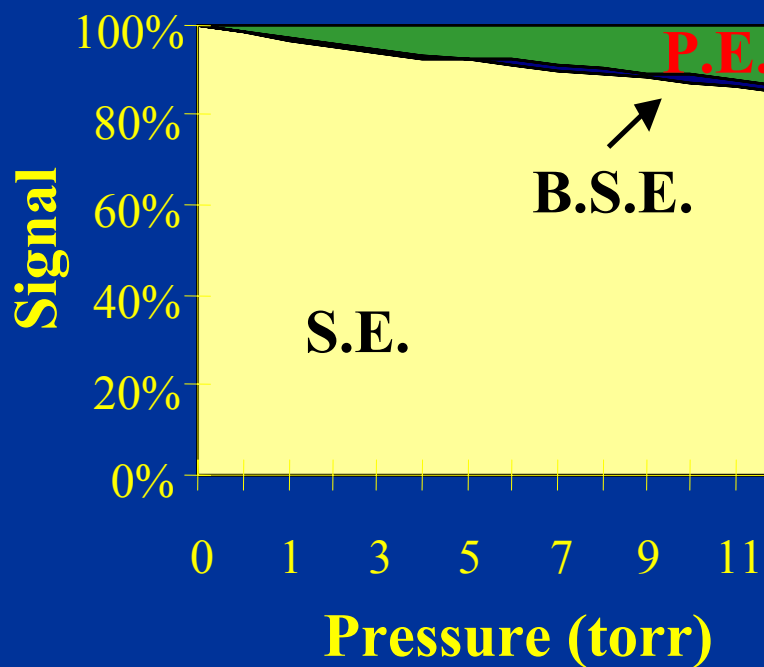
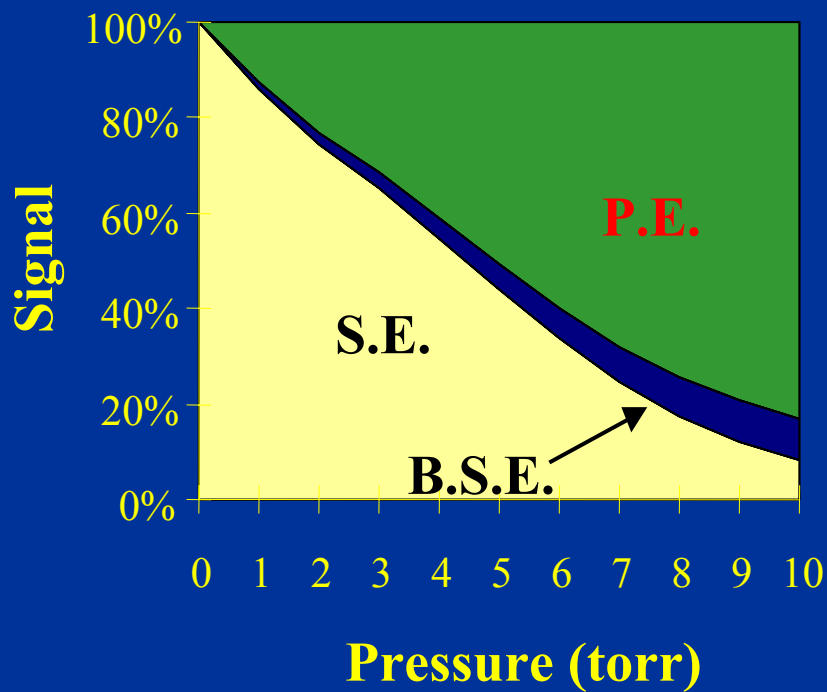


# Składowe sygnału w ESEM



H<sub>2</sub>O

He<sub>2</sub>



## Całkowity sygnał kaskady

$$I_c = I_o \exp^{\alpha d} \left\{ \delta + \frac{S_{PE}}{\alpha d} + \eta \frac{S_{BSE}}{\alpha d} \right\}$$

gdzie:

$S_{PE}$  – wydajność jonizacji elektronów pierwotnych

$S_{BSE}$  – wydajność jonizacji elektronów wstecznie rozproszonych

$\delta$  – współczynnik emisji elektronów wtórnych

$\eta$  - współczynnik emisji elektronów wstecznie rozproszonych

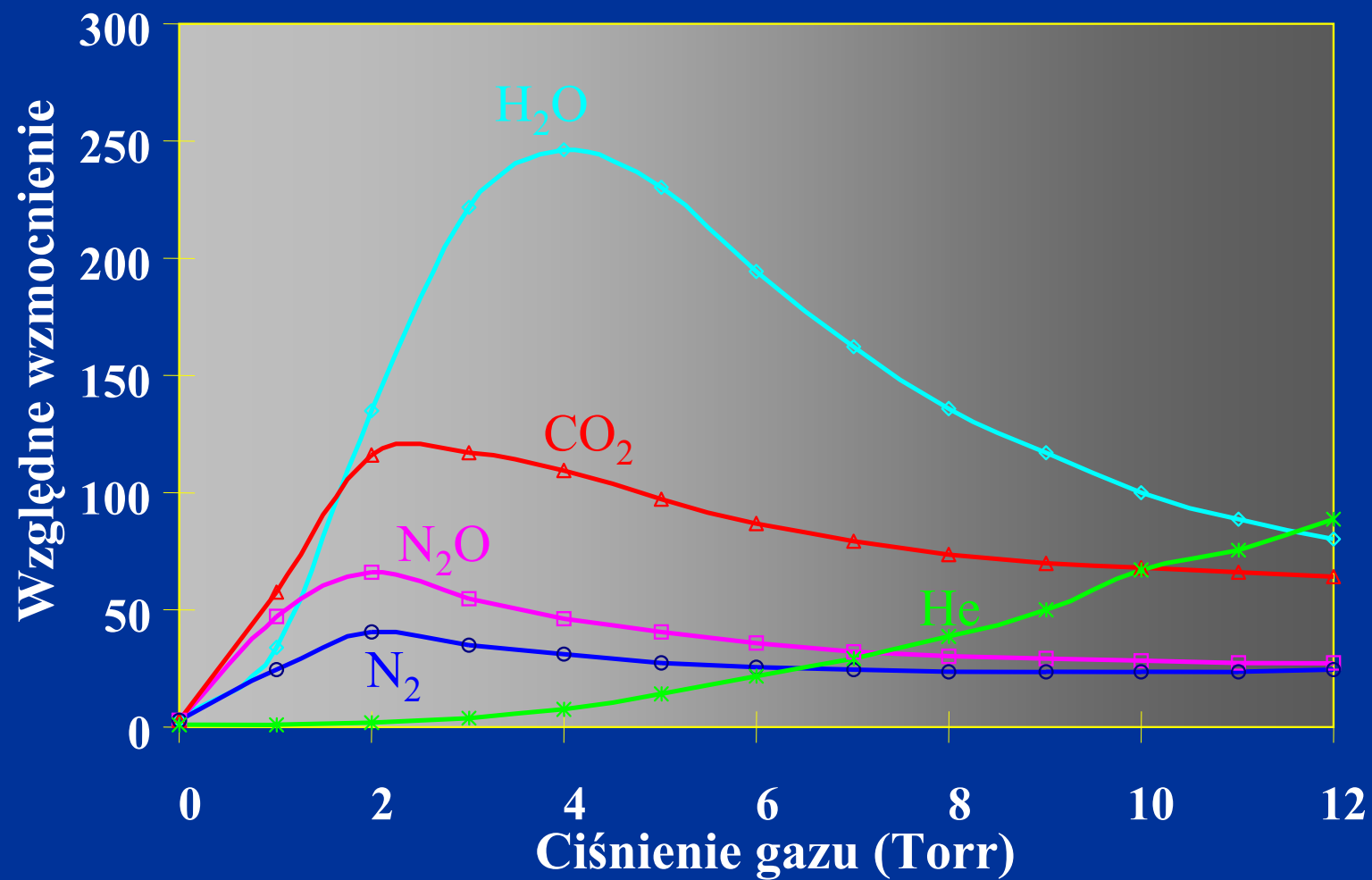
$I_o$  – prąd wiązki elektronowej

$I_c$  – prąd zarejestrowany przez detektor

$\alpha$  – wydajność wzmocnienia

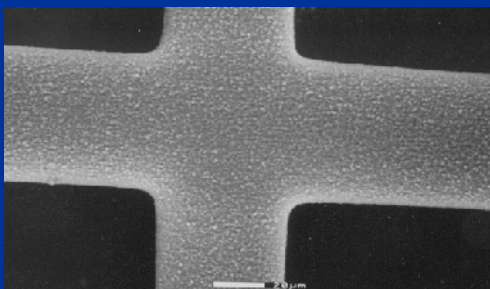
$d$  – odległość detektor-próbka

# Który gaz jest najlepszy?

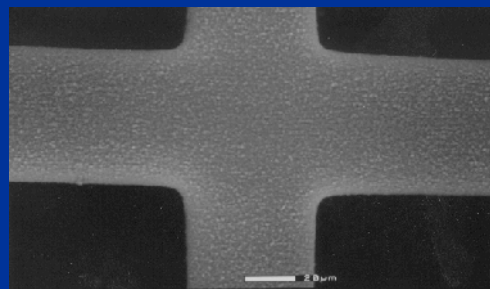


## Siatka Cu na C

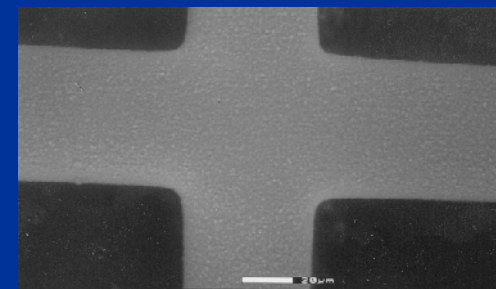
H<sub>2</sub>O



5.32 mbara

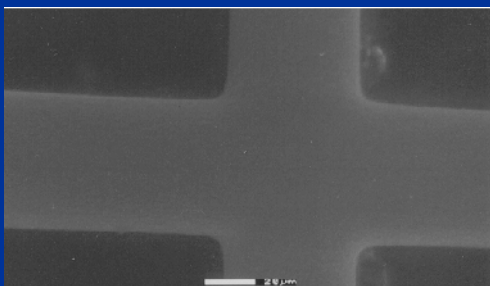


7.96 mbara

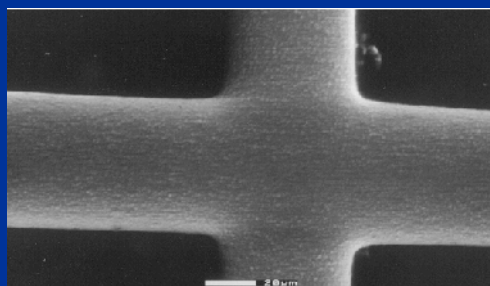


10.64 mbara

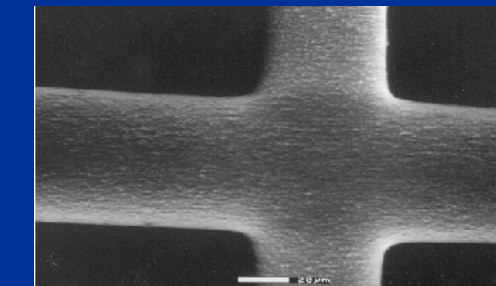
He



2.66 mbara



6.65 mbara



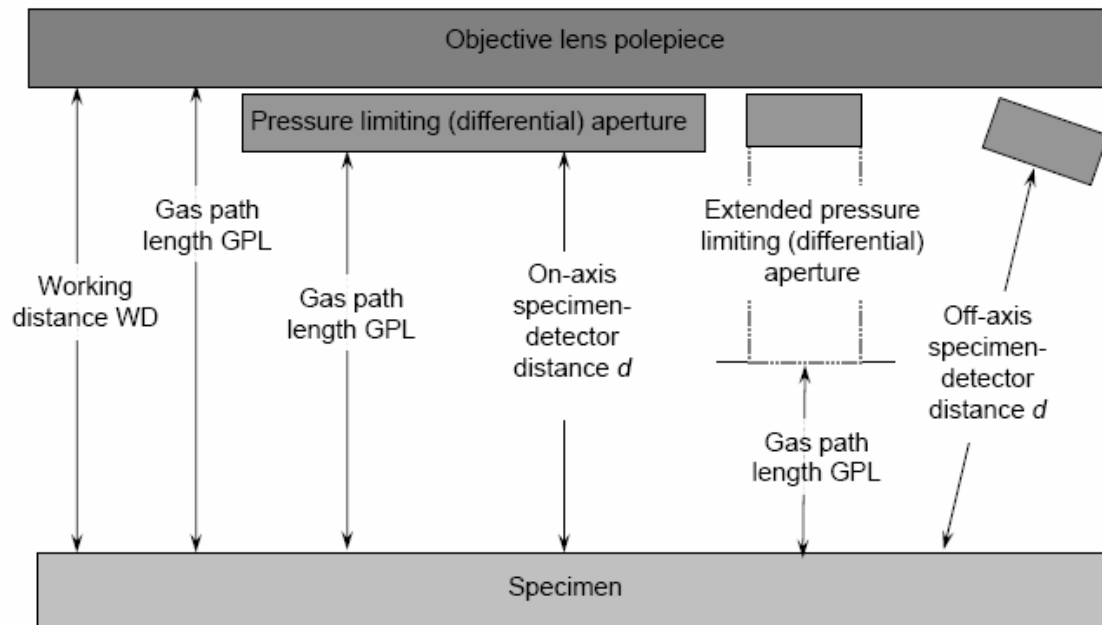
15.96 mbara

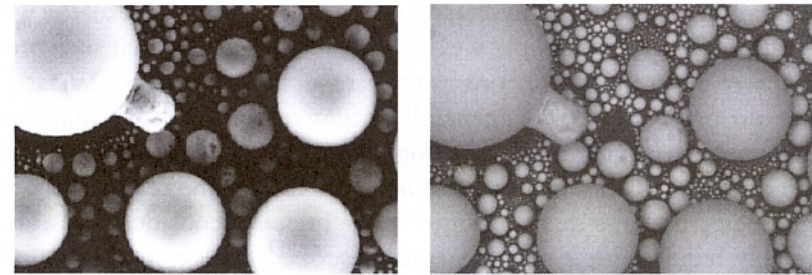
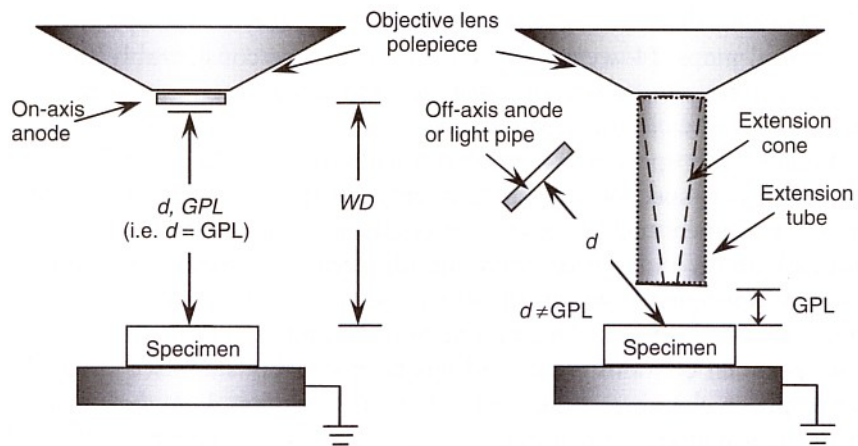
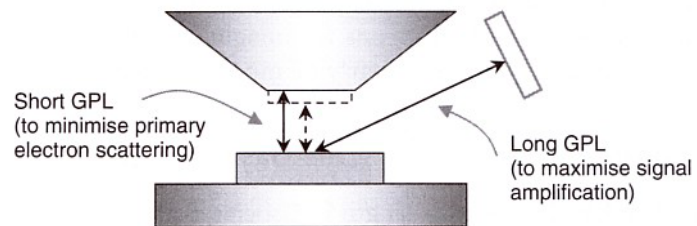
# Wzmocnienie kaskadowe

- Wzmocnienie kaskadowe zależy od
  - Ciśnienia gazu
  - Napięcia przyłożonego od detektora
  - *Working distance WD/gas path length GPL*
  - Rodzaju gazu

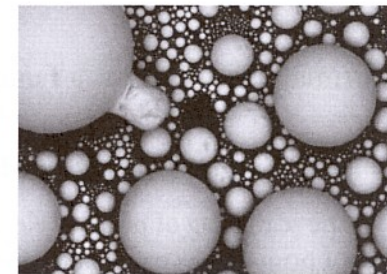


## Primary electron scattering - definition of WD, $d$ and GPL



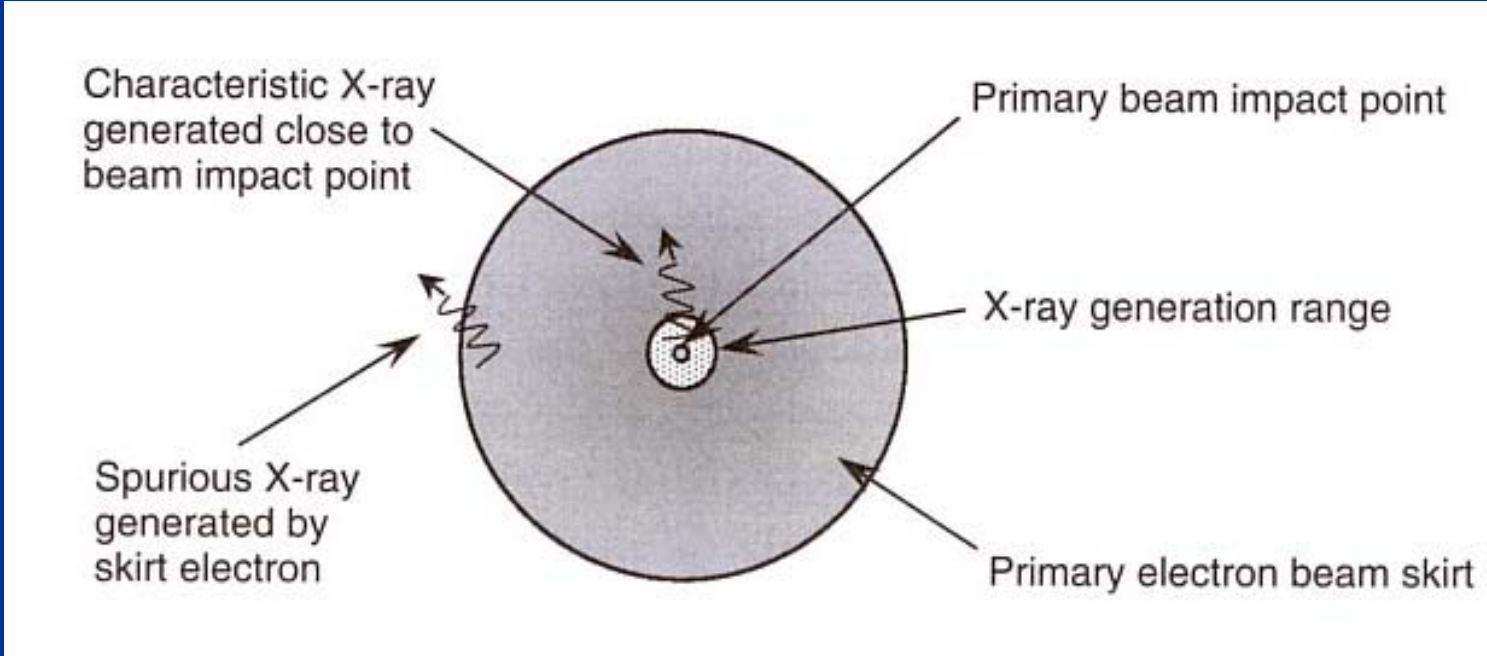


(a) (b)

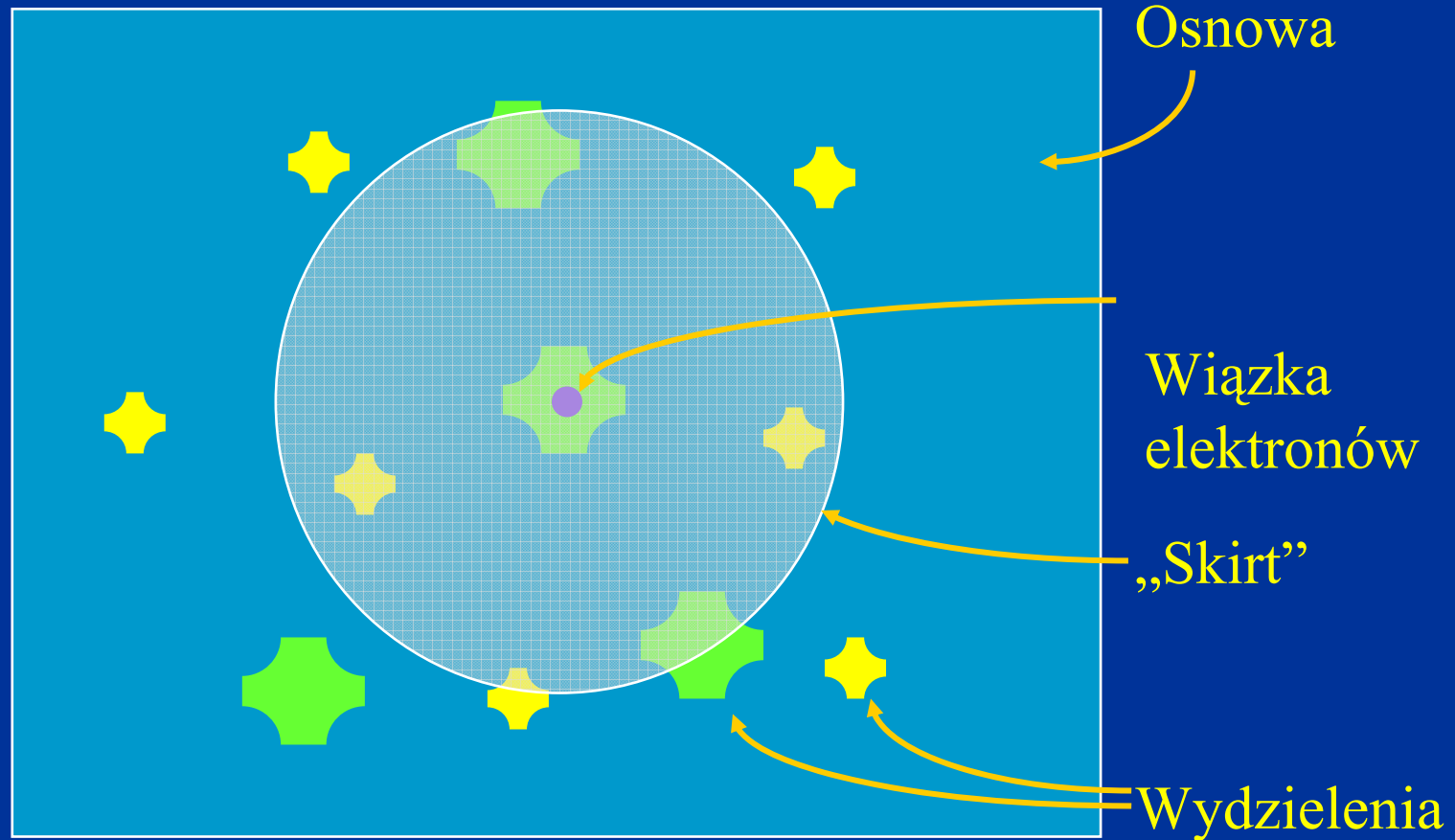


(c)

**Figure 4.12** Backscattered electron images to show the effect of (a) short working distance, short gas path length (3 mm), (b) long working distance, long gas path length (10.5 mm) and (c) long working distance (10.5 mm), short gas path length (3 mm). Notice how in (c) the contrast and signal-to-noise have improved. Imaged in nitrogen gas with primary beam energy  $E_0 = 20$  keV. Horizontal field width = 255  $\mu\text{m}$ . Images courtesy of Ken Robinson, Carl Zeiss SMT Ltd



# X-ray Skirt



## Mikroanaliza:

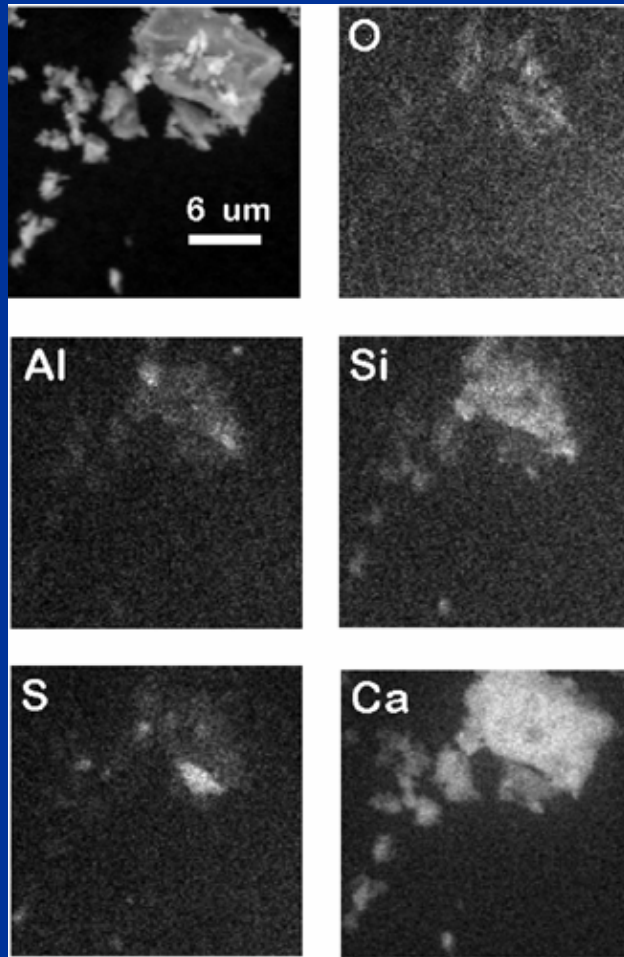
Analiza ilościowa trudna ale możliwa (stosowanie procedur korekcyjnych)

Mapping możliwy ale sygnał jest rejestrowany w większych obszarów niż rzeczywistości

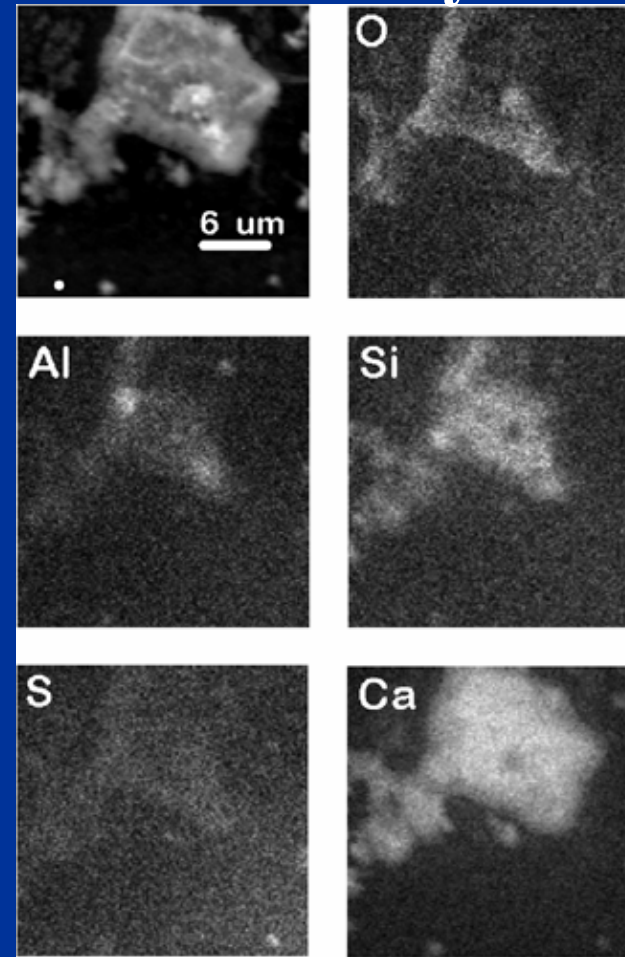


# X-ray Mapping: Cement

## Suchy



## Mokry



# Duża próbka w homogenicznej matrycy

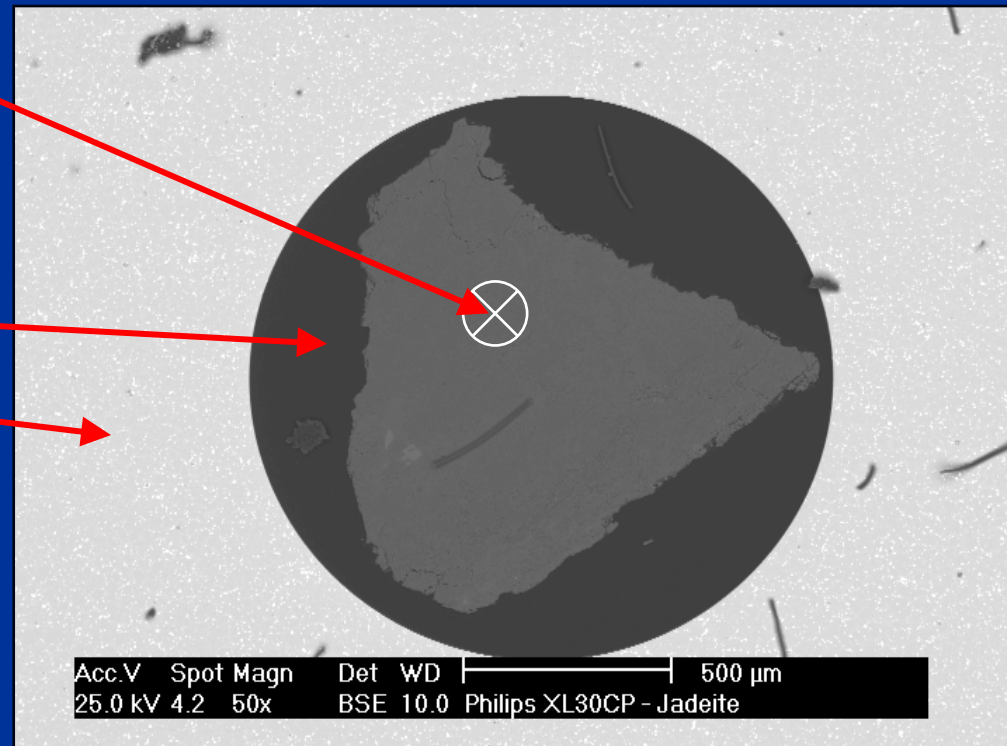
Próbka: Jadeit

$\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$  - krzemian sodu i glinu, niekiedy zawiera domieszkę wapniowo-magnezowego diopsydu.

Matryca 1: polimer

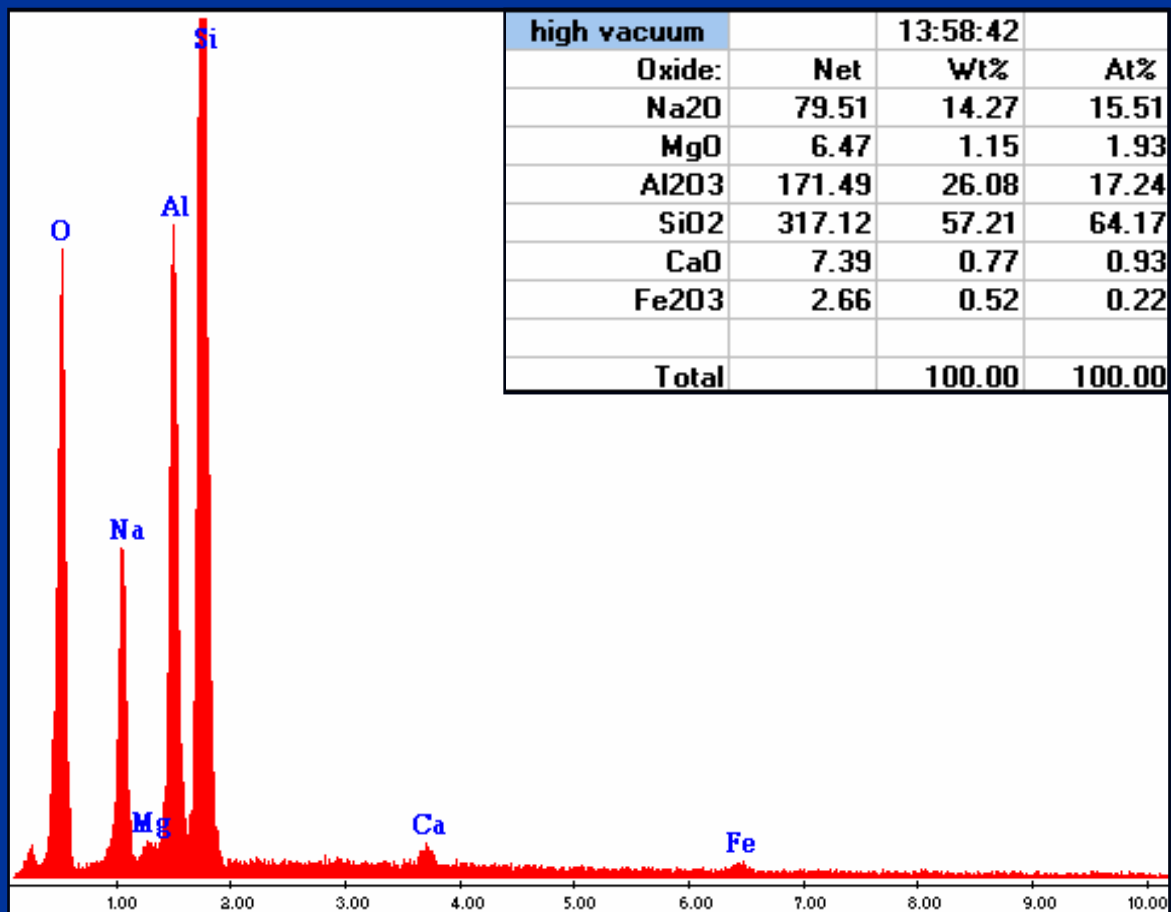
Matryca 2: blok Cu/Zn

Odległość między punktem centralnym a blokiem Cu/Zn > 500 micron



**VP – Variable Pressure – technika kompensacji wpływu gazu  
mierzymy dwa widma przy różnych ciśnieniach gazu**

# Widmo jadeitu w HV SEM 25kV



Brak pików Cu i Zn

## **Beam stop method (Bilde-Sorensen)**

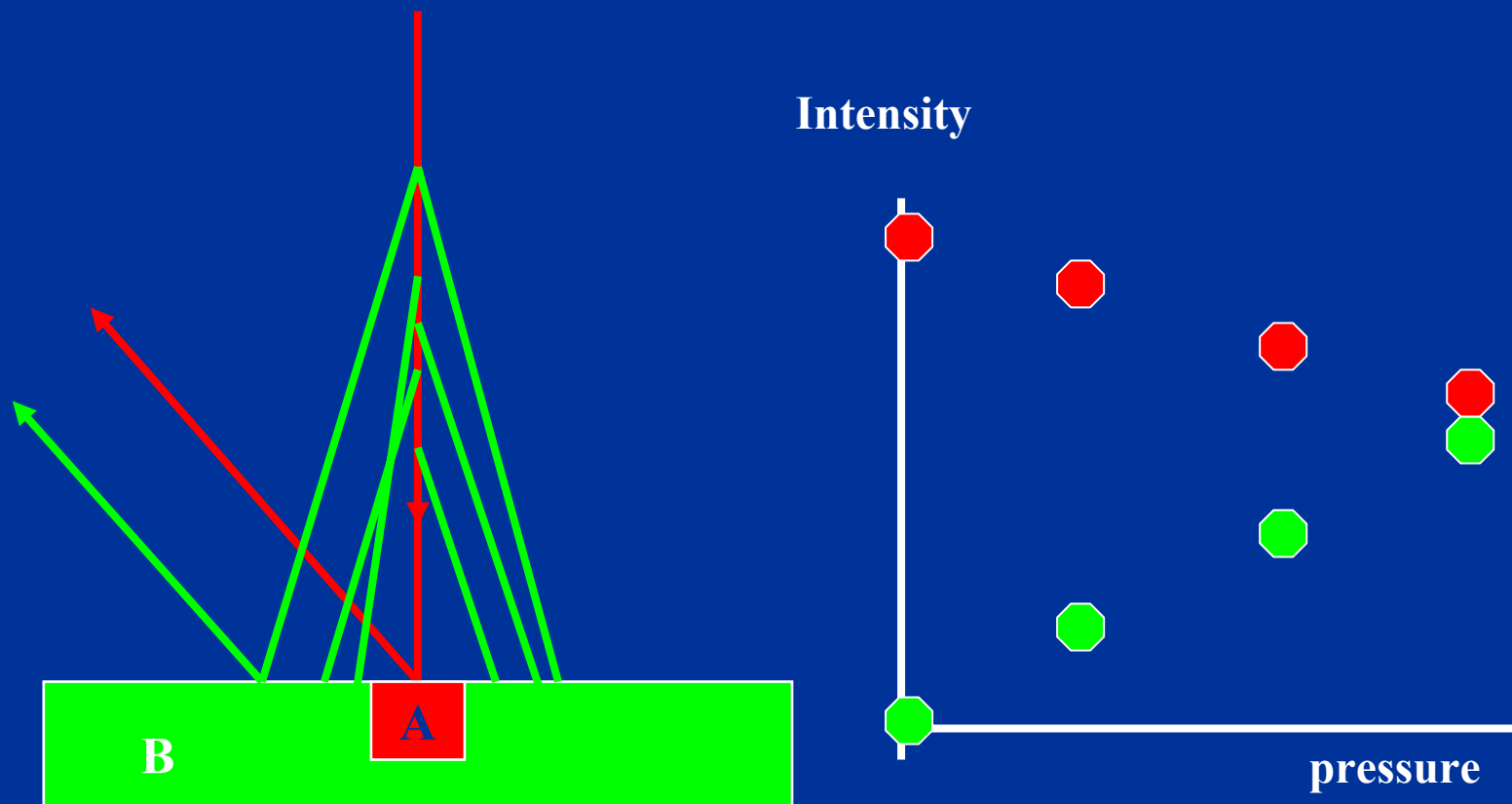
**Zbieramy dwa widma: jedno przy LV, drugie – przy zablokowanej wiązce np. igła nad próbką**

## **PVM pressure variation method**

### **gas compensated technique**

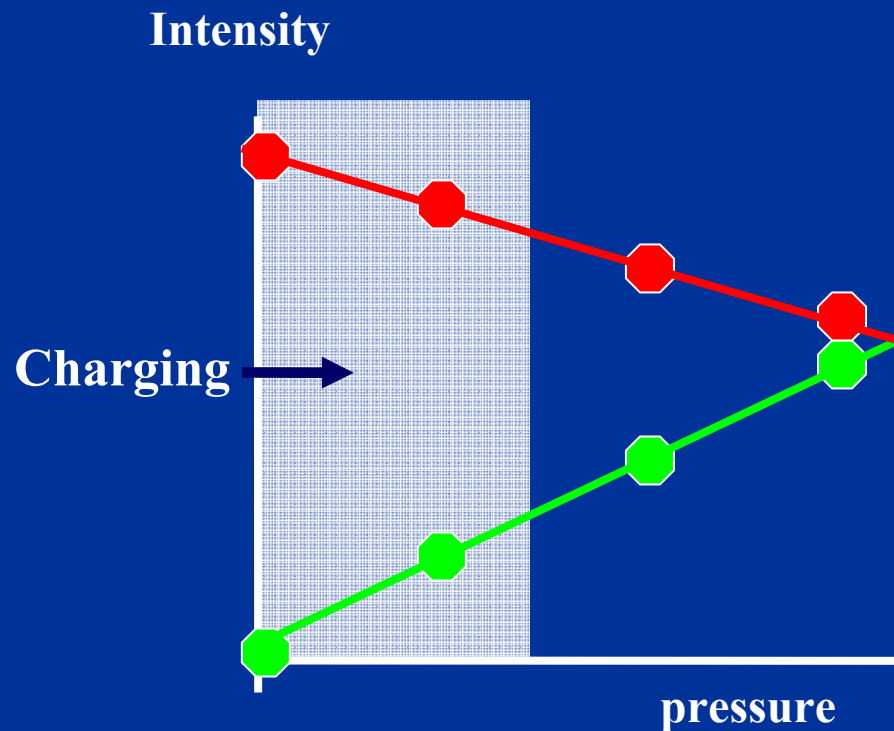
**(2 widma EDX zmierzone przy dwóch różnych ciśnieniach, intensywności pików interpolowane do zera (R.Gauvin))**

# Pressure variation method



Wyższe ciśnienie: więcej kwantów X z B, mniej z A

# Pressure variation method

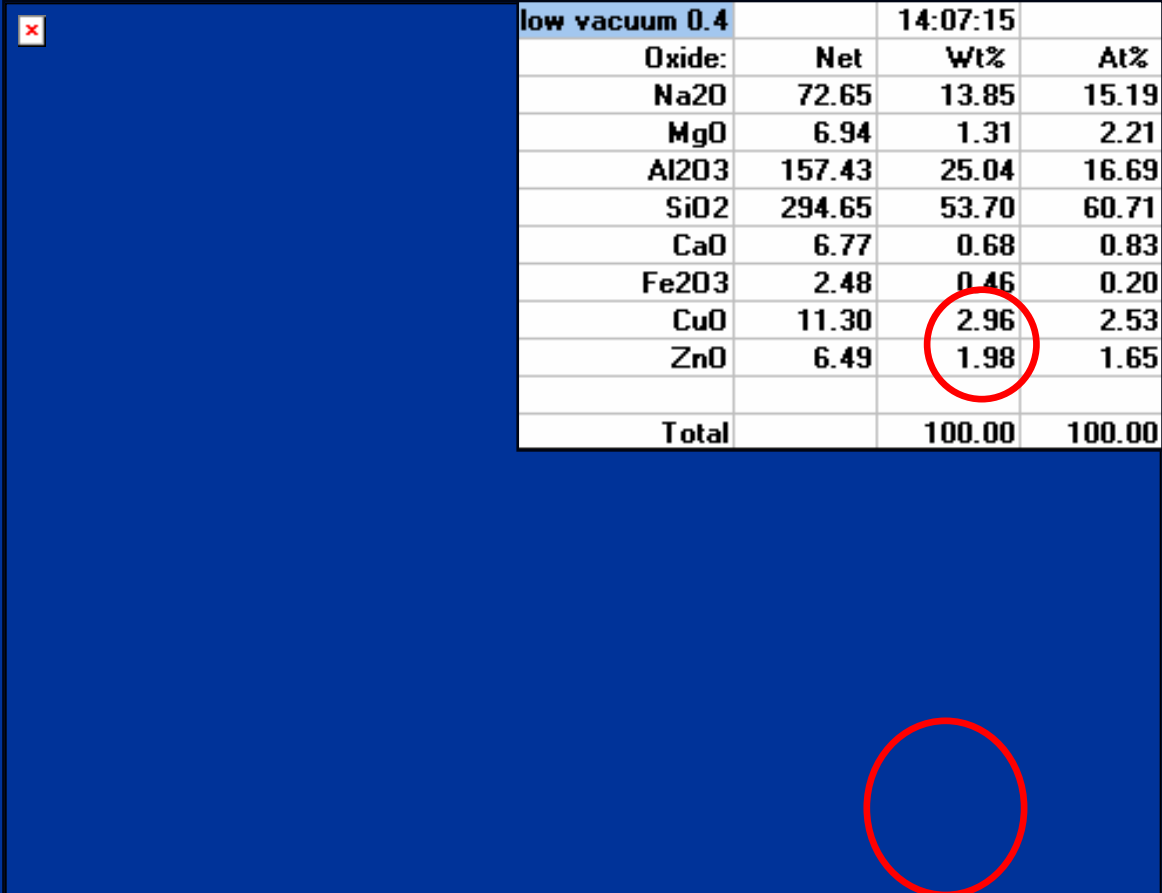


Dwa pomiary przy dwóch różnych ciśnieniach

Ekstrapolowanie intensywności poszczególnych pików do 0

Zastosuj odpowiednią korekcję do ekstrapolowanych wartości aby otrzymać ilościową informację o składzie chemicznym

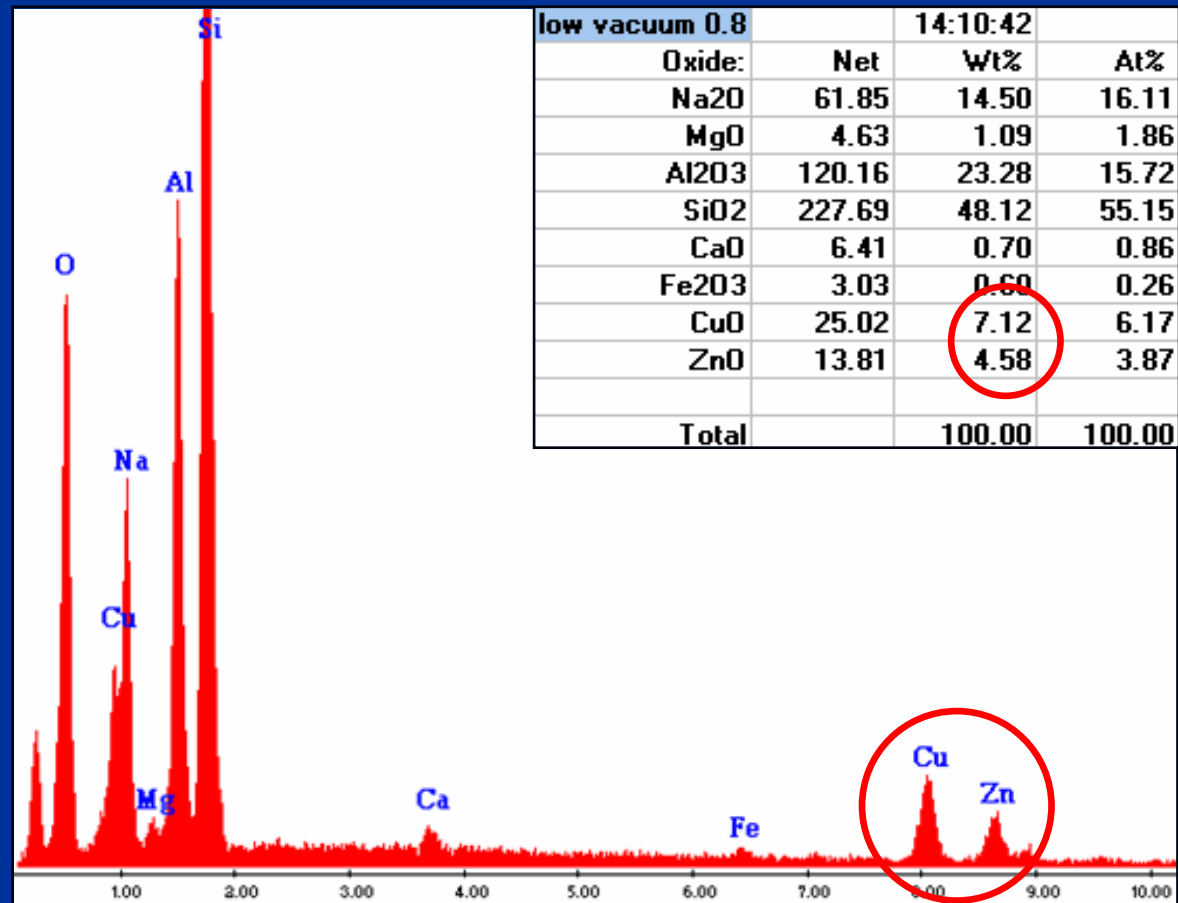
# Widmo jadeitu w niskiej próżni (0.3 tora) 25kV



low vacuum 0.4		14:07:15	
Oxide:	Net	Wt%	At%
Na2O	72.65	13.85	15.19
MgO	6.94	1.31	2.21
Al2O3	157.43	25.04	16.69
SiO2	294.65	53.70	60.71
CaO	6.77	0.68	0.83
Fe2O3	2.48	0.46	0.20
CuO	11.30	2.96	2.53
ZnO	6.49	1.98	1.65
Total		100.00	100.00

Pojawiają się niewielkie piki pochodzące od matrycy 2 Cu/Zn

# Widmo jadeitu w niskiej próżni (0.6 tora) 25kV



Duże piki pochodzące od matrycy 2 Cu/Zn



# Wyniki analizy

Niska próżnia  
(0.2 - 0.4 Torr)

high vacuum		13:58:42		
Oxide:	Net	Wt%	At%	
Na2O	79.51	14.27	15.51	
MgO	6.47	1.15	1.93	
Al2O3	171.49	26.08	17.24	
SiO2	317.12	57.21	64.17	
CaO	7.39	0.77	0.93	
Fe2O3	2.66	0.52	0.22	
Total		100.00	100.00	

corrected		14:08:31		
Oxide:	Net	Wt%	At%	
Na2O	78.35	14.33	15.58	
MgO	7.32	1.33	2.23	
Al2O3	168.07	26.12	17.27	
SiO2	308.47	56.83	63.76	
CaO	6.99	0.74	0.89	
Fe2O3	3.18	0.64	0.27	
CuO	0.00	0.00	0.00	
ZnO	0.00	0.00	0.00	
Total		100.00	100.00	

Wysoka  
próżnia

Wyniki analizy w niskiej próżni są zbliżone do uzyskanych w HV

**Aby zredukować zjawisko „skirt effect” należy użyć:**

- **Minimalną GPL**
- **Wysokie napięcie przyspieszające w SEM (np. 25kV)**
- **Niską próżnię (0.1 - 0.3 mbar)**

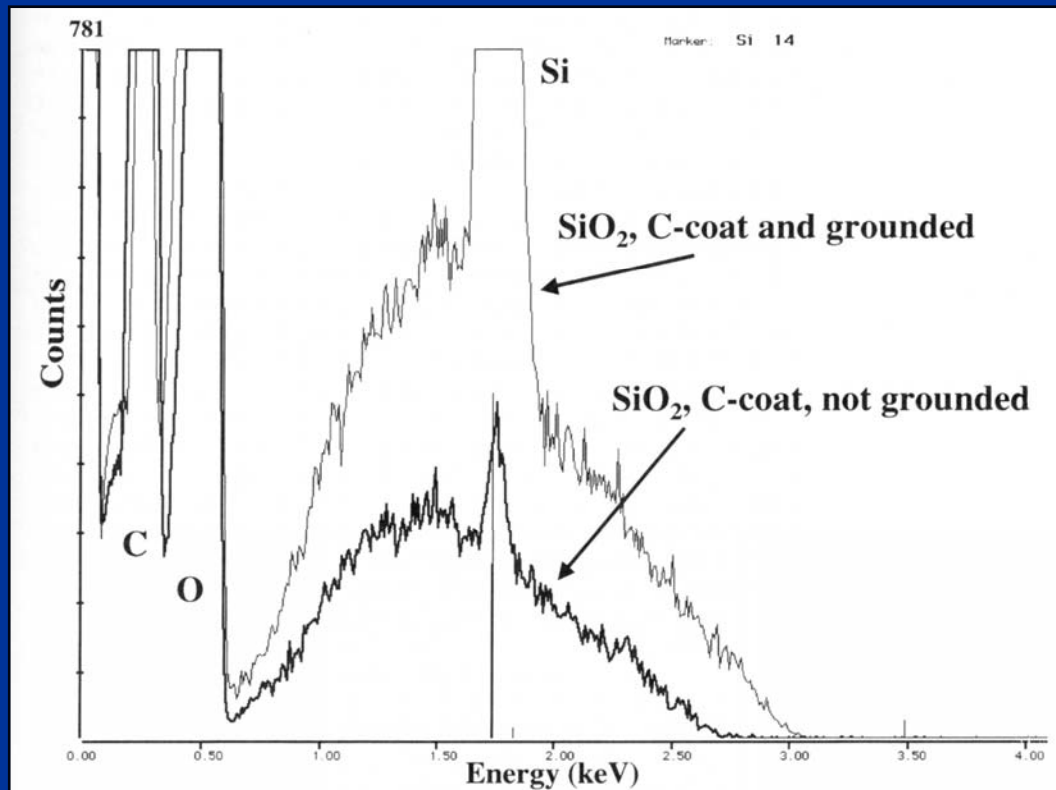


WAX-ray



GAD - BSE

# Jak sprawdzić czy ładunek elektryczny zgromadzony w próbce jest skompensowany?



Granica Duane-Hunta – przy jakiej energii kończy się widmo ciągłe?

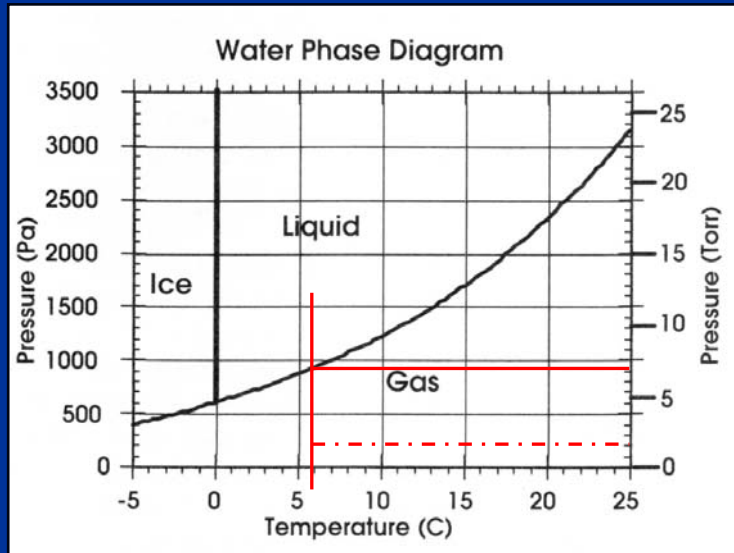
$$V_s = (E_L - E_0) / e$$

$$E_0 = 20 \text{ keV}$$

$$E_L = 20.5 \text{ keV}$$

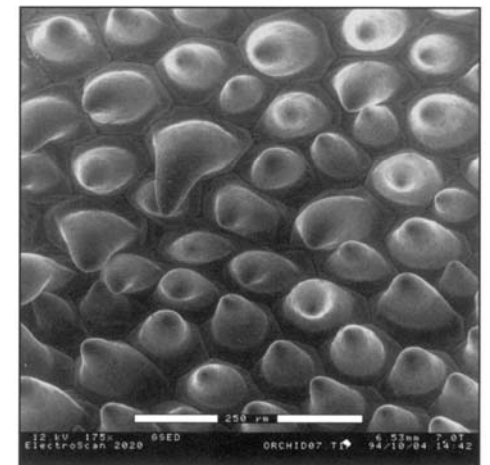
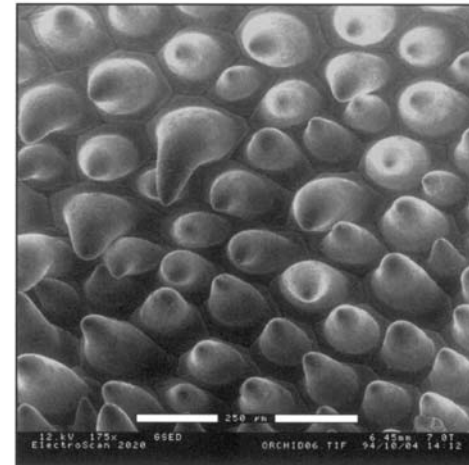
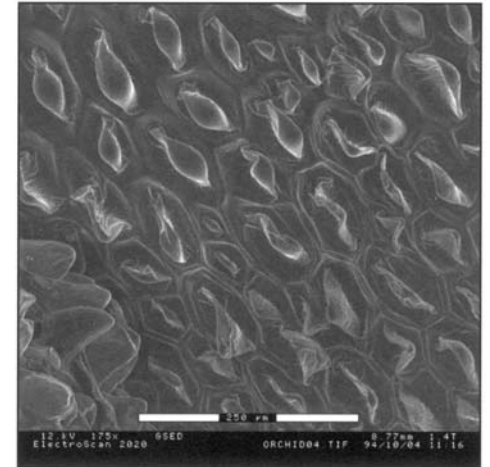
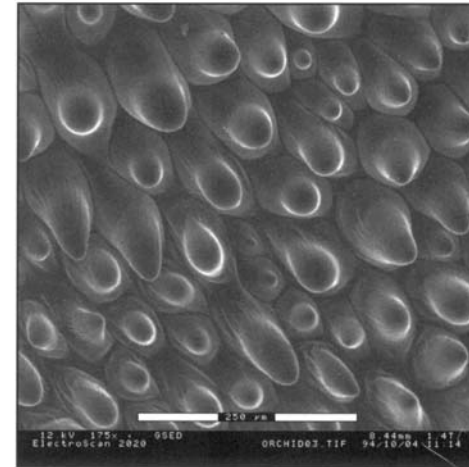
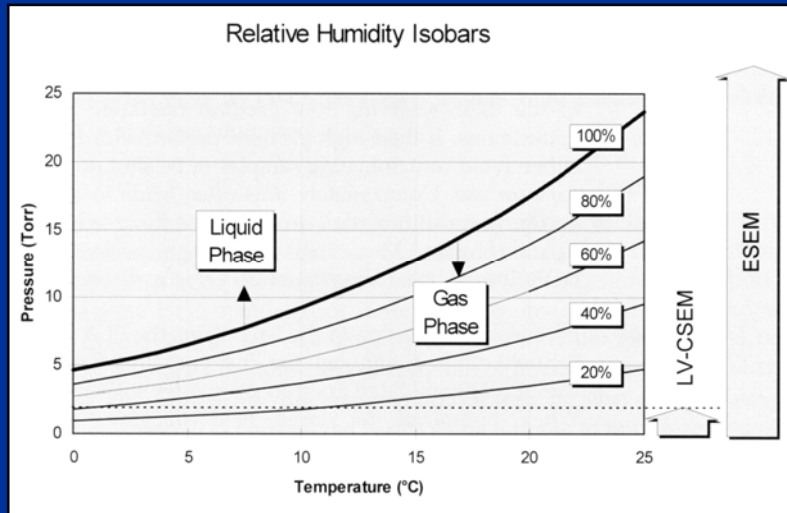
$$V_s = + 500 \text{ eV}$$

**Minimalne ciśnienie, które utrzymuje wodę w fazie ciekłej: 4.6 tora przy temp. 0°C.  
Wyższe temperatury wymagają wyższego ciśnienia**



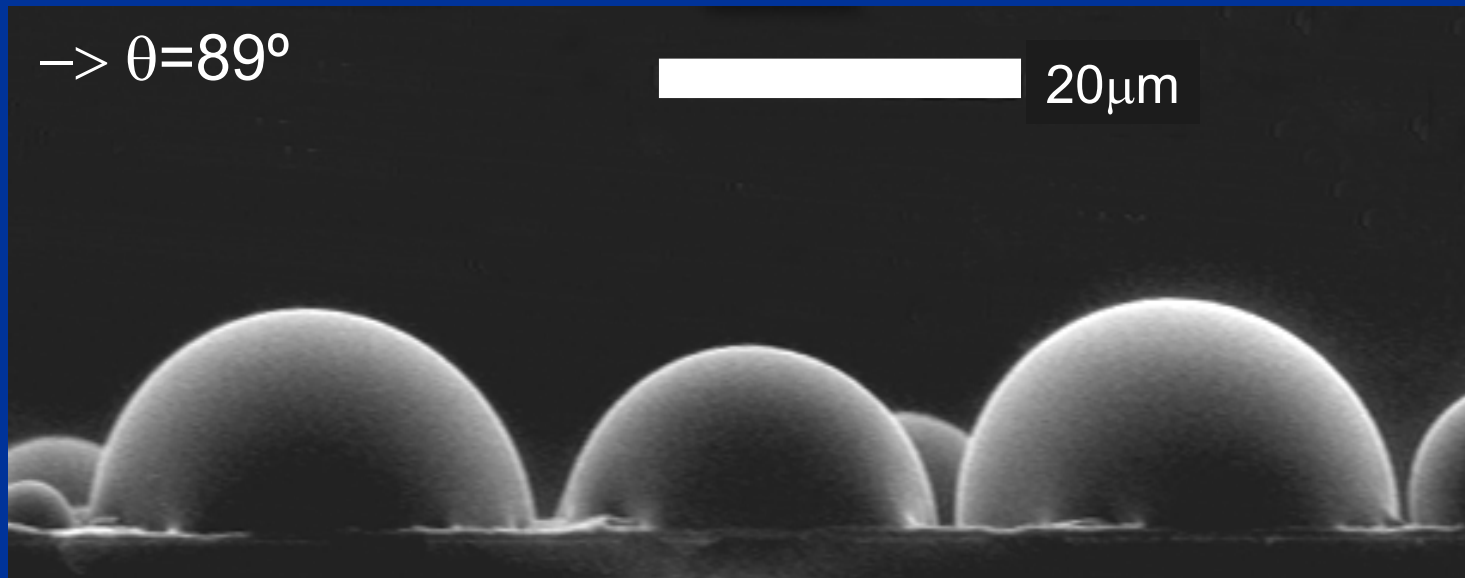
**1.4 Torr  
6°C**

**7 Torr  
6°C**

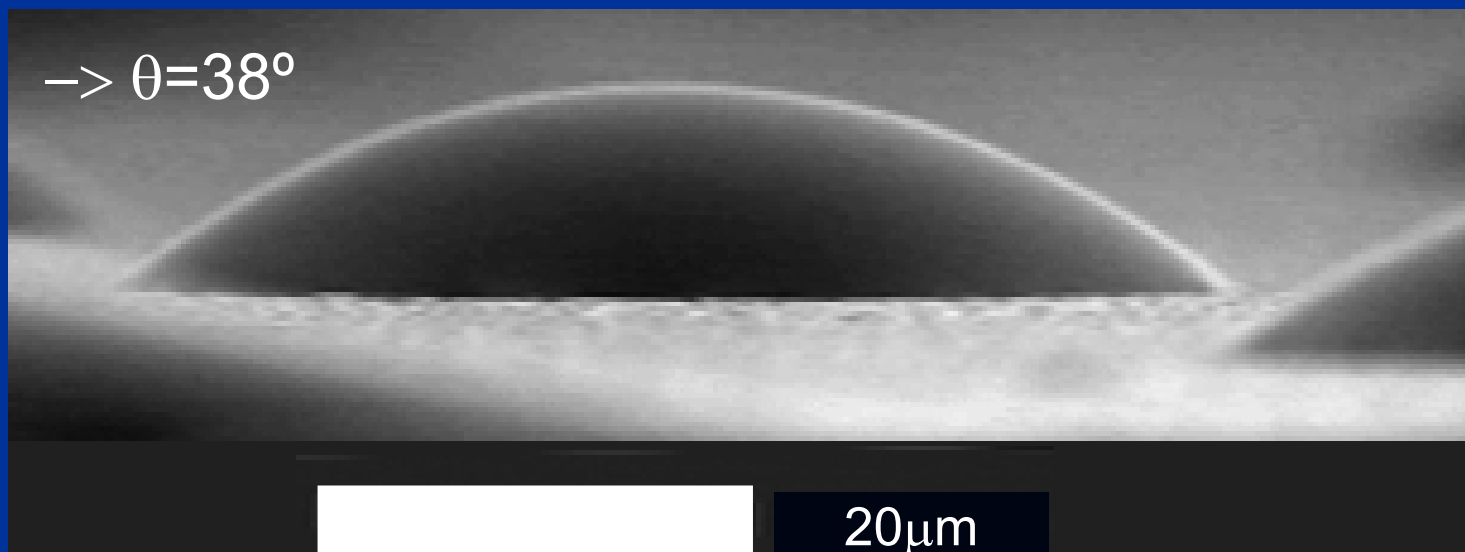


**Płatek orchidei**

## Zwilżanie polistyrenu

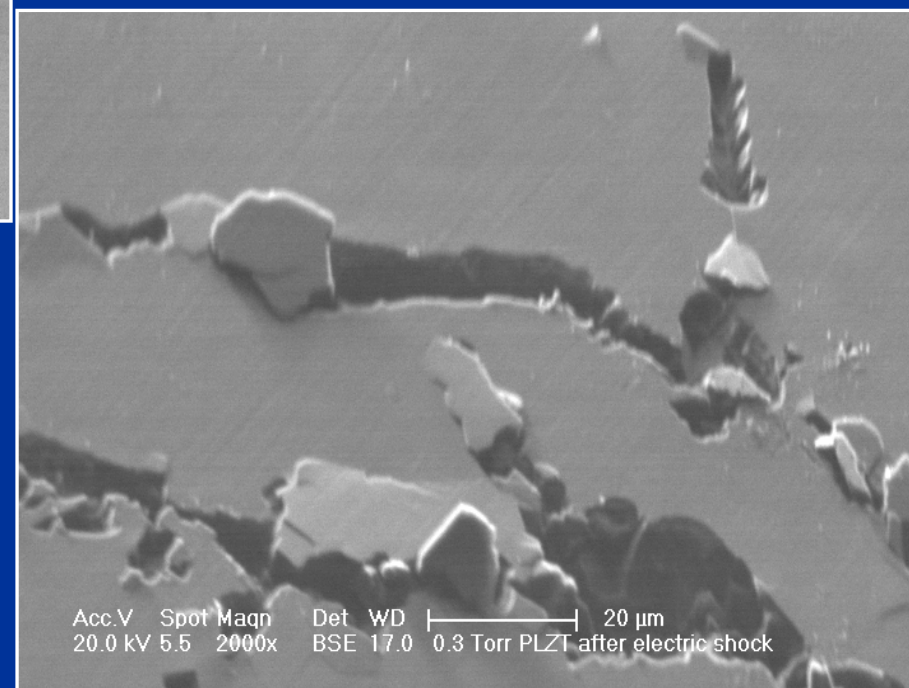
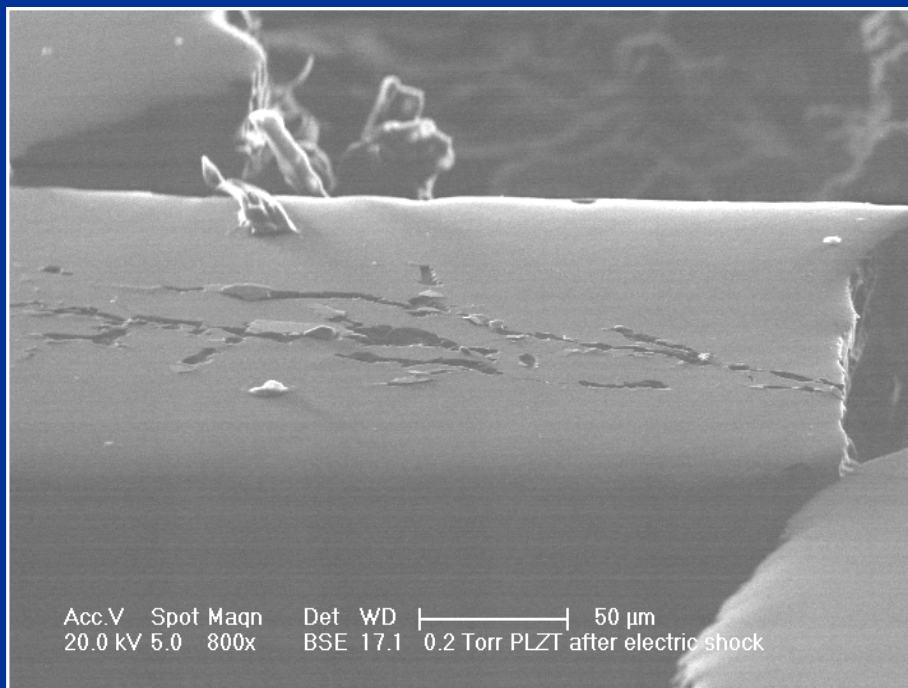


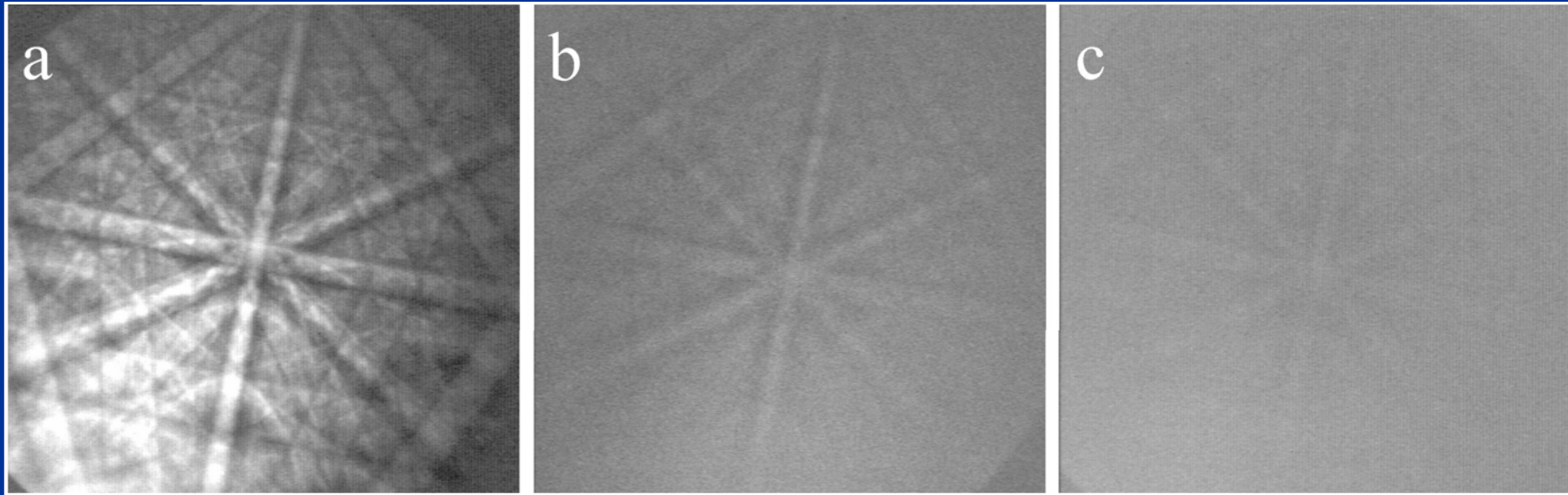
## Zwilżanie SiO<sub>2</sub>



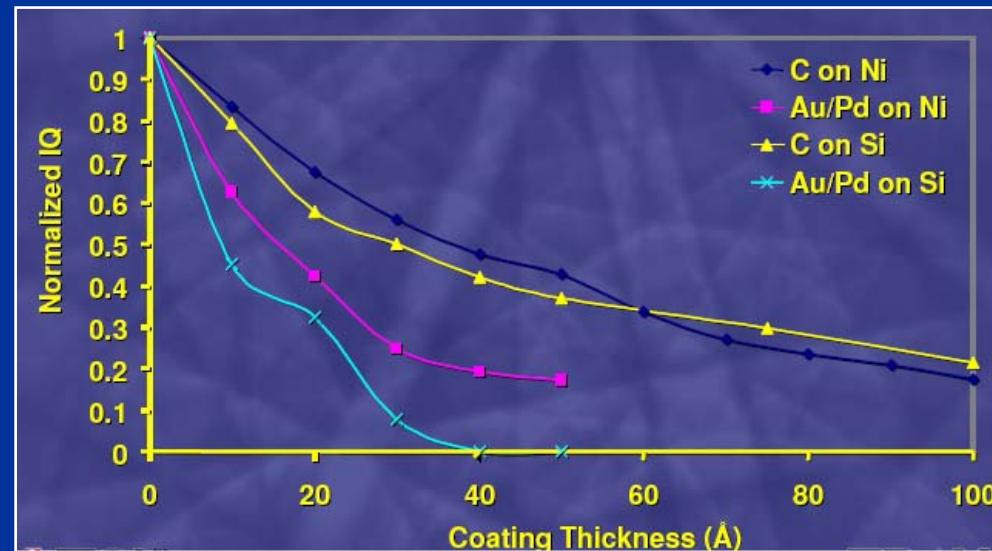
# **EBSD z materiałów nieprzewodzących**

## Brak kompensacji ładunku – niszczenie katastroficzne w ceramice PLZT ulegającej spontanicznej polaryzacji

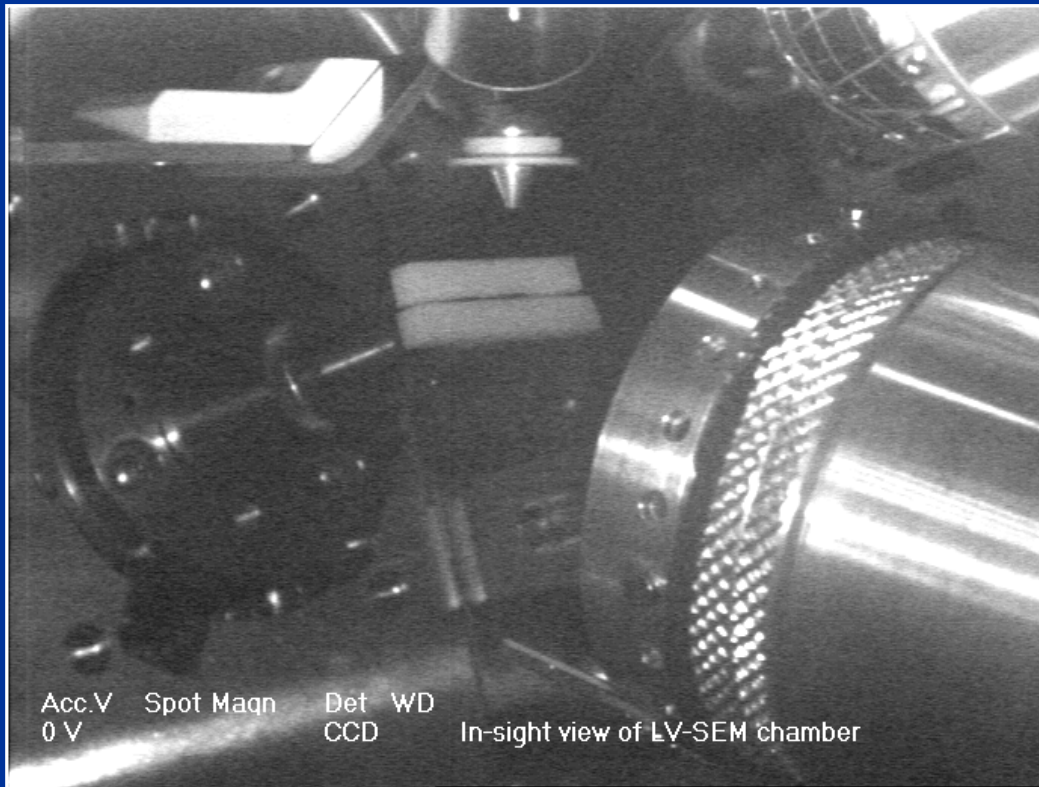




Wpływ warstwy napyłanej na jakość dyfrakcji (monokryształ NiO)  
a) brak napyłania, b) napyłanie węglem, c) napyłanie złotem



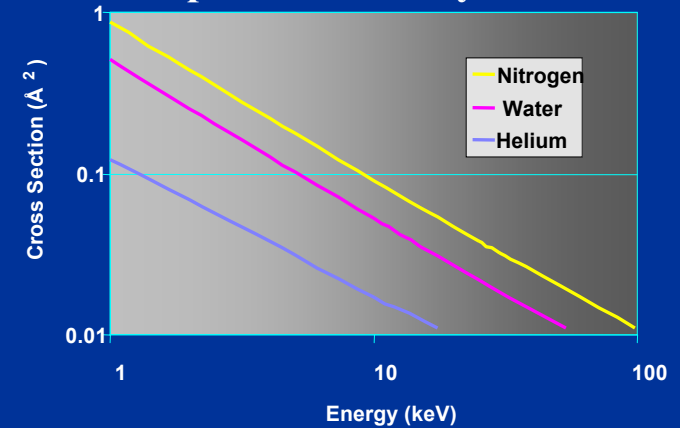




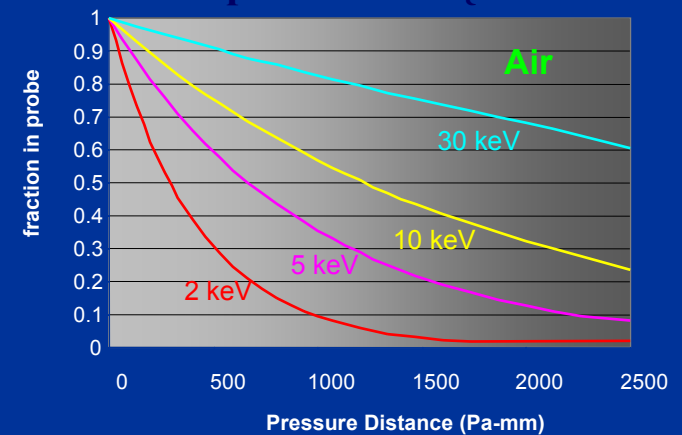
Szereg zmiennych, m.in.:

- Rodzaj gazu
- Ciśnienie gazu
- Odległości GPL (Gas Path Length)
- Energia elektronów wiązki

### Przekrój czynny na rozpraszanie elastyczne

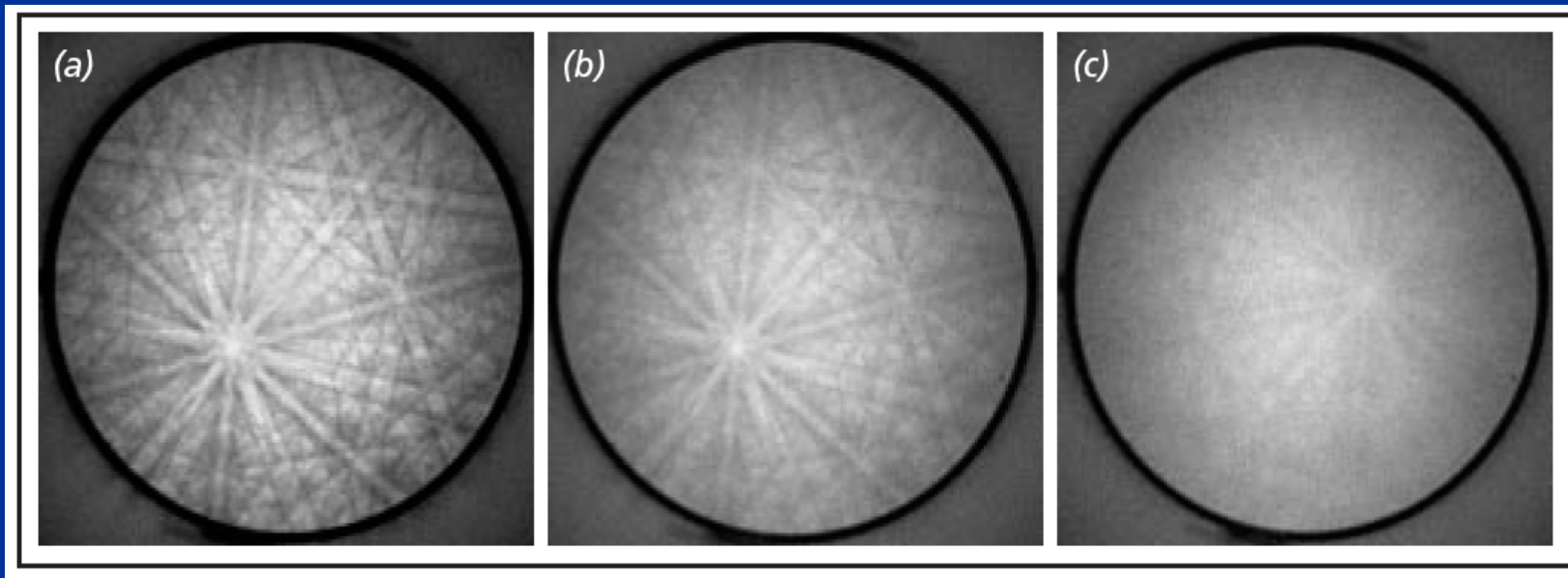


### Rozpraszanie wiązki



Należy stosować:

- a) jak najniższe ciśnienie gazu,
- b) jak najmniejszą odległość GPL (Gas Path Length)



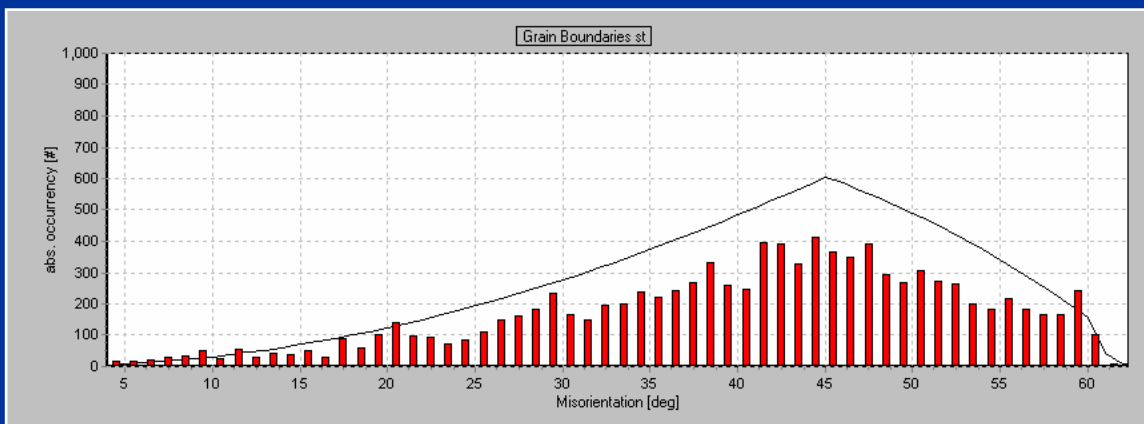
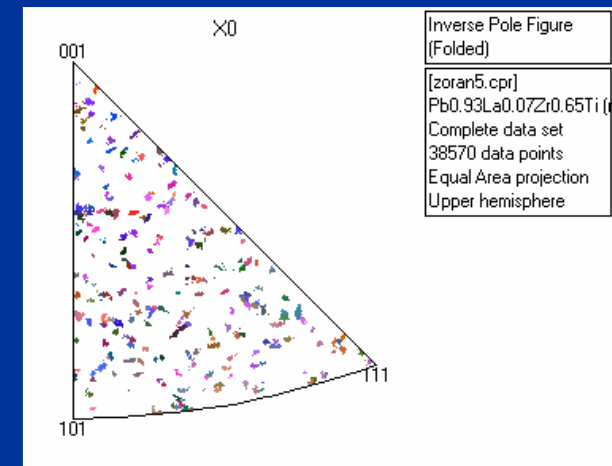
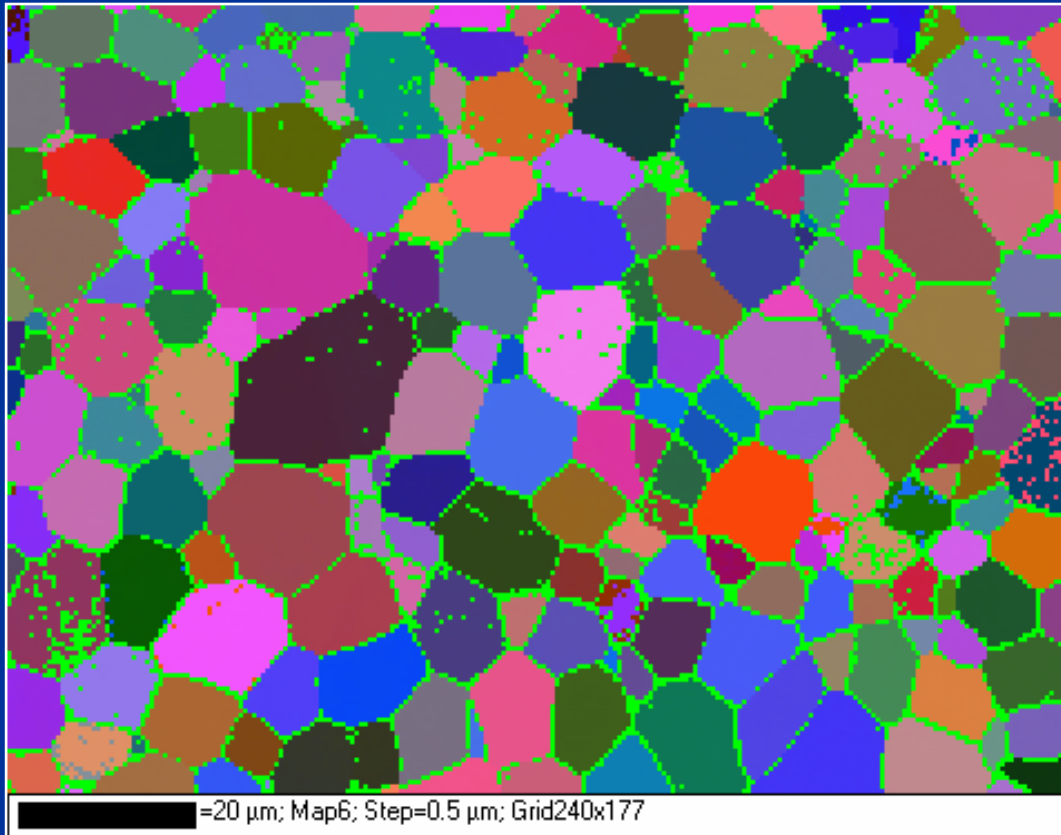
**Wpływ ciśnienia gazu na jakość dyfrakcji**

**a) 0.05 tora, b) 0.5 tora, c) 1.0 tora**

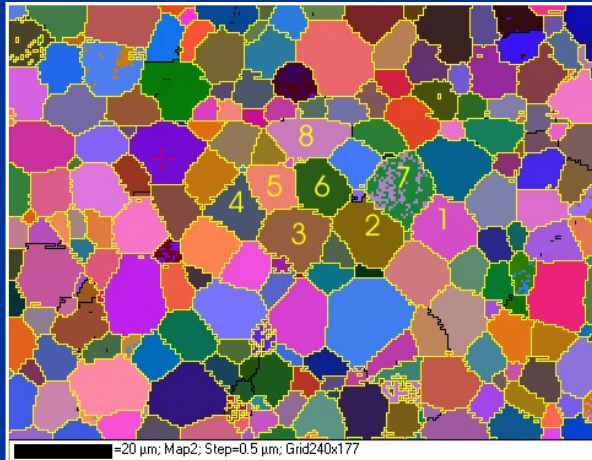
# Ceramika PLZT

$\text{Pb}_{1-3x/2}\text{La}_x\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35}\text{O}_3$  dla  $x = 0.08$   
(PLZT 8/65/35)

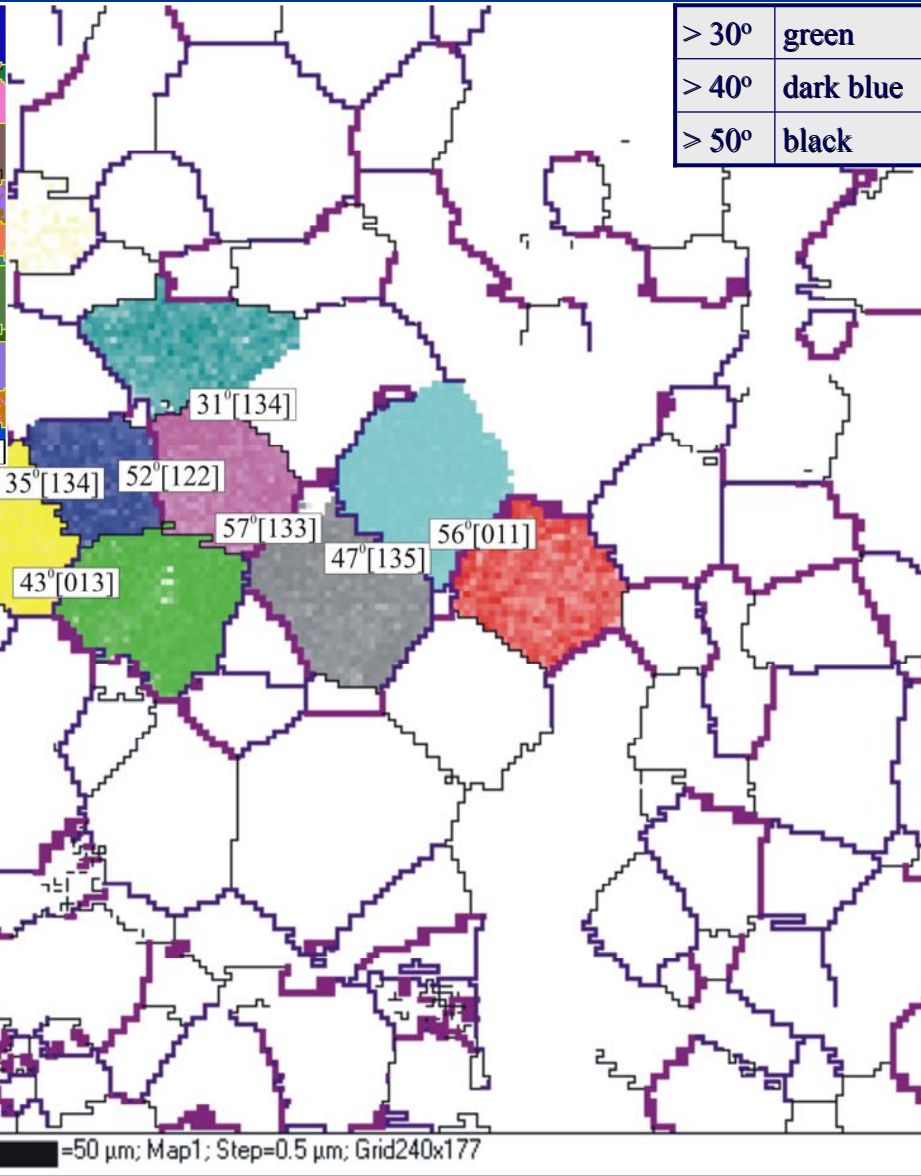
91% rozwiązanych  
dyfrakcji



IPF – ziarna przypadkowo  
zorientowane

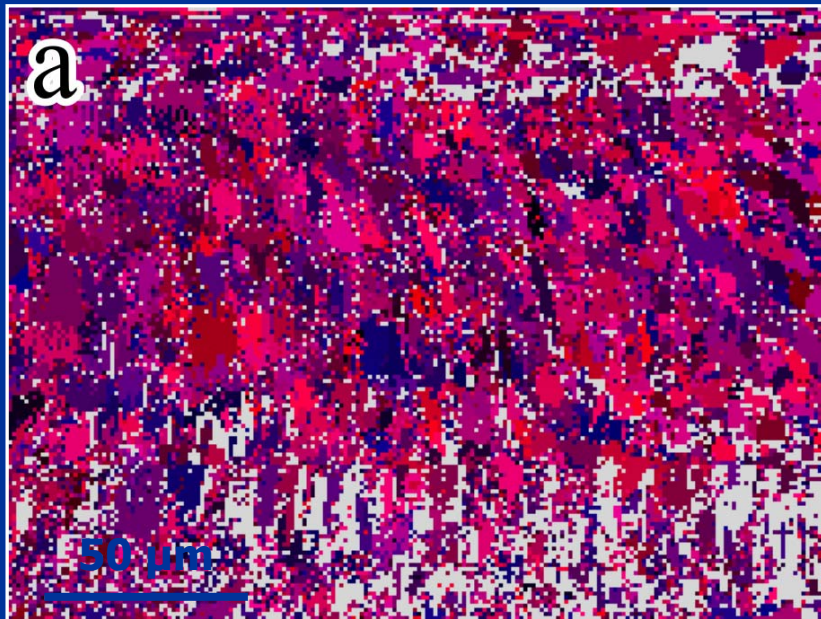


=20 μm; Map2; Step=0.5 μm; Grid240x177

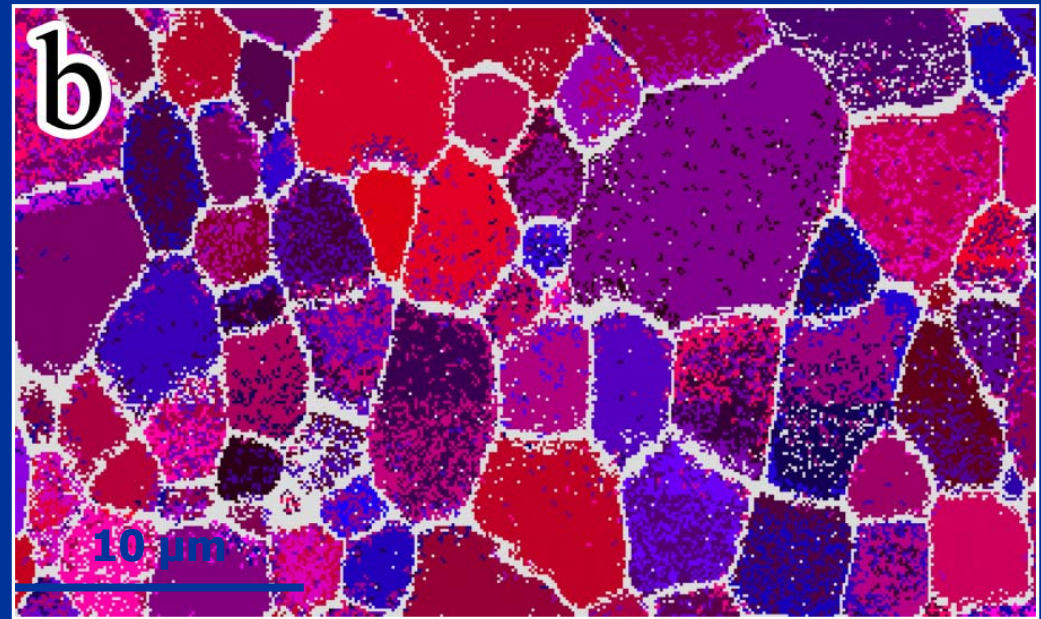


=50 μm; Map1; Step=0.5 μm; Grid240x177

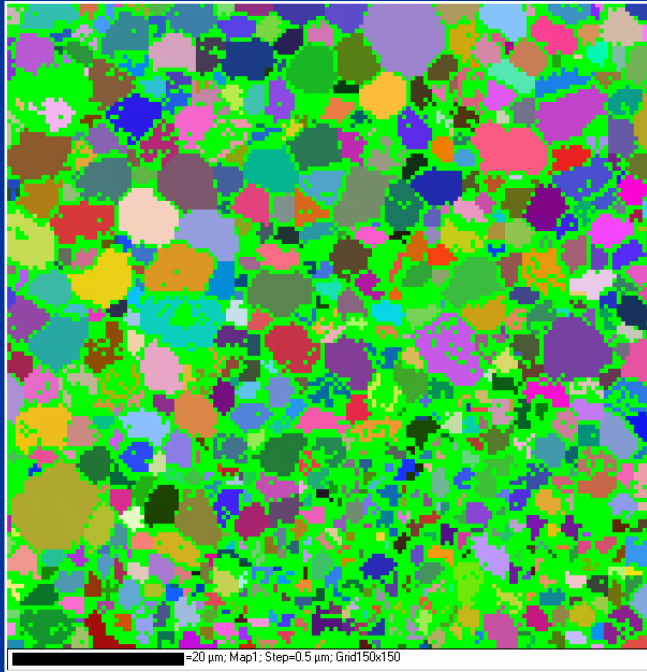
# Mapy orientacji otrzymane dla nieprzewodzącego $ZrO_2$ o symetrii regularnej



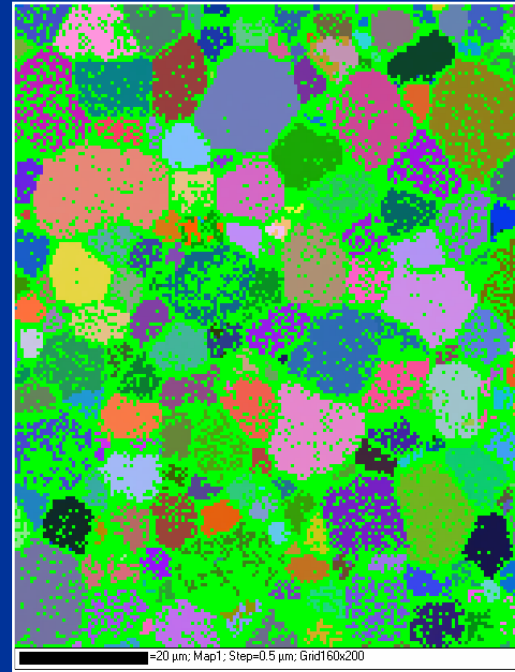
**a) C-SEM**  
nieskompensowany  
ładunek elektryczny



**b) VP-SEM**  
skompensowany  
ładunek elektryczny

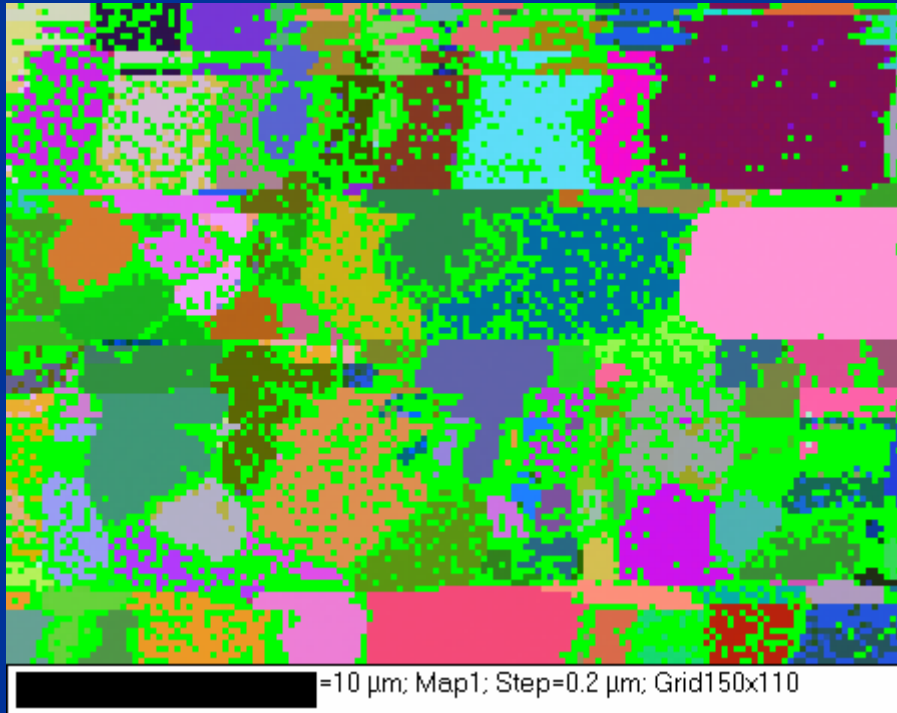


Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (cisnienie H<sub>2</sub>O - 0.4 mbar)

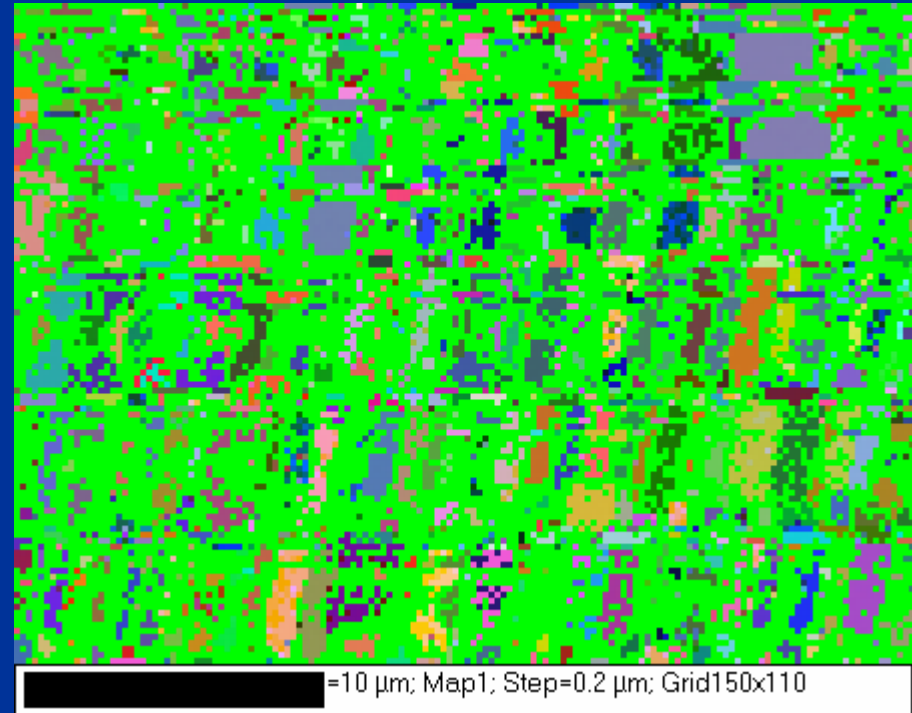


Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (cisnienie H<sub>2</sub>O - 1.33 mbar)

# Gdy ciśnienie gazu jest za niskie....



gruboziarnisty Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



drobnoziarnisty Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Gdy ciśnienie jest za niskie w LV-SEM:

ładunek elektryczny nie jest całkowicie skompensowany