

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**

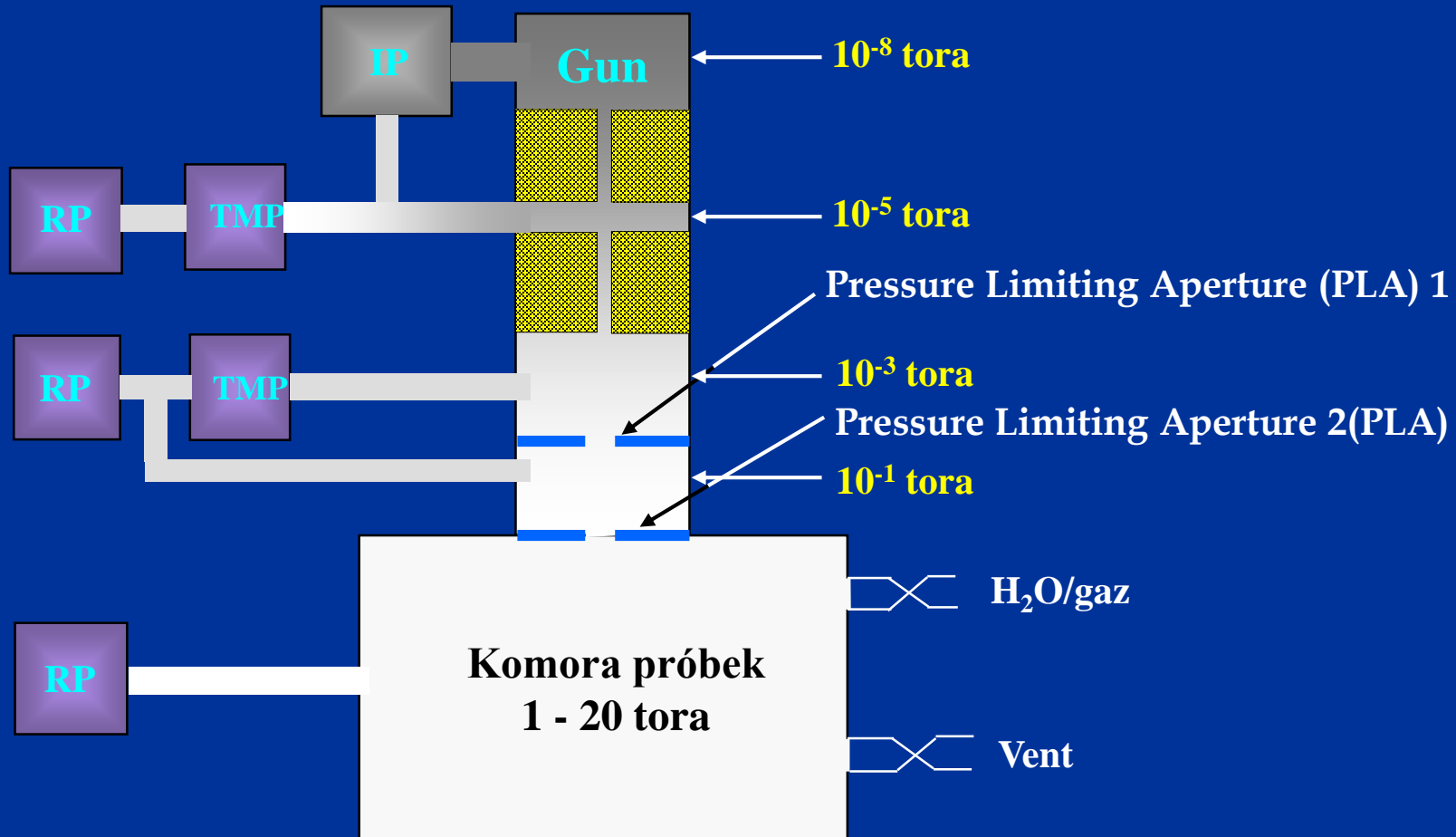
Ciśnienie gazu od 0 do 26.6 mbara

Ciśnienie atmosferyczne = 760 tora

lub mmHg = $101 \times 10^3 \text{Pa}$ = 1 bar

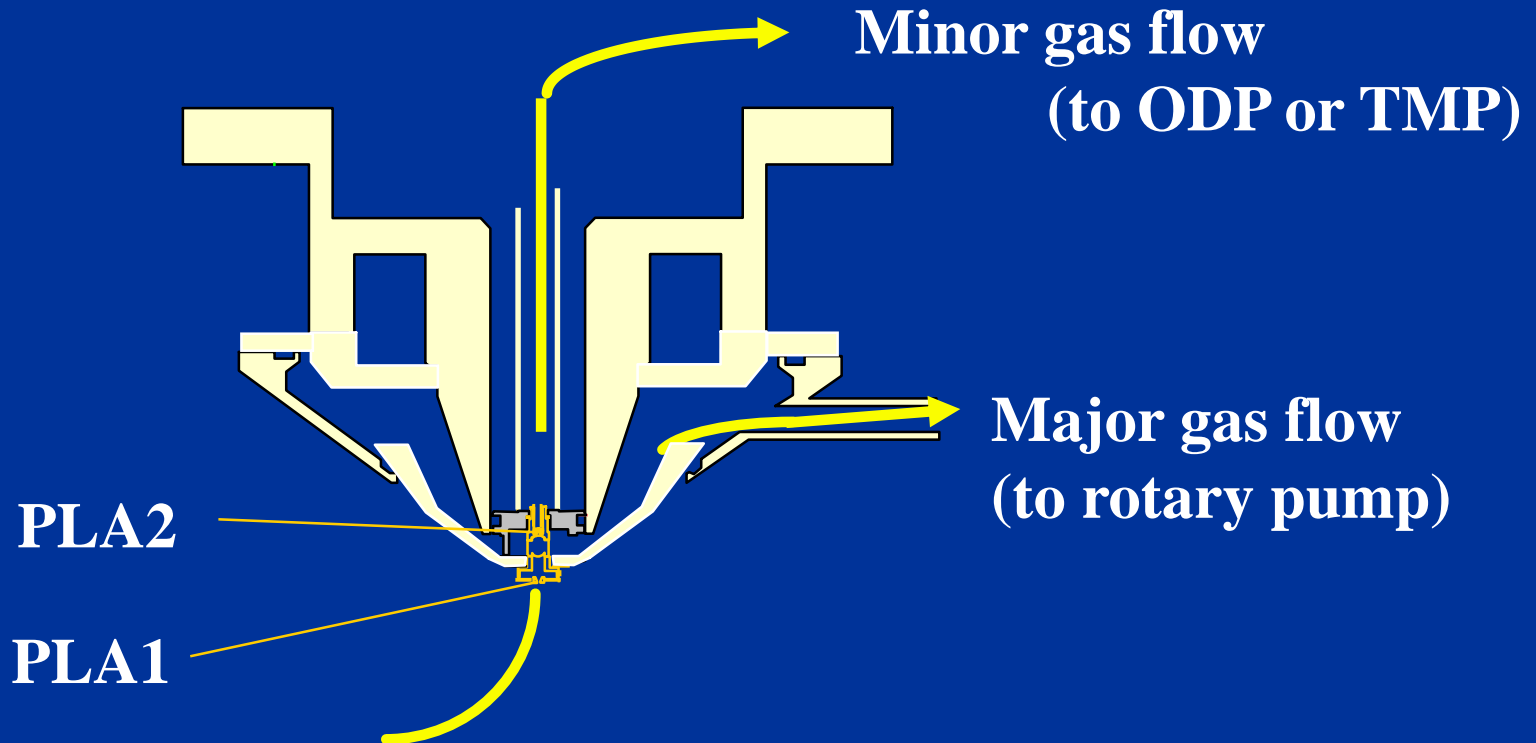
1 tor	~133 Pa	~1.33 mbara
1 pascal	~ 7.5×10^{-3} tora	~0.01 mbara
1 mbar	~0.75 tora	~100 Pa

ESEM



Pumping system of ESEM

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



Gas flow from chamber
max. 50 Torr

Niska próżnia

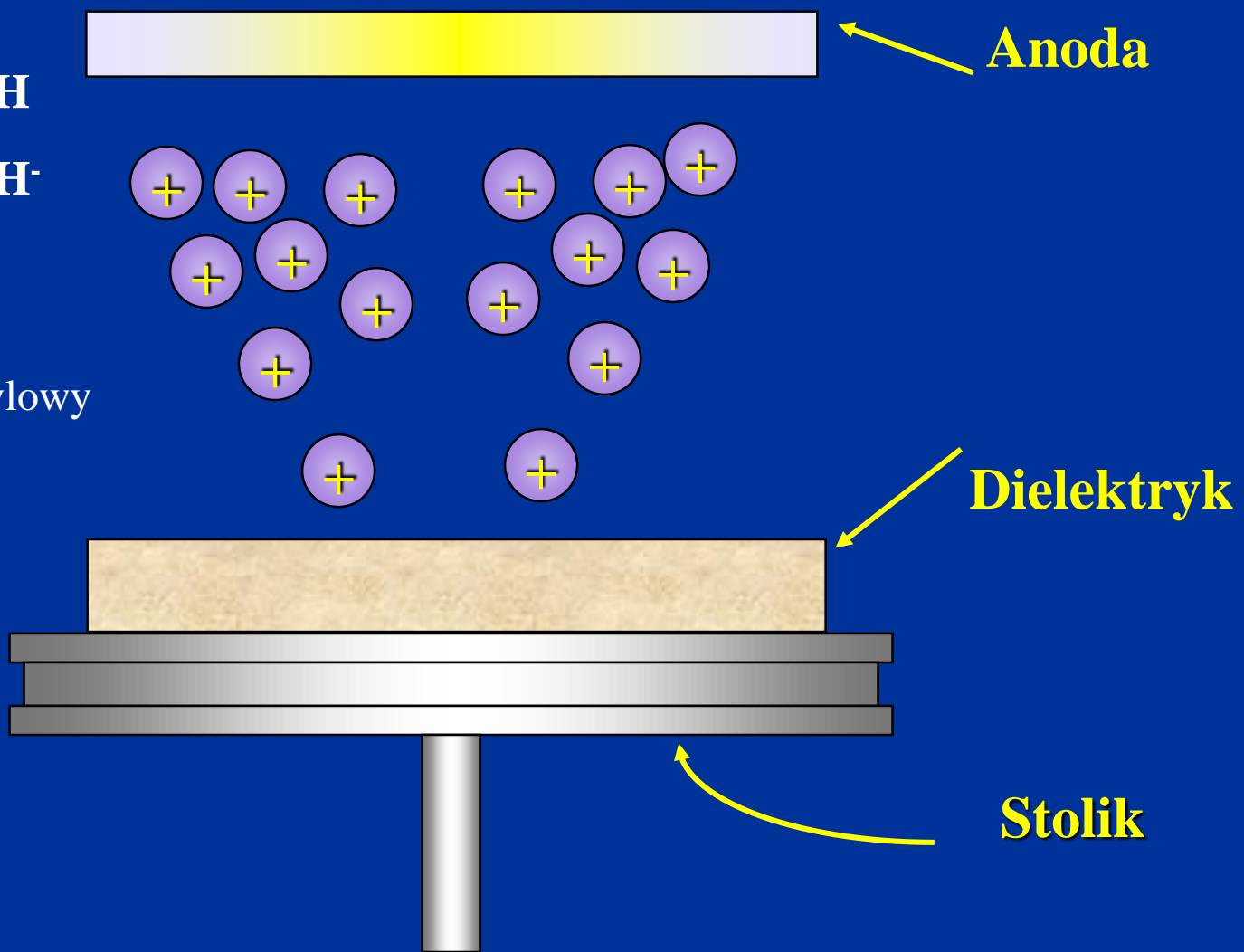


Molekuły H₂O rozpadają się na wolne rodniki lub jony

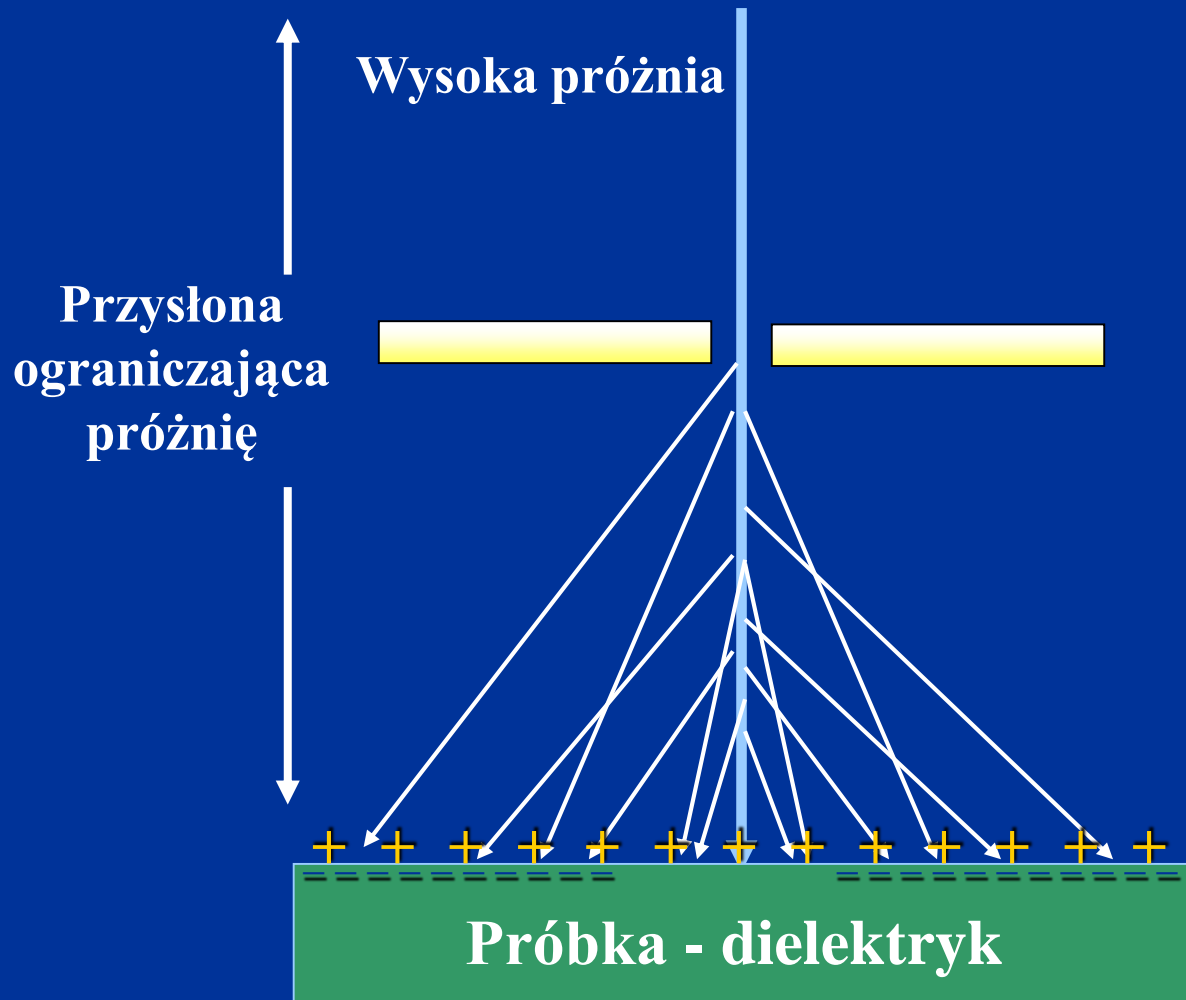


gdzie: H⁺ - proton

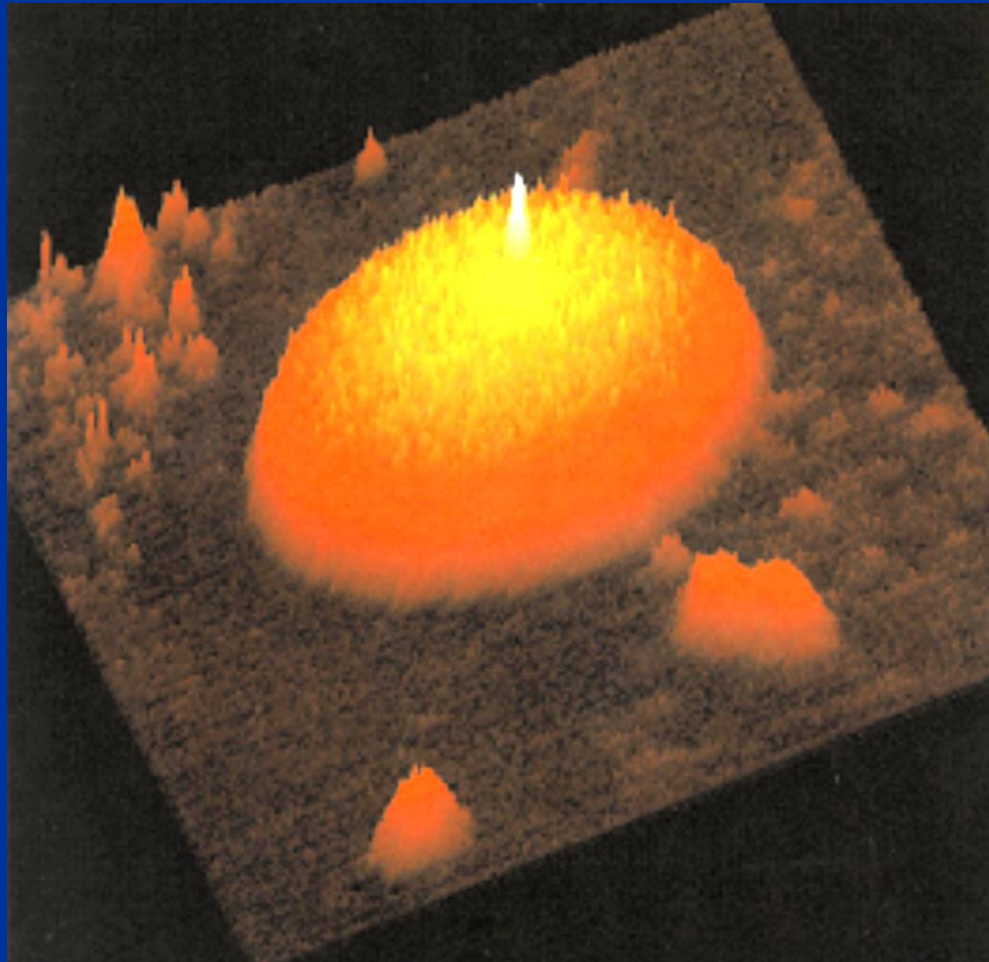
OH - jon hydroksylowy



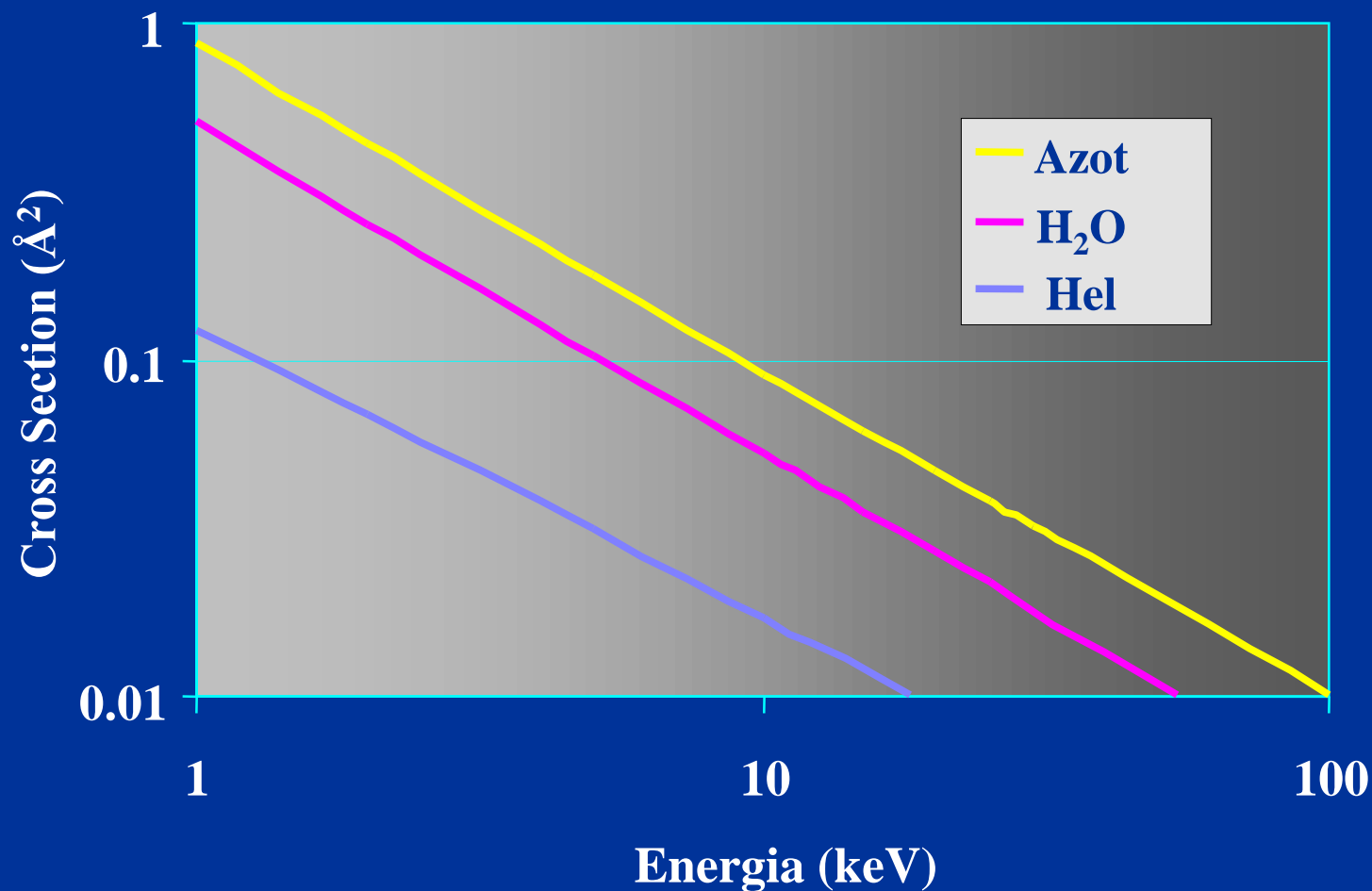
Brak przewodnictwa elektrycznego „Skirt effect”



Brak przewodnictwa elektrycznego „Skirt effect”



Przekrój czynny na rozpraszanie elastyczne



Rozpraszanie poza wiązką

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

f - liczba elektronów w wiązce:

σ - przekrój czynny na rozpraszanie sprężyste

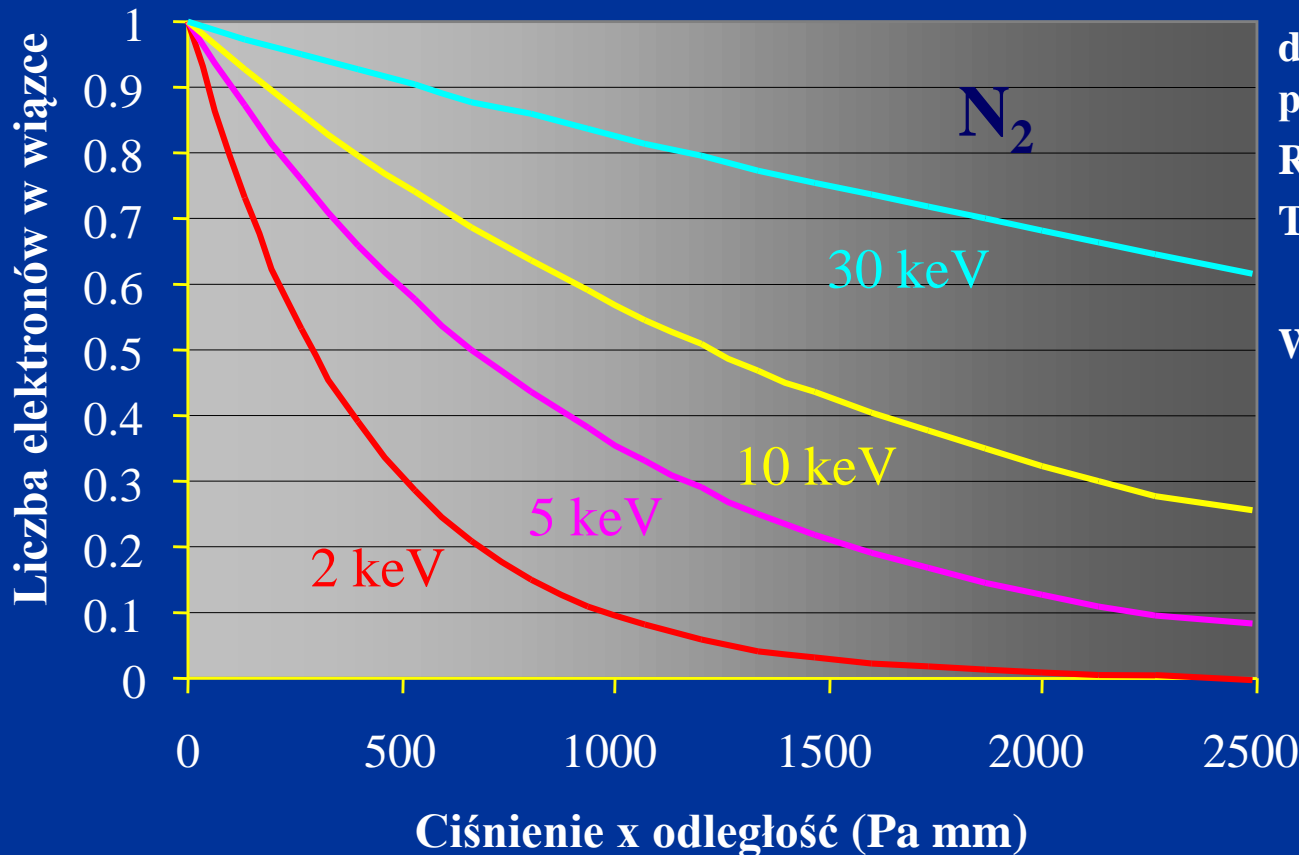
P - ciśnienie

d - odległość: PLA - powierzchnia próbki (GPL!)

R - stała gazowa

T - temperatura

Wg. Bradleya Thiela



Jaki gaz?

Jaka odległość?

Ile gazu?

Jaki gaz?

Rozpraszanie elektronów w różnych gazach (He, N, O, Ar)

Wpływ liczby atomowej na średnią drogę swobodną (λ - mean free path)

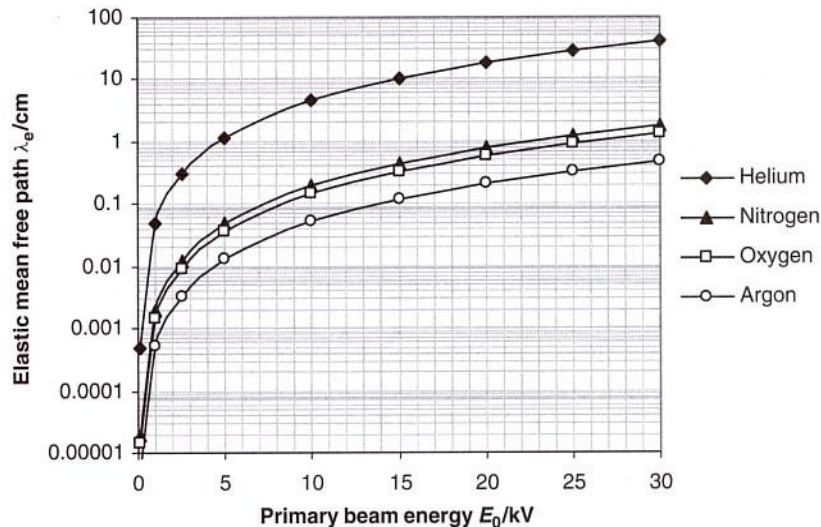


Figure 4.2 Log-linear plot of primary electron mean free paths as a function of atomic number for a range of primary beam energies. The data points are for helium ($Z = 2$), nitrogen ($Z = 7$), oxygen ($Z = 8$) and argon ($Z = 18$). Pressure $p = 100$ Pa

Zależność średniej drogi swobodnej elektronów od energii wiązki elektronowej

Wpływ liczby atomowej na promień „skirtu” wiązki pierwotnej

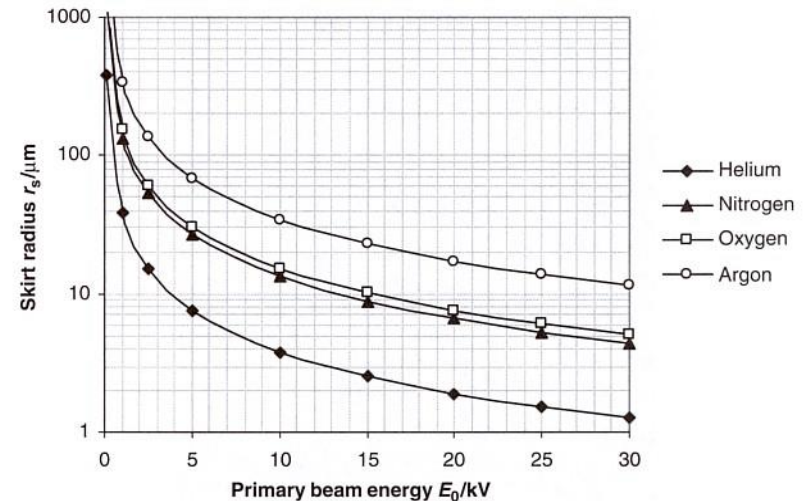


Figure 4.3 Log-linear plot of skirt radius r_s as a function of primary beam energy for a range of gases having atomic numbers $Z = 2$ (helium), $Z = 7$ (nitrogen), $Z = 8$ (oxygen) and $Z = 18$ (argon). Thickness of the gas layer (gas path length) = 2 mm. The temperature is assumed to be $T = 293$ K (20°C) and pressure $p = 100$ Pa (0.75 torr)

Zależność promienia „skirtu” od energii wiązki elektronowej

Rozpraszanie elektronów wiązki w różnych gazach (He, N, O, Ar)

Wpływ liczby atomowej na prąd wiązki elektronicznej

$$f_p = e^{(-GPL/\lambda)}$$

Hel - teoretycznie najlepszy dla zminimalizowania oddziaływania wiązka-gaz. Ale jest gazem, który najtrudniej się jonizuje, a mały rozmiar atomów helu utrudnia odpompowywanie

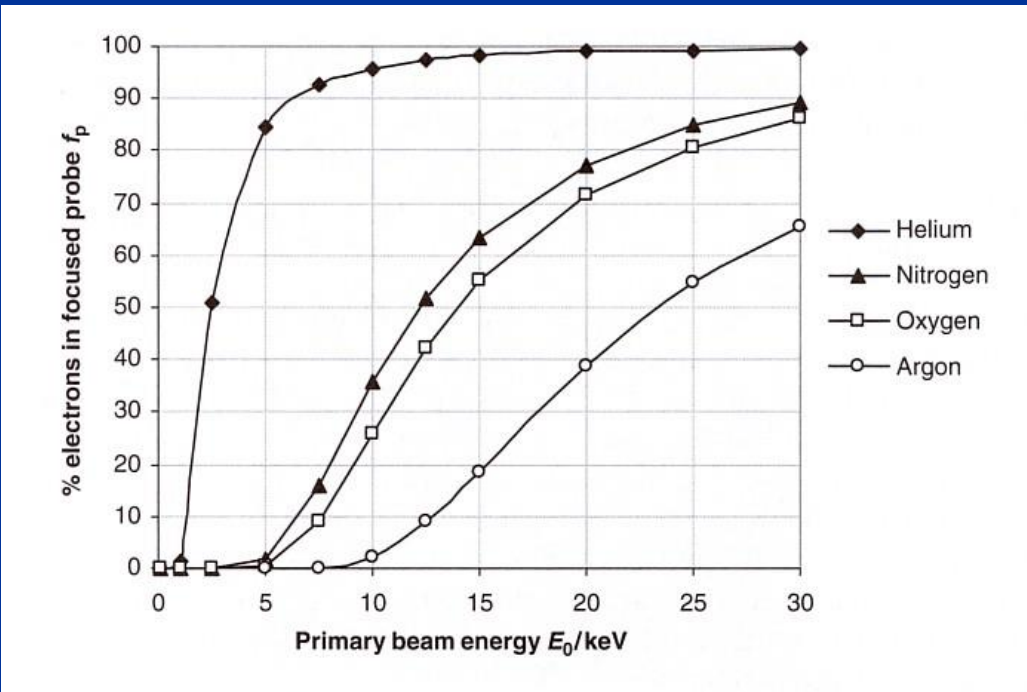
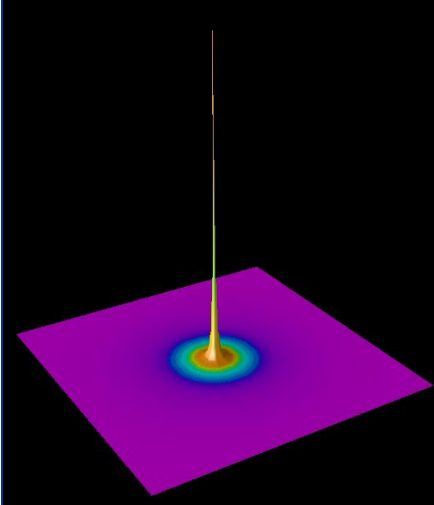


Figure 4.5 Plot of the percentage of primary electrons remaining in the focused probe to form a useful beam current, as a function of primary electron beam energy E_0 for a range of gases with atomic numbers $Z = 2$ (helium), $Z = 7$ (nitrogen), $Z = 8$ (oxygen) and $Z = 18$ (argon). Thickness of gas layer (gas path length) = 2 mm, pressure $p = 100$ Pa

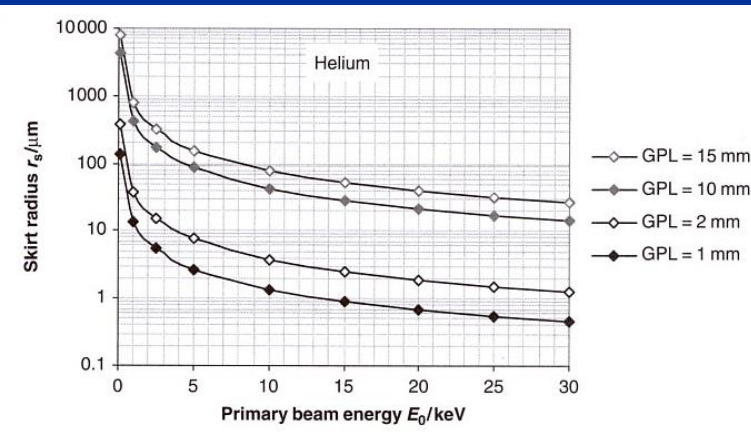


f_p – część elektronów pozostających w wiązce wg. Debbie Stokes

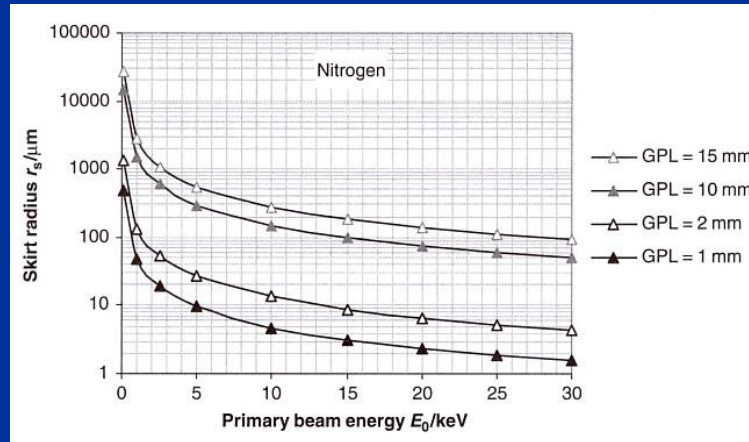
Procent elektronów w zogniskowanej wiązce jako funkcja energii wiązki elektronicznej

Jaka odległość?

GPL - Gas Path Length



Hel

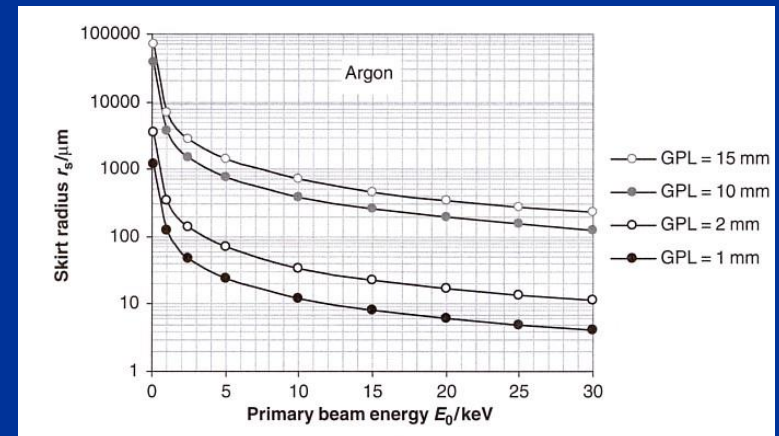


Azot

Dla wszystkich przypadków:

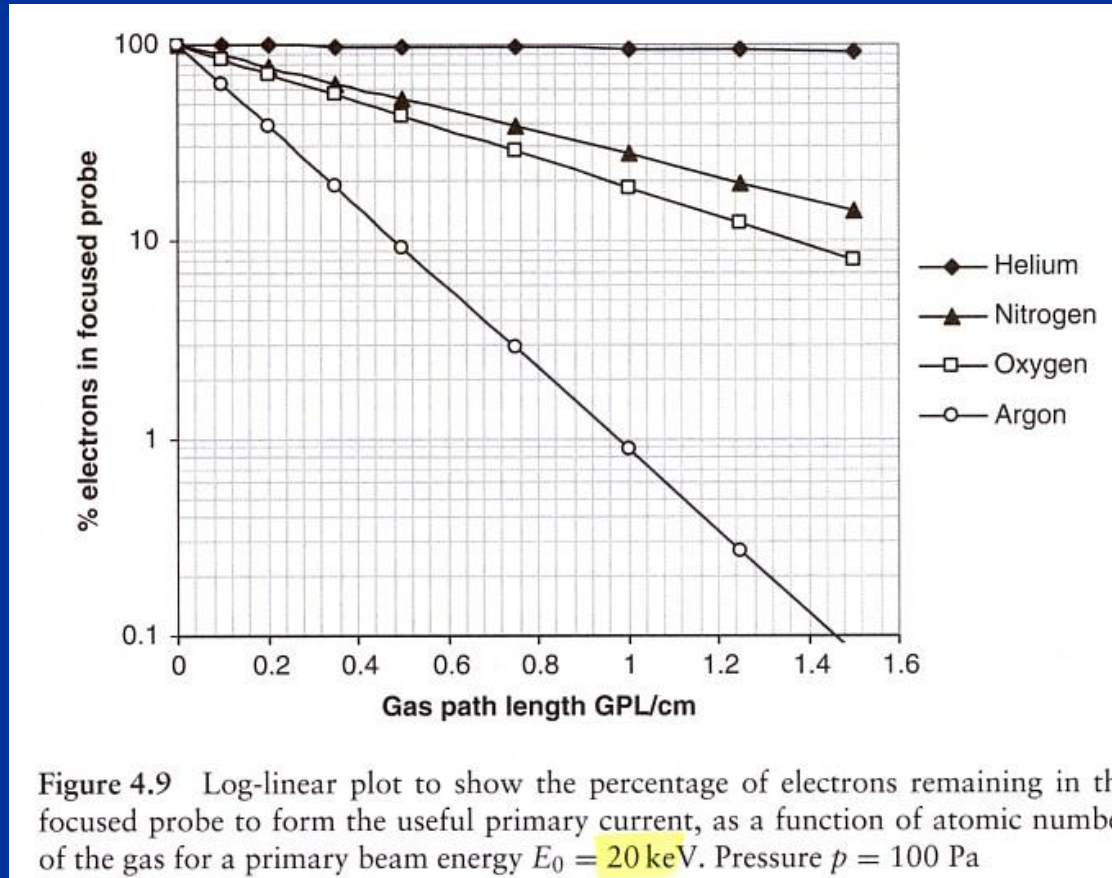
1. Silny wzrost promienia „skirtu” dla energii wiązki poniżej 5 keV
2. Różnica dwóch rzędów wielkości w promieniu „skirtu” dla GPL = 1 mm i GPL 15 mm

Wpływ GPL na rozpraszanie!!!! Argon



GPL - Gas Path Length

Wpływ GPL na prąd wiązki elektronowej



Procent elektronów pozostających w wiązce elektronowej drastycznie spada wraz ze wzrostem GPL (redukcja prądu wiązki) – wyjątek: hel

1. Dla argonu GPL: 1-2 mm
2. Dla azotu i tlenu GPL: kilka milimetrów

Ile Gazu?

Wpływ ciśnienia gazu na średnią drogę swobodną dla rozpraszania elastycznego

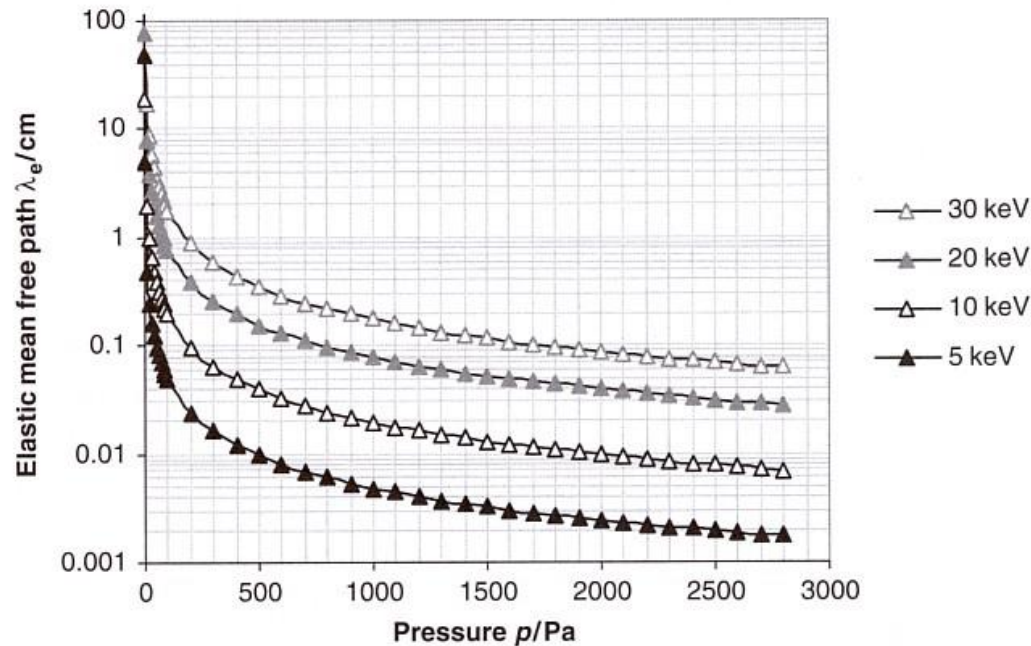
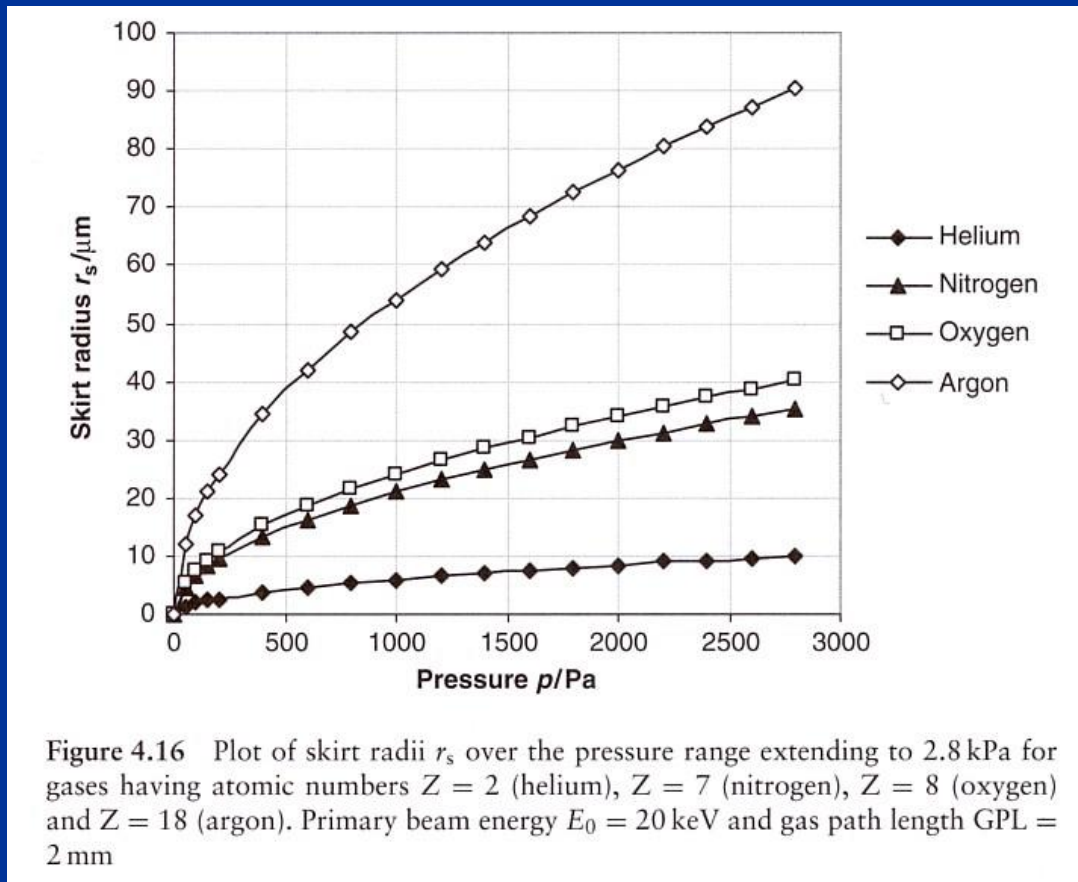


Figure 4.14 Log-linear plot to show the variation in elastic mean free path λ_e for primary electrons in nitrogen gas over the wide range of pressures available in the VP-ESEM and for several primary beam energies E_0

Zmiana λ dla rozpraszania elastycznego dla 4 energii wiązki elektronowej dla azotu N_2

Ile Gazu?

Wpływ ciśnienia gazu na promień „skirtu”



Zależność promienia „skirtu” od ciśnienia gazu
Dla 2.8 kPa (ca 21 torów) – średnica wiązki elektronowej 180 μm –
wiązka rozmyta

Ile Gazu?

Wpływ ciśnienia gazu na promień „skirtu”

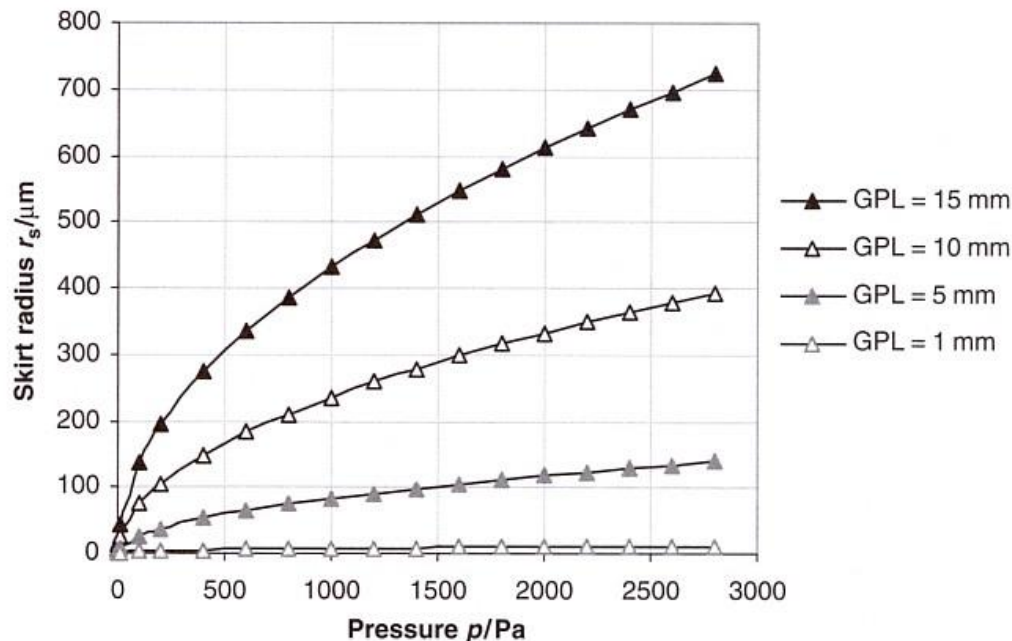


Figure 4.17 Plot of primary beam skirt radii r_s over the pressure range extending to 2.8 kPa for several gas path lengths and in nitrogen gas, $Z = 7$. Primary beam energy $E_0 = 20$ keV

$p = 100$ Pa

$r = 2.4 \mu\text{m}$ dla $\text{GPL} = 1$ mm

$r = 26 \mu\text{m}$ dla $\text{GPL} = 5$ mm

$p = 2.8$ kPa

$r = 12.5 \mu\text{m}$ dla $\text{GPL} = 1$ mm

$r = 139 \mu\text{m}$ dla $\text{GPL} = 5$ mm

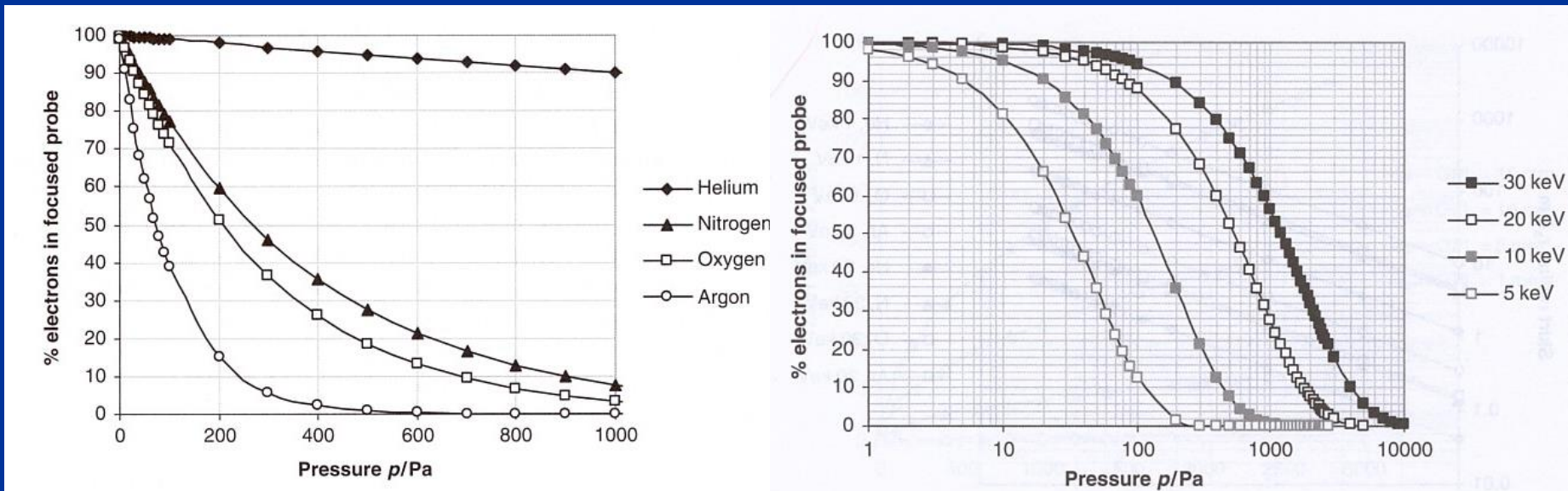
Zależność promienia „skirtu” od GPL dla azotu N_2

Dla $\text{GPL} = 1$ mm promień „skirtu” praktycznie się nie zmienia

Dla $\text{GPL} = 5$ mm znaczny wzrost (o jeden rząd)

Ile Gazu?

Wpływ ciśnienia gazu na prąd wiązki elektronowej



Procent elektronów w zogniskowanej wiązce (prąd wiązki) w funkcji ciśnienia gazu oraz rodzaju gazu.

GPL = 2 mm, $E_0 = 20$ keV

Procent elektronów w zogniskowanej wiązce (prąd wiązki) w funkcji ciśnienia gazu oraz energii wiązki elektronowej

GPL = 1 mm, Azot

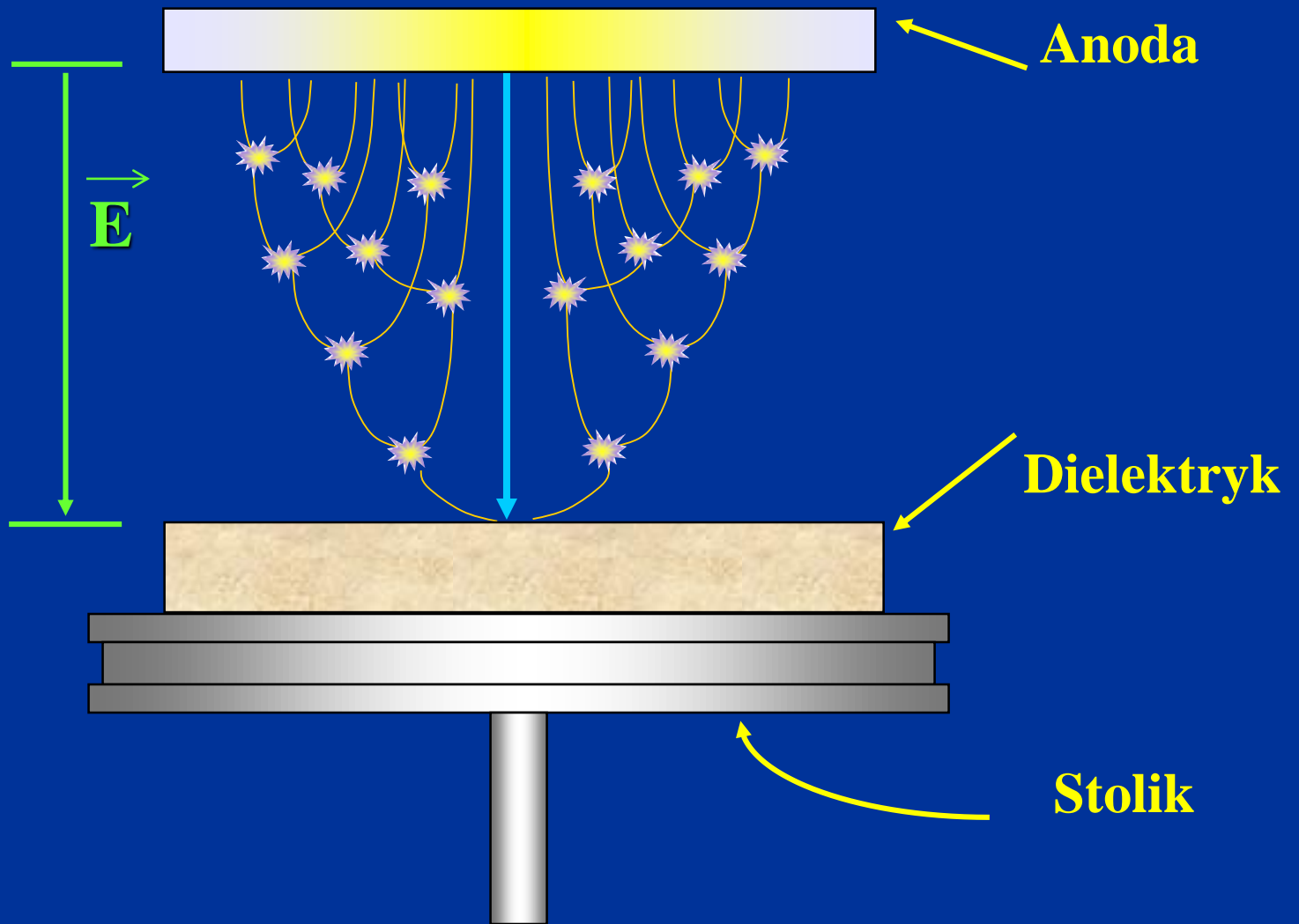
Aby ograniczyć „skirt effect”

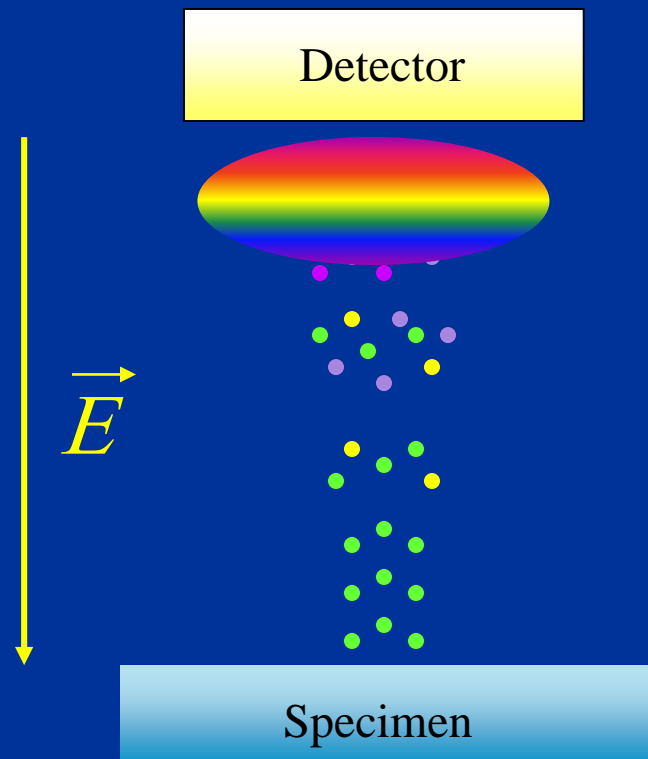
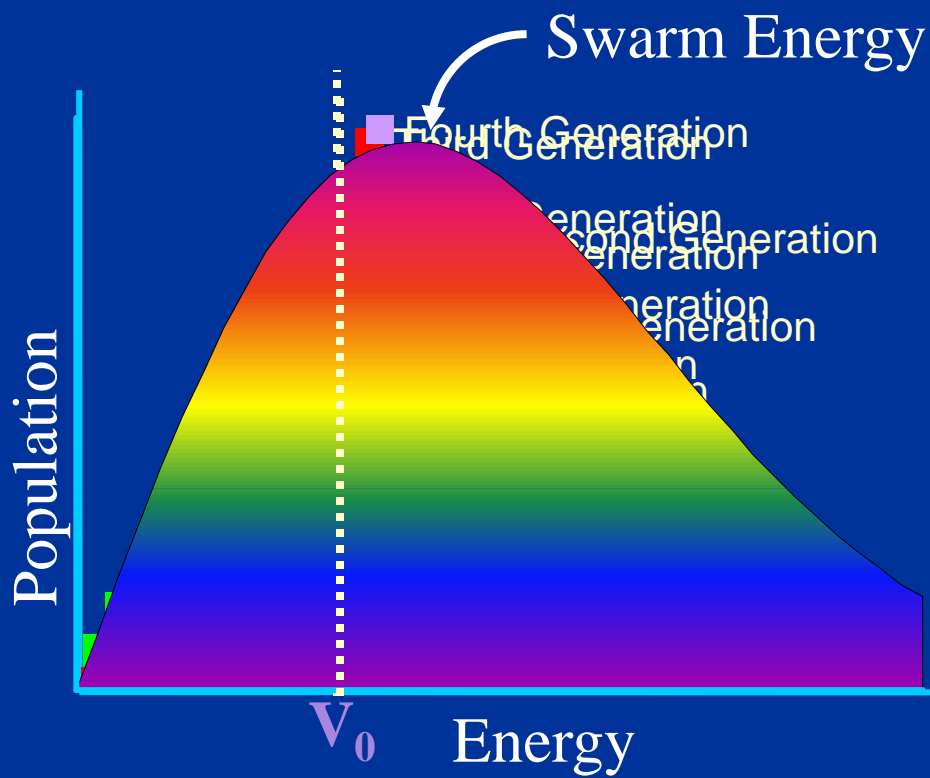
- **Możliwie najniższe ciśnienie gazu (optymalnie 0.2 – 0.3 tora)!**
- **Najmniejsza odległość: GPL(ograniczenie drogi elektronów w gazie)!**
- **Stosowanie wysokich energii elektronów wiązki!**

■ Obrazowanie:

- **Nie wpływa na obraz: „skirt” dodaje prawie równomierne tło**
- **Zdolność rozdzielcza określona jest przez średnicę wiązki elektronowej**

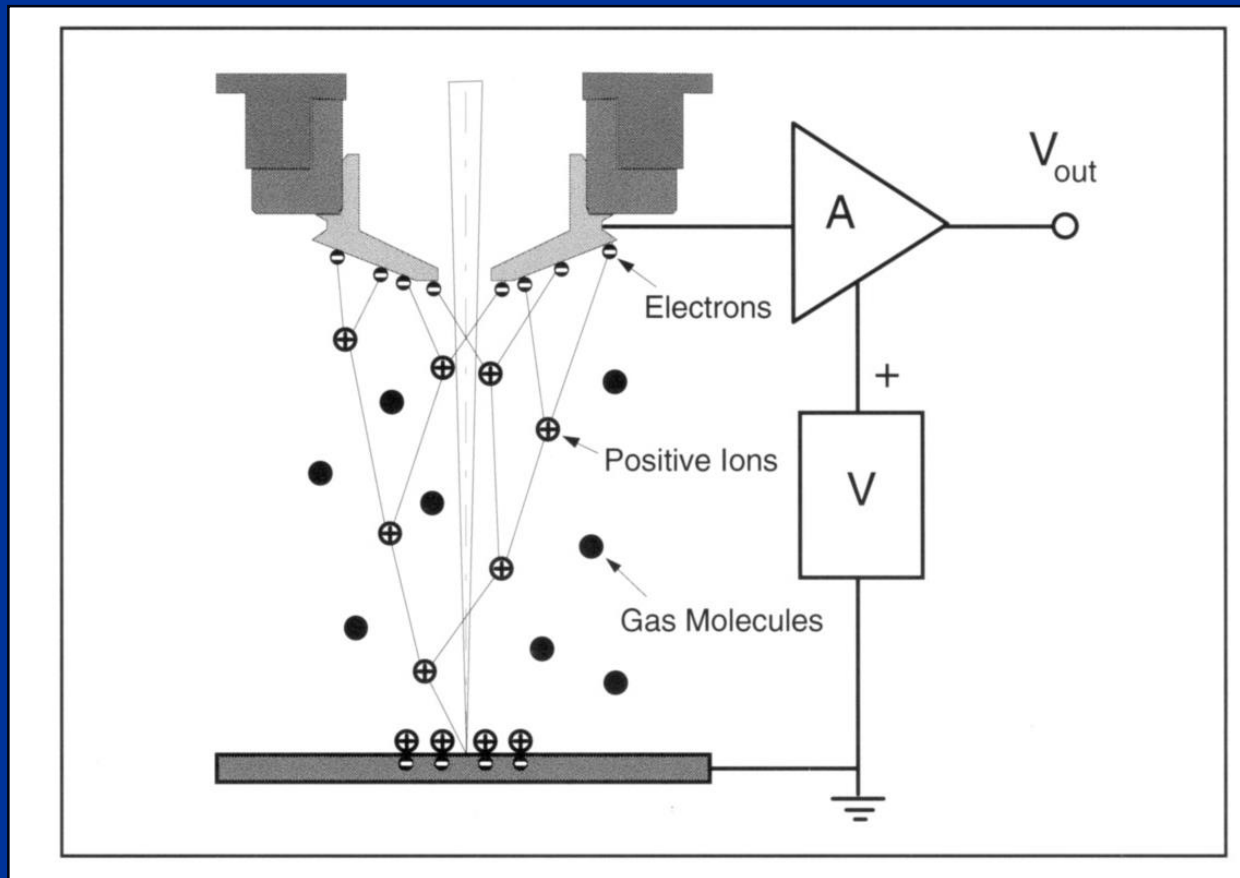
Wzmocnienie kaskadowe





Detektor GSED

(gaseous secondary electron detector)



Wzmocnienie kaskadowe

- Wzmocnienie sygnału G rośnie z odległością „ d ” od próbki:

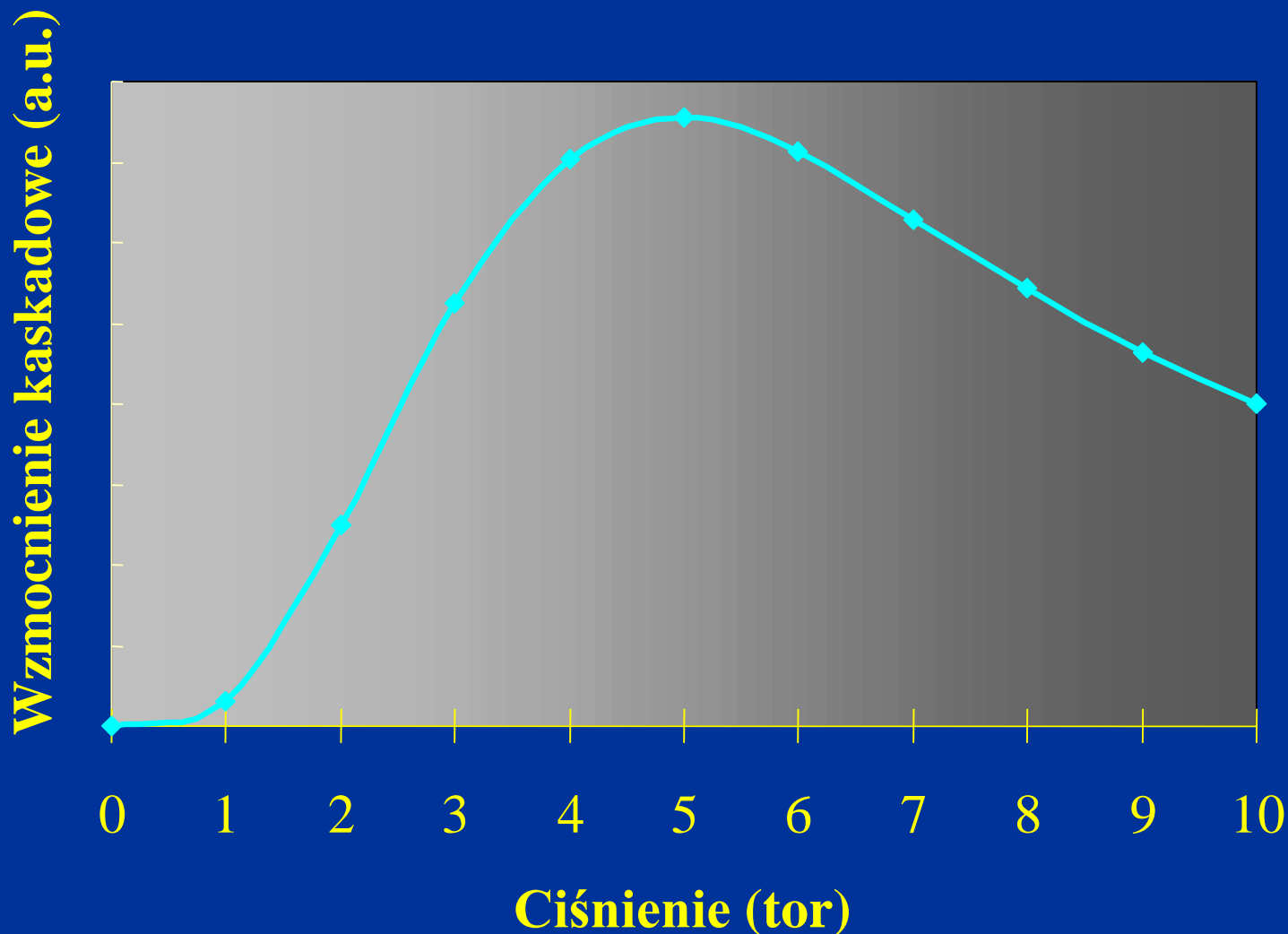
$$G = e^{\alpha d}$$

- oraz z „wydajnością wzmocnienia” α (współczynnik Townsenda)

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

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

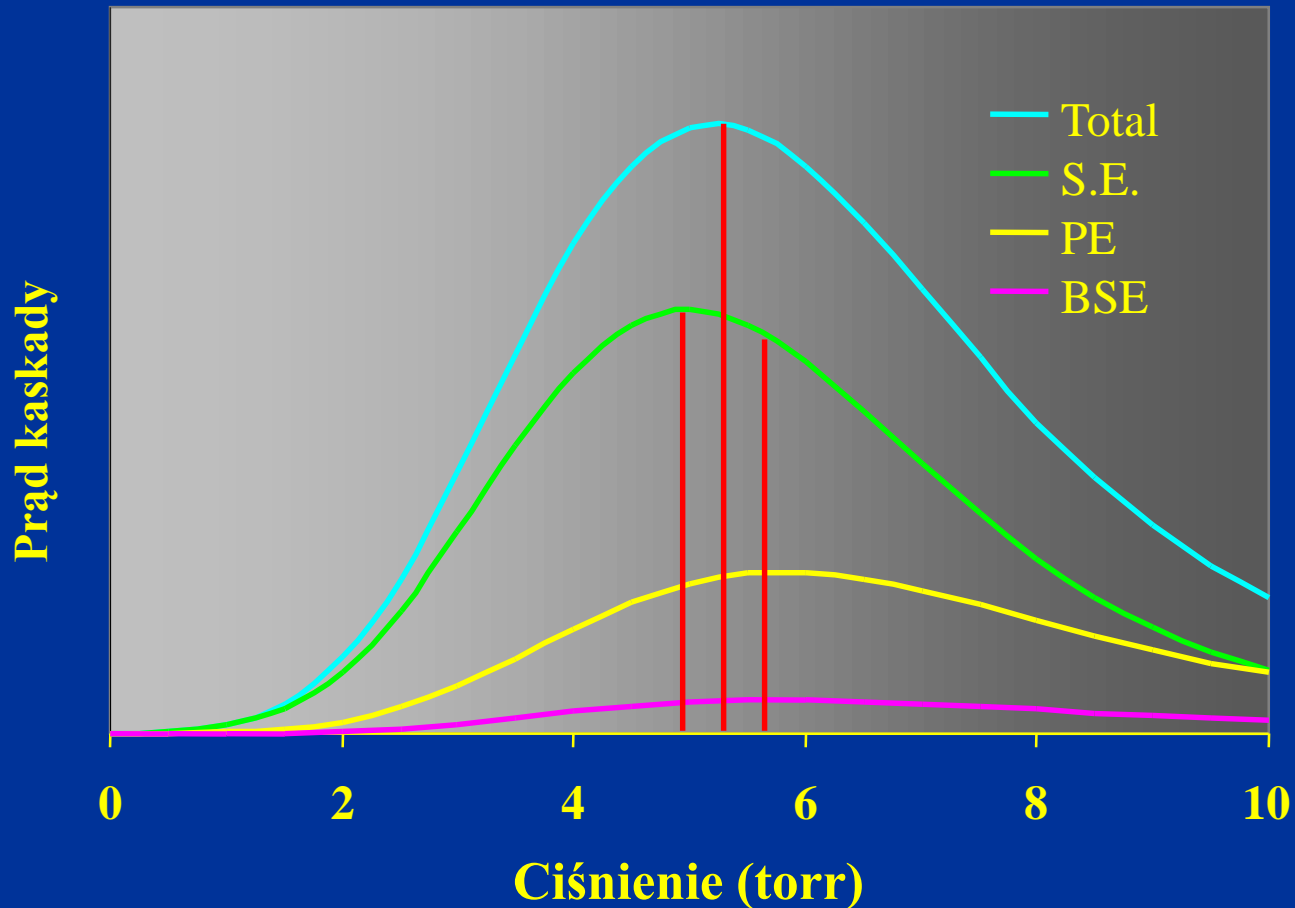
Wydajność wzmacnienia dla pary wodnej



Przy niskich ciśnieniach gazu – pojedyncze jonizacje – słabe wzmacnienie sygnału

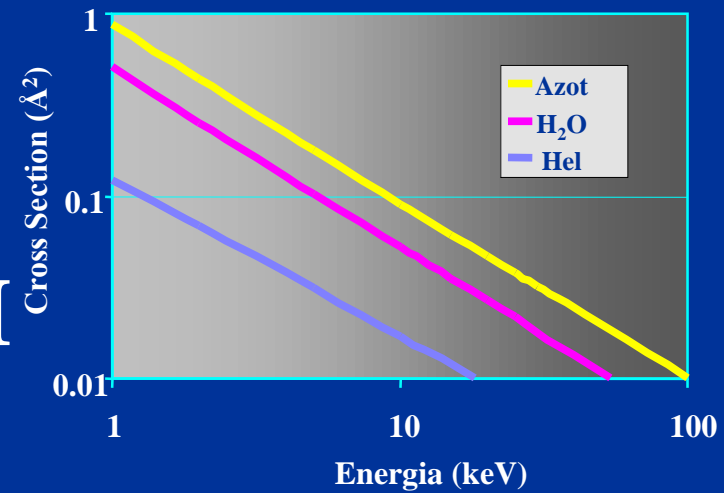
Przy wysokich ciśnieniach gazu – lawina jonizacji – nieelastyczne rozpraszanie powoduje wytracanie energii elektronów, co redukuje prawdopodobieństwo jonizacji

Wzmocnienie kaskadowe

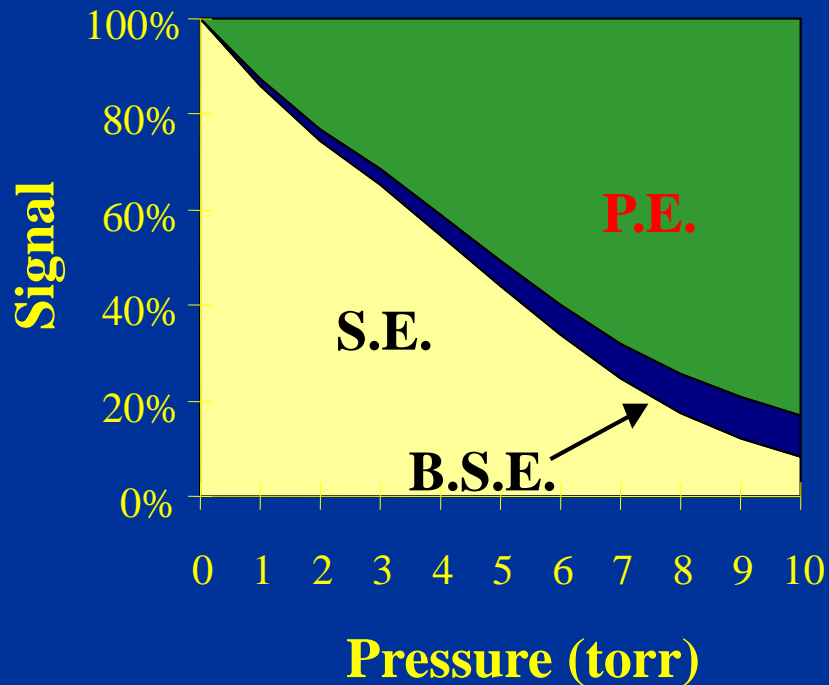


Maximum sygnału przy wyższych ciśnieniach – dodatkowa jonizacja molekuł przez elektrony wiązki (PE)

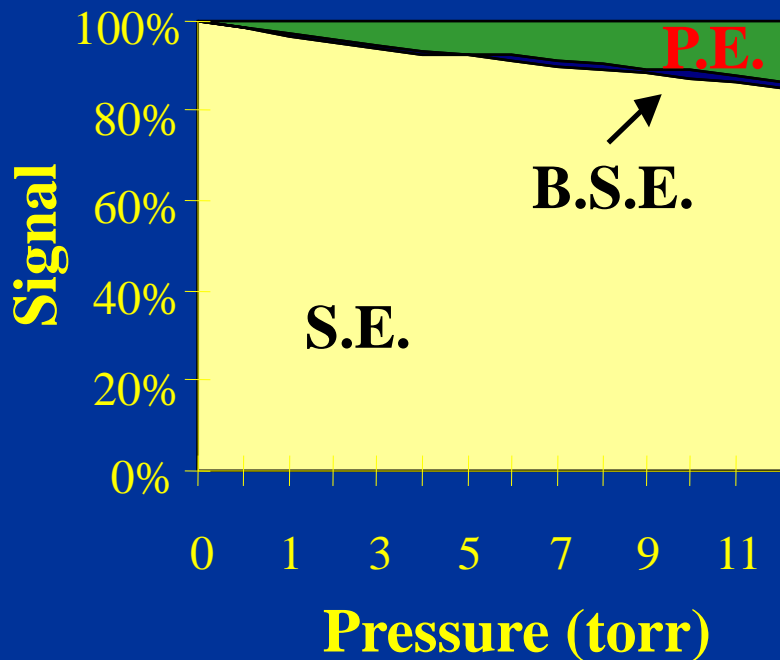
Składowe sygnału w E-SEM



H₂O



He₂



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

δ – współczynnik emisji elektronów wtórnych

η - współczynnik emisji elektronów wstecznie rozproszonych

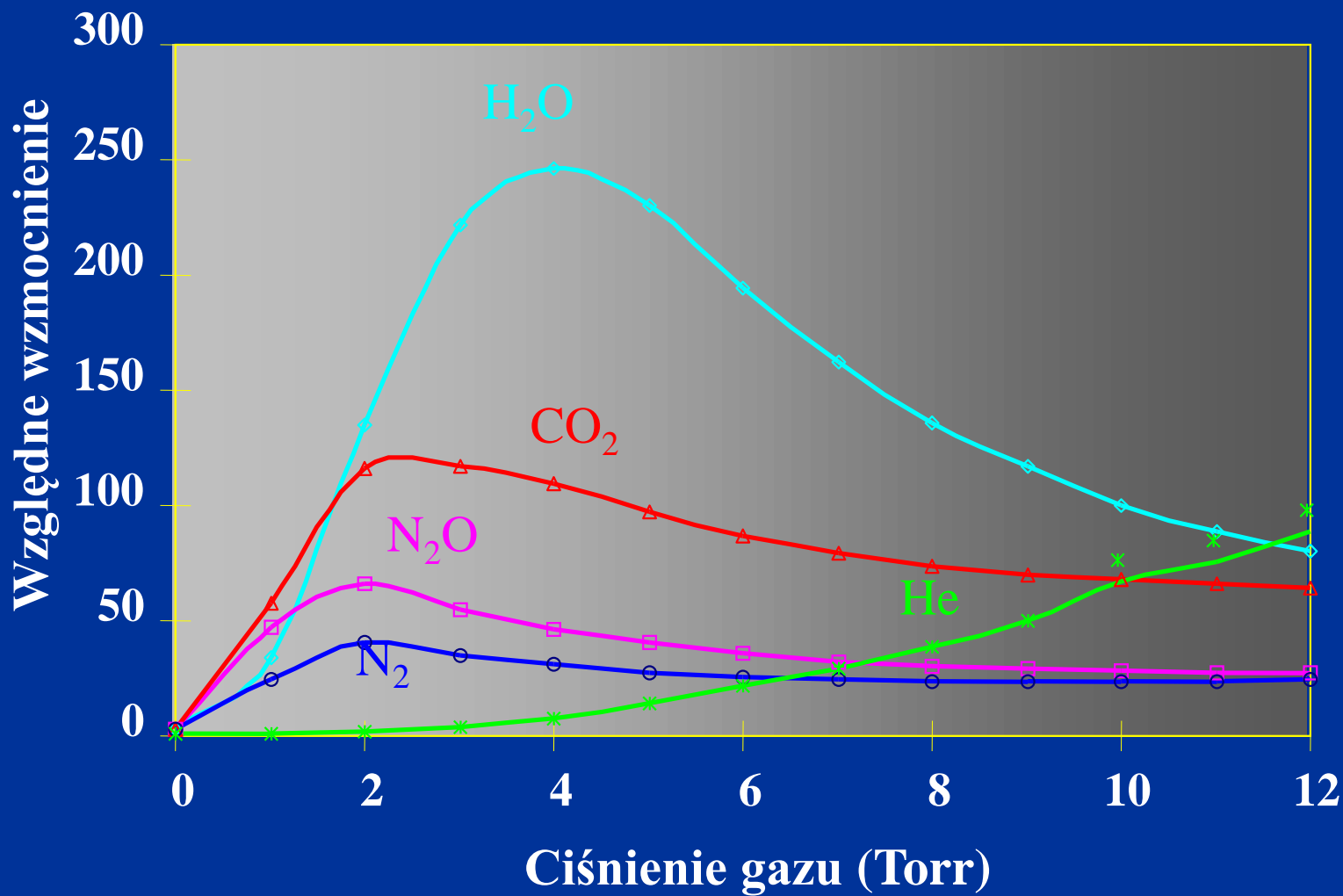
I_o – prąd wiązki elektronowej

I_c – prąd zarejestrowany przez detektor

α – wydajność wzmocnienia (współczynnik Townsenda)

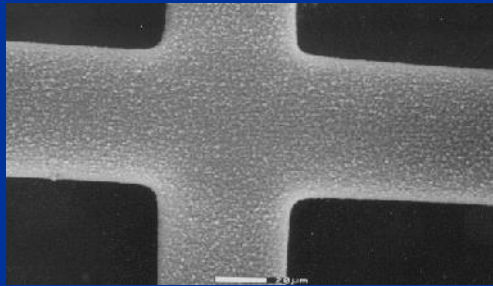
d – odległość detektor-próbka

Który gaz jest najlepszy?

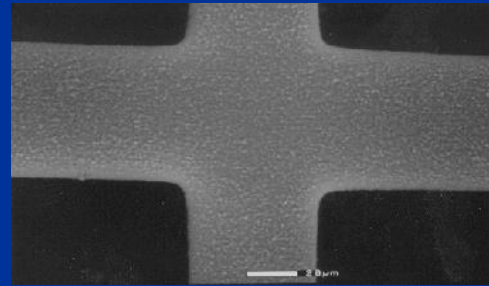


Siatka Cu na C

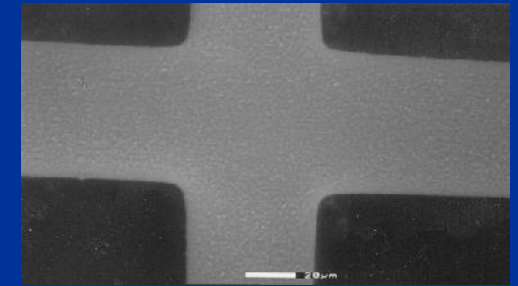
H₂O



5.32 mbara

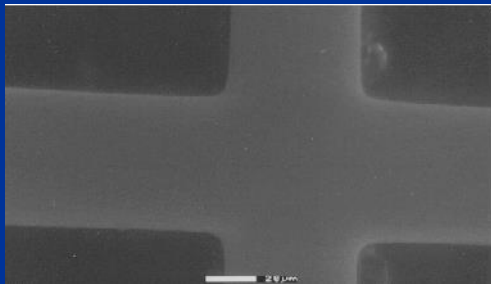


7.96 mbara

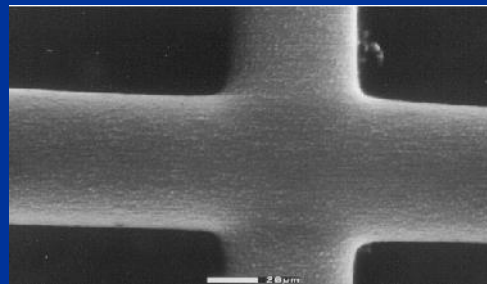


10.64 mbara

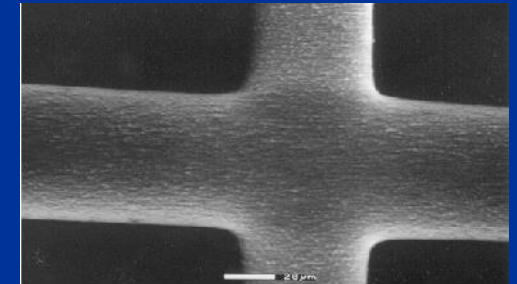
He



2.66 mbara



6.65 mbara



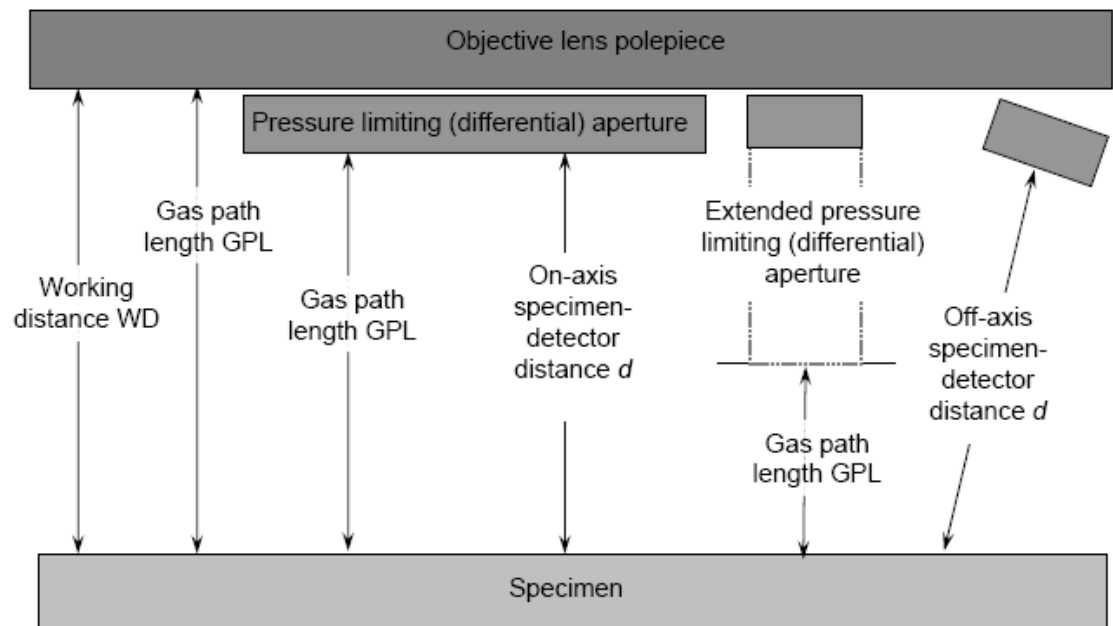
15.96 mbara

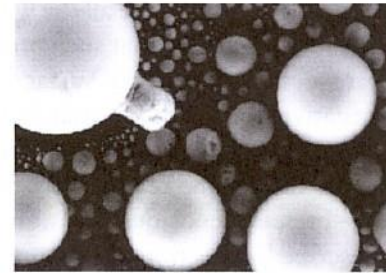
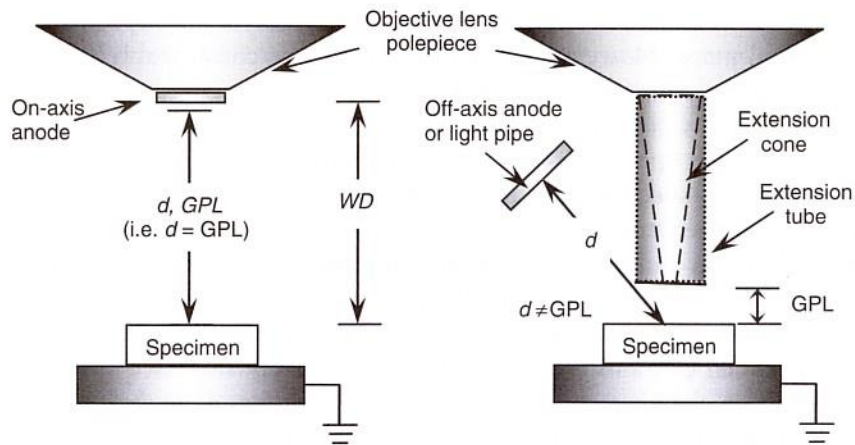
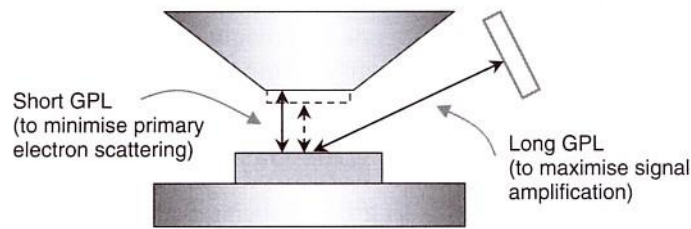
Wzmocnienie kaskadowe

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

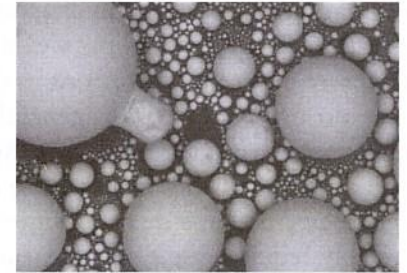


Primary electron scattering - definition of WD, d and GPL

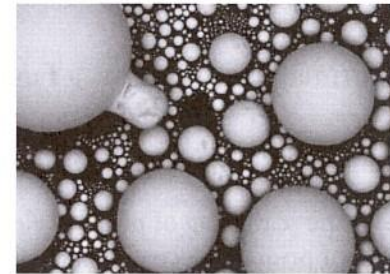




(a)



(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 μm . Images courtesy of Ken Robinson, Carl Zeiss SMT Ltd

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

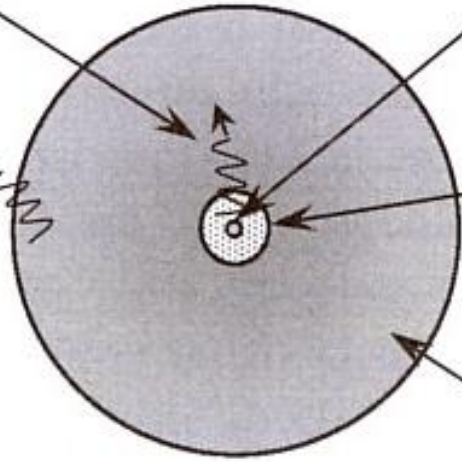
Characteristic X-ray
generated close to
beam impact point

Primary beam impact point

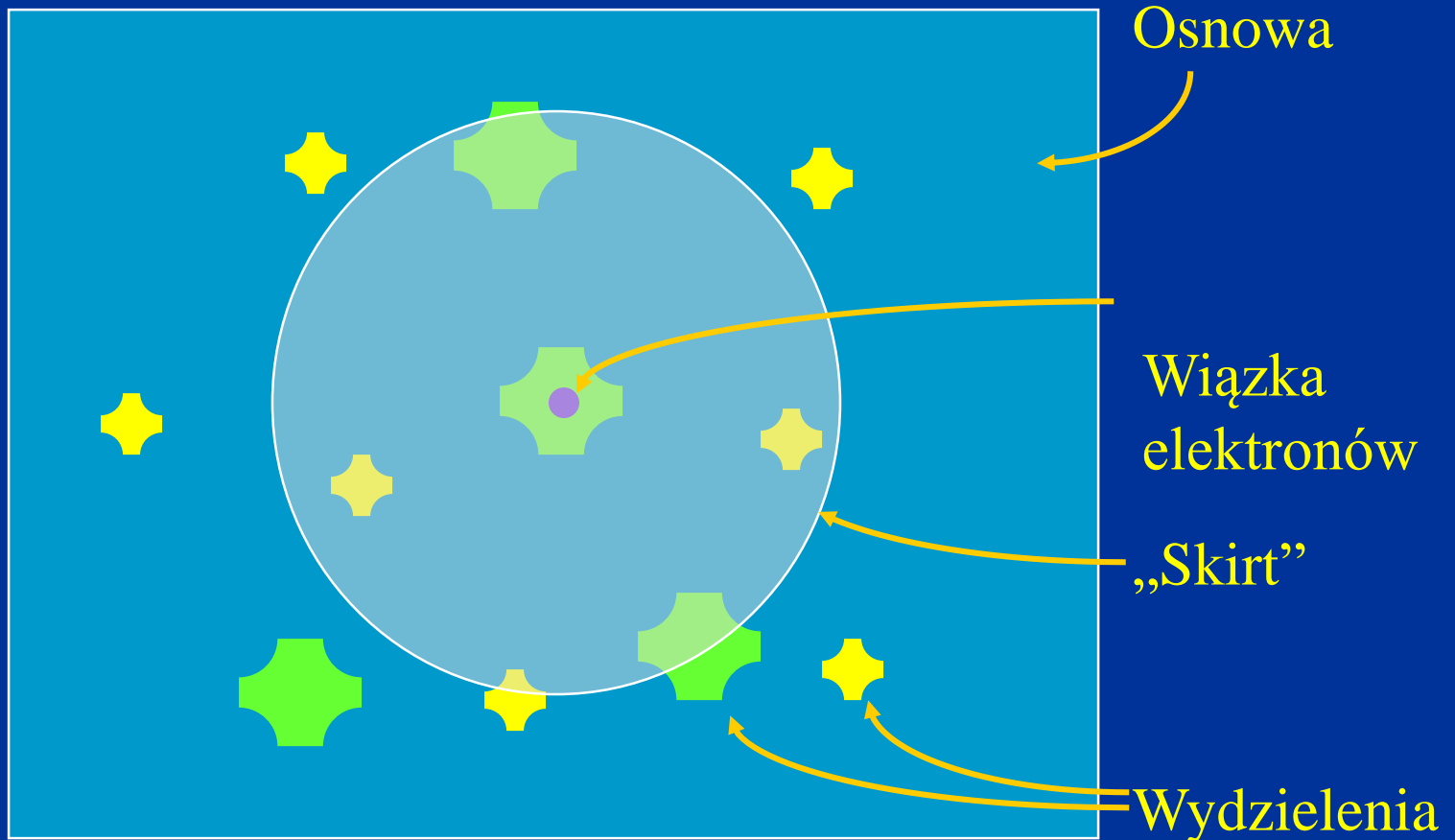
X-ray generation range

Spurious X-ray
generated by
skirt electron

Primary electron beam skirt



X-ray Skirt

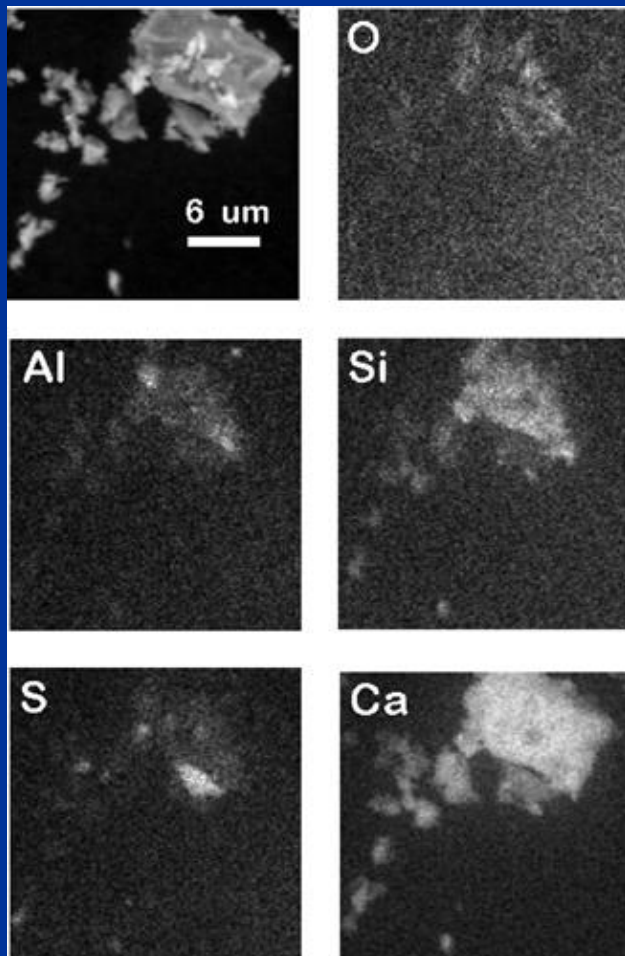


Mikroanaliza:

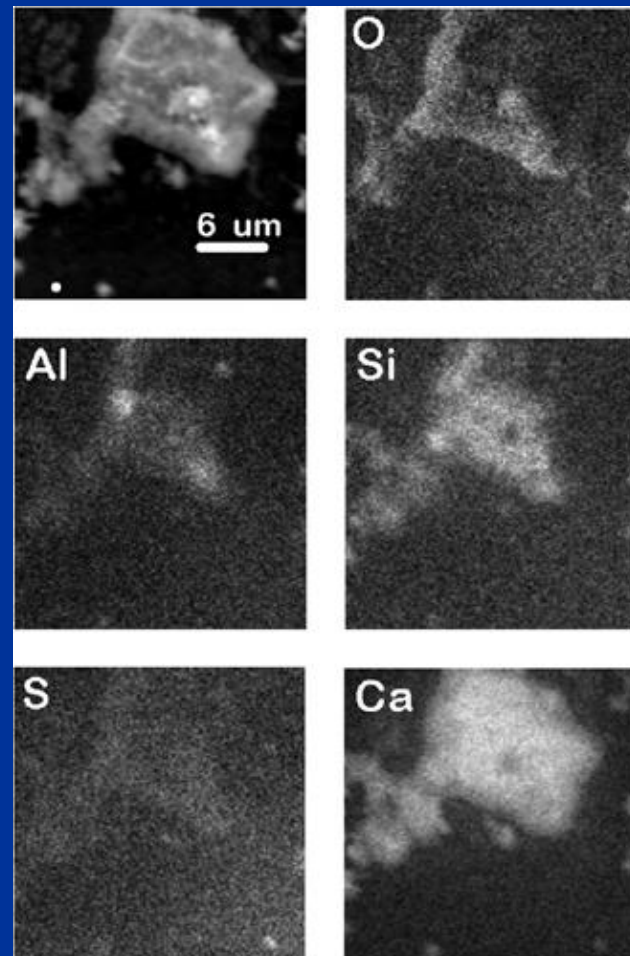
Analiza ilościowa trudna ale możliwa (stosowanie procedur korekcyjnych)
Mapping możliwy, ale sygnał jest rejestrowany w większych obszarów niż rzeczywistości

X-ray Mapping: Cement

HV



LV



Duża próbka w homogenicznej matrycy

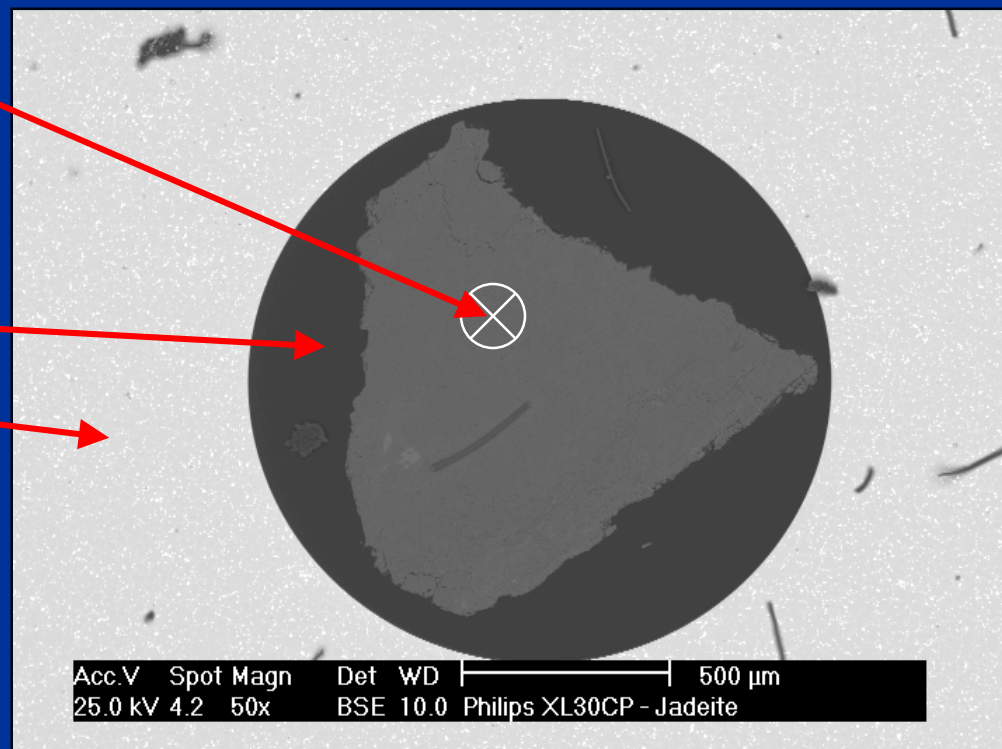
Próbka: Jadeit

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

Matryca 1: polimer

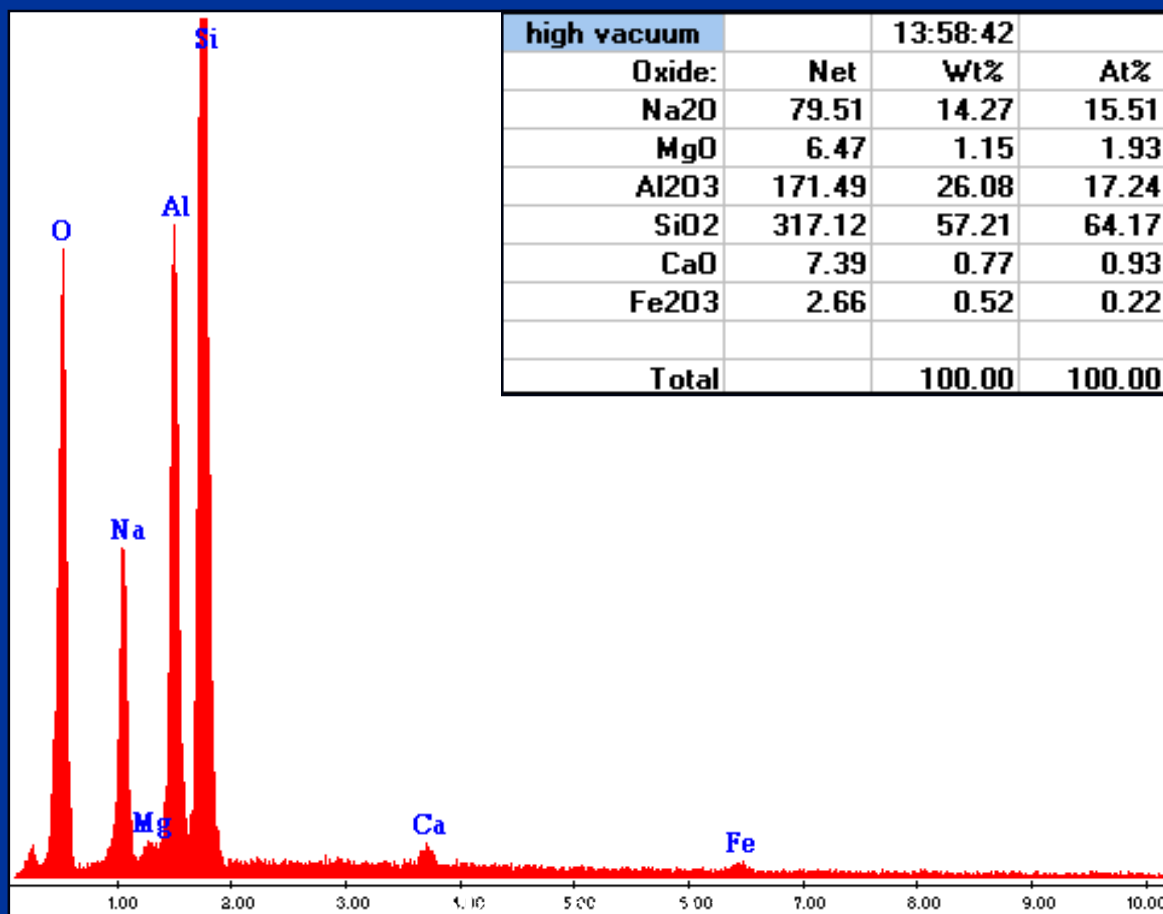
Matryca 2: blok Cu/Zn

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



Dr. hab. inż. Andrzej Cichy

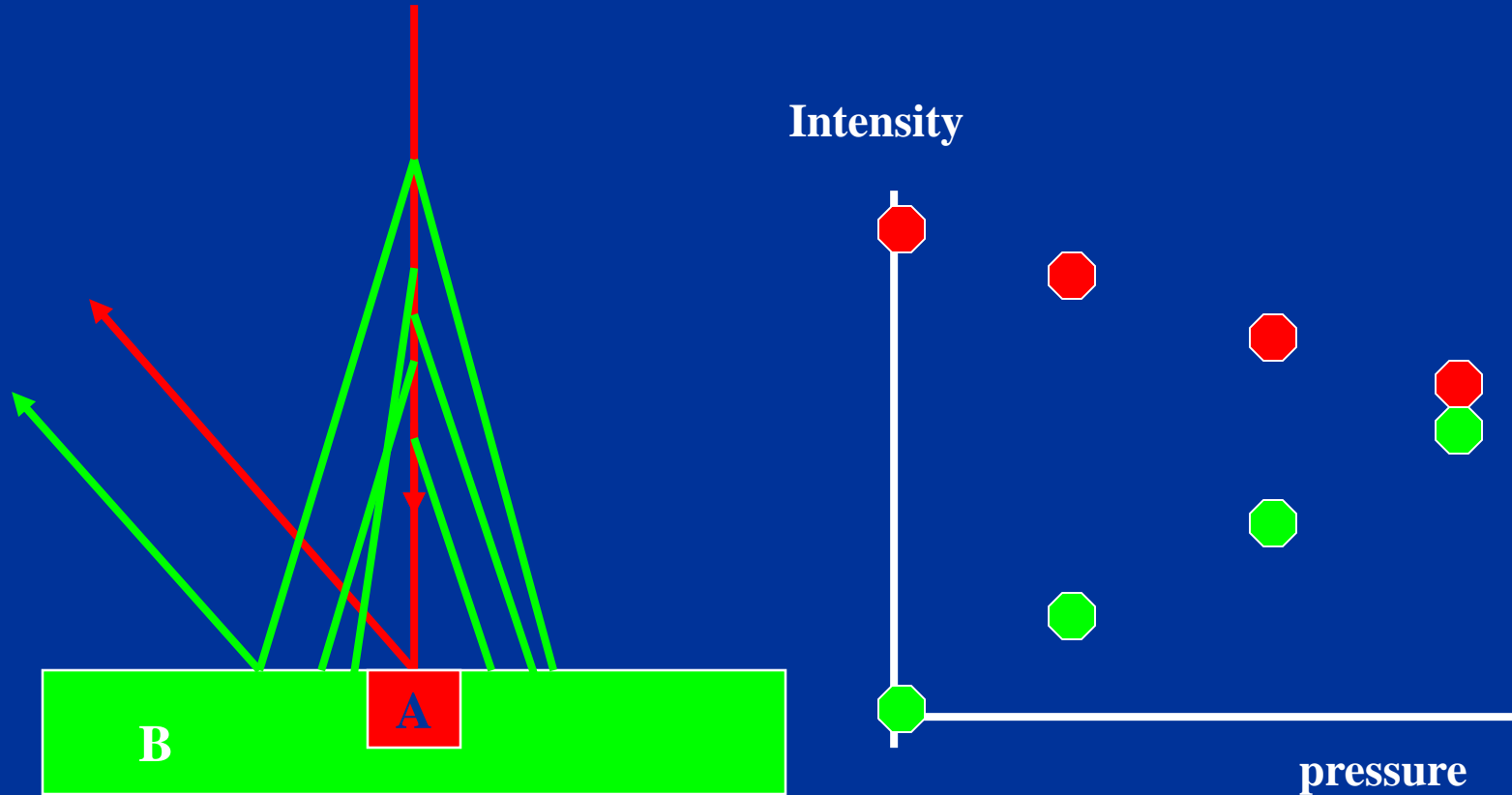
Beam stop method (Bilde-Sorensen)

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

PVM pressure variation method gas compensated technique

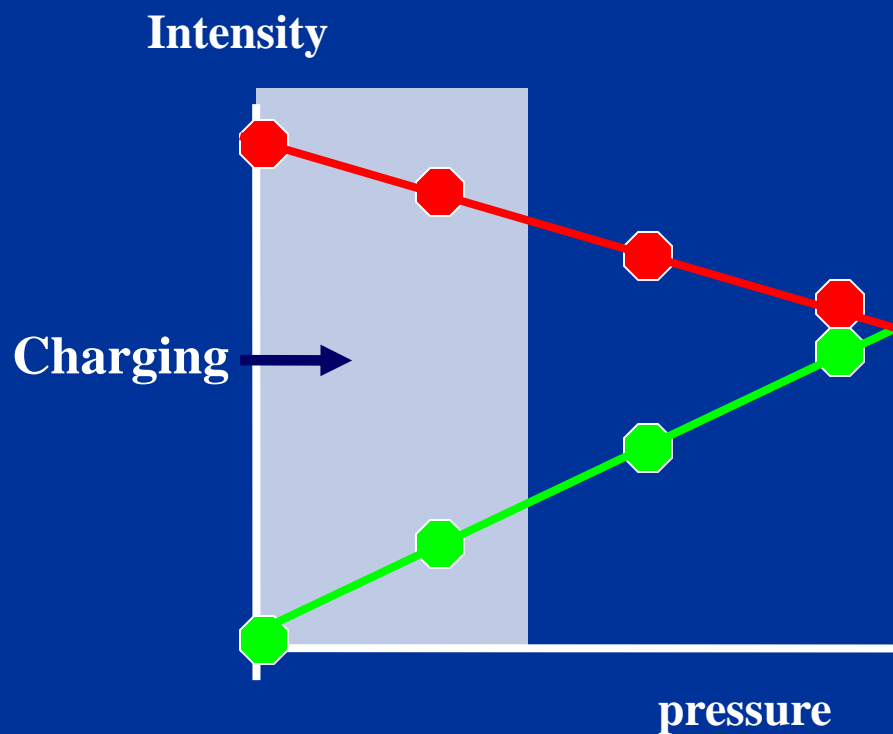
(2 widma EDX zmierzone przy dwóch różnych ciśnieniach, intensywności pików interpolowane do zera (R.Gauvin))

Pressure variation method



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

Pressure variation method

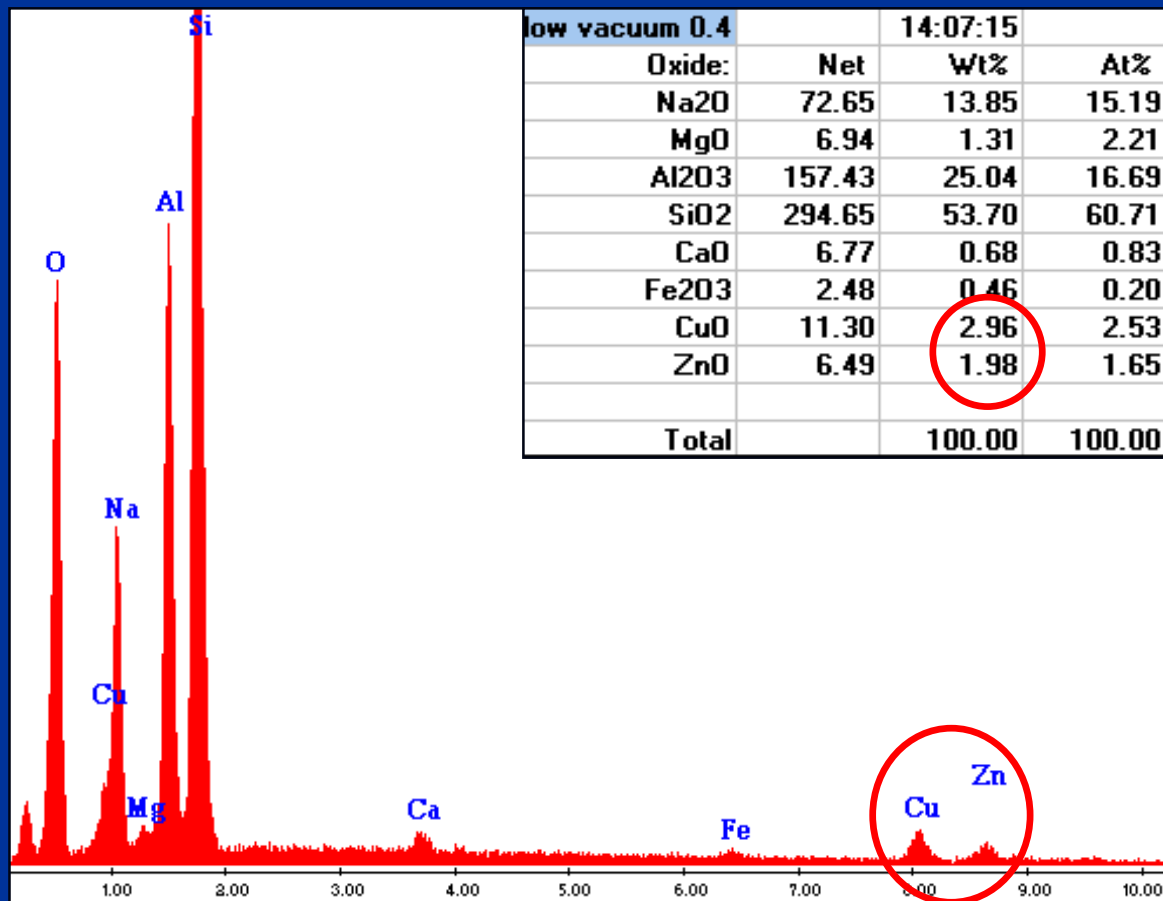


Dwa pomiary przy dwóch różnych ciśnieniach

Ekstrapolowanie intensywności poszczególnych pików do O

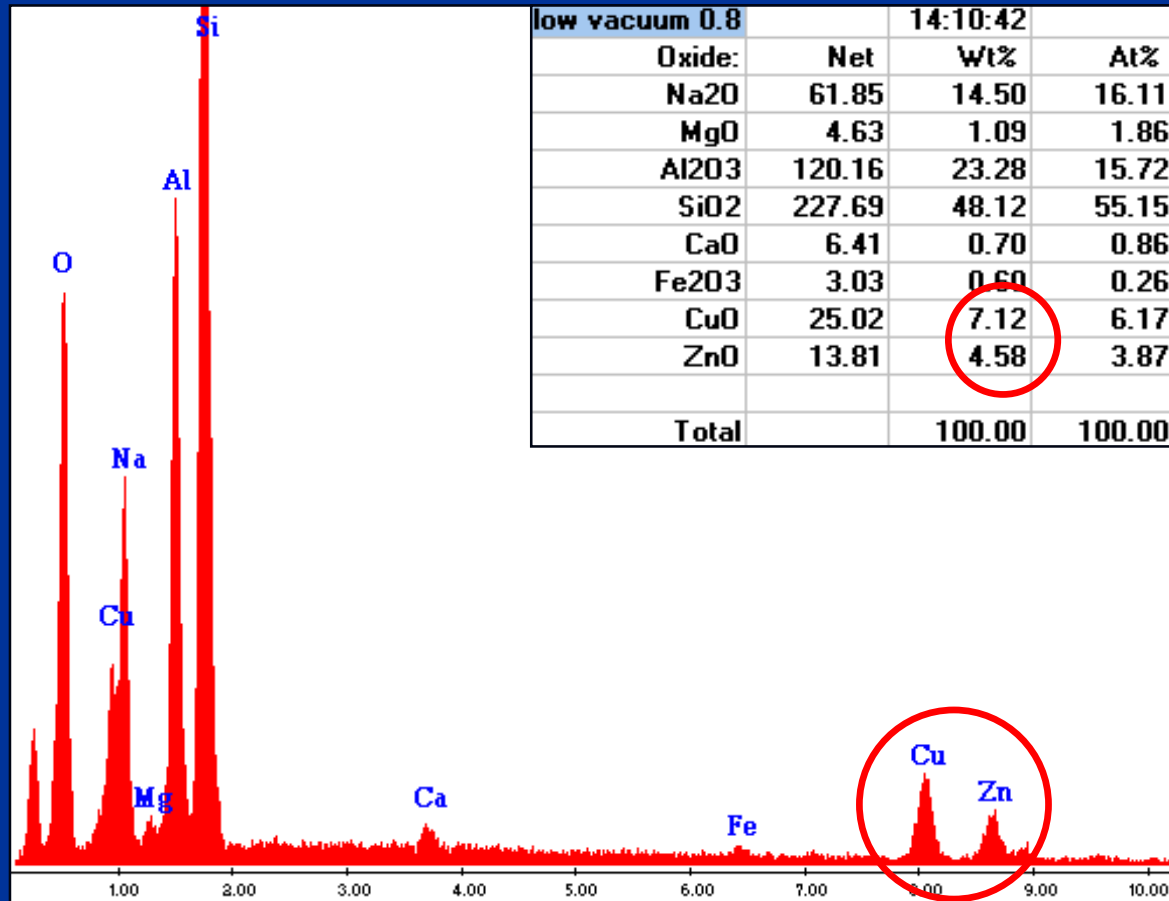
Zastosuj odpowiednią korekcję do ekstrapolowanych wartości aby otrzymać ilościową informację o składzie chemicznym

Widmo jadeitu w niskiej próżni (0.3 tora) 25kV



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)

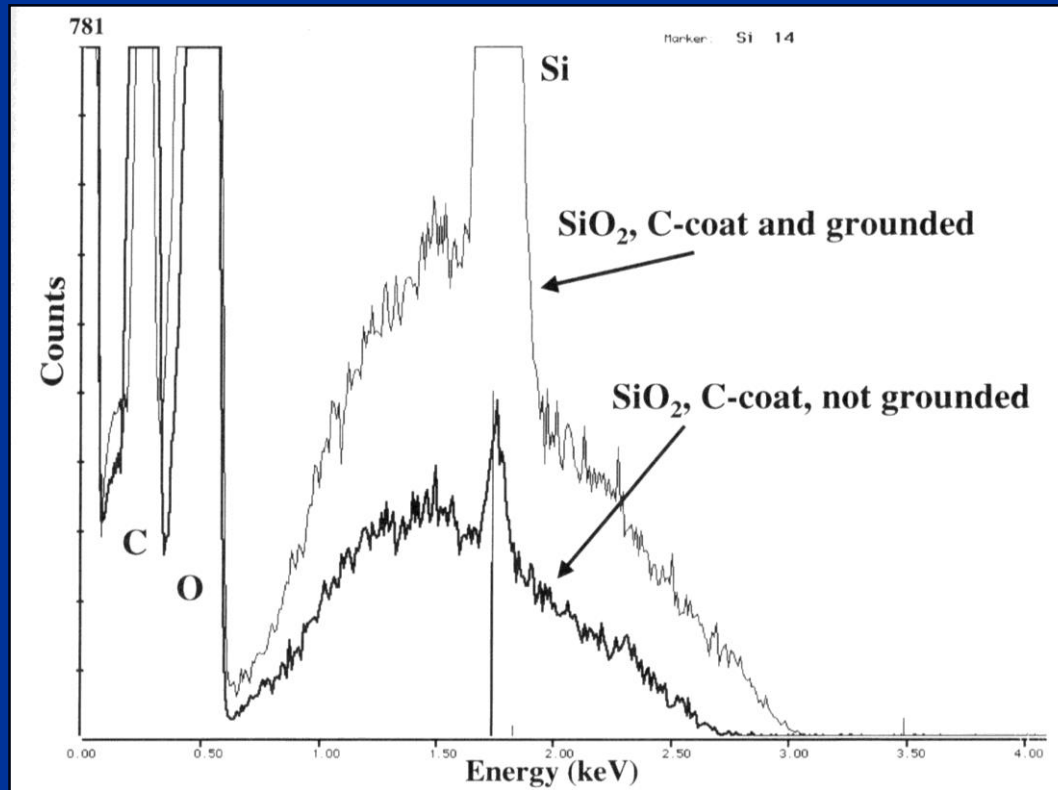
high vacuum		13:58:42	
Oxide:	Net	Wt%	At%
Na2O	79.51	14.27	15.51
MgO	6.47	1.15	1.93
Al2O3	171.49	26.08	17.24
SiO2	317.12	57.21	64.17
CaO	7.39	0.77	0.93
Fe2O3	2.66	0.52	0.22
Total		100.00	100.00

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

Jak sprawdzić czy ładunek elektryczny zgromadzony w próbce jest skompensowany?



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

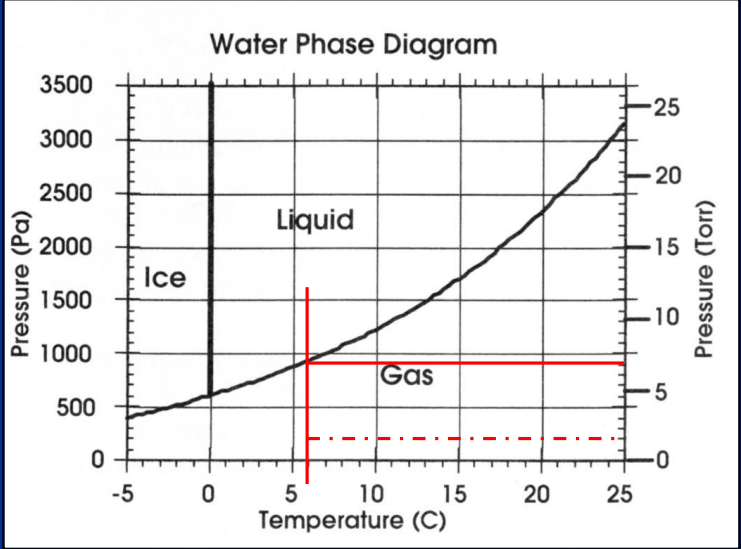
$$V_s = (E_L - E_0) / e$$

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

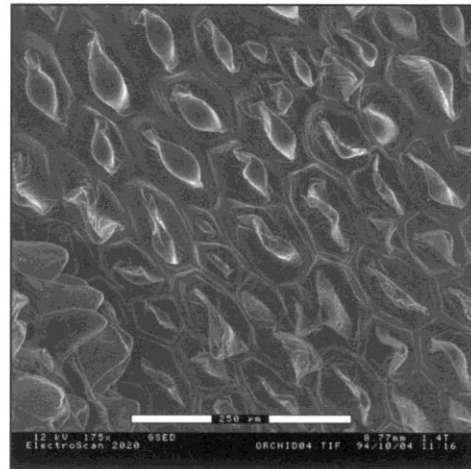
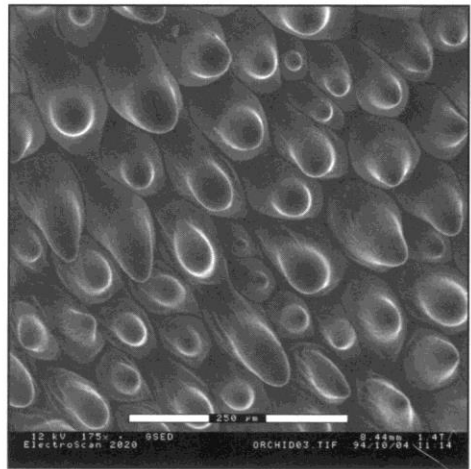
$$E_L = 20.5 \text{ keV}$$

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

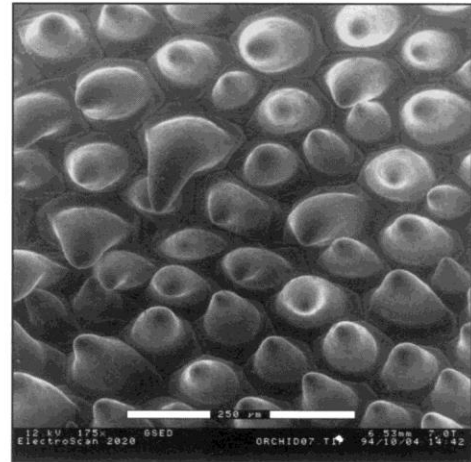
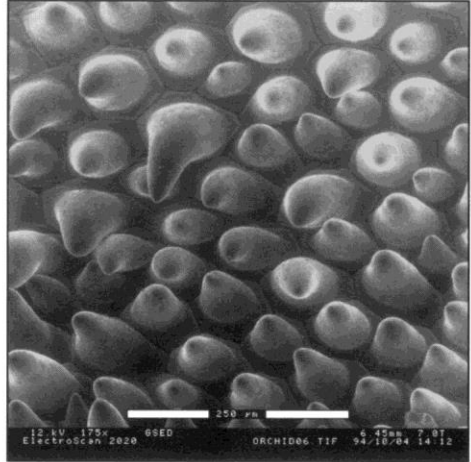
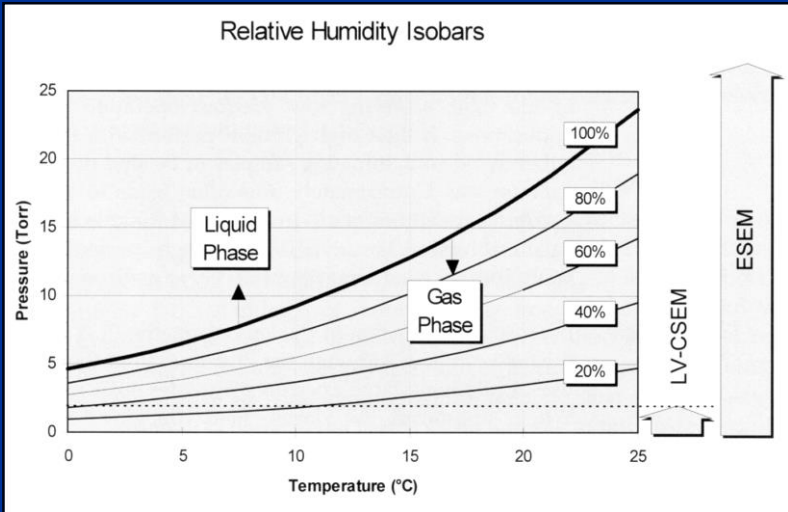
**Minimalne ciśnienie, które utrzymuje wodę w fazie ciekłej: 4.6 tora przy temp. 0°C.
Wyższe temperatury wymagają wyższego ciśnienia**



**1.4 Torr
6°C**

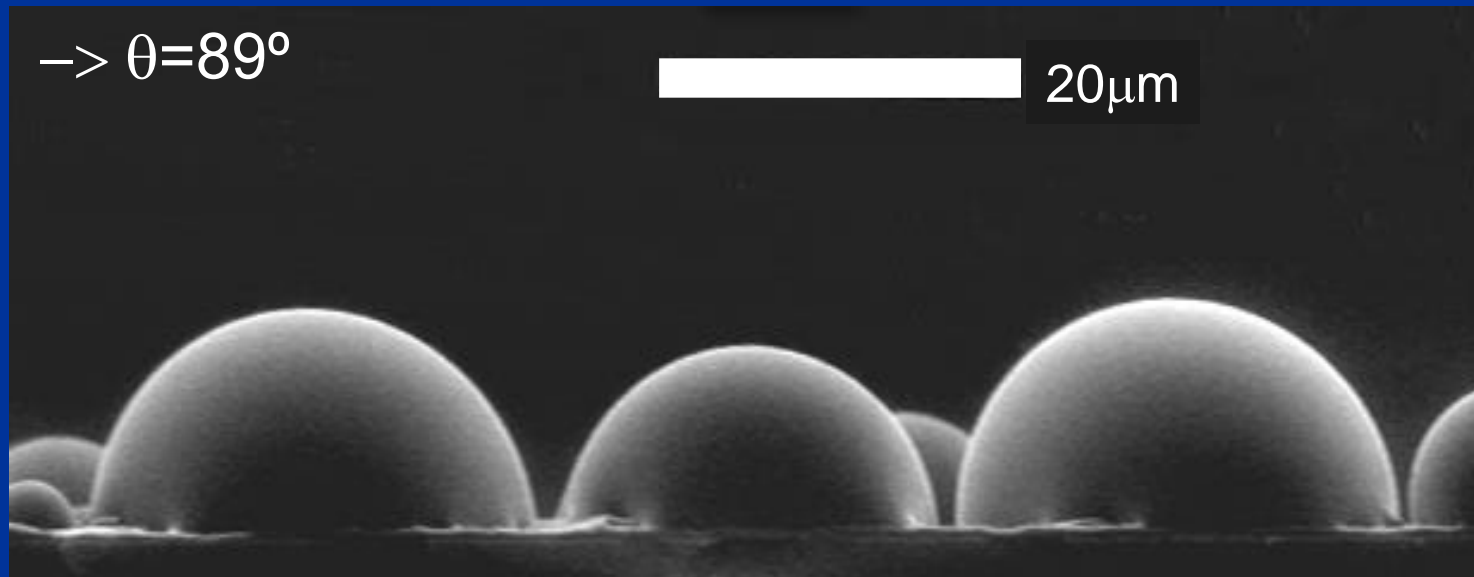


**7 Torr
6°C**

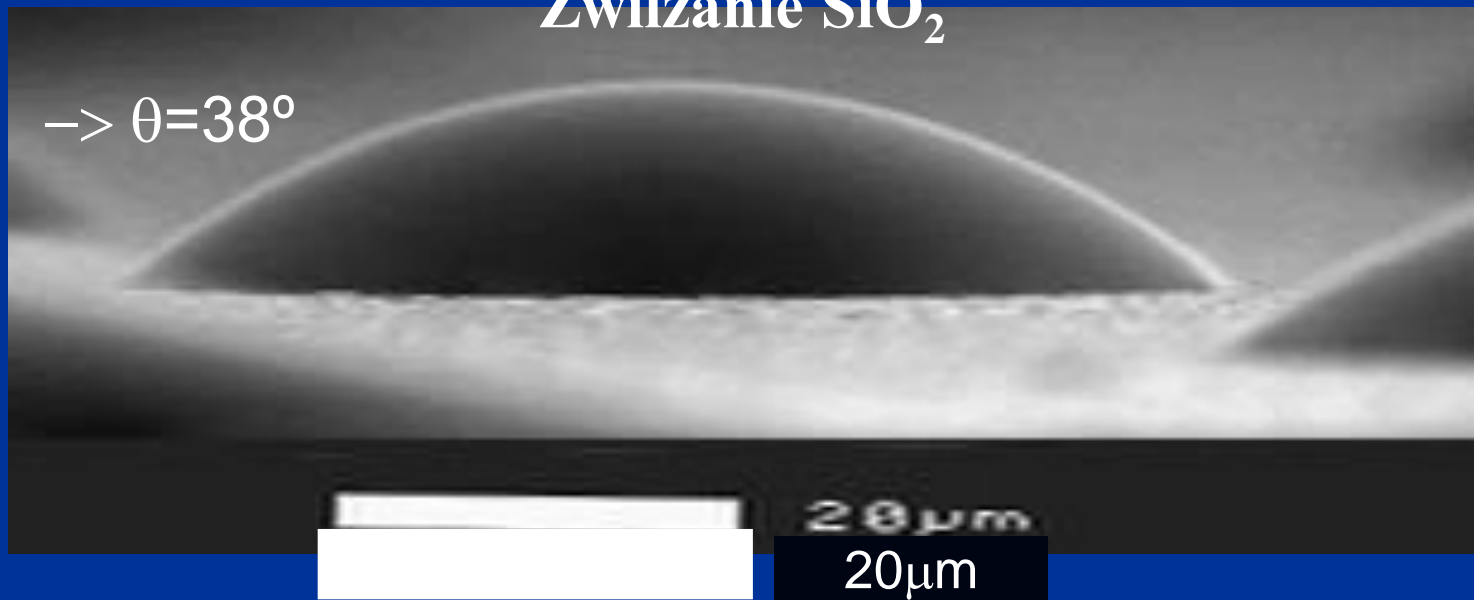


Platek orchidei

Zwilżanie polistyrenu

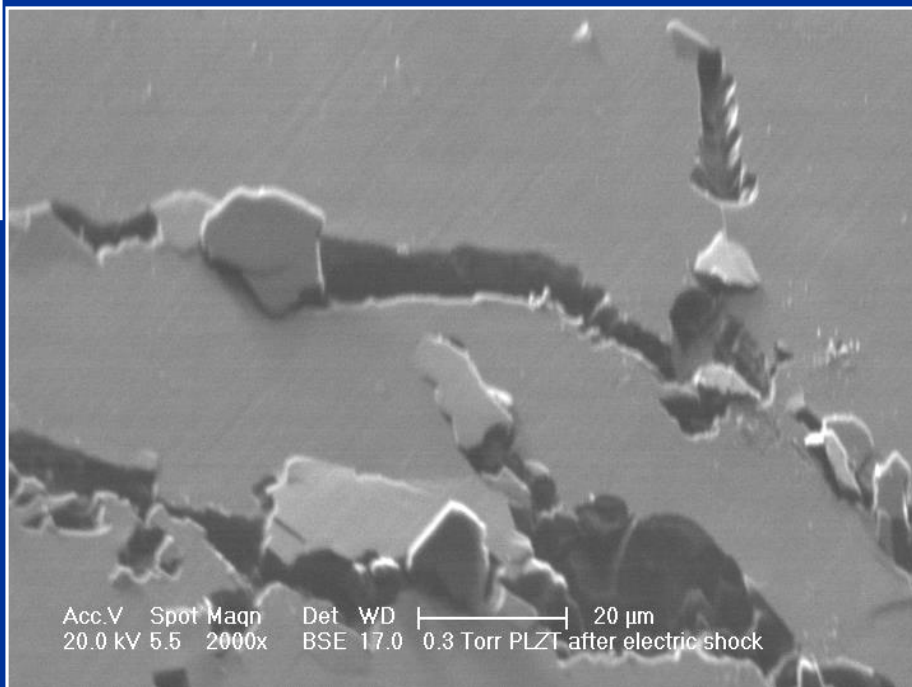
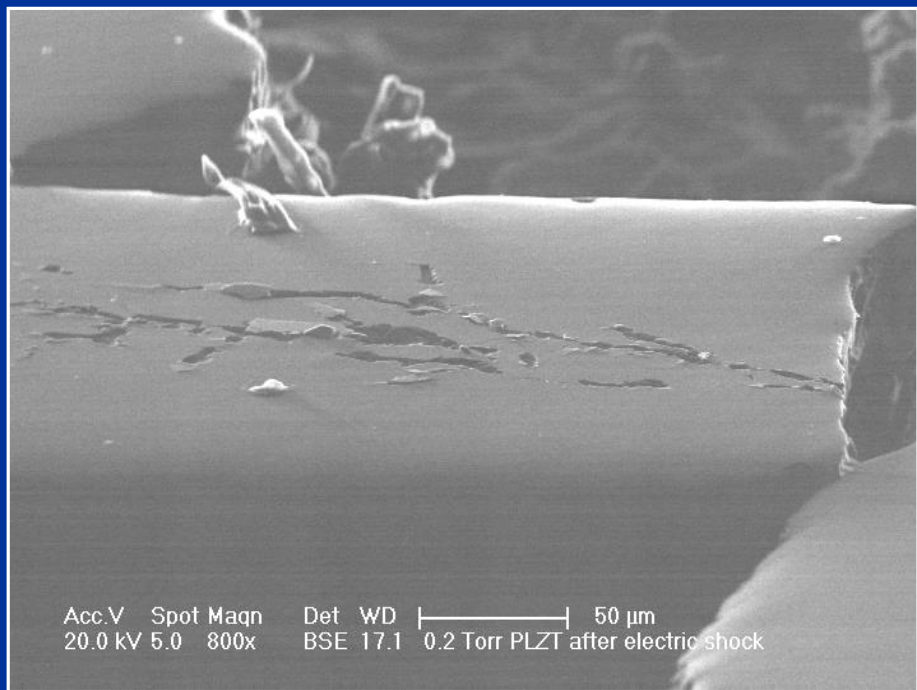


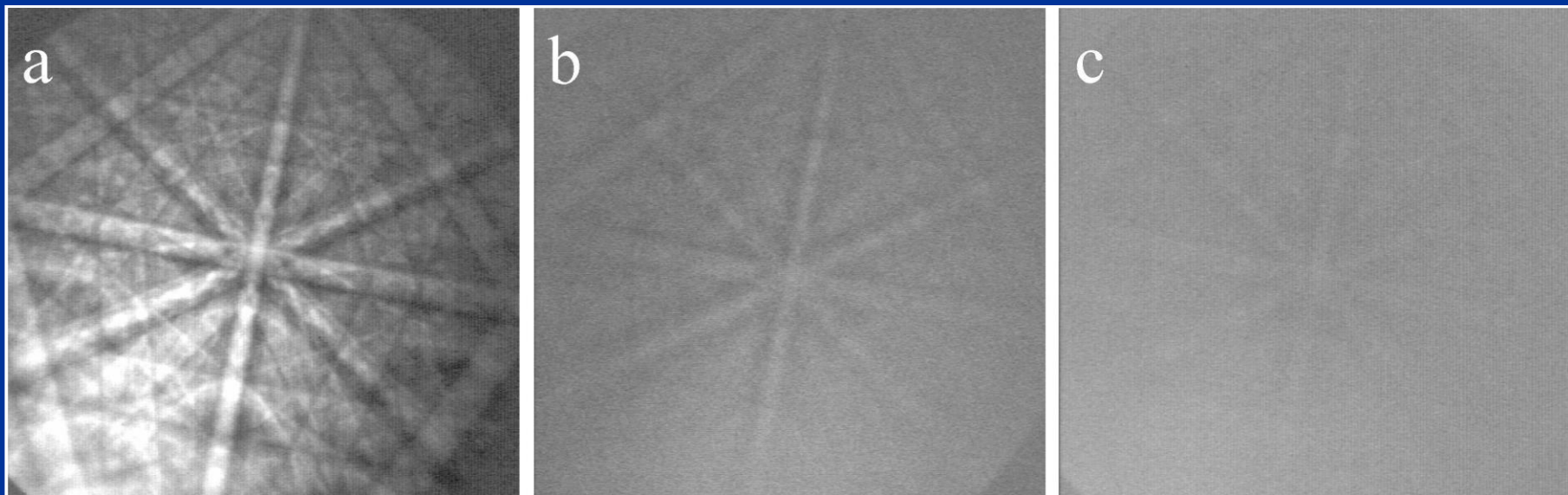
Zwilżanie SiO₂



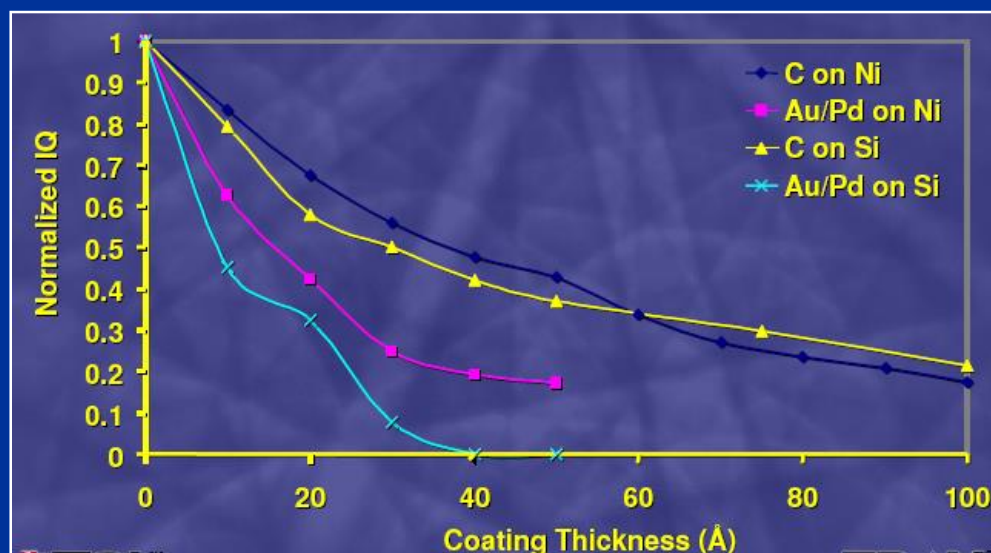
EBSD z materiałów nieprzewodzących

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





Wpływ warstwy napylanej na jakość dyfrakcji (monokryształ NiO)
a) brak napylania, b) napylanie węglem, c) napylanie złotem

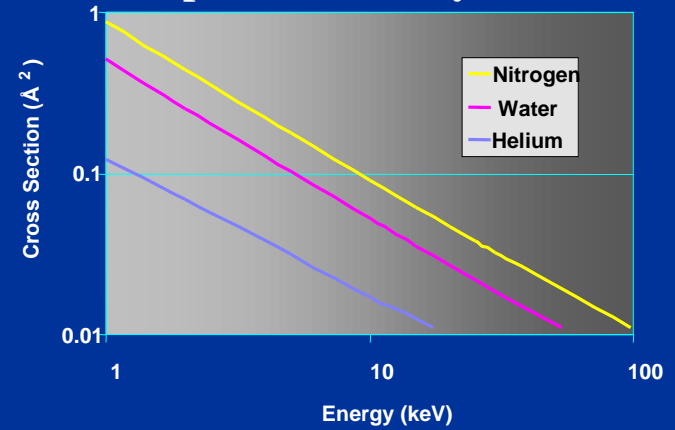




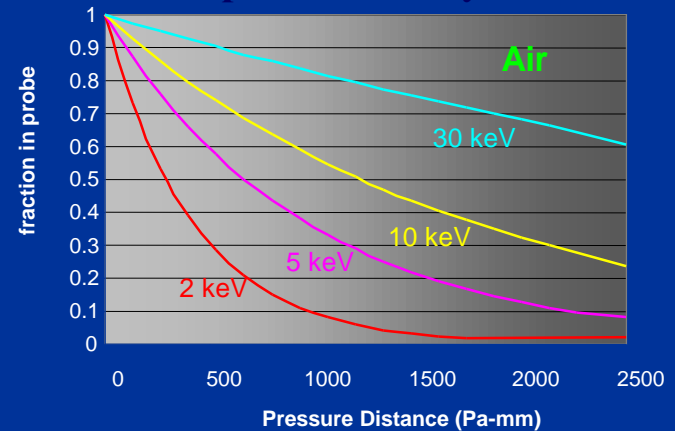
Szereg zmiennych, m.in.:

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

Przekrój czynny na rozpraszanie elastyczne

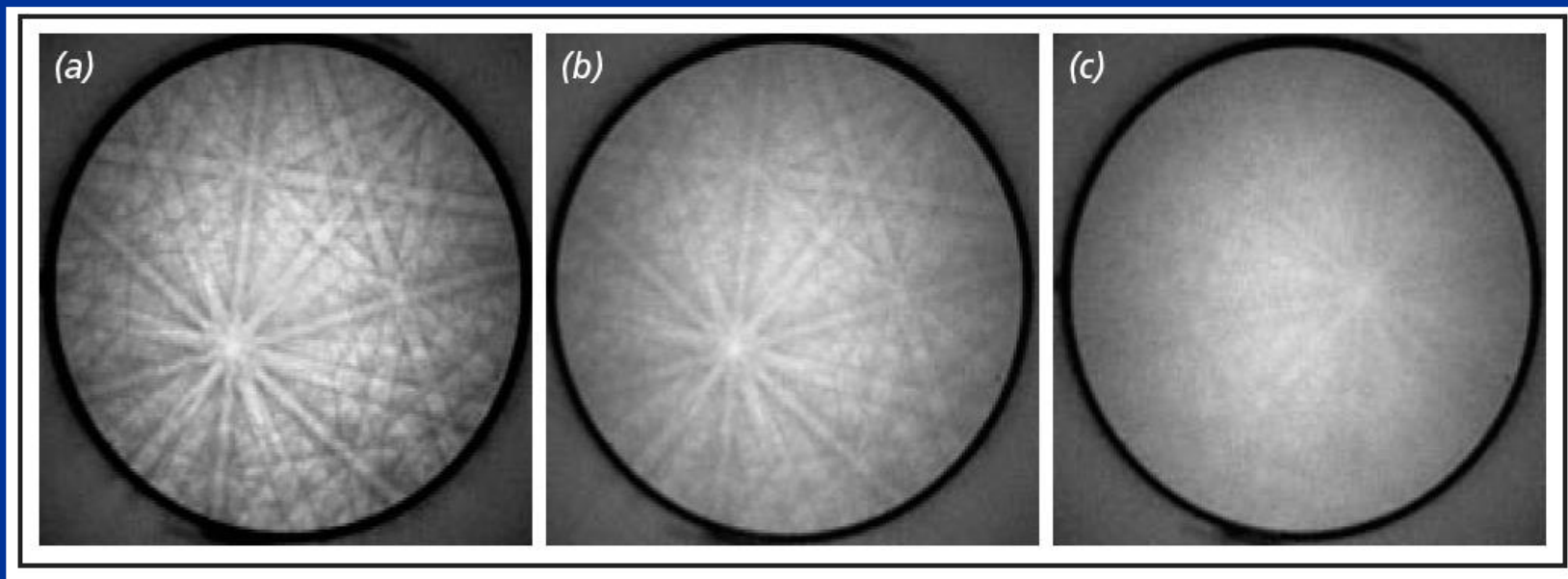


Rozpraszanie wiązki



Należy stosować:

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

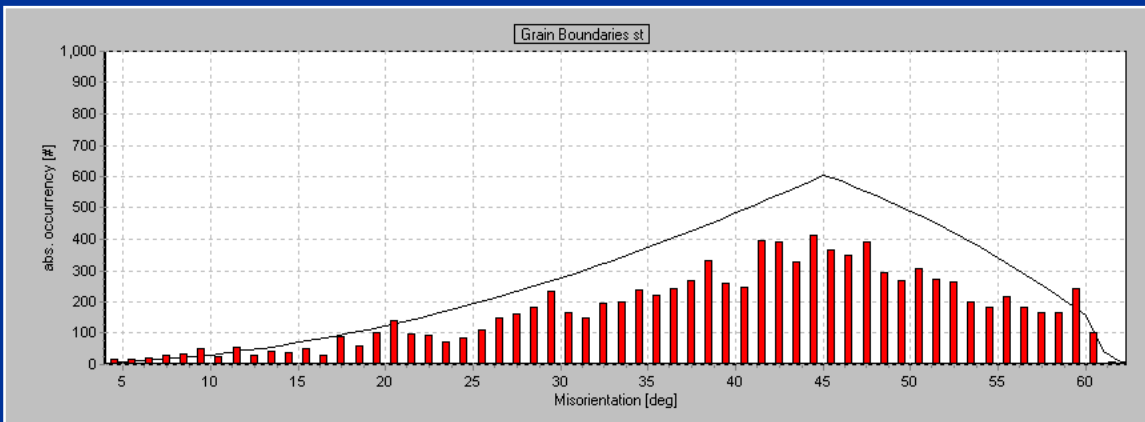
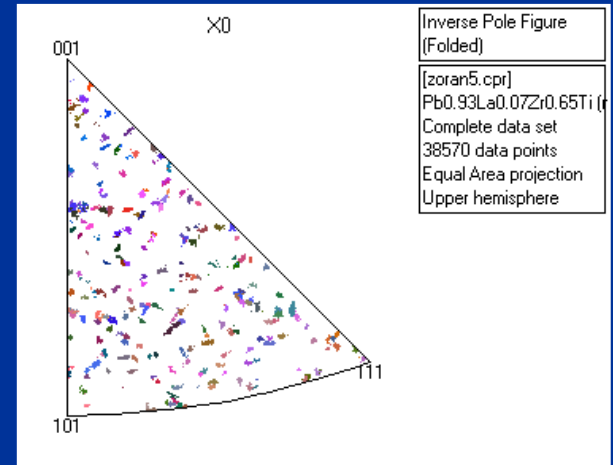
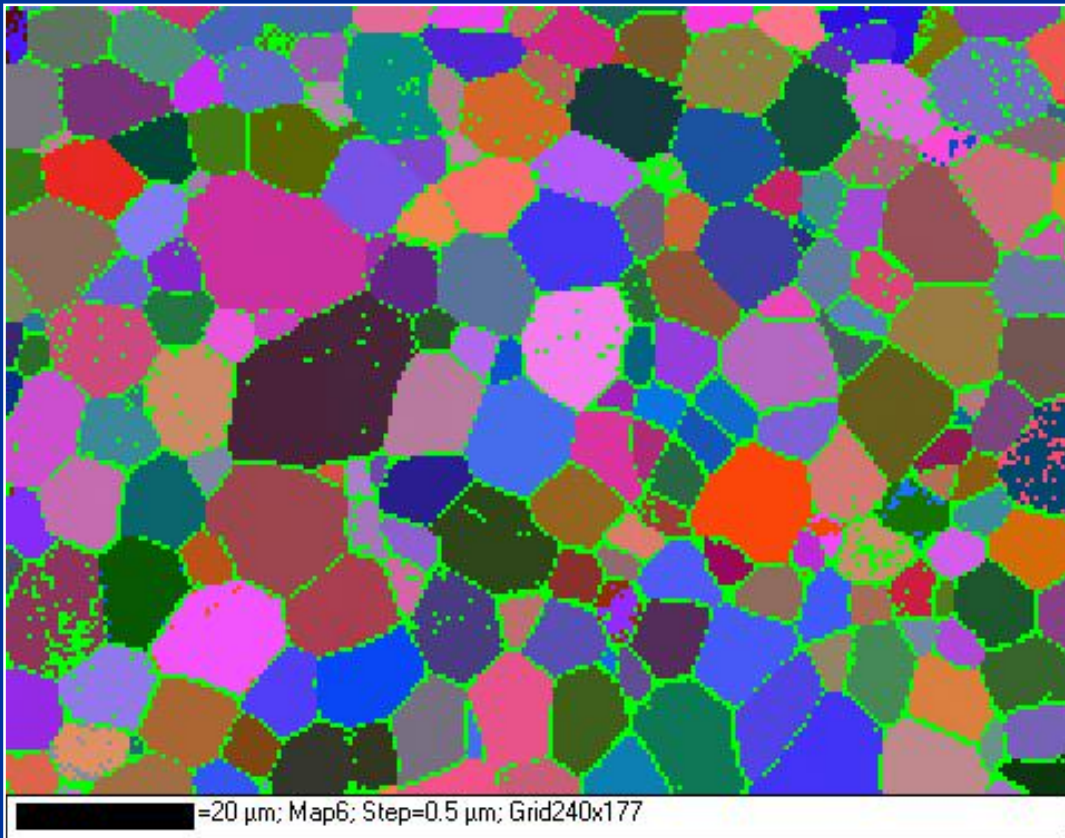


Wpływ ciśnienia gazu na jakość dyfrakcji
a) 0.05 tora, b) 0.5 tora, c) 1.0 tora

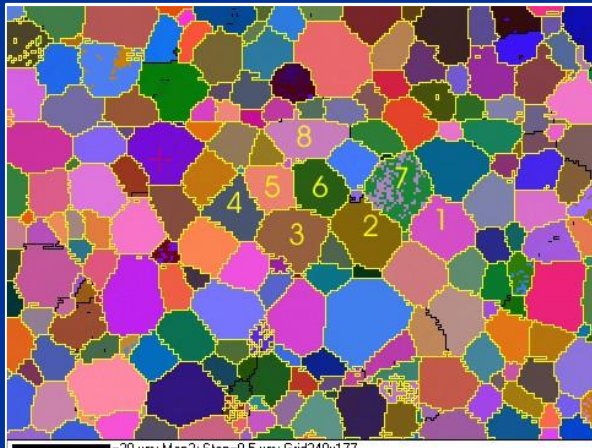
Ceramika PLZT

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

91% rozwiązanych
dyfrakcji

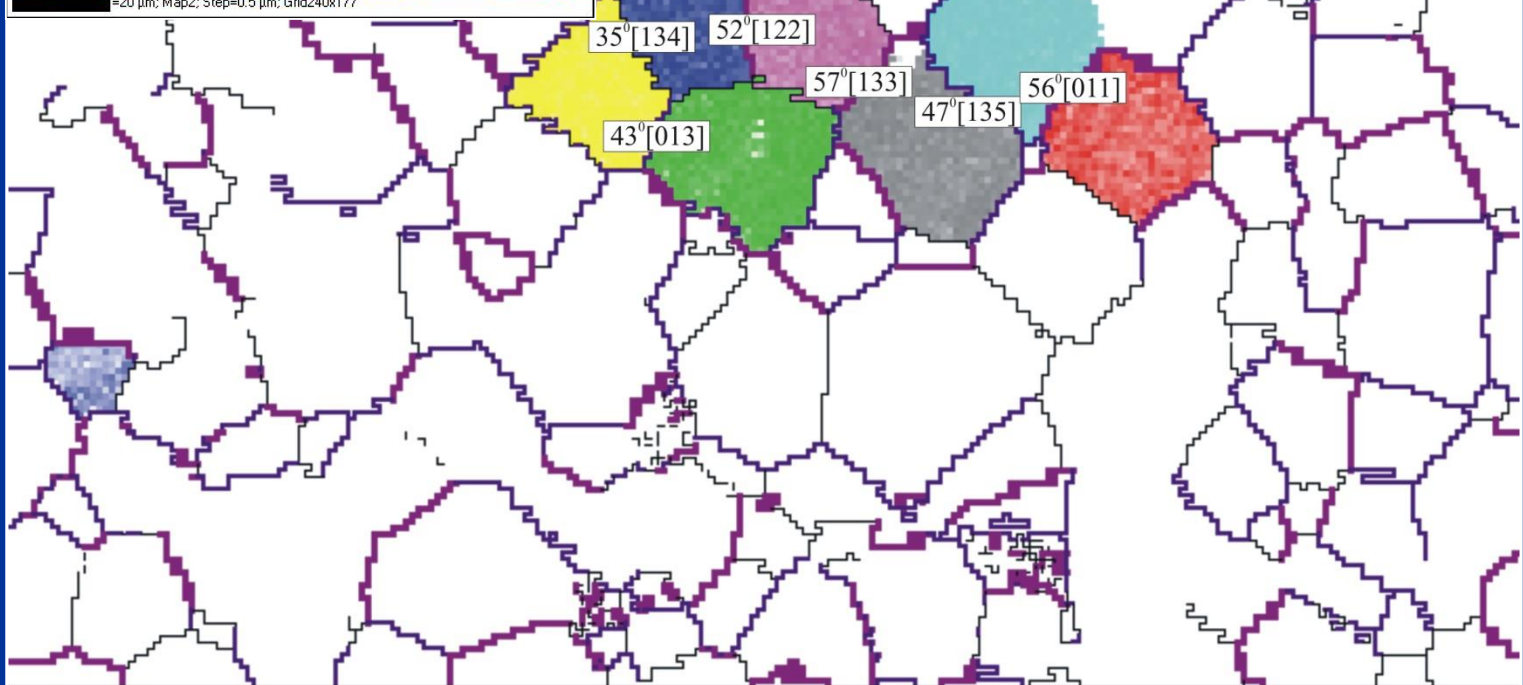


IPF – ziarna przypadkowo
zorientowane



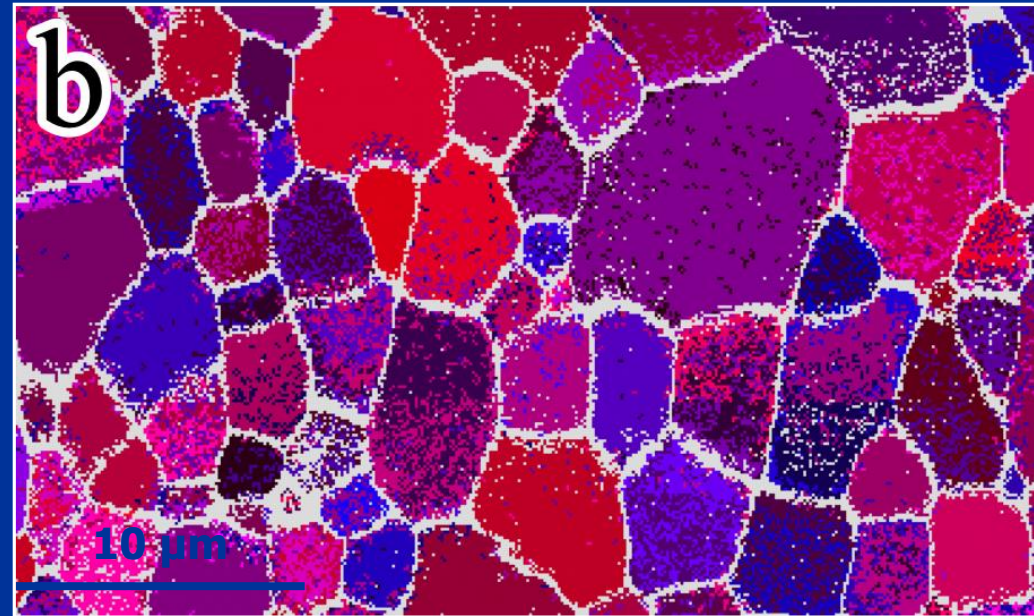
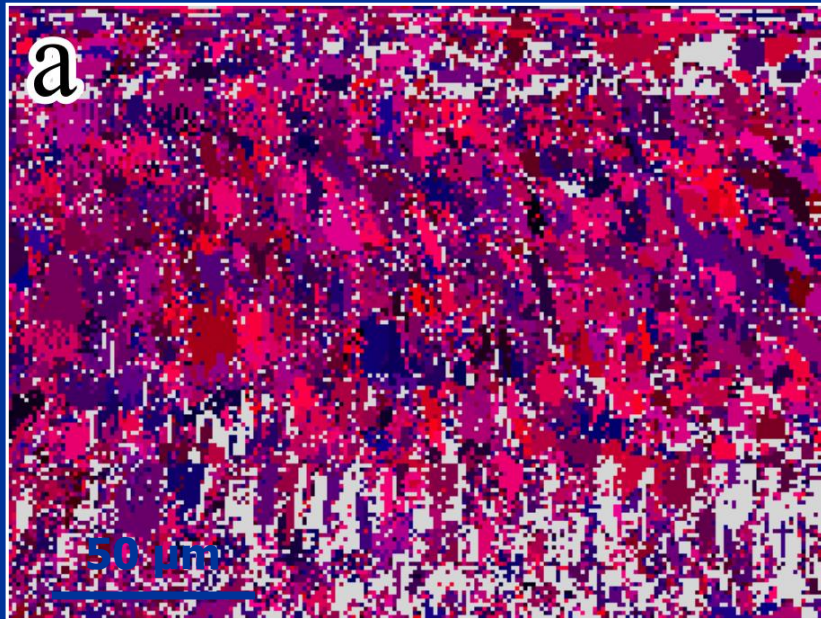
=20 μm ; Map2; Step=0.5 μm ; Grid240x177

> 30°	green
> 40°	dark blue
> 50°	black



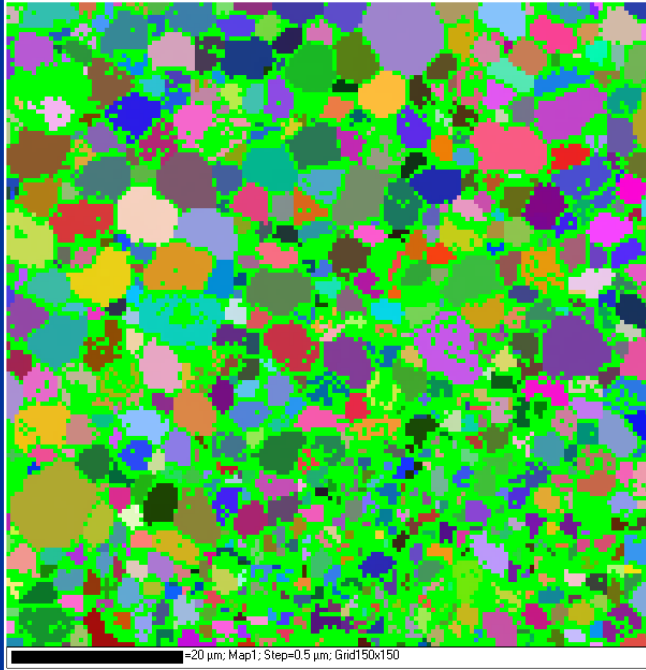
=50 μm ; Map1; Step=0.5 μm ; Grid240x177

Mapy orientacji otrzymane dla nieprzewodzącego ZrO_2 o symetrii regularnej

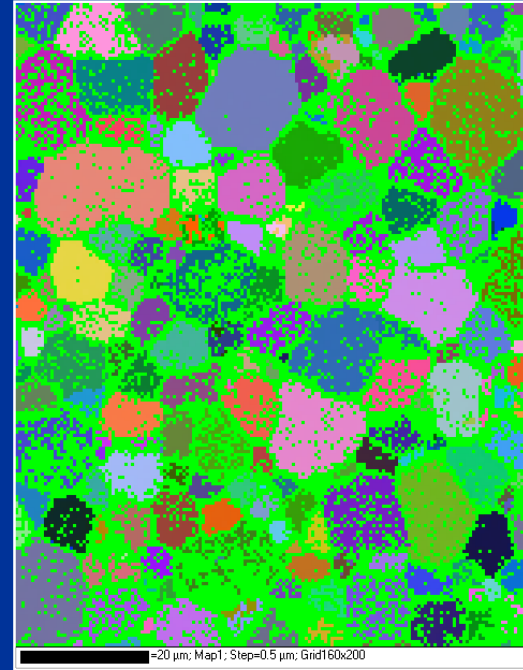


a) C-SEM
nieskompensowany
ładunek elektryczny

b) VP-SEM
skompensowany
ładunek elektryczny

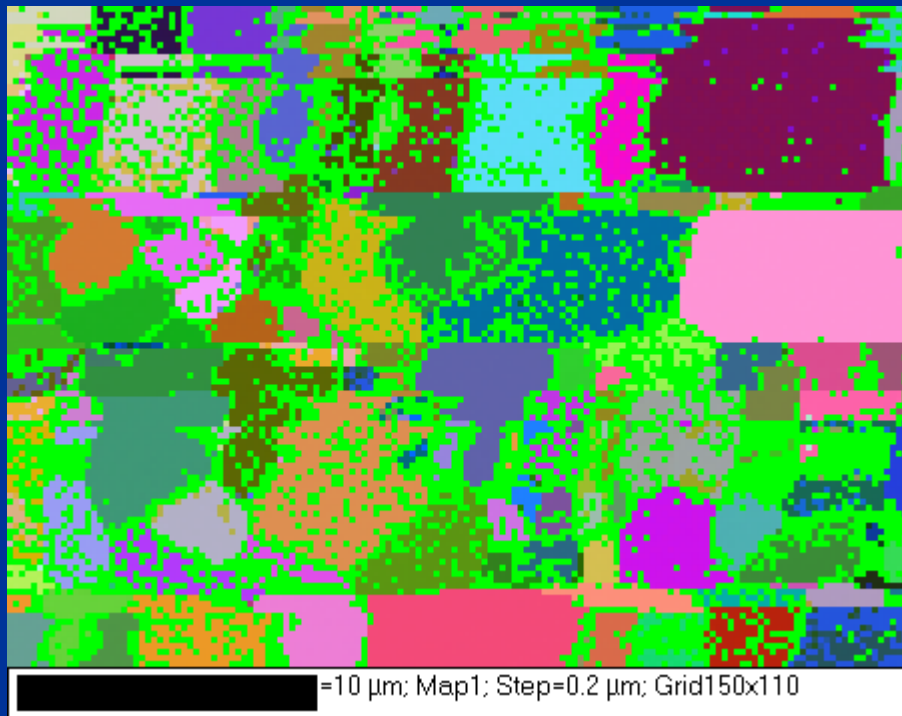


Al₂O₃ (cisnienie H₂O - 0.4 mbar)

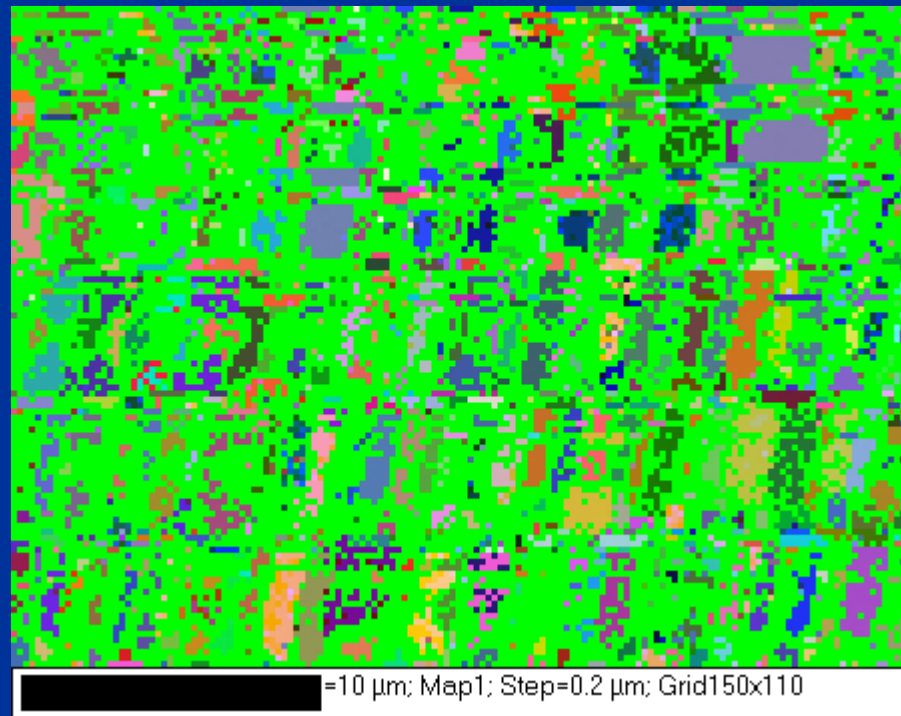


Al₂O₃ (cisnienie H₂O - 1.33 mbar)

Gdy ciśnienie gazu jest za niskie....



gruboziarnisty Al₂O₃



drobnoziarnisty Al₂O₃

Gdy ciśnienie jest za niskie w LV-SEM:

ładunek elektryczny nie jest całkowicie skompensowany