

# 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**

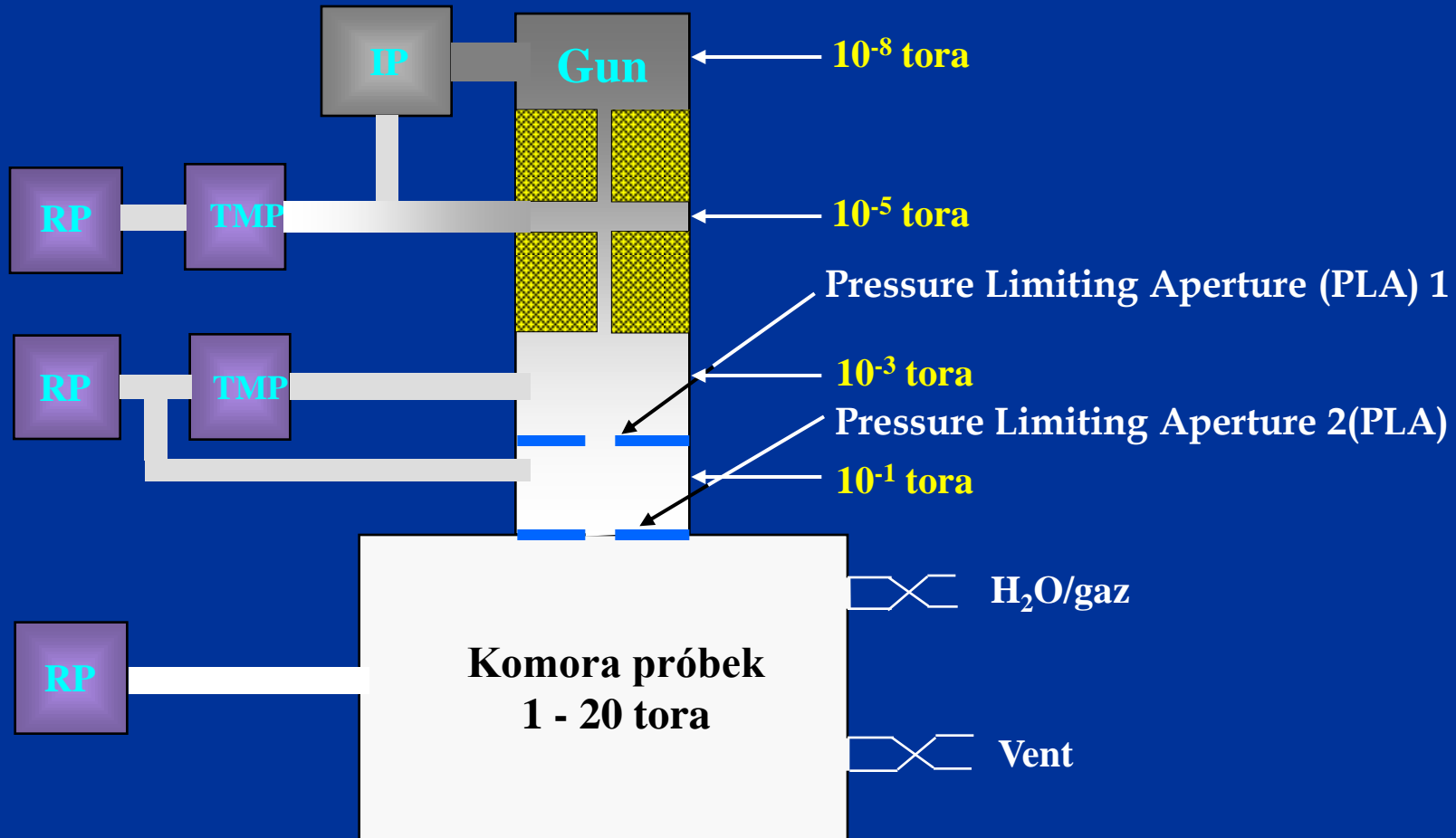
**Ciśnienie gazu od 0 do 26.6 mbara**

**Ciśnienie atmosferyczne = 760 tora**

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

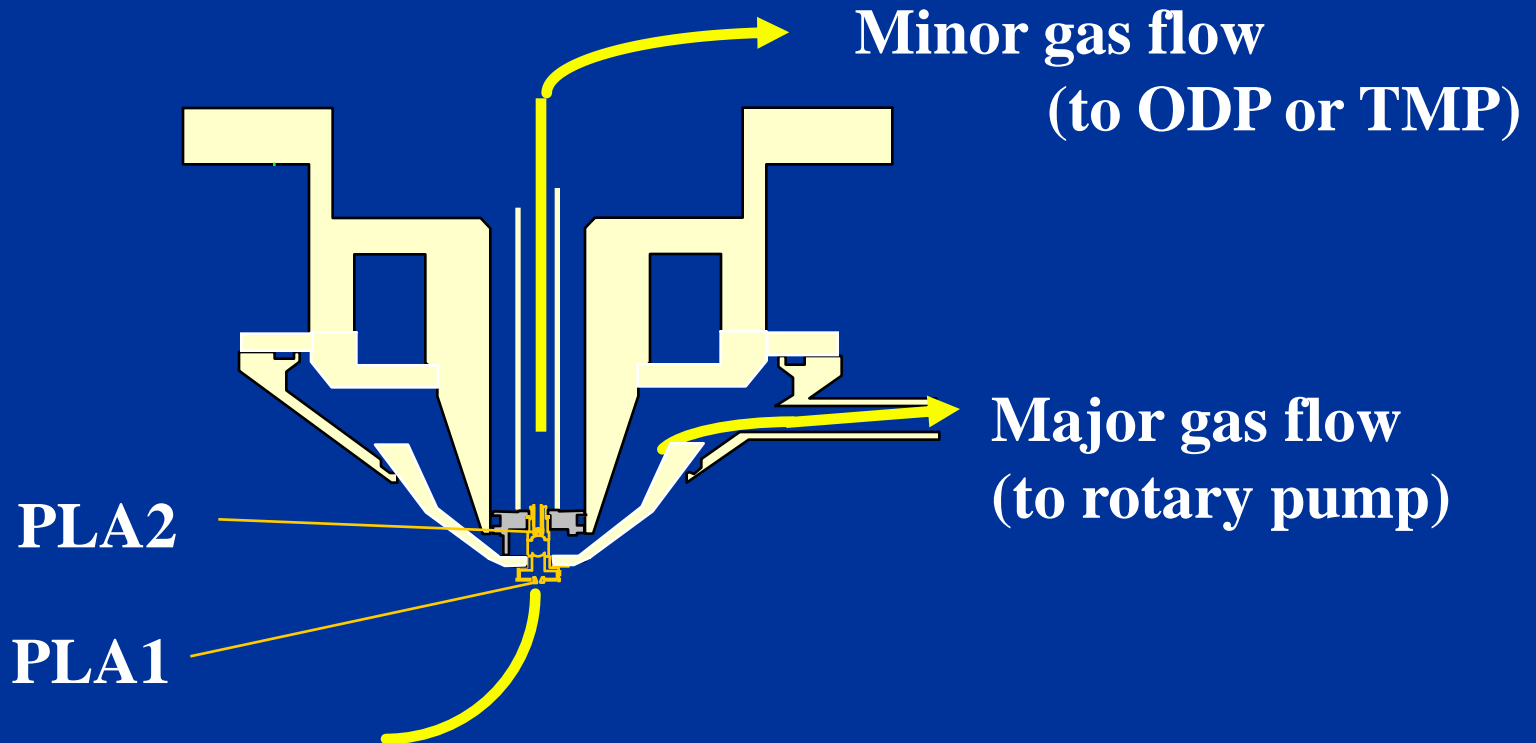
<b>1 tor</b>	<b>~133 Pa</b>	<b>~1.33 mbara</b>
<b>1 pascal</b>	<b>~ <math>7.5 \times 10^{-3}</math> tora</b>	<b>~0.01 mbara</b>
<b>1 mbar</b>	<b>~0.75 tora</b>	<b>~100 Pa</b>

# ESEM



# Pumping system of ESEM

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



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

## Niska próżnia

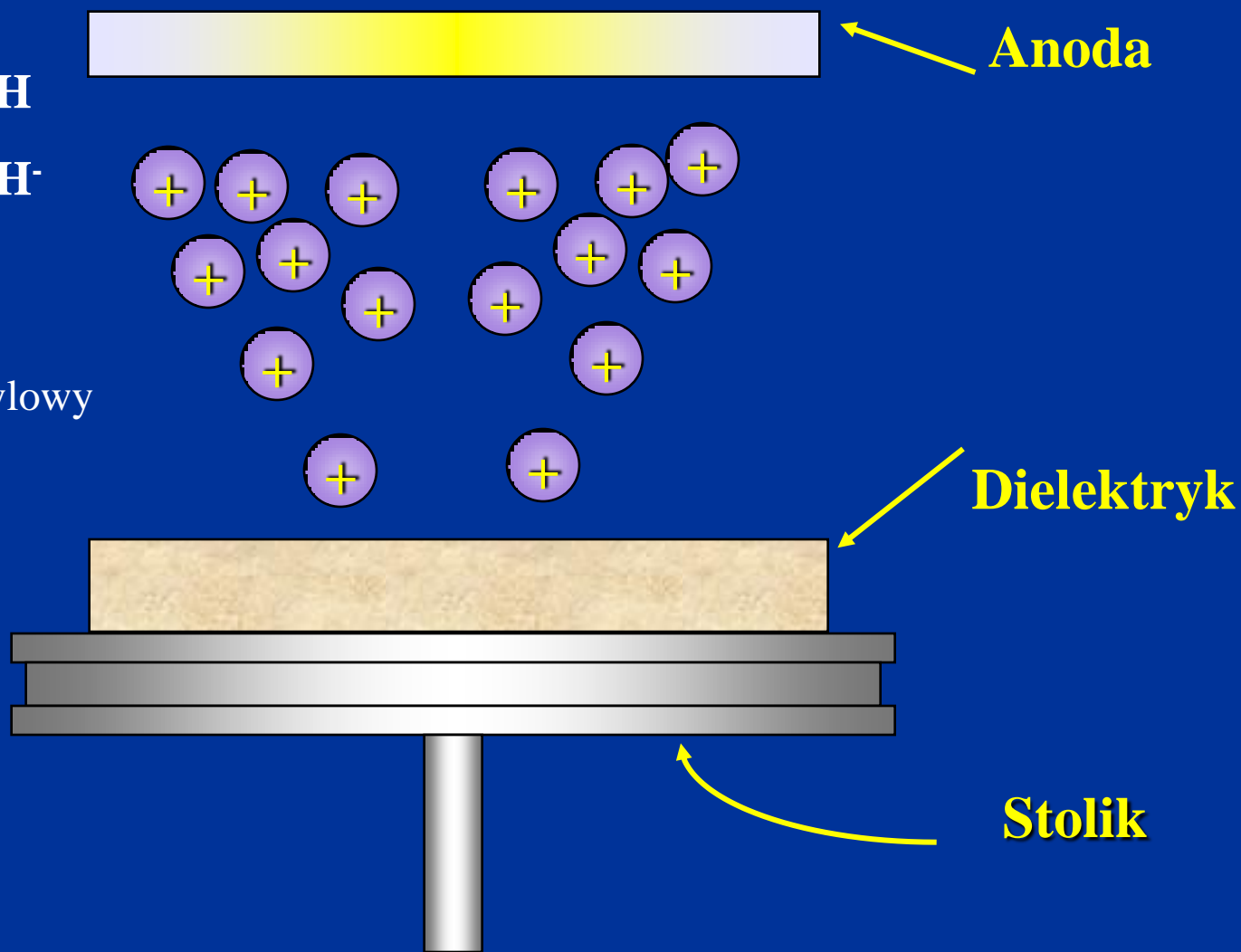


Molekuły  $\text{H}_2\text{O}$  rozpadają się na wolne rodniki lub jony

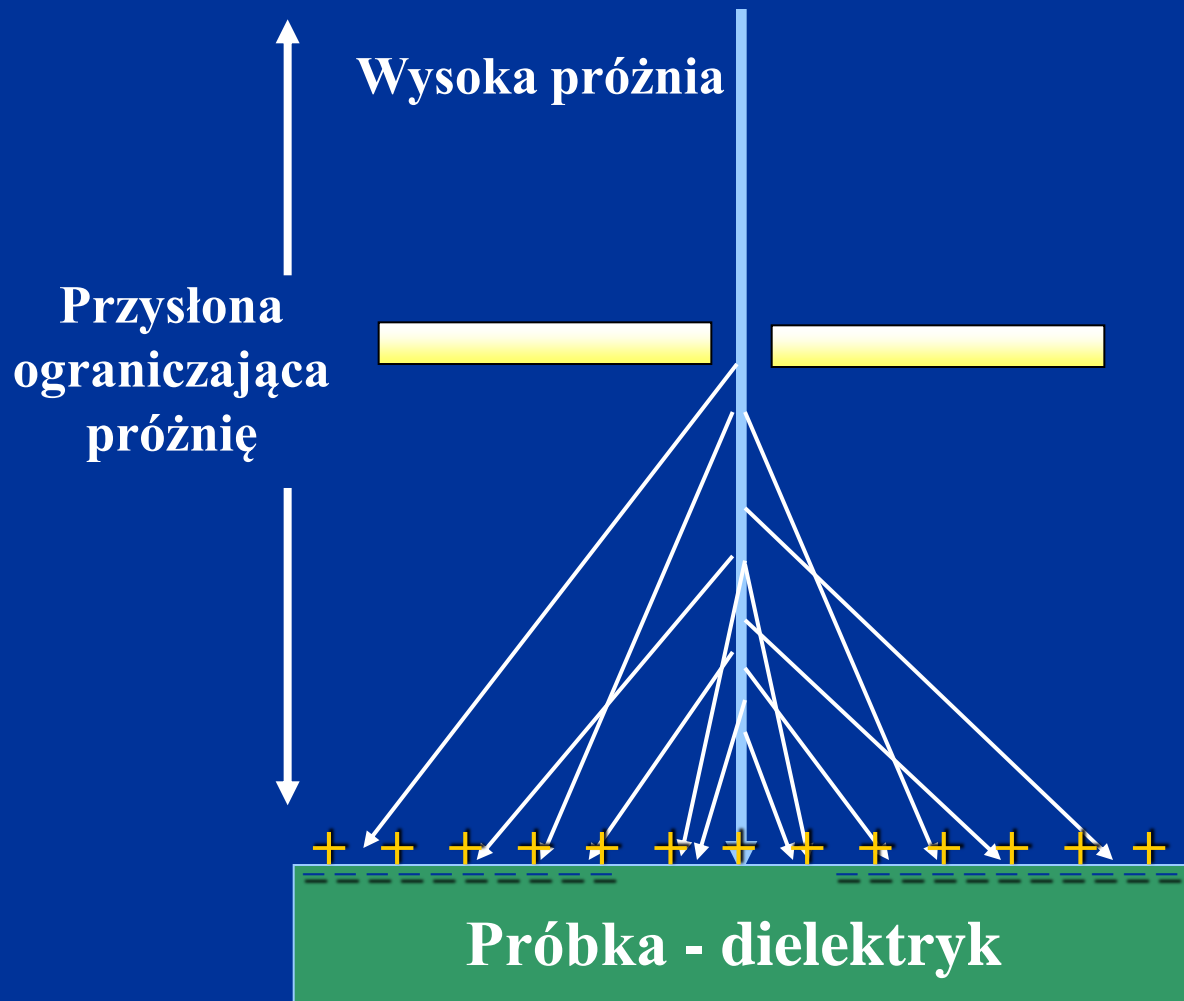


gdzie:  $\text{H}^+$  - proton

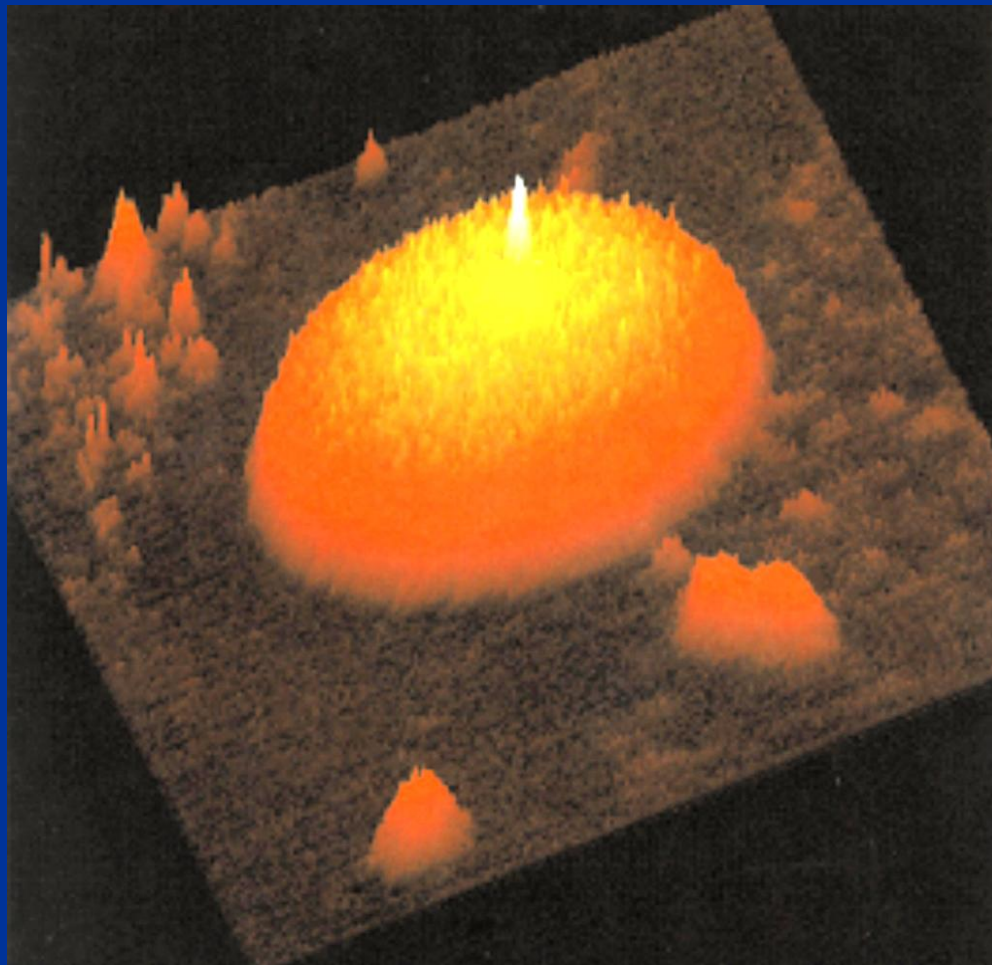
$\text{OH}^-$  - jon hydroksylowy



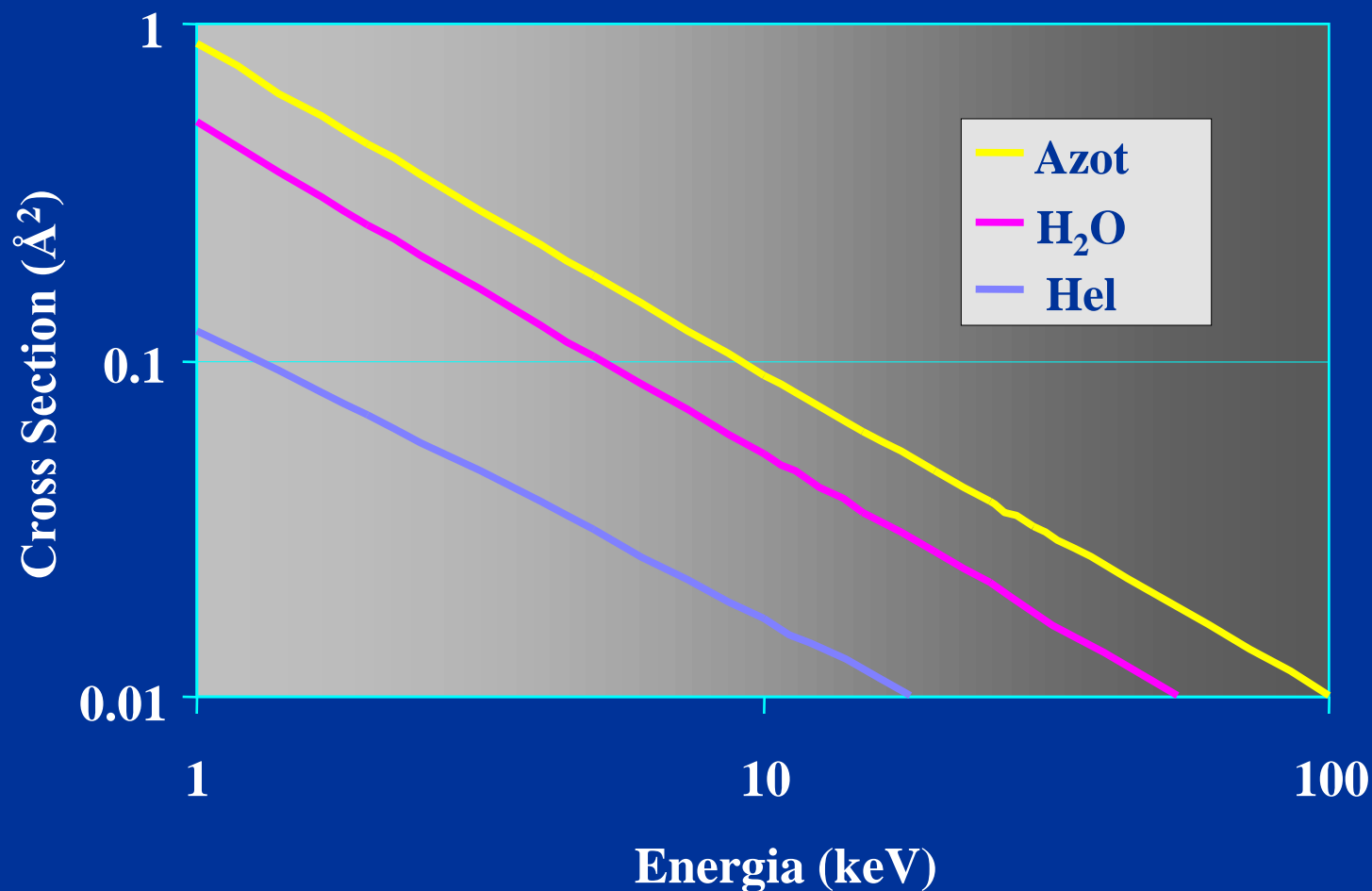
# Brak przewodnictwa elektrycznego „Skirt effect”



# Brak przewodnictwa elektrycznego „Skirt effect”



# Przekrój czynny na rozpraszanie elastyczne





# Rozpraszanie poza wiązką

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

f - liczba elektronów w wiązce:

$\sigma$  - przekrój czynny na rozpraszanie sprężyste

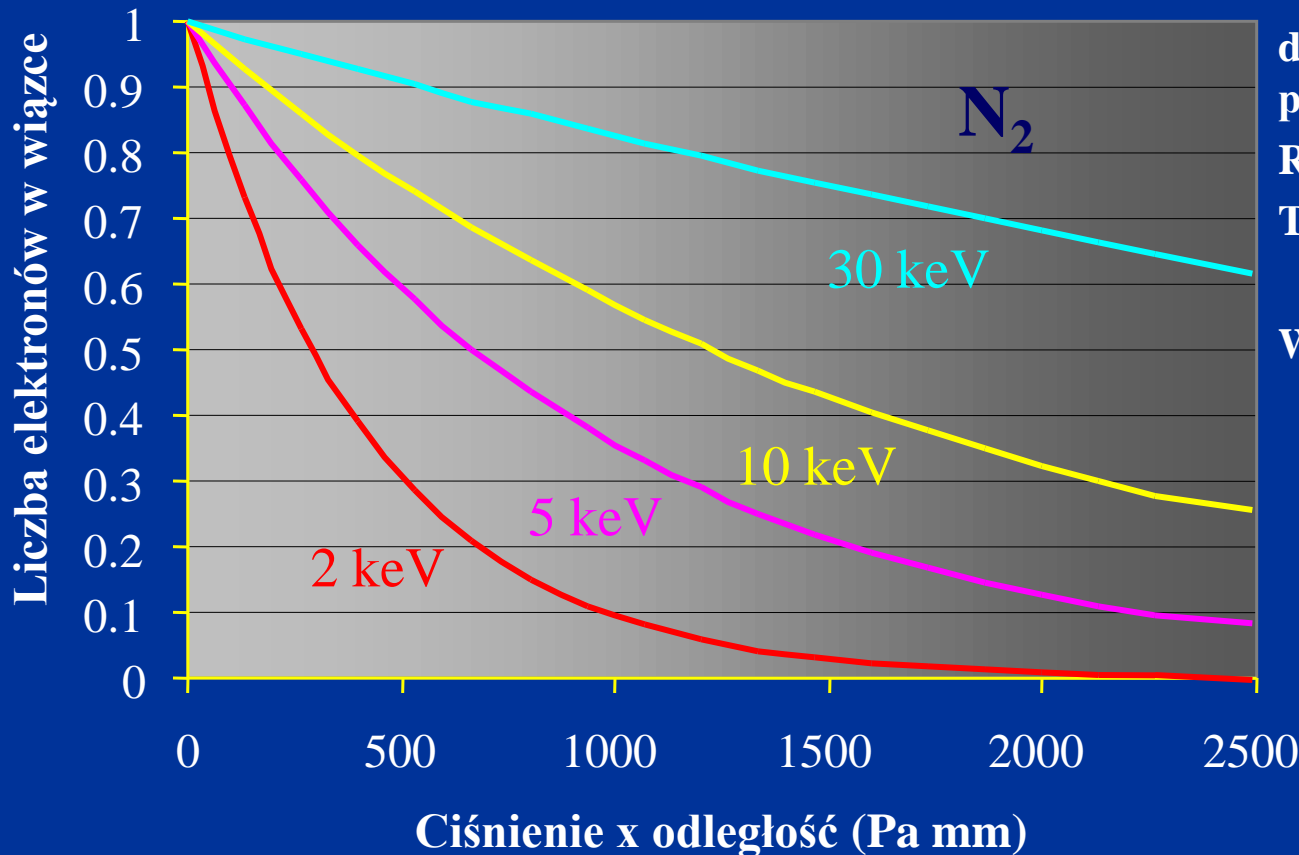
P - ciśnienie

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 ( $\lambda$  - mean free path)

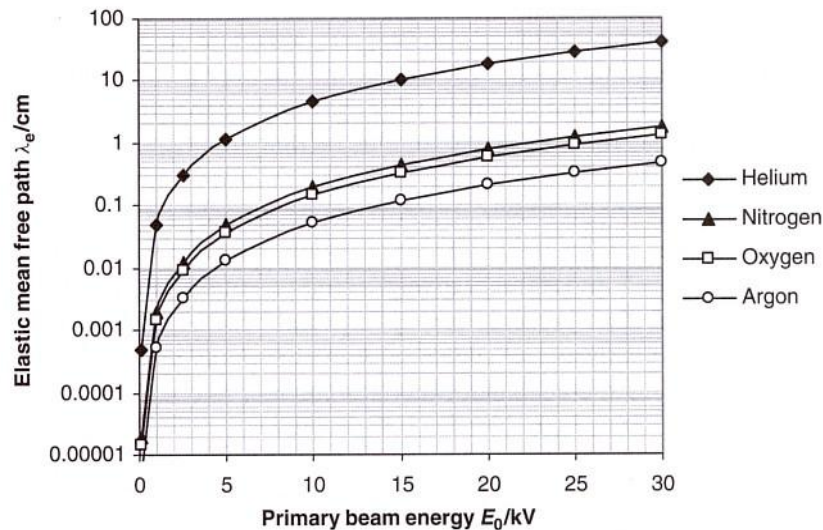


Figure 4.2 Log-linear plot of primary electron mean free paths as a function of atomic number for a range of primary beam energies. The data points are for helium ( $Z = 2$ ), nitrogen ( $Z = 7$ ), oxygen ( $Z = 8$ ) and argon ( $Z = 18$ ). Pressure  $p = 100$  Pa

Zależność średniej drogi swobodnej elektronów od energii wiązki elektronowej

Wpływ liczby atomowej na promień „skirtu” wiązki pierwotnej

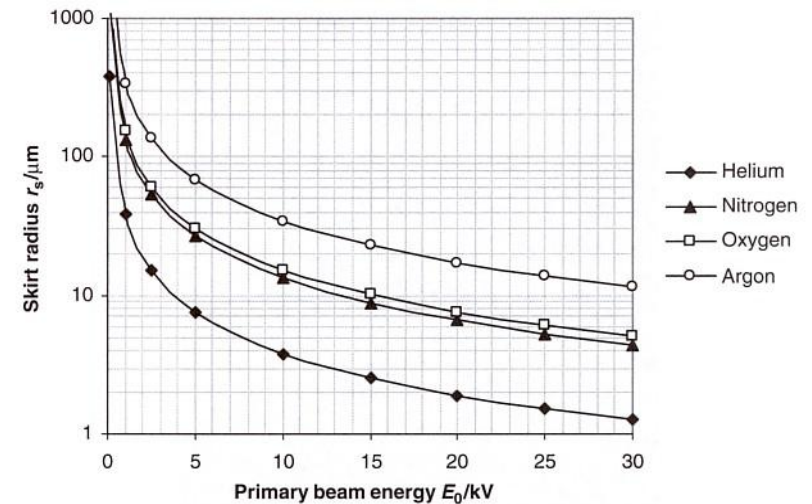


Figure 4.3 Log-linear plot of skirt radius  $r_s$  as a function of primary beam energy for a range of gases having atomic numbers  $Z = 2$  (helium),  $Z = 7$  (nitrogen),  $Z = 8$  (oxygen) and  $Z = 18$  (argon). Thickness of the gas layer (gas path length) = 2 mm. The temperature is assumed to be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

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

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

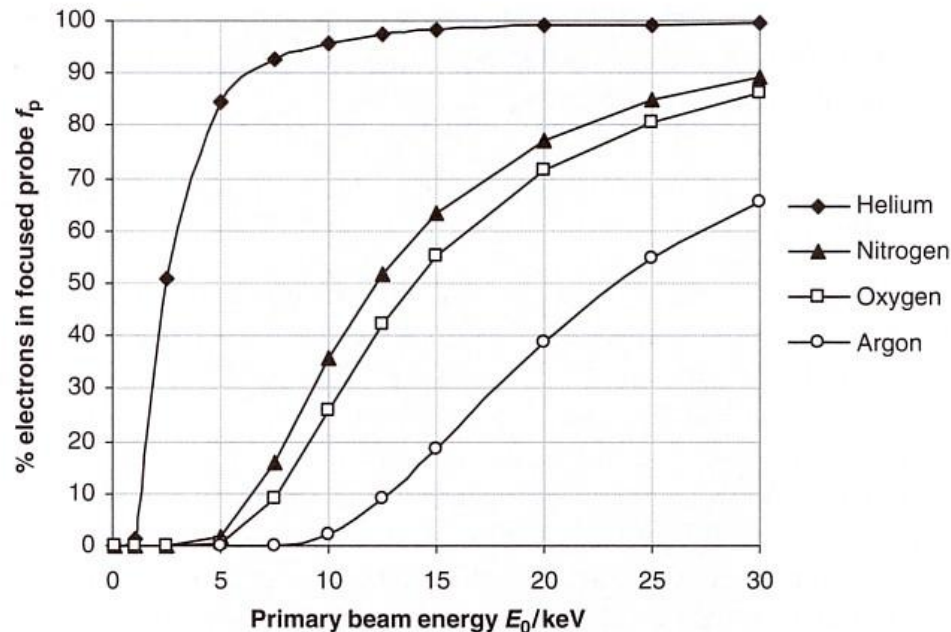
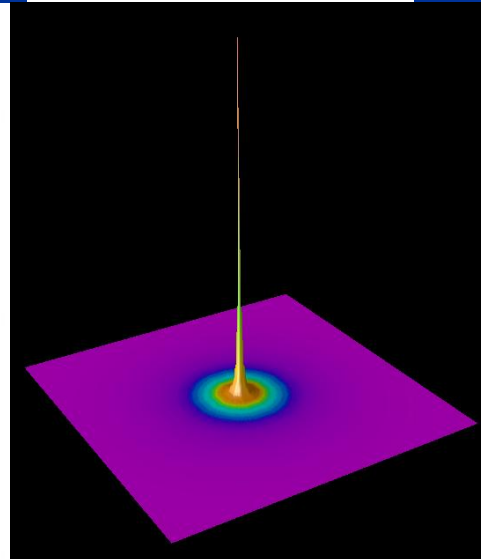


Figure 4.5 Plot of the percentage of primary electrons remaining in the focused probe to form a useful beam current, as a function of primary electron beam energy  $E_0$  for a range of gases with atomic numbers  $Z = 2$  (helium),  $Z = 7$  (nitrogen),  $Z = 8$  (oxygen) and  $Z = 18$  (argon). Thickness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

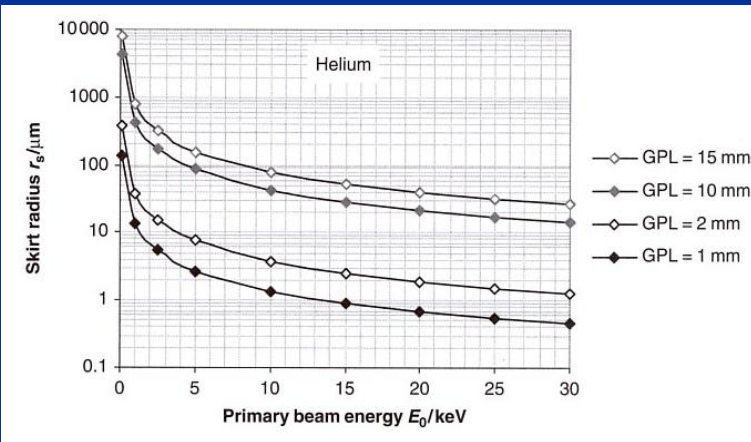


$f_p$  – część  
elektronów  
pozostających w  
wiązce  
wg. Debbie Stokes

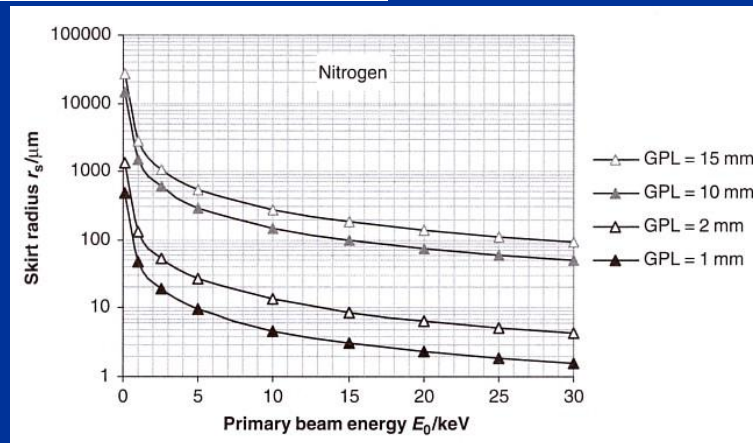
Procent elektronów w zogniskowanej wiązce  
jako funkcja energii wiązki elektronowej

# Jaka odległość?

## GPL - Gas Path Length



Hel



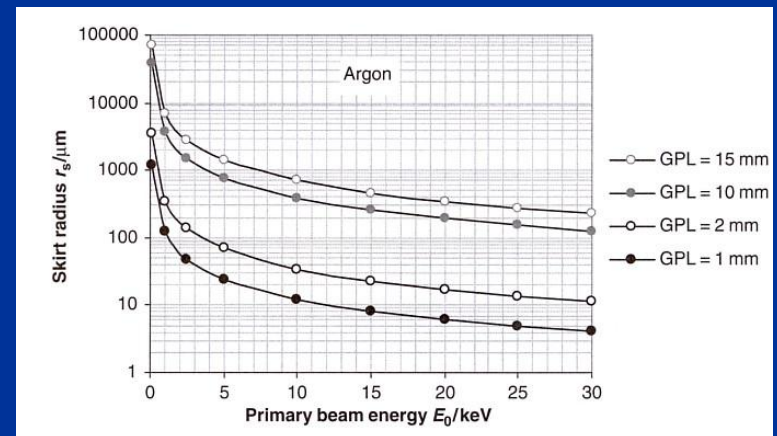
Azot

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

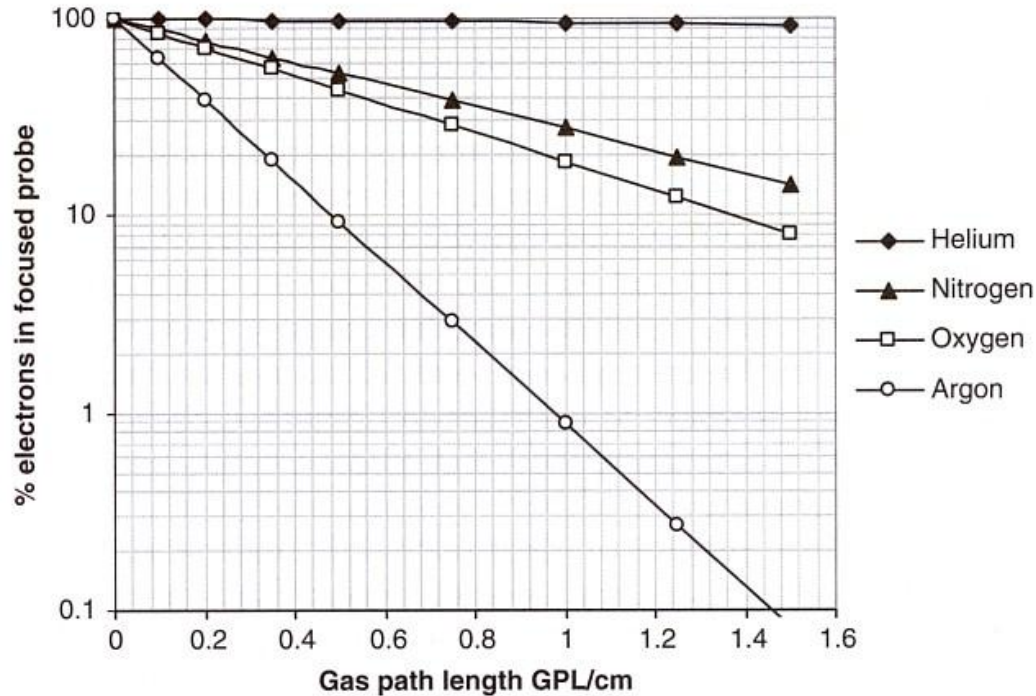


Figure 4.9 Log-linear plot to show the percentage of electrons remaining in the focused probe to form the useful primary current, as a function of atomic number of the gas for a primary beam energy  $E_0 = 20 \text{ keV}$ . Pressure  $p = 100 \text{ Pa}$

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

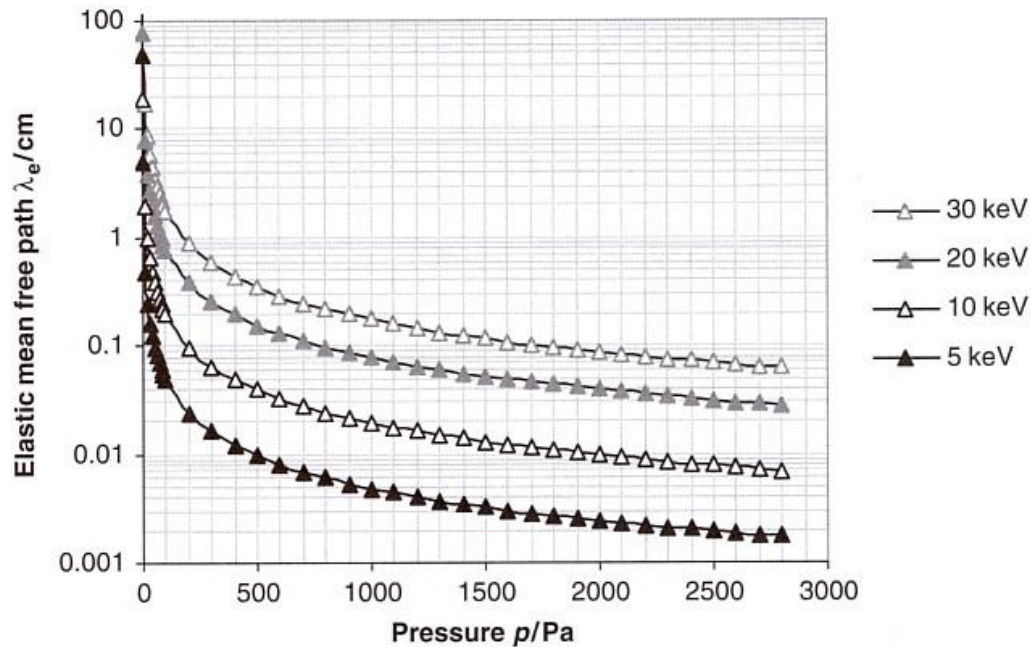


Figure 4.14 Log-linear plot to show the variation in elastic mean free path  $\lambda_e$  for primary electrons in nitrogen gas over the wide range of pressures available in the VP-ESEM and for several primary beam energies  $E_0$

Zmiana  $\lambda$  dla rozpraszania elastycznego dla 4 energii wiązki elektronicznej dla azotu  $N_2$

# Ile Gazu?

## Wpływ ciśnienia gazu na promień „skirtu”

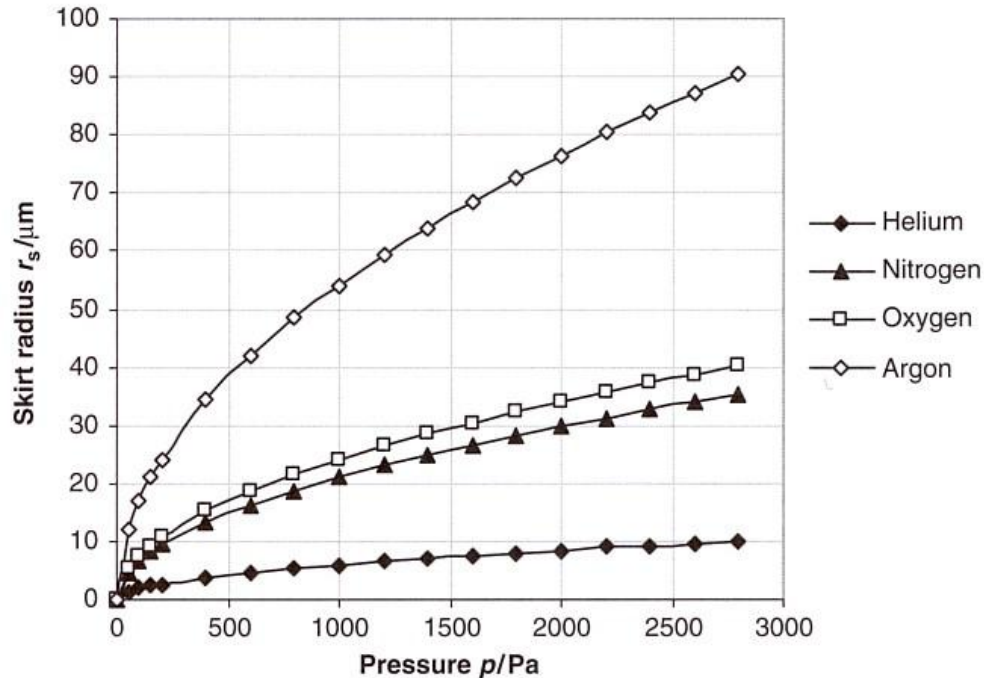


Figure 4.16 Plot of skirt radii  $r_s$  over the pressure range extending to 2.8 kPa for gases having atomic numbers  $Z = 2$  (helium),  $Z = 7$  (nitrogen),  $Z = 8$  (oxygen) and  $Z = 18$  (argon). Primary beam energy  $E_0 = 20$  keV and gas path length GPL = 2 mm

**Zależność promienia „skirtu” od ciśnienia gazu**

**Dla 2.8 kPa (ca 21 torów) – średnica wiązki elektronowej 180  $\mu\text{m}$  –  
wiązka rozmyta**



# Ile Gazu?

## Wpływ ciśnienia gazu na promień „skirtu”

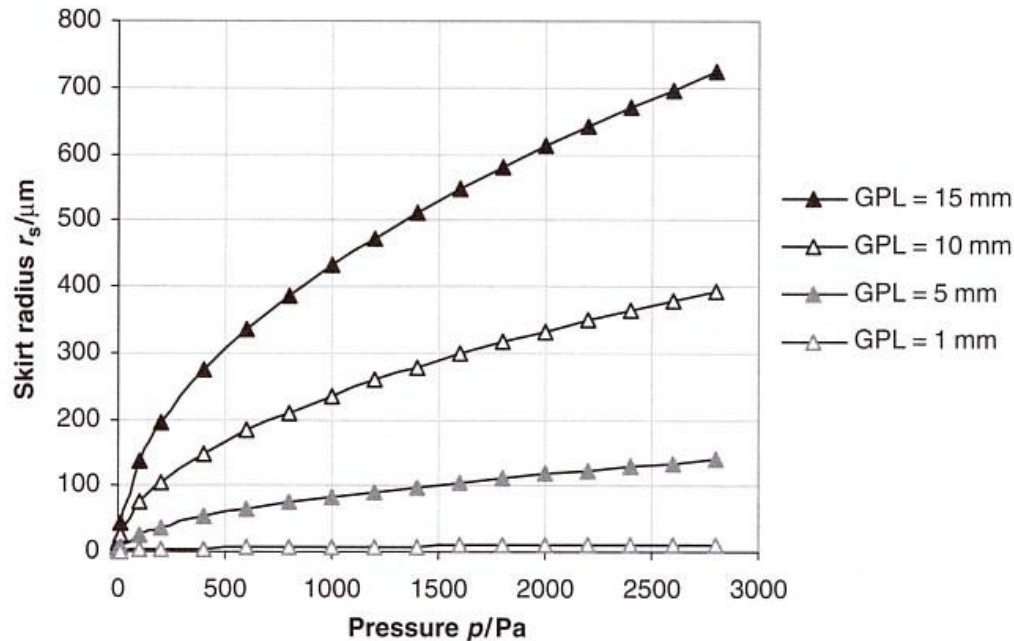


Figure 4.17 Plot of primary beam skirt radii  $r_s$  over the pressure range extending to 2.8 kPa for several gas path lengths and in nitrogen gas,  $Z = 7$ . Primary beam energy  $E_0 = 20$  keV

$p = 100$  Pa

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

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

$p = 2.8$  kPa

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

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

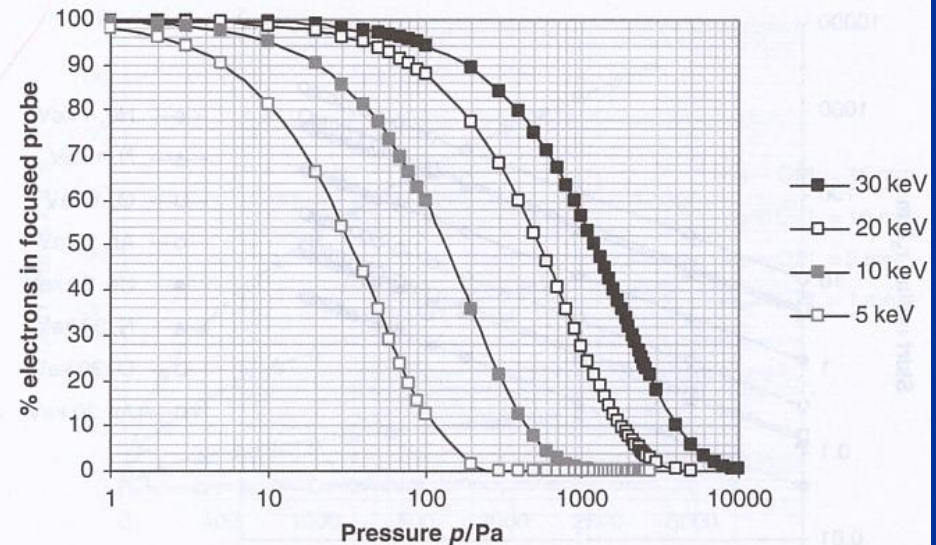
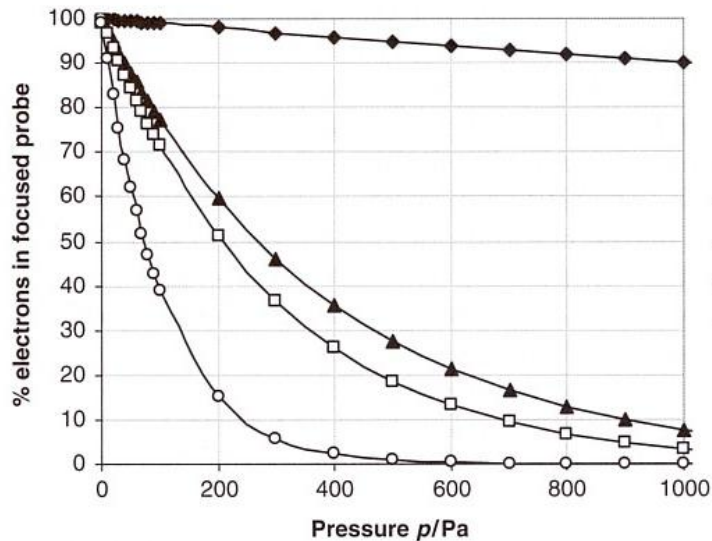
**Zależność promienia „skirtu” od GPL dla azotu  $\text{N}_2$**

**Dla GPL = 1 mm promień „skirtu” praktycznie się nie zmienia**

**Dla 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

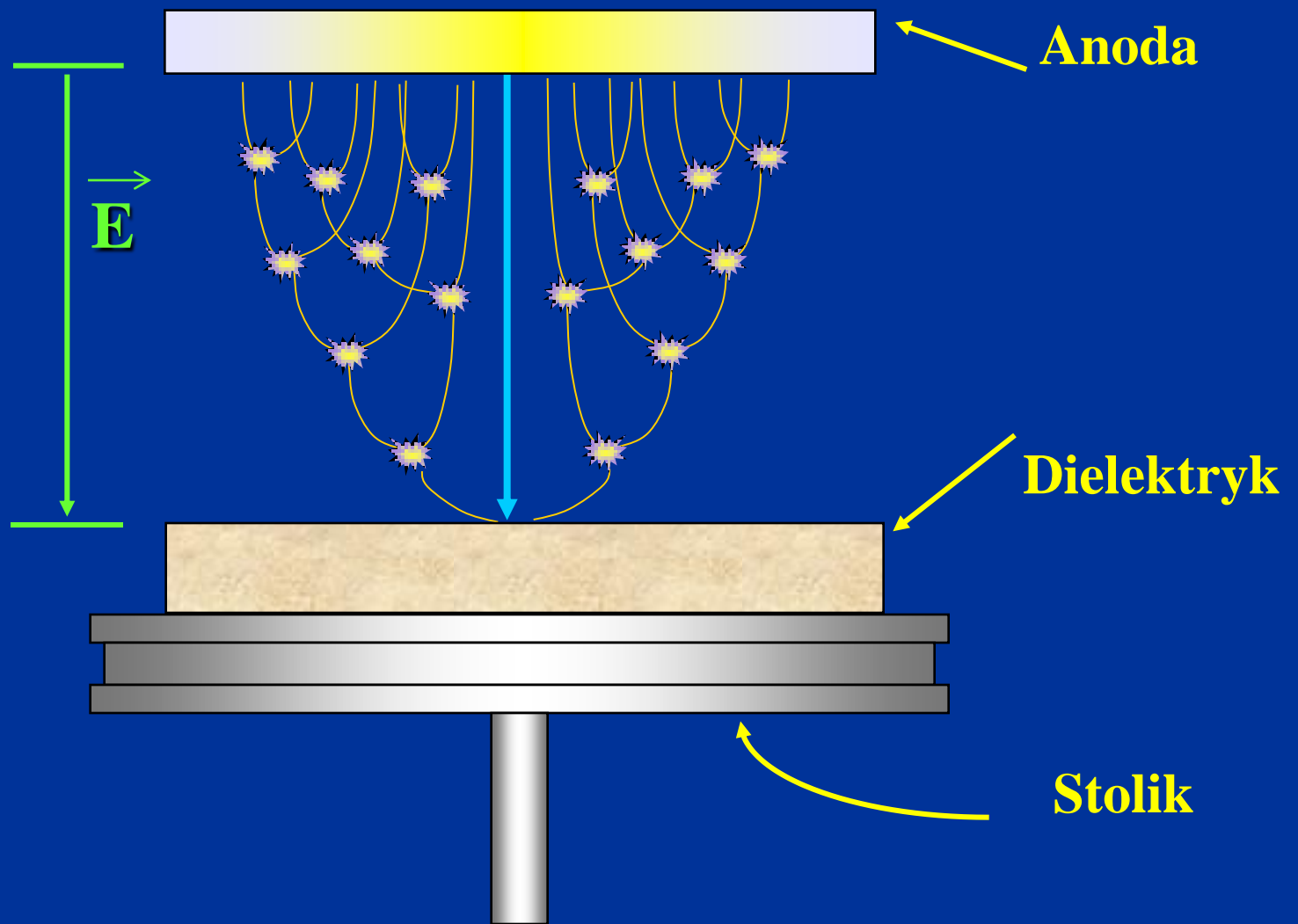
## Aby ograniczyć „skirt effect”

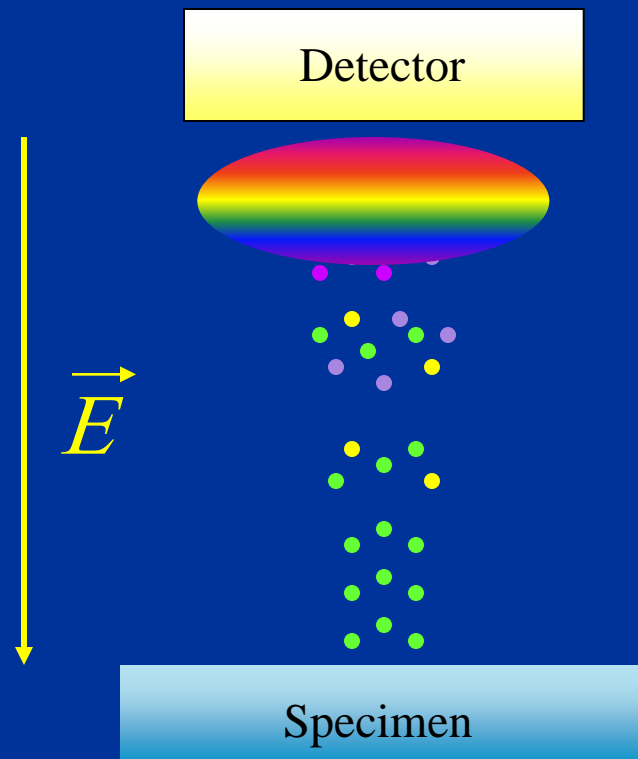
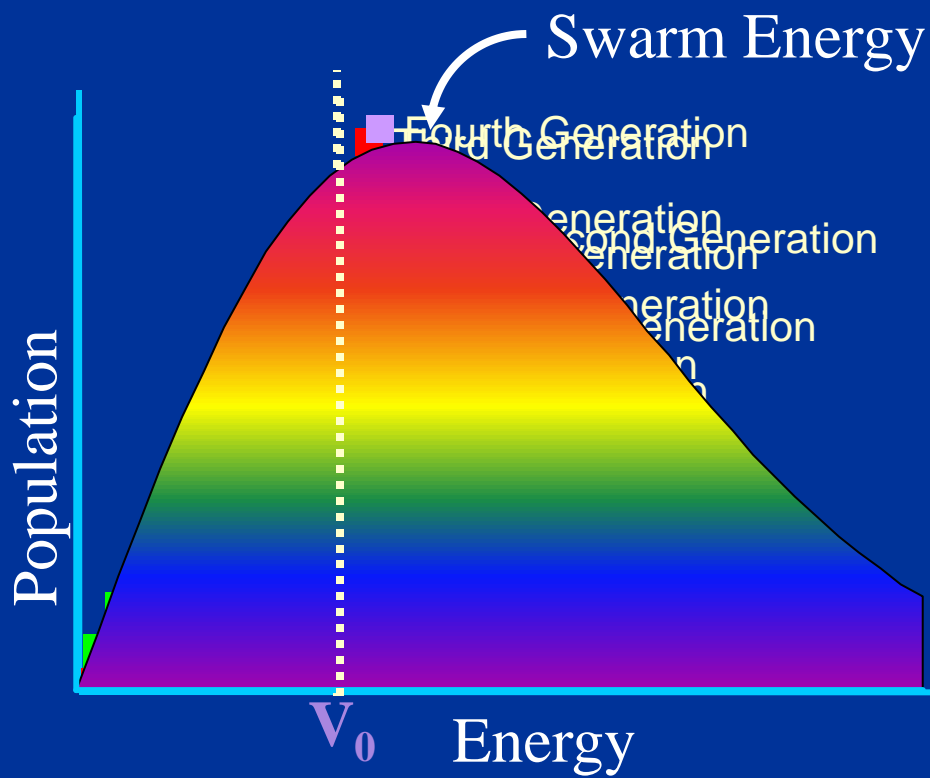
- **Możliwie najniższe ciśnienie gazu (optymalnie 0.2 – 0.3 tora)!**
- **Najmniejsza odległość: GPL(ograniczenie drogi elektronów w gazie)!**
- **Stosowanie wysokich energii elektronów wiązki!**

### ■ **Obrazowanie:**

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

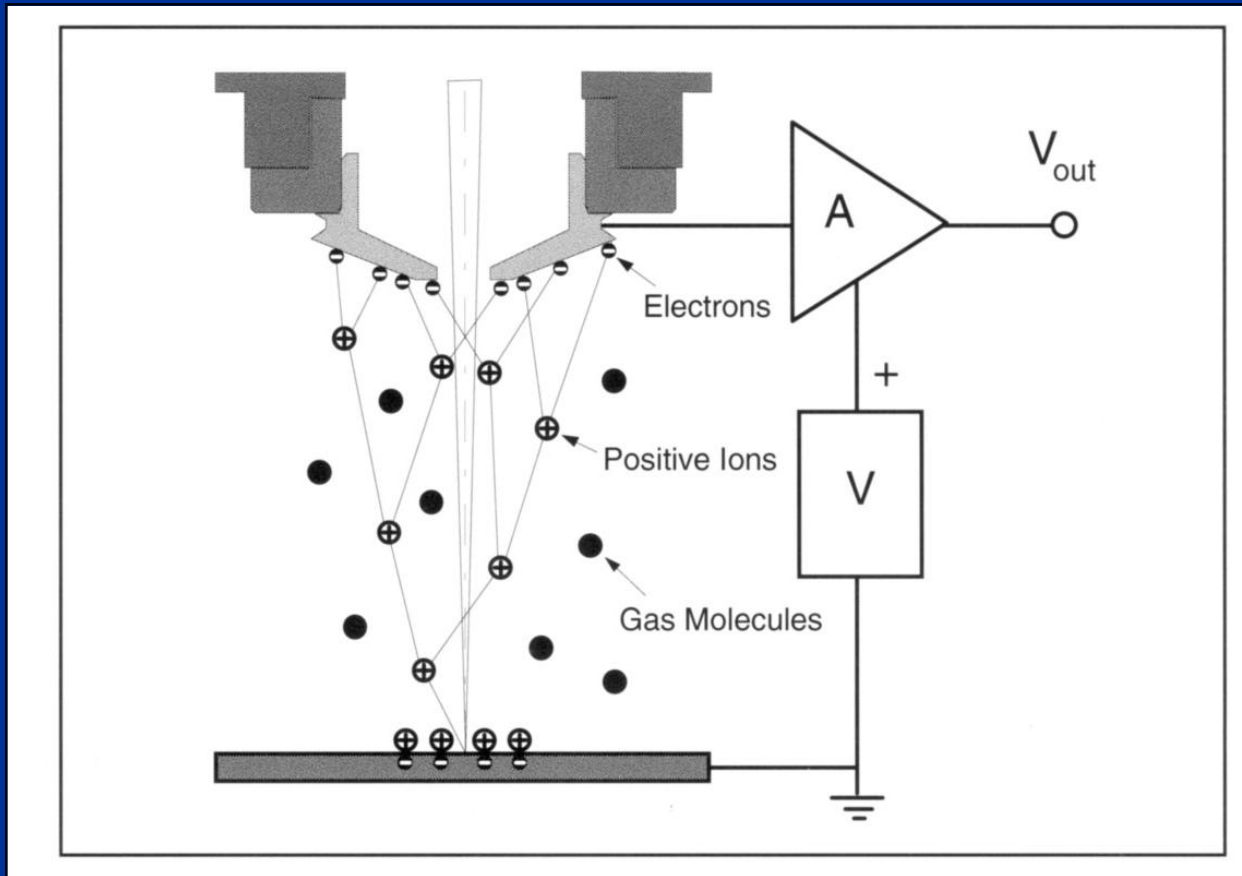
# Wzmocnienie kaskadowe





# Detektor GSED

(gaseous secondary electron detector)



# Wzmocnienie kaskadowe

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

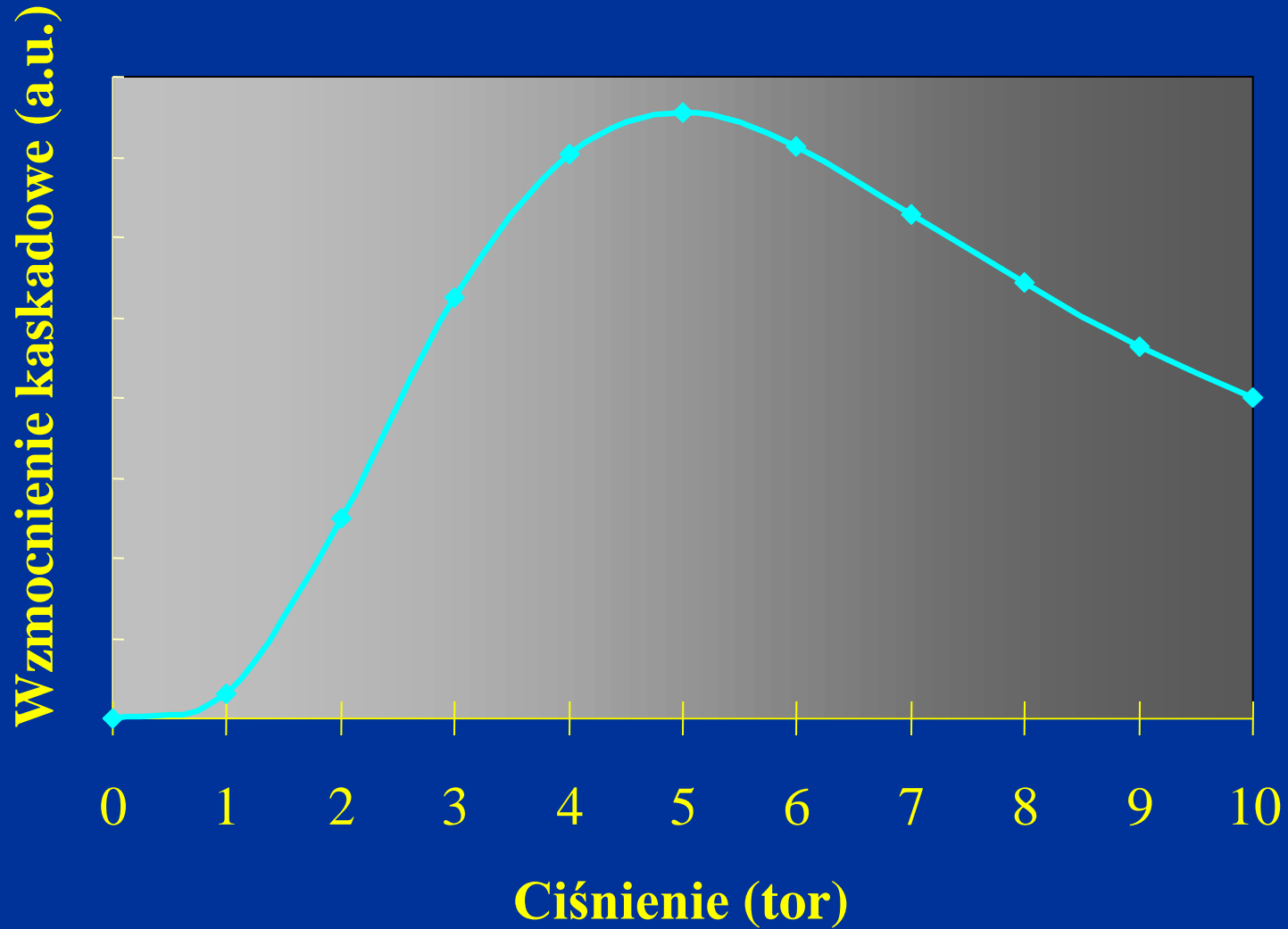
$$G = e^{\alpha d}$$

- oraz z „wydajnością wzmocnienia”  $\alpha$  (współczynnik Townsenda)

$$\alpha = APe^{-BPd/V_0}$$

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

# Wydajność wzmacnienia dla pary wodnej

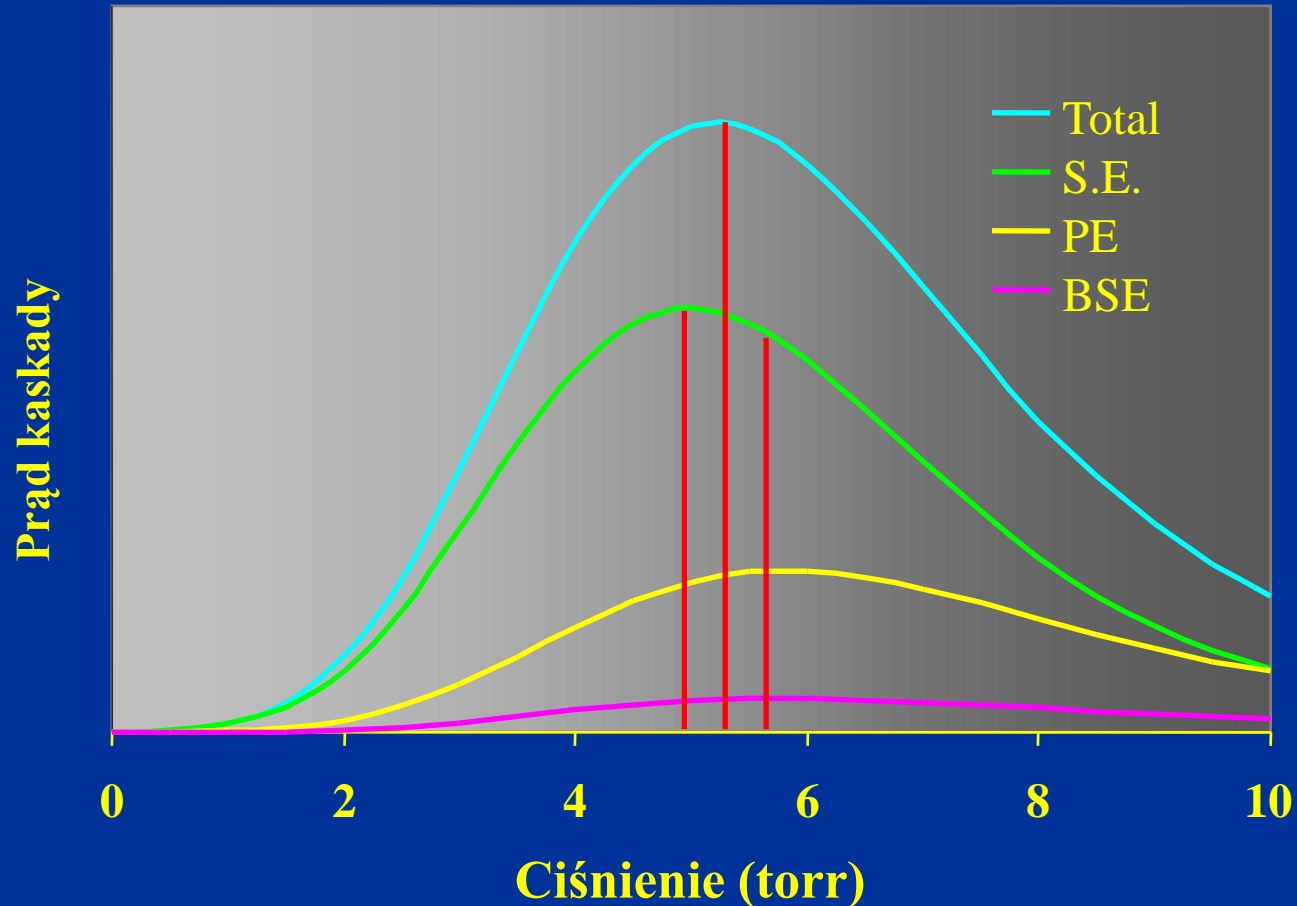


Przy niskich ciśnieniach gazu – pojedyncze jonizacje – słabe wzmocnienie sygnału

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

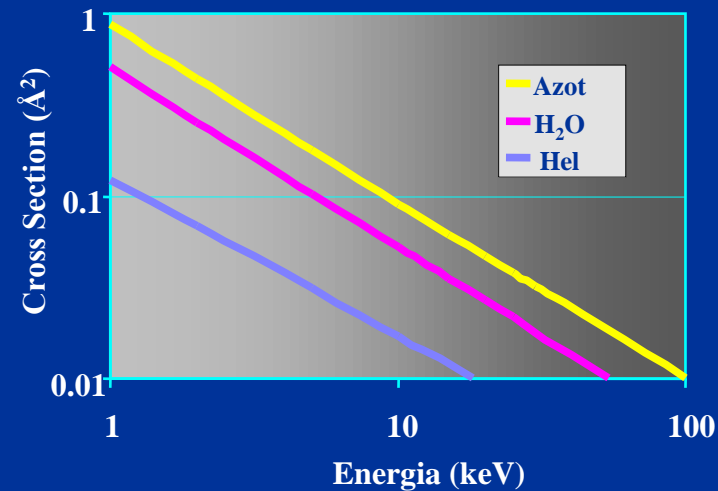


# Wzmocnienie kaskadowe

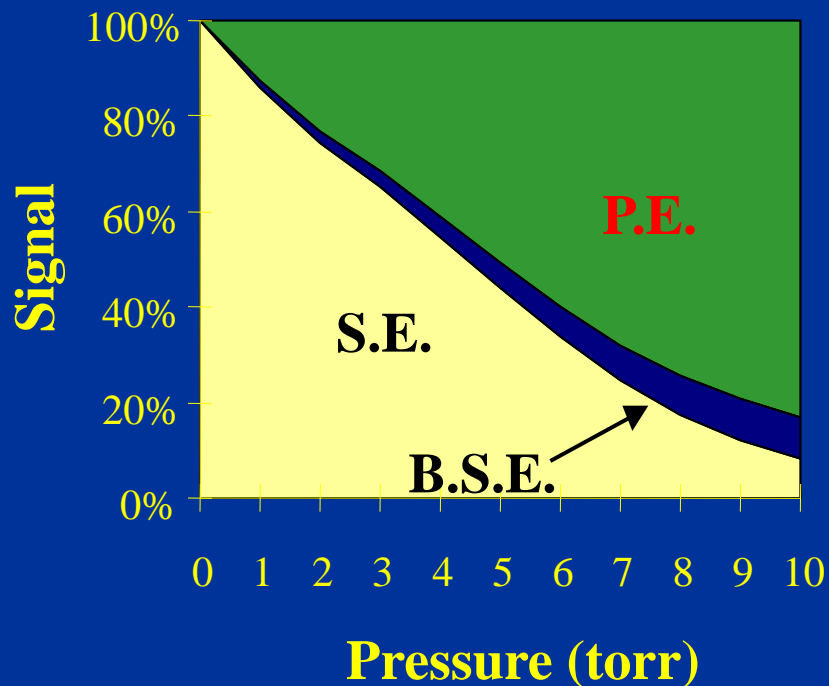


Maximum sygnału przy wyższych ciśnieniach – dodatkowa jonizacja molekuł przez elektrony wiązki (PE)

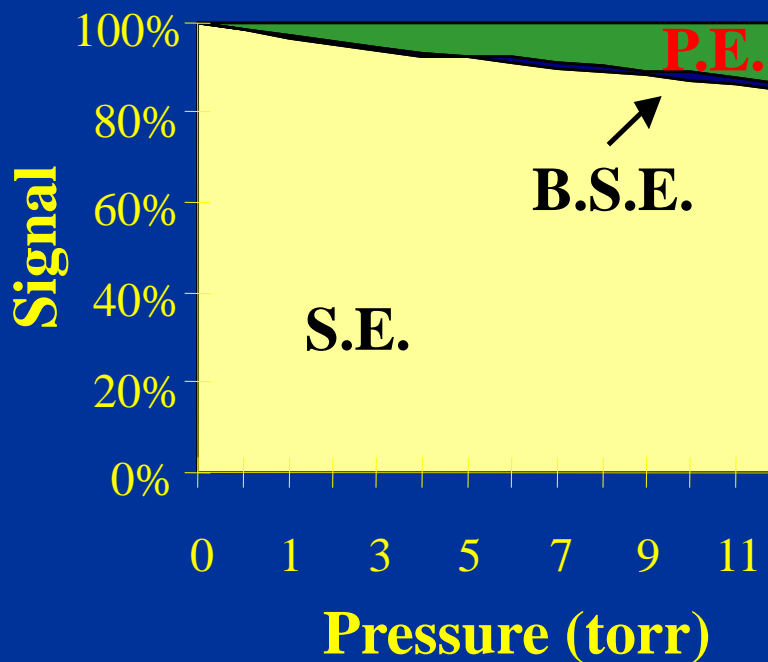
# Składowe sygnału w ESEM



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

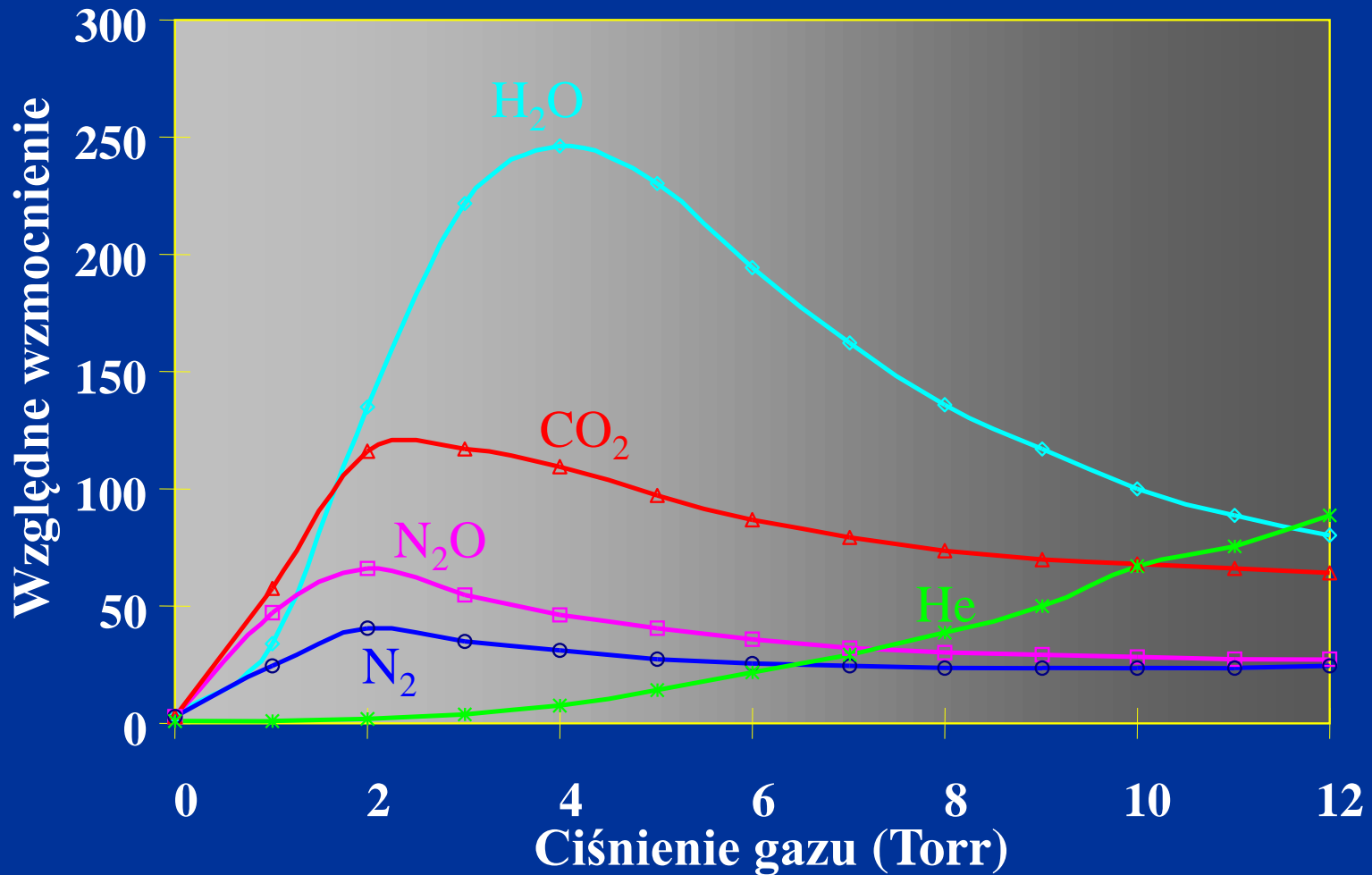
$I_o$  – prąd wiązki elektronowej

$I_c$  – prąd zarejestrowany przez detektor

$\alpha$  – wydajność wzmocnienia (współczynnik Townsenda)

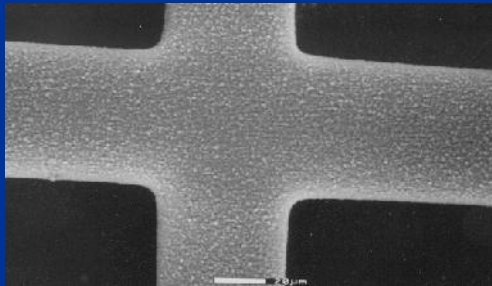
$d$  – odległość detektor-próbka

# Który gaz jest najlepszy?

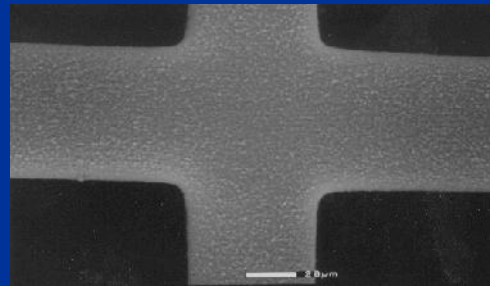


# Siatka Cu na C

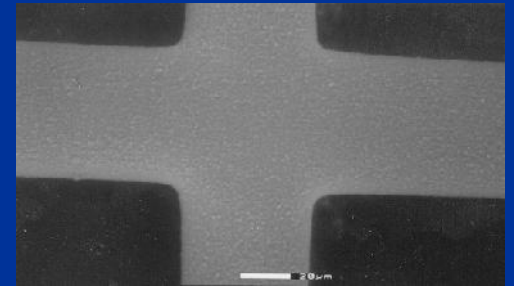
H<sub>2</sub>O



5.32 mbara

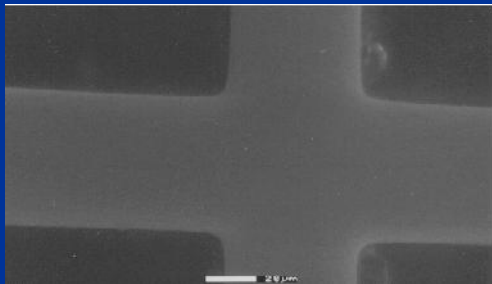


7.96 mbara

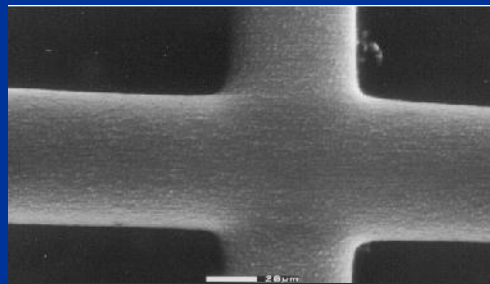


10.64 mbara

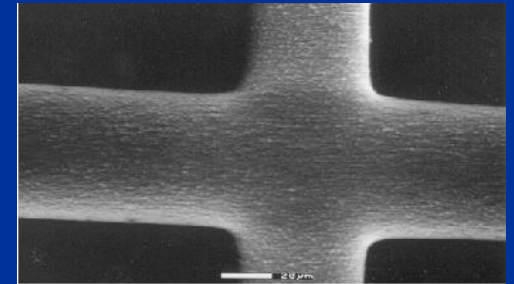
He



2.66 mbara



6.65 mbara



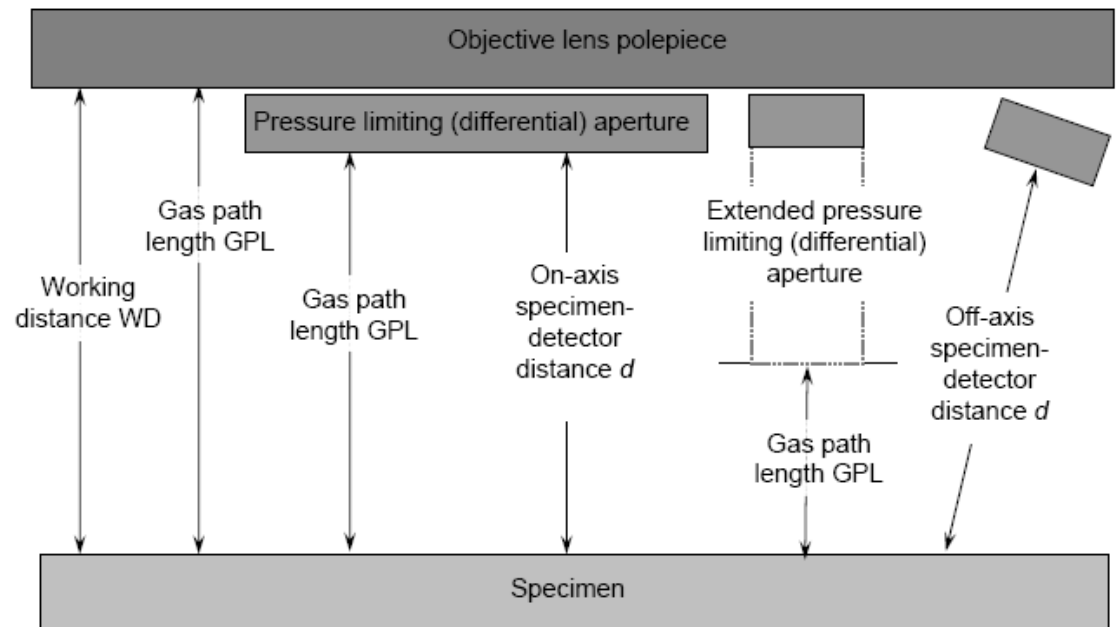
15.96 mbara

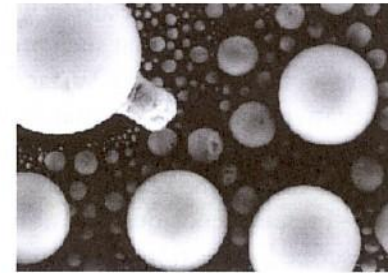
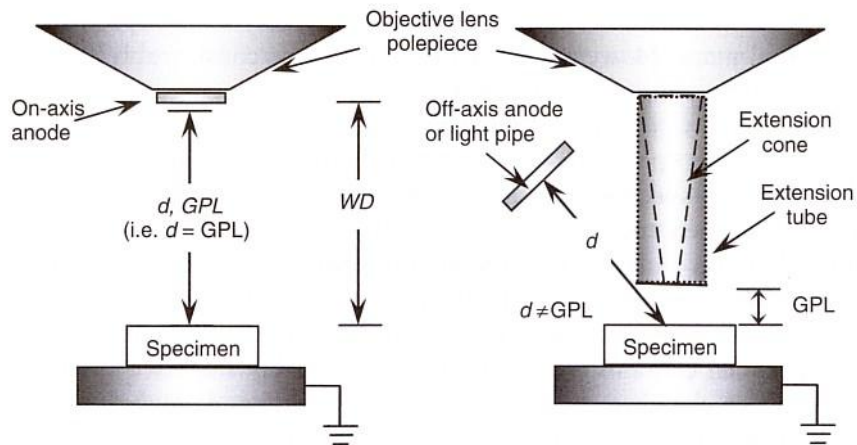
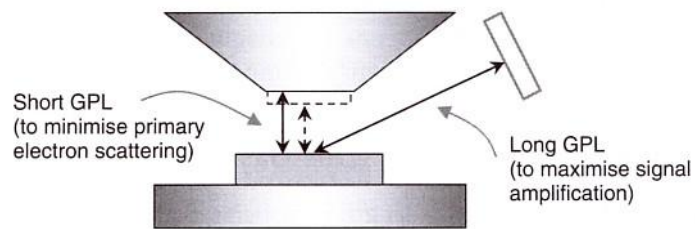
# Wzmocnienie kaskadowe

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

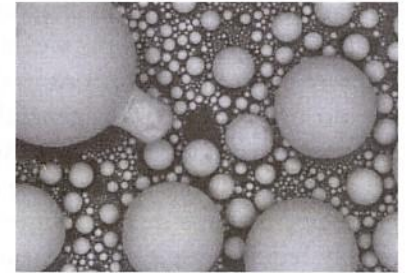


## Primary electron scattering - definition of WD, $d$ and GPL

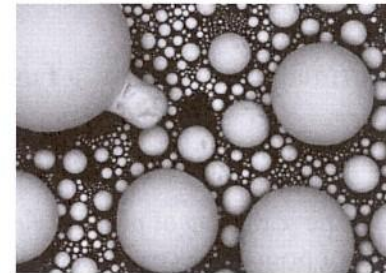




(a)



(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

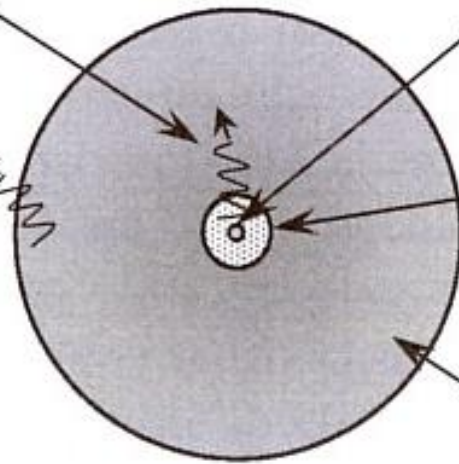
Characteristic X-ray  
generated close to  
beam impact point

Primary beam impact point

X-ray generation range

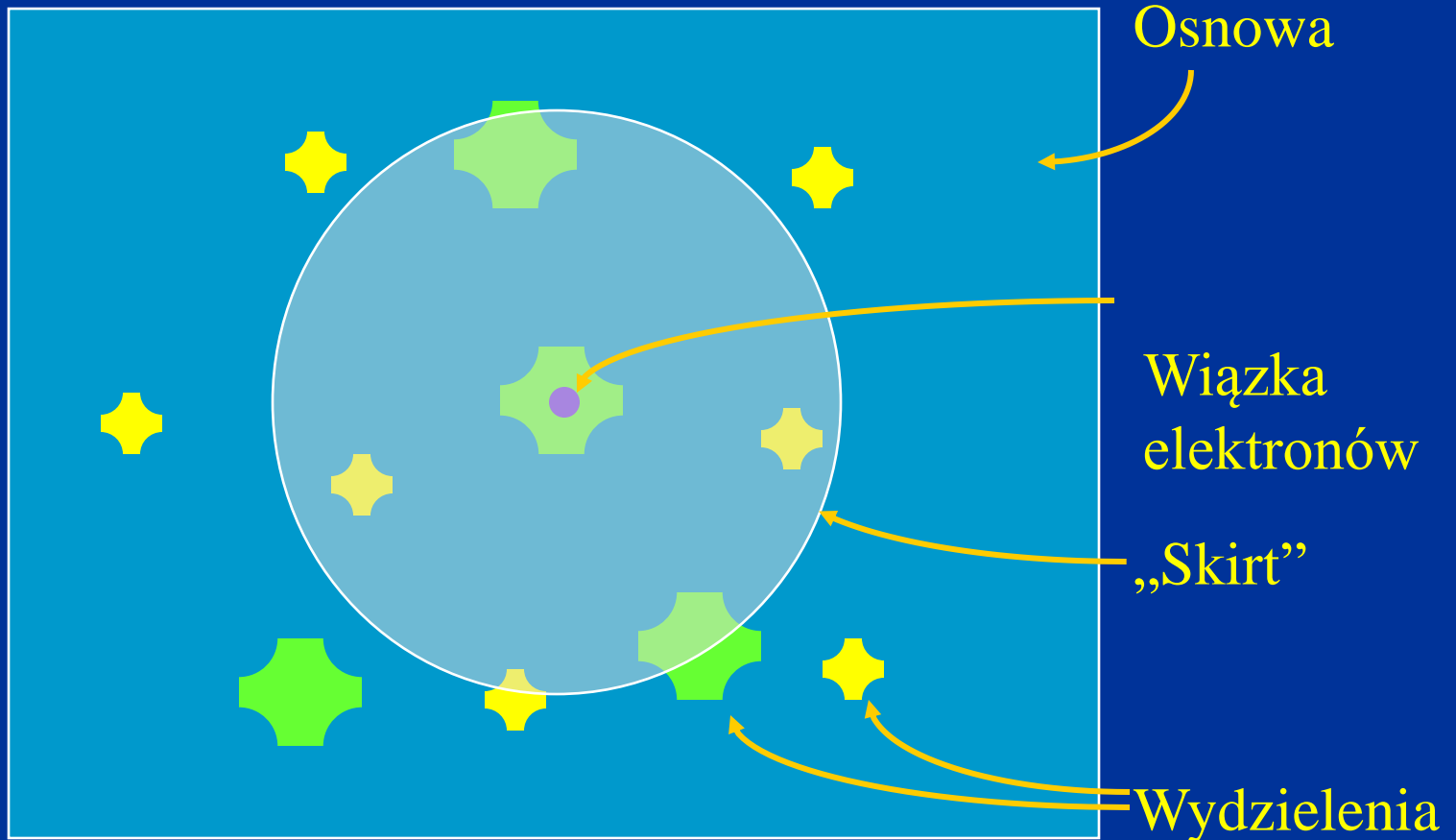
Spurious X-ray  
generated by  
skirt electron

Primary electron beam skirt





# X-ray Skirt

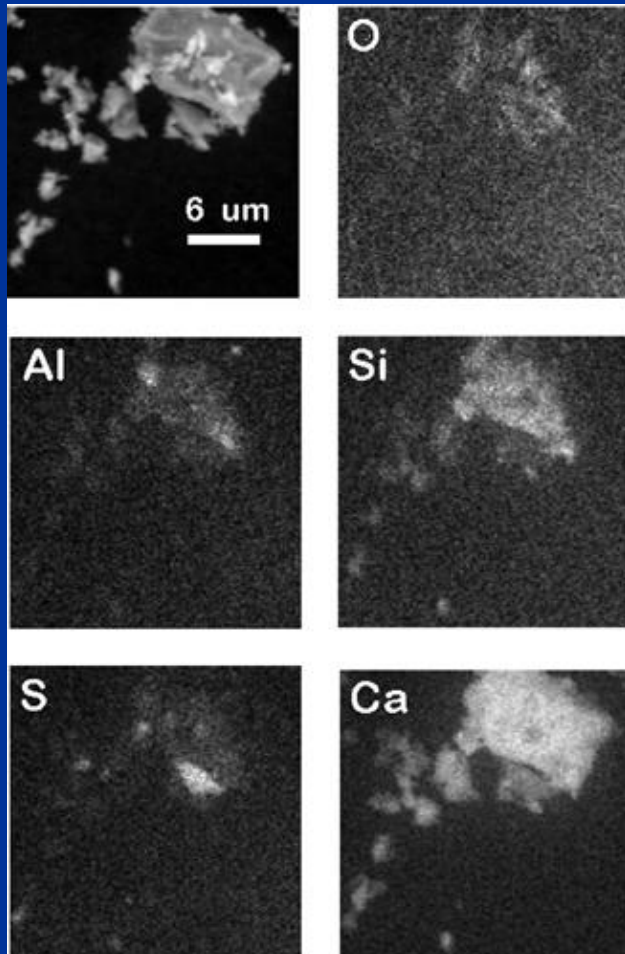


## Mikroanaliza:

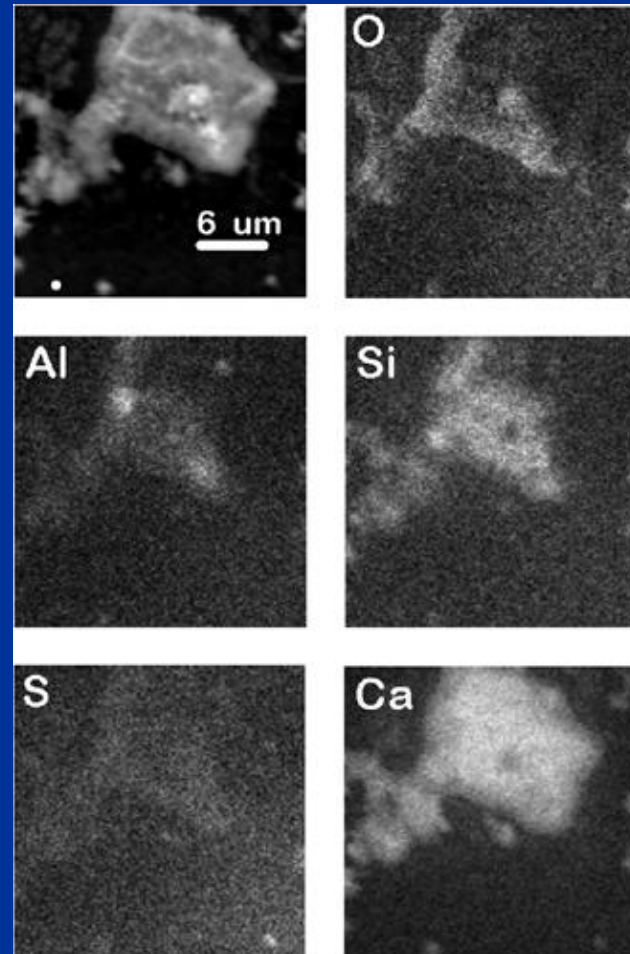
Analiza ilościowa trudna ale możliwa (stosowanie procedur korekcyjnych)  
Mapping możliwy, ale sygnał jest rejestrowany w większych obszarów niż rzeczywistości

# X-ray Mapping: Cement

HV



LV



# Duża próbka w homogenicznej matrycy

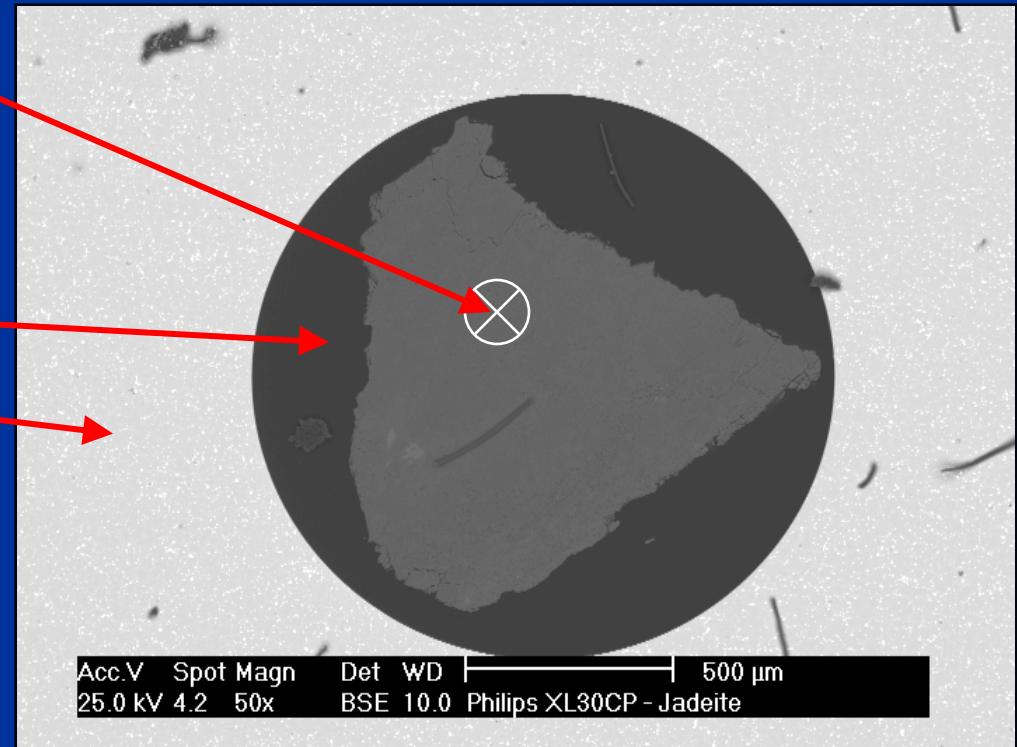
Próbka: Jadeit

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

Matryca 1: polimer

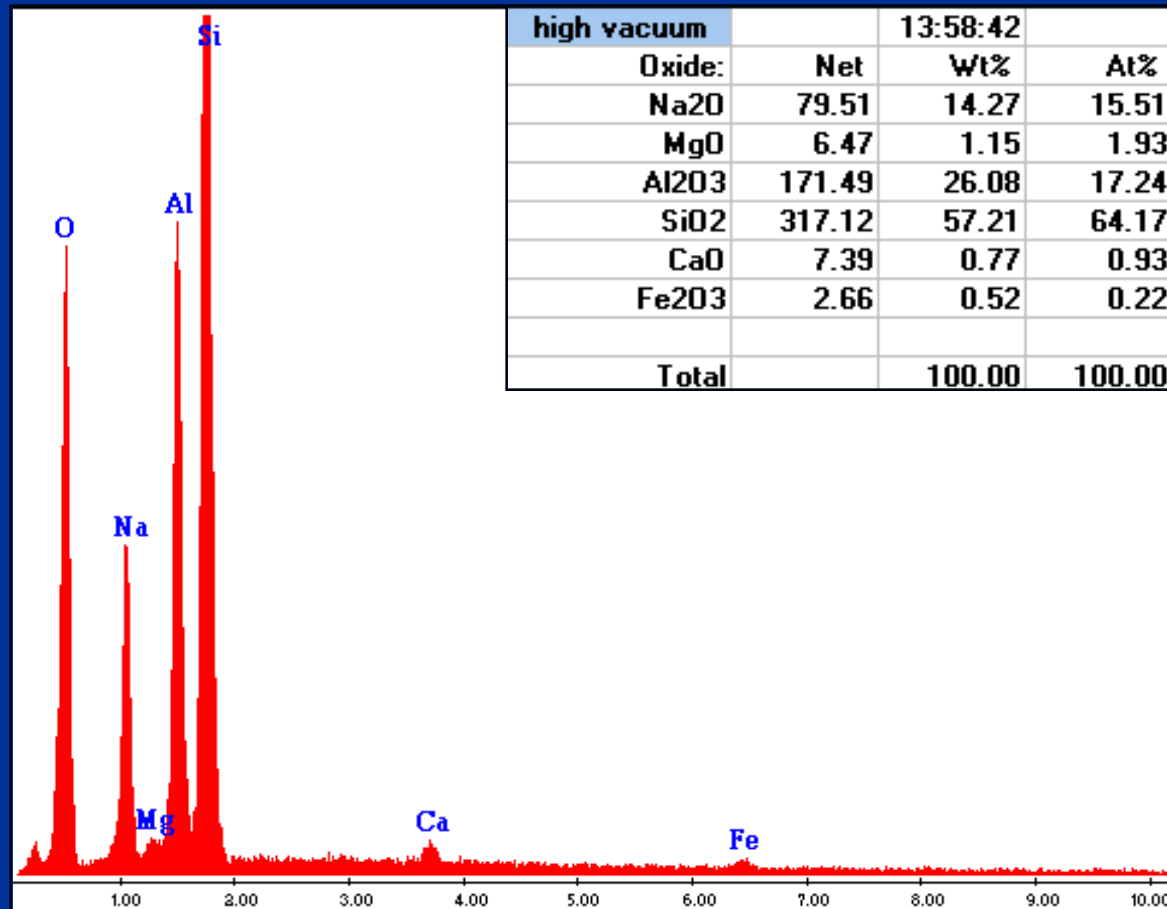
Matryca 2: blok Cu/Zn

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



Brak pików Cu i Zn

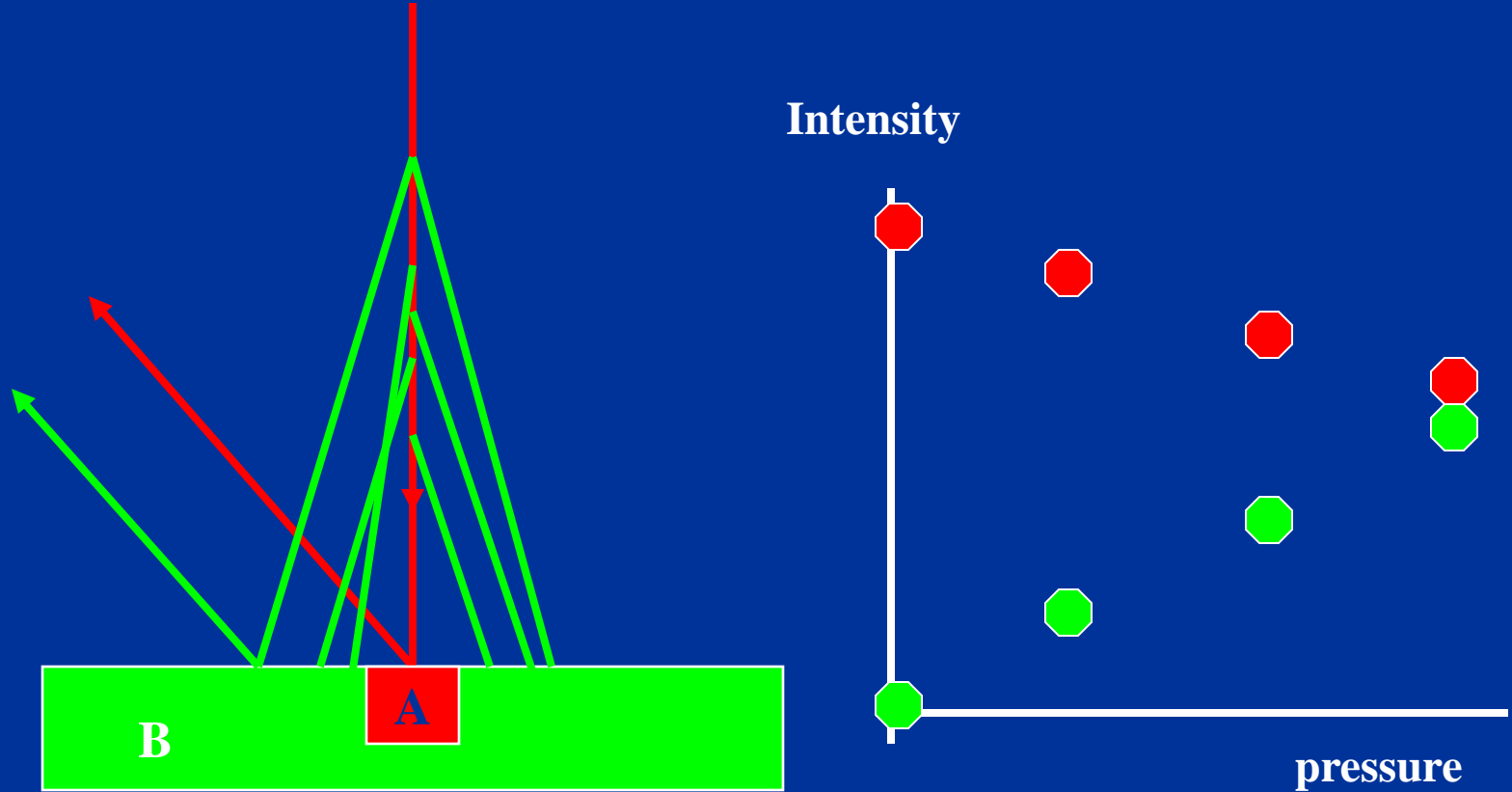
## **Beam stop method (Bilde-Sorensen)**

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

## **PVM pressure variation method gas compensated technique**

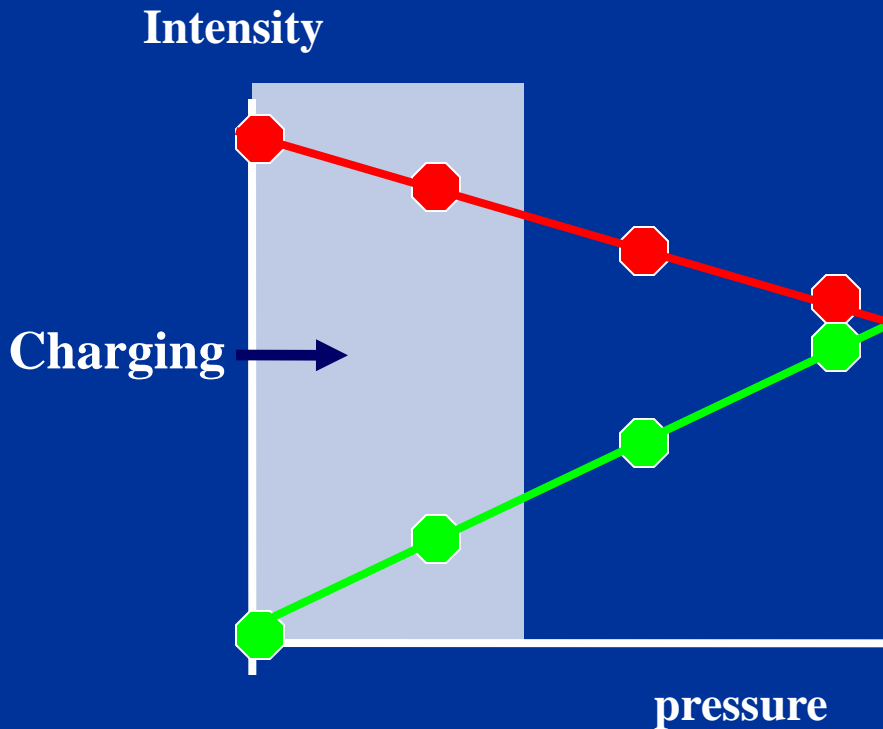
**(2 widma EDX zmierzone przy dwóch różnych ciśnieniach, intensywności pików interpolowane do zera (R.Gauvin))**

# Pressure variation method



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

# Pressure variation method

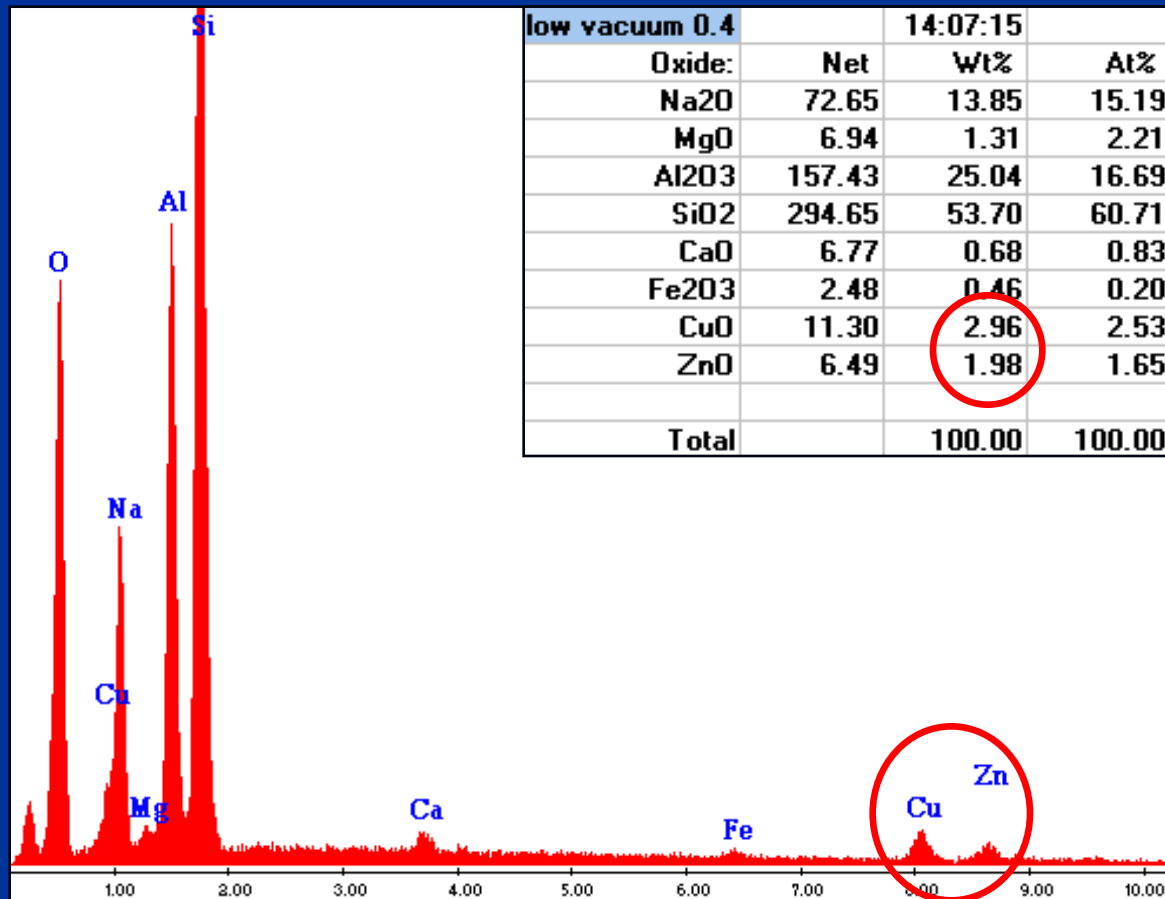


Dwa pomiary przy dwóch różnych ciśnieniach

Ekstrapolowanie intensywności poszczególnych pików do 0

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

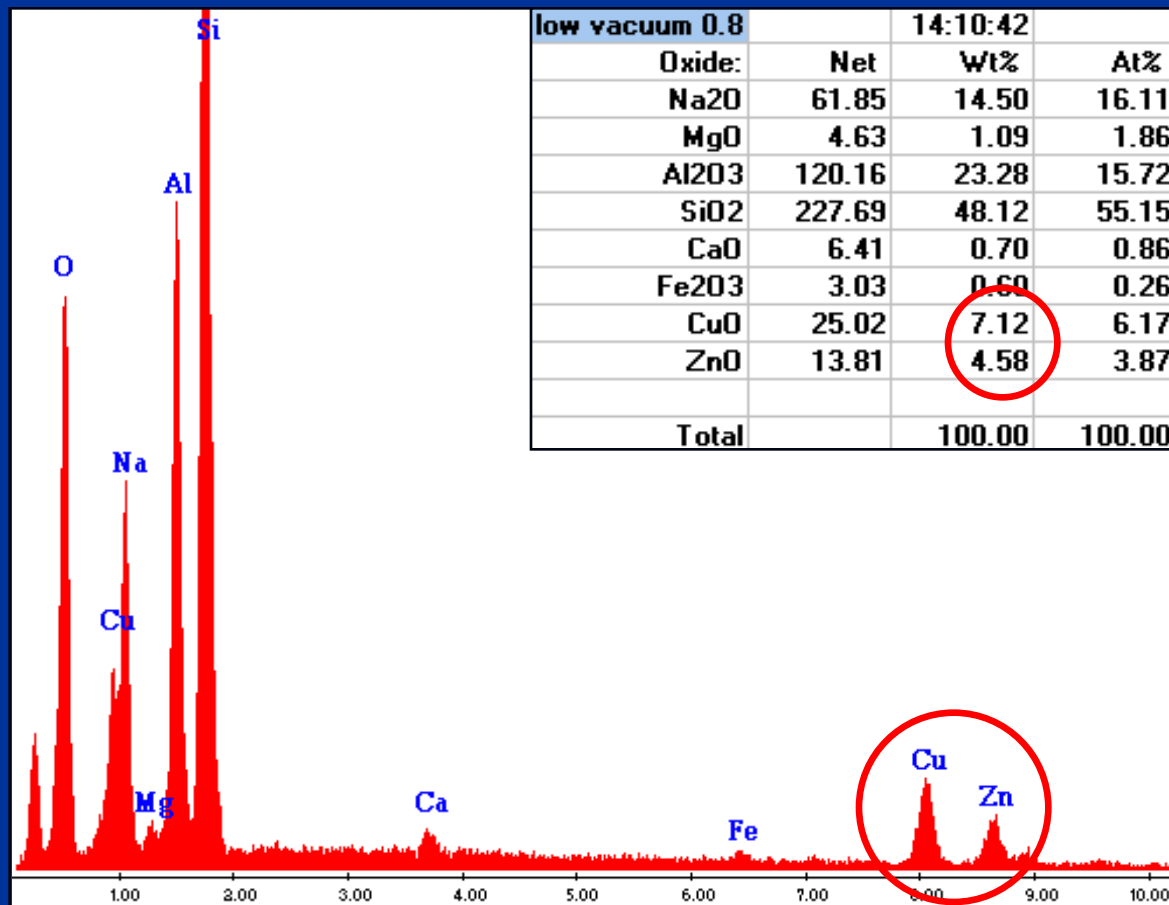
# Widmo jadeitu w niskiej próżni (0.3 tora) 25kV



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)**

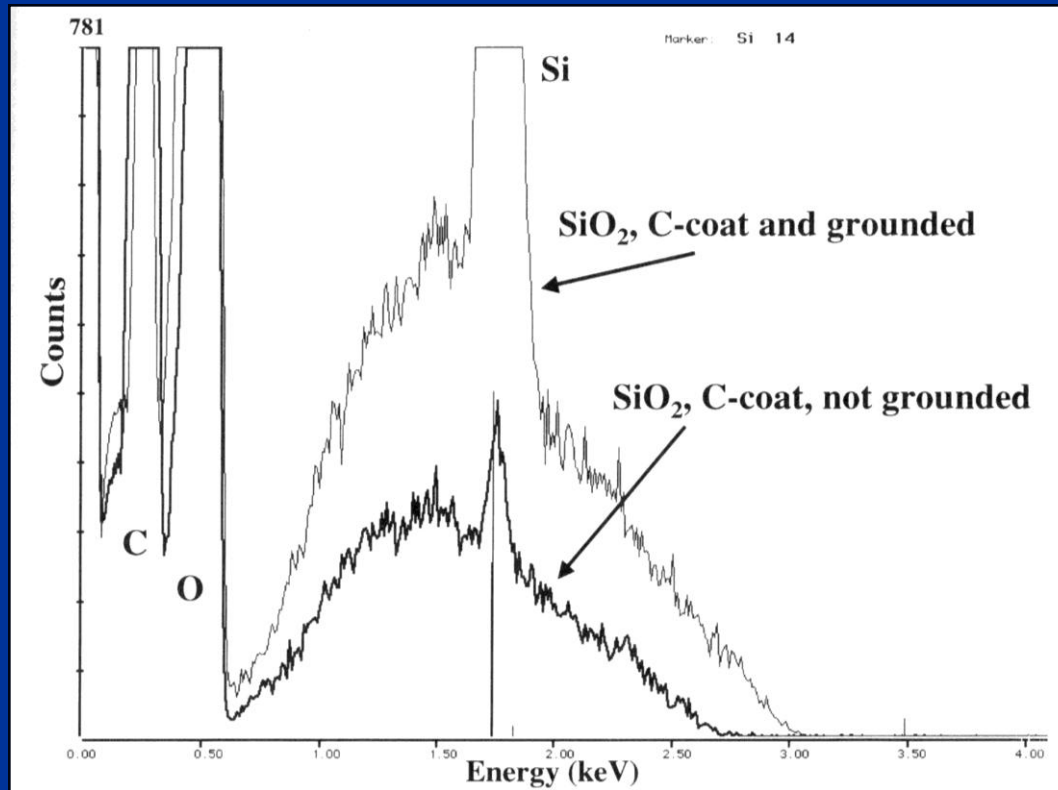


WAX-ray



GAD - BSE

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



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

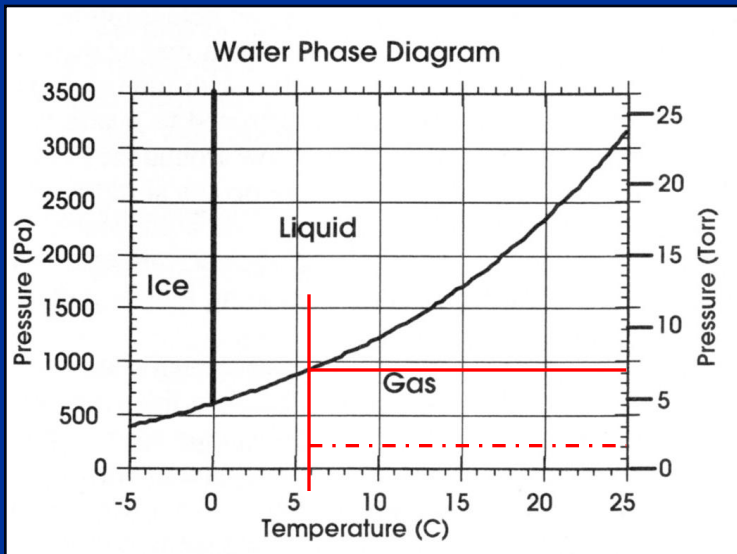
$$V_s = (E_L - E_0) / e$$

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

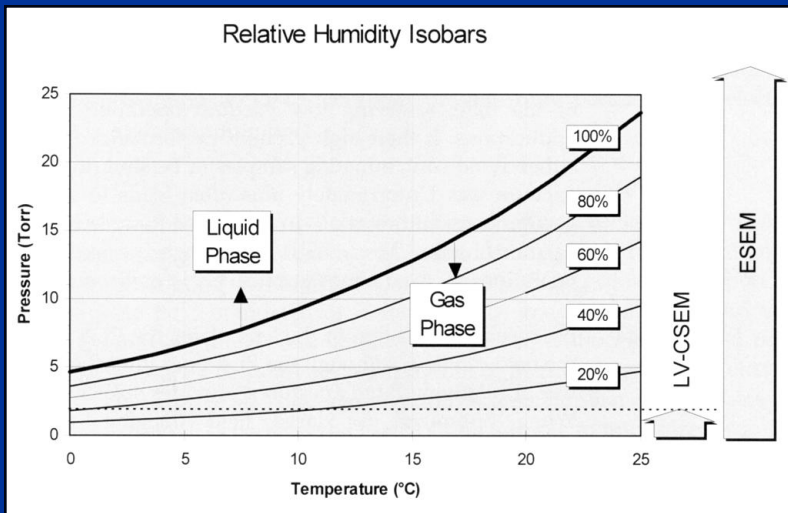
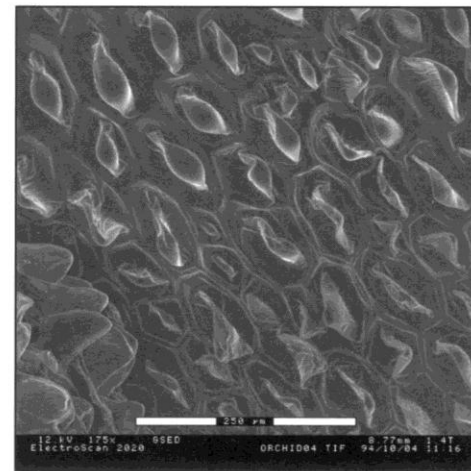
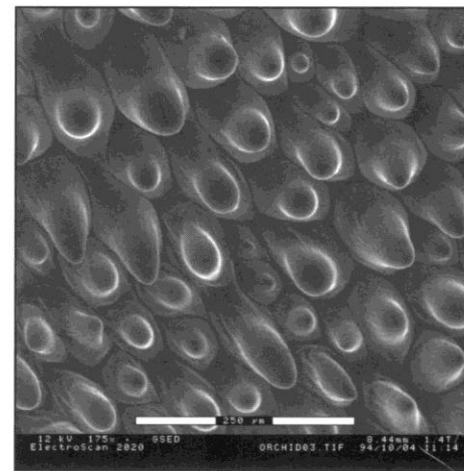
$$E_L = 20.5 \text{ keV}$$

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

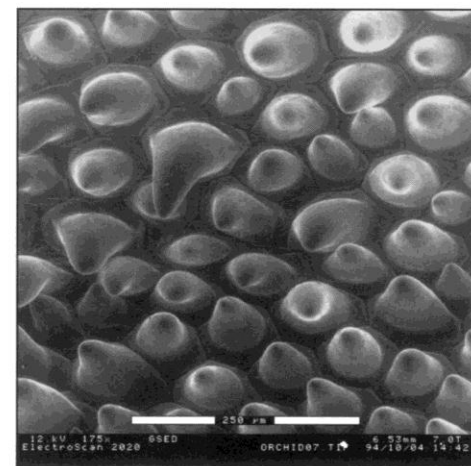
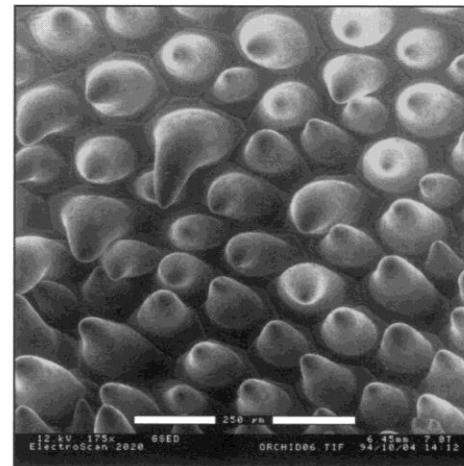
# Minimalne ciśnienie, które utrzymuje wodę w fazie ciekłej: 4.6 tora przy temp. 0°C. Wyższe temperatury wymagają wyższego ciśnienia



1.4 Torr  
6°C

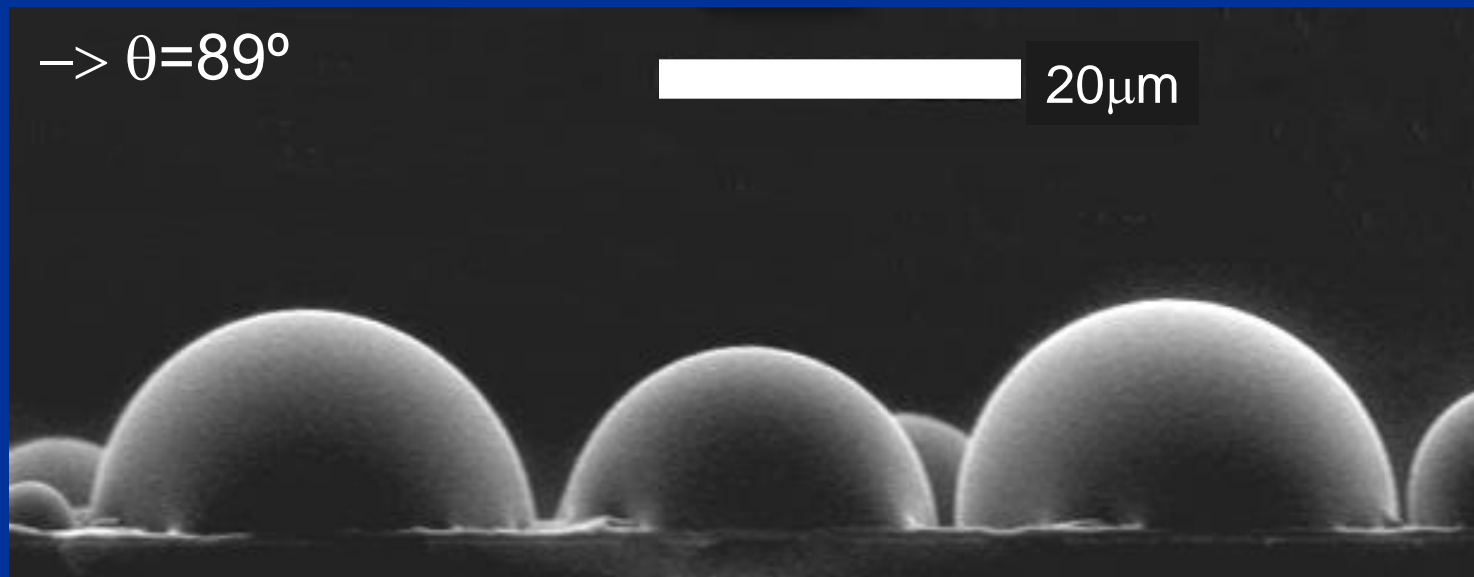


7 Torr  
6°C

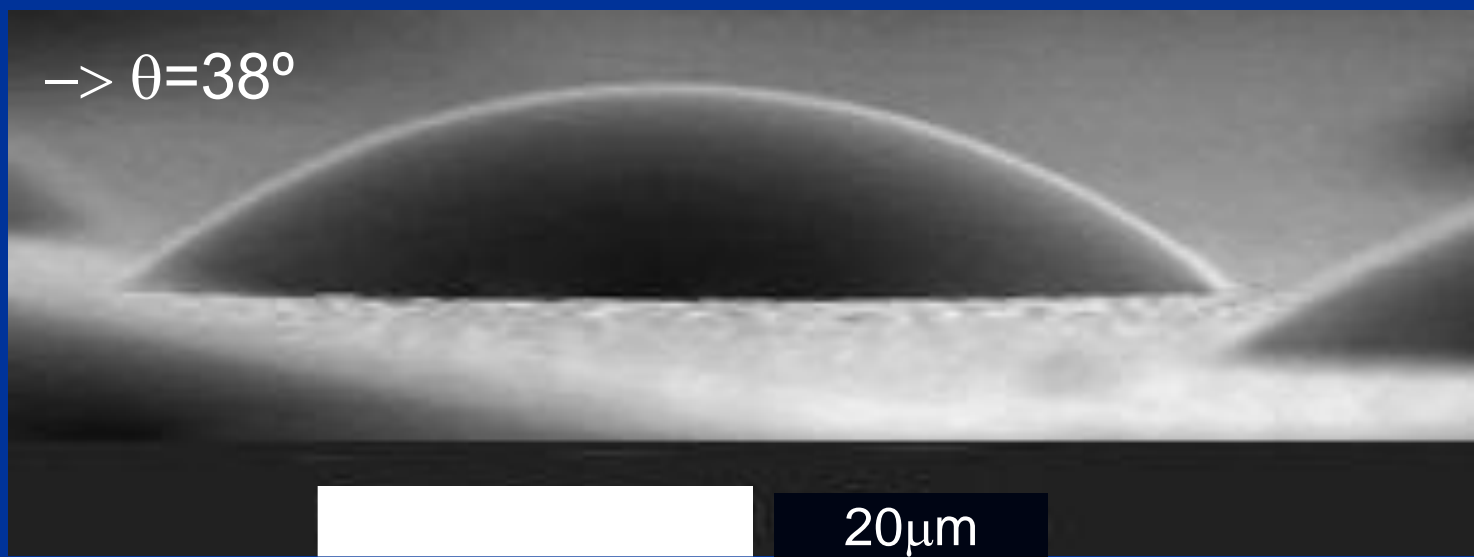


Platek orchidei

## Zwilżanie polistyrenu

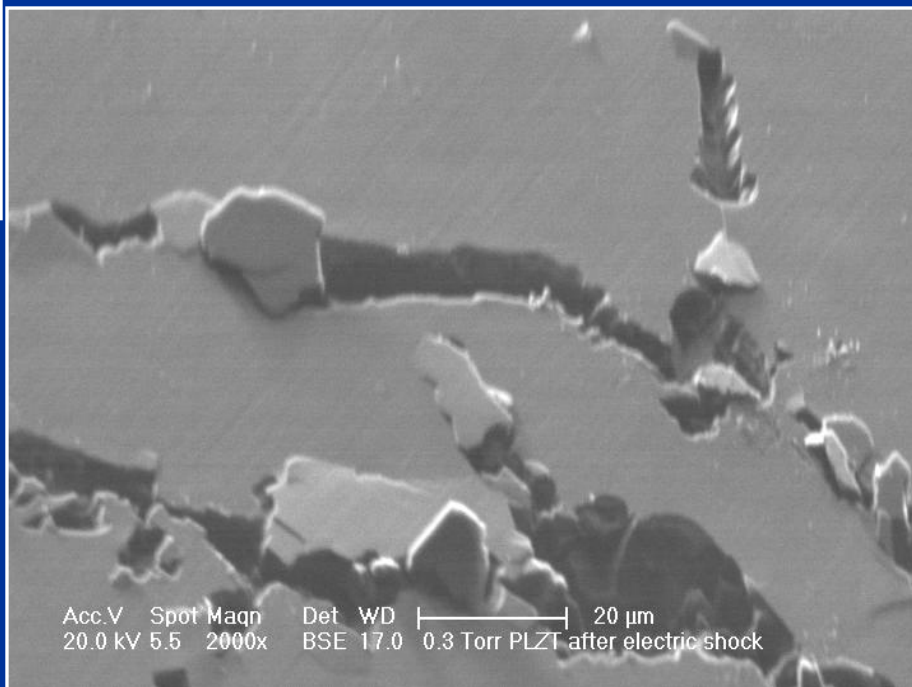
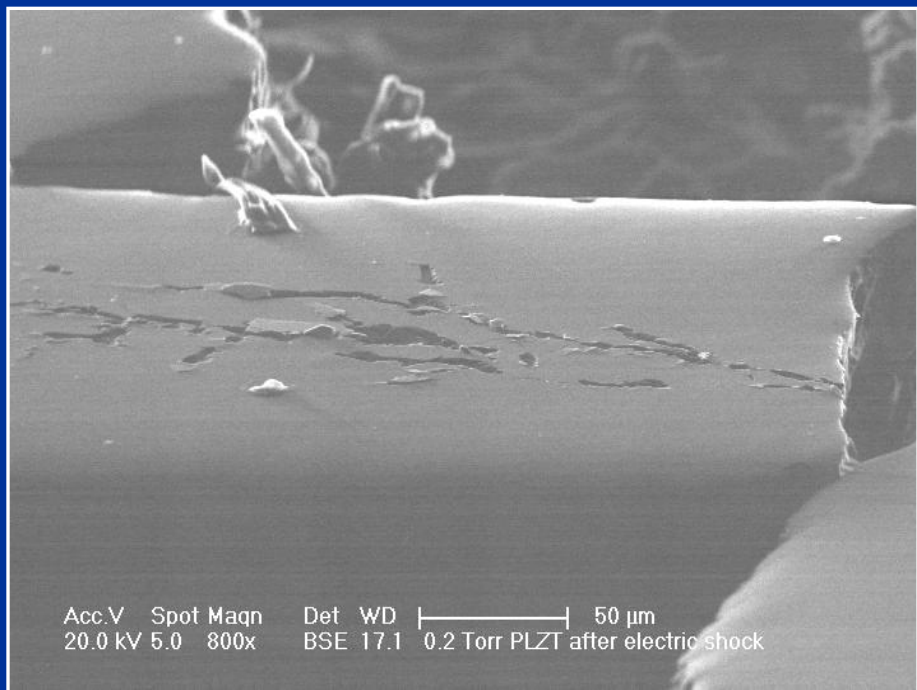


## Zwilżanie SiO<sub>2</sub>

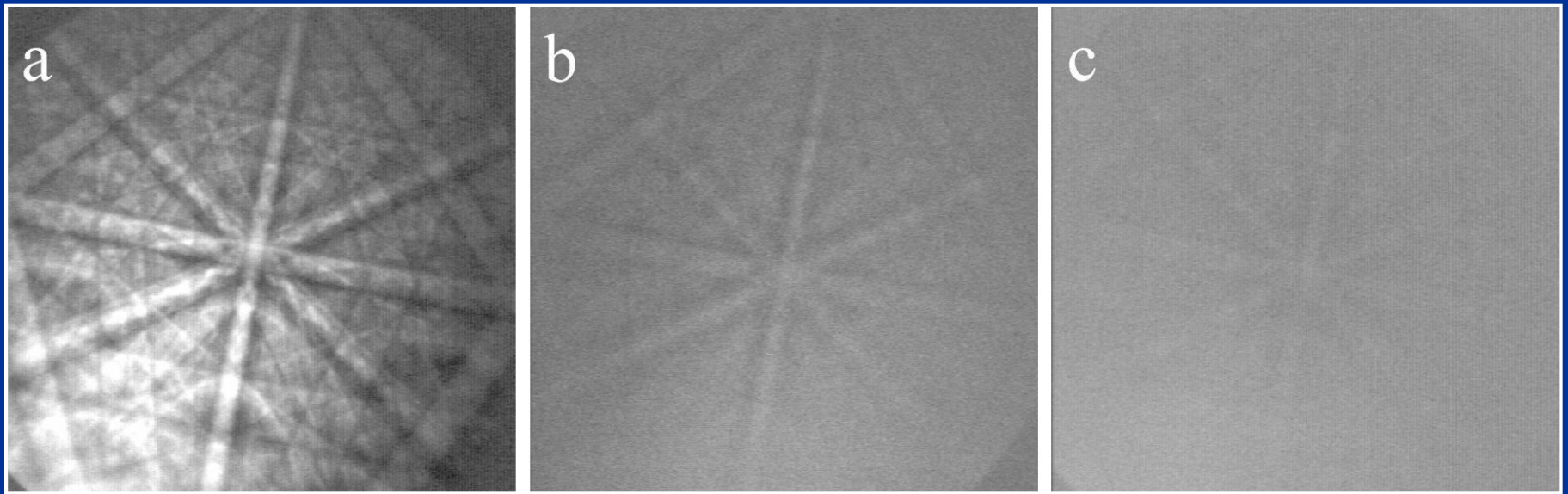


# **EBSD z materiałów nieprzewodzących**

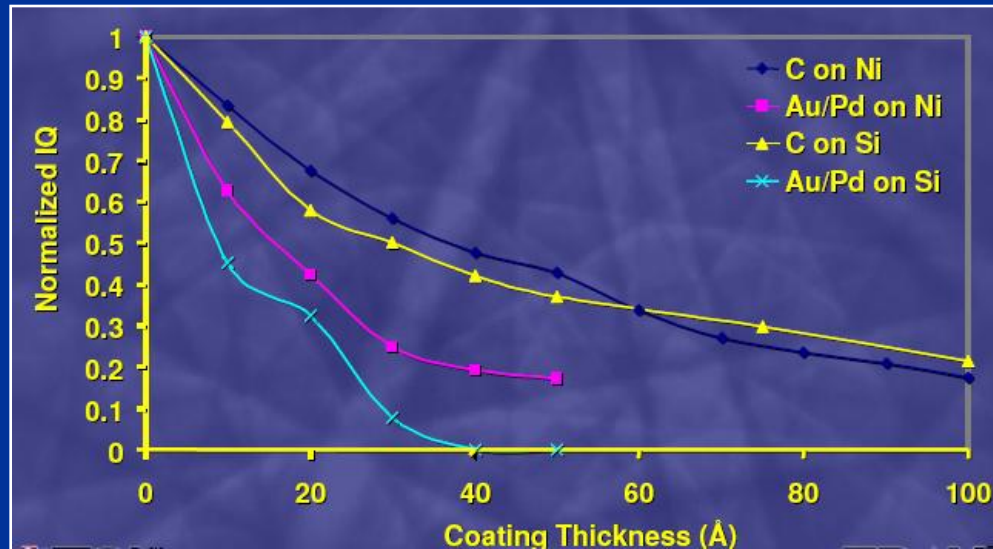
# Brak kompensacji ładunku – niszczenie katastroficzne w ceramice PLZT ulegającej spontanicznej polaryzacji







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

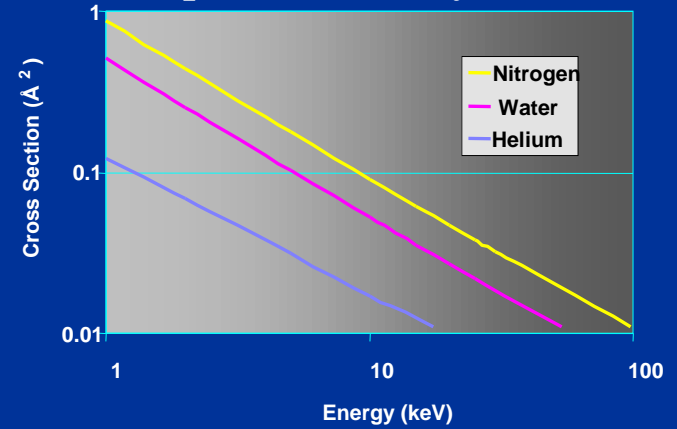




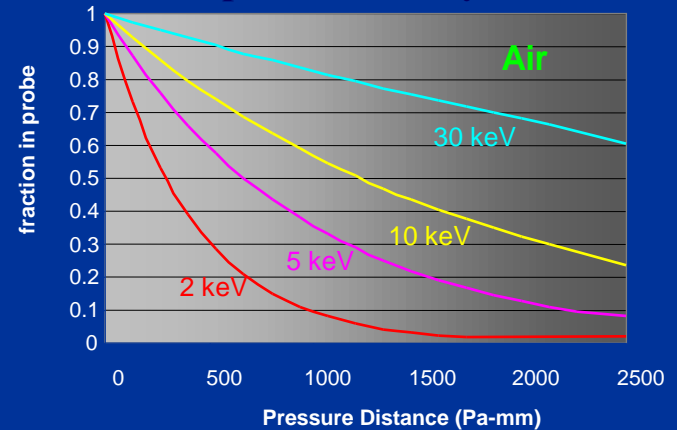
Szereg zmiennych, m.in.:

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

### Przekrój czynny na rozpraszanie elastyczne

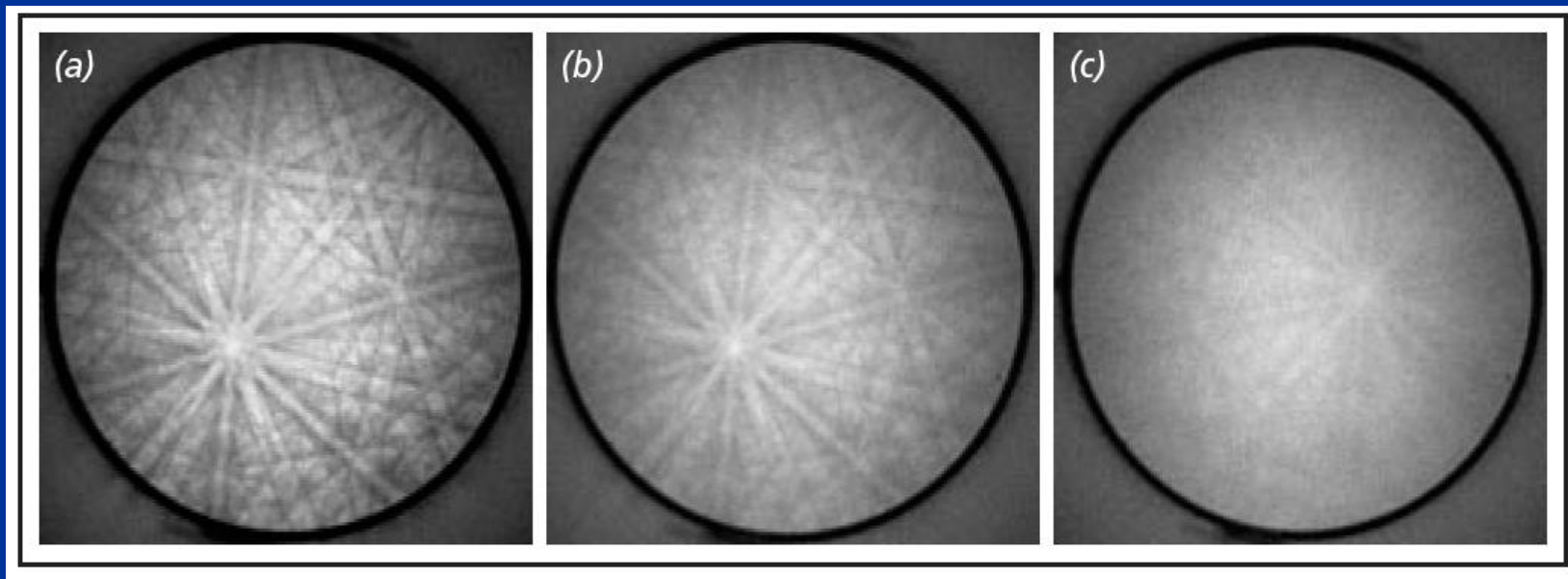


### Rozpraszanie wiązki



Należy stosować:

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

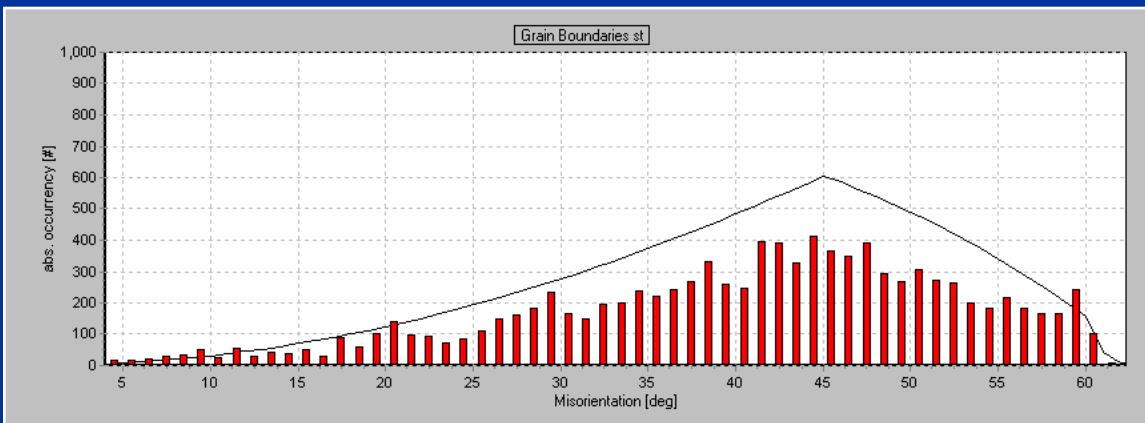
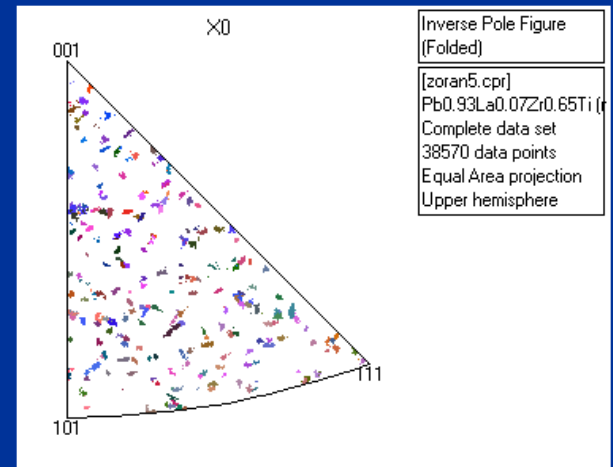
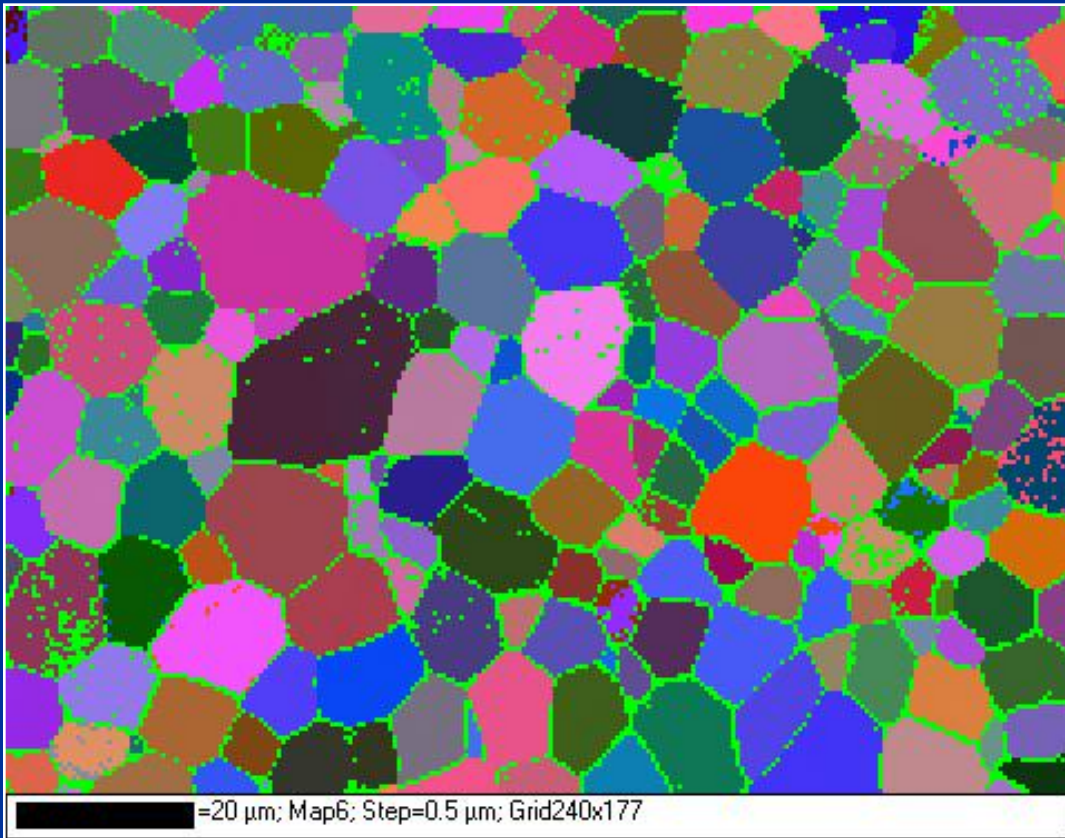


**Wpływ ciśnienia gazu na jakość dyfrakcji**  
a) 0.05 tora, b) 0.5 tora, c) 1.0 tora

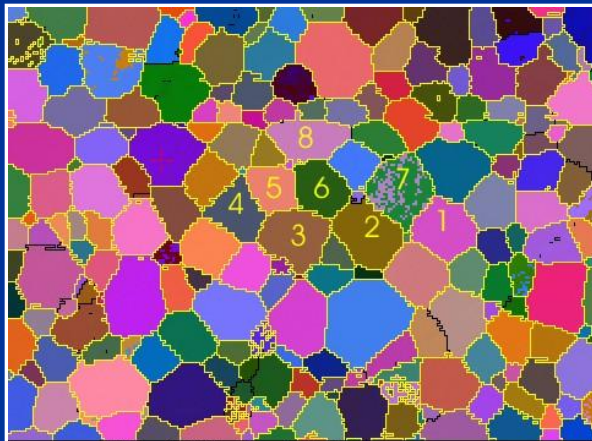
# Ceramika PLZT

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

91% rozwiązanych  
dyfrakcji

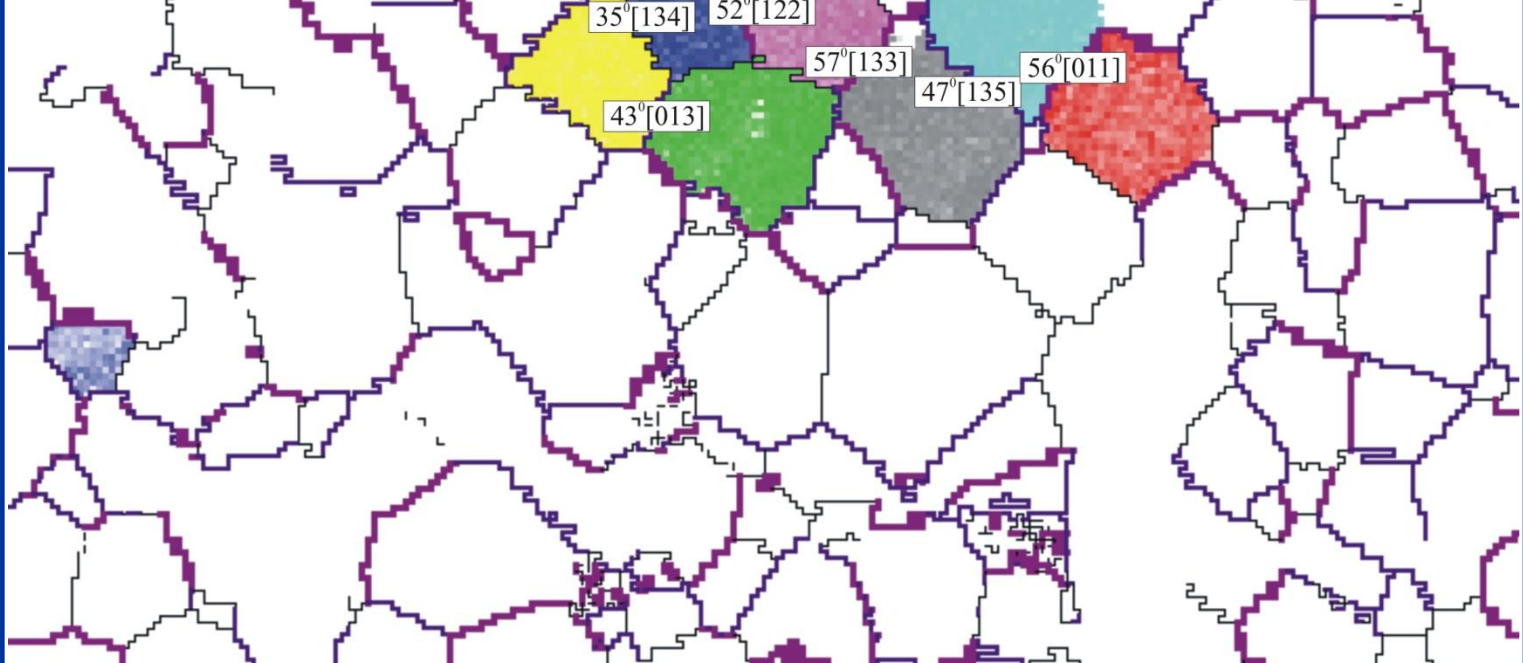


IPF – ziarna przypadkowo  
zorientowane



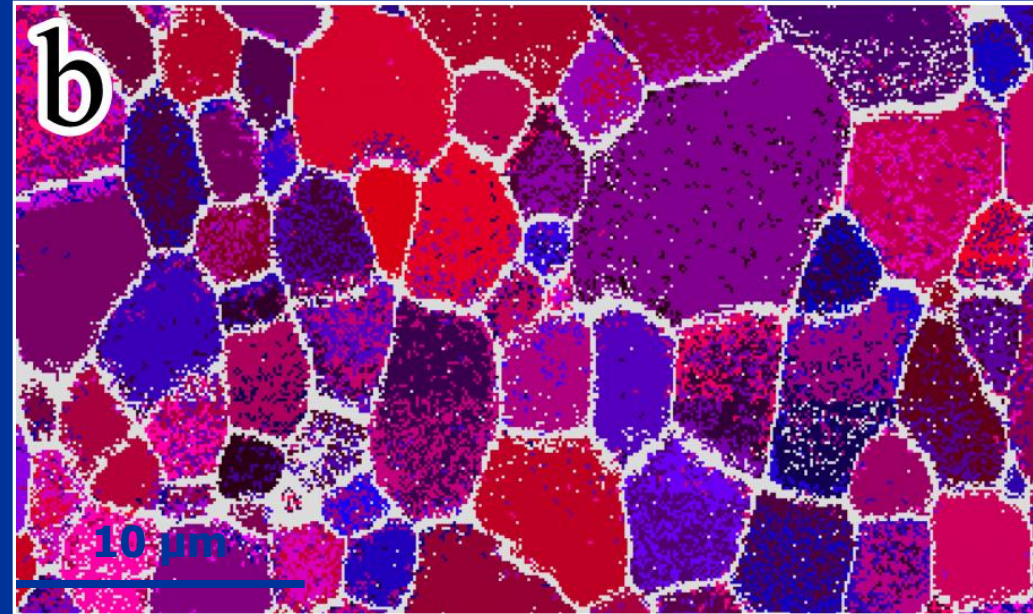
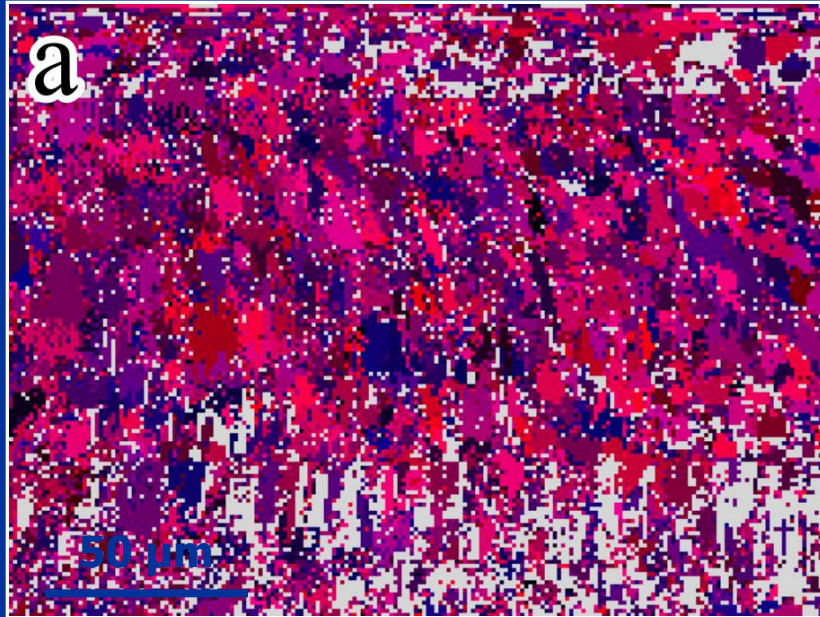
=20 μm; Map2; Step=0.5 μm; Grid240x177

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



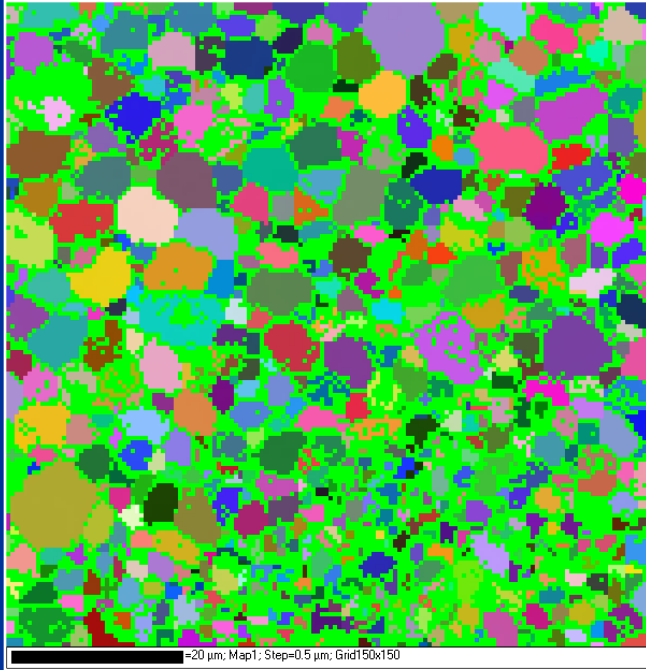
=50 μm; Map1; Step=0.5 μm; Grid240x177

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

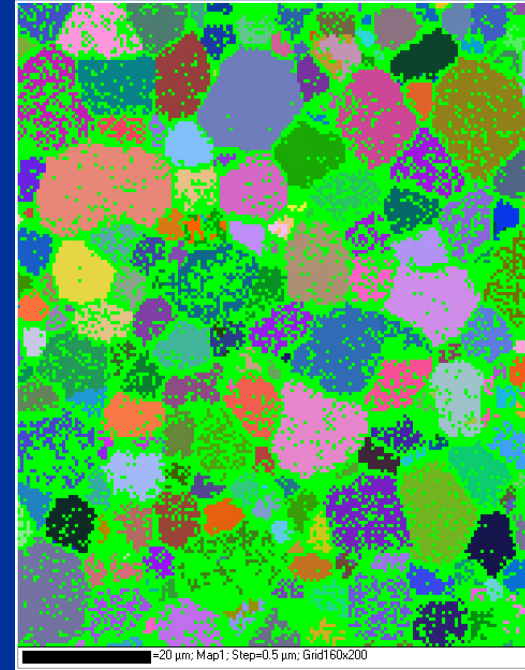


**a) C-SEM**  
nieskompensowany  
ładunek elektryczny

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

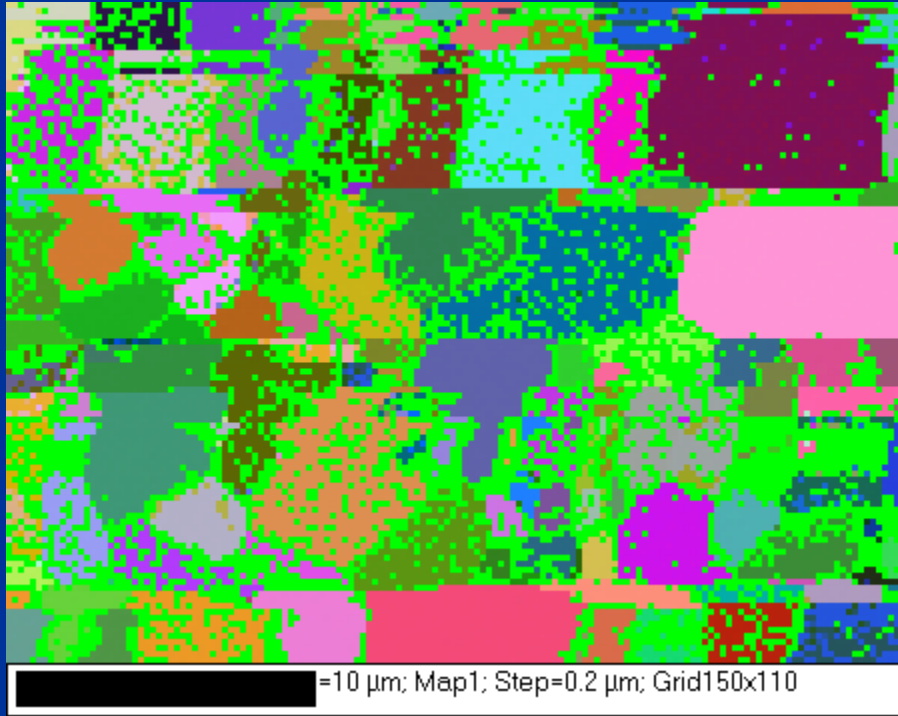


Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (cisnienie H<sub>2</sub>O - 0.4 mbar)

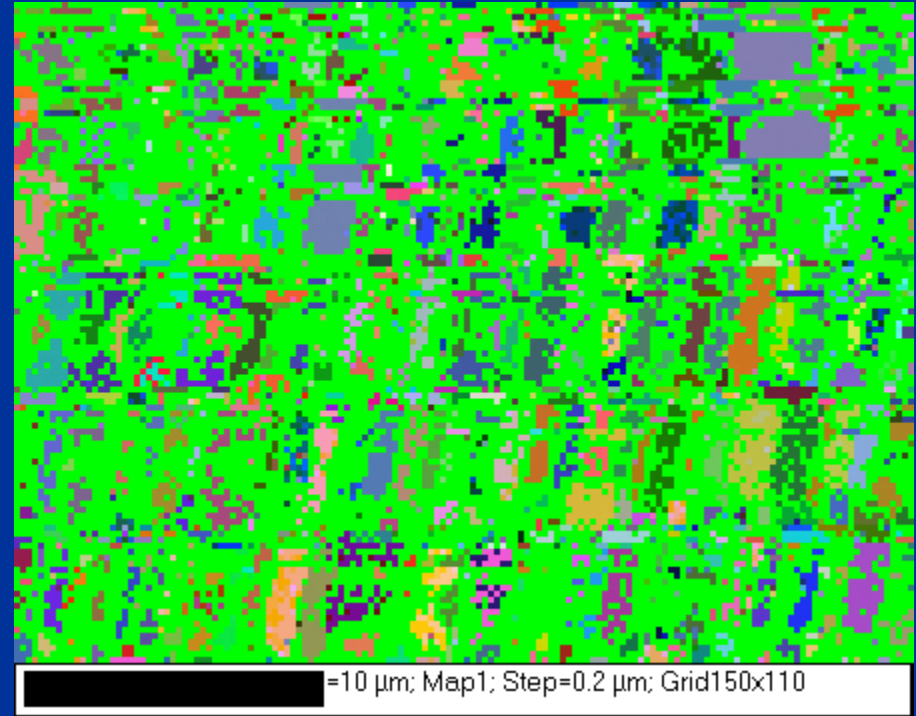


Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (cisnienie H<sub>2</sub>O - 1.33 mbar)

# 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**